

電気爐鋼滓鹽基度の迅速判定法に就て

新持喜一郎*

ON THE METHOD OF RAPID JUDGMENT OF BASICITY OF ELECTRIC ARC FURNACE SLAG

Kiichirō Shinji

Synopsis:

The author investigated the relations between the basicity and the microstructure of slag by the reflecting microscope and determined the standard microstructures of slag for the purpose of making the steel of higher quality by properly controlling the basicity of slag.

The basicity of slag is able to be judged according to these standard microstructures and it takes about 5~10 minutes to prepare sample and investigate the structure by microscope. Therefore this method can be applied to operation of steel making.

I. 緒 言

電気爐鋼滓の鹽基度が製鋼反応に大きな影響を及ぼすことは既に認められている處であり、それに關する研究も發表せられている。即ち鋼滓の酸化能、脱酸脱磷反應、クローム反応、水素及び窒素反応等に認められている。かくの如く重要な意義を有する鋼滓の鹽基度を製鋼過程に於て迅速且つ適確に把握し、諸反応の進行を調整することができたらそのもたらす効果は大なるものがあると考えられる。よつて著者は先づ鹽基度の迅速判定法に就てこれを確立し、次で鋼滓と熔銅間の反応に就て追求せんとした。本報告に於ては迅速判定法に關する二三の研究結果を述べ参考に供せんとする次第である。

II. 鋼滓鹽基度の判定法に就て

平爐鋼滓の鹽基度の判定法に就ては從來種々研究せられて來ている。即ち(1)固つた鋼滓の色、模様、形態等から判斷する方法^{1,2)}、(2)粘度測定による方法³⁾、(3)比重と組成との關係による方法⁴⁾、(4)迅速化學分析法、(5)岩石學的試験による方法^{5,6,7)}、(6)反射顯微鏡組織による方法⁸⁾等がある。しかし乍らこれ等の方法のうち迅速且つ適確な判定を可能ならしめると考えられるものは(1)及び(6)である。著者は後者の反射顯微鏡組織による方法に就てこれを追求した。上述の如く平爐鋼滓に就ては既に發表を見ているが電気爐滓に就ては餘り研究されていない。僅かに大同製鋼の研究があり、現在東大の芥川氏が研究中の他餘りこの方面的研究を見ない。

III. 顯微鏡試料作製法

電気爐鋼滓から試料を採取するには攪拌棒にこれを附着せしめて得た。金屬材料の場合と同様に先づ研磨機で研磨して平面を作り、次でサンドペーパーで順次研磨して最後に辨柄水で羽布仕上する。尙サンドペーパー研磨の場合金屬材料の場合程ペーパーの粒度を逐次小にする必要はない。検鏡に際しては0.5% HCl溶液で5~15秒腐蝕することにより組織が明瞭になる。

人工鋼滓の作り方は次の如くにした。即ち配合すべき成分の粉末を50メッシュに粉碎、充分に混合した後炭素弧光熱によつて熔融せしめた。

IV. 人工鋼滓の鹽基度と組織との關係

鋼滓の顯微鏡組織に及ぼすCaOの添加の影響を調べて鹽基度と組織との相關性を確立せんとした。これによつて各種鹽基度に對する標準的な顯微鏡組織を得んとした。第1表に示す如き成分の低鹽基度鋼滓(肌焼2種

第1表 基準鋼滓の化學成分 (%)

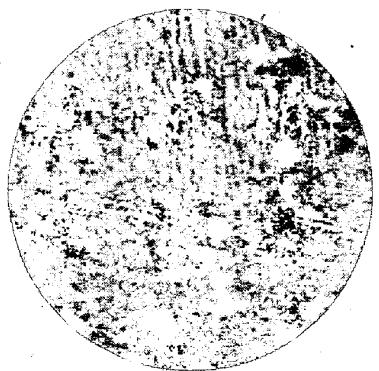
FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO
12.06	4.24	24.90	38.16	12.77
Cr ₂ O ₃	MgO	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaO/SiO ₂
1.57	4.02	2.82	1.87	1.53

* 日立製作所安來工場

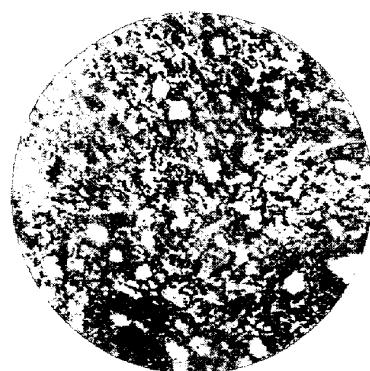
除津前採取) を選び、これに CaO を計算量だけ加へて上述の如く電弧にて熔融せしめて第 2 表に示す様な鹽基度 1.65~4.3 の試料を得た。

第2表 試料の配合(g)

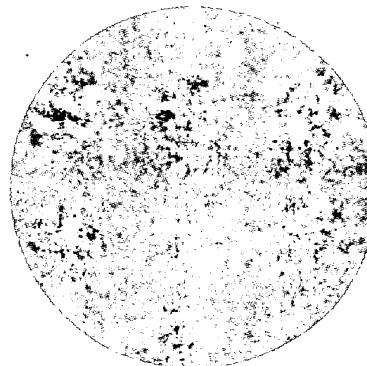
試番	基準銅滓	CaO ₃	CaO	CaO/SiO ₂
1	19.43	1.01	0.57	1.65
2	18.75	2.23	1.25	1.8
3	17.91	3.73	2.09	2.0
4	16.79	5.72	3.21	2.3
5	15.20	8.80	4.80	2.8
6	13.88	10.92	6.12	3.3
7	12.78	12.88	7.22	3.8
8	11.84	14.56	8.16	4.3

 $\times 200$ 第1圖 基準銅滓 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.53$
Standard

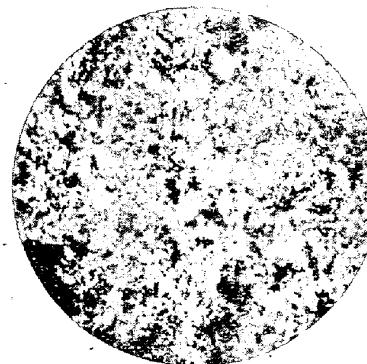
第1圖は基準銅滓の顯微鏡組織である。針狀晶が發達して各群の針狀晶は互に平行している。この組織は 0.5 %HCl 水溶液で腐蝕することによつて明瞭に現れる。即ち $\text{CaO} \cdot \text{RO} \cdot \text{SiO}_2$ なる形で表はされる礦物であつて R は Mn, Fe, Mg 又は Ca を代表している。従つて一定の成分濃度を有するものなく固溶體である。四角形狀の白色結晶は FeO 及び MnO 等の酸化物固溶體であると思う。

 $\times 200$ 第2圖 試番 1 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.65$
Sample 1

第2圖は試番 1 の組織である。針狀晶が幅廣く且つ崩れかかつた状態にあるがしかし各群の結晶は平行して存在しており、その點第1圖の $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.53$ の組織に似ている。尙本試料に於ては組織的に偏析しており部分によつては第2圖に示した組織より基準銅滓のそれに近い組織を示すことを附記しておく。

 $\times 200$ 第3圖 試番 2 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.8$
Sample 2

第3圖は試番 2 の組織にして針狀晶の存在が見られる。

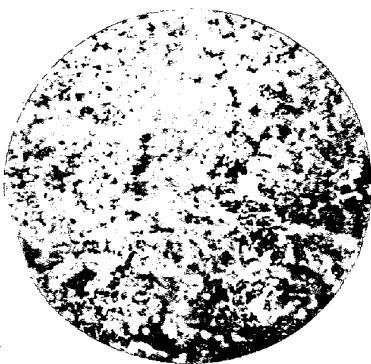
 $\times 200$ 第4圖 試番 3 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.0$
Sample 3

第4圖は試番 3 の組織にして針狀晶は見られない。暗色の $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 晶が既に認められる。

第5圖は試番 4 の組織にして典型的な形狀をした $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 晶が現れている。茲では $\text{CaO} \cdot \text{RO} \cdot \text{SiO}_2$ 晶の痕跡も見られない。 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 晶は第5圖の如く特有の形狀を以て現れる場合と粒狀に現れることを經驗的に認めている。

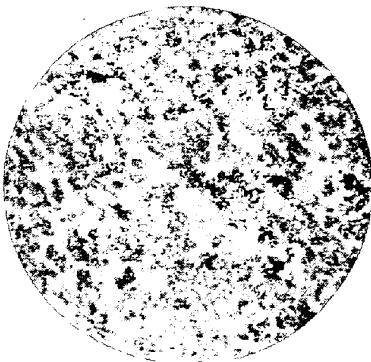
第6圖は試番 5 の組織にして $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 晶が基地に溶け込んでその粒子の數及び大きさを減じつつある過程にあることが判る。鹽基度 2.8 附近の組織として典型的

なものである。この $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 晶の形狀の相違は鹽基度の判定上重要なものである。



$\times 200$

第5圖 試番4 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=2\cdot3$
Sample 4



$\times 200$

第6圖 試番5 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=2\cdot8$
Sample 5

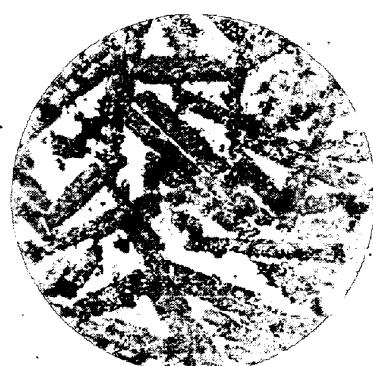


$\times 200$

第7圖 試番6 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=3\cdot3$
Sample 6

第7圖は試番6の組織にして $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 晶が殆ど消失して板狀の $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 晶がよく發達しているのが見られる。 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 晶はかくの如く板狀に現れる外針狀及びレース狀になつて現れるのが普通である。 $\text{CaO}\cdot\text{RO}\cdot\text{SiO}_2$ 針狀晶と $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 晶の判別は經驗的に云

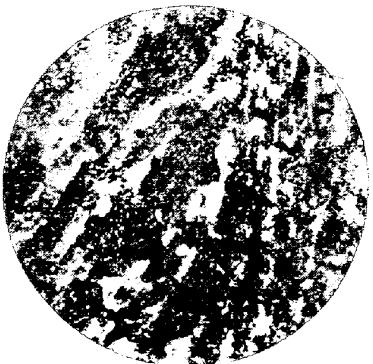
つて殆ど困難を感じない。しかし乍ら結晶の形が比較的に何れかに近似して現れた場合は次の如き兩者の差から判別が可能である。即ち $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 晶は 0.5% HCl 水溶液で腐蝕した場合に特有の青灰色を呈し、且つ結晶外廓が多くの凹凸を有して多少浮き上つて見える場合がある。これはこの結晶が硬く且つ脆いため研磨に際し周邊部が缺き取られるためであると考えられる。しかしてこの反射光線で見られる色も時に青灰より青、綠、橙等種々に變化し、上述した諸點と相俟つて $\text{CaO}\cdot\text{RO}\cdot\text{SiO}_2$ 晶と區別できる。



$\times 200$

第8圖 試番7 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=3\cdot8$
Sample 7

第8圖は試番7の組織にして $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 晶が益々多く生成しているのが見られる。



$\times 200$

第9圖 試番8 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=4\cdot3$
Sample 8

第9圖は試番8の組織にして $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 晶が益々多く生成しているのが見られる。

上述した處から明かなる如く CaO を次第に増加するに従つて即ち鹽基度を次第に大にするに従つて銅津の組織は系統的に變化して行く。鹽基度 $1\cdot5\sim1\cdot8$ では針狀の $\text{CaO}\cdot\text{RO}\cdot\text{SiO}_2$ 晶がよく發達している。しかし $2\cdot0$ に達すると針狀晶が完全に崩れ $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 晶が現れてい

る。2・3に至ると $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 晶が大きく現れて来るが2・8になると基地に溶け込み小さくなる。3・3になると $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 晶が現れ、更に鹽基度を増加するに従つて $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 晶が順次増加する。第1~9圖は鹽基度判定の標準寫真として應用し得るものと考える。

V. 鋼淬組織に及ぼす諸成分の影響

鋼淬の所謂鹽基度 CaO/SiO_2 と組織との相關性は上述の如く明瞭であるがこれに及ぼす鋼淬諸成分の影響を追求しておく必要がある。

(1) 低鹽基度鋼淬に及ぼす諸成分の影響

第3表 基準鋼淬の化學成分 (%)

FeO	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	CaF_2
11・58	9・06	22・70	34・26	3・44
MgO	Al_2O_3	Cr_2O_3	MnO	CaO/SiO_2
11・42	3・22	2・02	3・44	1・50

第3表に示す如き成分の鋼淬を基準に採り、これに鋼淬構成々分を實際より過量に加へてその及ぼす影響を調べた。即ち Fe_2O_3 , MnO, MgO, Al_2O_3 , CaF_2 及び特殊鋼熔製の場合を考慮に入れて Cr_2O_3 , WO_3 又特に當地方產出の雲伯砂鐵を使用した場合を考慮に入れて TiO_2 が及ぼす影響に就て二三實驗した。試料の配合は第4表に示す如くである。結果を要約すると各成分の添加によつて殆ど影響されないと云える。

(2) 中鹽基度鋼淬に及ぼす諸成分の影響

第5表に示す如き成分の鋼淬を基準に採り上述と同様に各成分を添加した試料を熔製、追求した結果何れの成分

によつても著しい影響は及ぼされない。

第5表 基準鋼淬の化學成分 (%)

FeO	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MnO	MgO	CaO/SiO_2
10・26	5・80	14・66	42・84	9・80	1・12	8・02	2・92

(3) 高鹽基度鋼淬に及ぼす諸成分の影響

第6表の如き成分の鋼淬を基準に採り上述と同様に追求した結果何れの成分によつても著しい影響は認められなかつた。

VI. 粉塵化現象に及ぼす諸成分の影響

鋼淬の粉塵化現象はカーバイト性及び $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 晶の同素變態によつて惹起されることは周知の通りである。粉塵化したものに就てはこれが反射顯微鏡組織は検鏡することが實際上困難であるから粉塵化を防止する必要がある。前者はその點適當な方法がないが、後者は適當な成分を添加することによつてこれを防止し得るのである。一般に酸化期鋼淬はそれが P_2O_5 を含有している關係上粉塵化し難いが還元期に於ては粉塵化し易い。添加元素として硼砂, Fe_2O_3 , CaF_2 , MgO 及び Al_2O_3 を人工鋼淬($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 2元系)に加えてそれが及ぼす影響を調べた。第7~11表はその配合及び粉塵性を示すものである。

これから判る如く粉塵化防止の能力の點から云へば硼砂が最も效果的である。 Al_2O_3 がこれに次ぎ、MgO, CaF_2 が Al_2O_3 に近い。 Fe_2O_3 は 35% 添加して初めてこれを防止する。

VII. CaO/SiO_2 と組織との關係

第4表 試料の配合 (%)

試番	基準 鋼淬	添加成分	試番	基準 鋼淬	添加成分	試番	基準 鋼淬	添加成分	試番	基準 鋼淬	添加成分
1	95	TiO_2	5	8	90	/	10	15	90	/	10
2	90	"	10	9	85	/	15	16	85	/	15
3	95	WO_3	5	10	80	/	20	17	80	/	20
4	90	"	10	11	99	硼砂	1	18	98	Al_2O_3	2
5	85	"	15	12	98	/	2	19	95	/	5
6	80	"	20	13	97	/	3	20	90	/	10
7	95	Cr_2O_3	5	14	95	CaF_2	5	21	95	MnO_2	5

第6表 基準鋼淬の化學成分 (%)

試料	FeO	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	Cr_2O_3	Al_2O_3	CaF_2	CaO/SiO_2
1	7・14	2・89	13・29	44・15	7・10	0・80	3・34	7・48	3・32
2	5・32	5・32	11・26	38・39	10・46	0・85	4・02	4・59	3・40

第7表 粉塵性に及ぼす硼砂の影響(%)

試番	CaO	SiO ₂	硼砂	粉塵性
1	70	30	0	顯著
2	69.65	29.85	0.5	あり
3	69.3	29.7	1	稍あり
4	68.95	29.55	1.5	殆ど認め得ず
5	68.6	29.4	2	なし
6	66.5	28.5	5	なし
7	63.0	27.0	10	なし
8	59.5	25.5	15	なし

 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.3$ 第8表 粉塵性に及ぼす Fe_2O_3 の影響(%)

試番	CaO	SiO ₂	Fe_2O_3	粉塵性
1	70	30	0	顯著
2	69.3	29.7	1	顯著に比し稍少
3	66.5	28.5	5	あり
4	63	27	10	あり
5	59.5	22.5	15	あり
6	52.5	22.5	25	あり
7	45.5	19.5	35	なし

 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.3$ 第9表 粉塵性に及ぼす CaF_2 の影響

試番	CaO	SiO ₂	CaF_2	粉塵性
1	79	30	0	顯著
2	69.3	29.7	1	顯著
3	66.5	28.5	5	なし
4	63	27	10	なし
5	59.5	25.5	15	なし
6	56	24	20	なし

 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.3$ 第10表 粉塵性に及ぼす MgO の影響(%)

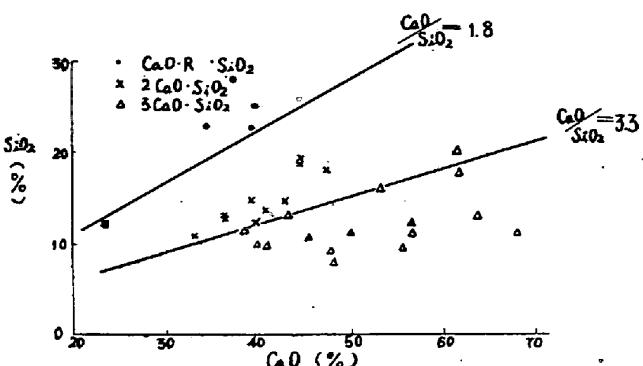
試番	CaO	SiO ₂	MgO	粉塵性
1	70	30	0	顯著
2	69.3	29.7	1	あり
3	67.9	29.1	3	あり
4	66.5	28.5	5	なし
5	65.1	27.9	7	なし
6	63	27	10	なし
7	61.6	26.4	12	なし

 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.3$ 第11表 粉塵性に及ぼす Al_2O_3 の影響

試番	CaO	SiO ₂	Al_2O_3	粉塵性
1	70	30	0	顯著
2	69.3	29.7	1	顯著
3	67.9	29.1	3	なし
4	66.5	28.5	5	なし
5	65.1	27.9	7	なし
6	63	27	10	なし

 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.3$

實際鋼淬に就て CaO , SiO_2 と顯微鏡組織との関係を調べた結果は第10圖の如くにして $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.8$ 以下は $\text{CaO} \cdot \text{RO} \cdot \text{SiO}_2$, 1.8~3.3 の範囲で $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 3.3 以上に於て $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ が現れる。

第10圖 CaO 及び SiO_2 量と顯微鏡組織との関係

VIII. 結 言

現在實際の鋼淬に就てその化學分析結果と顯微鏡組織との相關性を尙追求中であるが既述した結果に反する場合に會はない。還元期のカーバイド性鋼淬を除いて總ての鋼淬に本法を適用できるものと考える。しかし乍ら本法は顯微鏡組織によるものであるから迅速法として完全とは云い難い憾みがあるので著者は鋼淬の凝固した状態に於ける形狀、色、光澤、破面状況等によつて判定する方法に就て實驗中である。(昭和25年5月寄稿)

文 献

- 1) E. J. Janitzky, Year Book Am. Iron and Steel Inst. (1929) 415
- 2) R. Back, St. u. E., 51 (1931) 317~351
- 3) C. H. Herty, Carnegie Inst. of Tech. Bull. 68
- 4) I. N. Goff, Blast F. and St. Plant, 22 (1934) 693
- 5) W. J. Mc Caughey, A.I.M.E., 116 (1935) 8
- 6) E. C. Smith, Tran. A. I. M. E. 116 (1935) 8
- 7) J. T. Singewald Jr., A.I.M.E Open Hearth Proc. (1936) 219
- 8) Michael Tenenbaum, Blast F. and St. Plant, 29 (1941) 403