

含クロム高炉スラッグの特性 (その2)

松下 幸 雄

I. は し が き

すでに本誌に発表したように⁽¹⁾, 高炉の炉床内における溶銑, 溶融スラッグ間のCrの分配を考慮してゆくには, スラッグ中のCrの挙動を充分知悉していなければならない. もっともCOガスの分圧が, ほとんど1Atmに等しいような強還元性条件の下では, スラッグ中のCr原子は Cr^{++} になっているものと考えてよい⁽²⁾. ところが, 酸素の分圧が著しく小さいとしても, スラッグ自身の構成如何によっては, 一律にそのように決めてしまうのは危険である. このため零空気をコントロールした上で含クロム高炉型スラッグの溶解を行い, 急冷凝固したガラス状スラッグの色調(酸素分圧によって著しく変るが, その低いほど緑色がうすれて緑青色を経た後, 美しい青藍色となる)を定量的に表わして考察の資料とした⁽¹⁾. ここでは, その具体的な1例をとおして, 多原子価元素の酸化物の挙動を示しておきたいのである.

II. 実験の計画および結果

個々の実験の要領はすでに述べられたとおりであるが, $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Cr_2O_3$ 系スラッグの $Al_2O_3=15\%$, $Cr_2O_3=3\%$ になるように調整した CaO/SiO_2 の異なる ($CaO/SiO_2=1$ の中性スラッグを境に, 酸性側スラッグおよび塩基性側スラッグも用いる) 若干の試料を, 予めタンマン電気炉で黒鉛ルツボ内に溶解し, 凝固した後, 粉碎して緑色の検体を作っておく. 次にこの8gを高アルミナ・ルツボあるいはアランジット・ルツボ ($CaO/SiO_2 \geq 1$ のスラッグでは, 必ず後者のルツボのようにほとんど純粋な Al_2O_3 質のものを使用しないと, 著しい侵蝕のために長時間の実験をつづけることができなくなる) に取り, まず清浄な N_2 ガスの中で再溶解する. この際, $V=CaO/SiO_2$ が0.8, 1, 1.2と増すにつれて, 溶解時の最高加熱温度も1340, 1360および1380°Cという工合に次第に高くし, その温度に1hr保って充分均一な溶液としてから一旦凝固させる.

ここで高温の保持ならびに後の真空溶解処理における保持は, スラッグ試料直上のデグジット保護管内の $Pt-Pt-Rh$ 熱電対の熱起電力変化が信号となって, EOKコントローラーおよび電磁リレーが作動し, 電気炉発熱体 (SiC, すなわちテコランダム) の両端に掛る電圧が3通りに細かく切り換えられるという操作によって行われ, 測定点の温度(スラッグ層も薄いし, それに接近しているから, スラッグの真温度と考えてよい)もERKレコーダーに自動記録されるようになっていく.

次に試料を吊したアランジット炉心管を排気しながら

再溶解し, その途中スラッグの噴出を避けるために, 1180°C×30min, つづいて1260°C×30minと2段の保持を行い, この間は3段に入っている真空コックを絞って排気速度をゆるめておく. この後はそのまま最高加熱温度まで持ってゆき, 以後真空コックを全開して数時間保つのである. この処理後は通電をやめて, できるだけ早くスラッグを凝固させてしまうのである.

さてこれ等数種の実験において, スラッグ塩基度, 最高加熱温度およびその保持時間などが主要な因子となつて, 結果に影響を及ぼすのではないかと予想されるのであるが, 繰返しを行って多数の実験を反復するのは意味のないことであるし, 無駄なことでもあるから, (1回ごとの実験にかなりの労力を要する) 次の3×3ラテン方格に従って9回の実験をすることにした(第1表).

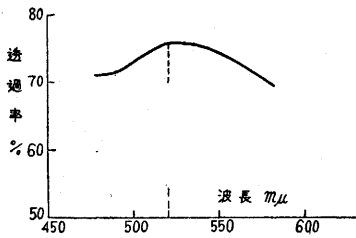
第1表 真空溶解処理の実験計画

最高加熱温度 スラッグ塩基度	1360°C	1380°C	1400°C
0.8	2hr	4hr	6hr
1	4	6	2
1.2	6	2	4

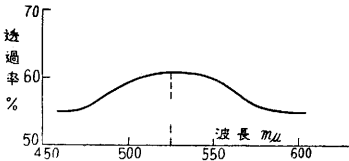
ただしマスの中の2, 4および6は, ある最高加熱温度における保持時間(hr)を示している. また3種の試料(塩基度の異なるもの)も, おのおの同時にタンマン電気炉内で予備溶解したものからランダムに8gずつ取り出し, 実験の順序もランダムに選んでいる.

かくてルツボごと急冷した試料の処理は次の如く行う. まずダイヤモンド・カッターでルツボを縦断し, その片側から10mm×10mm程度のスラッグ薄片(厚さ約10 μ)を切り出して透明ガラス板とデッキ・ガラスの間にカナダ・バルサムを使って貼り付ける. 次にこれを1mm×2mmの細長い2個のスリットを有する金属ケースに取り付け, ベックマン型スペクトロフォトメーターによって, 可視部の各波長を有する単色光の試料に対する透過率(%)を測定する. ただし, 青色光に敏感な光電管を使用することとし, 試料保持の透明ガラス板とデッキ・ガラスのみの箇所をブラックに取っている. このためすでに述べたようにスリットを2個設けたわけである. この測定例を第1, 2および3図に示す. 試料は肉眼的にはすべて青緑色であるから, 490~540m μ 間の透過率を精しく測っている. しかもその透過率が極大となる点の波長(λ_{max})付近では, スペクトロフォトメーターのスリットの絞り指示が著しく狭くなるように努める. こ

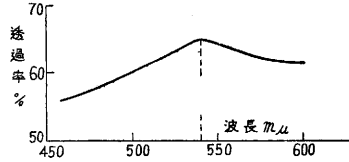
研究速報



第1図 塩基度0.8, 1400°C × 6hr 処理後のスペクトロフォトメーター曲線



第2図 塩基度1, 1400°C × 2hr 処理後のスペクトロフォトメーター曲線



第3図 塩基度1.2, 1360°C × 6hr 処理後のスペクトロフォトメーター曲線

第2表 真空溶解処理後のスラグ薄片のスペクトロフォトメーターによる解析の結果 (λ_{max})

525mμ	520	520
530	525	525
540	535	534

のようにして求めた各試料の λ_{max} を第1表に準じてまとめたものが、次の第2表である。

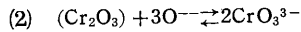
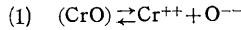
これを分散分析して直ちに分ることは、最高加熱温度およびその保持時間はいずれも有意な効果があるとは認められないが、スラグ塩基度の増すと共に λ_m も長波長側に移動するということがある、すなわちスラグの酸素分圧がほとんど等しいにもかかわらず、スラグ塩基度が酸性側から塩基性側に移るに従って、Cr⁺⁺ と Cr³⁺ の混色からやがて Cr³⁺ が優勢になってくるわけである。*この結果からスラグ中における酸化クロムの挙動を簡単に考察してみることにする。

Ⅲ. 考 察

さきに著者および新実稔生⁽²⁾ が実験したところによ

ると、COの雰囲気中で黒鉛飽和のFe—C—Cr 系溶鉄と CaO—SiO₂—Al₂O₃—CrO系溶融スラグ（その凝固後の色調からクロム酸化物を CrO と想定し、O⁻ を放って Cr⁺⁺ になっているものとする）の間における Cr の分配率を求めることによって、1350~1500°C では CaO/SiO₂ < 1~1.1 の範囲内において塩基度と共に CrO の活量係数が急激に大きくなり、中性スラグでは著しい変化なく、CaO/SiO₂ > 1~1.1 になると、逆に塩基度と共に CrO の活量係数が減少するようになる。ただしスラグ組成は今回の実験に準じたものとなっている。このような傾向は、CaO—SiO₂—FeO 系中の FeO の挙動についてもそのまま成り立つことがわかっている。

この知識と、上述の実験結果とによって、含 Cr 高炉型スラグ中のクロム酸化物は次のいずれかの方式に従って両性的な特質を示すものといえる。



すなわち、スラグの酸化状態によって著しい影響を受けることのほか、一般に酸性スラグでは(1)のように塩基性に振舞い、塩基性スラグでは逆に(2)のように酸性成分としての効能をもっている。従って中性スラグがその転移の場になっているわけである。このことは現場の含クロムスラグ処理の上に欠くことのできない基本的な情報である。(なおスラグ・プレパラートの作製およびスペクトロフォトメーターの使用に関し、ご指導とご協力を頂いた工学部鉱山学教室今井先生、当所仁木助教授および白井ひで子氏に感謝する)。(1955. 8. 2)

文献：(1)松下・生産研究, 6(1954) 12, p. 314

(2)松下, 新実: 同, 6(1954) 9, p. 244

脚註 * 水溶液中の Cr⁺⁺ (クロム酸カリを塩酸々性とし亜鉛アマルガムで振とうする) と Cr³⁺ (硝酸クロム) を用いて基準波長を求めておく。

東京大学生産技術研究所報告 第5巻第3号予告

高橋 裕著 (英文) 「Gradual Alteration in the Flow Characteristics of the Chikugo-River Flood

(筑後川における洪水流特性の変遷)」

1953年 6月末、北九州一帯を襲った梅雨前線による豪雨は筑後川にも近年稀な大洪水をもたらした。この真因を徹に探究することは容易ではないが、いずれにせよただその洪水時のみの現象を調べただけでは、問題の解決には遠いように思われる。本報告においては過去70年間の高水位記録によって、筑後川の洪水変遷が整理された。この種の研究としてはさらに雨量その他の要素を併せ考えることが必要であるが、本報告では水位記録の検討に止まり、この河において洪水がどのようになってきているかが示されたに過ぎない。しかし筆者はこのような研究から洪水現象を解明して行くのも河川研究の一つの新しい方法であるとの立場から、本報告を足がかりにしたいと考えている。