

論 文

含クロム高炉スラッグの特性*

松 下 幸 雄**

CARACTÈRE DE LAITIERS FONDUS CONTENANT L'OXYDE DE CHROME À HAUT FOURNEAU

Yukio Matsushita

Synopsis:

En ayant pour but de rechercher comment l'oxyde de chrome se conduit-il dans les laitiers fondus à haut fourneau, nous avons préparé les échantillons des laitiers comme suit et nous avons mesuré le longueur d'onde λ_m dans le domaine visible correspondant au maximum de pénétrabilité par le moyen de spectrophotomètre. Alors nous avons fondu et réfrigéré en forme vitreuse sous vide en ordre de 1/1000 mm Hg le système quaternaire de CaO-SiO₂-Al₂O₃-l'oxyde de chrome préparé synthétiquement, duquel chaque feuille transparente a été découpée.

Dans ce cas les essais ont été faits par la méthode de "3×3 Latin carré" avec la composition des laitiers de 15% Al₂O₃, 3% Cr₂O₃ et 0.8~1.2 CaO/SiO₂, ainsi que la température maximume de chauffage et l'heure maintenue limitées comme 1360~1400°C, 2~6 h respectivement.

Ainsi nous pouvons conduire les conclusions suivantes.

(1) Dans ces laitiers fondus l'oxyde de chrome prend la forme prédominante de CrO stoechiométriquement, parce que les échantillons réfrigérés sont de couleurs bleues, mais en même temps un peu vertes.

(2) Ce système expérimental est arrivé à l'état stationnaire, et l'oxyde de chrome se comporte comme l'un acide ou l'autre basique en accord avec CaO/SiO₂, soi-disant la basicité des laitiers, prenant les valeurs plus d'un ou moins d'un respectivement, parce que λ_m déjà exprimé augmente avec l'accroissement de la basicité.

(3) Ensuite, au contraire, λ_m diminue avec l'augmentation de la température de chauffage. Ce fait dépendra de la décroissance de pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère.

(4) Nous pourrions avoir la connaissance intime au lien des silicates fondus, si nous examinons en moyen ici pris les manières des atomes transitoires de quelques valences, par exemple, fer, manganèse, titane, vanadium et ainsi de suite.

I. 緒 言

含クロム鉄鉱石をある割合チャーシして、高炉で製鋼用銑を吹くという orthodox な方法を取るためには、鉄石の予備処理条件にも依存するが、炉内でなにがしかの脱クロム反応がともない、溶銑へのクロム還元が抑制されねばならない。この基本的な作業原理については、金森教授および多くの共同研究者による業績りがたかく評価されねばならない。ここで含クロム高炉スラッグの作業面への寄与、クロムの回収、再生などの工業的、経済的な観点とともに、工学者としては、CaO-SiO₂-Al₂O₃系から CaO-SiO₂-Al₂O₃-酸化クロム系への拡張という

Academic な関心が併行するのも当然であろう。その際、強還元性条件の下では、酸化クロムを CrO という化学量論的な符号で表わし、溶銑中のクロム原子との分配を熱力学的に研究することができる。

著者ら^{*)}も先に、溶銑 (Fe-C_{sat}-Cr 系) — 含クロム高炉スラッグ (CaO-SiO₂-Al₂O₃-CrO 系) — CO という Academic な実験条件の下に、(CrO)/Cr 比におよぼす温度およびスラッグ塩基度 (CaO)/(SiO₂) の影響を定量的に与え、同時に CrO の活量係数 f_{CrO} のスラッ

* 昭和 31 年 4 月本会講演大会にて講演。

** 東京大学助教授、生産技術研究所第 4 部

グ塩基度による変化を考察した。これから推定されることは、スラッグの酸性ないし塩基性という特質によつて CrO の熱力学的挙動あるいはミクロ的な bonding に著しい差が現われるのではないかということである。ここで重要なことは、クロム原子のような多原子価遷移元素に関する限り、溶体の酸素分圧 p_{O_2} 、従つて酸素溶解度と珪酸塩スラッグの酸素イオン活量 $a_{O^{2-}}$ 、すなわち酸化ポテンシャルを念頭において議論をすすめるなければならない。たとえば、酸素分圧をできるだけ低くし、あるきまつたクロム濃度のスラッグについて、2, 3 の要因がどのような効果を持っているかを調べればよい。われわれが関心を持つのは、酸化クロム 3%, Al_2O_3 15% 程度のスラッグであるからこれらは変えずに、(CaO)/(SiO₂) 比を酸性側から塩基性側へと移動させ、さらにその他の因子を組合せて、溶体中のクロム原子の挙動を研究しようとした。

II. 実験の計画

まず p_{O_2} の極めて小さな雰囲気とするため、スラッグ溶解ルツボを懸垂した炉心管内を、高排気速度の油ロータリー・ポンプで減圧することにした。多数の予備実験によつて確立した標準操作によつて、計画的に実験をすすめるために、スラッグ塩基度、スラッグ加熱の最高保持温度およびその保持時間の 3 因子を、おのおの 3 水準として Tab. 1 のような計画をたてた。

Tab. 1. Le dessein expérimental du traitement des laitiers sous vide.

basicité des laitiers	température maximum de chauffage		
	1360°C	1380°C	1400°C
0.8	2 h	4	6
1	4	6	2
1.2	6	2	4

つぎに、きめられた保持時間後急冷したガラス状スラッグ塊の特性を表わすには、その緑色を帯びた青藍色を数値に変えるため、反射光を利用する代りに、薄い透明プレパラートを切り出し、ベックマン・スペクトロフォトメーターによつて可視部の各波長の単色光に対する透過率曲線の極大値に相当する波長 λ_m を測定することにした。

ここでクロム原子の原子価変化を定量的に調べるには F. Ogburn, J. Brenner³⁾による、クロム酸水溶液電

解時の析出クロム・イオンの形状をきめるために放射性同位元素 Cr⁵¹ を用いるような方法も一案であり、溶融ガラスに対しては、H. Lux, E. Rogler⁴⁾が 1100°C の $B_2O_3-Na_2O-MxOy$ 系の挙動を調べるために、Cr^{II} (青) / Cr^I (黄) indicator を用いて凝固塊を比色計に掛けた方法、およびその考察が参考となる。

III. 実験の装置、方法および結果

実験の装置の概要は、電気炉恒温保持の要領が Fig. 1 のごとくであり、とくに炉心管近辺の一部の詳細は Fig. 2 に示されている。

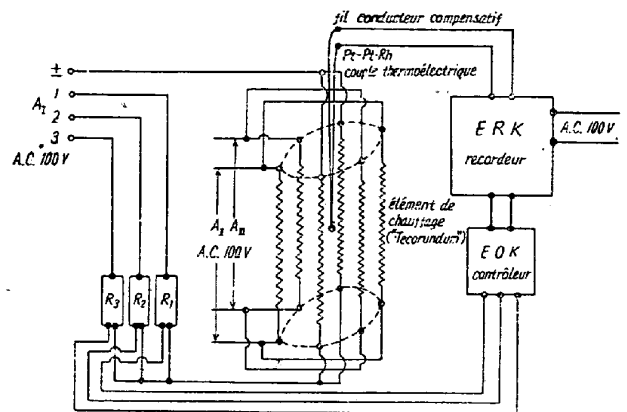


Fig. 1. Traité de la méthode pour le contrôle automatique de température du four électrique annulaire.

まず Fig. 1 については、加熱には 6 本のテコランダム (SiC) 発熱体 (8φ×400mm) を用いており、相対する 2 本を並列に結び、A_I, A_{II} および A_{III} の単巻変圧器 (2kw) によつて電圧を掛ける。このうち A_{II}, A_{III} は手動式であり、A_I には 3 回線が設けてある。たとえば ± と 1, 2 および 3 のタップとの間に 30, 40 および 50V が掛るようにしておき、Pt-Pt-Rh サーモカップルの熱起電力変化が信号となつて R₁, R₂ あるいは R₃ のいずれか一つの電磁リレーが作動するようになっている。このリレーの励磁には A_I から 100V を供給している。従つて 400~1600°C の範囲内で、任意の一定温度に長時間保つことができる。1400°C 前後におけるバラツキが 5~8°C であり、その温度推移はチャートに記録できる。

つぎに Fig. 2 については、前図の発熱体群の中央にセットしたアランジット炉心管 (Al₂O₃ 98% 程度のセミ・ジッターコルド質) の上端には硬質ガラス製キャップおよびベローズ、下端には水冷式軟鉄製水銀つば (試料急冷用) が設けられている。この摺合部にはシリコン・グリースを用い、さらにアラルダイト接着剤で補

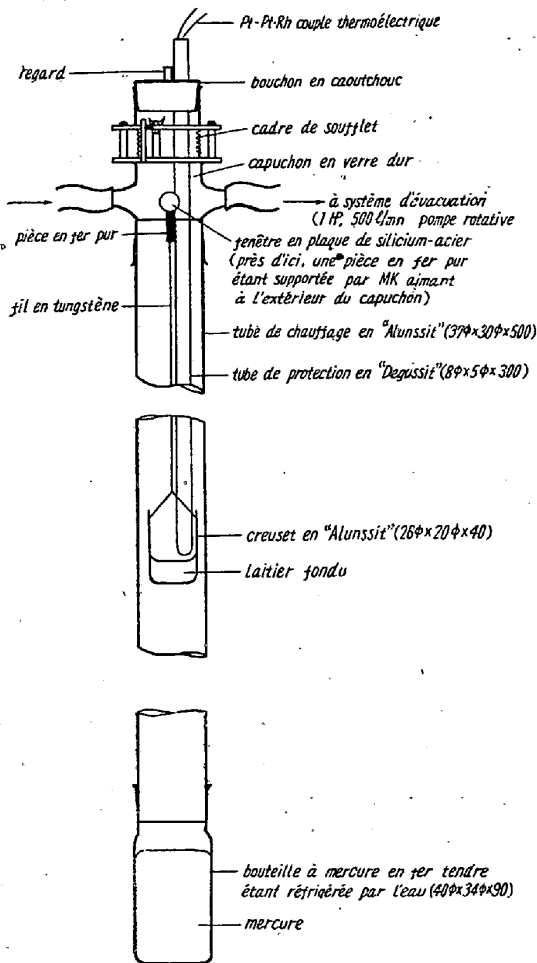


Fig. 2. L'appareil à l'intérieur du tube de chauffage (unité, mm).

強した上に、耐熱接着剤(タルクを水硝子でねつたもの)を塗布し、必要に応じファンで空冷する。この炉心管のほぼ中央にアランジット質ルツボを W 線で懸垂しておく。これは、W線に溶接した純鉄棒によつて、ガラス・キャップの外側から MK 永久磁石で操作できるようになっている。すなわち、キャップの枝管先端を珪素鋼板(アラルダイトで接着する)で塞ぎ、そこに前記磁石を吸いつけておく。なおサーモカップル保護管の先端はスラッグ表面の直上にくるように調節してあるし、スラッグ層も薄い(12~13mm)ので、スラッグ自体の温度を記録していると考えてよい。

以上の配置を写真で示したものが Photo. 1, 2 および 3 である。

まず Photo. 1 は、電気炉、温度レコーダー、コントローラーおよび排気系統を示し、Photo. 2 は Fig. 1 に図示した変圧器、電磁リレーなどの配置を示している。一番手前が A_I であり、その奥および左手机上に A_{II}, A_{III} がある。左手机側面に電磁リレーがセットさ



Photo. 1. Le four électrique, le recorder de la température et le système d'évacuation.



Photo. 2. La partie de source électrique fournie au four.

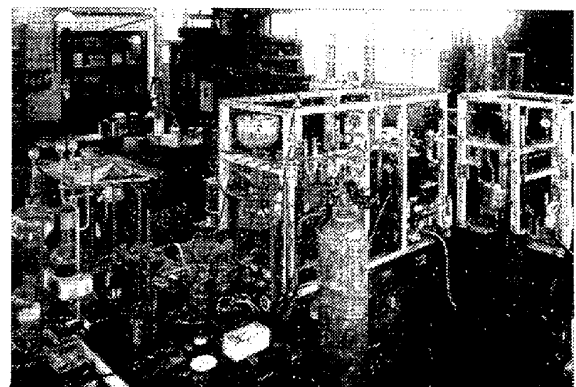


Photo. 3. La vue sur l'appareil expérimental.

れ、右手机上椅子の背後に EOK コントローラーがある。これは Photo. 1 の電気炉裏側下方にも見えておりその上方は ERK レコーダーである。なお電気炉々体は自由に上下できるようになっている。

つぎに装置の全景を Photo. 3 に示す。排気ポンプ

(500l/mn, 1P) を含む右端が排気回路であり、この机と直角の左手には CO, CO₂ ガスの発生器、その清浄、混合、乾燥、容量分析など一連の装置が設けられている。ただし、これら酸化ないし還元性ガスに関する系統は、本論文には直接関係があるわけではない。なおポンペは N₂ ガス用のものである。

さて操作の大要は、まず一旦合成スラッグをタンマン電気炉で黒鉛ルツボ中に溶解し、冷却後のブロックを細かく破碎しておく。つづいて 8g をルツボ (高 Al₂O₃ ルツボあるいはアランジット・ルツボを使用するが、(CaO)/(SiO₂) ≥ 1 のスラッグでは、必ず後者のようにほとんど純粋な Al₂O₃ 質のものを使用しないと、著しい侵蝕のために長時間の実験を続けることができなくなる) に取り、炉心管内にセットし、清浄な乾燥 N₂ ガスを ~200 cc/mn の割合に流しながら、約 1h で十分に再溶解する。この際の最高加熱温度は、塩基度 0.8, 1, 1.2 のスラッグに対し、それぞれ 1340, 1360, 1380°C とする。この後 N₂ 雰囲気中で一旦冷却し、1000°C 附近で全系を排気し、再び温度上昇を開始する。ただ 1180°C × 30mn, つづいて 1260°C × 30mn という 2 段保持を行い、以後きめられた最高加熱温度に持つてゆく間は、炉心管とポンプの間の 3 段の大型ガラス・コックを絞って排気速度を落し、最高加熱温度に達した後は、きめられた時間だけ全速力で排気し (ガイスラー管の蛍光がほぼ消失する程度)、それが終われば電源を断ち、~20°C/mn で炉冷する。上記のように、スラッグの軟化開始点前後を不連続的に操作するのは、多量のガス放出のためスラッグが噴出し、炉心管やサーモカップル保護管に附着して高価な損失とともに、実験自身も失敗することのないように注意しているからである。また実験後試料を N₂ 流で急冷するとか、ルツボを下の水銀つばに急冷することもできるが、今回はとくにそこまでの注意を払っていない。

当然のことながら、Tab. 1 による 9 回の実験順序は random であり、毎回の試料もその母体から random に取る。

かくして得た凝固塊の処理はつぎのごとく行う。まずダイヤモンド・カッターでルツボごと縦断し、その片側から 10×10mm 程度のスラッグ薄片 (厚さ約 10μ) を切り出して透明ガラス板とデッキ・ガラスの間にカナダ・バルサムを使つて貼り付ける。つぎにこれを 1×2mm の細長い 2 個のスリットを有する真鍮製ケースに取り付け、ベックマン型スペクトロフォトメーターによつて、可視部の各波長を有する単色光の試料に対する透過率

(%) を測定する。ただし、青色光に敏感な光電管を使用することとし、試料保持の透明ガラス板とデッキ・ガラスのみの箇所をブランクに取つている。このためすでにのべたようにスリット 2 個を設けたわけである。このスペクトロフォトメーターおよび試料、金属ケースを Photo. 4 に示しておく。

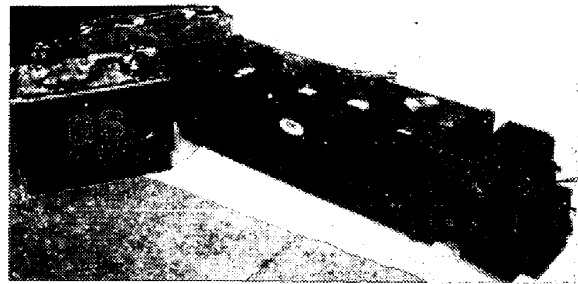


Photo. 4. Le spectrophotomètre, les échantillons et leur caisse métallique.

ここで試料は肉眼的にはすべて青藍色であるから、490~540mμ 間の透過率を精しく測つている。しかもその透過率が極大となる点の波長 λ_m 附近では、スペクトロフォトメーターのスリットの絞り指示が著しく狭くなるように努める。なお水溶液中の Cr⁺⁺ (クロム酸カリを塩酸々性とし、亜鉛アマルガムで振とうする) と Cr³⁺ (硝酸クロム) とを用いて基準波長を確かめることができる。このようにして、同一試料につき数回の測定をくり返し、その平均値から λ_m を求める。この結果を Table 1 に準じてまとめたものが Tab. 2 であり、2, 3 の測定例は Fig. 3, 4, 5 のごとくである。

Tab. 2. Les résultats d'analyse par le spectrophotomètre (λ_m) sur les feuilles des échantillons après traitement sous vide (expressionnés en correspondant au tableau 1).

525mμ	520	520
530	525	525
540	535	534

なおテコランダム電気炉中の溶解処理時間は、試料装入から冷却後 500°C 位で全系に空気を入れるまで、約 12~16h となつている。またプレパラートの透明度もほぼ均一であるから、測定に際して著しい支障はない。

IV. 実験の結果に対する考察

このような溶解によつて得られたスラッグの凝固塊はいずれも肉眼的気泡のない、やや緑色を帯びた美しい青

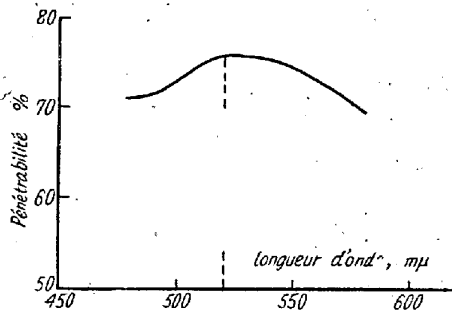


Fig. 3. La courbe du spectrophotomètre après traitement à 1400°C×6h(basicité, 0.8).

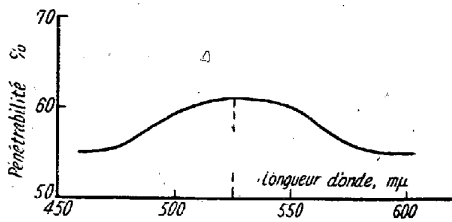


Fig. 4. La courbe du spectrophotomètre après traitement à 1400°C×2h(basicité, 1).

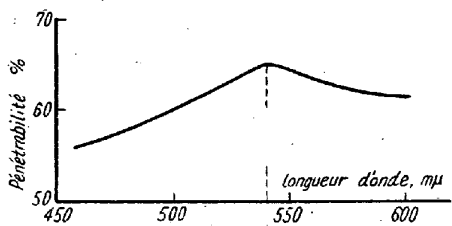


Fig. 5. La courbe du spectrophotomètre après traitement à 1400°C×6h (basicité, 1.2).

藍色のガラスである。ただし顕微鏡下における結晶析出の状況についてはなんら資料はない。しかし前記の排気操作に当つて、スラッグの軟化点附近を、温度の急速な上昇(～5°C/mm)とともに全速で排気すれば、溶体はルツボから一部噴出し、その凝固塊は内外とも濃青藍色の美しい色調を呈し、もし溶解中に故意にわずかのリークを与えると葉緑色に変わる。この前者は Cr^{++} 、後者は Cr^{3+} に起因する発色と考えることができる。従つて前記の操作で得られた塊は、両者の混色であり、むしろ Cr^{++} の方が優勢である。故にクロム原子は主として2価であろうし、化学量論的には CrO と書いても差支えない。しかしながら、ここで前記分散分析の結果を考察してみると、第一に溶体の高温における保持時間が λ_m に無関係であるということは、本系が熱力学的平衡状態あるいは少なくとも定常状態に達していることを示している。第二に、なぜ $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ が増すとともに λ_m が長くなるのであるか。この極めて著しい効果は、

スラッグが酸性側から塩基性側に移るにしたがつて、 Cr^{3+} の発色が抬頭してくることを示している。しかし p_{O_2} が著しく小さいために、 $\text{Cr}^{++} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ の酸化が抑制されているわけである。ただし塩基性環境となるにつれ、 $a_{\text{O}^{--}}$ が大きな値を取るために、クロム原子自身は3価に転移し、酸素原子を配位してクロム酸イオンの強い結合に移る可能性が生ずる。この傾向は遊離 O^{--} を捕捉することに相当するから、酸化クロムは酸性酸化物であると見なすことができる。その逆に酸性環境の下では $a_{\text{O}^{--}}$ がはなはだ小さいはずであるから、化学量論的には CrO の記号が満足されるであろうし、自らは O^{--} を放出する能力を持ち、塩基性酸化物であると考えてよい。

つぎに第三に溶体の高温保持温度の高くなることとなぜ λ_m は短くなるかということである。この効果は、前記スラッグ塩基度の場合ほど顕著ではないが、有意であるように計算される。この解釈は困難ではあるが、温度上昇にともないメルトの溶解酸素量が減少し p_{O_2} もそれに釣合うように低くなるため、 $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{++}$ の転移が起つて、 Cr^{++} の発色が加算されるのではなからうか。酸化クロムの半導体理論、ないしクロム原子の最隣接酸素原子数の変化というミクロ構造論的な解釈に資するほどの基礎はない。

最後に、本法における 3×3 ラテン方格は、必ずしも最良の方法とは考えられない。誤差項の自由度を上げるためにも、 4×4 方格ぐらいが望ましいが、この実験のように、毎回の煩雑な、細心の注意を要する長時間の操作からも、止むを得ず本計画にしたがうこととした。なお、溶体の水銀急冷装置を活用した方が一層敏感なプレパラートが得られたことであろう。さらに p_{O_2} の微細な変化をキャッチすることも試みるべきであろう。

V. 結 論

含クロム高炉スラッグ中のクロム酸化物の挙動を調べるために、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ -酸化クロム 4元合成スラッグを $1/100 \sim 1/1000 \text{ mmHg}$ 程度の真空中で溶融し、その凝固ガラス塊から透明薄片を切り出し、ベックマン・スペクトロフォトメーターを用いて、透過率の最大値を与える可視部波長 λ_m を測定した。その際スラッグ組成は、 Al_2O_3 15%、 Cr_2O_3 3%、 CaO/SiO_2 0.8～1.2 とし、最高加熱温度およびその保持時間を、それぞれ1360～1400°C、2～6h の範囲内に変え、 3×3 ラテン方格法によつて実験した。これからつぎのことを結論することができる。

(1) 凝固スラッグ塊は緑色を帯びた青藍色であり、溶融スラッグ中のクロム酸化物は、化学量論的に CrO の形がもつとも優勢である。

(2) 本実験系は定常状態に到達しているものと考えられ、スラッグ塩基度の酸性側→塩基性側への推移にともなつて λ_m が増し、クロム酸化物の両性挙動を示唆する。第二に溶解温度の上昇にともない、 λ_m は逆に減少するが、これは雰囲気中の酸素分圧の減少によるものと思われる。

(3) これと類似の方法によつて、溶融スラッグ中における Fe, Mn, Ti, V などの多原子価遷移原子の挙動を調べ、silicate bond に関する知識を深めてゆくことができるであろう。

なお工業的観点に立つて附言すれば、含クロム鉄鉱石の高炉吹製に関しては、幾多の難問が介在していることと思うが、すでに低品位鉄マンガングル石の高炉における低温酸性操業によつて Mn concentrate (高 Mn re-

fining slag) が歩留よく得られている経験的事実^{*)}もあり、その間に原理的な共通性を認めることができる。われわれのスラッグ構造に関する Academic な知識は、高温冶金反応の解釈、推定と相互に diffuse しなければならない。

文 献

- 1) 金森他: 鉄と鋼, **40** (1954) 7, 665; 東京大学生研報告, Vol. 4, No. 4 (1955)
- 2) 新実, 松下及び金森: 鉄と鋼, **41** (1955) 10, 1075
- 3) F. Ogburn, J. Brenner: Trans. Electrochem. Soc., **96** (1949) 347
- 4) H. Lux, E. Rogler: Z. anorg. allg. Chem., **250** (1942/1943) 2, 159
- 5) R. Durrer, G. Volkert: Die Metallurgie der Ferrolegierungen, (1953)

平 炉 の 空 気 力 学 的 構 成 (I)*

(序 説)

橋 本 英 文**

AERODYNAMIC CONSTITUTION OF OPEN-HEARTH FURNACE (I)

-INTRODUCTION-

Hidefumi A. Hashimoto

From the view point of productivity, improvement in open-hearth furnace means shortening the time for each heat and keeping high production rate for a long period. Productive characteristics of open-hearth furnaces are expressed in formulas using the characteristic constants K (the latent production rate at initial state) and a (the decline of production rate per production of unit amount), which make it possible to compare a variety of open-hearth furnaces each other as to their productivities.

Many factors affect K and a , they are mainly related to types and arrangement of the following constituents:

- (1) The checker chamber, the fantail and the slag pocket
- (2) The air-uptake and the end wall
- (3) The furnace head (end roofs, dog houses, side walls and throats)
- (4) The fuel jet
- (5) The furnace chamber (ceilings and walls)

In studying the factors thoroughly and extensively to improve open-hearth furnace rationally, it is more easy, more efficient and less expensive to study them by means of small-scale models. Model experiments under suitable considerations represent phenomena in actual furnaces satisfactorily.

* 昭和27年10月, 昭和28年4月, 昭和31年4月, 日本鉄鋼協会講演大会にて発表

** 住友金属工業, 小倉製鉄所