

ある。八幡製鐵所に於ては已にP部深さを従來400耗から600耗にして居り、鑄滓口位置を従來より100耗高くする事にして居る。

IV. 結 言

1) 出銑及出滓中の銑鐵及鑄滓の成分及溫度の變化には尻上り、中性及び尻下りの13種類の型がある。

1) 各1回の出銑中の硫黃は内地鑄石のみ使用して出銑率低い時は尻上りの回數が多く、輸入鑄石を使用して爐況安定せる時は尻下りの回數が多い。

1) 爐底下部熔銑より熔滓との接觸面の熔銑の方が硫黃含有量低い。出銑口よりの初期鑄滓は少々硫黃分が高

い。

1) 熔銑の硫黃は大部分爐内鑄滓層を滴下中に脱硫されて爐底に下り、鑄滓との接觸面でも一部脱硫される。

1) 装入物中硫黃が多い時は出銑口鑄滓中硫黃が高い。反對に装入物中硫黃が少い時は鑄滓上層部の方が硫黃が高く、熔銑との接觸面に近い下層の方が硫黃分少い。

1) 熔鑄爐内では熔銑及熔滓の對流作用は殆ど行われず、爐床内の上下左右の成分及溫度の差が相當ある。

1) 出滓口の位置を高くし、又は爐底を下げて鑄滓層を厚くする事及び出銑後鑄滓を出来るだけ爐内に残す事は脱硫上有利と考えられる。(昭和27年8月寄稿)

鹽基性平爐鋼滓の組織に関する研究 (I)

(本會第39回及第40回講演大會に於て發表)

芥 川 武*

MICROSCOPIC STRUCTURES OF THE BASIC OPEN HEARTH FURNACE SLAGS (I)

Takeshi Akutagawa Dr., Eng.

Synopsis:

Optical properties of the crystals in the basic open hearth furnace slags were determined by means of petrographic microscope. The results were as follows:

(1) The columar crystals appeared in the low basicity ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1.2$) slags were olivine, whose chemical formula was $\text{CaO} \cdot \text{RO} \cdot \text{SiO}_2$ ($\text{R} = \text{Fe}, \text{Mn}$ or Mg).

(2) The spindle-shaped crystals in the slags of basicity between 1.2 and 1.9 were merwinite, written as $3 \text{CaO} \text{ Ro } 2 \text{SiO}_2$ ($\text{R} = \text{Fe}, \text{Mn}$ or Mg).

(3) Globular crystals which appeared in the slags of basicity between 1.4 and 2.9 were α -dicalcium silicate.

(4) Needle-like crystals in the high basic slags were tri-calcium silicate.

(5) Angular shaped matrix of the high basic slags were mixed crystals of dicalcium ferrite and brownmillerite.

With reflecting microscope, ionic components of these crystals were revealed by the colorizing method, such as SiO^{4-} with ammonium molybdate and benzidine, Ca^{++} with Lembergs solution, Fe^{++} and Mn^{++} with acidic potassium ferricyanide, Fe^{+++} or $\text{Fe}_2\text{O}_4^{--}$ with ammonium rhodanate, and S^{++} with acetone solution of ammoniacal cobaltous nitrate.

I. 緒 言

製鋼反應に於て鋼浴—鋼滓間の平衡關係を決定し、或はその反應速度を左右するものとして鋼滓の重要な役割に就いては改めて強調する迄もないところである。鋼滓

調整は製鋼作業に於て最も重要なもの一であるばかりでなく、熔融状態にある鋼滓が如何なる構造を示し、或は鋼滓中各成分が如何なる活量を有するかは製鋼物理化學

* 東京大學工學部助教授、工博

に於ける最も解決すべき問題の多い分野として取り残されている。従来この方面の理論的研究としては H. Schenck かその著書¹⁾に詳述しているものが代表的であるがそれは熔融状態に於て $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot 4\text{FeO}$, $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$, $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 等の化合物が存在し、その解離平衡によつて遊離の FeO , MnO , SiO_2 , CaO , P_2O_5 等が存在するとなすものである。一方 P. Herasymenko²⁾ は完全電離説を唱へ、松下氏等もこれを支持する發表をしている。然しながら H. Schenck の説にせよ、P. Herasymenko の説にせよ明瞭な實證はなく未だ假説の域を出ていない。液體構造論は完全な秩序状態と見做しての固體論、乃至は完全な無秩序状態と近似的に考えられる氣體論と比較して最も取扱いの困難さの故に未發達ではあるが、我々の取扱う鋼滓の如く融點に近い温度では液體は構造的に固體の延長と見る方が寧ろ真に近いとされている。今日では未だ鋼滓の構造を熔融状態のまゝで明らかにする手段に缺けている故著者は先づ固體の鋼滓についてその顯微鏡組織を明らかにすることを研究した。蓋し鹽基性平爐鋼滓の組織に関する研究としては岩石學的研究^{3)~5)}及び反射顯微鏡組織^{6)~14)}の研究が發表せられているが、未だ明らかでない點が少くないからである。

II. 岩石顯微鏡による鋼滓組織の研究

鋼滓を構成する礦物の内主なものは従來の研究で示されている如く各種の珪酸石灰である。而して珪酸石灰には數種類あり、鋼滓の鹽基度¹⁵⁾のちがいによつてこれが變化する。よつて各種鹽基度の代表的な鋼滓について岩石顯微鏡を用いてその光學的性質を調べ、如何なる種類に屬するかを明かにした。試料は日本鋼管株式會社川崎製鐵所 40t 屯固定式鹽基性平爐に於て採取したものである。

岩石顯微鏡検査の結果を要約すると次の如くである。

(i) 低鹽基度鋼滓に現れる柱狀晶

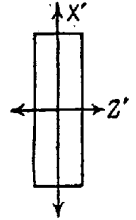
試料化學組成 (%)

	CaO	SiO ₂	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃
イ—1	17.76	26.54	4.34	27.73	1.97
	MnO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅		
	7.44	—	1.81		
	CaO	SiO ₂	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃
ロ—2	22.17	24.15	5.11	7.86	2.73
	MnO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅		
	22.93	2.03	1.28		

光學的性質その他

- 1) 殆ど無色、含有物なし

- 2) 著しい柱狀晶を示す。
- 3) 直消光
- 4) 2軸性、光學性正、光軸角、(+) $2V$ 大
- 5) 劈開明瞭、劈開面は光軸面に平行
- 6) 平均屈折率 $N_m \doteq 1.71(\rho 2) \sim 1.73(\text{イ } 1)$
- 7) 干渉色やゝ強、最大複屈折率 $\gamma - \alpha \doteq 0.041 \sim 0.045(\rho 2)$ 又は $0.045 \sim 0.048(\text{イ } 1)$
- 8) X', Z' 關係右圖の如し
- 9) 正斜方晶系
- 10) 1:1 鹽酸でゼラチン状となる。



以上の諸性質を Winchell¹⁶⁾によつて判定すれば $\text{Ca}\cdot\text{Fe}(\text{Mn})\text{SiO}_4$ を主體とし、少量の $\text{Ca}\cdot\text{Mg}\cdot\text{SiO}_4$ を含むものであると結論することが出来る。但し光學性に於て Winchell は $\text{Ca}\cdot\text{Fe}\cdot\text{SiO}_4$ 及び $\text{Ca}\cdot\text{Mn}\cdot\text{SiO}_4$ を負としているけれども、光軸角の大なる2軸性結晶にあつてはコノスコープの像による光學的正負の決定は特殊な結晶薄片についてのみ可能であり、鋼滓試料の如き場合は正負の決定が容易に出来ぬ場合が多い。又 $\text{Ca}\cdot\text{Mg}\cdot\text{SiO}_4$ は $(+) $2V = 85^\circ$ 又は $(-) $2V = 75^\circ$ と報ぜられていること三成分混晶については文献にも明らかにされていないこと等より光學的正負の不一致は決定的な問題ではないと考えられる。$$

要するにこの種の低鹽基鋼滓に現れる柱狀珪酸鹽は CaRSiO_4 ($\text{R} = \text{Fe}, \text{Mn}$ or Mg) なる化學式で表される olivine 晶であるとすべきである。

(ii) CaO/SiO_2 1.2~1.9 のとき認められる紡錘狀晶

この類の組織については従來その光學的性質を明確に決定した文献は殆んどなく、僅に松浦氏が斜方晶、直消光で $\gamma - \alpha \doteq 0.003$ なる點からこれを rankinite ($3\text{Ca}\cdot 2\text{SiO}_2$) としているに過ぎない。この結晶は微細な紡錘狀晶の集合體で、薄片作成の途中極めて破壊し易く、光學的性質の決定は困難であつた。

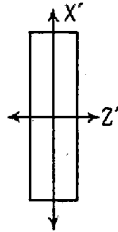
試料化學組成 (%)

	CaO	SiO ₂	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO
	77	43.43	24.30	8.58	8.62	2.75
	104	41.70	24.39	7.29	6.97	2.08

化學的性質その他

- 1) 殆ど無色
- 2) 互に 60° の角度で交叉する紡錘狀結晶の集合
- 3) 直消光
- 4) 2軸性、光軸角 $2V$ 大 (光學性正負不明)
- 5) 劈開不明瞭

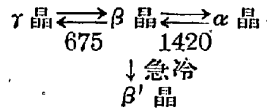
- 6) 平均屈折率 $N_m \doteq 1.69$
- 7) 干涉色微弱 $r-\alpha \doteq 0.007 \sim 0.009$
- 8) X', Z' の方向右圖の如し.
- 9) 正斜方晶系
- 10) 1:1 鹽酸でゼラチン状となる.



人造礦物としてこの種の珪酸鹽でその光學的性質の知られているものは前記 rank-linite ($3CaO \cdot 2SiO_2$) 及び merwinite ($3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$) であるか両者は殆んど一致した性質を示している。後述の發色法によつて調べたところ 2 價の鐵及びマンガンを多量に固溶していること、又 $3CaO \cdot 2SiO_2$ と $3CaO \cdot FeO \cdot 2SiO_2$ ならびに兩者の中間に當る組成の數種類の人工鋼滓をつくり、その顯微鏡組織によつて判斷した結果兩者が完全固溶體をつくること知つた。而して平爐鋼滓中には $3CaO \cdot RO \cdot 2SiO_2$ ($R=Fe, Mn \text{ or } Mg$) を形成するに足る FeO, MnO 及び MgO は常に存在するので、この類の組織は $3CaO \cdot RO \cdot 2SiO_2$ なる化學式で代表せられる (pseudo)-merwinite とするのが妥當である。

(iii) CaO/SiO_2 が 1.4~2.9 のとき現れる粒狀晶

文献では何れも dicalcium Silicate $2CaO \cdot SiO_2$ に一致しているが、このものには α, β, γ 及び β' なる 4 種類があり、純粋な人工礦物では次の轉移點をもつことが知られている。



鹽基性平爐鋼滓中の $2CaO \cdot SiO_2$ につき松浦氏は熱膨脹試験により α 晶としているが、著者の岩石顯微鏡試験によれば次の如き結果を示す。

試料化學組成 (%)

	CaO	SiO ₂	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO
A4	46.34	16.77	4.89	12.58	5.76	6.84
67	45.15	18.06	6.33	8.03	5.04	7.97

光學的性質その他

- 1) 無色含有物少し
 - 2) 粒狀晶、劈開明瞭
 - 3) 2 軸性、光學性正、(+) $2V=0 \sim$ 微小、1 軸性と誤り易い。
 - 4) 平均屈折率 $N_m \doteq 1.71 \oplus$
 - 5) 干涉色微弱 $r-\alpha$ 極めて小
 - 6) 1:1 鹽酸でゼラチン状となる。
- $\alpha\beta$ 及び $\gamma-2CaO \cdot SiO_2$ は何れも光軸角 $2V$ が大であり、 $r-\alpha \doteq 0.023(\alpha)$ 又は $0.018(\beta)$ 乃至は $0.013(\gamma)$ で

ある。光軸角が 0 又は極めて小なること、 $r-\alpha$ が微小であることから前記試料の $2CaO \cdot SiO_2$ は β' 晶であることは確實と思われる。 β' 晶は人造礦物では $1425^\circ C$ 附近より急冷したときに得られる不安定なものとされているけれども、平爐鋼滓の場合は P_2O_5, Al_2O_3 その他の不純物を相當量含むために β' 晶が安定な形で得られるとしても差支えないであろう。

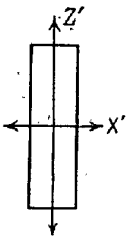
(iv) CaO/SiO_2 3 以上の鋼滓で認められる針狀晶又は板狀晶

試料の化學組成

	CaO	SiO ₂	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO
49	54.64	16.96	6.55	9.23	3.30	5.90
92	51.21	14.53	5.05	5.62	8.29	7.16

光學的性質その他

- 1) 無色
- 2) 針狀又は短冊形 (板狀)
- 3) 直消光
- 4) 殆んど 1 軸性又は光軸角 $2V$ の極めて小なる 2 軸性、光學性負
- 5) 劈開なし
- 6) 平均屈折率 $N_m \doteq 1.71 \oplus$
- 7) 干涉色微弱 $r-\alpha$ 極めて小
- 8) X', Z' の關係右圖の如し
- 9) 正斜方晶系
- 10) 1:1 鹽酸でゼラチン状となる。



これは tricalcium silicate の光學的性質に一致しているので、 $3CaO \cdot SiO_2$ 晶として誤りは無いであろう。

(v) 高鹽基鋼滓に於ける腐蝕され難い基質

高鹽基鋼滓に於ける酸化物相は大體非磁性で、珪酸鹽 ($2CaO \cdot SiO_2$ 及び $3CaO \cdot SiO_2$) 相に比較すると酸にエッチされ難く、はつきり區別せられるが、低鹽基鋼滓に於ける磁性酸化物に比較すると幾分灰色にエッチせられる。又薄片では半透明乃至透明で、不透明の磁性酸化物とは明らかに異つた礦物である。このものについては従来の文献では或は $CaO \cdot Fe_2O_3$ と云い、又 $2CaO \cdot Fe_2O_3$ とも云われ、 $3CaO \cdot Fe_2O_3$ としているものもあり、甚しく一致を缺いている。

著者の岩石顯微鏡による薄片の觀察結果は次の如くである。

試料化學組成 (%)

	CaO	SiO ₂	MgO	FeO
P-4	42.67	14.16	10.05	13.86
	Fe ₂ O ₃	MnO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅
P-4	5.23	4.58	2.13	1.99

光學的性質その他

1) 結晶は不規則な鋭つた粒状が多い。
 2) 薄片の色は黄褐色であるが、光軸面に直角の方向では褐色が濃くなる。

3) 2軸性、光學性正、(+) $2V$ 中位
 4) 試料を粉碎し、1:3 硝酸で1晝夜處理して珪酸鹽を溶解した後硫黄—セレン混合物を用いて平均屈折率の測定を行つた結果 $N_m \doteq 2.25$ を得た。

文献によれば $CaO \cdot Fe_2O_3$ は1軸性、 $N_m \doteq 2.5$ 、 $3CaO \cdot Fe_2O_3$ は殆ど不透明、消光角極めて小と報ぜられて居り上記の結果は大體 $2CaO \cdot Fe_2O_3$ に一致している。

III. 鋼滓を構成する礦物の化學分析による化學式の決定

鋼滓を構成する礦物の化學式を最終的に決定するにはこれらを適當な方法で分離した上、化學分析を行わねばならない。

著者は鋼滓中各礦物の分離法として最初それぞれの比重の差を利用し、重液分離法を試みたけれども、鋼滓は天然礦物に比較して著しく結晶が微細で、250~350meshに砕いても尙互に固着しているものがあること、及びThoulétの液、Rohrbachの液などの重液と反應を起すことのためにこの方法は適當でないことが明らかとなつたので、化學的方法によつて分離することとした。種々の豫備的實驗の結果1:1~1:3の HNO_3 が珪酸鹽と酸化物の分離に最も適當であることを見出した。即ち操作としては鋼滓試料を-250meshに粉碎し、1:1 HNO_3 で室温にて一晝夜處理し、濾過する。珪酸鹽は分解して濾液に入り、酸化物は殆んど硝酸に作用されず殘渣となる。但し珪酸鹽中の SiO_2 は一旦溶解した上シリカゲルをつくるから殘渣に入る。従て殘渣中の SiO_2 は別に定量し、これが全部濾液即ち珪酸鹽に入つていたものと假定して換算した。鐵分と他の成分との分離はエーテル分離法によつた。

試料としては(A)olivineを主成分としてこれに磁性酸化物を含むもの、(B) $2CaO \cdot SiO_2$ を主成分とし、弱磁性の酸化物を含むもの及び(C) $3CaO \cdot SiO_2$ を主成分とし、非磁性酸化物を含むものの3種類を選び(何れも鹽基性平爐鋼滓)、上記の方法で構成礦物の示性分析を行つた結果は次の如くである。(數字は1000g中のモル數)

	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO
A { 殘渣 (磁性酸化物)	0.347	0.468	0.082
{ 濾液 (珪酸鹽)	1.24	—	4.38

B { 殘渣 (磁性酸化物)	0.116	0.335	0.074
{ 濾液 (珪酸鹽)	1.99	—	4.84
C { 殘渣 (非磁性酸化物)	—	0.168	0.473
{ 濾液 (珪酸鹽)	1.19	—	7.25

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	MgO
A { 殘渣 (磁性酸化物)	0.291	—	0.339	0.114
{ 濾液 (珪酸鹽)	0.478	4.57	0.90	1.29
B { 殘渣 (磁性酸化物)	0.089	—	0.290	2.52
{ 濾液 (珪酸鹽)	0.50	3.26	1.17	0.19
C { 殘渣 (非磁性酸化物)	0.083	—	Nil	0.079
{ 濾液 (珪酸鹽)	0.257	2.57	0.336	0.372

この結果によると殘渣即ち酸化物も濾液即ち珪酸鹽相も共に純粹、單純な化合物ではなく複雑な組成を有することが判る。然しOlivine系鋼滓では、珪酸鹽は岩石顯微鏡検査によつて推定せられる如く、 $CaO \cdot (Fe, Mn, Mg)O \cdot SiO_2$ 又は $(Ca, Fe, Mn, Mg)O \cdot SiO_2$ とすべきであり、又酸化物相は $(Fe, Mn, Mg)O \cdot (Fe, Al)_2O_3$ として表される Fe_3O_4 を基質とする鐵・スピネルである。次にBの如きdicalcium silicate系鋼滓では $2CaO \cdot SiO_2$ はCaの一部をFe, Mnが置換し、又天然礦物としてアルミ、珪酸鹽が知られている如く SiO_2 の一部を Al_2O_3 が置換したもので、即ち $2(Ca, Fe, Mn, Mg)O \cdot (Si, Al)_2O_3$ なる一般式で表わされる。酸化物としては顯微鏡的にも相當periclase(MgO)が認められたけれども、その他はAの場合と同様鐵・スピネルである。tricalcium silicate系鋼滓Cでは、やはり珪酸鹽中にFeO, MnO, MgOが含まれている。(但しこの場合次にのべるlime-ferriteは酸に多少侵されるのでA及びBの場合と異りこのFe, Mnは酸化物相の溶けたものが一部入つていと見なければならぬ。)又殘渣は岩石顯微鏡検査の結果 $2CaO \cdot Fe_2O_3$ としたが、Feの一部をAlが置換していることが判る。従つて純粹なlime ferriteではなくて、これにbrown-millerite $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ の固溶した兩者の混晶とするのが妥當であらう。即ち化學式としては $2(Ca, Mg)O \cdot (Fe, Al)_2O_3$ である。

IV. 堯色法による鋼滓組織の研究

既に述べた如く鋼滓は組織が微細であるため岩石顯微鏡による光學的性質の決定は容易でないものが多い。従つて多數の試料を取扱う場合には反射顯微鏡を用い、適當な試薬でエッチングを施し、侵され方の差違を利用して鑑別するのが便利であるが、紙數の都合上これは第2報に譲ることとし、以下特殊の試薬によつてそれぞれの組織に含まれる成分を定性的乃至は半定量的に判定する方法について述べる。その要旨は研磨仕上した鋼滓試料を先づ稀鹽酸、稀硝酸又は稀鹽化アンモン溶液でエッチ

し、續いて適當な試薬を用いエッチせられた組織と反應することによつて着色沈澱を生じ、又は生成物に色素を吸着せしめることによつて組織中に含まれるイオンに特有な色を顯微鏡組織の上に發現せしめるのである。この場合の發色試薬としては(1)反應によつて黄色、黒色、白色以外の有色沈澱を生ずるか、有色色素を吸収すること及び(2)沈澱又は吸着物が酸によつて分解せられない安定なものであることが必要條件である、以上の趣旨に基いて種々の發色分析用試薬について研究を行つた結果最も良好な成績を収めた方法を次に掲げる。但し天然色寫眞を附圖として示すことが出来ないのは遺憾である。

(i) 珪酸鹽の發色：水溶液中では珪酸はメタ珪酸イオン SiO_3^{2-} として存在すると云われている。酸性溶液の下でメタ珪酸イオンと反應して發色するのに最も良い方法は Benzidine $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}]_2$ を用いる方法である。即ちモリブデン酸アンモン 10% 水溶液に少量の Benzidine を加えた後酢酸々性溶液として使用する。鹽基度 2 以上の鋼滓では試料をこの液に 15~20sec 浸漬することによつて $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ が珪酸鹽と化合して珪モリブデン酸を生成し、後者が Benzidine を酸化するために珪酸鹽は緑青色を呈する。尙鹽基度が低く、酢酸々性溶液ではエッチされ難い場合には豫め 1% HCl 又は 1% HNO_3 溶液でエッチし、乾燥することなく直ちに上記の試薬を適用すれば良い。

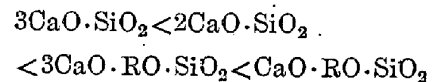
この試薬で種々の試料を検査した結果によれば、 SiO_4^{-4} は珪酸石灰 (Ca_2RSiO_4 , $\text{Ca}_3\text{RSi}_2\text{O}_6$, Ca_2SiO_4 , Ca_3SiO_5) 以外の組織には含まれていないことが確かめられた。

(ii) カルシウム化合物の發色：Ca を含む岩石の鑑別法、例えばドロマイト中の CaCO_3 と MgCO_3 の判定に使用せられるものに Lemberg 試薬がある。著者はこれを鋼滓組織中の Ca^{++} の顯出に應用した。方法は鹽化アルミニウム 1%、hematoxylin 1% の水溶液に必要に應じて 1% HNO_3 を加えてエッチするとカルシウム化合物は何れも美しい藍色に着色する。高鹽基鋼滓(例えば鹽基性電氣爐鋼滓)に屢々認められる遊離の石灰は非常に侵され易いので 2~3 秒エッチしただけで青色になる。その他 lime-ferrite 及び種々の珪酸石灰をこの方法で發色せしめることが出来る。但し olivine は稍發色困難である。

(iii) 2 價の鐵及びマンガンの發色：第一鐵イオンは中性又は酸性溶液に於て赤血鹽によつて濃青色のフェリシヤン化第一鐵(ターンプル青)を沈澱し、又 2 價のマンガンイオンは同じく赤血鹽によつて褐色のフェリシヤ

ン化第一マンガンを沈澱し、これらの沈澱は稀酸類に難溶である。鋼滓組織中の Fe^{++} , Mn^{++} を發色せしめるには HNO_3 0.1~0.5%, 赤血鹽 2~5% の水溶液にて 20~60sec エッチする。olivine 系鋼滓のときは稀硝酸にあまり侵されないから弗化水素酸を少量加える。

この方法でエッチすると olivine 及び merwinite 晶は全面一様に發色するが、例えば merwinite と dicalcium を含む組織では、最初に凝固したと考えられる後者が青色に、基地の共晶部は褐色になるのが普通である。即ち初晶部には Fe^{++} が多く、凝固のおくれた共晶部に Mn^{++} が多い。但し高鹽基珪酸鹽は特にそのようなことはない。又 dicalcium silicate も, tricalcium silicate も共に化學分析の項で述べたところと同じく、それらの結晶に Fe^{++} 及び Mn^{++} を含んでいることが證明せられる。然し dicalcium silicate と tricalcium silicate の共存する場合には後者は前者に比して發色の度が少い。これらの事實から Fe^{++} 及び Mn^{++} は



と順次その溶解度を増大して行くこと、換言すれば酸性鋼滓程 Fe^{++} , Mn^{++} が強く結合していると結論される。

尙マンガンのみの發色には 1% HNO_3 に NaBiO_3 を飽和させた溶液を 3~5 倍に薄めて液を用いると HMnO_4 を生成して紅紫色を呈する。

(iv) 3 價の鐵又は鐵酸イオンの發色：KCN 5% 水溶液 2 部に KCNS 又は NH_4CNS 10% 水溶液 1 部を配合した試薬に 10~30sec エッチした後バーナ又は電熱器で加熱乾燥すると Fe^{+++} を含む結晶組織はチオシヤン化鐵の生成により赤色を呈する。各種の鋼滓について調べた結果によると、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ には Fe^{+++} が溶けていることが認められるけれども $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 以下の低鹽基珪酸鹽には何れも Fe^{+++} の存在を認めることが出来なかつた。これは $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 乃至 $\text{CaO} \cdot \text{RO} \cdot \text{SiO}_2$ は何れも正珪酸鹽の形をとつているので Ca^{++} イオン又は R^{++} ($\text{R} = \text{Fe}, \text{Mn}$ 又は Mg) イオンと SiO_4^{-4} イオンとが互に當量で中和しているのに對し、 $3\text{Ca} \cdot \text{SiO}_3$ では SiO_4^{-4} イオンが不足の形であるために Fe は鐵酸イオン ($\text{Fe}_2\text{O}_4^{-2}$?) の形として入るもの考えられる。

(v) 磷酸イオンの發色： PO_4^{-3} は SiO_3^{-2} と類似の定性反應を呈するが、酸性溶液に於けるモリブデン青生成の反應は前者に特有であるからこれを利用することとした。即ち 0.3% HNO_3 水溶液にモリブデン酸アンモンと酸化第一錫を飽和せしめたものをエッチング溶液

とする。生成した磷モリブデン酸が SnCl_2 によつて還元せられてモリブデン青を生成する。実験の結果によると著者の用いたような普通の鹽基性平爐鋼滓では特殊の磷酸鹽が單獨の相として現れることはなく、何れも olivine, dicalcium silicate 乃至は tricalcium silicate 中に PO_4^{-3} として溶け込んでいる。即ち PO_4^{-3} は珪酸石灰に於ける SiO_4^{-4} イオンの一部を置換しているものと考えられる。

(vi) 硫黄の發色: 試料を 2~10% KCN 水溶液でエッチして CNS' を作り、アンモニヤ性硝酸コバルトのアセトン溶液 (25%) に浸し、數秒後出してアセトンで沈澱する。ロダンコバルトアンモン $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{CNS})_4$ にアセトンが附加して青色の溶媒化合物を生成する。dicalcium silicate 鋼滓の場合にはその粒界部に CaS と思われる化合物の析出が認められるが tricalcium silicate 鋼滓の場合にはその針狀晶が一面に青色になる。このことから CaS は $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ に溶けるものと思われる。従つて tricalcium silicate の出来るような組成の鋼滓が脱硫の目的には必要であると結論することが出来る。(昭和 27 年 8 月寄稿)

文献及び註

- 1) H. Schenck: *Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse* Bd. II. (1934)
- 2) P. Herasymenko: *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938) 1245; *Archiv f. d. Eisenhüttenwesen* 13 (1939/40) 369
- 3) T. M. Ferguson: *Iron & Coal Trade Rev.* 130 (1935) 170.
- 4) W. J. McCaughey: *Trans. A. I. M. E.* 116 (1936) 8
- 5) S. T. Singewald: *Trans. A. I. M. E., Open Hearth Proc.* (1936) 219
- 6) J. L. Mantbe and K. L. Fetters: *Year Book Amer. Iron & Steel Inst.* (1947), 264
- 7) C. R. Funk: *Blast Furnace & Steel Plant* 35 (1947) 1940
- 8) C. R. Funk: *Blast Furnace & Steel Plant* 36 (1948) 539
- 9) 松浦二郎: *鐵と鋼*, 29 (1941) 508
- 11) *Iron Age* (1941) Feb. 27. p 62
- 12) M. Tenenbaum: *Blast Furnace & Steel Plant* 29 (1941) 403, 407, 522, 545, 551
- 13) W. O. Philbrook and A. H. Jolly Jr: *Blast Furnace & Steel Plant* 32 (1944) 793, 938
- 14) N. T. Grant and J. Chipman: *Year Book Amer. Iron and Steel Inst.* (1949) 469
- 15) 鹽基度の値として著者は CaO/SiO_2 をとつたが、その後磷酸の多い鋼滓などを扱つた結果 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ をとつた方が良いことが判つた。但しこゝでは CaO/SiO_2 とする。
- 16) A. N. Winchell and R. C. Emmons: *The Microscopic Characters of Artificial Inorganic Solid Substances or Artificial Minerals* (1931)