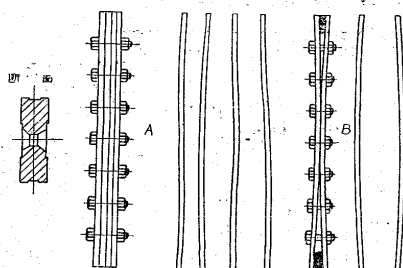
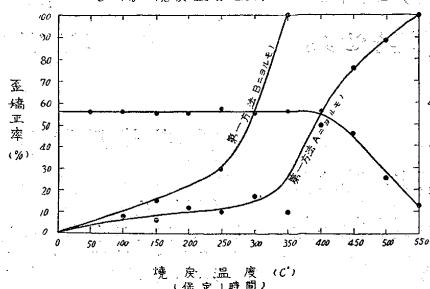


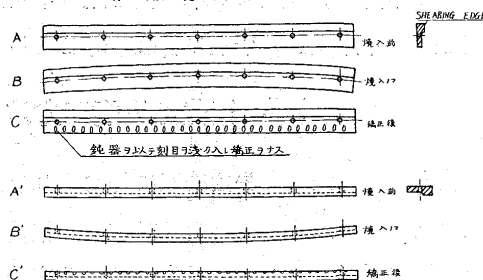
第14圖 剪断機双先ノ歪矯正第一方法



第15圖 C / % 焼戻温度ノ歪除去及硬度変化状態



第16圖 剪断機双先ノ歪矯正第二方法



之を前同様電気爐中にて焼戻を行ふ。

斯くする時は焼戻と同時に歪をある程度迄除去することを得。

2. 第2方法としては第16圖の如く焼戻温度迄加熱したる双先を速かに金床上に移し屈曲の内面に相當する部分を鈍器にて軽く打撃し刻目を淺くつける。この場合に打撃を加へたる表面が多少伸長せられ眞直になつて来る。

以上の如く締付法と打撃法の2種の矯正法に分けられる然るに實際の場合には兩者を合併して行ふ場合多し。

例へば第1方法により歪の残りたる場合は更に第2方法

により矯正をなすものである。第16圖Aの如く Single edge の場合は突起せる部分が極度に伸長するを以つて幅の方向と同時に厚さの方向にも歪を生ずるを以つて之が矯正は極めて困難である。

第1方法の如く焼戻作業中加熱により歪を除去する時は Internal stress による危険少なきも第2方法による時は局部的打撃を加へる爲め Internal stress を残し研磨により再び歪を生じて来る傾向があるから成る可く第1方法によることが大切である。

熔融状態に於ける酸性及び鹽基性平爐

鋼滓の粘性に就て

(日本鐵鋼協會 第9, 10回講演大會講演)

松 川 達 夫*

ON THE VISCOSITY OF SLAG FROM AN ACID AND BASIC OPEN HEARTH FURNACE IN MOLTEN STATE

Tatsuo Matsukawa

SYNOPSIS:— The author studied on the viscosity of slag from an acid and basic open hearth furnace in molten state, with a measuring apparatus for viscosity based on a rotating cylinder method. In this experiment, as any refractory material is attacked by molten slag from a steel furnace, especially by basic slag, he used a rotating cylinder covered with platinum and a Platinum crucible, and measured the temperature up to 1,600°C, steeping a Pt-Pt-Rh thermo couple directly in the slag.

Unlike iron, the change of the viscosity of steel furnace slag highly depends on temperature, and the slag does not present the distinct temperature of primary crystallization, acid open hearth furnace slag is far more viscous than basic one.

When the amount of FeO increases in acid open hearth furnace slag, its melting temperature becomes low, and its viscosity weak; while, MnO raises the melting temperature of the slag high and the viscosity weak.

The melting temperature of fayalite ($FeO \cdot SiO_2$) obtained by viscosity curve is 1,360°C, that of Rhodonite ($MnO \cdot SiO_2$) is 1,255°C, and that of tephroite ($2MnO \cdot SiO_2$) is about 1,270°C. They are all weak in viscosity, and their change in viscosity influenced by temperature is comparatively small. As for viscosity curve, in rhodonite it is rather inclined, but in the rest it is nearly horizontal.

Making the sum of FeO and MnO about 24%, and CaO , MgO , SiO_2 and Al_2O_3 constant, the author measured the viscosity of artificial steel furnace slag, in which FeO and MnO were replaced each other. The slag rich in FeO is weak in viscosity and low in melting temperature, but the more there is MnO in the slag, the stronger its viscosity and the higher its melting temperature.

Different views have been held as to the action of fluorspar in the open hearth slag, The present author ascertained the relation between the viscosity of molten slag and the amount of fluorine in it. 0.1-0.4% F was found in 10 basic open hearth slags. The amount of spar added to the slag is 0.3-5% of the latter and 15-16% CaF_2 of the spar is present in the slag. Spar makes the viscosity of basic

* 大阪帝國大學助教授

open hearth slag weak, and the melting temperature remarkably low. 1% F makes the melting temperature low about 100°C . Examining the analytical results of slags which were added with spar, the losses of F and Si correspond to the ratio SiF_4 .

Six artificial slag were prepared maintaining the sum of CaO , MgO and MnO about 61%, other constituents constant, and replacing MnO by MgO and CaO from 0.32 to 13.64%, and there viscosity was measured. MnO makes viscosity weak and melting temperature low. if 1% of $CaO+MgO$ is replaced by MnO , the melting temperature of the slag decrease about 12°C .

Further, making the sum of CaO and MgO about 36% and MnO , FeO and Al_2O_3 constant, the author measured the viscosity of these 5 artificial slags, in which CaO and MgO were replaced each other. The slag rich in MgO is weak a little in viscosity, and remarkably high in melting temperature. If 12 of CaO is replaced by MgO , the melting temperature of the slag decreases about 14°C .

I. 序 言

平爐内に於て装入物中の多くの不純物が酸化せられて良好なる鋼で製鍊せられて行くのはこれと接觸せる鋼滓との間に起る種々複雑なる化學反應に基づく。従つて製鍊の進行に伴ひその時々に対応した鋼滓の組成を保たしむることが必要で實際に於ても鋼の製鍊と同時に鋼滓の状態に細心の注意が拂はれて居る所以である。近時多くの人々によつて平爐鋼滓の研究が報告せられて居るが何れも熔鋼と熔滓との平衡を論じたものである。著者は平爐鋼滓に就ては未だ行はれて居ないが然かも非常に重要な粘性の方面より鋼滓の研究を行ふこととした。

平爐内の作用が熔鋼と熔滓間に於ける一種の化學反應である以上鋼滓の粘性或は流動性が直接その反應の遲速良否を左右するは明かなことで或は鐵鏟を加へ或は螢石を投じ酸性平爐では石灰を装入して鋼滓の流動性を良くして其作用を圓滑ならしめて居る。此の如く鋼滓の粘性そのものが鋼の製鍊に直接關係ある大切な性質であるにも拘らず今日迄未だ測定せられて居ないのは全くその實驗が非常に高温度に於けること及び適當な耐火物が得られないこと等の爲め實驗が可なり困難であることに起因して居ること、思はれる。平爐鋼滓特に鹽基性のものは侵蝕性が大きいので白金製器具を用ひ、輕合金、銅合金及び鑄鐵の粘性測定に成功した圓筒廻轉法により實驗を行つた。

II. 測定方法

從來用ひられた熔融物例へば金屬、硝子、熔鑛爐滓、鋼滓等の粘性測定法は大略して次の3種類となる、

1. 毛細管法(流出法) 2. 振動法 3. 圓筒廻轉法

毛細管法とは一定量の液體が毛細管を通して流下する速度によつて粘性係数を求めるもので Arpi,¹⁾ Pluess²⁾

Sauerwald 及 Toepler³⁾の諸氏は此方法を用ひて熔融金屬の粘性を測定して居る。

振動法とは圓板或は圓筒を液體中に吊し之に廻轉振動を與へ又は圓筒狀容器に液體を入れて吊し之に廻轉振動を與へ其の振動の對數減衰から粘性を求むるもので Fawsitt,⁴⁾ Oberhoffer 及び Wimmer⁵⁾ Wimmer 及び Thielman,⁶⁾ 眞島氏⁷⁾等は此方法に依つて同じく熔融金屬の粘性を測定して居る。

圓筒廻轉法には次の2種がある、2個の同軸の圓筒の間に測定する液體を入れ外部の圓筒を一定速度で廻轉せしめて内側の圓筒に作用する廻轉力に依つて粘性を定める方法と、外部の圓筒を固定し内部の圓筒に定まつた偶力を與へて廻轉せしめその速度によつて粘性を求むる方法とである

1881年に始めて Margules 氏によつて此方法が用ひられ其後、水、ピッチ、粘い液體、熔鑛爐滓、硝子等種々の液體の粘性測定に用ひられて好結果を収めたのである外部圓筒を廻轉せしむる方法で A. L. Feild⁸⁾氏、同氏及び P. H. Royster⁹⁾氏が又内部圓筒を廻轉せしめる方法で長谷川、谷口、上田の三氏¹⁰⁾が何れも熔鑛爐の鑛滓の粘性を測定せられた。此方法を用ひて硝子の粘性を測定した人々に Washburn 及び Shelton 氏¹¹⁾、English 氏¹²⁾、Gehlhoff 及 Thomass 氏¹³⁾及び Proctor 及び Douglas¹⁴⁾氏等がある。

³⁾ Z. anorg. allg. Chem., 157 (1926) 117

⁴⁾ Proc. Roy. Soc., 80 (1908) 20

⁵⁾ St. u. Eisen, 25 (1925) 122

⁶⁾ St. u. Eisen, 29 (1927) 389

⁷⁾ 理化研彙報, 3(大正 13)51

⁸⁾ U. S. Bureau of Mine. Tech. paper No. 157 (1916)

⁹⁾ U. S. Bureau of Mine Tech. paper, No. 187 及び 189

¹⁰⁾ 製鐵研究, 97(昭和 2 年)

¹¹⁾ Univ. Illinois Eng.

Exper. Stat. Bull. No. 140 Vol. 21. No. 33 (1924)

¹²⁾ Jour. Soc. Glass. Tech., 8 (1924) 205

¹³⁾ Z. Tech. Phys., 7 (1926) 260

¹⁴⁾ Proc. Phys. Soc., 41 (1929) 500

¹⁾ Internationale Z. Metallog., 5 (1914) 142

²⁾ Z. anorg. allg. Chem., 93(1915) 1

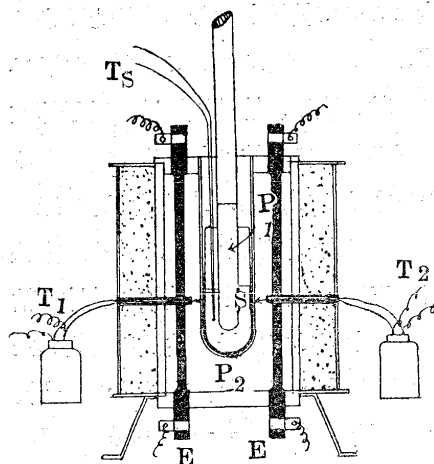
齋藤博士及び著者¹⁵⁾は内部圓筒を廻轉せしむる方法により輕合金、銅合金及び鑄鐵の粘性測定に成功したことは既に報告した所である。

毛細管法及び振動法は平爐鋼滓の如く高温度で粘性の變化が極めて大なるものには適しないので著者は圓筒廻轉法によることとし、從來の熔融金屬粘性測定装置の一部分を改作して用ひることとした。

實 驗 装 置

熔融鑄鐵及び銅合金の粘性測定には容器即ち外部圓筒として日本坩堝會社製の5番黑鉛坩堝を使用したのであるが鋼滓は熔融温度が高く、1,500°C前後で、測定も平爐内の温度に近からしめる爲に白金熱電對パイロメーター使用の限度1,600°C迄行はねばならぬので出来るだけ電氣爐の熱能率をよくする必要があること及び如何なる耐火物も鋼滓特に鹽基性のものには侵され易いので容器、廻轉圓筒共に白金被覆を行はねばならないのでそれに要する費用等の爲に限定せられて第1圖に示すやうに電氣爐の部分小さく作り變へた。P₁は長さ28cmの磁製棒の先に被覆せられ

第1圖 鋼滓粘性測定用電氣爐

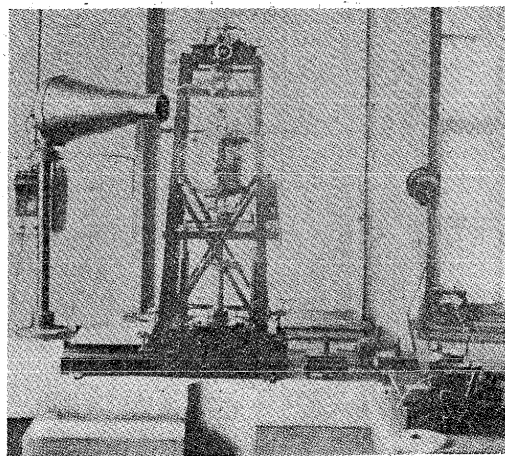


た15×80mmの白金タンマン管でこれが内部圓筒即ち廻轉圓筒であつて熔融鋼滓中に3cm浸り17瓦の落下分銅で廻轉せしめられる。P₂は外部圓筒で鋼滓Sの容器で25×80mmの白金タンマン管である。此外部白金

タンマン管は更に耐火物製のタンマン管で支持せられるEはカーボラダム抵抗棒(エレマ)で4本用ひ約5 k. w. h. の電力を消費する。温度の測定はよく補正を行つた白金、白金ロヂウム熱電對TSを直接熔融鋼滓中に浸漬してその温度を測り、電氣爐の温度はT₁、T₂、2つの熱電對を圖の如く兩側より耐火物製タンマン管に密着して挿入し此の2つのパイロメーターの讀みが一致するやうに各カーボラダム抵抗棒の電流を加減した。かくして爐内の所要部分

はいつも同一温度を保ち温度不均一による實驗の誤差を除くことが出来た。

寫眞A 熔融物粘性測定装置



寫眞Aは熔融物粘度計及附屬機械の排列を示し中央が粘性測定装置、右前方のクロノグラフは廻轉圓筒の廻轉状態を記録

し且各廻轉の時間を正確に指示する。装置の詳細は齋藤先生及著者の熔融金屬の粘性に関する論文を参照せられ度し

試 料 の 調 製

平爐鋼滓中の酸化滿俺は主としてFeO及びMnOの形として存在して居る。然るに純粹なるFeO及びMnOはこれを造ることが甚だ困難で且つ比較的純粹なるものを複雑なる操作によつて得るも容易に酸化してFe₂O₃或はMn₂O₃となる性質がある。山田博士はFeO-SiO₂系の研究に於てCO及びCO₂瓦斯を800~1,000°Cに熱せるFe₂O₃上に通じ還元してFeOを造つたのであるが88~89%程度の純度のものしか得られず、又同博士の分析結果によれば特に注文して歐洲より取寄せられし“Eisenoxydül aus Oxalat”がFeOは僅かに69%で大部分はFe₃O₄に酸化して居た等の事實より純粹なるFeOを得ることの如何に困難であるかじわかる。

人工的に合成した鋼滓中の酸化鐵及び酸化滿俺もFeO及びMnOの状態で含有せしむることが必要であるが、必ずしも純粹なるものを抽出するには及ばないので鋼滓中の或成分と結合した中間結合物として安定なものを造つてもよい。著者は各々を珪酸と結合せしめ珪酸鐵及び珪酸滿俺としてFeO及びMnO状態のものを得ることとした、前者はFayaliteとし後者はRhodoniteとして安定なる礦物を形造つて居ることは既によく知られて居る。

Fe(OH)₃ (メルク) 450 gr

SiO₂ (") 100 gr

以上をよく水で混和した泥土状のものを日本坩堝製5番黑鉛ルツボに入れ同じく黑鉛製の蓋で覆ひクリプトル爐で

¹⁵⁾ 鐵と鋼、5(昭和6)502. 及 Memoirs.

約 1,600°C に熱する。酸化鐵には黒鉛により還元せられて FeO となり同時に熔融 SiO_2 と結び珪酸鐵を造る。適當な時期に早く坩堝を取出し急冷しないと金屬鐵が還元によつて出來 FeO の量を少なくする、早過ぎると Fe_3O_4 を多量に含む。後述の實驗に使用する爲には少くとも FeO を 65% 以上含有して居なければならぬのであるが、金屬鐵の析出を少くしかも還元を完全にしておく多くの FeO を保有せしむる爲には熔解及び化學分析を數回繰返して行はねばならなかつた。

得られた珪酸鐵中には微粒の金屬鐵が澤山含まれて居るこれは測定用の白金を侵すので珪酸鐵を 80 目篩に碎き電磁石を用ひて取除いた、同時に多少混在する Fe_3O_4 も吸着けられて分離することが出來たので第 1 表に示すやうに比較的金屬鐵及び Fe_3O_4 の少い試料を得ることが出來た。

第 1 表 珪酸鐵分析表

SiO_2	FeO	Fe_3O_4	Metallic Fe	Al_2O_3
24.56%	71.41%	0.35%	0.61%	2.90%

珪酸滿俺も同様にして

MnO_2 (メルク) 450 gr

SiO_2 (") 100 gr

を用ひ第 2 表の如き試料を造ることが出來た。

第 2 表 珪酸滿俺分析表

MnO	SiO_2	FeO	Al_2O_3
70.44%	26.12%	0.90%	2.76%

以上の珪酸鐵及び珪酸滿俺の外に SiO_2 , CaO , MgO (何れもメルク) を各々赤熱して揮發分を焼却したものを用意し、是等を割合して所要成分の鋼滓を造つた。

測定操作

鋼滓 25gr を電氣爐中の白金タンマン管に入れ、正しい位置に電氣爐を据付け、振れないで廻轉するやうに取付けられた白金被覆廻轉圓筒の先端が試料の上部 2~3mm に來る程度迄ハンドルを廻して爐を押上げる。3 本の熱電對を取付け温度に注意して電流を通じ加熱する。鋼滓が熔融すると電氣爐を押上げ廻轉圓筒を丁度 30mm 浸漬せしめた此深さを測るには廻轉圓筒に先端から 10cm の所に記號をつけ、又 3mm×40cm の白金棒にも同様に先端から 10cm の所に印をつけこれを廻轉圓筒と並べて鋼滓中に入れ兩者の印を合せて白金棒に附着した鋼滓の長さを測り正確に 30mm の深さを與へることが出來た。又此白金棒を廻轉圓筒の周囲に入れることによつて内外兩圓筒の位置を矯正することが出來た。鋼滓の温度を読み、熱電對を取出し

廻轉圓筒を廻轉せしめて金屬の場合の如く測定を行ふ、落下分銅は 17gr を用ひた。

III. 熔鐵酸性及び鹽基性平爐鋼滓の粘性比較

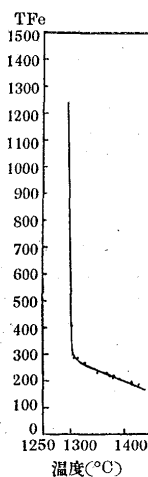
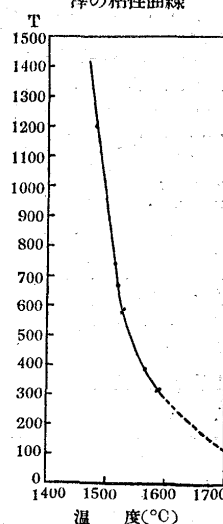
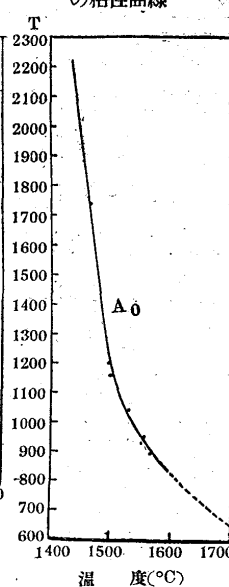
平爐内に於ける熔鋼及び熔滓の粘性的關係即ち各々が温度上昇により如何に粘性を減じて行くか又兩者の粘性の差異如何を知ることは平爐操業上及び學術上からも大層必要なことと思はれる。

熔鋼を入れて粘性測定に要する約 3 時間の間、少しも侵されずによく耐へる器を得ることが困難なので、鋼の代りに炭素以外は比較的少量の不純物しか含まぬ第 3 表に示す成分の白銑を用ひた。

第 3 表

C	Si	Mn	P	S
2.30%	0.21%	0.23%	0.29%	0.08%

鋼滓の場合と同じ大さの黒鉛タンマン管、アランダムセメントを塗布した磁製廻轉圓筒を用ひ總て同じ條件の下で

 第 2 圖
熔鐵の粘性曲線

 第 3 圖
鹽基性平爐鋼滓の粘性曲線

 第 4 圖
酸性平爐鋼滓の粘性曲線


窒素瓦斯を通じて酸化を防ぎつゝ測定したのが第 2 圖の粘性曲線である。縦軸は粘性を示す尺度で 400 とは廻轉圓筒の廻轉が定常状態になつた時の 1 廻轉に要した時間(秒)×10³ 即ち 0.4 秒×1,000 の意味で此値が小さい程即ち早く廻轉した程粘性が小さいことになる。

圖に見る如く約 1,320°C に初晶析出温度を持ちそれより温度が低下すると析出した初晶の爲に著しく粘性を増し温度が上昇すると次第に粘性を減じて行く。

第3圖は大阪製鐵會社の鹽基性平爐鋼滓の粘性曲線、第4圖は住友製鋼所の酸性平爐鋼滓である。是等の分析結果は第4表に示す。

白金器具の侵蝕を避けるために電磁石で試料中の金屬鐵を除いた爲に同時に Fe_2O_3 も取られ何れも表に見る如く少なくなつて居る。

鋼滓は含有成分の種類多く且各成分もその量が可なり多いので、凝固する時に熔鐵の如く明かな初晶析出點を示さ

第4表 酸性及鹽基性平爐鋼滓分析表

	酸性平爐鋼滓 (住友製鋼)	鹽基性平爐鋼滓 (大阪製鐵)
SiO_2 %	60.70	19.61
CaO %	2.68	36.91
MgO %	0.42	13.91
MnO %	13.90	11.44
FeO %	16.17	12.21
Fe_2O_3 %	1.07	0.24
Metallic Fe %	0.27	0.06
P_2O_5 %	0.51	3.64
Al_2O_3 %	4.86	3.41
S %	0.46	0.75

ず、又熔融後温度

上昇により著しく

粘性を減じ金屬の

場合と全く異つた

特殊の粘性曲線を

示して居る。即ち

温度が少し降下す

れば著しく粘性を

増し、従つて製鍊反應はそれだけ阻止せらるゝことになる

平爐操業に於て特に發生爐瓦斯の成分が喧しく云はれ平爐内の温度降下を警戒して居るのは鋼滓の粘性が僅かの温度變化によつて斯くの如く増減するからである。

酸性平爐鋼滓は鹽基性のものに比し甚だ粘性が大である鋼滓粘性の大小はその作用の鋭鈍を示し、實地操業に於ても鹽基性爐では製鍊時間が4~8時間なるにも拘らず酸性爐では12~20時間を必要として居る。

銑鐵は鋼滓よりも其の比重が著しく大きい、従つて圓筒廻轉法で測定した場合には同じ粘性を持つても前者は後者よりも密度の差による影響を受けて遅く廻轉し、見掛け上粘性が大きく表はされる、それで實際の粘性は第2圖のものも小さく、鋼滓と同じ尺度で示すことが出來ないので TFe とし區別をして置いた。

鹽基性平爐内に於てはその温度が $1,650 \sim 1,700^\circ C$ であれば熔鋼と熔滓の粘性は餘り異らないが、少しでも温度が降下すると熔鋼の粘性の變化は餘り大では無いが熔滓の粘性は著しく増しその流動性が悪くなることが以上の實驗で證明せられた。

IV. 酸性平爐鋼滓の粘性に及ぼす

酸化鐵及び酸化滿俺の影響

酸化鐵及び酸化滿俺は平爐で鋼を造る時に非常に大切な役目をなすもので、装入物中の不純物の酸化は全くこの2

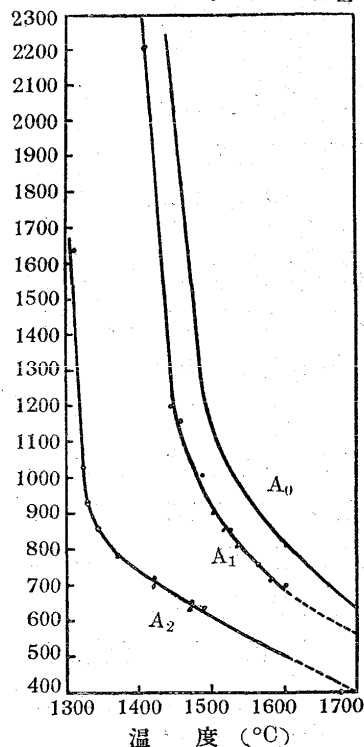
成分の作用に外ならない。此2成分は鋼滓中に常に相當量存在することが必要で製鍊中、鐵滓或はスケール(酸化鐵)及び滿俺として投入せられて居る。從來酸化鐵及び酸化滿俺は流動性をよくすると云はれて居るがその程度を確かむる爲に第5表の如く酸性平爐鋼滓(住友製鋼)に珪酸鐵及び珪酸滿俺を加へた試料の粘性を測定した。

第5表 珪酸鐵及珪酸滿俺を加へたる酸性平爐鋼滓

記 號	SiO_2 %	MnO %	FeO (Fe_2O_3 及び Metallic Fe を含む)%
A ₀ 酸性平爐鋼滓	60.70	13.90	17.48
A ₁ 同上珪酸鐵添加	59.07	—	18.44
A ₂ "	57.94	—	23.92
A ₃ 同上珪酸滿俺添加	60.37	16.14	—
A ₄ "	57.37	19.50	—

第5圖は酸化鐵の粘性及び熔融温度に對する影響を示し此ものは熔滓の粘性を著しく減少し且つ其熔融温度を下降せしむることが判る。製鍊中度々酸化鐵又は鐵滓が装入せられるが、これが酸化劑として働くばかりでは無く此の如

第5圖 酸性平爐鋼滓の粘性に及ぼすFeOの影響

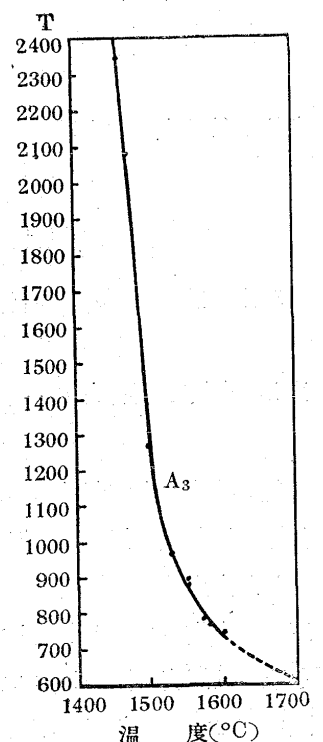


A₀: FeO = 17.48%

A₁: FeO = 18.44%

A₂: FeO = 23.92%

第6圖

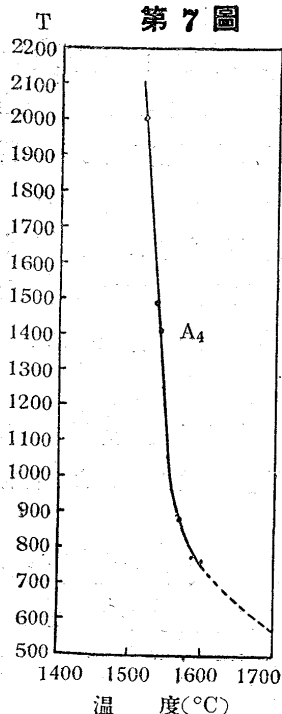


く粘性減少、熔融温度降下の作用を伴ひ兩者相俟ちて一層製鍊を迅速ならしむるものと思はれる。

第6~8圖は酸化滿俺の影響を表はし、之れが加はると酸化鐵の場合とは異り熔融温度を上昇せしむることで、若し爐内の温度が低い時は酸化滿俺を加へると粘性を増すと

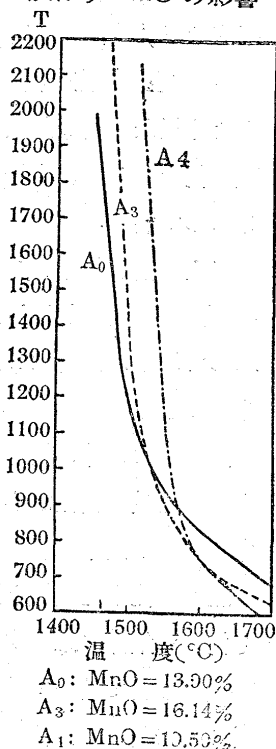
になる、しかし 1,650~1,700°C の如き高温を保つなれば圖に見る如く粘性が良くなつて来る。酸化

第 7 圖



第 8 圖

酸性平爐鋼滓の粘性に及ぼす MnO の影響



満俺は鋼滓の粘性を良くすると或は悪くすると云はれるのは粘性と温度との間にかゝる関係があるからである。

V. 珪酸鐵及び珪酸満俺の粘性

酸性平爐鋼滓中で酸化鐵は $2FeO \cdot SiO_2$ (Fayalite) 即ちオーソ珪酸として存在し、珪酸満俺は $MnO \cdot SiO_2$ (Rhodonite) 即ちメタ珪酸として或は $2MnO \cdot SiO_2$ (Tehproite) として含有せられて居ると云はれて居るので是等各個の粘性を測定すれば鋼滓に及ぼす影響を明にする一助ともなり、且つ又粘性曲線より初晶析出温度を見出すことが出来れば從來測定者に依つて甚だ區々であつた是等の熔融温度を確かむることになるので此實驗を行つた。珪酸鐵及珪酸満俺に無水珪酸を混じ第 6 表に示す成分のものを造つた。

第 6 表 珪酸鐵及び珪酸満俺分析表(%)

記號	SiO_2	FeO	MnO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Metallic Fe
無水珪酸 (メルク)	97.60			1.85	0.69	
a_1 珪酸鐵	24.56	71.47		2.90	0.35	0.61
a_2 "	29.40				(Fe_3O_4)	
a_3 "	35.90					
a_4 珪酸満俺	26.12	0.90	70.44	2.76		
"	45.20					

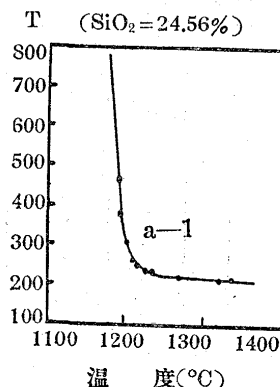
a_1 及 a_4 は Hardner として造られた珪酸鐵と珪酸満俺で之に焼いて揮發分を除いた無水珪酸を配合して a_2 , a_3 及

び a_5 の組成のものを造つた。粘性を測定する時は何れも酸化を防ぐ爲に窒素瓦斯を通じて行つた。

第 9~11 圖は珪酸鐵の粘性曲線であつて a_2 の SiO_2 が 29.40% のものは Fayalite ($2FeO \cdot SiO_2$) 即ちオーソ珪酸鐵の組成に相當して居る何れも初晶點より粘性を増加し熱分析によつて是等の初晶點を得ることは甚だ困難なるに反し、粘性曲線よりは極めて容易且つ明かに決定することが出来る。

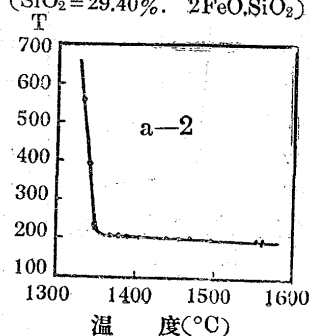
第 9 圖

珪酸鐵の粘性曲線
($SiO_2=24.56\%$)



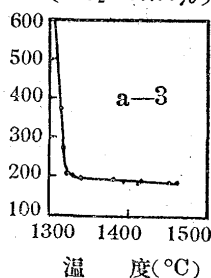
第 10 圖

珪酸鐵の粘性曲線
($SiO_2=29.40\%$, $2FeO \cdot SiO_2$)



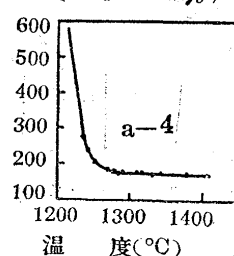
第 11 圖

珪酸鐵の粘性曲線
($SiO_2=35.90\%$)



第 12 圖

珪酸満俺の粘性曲線
($SiO_2=26.12\%$)



$2FeO \cdot SiO_2$ の熔融温度は從來多くの研究者によつて各々異つた結果を發表して居る。即ち Whiteley and Hallimond 氏¹⁶⁾ は 1,280°C, Eckermann 氏¹⁷⁾ は 1,065°C, Keil and Dammann 氏¹⁸⁾ は 1,503°C, Herty and Fittler 氏¹⁹⁾ は 1,335°C, 山田賀一氏²⁰⁾ は 1,260°C である。粘性曲線よりの是れの初晶温度は 1,360°C であつて山田博士の結果と合致して居る。 a_1 及び a_3 は SiO_2 24.56% 及び 35.90% のもので此の $2FeO \cdot SiO_2$ 兩側の

¹⁶⁾ J. Iron and St. Inst., 99 (1919) 212

¹⁷⁾ Geologiska Foreningens, Stockholm Foerhandlingar, 44 (1922) 289

¹⁸⁾ Stahl u. Eisen, 45 (1925) 890

¹⁹⁾ Ind. and Eng. Chem., 21 (1929) 51

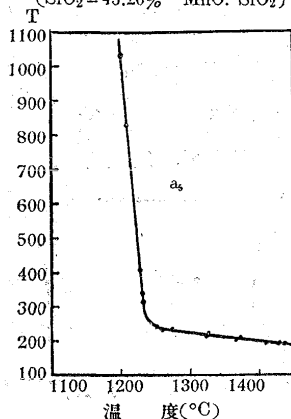
²⁰⁾ 水曜會誌, 7(昭 6)7, 561

成分のもので熔融點は前者は $1,235^{\circ}\text{C}$ 、後者は $1,330^{\circ}\text{C}$ で之れ又、山田博士の結果とよく似て居る。

第 12, 13 圖は珪酸滿俺の粘性曲線で a_1 は SiO_2 が 26.12% MnO が 70.44% で大略 $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ の成分近くのもので粘性曲線より初晶溫度を求めると $1,270^{\circ}\text{C}$ に

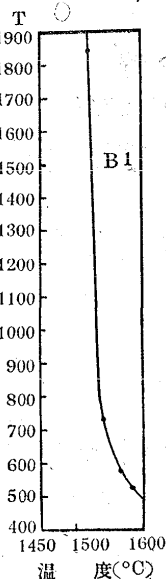
第 13 圖

珪酸滿俺の粘性曲線
($\text{SiO}_2 = 45.20\%$ $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$)



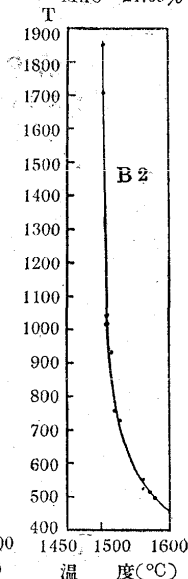
第 14 圖

$\text{FeO} = 0.62\%$
 $\text{MnO} = 26.41\%$



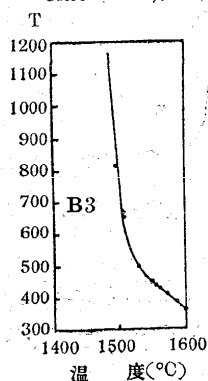
第 15 圖

$\text{FeO} = 2.44\%$
 $\text{MnO} = 21.65\%$



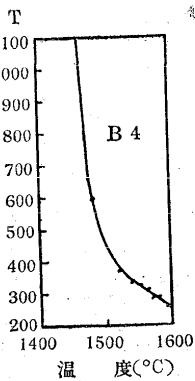
第 16 圖

$\text{FeO} = 5.95\%$
 $\text{MnO} = 17.60\%$



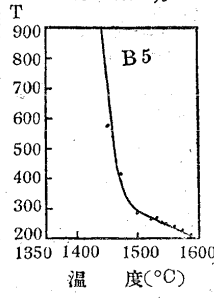
第 17 圖

$\text{FeO} = 9.46\%$
 $\text{MnO} = 15.08\%$



第 18 圖

$\text{FeO} = 12.67\%$
 $\text{MnO} = 10.48\%$



なる。 a_5 は SiO_2 が 45.20% で $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 即ち Rhodonite に相當し初晶溫度は $1,255^{\circ}\text{C}$ を示して居る。 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 系の研究は未だ不完全なものであるが、Mc Cance 氏²¹⁾の狀態圖によると $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ の熔融溫度は $1,360^{\circ}\text{C}$ 附近で著者の得たものより約 100°C 高い。 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ は $1,250^{\circ}\text{C}$ 近くで著者の場合とよく似て居る。最近 Fitterer and Royer 氏²²⁾の研究によると $\text{SiO}_2 41.73\%$ 、 $\text{MnO} 54.81\%$ $\text{Al}_2\text{O}_3 3.12\%$ の成分を有するものの熔融

溫度は $1,260^{\circ}\text{C}$ になつて居る、これは Rhodonite より少し MnO が多い組成であるが著者の得た溫度と大體一致して居る。以上の結果を綜合すると $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ の熔融溫度は $1,255^{\circ}\text{C}$ と決定することが出来る。

a_4 の珪酸滿俺の粘性曲線は $a_1 a_2 a_3$ 等の珪酸鐵のものによく似た性質の曲線であるが、 a_5 の $\text{SiO}_2 45.20\%$ の珪酸滿俺のものは、少しく趣を異にし、熔融後も可なり傾斜を示して居る。

以上の粘性曲線を見るに何れも金屬の場合に於ける如く明らかに初晶點を示し、鋼滓とは全く異つた粘性の變化を示して居る、前者は二元系なるも後者は多元系なるによるものである。

酸化鐵は鋼滓の粘性を小にし且つ熔融溫度を降下することは、珪酸の粘性が小にして熔融溫度低きことにより首肯することが出来る。

珪酸滿俺も珪酸鐵と同じやうに粘性小、熔融溫度低きにも拘らず鋼滓に添加する時は反つて熔融溫度を上昇せしめ高溫度に於て始めて粘性を減少せしめ全くその作用の趣を異にして居るのは注意すべきである。

VI. 酸化鐵及び酸化滿俺の割合が鹽基性平爐鋼滓の粘性に及ぼす影響に就て

平爐内に於て鋼滓中の FeO と MnO の和が略一定して、製鍊反應が行はれるので此場合に於ける粘性の變化を知る爲に此實驗を行つた。

鹽基性平爐滓では普通 FeO と MnO の和が 24% 前後に保たれて居るので、第 7 表に示す如く FeO と MnO の

第 7 表 試料分析表(%)

記號	FeO	MnO	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3
B-1	0.62	26.41	42.02	9.10	18.84	2.88
B-2	2.44	21.65	43.12	9.41	18.46	2.91
B-3	5.95	17.60	43.77	9.20	18.16	4.14
B-4	9.46	15.08	43.24	8.84	19.11	3.30
B-5	12.67	10.48	43.55	9.53	19.80	3.21
B-6	15.26	8.82	43.91	9.49	19.66	3.35
B-7	16.96	6.96	43.73	8.73	19.96	3.85

和を大體 24% に保ちつゝ兩者の割合を次第に變じ、而も他成分の CaO 、 MgO 、 SiO_2 及び Al_2O_3 の量を一定とした試料を造り、粘性の變化を測定した。 FeO 及び MnO は珪酸鐵及び珪酸滿俺で加へ、 CaO 、 MgO 、 SiO_2 は何れも焼いて揮發分を除いたものを使用し、 Al_2O_3 は不純物として材料より自然に混入して來たものである。

粘性曲線は第 14~20 圖に示し、全部を綜合すると第 21 圖になる。 FeO の多いもの程粘性も小、熔融溫度も低い

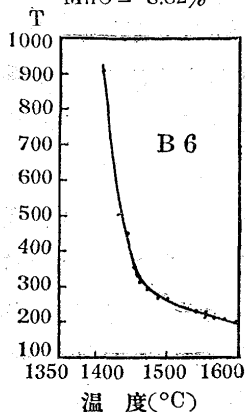
²¹⁾ J. Iron and St. Inst., 97 (1918) 246

²²⁾ Metal Industry, 20(1932) 539

が、之れが MnO で置換せられるに従ひ粘性及び熔融温度を増して居る。平爐より得た自然の鋼滓と異り、粘性曲線上に初晶點らしい變化を認める。即ち此の温度以上では粘性の減少

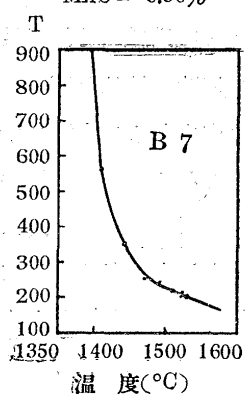
第 19 圖

$FeO = 15.26\%$
 $MnO = 8.82\%$



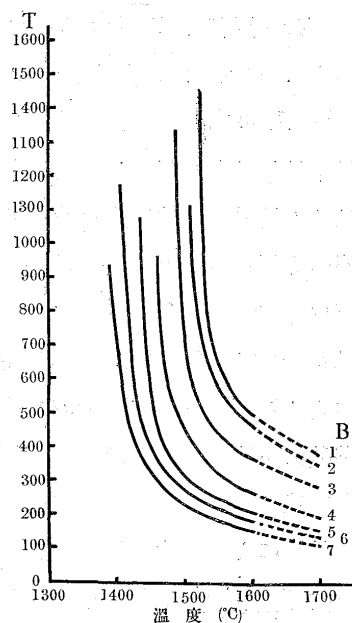
第 20 圖

$FeO = 16.96\%$
 $MnO = 6.96\%$



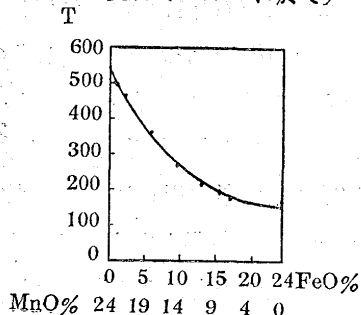
第 21 圖

FeO 及び MnO の割合が鹽基性平爐鋼滓の粘性に及ぼす影響



第 22 圖

FeO と MnO を置換したる場合の粘性の變化 (1600°C に於て)



は直線的で此温度以下ではその増加が甚だ著しい。 MnO の多いもの程熔融後の粘性減少大で曲線の傾斜は著しいが FeO の増すにつれてその傾斜が緩慢になつて居る。酸性平爐鋼滓に FeO 及び MnO を加へた時の粘性曲線の變化とよく一致して居る。

第 22 圖は 1,600°C に於て FeO と MnO を置換した時の粘性の變化を示し FeO が 13~14% 迄は粘性の減少甚だしいが、それ以上 FeO が増しても餘り粘性を減じないことを示して居る。

平爐内の反應は複雑であつて、 FeO と MnO の割合の變化の外に此實驗の如く他の成分がいつも一定ではなく絶えず増減して居る。此實驗では MnO の多きものは粘性及び熔融温度を増す結果を得たのであるが、平爐内に於ては

鹽基度の變化によりかかる金屬酸化物の量は増減し MnO は CaO の増加により減少する。Colclough²³⁾氏の熔鋼と熔滓の平衡に関する實驗の一例を示すと第 8 表になる。

第 8 表 Colclough 氏の實驗

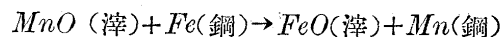
即ち CaO の少いもの

鋼	鋼滓			は MnO 多く、 CaO を
$Mn\%$	$FeO\%$	$MnO\%$	$CaO\%$	増すにつれ MnO の量が
0.63	1.93	14.9	41.2	減少して行く。 MnO は
0.94	0.56	6.4	48.5	鋼滓の粘性をよくすると
0.92	0.36	4.8	49.9	
0.92	0.35	4.4	52.0	

云はれて居るが、他の鹽基が少い時に MnO が多く従つて熔融温度が低く恰も MnO が粘性を減じたかの如く見ゆるのではないかと思はれる。

此實驗では FeO と置換したのであるが、若し酸性平爐鋼滓に珪酸滿俺を加へし如く、 FeO の量をそのままとし、單に MnO のみを加へたなれば酸性に於けるが如く、熔融温度のみは上昇せしむるも高温に於て同じく粘性を減ずるに非ずやと考へられ、平爐内の温度が充分高い時は MnO は粘性を減することゝなる。

鋼滓に MnO を加へた場合にその熔融温度を上昇せしめ且つ粘性を増す適切なる實例として八幡製鐵所第三製鋼工場 50 號鹽基性平爐で行はれた故大石博士、小平技師、前田技手等²⁴⁾の實驗を引用する、比較的滿俺の低い熔鐵を爐に装入し、滿俺鑛を加へて滓の MnO を高くし作業中滿俺が熔滓から熔鋼に還元して來る場合即ち



の實驗を行ふ爲に、豫め半精鍊銑鐵(60,000 kg)及び鋼滓(1,500 kg)を装入し鋼滓中の酸化滿俺を高める爲に滿俺鑛(1,033 kg 宛 3 回)を装入したのであるが操業の初期は脱炭進行せず爐中の滓は上は熱ばかりで湯の温度上らず滓の流動性が充分でなかつたので滓と鋼との反應が順調に行はれなかつた、それで遂に鐵鑛(1,220 kg)及びスケール(590 kg)を装入して脱炭を促進し沸騰を起さしめ湯の内部の熱をあげた。鋼滓表面温度は 1,500~1,587°C、と記れさてある。

以上の故大石博士等の實驗は明に MnO が増したが爲に鋼滓の熔融温度を高め且粘性の増加したこと及び鐵鑛を加へて MnO の量を減じ初めて熔融温度及び粘性が減じて調子よく反應を行はしむることが出來たことを示し、著者の實驗結果を實證するものである。

²³⁾ J. Iron and St. Inst., 107 (1923) 271

²⁴⁾ 製鐵所研究報告、昭和 4 年 1 月 28 日

鐵と鋼、6(昭和 4 年)15, 474

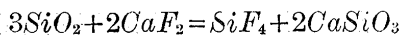
VII. 鹽基性平爐鋼滓の粘性に 及ぼす螢石の影響

鹽基性平爐操業に於て鋼滓の流動性を良好とし製鍊を圓滑迅速ならしむる爲に螢石を用ふことは既に4~50年も前から行はれて居る。而かもその流動性を良好ならしむる作用及び原因に就ては今迄多くの人々によつて色々と論ぜられて居るが未だ一定の確説が無い。又流動性を良くせしむると云はれる螢石中の弗素が鋼滓中に残存するや否やも適當なる鋼滓中の弗素の定量法が無かつた爲にその説が區々であり、最近發表された H. L. Geiger²⁵⁾ 氏も SiF_4 として揮散し去り鋼滓中に残らないと云つて居る。

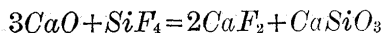
著者は螢石の添加により如何に粘性が減するかを測定してそれによる熔融溫度の降下程度を明かにし、硝子中の弗素分析法を應用して鋼滓中の弗素を直接に定量したので、今迄は單に定性的に取扱はれて來た以上の諸問題を定量的に解決することが出來た。

従 來 の 學 說

(1) **Catalytic action** W. S. Hamilton氏²⁶⁾ によると SiO_2 と CaF_2 とが互に反應して silicon fluoride と Calcium silicate とを造る。

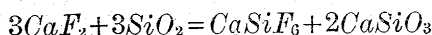


次に石灰が此の SiF_4 と作用して Calcium silicate を造り一方に於ては元の CaF_2 に還る即ち



以上二つの反應で鋼滓中の弗素が存在する限り此の Catalytic action が續いて $CaSiO_3$ が出來、これは熔融溫度が低く鋼滓の流動性を良好ならしめる。 CaO 及び SiO_2 は各々單獨ではその熔融溫度高く容易に熔解せしむることが出來ない。

(2) **Calcium silico-fluoride** F. T. Sisco氏²⁷⁾ は鹽基性6噸 Héroult 式電氣爐で實驗の結果次式の反應により Calcium silico-fluoride が出來これが鋼滓の粘性を小ならしむると云つて居る。



鋼滓を鹽酸で處理すると $CaSiF_6$ は分解して SiF_4 となり揮散し去るので残る SiO_2 を秤量して計算によつてその中に含有せらるゝ CaF_2 の量を出すことが出来る。

45.4kg の螢石 (CaF_2 90.51%) を投入して採取した鋼滓中に CaF_2 は 28.40%、其後1時間を経て取つたものの中には 10.45%、出鋼前に取つた試料中には 6.32% あつた例を示して居る。

(著者の分析した電氣爐鋼滓中には 3.75% $F(CaF_2)$ とすると 7.71%) が含有せられて居つた。)

(3) **Apatite** F. Bainbridge氏²⁸⁾ は磷を多く含む鹽基性平爐鋼滓を肥料として使用する場合に螢石を加へたものはその磷酸鹽の溶解度が減少する原因を究める爲に農藝化學の立場から CaF_2 と P_2O_5 との關係を求め、鋼滓中の P_2O_5 は silicophosphate of lime $3CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2CaO \cdot SiO_2$ の形で存在し、これは枸橼酸に可溶であるが、螢石が入ると Apatite $3(3CaO \cdot P_2O_5) \cdot CaF_2$ を造りこれは枸橼酸に不溶であると云ふことを實驗によつて證明し又鋼滓中に残る CaF_2 の量を CaO, FeO 及び Fe_2O_3 の分析から計算によつて次の如く出して居る。

添加せし CaF_2 (100 の鋼滓に對して)	2	4	6	8	10	15	20
試料中に殘存せる CaF_2 % (計算)	0.63	1.18	1.58	1.48	2.21	3.05	7.69

(4) **$CaO \cdot Fe_2O_3$** H. L. Geiger 氏²⁹⁾ は鹽基性平爐操業に於て螢石を1, 250lb 使用し後に鋼滓の總量を秤量して 27,600lb であつたから若し弗素が安定なる化合物を造るならば鋼滓中に 2% の弗素がある筈である。而るに他の含有せる 10 成分の總分析を行ふにその和は 99.89% 或は 100% に近い數が得られるので弗素は少しも殘存せずして SiF_4 となつて揮散したものであると斷定し、流動性がよくなるのは次の理由によるものであると結んで居る。 CaF_2 が添加せられた爲に Ca が増したこと及び SiF_4 となつて揮散したことによる SiO_2 の減少の爲に CaO の濃度を増し、此の CaO が熔滓中の Fe_2O_3 と結んで $nCaO \cdot Fe_2O_3$ (又一部分は FeO と結ぶ) を造り是が鋼滓の流動性を良くする。

(5) **Eutectic** B. Karandéeff氏³⁰⁾ によると CaF_2 と $CaSiO_3$ とは化合物を造らず。唯一つの eutectic を持つのみである。即ち CaF_2 (1,378°C) と $CaSiO_3$ (1,501°C) の間に 38.2% $CaSiO_3$ (1,130°C) なる eutectic がある。この eutectic が出来る爲に鋼滓の熔融溫度が降下し且流

²⁵⁾ J. Iron and Steel Inst. Carnegie Scholarship
Memoirs. 10 (1920) 1.

²⁶⁾ 前出

²⁷⁾ Zeit. anorg. chem. 68 (1910) 188

²⁵⁾ Blast Fur. and Steel Plant. March (1931) 412.

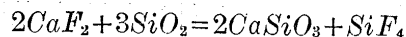
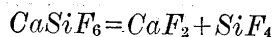
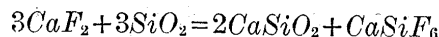
²⁶⁾ Met. and. Chem. Eng. 3 (1915) 8.

²⁷⁾ Trans. Amer. Electrochemical Soc. 46 (1924) 331.

動性がよくなる。

(6) 化合物 C. H. Herty氏³¹⁾は CaF_2 が入つたが爲に流動性のよい他の Calcium silicate 又は化合物を造ると云つて居る。

以上述べたやうに弗素の影響に就ては色々の説がある。Hamilton 氏の $CaSiO_3$ が流動性を良くすると云ふ説は C. H. Herty, F. A. Hartigen, J. A. Heidish, F. G. Norris 及び M. B. Royer 氏³²⁾等共同の $CaO-SiO_2$ 鋼滓の粘性研究によつても明であるが、 CaO と SiO_2 とは熔融すれば Calcium silicate を造る筈で、 CaF_2 の catalytic action によつて始めて化合すると云ふ點は少し疑はしい。又 Sisco 氏の Calcium silico-fluoride $CaSiF_6$ が果して安定なる化合物であるか否かゞ問題である。1,600~1,700°C の高温であるから若しそのやうな化合物が出来てもすぐに分解して次の如き反應で SiF_4 となることゝ思はれる。



即ち Hamilton 氏の Calcium silicate と同じ結果になる。又 Geiger 氏は鋼滓の 10 成分の分析數値の總和が 100% に近いので弗素は殘存せずと結んで又 Bainbridge 氏の Apatite $3(3CaO \cdot P_2O_5) \cdot CaF_2$ を造るとすると 1 の P_2O_5 が 0.18 の CaF_2 と結ぶことゝなり歐洲の平爐鋼滓の如く P_2O_5 を 10% 以上も含むものには首肯出来るも我國の場合の如く 5% 以下の P_2O_5 しか含まぬ場合には後述の分析表(第9表)に見るやうにそれ以上の割合の CaF_2 も保有せられて居るので全部の CaF_2 が Apatite を造つて居ると斷することは出来ない。

鋼滓中の弗素及び其分析法

鋼滓中の弗素に就ては或は SiF_4 となつて揮散すると云ひ或は Calcium silico-fluoride, Apatite, eutectic 等を造つて殘存すると云ひその説が多様であるが要するに是は鋼滓中の弗素を直接に定量する適當なる分析法が無かつた爲と思はれる。

從來行はれて來た方法は他成分の分析結果から計算で出し或は CaO と CaF_2 とが醋酸に對する溶解度の差から CaF_2 を分離し、その Ca を定量して CaF_2 又は F を

求めて居たのであるが多く成分が含有せられて居るのでその分析は甚だ困難であり且不確實なものとせられて居る

著者は J. I. Hoffman 及び G. E. F. Lundell³³⁾ 兩氏が硝子中の弗素の定量を行つた方法を用ひ、鋼滓中の弗素を直接定量した。次にその分析方法の大略を簡単に述べる。80 目篩に粉碎した試料 2 gr を熔融合劑(炭酸カリ及び炭酸ナトリウム)で熔融し、酸を用ひず温水で之を浸出せしめる、1 回の操作では全部が分解しないので 2~3 回之を繰返す必要がある。此の場合に熔融による弗素の揮散は無いと云はれて居る。珪酸、酸化鐵等の沈澱を濾別し、濾液に少量の食鹽を加へ、稀硝酸で弱酸性とし、苛性加里の稀薄水溶液を加へて弱アルカリ性とし更に稀鹽酸を加へて酸性ならしめ、是に硝酸鉛と醋酸曹達を加へ Lead chlorofluoride $PbClF$ なる白色沈澱を造る。此の $PbClF$ は醋酸に不溶であるが他の鉛化合物は溶解せられるので容易に是等を分離することが出来る。濾別した沈澱は $PbClF$ で飽和せしめた蒸餾水でよく洗滌し、更に蒸餾水を用ひて濾液に鹽素イオンの反應が無くなる迄洗ひ、これを稀硝酸に溶解せしめ一定量の硝酸銀規定液を加へ、鐵明礬の水溶液を指示藥として硫青酸加里規定液で反應に預からなかつた硝酸銀を滴定し、更に液中の鹽素と結んだ硝酸銀の量から $PbClF$ 從つて弗素の量を求めることが出来る。試料中に含有せらるゝ磷酸鹽、硫酸鹽等に妨げらるゝことが無く、滴定の終點も極めて判然として居るので鋼滓の如く複雑なる成分中の弗素の定量には最も適當であると思ふ。

第9表は以上の方法により鹽基性平爐鋼滓及び鹽基性電氣爐鋼滓中の弗素を分析した結果を示す①②及び電氣爐鋼滓は民間に於ける著名な工場より、又③-⑩は八幡製鐵所より寄贈を受けし鋼滓である。

此の表で見る如く鹽基性平爐鋼滓中には 0.1~0.4% 平均約 0.3% の弗素が含有せられて居ることが判る。電氣爐では螢石を使用する量が多いので斯くの如く多量に殘存して居る。

次に以上の内 3~4 の鋼滓に就て裝入した螢石が平爐内の鋼滓總量に對する割合及び殘存せる弗素の量が裝入に對する割合等を調べて見よう。

先づ第9表に示す鹽基性平爐鋼滓⑥⑦⑧⑨⑩の裝入表即ち第10表と分析數値から計算によつて全鋼滓量を求める。 CaO は裝入した石灰及び爐床の苦灰より又 MgO は

³¹⁾ Blast Fur. and Steel Plant. July (1929) 1034

³²⁾ Min. and Met. Investigations Bull. 47 (1930)

³³⁾ Bur. Standards. J. Research 3 (1929) 581

第 9 表 鹽基性平爐及電氣爐滓の分析表

鋼滓番號	(F)	CaF ₂	CaO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	P ₂ O ₅	S	Al ₂ O ₃
①	0.183	0.386	36.63	12.38	10.83	2.24	11.05	20.40	4.78	0.21	2.70
②	0.320	0.657	50.57	2.35	31.15	3.12	0.57	8.05	0.26	0.24	1.72
③	0.364	0.747	44.01	6.25	14.20	4.72	11.58	12.02	3.63	0.14	3.29
④	0.305	0.626	39.13	9.64	12.66	5.90	13.46	11.80	4.32	0.15	2.26
⑤	0.397	0.815	43.34	9.68	12.25	2.72	10.14	13.72	3.33	0.34	2.96
⑥	0.348	0.714	44.10	4.63	12.91	4.88	15.17	11.36	2.90	0.21	3.00
⑦	0.152	0.312	45.33	5.12	12.08	4.67	13.34	13.54	2.70	0.26	2.32
⑧	0.304	0.624	43.59	5.08	13.18	3.86	14.31	12.56	3.20	0.20	3.61
⑨	0.325	0.667	50.85	4.91	12.44	3.45	12.02	10.24	2.68	0.21	3.29
⑩	0.065	0.133	44.45	4.48	9.52	3.05	14.31	16.40	3.80	0.24	3.51
電氣爐鋼滓	3.754	7.712	61.23	8.48	1.44	1.59	2.53	15.20	0.08	0.20	1.58

第 10 表 平爐裝入表

鋼滓番號	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
銑鉄屑	10,900	—	11,000	10,300	35,000
塊鉄屑	—	25,300	—	—	—
分軌	6,100	—	12,000	11,600	—
古通	9,700	13,500	—	4,000	8,700
普條	—	21,700	—	—	9,400
束殘	—	—	—	—	5,700
鑄塊	—	—	—	—	2,900
鑄屑	—	—	4,000	—	—
鑄塊	—	1,300	—	—	—
鑄塊	—	1,315	189	138	300
鑄塊	—	180	81	77	—
計	26,945	63,295	27,000	26,115	62,000
鐵屑	1,200	600	1,200	1,000	3,600
鐵屑	810	2,000	800	800	2,600
鐵屑	—	2,000	—	—	—
石炭	2,000	7,300	1,900	2,000	6,500
石炭	200	100	150	200	50
計	4,210	12,000	4,050	4,000	12,150
製出鋼總量	25,800	59,250	27,300	27,000	62,600

* 束屑とは薄鉄屑其他細かいものを壓搾し結束せるもの

爐床の苦灰のみから来る又 FeO や MnO の如く熔鋼との関係は考へる必要が無いので計算も簡単であり且誤差の混入も比較的少いと思はれるので此 2 成分より計算することとした。使用した石灰及び苦灰の成分を示すと

	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	S	Ignition loss
石灰	2.62	85.66	1.06	2.03	0.07	0.05	—	8.09
燒成苦灰	4.91	64.20	25.85	3.24	0.04	0.06	0.87	2.33

次に鋼滓⑥に付計算の一例を示す。x を全鋼滓量とし、y を侵蝕せられた苦灰の量とすると

$$CaO \text{ に就ては } 0.4410x = 0.8566 \times 2000 + 0.642y$$

$$MgO \text{ に就ては } 0.0463x = 0.2585y + 0.0106 \times 2000$$

以上の 2 式が成立する。但し

鋼滓中の	CaO	44.10%	MgO	4.63%
石灰	"	85.66%	"	1.06%
苦灰	"	64.20%	"	25.85%
装入石灰量	2,000 kg			

此の 2 式より

$$x = 5093 \quad y = 830$$

即ち全鋼滓量は 5,093 kg となり製出鋼の 19.7% に當る

又侵蝕せられた爐床の苦灰は 830 kg となり製出鋼 1 吨に對し 21 kg の割合となる。

鋼滓 ⑦⑧⑨⑩ に就ても同様にして計算すると第 11 表の如くなる。

平爐内の鋼滓が全部一樣なる成分のものではなく、場所により又上下の層により多少その組成を異にして居る それ故に 1 個の試片の分析數

値から鋼滓の全量を推算してゐるので、得られた數も單に近似數に過ぎず唯參考として求めたのみである。

第 11 表 鋼滓及苦灰の量(計算)

鋼滓番號	出鋼量 kg	鋼滓量 kg	鋼滓量が製 出鋼に對す る割合 %	侵蝕せられた 苦灰の量 kg	製出鋼 1 吨 に對する苦 灰の量 kg
⑥	25,800	5,093	19.7	830	32
⑦	59,250	18,578	31.3	3,382	56
⑧	27,300	5,094	18.6	923	33
⑨	27,000	3,935	14.5	448	17
⑩	62,600	15,957	25.4	2,375	38

⑦の鋼滓及び苦灰の量が特に多いのは他は何れも相當量の熔銑を使用せるに反し、これは銑鉄、鋼屑及び鑄屑を原料として居るので熔融に長時間を要し、且金屬酸化物を多く生じ、爲に爐床の侵蝕甚だしく鋼滓量も多くなつたことと思はれる。装入鉄材が合計 63,295 kg に對し、製出鋼の總量が 59,250 kg で其差が可なり大きい、即ち約 4 吨の鐵は鋼滓中に入り FeO 及び Fe_2O_3 の量を増し、その結果として鋼滓の粘性を小とし熔融溫度を低下せしめ、其の化學反應力を旺盛とし爐床を著しく侵したものと考へられる。

以上の如くして求めた鋼滓量に對する、装入螢石の割合及び装入と試料中に残る CaF_2 との割合を求めると第 12 表になる。

第 12 表 鋼滓と螢石との割合

鋼滓番號	鋼滓量 kg	装入螢石が鋼滓 に對する割合	鋼滓中に残 る CaF_2 (分析)	装入と残る CaF_2 の割 合
⑥	5,093	3.92% (CaF_2 3.43%)	0.71%	21%
⑦	18,578	0.54 (" 0.48)	0.31	64
⑧	5,094	2.94 (" 2.54)	0.62	25
⑨	3,935	5.08 (" 4.57)	0.67	15
⑩	15,957	0.31 (" 0.22)	0.13	62

但し使用した螢石は次の如き成分を持つて居る。

SiO ₂	CaF ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgF ₂	MgO	CaO
螢石(支那産)	8.02	48.31	0.36	1.56	1.61	0.30

以上の結果から装入した螢石中の CaF_2 は 15~65% が鋼滓中に残り、35~85% は SiO_2 と結び、 SiF_4 を造りこれは揮散するものと思はれる。 CaF_2 の減量は装入した

螢石が多い程著しい。

粘 性 測 定

材料は次の成分を有するA工場鹽基性平爐鋼滓及び螢石は普通品は SiO_2 の量が多くその影響があるので特に純度の高いカールバウム製を使用し以前と全く同じ操作で測定を行ひ、粘性に及ぼす螢石の影響を調べた。

A 工場鹽基性平爐鋼滓分析表(%)

CaO	SiO_2	MnO	FeO*	MgO	Al_2O_3	P_2O_5	S	(F)	CaF_2
33.63	20.40	11.05	12.34	12.38	2.70	4.78	0.207	0.188	0.386

* Fe_2O_3 及 Fe を含む

螢石(カールバウム製)分析表(%)

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	CaF_2
0.66	0.34	4.12	1.01	93.61

測定試料分析結果

第 13 表は粘性測定後の試料を分析したものである。

第 13 表 試 料 分 析 表 (%)

試料 番号	螢石 添加	(F)	CaF_2	CaO	SiO_2	MnO	FeO	MgO	Al_2O_3	P_2O_5	S
F-0	0	0.188	0.386	36.63	20.40	11.05	12.34	12.38	2.70	4.78	0.207
F-1	1	0.356	0.731	36.45	19.92	10.97	12.18	12.30	2.49	4.76	0.192
F-2	2	0.743	1.526	36.13	19.64	10.43	12.12	12.06	2.34	4.71	0.189
F-3	3	1.209	2.484	35.61	19.40	10.35	12.04	11.84	2.07	4.59	0.187
F-5	5	1.988	4.084	35.02	18.96	10.28	11.76	11.61	2.26	4.43	0.175

第 14 表 弗 素 及 珪 素 の 関 係

試料 番號	螢石 添加	SiO ₂ の減量(計算)								試料中 のSiO ₂ の減量
		F(熔融前、計算)		F(熔融後)		SiF ₄ と してSiO ₂ の減少	螢石を加 へし爲に SiO ₂ の割 合の減少	合 計		
		添 加 螢石中	試料中 (分析)	試料中 (分析)	減 量					
F-0	0	—	0.188	0.188	—	—	—	—	—	
F-1	1	0.456	0.636	0.356	0.280	0.221	0.20	0.42	0.48	
F-2	2	0.911	1.077	0.743	0.334	0.264	0.40	0.66	0.76	
F-3	3	1.366	1.508	1.157	0.351	0.277	0.67	0.95	1.00	
F-5	5	2.278	2.394	1.988	0.406	0.323	0.94	1.26	1.44	

試料 F-0 は螢石を加へない元の鋼滓で F-1, 2, 3, 5 は各々元の試料を 100 とし之に 1, 2, 3, 5 等の螢石を添加したもので、 MnO , FeO , MgO , Al_2O_3 , P_2O_5 , S の 6 成分は螢石が加はつた爲に全量が増し各成分が稀薄せられ漸次減少を示して居る。 CaO は順次増加して居るがこれは螢石中の CaF_2 が添加せられたからである。 SiO_2 を見るとその減少の程度が單に螢石に依て稀薄せられた以上に大なるを知る、これはその一部分が CaF_2 と結び SiF_4 となつて揮散したものと考へられる。

鋼滓中の弗素及珪素の量に就て 鋼滓中の弗素及び珪素量の關係を知る爲に第 14 表を造つた。

今鋼滓 100 に螢石 1 を加へたものに就て考へると使用螢石は 45.56%F(93.61% CaF_2)を含み、是の 1 中の F

は鋼滓 100 に對して 0.456% となり、元の鋼滓 100 中の 0.188%F と加へて 101 で割ると實驗試料中に存在する弗素の量が得られる。

$$\frac{0.456 + 0.188 \times 100}{101} = 0.636$$

即ち 0.636% は熔融前の試料中にある弗素の量である。粘性測定後此試料の分析を行ひ 0.356%F があつたのでその差 0.280% は熔融したが爲の減量で、此の弗素が如何なる形で逃げたかと云ふことは既に多くの人々に依つて云はれて居るやうに SiF_4 となつて揮散したものと考へ、 SiO_2 の減量を吟味して見る。

減量の弗素が SiO_2 と SiF_4 を造つて揮散したものとすると、その弗素と結ぶ SiO_2 は表に示す如く螢石 1 を加へたものでは 0.221% となり、1 の螢石を添加した爲に SiO_2

の割合の減少は 0.20% となる、此兩者の和が SiO_2 の減量となり 0.42% である、分析による SiO_2 の減量は 0.48% であるから大體一致を示して居る。又螢石を 2, 3, 5 等加へたものも計算と分析による SiO_2 の減量がよく似て居るので、減少した弗素は SiF_4 となつて揮散したものと考へて間違ひが無いと信ずる。

第 14 表に於ける熔融前と熔融後に於ける鋼滓中の弗素量の比を求めると

F-1 56% F-3 78%
F-2 69% F-5 83%

となる。添加螢石が多い程此の比が大となる、即ち残る割合が多い。然るに第 12 表に示す如く平爐内に於ては装入螢石の多いものが反つて此の比が小となつて居るが平爐内に於ては熔滓は熔鋼と接觸し絶えず製鍊反應を行つて居る従つて装入せられた螢石中の CaF_2 は單に熔滓とのみでなく、熔鋼の珪素とも反應するので、装入螢石が多い程即ち鋼滓中その濃度が大なる程其等の反應も盛となり、弗素減量の割合が大なるものと思はれる。しかし鋼滓中に残る弗素量%は粘性測定試料と同じく大體に於て螢石装入量の大なるもの程多い。

粘 性 測 定 結 果

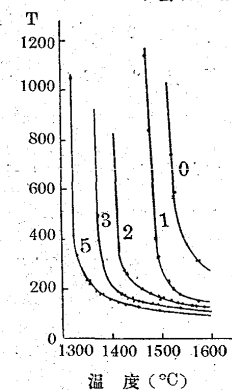
第 23 圖は鋼滓 100 螢石を 0~5 を加へた試料の溫度粘性曲線である。螢石が加はるにつれて粘性の減少及び熔

融温度の著しい降下を示して居る。

第 24 圖は 1,600°C に於ける粘性の減少を示し A 線は添加螢石の量と粘性との関係を、又 B 線は試料中に残る弗素量と粘性の関係を表はす。0.5% F 迄は粘性の減少が著しいがそれ以上弗素が加はるもその影響は少い、即ち

第 23 圖

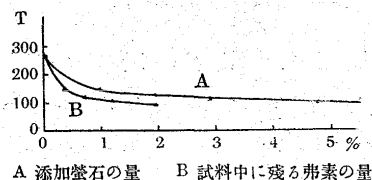
鹽基性平爐鋼滓の粘性に及ぼす螢石の影響



添加螢石	CaF ₂ (%)
0	0.386
1	0.731
2	1.526
3	2.484
5	4.084

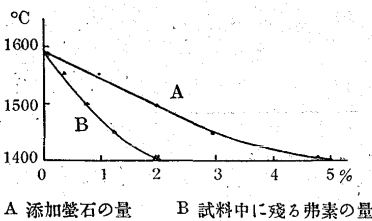
第 24 圖

螢石の量と粘性の關係 (1600°C)



第 25 圖

螢石の量と初晶温度の關係



螢石を投入する場合にその 1~1.5% 迄はその粘性を減ずる効果が甚だしいことが判る。

鋼滓は金属と異り含有成分が多いので初晶々出温度が判明し難いのであるが曲線の急に方向を變ずる點を初晶點と見做し、螢石の量及び弗素量とこれとの關係を求めると第 25 圖になる。弗素が 1% (添加螢石 3% 前後) 迄は特に初晶温度降下が甚だしく、それ以上では稍々緩かになる。0—2% F に就て平均すると 1% F で約 100°C 降下することになる。

VIII. 石灰及マグネシアの和と酸化 滿俺の割合が鹽基性平爐鋼滓 の粘性に及ぼす影響

S. Schleicher³⁴⁾ 氏は鹽基性平爐鋼滓 29 種の MnO と $CaO+MgO$ の關係に就て研究し MnO 量の少いものは $CaO+MgO$ 量が多くなり MnO 量は 27.95~12% 間の變化あるにも係らず $MnO+CaO+MgO$ の和は一定でその平均値は 61.4%、最も多いものは是より 1.47% 多く、最少のものは是より 1.87% 少い程度である。又熔融直後製鍊中及び湯出直前の平爐滓 98 種から次の事實を認めて居る。軟鋼 ($C < 0.20\%$) の場合は $CaO+MgO+MnO$ は

61.4% であるが硬鋼 ($C > 0.20\%$) の場合の平均値は 4% 多くなり 65.5% である。

Janizky³⁵⁾ 氏は MnO 11.80~5.25% 間の 25 種類の平爐鋼滓に就いて $CaO+MgO+MnO$ の和は 61.53% なることを認めて居る。

A. Klaus 及 N. Wark³⁶⁾ 氏によると $CaO+MgO+MnO$ の和は以前は 60~62% であつたが今日では爐内の温度が高くなつたので 66~69% であると云つて居る。

又著者は前に MnO は CaO の増加により減ずると云ふ Colclough 氏の實驗の一例を示して置いた。

以上數氏の報告により $CaO+MgO+MnO$ は殆ど一定であり、 MnO は $CaO+MgO$ によつて置換されることが明にされたのでかゝる成分の變化が粘性に如何なる影響を與ふるかを知る爲に次の測定を行つた。

粘 性 測 定

第 15 表に示す珪酸鐵及び珪酸滿俺を造り是等とよく焼いて揮發分を除いた CaO 、 MgO 及び SiO_2 (何れもメルク製) を配合して第 16 表に示す成分の人工鋼滓を造りその粘性を

第 26 圖

$CaO+MgO$ と MnO の割合が鹽基性平爐鋼滓の粘性に及ぼす影響

の粘性を測定した

第 26 圖

はその測定結果で

ある。即ち CaO

+ MgO

が増し

MnO が

減ずるに

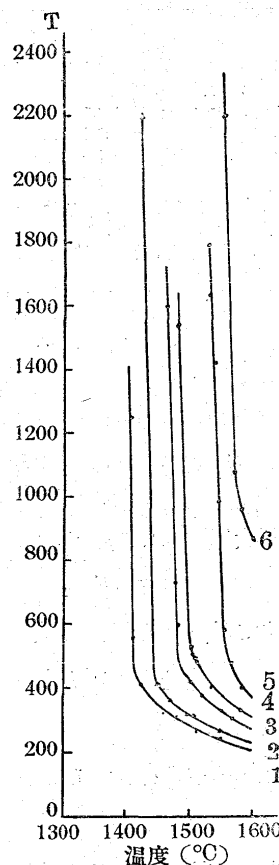
從ひ次第

に粘性と

熔融温度

を増し、 MnO が 0.32% のものは特に著しい。

第 27 圖は 1,600°C に於ける粘性の變化を示し MnO が 6~7% 迄は特にその影響が甚だしいことを知る。1% MnO を $CaO+MgO$ で置換すると熔融



第 4 圖 說 明

	CaO %	MgO %	MnO %
1	39.51	7.11	13.64
2	41.93	7.75	10.87
3	43.68	7.50	8.85
4	44.36	9.16	7.68
5	47.36	10.03	4.80
6	49.62	11.53	0.32

を増し、 MnO が 0.32% のものは特に著しい。

第 27 圖は 1,600°C に於ける粘性の變化を示し MnO が 6~7% 迄は特にその影響が甚だしいことを知る。1% MnO を $CaO+MgO$ で置換すると熔融

³⁴⁾ Archiv Eisenhuettenw. Nov. (1930) 239.

³⁵⁾ Iron Age 124 (1924) 1237.

³⁶⁾ Archiv Eisenhuettenw. Jun. (1932) 603.

第 15 表 珪酸鐵及珪酸滿俺分析表 (%)

	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₄	MnO	Al ₂ O ₃	metallic Fe
珪酸鐵	30.10	57.04	0.15	—	8.64	1.21
珪酸滿俺	26.12	0.90	—	70.44	2.76	—

第 16 表 試料分析表 (%)

試料番號	CaO	MgO	MnO	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃
M-1	39.51	7.11	13.64	16.62	21.85	2.84
M-2	41.93	7.75	10.87	16.33	21.54	2.91
M-3	43.68	7.50	8.85	16.71	21.60	3.18
M-4	44.36	9.16	7.68	16.34	21.63	2.34
M-5	47.36	10.03	4.80	16.13	21.65	2.49
M-6	49.62	11.53	0.32	16.08	21.56	3.31

温度が約 12°C

上昇する。

以上の實驗結

果で明な如く

MnO 多くして

CaO+MgO の

少いものは粘性

小且熔融温度低

く流動性の良い

鋼滓を造る、こ

れは鹽基性平爐及電氣爐に於て度々經驗せらるゝ所である
若し MnO の増減が FeO+MnO が一定なる關係のみに
よるなれば前に述べた如く FeO を減じ MnO を増せば粘
性を増し且熔融温度上昇の結果を得るも、實際に於ては以
上の如く CaO+MgO+MnO が一定なる關係も存在し、
而も平爐操業に際しては多量の石灰を投入し或は爐床の苦
灰を侵蝕する等により CaO+MgO の量は可なり激しい
増減があり従つて MnO 量の變化も著しく、特に MnO 量
が多くて目立つ場合は此反應により CaO+MgO が少い
時で粘性が小即ち良好なる流動性を示すものと思はれる。

IX. 石灰とマグネシアの割合が鹽基 性平爐鋼滓の粘性に及ぼす影響

鹽基性平爐の爐床は燒成苦灰で搗固めてあるので絶えず
熔滓に侵蝕される、その最も著しいのは次の如き場合であ
る。化學的原因によるものとしては熔鋼中から珪素が酸化
せられて熔滓中に來りその時に之と結ぶ適當量の石灰を缺
く時は爐床の苦灰中から石灰及びマグネシアを取るによる
ものと爐内の温度が充分上昇し、熔滓の粘性が非常に小と
なりその化合力が甚だ旺盛となり、容易に爐床を侵す場合
とある其他機械的原因としては製鍊の始めに於て銑鐵及び
鋼屑を裝入する時に其等の衝擊により爐床の一部が剝脱さ

れることである。

F. Wilson³⁷⁾氏は爐床の苦灰は使用前後に於て第 17 表

第 17 表 Wilson 氏の實驗結果

	SiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	MnO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	S
使用前	3.0	57.0	—	—	32.0	3.25	—	—	—
使用後	13.20	40.70	2.51	3.16	23.68	1.10	2.83	11.22	0.29

の如く成分が變化したと報告して居る。

即ち苦灰は熔鋼中から色々の不純物を取り一種の鋼滓を
造つて居るが熔滓に CaO 及び MgO を與へて居る。熔滓
中に CaO が不足する時即ち鹽基度が小なる時は爐床の侵
蝕特に甚だしく、その時の温度と熔滓の成分とにより CaO
と MgO の和が一定とならんとする傾向がある。著者は
CaO と MgO の和を一定に保ちつゝ兩者の割合を變じた
數種の合成鋼滓を用ひ、粘性に表はれる變化を測定した。

粘 性 測 定

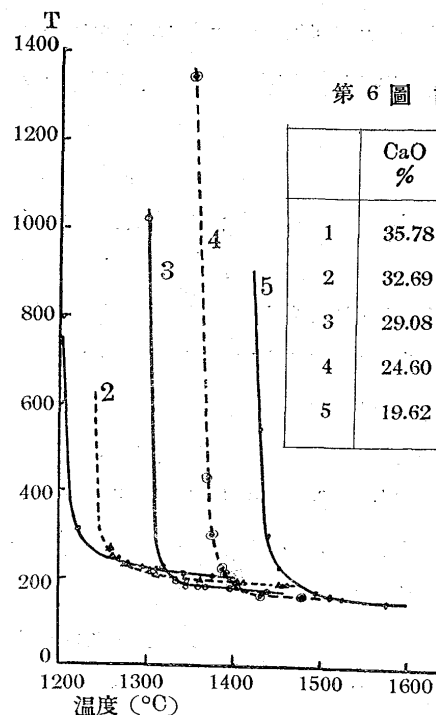
SiO₂, MnO, FeO 及び Al₂O₃ は一定とする必要があ
るので前に述べた方法により、無水珪酸、二酸化滿俺、及
び酸化鐵(何れもメルタ製)をよく混和し水で捏つたもの
を黒鉛坩堝に入れ蓋をしてクリプトル爐で熔融し次の成分
を持つ珪酸鐵滿俺を造つた。

SiO₂ 51.52% MnO 15.79% FeO 25.81% Al₂O₃ 8.73%

之に燒いた石灰及びマグネシアの一定量を加へ第 18 表

第 28 圖

CaO と MgO の割合が鹽基性平爐鋼滓の
粘性に及ぼす影響



第 6 圖 説 明

に示す試
料を造つ
た。

第 28
圖は測定
結果を示
す。
圖に於
て明なる
如く Ca
O と Mg
O を置換
した場合
に粘性の
變化は割
合に少く
MgO が
0~16.29

³⁷⁾ J. Iron and Steel Inst. 101 (1921) 265.

%に於て粘性は極く僅か減するに過ぎない、しかし熔融温度の變化は著しく約 225°C の上昇を示して居り1% MgO の増加は約 14°C 熔融温度を上昇せしめる。換言すれば MgO 増加による粘性の減少は極めて僅かで、是による熔

第 18 表 試 料 分 析 表

試料番號	CaO	MgO	SiO_2	FeO	MnO	Al_2O_3
C-1	35.78	0	31.22	14.97	11.48	6.48
C-2	32.69	3.93	30.71	15.32	11.07	6.52
C-3	29.03	7.74	30.65	15.06	10.79	7.97
C-4	24.60	11.37	31.70	15.21	12.67	7.81
C-5	19.62	16.29	30.86	15.32	11.53	8.06

融温度の上昇が著しい爲に、平爐内の温度によつては結局粘性を増したことになる場合もある。

R. S. McCaffery³⁸⁾氏は熔鑛爐鑛滓の研究中に Al_2O_3 , SiO_2 及び CaO を含有する人工鑛滓に MgO を添加して粘性の變化を測定し、 MgO を含まない鑛滓は最も粘い、 MgO を加へるに従ひ粘性が良くなり、又 MgO は CaO より如何なる成分の鑛滓に於ても粘性を小にする影響が大きいと述べて居る。著者の場合は鹽基性平爐鋼滓であるが同じ結果を示して居る。

結 論

(1) 熔融鐵、酸性及び鹽基性平爐鋼滓の粘性を測定比較した。鋼滓は鐵と異り温度による粘性の變化大きく且つ明かなる初晶析出温度を示さない、酸性平爐鋼滓は鹽基性のものに比し著しく粘性が大である。

(2) 酸性平爐鋼滓に一酸化鐵が増すとその熔融温度及び粘性を減する、一酸化滿俺は熔融温度を上昇し、粘性を減する。

(3) 粘性曲線より求めたる Fayalite ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) の熔融温度は $1,360^{\circ}\text{C}$ Rhodonite ($\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$) は $1,255^{\circ}\text{C}$, Tephroite ($2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$) は約 $1,270^{\circ}\text{C}$ である。何れも粘性が甚だ小で、温度による粘性の變化は比較的少なく粘性曲線は Rhodonite は多少傾斜を示すも他は水平に近い。

(4) FeO と MnO の和を約 24% とし他の成分 CaO , MgO , SiO_2 及び Al_2O_3 を定一とし、 FeO 及び MnO を互に置換した合成鋼滓の粘性を測定した。 FeO の多いものは粘性小で熔融温度低く MnO が増すに従ひ粘性と熔融温度を増す。

(5) 10 種の鹽基性平爐鋼滓の弗素を分析し 0.1~0.4 % 平均 0.3% の弗素が含有せられて居ることを知つた。

(6) 分析結果及び装入量より鋼滓の總量を求めると使用せらるゝ螢石の量は鋼滓の 0.3~5% に當る。この螢石中の CaF_2 の 15~65% が鋼滓中に残る。

(7) 螢石は鹽基性平爐鋼滓の粘性を小として且著しくその熔融温度を降下せしむる。1% の弗素は約 100°C 熔融温度を下げる。

(8) 粘性測定を行つた試料の分析結果より弗素及び珪酸の量を吟味すると、その各々の減量は丁度 SiF_4 として揮散した割合に相當して居る。

(9) $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{MnO}$ の和を約 61% に保ち MnO を 0.32% より 13.64% に變じ他の成分を一定に保つた 6 種の合成鋼滓の粘性を測定した。 MnO が多くなるにつれて粘性を減じ、且熔融温度を降下せしめる。1% $\text{CaO} + \text{MgO}$ を MnO で置換するとその熔融温度は約 12°C を降下する。

(10) $\text{CaO} + \text{MgO}$ の和を約 36% に保ち MgO を 0~16.29% 迄變へ、他成分は一定とした 5 種の合成鋼滓の粘性を測定し、 MgO が増すにつれて極く僅かに粘性を減するも、著しく熔融温度を上昇せしむることを知つた。

1% CaO を MgO で置換すると約 14°C その熔融温度を上昇せしめる。

終りに臨み終始御懇篤なる御指導を賜つた恩師齋藤先生及び種々御助言を賜つた井口教授に深甚なる謝意を捧げ、又本研究に實驗及び分析の手傳ひをせられたる丸山卯之助戸田佐太郎兩君に御禮を申し上げます。

本研究の費用の一部は谷口工業獎勵會の援助によるものにして此處に記して深謝す。

(大阪帝國大學工學部冶金學教室に於て)

³⁸⁾ Amer. Inst. Min. Met. Eng. Tech. Publication 383 (1931)