

製鋼における炉内主反応の熱力学的解釋

松 下 幸 雄

I. はしがき

平炉や電弧炉の製錬作業を熱力学の立場から見ると、炉の裏張(ライニング)、溶鋼、溶融スラッグ及び炉内雰囲気などの異相間の錯雑した化学反応に外ならない。このうち決定的なものも溶鋼-溶融スラッグ間の界面反応であることに間違いはない。これは他の相を無視してよいという意味でなく、前記の2つの相に成分濃度の変化を与えた上で、2液相間の成分分配なり界面反応なりに寄与しているという具合に、媒介の役割を果すものと見做しているわけである。そこで、これ等の反応のうちとくに O_2 , P 及び S に関するものを取り出してみよう。このおのおのの主反応を独立な基本系として分離し、実験室の規模でルツボ内の反応に modify した例は大変多く見受けられる。この際はその実験条件で、1~2 時間のかかり短い期間で化学平衡に到達することが多い。またこの simplify された系では、熱力学的の計算を縦横に駆使して、随分有用な知識も得られている。すなわち相律の適用によつて平衡系の自由度も分るし、その変量間の相互関係も知れるのである。同時に成分活量、平衡恒数、その反応の自由エネルギーないしエンタルピーとかエントロピーも計算できる。

ところが、いざ ton の order の生産規模になると、

製鋼作業とは一言でつくせば、銑鉄及びスクラップから或る製品規格とくに化学成分の規格に合格するような鋼塊や鑄鋼を溶製する操業のことである。このうち O_2 , P 及び S のコントロールは、生れ出た鋼質の死命を制していると言つてよい。そのため、それ等のコントロールに関する経験的知識を充分吟味し、動的反應の主要因を選択したい。この結果を現場データについて整理した。

上記モデルの堆積だけではすぐ行詰つてしまう。まず相律をどのように当てはめたらよいかと当惑する。これは多元系、更にはその相の構成が複雑多岐にわたる場合の宿命である。従つて平衡点の見極めがつかない。むしろ動的反応が絶えず繰返されていて、end point は厳密な意味では存在しないといった方がよからう。

そこでこの稿では、まず第一に溶融スラッグの組成に伴う或る特性値を作つておき、前記のモデル実験及び現場作業の経験から割り出されている2,3の主要因との組合わせを行い、第二に相関分析によつて炉内の O_2 , P 及び S に関する準平衡図を与えておきたい。

II. 溶融スラッグの特性値(塩基度)

これから以後対象とするデータの多くは現場で得られたものである。従つて成分濃度の化学分析値(炉前の迅速分析としては発光分光法やX線法、その他の物理分析も行われている)の信頼度はいうに及ばず、溶鋼及び溶融スラッグ(以下単にノロと呼ぶ)の Sampling に充分の考慮が払われていて、データの信頼性と有用性に疑義のないようにしておきたい。たとえば L. S. Darken & B. M. Larsen も強調しているように

第 5 卷

生産研究 11 月号 目次

第 11 号

表 紙 マイクロ波伝播試験用パラボラ

研究解説

製鋼における炉内主反応の熱力学的 解釈.....	松下 幸雄... 1
同軸線路損失測定について.....	{ 斎藤 成文... 7 黒川 兼行
甲板室ドアウェイ周辺の応力集中...	安藤 良夫...11

旅行記

欧州光学巡礼.....	久保田 広...14
アメリカのヘリコプター工場訪問記	糸川 英夫...21

(滞米メモから 2)

研究速報

三色分解用干渉フィルターの製作...	佐藤 俊夫...17
模型送電線における衝撃電圧のコロ ナ変歪.....	{ 麻生 忠雄...18 藤高 周平
金属表面抵抗測定器.....	{ 沢井善三郎...19 稲葉 博

IIS NEWS

第 3 期日本学術会議会員選挙.....	23
応用力学談話会.....	24
北九州などの洪水に関する研究.....	24
菊池教授渡欧後の動静.....	24

部外活動, その他

- (1) 温度既知であること
- (2) ノロとメタル (溶鋼) の試料が同時に採取されていること
- (3) 試料が何れも平衡組成に近いことが保証されるために、最終反応が充分ゆつくり進んでいること

これ等3点をできるだけ満足するデータの組をかなり*

さてこのうちどれだけの O⁻ が酸性成分に喰われて、どんな陰イオンができていのか推定したい。それには、たとえば SiO₂ では次の R₁=Q₁/S₁ を計算する。

$$R_1 = \frac{[\sum_B (O^-) \times \{3110n_{Si}/(3110n_{Si} + 9316n_P + 3516n_{Al} + 3514n_{Fe} + 3456n_{Cr} + 3382n_V + 2882n_{Ti})\} + 2n_{Si}]}{n_{Si}} \quad (1)$$

ここに n_{Si}, n_P, ... はそれぞれ SiO₂, P₂O₅, Al₂O₃,

第1表 塩基性平炉スラッグの一例

	化 学 成 分											備 考
	CaO	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	S	計	
x _i (wt. %)	41.01	25.40	11.15	3.53	7.70	6.66	2.89	1.61	0.83	0.103 (0.232)	101.012	S の括弧内の値は CaSi に換算したものの。計はその値を使っている。 上の行の値の桁をまるめたもの。 第3行の値を使って{(x _i /M _i)/Σ(x _i /M _i)} × (Σx _i /100) を計算したものの。
M _i (分子量)	56.08	60.06	71.85	159.7	70.93	40.32	101.94	141.96	152.02	32.06	1.6537	
x _i /M _i	0.7313	0.4229	0.1552	0.0221	0.1086	0.1652	0.0284	0.0113	0.0055	0.0032	0.003	
n _i (g-mol/Mol)	0.447	0.258	0.095	0.014	0.066	0.101	0.017	0.007	0.003	0.002		

* 数多くえらび出して計算に供している。

そこでまずノロの Br (或は B) という特性値の用意にかかる。これは後述の CaO/SiO₂ という慣用の塩基度では本稿の目的にうまくマッチしてくれないからである。これをノロの実例について説明しよう。

その1例として本邦の或る工場の塩基性平炉スラッグを取り上げ、必要な数値と一緒に第1表にまとめた。

これから CaO/SiO₂ (厳密には ΣCaO (wt. %)/ΣSiO₂ (wt. %) のことである)=1.61 である。これはとも角、Br を求めてみよう。まず表のように化学分析値 x_i を n_i になおす。すなわちノロの単位 mol 中に各成分が何 g-mol ずつ含まれているかを求める。ただし x_i/M_i としては、第3行の桁数の多い方を使うことにする。次に塩基として CaO, FeO, MnO 及び MgO を取り、これ等の完全電離を仮定すれば、塩基の放つ O⁻ の総和は

$$\sum_B (O^-) = 0.447 + 0.095 + 0.066 + 0.101 = 0.709 \text{ g-ion/Mol}$$

となる。

Fe₂O₃, Cr₂O₃, V₂O₅ 及び TiO₂ の n_i であるが、本例では n_V 及び n_{Ti} の項は勿論必要でない。この (1) 式の 3110, 9316, ... は各成分のモル生成エネルギー (内部エネルギー或は全エネルギー) E に相当している。一般に M_mO_x という酸化物では

$$E = Q_f \{ [M_m O_x] \} - m Q_f \{ (M^{(2x/m)+}) \} - x Q_f \{ (O^-) \} - (m+x) RT \quad (2)$$

ここで [] 及び () はそれぞれ気体状態、凝縮状態を示している。また第1項は [M_mO_x] が [M] 及び (O₂) から生成される時、第2項は [M] → (M^{(2x/m)+}), 第3項は (O₂) → (O⁻) に伴われる生成熱であり、R: 気体恒数, T: 絶対温度であるから末尾項は容積仕事になる。一つ注意することは、Q_f はすべて発熱方向を正に取っている点である。かくして Bichowsky & Rossini の熱化学データを使い、我々に必要なデータを一括整理し第2表を作っておく。ただし巨表の E は 18°C における計算値であるが、熱力学的考察によつて製鋼温度まで拡張しても著しい支障はない。

第2表 スラッグを構成する酸化物又は陰イオンのモル生成エネルギー、構成単位及び構成の常数一覽表

成分 構成イオン 或は分子 構成の 常数	K ₂ O	Na ₂ O	CaF ₂	CaS	CaO	MnO	MgO	FeO	P ₂ O ₅				SiO ₂				TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	備 考	
	K ⁺ O ⁻	Na ⁺ O ⁻	Ca ⁺⁺ F ⁻	Ca ⁺⁺ S ⁻	Ca ⁺⁺ O ⁻	Mn ⁺⁺ O ⁻	Mg ⁺⁺ O ⁻	Fe ⁺⁺ O ⁻	PO ₄ ³⁻	P ₂ O ₇ ⁴⁻	PO ₃ ⁻	P ₂ O ₅	SiO ₄ ⁴⁻	Si ₂ O ₇ ⁶⁻	Si ₃ O ₉ ⁶⁻	Si ₂ O ₅ ⁻	SiO ₂	TiO ₃ ⁻	AlO ₃ ³⁻	FeO ₃ ³⁻	CrO ₃ ³⁻		V ₂ O ₄ ⁻
ε = E/m (Kcal/mol)	299	322	620	722	839	928	930	946	4737	4719	4693	4658	3141	3137	3131	3123	3110	2882	1808	1757	1728	1691	
配位数 c	8	6	8	6	6	6	6	6	4	4	4	4	4	4	4	4	4	6	4	6	6	6	O, S 或は F に属するもの
m	2	2	1	1	1	1	1	1	1	2	1	2	1	2	3	2	1	1	1	1	1	2	

再び (1) 式に戻り, もし $R_2=O/P$ ならば, (1) 式分子第 1 項を P の寄与に直すと共に第 2 項を $5nP$ とし分母を $2nP$ に変えればよから 5.84 となる。同様にして $R_3=O/Al=2.80$, $R_4=O/Fe=2.76$, $R_5=O/Cr=2.73$ となる。一般に塩基性スラッグでは $R_1, R_2 \geq 4$, $R_3, R_4, R_5 \geq 3$ である。これ等の値に応じて第 3 表が作製してあるから, (a) 表第 3 例によつて陰イオンの平均濃度が分る。そこで塩基性成分及び CaS, CaF_2 など (それぞれ Ca^{++}, S^{-} 及び Ca^{++}, F^{-} に完全解離すると考えるが, この場合は CaF_2 は必要ない) につい

て同表 (b) から $\sum_B n(m\epsilon/c) = 103.587 Kcal/mol$ となり, 酸性成分については同表 (a) から $\sum_A n(m\epsilon/c) = 244.470 Kcal/mol$ が得られる。従つて $B = \frac{\Sigma}{B} + \frac{\Sigma}{A} = 348.1 Kcal/mol$, $Br = \frac{\Sigma}{B} = 0.42$ となる。

III. Br に関する諸考察

ここでは先に著者の提唱した Br の性格を 2, 3 検討しておきたい。それは後の項においてスラッグ塩基度*

第 3 表 (a) 酸 性 成 分

酸性成分	R の範囲	共存する分子或は陰イオンの濃度 (g-ion/mol)	酸性成分に消費された O^{-} の濃度 $\sum_A (O^{-})$ (g-ion/mol)	$\sum_A n(m\epsilon/c)$ (Kcal/mol)	$\alpha \sim \delta$ の値
SiO ₂	$2.5 > R_1 > 2$	$SiO_2(n-\alpha), Si_2O_5^{-\alpha/2}$	$\alpha/2$	$777.5(n-\alpha) + 1561.5(\alpha/2)$	$2n(R_1-2)/(R_1-1.5)$
	$3 > R_1 > 2.5$	$Si_2O_5^{-(n/2-\beta)}, Si_3O_8^{6-2\beta/3}$	$n/2+\beta$	$1561.5(n/2-\beta) + 2348.25(2\beta/3)$	$3n(R_1-2.5)/(2R_1-3)$
	$3.5 > R_1 > 3$	$Si_3O_8^{6-(n/3-\gamma)}, Si_2O_7^{6-3\gamma/2}$	$n+3\gamma/2$	$2348.25(n/3-\gamma) + 1568.5(3\gamma/2)$	$4n(R_1-3)/(3(9-2R_1))$
	$4 > R_1 > 3.5$ $R_1 \geq 4$	$Si_2O_7^{6-(n/2-\delta)}, SiO_4^{4-2\delta}$ SiO_4^{4-n}	$3n/2+\delta$ $2n$	$1568.5(n/2-\delta) + 785.25(2\delta)$ $785.25(n)$	$n(R_1-3.5)/(9-2R_1)$
P ₂ O ₅	$3 > R_2 > 2.5$	$P_2O_5(n-\alpha), PO_3^{-2\alpha}$	α	$2329(n-\alpha) + 1173.25(2\alpha)$	$n(R_2-2.5)/(3.5-R_2)$
	$3.5 > R_2 > 3$	$PO_3^{-(2n-\beta)}, P_2O_7^{4-\beta/2}$	$n+\beta/2$	$1173.25(2n-\beta) + 2359.5(\beta/2)$	$4n(R_2-3)/(R_2-2.5)$
	$4 > R_2 > 3.5$	$P_2O_7^{4-(n-\gamma)}, PO_4^{3-2\gamma}$	$2n+\gamma$	$2359.5(n-\gamma) + 1184.25(2\gamma)$	$n(R_2-3.5)/(4.5-R_2)$
	$R_2 \geq 4$	PO_4^{3-2n}	$3n$	$2368.5(n)$	
Al ₂ O ₃	$2 > R_3 > 1.5$	$Al_2O_3(n-\alpha), AlO_2^{-2\alpha}$	α		$n(R_3-1.5)/(2.5-R_3)$
	$2.5 > R_3 > 2$	$AlO_2^{-(2n-\beta)}, Al_2O_5^{4-\beta/2}$	$n+\beta/2$		$4n(R_3-2)/(R_3-1.5)$
	$3 > R_3 > 2.5$	$Al_2O_5^{4-(n-\gamma)}, AlO_3^{3-2\gamma}$	$2n+\gamma$		$n(R_3-2.5)/(3.5-R_3)$
	$R_3 \geq 3$	AlO_3^{3-2n}	$3n$	904(n)	
Fe ₂ O ₃	$2 > R_4 > 1.5$	$Fe_2O_3(n-\alpha), FeO_2^{-2\alpha}$	α		$n(R_4-1.5)/(2.5-R_4)$
	$2.5 > R_4 > 2$	$FeO_2^{-(2n-\beta)}, Fe_2O_5^{4-\beta/2}$	$n+\beta/2$		$4n(R_4-2)/(R_4-1.5)$
	$3 > R_4 > 2.5$	$FeO_5^{4-(n-\gamma)}, FeO_3^{3-2\gamma}$	$2n+\gamma$		$n(R_4-2.5)/(3.5-R_4)$
	$R_4 \geq 3$	FeO_3^{3-2n}	$3n$	585.67(n)	
Cr ₂ O ₃	$2 > R_5 > 1.5$	$Cr_2O_3(n-\alpha), CrO_2^{-2\alpha}$	α		$n(R_5-1.5)/(2.5-R_5)$
	$3 > R_5 > 2$	$CrO_2^{-(2n-\beta)}, CrO_3^{3-\beta}$	$n+\beta$		$2n(R_5-2)$
	$R_5 \geq 3$	CrO_3^{3-2n}	$3n$	576(n)	
V ₂ O ₃	$2 > R_6 > 1.5$ $R_6 \geq 2$	$V_2O_3(n-\alpha), V_2O_4^{-\alpha}$ $V_2O_4^{-n}$	α n	563.67(n)	$2n(R_6-1.5)$
TiO ₂	$3 > R_7 > 2$ $R_7 \geq 3$	$TiO_2(n-\alpha), TiO_3^{-\alpha}$ TiO_3^{-n}	α n	460.33(n)	$n(R_7-2)$

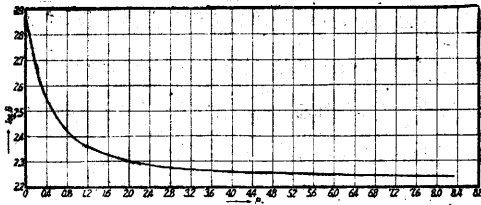
第 3 表 (b) 塩 基 性 成 分

塩基性成分	$\sum_B n(m\epsilon/c)$ (Kcal/mol)
CaO	139.83 (n)
FeO	157.67 "
MnO	154.67 "
MgO	155 "
CaS	120.33 "
Na ₂ O	107.33 "
K ₂ O	74.75 "
CaF ₂	77.5 "

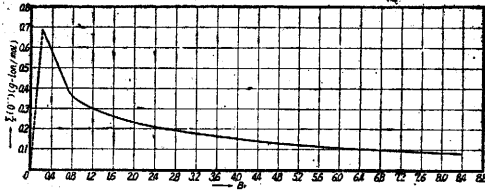
* としての Br の役割を考察するに先だち, その構成を明らかにしたいからである。できるだけ多くの, 然も信頼できるデ

ータとして, 広く内外の溶解例を選択した。その詳細な出所は後の項に一括して表示することにするが, 塩基性平炉及び電弧炉, 酸性平炉並びに実験室溶解の各種の記録を取り入れている。

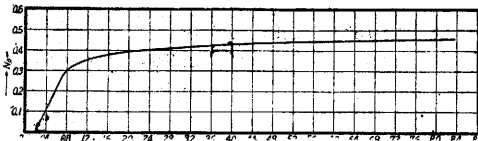
まず第一に $B = \frac{\Sigma}{A} + \frac{\Sigma}{B}$ と Br との関係であるが, B が 3 桁の比較の大きな数であるからその常用対数を取つて図示すると第 1 図のようになる。すなわち $Br=0.1 \sim 0.2$ の酸性スラッグ範囲と, $Br=0.3 \sim 0.75$ の中塩基性スラッグの領域では, Br の増すと共に log B は直線的に減少し, $Br > 0.75$ の強塩基性スラッグになると log B はゆるやかに減少する。全体としては, Br の増加につ



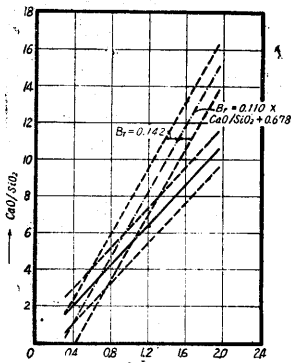
第1図 溶融スラッグの塩基度 Br と log B との関係 (412 試料)



第2図 溶融スラッグの塩基度 Br と固定 O- 濃度との関係 (410 試料)



第3図 溶融スラッグの塩基度 Br と遊離 O- 濃度 (イオン分率) との関係 (406 試料)



第4図 溶融スラッグの塩基度 Br と CaO/SiO₂ との関係 (232 試料)

に相当する)でも No⁻ ((O⁻) をノロ単位 mol についてイオン分率に直したもの)でもほぼ類似の傾向を示すから、第3図に No⁻ の経過を示しておく。Br < 0.2 の範囲では、(O⁻) の計算値が零又は負になるから No⁻ = 0 としている。Br = 0.3~0.75 では直線的に増

れて指数函数的に log B の減少することが分る。

第二に Br と固定 O⁻ 濃度 (Σ(O⁻), 第3表 (a) の第4列の値を集計したもの) との関係は第2図の如くである。Br = 0.2 までは直線的に増加し、極大を経て Br = 0.75 まで逆に直線的に減少した後ゆるやかに減つてゆく。

第三に遊離 O⁻ についてはどうか。(O⁻) (Σ(O⁻) - Σ(O⁻))

加し、以後はゆるやかに増している。

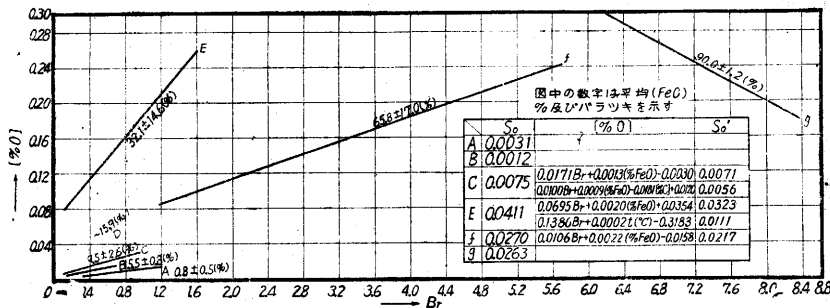
以上の3図はプロット数が400を越えるので、煩雑を避ける意味で中心的傾向だけを計算して与えている。然も Br の増加に伴つて Σ(O⁻) 及び No⁻ が変化

する模様は、我々の直観ないしは経験的事実に一致する。

第四に Br と CaO/SiO₂ すなわちもつとも慣用的な塩基度表示法による量との関係はどうなつていようか。これを第4図に示している。この両者の単相関係数は0.770であつて高度の相関性を示し、もし逆に CaO/SiO₂ から Br を推定したければ図の鎖線、もしくは1次式を利用すればよい。ただし以上は実験室溶解例を一切省いた場合に成り立つのであつて Fetters & Chipman の実験室データ (159 個) を加味してしまうと、バラツキが大変大きくなつてくる。このように一般に現場スラッグについては、CaO/SiO₂ が増せば Br も大きな値になると共に、かなりの精度で Br も推定できる。ところが第1図から明らかなように、B の方では CaO/SiO₂ に対して逆相関になる。従つて我々は Br の方を採用し、ディメンションのない、比較的扱い易い数字を次の項で使うことにする。同時にこの量が CaO/SiO₂ に対し正相関であるという利点もある。

IV. 溶鋼中酸素量

前に述べたように、多数の溶解例についてスラッグ試料の Br を計算し、同時採取のメタル中の酸素量との関係を調べた。これが第5図であつて、(%FeO)に着目して層別を行つている。すなわち A, B, C, D 及び E の現場データによる群と、f, g の実験室データによる群との7群に別けられている。なお各直線群には平均(%FeO)とその標準偏差を併記している。これ等データの出所及び各群の内訳並びに参考事項は第4, (a) 表に示した。引用データの符号を説明すると、H-1は Herasymenko & Speight の塩基性平炉データ中 Bomb test による酸素分析値を用いることを示し、とくに Spoon test によつたものを H-2 とした。H-3 は Herasymenko の酸性平炉, B, L は Brower & Larsen の塩基性平炉データ, F, C-1 は Fetters & Chipman の塩基性平炉データ, F, C-2 は同じ著者の実験室データ, T, B は Tenenbaum & Brown の塩基性平炉データ, G は学振報告中の塩基性電弧炉データである。なお第5図に挿入した So は、Br から [%O] (溶鋼中酸素分子の wt.% を示す) を推定した場合の標準誤差であり、次の列の代数式は、Br のほかに (%FeO), [%C] (溶鋼中炭素の wt.% を示す) 及び t(°C) (溶鋼とノロの温度差も無視できないが、記録温度をそのまま採用している) の各因子を用いて3或は4重相関によつて [%O] を推定しようとしたものである。更に次の列の So' は、その代数式から [%O] を推定する際の標準誤差である。この相関分析の内容は第4, (b) 表に詳細に記してあるので、本文としては繰返さないことにする。ただ単、重及び偏相関係数の右肩に付けた ** は1%の危険率で有意、* は5%の危険率で有意であることを示している。更に無印のものは有意と認められないことを意味している。



第5図 溶融スラッグの塩基度 Br と鋼浴中酸素量との関係 (274 試料)

第 4 表 溶融スラッグの塩基度 Br と溶鋼中酸素量との
 相関分析に関する一覧表

(a) 引用データの分類

引用データ 群	H-1	H-2	H-3	B, L	F, C-1	F, C-2	T, B, G	小計	備考
A						5	18	23	
B	5	3	5					13	
C	11	8	16	3			20	2	60 [%C]: 0.06~0.99 %
D							3	3	
E	1 (1)				20 (0)	91 (82)		112 (83)	挿入内は温度既知 (1538~ 1723°C) の データの数を 示す。
f							46	46	
g							17	17	
小計	17	11	21	3	20	159	23	20	274

(b) 相関分析の結果

C 群	0.690** (~48%)	(%FeO)	(%O)	備考
	Br	0.688** 0.480**	0.644** 0.379**	
C 群	(%FeO)		0.324**	
	0.821 (~67%)	(%FeO) <td>(%C) <td>備考</td> </td>	(%C) <td>備考</td>	備考
	Br	0.688**	-0.458**	0.644** -0.281
	(%FeO)			0.623** -0.302
E 群	0.792** (~63%)	(%FeO) <td>(%O) <td>備考</td> </td>	(%O) <td>備考</td>	備考
	Br	0.487** 0.057	0.629** 0.458**	H2ケのデータに関するもの。 Br: (%FeO) = 0.66 : 1
E 群	0.971** (~94%)	t(°C) <td>(%O) <td>備考</td> </td>	(%O) <td>備考</td>	備考
	Br	0.326** -0.546	0.950** 0.961**	83ケのデータに関するもの。 Br: t(°C) = 4.2 : 1
	t(°C)		0.499** 0.642**	
	f 群	0.922** (~85%)	(%FeO) <td>(%O) <td>備考</td> </td>	(%O) <td>備考</td>
Br		0.904** 0.525**	0.876** 0.283	Br: (%FeO) = 0.4 : 1
(%FeO)			0.915** 0.597**	

かくして A~E 群では, Br の増すと共に [%O] も増え, 傾斜も (%FeO) が増すにつれて著しくなると共に [%O] の絶対量もたかい。人工スラッグでも f 群は同じ傾向であるが, g 群では逆に [%O] は減っている。これは平衡条件が殆んど満足されているとし, (%FeO) の活量 a_{FeO} の推移を考えれば理解できる。すなわち (%FeO) がほぼ同一値を取る時, 高塩基範囲ではその度合の著しいほど a_{FeO} が減少し, 従つて [%O] も減つてくるのである。

V. ノロの脱硫能

同じく第 5. (a) 表の内訳の試料について, Br とスラッグ脱硫能 (%S)/[%S] (ここに (%S) はスラッグ中 S の wt.%, [%S] は同時採取の溶鋼中 S の wt.%である) との関係を調べた。同表符号のうち, 前項と重複しないもののみ説明すれば, M は Manterfield の塩基性平炉データ, D, L は Darken & Larsen の塩基性平炉データ, Z-1 は Zea の塩基性平炉データ中精錬作業時のもの, Z-2 は同じ著者の鋳込作業時のものを示す。なおこの場合及び次の VI. 項では H-2 は必要ないからすべて H-1 として表わした。

この相関分析の結果が同表 (b) であり, 図示すれば第 6 図のとおりである。このうち A~E 群は現場データ, f 及び g 群は実験室データから得られており, S_s, S_{s'} の意味は前項と全く同じことである。

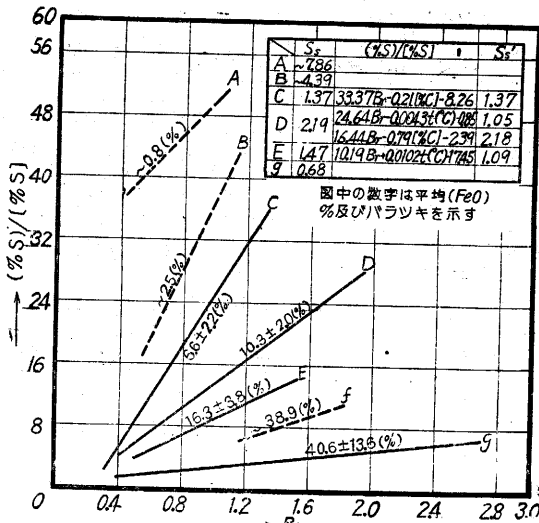
第 5 表 溶融スラッグの塩基度 Br と脱硫能との相関分析に関する一覧表

(a) 引用データの分類

引用データ 群	H-1	T, B, M	D, L	F, C-1	F, C-2	Z-1	Z-2	G	小計	備考
A								9	9	
B		5					2	7	14	
C	10	2	1			17	9	1	40	[%C]: 0.23~2.56%
D	16 (16)	12 (16)	3 (24)	24 (24)	1	20 (19)	17 (3)	1 (1)	94 (63)	D, Lのうち [%C] 未知のもの2ケ, 残りの92ケは [%C]: 0.085~2.60% である。挿入内は温度既知 (1500~1600°C) のデータの数を示す。
E	3 (2)	11 (11)	1 (1)	22 (21)	15	3 (3)	3 (2)	2 (2)	60 (28)	挿入内は温度既知 (1530~1626°C) のデータの数を示す。
f						6			6	
g									62	
小計	29	23	11	47	16	68	42	29	20	285

(b) 相関分析の結果

C 群	0.969** (~94%)	(%C)	(S)/[S]	備考
	Br	0.653** 0.256	0.969** 0.950**	
D 群	0.841** (~71%)	(%C) <th>(S)/[S]</th> <td>備考</td>	(S)/[S]	備考
	Br	0.656** 0.406**	0.839** 0.780**	92ケのデータに関するもの。 Br: (%C) = 11 : 1
D 群	0.944** (~89%)	t(°C) <th>(S)/[S]</th> <td>備考</td>	(S)/[S]	備考
	Br	0.592** 0.324*	0.943** 0.920**	63ケのデータに関するもの。 Br: t(°C) = 23 : 1
	t(°C)		0.531** -0.102	
	E 群	0.833** (~69%)	t(°C) <th>(S)/[S]</th> <td>備考</td>	(S)/[S]
Br		0.498** 0.140	0.823** 0.761**	28ケのデータに関するもの。ただし60ケのデータについて Br と (S)/[S] の単相関係数は 0.746 である。
t(°C)			0.523** 0.230	Br: t(°C) = 4.97 : 1



第6図 溶融スラッグの塩基度 Br とスラッグ脱硫能 $(\%S)/(\%S)$ との関係 (285 試料)

このように一般に Br が増すほど $(S)/[S]$ も増し、 $(\%FeO)$ の少い群ほど $(S)/[S]$ がたかく傾斜も著しい。ただし g 群に関しては、これに含まれない 27 データについて $Br=3.05\sim 7.09$ の高塩基度まで拡張しても、 $(S)/[S]$ が平均 4.3 となつて Br の影響を受けない。なお平均 $(\%FeO)$ は 79.3% である。

VI. 溶鋼中残留燐量

更に第 6, (a) 表に示す現場データについて、 Br と溶鋼中残留燐量(溶鋼中の P の wt.% を取り $[\%P]$ と書いている)との関係を調べた。同表 (b) が相関分析の結果であり、図示すれば第 7 図のとおりである。

これから分かるように、 $Br=0.55\sim 0.70$ 前後に著しい折点をもつ若干の直線群が得られる。このうち A, C 及び D 群(或は d 群)は一般に $[\%P]$ の製品規格限界を上廻っている。従つて我々の希望するのは a, b 及び c 群ということになり、 Br の増すほど、或は一般的に $(\%FeO)$ の多いほど $[\%P]$ は減少し、a 群より c 群に移るに従つて傾斜がゆるくなつていく。又 S_p 及び S_p' の意味も前 2 項と全く同じことである。なお第 6, (a) 表に含まれない G の 20 ケのデータ(平均 $(\%FeO)$ が $\sim 10\%$ の還元期スラッグに関するものは、第 7 図中 a 或は b の何れかの群に属することが分る。

このような 3 項にわたる諸観測事実は、我々の原則的な、同時に経験的な理解を正しく裏付けるものであり、以上の諸因子によつて現場データも或る程度美しく整理されている。これ等因子のうち Br は第 4 図によつて CaO/SiO_2 から推定できるので、現行製鋼作業の脱酸、脱硫及び脱燐に関する大要が第 5, 6 & 7 図に収められていると考える。このようにして、これ以外の諸反応についても逐次有効な因子の組合わせによつて理解を深めてゆきたいと思う。

然しこれ等の試みはあくまで或る近似的な手法を基にしたものであつて、本質的、総合的な理解に程遠いことを反省せねばならない。

VII. むすび

以上、平衡論ないし速度論的に扱いにくい現場の製鋼作業データをまとめ、操業の目安としての寄与に資するため、一つの試みとして、たとえば $\Sigma CaO/\Sigma SiO_2$ のよ

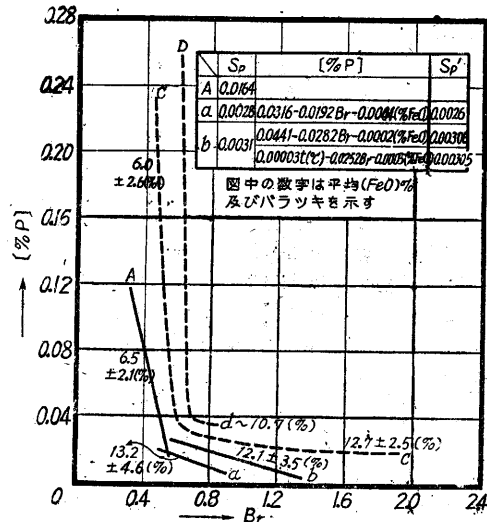
第 6 表 溶融スラッグの塩基度 Br と溶鋼中残留燐量との相関分析に関する一覽表

(a) 引用データの分類

引用データ分類	H-1	F, C-1	T, B	Z-1	Z-2	G	小計	備考
a	14	13	23	2			53	
b	7 (7)	5 (0)		23 (22)	7 (0)	1 (1)	43 (50)	括弧内は温度既知(1550~1706°C)のデータの数を示す。
c				3	5	3	11	
d						3	3	
A				10	12	1	30	
C					4	2	6	
D				1			1	
小計	28	18	23	43	29	6	147	

(b) 相関分析の結果

群	0.807^{**} ($\sim 65\%$)	$(\%FeO)$	$[\%P]$	備考
a 群	Br	0.795^{**}	-0.766^{**}	0.807は重相関係数、()内の $\sim 65\%$ は寄与率を示す。各欄中、上の数字は単相関係数、下の数字は偏相関係数である。 $Br: (\%FeO) = -1.02: 1$ (寄与率の比)
		0.515^{**}	-0.401^{**}	
	$(\%FeO)$		-0.764^{**} -0.395^{**}	
b 群	0.841^{**} ($\sim 71\%$)	$(\%FeO)$	$[\%P]$	備考
	Br	0.788^{**}	-0.838^{**}	43ケのデータに関するもの。 $Br: (\%FeO) = 6.02: 1$
		0.507^{**}	-0.646^{**}	
$(\%FeO)$		-0.707^{**} -0.139		
b 群	0.830^{**} ($\sim 69\%$)	$(\%FeO)$	$t(^{\circ}C)$	備考
	Br	0.740^{**}	0.626^{**}	30ケのデータに関するもの。 $Br: (\%FeO) : t(^{\circ}C) = 2.54: 1 : 0.51$
			0.498^{*}	
$(\%FeO)$		-0.745^{**} -0.279 $-0.40E^{*}$ 0.185		



第 7 図 溶融スラッグの塩基度 Br と溶鋼中残留燐量との関係 (147 試料)

うな在来の塩基度に代る Br というノロの或る特性値を提出し、その性格を 2, 3 吟味した。つづいてノロの反応性として、脱酸、脱硫及び脱燐力の 3 者に例を取り、多数の溶解例につきノロの塩基度 Br , $(\%FeO)$, $[\%C]$ 或は作業温度の各因子を組合わせてそれ等の能力を推定しようとする相関分析の有用性を示した。(1953.9.30.)