

- 2) 石部, 学振 19 委 6127, (昭和 36 年)
3) 前川, 鈴木, 学振 19 委 6729, (昭和 37 年)

(97) スラグの構造解析に対する分光学的手法の試み

三菱鋼材, 深川製鋼所

理博○阿部 吉彦・山田 雄康

Some Trial for Structure Analysis of Slag by Spectroscopic Technique.

Dr. Yoshihiko ABE and Yūkō YAMADA.

I. 緒 言

鉄鋼精錬時の溶滓は金属酸化物を主体とする多成分系物質であるが最近では一種の溶融塩であるとの考えのもとにそのイオン形態が盛んに解析されてきている。ところでこれらのイオンは溶融状態で無秩序に存在しているのではなくイオン間の相互静電引力にしたがつて相応のイオン対をなして巨視的な規則配列をとっているが、温度降下して凝固状態に移る際にはこの相互間の結合力をさらに強めるのでそのままの結合状態で化合物が形成されると見られている。

一方スラグ分析に最近発光分光分析手法が適用されてきているが、この原理は含有濃度に比例してその元素のスペクトル線強度があらわれることに基く。しかし筆者らはこの場合に元素の化学的形態がたとえば FeO と Fe_2O_3 のごとく異なると同一元素濃度でもスペクトル線強度上に差が生ずるのを認めた¹⁾²⁾。したがって上記溶融または凝固状態の滓中元素でもその個々の形態、相互結合対の種類または相互結合数などに差があると相応の差をスペクトル線強度にも生ぜしめることになる。

以上の観点より筆者らはこの発光分光分析手法で 2~3 のスラグの構造解析を試みて本手法がどの程度スラグ研究に利用できるかを既往の結果と対比させながら検討した。

II. 実験要領

1. 装置および使用スペクトル線

装置: 光電測光式直読分光分析装置 (ダイレクトリエーダー)

使用スペクトル線:

Ca 3158Å, Si 2516Å, Al 3082Å

2. 発光方法

(1) 溶融滓の場合: 放電コラムの温度の高いアーク方式を適用すると試料表面が瞬時にして溶融するので、C 電極と尖端のカップ内に粉状試料をつめた今 1 つの C 電極間に Table 1 の条件でアーク放電を行なわせる。

(2) 凝固滓の場合: スパーク方式では放電コラムの温度が低いので試料が固相のまま発光する。そこで予めアーク放電を 10⁸ 行なつて試料の表面層を溶融且つ凝固させた後 Table 1 の条件でスパーク放電させる。

3. スペクトル線強度の測定

本研究は含有元素の形態の違いを元素の発光スペクトル線強度のずれで調べようとするものであるから、この強度測定時には含有元素の形態の違い以外の原因による

Table 1. Condition of discharge.

Condition	Molten slag	Solidified slag
Discharge type	Arc (high voltage, AC)	Spark (air jet)
Primary current	4.2A	8.6A
R F current	—	7.0A
Air power	—	25CFM
Gap resistance	5megohm	5megohm
Gap spacing	3mm	3mm
Pre-exposure time	10 s	0 s
Exposure time	15 s	23 s

ずれが介入してこないよう操作を工夫しなければならない。そこで発光および測光条件を同一にするとともに実測値を回折格子の中心像強度によつて補正したが、たとえ以上の注意を施しても測定の時期的を変えると測定値の再現性に難点を生じた。ここでこの現象は直読式分光分析装置を使用する以上回避できないものとわかつたので、本手法による一連の実験は時期的を同じくして行なうこととし万一個々に再検を必要とする際には予め前回の時期的なずれをチェックして実測値に再補正を加えた。

III. CaO-SiO₂ 滓の形態解析

1. 溶融および凝固滓に対する試み

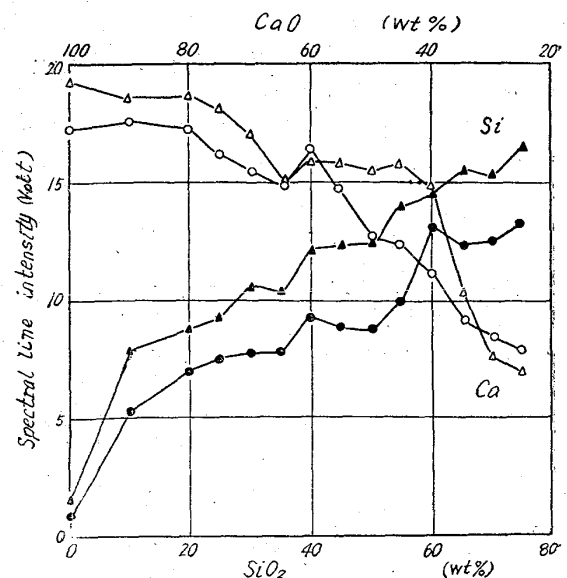
CaO および SiO₂ の各純粋粉末を各種の割合に混合したものを供試料として Table 1 の条件でそれぞれ発光させ、溶融および凝固状態下での Ca および Si の各濃度スペクトル線強度曲線を求めると Fig. 1 を得る。この図では度合こそ異なつてはいるが溶融滓および凝固滓いずれの場合にも同じ組成部に明瞭な屈折を生じた。しかもこの箇所は状態図より見て丁度。

(CaO)₂·SiO₂(2Ca²⁺+SiO₄⁴⁻) に相当する

SiO₂: 35%, CaO: 65%

CaO·SiO₂(Ca²⁺+SiO₃²⁻) に相当する

SiO₂: 51.8%, CaO: 48.2%



Circles: Molten state, Triangles: Solidified state
Fig. 1. Concentration-spectral line intensity curves of CaO-SiO₂ slag.

の組成とそれぞれ見ることができるので、溶融状態でのイオン形態および凝固状態での化合物形態の変化は本手法からでも追究できることとなる。

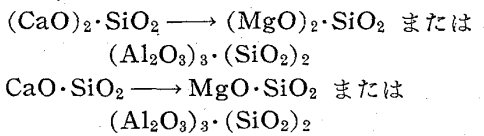
ところで溶融状態下の本系スラグでは組成が変つても Ca イオンの形態自身には変化を生じないはずである。しかるに本手法で得た溶融滓中 Ca の濃度スペクトル線強度曲線では凝固滓の場合と全く同様に Si の曲線と相対的な位置に明瞭な屈折を生じた。このことより溶融状態下のスラグでは各種のイオンが決して無秩序に分散しているのではなく相互の静電引力に相応したイオン対をなして巨視的に見た場合には凝固状態と同じ規則配列をしていることを推定できるとともにこの場合に形成されているイオン対(凝固状態では化合対)の組合せも本手法の適用結果から同時に確認できることがわかった。

ここで凝固滓は各種の単一化合物および複化合物から構成されているので、これらの化合物の単位スペクトル線強度を予め知っておくと組成既知の凝固滓は本手法の適用で容易に形態解析が可能となる。勿論これらの化合物は組成比および溶融温度の調節で任意に生成し得るので電気炉で合成した試料から CaO-SiO₂ 滓中に存在し得る各種の化合物の単位スペクトル線強度を測定したところ Table 2 のごとくそれぞれの分光学的特性値を求め得た。

2. 第三化合物含有に伴う形態変化の追跡

工業滓は一般に単純な CaO-SiO₂ 2 元系ではなくその他の各種酸化物、硫化物および炭化物などを含有する。したがって CaO-SiO₂ 滓での上記のごとき化合物構成はこの第三化合物含有に伴って当然変化する。そこで MgO および Al₂O₃ 含有の場合を例にこの現象に対して本手法による解析を試みた。

実験の基準試料にしたのは CaO: 75%, SiO₂: 25% の塩基性滓と CaO: 45%, SiO₂: 55% の酸性滓であつて、この内の CaO を逐次 MgO または Al₂O₃ で置換した試料を作成してそれぞれの Ca および Si スペクトル線強度を測定したところ Fig. 2 および Fig. 3 のごとくこれらの変動を記録できた。ここで Ca または Si の単位スペクトル線強度上に記録された変化は MgO または Al₂O₃ 含有に伴って基準滓の化合物構成と異なつた構成がその組成上にあらわれたことを示す。したがって本図と個々の化合物の単位スペクトル線強度値とを照し合せると、



などの化合物相互結合状態の推移が定量的に追跡できる

Table 2. Spectral line intensities of various compounds constituted CaO-SiO₂ slag.

	Spectral line intensity (volt/mol)				
	CaO	(CaO) ₃ ·SiO ₂	(CaO) ₂ ·SiO ₂	CaO·SiO ₂	SiO ₂
Ca	17.5	11.0	10.8	12.9	—
Si	—	17.1	18.9	17.8	14.4

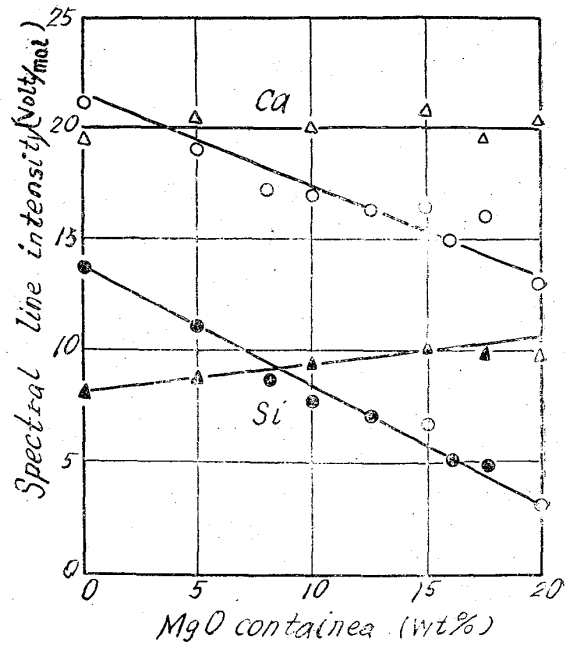


Fig. 2. Variations of spectral line intensities of Ca and Si with MgO content on CaO-SiO₂-MgO slag solidified.
Circles: Slags contained 25% SiO₂
Triangles: " 55% SiO₂

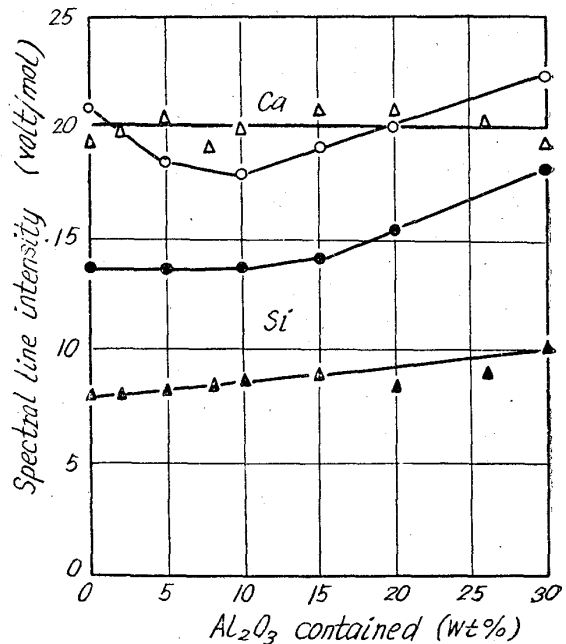


Fig. 3. Variations of spectral line intensities of Ca and Si with Al₂O₃ content on CaO-SiO₂-Al₂O₃ slag solidified.
Circles: Slags contained 25% SiO₂
Triangles: " 55% SiO₂

見通しを得た。

IV. CaO-SiO₂-Al₂O₃ 滓中の Al の形態解析

溶滓中 Al のイオン形態は Al 自身の濃度、母成分である CaO または SiO₂ 濃度などにより変化するといわれている⁶⁾。そこで各種の CaO-SiO₂-Al₂O₃ 滓中 Al の単位スペクトル線強度を溶融状態下で測定したところ、

Table 3. Spectral line intensity of Al in molten CaO-SiO₂-Al₂O₃ Slag.

Sample No.	Composition (%)			Intensity (volt/mol)	Sample No.	Composition (%)			Intensity (volt/mol)
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃			CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
A-1	0	80	20	7	B-1	70	25	5	58
2	10	70	20	12	2	65	25	10	52
3	20	60	20	17	3	55	25	20	40
4	30	50	20	24	4	45	25	30	37
5	40	40	20	37	5	35	25	40	28
6	50	30	20	39	6	25	25	50	21
7	60	20	20	43	C-1	40	55	5	44
8	70	10	20	47	2	15	55	30	33
9	80	0	20	54	3	5	55	40	19

Table 3の結果を得た。これによると Al₂O₃ または SiO₂ 濃度が高いほど Al の単位スペクトル線強度は大となり逆に CaO 濃度が高いほど Al の単位スペクトル線強度は小になっている。したがって溶滓中 Al イオンの形態が少なくとも高 Al₂O₃ または高 SiO₂ 組成と高 CaO 組成とで異なることは推定できたが、本手法によるとさらに静電引力により結合している相手イオンの種類、相互結合数の差およびこれら各種イオン対の共存率によっても測定値に差を生じてしまうので組成面から Al イオン自身の形態を明確に区分することにはむしろ精密すぎる結果をもたらすことになった。しかしこのことは逆に本手法を十分に活用すると複雑な系をなしている溶滓中イオン（または凝固滓中元素）の構造解析も定量的な域まで可能になることを示すので本手法の特徴ある活用方向をあらわしているともいえよう。

V. 結 言

発光分光分析法を応用して 2~3 の滓の構造解析を行ない本手法の利用価値を検討した。その結果溶融滓および凝固滓中個々のイオンおよび元素の形態変化を始めとしてそれぞれの場合の結合相手および相互結合数の変化などが本手法で推定できる見通しを得た。しかも本手法はスラグ構成元素全部の推移を同時観察できる特徴をもっているので解析方法を工夫するとさらに異色ある利用面が見出せるはずである。ただしスラグの構造は温度に強く左右されるので、今後本手法をさらに活用してゆくためには発光時の温度測定および自在な温度制御の操作面の改善努力もぜひ必要と考える。

文 献

- 1) 阿部, 山田, 原田: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 788
- 2) 阿部, 山田, 原田: 分光研究, 投稿中
- 3) O. A. ESIN & B. M. LEPINSKII: Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R., 91 (1953), p. 1187

(98) ヨウ素アルコール法による超快削鋼中の酸化物系介在物の定量について

大同製鋼, 中央研究所

工博 梶山太郎・加藤剛志・○柳田 稔

On the Determination of Oxide Inclusion in Leadloy Steel by Alcoholic Iodine Method.

Dr. Tarō SUGIYAMA, Kōsi KATŌ
and Minoru YANAGIDA.

I. 緒 言

低炭素, 低珪素であり, マンガン, 硫黄, 燐, 鉛を含有するいわゆる超快削鋼の性質に酸素の含有量および存在状態がおよぼす影響が極めて大きいと認められることはすでに報告したが, 本報告においてはその酸素の存在状態および含有量を正確に求める一方法としてヨウ素アルコール法の適用について検討した結果を述べる。

この鋼種の酸化物系介在物は酸溶解法によつては定量的に抽出できなかつたが, これは FeO, MnO 系の介在物が酸に不安定のためと思われる。

ヨウ素アルコール法はリムド鋼などの FeO, MnO に富む酸化物系介在物の抽出によく用いられているが, この超快削鋼は硫黄およびマンガンの含有量が高いことが特徴で, 介在物としてもマンガンの硫化物が主体であるので, 本実験ではこのように多量の MnS の共存下における MnO をいかにして分離し, 定量するかが重要な問題となつた。

ROONEY²⁾ その他の文献によればヨウ素アルコール溶液中における MnO, MnS の溶解度に関しては試料分解時における溶液の温度および攪拌持続時間が大きな影響を与えることが明らかにされているので, 本実験においてもこれらの点を中心に検討を進め, 超快削鋼の酸化物系介在物の定量方法を求めた。

II. 実験装置および操作

実験は主として学振編「鉄鋼迅速分析法」³⁾のヨウ素アルコール法(簡便法)に準じて行なつた。すなわち, 試料を窒素気流中でヨウ素のメチルアルコール溶液中に溶解し, 残渣を濾過し, メチルアルコールで洗浄後灰化して酸化物量を求め, 酸化物の組成は化学分析によつて定量した。