

これに對し自由なガス放出が行われなくなつた部分には管狀氣泡が発生する。これには撰擇凝固による熔鋼の FeO と C の富化が大きな役割を演ずると考えられるが水素も又その役割を無視し得ない場合が多いと思われ。氣泡の發生は恐らく dendrite 間隙が發端となりこゝに氣泡を生じこの氣泡が dendrite 間隙に包藏され著しく大きくなれば浮揚し去り斯くして管狀に伸び膨脹收縮を繰り返す稍上方に向つて生長するのであると考えられる。

通常のリムド鋼で行われている如く蓋による頭部の閉鎖其の他の原因により外壓が急激に上昇すればガス發生は抑壓され氣泡の發生は停止する。併し斷えざる FeO, C の増加によつてガス發生能は高まり熔鋼の凝固による收縮はその後或る一定位置で氣泡の發生を赦す。この場合にも勿論上部の方が氣泡は發生し易い。これが中間氣泡と考えられる。従つて中間氣泡は頭部の閉鎖時期に影響を受け完全な閉鎖が行われる程最もよく發生する。

Capped steel はこの好例の一つと考えられる。それ以後發生する内殻氣泡にもこの凝固收縮は大きな關係を持つものと思われるがこの時期には熔鋼内に微少な結晶

が無數に發生し到る處に氣泡發生の可能性を與え不定位置に氣泡を發生しこの氣泡内に残留熔鋼の壓入が行われ内殻氣泡及び氣泡偏析を生ずるものと思われる。

以上簡単に氣泡發生を考察したが實際の氣泡は更に種々の影響を受け特に熔鋼中の水素, CO の溶解度, 結晶發達の機構, 成分富化の度合等を研究の上再検討の必要があると考えられる。

V. 結 言

本報告はリムド鋼の凝固途上に發生されるガスについて研究した結果である。尙之等の結果から氣泡の生成機構に對して考察した。(昭和 25 年 12 月寄稿)

文 献

- 1) K. C. McCutcheon & J. Chipman: A.I.M.E. Metals Tech. (1938) Aug.
- 2) J. Chipman & A. M. Samarin: A.I.M.E. 125 (1937) 331.
- 3) 的場: 鋼と鐵 20 (1935) 337, 21 (1936) 375.
- 4) 柴田, 田尻, 未發表
- 5) A. Sievert: Z. Phys. Chem. 77 (1911) 591.

製鋼に於ける鋼滓のイオンの舉動について

(昭和 25 年 4 月本會講演大會にて講演)

松 下 幸 雄*

ON THE IONIC BEHAVIOURS OF SLAG IN STEELMAKING

Yukio Matsushita

Synopsis:

A number of papers such as by H. Schenck, F. Körber, and W. Oelsen have much explained the function of the slag in steelmaking and provisionally perfected the working instruction of the present steelmaking. There are, however, many problems left to be solved in its essential details. Some results obtained by the author's experiment concerned are as follows:

(1) A slag tends to be strongly ionic as the temperature rises, and the specific electric conductivity κ is in molten state in the order of $1/10 \sim 1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ being dissociated into several cations and complex anions. Particularly such silicate or phosphate ions in a molten slag do not always exist in one special form only, but the neighbouring anions of nearly equal construction are considered in a combined mixture statistically or in the form of some of these specified orientations.

Many experimental facts obtained here establish molten slag to be ionic, but they do not give the degrees of dissociation. Therefore it is perhaps unfair to insist as some researchers persist that

* 東京大學助教授, 生産技術研究所第四部

neutral molecules should not remain.

(2) The technique was proposed deciding $B = \sum n(m\epsilon/c)$ or $B_r = \frac{\sum}{B} / \frac{\sum}{A}$ through the combination of more practical ionic molar energies of formation (ϵ) concerning the elementary oxides, number of metallic atoms included in the components (m), number of O atoms as the nearest neighbours around them (c : co-ordination numbers) and mole fractions of the elements (n); this quantity was considered to be possibly the precise formula of the slag basicity from the point of view owing to the G. N. Lewis definition of acids and bases, so that it would presumably replace the ambiguous basicity such as customary $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ ratio etc., judging from the experimental results here obtained and also specification of practical data.

(3) It was decided that B or B_r above mentioned were tightly connected with the Martens hardness of a quenched molten slag except the basic ones, which were regarded as strongly microheterogeneous. Besides we discussed two kinds of irreversible phenomena like the electric conductance of a molten slag observed and the viscosity associated with it, as compared with the excellent studies by O. Esin, Kheinman and others (U. S. S. R.) who claimed about the ionic constructions of a molten slag. Specially we supported the Grotthuss type mechanism by means of O^{--} concerning the conductance, and emphasized the important role of O^{--} played in the extensive fields.

(4) Also the attempts introducing the FeO activity from the statistical treatment in the ternary system $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ referred to O. Esin & V. Kozheurov were interpreted, and so they seemed to be pretty well suitable for the experimental facts with more or less defects. We hope that (n) in B or B_r should be correctly understood through such considerations and other experimental measurements.

In these intermediate stages of studies, we can only anticipate the peculiarities of interface reactions between slag and metal in high temperature, but it is hard to attain to the quantitative analysis of reaction mechanism or "Slag Control", and "Reaction Control" instantly.

I. 緒 言

今日 "Slag Control" の名によつて、ようやく製鋼における鋼滓の役割に異常な注目が向けられている。従つて溶滓の酸化或は還元能を出来る限り意のままにコントロールして、溶鋼の脱ガス又は不純物除去を行うにはまづ「何が "Key point" であるかを見極めなければならない」ということになる。このためには「スラッグとは如何なるものであるか」が分つていなければ何等の発展も期待されない。然しこの問題は餘りにもむづかしく真正面からこの課題に立向つてほり下げてゆくことは、必ずしも賢明ではない。第一にマクロ的事實に忠實な観察を行い、経験の蓄積によつて数多くの成果があげられよう。第二に統計的管理方法によつて目覚ましい進展も可能であろう。然し他方これのみによつて本質的解釋の得られないのは、さきの「テーマ」を回避したことからも明瞭である。我々研究者の一人としてこの點を故意に見送つて皮相に走るのは、餘りにも輕率であり良心的と

は言えない。著者は、つたない努力ながら數年この一點に集中して研究を續けて來たが、所謂「有用な」成果にはほど遠い。敢てこの論文をとほして訴える所以は、「"Key point" の所在」をたしかめることが出來たと確信するので、技術者諸賢に提示して批判を仰ぎ、研究者諸氏によつて理論的検討を頂きたいとひそかに念ずるからである。

II. 溶融スラッグの構成

溶融したスラッグの構成に關する基本的な考え方は古くは H. Schenck 或は F. Körber & W. Oelsen 等ドイツの著名な學者によつてその基礎が打ち樹てられ、思想的には大同小異の變形が試みられて、今日の製鋼操業の中心的な通念として偉大な役割を演じている。即ち CaO , FeO , MnO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , Fe_2O_3 及び Cr_2O_3 等の酸化物が、一部は單體分子となつて存在し、他の殘部は相互に結合して $(\text{CaO})_2\text{-SiO}_2$, $(\text{CaO})_3\text{-P}_2\text{O}_5$, $(\text{CaO})_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 又は $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ のようなそれ

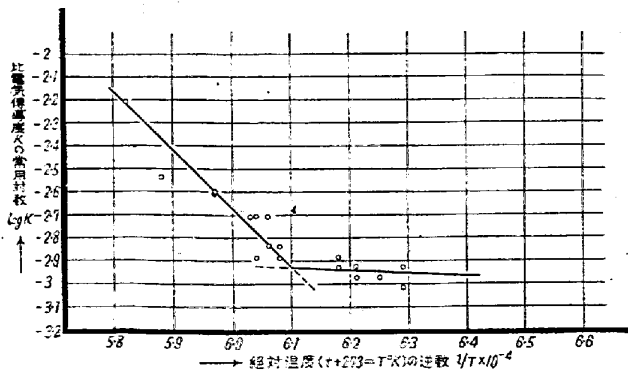
それ珪酸鹽、磷酸鹽、アルミン酸鹽及び亞鐵酸鹽を形成していると假定している。故にたとえば常温の化學分析によつて得られた $\text{SiO}_2\%$ は

$$\Sigma \text{SiO}_2 = (\text{SiO}_2) + (\text{SiO}_2)_2(\text{CaO})_2 \cdot \text{SiO}_2 + (\text{SiO}_2)(\text{FeO}) \cdot \text{SiO}_2 + (\text{SiO}_2)(\text{MnO})_2 \cdot \text{SiO}_2 + \dots$$

を意味して、反應性のたかい $\text{SiO}_2\%$ はこの遊離 (SiO_2) に相當するはずであつて、H. Schenck¹⁾ がこの有効濃度の計算圖表を提案し、河合正吉氏²⁾ は各種の實用スラッグについて妥當な假定の下に Newton 近似法によつて、より一般的で合理的な計算方式を與えた。これと共に熔融スラッグのイオン電離を假定した G. Tammann³⁾ 或は P. Herasymenko⁴⁾⁵⁾ 等は、この考え方を運用して溶滓—溶鋼の化學反應に更に合理的な解明を與えた。近年はアメリカ、ソ連邦或はイギリス、フランス等において、この觀點に立つ目覺ましい成果が發展せられ、本邦においても次第にミクロ的な事實に目を向けて手掛りを掴もうとする努力が繰返されている。著者はまづ實驗的にこのイオン性を證明した經過を述べ、單なる假定でなくこの正しい立脚點に立つて反應性を理解せねばならぬと強調したい。

(a) 熔融スラッグの電導性

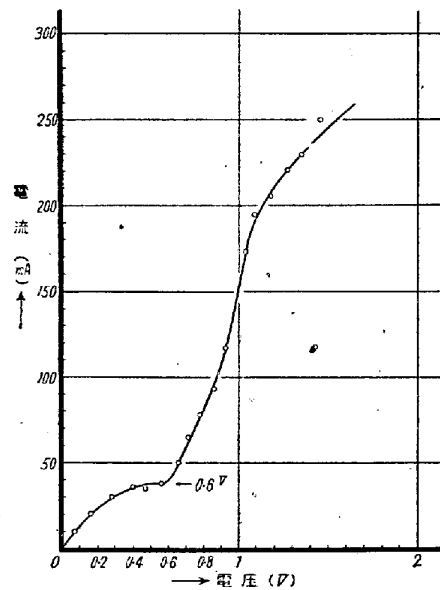
さきに本誌に發表した如く⁶⁾⁷⁾、直流分極消去法又は低周波 ($\sim 1,000$) 交流ブリッジ法によつて比電導度 κ を測定してみると、一般に $1/10 \sim 1\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ の order であつて温度 ($T:^\circ\text{K}$) の上昇と共に κ も増大し、イオン電導の特性を示している。たとえば $\text{CaO} 48\%$, $\text{SiO}_2 18\%$, $\text{MgO} 13\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 3\%$, $\text{CaF}_2 18\%$ (wt.) の人工合成滓の κ を第一法によつて求めると第1圖のようになり、 $\ln \kappa = -(Q/RT) + B$ を満足するとして解くと、 Q (活性化エネルギー) = 116.4Kcal , B (常數) = 29.0 となる。又熔融點において明瞭な折點が見られる。(第1圖)



第1圖 熔融スラッグの比電氣傳導度の常用對數と絕對温度の逆數の關係
 $\text{CaO} 48\%$, $\text{SiO}_2 18\%$, $\text{MgO} 13\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 3\%$, $\text{CaF}_2 18\%$

(b) 熔融スラッグの分解電壓

こゝにおいて電氣化學的研究方法が有效であると思われたので、(1) C, Fe 又は Pt 極を用い極間電壓對浴電流曲線を求める方法、(2) 電解中に急に電源を斷つて逆起電力を求める方法、(3) 前法の逆起電力を電磁オッシログラフによつて記録する方法等によつて分解電壓を測定してみた。たとえば第一法によつて CaO-SiO_2 系を調べた所第2圖のように 0.6V に電流急増點のあることが分つた(第2圖)



第2圖 熔融スラッグの電壓—電流曲線
 $\text{CaO} 37\%$, $\text{SiO}_2 63\%$, 1515°C
 黒鉛電極使用

このスラッグの κ は前節第二法によつて $0.28\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ であるから電流補正をして 0.54V となつた。この外 CaO-SiO_2 系 ($\text{SiO}_2 45\sim 61 \text{ wt.}\%$, $1,450\sim 1,625^\circ\text{C}$) FeO-SiO_2 系 ($\text{SiO}_2 22\sim 41 \text{ wt.}\%$, $1,230\sim 1,320^\circ\text{C}$) 及び MnO-SiO_2 系 ($\text{SiO}_2 40\sim 52 \text{ wt.}\%$, $1,300\sim 1,380^\circ\text{C}$) の系列を調べた結果、 CaO-SiO_2 系はやゝ複雑であるが一般に分解電壓の値は鹽基性成分の増すほど、又温度の上昇するほど減少する。この外多元系について行つた結果⁶⁾ も同様の傾向を示している。

(c) 熔融スラッグの電解

次に第三にいよいよ電解を実施して數多くの興味ある事實を認めた。

(イ) 小さな Pt 板を兩極として電解すると暫時にして急激に電解電流が低下し、陽極には特に異常がないが陰極は脆弱な破片又は球狀に變形し、支持 Pt 線も切斷することが多かつた⁶⁾。

(ロ) 電解中陽極近傍が活潑に泡立ち明らかにガス發

生を認めた⁶⁾¹⁰⁾。

(ハ) 単純な鹽基—SiO₂ 系について実験すると電解後陽極近傍は SiO₂ 濃度が増し、陰極附近では鹽基性成分がふえて明らかに分析誤差をこえて相対的な濃度勾配を認めた。

(ニ) 前項の実験を更に三元系以上に擴張し、電解後の局部試料をポーログラフ法に準じて分析しこの事實を確めた⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾。

(ホ) 前項の試料水溶液を調製する時に、スラッグの少量を溶剤と共に Pt ルツボ中に溶融し温湯と HCl で抽出すると、陽極試料では往々にしてシリカゲルの懸濁を認め、中間部試料にも若干残留することがあつたが陰極試料にはこの現象はなく、透明な水溶液となつた。

(ヘ) FeO-SiO₂ 系では純 Fe を兩極とすると陰極部に Fe 小粒がデンドライト状に析出し、顯微鏡及び X線によつて確めることが出来た。

(ト) MnO-SiO₂ 系では同じく純 Fe を兩極とすると陰極 Fe は光澤のある合金層を示し、耐蝕性のたかい表面が得られた。

以上の事實から陽イオン及び錯陰イオンの易動性、O²⁻ 或は SiO₄⁴⁻ 等が放電して O₂ ガスを發生することが想像されよう。

(d) 溶融スラッグの構成する可逆電池

これも既に報告したが⁸⁾¹¹⁾ ⊕Fe|FeO|FeO+MnO|Fe+Mn⊖ 又は ⊕Fe|FeO|O₂-O₂|FeO+MnO|Fe+Mn⊖ 等の可逆電池を作ることが出来るし、或は Lo Ching Chang¹²⁾ 等に従つて ⊕C|CaO-SiO₂|SiC⊖ のような極反應を利用した電池も可能である。これと類似のものであるが著者の研究室においても ⊕SiC|FeO-SiO₂|Fe⊖ を研究した¹³⁾¹⁴⁾。或は更に ⊕O₂|FeO を含む溶融スラッグ|Fe(棒)⊖ のような生成電池も可能であり¹⁵⁾、大中博士¹⁶⁾が所謂溶鋼の酸化ポテンシャルを求めるために測定された ⊖溶 Fe-Ag|溶融スラッグ|Ag-O₂ or H₂⊕ も挙げられる。これ等は何れも溶融スラッグのイオン性を決定的に裏付ける重要な事實である。

これによつてごく簡単に現象論的にイオン性溶液としての溶融スラッグをながめて來たが、次章において稍理論的に構成のパロメーターを考えたい。

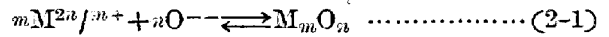
III. 溶融スラッグのイオンの構成を考慮に入れたモル生成熱の計算

常温においてどのスラッグ成分を取り上げてみても、たとえば NaCl 品の如く Na⁺ と Cl⁻ の積み重つた姿

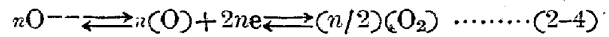
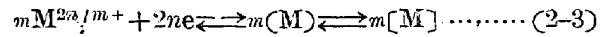
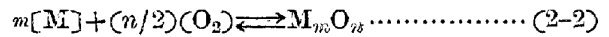
を連想させる。従つて常温において既にイオン性を内包しているから我々の扱ふ製鋼温度では、恐らく各構成成分イオン同士は相當の活動度を持つようになり、相互の拘束即ちイオン間引力に抗して活潑に移動出来るであろう。然らば II. Schenck の活用した CaO·SiO₂ 等の多元化合物ほどの位の仕事量で個々のイオンに分離されるであろうか。これに關しては既に發表¹⁷⁾した通り Born & Harber サイクルを利用して 18 種の化合物を扱つたが、この計算には餘りにも多くの熱化學データを必要とし實用的でないので、格子エネルギーの代わりに、構成分のイオンのモル生成熱を使用した。

(a) スラッグ構成分のイオンのモル生成熱の計算

まづその基本的な考え方を述べよう。こゝに M_mO_n といふ金屬酸化物 1g-mol が各イオンから生成される反應は



これを次の3つの反應に別けて考えると



こゝに [] は凝縮系、() は氣體状態を示し、e は電子である。従つて (2-1) 式のモル生成熱を E とすれば

$E = Q_f(M_mO_n) - Q_f(M^{2n/m+}) - Q_f(O^{2-}) - (m+n)RT \dots\dots\dots (2-5)$

この第一項は (2-2) の生成熱、第二及び三項はそれぞれ (2-3) 及び (2-4) の逆反應の生成熱、最後の項は M^{2n/m+}、O²⁻ という無限遠にある氣體狀イオンの容積減小に伴い温度 T°K においてこれ丈の仕事がこの系が必要とすることを示す。この E は最近 M. L. Huggins & Kuan-Han Sun¹⁸⁾ が 25°C、大氣壓の條件で計算しており、Bichowsky & Rossini の與えた熱化學データ¹⁹⁾によつている。ここで Huggins 等は専らガラス質を扱つたが、當然我々の頭に畫くモデルはガラス状態からスラッグの珪酸鹽、磷酸鹽構造等への推理であるからこの見事な研究が充分生かされるであろう。その中一部 FeO₃³⁻ についての計算を補い、P₂O₅、Al₂O₃ 及び Cr₂O₃ のように金屬原子が1個以上のものは、その酸素原子に對する相對數 m から E/m=e を求め第1表に我々に必要なものを掲げ、次節の計算の便宜に供した。(第1表)

(b) 溶融スラッグの鹽基度に関する基本原理

これに關してはさきに本誌²⁰⁾に報告しているが、更に擴張してより合理的なものにした。まづその計算法を説明しその有用性を實例によつて示さう。

第1表 スラッグを構成する酸化物又は陰イオンのイオンのモル生成熱、構成単位の一覽表

スラッグ構成成分 構成イオン 構成の常數	Na ₂ O		CaO		MnO		MgO		FeO		NiO		P ₂ O ₅				SiO ₂			
	Na ⁺ O ⁻		Ca ⁺⁺ O ⁻		Mn ⁺⁺ O ⁻		Mg ⁺⁺ O ⁻		Fe ⁺⁺ O ⁻		Ni ⁺⁺ O ⁻		PO ₄ ³⁻ -P ₂ O ₇ ⁴⁻ -PO ₃ ⁻				P ₂ O ₅		SiO ₄ ⁴⁻ -Si ₂ O ₇ ⁶⁻	
	或は分子		或は分子		或は分子		或は分子		或は分子		或は分子		或は分子				或は分子			
e	322	839	892	912	919	929	4737	4718	4693	4658	3141	3137								
c	6	6	6	6	6	6	4	4	4	4	4	4								
m	2	1	1	1	1	1	1	2	1	2	1	2								

SiO ₂			Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Si ₅ O ₉ ⁶⁻	Si ₂ O ₅ ⁻	SiO ₂	FeO ₃ ³⁻	CrO ₃ ³⁻	AlO ₃ ³⁻
3131	3123	3110	1757	1695	1793
4	4	4	4	4	4
3	2	1	1	1	1

或るスラッグの i 成分の wt.% を x_i, その分子量を M_i とし下式によつてモル分率 n_i を求める。

$$n_i = (x_i / M_i) / (\sum x_i / M_i) \times \sum x_i / 100 \dots \dots \dots (2-6)$$

前節に説明したように CaO, FeO, MnO … の鹽基, P₂O₅, SiO₂, Al₂O₃ … の酸のイオンの結合つよさの尺度として e Kcal/g-mol 又は g-ion, 構造の區別のための酸素原子の配位數 c 並びに前記 m は第1表に與えられている。そこで P₂O₅, SiO₂ 等が鹽基から O⁻ をどの程度に受けて、いかなる形の陰イオンになつてゐるかを求める。それには O/P, O/Si 等を計算すればよい。各鹽基のモル數の和が鹽基の放つ O⁻ の總和 $\sum_B O$ になるから

$$R = O/P = \{ \sum_B O \times (2n_{PFe} / n_{SiSi} + 2n_{PFe} + 2n_{FeFe} + \dots) + 5n_P \} / 2n_P \dots \dots \dots (2-7)$$

$$R' = O/Si = \{ \sum_B O \times (n_{SiSi} / n_{SiSi} + 2n_{PFe} + 2n_{FeFe} + \dots) + 2n_{Si} \} / n_{Si} \dots \dots \dots (2-8)$$

この他 O/Al, O/Fe 及び O/Cr 等も同様に計算出来る。こゝに e_P 及び e_{Si} はそれぞれ 4, 737, 3, 141 に取る。次にこの R, R' の大きさに従つて二つの相隣るイオン又は分子が一定の比率で存在するとして以下にまとめた。第一に R については

- (1) 2.5 < R < 3 P₂O₅ : n_P - α, PO₃⁻ : 2α が共存する。 α = n_P(R - 2.5) / (3.5 - R)
- (2) 3 < R < 3.5 PO₃⁻ : 2n_P - β, P₂O₇⁴⁻ : β/2 が共存する。 β = 4n_P(R - 3) / (R - 2.5)
- (3) 3.5 < R < 4 P₂O₇⁴⁻ : n_P - γ, PO₄³⁻ :

$$2\gamma \text{ が共存する。 } \gamma = n_P(R - 3.5) / (4.5 - R)$$

第二に R' については

- (1) 2 < R' < 2.5 SiO₂ : n_{Si} - α, Si₂O₅⁻ : α/2 が共存する。 α = 2n_{Si}(R' - 2) / (R' - 1.5)
- (2) 2.5 < R' < 3 Si₂O₅⁻ : (n_{Si}/2) - β, SiO₃⁻ : 2β が共存する。 β = n_{Si}(R' - 2.5) / (7 - 2R')
- (3) R' = 3 SiO₃⁻, Si₆O₁₈¹²⁻ 或は Si₆O₁₆¹²⁻, Si₄O₁₂⁸⁻ 又は Si₄O₁₂⁸⁻, Si₃O₉⁶⁻ の組で共存する。
- (4) 3 < R' < 3.5 Si₃O₉⁶⁻ : (n_{Si}/3) - ζ, Si₂O₇⁶⁻ : (3/2)ζ が共存する。 ζ = 2n_{Si}(R' - 3) / (13.5 - 3R')
- (5) 3.5 < R' < 4 Si₂O₇⁶⁻ : (n_{Si}/2) - η, SiO₄⁴⁻ : 2η が共存する。 η = n_{Si}(R' - 3.5) / (9 - 2R')

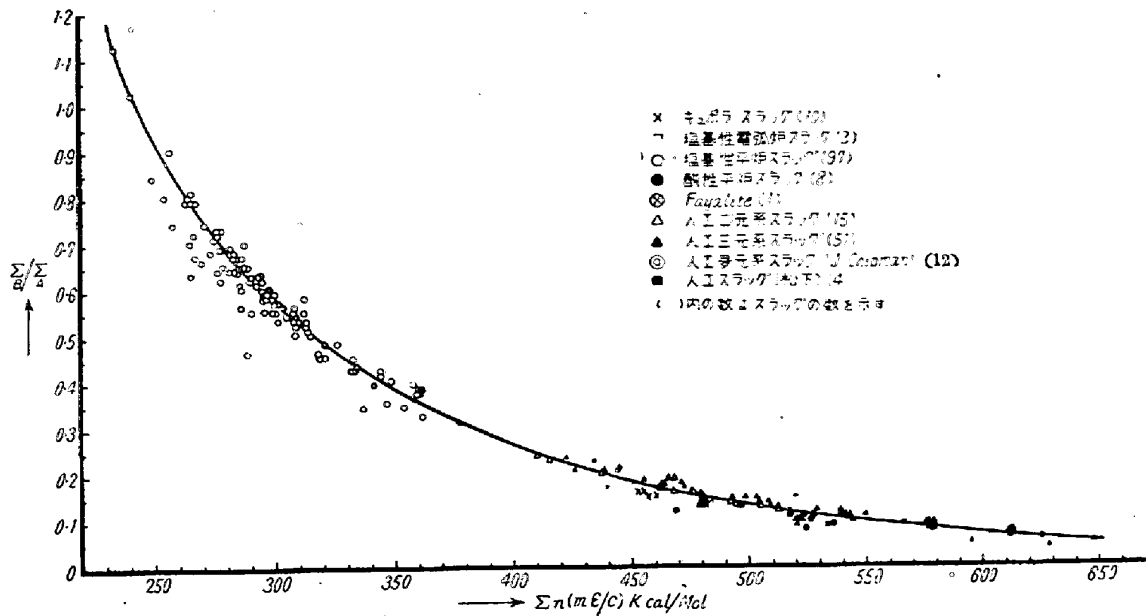
これ丈の準備をして $\sum n(m_e/c)$ を求める。この際 O/Al, O/Fe 及び O/Cr 等は鹽基性滓では 3 に近いが酸性になると 3 以下になるが \sum の計算には近似的にすべて 3 に等しいとした。これと共に鹽基のみの \sum_B と酸のみの \sum_A を分離して \sum_B / \sum_A を取り、計 201 のスラッグについて \sum と比較してみると第3圖となつた。この兩者の相關度の極めて高いことは統計論から容易に證明されたが、 $\sum = x, \sum_B / \sum_A = y$ として曲線の方程式を求めると

$$y = 5.75e^{-0.0076x} \dots \dots \dots (2-9)$$

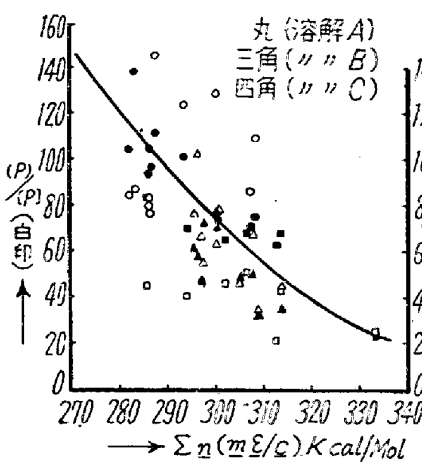
である。この二種の共軌量が何を意味しているか考えてみる。

(c) $\sum n(m_e/c)$ 或は $\sum_B n(m_e/c) / \sum_A n(m_e/c)$ の意義

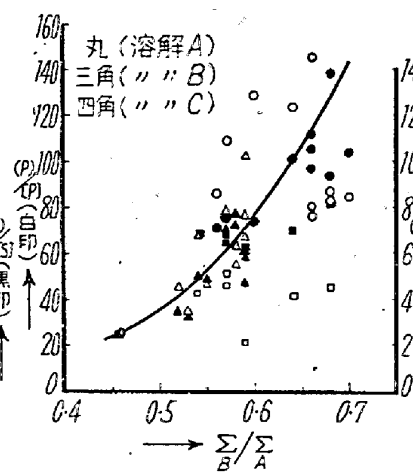
八幡製鐵における鹽基性平爐操業の 3 種類を例に取りスラッグの脱磷又は脱硫能を \sum_B / \sum_A 及び (CaO)/(SiO₂) に對してプロットすると第 4, 5 及び 6 圖となる。同一溶解における試料は溶落から出鋼まで順に採取されたものであつて、この 3 種類すべてを通じ \sum の小さいほど、又 \sum_B / \sum_A の大きいほど P や S がよく除去されている。これは (CaO)/(SiO₂) よりその傾向が明瞭である。これはごく僅かの例に過ぎないが Y. K. Zea²¹⁾ や J. Chipman²²⁾ の溶解例から計算しても全く類似の事實が



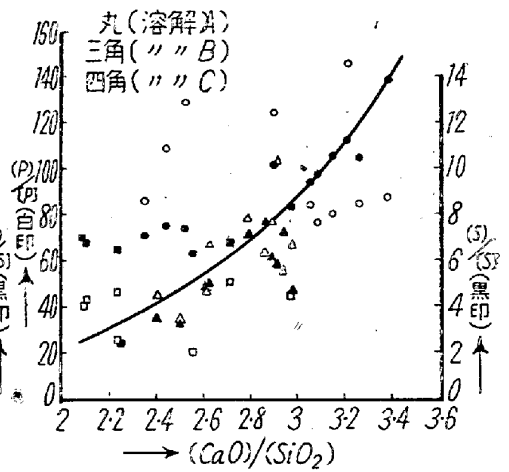
第3図 各種スラッグの $\Sigma n(me/c)$ Kcal/Mol と $\frac{\Sigma B}{\Sigma A}$ の関係



第4図 スラッグの $\Sigma n(me/c)$ Kcal/Mol と脱磷及び脱硫能の関係



第5図 スラッグの $\frac{\Sigma B}{\Sigma A}$ と脱磷及び脱硫能の関係



第6図 スラッグの $(CaO)/(SiO_2)$ と脱磷及び脱硫能の関係

見られた。これによつて一應 Σ 又は $\frac{\Sigma B}{\Sigma A}$ の鹽基度としての有効性が實證された。勿論 Σ の方が構造敏感であるが、ほぼ慣用の $(CaO)/(SiO_2)$ に大小関係が比例する $\frac{\Sigma B}{\Sigma A}$ の方が直観的に理解し易く實用に便利と思う。

なほ現在の我々の知識では (2-5) 式の $Q_f(M_mO_n)$ に T の項を繰り込むことが一般に困難であるが、この Σ の考え方に溶解温度を加え得ることが大きな特徴であり、もし $(m+n)RT$ 項が $Q_f(M_mO_n)$ の温度効果を補償すれば、 Σ 或は $\frac{\Sigma B}{\Sigma A}$ は 1,600°C 前後においてもかなり意義があると考えられる。

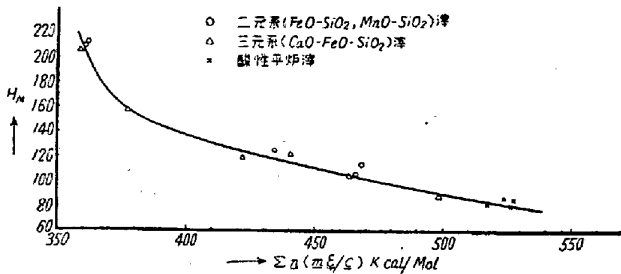
IV. 熔融スラッグの二、三の物性と構成の関連

前章に定義した Σ 又は $\frac{\Sigma B}{\Sigma A}$ はその計算がかなり煩わしいものであり、スラッグの完全分析を必要とするので何かマクロ的な特性と結び付けられると好都合である。そこで既に報告²⁰⁾したように、高温から急冷して出来る丈単一の相に留めたスラッグ小片の表面引掻硬度を測つた。

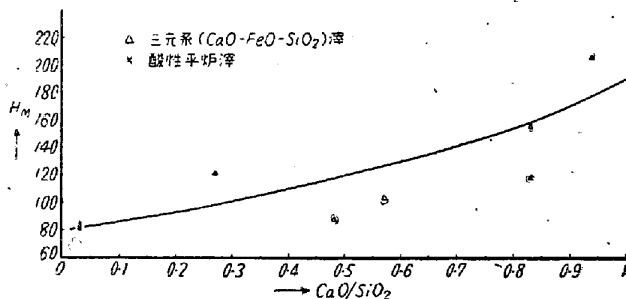
(a) 急冷凝固したスラッグのマルテンズ硬度

従來の Σ の計算方法に多少手を加えたので今迄に集積されたすべての硬度データを3群に別けて圖示した。

即ちこの測定には個人差が相當效く恐れもあるので絶対値にさほど重點を置かず、相對的大小に注目して考察した。この3群をA、B及びCの行つた測定としよう。まづAの測定を第7、8圖に示した。これは人工二、三元



第7圖 スラッグの $\Sigma n(\text{me}/c)$ Kcal/Mol と表面引掻硬度 (H_M) との関係

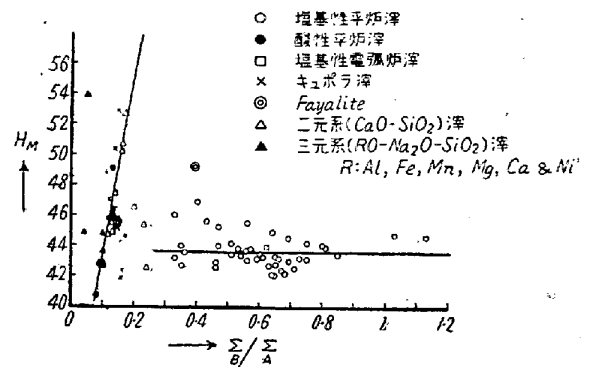


第8圖 スラッグの CaO/SiO_2 と表面引掻硬度との関係

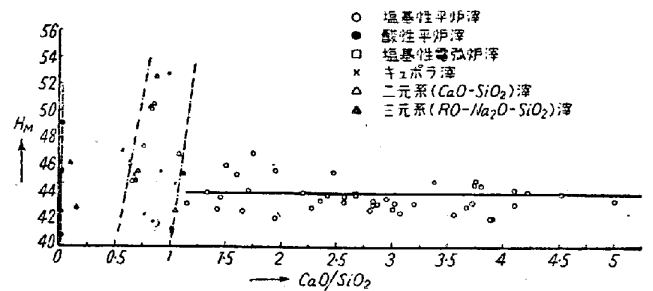
系滓と酸性平爐滓の計15で、 Σ と硬度は指數函数的乃至はほぼ一部の直線的な關係になつている。 $\Sigma/\Sigma_{B/A}$ による表示は省いたが勿論その量が増せば硬度も上昇する。第8圖ではこれ程明瞭な傾向はない。Bの測定は計80に及び、人工Fayalite、人工二、三元系滓、キューボラ滓、酸性平爐滓、鹽基性平爐滓並びに鹽基性電弧爐滓の各種にわたつている。これに對しては第9圖及び第10圖に示したように、 $\Sigma/\Sigma_{B/A}$ を用うれば鹽基性滓を除いて大部分のスラッグが直線上に群をなしているが CaO/SiO_2 比によつてはこの程度の集合のよきは見られない。鹽基性滓については殆ど硬度の有意差が認められないので、Cの計30箇の鹽基性平爐滓についての測定を試みたが第11圖の如くで同一の結論となつた。即ちこの場合にはミクロ的な不均一性が強く效いて餘りにも皮相的な硬度測定によつてはその特質を充分瀾むことが出來ないと結論された。然らば電導性なり粘性なりの、もつと構造敏感な物性に注目せねばならぬであらう。

(b) 熔融スラッグの電導性

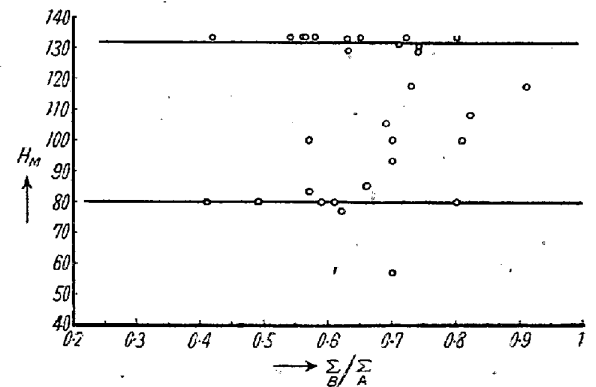
熔融スラッグがFeやCuの融體とも異なり、又一般の分子性溶液とも違つた電導性を持つことが明らかと



第9圖 スラッグの Σ_B/Σ_A と表面引掻硬度 (H_M) との関係



第10圖 スラッグの CaO/SiO_2 と表面引掻硬度 (H_M) との関係



第11圖 鹽基性平爐スラッグの Σ_B/Σ_A と表面引掻硬度 (H_M) との関係

なつたが、FeOの極めて高いWüstite的挙動を示す電子の關與する場合を除いて、果して如何なるイオンが移動しているのか、從つて電導はどのような機構に由來するかを定性的に考えたい。まづスラッグの反應性の中心をなすO²⁻に着目してこれが電解に際して易動度を有することからも何等かの方法で電導に與ると推定するのは無理でない。

(イ) 從つてGrothuss型に類して珪酸イオンによるO²⁻の授受が考えられ、たとえばSiO₄⁴⁻から飛び出したO²⁻がR=O/Siの小さなSi₂O₇⁶⁻に移つてSiO₄⁴⁻となし、自らはSiO₃²⁻になるかも知れない。

前章における珪酸イオンの存在比率は當然統計的分布量を示すものと考えたい。

(ロ) 同時に Fe^{++} , Mn^{++} , Al^{+} 或は Ca^{++} の移動も見逃さない。たとえば O. Esin²³⁾ や Kheinman²⁴⁾ の説明を引用してみると, Fayalite は簡単な計算から推定して $1,600^{\circ}C$ 位で $2Fe^{++} \cdot 0.75O^{--} \cdot 0.25Si_2O_7^{6-} \cdot 0.16Si_3O_9^{6-}$ の構成となつており κ が甚だ大きい $(CaO)_2 \cdot SiO_2$ を加えるとそれが低下する。これは易動度の大きな O^{--} が $Si_2O_7^{6-}$ の網に奪はれて SiO_4^{4-} が生成され, Fe^{++} は Ca^{++} よりイオン半径が小さいので SiO_4^{4-} に強く反撥されるが Ca^{++} は比較的容易に SiO_4^{4-} の周囲に配列して拘束を受けるからである。その際透電恒数 D の値²⁵⁾ が小さいほど上記クーロン力が大きくなり温度上昇がそれを加速する。

(ハ) 更に Na_2O-SiO_2 系に一定モル数の鹽基又は酸を加えると, 前章の ϵ が大きいほど即ち弱鹽基であるほど κ を増大させることが分つているし²⁶⁾, Al_2O_3 はアルミン酸イオンを作つて電導性を下げることが, 同じく前項に關係がある。

(c) 溶融スラッグの粘性

この問題は前項以上に現場操業に關心の深いものであり, 非可逆現象として解析することが望まれている。測定値の文献はかなり散見されるがそれを検討すると矛盾も多い。これは測定上の困難もあが, 溶融スラッグ表面層の特異性も考えねばならない。即ち O. Esin²³⁾ も指摘しているように, 表面張力 σ の挙動を説明するに當つて表面に SiO_4^{4-} が富化すると σ が低下すると思はれるからである。この粘性 η を二つて要因に別けて $\eta = \eta_a + \eta_e$ とし O. Esin²³⁾ に従つて η_a : 珪酸イオンの構造による項即ち $SiO_4^{4-} \rightarrow Si_2O_7^{6-} \rightarrow SiO_3^{--} \rightarrow Si_2O_5^{--}$ となるほど強く効く項とし, η_e : 珪酸イオンの大きくなるほど減少する陰陽兩イオン間の静電引力に基く項と考え, その合成によつて η を考えると便利であらう。或はスラッグの分子容を V とし, $\eta_e V$, といふ量を考え, $1,400^{\circ}C$ において $(2-n)FeO \cdot nCaO \cdot SiO_2$ の $n=0 \sim 1.25$ にわたつてプロットし, $n=2$ 即ち $(CaO)_2 \cdot SiO_2$ に外挿すると $\eta_e V = 0$ になることから $(CaO)_2 \cdot SiO_2$ はイオン解離しないものであると述べた Kheinman²⁴⁾ の考察も面白い。このような粘性についても $\ln \eta \propto 1/T$ の關係があつて, $\ln \eta = (Q'/RT) + B'$ と書くことが出来るので, 電導における Q , B に對應するものが考えられるが, 定量的に何を意味しているか詳かにされていない。

V. 結 論

製鋼における鋼滓の機能については H. Schenck, F. Körber & W. Oelsen 等に始まる内外のすぐれた研究によつてかなり解明せられ, 現在の製鋼作業の指針が一應完成している。然し本質的な細部に數多の宿題を残し所謂 "Slag control" をもつと科學的に驅使する道はほど遠い。これは Schenck 等の扱ひの第一近似性に基因するので我々はまづ一步ミクロ的に溶融スラッグを掘り下げて迂遠ながら着實な道を求めた。

(1) 温度上昇に伴つて溶融スラッグのイオンの性格が明瞭になり, 若干の陰陽イオンに解離している。ことに珪酸イオン, 磷酸イオン等はただ一型に限られることなく相隣る二型が統計的に不規則に並ぶか或はある特定の配列に従つて陽イオンを拘束する。更にイオン解離度については何等の知識も得られていない。Kheinman²⁴⁾ も $(CaO)_2 \cdot SiO_2$, $CaO \cdot Fe_2O_3$ の非解離性にふれているが, 中性分子を全く否定するのは必ずしも妥當ではない。

(2) このような構成にもつともよく適合するものとしてスラッグ鹽基度 $B = \sum n(m_e/c)$ 或は $Br = \sum n(m_e/c) / \sum n(m_s/c)$ を與え, その高温反應性をかなりよく理解することが出来た。

(3) 急冷凝固した溶滓の表面引掻硬度は一般に B 又は Br と密接な關係がある。但し鹽基性滓については兩者に相關なく, より構造敏感な電導性, 粘性及び表面張力等を通して O^{--} , 珪酸イオン及び陽イオン等の相互の配列によつて説明される特質を窺ふことが出来るであらう。

(4) さいごに, さきに提唱した B 或は Br 中の (n) は單に構成成分のモル濃度に過ぎず實際の活動能, 即ち Schenck の「遊離濃度」にも比すべき補正が望まれる。これがスラッグ構成成分の活量を求めようとする近年の動向となり, これこそ窮極の「テーマ」に違いない。若干の計算をかえり見ると O. Esin & V. Kozheurov²⁷⁾ は $CaO n_1$, $FeO n_2$ 及び $SiO_2 n_3/2$ モルの鹽基性滓について FeO の平均活量係数 $f_{\pm} = \{0.5^{\gamma}(1-0.5Z)^{1-\gamma}(2-Z)\} / Z^{2(1-\gamma)}(1.5-Z)^{1-\gamma}$ を與えた。ここに $\gamma = (1-Z)^2 / (2-1.5Z)^2$, Z : O^{--} の全陰イオン濃度に対する比率 = $n_2 / \{n_2 + (n_3/2)\}$ であつて, Ca^{++} , Fe^{++} , O^{--} , SiO_4^{4-} の混合エントロピーから決定されているが大きな假定も見逃さない。J. Chipman 等の實驗データから $\log f_{\pm} = 0.2(1-Z) + 0.7(1-Z)^2$ が導かれるが, 單純な理論に基く Esin の計算もかなりよく近似されている。更に O^{--} の活量係数は A. M. Samarin & L. A. Shvartzman²⁸⁾ によつて $\log f_{O^{--}} = 1.53N_{SiO_4^{4-}} - 0.17$ と計算

された。これも J. Chipman 等のデータを用いており $Nsio_4^{4-}$ は SiO_4^{4-} の全陰イオン濃度に對する比率で NPO_4^{3-} も加算されている。このような若干の試みの外に、化學的に或は物理化學的に亦電氣化學的^{12)~15)}に實測の基礎が固められている。これ等によつて上記(n)に對する補正係数を温度の函數として用い得る道の拓かれる日を待ち望んでいる。これによつて溶鋼—溶滓の界面現象をイオンの見直す試みも具體性をおび、“Slag control”から“Reaction control”へと發展せられることであろう。

むすび

この稿を閉づるに當り、ご指導を賜つた當所金森教授、小川教授並びに野崎助教授に厚く感謝すると共に、新扶桑金屬田坂鋼二氏、當研究室森一美、坂上六郎兩工學士、鹽見純雄氏及び澤本新子嬢の協力を謝し、本學卒業生諸氏の熱心にはげまれた曾ての卒業論文實驗の成果に敬意を表したいと思う。なほスラッグ試料を頂きその他幾多の援助を忝うした會社工場、研究所の多くの方々に深甚の謝意を述べ今後のご指導、ご鞭達を併せてお願いする次第である。(昭和 25 年 12 月寄稿)

文 献

- 1) H. Schenck; *Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse II.* (1934) 21
- 2) 河合; *鐵と鋼*, **29** (1943) 10~11, 809
- 3) G. Tammann; *Arch. Eisenhüttenwesen*, **5** (1931, 1932) 71
- 4) P. Herasymenko; *Trans. Faraday Soc.*, **34** (1938) 1245
- 5) P. Herasymenko; *Arch. Eisenhüttenwesen*, **13** (1940) 369
- 6) 松下, 田坂; *鐵と鋼*, **33** (1947) 1~3, 2
- 7) 松下, 森; *鐵と鋼*, **36** (1950) 1, 9
- 8) 松下, 森; *鐵と鋼*, **34** (1948) 12, 1
- 9) 松下, 森; *鐵と鋼*, **36** (1950) 1, 6
- 10) 松下, 森, 坂上, 鹽見; *鐵と鋼*, **36** (1950) 3, 1
- 11) 松下, 森; *日本金屬學會誌*, **11** (1948) 11~12, 23
- 12) Lo Ching Chang & G. Derge; *Trans. A.I.M.E., Iron & Steel Div.*, **172** (1947) 90
- 13) 松下, 坂上; *生産研究*, **2** (1950) 3, 96
- 14) 坂上, 松下; *日本鐵鋼協會講演*, (1950) 4 月
- 15) 松下, 森; *生産研究*, **2** (1950) 5, 234
- 16) 大中; *新扶桑金屬製鋼所技術部報告*, 2152 報 (1949)
- 17) 松下, 森; *日本金屬學會誌*, **13** (1949) 10, 14
- 18) M. L. Huggins & Kuan-Han Sun; *J. Physical Chemistry*, **50** (1946) 4, 319
- 19) Bichowsky & Rossini; *The Thermochemistry of the Chemical Substances*, (1936)
- 20) 松下, 森, 山本; *鐵と鋼*, **36** (1950) 12, 4
- 21) Y. K. Zea; *J. Iron & Steel Inst.* **151** (1945) 1, 459
- 22) J. Chipman; *Trans. A.I.M.E.*, **145** (1941) 95
- 23) O. Esin; *Chemical Abstracts*, **43** (1949) April/25
- 24) Kheinman; *Chemical Abstracts*, **40** (1946) May/10, 2674
- 25) 松下, 森; *日本鐵鋼協會講演*, (1949) 10 月
- 26) 森, 松下; *日本鐵鋼協會講演*, (1950) 4 月
- 27) O. Esin & V. Kozheurov; *Chemical Abstracts*, **43** (1949) April/25
- 28) A. M. Samarin & L. A. Shvartsman; *Chemical Abstracts*, **44** (1950) March/10