

熔融スラッグの電氣化學的研究 (III)

(CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系, CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ における a_{SiO_2} , a_{CaO} の測定)

(昭和 28 年 4 月本会講演大会にて講演)

坂 上 六 郎*

ELECTRO-CHEMICAL STUDY OF THE MOLTEN SLAGS (III)

(Measurements of the a_{SiO_2} , a_{CaO} of the CaO-Al₂O₃-SiO₂ and CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ systems)

Rokuro Sakagami

Synopsis:

Continued from the preceding reports, (Tetsu to Hagané 39 (1953) p. 587 & 688) the author measured potentials on the molten slag systems CaO-Al₂O₃-SiO₂, CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ by means of the C (gr.)-SiC electrode pair and calculated a_{CaO} , a_{SiO_2} in these systems, utilizing the next relations:

$$E - E_0 = 1/2 \ln a_{SiO_2}$$

$$E' - E'_0 = 1/2 \ln a_{CaO}$$

From the behaviors of Al₂O₃, MgO upon the a_{CaO} and a_{SiO_2} , it was made clear that these oxides were amphoteric in these systems. The author considered this reason from the view point of the general theory of acid and base, and suggested that, in the multiple systems, all oxides excluding the most powerful acid & base behaved as amphoteric.

Moreover, it was concluded that, as the basicity, CaO/SiO₂ was the most proper expression.

I. 結 言

第1報¹⁾及び第2報²⁾に於て、起電力と分解電圧の測定から、CaO-SiO₂系の a_{CaO} と a_{SiO_2} を求めた。本報では、この二元系にAl₂O₃, MgOを添加した3元及び4元系スラッグに就いてC (gr.)-SiC電極対による起電力測定を行い、これら諸系の a_{CaO} , a_{SiO_2} を算出した結果を報告する。

実験の対象にしたスラッグには、高炉スラッグに相当する組成範囲も含まれており、これ等諸系の a_{CaO} , a_{SiO_2} は、脱硫反応或は珪素の還元³⁾の如き、製鉄過程に於ける基礎反応の考察に不可欠の数値である事は論を俟たない。又、斯くの如き鋳滓系に於けるAl₂O₃の挙動に就いては、單に定性的に中性或は両性成分として取扱われているにすぎず、その本質は明らかにされていない。又MgOは一般に塩基性成分と考えられ、特に高温となれば酸性成分として挙動すると言われているが、 a_{SiO_2} , a_{CaO} に及ぼす影響に就いて定量的考察は未だ不十分である。更に、實際の製鉄製鋼作業に於けるスラッグの示性指数として、所謂塩基度が従来多数の人々によ

り論じられているが、その基礎概念にも明確を欠く点が多い。

本研究では、これらの問題も併せ考察した。

II. 實 験 方 法

既に第1報に於て述べたので、詳細な説明は省略する。電極は前報同様、長さ約15mm、径約4mmに削つたC (gr.)及びSiCを電極用カーボンに固着させたものを使用し、これを黒鉛ルツボに溶解したスラッグ中に5~6mm浸漬し、各温度に於ける起電力を真空管電圧計又はポテンシオメータにより測定した。測温は予めPt-Pt-Rh熱電対で補正してある光高温計によつて、スラッグの表面温度を讀んだ。測定した温度範囲は1540°C~1400°Cである。スラッグの合成には、沈降炭酸石灰、クロマトグラフ用アルミナ、水晶粉末、一級マグネシヤを用い、これらのものを所定の割合に正確に秤量し、予備溶解を行つたものを試料に供した。尚、起電力は、電極をスラッグに浸漬してから直ちに飽和するも

* KK 日曹製鋼技術部研究課

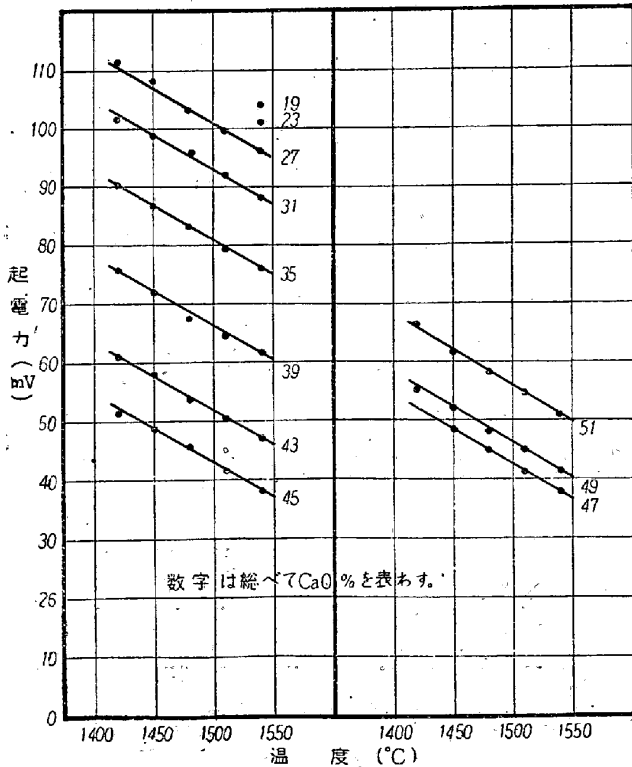
のと、飽和に時間を要するものとあつたが、高 SiO₂ のもの程、後者に属する場合が多かつた。実験に要した時間は 30 分前後である。又同一組成のスラッグに就いて平均 2 回の測定を行い、データの正確を期した。

III. 実験結果

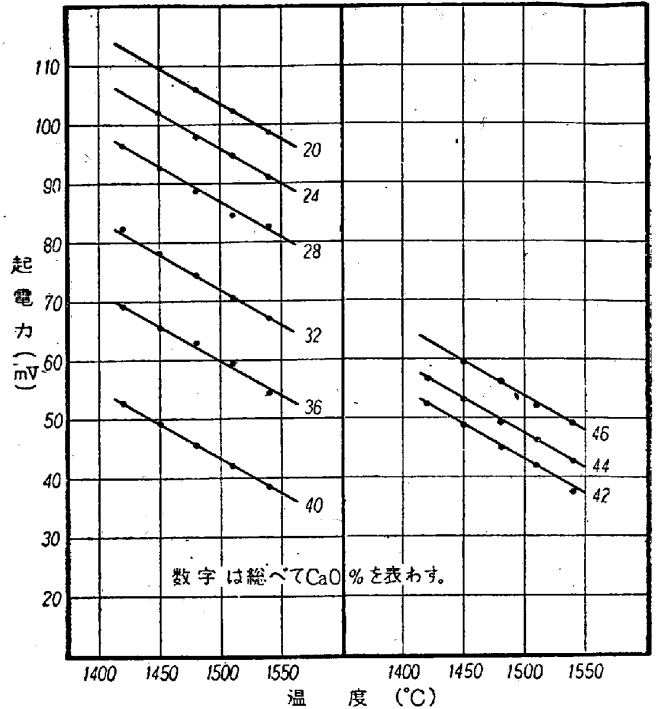
本実験で取扱つたスラッグの組成範囲は、CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系では Al₂O₃ 5, 10, 15, 20% の 4 シリーズで、各シリーズに於て CaO/SiO₂ を 1.4~0.3 の範囲に変化せしめたもの約 10 試料及び Al₂O₃ 25% のスラッグ 1 試料、計約 40 種のスラッグの起電力を測定した。CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系では、Al₂O₃ 10, 15%, MgO 5, 10% の組合せによる 4 シルーズで、各シリーズ約 8 種、計約 30 種のスラッグを実験の対象とした。

先ず CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系で得られた結果を述べる。第 1, 2 図に Al₂O₃ 10%, 20% のスラッグの各 CaO% に於ける起電力と温度の関係を示す。尙前報に述べた如く、本測定に於ても実験時間短く、第 1 表の分析例に示したように、実験中の成分の変化及び不純物の混入は僅少であり、測定誤差に比して無視し得るため、プロット乃至計算は総べて秤量成分によつた。

両図共、左側は SiO₂ のみが起電反応に関与して生じたと考えられる起電力、右側は CaO のみによる起電力



第 1 図 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系 (Al₂O₃ 10%) スラッグの起電力-温度の関係



第 2 図 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系 (Al₂O₃ 20%) スラッグの起電力-温度の関係

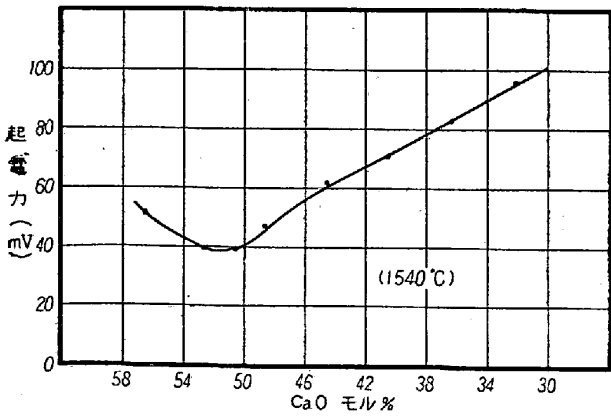
第 1 表

スラッグ記号	秤量成分 (wt.%)			分析成分 (wt.%)			
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO
CAS30	30	5	65	30.25	5.18	64.30	0.31
〃 34	34	〃	61	34.53	5.32	60.45	0.22
〃 38	38	〃	57	37.58	5.26	56.76	0.38
〃 42	42	〃	53	42.75	4.56	52.86	0.30
〃 46	46	〃	49	45.66	5.10	49.35	0.26
〃 48	48	〃	47	47.88	4.60	47.43	0.08
〃 50	50	〃	45	49.42	4.70	44.84	0.08
〃 54	54	〃	41	53.57	5.46	40.74	0.08

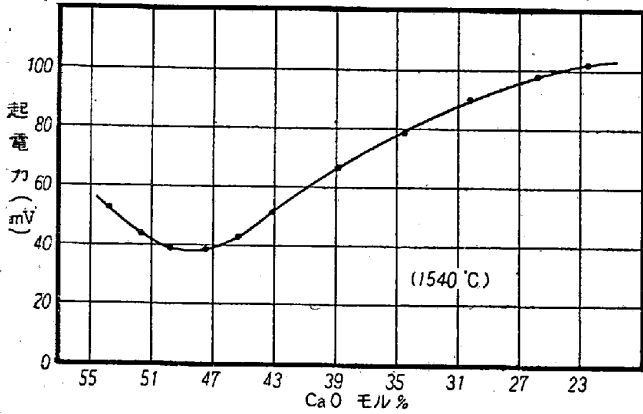
と温度の関係を表わしている。Al₂O₃ 10% に於て SiO₂ 19% 及び 23% の二つの試料は、粘稠なる為か殊に低温部に於て飽和電圧が得られず、1540°C に於ける値のみしか求まらなかつた。Al₂O₃ 5%, 15% のシリーズは省略したが、第 1, 2 図と同様に、起電力-温度の関係は総べて直線で表わされ、dE/dT は CaO-SiO₂ 系と同様、組成によつて変化せず、常に一定であり、その値も 0.120mV/°C である。

第 3, 4 図に、1540°C に於ける Al₂O₃ 5%, 15% のシリーズの起電力と組成の関係をプロットした。図に示す如く、本系に於ても二元系同様、起電力-組成曲線に極小値があり、この組成を境にして SiO₂ の高い側は SiO₂ 含有量と共に、CaO 側でも CaO 含有量と共に、いずれも起電力は増大している。

この極小値の組成より SiO₂ 側は SiO₂ のみが、又



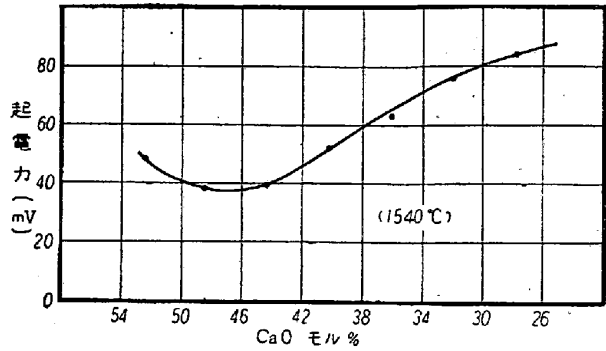
第3圖 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系 (Al₂O₃ 5%)
スラッグの起電力—組成の関係



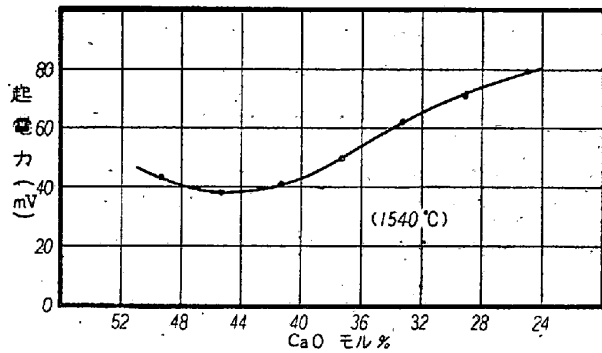
第4圖 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系 (Al₂O₃ 15%)
スラッグの起電力—組成の関係

CaO 側は CaO のみが起電反応に関与するものと見做して良い事は、既に第1報で本系の等起電力線を挙げ、これが SiO₂ sat. 乃至は 2CaO·SiO₂ sat. の液相線と平行になる事から実証した所である。唯、CaO-SiO₂ 系と著しく趣を異にする点は、この二元系で見られた急激な起電力の谷が Al₂O₃ の添加により、こゝでは緩やかになり、又二元系では SiO₂ 側の起電力が、SiO₂% と共に略直線的に増大したが、本系では Al₂O₃ 5% のシリーズを除いては凡て、高 SiO₂ 範囲で傾斜が緩くなり、遂に SiO₂% によって起電力は殆んど変化しない迄になる。以上の二点が CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系の特徴であるがこれは CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系に於ても認められる。尙 CaO-SiO₂ 系では CaO·SiO₂ 組成に相当する点で起電力に異常があつたが、本系では全く認められなかつた。本実験結果より、異常点は congruent な m.p. を持つ化合物組成で、現われるのではないかと考えられる。

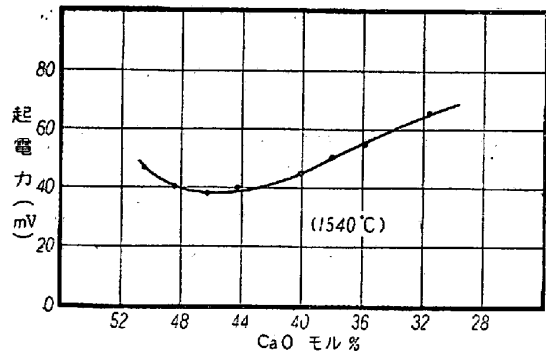
第5図 a, b 及び第6図 a, b に CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系で得られた 1540°C に於ける起電力と組成の関



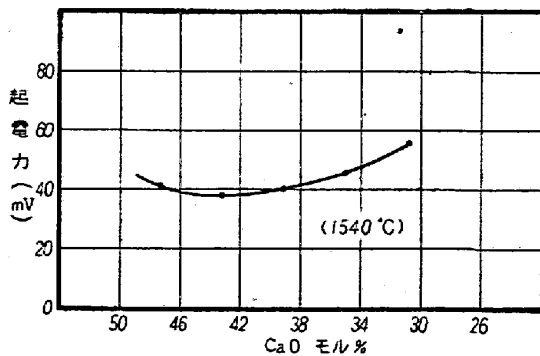
第5圖 a. CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系 (MgO 5, Al₂O₃ 10%) スラッグの起電力—組成の関係



第5圖 b. CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系 (MgO 10, Al₂O₃ 10%) スラッグの起電力—組成の関係



第6圖 a. CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系 (MgO 5, Al₂O₃ 15%) スラッグの起電力—組成の関係



第6圖 b. CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系 スラッグ (MgO 10, Al₂O₃ 10%) の起電力—組成の関係

係を示す。

図の如く、この系でも極小値を境にして CaO 側、SiO₂ 側共に起電力は増大しているが、第 1 報で述べた如く、Al₂O₃, MgO 共にその含有量が少い事と、これら酸化物の生成遊離エネルギー変化の大きい事から、いずれも CaO 又は SiO₂ のみが起電反応に関与するものと考えて良い。CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系では、MgO の添加により起電力の谷が、3 元系の場合よりも更に緩くなっている事が知られる。本系の起電力と温度の関係は図示しなかつたが、2 元、3 元の場合と同様 dE/dT は組成によつて変化せず、0.120 mV/°C であつた。

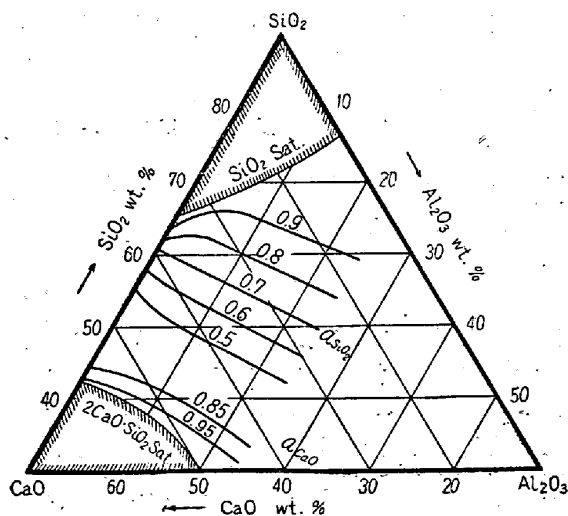
IV. 活量の計算

これら諸系の活量の計算式としては、実験結果に現われた起電力乃至は起電反応の性質が、CaO-SiO₂ 系と全く同一なる事より、既にこの系の a_{CaO} , a_{SiO_2} の計算式として求められた次式を採用した。

$$E - E_0 = 1/2 \ln a_{SiO_2} \dots \dots \dots (1)$$

$$E' - E'_0 = 1/2 \ln a_{CaO} \dots \dots \dots (2)$$

即ち、各シリーズの極小値よりも SiO₂ 側の起電力 E から、(1) 式により a_{SiO_2} を CaO 側の起電力 E' から (2) 式により a_{CaO} を算出した。標準状態としては a_{SiO_2} , a_{CaO} 共に二元系と同様 SiO₂ sat., 2CaO·SiO₂ sat. を採用した。従つて一定温度に於ては、 E_0 及び E'_0 の値は二元系のそれと同一である。第 7 図にこれらの中 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系で得られた結果を等活量線にまとめて図示した。本結果は前出 L. C. Chang & G. Derge³⁾ による等活量線とは全く趣を異にしている。第 2 表、第表に全系の計算結果を掲げた。



第 7 図 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラッグの等 a_{SiO_2} 曲線と等 a_{CaO} 曲線 (1540°C)

V. 考 察

先ず従来の結果との比較であるが、CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系の活量値としては、未だまとまつた結果が報告されていない。僅かに L. C. Chang & G. Derge の電気化学的方法によるものと、本邦では三本木、大谷、中村諸氏による⁴⁾ (SiO₂) + 2H₂ ⇌ [Si] + 2H₂O 反応の測定から求められた 2CaO·SiO₂ sat., Al₂O₃ sat. の状態に於ける a_{SiO_2} が挙げられるのみである。前者とは既に CaO-SiO₂ 系に於て相違が明らかになつたが、CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系に見られる相違は特に著しく、主な相違点としては Chang 等による起電力の温度勾配が組成によつて変化し Al₂O₃ 一定の場合、SiO₂ 含有量と共に大きくなり、更に起電力-組成曲線に極小値がなく SiO₂ 含有量と共に起電力は増大し、総べて SiO₂ のみが起電反応に関与すると考えている事などが挙げられる。従つて、等活量線の走向も極めて異常な形をとつている。この測定及び計算で最も理解し難いのは、総べて SiO₂ のみの関与した起電力であり乍ら Al₂O₃ の添加によつて SiO₂ sat. の標準状態に於ける E_0 の値が違つて来る点である。

三本木氏等の結果とは測定範囲が異なる為、比較し得べくもないが、本研究結果の当否は測定値の全くない CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系の結果と共に将来を俟ちたい。唯最近 G. G. Hatch & J. Chipman⁵⁾ 及び N. J. Grant & J. Chipman⁶⁾ は C sat. の鉄鉄と CaO-SiO₂ 系、CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラッグとを長時間共存せしめ、脱硫及び C による SiO₂ の還元を観察しているが、スラッグの a_{CaO} 又は a_{SiO_2} によつて著しく支配されると考えられる、銑鉄中の S 量及び銑鉄中への Si の還元量からこの 3 元系座標上に求められた等 [S] 線乃至は等 [Si] 線の走向は、著者の等活量線の走向と比較的一致している。又一般に高炉操業条件の下では、塩基度の変化によつて SiO₂ の還元率はさほど著しい影響を受けないと言われているが⁷⁾、第 3, 4, 5(a; b), 6(a, c) 図の結果に於て高炉スラッグの塩基度に相当する組成範囲迄、極小値を越えて SiO₂ 側の起電力を外挿したと考えると、曲線は飽和曲線に近似した様相を呈し、 a_{SiO_2} の変化が比較的僅少になる事より、充分首肯し得る所であろう。

次に CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系の結果から Al₂O₃ の挙動を考察して見たい。従来 Al₂O₃ は両性の酸化物即ち塩基としても又酸としても働き得る性質を持つている事が知られているが、一般には中性又は弱酸性の酸化物と考えられ場合が多いよう両性としての取扱いに明確を欠く

第 2 表 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系の活量計算結果

Al ₂ O ₃ 5%					Al ₂ O ₃ 10%				
CaO wt. %	a _{SiO₂}		γ _{SiO₂}		CaO wt. %	a _{SiO₂}		γ _{SiO₂}	
	1540°C	1500°C	1540°C	1500°C		1540°C	1500°C	1540°C	1500°C
30	0.85 ₅	0.90 ₆	1.32	1.39	19	0.95 ₀	?	1.30	?
34	0.74 ₅	0.79 ₀	1.23	1.30	23	0.92 ₆	?	1.36	?
38	0.63 ₉	0.66 ₆	1.13	1.18	27	0.86 ₉	0.91 ₆	1.35	1.43
42	0.55 ₅	0.58 ₁	0.06	1.11	31	0.78 ₄	0.83 ₃	1.30	1.38
46	0.45 ₂	0.48 ₃	0.93	1.00	35	0.67 ₂	0.70 ₇	1.20	1.26
48	0.41 ₆	0.43 ₈	0.90	0.95	39	0.55 ₅	0.58 ₅	1.07	1.13
					43	0.46 ₄	0.48 ₃	0.98	1.02
					45	0.42 ₄	0.43 ₃	0.93	0.98

CaO wt. %	a _{CaO}		γ _{CaO}		CaO wt. %	a _{CaO}		γ _{CaO}	
	1540°C	1500°C	1540°C	1500°C		1540°C	1500°C	1540°C	1500°C
50	0.81 ₅	0.82 ₂	1.54	1.56	47	0.80 ₄	0.81 ₁	1.59	1.60
54	0.86 ₂	0.96 ₂	1.69	1.69	49	0.83 ₆	0.84 ₃	1.59	1.60
					51	0.95 ₀	0.96 ₁	1.73	1.75

Al ₂ O ₃ 25%				
CaO wt. %	a _{SiO₂}		γ _{SiO₂}	
	1540°C	1500°C	1540°C	1500°C
37.5	0.42 ₄	0.44 ₄	1.04	1.09

(註) ?印は測定不能のもの(本文参照)

第 3 表 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系の活量計算結果

MgO 5% Al ₂ O ₃ 10%					MgO 10% Al ₂ O ₃ 10%				
CaO wt. %	a _{SiO₂}		γ _{SiO₂}		CaO wt. %	a _{SiO₂}		γ _{SiO₂}	
	1540°C	1500°C	1540°C	1500°C		1540°C	1500°C	1540°C	1500°C
26	0.74 ₅	0.79 ₀	1.27	1.34	24	0.70 ₆	0.73 ₀	1.30	1.34
30	0.66 ₄	0.70 ₇	1.21	1.29	28	0.63 ₁	0.66 ₆	1.25	1.32
34	0.56 ₃	0.60 ₀	1.12	1.19	32	0.56 ₂	0.59 ₃	1.21	1.27
38	0.49 ₄	0.51 ₃	1.06	1.10	36	0.48 ₂	0.50 ₀	1.13	1.17
42	0.41 ₆	0.43 ₈	0.98	1.03	40	0.42 ₄	0.44 ₄	1.10	1.15
					44	0.41 ₃	0.42 ₇	1.20	1.23

CaO wt. %	a _{CaO}		γ _{CaO}		CaO wt. %	a _{CaO}		γ _{CaO}	
	1540°C	1500°C	1540°C	1500°C		1540°C	1500°C	1540°C	1500°C
46	0.804	0.81 ₁	1.53	1.67	44	0.80 ₄	0.80 ₀	1.77	1.76
50	0.926	0.92 ₄	1.91	1.76	48	0.85 ₈	0.86 ₆	1.74	1.76

点がある。著者はこの点に就いて a_{CaO}, a_{SiO₂} の測定結果より二、三論じて見たい。第 8 図に等塩基度 (CaO/SiO₂) のスラッグの a_{SiO₂} 乃至 a_{CaO} が、Al₂O₃ の濃度によつて如何なる変化を示すかプロットした。図に明らかなる如く、CaO/SiO₂ < 1.0 の範囲では Al₂O₃ の含有量と共に a_{SiO₂} は低下し、Al₂O₃ が塩基として働いている事を明瞭に示している。又 CaO/SiO₂ > 1.1 の範囲

では a_{CaO} を低下せしめ、逆に酸として振舞っている。尚、上述の如く、起電反応の性質から a_{SiO₂} は CaO/SiO₂ < 1.0, a_{CaO} は CaO/SiO₂ > 1.1 の範囲に於てのみ求め得られるに過ぎなかつたが、CaO/SiO₂ < 1.1 の範囲では a_{SiO₂} が Al₂O₃ 含有量と共に増大し、又 CaO/SiO₂ > 1.0 では a_{CaO} の低下を見る事は実験結果から充分推察される。更に Al₂O₃ の酸又は塩基としての強さ

Al ₂ O ₃ 15%					Al ₂ O ₃ 20%				
CaO wt. %	α_{SiO_2}		γ_{SiO_2}		CaO wt. %	α_{SiO_2}		γ_{SiO_2}	
	1540°C	1500°C	1540°C	1500°C		1540°C	1500°C	1540°C	1500°C
19	0.94 ₄	?	1.36	?	20	0.88 ₅	0.95 ₅	1.38	1.48
23	0.89 ₁	0.94 ₃	1.37	1.45	24	0.81 ₅	0.86 ₆	1.36	1.45
27	0.80 ₄	0.85 ₅	1.33	1.41	28	0.72 ₁	0.76 ₅	1.30	1.38
31	0.69 ₉	0.73 ₅	1.24	1.31	32	0.59 ₀	0.62 ₅	1.17	1.23
35	0.59 ₅	0.62 ₄	1.15	1.20	36	0.50 ₇	0.54 ₀	1.09	1.16
39	0.49 ₁	0.51 ₃	1.03	1.08	40	0.41 ₆	0.43 ₃	0.98	1.02
41	0.44 ₆	0.46 ₂	0.98	1.02					
43	0.41 ₆	0.43 ₃	0.96	0.98					

CaO wt. %	α_{CaO}		γ_{CaO}		CaO wt. %	α_{CaO}		γ_{CaO}	
	1540°C	1500°C	1540°C	1500°C		1540°C	1500°C	1540°C	1500°C
45	0.81 ₀	0.81 ₁	1.64	1.63	42	0.80 ₄	0.81 ₁	1.70	1.71
47	0.85 ₅	0.86 ₆	1.66	1.67	44	0.84 ₇	0.86 ₀	1.71	1.73
49	0.96 ₂	0.97 ₄	1.79	1.81	46	0.92 ₆	0.93 ₁	1.79	1.80

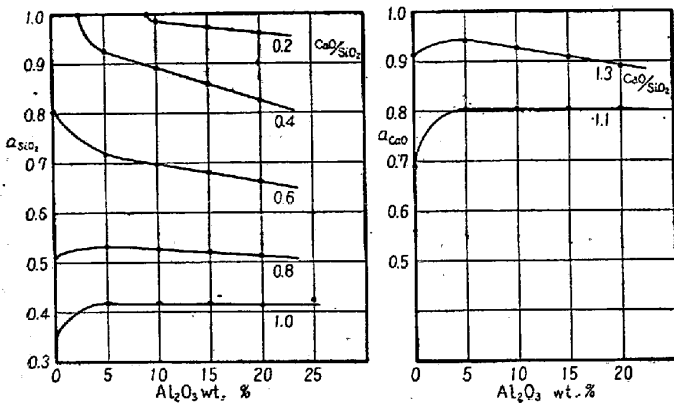
MgO 5% Al ₂ O ₃ 15%					MgO 10% Al ₂ O ₃ 15%				
CaO wt. %	α_{SiO_2}		γ_{SiO_2}		CaO wt. %	α_{SiO_2}		γ_{SiO_2}	
	1540°C	1500°C	1540°C	1500°C		1540°C	1500°C	1540°C	1500°C
29	0.58 ₄	0.61 ₆	1.13	1.19	29	0.52 ₀	0.54 ₀	1.14	1.18
33	0.51 ₄	0.54 ₀	1.08	1.13	33	0.45 ₂	0.47 ₄	1.09	1.14
37	0.45 ₂	0.47 ₄	1.04	1.09	37	0.42 ₄	0.44 ₄	1.13	1.18
41	0.42 ₄	0.44 ₄	1.07	1.13	41	0.41 ₃	0.43 ₃	1.24	1.29
43	0.41 ₆	0.43 ₃	1.12	1.18					

CaO wt. %	α_{CaO}		γ_{CaO}		CaO wt. %	α_{CaO}		γ_{CaO}	
	1540°C	1500°C	1540°C	1500°C		1540°C	1500°C	1540°C	1500°C
43	0.81 ₅	0.82 ₂	1.76	1.77	41	0.80 ₄	0.81 ₁	1.86	1.88
45	0.82 ₅	0.83 ₃	1.70	1.72	45	0.83 ₆	0.84 ₃	1.77	1.78
47	0.90 ₃	0.88 ₃	1.79	1.76					

も、塩基度によつて異なる事が観られる。即ち CaO/SiO₂ > 0.4 では、塩基度と共に塩基としての強さは増加し、0.4 < CaO/SiO₂ < 1.0 では漸減している。又 CaO/SiO₂ > 1.1 の範囲では、酸としての強さが塩基度と共に漸増している。

先に MO なる酸化物の酸又は塩基としての強さを決定する因子として、M イオンのイオン価、大きさ及び配

位数と、M-O 間の相互作用に及ぼす他イオンの影響を挙げ、酸素イオンに対する attraction の大なるイオン程酸としてより強く、小なる程塩基として強力なる事を述べた。この attractive force の表示法としては、一般に $2Z/r^2$ が採用されている⁶⁾。(Z: M イオンのイオン価, r: イオン間距離) 又配位数の役割としては、同一の M イオンを対象にした場合、これが大きい程、酸



第 8 圖 a_{SiO_2} , a_{CaO} に及ぼす Al_2O_3 の影響 (1540°C)

として弱く、逆に塩基としてはより強力なる事、小さい程度酸としてより強力に働く事を述べた。

さて、 Al^{3+} は配位数として 4 と 6 を採る事が知られている⁹⁾。而も、4 個の酸素を配位して、所謂 AlO_4 となり Si の代行をするのは、従来の文献に徴して、少くとも SiO_4 四面体が立体網目を形成するような高 SiO_2 範囲に於いてのみ見られる所である¹⁰⁾。かゝる見地からすると、 $CaO/SiO_2 < 0.4$ の高 SiO_2 範囲で、 Al_2O_3 の塩基としての強さが塩基度と共に増大して来るのは、この組成範囲に於ける Al の配位数の 4 から 6 への漸進的な変化が大きな役割を果しているものと考えられる。 $CaO/SiO_2 0.4$ で (厳密には 0.4 の近傍で) この 4→6 の転移は終つたと見るべきであろう。こゝから $CaO/SiO_2 1.0$ 迄、逆に塩基としての強さが漸減し、遂に $CaO/SiO_2 > 1.1$ では酸として振舞うようになるが、これは更に 6→x と云つた配位数の変化によると考えるよりも、Al—O 間の interaction が共存する他のイオンの影響を受けて漸次変化する (attraction がより強くなる) 為と考えた方が妥当であろう。何となれば、Al が 4, 6 以外の配位数をとつた確実な例が知られていないからである。然らば何故に $CaO/SiO_2 < 1.0$ では、4 個の酸素を配位し Al_2O_3 自体としては最も強力な酸性を呈するにも拘わらず、塩基として働き、又 $CaO/SiO_2 > 1.1$ では逆に酸として振舞うのか、この問題に答えるには、かゝる多元系に於けるイオン間の複雑な相互作用を詳細に知る事なくしては不可能であつて、現段階に於ては容易な事ではない。唯 Al_2O_3 が元来、 SiO_2 に対しては塩基、 CaO に対しては酸として働く事は、後述する第 4 表に掲げたこれら酸化物の $2Z/r^2$ の関係より肯ける所である。尙 Al_2O_3 が塩基としては低塩基度に於ける程、又酸としては高塩基度程強力に振舞う事は、前報の $CaO-SiO_2$ 二元系に於ける CaO と SiO_2 との間に見られた

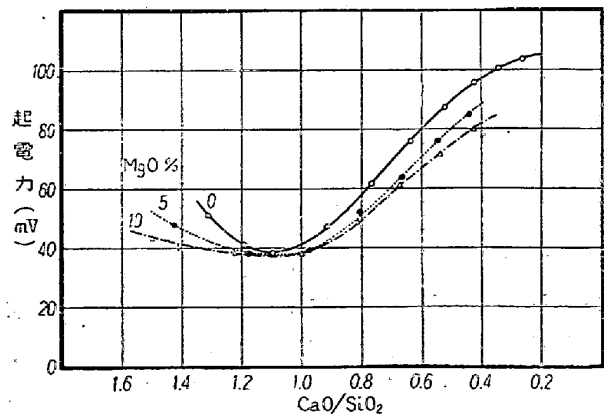
関係或は後述する MgO の場合と全く同一であつて、注目すべき点と思う。

従来 Al_2O_3 が両性の挙動をとる原因として、配位数が考えられ、4 の時は酸、6 の時は塩基と単純に解される向きがあつたが、本実験の結果からは首肯し難い。尙 Al の配位数の変化に基く異常性は、J. O'M. Bockris 等も $Al_2O_3-SiO_2$ 系の電気伝導度の測定から言及している¹¹⁾。(配位数の変化の方向は、著者の考えとは逆であつて、高 SiO_2 範囲に於て 6, Al_2O_3 の含有量がある組成以上になると 4 になると説明している。) 又、当然のこと乍ら、酸から塩基への移行の途中、 $CaO/SiO_2 1.0 \sim 1.1$ の所で Al_2O_3 が全く中性となり、 a_{CaO} 乃至 a_{SiO_2} に何等影響を及ぼさぬ所謂中性点が現われた。これは注目すべき事実であるが、塩基度に関する考察と共に後述したい。

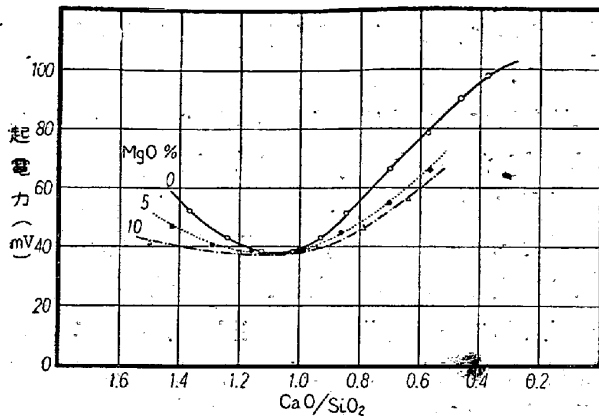
以上 Al_2O_3 の両性としての性格に就いて論じてきた。要するに Al_2O_3 、或は一様に両性酸化物なるものは、その濃度の大小に応じて、両性の挙動を取るものではなく母体スラッグの塩基度によつて酸となり、或は塩基となるものである事が明らかになつた。

然し乍ら、 Al_2O_3 は元来両性酸化物と考えられて来たのであるから、その内容に従来と相違はあつても、両性と考える点に於ては同一であつて、事新しい事実ではない。

こゝで次に MgO の挙動を論じて見たい。第 9 図 a, b に $Al_2O_3 10\%$, $MgO 0, 5, 10\%$ の 3 シリーズ及び $Al_2O_3 15\%$, $MgO 0, 5, 10\%$ の 3 シリーズの結果を起電力—塩基度の関係にプロットした。図から明らかな如く、 $CaO/SiO_2 1.0 \sim 1.1$ の中性点を境にして低塩基度の範囲では MgO の添加により a_{SiO_2} (図では起電力) は低下し、塩基として働いている事が明瞭に認められ



第 9 圖 a $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系 $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系スラッグ ($Al_2O_3 10\%$) に於ける MgO の挙動 (1540°C)



第9圖 b. CaO-Al₂O₃-SiO₂系, CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系 (Al₂O₃ 15%) スラッグに於ける MgO の挙動 (1540°C)

る。然るに中性点を越えて塩基度が更に高くなると、逆に酸として振舞い、 a_{CaO} (図では起電力) を低下せしめる。測定結果としては求められないが中性点よりも低塩基度側では、MgO の添加により a_{CaO} は増加し、高塩基度側では a_{SiO_2} の上昇を見るであろう事は、図の起電力曲線をそれぞれの側迄延長させて考えれば、充分推察し得る所である。

即ち、本実験結果より MgO も又 Al₂O₃ と同様、両性の挙動を示す事が明らかになった。従来 MgO は塩基として取扱われて来たのであるが、実際は塩基としての挙動をとらず、かゝる多元系に於ては両性として振舞う事実は特筆すべき事と思ふ。

こゝで、酸と塩基に就いて一言したい。従来、酸乃至は塩基を、酸化物に固有の属性として取扱つて来た。然し乍ら、これらの言葉は本来飽く迄も相対的なものであつて、共存する他の酸化物の性質に応じて、酸ともなり又塩基としても振舞うものである。一般に、酸素イオンを他に与えるものが塩基、これを他から受取るものが酸と言われているが¹²⁾これは酸、塩基なる言葉が本質的に相対的なものである事を示している。上述の如く、酸乃至塩基の強さのパラメータとしては、酸化物に含まれる陽イオンと酸素イオン間の attraction が考えられ、その表示式の一例として $2Z/r^2$ を挙げた。これを一括して第4表に示したが¹³⁾、(この表中の数字は、陽イオン、酸素イオンの対が単独に存在するとして計算されたもので、配位数は考慮されていない。又常温のデータを基にしたものであるから、実際の溶融スラッグに於ける酸化物には、そのまゝ適用出来ない。更に適切な表示法が望まれる所以である。) 表で上段のもの程、酸素イオンとの attraction は弱く、他に酸素イオンを放ち易い。(又は他から奪われ易い。) 従つて塩基としてより強力である。

又下段のもの程 attraction は強く、周囲の酸素イオンを自己の近傍に引き付けんとする。酸としてより強力な理である。例えば、Na₂O 乃至 CaO を SiO₂ と共存せしめた場合は、共にその酸素イオンを SiO₂ に与えて塩基となるが、この両者を共存させた場合には、Ca⁺⁺ の酸素イオンに対する attraction が、Na⁺ のそれよりもより強力なる為、酸素イオンは Ca⁺⁺ の近傍に引寄せられ、Na₂O は CaO に対して塩基 CaO は Na₂O に対して酸として振舞う結果になる。

第4表 イオン-酸素 attraction (×10⁻¹⁶ E.S.U.)

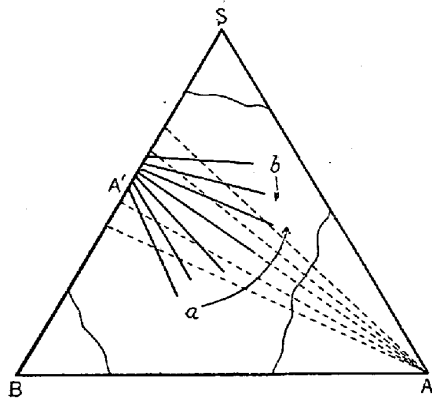
Cs ₂ O	0.22	CaO	0.69
Rb ₂ O	0.24	MnO	0.81
K ₂ O	0.27	ZnO	0.91
Na ₂ O	0.35	MgO	0.95
Li ₂ O	0.45	FeO	0.87
BaO	0.51	Al ₂ O ₃	* 1.66
SrO	0.59	SiO ₂	+ 2.44

*、+ は著者が Pauling のイオン半径を用いて計算したもの

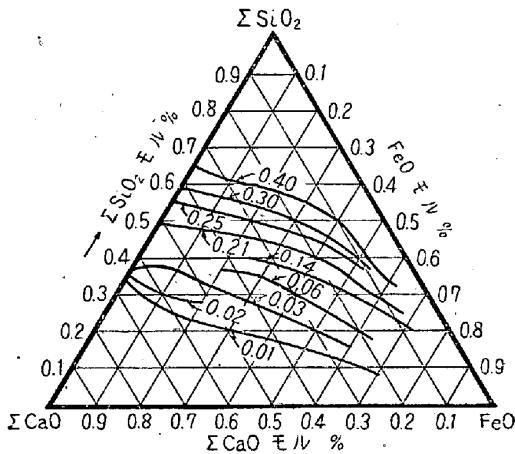
MgO が両性として振舞う理由を詳細に説明する事は現段階に於ては不可能な事であるが、上述の見地から、MgO が第4表でより下段の SiO₂ に対して塩基、より上段の CaO に対して酸として働く事は、充分考えて良い事であろう。

MgO が両性として働く事実乃至は高塩基度の範囲に於て、 a_{CaO} を低下させ、脱硫率を寧ろ低下せしめるといふ上述の所論は、飽く迄も平衡論の立場から見た場合であつて、実際の現場データの如く、スラッグの流動性等も考慮に入れ、速度論の立場から取上げなければならぬデータに、そのまゝ適用する事は出来ないが、酸としても働く事実を暗示している文献は、二三散見される¹⁴⁾。又 MgO の酸としての性質が第9図に見るように、高塩基度程著しい点を考えると、例えば塩基性電弧炉操業の還元期に於いて、炉床より剝離溶出する MgO の挙動等には、更に検討を要すべき点があるのではないかと思われる。

以上、本実験結果によつて MgO が両性として振舞う新しい事実が明らかになったが、これは MgO のみが持つ特異な性質であろうか。これに就いて著者は、先に述べた酸、塩基の一般論から、又 Al₂O₃、MgO の挙動に見られた事実から、A、B、C、……Sなる酸化物多元系に於て、B と S がこの系の最も強力なる塩基と酸なる時は、(一般の製鉄、製鋼スラッグに於ては CaO と SiO₂ になる。) A、C なる酸化物は総べて両性として振舞うの



第 10 圖(a) B-A-S 系に於ける等 a_B , 等 a_S 曲線の走向, 點線は鹽基度 B/S を表はす等 a_B 線を表わす時は, a→b の方向に, a_S を表わす時は, b→a の方向活量値は小さくなる



第 10 圖(b) $\Sigma\text{CaO}-\Sigma\text{SiO}_2-\text{FeO}$ 系に於ける等 a_{SiO_2} 線 (1600°C) (純粋な SiO_2 を標準状態にとつている)

ではないかと考えるのである。更に敷衍して例を 3 元系スラッグ B-A-S に取つた場合、この系の最強力な酸 S と塩基 B の等活量線は、少くとも A の濃度がある限度以下であれば、第 10 図 a に示した様な走向を、即ち塩基度 B/S を表す直線 AA' 上に乗る等活量線があり、この中性点を中心にして放射状の走向を取るものと考えられる。図に示した如く、A がこの中性点よりも高塩基度の範囲では酸、低塩基度範囲では塩基として、両性の挙動をとるが如き結果になるものとする。本研究の結果からは、中性点よりいずれか一方の側のみの a_{CaO} 又は a_{SiO_2} のみしか求まらぬので、この事は確認できないが松下氏の計算された $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 系の等 a_{CaO} , a_{SiO_2} 線の走向¹⁵⁾ (同図 b 参照) 又 N. J. Grant & J. Chipman による $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系座標上の等 [Si] 線の走向に¹⁶⁾、その傾向を明らかに認める事ができる。尙、A の濃度が、或る限度を超えて更に増加すれば、放射状

の関係を同様に保ち乍ら、漸次中性点の位置がずれて来るであろう。

次に塩基度に就て論じて見たい。先に MgO , Al_2O_3 の挙動を論じた際、上述の諸系に於ては、例えば第 8, 9 図の結果に見た如く CaO/SiO_2 が、スラッグの酸性及び塩基性を示す尺度として、即ち塩基度として極めて妥当である事実を知つた。従来、硝子が酸性であるか、或は塩基性であるかを検出する手段として、これに Fe_2O_3 , Cr_2O_3 等の二種以上原子価を有する着色剤を少量添加しその着色状態によつて判定せんとする試みがあつた¹⁷⁾。例えば、酸化鉄を添加した場合、酸性が強い程 Fe^{3+} として存在して、硝子は青緑色を呈し、塩基性になるにつれて、 Fe^{2+} の黄色を呈する。第 8 図の結果は見方を変えると、この着色剤の例と同じく、両性という Al_2O_3 の性質を一種の indicator として、スラッグが酸性であるか或は塩基性であるかを検出し、更に塩基度として CaO/SiO_2 を取る事の妥当性を明らかにしたものと云える。而も、着色状態の転移を見る方法では、中性点が求まらない為に、相対的な変化を見得るに過ぎないが、この場合 CaO/SiO_2 を採る事によつて、塩基度を考える場合、基点とも言うべき中性点も、明瞭に検出し得た。

従来、諸家により提出された塩基度の表示式は、夥しい数にのぼつている。これらのものは CaO/SiO_2 を除くと、その性格から次の二つに分類できるように思われる。

- 1) 塩基の総和/酸の総和
 - 2) 脱硫等のデータを整理する場合に用いられるもので a_{CaO} の性格が濃厚に含まれているもの
- $$\% \text{CaO} - 1.18 (\% \text{P}_2\text{O}_5) / \% \text{SiO}_2,$$
- $$\% \text{CaO} / \% \text{SiO}_2 + \% \text{P}_2\text{O}_5$$

前者の如く、塩基乃至は酸の総和をとつたものが、多元系スラッグに於ては、塩基又は酸として全く無意味な量である事は、既に MgO の挙動に見られた事実から知つた所である。最近屢々用いられる excess base¹⁸⁾ なる表現に就いても同断であらう。後者は最早塩基度という言葉で呼ぶ事はできない。塩基度とは上述せる如く、本来スラッグが酸性であるか、或は塩基性であるかを示す尺度であつて、それ自体 a_{CaO} とは直接の関係がないからである。かゝる表現は、飽く迄も脱硫、脱磷等のデータを整理する為用いられるパラメータに過ぎないのである。

一般に塩基度としては、対象とする鉍滓系の最強力な塩基 B と酸 S との比 B/S を採るべきであらう。たゞ中

性点の位置がBとSの組合せによつて変わる事は、当然考えられる事である。上述の如く $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系では CaO/SiO_2 1.0~1.1 にあつたが、例えば MnO-FeO-SiO_2 系の如く、 MnO が CaO よりも塩基としてより弱い場合には、中性点が、塩基度を MnO/SiO_2 にとると、より高い値が現われるであろう。然し乍ら、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系、 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系に於て中性点がいずれも 1.0~1.1 であつた事から B-A-S 系に於て、BとSが一定で、Aの濃度が或る限度以下であれば、Aによつて中性点の位置は変化しないものと考えてよかる。斯くの如く B/S を採つた場合に、スラッグの性質が何故に最も端的に示されるかという問題、換言すれば、B/S の持つ意義は、更に研究さるべき課題であるが、これは将来溶融スラッグの構成を理解し、新しい知識を得る上に大きな手懸りを与えるものと信ずる。

最後に、従来の分子論、及びイオン説に就いて私見を述べて見たい。分子論では¹⁹⁾先ず酸化物を酸と塩基とに分け、これらの間に化合物を仮定し、その解離平衡から遊離濃度を算出して、理論を進めている。この様な方法は、或は M. Rey の指摘している如く²⁰⁾、方法自体に根本的な誤があるとしても、2. 元系スラッグのみを対象とする時は、近似論として適切な方法と言えよう。何故ならば、二元系では、2 つの酸化物間の、酸、塩基の相対関係がはつきりと決つているからである。然し乍ら、多元系スラッグに於ては、この相対関係が著しく複雑になり、最早 MgO は塩基、 Al_2O_3 は弱酸などという事ができない。即ち、斯くの如く計算した遊離濃度と活量とは、決して一致するものではない事が明らかになつた。イオン説も²¹⁾酸化物を酸と塩基に分け、又 ionic fraction を定義している点、分子論と理論の性格は全く同一であつて、同様に論じられると思う。

これら理論の欠陥は、将来の研究を俟つて、更に検討修正を要するのではないかと考える。

VI. 結 言

1) C (gr.)—SiC 電極対により、製鉄過程に於ける基本スラッグ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系及 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の起電力を測定し、次式によつて、それぞれ a_{CaO} , a_{SiO_2} を算出した。

$$E - E'_0 = 1/2 \ln a_{\text{SiO}_2} \dots \dots \dots (1)$$

$$E' - E'_0 = 1/2 \ln a_{\text{CaO}} \dots \dots \dots (2)$$

2) a_{CaO} , a_{SiO_2} に及ぼす Al_2O_3 の挙動から Al_2O_3 の両性としての性格を論じ、一般に両性酸化物とは、母

体スラッグの塩基度に応じて、両性の挙動をとる事を明らかにした。

3) 更に、多元系スラッグに於ては MgO も又両性として舞振る事実を確め、その因つて来る所を、酸、塩基の一般論から考察した。

4) これらの考察と MgO , Al_2O_3 の挙動に見た事実から、多元系スラッグに於ては、対象とする系の最強力な酸と塩基を除いて、他の酸化物は、総べて両性としての挙動をとるべきものなる事を述べた。

5) スラッグが酸性か、塩基性かの示性指数たる塩基度としては、 CaO/SiO_2 が最も妥当なる事を明らかにした。

本研究を終るに當つて、終始御指導、御鞭撻を賜つた恩師松下幸雄先生に深甚なる謝意を表する次第である。又、有益なる御助言を絶えず寄せられた東京大学野崎弘氏、東北大学大谷正康氏、茨城大学森一美氏、及び卒業実験として熱心に協力された、品川函、吉永博一、新実稔生の三氏に厚く感謝する。尙、第3報は、当研究課佐藤良吉氏から細部に亘つて御検討願つた。併せて感謝する次第である。

本研究は、東京大学生産技術研究所第4部に於て行つたものである事を附記する。(昭和28年8月寄稿)

文 献

- 1) 坂上六郎: 鐵と鋼, 39 (1953) No. 6. 587
- 2) " " : " " , 39 (1953) No. 7. 688
- 3) L. C. Chang & G. Derge: Trans. A.I.M.E. 172 (1947) 90
- 4) 三本木, 大谷, 中村: 鐵と鋼, 37 (1951) 9, 13 鐵と鋼特輯 3 (1953) 291
- 5) G. G. Hatch & J. Chipman: J. of Metals, 1 (1949) 4. 274
- 6) J. C. Fulton & N. J. Grant & J. Chipman: J. of Metals 5 (1953) No. 2. 185
- 7) L. S. Darken: Thermodynamics in Physical Metallurgy. (1950)
- 8) J'O. M. Bockris & J. A. Kitchener: Discuss., Faraday Soc. (1948) No. 4. 265
- 9) W. L. Bragg: Atomic Structure of Minerals (1937)
- 10) 同 上
- 11) J. O'M Bockris & J.A. Kitchener: Discuss., Faraday Soc. (1948) No. 4. 265
- 12) K. H. Sun: Glass Industry (1948)
- 13) M. Rey: Revue de Metall. 46 (1949; No. 12, 349

- 14) 下川義雄, 田上豊助: 鐵と鋼特輯 38 (1952) 10, 60
T. E. Brower & B. M. Larsen: Trans. A.I. M.E. 176 (1948) 330
- 15) 松下幸雄: 鐵と鋼, 38 (1952) No.3. p. 8
- 16) J.C. Fulton & N. J. Grant & J. Chipman: J. of Metals, 5 (1953) No. 2. 185
- 17) N.E. Densem & W.E.S. Turner: J. Soc. Glass Techn. 22 (1938) 372
- 18) N.J. Grant & J. Chipman: Metals Techn., 13 No.3 (1946) 25
- 19) H. Schenck: Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse (1932)
- 20) M. Rey: Revue de Metall., 46 (1949) No. 13. 849
- 21) P. Herasymenko & G. E. Speight: J. of Iron & Steel Inst, 166 (1950) No. 11. 169; 166 (1950) No. 12. 289

ダクタイル鑄鐵の生長について

(昭和 27 年 11 月本会講演大会に於て講演)

長 岡 金 吾*

ON THE GROWTH OF DUCTILE CAST IRON

Kingo Nagaoka

Synopsis:

The growth of ductile cast iron by repeated cyclic heating were measured in air and vacuum in comparison with other type cast irons and in order to observe the process of growth, some experiments were performed by a dilatometer. and micro-structure and strength of these cast irons after cyclic growth were also examined.

The results obtained were as follows:

(1) Growth of ductile cast iron both in air and vacuum were less than that of normal cast iron melted with same conditions except magnesium treatment in ladle, and the growth increased by remelting.

(2) Growth increased with elevated heating temperatures (750~950°C), but the effects were poor.

(3) Oxidation effects and decrease of strength by cyclic heating were not apparent.

(4) With the same rate of cooling and heating on the curves of length-change of ductile cast iron the A_{r1} expansion and the A_{c1} contraction apparently were not found, but with other type cast irons these changes appeared. Consequently in the microstructure of ductile cast iron more ferrite were observed.

(5) The growth of ductile cast iron were caused namely by the locational irreversibility of graphite reformation during the heating and cooling, and growth of cast iron varied with the mechanism of ferrite formation through critical range and the effects of oxidation for each cast iron.

I. 緒 言

鑄造に関する最近の進歩として多大の関心を集めたダクタイル鑄鐵については多くの特性が報告されているが、

耐熱性もその一つで、この鑄鐵の創始者の一人である A.P. Gagnebin¹⁾ 他二、三の研究者によつてその優

* 北海道立工業試験所