

熔鋼中の非金属介在物に及ぼすクロムの作用に就て (V)

(昭和 25 年 4 月本會講演大會にて講演)

石 塚 寛*

EFFECT OF CHROMIUM ON THE NON-METALLIC INCLUSION IN MOLTEN STEEL (V)

Hiroshi Ishizuka

Synopsis: It was stated in the preceding reports, i. e. from the 1st to the 3rd, that the effect of chromium on the non-metallic inclusion in molten steel differs remarkably according to the steel making process. In the present paper, the writer studies the cause of the difference as follows,

(1) As stated in the last (4th) report, inclusions of $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ and of $\text{SiO}_2\text{-MnO-Cr}_2\text{O}_3$ system were confirmed to exist. Further, as the rate of increase or of decrease of inclusions relates to the silicon content in steel bath when ferro-chromium added, the writer considers that the inclusions containing Cr_2O_3 with relatively large solid solubility of SiO_2 , or in other words with small rising speed, are produced in acid open-hearth furnace. On the contrary, in the case of basic electric arc furnace, the inclusions with relatively small solid solubility of SiO_2 , or that which are easy to come to the surface are produced.

These facts may be considered as the fundamental reason why the effect of chromium on the inclusion in molten steels differs according with steel making process.

(2) Further, in the case of basic electric arc furnace melting, chromium is considered to cause the diffusion deoxidation. Therefore, the fact that the cleanliness of steel bath improves when the charging materials contain a large amount of chromium, might be attributed, apart from the above reasons, to the prevention of over-oxidation of steel bath due to the diffusion deoxidation brought by chromium, which seems to be of much importance.

I. 緒 言

本研究の第 1～3 報¹⁾²⁾³⁾ に於て熔鋼中の非金属介在物に及ぼす Cr の影響は第 1 表に總括した如く、製鋼法に依て著しく其の趣きを異にする事を報告したが、筆者

第 1 表

	装入材料中の Cr 量大なる場合	差物前の Cr 量大なる場合	差物期に Fe-Cr を投入した場合	出鋼前の Cr 量大なる場合
鹽基性電弧爐	少い	少い	一般に減少する	少い
鹽基性平爐	明確なる影響なし	明確なる影響なし	減少する場合もあり又増加する場合もある	明確なる影響なし
酸性平爐	多い	多い	一般に増加する	多い

は其の理由を究明する目的を以て Cr 鋼中には如何なる種類並に性状の介在物を含んでいるかに就て研究した結果 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系及び $\text{SiO}_2\text{-MnO-Cr}_2\text{O}_3$ 系介在物の存在する事を確めこれを第 4 報⁴⁾ として報告した。而して第 4 報の試験結果は上記理由を究明する上に於て極めて重要な且根本的な示唆を與へるものである。以下本第 5 報に於ては本研究の結びとして、上記 Cr の影響が製鋼法に依て異なる事の理由に就て考察することとする。

II. 考 察

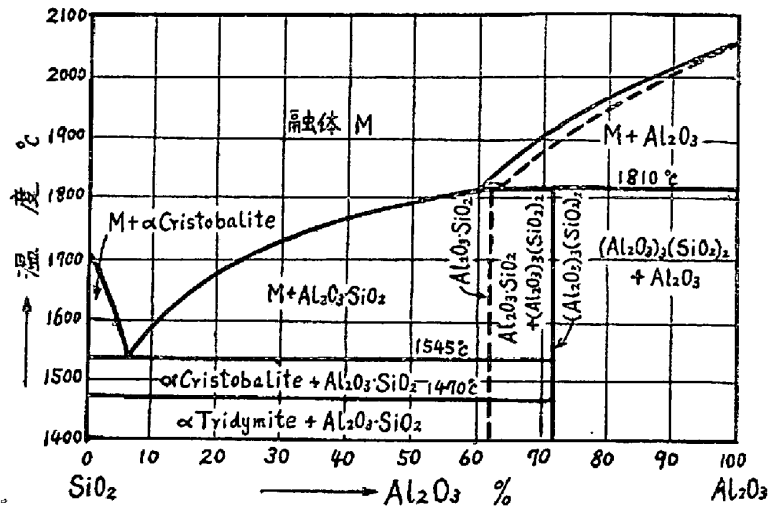
熔鋼中で脱酸生成物が浮び上る速度に關しては Stokes の式が提唱せられて居るが、この式より判る如く速く上昇せしむるには大きな粒子を作る事が第 1 である。更に密度の小さい事及び熔鋼の粘性の低い事等も要求せられる。脱酸反應の機構として熔鋼に溶解した状態の脱

* 日本製鋼所室蘭製作所研究部

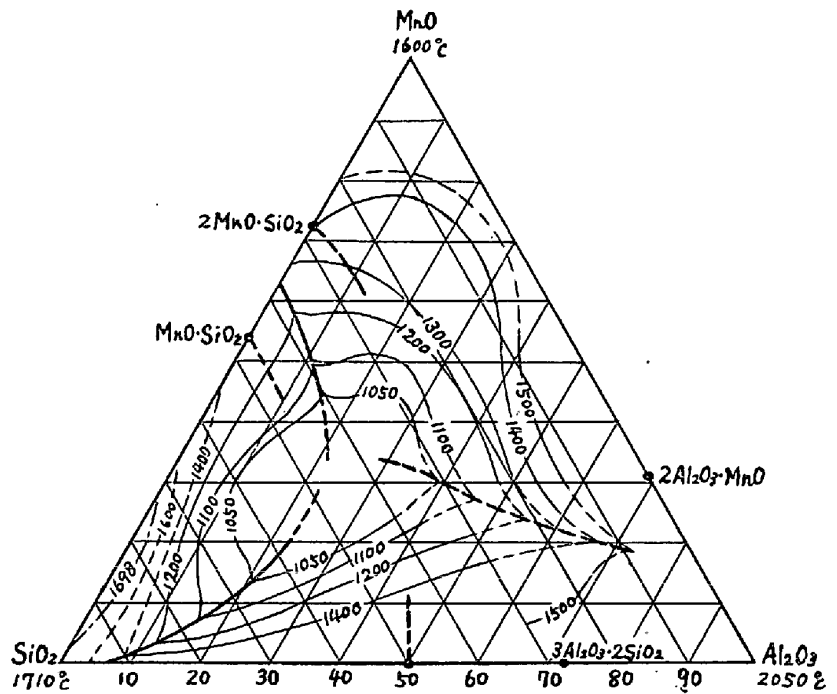
酸生成物が先づ最初に生成され、然る後に析出して其の物理的性質に従つて大小色々の粒子となるものと考えられる。この粒子の大きさを支配する物理的性質としては色々考えられるが、それ等を総合して融点の低い事が最も肝要なる条件と云う事が出来る。即ち脱酸生成物が製鋼温度で流れの良い液体である事が必要となるわけである。

第2表には製鋼に關係のある酸化物の比重及び熔融點を示したが、この表から判る如く Cr_2O_3 は Al_2O_3 及び SiO_2 と共に製鋼温度で固体であるから粒子の凝集する機会も少なく上昇速度は小さいものと推察される。併しながら Al_2O_3 及び SiO_2 等は他の酸化物と固溶した中間組成或は適當なる組成範囲の時、製鋼温度で極めて流れの良い融體となる事より Cr_2O_3 に就ても他の酸化物と固溶した場合、即ち第4報で述べた $SiO_2-Cr_2O_3$ 系及び $SiO_2-MnO-Cr_2O_3$ 系介在物の適當なる組成範囲の時融體となる事を期待し得られるわけである。

然るに Cr_2O_3 と他の酸化物との組織平衡圖に就ては $Cr_2O_3-Al_2O_3$ 系⁵⁾の外全く知られて居らず、随つて $SiO_2-Cr_2O_3$ 系及び $SiO_2-MnO-Cr_2O_3$ 系の共融温度に就ては知る由も無いが、例へば佐野博士⁶⁾が指摘している様に、 Al_2O_3 と Cr_2O_3 とは共に兩性反應を示すものであり熔融點も割合接近して居り且兩者は全率固溶體を作る位であるから、他の酸化物との固溶體を考えて見た場合その熔融點



第1圖 $SiO_2-Al_2O_3$ 系平衡狀態圖 (Shepherd-Rankin, Bowen-Greig)



第2圖 $SiO_2-MnO-Al_2O_3$ 系平衡狀態圖 (Smith M. K, McBride. D. L.)

第2表

介在物名	比重	熔融温度 (°C)
FeO	5.29	1370
MoO	5.13	1600
Al_2O_3 (L-form)	3.76	2045
SiO_2 (Cristobalite)	2.27	1713
Mg_2O	3.32	2800
CaO	3.13	2570
TiO_2 (Rutil)	4.02	1829
Cr_2O_3	4.95	2275
$2FeO \cdot SiO_2$	3.75	1300
$MnO \cdot SiO_2$	3.29	1205
$2MnO \cdot SiO_2$	3.73	1335

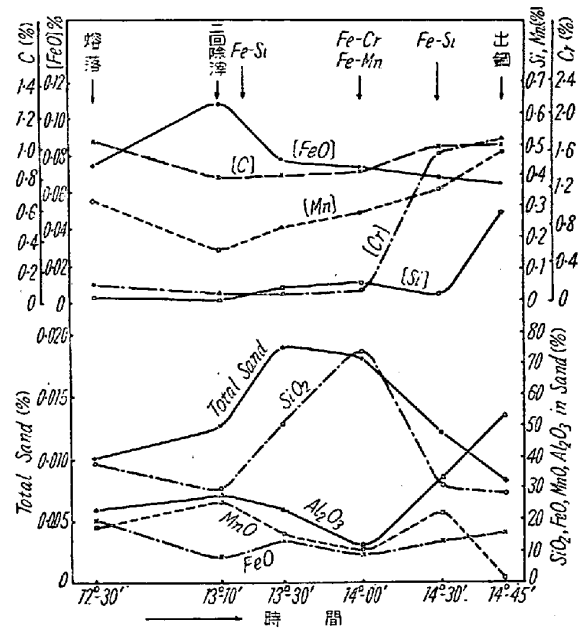
MnS	3.78	1600
MnS-MnO Eutectic (MnO=30%)	3.95	1285
Tin (Bear)	5.02	2950

に關して互に同じ程度の影響を來すものと想像される。即ち第1圖に示した $SiO_2-Al_2O_3$ 系に於て Al_2O_3 を Cr_2O_3 で置換した $SiO_2-Cr_2O_3$ 系を考えて見た場合、最低共融温度が製鋼温度以上になる事は恐らく無いと想像され或る組成範囲の時融體をなす事が豫想される。更に亦 $SiO_2-MnO-Al_2O_3$ 系(第2圖)に於ても同様に Al_2O_3 を Cr_2O_3 で置換した $SiO_2-MnO-Cr_2O_3$ 系を考えて見

た場合、熔融點の低い範圍は大した影響を示さないものと豫想される。そもそも $\text{SiO}_2\text{-MnO-Al}_2\text{O}_3$ 系は熔融溫度の低い範圍が非常に廣い爲に介在物除去の爲に利用するには甚だ便利なわけであるが、熔鋼中に Al を比較的多く含む場合には熔融點の高い即ち滓化し難いアルミナ系珪酸鹽に移行する。これは Al が Si 及び Mn に比して著しく強い脱酸力を有しているからであるが、これに反して $\text{SiO}_2\text{-MnO-Cr}_2\text{O}_3$ 系の場合には Cr は Mn と殆んど同程度の脱酸力を有するから $\text{SiO}_2\text{-MnO-Al}_2\text{O}_3$ 系よりもむしろ介在物除去の爲には有利ではなからうかと考えられる。

Cr-介在物の熔融溫度に関する斯様な推定は、既に第4報で述べた様に、鍛造に依て粘性變形するものゝ存在する事及び $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系介在物の生成過程、凝集過程更に $\text{SiO}_2\text{-MnO-Cr}_2\text{O}_3$ 系介在物の生成過程等より見て適當なる組成範圍の時極めて熔融點の低いものが得られ或は製鋼溫度で融體をなす事の可能度を如實に證明するものではなからうかと推察される。

尙以上の可能性は顯微鏡試験のみならず化學分析結果からも窺はれた。即ち鹽基性電弧爐熔解に於ては Fe-Cr を投入すると介在物は一般に減少するのであるが、今代表的な3熔解に就て温硝酸法⁷⁾に依るサンド分析を行った結果*、全サンド量は第3表の様に顯微鏡測定値と全く同様な傾向を示して居り、Fe-Cr 投入に依る介在物



第3圖 鹽基性電弧爐精鍊中のサンドの變化 (熔解番號 24E35)

減少の確實性を深め得たわけであるが(第1報で報告)、こゝで抽出サンドの組成を詳細に検討してみると、何れも Fe-Cr の投入に依て SiO_2 及び MnO 量が減じ(但し Mn と Cr を同時に投入したものは MnO は一旦増加した) Al_2O_3 が多くなつて居る第3圖は精鍊中に於けるこれ等成分の變化を代表的な一例に就て示したものであるが、Fe-Cr 投入以降精鍊末期に向うに従ひ SiO_2 は著

第 3 表

熔解番號 及び 差物順序	試料採取 時期	鋼浴成分 (%)			顯微鏡に依る測定値		温硝酸法に依る分析法				
		Si	Mn	Cr	分布比	平均厚 (μ)	全サンド量 (%)	組成分析値 (%)			
								SiO_2	FeO	Al_2O_3	MnO
(22E862) 差物期の初期 に Cr 投入	Fe-Cr 投入直前	0.05	0.18	0.46	4.4	4.3	0.020	46.1	17.7	22.7	14.3
	〃 後 10 分	0.14	0.20	1.82	1.7	3.1	0.019	40.0	18.2	32.4	8.3
	〃 後 25 分	0.08	0.20	1.86	0.5	2.0	0.016	42.7	8.5	34.2	14.5
(22E554) Mn 後に Cr 投入	Fe-Cr 投入直前	0.08	0.64	0.50	3.0	3.5	0.008	51.2	20.1	21.4	8.5
	〃 後 10 分	0.10	0.50	1.75	1.5	4.0	0.007	32.7	13.0	47.4	5.5
	〃 後 40 分	0.08	0.54	1.79	0.8	3.4	0.004	50.0	17.1	24.4	7.5
(22E678) Mn と Cr を 同時に投入	Fe-Cr 投入直前	0.05	0.13	0.54	2.7	5.7	0.009	54.8	8.3	25.0	11.7
	〃 後 5 分	0.12	0.26	1.18	3.6	6.2	0.015	31.7	20.4	30.3	16.2
	〃 後 15 分	0.06	0.24	1.20	1.3	3.1	0.010	41.4	22.9	25.2	10.3

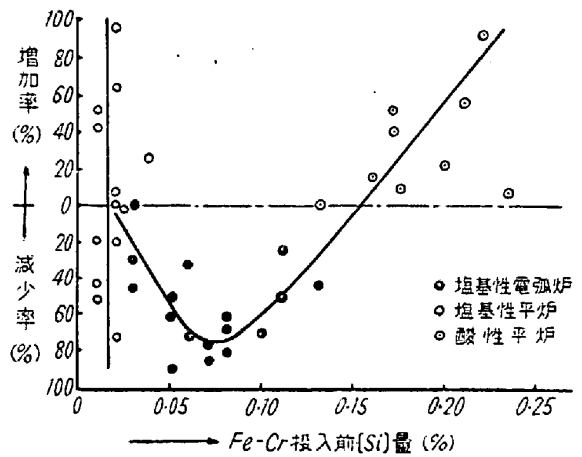
* 非金属介在物定量の化學的方法として残渣分析法の中、一般に全酸化物の定量として適當であるヨードアルコール法は適用可能な鋼種範圍が狭く、Cr 鋼の如き特殊鋼には殆んど利用し難い缺點を有している。それ故に殆んど總ての鋼種に適用可能であり、且廣く利用されている温硝酸法に依て分析した。併しこの方法はサンド所謂高珪酸鹽として存在する SiO_2 及び Al_2O_3 系の酸化物より定量出來ず、最も多く普遍的に含まれ且顯微鏡で觀察される所の酸化物、及び本試験の核心となるべき Cr の酸化物に就ては極めて信頼性に乏しい。Cr 鋼中の全酸化物定量に適當である分析方法が無い爲に、本試験では便宜上温硝酸法を用いたわけである。

第 4 表

熔解番號	試料採取時期	鋼浴成分 (%)			顯微鏡に依る測定値		温硝酸法に依る分析値				
		Si	Mn	Cr	分布比	平均厚(μ)	全サソド量 (%)	組成分析値 (%)			
								SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	MnO
23—39	Fe-Cr投入直前	0.22	0.09	0.23	6.9	8.1	0.024	55	5	40	tr
	後 8 分	0.23	0.11	1.23	9.2	9.7	0.027	61	6	32	tr
	後 25 分	0.23	0.10	1.17	13.4	9.7	0.032	73	4	23	tr
23—45	Fe-Cr投入直前	0.20	0.21	0.16	6.1	6.0	0.018	23	8	68	tr
	後 15 分	0.32	0.22	1.70	9.2	6.3	0.031	75	3	22	tr
23—22	Fe-Cr投入直前	0.17	0.06	0.36	14.7	7.2	0.038	62	12	26	tr
	後 5 分	0.18	0.08	1.35	13.4	9.2	0.018	33	17	50	tr
	後 15 分	0.16	0.10	1.11	22.3	6.0	0.035	80	4	16	tr

しく減少し、反面 Al₂O₃ が増加している。即ちこれ等の事より Fe-Cr の投入に依つて、SiO₂ 系の高珪酸鹽であつたものが Al₂O₃ 系の珪酸鹽に變る事が判る。尙この傾向はサソド中の SiO₂ が多い程著しく、SiO₂ が比較的少い場合には特に著しい變化は認められない。次に酸性平爐熔解では Fe-Cr の投入に依て介在物は一般に増加するのであるが、其の時のサソド組成を見るに(第 4 表)、爐床より侵入する [Si] 及び鋼浴中 (SiO₂) の還元等の影響を受けてサソド中の SiO₂ 量は一般に多く且、Fe-Cr 投入以降精鍊末期に向うに従ひ増加の傾向を示す。併しながら第 4 表熔解番號 (23-22) は Fe-Cr 投入直後に於て一旦 SiO₂ が著しく減少して逆に Al₂O₃ が増加し、且全サソド量は急激に減少した。

以上の事實は顯微鏡に依る試験結果と相俟て SiO₂-Cr₂O₃ 系及び SiO₂-MnO-Cr₂O₃ 系介在物の存在を略々確定的なものとし、併せてこれ等介在物は或る組成範囲の時非常に浮き上り易い事、換言すれば製鋼温度で融體をなす事を更に裏付るものであらうと推察される。而して鹽基性電弧爐では Fe-Cr の投入に依て介在物は一般に減少し、酸性平爐では一般に増加する事の兩者の相違は、結局これ等 SiO₂-Cr₂O₃ 系及び SiO₂-MnO-Cr₂O₃ 系介在物の固溶濃度を異にする爲ではないかと考えられる。即ちこれは直接に鋼浴成分に支配されるわけであつて、種々検討の結果 [Si] 量が最も大なる影響を與える事が判つた。第 4 圖は Fe-Cr 投入に依る介在物の増加及び減少率と [Si] 量との關係を示したものであるが、同圖より大體の傾向として [Si] が約 0.15% 以上存在する時介在物は増加し、約 0.075% 前後存在する時には最も大なる減少率を示している事が判る。これは要するに SiO₂ に富む SiO₂-Cr₂O₃ 系及び SiO₂-MnO-Cr₂O₃ 系介在物は上昇速度が極めて小さく滓化し難いのに反し



第 4 圖 介在物の増減率と Si 量との關係

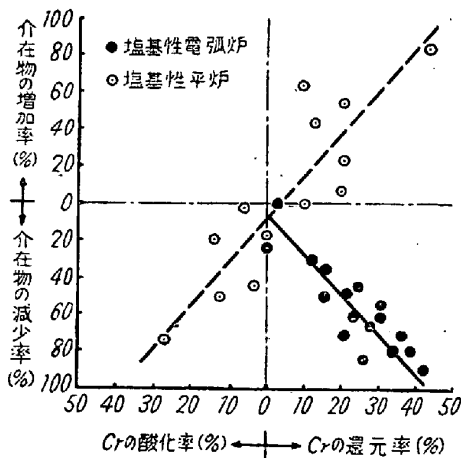
SiO₂ を比較的少く固溶するものは製鋼温度で流れの良い融體として存在し上昇速度の大なる事を示すものであらうと考える。即ち鹽基性電弧爐と酸性平爐とは全く正反對の現象を示す所以も此の點から説明され得るわけである。尙第 4 圖から鹽基性電弧爐のみならず亦酸性平爐に於ても [Si] 量が比較的少い時には介在物の減少する事が有り得るわけであつて、第 4 表熔解番號 (23-22) は此の代表的一例を示したものである。

以上の考察より第 1 圖及第 2 圖に示した SiO₂-Al₂O₃ 系及び SiO₂-MnO-Al₂O₃ 系状態圖に於て Al₂O₃ の代りに Cr₂O₃ を入れ替えた状態圖を考へて見た場合、其の最低固溶温度及び最低共融温度範囲は何れも或る程度右側に移行するべきであると推察される。

次に第 2 報に於て Fe-Cr 投入に依て惹起される介在物の増加及び減少は鋼浴成分と關係する事を述べた。即ち鋼浴が鹽基性鋼浴であり、且 (CaO)/(SiO₂) が約 2.0~4.5 の範囲内の時一般に介在物の減少する現象が認められると共に、約 3.0 前後の時最大減少率を示し易

い事である。これは要するに鹽基性鋼滓下に於ては上述の [Si] の影響より明かな様に、非常に滓化し易い介在物が生成され易い事である。換言すると Cr-介在物の挙動は直接に鋼浴成分に支配されるわけであるが、又間接的に鋼滓成分に影響される事となる。尙鹽基性平爐では精鍊途中の [Si] 量が少く、随つて第4圖に示した様に介在物の増減率とは何等の關係も有しないが、併しながら既に第2報で報告した様に鋼滓中の (SiO₂) 量が大なる時介在物は一般に増加し易い。即ち鋼滓も亦比較的大なる影響を與える事を示すものであろう。

鹽基性電弧爐の還元期に於ける Cr の挙動は主として還元反應に終始するに反し、鹽基性平爐では非常に變化に富むものであるが、Cr の挙動は主として鋼滓成分に影響される事は文献の示す所である^{6)~15)}。随て Fe-Cr の投入に依て惹起される介在物の増減傾向も亦上述の様に間接的に鋼滓成分に影響される事より、Cr の酸化及び還元との間に何等かの關係が存在するのでは無いかと想像せられる。製鋼過程に於ける Cr の挙動に就ては追て報告する豫定であるが、今 Cr の酸化還元率と介在物の増加減少率との關係を調べて見ると第5圖の様である。

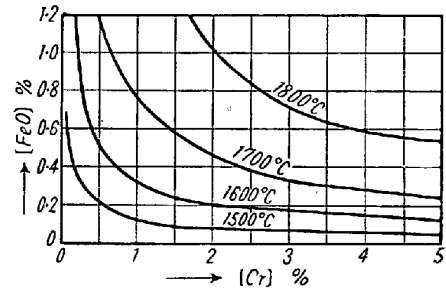


第5圖 介在物の増加減少率と Cr の酸化還元率との關係

即ち同圖から、鹽基性平爐に於ては Cr を酸化せしむる様な鋼滓成分の時介在物の滓化に對して有利な條件となるが、逆に Cr が還元する様な時は不利である事、これに反して鹽基性電弧爐では介在物の減少率と Cr の還元率とは比例的關係にある事が判る。併しこれ等第5圖の關係は冶金學上特に重要な意味がある様には考えられ難いが、唯鹽基性電弧爐の場合には、Cr の還元が良く行われる時湯が清淨となる事は Cr の脱酸の問題と關係がある様に思われる。

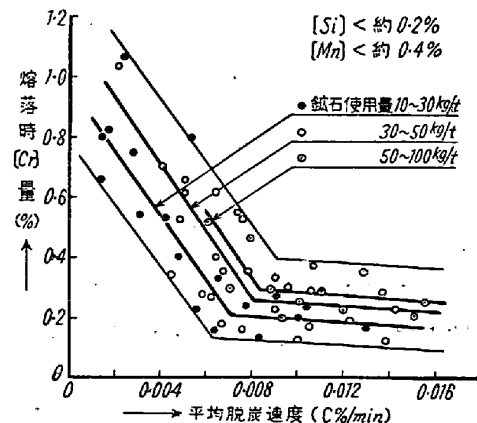
Cr と介在物との問題に就て考察を進めるに當り、更

に重要視せられる事は Cr の脱酸に依る影響であらう。Cr の脱酸は其の平衡圖(第6圖)から判る様に、酸素含量の大なる時は Cr の添加に依て還元反應を起し酸化クロムを生づるわけであるが、Cr に依る脱酸は極めて非効果的であり、且實際製鋼過程に於ては鋼浴中の [Cr] と [O₂] とは Cr の脱酸能力から知られる如く両者が反應し得る程充分に存在しない。随て [Cr] の酸化反應は鋼滓中の (FeO) との反應と考えるのが妥當であらう。

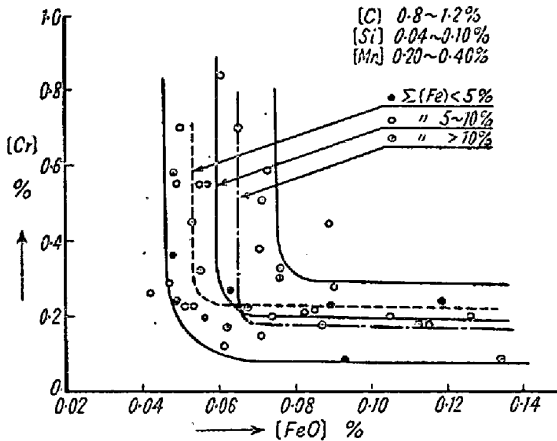


第6圖 [Cr] の脱酸平衡圖 (J.Chipman)

所で酸化期精鍊を行う場合に熔落の [Cr] 量が高い時は一般に脱炭が遅くて極めて精鍊し難い事は日常經驗する事であるが、今この様相に就て、熔落 [Cr] 量と平均脱炭速度との關係を一應各製鋼爐に就て調べて見た。勿論この場合 [Cr] よりも脱酸力の旺盛な元素、例へば [Si], [Mn] 等の共存量、或は鋼滓中の (FeO) 量、其の他の條件等に依て、脱炭速度に及ぼす [Cr] 量の影響は自づと制約を受ける事は當然であつて、それ故に此の關係の明瞭に認められたのは鹽基性電弧爐の場合のみで鹽基性平爐及び酸性平爐では何等の傾向も認められなかつた。第7圖は鹽基性電弧爐(熔落時 [Si] 及び [Mn] の最高は各々約 0.2% 及び 0.4% 程度)に於ける關係を示したものであるが、同圖から、鑛石の使用量には大して關係なく、約 0.3% 以下の [Cr] の存在は脱炭速度に影響を及ぼさず脱炭速度は略一定であるが、約 0.3%



第7圖 脱炭速度と [Cr] 量との關係



第8圖 [FeO] 量と [Cr] 量との関係 (熔落時)

以上含有する時脱炭速度を急激に遅くする事が判る。この傾向は [Cr] 量の相違に依る酸素に対する affinity の強弱を示すものではなからうかと考えられるが、今鋼浴中の [FeO] 量と [Cr] 量との関係を熔落時 ([C] 0.8~1.2%, [Si] 0.04~0.10%, [Mn] 0.2~0.4%) に就て見ると第8圖に示す様に、[Cr] が約 0.3% 以上含有されている時鋼浴中の [FeO] 量は一般に低値を示す傾向を有している。即ちこの傾向と第7圖の傾向とを比較して見ると、共に [Cr] 約 0.3% 以下と以上とではその傾向を異にしているのであつて、[Cr] の脱酸能力の面に就て或る類似点が見出されはしないかと思われる。而して Cr の脱酸は上述した様に極めて非効果的であり、随て熔落時に含まれている程度の [Cr] 量では直接脱酸は期待され難いから、それは次の様に考えられる。即ち約 0.3% 以上の [Cr] の存在は

(1) 鋼滓中の (FeO) が鋼浴中へ拡散する事を防ぐ或は其の拡散速度を減ずる効果がある。

(2) 鋼浴と鋼滓との境界面に於ける [Cr] の脱酸反應に依て鋼浴の酸化程度を減ずる効果がある。

これ等2つの作用に依て、間接的に鋼浴の酸化防止に與つていると推察される*。随つて第7圖は鋼滓による鋼浴の酸化程度と [Cr] 量との関係、換言すると [Cr] の拡散脱酸の程度を暗示するものであろうと推論される。

以上の考察から、既に第3報で述べた様に鹽基性電弧爐では装入材料中の [Cr] が約 0.3% 以上存在する時介在物が減少する事は、要するに [Cr] の拡散脱酸に依る過酸化の防止に依る爲と考える。尙 [Cr] の脱酸限よ

り非常に隔つた状態にある酸化末期でさへ、介在物量と [Cr] 量とは比較的明瞭なる關係を示している事は興味のある事である。

III. 總 括

以上本報に於ては非金属介在物に及ぼす Cr の影響が製鋼法に依て異なる事の理由に就て、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系及び $\text{SiO}_2\text{-MnO-Cr}_2\text{O}_3$ 系介在物の存在と鋼浴中の [Si] 量の影響並にこれ等介在物の分離滓化の問題、[Cr] の脱酸の問題等から考察を加えた。これ等の結果を要約すれば次の通りである。

(1) Cr 鋼中には $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系及び $\text{SiO}_2\text{-MnO-Cr}_2\text{O}_3$ 系介在物が存在する事を確めたが、Fe-Cr 投入に依る介在物の増加及び減少率は鋼浴中の [Si] 量と關係する事より、酸性平爐では SiO_2 固溶度の比較的大なる、換言すれば上昇速度が小さく滓化し難い上記 Cr-介在物が生成するに反し、鹽基性電弧爐では固溶度の比較的小なる、換言すれば浮き上り易い Cr-介在物が生成すると考える。

この事は製鋼法に依て Cr の影響を異にする根本原因をなすものであると考える。

(2) Cr 介在物の増加及び減少は直接に鋼浴成分に支配されるわけであるが、尙その舉動は間接的に鋼滓成分に影響され易い。

(3) 鹽基性電弧爐に於て Cr は介在物除去の爲に有利である事は、上記理由の外に次の事柄に依つても又云い得られると解する。即ち鹽基性電弧爐に於ては [Cr] は擴散脱酸をなすと考える。随て装入材料中に比較的多量の [Cr] を含む時介在物の少き事は、[Cr] の擴散脱酸に依る過酸化の防止による事が重要な一要素と思われる。

IV. 結 言

本研究の結果は、Cr は非金属介在物を増加せしめ製鋼作業上種々の弊害を伴はしめるとの一般通念に對して再検討を加えた結果になるのであつて、Cr が非金属介在物に及ぼす所の影響は製鋼法に依て異なる事を明らかにし、併せて其の理由に就て考察したわけである。然しながらこれ等の結果は其の時の精鍊條件の如何に依て勿論變る事が有り得るわけであつて、随て實驗的に尙不充分な點があろうし、又本報で述べた考察の本質的な問題にしても更に不明な點の多い事が感ぜられる。不充分な點に關しては今後機会を得て更に再検討して行きたいと考えているが、尙諸賢の御批判を仰ぐ次第である。

* これ等酸化防止の効果に就て適當なる名稱が無い爲、以下便宜上擴散脱酸なる名稱を用いる事とする。

摺筆するに當り本研究の發表を許可され且御指導を賜はつた日本製鋼所常務取締役小林佐三郎博士に深厚の謝意を表すると共に種々有益なる御教示を頂いた熱管理課長越谷粕藏氏並びに本研究の育成に御盡力下された研究部長代理下田秀夫博士に對し深く感謝の意を表する次第である。又試験に御協力下された熔鋼工場の各位に厚く御禮申上げる。(昭和 26 年 9 月寄稿)

文 献

- 1) 石塚寛: 鐵と鋼, 第 36 年, 第 11 號, 15 頁
- 2) 石塚寛: 鐵と鋼, 第 37 年, 第 3 號, 19 頁
- 3) 石塚寛: 鐵と鋼, 第 38 年, 第 3 號, 33 頁
- 4) 石塚寛: 鐵と鋼, 第 38 年, 第 4 號, 8 頁
- 5) 澤村宏: 理論鐵冶金學基礎理論篇. 下卷. 151 頁
- 6) 佐野幸吉: 電氣製鋼, 第 20 卷, 第 1 號, 21 頁
- 7) 小林, 金森, 越谷: 鐵と鋼, 第 25 年, 第 12 號, 1074 頁
- 8) M. Hauck: Stahl und Eisen, 91 (1941), 201
- 9) G. Rockrohr: Stahl und Eisen, 61 (1941), 203
- 10) H. Malcor: Rev. ind. miner., 1937, Nr 389, 121. Vgl. Stahl und Eisen, 1937, Nr 2, 950
- 11) W. B. Lawrie: Blast Furnace & Steel Plant, 1939, October. 1043
- 12) 松浦二郎: 鐵と鋼, 第 29 年, 第 6 號, 508 頁
- 13) 齋藤泰一: 鐵と鋼, 第 35 年, 第 4 號, 5 頁. 第 6 號, 16 頁

CaO-Al₂O₃ 系溶融スラッグの電氣傳導度

(昭和 27 年 4 月本會講演大會にて講演)

森 一 美* 松 下 幸 雄**

THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF MOLTEN CaO-Al₂O₃ SLAG

Kazumi Mori and Yukio Matsushita

Synopsis:

The authors have already made clear the structure of simple molten slags containing SiO₂ through the electrical conductivity of several RmOn-SiO₂ (RmOn: basic oxides) systems. Such investigations being extended in order to study the behaviours of Al₂O₃ in molten slags, the electrical conductivity of the system CaO-Al₂O₃ was measured over the temperature range 1,600~1,400°C and the composition range 41~58 wt.% Al₂O₃. Samples were melted in a graphite crucible, a Tammann-furnace being used. Two graphite rods were used for the electrodes. The measurements were done making use of the conventional apparatus of bridge-method by alternating-current.

The specific electrical conductivities (κ) increased with the rise of temperature ($T: ^\circ K$) and with the increase of CaO content. In the conductivity-temperature curves one anomalous point appeared. Generally at the higher CaO range this point corresponded to the temperature of solidifying, but at the lower CaO the rate of decrease of conductivity with temperature becomes smaller.

The interpretation of the latter phenomenon was difficult. The relation between $\log \kappa$ and $1/T$ obeyed to the formula of $\ln \kappa = -Q/RT + B$ (Q : Activation energy, R : gas constant and B : constant) in molten state.

From the fact that the specific electrical conductivities are in the order of $0.1 \sim 1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ and that the values of the energy of activation for ionic migration are 25~47 Kcal/g-mol, it was concluded that the conductance was ionic.

In the CaO-Al₂O₃ system CaO existed as Ca⁺⁺ and Al₂O₃ as aluminate ion or Al⁺⁺⁺, and per-

* 茨城大學講師, 工學部金屬工學教室 ** 東京大學助教授, 生産技術研究所第 4 部