

ラスコに入れ標線まで水を加える。その 50~100 ml を 500 ml 三角フラスコに分取し、 Fe^{3+} 溶液 (純鉄 1 g を $HNO_3 <1+1> 10 ml$ で分解し水を加えて 1 l としたもの) 5 ml および KCN 溶液 (5%) 10 ml を加え、さらに NH_4OH 水 (1+1) 10~15 ml を加え pH を約 10 に調節する。これにエリオクロムブラック T 溶液 (0.2%, メチルアルコールに溶解) 6 ml を加え、EDTA 標準液で滴定する。

この溶液中には Mn およびルツボより溶けこんだ Ni が共存しているが、Mn は Fe によつて、Ni は KCN によつてそれぞれ隠蔽される。また Fe は EBT と無色の錯塩をつくり、滴定の障害とはならない。

VI. 分析例

前回および今回報告した方法によつて得た実際試料の分析例を Table 1 に示す。試料は青森県下北地方のものをを使用した。

(50) 溶鉱炉スラッグの塩基度

Basicity of Blast-Furnace Slags

K. Mori.

茨城大学工学部金属工学教室 森 一 美

I. 緒 言

溶鉱炉スラッグの基本をなすものは $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系、または $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ 系であるが、従来その塩基度としては CaO/SiO_2 が用いられており、 Al_2O_3 は度外視されていた。しばしば Al_2O_3 は両性酸化物であるといわれ、また実際にその両性的挙動を示すようないくつかの事実があるが、これについての深い研究は行なわれずまた塩基度の表示において Al_2O_3 をどのように取扱かつてよいか全く解決されていない。著者はさきに (昭和 32 年 4 月本会講演会で発表) スラッグ中の $Fe^{+++}/(Fe^{++}+Fe^{+++})$ が一定の酸素分圧下において、塩基度が大きくなるほど高い値を示す事実を利用して、塩基度の新しい定義を行ない、 Al_2O_3 と同じく両性酸化物である。 TiO_2 を含むスラッグの塩基度を決定し、さらに両性酸化物の挙動について理論的な基礎を与えることができた。本研究はこれと同一趣旨の研究を溶鉱炉スラッグについて行ない、その塩基度を決定しさらに Al_2O_3 の両性的挙動を考察したものである。

II. 実験方法

実験は一定の $CO-CO_2$ 混合ガスを $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系スラッグを 10~20% 添加した酸化鉄スラッグに反応させ、その平衡をもとめるものである。

CO ガスは濃硫酸に蟻酸を滴下して発生させ、また CO_2 ガスはキップの装置で大理石を塩酸で分解して発生させ、両者をそれぞれ洗滌後、ガス溜に溜める。炉はエレマ炉を使用し、測温は Pt-Pt-Rh 熱電対によつた。試料は約 1.5 g を 1cc の白金坩堝に入れ、これを白金線によつてセミジスターコールド質の燃焼管中に吊す。

実験は最初上記混合ガスを $CaCl_2, Cu (500^\circ C)$, P_2O_5 を通して炉外に流しておき、その間炉の温度を約 $1150^\circ C$ 附近まで上げる。ついで試料を入れ、燃焼管を閉じ、真空に引き、コックの切換により混合ガスを管内に導き、後迅速に温度を上げる。実験はすべて $1480^\circ C$ で $P_{CO_2}/P_{CO}=13.3$ の条件下で行なつた。100cc/mn の割合で混合ガスを流しつゝ約 3 時間保持した後、坩堝を下部の水冷容器におとし、試料を急冷凝固させる。試料を坩堝から取り出し、塩酸溶解、過マンガン酸カリ溶液滴定により全鉄と Fe^{++} を分析し、その差から Fe^{+++} をもとめた。

III. 塩基度の定義

化学分析によりもとめた Fe^{+++} と全鉄の比 $r = Fe^{+++}/(Fe^{++}+Fe^{+++})$ は添加スラッグは同じでも、その濃度によつて変化するから、塩基度の定義としては濃度に無関係なものをとる必要がある。スラッグの酸素イオンは各成分に共通なものと考えられるから、この添加スラッグの濃度としては陽イオンの Ionic fraction (C) をとり、つぎのような塩基度 (B) を定義した。

$$C = (Ca + Si + Al) / (Fe^{++} + Fe^{+++} + Ca + Si + Al)$$

$$B = 10(r - 0.4075) (1/C)$$

ただし、0.4075 は純酸化鉄の場合の r であり、10 とゆう数値は塩基度としての値が扱い易い大きさになるようにつけたものである。

IV. 結果および考察

Table 1 に $CaO-Al_2O_3$ 系および $SiO_2-Al_2O_3$ 系の塩基度を示し、Table 2 に $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系の塩基度を示す。

Table 1. Basicity of $CaO-Al_2O_3$ and $SiO_2-Al_2O_3$ slags.

Composition of slag added (mol %)			Basicity (B)
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
100	—	—	6.05
87.5	—	12.5	4.11
75	—	25	3.33
—	100	—	-6.31
—	87.5	12.5	-4.95
—	75	25	-2.69

Table 2. Basicity of CaO-SiO₂-Al₂O₃ slags.

Composition of added slag (mol %)			CaO/SiO ₂	Basicity (B)
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃		
25	75	—	1/3	-2.91
21.875	65.625	12.5	1/3	-2.04
18.75	56.25	25	1/3	-1.15
50	50	—	1	-0.38
43.75	43.75	12.5	1	-0.38
37.5	37.5	25	1	-0.30
75	25	—	3/1	3.05
65.625	21.875	12.5	3/1	2.34
56.25	18.75	25	3/1	1.77

実験では最初 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の全組成範囲について測定することを計画したが、添加スラッグ中の Al₂O₃ の濃度が高くなると溶融点は急に上昇し、本実験の条件下では均一の液体が得られず、このようなものはすべて Fe⁺⁺⁺/(Fe⁺⁺+Fe⁺⁺⁺) が異常に高く出る。そのため Al₂O₃ の高濃度については塩基度をもとめることができなかつた。

Table 1 の二元系をみると CaO に Al₂O₃ を加えた場合は塩基度が減少し、また SiO₂ に Al₂O₃ を加えた場合は逆に大きくなるのがわかる。これは一般に考えられているように Al₂O₃ が強酸性の SiO₂ と強塩基性の CaO の丁度中間の酸塩基の強さを持っている事実を裏書きするものである。

Table 2 の CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系では CaO/SiO₂=1/3 では Al₂O₃ を加えると最初の CaO-SiO₂ 系より B は大きくなり、CaO/SiO₂=1 ではほとんど変化せずまた CaO/SiO₂=3/1 では CaO-SiO₂ 系よりも B は小さくなる。すなわち酸性スラッグに加えた Al₂O₃ は塩基として働き、また塩基性スラッグに加えた Al₂O₃ は酸として働くことが明確に示された。従来から Al₂O₃ は確かな証明がないまま、両性的挙動を持つているといわれて来たが、本研究はこれに確証を与えたわけである。

水溶液である pH のところでは両性電解質を加えても pH が変化しないが、この pH は両性電解質の等電点と定義されている。この考え方はスラッグにもそのままあてはめることができ、CaO/SiO₂=1 附近が両性酸化物としての Al₂O₃ の等電点に相当するわけである。

著者はさきに CaO-SiO₂-TiO₂ 系の TiO₂ の等電点が CaO/SiO₂=0.5 (B=-2.1) であり、またこの等電点は B=0 の中性点に一致せず、それよりもかなり酸

性の範囲にあることを見いだしたが、今の Al₂O₃ の場合は等電点は中性点に近いところにある。この等電点と中性点の相対位置は両性酸化物そのものの酸塩基の強さに由来しているものと考えられる。

従来電導度、粘性、活量、脱硫反応などにおいて Al₂O₃ の両性的性質を示すいくつかの実験的事実が見いだされているが、今後本研究で定義した塩基度に従ってこれらの結果を整理してみたい。なお実際の溶鋳炉スラッグには MgO も含まれているので、これを加えた 4 元系について現在実験を進めている。

V. 結 言

(1) 一定の酸素分圧下において、塩基度が高くなるほど Fe⁺⁺⁺ 濃度は高くなる事実を利用して塩基度を新しく定義する方法をのべた。

(2) 1480°C において P_{CO₂}/P_{CO}=13.3 の混合ガスを CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラッグを 10~20% 添加した酸化鉄スラッグに反応、平衡させ、分析で Fe⁺⁺⁺/(Fe⁺⁺+Fe⁺⁺⁺) をもとめ、これによつて CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラッグの塩基度を決定した。

(3) CaO-Al₂O₃ 系では Al₂O₃ を加えると塩基度は減少し、SiO₂-Al₂O₃ 系では逆に大きくなる。

(4) CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系では Al₂O₃ の両性的挙動が確認され、その等電点は CaO/SiO₂=1 附近にあり、またこの等電点は中性点に近いことを見いだされた。

(51) 押湯保温法の検討

Study on Exothermic Hot Topping of Ingot

A. Inoue, et alii.

住友金属工業、鋼管製造所

工 谷口千之・小谷良男 工〇井上 愧

I. 緒 言

キルド鋼の押湯保温に対しては、押湯形状、保温剤の種類および使用法、押湯加熱法、特殊押湯煉瓦の使用などについて種々研究が行なわれている。特に最近においては電弧加熱、ケログ加熱、ガス加熱などの加熱方式が発達し、また特殊押湯煉瓦についても漸次実用化せられつつある。

押湯量は鋼塊内質部の健全性が保証せられれば少いことが望ましいが、当所における鋼塊はすべて管材として用いられるため特に内質部の健全性が要望されている。しかし種々の理由から押湯保温に対しては特殊な加熱方式を採用することなくもつばら保温剤の有効使用につい