

## 電氣傳導度からみた溶融スラッグの構成

(昭和 25 年 4 月本會講演大會にて講演)

森 一 美\*・松 下 幸 雄\*\*

ON THE CONSTITUTION OF MOLTEN SLAGS VIEWING FROM  
THE STANDPOINT OF THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY*Kazumi Mori and Yukio Matsushita*

## Synopsis:

In order to study the behaviour of the individual metallic oxide in molten slags, the electrical conductivity of the systems sodium-silicate—metallic oxide was measured. The concentration of the fundamental sodium-silicate was  $\text{Na}_2\text{O}$  32.45 mol%,  $\text{SiO}_2$  67.55 mol%, and the content of additional metallic oxides  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$  and  $\text{NiO}$  were 10 mol% and 20 mol%. Samples were melted in an alundum-crucible Elema-furnace being used. Measurement was done by the conventional alternating-current-bridge method.

Generally when additional oxides are acidic, the electrical conductivity was smaller than that of the fundamental system; and when basic, it was larger (except for  $\text{CaO}$ ). This was explained to be owing to the modern acid-base definition.

When acid oxides were added, the number of mobile  $\text{Na}^+$  decreased, lowering the conductivity, while by addition of basic oxides, the number of mobile cations increased, enhancing the conductivity.

In case the basic oxides were added, the specific electrical conductivity decreased in the order of  $\text{NiO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ . This order corresponded to the increase of radii of cations of the added oxides (except for  $\text{Mg}^{++}$ ), and to the decrease of  $\epsilon_M$  (thermal energy per g-mol evolved when a solid oxide was formed from 1g-atom metallic ion and  $\text{O}^{--}$  of the corresponding number both in the gas state) obtained by Huggins and Sum  $\epsilon_M$  was by definition the strength of the bond between metallic ion and oxygen ion—that was the basicity of a metallic oxide.

Accordingly the weaker was the strength of the basic oxides added, the larger became the electrical conductivity.

The number of the mobile ions being same, only the mobility of ions was the controlling factor.

The smaller were the radii of cations, the more easily they moved; and the larger was  $\epsilon_M$ , the more appreciably decreased the stability of bonds  $\text{Si-O}$ , and so again the more easily cations could move.

When  $\text{CaO}$  was added, the electrical conductivity decreased, being due to the fact that the mobility of  $\text{Ca}^{++}$  was small.

The radius of cation and  $\epsilon_M$  determined the form of the  $\text{SiO}_4$ -tetrahedron, and controlled the strength of bonds between cations and  $\text{SiO}_4$ -tetrahedron. This related to the activity of constituents.

In fact the order of activities of  $\text{SiO}_2$  in several binary silicate melts corresponded to that of  $\epsilon_M$  and so of the electrical conductivity.

## I. 緒 言

著者等は前に<sup>1)2)</sup>溶融スラッグの基礎二元系  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ - $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ - $\text{SiO}_2$ 系の電導度を測定し、電導の機構、溶體の構造について考察した。そし

てスラッグのイオン性なることを確かめたのであるが、次に問題となるのは個々の構成酸化物に依つてスラッグ

\* 茨城大學講師，工學部金屬工學教室

\*\* 東京大學助教授，生産技術研究所第4部

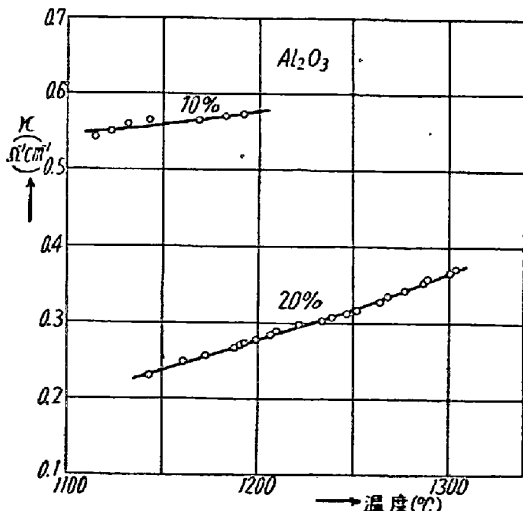
の構造乃至は互視的な化学的性質にどのような差異が現われてくるものであるかを明らかにしてゆくことである。事実前報<sup>2)</sup>で FeO-SiO<sub>2</sub>, CaO-SiO<sub>2</sub>, MnO-SiO<sub>2</sub> 系を比較し、Fe<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup>Mn<sup>++</sup> のイオンの大きさに依つてその電導度、粘性の大小の關係が説明出来ることを述べた。本論文では更にこれらの個々の酸化物がスラッグ乃至は珪酸鹽中において持つ舉動の差異をはつきりさせるために、珪酸ソーダを基礎成分に選び、これに普通鐵冶金で取扱われる種々の酸化物を加えた場合の電導度を測定し、この値が夫々の酸化物のどのような特質に依るものであるか、酸、鹽基の強さ、更には構成成分の活量といかなる關係を持つものであるかを考察したものである。基礎成分として珪酸ソーダを選んだのは比較的低温で實驗出来るし、而もこれが溶融スラッグ考察の一般性を失わない爲である。

### II. 實驗方法

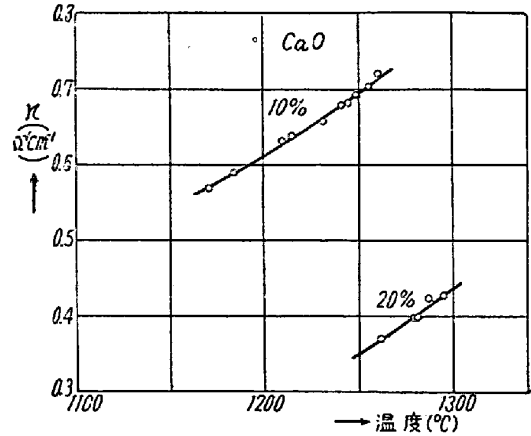
試料は Na<sub>2</sub>O 32.45 mol%, SiO<sub>2</sub> 67.55 mol% の珪酸ソーダに SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, MnO, FeO, NiO をそれぞれの含有量が 10mol%, 20mol% になるように加えたものである。

試料は緻密なアランダム坩堝中でエレマ爐を用いて溶解した。CaO, MnO は炭酸鹽として、FeO は Fe(COO)<sub>2</sub> として加えた。MnO, FeO の場合は酸化を防ぐ爲に N<sub>2</sub> ガスを通じながら試料を溶解した。電極には純鐵を用い、實驗中はすべて鐵極の酸化を防ぐために N<sub>2</sub> ガスを通じた。電導度測定には以前から使用している交流ブリッジ法に依つた。容器恒数の決定には 0.1 NKCl 溶液を用いた。尙測温は Pt-Pt Rh 熱電對を用いた。

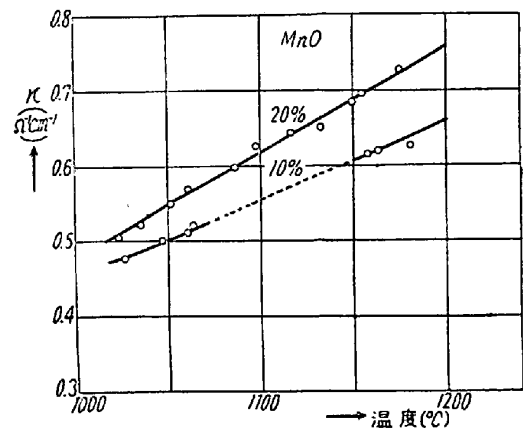
### III. 實驗結果



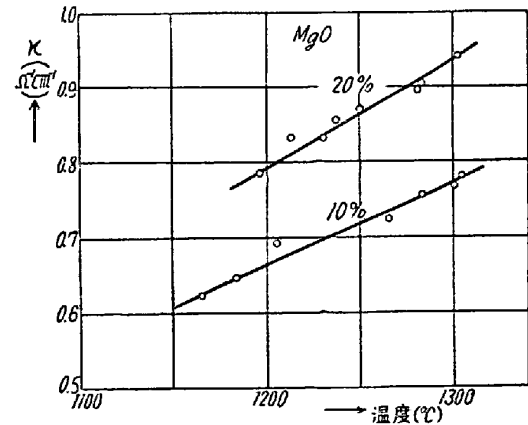
第1圖 比電導度と温度の關係 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加)



第2圖 比電導度と温度の關係 (CaO 添加)

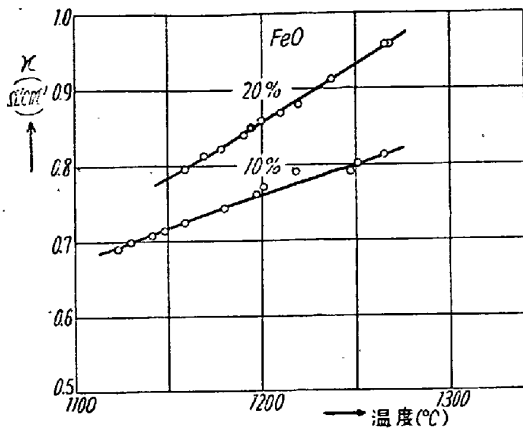


第3圖 比電導度と温度の關係 (MnO 添加)

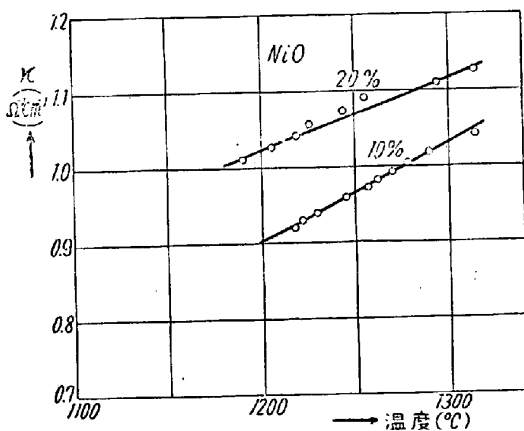


第4圖 比電導度と温度の關係 (MgO 添加)

第1圖～第6圖は各酸化物を 10mol%, 20mol% 含む場合の比電導度である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20mol%, CaO 20mol%, のものは試料中に未溶解の酸化物が残つて居り、不均一な溶液であり、従つて電導度も小さい。これは後述の考察では除外した。この結果を一つにまとめたものが第7圖であり、1200°C, 1250°C における値である。こゝで Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10mol% 及び MnO 10mol% 及び 20mol% の 1250°C の値は log κ-1/T (T: 絶対温度) 直線を外



第5圖 比電導度と温度の関係 (FeO 添加)



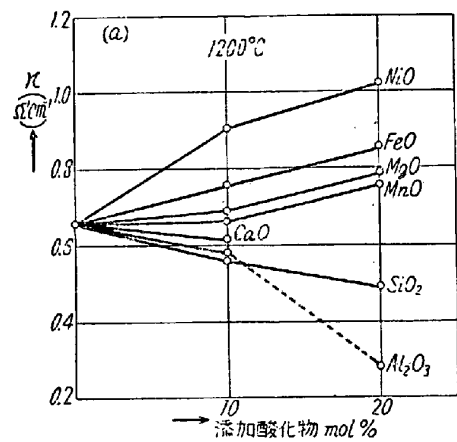
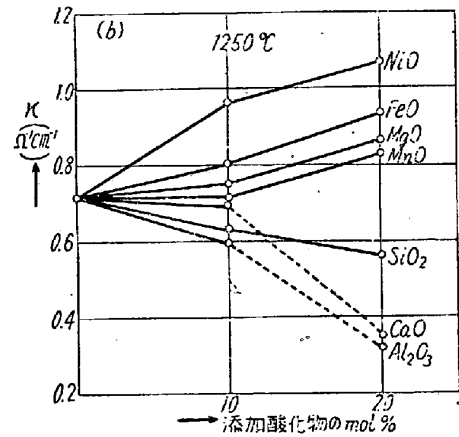
第6圖 比電導度と温度の関係 (NiO 添加)

挿して求めたものである。尙基礎成分の珪酸ソーダ及びこれに  $\text{SiO}_2$  を加えた場合の値は前の  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系の測定値りから引用した。一般に鹽基性酸化物を加えると電導度は大きくなり、酸性酸化物を加えると小さくなる。鹽基性成分についてみると  $\text{NiO}$  の場合が最も大きく、 $\text{CaO}$  の場合が最も小さい。

#### IV. 考 察

初めに鹽基性成分を加えた場合には大體電導度は高くなり、酸性成分を加えた場合は低くなることを考えてみる。酸性成分とか鹽基性成分とかの最近の定義に依ると酸性成分は  $\text{O}^{--}$  を受取つて四面體の network を作るものであり、鹽基性成分は  $\text{O}^{--}$  を放つて金屬イオンとなるものである。基本成分である珪酸ソーダは主として電導に與るのは  $\text{Na}^+$  であり、酸性成分でも鹽基性成分でも兎に角これを加えると  $\text{Na}^+$  濃度が小さくなることは第1表から判る。

酸性酸化物を加えると  $\text{Na}^+$  濃度を減少させ、その上にこの酸化物は四面體の network を作り、それ自身は電導に餘り關與しないから、電導度は小さくなる。鹽基



第7圖 比電導度に及ぼす添加酸化物の影響

第 1 表

組成 (mol%)			化 學 式
$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{RmOn}$	
32.45	67.55	—	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \cdot 08 \text{SiO}_2$
29.20	60.80	10.00	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \cdot 08 \text{SiO}_2 \cdot 0.35 \text{RmOn}$
25.96	54.04	20.00	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \cdot 08 \text{SiO}_2 \cdot 0.77 \text{RmOn}$

性酸化物を加えると  $\text{Na}^+$  濃度は減少するが、一方加えた鹽基性成分から金屬イオンが加わつて、結局電導に與る陽イオンの濃度が高くなり、電導度は大きくなる。唯  $\text{CaO}$  を加えた場合は例外であり、これについては後述する。粘性については次の第2表のような實驗結果があり、これも上記と同じ考え方で説明出来る。

第 2 表

組 成	1300°C における粘度 (poise)
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	77.0
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{FeO}$	18.8
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$	60.6
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.39\text{SiO}_2$	11.2

次に鹽基性成分について比較してみる。即ち同一濃度の陽イオンがある場合に、電導度の差異はいかなる理由に基づくものであり、又それは鹽基性成分の鹽基の強さとはどんな関係にあるかを考察する。これは本研究の主眼点であり、實際操業のスラッグの性質を調べる場合にも鹽基の強さの差異を明らかにすることは大切である。

第7圖でみると比電導度は NiO, FeO, MgO, MnO, CaO の順に小さくなっている。先ずイオン半徑 (Goldschmidt に依る) と電導度の關係を示したのが第8圖である。Mg<sup>2+</sup> 以外はイオン半徑が小さくなる程

相對的な數とその易動度である。イオンの數が今は一定であるから、こゝでは易動度のみが問題となる。易動度については

(a) 陽イオンの半徑が小なる程、イオンが動き易くなる。

(b)  $\epsilon_M$  の大きい程、即ち陽イオンと O<sup>2-</sup> との結合力の大きい程陽イオンが SiO<sub>4</sub>—四面體の network に強い力を及ぼし、その network の結合が弱まり、従つてイオンが動き易くなる

ことが考えられる。(b) の事實は實際に粘性<sup>2)</sup> からスラッグの構造として理解される。CaO の場合は他の鹽基性酸化物を加えた場合と異なり、電導度は小さくなつてゐるが、これは Ca<sup>2+</sup> のイオン半徑が特に大きく、又  $\epsilon_M$  も小さいため易動度が小さいためである。

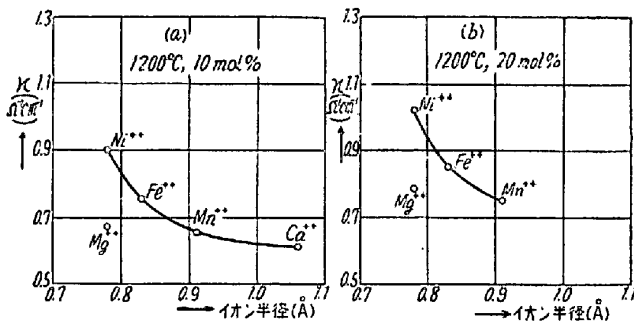
イオン半徑の大きさ乃至は  $\epsilon_M$  の値は SiO<sub>4</sub>—四面體の形をきめるものであり、この四面體と Fe<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> のような陽イオンの間の結合關係を支配するものである。このことが構成成分の活量の値にも現われてくるものである。M. Rey<sup>7)</sup> は種々の SiO<sub>2</sub>-RmOn 系 (RmOn は鹽基性酸化物) の SiO<sub>2</sub> の溶解度曲線は CaO, MnO, MgO, FeO の順に SiO<sub>2</sub> の低濃度の方へ移つて行き、又溶解度曲線から計算した SiO<sub>2</sub> の活量もこれと同じ順序で大きくなつてゐることを述べているが、これは  $\epsilon_M$  の大小の順序とも、更に第7圖でみるように電導度の順序とも一致してゐる。又 Schenck 以來考えられて來た化合物の安定度の順序も大體この通りである。この邊に從來の分子的の見方とイオン解離説とのつながりがあるのではなからうか。

本項では完全解離の立場から電導度を説明して來たのであるが、電離説に基づいても、尙不解離の酸化物又は珪酸鹽化合物を考えるべきかどうか、完全電離の立場をとつてイオン間の力の關係に依るイオン活量という考えにまとめるべきものかどうか、すべて今後の問題である。

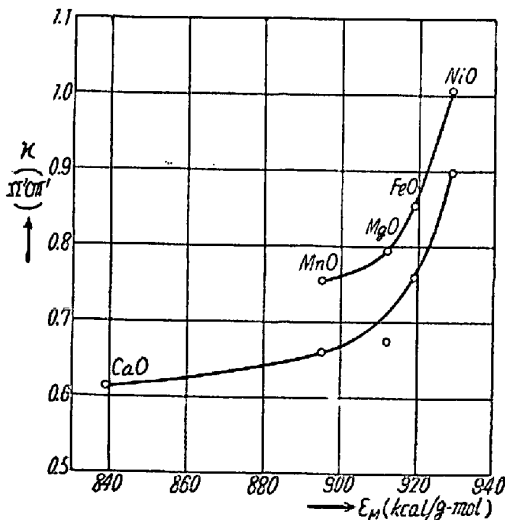
### V. 總括

要するに本論文は珪酸ソーダを基礎成分としてこれに種々の金屬酸化物 10 及び 20mol% 加えた場合の電導度を測定し、その結果について、金屬イオンのイオン半徑、その O<sup>2-</sup> との結合力、及び鹽基の強さとの關係を調べたものである。そしてこれらの關係から一般のスラッグ構造について考察し、更に構成成分の活量との關連性についても言及した。

本研究は舊東京大學第二工學部冶金學教室及び現東京大學生産技術研究所第4部に於いて行われたものであ



第8圖 比電導度とイオン半徑の關係



第9圖 比電導度と  $\epsilon_M$  の關係

電導度は大きくなつてゐる。第9圖は Huggins 及び Kuan-Han-Sun<sup>5)</sup> が求めている  $\epsilon_M$  (1g原子の金屬イオンとそれに當量數の O<sup>2-</sup> がガス状態から固體酸化物に移る際に放出される熱エネルギー) と比電導度の關係を示した。この  $\epsilon_M$  は定義に依り金屬イオンと酸素イオンの間の結合の強さを示しているものであり、酸化物の鹽基の強さを示しているわけである。即ち  $\epsilon_M$  の小さい程鹽基としての強さが強いわけである。第9圖からみると電導度は加える酸化物の鹽基の弱い程大きくなるのである。前に述べたように電導を左右する因子はイオンの

る。測定については當時の學生石川好郎君の助力に依るところ多く、謝意を表す。(昭和 26 年 10 月寄稿)

文 献

- 1) 森, 松下: 昭和 24 年 10 月本會講演大會にて講演, 本誌に投稿中
- 2) 森, 松下: 昭和 26 年 4 月本會講演大會にて講演 本誌に投稿中
- 3) Kuan-Han Sun: Glass Ind. 29 (1948) 73
- 4) 澤井著; 「ガラスの化學と工學」, 285
- 5) M. L. Huggins, Kuan-Han Sun: J. Phys. Chem., 59 (1946) 319
- 6) K. Endell, H. Hellbrügge: Angew. Chem., 53 (1940) 271
- 7) M. Rey: Disc. Farad. Soc., (1948) 4, 257
- 8) M. Rey: Rev. Mét., 46 (1949) 849

## 不銹鋼合せ鉄の研究 (Ⅱ)

(合鉄の諸性質に及ぼす加熱の影響)

(昭和 25 年 9 月本會講演大會にて講演)

阿部 富美夫\*・木村 熊太郎\*・齋藤 利生\*

### STUDY OF THE STAINLESS CLAD STEEL (II)

(EFFECT OF THE HEATING ON THE VARIOUS PROPERTIES OF CLAD PLATE)

*Fumio Abe Kumataro Kimura and Toshio Saito*

Synopsis: On the view point of the manufacture and the practical use of the stainless clad plate, the authors studied the effect of heating on the various properties of clad plate. The results of experiments and considerations, were stated as follows:—

When the stainless clad plate was heated, various alloy elements in the contact face of both metals were diffused, and their diffusion increased as the temperature rises and the holding time increased.

In case the clad plate was heated at temperature above 800°C, the alloy layer was made at the contact face by diffusion of elements. Once the alloy layer was presented, the binding strength of both metals was decreased. Therefore, the heating at high temperature must be avoided.

Moreover, by travelling of the carbon in the mild steel to the stainless steel by diffusion, the corrosion resistant property of the stainless clad was presumed to be inferior. Then, the heating at high temperature must be avoided and the lower carbon content in the base metal was found of advantage.

The deflection produced in the clad plate by heating increases as the temperature rose and as the clad thickness increased. Specially, the deflection increased suddenly at about 800°C, because of the transformation contraction in the mild steel.

When the clad plate was utilized at parts where the deflection by temperature change was remarkable such three layer clad plate must be selected which had same clad thickness at surface and bottom.

#### I. 緒 言

不銹鋼々鉄の使用部位としては常温のみならず熱交換器, 煮沸釜等高温で用いられるものも多い。かゝる高温部位に不銹鋼合せ鉄を利用する時は接着強度や曲りの問

題が當然懸念される處である。従つて不銹鋼合せ鉄の利用上から合鉄の諸性質に及ぼす加熱の影響を確めることにした。

\* 日本製鋼所室蘭製作所