

## スラッグの鹽基度について

(昭和 24 年 10 月本會講演大會に於て講演)

松下 幸雄\* 森 一美\*\* 山本 榮一\*\*\*

## ON THE BASICITY OF SLAGS

Yukio Matsushita, Kazumi Mori, and Eiichi Yamamoto

## Synopsis :

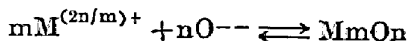
The basic components of slags as CaO, FeO, MnO, et al. forsake O<sup>2-</sup> and give it to the complex anions SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>3-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, et al. that are a part of the acidic components as SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, et al. The basicity was refined anew from the consideration of binding energies and was related to the Martens scratch hardness of 28 kinds of slag samples. This relation was found to be nearly exponential. Now other kinds of slags are considered more accurately.

## I. 緒 言

スラッグの鹽基度については、日本製鐵一戸氏<sup>1)</sup>が從來の歴史を振り返ると共に新しい所見を出して居られる。我々はスラッグをイオン結晶の集合として扱つて來た立場から、スラッグ成分の中、所謂鹽基と稱せられる CaO, FeO, MnO 等、酸性成分 SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等、或は兩性と言はれる Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の本質は如何なるものか考へた。酸、鹽基の普遍的な定義については最近斬新な所見が提唱せられていて、G. N. Lewis の提案を I. M. Kolthoff<sup>2)</sup> が他の見方と共に紹介している、又硫酸鹽等の熔融鹽に對しては、Hermann Lux<sup>3)</sup> が O を媒介として酸、鹽基を論じている。我々は CaO, FeO, MnO 等は O<sup>2-</sup> を放ち易い成分、SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等は鹽基から O<sup>2-</sup> を受け取つて強固な結合の SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>3-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 等の陰イオンを形成する傾向があり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はその濃度に従つて兩性を示すものとし、その結合のエネルギーを組合せて新しく鹽基度を定義し、これを實驗的に實證しようとした。

## II. 新しい鹽基度の定義の仕方

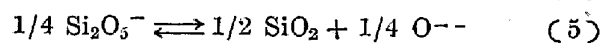
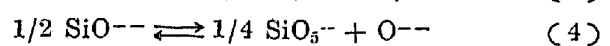
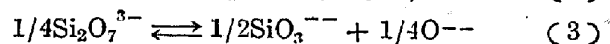
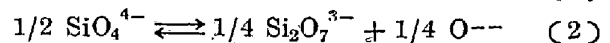
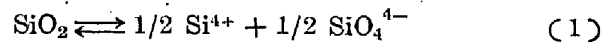
或る結晶又はガラス質の金屬酸化物 MmOn 1 モルが生成する反應は



であつて、そのモル生成エネルギー或は内部エネルギー言い換えると結合エネルギー  $\epsilon$  については、M. L. Huggins 及び Kuan-Han Sun<sup>(4)(5)</sup> が報告している。そこで或るスラッグを先づ全分析し、續いて濃度をモル分率に換算する。問題は SiO<sub>2</sub> であつて、これは一般に四型

の陰イオンになり得るが、このスラッグにはどのようなものがどんな割合に存在しているか知らねばならない。

SiO<sub>2</sub> の解離は次の様に考へればよい。



もし SiO<sub>2</sub> が n だけあつたとすると、(1) から SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> は n/2 である。従つて (2) の解離分を  $\alpha$  とすれば SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> = (n/2) -  $\alpha$ , Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>3-</sup> =  $\alpha/2$  である。SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> 及び Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>3-</sup> は O/Si が夫々 4, 3.5 であるから、今の割合に二種のイオンが混つている時の比 O/Si = R<sub>1</sub> は

$$R_1 = [4 \{ (n/2) - \alpha \} + 3 \cdot 5 (\alpha/2)] / (n/2) - \alpha + \alpha/2 \quad (6)$$

同様に (3), (4) の解離分を夫々  $\beta$ ,  $\gamma$  とすると

$$R_2 = [3 \cdot 5 \{ (n/4) - \beta \} + 3(2\beta)] / (n/4) - \beta + 2\beta \quad (7)$$

$$R_3 = [3 \{ (n/2) - \gamma \} + 2 \cdot 5 (\gamma/2)] / (n/2) - \gamma + \gamma/2 \quad (8)$$

即ち或るスラッグについて R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> を計算すれば、目的を達することが出来る。Si-O の陰イオンは相隣る二種が共存するのみだからである<sup>4)</sup>。R の計算には O を勘定せねばならないが、鹽基の O と SiO<sub>2</sub> の O を合計すればよい。即ち CaO = n<sub>1</sub>, FeO = n<sub>2</sub>, MnO = n<sub>3</sub>,

\* 東京大學助教授、第二工學部冶金學教室

\*\* 東京大學助手、第二工學部冶金學教室

\*\*\* 東京大學第二工學部冶金學科學生

……,  $\text{SiO}_2 = n$  ならば,  $O = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + 2n$  となる。茲に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  については, キュボラ滓のように 10~15% の如く可成り多い時は鹽基と考へ<sup>5)6)</sup>, それが  $n_4$  あれば  $O = n_1 + n_2 + n_3 + 3n_4 + \dots + 2n$  となる。平爐滓のように 3% 前後で少ない時は酸と考へ<sup>5)6)</sup>,  $O$  は自らに固定されていて  $\text{AlO}_3^{3-}$  の形をとり<sup>7)</sup>,  $\text{SiO}_2$  に  $O$  を與へないとする。  $\text{P}_2\text{O}_5$  は何時も  $\text{PO}_4^{3-}$  になつていて, 他の形はないとする<sup>7)</sup>.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  も  $\text{FeO}_3^{3-}$  の形で  $O$  を放たないと考へる<sup>7)</sup>. これ丈の準備で  $\sum_i n_i \cdot e_i$  を計算出来る。  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  の作る陰イオンに對しては特に  $\text{Si}/O$ ,  $\text{P}/O$  の函数として  $e$  が與へられている<sup>9)</sup>.

$$e_{\text{Si}} = 3,172 - 123(\text{Si}/O \text{ Kcal/g-mol}) \quad (9)$$

$$e_{\text{P}} = 4,870 - 530(\text{P}/O) \quad (10)$$

このようにして求めた  $\sum_i n_i \cdot e_i$  を鹽基度と考へたのである。

### III. 實驗方法

前記のようにして計算した  $\sum_i n_i \cdot e_i$  はスラッグ成分の結合の力を表はすものに外ならず, これを實驗的に表はすには, スラッグの急冷試料についてその地質の表面硬度を測ればよいと思はれる。そこでマルテンス引掻硬度計を使用して見た。キュボラ滓 10 種, 酸性平爐滓 4 種, 鹽基性平爐滓 14 種についてこの測定と  $\sum_i n_i \cdot e_i$  の計

算とを實施して, その兩者の關係を圖示した。

### IV. 考 察

(1) スラッグの結合エネルギー  $\sum_i n_i \cdot e_i$  と, 急冷試料の地質引掻硬度  $H_m$  とは滑らかな指數函数型の曲線關係にある。

(2) スラッグ分析の誤差, 硬度測定 of 誤差を合はせ考へると上記曲線は見るに總ての點を包むものと言えよう。

(3) この曲線上に於て, 特定のスラッグ毎に或る集團を作り,  $\sum_i n_i \cdot e_i$  は鹽基度をよく表はすものらしい。

(4) スラッグ成分中  $\text{AlO}_3^{3-}$ ,  $\text{FeO}_3^{3-}$  等の陰イオンの  $e$  は現在の所計算不能の爲, 更に研究が望ましい。

(5)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の様に濃度に應じて  $O$  授受の能力が變はるのは, それが四面體なり, 八面體なりの構造, 從つて  $\text{Al}$  の配位數の變化に應ずるもので, このように最隣接原子數を考へて嚴密に  $\sum_i n_i \cdot e_i$  を計算することが望ましい。

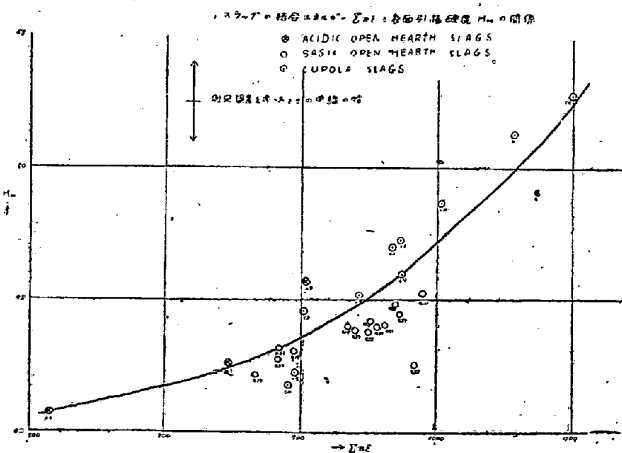
(6)  $e$  の値に對する溫度の效果は一應無視したが, 實用上差支へない。

(7) 更に多くのスラッグについて目下研究中である。

(昭和 24 年 12 月寄稿)

### 文 献

- 1) 一戸正良: 「鐵と鋼」 34 年 4-6 號 (昭和 23 年) 4 頁
- 2) I. M. Kolthoff: The Journal of Phy. Chemistry, 48 (1944) 51
- 3) Hermann Lux: Z. für Elektrochemie, 45 (1939) 303
- 4) M. L. Huggins & Kuan Han Sun: The Journal of Phy. Chemistry, 50 (1946) 319
- 5) Kuan-Han Sun: Glass Industry, (1948)
- 6) Lo Ching Chang & G. Derge: A. I. M. E. Iron & steel Div. (1946)
- 7) O. Esin: Chemical Abstracts, 43 (1949) Part 9, Metallurgy & Metallography



スラッグの結合エネルギー  $\sum n_i \cdot e_i$  と  
表面引掻硬度  $H_m$  の關係