

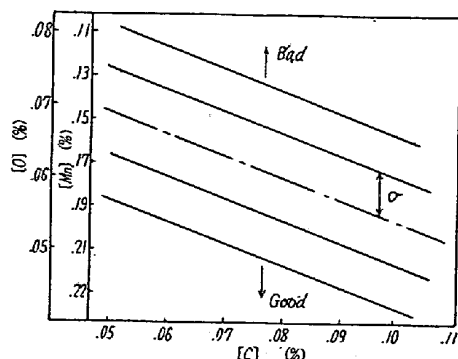


Fig. 1. Control diagram of oxygen in molten steel at the end of refining period.

る。もし同一 [C] 値に対して [O] と [Mn] がかけ離れている場合には精錬上一応注意する必要があるであろう。

4) Mn 前の [O] の推定

Mn 前の [O] を出鋼までに知ることができれば脱酸のコントロールがうまくゆくのでも都合であるが、現状では分析時間の関係上不可能なので、経験に頼って調整している。そこで Fe-Mn 投入より約 15 分前の状態を基準にとれば、精錬に關係ある溶鋼および鋼滓の主要成分の分析も可能なので、この分析値より Mn 前の [O] を推定しようとした。Mn 前の [O] と最も相関が強いと考えられる要因として約 15 分前の [C] と [O] (これらをそれぞれ [C'], [O'] とする) を選び、これに Mn 前までの経過時間を含めた場合と含めない場合で、[O] の推定精度を検討した。その結果両者ほとんど差はなく、結局つぎのような回帰式が得られた。

$$[O]\% = -0.0072[C']\% + 0.434[O']\% + 0.0529 \dots \dots \dots (1)$$

この場合の標準偏差 $\sigma = 0.006\%$ である。

つぎに [O'] をはぶいた場合どうかといえ、

$$[O]\% = -0.094[C']\% + 0.0764 \dots \dots \dots [2]$$

となり、また $\sigma = 0.0063\%$ で両者の推定精度にほとんど差はない。よつて (2) 式を用いて [O] を推定するほうが便利であり、Fig. 2 に [O] と [O'] との關係

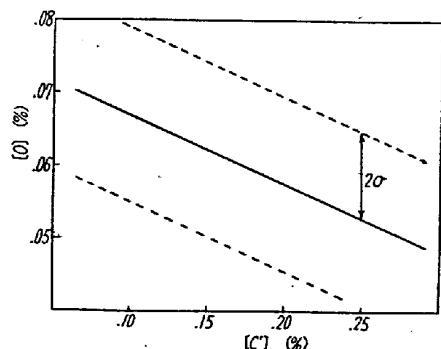


Fig. 2. Relation between [O] and [C'].

図を示す。

IV. 結 言

最近の酸素製鋼における精錬末期の溶鋼および鋼滓の性状を調査し、鋼浴酸化度の管理に関する 1, 2 の問題につき検討を加えた結果つぎの事項が明らかとなった。

(1) 精錬の良否を Mn 前の鋼浴酸化度をもつて一応判定するとすれば、見掛上 Mn 前の [O] と [Mn] あるいは (ΣFeO) とは相関があるごとく見えるが、実際には余り強い関係はない。スラグの塩基度や鋼浴温度は別の意味で管理項目となるものである。

(2) [Mn] は [O] とは強い相関はないが、鋼滓の塩基度および鋼浴温度と関係がある。すなわち [Mn] は塩基度とともに減少し、鋼浴温度とともに増加する。これらはいずれも精錬の基本的事項と関連があり、[Mn] は精錬の良否をある程度表現していると考えられる。

(3) 以上より精錬の良否は Mn 前の [C], [O], [Mn] よりある程度わかることになり、実測値をもとにして精錬管理図を作った。

(4) 最後に Fe-Mn 投入約 15 分前の試料をもつて最も有効に Mn 前の [O] を推定する方法を検討した結果、15 分前の [C] ([C'] とする) を利用すればよいことが分つた。[O] の推定式は

$$[O]\% = -0.094[C']\% + 0.0764$$

で標準偏差 $\sigma = 0.006\%$ 程度である。

(34) 平炉ダスト中の亜鉛化合物の形態について

富士製鉄、釜石製鉄所研究所

土居ノ内 孝・伊藤建三・○大友正美

On a Mode of Zinc Compound in Open Hearth Dust.

Takashi Doinouchi, Kenzô Itô and Masami Ôtomo.

I. 緒 言

平炉の煙道に沈積するダストは、多量の鉄を含むにもかかわらず、高炉に有害な亜鉛をも相当量含有するために、鉄源として充分に利用されておらず、またその亜鉛の形態についても知られていない。

そこで、このダストを鉱物学的に検討した結果、亜鉛は主としてフランクリナイト (ZnFe_2O_4) として存在することがわかつたのでその概要を報告する。

II. 試料と実験方法

実験に供した試料は、炉体からの距離にしたがつて、

1) 蓄熱室上部, 2) 同下部, 3) 変向弁下および 4) 煙突下の 4 カ所より採取したもので (以下番号で呼ぶ), 人工的に合成したほぼ純粋なフランクリナイトと比較しつつ, 化学分析, 顕微鏡観察, X線粉末回折などによって鉱物学的に検討した。

III. 実験結果と考察

i) 肉眼的性質と化学分析値

これら 4 試料の色と粒度を比較するに, 炉体からの距離によつて変化がみられる。すなわち 1, 2 は粒度も大きく灰黒鋼色を呈するのに対し, 3, 4 は細粒で赤褐色を呈し, とくに 4 は指頭に感じない程度の微粉を主体とする。また条痕色はいずれも赤褐色を示すが, 後者ほど赤味を増す。

いずれの試料も磁石に吸引される部分を含むが, 後者ほどその量を減ずる。

なお, 合成フランクリナイトは, 色, 条痕色ともに赤褐色を呈し磁石に吸引されない。

化学分析値を Table 1 に示す。

Table 1. Chemical analysis of the dust
(wt %)

	Regene- rator (Upper part)	Regene- rator (Lower part)	Reversing valve (Bottom)	Chimney (Bottom)
T.Fe	58.93	52.19	49.06	47.85
FeO	0.37	0.27	0.37	0.18
Fe ₂ O ₃	83.84	74.29	69.73	68.21
SiO ₂	2.10	1.30	1.30	0.80
Al ₂ O ₃	1.20	1.90	1.50	1.50
CaO	2.60	2.35	1.78	1.46
MgO	1.52	1.41	1.23	0.83
MnO	1.26	1.02	0.75	0.73
ZnO	3.67	7.13	8.21	11.75
P	0.31	0.35	0.34	0.38
S	0.10	1.90	3.34	3.26
As	0.02	0.08	0.07	0.05
C	0.10	0.08	0.03	0.02
Cr	0.03	0.03	0.02	0.02
Ni	0.04	0.05	0.05	0.06
Co	0.01	tr	0.01	0.02
TiO ₂	0.22	0.10	0.10	0.05
Sn	0.06	0.07	0.12	0.12

いずれの試料も FeO に乏しく, Fe₂O₃ を主体とし相当量の Zn を含んでいる。このほか, SiO₂, Al₂O₃ とともに CaO, MgO, MnO など若干存在する,

これらの諸成分は, 前記した色, 粒度, 磁性と同様に炉体からの距離によつて規則的に変化しているが (Fig. 1), これは沈積場所の温度に支配されるものと考えられ, 後記するように鉱物組成とよく対応する。

ii) 顕微鏡観察

主として反射光下に観察した結果, いずれもヘマタイ

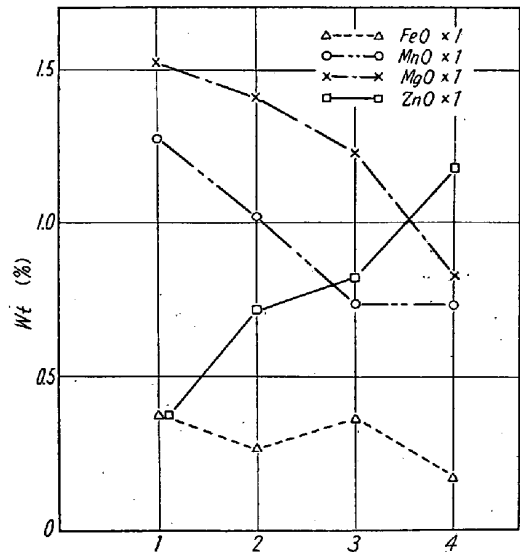


Fig. 1. Variation of R²⁺O content in the dust.

1. Regenerator (Upper part)
2. Regenerator (Lower part)
3. Reversing valve (Bottom)
4. Chimney (Bottom)

トを主体とし, これにヘマタイトや, マグネタイトにやや類似しているが, いずれとも異なる別の鉱物を混じていることがわかった。この鉱物は鏡下の特徴すなわち, マグネタイトに比して灰青色がかり, ヘマタイトに比してやや暗い色を示すことからフランクリナイト (ZnFe₂O₄) と考えられる。

反射顕微鏡写真の代表的な例を Photo. 1 に示す。こ

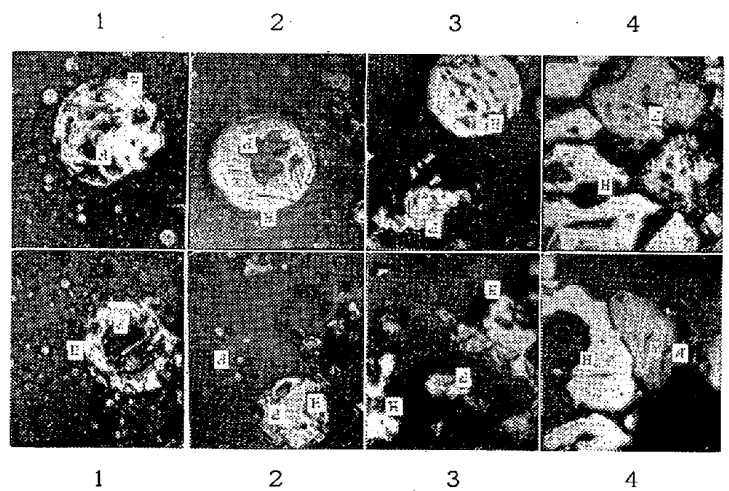


Photo. 1. Microphotographs of the dust.

1. Regenerator (Upper part)
2. Regenerator (Lower part)
3. Reversing valve (Bottom)
4. Chimney (Bottom)

F. Franklinite H. Hematite

れからもわかるように, 炉体に近い場所ではヘマタイト, フランクリナイトは不規則な粒状をなして個々に存在す

Table 2. X-ray powder data of the dust.

Regenerator (Upper part)		Regenerator (Lower part)		Reversing valve (Bottom)		Chimney (Bottom)		A.S.T.M. Card 6-0502 hematite			Artificial Franklinite		A.S.T.M. Card 1-1108 zinc ferrite		A.S.T.M. Card 1-1111 magnetite		
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	hkl	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	hkl
3.68	W	3.69	W	3.69	W	3.69	W	3.68	70	102							
2.99	W	2.99	W	2.98	W	2.99	W				2.99	M	2.98	50	2.97	28	220
2.70	VS	2.70	VS	2.70	VS	2.70	VS	2.69	100	104			2.55	VS	2.53	100	311
2.55	M	2.55	S	2.55	S	2.55	VS										
2.52	S	2.52	S	2.52	VS	2.52	S	2.51	80	110			2.45	W	2.43	10	222
2.44	W	2.44	W	2.44	W	2.44	W						2.12	W	2.10	40	400
2.21	M	2.21	W	2.21	M	2.21	M	2.20	70	113					2.10	32	
2.11	W	2.11	W	2.11	W	2.11	W	2.07	10	202							
				2.06	W	2.07	W	1.837	70	204							
1.84	M	1.84	S	1.84	M	1.84	M				1.72	M	1.72	40	1.71	16	422
1.71	W	1.71	W	1.71	W	1.72	W										
1.69	S	1.69	S	1.69	M	1.69	M	1.691	80	116							
1.63	W	1.63	W	1.63	VW	1.64	W	1.634	10	121			1.62	S	1.62	70	511
1.61	W	1.61	W	1.61	W	1.61	M						1.49	VS	1.49	80	440
1.59	W	1.59	W	1.59	W	1.59	W	1.596	40	108							
1.48	S	1.48	S	1.48	M	1.48	S	1.484	70	214							
1.45	M	1.45	S	1.45	M	1.45	M	1.451	80	300							
1.34	W	1.34	W	1.34	W	1.34	W	1.348	20	208							
1.32	VW	1.32	W	1.33	VW	1.33	W				1.33	W	1.33	20	1.33	6	620
1.30	M	1.31	M	1.30	W	1.30	W	1.309	40	10, 10, 119			1.28	M	1.28	40	533
1.28	W	1.28	W	1.28	W	1.28	W				1.26	W	1.27	10	1.28	20	622
1.25	W	1.25	W	1.25	W	1.25	W	1.255	30	220							
1.22	W	1.22	VW	1.22	VW	1.22	VW	1.224	10	306			1.21	W	1.21	—	444
1.21	W	1.21	VW	1.21	W	1.21	W	1.205	10	223							
1.18	W	1.18	W	1.18	W	1.18	W	1.187	30	218, 312							
1.15	W	1.15	W	1.15	W	1.17	W	1.160	30	20, 10							
1.13	W	1.13	W	1.14	W	1.14	W	1.137	40	314							
1.13	W	1.12	W	1.12	W	1.12	W				1.12	W	1.12	30	1.12	10	642
1.10	W	1.10	W	1.10	W	1.10	W	1.100	40	226							
1.09	W	1.09	W	1.09	W	1.09	M				1.09	S	1.09	50	1.09	32	731 · 553
1.05	W	1.05	W	1.05	M	1.05	M	1.053	50	21, 10	1.05	W	1.05	30	1.05	10	800

Fe-target, Mn-filter, 40kV, 8mA, Camera dia.: 114.6mm.

るが、2以下においては球状粒子中の格子状ないし、不規則な共生体が多くなる。またこの変化にともなつてフランクリナイトの量が多くなるが、これはさきの化学分析値ともよく対応する。

iii) X線粉末回折線

各試料と合成フランクリナイトについて写真法によつて求めたX線粉末回折線を Table 2 に示す。なお比較のためにヘマタイト、マグネタイト、フランクリナイトについてこれまでに報告されている回折線の一例をあわせて示してある。

いずれもヘマタイトに一致する回折線と、マグネタイトに対応し、しかも回折角の小さい方にずれている回折線のみよりなり、ほかの回折線はみとめられない。

したがつて、これらの試料はヘマタイトを主体とし、マグネタイトと同型で格子恒数のより大きい鉱物を混ざるものであることが知られるが、その格子恒数をX線ディフラクトメーターによつて求めたところ、1) $8 \cdot 425 \text{ \AA}$ 2) $8 \cdot 428 \text{ \AA}$ 3) $8 \cdot 432 \text{ \AA}$ 4) $8 \cdot 436 \text{ \AA}$ が得られた。

前記した化学分析値と鏡下の性質を考慮しつつ、フェライト鉱物の格子恒数を検討して、この鉱物はフランクリナイトであることが結論づけられる。なお合成フランクリナイトについて同様に求めた格子恒数は $8 \cdot 436 \text{ \AA}$ であつた。

また、ヘマタイトに対するフランクリナイトの回折線強度の相対的变化や、格子恒数の変化は、いずれも化学分析値や鏡下の性質などとよく対応する。すなわち、炉体からの距離にしたがつて、a) 化学成分的には ZnO が増大し、逆に FeO_2O_3 , CaO , MgO , MnO などは減少する。b) フランクリナイトが増加する。c) フランクリナイトの格子恒数が大きくなる。d) 磁性部が減少する。

このことはこのフランクリナイトが純粋な ZnFe_2O_4 ではなく生成条件にしたがつて、Znの一部がほかの2価金属によつて置換されるとすることによつて説明されるが、詳細な論議は省略する。

IV, 結 言

以上、平炉の煙道に沈積するダストについて鉱物学的に検討した結果、Znは主としてフランクリナイトとして存在することが明らかとなつた。

このフランクリナイトは沈積場所によつて量や性質が変化するが、これはZnの一部がほかの2価金属によつて置換されるためと考えられ、沈積条件を反影するものであろう。