

## 論 文

CaO-SiO<sub>2</sub> 二元鉍滓の CaO の活量について\*

(熔鉍炉系鉍滓の石灰分活量—I)

沢 村 企 好\*\*

Activity of CaO in the Binary System CaO-SiO<sub>2</sub>.

(Activity of lime in blast-furnace type slags—I)

Kiyoshi SAWAMURA

## Synopsis:

The e.m.f. measurement of double cells was applied in order to determine directly the activity of CaO in CaO-SiO<sub>2</sub> slags at 1,600°C.

The electrodes used in the cell were of two tungsten rods, which had been treated in a molten slag bath by passage of direct current as cathodes and confirmed to be capable of using for a calcium electrode by electrode potential measurement, spectroanalysis and X-ray diffraction.

The e.m.f. of eight CaO-SiO<sub>2</sub> slags against a reference slag and the e.m.f. of one of them against the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molten slag coexisting with solid lime were measured at 1,600°C. From these observed values the activities of CaO at 1,600°C relative to solid lime were calculated.

The activity of SiO<sub>2</sub> in the system was also found from that of CaO relative to solid silica by means of the Gibbs-Duhem relation.

Even a small amount of the sulfur in slags lowered very rapidly the activity of CaO in them.

## I. 緒 言

CaO は鉄鋼製煉に關係する鉍滓の最も基本的な塩基性成分で、脱硫などの主要な製鉄反應に關係する。しかし現在鉍滓成分の活量については資料が少なく、ことに CaO の活量、 $a_{CaO}$  は CaO-SiO<sub>2</sub> 二元系を除き、三元系以上では求められた數値がほとんどない。この理由は  $a_{CaO}$  の直接測定法がいまだ発見されていないことにもとづくと思われる。

CaO-SiO<sub>2</sub> 二元鉍滓の  $a_{CaO}$  については、RICHARDSON<sup>1)</sup> は同氏および JEFFES<sup>2)</sup> が集めた熱力學的數値を用いて計算し、FULTON および CHIPMAN<sup>3)</sup> は鉍滓と熔鉄間の C による還元平衡から鉍滓の  $a_{SiO_2}$  を求め、これから  $a_{CaO}$  を求めている。また大森および三本木<sup>4)</sup> は CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 三元系の  $a_{SiO_2}$  および  $a_{Al_2O_3}$  を電気化學的に測定し、これらの値から CaO-SiO<sub>2</sub> 二元系の  $a_{CaO}$  を求めている。次に FINCHAM および RICHARDSON<sup>5)</sup> は SO<sub>2</sub> を含むガスと鉍滓とを平衡させ、鉍滓の S 含有量

とガス中成分の分圧から鉍滓の硫黄能力  $C_S$  を定義し、 $C_S$  と  $a_{CaO}$  との關係から、さきに RICHARDSON<sup>1)</sup> が与えた値の内 CaO の多い部分を訂正した。CARTER および MACFARLANE<sup>6)</sup> は SO<sub>2</sub> を含むガスと鉍滓との平衡から、ガスの硫化ポテンシャルを定義し、これと鉍滓の S 含有量および CaS 溶解度から  $a_{CaO}$  を求めている。最後の二つは鉍滓中に S が含まれている。以上いずれも  $a_{CaO}$  を直接測定する方法ではない。

筆者は CaO-SiO<sub>2</sub> 二元系および CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 三元系鉍滓の起電力を測定し、同時に行なつた脱硫實驗の結果と比較して、鉍滓の起電力と脱硫能力との間に一定の關係が存在するのに気が付き、この両者を結ぶものは鉍滓の  $a_{CaO}$  でなければならぬと考え、鉍滓の  $a_{CaO}$  を電気化學的に直接測定する方法を考案した。

この方法は、熔融鉍滓中で電極材料に直流を通じ、電

\* 昭和 36 年 4 月本會講演大会にて発表

\*\* 九州工業大學

着に類似した処理を施した電極を使用するにある。初め起電力を測定した際、後に述べる電池とほぼ同じ形式の電池を使用した。電極材の材質と鋳滓の成分とが無関係であるので、両者をよくなじませるため、電極材を陰極、電池容器を陽極として極めて短時間直流を通じた。次に直流を切り起電力を測定する場合、非常に早く平衡に達する。次いで電池の外部で同様の処理をあらかじめ電極材に施すことにした。

## II. 電極について

### (1) 電極の作製

電極材には直径が約 0.5~0.6mm 位の W 線を用いた。W 線はあらかじめ 10% NaOH 水溶液で電解研磨を施し、附着物を除いておく。ほぼ同じ直径の 2 本を一束とし、黒鉛容器内に入れた熔融鋳滓の処理浴中に先端を 5mm 許り入れ、まず陽極にして 3~5 秒直流を通じ、次にこれを陰極に切替えて、1 分間通電する。いずれの場合も、黒鉛容器自身を一方の極とする。処理浴には  $\text{CaO/SiO}_2=1.2$  の  $\text{CaO-SiO}_2$  二元鋳滓を用い、温度は 1,580~1,600°C、通電条件は浴電圧が 15V、電流が 4.5A である。

これを浴から取出すと、表面に附着した鋳滓の塊が、しばらくすると風解して自然に剝げ落ち、銀白色の表面が得られる。処理鋳滓は使用回数が多くなると、塊が剝落し難くなるので、しばしば新しく取換える。

### (2) 電極表面物質の電気化学的性質

これには 0.1N- $\text{CaCl}_2$  を溶かしたピリジンを媒介とし、甘汞電極との間の電極電位差を測定した。鋳滓中で通電処理した電極は水中で徐々に侵されることが電極電位差の測定で分つたので、水の代りに非水溶液のピリジンを使用した。ピリジン中では侵されず、ほぼ一定した値を示す。

電極電位差の測定例は次のごとし。A, B などは一束にしたおのおのを示す。

#### 実験 1.

W 線原線 A: -0.250V B: -0.270V

鋳滓内通電処理 A: -0.720 B: -0.723

そのまま空中放置 A: -0.700 B: -0.710

実験 2. 鋳滓内通電処理後、1600°C のほかの鋳滓に 2 分間浸漬する。

W 線原線 A': -0.265V B': -0.248V

鋳滓内通電処理 A': -0.725 B': -0.718

ほかの鋳滓内浸漬 A': -0.660 B': -0.695

実験 3. 鋳滓内通電処理を施さず、処理鋳滓内に 1 分

間浸漬する。

A'': -0.205V B'': -0.275V

実験 4. 鋳滓内通電処理後、1,600°C の炉内に 1 分間保持 -0.315V

なお鋳滓内で通電処理したものを電解研磨すると、元原線に近い値となる。以上の実験例からつぎのようになる。

実験 3 によれば、鋳滓内で通電処理を施さず、ただ単に浸漬しただけのものは W 線原線と電極電位差がほぼ同じである。しかし鋳滓内で通電処理を施したものは、実験 1 に示すように、電位差が原線自身の場合より遙かに増加しており、これを空气中に 1 時間以上放置しても安定している。また実験 2 に示すように、処理電極を再び熔融鋳滓中に 2 分間位浸けても余り変化しない、すなわち安定している。ただし浸漬をゆつくり行なつて、1,600°C の空气中に長くさらすと、実験 4 に示すよう変化すると思われる。

以上から鋳滓内で通電処理した W 線の表面には、W に比べて卑である物質が附着していると考えられる。この処理はいわば電着操作であつて、処理浴  $\text{CaO-SiO}_2$  鋳滓中に存在する陽イオンは  $\text{Ca}^{++}$  イオンのみであるから、この物質は Ca でないかと考えられる。これを確かめるため、次の分光分析および X 線回折を行なつた。

なお 900°C の熔融  $\text{CaCl}_2$  内で、W 線の先端に電着させた金属 Ca は、同様の測定を行うと、-2.12V であり、先端をもぎとり W 線に Ca が附着した部分は -1.84V となり、処理電極はこれと W の中間にある。

### (3) 分光分析および X 線回折

Fig. 1 は処理電極などの分光分析を示す。図には 3933.7Å および 3968.5Å の Ca 線の位置を示す。No.1 は電解研磨した W 線原線で Ca が検出されていない。No.2 は鋳滓内で通電処理を施したもので Ca 線の巾が最も広い。No.3 は処理後ほかの熔融鋳滓中に 2 分間浸漬したもので、No.2 より巾が少し小さい。次に

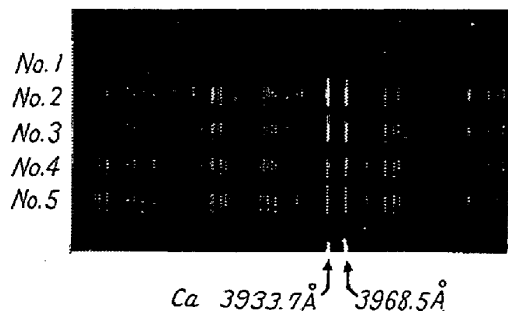


Fig. 1. Spectrophotograph of the electrodes.

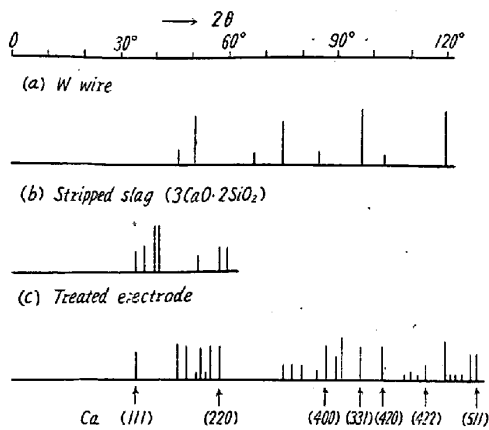


Fig. 2. X-ray diffraction of electrode. (FeK $\alpha$ )

No. 4 は処理浴中に 1 分間, No. 5 は No. 3 で用いた鉱滓中に 2 分間いずれも W 線を単に浸漬しただけのもので, 線の巾は No. 2, No. 3 に比べ著しく小さい。

Fig. 2 は X 線回折図を示す。撮影には FeK $\alpha$  を使用した。上は W 原線の回折線, 中央は処理後しばらくして剝落した鉱滓の塊で, これは 3CaO·2SiO<sub>2</sub> のみ現われている。下は処理電極で, Ca の線を拾えば図のようになる。Ca, W のほかに多くの線が現われているが, これは処理の際に現われた CaO と SiO<sub>2</sub> との化合物であると考えられる。処理浴の鉱滓が凝固すると, 3CaO·2SiO<sub>2</sub> と CaO·SiO<sub>2</sub> とになるはずであるが, これらの化合物は現われていないようである。

以上の結果を総合すると, 電極表面にうすく附着している物質は Ca と鉱滓とであつて, 電極が空气中や熔融鉱滓中で安定しているのは, 鉱滓が Ca を被覆して, 保護していると想像できる。それゆえ, 処理電極は Ca 電極になつていると考えてよい。

### III. 電池の構成

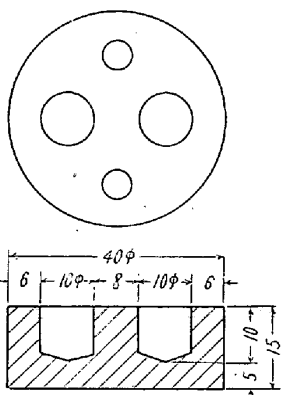
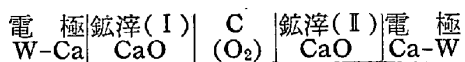


Fig. 3. Graphite cell.

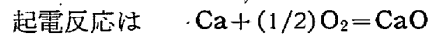
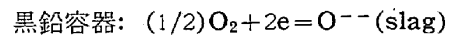
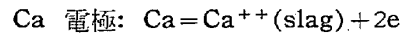
鉱滓内で同時に通電処理した 2 本の電極は, 電気化学的性質がひとしい Ca 電極と考えられ, この 2 本を電極として, 次の複電池を組立てる。電池容器は Fig. 3 に示す黒鉛円板に 2 個の孔をあけたもので, おおのに鉱滓を入れる。

Ca は鉱滓内で Ca<sup>++</sup> イオンのみとなり, 珪酸イオン

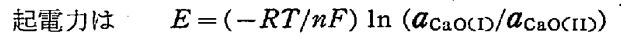
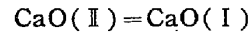


ンや Fe イオンのように, 種々の形や二つ以上のイオン

価をもつことがない。片側の電池では黒鉛が陽極となり



両側を組合せた複電池では, 両側の Ca 電極の Ca の活量がひとしいから全体として



この複電池は CaO の多い方が陽極となつている。

### IV. 試料

試料の調製には, 化学用試薬 Ca(OH)<sub>2</sub> と試薬無水珪酸を使用した。後者は稀 HCl で処理し, Fe 分を完全に除いておく。組成は塩基度を基準にとり, 塩基度が 0.6 から 1.4 までの 9 種類をつた。Table 1 は配合および分析を示す。ただし結果の検討には配合成分を使用した。

### V. 鉱滓の起電力測定

複電池の一方側の基準電池の浴には, CaO/SiO<sub>2</sub>=0.6 の鉱滓を用いた。これが 9 個の鉱滓中電位が最も低い。炉は高周波電気炉を用い, 炉体内に黒鉛管を内張りして発熱体とし, この中に電池を入れる。黒鉛管の厚さと長さを適当にすれば, 炉温を 1,600°C 前後に容易に調節できる。温度の測定には光高温計を用いた。炉温が 1,600°C に達した後, 電極を迅速に挿入し, しばらくして測定を開始すると, わずかの時間でほぼ一定する。電池容器の位置や黒鉛管などを調整して, 空試験の読みをできるだけ小さくすることに努めた。その最低は 2.5mV である。測定にあたり, 鉱滓の異常な膨れ, 表面に浮んだ黒鉛粉による短絡, そのほか原因不明の種々の事故がしばしば起つて, 測定を不可能にした。測定は繰返し行い事故をできるだけ排除するよう工夫しながら行なつた。

Table 1. Compositions of CaO-SiO<sub>2</sub> slags.

No.	CaO/SiO <sub>2</sub>	Analysis		
		CaO	SiO <sub>2</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>
1.	0.6	36.5	61.3	0.59
2	0.7	40.2	58.9	0.68
3	0.8	43.4	53.0	0.81
4	0.9	47.8	51.2	0.93
5	1.0	50.0	48.5	1.03
6	1.1	53.1	47.2	1.11
7	1.2	54.3	45.4	1.19
8	1.3	56.0	42.7	1.31
9	1.4	58.7	42.2	1.39

Table 2. E.M.F.,  $a_{CaO}$  and  $a_{SiO_2}$  of CaO-SiO<sub>2</sub> binary melts at 1,600°C.

CaO / SiO <sub>2</sub>	$N_{SiO_2}$	$E$ (mV)	$E^\circ$ (mV)	$a_{CaO}$	$a_{SiO_2}$
0.6	0.61	0(2.5)	483	0.0025	0.85
0.7	0.57	22	461	0.0033	0.70
0.8	0.54	45	438	0.0044	0.56
0.9	0.51	75	408	0.0064	0.40
1.0	0.48	103	380	0.0090	0.29
1.1	0.46	128	355	0.012	0.20
1.2	0.44	160	323	0.018	0.12
1.3	0.42	220	263	0.039	0.045
1.4	—	(170)	—	—	—
0.48*	0.66	—	—	0.0019*	1.0

\* : by extrapolating  $a_{CaO}-N_{SiO_2}$  curve

$E$  : e.m.f. against CaO/SiO<sub>2</sub>=0.6, CaO-SiO<sub>2</sub> slag

$E^\circ$  : e.m.f. against standard slag ( $a_{CaO}=1$ ),  $E^\circ=483-E$

$N_{SiO_2}$  : mole fraction of SiO<sub>2</sub> in melts.

測定結果を Table 2 の  $E$  に示す。CaO/SiO<sub>2</sub>=1.4 の鉍滓は固体 SiO<sub>2</sub> と融液との共存範囲にあるから以後省略する。

### VI. 石灰分活量 $a_{CaO}$

$a_{CaO}$  を求めるには一方の電池の浴に  $a_{CaO}=1$  の標準鉍滓が必要で、ここでは固相の純 CaO を標準状態にとる。固相の純 CaO と共存する融液も  $a_{CaO}=1$  であるが、CaO-SiO<sub>2</sub> 系には Fig. 4 に示すように、1,600°C ではこのような融液が存在しない。CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系では Fig. 5 に示すよう存在する。

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系で  $a_{CaO}=1$  の部分は 1,600°C では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 0~40% 位の範囲であるが、測定上できるだけ固相 CaO の少ない組成が望ましい。しかし液相線上の組成が正確に分らないため、つぎのようにした。まず Fig. 5 で 1,600°C の液相線を境として両側の鉍滓を作り急冷すると、左側の固相 CaO と共存する部分は黄白色を呈し、右側の完全融液の部分は黒色である。この色を判定に用い両側から液相線に近づくように、種々の組成の鉍滓を次々と作つて行き、固相 CaO と共存する範囲で液相線に非常に近い組成の鉍滓を得た。これを  $a_{CaO}=1$  の標準鉍滓とした。この標準鉍滓の配合成分は CaO 60%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40% で、黄白色である。配合には、CaO にメルク製 CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に Al 電解用アルミナを使用した。なお CaO 59%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 41% の配合成分のものは黒色である。

この標準に対して、CaO-SiO<sub>2</sub> 系、CaO/SiO<sub>2</sub>=1.3 の鉍滓をえらび、両者の間の起電力を測ると、263mV

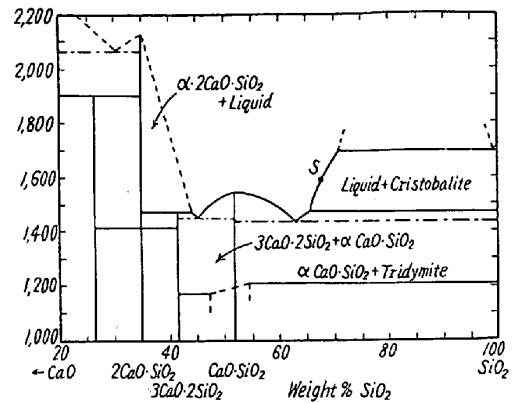


Fig. 4. CaO-SiO<sub>2</sub> phase diagram.

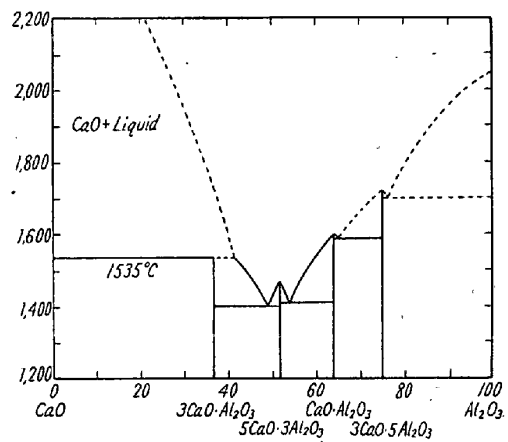


Fig. 5. CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase diagram.

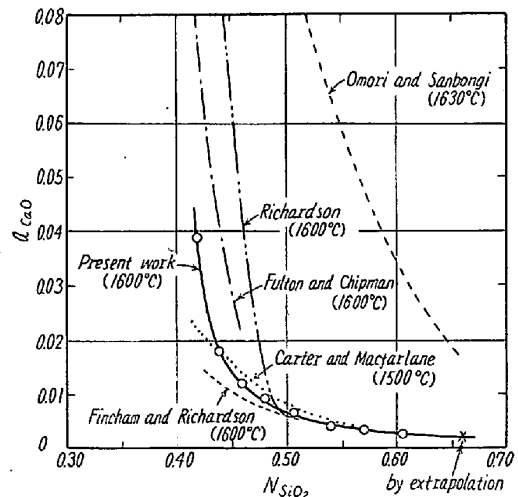


Fig. 6. Activity of CaO in CaO-SiO<sub>2</sub> binary slags.

である。もちろん標準鉍滓の方が陽極である。

それゆえ、さきに基準にとつた CaO/SiO<sub>2</sub>=0.6 の鉍滓はこの標準鉍滓に対し、483mV となり、これを用いて各鉍滓の起電力を標準鉍滓に対するものに換算すると Table 2 の  $E^\circ$  となる。 $E^\circ$  については

$$E^{\circ} = (-RT/nF) \ln (a_{\text{CaO}}/a^{\circ}_{\text{CaO}})$$

Ca<sup>++</sup>イオンであるから、 $n=2$ 、また  $a^{\circ}_{\text{CaO}}=1$  として

$$\log a_{\text{CaO}} = -E^{\circ}(\text{mV})/186$$

これにより各鋳滓の  $a_{\text{CaO}}$  が求まる。Table 2 に示す。Fig. 6 は筆者および従来の研究者による結果を記入した。大森および三本木の結果はほかに比べかなり高い。

### VII. 珪酸分活量 $a_{\text{SiO}_2}$

CaO-SiO<sub>2</sub> 二元系の  $a_{\text{SiO}_2}$  は、従来研究結果が幾つかある<sup>1)3)4)7)8)</sup>。比較のため筆者の  $a_{\text{CaO}}$  の値を用い、GIBBS-DUHEM の関係式によつて  $a_{\text{SiO}_2}$  を求めた。 $\gamma$  を活量係数とすると

$$\log \gamma_{\text{SiO}_2} = \log \gamma^{\circ}_{\text{SiO}_2} - \int \frac{\log \gamma_{\text{CaO}}}{\log \gamma^{\circ}_{\text{CaO}}} (N_{\text{CaO}}/N_{\text{SiO}_2}) d \log \gamma_{\text{CaO}}$$

積分の基準には 1600°C における SiO<sub>2</sub> 飽和の組成をとる。これは Fig. 4 の S 点で、図から SiO<sub>2</sub> 67.5% ( $N_{\text{SiO}_2}=0.66$ )、CaO/SiO<sub>2</sub>=0.48 である。ここではもちろん  $a^{\circ}_{\text{SiO}_2}=1$ 、 $\gamma^{\circ}_{\text{SiO}_2}=1.52$  であり、また Fig. 6 の  $a_{\text{CaO}}-N_{\text{SiO}_2}$  曲線を外挿し  $a^{\circ}_{\text{CaO}}=0.0019$ 、 $\gamma^{\circ}_{\text{CaO}}=0.0056$  が得られる。 $a_{\text{SiO}_2}$  の結果を Table 2 に示す。これと従来の研究結果を Fig. 7 に示した。

### VIII. 鋳滓の $a_{\text{CaO}}$ に対する S の影響

前述のように FINCHAM および RICHARDSON, CARTER および MACFARLANE の方法では、鋳滓が S を少量含んでおり、後者では少量の S は  $a_{\text{CaO}}$  に影響しないと仮定している。ここでは鋳滓に S が入る場合、 $a_{\text{CaO}}$  の変化をしらべた。ただし、試料は脱硫反応によつて S を吸収した鋳滓を使用した。

内径 40mm、深さ 90mm の黒鉛坩堝内で鉄鉄 250g

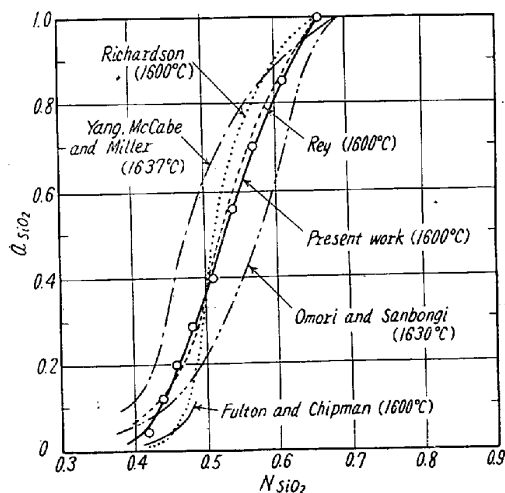


Fig. 7. Activity of SiO<sub>2</sub> in CaO-SiO<sub>2</sub> slags.

Table 3. Change of S content and  $a_{\text{CaO}}$  of slag in desulfurizing reaction.

Time(mn)	S %	e.m.f.* (mV)	$a_{\text{CaO}}$
0	0	145	0.015
10	1.4	67	0.0058
30	1.8	-45	0.0015
60	1.78	-62	0.0012
90	1.88	-62	0.0012
120	1.92	-70	0.0011

\* e.m.f. against CaO/SiO<sub>2</sub>=0.6, CaO-SiO<sub>2</sub> slag.

鋳滓 120g を 1,600°C で反応させる。鉄鉄は C 3.84% Si 0.12%, S 1.003% で、鋳滓は CaO 52.5%, SiO<sub>2</sub> 46.4% である。炉は高周波電気炉の炉体内に黒鉛管を内張りして発熱体とし、温度の測定には W-Mo 熱電対を用いた。実験開始後、鉄鉄および鋳滓から少量ずつ試料を採取し分析と鋳滓の起電力測定を行なった。Table 3 に結果を示す。ただし起電力の測定に当り、S が若干量脱出している。

Table 3 から、鋳滓に S が入るに従い、急速に  $a_{\text{CaO}}$  が低下することがわかる。同時に FeO が 0.1~0.3% 入るが、ELLIOTT<sup>9)</sup> の CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系についての  $a_{\text{CaO}}$  の等活量線図によれば、この程度の含有量では影響がない。Fig. 6 に見るように、鋳滓中に S を含む方法では CaO の多い部分で、 $a_{\text{CaO}}$  が筆者の結果に比べて低くなっている。これは鋳滓中の S の影響によるのではないかと考えられ、実際 CARTER および MACFARLANE の実験結果では CaO の多い鋳滓は S 含有量が多い。

### IX. 結 言

1600°C における CaO-SiO<sub>2</sub> 二元鋳滓の  $a_{\text{CaO}}$  を電気化学的に直接測定したが、要約すればつぎのごとし。

1. 熔融鋳滓中で W 線に直流を通じて、電着に似た処理を施し、電極電位差の測定、分光分析、X 線回析によつて、Ca が附着していることがわかった。
2. この処理した W 線を Ca 電極とし、複電池を作つて、CaO-SiO<sub>2</sub> 二元鋳滓の相対起電力を測つた。
3.  $a_{\text{CaO}}=1$  の標準鋳滓には固相 CaO と共存する CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の融液をえらび、各鋳滓の  $a_{\text{CaO}}$  を求めた。
4. GIBBS-DUHEM の関係を用い、 $a_{\text{CaO}}$  の値から  $a_{\text{SiO}_2}$  を求めた。
5. 鋳滓中に S が入るに従い、急速に  $a_{\text{CaO}}$  が低下する。

本実験に対して、終始御指導を戴いた九州大学工学部伊藤尚先生、御助言を戴いた八木貞之助先生、また X 線

分析および分光分析に勞を煩らわされた九州工業大学玉城助教、住友金属工業株式会社渡辺正次郎氏、日立金属工業株式会社中原巧氏、実験に協力された山口勝也、石黒幸男そのほかの諸氏、並びに種々の実験材料を御提供下された黒崎窯業株式会社、日本タンゲステン株式会社に深く謝意を表す。(昭和 36. 年 6 月寄稿)

### 文 献

- 1) F. D. RICHARDSON: "The Physical Chemistry of Melts" p. 77~95: 1953, Institute of Mining and Metallurgy, London
- 2) F. D. RICHARDSON, J. H. E. JEFFES and G. WITHERS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 166 (1950), p. 213~234
- 3) J. C. FULTON and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min. & Pet. Eng., 200

- (1954), p. 1136~1146
- 4) 大森, 三本木: 日本金属学会誌, 25 (1961), 2, p. 139~143
- 5) C. J. B. FINCHAM and F. D. RICHARDSON: Proc. Roy. Soc. Ser. A., 223 (1954), p. 40~62
- 6) P. T. CARTER and T. G. MACFARLANE: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 185 (1957), p. 54~66
- 7) M. REY: Rev. Mét., 46 (1949), p. 849~858
- 8) L. YANG, C. L. McCABE and R. MILLER: "The Physical Chemistry of Steel Making" p. 63~64, 1958, John Wiley & Sons Inc. New York.
- 9) ELLIOTT: "冶金物理化学と製煉基礎論" p. 287 (吾妻潔他編, 金属工学講座)

## 鋼中非金属介在物の顕微鏡的形態と化学組成

### および結晶学的組成\*

大貫富蔵\*\*・小池与作\*\*\*・千葉富雄\*\*

## On the Microscopic Structure and Chemical or Crystalline Composition of Nonmetallic Inclusions in Steel.

Tomizo ONUKI, Yosaku KOIKE and Tomio CHIBA

### Synopsis:

The remarkably large streak seams occurred under particular operational conditions or experiments were observed to study precisely the mutual relations among their microscopic structures, chemical compositions, crystalline structures with an X-ray diffraction and polarizing microscope and by measurement of microhardness and etching grade. Most of these inclusions were artificially composed in order to identify the compositions of inclusions and to research the process of such occurrence.

(i) The physical and chemical characters of  $\alpha$ -alumina,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO-FeO}$ , sulphide, comparatively simple silicate and aluminate were sufficiently ascertained.

(ii) Microhardness test on inclusions was easily carried out in general case and recognized to be effective for the determination of various inclusions.

(iii) Grades of etching caused by reagents on each crystalline compositions of inclusions were different respectively, but often difficult to be decided quantitatively.

(iv) According to these experiments, chemical or crystalline compositions of streak seams can be nearly detected by their microscopic structure and microhardness.

(v)  $\alpha$ -alumina inclusions were sometimes produced from the mullite in chamotte, when the deoxidation product which contained a high percentage of  $\text{MnO}$  reacted with the refractory chamotte.

### I. 緒 言

砂疵の顕微鏡的形態や、物理的または化学的性質よ

\* 昭和 35 年 10 月本会講演大会にて発表

\*\* 富士製鉄株式会社釜石製鉄所, 研究所

\*\*\* 富士製鉄株式会社中央研究所, 工博