

## 技術資料

# 鐵鋼滓の急速判定法

堀川 一 男\*

## RAPID ESTIMATION OF IRON AND STEEL SLAG (A REVIEW)

*Kazuo Horikawa*

### Synopsis:

It is not necessary to explain here that the components of slag play an important role in pig iron and steel making practice. It is certain that progress and improvement of operation can be achieved by analysing slag chemically and investigating them after each operation.

But in case the components of slag change every moment simultaneously with that of molten metal as in steel making practice, it would be required, to estimate the slag components quickly and to take proper means at once for the results. For this purpose, estimation within a short time is especially requested even at the sacrifice of its accuracy. As for the rapid estimation of slag, several kinds of method have been proposed and applied in practice.

The outline of all these methods was reviewed here which were intended to be used as a standard for so called "slag control" in operating plant, covering the following items:

- 1) Foreword
- 2) Rapid chemical analysis
- 3) Slag pancake test
- 4) Estimation by microscopic structure.
- 5) Estimation by colors.
- 6) Estimation by viscosity
- 7) Estimation by pH or specific electrical conductance of aqueous extracts of slag.
- 8) Spectrographic analysis
- 9) Estimation by specific gravity
- 10) Conclusion.

### I. 緒 言

製鉄，製鋼作業に於けるスラグ成分の重要な役割に關してはこゝで改めて述べる迄もない。作業の終了後スラグの化學分析を行つて批判検討を行うことにより，作業方法の進歩改善を計り得ることは勿論であるが，製鋼爐の如く，熔鋼と同時に熔滓の成分が刻々と變化する場合

には，急速に判定して直に適切な手段を講じて行くことが必要である。

この目的には，精度を多少犠牲にしても，短時間内に判定することが特に重要となる。

スラグの急速判定法に關しては昔から各種の方法が提

\* 日本鋼管株式會社川崎製鐵所技術研究所

案され、検討されているが、これらを一括したものが殆んど見當らないので、以下に現在までに實用に供された方法の概要を紹介して、参考に供する次第である。

本稿の目的は以上の如く、現場に於て“slag control”を行う場合にその目安とする判定方法について述べることに在つて、正確な組成や微細構造或は活度等の判定方法を論ずるものではない、従つて自然にスラグ成分の急速に変化する鹽基性平爐滓が主な對象となつた。

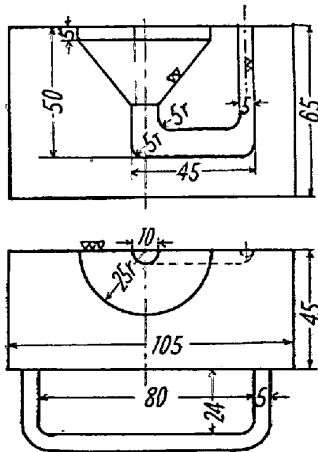
紙面の都合上細かい點は己むを得ず省略したが出来るだけ多くの文献を引用しておいたので、詳細に関しては直接これらの文献を参照願いたい。

### II. 急速化學分析

スラグの急速な化學分析方法に関しては、古くから歐米各國に於て熱心に研究が續けられ、今日では分析所要時間及び分析精度について相當満足すべき状態に到達した。

我國に於ても日本學術振興會の第 19 委員會が中心となり、學界の權威によつて検討が加えられた結果、「學振迅速分析法」が制定されるに至つたり。

試料の採取並に調製の方法は次のように行うことになつてゐる。適當なスプーンにて爐内から熔滓 300~400 cc を汲取り、手早く第 1 圖に示す鐵製鑄型に注ぎ込み、暫時放置した後鑄型を開いて棒狀部分から適當量を折り、これを乳鉢で粉碎する。100 メッシュ篩を通過した粉末から磁石で鐵分を分離除去して分析試料とする。



第 1 圖 熔滓試料採取用鐵製鑄型

尚第 1 圖の如き鑄型を用い得ない時は 25~35mm 徑の鐵棒を爐内の熔滓中に挿入し、直に引出して凝固後ハンマーで叩いて試料とするか、又はスプーンで汲取つた熔滓を、立て掛けてある鐵板上に流して凝固後上部の比較的薄い部分を試料としてもよい。

所要時間は大略第 1 表の如く約 6 分間である。

分析の方法に關しては紙面の都合で省略することとし、現在制定されている迅速分析法の項目と所要時間だけを取纏めて表示すると第 2 表の通りである。

第 1 表 試料調製時間

操 作	所 要 時 間
熔滓の採取 分析試料の調製	1分 } 計6分 5分 }

第 2 表 學振迅速分析法の項目と所要時間

區分	項 目	所 要 時 間	備 考
鹽 基 性 鋼 滓	全鐵	11分	滴 定
	酸化第一鐵	8~11分	滴 定
	酸化第二鐵	23分	全鐵と酸化第一鐵から算出
	珪酸 A	30分	珪酸と酸化第一鐵から算出
	珪酸 B	30分	珪酸と酸化第一鐵から算出
	酸化マンガン	8~11分	滴 定
	磷	11分	遠 心 分 離
	硫 黄	7~10分	遠 心 分 離
	ライム	18分	滴 定
	マグネシヤ	41分	滴 定
酸 性 鋼 滓	非化石灰	48~60分	滴 定
	カーバイド	7~10分	ガ ス 容 積 測 定
	酸化鐵	12分	滴 定
	珪酸	21分	滴 定
	酸化マンガン	14分	滴 定
ライム	18分	滴 定	

第 2 表から判るように、出来るだけ滴定法或は遠心分離法を採用して分析所要時間の短縮を計つてゐるが、珪酸、マグネシヤ、非化石灰等は 20 分以上を要し、最も必要とされる酸化鐵についても 10 分以上を要してゐる。

これに試料の調製時間 6 分を加えて考えてみると、精鍊終了後に作業状況を批判検討する目的で日常作業分析を行うのには充分満足すべき迅速度であるが、精鍊中に“slag control”の目安として應用するためには更に所要時間の短縮化を計る必要がある。

### III. パンケーキテスト

熔滓をスプーンにて汲取り、圓形で浅い鐵製鑄型中に鑄込んで凝固させ、所謂パンケーキとなしてその表面、裏面及び破面の色調、模様、組織、氣泡等の外觀を觀察して成分を推定する方法であつて、米獨就中米國に於て發達し相當實用に供されている方法である。特に複雑な装置や熟練を必要とせず判定所要時間は 2 分位で極めて短かく、而も可成りの精度が得られるので、精鍊時に於ける“slag control”用として最も適當した方法の一つ

である。

此の方法は Janitzky<sup>2)</sup> が径 76mm 深さ 12.7mm の鑄型を用い、CaO 39~46%、SiO<sub>2</sub> 8~18% の成分範囲を有する鹽基性平爐滓について行つたのが最初である。ついで Back<sup>3)4)</sup> は径 12cm 深さ 2~2.5cm の鑄型を用い、CaO 28~52%、SiO<sub>2</sub> 11~32% に亘る成分範囲の鹽基性平爐滓について詳細なる検討を行い、鹽基度が高くなるにつれて次第に外觀が變化すると共に、MnO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等の成分によつても、又螢石、ボーキサイト等の添加によつても著しく影響されることを明かにした。

其の後 Reagan<sup>5)</sup> は鹽基性平爐滓の流動性に關する報告中で若干の補足を加え、又 Bischof<sup>6)</sup> はパンケーキの外觀を鹽基度によつて 4 種類に分類すると共に、パンケーキの外觀はスラグの微細構造及び流動性とに間に密接な關係のあることを指摘した。

米國に於ては漸次實用に供されるに至り、Funk<sup>7)8)</sup> による詳細な解説的發表や、テキストブック等にも本法が“slag control”用として推薦されるようになった<sup>9)10)</sup>。

一方我國に於ては吳海軍工廠製鋼部に於て鹽基性平爐による精鋼材(washed metal)の熔製時にパンケーキ、テストを試みており<sup>11)</sup>金森氏が鹽基性平爐滓の粉末色調による制定法の研究<sup>12)</sup>に於て、凝固鋼滓の表面及び内部の狀況が鹽基度と  $\Delta$ FeO の變化に伴つて變化することを報じている。又新持氏も鹽基性電氣爐滓の粉末色調による判定法の記述<sup>13)</sup>中で、パンケーキテストとその精度について述べている。

尙、最近著者<sup>14)</sup>は以上の諸報告を參考とし、径 7.5cm 深さ 1cm の鑄型を用いて再検討を行つているので、本法の詳細に關してはこれに譲り、次に概要を記述する。

(i) 試料採取並に判定法

スプーンにて爐内より熔滓を汲取り、圓板型鐵製鑄型に鑄込んで凝固させる。鑄型の大きさは餘り影響しないが<sup>7)</sup>普通は径 7~15cm、深さ 1~3cm のものが用いられ、取扱上柄を付けておくのが便利である。

凝固後、表面、裏面及び割つて破面を觀察し、標準試料と比較して成分を推定する。

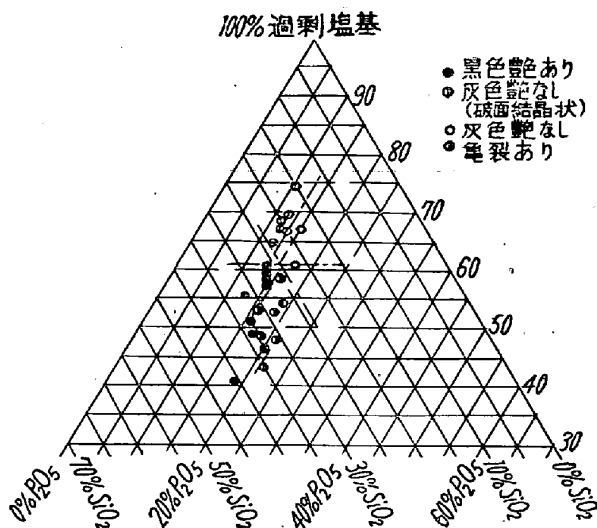
(ii) パンケーキの外觀と成分の關係

a) 鹽基度  $V_p$ <sup>註1)</sup> < 1.30、 $V$  < 1.50 の比較的鹽基度の低い場合は、表面に梅干狀のヒダが認められ、金屬光澤を呈している。MnO の高い程ヒダは深く現われる<sup>4)14)</sup>。裏面は虹色の光澤を呈している。破面は黒色で艶があり、非晶質でガラス又は無煙炭の破面に似ている。氣泡は内面が滑かで丸味を帯びており、FeO の高い程その數を増す。

b) 鹽基度  $V_p=1.35\sim 1.50$ 、 $V=1.60\sim 1.90$  の範圍になると緩やかな丘のようなシワの上に細かいヒダが葉脈狀として残つたような外觀を呈し、金屬光澤を有している。裏面には虹色の光澤がある。破面は非常に細かい粒狀晶となり褐色味を帯びてくる。氣泡はその數を増して内面は滑かさを失う。

c) 鹽基度  $V_p=1.60\sim 2.00$ 、 $V=2.00\sim 2.40$  となると、黒色又は灰黒色を呈し、緩やかで大きなシワのある形狀となるが、鹽基度が高くなると共にシワはその數を減じて平になる。裏面は鹽基度の低い側では虹色で艶があるが、鹽基度が高くなると共に艶が消えて  $V_p$  2.0 附近で遂に完全に曇つて了う。破面は粗鬆で、氣泡は長く伸び、内面はガサガサした感じとなる。MnO の高い時は柱狀晶を現わし、FeO の高い時は氣泡の數を増す。

d) 鹽基度  $V_p=2.10\sim 3.40$ 、 $V=2.50\sim 4.10$  となると、表面に龜甲狀の龜裂が現われる。この龜裂は鹽基度の低い側では小型で網目狀であるが、鹽基度の高くなるにつれて蜘蛛巢狀に荒く且つ深くなり、更に鹽基度が高くなると大型となつて龜甲狀となるが、深さは淺くなる<sup>4)14)</sup>。然し鹽基度がこの範圍に在つても龜裂が現われないで黒色で平滑な場合或はキラキラと金屬光澤を呈する場合がある。これについて Janitzky<sup>2)</sup> は P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub> 及び過剩鹽基<sup>註2)</sup> のモル分率を計算して第 2 圖の如き三元圖を畫き、龜裂の現われるには P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の高いことが條件であるとし、又 Back<sup>4)</sup> はこの龜裂は P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1% 以下では明瞭に現われず 1.8% 以上で明瞭に現われるが、鹽基度  $V$  が 2.0 位に低い時は假令 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が高くても現われず、 $V$  が 2.4~2.5 では淺く現われ、 $V$  が 2.7 以上で明瞭に現われると述べている。著者<sup>14)</sup>は、過剩ライム<sup>註3)</sup>-FeO-



第 2 圖 パンケーキの外觀と SiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 及び過剩鹽基の關係 (モル百分率)

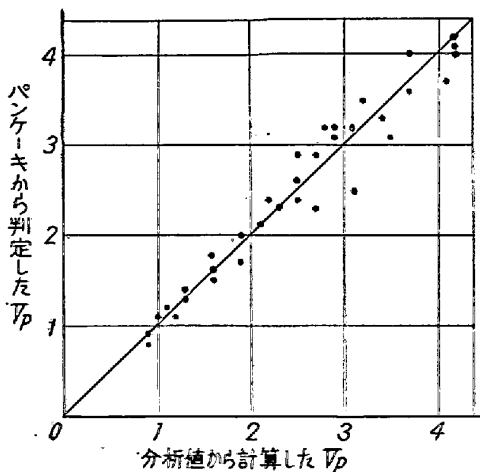
P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 及び過剰ライム-MnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の三元圖によつて検討した結果、龜裂は P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の高い程、FeO の低い程明瞭に現われることを確認した。但し FeO が非常に低い場合は現われない。FeO が高いために龜裂の現われぬ場合は表面がキラキラと金屬光澤を呈した外觀となり、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が低くて龜裂の現われない場合は黒色で艶のある平滑な表面を呈する。裏面は一般に褐黒色で光澤はない。破面は石を割つた破面のように緻密であるが、キラキラした小點の認められることがある。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の高い時には氣泡の内面が輝いて見える。

e) 鹽基度  $V_p > 3.45$ ,  $V > 4.15$  の如く著しく鹽基度が高くなると、表面はガサガサした肌ざわりで模様は現われず曇つている。FeO の非常に高い時はスケールの粉を撒いた様に見える。酸化鐵の含有量が高くなると次第に凹型を呈する。裏面は灰褐色乃至鉛色で光澤は認められない。破面は、鹽基度の低い側では石狀で緻密であるが、高くなると茶褐色で脂のようにキラキラした艶を持ち、粗い組織となつて、大低の場合は幅の廣い柱狀晶を呈する。

以上はパンケーキの外觀と成分の關係の概要であるが、Back や Funk が述べているように、鑛石、燒石灰、螢石、ボーキサイト等を投入すると一時的に模様が變り、特に螢石の投入は外觀を曇らせてムラを生ぜしめるので不明瞭にする。SiO<sub>2</sub> が高い場合は暫くすると黒く輝いた表面に戻るが、鹽基度の高い場合は仲々回復しない。又ボーキサイトを添加すると黒く輝いてくる。従つて試料の採取時期には注意を拂う必要がある。

iii) 判定精度

第 3 圖は鹽基性平爐滓について、横軸に化學分析値か

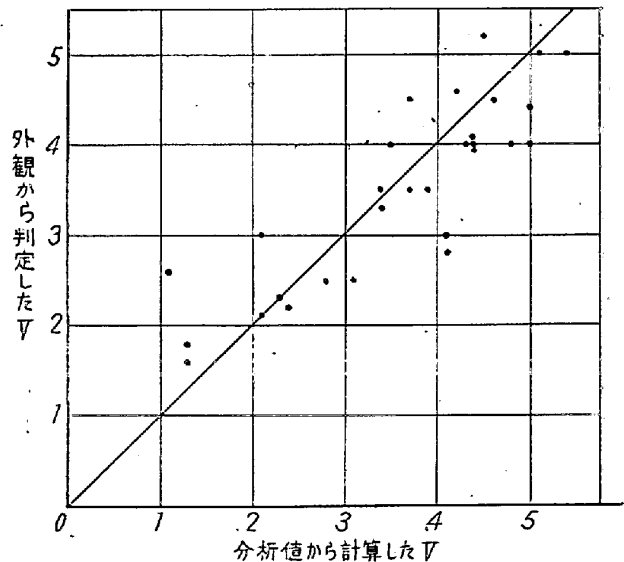


第 3 圖 パンケーキテストで判定した鹽基度と化學分析値から計算した鹽基度の比較 (鹽基性平爐滓)

ら計算で求めた  $V_p$  の値を採り、縦軸にパンケーキテストによつて推定した  $V_p$  を採つてプロットした結果<sup>14)</sup>である。 $V_p$  が 2.5 ( $V=3.0$ ) 以下に於ては 0.1 位、これより高鹽基性側では 0.2~0.3 の誤差である。この程度の精度が得られれば實用上充分と思われる。

第 4 圖は鹽基性電氣爐滓について、徑 7cm 深さ 2cm の鑄型を用いて判定した鹽基度  $V$  の精度を<sup>15)</sup>前と同様の方法で圖示したものである。この場合は 0.5 位の誤差で稍精度は劣つている。然し鹽基度の判定精度は標準試料の數にもよるが、特に含有されている他の成分の影響を考慮して、工場毎に或は條件を異にする鋼種毎に標準試料を準備すれば精度の向上を計ることが出来る。

尙、FeO, MnO 等についても或る程度の判定は可能である。



第 4 圖 パンケーキテスト及び粉末色調で判定した鹽基度と化學分析値から計算した鹽基度の比較 (鹽基性電氣爐滓)

IV. 顯微鏡組織による判定法

(1) 岩石學的方法

凝固鋼滓を鑛物顯微鏡で觀察したのは Feruguson<sup>15)</sup> の鹽基性平爐滓について行つた研究が最初である。彼は先ず mineralizer と稱する含水鋼滓粉末を核として使用し、結晶を發達させて分離することに成功した。其の結果鹽基性平爐滓中には (1) magnetic constituent, (2) dicalcic silicate, (3) tricalcic silicate 及び (4) tricalcic ferrite の 4 種類の結晶が存在すると述べ、その鑛物學的特性を調査すると共にこれらの精鍊各期に採取した鋼滓中に於ける存在状態を報告している。其後 Smith<sup>16)</sup>, Singewald<sup>17)</sup>, McCaughey<sup>18)</sup> 等は同様に鹽

基性平爐の精鍊過程中に採取した鋼滓の岩石學的検討を行い、精鍊の進行と共に組織の變化することを述べている。Bischof<sup>6)</sup>は鹽基性平爐滓中には A (更に A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>), B 及び C の 3 種類の結晶が存在し、これらが凝固鋼滓の外観と密接な関係のあることを述べ、松浦氏<sup>19)</sup>は鹽基度 V が 2 以下では CaO-MnO-SiO<sub>2</sub> 系の結晶が主體であり、2~3 では 3CaO·2SiO<sub>2</sub> と 2CaO·SiO<sub>2</sub> の混合、3 以上では 3CaO·SiO<sub>2</sub> が主體を成すと報告している。最近芥川氏<sup>20)</sup>は鹽基性平爐滓の岩石顯微鏡による組織、化學分析による化學式、發色法による組織其他に關して廣汎なる研究を行い、上述した諸報告中にみられる不明確な點や矛盾した點を解明補足した。

このように鋼滓の岩石學的研究は次第に進歩發展し、スラグを構成している鑛物が明らかになつた。最近では Fetters と Mahaney<sup>21)</sup>, Mauthe と Fetters<sup>22)</sup> 等の如く鑛物學的組織を引用する者も多くなり、又 Funk<sup>23)</sup> のように詳細な解説的記述が公にされるようになった。

鋼滓を岩石學的に判定する方法は嚴密な検討を行う場合には非常に優れた方法であるが、鑛物顯微鏡を必要とし、特に試料の薄片製作に技術と時間を要するので、ソ聯では 15 分以内に判定が可能で現場に應用しているとの報告<sup>24)</sup>もあるが、“slag control”用としては實用性がないと思われる。従つて岩石學的方法の詳細に關してはこゝでは省略することとする。

(2) 反射顯微鏡組織による方法

Tennenbaum 等<sup>25)26)</sup>は時間と技術を必要とする岩石學的方法の代りに、簡単な反射顯微鏡組織による方法を提案した。彼は鹽基性平爐滓のパンケーキの破面を普通の金屬組織検査用試料の作製方法に準じて研磨した後 0.5% HCl 水溶液で腐蝕し、反射顯微鏡によつて組織を調査し、これを薄片による鑛物顯微鏡組織と比較検討した。その結果透過組織で白色を呈する部分は反射組織では灰色であり、透過組織で暗色の部分は反射組織で白色を呈し、若し細部を問題にしなければ反射組織によつて充分に代用出來、この方法は判定所要時間が僅か 5 分間以内で済むから精鍊中の“slag control”に適用し得ると云うことを明らかにした。

Bischof<sup>6)</sup>も反射顯微鏡組織と透過組織の寫眞を比較して示しており、松浦氏<sup>19)</sup>も迅速判定用には反射顯微鏡組織の利用出來ることを指摘している。其後 Philbrook と Jolly<sup>27)</sup>, Grant と Chipman<sup>26)</sup>等の研究が發表された。

我國に於ても戦後東京大學で芥川氏の許に於て詳細な検討が加えられ<sup>20)</sup>、鹽基性電氣爐滓に對して現場的に利

用した新持氏<sup>17)28)</sup>の發表、鹽基性平爐滓に對して現場的に利用した渡邊、大江兩氏<sup>30)</sup>並に齋藤、松本兩氏<sup>31)</sup>の發表がみられるに至つた。

最近芥川氏と著者は以上の諸報告を參考とし、新に試料を採取して再検討を行い、その結果について發表した<sup>32)</sup>ので、詳細に關してはこれに譲ることとし、次に概要について述べる。

i) 試料の調製並に判定法

スラグ、パンケーキの破斷面をグラインダー、エメリー紙及びラシヤにて研磨した後第 3 表に示す腐蝕液にて 3~5 秒腐蝕して、中央部を檢鏡する。

第 3 表 鋼滓の腐蝕液

CaO/SiO <sub>2</sub> 比	腐 蝕 液	
<1.5	1% HCl	水 溶 液
1.6~2.4	1% HNO <sub>3</sub>	水 溶 液
>2.5	5% NH <sub>4</sub> Cl	水 溶 液

判定に要する時間は第 4 表の如く、熔滓試料の汲取から判定まで 10 分間以内である。

第 4 表 判定所要時間

操 作	所 要 時 間
試料採取 (パンケーキ判定)	2.0分
グラインダー研磨	1.5分
ペーパー研磨	2.5分
ラシヤ研磨	1.5分
腐蝕及び乾燥	0.5分
檢 鏡	1.0分
	約 7 分

檢鏡の結果試料に現われた組織の狀況を、豫め準備しておいた標準試料と比較して成分を推定するのである。

ii) 反射顯微鏡組織と成分の關係

a) 鹽基度  $V_p < 1.25$ ,  $V < 1.45$  の比較的鹽基度の低い精鍊初期の鋼滓は、幅が廣く相平行した紡錘狀の地を示す。鹽基度が高くなると次第に細くなり方向性を失う。これは CaO·RO·SiO<sub>2</sub> (R=Fe, Mn 又は Mg) の組成を有するオリビン系の結晶である、オリビンの地に散在する樹枝狀乃至金米糖狀を呈する白色の組織はマグネタイト (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を主成分とする磁性酸化物) である。このマグネタイトは MnO の高い時は丸味を帯び、FeO の高い時にはその量が増加する。

b) 鹽基度  $V_p = 1.30 \sim 1.85$ ,  $V = 1.50 \sim 2.20$  の範圍では灰色針狀のメルビナイト (3CaO·RO·2SiO<sub>2</sub>) が現われる。地は 2CaO·SiO<sub>2</sub>, 3CaO·RO·2SiO<sub>2</sub>, マグネタイト等から成るバラ花狀の共晶組織である。鹽基度が高くなる程メルビナイトは少くなり 2CaO·SiO<sub>2</sub> の粒狀晶が増加する。マグネタイトは低鹽基性に於けるようには大き

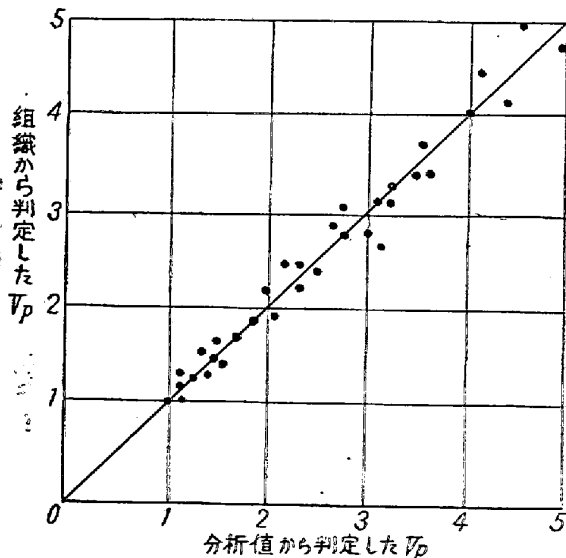
く發達しない。FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO 等, 就中 MnO が著しく高い時は全體が細長く丸味を帯びた共晶狀の組織となる。

c) 鹽基度  $V_p = 1.90 \sim 2.60$ ,  $V = 2.25 \sim 3.00$  の範圍では暗色粒狀で劈開面を有する  $2CaO \cdot SiO_2$  が主體であつて, 地は筈葉狀の共晶である。鹽基度が高くなる程,  $2CaO \cdot SiO_2$  の粒狀晶は少くなり, 地に溶込んで共晶狀となる。鹽基度がこの範圍のように高くなると, スラグ中には灰色で細かいフェライト( $2CaO \cdot Fe_2O_3$ )が現われ, 鹽基度並に酸化鐵の含有量が多くなる程その量を増す。メルピナイトは全然現れない。FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO 等, 就中 MnO が著しく高い時は全體が共晶狀となつて粒狀晶は現われない。MgO の著しく高い時には多角形のペリクレーズを認める。

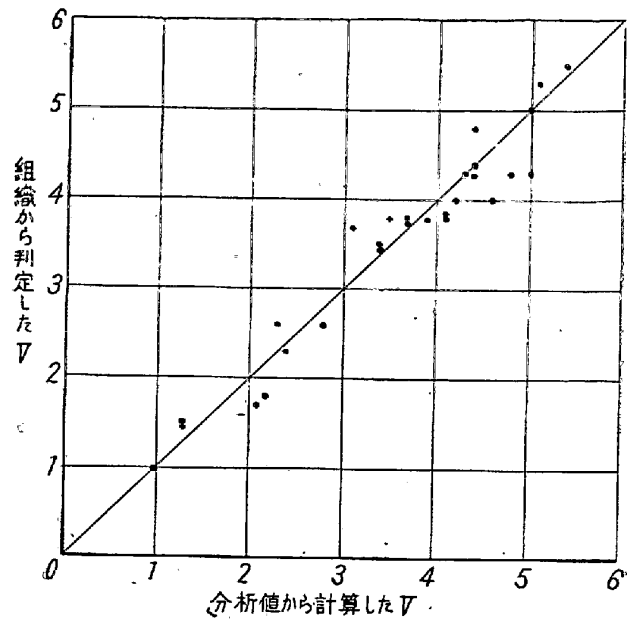
d) 鹽基度  $V_p > 2.65$ ,  $V > 3.10$  のように鹽基度が著しく高くなると, 黒色の針狀乃至短冊狀の  $3CaO \cdot SiO_2$  が現われ, 鹽基度が高くなる程その量が増加する。然し FeO, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等が高いと短冊晶は出現し難くなり, 鹽基度及び MgO が高いと出易くなる<sup>22)</sup>。CaO が著しく高い場合には塊狀の石灰を認めることがある。尙フェライトの量は FeO と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の和に比例して増加する。

iii) 判定精度

反射顯微鏡組織による鹽基度の判定精度は, パンケーキテストに比較して稍良好である。第5圖は鹽基性平爐滓についての一例で, 横軸に化學分析値から算出した  $V_p$  を探り, 縦軸に組織から推定した  $V_p$  を探つてプロットした圖である。この圖から判るように  $V_p$  が 2.5 ( $V$  約 3.0) 以下では約 0.1 の誤差であり, 鹽基度がこれ以



第5圖 反射顯微鏡組織で測定した鹽基度と, 化學分析値から計算した鹽基度の比較 (鹽基性平爐滓)



第6圖 反射顯微鏡組織で判定した鹽基度と 化學分析値から計算した鹽基度の比較 (鹽基性電氣爐滓)

上の範圍では約 0.2 である。實際現場に於ても 0.2 の誤差で判定可能であつた<sup>21)</sup>。又第6圖は鹽基性電氣爐滓について行つた例<sup>23)</sup>であるが, 同様に誤差は 0.2 程度になつてゐる。この程度の精度が得られれば實用上充分である。パンケーキテストの場合と同様に, 含有成分の影響を考慮して各工場毎に製鋼條件を異にする鋼種別に標準試料を準備しておけば精度の向上を計ることが出来る。

以上に述べた如く, この判定方法は判定所要時間が比較的短く, 普通の金屬顯微鏡さへあれば, 技術的にも別に難しい方法ではないから現場作業用に適當しており, パンケーキテストに併用して精度の向上を計ることが望ましい。但し高爐滓, キュボラ滓, 或は酸性製鋼滓の如く酸性の鋼滓では, 通常ガラス狀を呈して特徴のある組織が認められないので本法の適用は困難である。

V. 色調による判定法

(1) 破面の色調による方法

熔滓をスプーンで汲取り, 適當な鑄型に鑄込んで凝固させ, 破碎してその破面の色を観察して成分を推定する方法である。高爐, 酸性製鋼爐, 或はキュボラのスラグには前述したパンケーキテストや顯微鏡組織による方法が満足に適用出来ないのこの方法が利用されている。

酸性平爐滓の破面の色調は, 第5表<sup>23)</sup>に示す如く, 炭素鋼の精鍊の場合と合金鋼の精鍊の場合では多少のずれはあるが, FeO 含有量の變化に伴つて色調が變化するの

で FeO の判定が出来る。

第5表 酸性平爐滓の破面の色調

炭素鋼	色調	合金鋼
FeO <15%	チョコレート	FeO 11~13%
FeO 15~18%	黒	FeO 13~15%
FeO 18~22%	鳶	FeO 15~18%
FeO 22~30%	灰	FeO 18~30%

キュボラ滓については Aleph<sup>34)</sup>が黒又は鳶色は酸化鐵の存在を示すものであり、鈍色で石のように堅いものは石灰の過剰な場合であり、又黄色は MnO の多いことを示すものであると述べている。Practicien<sup>35)</sup>も Mn の多いものは帯黄色、石灰の過剰なものは白色味を帯び、黒色及び黒青色のものは酸化鐵の存在を示すものであると記している。第6表は谷山氏<sup>36)</sup>の試験した結果であるが、大體以上の報告と一致している。

第6表 キュボラ滓の色調と成分 (%)

色調	SiO <sub>2</sub>	FeO	MnO	CaO
綠	50.20	7.49	1.24	22.15
褐	51.18	2.79	12.30	18.90
青	51.20	5.47	1.87	26.97
白	50.20	3.47	1.79	30.55
黒茶	48.96	19.02	3.82	15.58
黒	48.06	15.26	3.85	20.16

鹽基性平爐滓については Herty<sup>37)</sup>が、水冷したスラグの色は第7表の如くであると述べている。鹽基性電氣爐に於ても爐内に鐵棒を挿入し、熔滓を附着させて引出し、表面或は破面の色調を観察したり、水に漬けて發生するアセチレン臭等から成分を判定する方法が昔から行われている。

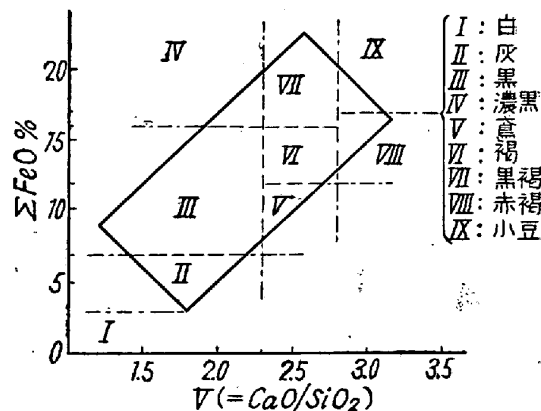
第7表 鹽基性平爐滓の色調と成分 (%)

色調	FeO	CaO/SiO <sub>2</sub> 比
黒 (black)	中	低
灰 (gray)	低	低
淡褐 (light brown)	中	中
暗褐 (dark brown)	中	高
黒褐 (chocolate brown)	高	高

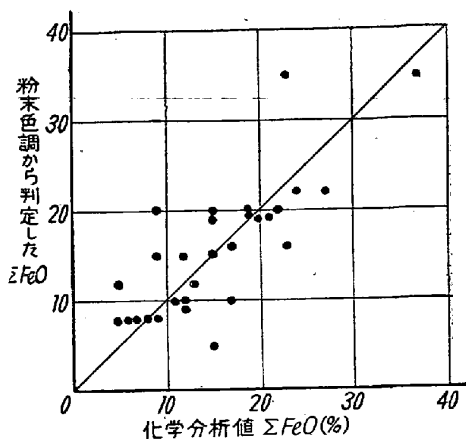
(2) 粉末の色調による方法

鹽基性平爐滓の破面の色調は第7表からも判るように概ね黒褐色を呈して判別し難いので Bischof<sup>6)</sup>は白色磁製の條痕板に現われる條痕色を観察した。その結果、條痕色は鮮明であつて、CaO 含有量が少く SiO<sub>2</sub> の多いスラグは濃黒色であるが、CaO が増加して SiO<sub>2</sub> の減少するにつれて順次褐色、帯赤黄色、帯黄色と移行することを明かにした。又、酸化鐵による影響よりも MnO の變動による影響の方が大きいと指摘している。

我國に於ては日本製鋼室蘭製作所に於て、スラグを粉碎してその粉末の色調から鹽基性平爐滓の鹽基度 V と  $\Sigma$ FeO を判定する方法を検討した<sup>12)36)</sup>。この方法はスラグを粉碎して 100 メツシ篩を通過させ、その粉末の色調を標準試料と比較するのであるが、所要時間は約 3 分間である。第7圖は粉末の色調と成分の關係を示したものである<sup>12)</sup>。日本鋼管川鐵に於てもこの提案を参考として検討を加え、特に粒度による影響についてプルフリッヒの光度計を使用して調査を行つたが<sup>38)</sup>、FeO の判定精度が 5% 位の誤差である、鹽基度の判定精度もパンケーキテストや反射顯微鏡組織による方法に比較して劣るので現場で實施されるに至らなかつた。新持氏<sup>15)</sup>も肉眼による觀察は天候、照明、生理的條件等に左右され且つ微妙な差異が判別出来ないことを理由として、プルフリッヒ光度計を使用して鹽基性電氣爐滓について本法を試みたが、鹽基度の判定精度は反射顯微鏡組織による方法に比較して劣ることを認めている。然し  $\Sigma$ FeO については第8圖に示す如く判定誤差は約 3.5% で、比較的良好な成績が得られた。尙新持氏は滓中に 1~15% 含有させた



第7圖 鹽基性平爐滓の粉末色調と組成の關係



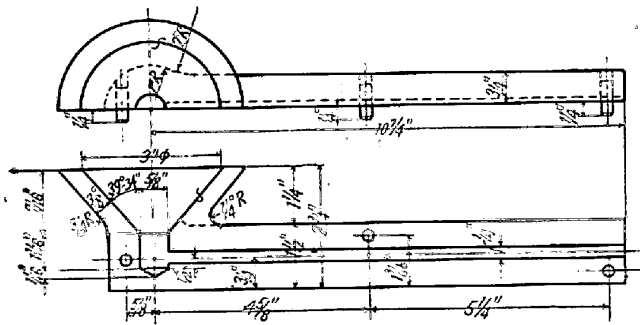
第8圖 粉末色調で判定した  $\Sigma$ FeO と化學分析値  $\Sigma$ FeO の比較 (鹽基性電氣爐滓)

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 及び MnO 就中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は色調を黒化させるが, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaF<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, 硼砂等は殆んど影響を及ぼさないと報告している。

VI. 粘性による判定法

粘性と云つても物理学上の粘性を測定する方法は装置が複雑で技術を要するので現場的には未だ應用されてないが, 流動性を測定して “slag control” に役立てようとするのがこゝで述べる方法である。

Herty<sup>40)</sup> は水平又は傾斜した鐵板上に熔滓を流して, その厚みで流動性を現わす方法について報告している。然しこの方法は鋼滓の流れる面積が一定でなく, 正確な値の得られない缺點があるので第 9 圖に示す如き, 断面が圓形で水平な流動溝を有する金型製の粘度計 (Viscosimeter) を提案した<sup>41)</sup>。彼はこの粘度計による測定條件に検討を加え, 手袋を着用した手で持てる程度の金型の温度であれば測定長に影響がないと述べている。又第 8 表の如き各種の成分を有するスラグについて熔滓を爐



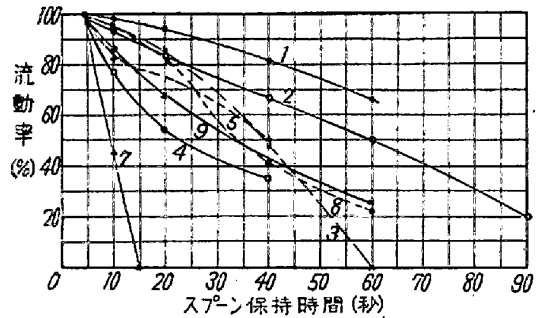
第 9 圖 Herty 式鋼滓粘度計

内から汲取つた後, 粘度計に注入する迄の保持時間による影響について記している。試験成績は第 10 圖の通りであつて, 一般に保持時間の長い程冷却により流動長は短くなるが, その程度は No. 1, No. 2 の如く弱鹽基性のもは比較的影響を受けないが, 鹽基度の高いもの程強く影響され, 例えば No. 7 の如きは 15 秒で注入不能となつている。No. 8, No. 9 は高鹽基性滓ではあるが螢石を使用したために良く流れたものである。尙 Herty は

第 8 表 試験鋼滓の成分 (%)

試験 No.	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	4.85	1.17	20.47	28.80	1.94	33.44	7.01	1.72
2	4.88	1.04	19.55	28.08	2.19	34.67	6.77	1.76
3	5.68	1.48	17.66	26.72	2.29	36.43	6.52	1.76
4	6.45	2.17	16.42	25.24	2.58	38.19	6.24	1.67
5	7.18	3.12	15.29	23.20	2.25	40.22	6.13	1.72
7	9.25	2.90	11.95	19.00	2.88	45.94	5.23	1.89
8	9.42	3.28	11.22	17.24	2.68	47.87	5.23	2.21
9	9.13	3.78	10.62	16.34	2.30	49.23	5.09	1.88

FeO と粘性の間にも密接な關係があると述べている。

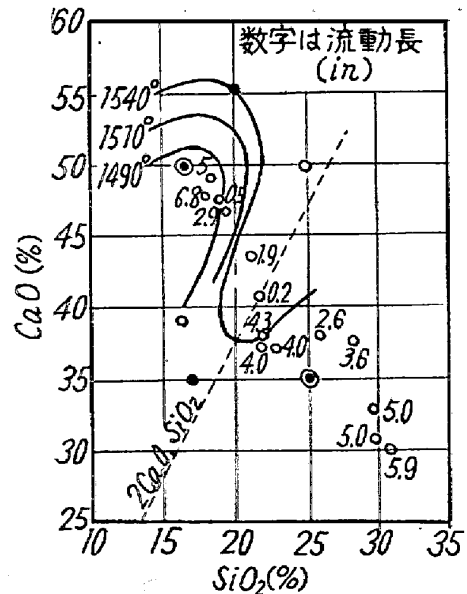


第 10 圖 温度降下による鹽基性平爐滓の流動率の變化

この Herty 式の粘性測定法に對して Hartmann<sup>42)43)</sup> は圓筒回轉法による高爐滓の粘性測定を行つた研究で, 鹽基性平爐滓の測定をも行い, Herty 法は鑄込温度と凝固温度の間隔に對する一つの指示を興えるに過ぎず, 正確なものではないと指摘している。

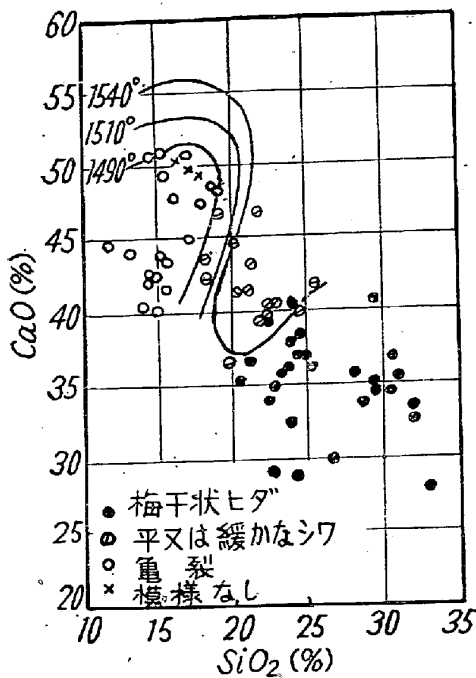
然し米國では次第に普及して Bethlehem Steel Co. の一工場<sup>44)</sup>では Herty 式粘度計を用いて “slag control” を行つた結果, スラグ中の FeO の變動が減少し品質歩留の向上に貢献したと報告している。

其後 Reagan<sup>6)</sup> も Herty 式粘度計を用いて實驗し, Bischof<sup>6)</sup> は Reagan の測定値と熔融性の關係を第 11 圖の如く示し, これを Back, Janitzky, Reagan 及び Bischof の試験したパンケーキテストの分類結果である第 12 圖と比較して, パンケーキの外観と流動性の間には密接な關係が存在しており, 2CaO·SiO<sub>2</sub> の出現が流動性を害すると述べている。



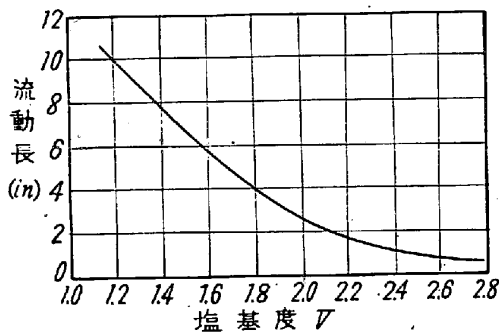
第 11 圖 流動度と熔融性の關係





第12圖 パンケーキの外観と熔融性の関係

Herty<sup>37)</sup>も鹽基度と流動長の間には第13圖の如き関係が存在していて、粘性を測定すれば鹽基度が推定出来ると報告している。



第13圖 鹽基度と流動度の関係

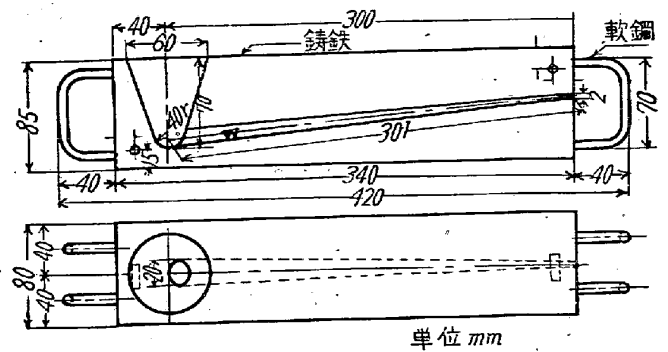
Fetters と Mahaney<sup>20)</sup>も粘性と鑛物學的組成の關係を述べ、平爐作業への應用について解説を行つた。

Herty法の酸性平爐滓に對する應用は、吳海軍工廠製鋼部に於て行われ、酸性平爐滓の流動長と溫度並に成分の關係について詳細に調査し<sup>45)</sup>作業の指導としていた。

以上に述べた如く、本法は精鍊作業の參考として非常に有効なる方法であるから、我國に於ても日本學術振興會の第19委員會が中心となつて、各製鋼工場の委員が検討を加えた結果測定方法の標準が制定せられるに至つた註り。次にその概要について述べる。

i) 粘 度 計

第14圖に示すような寸法を有し、入念に仕上げた鑄鐵製金型を用いる。



第14圖 熔滓粘度計 (學振)

ii) 熔滓注入方法

豫め粘度計の左右兩型をよく密着させて水平に安置しておく。容量約900ccの清潔なスプーンにて爐の中央部から熔滓を汲取り、約20mmの太さで漏斗を満すまで漏斗の中心部に靜かに注入する。スプーンを爐から取出して注入を開始するまでの時間は7秒間を標準として行う。

iii) 流動長の測定方法

凝固後型を横倒しとして上型を取離し、飛散したスラグがあれば拾つて溝に入れ、漏斗と溝の中心線の交點から鋼滓の先端までの長さを測定し、全溝長の301mmからこの値を差引いた數字を以て示す。

iv) 記録方法其他

測定は2回繰返してその平均をとるが、測定値間に15mm以上の差がある場合は再試験を行う。スプーンを爐から引出した後注入開始までの時間を次のように併記しておく。200mm (7秒) 30mm (8秒)

VII. 滲出液の pH 或は電氣傳導度の測定による方法

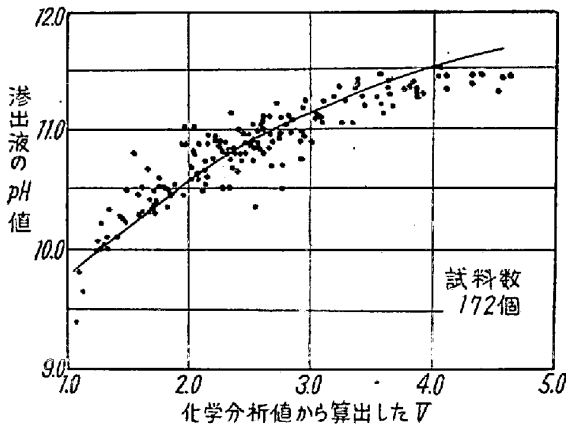
(1) 滲出液の pH 測定による方法

粉末スラグを水中で振盪して得た滲出液の pH を測定することによつて鹽基度等を推定する方法は Philbrook と Jolly<sup>27)46)</sup>が最初に提案した。彼等はこの方法は鹽基性平爐に於ける“slag control”用として有効であると述べている。

次いで Tennenbaum と Brown<sup>47)</sup>は Philbrook 等の方法について判定精度に影響する要因の検討を行つた。熔滓の冷却速度や2週間以内の放置によつては何等の影響は受けなかつたが、粉碎スラグの粒度や、水とスラグの接觸時間が影響を及ぼすから、標準としては80メツシ以下にすること及び接觸時間を10分間に一定とすることが必要であると主張している。この方法を0%と脱酸方法を異にする二、三の鋼種について應用し、仕上

鋼滓の pH から推定した鹽基度と最終取鋼分析の P の間には密接な關係があつたと述べ、この方法は P の調節に便利であると結んでいる。

Philbrook 等<sup>45)</sup>は前に發表した方法<sup>27)46)</sup>には結果に可成りのバラツキがあつたことから、變動の原因を追究して、空中からの CO<sub>2</sub> の吸収、pH 測定時に於ける液温、試料採取量、pH 測定までの時間等が影響することを認め、標準作業法として次の如く提案した。40 メツシ以下に粉碎して金屬鐵分を除去したスラグの粉末を大匙にて約 0.2g 採取し、100cc の水と混じて 10 分間振盪し、75~85°F で pH を測定する。判定所要時間は約 15 分間、精度は第 15 圖から判るよう到大體 ±0.3 の誤差であつて、鹽基度 V が 2.5 以下ではパンケーキテストと同程度であるが V が 2.5 以上ではこの方法の方が優れていると述べている。特に技術的訓練を経た者を必要



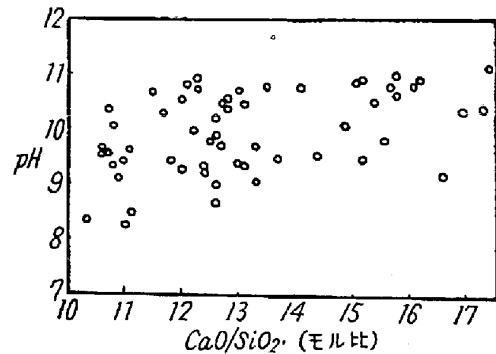
第 15 圖 鹽基度と滲出液の pH の關係

としないから現場に於てスラグの判定或はパンケーキテストのチェックに利用出来るが、CaO, SiO<sub>2</sub> 以外の成分によつても pH の値は當然變化する筈であるから、各工場毎に標準曲線を作製する必要があるとしている。

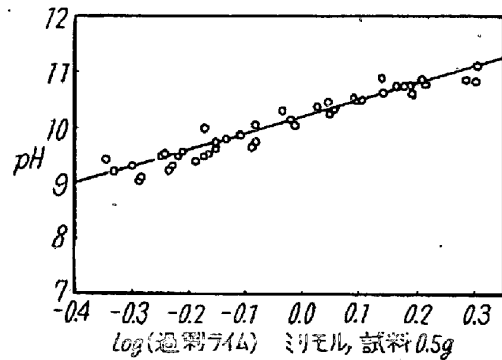
Kopecki<sup>46)</sup>はこの方法が電氣爐滓の鹽基度を判定するのにも利用し得ると報告している、

一方 Sherman と Grant<sup>46)</sup>は Philbrook の方法を V 1.15 の高爐滓について再検討し、20~200 メツシの範圍に亘つて粒度の影響、50~500mg の範圍に亘つて試料採取量の影響其他につき試験した結果、pH の測定を ±0.03 の誤差内に抑えるためには 100 メツシ以下に粉碎し、100cc の水に對して 0.5g の試料を天秤で正確に秤量し、振盪時間を 10 分間に一定することが必要であると結論した。彼等はこの方法によつて CaO 16~52%, MgO 0~38%, SiO<sub>2</sub> 14~53%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~39%, S 0~4.5% の各種高爐滓について研究した結果、鹽基度との間には第 16 圖の如く餘り明瞭な關係は認められない

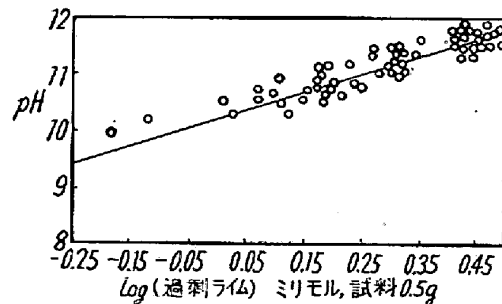
が、過剰ライム<sup>註)</sup>との間には第 17 圖の如く密接な關係の存在することを明らかにした。鹽基性平爐滓についても同様に pH と鹽基度の間には餘り明瞭な關係は認められないが過剰ライムとの間には第 18 圖の如く明瞭な關係があると述べている。



第 16 圖 高爐滓の鹽基度と滲出液 pH の關係



第 17 圖 高爐滓の過剰ライムと滲出液 pH の關係



第 18 圖 鹽基性平爐滓の過剰ライムと滲出液 pH の關係

我國に於いてもこの方法については日本學術振興會の第 19 委員會で論議され、最近中川氏<sup>47)</sup>は 200 メツシ、0.1g、50cc 3 分間振盪、5 分間放置、ガラス電極使用と云う操作條件で測定した鹽基性平爐滓の pH の値と脱硫能の間には關係が認められたと發表した。又齋藤、松本兩氏<sup>48)</sup>は 100 メツシ、0.5g、100cc、10 分間振盪、20°C ガラス電極使用の操作條件で測定したところ、鹽基度 V が 2 以上ではガラス電極が侵されて誤差が大きくなることを知り、對策として試料を 0.2g に減じてみたが再現

性に乏しかつたので結局燐酸を  $P_2O_5$  に換算してスラグ中に 1~10% の範囲に亘つて添加した実験を行い次の如き操作条件を適當と認めた。試料の 70% が 80 メツシ以下になるまで粉碎し、0.5g を三角フラスコに採り、これに燐酸標準液 100cc を加えて加熱し、1 分間煮沸後冷水で冷却して pH を測定する。判定所要時間は試料の調製を含めて 5 分以内であり、このようにして測定した pH 値は遊離ライム<sup>註6)</sup> と相關々係があつた。尙遊離ライムの判定誤差は 0.01~0.02 であつたと述べている。

(2) 滲出液の電気傳導度の測定による方法

Smith, Monaghan 及び Hay<sup>52)</sup> は、Philbrook 等<sup>46)</sup> の pH を測定する方法では  $V_p$  の判定誤差が 0.3 以下にならない理由について検討を行つた。先ず操作条件を逐一検討してバラツキを減少させるためには 120 メツシ以下に粉碎する必要がある、振盪時間を 10 分間とした場合には水 100cc に對して 0.5g の試料を採取する必要のあること、ガラスの電極は侵されるから耐アルカリ性の“Alki”を用いる必要のあること等を明らかにした。然し彼等の意見としては結局 pH の測定による方法は精度の點で面白くないとして、滲出液の比電気傳導度を測

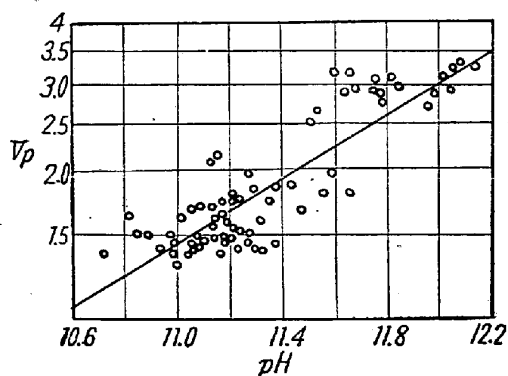
定することを提案した。この方法は 120 メツシを通過した粉末試料を 100cc の水に對して 0.2g 添加して 15 分間振盪し、濾過には  $CO_2$  を除去した水を用い 18°C で比電気傳導度を測定するのである。本法の精度は第 19 圖及び第 20 圖に示す如く、pH 法と比較すると遙に精度が良好で、殆んど化學分析法に近く、若し均質なスラグ試料であれば鹽基度を  $\pm 0.15$  位の誤差で判定し得る。但し判定所要時間は試料を受取つてから 20~23 分間を必要とする。

この Smith, Monaghan 及び Hay<sup>52)</sup> の提案した滲出液の比電気傳導度を測定する方法に關して最近 Fischer と Ende<sup>53)</sup> が鹽基性平爐滓 90 個を試料として再検討している。彼等によれば、比電気傳導度の對數と鹽基度  $V_p$  の對數の間には Smith 達の報告しているように密接な相關々係の存在していることは確認されたが、然し操作に細心の注意を拂つても  $V_p$  の判定誤差は  $\pm 0.3$  位になつて“slag control”用としては精度が不充分だと結論している。

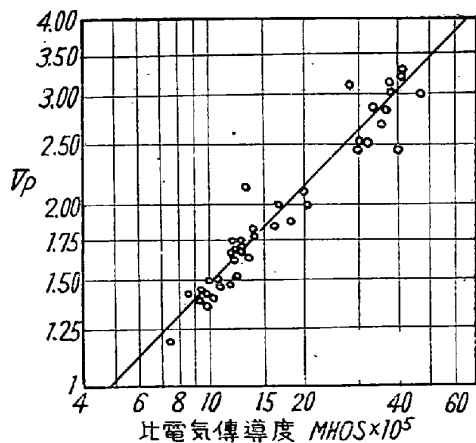
VIII. 分光分析

(1) 分光分析による方法

スラグの成分判定に分光分析を應用する研究は 20 世紀の中葉近くになつて始められた。Veslovskaya<sup>54)</sup> と Rozsa<sup>55)</sup> はアーク法で試みた報告を行つている。Veslovskaya は  $SiO_2$  15~30%,  $CaO$  25~55%,  $FeO$  6~20%,  $MgO$  5~20%,  $MnO$  2~20% の範囲に亘る鹽基性平爐滓粉末に Cu 粉 60% を添加して手プレスで 1000  $kg/cm^2$  の壓力を加えて徑 6mm 高さ 6.5mm のブリケットとなし、3mm の gap でアークを飛ばせて試験した。次いで Buyanov<sup>56)</sup> も粉末試料によるスラグの分光分析法について説明し、Steinberg<sup>57)</sup> は粉末を接着剤で固め回路のインダクタンスを極度に小さくして強いエネルギーを發光させて満足すべき成績が得られたと述べている。我國では大中、寺内兩氏<sup>58)</sup> がスパーク法を用いて鹽基度を分光分析的に判定する研究を行い、Ca と Si の帶スペクトルの妨害を避けるために分析線對の選定と試料の消耗に對する工夫をしている。Eeckhout<sup>59)</sup> は粉末試料を平たい純黒鉛の電極上に置いて CuO を内部標準として高壓濃縮火花法で分析を行つた結果日常作業用化學分析以上の信頼度が得られたと云つている。又 Nikitina<sup>60)</sup> は、鹽基性平爐滓の分光分析には Ca に對しては Ni 3145.72Å を標準として、Ca 3179Å 又は Ca 3158.87Å を、Si と Mn に對しては Ni 2821.29Å を標準として Si 2881.58Å と Mn 2933.06Å を、Fe に對しては



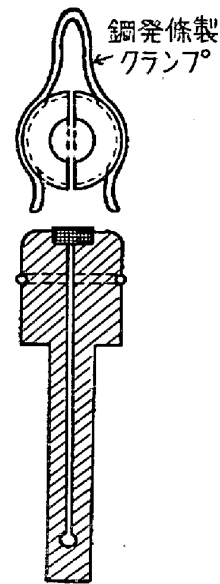
第 19 圖 滲出液の pH と  $V_p$  の對數の關係



第 20 圖 滲出液の比電気傳導度の對數と  $V_p$  の對數の關係

Ni 3045.72Å を標準として Fe 3047.6Å を、又鹽基度 V の判定には Ca 3158.87Å と Si 2881.58Å の線對を選ぶのが最も良好な結果を與えると報告している。

Carlsson と Yü<sup>(6)</sup> は鹽基性平爐と鹽基性電氣爐のスラグについてブリケット法により低壓アーク狀スパークを使用して 30 分間以内に全分析を行う方法について詳細に述べている。彼等は始めアミルアセテートを粘着劑として 100 メツシ以下に粉碎したスラグを黒鉛電極の穴に詰め、直流アーク法で分析を試みたが、スタート時のアークによる試料の損失、アーク中の蒸發の不均一、試料採取量による變動、アークの動搖、自己吸收等のために再現性に乏しかつたので、次に述べるようなブリケットを用いた低壓アーク狀スパークによる方法を提案した。試料としては 99% が 100 メツシ篩を通るまで粉碎し磁石で金屬鐵分を除去した後同量のグラフアイト粉<sup>(7)</sup>とよく混和し、徑 7mm の鑄型に入れて 3800kg の壓力で厚さ 2.8mm のブリケットを作る。この場合 1 個のブリケットには 300mg のスラグ粉末があれば足りる。ブリケットを第 21 圖に示すようなホルダーに挟んで上側に當る陰極とし、下側に當る陽極には高純の先端を 120° に尖らせたグラフアイト棒を用いる。gap を 3mm とし、60 秒の露出で、内部標準を用いないで Churchill と



第 21 圖 ブリケットホルダー

Russell による "mutual standard method" によつて分析した。此の方法で行つた鹽基性平爐滓と鹽基性電氣爐滓の判定値を化學分析値と比較したのが第 9 表及び第 10 表であるが、表から判るように分光分析の方が日常作業化學分析より寧ろ正確であることが判る。

又鹽基度判定に於けるバラツキ (再現性) は第 11 表

第 9 表 鹽基性平爐滓の分光分析値と化學分析値の比較

試料 No.	CaO/SiO <sub>2</sub>			SiO <sub>2</sub>			CaO			FeO			MnO			MgO		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	化學		分	化學		分	化學		分	化學		分	化學		分	化學	分	化學		分
	A	B	光	A	B	光	A	B	光	A	B	光	A	B	光	A	光	A	B	光
1	1.3	1.5	1.4	23.5	24.1	24.5	30.4	36.1	34.2	15.9	16.1	17.0	10.3	10.5	8.6	8.8	10.3	3.1	3.1	3.1
2	2.4		2.5	18.3		18.3	42.5	44.0	46.3	19.1		18.3	6.6	5.9	8.4	7.7	3.8			2.0
3	1.4		1.5	26.9		26.0	37.8		39.0	13.9		13.5	10.0	9.3	9.1	8.4	8.6	3.9	2.0	1.8
4	1.9		1.9	23.2		24.2	44.1		44.8	9.8		9.9	6.7	6.1	5.8	11.8	11.1	4.5		2.1
5	2.4		2.4	19.5		19.5	46.3		46.9	13.4		13.2	7.4	6.5	9.7	9.4	3.8			2.4

A: 現場の日常作業分析 B: 研究所のチェック分析

第 10 表 鹽基性電氣爐滓の分光分析値と化學分析値の比較

試料 No.	CaO/SiO <sub>2</sub>			SiO <sub>2</sub>			CaO			FeO			MnO			MgO			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	化學		分	化學		分	化學		分	化學		分	化學		分	化學	分	化學	分	
	A	B	光	A	B	光	A	B	光	A	B	光	A	B	光	A	B	光	B	光
1	1.4		1.3	33.8		35.0	48.0		43.7	3.6		3.7	3.5		3.6	9.1		10.0		2.5
2	3.2		3.2	14.4		14.6	45.5		46.6	24.0		24.2	4.4		4.6	6.3	7.8	7.1	1.5	1.6
3	2.6		2.8	16.6		15.8	42.4		44.6	25.7		24.2	4.2		4.6	5.1	7.6	7.3	1.8	1.7
4	4.7		4.7	14.9		15.1	70.0		71.0	4.4	4.1	4.8	0.9		1.0	2.5	3.1	2.7	3.1	3.2
5	5.0		5.1	14.8		14.5	74.1		74.2	3.5	3.2	3.2	0.9		0.7	1.1		2.2		1.9
6	3.6		3.5	18.7		18.0	68.1		63.0	1.5		1.4	0.8		0.7	3.2		4.2		2.3
7	3.2	2.9	2.9	20.7	21.6	22.0	65.2	61.8	64.0	0.8	0.5	0.4	0.1	0.2	0.3	4.2	5.7	6.2	2.9	2.2

A: 現場の日常作業分析 B: 研究所のチェック分析

の如くであつて、偏差率は1~4%であつた。

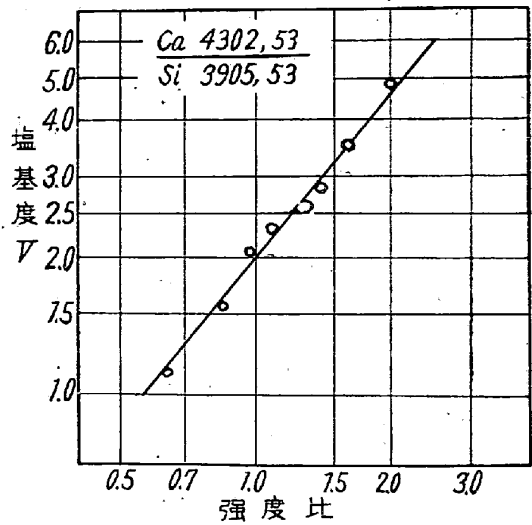
第11表 分光分析による鹽基度判定のバラツキ (再現性)

試料	I	II	III	IV	V	VI
線返し						
1	0.94	1.67	2.19	3.09	3.39	3.83
2	0.96	1.67	2.15	3.10	3.48	3.91
3	0.93	1.70	2.38	3.03	3.49	3.97
4	0.98	1.72	2.29	3.00	3.49	3.95
5	1.02	1.57	2.29	3.11	3.49	3.90
6	.....	1.62	2.30	3.03	3.49	3.77
平均	0.966	1.66	2.27	3.06	3.47	3.89
max	1.02	1.72	2.38	3.11	3.49	3.97
min	0.93	1.57	2.15	3.00	3.39	3.83
標準偏差σ	0.036	0.055	0.083	0.045	0.040	0.067
偏差率(%)	3.7	3.3	3.7	1.5	1.2	1.7

一方佐藤、錦木兩氏<sup>62)</sup>はアーク法の特徴を生かすため交流断続アーク法を採用して良好な成績を収めている。この方法は電極を冷却した状態に置き試料だけを高温にすることが出来て安定な放電が得られ、帯スペクトルの妨害を防ぐことが出来、且つ試料の消耗防止に対する特別な工夫を必要とせず、試料が粉末の儘で使用し得る等の利点がある。露出を15秒間とし、線対としては、Ca 3159Å, Si 2881Å を選んでいる。所要時間は約13分間で、鹽基度判定に於ける偏差率が約10%であるから、“slag control”用に適していると述べている。

“slag control”を目的として実施中であると稱する最近 Bridgewood と Kelly<sup>63)</sup>の報告している方法は次の如くである。

爐内から採取したスラグのパンケーキの一部を、その約2/3が80メッシュを通過するまで乳鉢で粉碎し、よく混和する。径3/32in. 深さ5/32in. の穴を有する径1/4in. の黒鉛電極を逆にして粉末中に押しつけて穴の中に詰め<sup>64)</sup>、これを下側の電極とする。上側には先端を120°に尖らせた黒鉛電極を用い gap を3mmとして、豫備放電なしに10秒間露出する。線対としてはCa 4302.53Å と Si 3905.53Å を選び、その強度比から豫め作製しておいた検量曲線によつてVを決定する。第22圖の直線はV=1~6の範囲に亘る検量線であつて、各試料につき9回測定した平均値を基にして作製したものである。又圖中にプロットされている點は、各試料について3回宛の測定を行いその平均値をプロットした例であつて、日常作業に於ける判定値の精度を現わすものと考えてよい。第12表は、この方法の精度と再現性を示したものであり、第13表は所要時間を示したものである。



第22圖 分光分析による鹽基度判定の検量線

第12表 分光分析による鹽基度判定の精度及び再現性

試料 No.	重量化学分析による V	分光分析による V					化学分析と分光分析のVの差
		1	2	3	平均	max. min. の差	
1	1.25	1.20	1.20	1.22	1.21	0.02	+0.04
2	2.05	2.15	2.16	2.15	2.15	0.01	-0.10
3	3.00	3.05	2.95	3.04	3.01	0.10	-0.01
4	4.90	4.90	5.15	5.00	5.02	0.25	-0.12
5	5.06	4.95	4.95	5.00	4.97	0.05	+0.09

第13表 分光分析による鹽基度判定の所要時間

操 作	消費時間
1. スラグの粉碎及び篩過し	3~5 分
2. 粉碎試料 4g の混和	8~10 秒
3. 3本の電極穴に詰め、3回露出	1.5 分
4. フィルムの処理	5 分
5. 強度比の測定とVの決定	2 分
合 計	11.5~13.5分

(2) カントメーターによる方法

最近米國に於て直讀式の定量分光分析器、所謂カントメーターが著しく進歩し、スラグの分析にも應用されている<sup>64)</sup>ので次にその方法について述べる。

100メッシュを通過させた粉碎スラグに、豫め等量に混和しておいた炭酸リチウムと無水硼酸の混合物を加えて電氣爐で急速に溶解する。(1000°Cで5分)、この溶解生成物を再び粉碎してその0.5gを採り、等量のブリケット用黒鉛粉末を加えて均一に混和する。次にこれに壓力を加えて径1/2in. の棒状試料に仕上げる。こゝまでの試料調製に約10分間を必要とする、このブリケットを最後にA. R. L.(Applied Research Laboratories)。

の P. C. Q. (品質管理用カントメーター) にかけて約 2 分間で全分析が完了する。分析の精度は第 14 表の如くであつて偏差率は 10% 以下である。鐵鋼分析用のカントメーターに附属品だけを設備しておけば、鐵鋼の分析とスラグの分析を變換スイッチで切換えることによつて共用することが可能だと云うことである。

第 14 表 カントメーターによるスラグの分析精度 (%)

成分或は元素	分析例	1 回の分析の標準偏差 *	同 左 偏差率	數回の分析の標準偏差 **	同 左 偏差率
SiO <sub>2</sub>	19.40	±0.55	2.9	±0.40	2.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.93	±0.13	2.9	±0.08	1.6
CaO	35.4	±0.56	1.6	±0.40	1.2
MgO	7.14	±0.15	2.1	±0.10	1.4
TiO <sub>2</sub>	0.54	±0.03	5.5	±0.02	3.6
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.64	±0.42	2.9	±0.32	2.2
Fe	21.10	±0.35	1.7	±0.25	1.2
Mn	4.20	±0.14	3.3	±0.09	2.1
P	1.74	±0.17	10.0	±0.12	7.0

\* 分析値を 1 回の測定で決定する場合

\*\* 分析値を數回の測定による平均として決定する場合

以上に述べた如く、スラグ分析に於ける分光分析の應用、就中カントメーターの進歩發達は極めて注目し、定量値が短時間に得られるので設備は高價であるが將來は相當現場的に利用されるようになると思われる。

IX. 比重による判定法

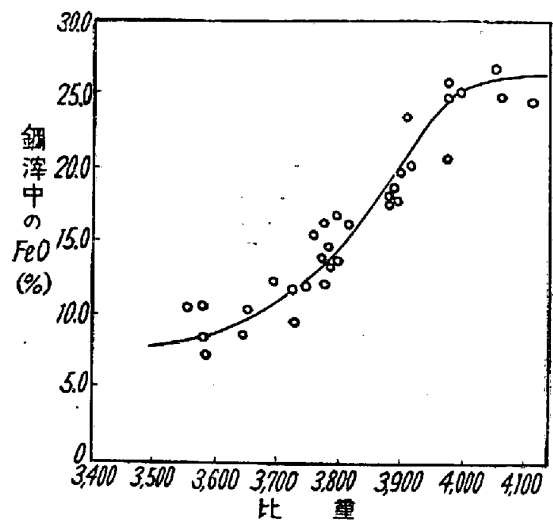
鹽基性平爐滓を粉碎してその比重を測定し、FeO, T.Fe 及び (FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MnO) を推定する方法を Goff<sup>(6)</sup> が提案した。彼は FeO を比重から判定すれば、鹽基性平爐の精鍊過程に於ては一般に FeO と SiO<sub>2</sub> の間及び FeO と鹽基度との間に相關々係が存在しているから、結局 SiO<sub>2</sub> と鹽基度も亦比重から間接的に推定し得ると述べている。次にこの方法の概要について記す。

i) 比重の測定法

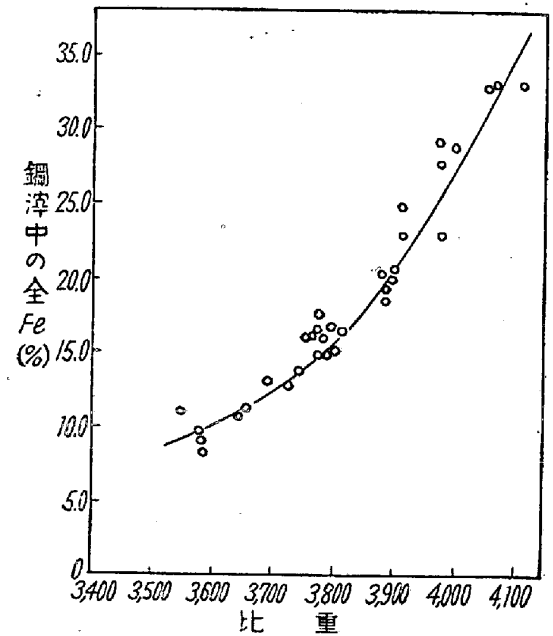
凝固鋼滓を 80 メッシュ<sup>(9)</sup> に粉碎して、磁石で金屬鐵分を除去した後その約 5g を正確に秤量し (A), 50cc 容量の比重瓶に移す。次に蒸留水を満してよく振盪した後更に水を補充し、外部に附着した水分を乾燥した布で拭去つて秤量する。(B) 最後に瓶を洗滌して水を充満して秤量し (C), 次式によつて比重を算出する。

$$\text{比重} = A / \{C - (B - A)\}$$

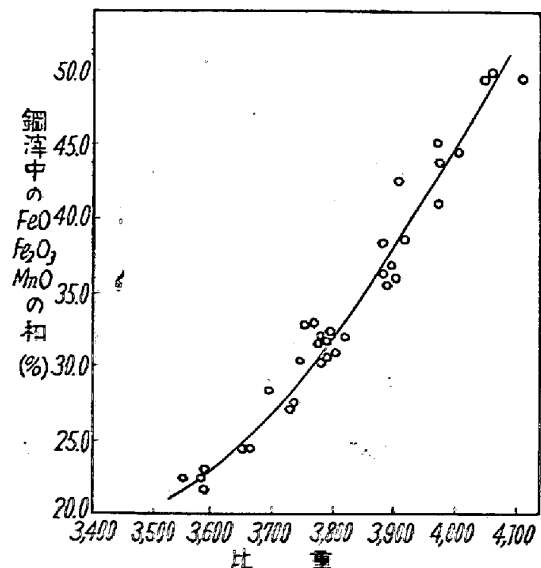
眞の比重を知るには水温を 4°C (39.2°F) に換算するのであるが、現場的にはその必要はない。C は豫め測定



第 23 圖 比重と FeO の關係



第 24 圖 比重と T.Fe の關係



第 25 圖 比重と (FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MnO) の關係

しておけば毎回行う必要がないから 10 分以内に測定を行うことが出来る。

#### ii) 比重と成分の関係

以上によつて測定したスラグの比重と FeO, T. Fe, 及び (FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MnO) の関係は第 23, 24 及び 25 圖に示す如くであるから, 圖と照し合わせるにより, 比重からこれらの成分を推定するのである。

## X. 結 言

以上に述べた如く, スラグの急速判定法としては現在までに種々の方法が提案されており, 夫々の特徴を持っている。

急速化学分析法は, 精度は良好であるが所要時間が稍長いので, 精錬中の "slag control" 用としては更に迅速化が要望される。

パンケーキテストは, 特別の装置や資材を必要とせず, 簡単で所要時間が最も短いので, 肉眼判定のために精度は稍劣るが我國の現状では最も適当な方法である。顕微鏡組織による方法で, 岩石學的な方法は試料の薄片製作に時間と技術が要るので "slag control" 用として不適当であるが, 反射顕微鏡組織による方法ならば所要時間も 10 分間以内であり, 可成りの精度が得られるからパンケーキテストに併用することが望ましい。但しパンケーキテストと顕微鏡組織による方法は, 酸性滓に対しては適用が困難である。

凝固鋼滓の破面や粉末の色調による方法は, 酸性滓にも鹽基性滓にも應用出来て簡便な方法であるが, 鹽基性滓に対しては精度は稍難點がある。

粘度測定による方法も, 酸性滓にも鹽基性滓にも適用可能で, 比較的簡単な方法であるからパンケーキテストや色調と共に現場で利用するのに適しているが, 測定條件を一定に保つことが稍困難である。

滲出液の pH 或は電氣傳導度を測定する方法は, 所要時間も比較的短く, 定量的な測定値が得られるが, これらの測定値が鹽基度を示すものか或は遊離ライム等を示すものか意見が一致しておらず, 又 FeO, MnO 其他は推定出来ない。

分光分析或は所謂カントメーターによる分析方法は, 高價で複雑な装置を必要とする缺點があつて, 現在ではまだ廣く現場に利用される段階には至っていないが, 精度が良好で短時間内に定量値の得られる長所があるので將來性がある。

比重を測定して成分を推定する方法は, 操作上特に面倒ではなく所要時間も短いが酸化鐵等が判定出来るだけ

で鹽基度は間接的にしか判らないので, 現在では殆んど用いられていない。

上述の如く, 何れの方法にも長所と共に短所があるから, 各工場に於ては, 現場の要求と使用し得る設備や人員を考慮して最も適當と思われる方法を選択する必要がある。

#### 附記:

現在まだ "slag control" 用として實用化の域に達してはいないが Rogers と Stamm<sup>66)67)</sup> の試みた磁氣測定による方法, L. C. Chang と G. Derge<sup>68)</sup> や松下氏が本誌上に數回に亘り報告しているような電氣化學的方法, 大中氏<sup>69)</sup> の行つた酸化ポテンシャル測定による方法, 或は松下氏等<sup>70)</sup> の述べている引掻硬度測定による方法等の構想が將來スラグの判定方法に新しい分野を開拓することを期待して, 本稿を終る。(昭和 28 年 1 月寄稿)

#### 文 献

- 1) 日本學術振興會編「鐵鋼迅速分析法」丸善書店。
- 2) E. J. Janitzky: Year Book Amer. Iron Steel Inst. (1929) 417; Of. Stahl u. Eisen 50 (1930) 110
- 3) R. Brck: Stahl u. Eisen 51 (1931) 335
- 4) R. Back: Stahl u. Eisen 54 (1934) 944
- 5) W. J. Reagan: Iron Age 144 (1939) 31
- 6) W. Bischof: Arch. für Eisenhütt. 13 (1940) 325
- 7) C. R. Funk: Blast F'ce Steel Plant 35 (1947) 1098
- 8) C. R. Funk: Blast F'ce Steel Plant 36 (1948) 332, 539
- 9) E. J. Teichert: "The Manufacture and Fabrication of Steel" Ferrous Metallurgy Vol. II (1944) 83 McGraw-Hill.
- 10) A. I. M. E. "Basic Open Hearth Steel Making" (1951)
- 11) 武林: 學振 19 委 (1944) No. 1506
- 12) 金森: 鐵と鋼 35 (1949) 294
- 13) 新持: 鐵と鋼 38 (1952) 146
- 14) 堀川: 鐵と鋼 38 (1952) 736, 39 (1953) 22~28
- 15) T. M. Ferguson: Iron and Coal Trade Rev. 130 (1935) 170; Of. Stahl u. Eisen 55 (1935) 933
- 16) E. C. Smith: Trans. A. I. M. E. 116 (1935) 13
- 17) J. T. Singewald: Trans. A. I. M. E. Open

- Hearth Proc. 19 (1936) 219
- 18) W. J. McCaughey: A. I. M. E. Open Hearth Proc. 21 (1938) 167
- 19) 松浦: 鐵と鋼 29 (1943) 508
- 20) 芥川: 鐵鋼協會第 35 回 (昭 23 年春) 及び第 38 回 (昭 24 年秋) 講演大會で發表, 一部は鐵と鋼 38 (1952) 904 に掲載
- 21) K. L. Fetters and E. W. Mahaney: Iron Age 159 (1947) No. 10 p. 62, No. 11, p. 64.
- 22) J. L. Mauthe and K. L. Fetters: Year Book Am. Iron and Steel Inst (1947) 264
- 23) C. R. Funk: Blast fce Steel Plant 35 (1947) 1940, 36 (1948) 539
- 24) V. D. I. (1941)
- 25) M. Tennenbaum: Blast F'ce Steel Plant 29 (1941) 403, 522, 551, 545
- 26) M. Tennenbaum and T. L. Ioseph: Iron Age 29 (1941) Feb. 27, p. 62
- 27) W. O. Philbrook and A. H. Jolly Jr.: Blast F'ce Steel Plant 32 (1944) 793, 938
- 28) N. T. Grant and J. Chipman: Year Book Am. Iron and Steel Inst (1949) 469
- 29) 新持: 鐵と鋼 37 (1951) 203
- 30) 靱邊, 大江: 學振 19 委 (1951) No. 2543
- 31) 齋藤, 松本: 學振 19 委 (1952) No. 2733
- 32) 芥川, 堀川: 鐵と鋼 38 (1952) 734, 鐵と鋼 39 (1953) No.2 89~96  
堀川: 鋼管技報, No. 15 (1953) 9
- 33) 藤原: 日本=ツケル時報 2 (1934) 135
- 34) Aleph: Metal Industry (1925)
- 35) Practicien: Foundry Trade Journal March 8. 1928
- 36) 谷山: 鐵及び鋼鑄物 (1935) 54 修教社
- 37) C. H. Herty Jr.: Metals Technology (1940) T. P. 1203
- 38) 前川: 學振 19 委 (1944) No. 1470
- 39) 根守, 遠藤: 日本鋼管技研報告 No. 410 (1945)
- 40) C. H. Herty Jr.: Trans. A. I. M. E. Iron and steel Div. (1929) 284
- 41) C. H. Herty Jr.: Physical Chemistry of Steel Making (1934) Bull. 68 p. 62
- 42) F. Hartman: Stahl u. Eisen 54 (1934) 564
- 43) F. Hartman: Arch. für Eisenhütt. 10 (1936~7) 45
- 44) C. H. Herty Jr.: Iron Age. 139 (1937) No. 24 p. 46
- 45) 長尾: 吳海軍工廠製鋼部 鋼雜報 No. 47 (1942); Cf. 鐵鋼化學分析全書 下卷 (1952) 日刊工業新聞社
- 46) W. O. Philbrook and A. H. Jolly Jr.: A. I. M. E. Open Hearth Proc. 27 (1944) 235
- 47) M. Tennenbaum and C. C. Brown: A. I. M. E. Metals Technology, 12 (1945) T. P. 1863; Trans. A. I. M. E. 162 (1945) 61
- 48) W. O. Philbrook, A. H. Jolly Jr. and T. R. Henry: A. I. M. E. Metals Technology 12 (1945) T. P. 1862; Transs. A. I. M. E. 162 (1945) 49
- 49) E. S. Kopecki: Iron Age 34 (1946) 26
- 50) C. W. Sherman and N. J. Grant: J. of Metals 1 (1949) 898
- 51) 中川: 鐵と鋼 38 (1952) 58
- 52) W. A. Smith, J. Monaghan and W. Hay: J. Iron and Steel Inst. 160 (1948) 121
- 53) W. A. Fischer and H. V. Ende: Stahl u. Eisen 72 (1952) 146
- 54) Veselovskaya: Zavodskaya Lab. 13 (1947) 219; Cf. C. A. 42 (1948) 2891
- 55) J. T. Rozsa: Metal Progress 51 (1947) 595
- 56) N. V. Buyanov: Zavodskaya Lab. 14 (1948) 565; Cf. C. A. 43 (1949) 6541
- 57) R. H. Steinberg: Anal. Chem. 20 (1948) 72
- 58) 大中, 寺内: 學振 19 委 (1948) No. 1919
- 59) J. Eeckhout: Spectrochim. Acta 3 (1949) 575; Cf. C. A. 43 (1949) 8307
- 60) O. I. Nikitina: Zavodskaya Lab. 15 (1949) 855; Cf. C. A. 44 (1950) 483
- 61) C. G. Carlsson and J. T. M. Yü: J. Iron and Steel Inst. 166 (1950) 273
- 62) 佐藤, 錦木: 學振 19 委 (1951) No. 2362
- 63) V. H. Bridgewood and J. H. Kelly: Blast fce Steel Plant 40 (1952) 903
- 64) M. F. Hasler and F. Barley Jr.: A. R. L. Spectrographer's News Letter Vol. V No. 2 May-June (1952)
- 65) I. N. Goff: Blast F'ce steel Plant 22 (1934) 693
- 66) B. A. Rogers and K. O. Stamm: Trans. A. S. A. 25 (1937) 420



- 67) B. A. Rogers and K. O. Stamm: A. I. M. E. Metals Technology 6 (1939) T. P. 1133
- 68) L. C. Chang and G. Derge: A. I. M. E. Metals Technology (1946) T. P. 2101
- 69) 大中: 鐵と鋼 30 (1944) No. 3, 34 (1948) No. 12, 36 (1950) No. 4
- 70) 松下, 森, 山本: 鐵と鋼 37 (1951) 561
- (註)
- 1)  $V_p = \text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5)$ ,  $V = \text{CaO}/\text{SiO}_2$  以下同様
- 2) 過剰鹽基の計算は次のようにして行つてゐる。  
鹽基としてはCaO, MgOをとり, これらは $2\text{RO} \cdot \text{SiO}_2$ の形で $\text{SiO}_2$ と結合するものとし, 又 $\text{P}_2\text{O}_5$ は $4\text{RO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ として鹽基と結合するものとした。
- 3)  $\text{SiO}_2$ は $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の形で結合しているものとみなして次式によつて計算した。  
過剰ライム =  $\text{CaO} - 1.85 \text{SiO}_2$
- 4) 1943年4月30日制定 文献(1)参照
- 5)  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を酸, CaO, MgO, FeO, MnO, CaS,  $\text{CaF}_2$ を鹽基とみなし, これらは $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の如き bisilicateを形成して中性滓となるものと假定した。先づ過剰鹽基の値を計算し, 次にスラグ中の全鹽基の中に於けるCaOの百分率(%)を算出して, この値を過剰鹽基に乗じて過剰ライムの値とした。尙計算はすべてモルによつてゐる。
- 6) 遊離ライムの計算は便宜上重量%を用いて次式によつてゐる。  
 $0.01 (\text{CaO}\% - 0.93 \text{SiO}_2\% - 1.18 \text{P}_2\text{O}_5\%)$
- 7) 分光分析用 Grade SP-1 National Carbon Co., Cleveland Ohio
- 8) 通常同一試料につき3本作製し, 3回露出, その平均値を採つてゐる。
- 9) 1/8in. 程度の粗粒では誤差が大きかつた。

### 抄 録 募 集

抄録原稿の手持が手薄となりましたので奮つて御寄稿下さい。(薄謝進呈)

執筆要領は毎號掲載の抄録欄を参照して頂き, 一題につき原稿用紙3枚程度に明瞭にお書き願ひます。

尙原稿用紙は400字詰のものを御使用願ひます。協會の所定の原稿用紙がありますので, 御請求次第お頒ち致します(一冊30枚綴30圓)。