

共に、現場技術者並に組長諸君の不斷の努力に感謝してやまない。(昭24年7月寄稿)

### 参 考 文 献

1. 耐火物年鑑 昭和18年度版
2. 吉本文平：耐火物工学
3. J. H. CHESTERS:— Basic Open Hearth Furnace. Iron Age. Vol 147. 148. 1941.

翻譯. 出口喜勇彌. 鐵と鋼. Vol. 28. No. 1 No 2 昭和17年.

4. H. M. KRANER:— Properties and Performance of Open Hearth Bottom. Preprint of Paper to be read before General Meeting of American Iron and Steel Institute, at New York, May 26~27 1948.

## 熔融したスラッグの総合研究 (I)

(第36回講演大會於大阪講演)

松 下 幸 雄\*  
森 一 美\*

### SYNTHETIC STUDIES ON MOLTEN SLAGS (I)

*Yukio Matsushita and Kazumi Mori*

Synopsis:—

- (1) Fayalite, Tephroite, and artificial slag were electrolysed in molten states by D.C. 12 volts.
  - (2) Electrolytic effects were analysed by improved potentiometry,
  - (3) Ionic mobility of  $F^{++}$  is relatively large and this is suggested by the fact, that the molten slags containing FeO are high electric conductivity.
  - (4) The electric conductivities of MnO-SiO<sub>2</sub> system were measured at several temperatures and chemical compositions.
- It was revealed that the specific electric conductivity was proportional to reciprocal of absolute temperature. Moreover the energy of activation was calculated that was so much useful in considering the structure of slags.
- (5) The difference between MnO-CaO-SiO<sub>2</sub> and FeO-CaO-SiO<sub>2</sub> in electric conductivity was shown. This is attributed to the difference between the behaviours of MnO and FeO.
  - (6) The specific gravity of CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system was measured.

### I. 緒 言

従來の我々の研究によつて熔融スラッグのイオン傳導は實證されたが、<sup>(1)(2)(3)</sup> 直流電解中の  $Ca^{++}$  や  $Mn^{++}$  或は  $SiO_4^{4-}$  等はどのような速さで動いてゐるのか、どのような割合で電氣の運搬にあづかるのであるかは全く未知の彼岸にある。この報告では第一に電解スラッグの濃度の移動を研究し、第二に電氣傳導を測定してイオンの果す役割を調べ内部構造を究める一助とした。即ち水溶液についての學問の進歩した歴史から見ても、イオン性溶液としての熔融スラッグの電氣傳導度を測定することは、スラッグの理論を推し進める上に重要である。これについて現在まで研究されてゐる

ものは大體三元系以上が多く、<sup>(1),(4),(5)</sup> このようなものではその内部構造が複雑であつて、構造を論ずることが困難である。そこで先づ簡単なスラッグ構成の基礎である二元系について電氣傳導度を測定する必要を感じこの實驗を行つたのである。

### II. 電 解 實 験

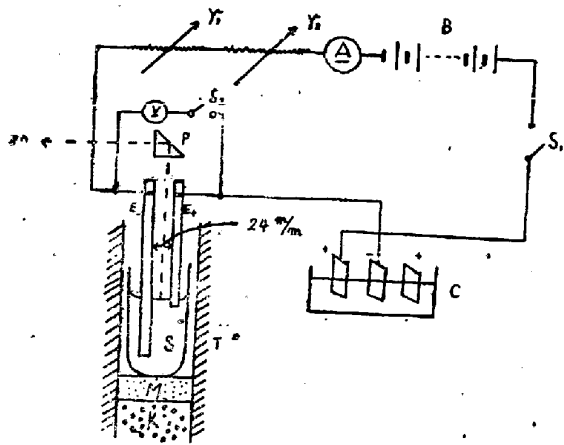
#### (1) 豫備實驗

第1圖に示す装置で第1表(装入%を示す)のよ

うなスラッグをマグネシヤ・ルツボ中で電解した。以下のべる本實驗とほゞ同様な方法で電解後のスラッグを調べてみた。

#### (2) $(FeO)_2 \cdot SiO_2$ の電解

\* 東京大學第二工學部冶金教室



第 1 圖

- E<sub>+</sub>, E<sub>-</sub> : (+) 及び (-) 極炭素棒 (8m/mφ)
- S : スラッグ
- T : タンマン爐
- M : マグネシヤ粉
- K : クリプトル粒
- P : プリズム
- OP : 光高温計
- S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> : スイッチ
- B : 12 V バッテリー
- A : アンメーター (D.C.)
- V : ボルトメーター (D.C.)
- C : 銅電量計
- r<sub>1</sub>, r<sub>2</sub> : 12 Ω 可變抵抗

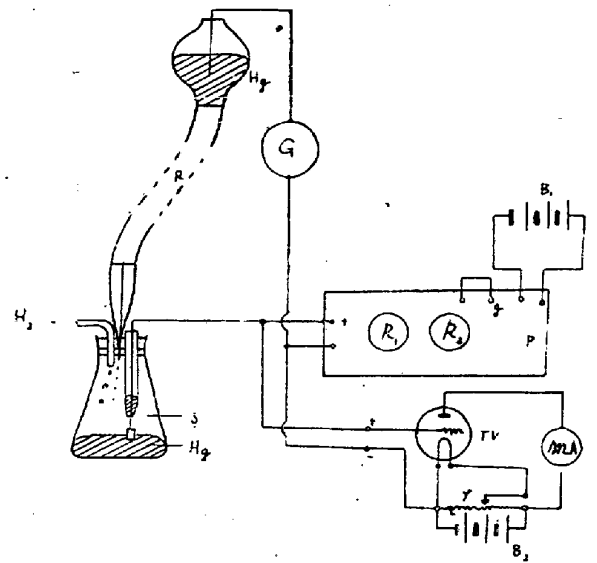
第 1 表

成分組成	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	MnO
重量%	50	20	10	20

電解は以下の(3)(4)ともすべて第1圖と同じ方法で行つた、Fayaliteに相當する組成の粉末 250gr を、グラフアイト管中で ~1,500°C に於て第2表(A)の條件で電解した。電解後水冷し試料を (+) 極, (-) 極近傍及び中間部から取り、アルカリ熔融後濃 HNO<sub>3</sub> で溶し 2cc を 600cc の蒸留水で稀めた。これを第2圖の裝置で電位差分析した、但しこの場合のみは真空管電壓計の代りにボルトメーターを用ひた。電壓—電流曲線に Fe<sup>++</sup> の放電に相當する屈曲點が 0.24V に認められる。

(3) (MnO)<sub>2</sub>·SiO の電解

Tephroite に相當する組成の粉末 405 gr を、グラフアイト管中で、~1,580°C に於て第2表(B)の條件で電解した。今度は試料をアルカリ熔融後濃 HCl で溶し、1cc を 1,000cc の蒸留水で稀め第2圖に従つ



第 2 圖

- Hg : 水銀
- R : ゴム管
- H<sub>2</sub> : 水素ガス
- S : 検液
- G : 鏡檢流計
- P : ポテンシオメーター
- B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> : 6V バッテリー
- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> : 可變抵抗
- g : ポテンシオメーターに於ける檢流計接續位置
- TV : UX-109 A
- mA : ミリアンメーター (D.C.)
- r : 10 Ω 可變抵抗

第 2 表

電解条件	電解電流 (mA)	極間電圧 (V)	電解時間 (min)	兩極間の上下距離 (mm)	全電氣量 (クーロン)
A	~500	~1.6/ ~1.9	~5	35	285.4
B	~550	~0.65/ ~0.75	~10	36	399.2
C	~500	>5	~10	0	403.8

て分析した。1.35V に Mn<sup>++</sup> → Mn を認めることが出来る。

(4) 合成スラッグの電解

第3表に示す合成スラッグ 150gr をアランダム管中で ~1,600°C に於て 5min 及び 10min 保ち、その間カーボン極を上下に 20mm 離れたのを單に浸すのみで、電解することなく水冷し、前同様に試料を分析した。

第 3 表

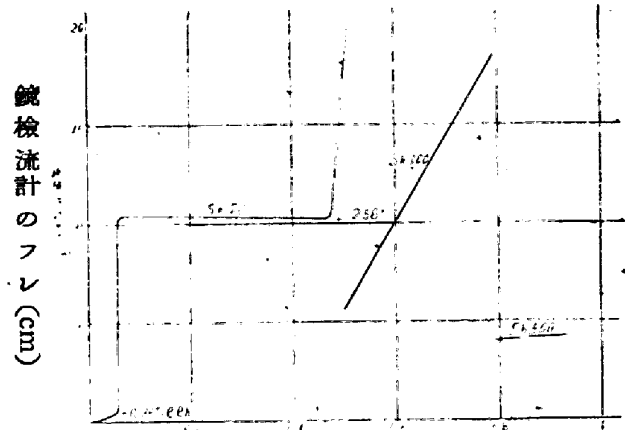
成分	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO
組成						
重量%	51	31	13	2	2	1

カーボン極近傍及び中間部から取つた計 6 種の試料は何れも類似の電圧-電流曲線を示し、Fe<sup>++</sup>, Mn<sup>++</sup> の存在を知つた。同時に局部的に著しい濃度の差は生じないと考へられた。

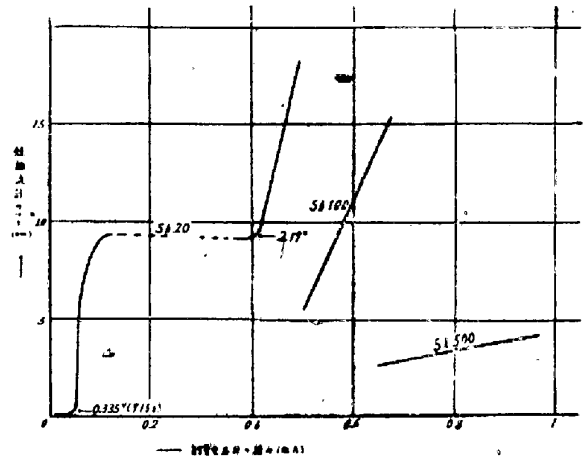
次に第 2 表(C) の條件で ~1,600°C で兩極を上下に離することなく電解した。(+) 極, (-) 極, 中間部試料を夫々 A, C, M とし, 前同様に試料溶液を作りアンモニアで微アルカリ性にして電位差分析した, 同時に各成分の混分粉末をそのままアルカリ熔融して同様の處理で試料溶液とし, S と名付け標準液とした。それ等の結果を第 4 表にまとめ, 各曲線は 3, 4, 5, 6, 圖に示した。

第 4 表

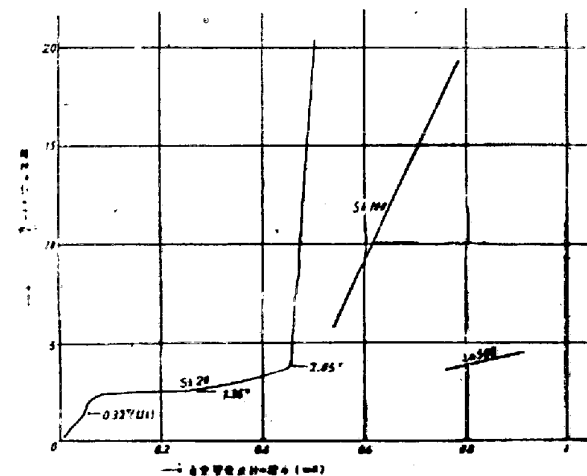
試料	Fe <sup>++</sup> → Fe に相當する屈曲點 (V)	Fe <sup>++</sup> 濃度に比例する曲線のたかさ (cm)	S のたかさを單位としてあらはした電解効果
M	0.335	9.15	7.32
C	0.36	9.9	7.92
A	0.30	1.6	1.28
S	0.32	1.1	平均 1.25
	0.32	1.4	



第 4 圖 真空管電圧計の読み (mA)



第 5 圖 真空管電圧計の読み (mA)

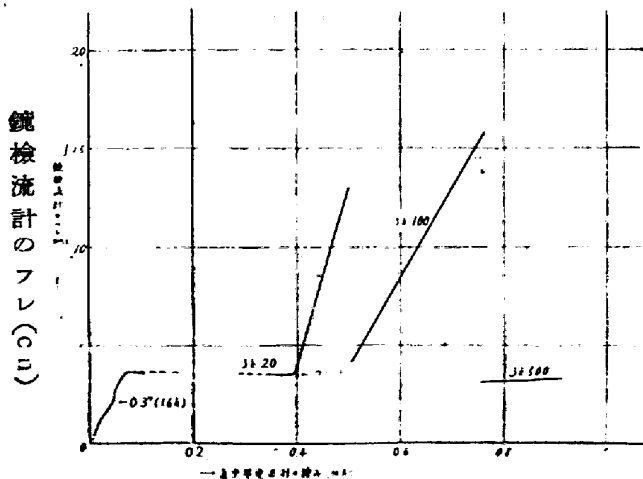


第 6 圖 真空管電圧計の読み (mA)

以上の結果をみると Mn<sup>++</sup> は 1.35V に於て S のみ認められ A, C, M には判然としない。

Ⅰ. 電解實驗結果の考察

(1) スラッグの電解によつて, 或る (+) イオンは (-) 極に向つて移動する。従つて (+) 極附近は其のイオンの濃度が減ずる。



第 3 圖 真空管電圧計の読み (mA)

(2) 電圧—電流曲線の再生度は大變よい。

(3)  $Fe^{++}$ ,  $Mn^{++}$  の析出を示す屈曲點の電壓試料毎に多少變動しているのは、(+) 極 Hg 單極ポテンシャルの不定による。

(4) 電解中のイオンの移動速度は  $Fe^{++}$  が大變大きいようである。  $Mn^{++}$  はこのような短時間の實驗では充分の migration effect は認められぬ。このことは他の  $Ca^{++}$ ,  $Al^{+++}$ ,  $Mg^{++}$  についても同等である。

(5) 前項に関連して  $Si-O$  (-) イオンが  $Fe^{++}$   $Mn^{++}$  等の移動を妨害する効果を考へねばならぬ。このことは電位差分析についても言えることである。

#### IV. 電氣傳導度の測定

(1) 測定試料について

スラッグ構成成分の中で  $FeO$  と  $MnO$  との性質は比較的類似していると考へられるのであるが、 $SiO_2-CaO-FeO$  系で  $FeO$  の或る量をそれと當量の  $MnO$  をもつておきかへると電氣傳導度は増加し、粘性は低下する。又  $SiO_2 \cdot CaO \cdot MnO$  は凝固すると  $Ca Mn SiO_4$  なる結晶となるが、 $SiO_2 \cdot CaO \cdot FeO$  はそのような結晶を作らずにガラス状になるといふことが知られている。(6) この相違は  $FeO$  を含んでいるか  $MnO$  を含んでいるかに依つて現はれるのであつて、 $FeO$  と  $MnO$  とがスラッグに及ぼす作用はかなり異つていと思はれる。この問題を解決する爲に、既知の  $SiO_2-FeO$  系(4) と比較する意味で  $CaO$  を含まない  $SiO_2-MnO$  系について電氣傳導度を測定した。

(2) 實驗操作

溶解爐としては白金爐を使用し、アランダム・ルツボ中で溶解した。温度は白金—白金・ロヂウム熱電對を保護管なしで直接液にひたして測定した。試料は第5表の成分を用いた。  $MnO$  としては二酸化マンガンを加へているのであるが、これは温度上昇と共に  $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO$  と變化するものと思

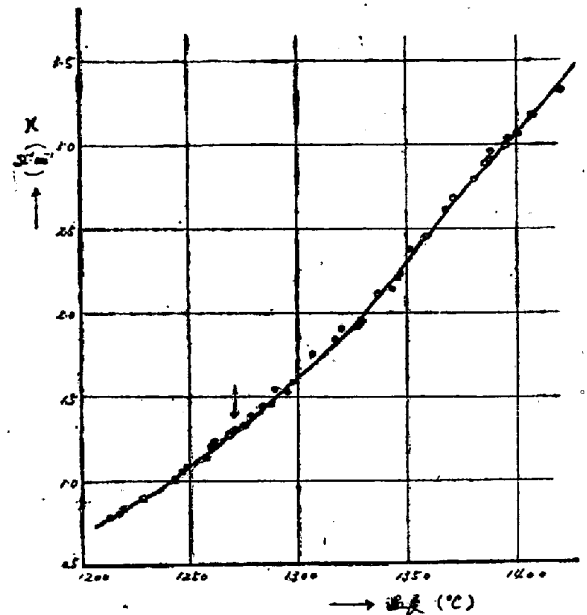
第 5 表

試料 No.	成分 (%)		化學式	熔融點(°C) (状態圖より)
	MnO	SiO <sub>2</sub>		
1	54.2	45.8	$MnO \cdot SiO_2$	1.260
2	59.0	41.0	—	1.230
3	64.0	36.0	$3MnO \cdot 2SiO_2$	1.270
4	70.4	29.6	$2MnO \cdot SiO_2$	1.370

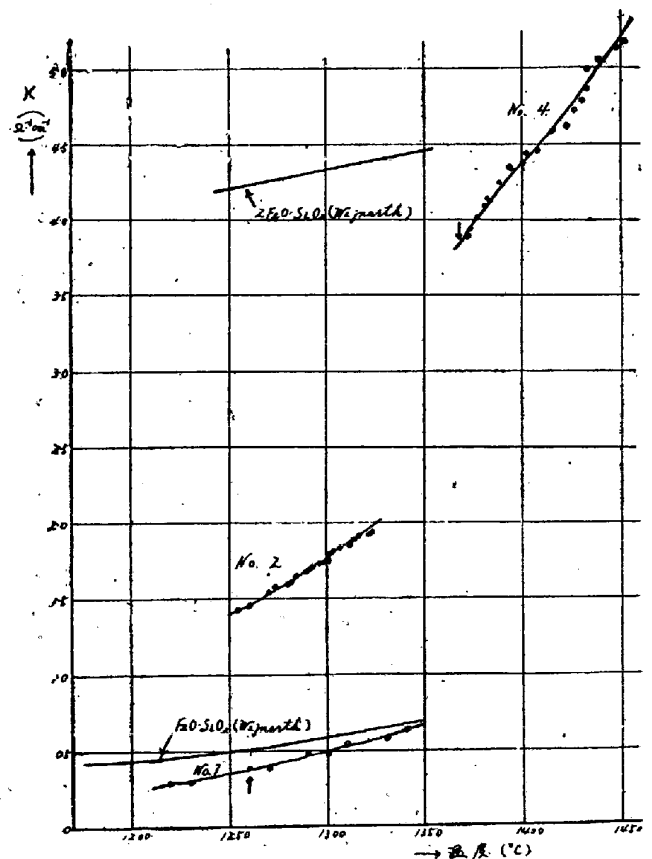
(6) グラファイト管を容器に用ふることは、Fe や Mn の直接還元を伴ふから望ましくない。

はれる。

極としては純鐵を使用したのであるが、この先端の液中に浸した部分は本實驗の如き試料では殆ど侵蝕されないのである。冷却速度は約  $2^\circ C/min$  である、極を液中へ入れた直後はその部分が温度降下する爲か、ばらついた値が出てくるので、暫く待つてから測定を始めた。測定は同一試料について2~3回以上行つた。



第 7 圖 比電氣傳導度と温度との關係 (No.3)



第 8 圖 比電氣傳導度と温度との關係 (No.1, 2, 4)

測定回路は先に透電恒数を求めた時と同一のものであるが、(3) 唯ブリッジ部には、P. O. 型抵抗箱を用いた。

(3) 実験結果及び考察

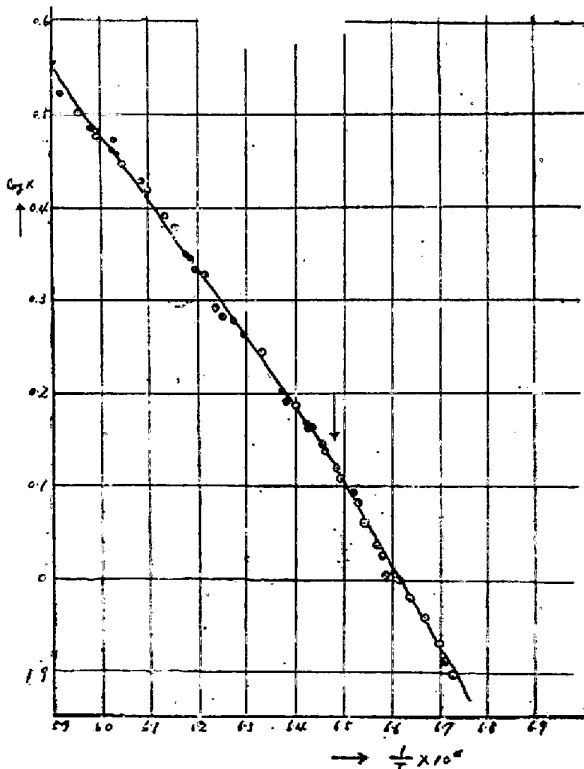
温度による比電気伝導度の變化を第7圖、第8圖に示す。参考の爲に Wejnarth の測定した FeO·SiO<sub>2</sub>, 2FeO·SiO<sub>2</sub> の比電気伝導度をも示す。(4) 第7圖はNo. 3 の試料について特に凝固點以下で比電気伝導度が如何に變化してゆくかを示したものである。即ち Wejnarth が FeO—SiO<sub>2</sub> 系について實驗した結果によると、比電気伝導度は凝固點で急激なる減少を示し、これから凝固點が求められると述べているが、本實驗では凝固點附近でも比電気伝導度には餘り大きな變化は現われなかつたのである。

比電気伝導度の對數 log κ と 絶対温度の逆數 1/T をグラフにとると第9圖、第10圖に示すように直線的關係が得られる、即ち次のような關係がある。

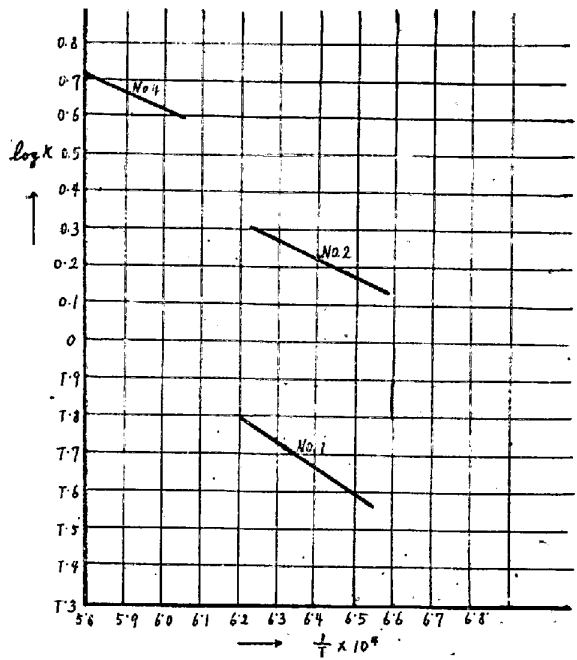
ln κ = -Q/RT + B.....(1)

- Q : 活性化エネルギー
- R : 氣體常數
- B : 常數

これは溶融鹽の電気伝導度のときにも成立する式であり、スラッグについても A. E. Martin 及び G. Cerge(5) が認めている。尙第9圖には No. 3 の試料について凝固點以下の部分をも示しているが、丁度凝



第9圖 log κ と 1/T の關係 (No. 3)



第10圖 log κ と 1/T の關係 (No. 1, 2, 4)

固點附近で交叉する二本の直線が得られている。

Q なる活性化エネルギーの値及び B を第6表に示す。熔融鹽の場合の Q の値は 2,900~8,440 cal で、これに比較すると大變大きい。

第6表

試料 No.	Q (Kcal)	B
1	30.39	9.00
2	22.49	7.76
3	33.82	11.30
4	20.31	7.57

松浦氏は CaO—SiO<sub>2</sub>—CaF<sub>2</sub> 三元系の粘性を詳細に研究し、(7) 粘性 η と温度との間にもやはり次のような式が成立することを述べた。

ln η = B/RT + A.....(2)

- B : 活性化エネルギー
- A : 常數

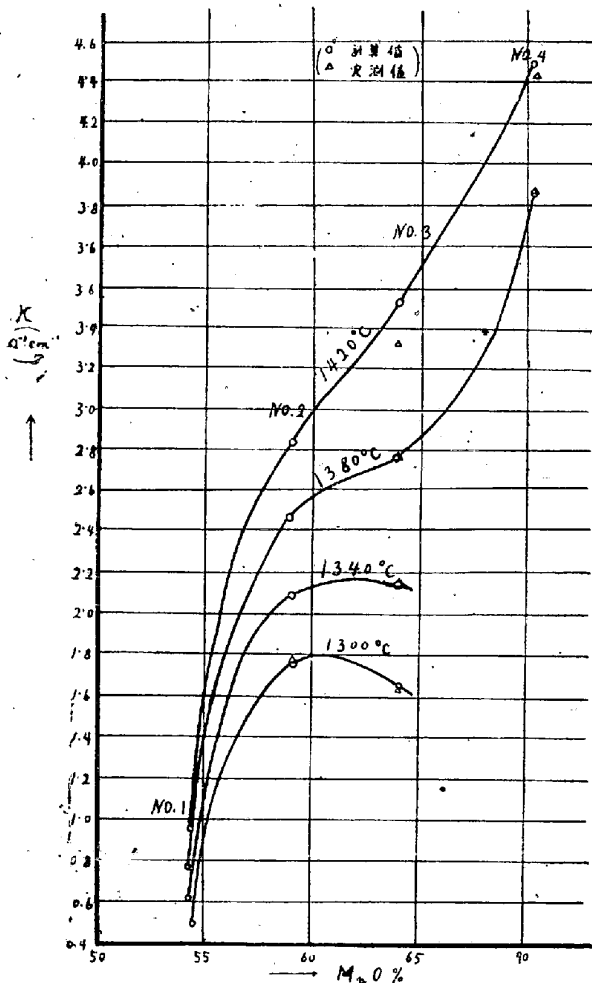
そして活性化エネルギーよりスラッグ中のイオンの形状について論じている。電気伝導も粘性と密接な關係があつて、活性化エネルギーを吟味してみるとやはり大切なことである。第6表から分かるように Q の値は No. 1 と No. 3 が割合大きく、No. 2 と No. 4 が小さい。No. 1, No. 3 は夫々 SiO<sub>3</sub> の直線狀イオン、Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>6-</sup> の巨大獨立イオンを形成する成分に相當する。このような成分で Q の値が大きいといふことは

松浦氏が粘性の場合に述べていることと一致するもので、非常に注目すべきことである。このように粒性とか電気伝導度とかは液體の構造を調べる上に有力な手掛りを與へるものであるが、それには先づスラッグに於けるそれらの機構そのものを深く究めてみなければならぬ。

Q と B の値を比較して見ると Q の値の順に B の値が減少しているのので、B と Q との間には何等かの関係があることが豫想されるのである。

第 11 圖は一定温度に於て比電気伝導度の値が成分と共に如何に變化するかを示したものである。その値は第 6 表の Q と B から (1) 式により計算したものであり、同時に實測値も示してある。MnO の濃度が増加すると共に比電気伝導度の値は飛躍的に大きくなる。そして第 11 圖の曲線群を見ると、No. 2 から No. 3 に掛けて高温になるにつれて上向きになるのは、No. 3 の温度係数、従つて Q が他に比し特に大きい爲である。これに類似の現象は粘性についてもみられる。

MnO を増加してゆくときに比電気伝導の値が異常に大きくなるのは FeO の場合と同じであつて、この



第 11 圖 比電気伝導度と MnO % の關係

問題については機會を改めて考へてみたい。

(4) MnO · CaO · SiO<sub>2</sub> の比電気伝導度

第 8 圖で分かるやうに MnO · SiO<sub>2</sub> と FeO · SiO<sub>2</sub> 及び 2 MnO · SiO<sub>2</sub> と 2 FeO · SiO<sub>2</sub> の比電気伝導度を比較してみると餘り大きな相違はみられない。電導機構、スラッグ構造がはつきり分からない現状では決定的な結論をすることは出来ないが、兎に角 MnO, FeO の SiO<sub>2</sub> に對する關係は類似してゐるであらうと思はれる。従つて(1)項でのべたやうな MnO · CaO · SiO<sub>2</sub>, FeO · CaO · SiO<sub>2</sub> の性質の相違は CaO の存在に歸せられねばならないであらう。そこで MnO · CaO · SiO<sub>2</sub> の比電気伝導度を測定してみると、第 12 圖のやうに FeO · CaO · SiO<sub>2</sub> よりもかなり大きな値が得られるのである。即ち上述の二元系に CaO を加へた時と、FeO - SiO<sub>2</sub> 系に CaO を加へた時とでは電導度に大きな相違が出てくる。これは CaO が存在すると Fe<sup>++</sup> 及び Mn<sup>++</sup> と同時に FeO<sub>2</sub><sup>-</sup> が生成されていることも一つの原因と思ふ。

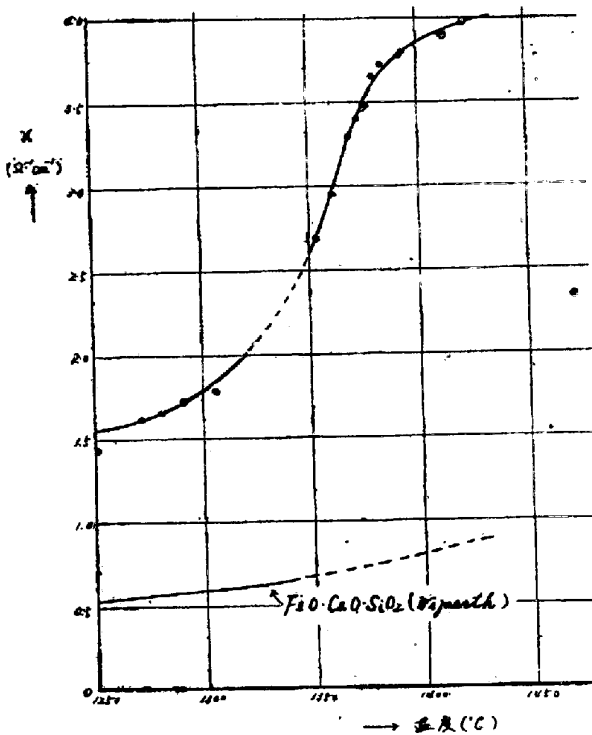
V. 熔融スラッグの比重の測定

實際作業ではスラッグと浴の分離は兩者の比重の差を利用してゐるのであつて、スラッグの比重を知るとは製鍊上大切な問題であるにもかかわらず、實驗的の困難から熔融状態のスラッグの比重の測定は行はれていない。一方スラッグの理論的考察にも必要であるので、比重測定についても述べてみたいと思ふ。

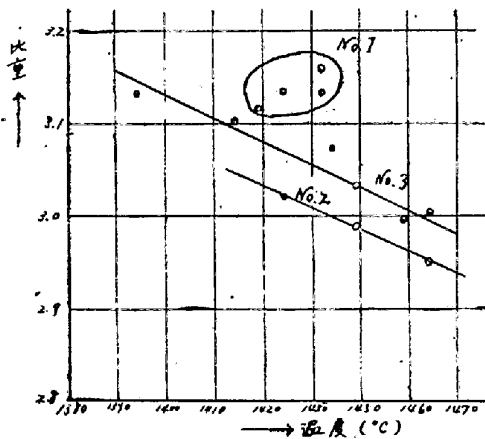
前同様アランダム・ルツボ中でスラッグを熔し、その中に白金・ロヂウム線にて吊した白金・ロヂウム球を入れ、その浮力を熱天秤を用いて測定し、それから比重を計算したのである。白金・ロヂウム球は 2.9919gr 0.14405 cm<sup>3</sup> (これは 20°C の蒸溜水中で求めたもの) であつた。尙白金・ロヂウム線の液中にある長さは後で凝固してから測定した。温度によつて液中にある白金・ロヂウム線の長さが變化するのは無視出来ると思はれる。實驗に使用した試料は温度其他の關係から第 7 表の如きものを選んだ。この方法による比重測定

第 7 表

試料 No.	成分 (%)		
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
1	40.0	14.8	45.1
2	40.15	19.7	40.15
3	45.15	19.7	35.15



第 12 圖 MnO·CaO·SiO<sub>2</sub> の比電気伝導度と温度との関係



第 13 第 比重と温度の関係

際の温度変化に伴って現はれて来ないことである。その爲に温度変化は出来得る限り徐々に行ひ、又測定中數回白金・ロヂウム球を液中で上下に動かすようにした。第 13 圖は比重と温度との関係を示す。融點から約 100°C 以内では比重の値がかなりばらつき温度と共に變化する模様がはつきり分らない。

VI. 結 言

- (1) Fayalite Tephroite 及び合成 スラッグ 熔融状態で 12V の蓄電池を用ひて電解し、水冷後の各試料を化學處理した後ポラログラフ法にて分析した。
- (2) Fe<sup>++</sup> は易動度が大きく、これは FeO を含むスラッグの電導性の大きいことから一面の暗示を受け

る。

(3) MnO—SiO<sub>2</sub> 系の電気傳導度を温度と成分を變へて測定し、比電気傳導度と絕對温度の逆数は直線的關係にあることを確めた。

これから活性化エネルギーを求め、この値が成分によつて非常に異なり、スラッグの構造を考へる上に有力な手掛をあたへるものであることが考へられる。

(4) MnO·CaO·SiO<sub>2</sub> の比電気傳導度を測定し、これと FeO·CaO·SiO<sub>2</sub> のそれを比較することにより MnO と FeO の差異を論じた。

(5) CaO—SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の比重を熱天秤を用ひて測定した。

本實驗を行ふに當つての學生若林專三君の助力に對し謝意を表す。(昭 24, 2 月寄稿)

文 献

- (1) 松下, 田坂: 鐵と鋼, 33 (1947) 1~3,2
- (2) 松下: 日本金屬學會誌, 11 (1948) 11~12,23
- (3) 松下, 森: 鐵と鋼, 34 (1948) 12,1
- (4) A. Wejnarth: T.A. Electrochem. Soc. 65 (1937) 177
- (5) A.E. Martin, G. Derge: Trans. A.I.M.E. 154 (1943) 105.
- (6) 松浦: 鐵と鋼, 29 (1943) 508
- (7) 松浦: 鐵と鋼, 29 (1943) 496

日鐵輪西仲町 熔鑄爐調査概要 (II) 正誤表  
第 35 年 第 12 號

頁	列	行	誤	正
2	後	下より 7	直接 的	直線 的
2	前	下より 2	以下 2.5 mm	以下約 2.5m
3	同	第 3 圖	爐中心 からの距離	爐中心 からの距離 m
3	後	上より 17	×型と名 付けた	×/型と名付 けた
8	前	第 19 圖	D符號ナ シ	