Rational analysis	T.Fe	Fe ₂ O ₄	Fe ₂ O ₃	Remarks
No. 2	61.8	31.55	68.45	No. 1, almost composed of Fe ₂ O ₃
No. 3	59.5	90.32	9.68	

No. 2 は磁硫鉄鋳滓にして, No. 3 は黄鉄鋳滓にして何れも No. 1 より細粉で 10^{-4} cm のオーダーのものである.

No. 1 は大きくて 10^{-3} cm のオーダーのものである.
(昭和 30 年 4 月寄稿)

文 献

1) 鉄と鋼, 10 (1954) 1028

- 2) 電気化学, 9 (1953)
- 3) 鉄と鋼, 10 (1954) 1029
- 4) " ", 6 (1942) 608
- 5) Mellor, 14 (Fe parts) 810
- 6) " " " "
- 7) " " " 237
- 8) " " " 160
- 9) " " " 237
- 10) 鉄と鋼, 6 (1942) 609
- 11) 矢木, 高木: 化学機械 15~16 (昭和26~27年)

珪化石灰鋳滓の組成とSiCの動行について*

中本 伊佐雄**・斉藤 恕**・豊田 敏夫**・水牧 勝美**

ON THE COMPOSITION OF CALCIUM SILICIDE SLAGS
AND THE BEHAVIOR OF SILICON IN METALLURGY

Isao Nakamoto, Hiroshi Saito, Toshio Toyota and Katumi Mizumaki.

Synopsis:

As the first step of the studies on the production of calcium silicide, the authors investigated the composition both of slags and inclusions in it and obtained the following results;

(1) Slags produced by CaO as well as CaC₂ method always gave a higher value over 100% as the sum of analytical fractions and their properties were very different from those to be considered from the values. But we found that the properties did not depend upon the metallic particles.

(2) SiC in the slags of CaO-SiO₂-SiC-CaC₂-C system was easily determinable by our method in which the sample was heated in air at $800 \pm 20^\circ\text{C}$ for several hours before analysis of SiC.

(3) From the results obtained by this method, the slags of the above two kinds contained 10~20% SiC and the sum obtained by the usual method could be deduced approximately to 100%.

(4) In conclusions we found that a fact had been overlooked that a considerable quantity of SiC was dispersing and followed when the slag was tapping out from the furnace on the normal operations. Moreover the behaviour of SiC was discussed metallurgically.

I. 緒 言

カルシウム シリコンの工業的製造は現在 カーバイド法¹⁾および生石灰法²⁾によって行われているが, その製造は極めて経験的に行われているのが実情であり, 両製造法についての研究は極めてとぼしく基礎研究はほとんど皆無といつてよい. このため著者らは両法の精煉を理論的に吟味し最終的には主要反応の平衡ならびに生成機構からも検討すべく両法の製造研究に着手した. フェロシ

リコンの精煉と異なり鋳滓生成率の相当大なカルシウムシリコンの精煉においては, 一般分析法による各成分の定量値の和が両法鋳滓ともに常に110%程度に達し鋳滓の性質も分析値より推定されるよりも相当異なつた性状を示すことを見出した. このため著者らは研究の第一歩としてこの原因について研究し, この主原因が相当多量

* 昭和30年4月本会講演大会にて講演

本研究を珪化石灰製造に関する研究第1報とする.

** 東化工株式会社研究所

の SiC の含有によることを確認した。またカルシウムシリコンの精煉に当つて重要な課題である SiC の動行について若干の考察を加えたのでその概要について報告する。

II. 鉍滓の性状並びに一般分析法による定量値と金属粒子介在量の検討

1. 供試々料および鉍滓生成率

試料は 500KVA 試験電炉のタッピングのさいにメタルを分離せる鉍滓槽より汲取りを行い dusting を起す以前に試験に供した。また両法鉍滓ともに操業も極めて安定し製品成分も JIS 1号品 (Ca 30~35, Si 55~65, C 0.2 以下) または JIS 2号品 (Ca 25~30, Si 55~65, C 0.2 以下) を安定して得つつあるさいに採取した。試料採取時の操業状態における鉍滓の生成率は生成金属量の 0.6~0.7 倍程度であつた。

2. 性状並びに一般分析値と金属粒子の介在量

Table 1 は任意に選んだ試料をフェロアロイ鉍滓の一般分析法により定量を行い滓中の Si 並びに CaC_2 以外の Ca および Al はすべて SiO_2 , CaO および Al_2O_3 として存在し, CaC_2 以外の C はすべて遊離 C として含有されると考えて算出した分析値の若干例である。両法鉍滓とも定量値の和はほぼ 110% に達し融点も分析値並びに見掛上の塩基度より推定される値より極めて高い。いずれの試料も 1750~1900°C の高融点を示し, かつ dusting の傾向が極めて強くこの原因としては CaC_2 の含有されている以外に滓の塩基度が Table 1 の見掛上の値よりもはるかに高いためではないかと推察され, 鉍滓が金属層内に混在する場合は生成合金の dusting の原因となつている。

dusting を完了せる微粉末試料の顕微鏡による観察例は Fig. 1 の如くであり, 滓中に明らかに金属粒子も

Fig. 1. Inclusions in the slags.
×485 (1/2 contracted)

しくは黒鉛様の介在物の存在することが認められるが何かが主体であるかは識別することは困難である。これら Table 1 並びに Fig. 1 より考えて両法鉍滓ともに, 一般の鉍滓分析法によりその組成を明らかにし得ないことは明らかであり, 定量値の和が 100% をこえる原因としては Ca 30%, Si 60% 附近のカルシウムシリコンの比重は 2.4~2.5 の範囲にあり鉍滓と極めて接近ししかも比較的粉化しやすいことから考えられる金属粒子の介在ならびに精煉時の主要副反応として生成の考慮される SiC の含有が考慮される。このほかフェロシリコン鉍滓に認められている SiO_3 の存在が考えられるが, 酸性鉍滓でないため SiO が多量に含有される可能性はすくない。このためまず問題となる金属粒子についてカルシウムシリコン中の CaSi_2 および金属 Si の分離定量法⁹⁾に準じて任意の 4 試料について 40% NaOH 水溶液にて処理し発生ガス中の H_2 を分離定量し介在金属粒子は Ca 30% を含み, Ca と結合せる Si および金属 Si の和が 55% であるとして近似的に求めた結果は, Table 2 の如くであり, 両法鉍滓ともに金属への分離は極めてよく行われており金属粒子の介在は無視してよいことは明らかである。なお介在金属の定量に当つて滓中に SiO が存在する場合はその影響も当然考慮されるが発生 H_2 が極めて少量であることから結果的に問題と

Table 1. Analysed results by usual methods of the slags. (%)

No.		SiO_2	CaO	CaC_2	MgO	FeO	Al_2O_3	C	S+P ₂ O ₅	Total	CaO/SiO ₂
1	Slags by CaO- method	45.25	53.04	2.06	0.80	0.42	5.02	6.14	0.54	113.27	1.17
2		38.40	50.64	6.23	0.90	0.95	7.85	4.27	0.65	109.89	1.32
3		40.90	52.30	5.93	0.38	0.41	4.85	4.87	0.47	110.11	1.28
4		33.92	58.91	7.15	0.58	0.95	6.15	3.88	0.52	112.06	1.74
5		36.00	56.64	7.01	0.61	0.54	4.91	4.44	0.58	110.73	1.57
6		33.71	59.95	5.36	0.63	0.41	5.05	4.15	0.70	109.96	1.78
7	Slags by CaC_2 - method	43.28	47.08	4.70	0.75	0.45	7.33	5.04	0.56	109.19	1.09
8		42.25	52.77	6.24	0.71	0.72	4.01	5.14	0.52	112.36	1.25
9		42.50	49.53	3.47	0.62	0.43	7.37	4.40	0.48	108.80	1.17
10		39.75	53.05	5.85	0.67	0.57	4.87	5.75	0.64	111.15	1.33
11		43.00	48.94	4.80	0.72	0.48	6.07	5.49	0.61	110.11	1.14
12		35.44	56.96	5.72	0.79	0.82	3.20	4.31	0.59	107.83	1.60

はならない。また鉍滓中に Al_4C_3 らの存在する場合も鉍滓の分析値に若干の誤差を与えることが考えられるが CaC_2 定量時の発生ガス中の C_2H_2 の含有率を測定した結果は 67% もしくはそれ以上であつたことから考えて無視してよいと考える。したがつて Table 2 の結果ならびに Table 1 において CaC_2 以外の C の相当量が認められていることより考えて、定量値の和が 100% をこえる主原因は SiC の含有による可能性が最も大であると考えられる。つぎに鉍滓分析法ならびに介在金属の定量法の概要を附記する。

Table 2. Some quantities of the metallic particles in the slags.

No.	Evolved H_2 by 40%-NaOH cc/g	Metallic particles contents %
2	0.95	0.09
4	1.04	0.10
10	2.61	0.25
12	2.52	0.24

鉍滓分析法ならびに介在金属および定量法: Table 1 の分析に当つて試料の分解は Na_2O_2 を用いる常法によつて行い、一般塩基性鉍滓の分析法⁵⁾ に準じて各酸化物を定量し、 CaC_2 については学振法によつた。

C については試料を稀 HCl にて分解後残渣をアスベストにより炉別乾燥して燃焼法によつて定量した。金属粒子の介在量の定量については Bardoni⁶⁾ の方法に準じて 40% NaOH による処理を行い、発生ガスは発煙硫酸により C_2H_2 を吸収せしめ Ilosvay 試薬⁷⁾ にて C_2H_2 の残留しないことを確認して後 H_2 と CH_4 を常法により分離定量した。

III. SiC の分離定量と鉍滓の組成

1. 分離定量法の決定

SiC の分離定量を行い上述の推察を確認するに当つて従来かかるカーバイド性鉍滓中の SiC と遊離 C の分離定量例もないと考えられるため、まずこれが分離定量法について検討した。鉍滓中の SiC を分離定量する方法としては市販 SiC の分離法⁸⁾ に準じて鉍滓を H_2F_2 と強酸の混合液にて処理し滓中の SiO_2 を除去し残留物を酸化して SiO_2 として定量する方法並びに鉍滓を不活性ガス雰囲気において NaOH と熔融発生するガスを検討する方法⁹⁾ が考えられるが、前者については SiC を主体とする試料でないため SiO_2 の除去が不完全となるおそれもあり、後者については操作も煩雑で良法と考えられないため著者らは SiC の空気中における酸化開始温度が $830^\circ C$ ¹⁰⁾ であるのに反し、遊離 C の燃焼開始温度が

相当低いことを利用して分離定量を行うべく既知試料を調製して定量条件を検討した。 CaC_2 についてはその酸化開始温度は $400\sim 500^\circ C$ ¹¹⁾ であり CaO と C にまず分解される故問題はないと考えられる。既知試料としては化学用 SiC 10% (SiC 純度 97.32%), グラファイト C 5% (人造黒鉛 Fixed-C 97.38%), CaC_2 5% (C_2H_2 発生量 285l/kg), $2CaO-SiO_2$ 80% (CaO 58.63, SiO_2 37.46%) の混合試料を用い試料は 80mesh の細粉とし、試料秤取は 2 g として加熱処理は 25cc 磁製坩堝にてマッフル炉で行い、加熱処理後の試料は稀 HCl にて分解後アスベストにて濾過し、乾燥後残留 C は燃焼法にて測定することとしてまず分離燃焼条件を検討した。Fig. 2 は SiC 以外の C の和を 100% として分離燃焼条件の検討結果を示したものであり $750\pm 20^\circ C$ に 8~9 時間もしくは $800\pm 20^\circ C$ に 4~5 時間処理すれば SiC 以外の C はほとんど完全に燃焼し、残留 C を定量することによりほとんど誤差をまねくことなく SiC を分離定量することは明らかである。Table 3 に測定値と計算値の比較を示す。

Fig. 2. Determining separate combustion condition of C in SiC and another.

Table 3. Analysed results of known-samples. (SiC contents 9.74%)

Condition of treatment	SiC found %	Found values Calculated one %
750 ± 20°C, 8hrs	9.84	+0.11
"	9.80	+0.06
800 ± 20°C, 5hrs	9.79	+0.05
"	9.76	+0.02

2. SiC の分離定量と鉍滓組成

上述の結果より SiC の分離定量条件を明らかにし得たので、上述の方法にしたがつて Table 1 の試料に

Table 4. Determined SiC contents and the slags compositions. (%)

No.	Assortment	SiO ₂	SiC	C	CaO	CaC ₂	Others	Total	CaO/SiO ₂
1	Slags by CaO- method	16.94	18.87	0.48	53.04	2.06	6.78	98.17	3.13
2		21.15	11.50	0.82	50.64	6.23	10.35	100.69	2.39
3		18.67	14.82	0.42	52.30	5.93	6.11	98.25	2.80
4		8.86	16.69	0.87	58.91	7.15	8.20	100.68	6.64
5		15.82	13.45	0.40	56.64	7.01	6.64	99.96	3.58
6		16.27	11.62	0.66	59.95	5.36	6.79	100.65	3.69
7	Slags by CaC ₂ - method	24.72	12.37	1.32	47.08	4.70	9.09	99.28	1.90
8		18.67	15.72	0.42	52.77	6.24	5.96	99.78	2.82
9		25.67	11.22	1.03	49.53	3.47	8.90	99.82	1.93
10		15.67	16.05	1.93	53.05	5.85	6.75	99.30	3.39
11		20.60	14.93	1.01	48.94	4.80	7.88	98.16	2.38
12		20.86	9.69	1.40	56.96	5.72	5.40	100.03	2.83

について SiC の定量を行った結果並びにその値より SiO₂ 並びに遊離 C の含有率を補正した結果は Table 4 の如くであり、鉍滓中の C の過半量が SiC として存在し 10～20% の SiC を含むことを確めた。Table 4 において各成分の定量値の和は、ほぼ 100% となっており、Table 1 の定量値の和が 100% をこえる原因は SiC の含有に起因したものであることは明らかであり、前述の鉍滓の性質も Table 4 の組成より考えた場合充分満足に説明できる。

また両法鉍滓の間に特に異つた点は認められず SiO の存在については Table 4 の定量値の和から考えて考慮する必要はないと思われる。Fig. 1 に認められた介在物は Table 4 の結果から当然 SiC を主体としたものであることは明らかである。Table 4 の SiC の定量値並びに前述の鉍滓生成率より考えて SiC 生成量が極めて大であることは精煉上極めて重要な問題であるといえる。

IV. SiC の動行に関する若干の考察

カルシウムシリコンの精煉について SiC の動行は従来操業の障害としてのみ問題とされ、Durrer および Falbert¹¹⁾ はその著書において還元用炭材の過剰な場合その生成が認められ炉底の上昇をまねくとし、Eljutin¹²⁾ も同様な見解を述べているに過ぎず本研究に認められる如く順調な操業において常時多量の SiC が鉍滓中に含有されていることは見逃されており、SiC の動行については明確な見解は認められない。この問題については著者らは SiC の生成は若干の調合炭素の過剰にのみ起因するものではなく一般電気炉の精煉条件下では本質的に避け得ないものであり、金属生成の反応ゾーンもそれぞれ (1) または (2) 式を主体とする金属層の上層と SiC と鉍滓の反応を主体とする金属層の下層とに常に区別し

て検討すべきものであると考える。すなわちカルシウムシリコンの精煉においては

生成金属層が Fig. 4 の如く鉍滓上に存在するため原料中の還元用炭材と金属層の接触は配合炭素量の適不適にかかわらずすることは不可能であり、しかも CaSi₂ もしくは Si と C の反応が Fig. 3 に示す $-4F_{\text{SiC}}$ の精煉温度範囲における算出値が極めて大きな値を持つことから接触時の SiC の生成も極めて容易に行われ、SiC の生成により比重を増大した SiC-C 混合粒子は金属層を通過して鉍滓中に分散され、分散された粒子は Fig. 3 に見る如く粒径 0.03～0.2mm の小粒であり、比重も比較的鉍滓に近接しており (SiC 比重 3.17) 分散媒となっている鉍滓も相当の粘性を有すると考えられるため比較的安定に分散し、その内の相当量はさらに鉍滓と反

Fig. 3. $-\Delta F_T$ diagram for SiC-forming reactions from calcium silicide and C.

*1 電気化学便覧 (昭29年版) 96～98頁 記載数値により算出

Fig. 4. State of the electric furnace on refining calcium silicide.

応し残部は萍中に分散された状態において炉外に排出されるものと考えられる。鋅萍と SiC の反応については (3) (4) (5) 式が考えられるが、山口および 早川氏¹²⁾ の SiC と CaO 並びに SiO₂ の反応研究においても明らかな如く (4) もしくは (5) 式が主として考慮され

る。これら (4) または (5) 式の反応が上述の (1) 並びに (2) の反応温度^{*2}に比して高温を要することは熱力学的に容易に想像しうることであり、しかも金属の下層にあるために主反応ゾーンより温度も若干低くかつ生成 CO の圧も当然僅かではあるが高いことが必要とされると考えられ、このため鋅萍の組成並びに反応温度によつても異なるが一般の精煉条件下では SiC を完全に反応せしめることはできず、順調な操業においても、Table 4 に見る如き多量の未反応 SiC を鋅萍とともに炉外に排出する結果となるものと推察される。したがつて還元剤の過剰のほか、(4) および (5) 式の進行がはばまれる場合 SiC の生成は結果的に著しく増大して操業の支障となるであろうことは言をまたない。

V. 結 語

1. カルシウムシリコン鋅萍は生石灰法並びにカーバイド法鋅萍ともに一般分析法による定量値の和は常に、100% をこえ、鋅萍の性質は分析値より推定されるよりも極めて異つた性状を示し、CaC₂ 以外の C の相当量が認められるとともに顕微鏡下で相当量の金属光沢を有す

^{*2} (1) (2) 式の反応開始温度 (Pco=1atm) は電気化学便覧 (昭29年版 96~98 頁) 記載恒数より算出すればそれぞれ 1702°C および 1682°C である。(ただし Ca および Si よりの CaSi₂ 生成時の遊離エネルギー変化は明らかでないためこれを省略し CaC₂, CaO および C は固体とし SiO₂ は液体, Ca および CO は気体として取扱い近似的に算出)

る介在物が認められるが、この原因として一応考慮される金属粒子の介在はほとんどないことを確めた。

2. CaO-SiO₂ 系鋅萍-SiC-CaC₂-C 系混合物は細粉とし 800±20°C (もしくは 750±20°C) に所定時間加熱放置することにより、SiC の酸化を伴うことなく、CaC₂ および C のみをほとんど完全に分離燃焼することができ残留 C を定量することにより分離定量が可能である。

3. この定量法により萍中の SiC を定量した結果、その含有率は 10~20% に達し上述の萍中の C の過半量は SiC として存在することを認め介在物は SiC を主体とする SiC-C の混合物であることを明らかにした。この SiC の定量値より一般分析法によつて得られた SiO₂ 定量値を補正した結果各成分の定量値の和はほぼ 100% であり、萍中に SiO の含有は考慮する必要はなくまたカーバイド法と生石灰法鋅萍の間になんら本質的な差異のないことを確めた。

4. 従来精煉時の SiC の動行については炉底の上昇その他操業炉の障害として配合炭素量の適性の面からのみ問題とされ、本研究における如き極めて順調な操業下における鋅萍中に分散して排出される SiC についてはまったく見逃されており、明確な見解も認められていないことから精煉時の SiC の動行について若干の考察を行うとともに、一般電気炉の精煉条件下では SiC の生成は配合炭素量の適不適にかかわらず本質的にきけがたいものであることを推定した。

終りに本研究を極力支援していただいた東化工富岡社長、加藤常務ならびに吉高重役に厚く感謝する。

(昭和 30 年 5 月寄稿)

文 献

- 1) Chalmot: Am J. 18 (1896) 314
- 2) Weiner, Z. Elekchem. 40, 624 (1934)
- 3) Zaffe, Sims, Iron Age 149 No. 4 Ibid, 29 149 No. 5 (1942) 34
- 4) Bardonii, Ann. Chim. applic ation, 39 241 ~4 (1949)
- 5) 鉄鋼化学分析全書, 496 頁 (学術振興会編, 昭27年発行)
- 6) 国近三吾, アセチレンとその誘導体, 17頁 (共立出版, 昭 29 年発行)
- 7) Cheesbrough, Chemist Analyst, 20. No. 4, (1931) 7
- 8) Schwary, Jahann, Z. anal. Chem. 135 (1952) 161
- 9) Baron, Chem. anal. 33 (1951) 266
- 10) 電気化学便覧 939 頁 (昭 29 年版)
- 11) Durrer, Folbert, Die Metallurgie der Fer-

rolegierungen, (1953) 313
 12) Elijutin Poawlow, Lawin, Ferrolegerungen
 Die Electro-metallurgie) (1954) 108
 附記: 本研究講演大要本誌第 41 年 3 号 25 頁 の

Table の誤記を次の如く訂正致します。

Table 1. No. 2 の CaC_2 3.80% は 4.80%.

Table 2. No. 2 及び 4 の C 1.10 および 1.32 は,
 1.03 および 0.48%.

熔鋼中の水素に関する研究 (II)*

(熔鋼中の水素の挙動に関する二、三の実験)

澤 繁 樹**

HYDROGEN IN MOLTEN STEEL (II)

(Several experiments on behavior of hydrogen in molten steel)

Shigeki Sawa

Synopsis:

Behavior of hydrogen in liquid steel molten in a high-frequency induction furnace was studied by means of the new vacuum sampling technique and vacuum-fusion method with an improved thermoconductivity method for analysing the specimens. The following discoveries were made:

1) Hydrogen in the liquid steel tended to escape from the surface of the steel bath to atmosphere, and the tendency was intensified when the steel had high hydrogen value. When the liquid steel was covered with slag layer, hydrogen in the steel enriched by H_2 or H_2O seemed to decrease to some extent, while it decreased rapidly when the slag was taken off and molten steel surface was exposed to air.

2) As to the relation between $[\text{H}]$ in liquid steel and $P_{\text{H}_2\text{O}}$ in the atmosphere, the equation stated by D. J. Carney, J. Chipman and N. J. Grant could not be applied when the bare molten steel was exposed to atmosphere containing $P_{\text{H}_2\text{O}}$, because $P_{\text{H}_2\text{O}}$ on the surface layer of the steel was considered to be not the same as $P_{\text{H}_2\text{O}}$ in the atmosphere. Author suggested that the relation should be considered as under steady condition when there was an equivalent flow of diffusion of H_2O and H_2 in counter directions through the intermediate gas phase which was found between the surface of the liquid steel and the atmosphere.

3) Basic slag seemed to let H_2O pass more easily than glass slag.

4) Small addition of titanium in liquid steel prevented hydrogen from escaping from the steel specimens on and after solidification.

I. 結 論

鎮静鋼の熔製に際し鋼塊内部気泡およびそれに起因する諸欠陥を防止し白点感受性を少なくするためには出鋼の $[\text{H}]$ を或る限界以下にする必要がある。この限界値は実際上かなり低く抑えられているが、少くとも鋼塊を鎮静せしめる条件としては Table 1 の実例の通り δ 初晶を生ずる肌焼鋼に対し約 9cc/100g, 13% Cr 不銹鋼に対し約 14cc/100g, γ 鉄凝固をなす低合金鋼に対しては不鎮静の実例が少ないが凡そ 10cc/100g 附近が臨界値である(註)。

不幸にして炉況が悪く出鋼近くの $[\text{H}]$ がこの限界を超えたとき、これを減少させることは一般に困難である。

* 昭和 29 年 4 月本会講演大会にて発表

** 日本特殊鋼株式会社研究所, 工

(註) 熔鋼の鎮静に及ぼす因子は $[\text{H}]$ に限らず $[\text{O}]$ $[\text{N}]$ も当然関与する。しかし規格の脱酸成分をもつ鎮静鋼種においては、特別の事情に基づく $[\text{O}]$ の局部的濃縮のない限り鋼塊内部気泡生成の条件は主として $[\text{H}]$ によつて定まる。それは $[\text{H}]$ が最も熔解による変動が大きいからである。肌焼鋼および 13% Cr 不銹鋼の凝固温度における水素の飽和溶解度は矢嶋忠和氏の測定によるとそれぞれ液相に対し 29 および 39cc/100g, 固相に対し 13 および 19 cc/100g である。この液相、固相間の飽和溶解度の相違により、熔鋼の凝固に際し水素偏析を生ずるから、 $[\text{H}]$ が固相の飽和溶解度以下でも凝固の進展と共に液相中の $[\text{H}]$ が濃縮し気泡を発生し得る従つて鋼塊内部に $[\text{H}]$ に基づく気泡を発生する条件は $[\text{H}]$ 偏析の程度すなわち造塊の条件によつても変動する。ここに示した条件は、1t 未満の小型上注鋼塊における例で、真空熔融法¹⁾による分析値である。