

(44) 高炉スラグの鉱物組成と単体硫黄の2次生成

新日本製鐵基礎研究所

○佐々木 稔, 榎戸 恒夫

山口 直治, 小野 昭紘

1. 徐冷スラグの鉱物組成と組織形成過程

これまで報文に記載されている鉱物は10数種におよぶが、これらすべてを今日の実際スラグ中に確認することはきわめて困難である。本研究では顕微鏡による透過光観察とX線マイクロアナリシスを行なって8種の鉱物相を同定し、各相を識別するための腐食液を決めた。Dicalcium Silicateは水、MerwiniteとCaSは1% NH_4Cl で腐食され、Pseudo-Wollastoniteは1% H_3PO_4 で浮彫りにされた。これらの方法を併用して実際スラグにおける構成鉱物の組合わせを調べ、表1に示す結果が得られた。II-bは既知の状態図から予想することのできない組合わせであった。表1には結晶析出状態から推定される晶出順位も示してあるが、CaS晶出後の残液はすべてSilicate Glassになる。含チタン鉱物は $2\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ の組成に近い種で、報文に記載がない。

表1. 高炉徐冷スラグでみられた鉱物の組合わせと推定される晶出順位

組合わせ	高 ← 晶 出 順 位 → 低							
	Melilite	Calcium Titanium Silicate	(Fe, Mn)S -K ₂ S Mixture	Merwinite	Pseudo Wollas- toxite	Dicalcium Silicate	CaS	Silicate Glass
I a	○	○	○	○	—	—	○	○
II b	○	○	○	○	—	○	○	○
I a	○	○	○	—	○	—	○	○
II b	○	○	○	—	○	○	○	○

2. 単体硫黄 S° の2次的生成

実際の溶融スラグを鋳型に流し込み、散水せずに冷却したものは、空孔壁をX線マイクロアナライザーで調べても S° は認められず、また溶出試験を行なっても発色しない。冷却時の S° 生成はほとんどないと考えられた。これに対し実際の徐冷スラグでは前報で述べたと同様CaSの酸化生成物で蓋われた空孔壁に S° が見出された。試薬CaSの酸化実験の途中で試料が黄色を呈することから、板谷ら²⁾も S° の2次的生成を推定している。本実験では試験のCaSと無水珪酸の混合粉末を加圧成形したあと粗砕し、これを試料として加湿、乾燥をくり返した。 S° の生成量を調べた結果が図1である。 S° は直線的に増加しているが、実際の徐冷スラグの風化処理ではCaSの酸化生成物が塊状スラグの安定被膜を形成し、 S° の増加は頭打ちになると予想される。 S° の2次的生成は次のように考えられる。CaSは加湿条件下で水に溶解し、 $2\text{CaS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{HS})_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ (1), $\text{Ca}(\text{HS})_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{S}$ (2). H_2S はガス状で放散することが少なく、水に溶解した状態にある。これは空気酸化を受けて $\text{H}_2\text{S} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{S}^\circ$ (3)。

畑流しスラグ、ドライビットスラグでは冷却時に亀裂が発生してCaS結晶群を貫通するので、水分があれば S° の2次的生成は必ず起こる。

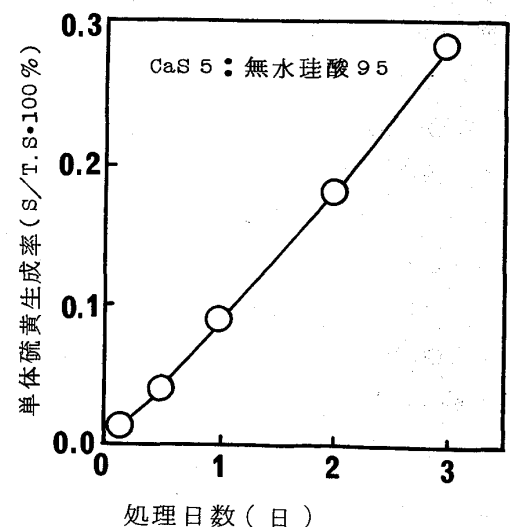


図1. CaSからの単体硫黄生成実験結果

1) 佐々木, 榎戸: 鉄と鋼, 63(1977), S. 63

2) 板谷, 荒谷, 船越: 同上誌, S. 426