

## IV. 考 察

## (1) 鉍滓の融点

製鉄炉の出鉄温度は一般に、1300~1400°C であり、これと共存する熔滓の融点は製錬上きわめて重要である。CaO/SiO<sub>2</sub>=0.7~1.2, TiO<sub>2</sub>=15~35% の鉍滓組成は、この系における低融点範囲を示し、1,300~1,360°C でようやく CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub>(titanite), CaO·SiO<sub>2</sub> 等が初晶として析出するにすぎない、換言すれば CaO/SiO<sub>2</sub> が比較的低い鉍滓に適量の TiO<sub>2</sub> を添加することは、何等鉍滓の融点を高め、あるいは流動性を害するものではなく、むしろ逆に融点の低下と粘性の低下に役立つ。しかしながら、CaO, SiO<sub>2</sub> の含有量がおのおのいちじるしく多くなれば、それぞれの初晶面上を融点が上昇し、また CaO/SiO<sub>2</sub>=0.7~1.2 の範囲でも、TiO<sub>2</sub> が増加すれば高融点の CaO·TiO<sub>2</sub> (perowskite), または TiO<sub>2</sub> の析出が起る。

## (2) 鉍滓組織と製錬反応の関連性

CaO/SiO<sub>2</sub>=1.2~3.0 の鉍滓は、TiO<sub>2</sub> 含有量が 7~10% 以上となれば、CaO·TiO<sub>2</sub> が初晶として析出し、TiO<sub>2</sub>>60% では TiO<sub>2</sub> の初晶も認められる。この範囲の鉍滓は融点がかかなり高く、しかも CaO と TiO<sub>2</sub> の結合が熔融状態において弱いため、還元製錬反応における TiO<sub>2</sub> の活量が相当大きくなる。すなわち前に報告する如く、TiO<sub>2</sub>>7% となれば電気炉製錬において TiC を生成しやすく、鉍滓が流動性を失い、操業困難となる。

CaO/SiO<sub>2</sub>=0.7~0.3 の鉍滓では SiO<sub>2</sub> の初晶が認められ、TiO<sub>2</sub> が 35% 以上に達すれば、組織中に TiO<sub>2</sub> が介在する。従つて熔融状態においても完全な酸性鉍滓の性状を呈し、鉍滓の脱硫能がいちじるしく低下する。TiO<sub>2</sub> 含有量が 35% 以下ならば、遊離の TiO<sub>2</sub> が認められず、CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub> が検鏡されるにすぎず、この範囲では脱硫能が低いままで安定操業が可能であるが、TiO<sub>2</sub>>35% となり遊離 TiO<sub>2</sub> が組織中に現われると次第に製錬が困難となる。

CaO/SiO<sub>2</sub>=0.8~1.2, TiO<sub>2</sub>=0~35% の鉍滓では、大部分の TiO<sub>2</sub> が CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub> の形で組織に現われ、少量の CaO·TiO<sub>2</sub> が共晶組織中に認められるにすぎない。この範囲の鉍滓は、著者が製錬試験の結果から決定した安定操業可能な組成範囲 CaO/SiO<sub>2</sub>=0.8~1.1 TiO<sub>2</sub><35% と完全に一致する。また実際の製錬において、TiO<sub>2</sub> の還元が阻止され、Si 0.05~0.3% の低珪素鉄が得られ、しかも相当な脱硫が可能なることから、熔融状態では、TiO<sub>2</sub> と SiO<sub>2</sub> の結合が TiO<sub>2</sub> と CaO のそ

れよりかなり強く、換言すれば Ti<sup>4+</sup> イオンが Ca<sup>2+</sup> イオンよりも優先的に (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> の 4 面体網目構造を破壊して強固な珪酸塩構造をとり、これが冷却凝固するにあたり CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub> として析出すると考えられる。しかもこの範囲の鉍滓は前述の如く融点も低い。要するに鉍滓の顕微鏡組織からも、著者が前に報告した含チタン鉍滓と熔鉄の反応の一般的推移を説明することができる。

## V. 結 言

著者は CaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 系人工鉍滓の組織および平衡状態図の概要を明らかにし、その結果から鉍滓組織と製錬反応の関連性について考察した。実際の製錬鉍滓はさらに、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, FeO 等を含有するため、これらの成分の影響を考慮せねばならぬ。この問題については次の報告で論ずることにした。

## (2) 含チタン鉍滓の顕微鏡組織 (II)

(鉍滓組織におよぼす Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および MgO の影響)  
Microstructure of Slags Containing TiO<sub>2</sub> (II)

(Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO on Microstructure of Slags)

R. Sato et alius.

日曹製鋼, 技術部 工〇佐藤良吉

〃 大島工場 工安井正人

## I. 緒 言

含チタン砂鉄の製錬鉍滓は不純物として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=4~12%, MgO=3~12%, FeO=1.5~6% を含有する。著者は前報の実験に引きつづき、さらに CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系および CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-MgO 系の各 4 元系人工鉍滓の顕微鏡組織を観察し、各 4 元系の組織図を決定した。また実際の製錬鉍滓の顕微鏡組織にも検討を加え、含チタン砂鉄の製錬反応における Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, FeO の挙動を考察した。

## II. 実 験 方 法

実験方法は全く前報と同様であり、CaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 系に 0~16% の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および MgO を添加して合成した鉍滓試料について、反射および偏光顕微鏡組織を観察し、一部の化合物の識別には X 線粉末写真を併用した。また社内新発田工場の 3,000KVA 電気製鉄炉の通常操業における含チタン砂鉄の製錬鉍滓 10 種について顕微鏡組織を観察した。腐蝕液は 20% HNO<sub>3</sub> と 20% HF をグリセリン中に溶解したもの、ならびに 2% HF

水溶液を併用した。

III. 実験結果

鉍滓組織中に現われる各組織成分の顕微鏡特性は、この講演大要では省略し、Fig. 1 および Fig. 2 に著者等が決定した CaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系および CaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO 系の各 4 元系組織図を示すにとどめる。さらに著者等はこの 2 つの 4 元系組織図から CaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 5 元系の組織についても簡単な実験と考察を行ったが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 2 元系の安定な化合物として組織中に現われるものはなく、図示した 2 つの 4 元系組織図の組合せにより容易に組織を決定し得

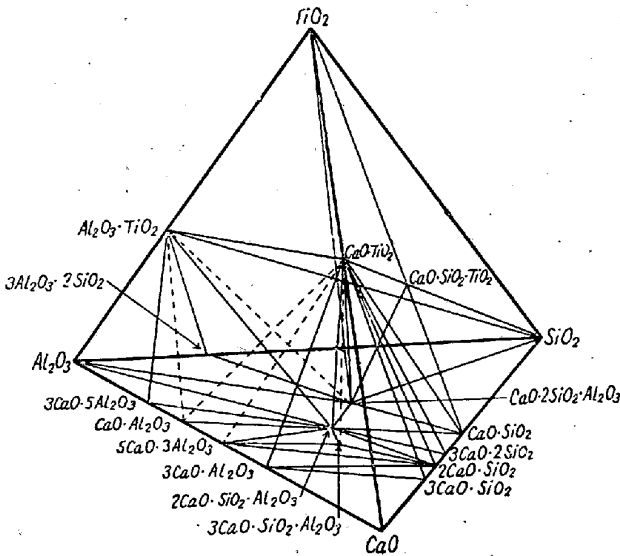


Fig. 1. Structural diagram of the system CaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

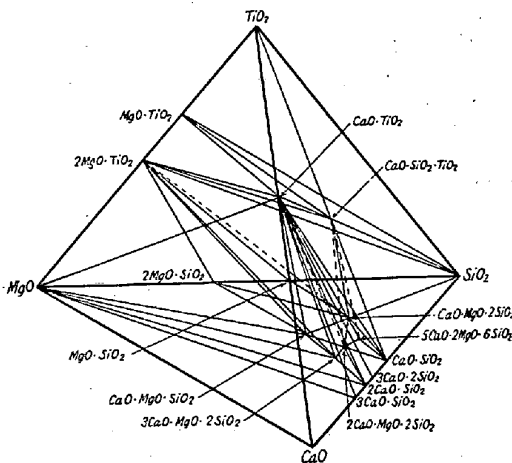


Fig. 2. Structural diagram of the system CaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO.

ることを確認した。

また FeO の影響についても二・三実験したが、FeO 0~7% の範囲では、ほとんど独立した化合物の相は認められず、主に MgO·TiO<sub>2</sub> または 2MgO·TiO<sub>2</sub> 中の

MgO と置換して (Mg,Fe) O·TiO<sub>2</sub> または 2 (Mg, FeO)·TiO<sub>2</sub> として組織に現われることを確認した。



Photo. 1. Micrograph of slag obtained from electric furnace smelting. Unetched ×400(2/3). Showing CaO·TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, 2(Mg,Fe)O·TiO<sub>2</sub> and Silicate glass. Slag analysis; 24.01% CaO, 23.74% SiO<sub>2</sub>, 29.92% TiO<sub>2</sub>, 3.61% Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7.63% MgO, 9.0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.92% FeO, CaO/SiO<sub>2</sub>=1.01.

Photo. 1 は現場の電気製鉄炉から得られた鉍滓の代表的組織を示し、塊状に析出する相は CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub>、針状の相は 2MgO·TiO<sub>2</sub> を示すがこの 2MgO·TiO<sub>2</sub> は偏光顕微鏡で薄片を観察する場合には不透明であり、MgO の一部が Fe に置換され、2(Mg,Fe)O·TiO<sub>2</sub> として現われることを示している。組織の地はむろん珪酸塩であり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はすべてこの中に含まれ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·TiO<sub>2</sub> の析出は認められない。

IV. 考察

別に報告した著者の含チタン砂鉄の製錬試験において Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=7~11% の範囲では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は含チタン鉍滓と熔銑の反応に何等本質的な影響を示さなかつた。鉍滓の顕微鏡組織からも同様な推論が可能であり、Fig. 1 から Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><13% 程度では 2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> の如く珪酸塩のマトリックス中に含まれ、析出相としては現われない。しかし Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が増加するか、あるいは TiO<sub>2</sub> が 50% 附近迄増加すれば、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·TiO<sub>2</sub> および TiO<sub>2</sub> の析出がみられる。すなわち少量の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加は、熔融状態においても Al<sup>3+</sup> が (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> 4 面体中の Si<sup>4+</sup> と置換して 4 面体内部に入るため、製錬反応にも本質的影響を与えず、むしろ多少融点の低下、流動性向上に役立つものと考えられる。しかし Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> がいちじるしく増加すれば、Si<sup>4+</sup> との置換が困難となり TiO<sub>2</sub> と結合し、あるいは TiO<sub>2</sub> と SiO<sub>2</sub> の作用を妨げ、融点を上昇せしめ、TiC の生成を助長するため、おそらく製錬に悪影響を与えるであろう。

MgO は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と異り、比較的少量の含有量であつても、MgO·TiO<sub>2</sub> または 2MgO·TiO<sub>2</sub> として組織中に現われてくる。すなわち MgO は鉍滓成分として CaO より塩基性が弱く、SiO<sub>2</sub> より酸性が弱い成分であり、TiO<sub>2</sub> とかなり強く結合し、しかも MgO の一部は FeO に置換されて、(Mg, Fe)O·TiO<sub>2</sub>、または 2(Mg, Fe)O·TiO<sub>2</sub> として組織中に現われる。また 7% 以下の FeO は大部分この形で組織中に含まれて、他の独立した相を示さない。著者が別に報告した製錬試験においても MgO の挙動は不明であり、また単に鉍滓組織だけから熔滓中の MgO の挙動を論ずることは困難であるが、少くとも MgO が FeO と共に TiO<sub>2</sub> と結合し、遊離の TiO<sub>2</sub> を減少せしめ、ある程度 TiO<sub>2</sub> の還元を阻止する作用を示す可能性があることは予想されるであろう。しかしながらその詳細はすべて今後の研究にまたねばならぬ。

V. 結 言

著者は前報に引きつづき、製錬の基礎系である CaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 系鉍滓の組織におよぼす Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO の影響について実験し、CaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系および CaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO 系の各 4 元系の組織図を決定し各組織成分の顕微鏡特性を明らかにした。またこれらの結果を基礎として実際作業により得られる鉍滓試料の組織を観察し、製錬反応における TiO<sub>2</sub> の挙動が顕微鏡組織からもある程度説明し得ることを指摘した。

しかしながら、鉍滓組織は単に凝固後の鉍滓の鉍物学的性状を示すものにとすぎず、製錬鉍滓の性状の究明には、さらに直接熔融状態における諸測定により検討する必要があるが、これらの問題については別に報告する予定である。

(3) 焼結鉍 FeO% 指示計器の試作

Indicating FeO-Meter for Sinter

T. Yatsuzuka, et alii.

富士製鉄，釜石製鉄所研究所

工〇八塚 健夫・駒木 俊一

I. 結 言

焼結鉍の品質特性として FeO% も重要なものの一つとされているが、FeO% は原料中の燃料割合に強く影響されるので、FeO% を迅速に推定することは焼結鉍品質のみでなく焼結作業の管理にも有用であろう。

焼結鉍中の FeO として分析されるものには若干の珪酸鉄も含まれるが、その大部分はマグネタイトの形で存

在する。マグネタイトは強磁性体 ( $\mu_{max}=35$ ) であるから、これを利用して電磁氣的に FeO% を推定することができるだろう。その方法には色々考えられるが、コイルの中に焼結鉍粉を入れた時のコイルのインダクタンスの変化を測定する試験を行い、これによつて取扱いの容易なことを目標に FeO 計を試作使用した。

II. コイルのインダクタンス測定

先ず試験管に銅線を巻いてコイルを作り、この中に焼結鉍粉(20~80メッシュ)を入れてこのコイルのインダクタンスを交流ブリッジで測定した。化学分析による FeO% とインダクタンスの間には Fig. 1 に示すような高度の相関が得られた。この場合試料の重量は 88~100g で一定しておらず、試料重量と FeO% の積をとればインダクタンスとの相関係数はさらに大きくなつたが、わずかに精度を上げるために試料の重量を測定するといつたことをはぶいた方が現場使用のためには便利であろう。

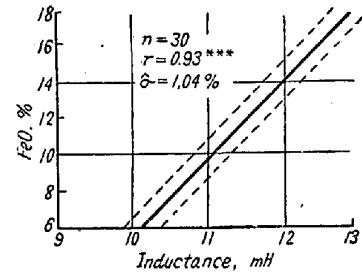


Fig. 1. Relation between FeO% in sinter and inductance of coil.

III. 試料粒度の影響

試験管に入れる試料の粒度や詰り方によつてコイルのインダクタンスは変化するので、同一試料を 4 粒度に分けておのおの 10 回測定を繰返してバラツキの程度を調べた結果を Table 1 に示す。

Table 1. Particle size and inductance of coil.

Particle size (mesh)	8~20	20~50	50~80	80>	
Inductance (mH)	X	10.97	10.84	10.67	11.01
	$\hat{\sigma}$	0.030	0.016	0.022	0.038

この試験によれば 20~50 メッシュのものが最もバラツキが少なくなつていますが、現場使用のためにはできるだけ篩わない方がよいと考えられる。

そこでさらに 20メッシュ以下の試料と 20~80 メッシュに揃えたものにつき比較試験した。なおこの場合は下に述べる試作機 1号を使用した。おのおの 46カ の試料につき試験したが、FeO% 推定の標準偏差は 20メッシュ以下が 1.11%、20~80 メッシュは 1.37% と逆に 20