

技 術 資 料

製鋼反應理論の進展と現場作業への寄與

松 下 幸 雄*

PROGRESS IN THEORIES OF STEELMAKING REACTION AND THEIR CONTRIBUTION TO PRACTICAL OPERATIONS

Yukio Matsushita

Synopsis:

(1) For the sake of contributions to better understanding of the chemical reactions in which a molten furnace-slag takes part among the steelmaking practices, and control of the practical operations, efforts should be given again to make up the model of a molten slag as faithful as possible to his microscopic constructions.

(2) For this it was desirable to utilize the excellent idea found at the time when a number of approximate treatment which had ever been proposed was examined thoroughly.

(3) The concrete method calculating the slag basicity was extensively explained which related intimately to the steelmaking operations as an indicator of "slag control" and the active concentrations of main slag components, especially of (FeO) and more accurately activity of those. Moreover it was emphasized how important role was being played by an activity of the several components of both phases in case of the slag-metal interface reactions.

(4) As one trial a characteristic value " B_r " of a molten slag was proposed in place of the customary slag basicity, for instance $\Sigma\text{CaO}/\Sigma\text{SiO}_2$, together with investigation of some properties.

Successively the usefulness of the correlation analysis was shown with a number of practical and experimental data so as to anticipate, for example, the deoxidation, desulphurization and dephosphorization power of a molten slag combining with " B_r " (%FeO), [%C] or the temperature reported.

I. 緒 言

製鋼の現場作業のうち、炉内化学反応の理解に寄与するため、とくに溶融スラッグの構成を中心テーマに取り、この観点から溶鋼、溶融スラッグの界面反応を解説しようとした。ノロの構成に関しては古くから歴史的な解釈が行われており、今日の新しい構想に到るまで、精しく吟味することによつて勝れた idea を汲み取ることができ、これを或るスラッグの実例について具体的に順次示し、数値を織り込んで内容を記述している。なおこの稿の一部は、今春(昭和28年4月)日本鉄鋼協会において同じ題目で講演したものを含んでいる。

さてこの界面化学反応を理解するためには、速度論乃至は界面物理化学的な観点から研究しなければならぬこ

とは言うまでもないが、スラッグの内部構造をある程度正確に掴んでおかないと行詰る恐れなしとしない。それで、できるだけ真の姿に近いスラッグ構成を打樹てようとして内外の数多くの考え方をなるべく公平に比較検討し、その根本思想の忠実な紹介に努め、とくに相互の関連性を保たせることに重点をおいている。

II. ノロの鹽基度についての解釋

§ 1 例題による具体的表示

まず或るノロの一例について、いわゆる鹽基度を広義に解釈すればどのような数値が得られるのか展示してみたい。本邦の或る工場の鹽基性平炉スラッグを例に取り

* 東京大學助教授、生産技術研究所第四部

II-1表 鹽基性平爐スラッグの一例

	化 學 成 分										備 考	
	CaO	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	S		計
x_i (wt.%)	41.01	25.40	11.15	3.53	7.70	6.66	2.89	1.61	0.83	0.103 (0.232)	101.012	Sの括弧内の値はCaSに換算したもの。計はその値を使っている。 上の行の値の桁をまるめたもの。 第3行の値を使って $\{(x_i/M_i)/\sum(x_i/M_i)\} \times (\sum x_i/100)$ を計算したもの
M_i (分子量)	56.08	60.06	71.85	159.7	70.93	40.32	101.94	141.96	152.02	32.06		
x_i/M_i	0.7313	0.4229	0.1552	0.0221	0.1086	0.1652	0.0284	0.0113	0.0055	0.0032	1.6537	
n_i (g-mol/Mol)	0.447	0.258	0.095	0.014	0.066	0.101	0.017	0.007	0.003	0.002		

必要な数値ともどもII-1表にまとめた。

(a) R. Back が提唱しもつとも広く使われている $\sum \text{CaO}(\text{wt.}\%)/\sum \text{SiO}_2(\text{wt.}\%)$ は 1.61 となる。

(b) この例では P₂O₅ がかなり少いが、堀川氏¹⁾に従って $V_p = \text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5)$ を取れば 1.52 となる。

(c) Fetters 及び Chipman²⁾ はきわめて数多くの塩基性平炉データを統計的に解析し、スラッグとメタルの因果関係を調べているが、そのなかにある $R = \text{CaO}/(\text{SiO}_2 + 0.634\text{P}_2\text{O}_5)$ は 1.55 となる。

(d) 一層多くの成分を織り込むとすれば $(\text{CaO} + \text{FeO}^* + \text{MnO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5)$ となるから 2.38 である。ただし FeO* としては、Fe₂O₃ を FeO に換算するため (II-1) 式の反応を想定し、(II-2) 式によつて求めた 15.92% を使っている³⁾。



$$\text{FeO}^* = (\text{FeO})_t = (\% \text{FeO}) + 1.35(\% \text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (\text{II-2})$$

(e) 前式のなかの各成分に含まれる酸素当量のみ取り出してやれば 1.24 となる。

(f) いわゆる塩基性成分を SiO₂ に、酸性成分は CaO に換算して、 $(60/56\text{CaO} + 60/72\text{FeO}^* + 60/71\text{MnO} + 60/40\text{MgO})/(56/60\text{SiO}_2 + 168/204\text{Al}_2\text{O}_3 + 168/142\text{P}_2\text{O}_5)$ とすれば 2.63 となる。これは塩基性成分が SiO₂ と 1:1 の割合で結合し、Al₂O₃ 及び P₂O₅ については 3CaO・2Al₂O₃ と 3CaO・P₂O₅ を仮定していることになる。

(g) もし 3CaO・P₂O₅ を仮定して (a) を変形すれば $(\text{CaO} - 1.18\text{P}_2\text{O}_5)/\text{SiO}_2 = 1.54$ となる。又この分子を CaO' と置き、G. Tammann & W. Oelsen に従つて $\{\text{CaO}'/(\text{CaO}' + \text{SiO}_2)\} \times 100$ を求めると 60.6% となる。

(h) 更に 3CaO・P₂O₅ のほか 2CaO・SiO₂ も仮定して有効石灰を取ろうとすれば、 $(\text{CaO} - 1.86\text{SiO}_2 - 1.18\text{P}_2\text{O}_5)$ でもよいはずであるが -8.13% となつて工合が

わるい。

(i) そこで珪酸塩を C. H. Herty jr. のように CaO・SiO₂ とすれば、 $(\text{CaO} - 0.93\text{SiO}_2 - 1.18\text{P}_2\text{O}_5) = 15.49\%$ である。或は C. Schwarz, E. Schröder & G. Leiber のようにこの 1/100 の値を採用すれば 0.155 である。

(j) 上記の4項には塩基性成分及び酸性成分の強度が多少考えられているが、一層工夫したものに Kerlie⁴⁾ の $\beta = (\text{CaO} + 0.394\text{MnO})/(0.933\text{SiO}_2 + 1.184\text{P}_2\text{O}_5 + 0.196\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.359\text{CaF}_2)$ がある。彼はこのβと温度によつて (FeO) の活量が決まるとし、脱磷平衡を論じている。この例では CaF₂ の項を無視して 1.56 となる。

(k) 本邦では一戸氏⁵⁾が、スラッグ成分の作る若干の化合物の常温生成熱の大小によつてそれ等成分の強度を相対的に表わし、その化合物の解離平衡を利用して二、三の実用スラッグに適用できる塩基度を与えている。ΣMgO=10%について許容されている表示をそのまま使ってみると

$$(\text{CaO} + 0.85\text{MgO} + 0.6\text{MnO} + 0.08\text{FeO}) / (\text{SiO}_2 + 1.3\text{P}_2\text{O}_5 + 0.04\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.89$$

$$\begin{aligned} & (\text{CaO} + 0.85\text{MgO} + 0.6\text{MnO}) / (\text{SiO}_2 + 1.3\text{P}_2\text{O}_5) \\ & \approx (\text{CaO} + \text{MgO} + 0.5\text{MnO}) / (\text{SiO}_2 + 1.3\text{P}_2\text{O}_5) = 1.87 \\ & (\text{CaO} + 0.85\text{MgO} + 0.6\text{MnO} - 1.18\text{P}_2\text{O}_5) / \text{SiO}_2 = 1.94 \end{aligned}$$

(l) これまでもつばら成分 wt.% をそのまま使つたが $\rho = 100\text{gr}$ (或は一般に 100 部でもよい) 中の g-mol に直すこともできる。II-1表の第4行の値を使えば $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.73$ である。

(m) 前の (g) 項に相当する $(\text{CaO} - 3\text{P}_2\text{O}_5)/\text{SiO}_2$ は 1.65 となる。

(n) もし Darken & Larsen⁶⁾ のように $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ の結合方式を採用すれば、彼等の言う "Basicity ratio", $L = (\text{CaO} - 4\text{P}_2\text{O}_5)/\text{SiO}_2$ は 1.62 となる。この L の分子が有効石灰となるわけである。

(o) 更に (d) 項に準じてモル比を取れば 2.66 となる。

(p) もし故大石博士にならつてモル比を取る代わりにその分子に当る塩基性成分のモル和から (SiO₂+3P₂O₅) を減ずれば 0.771 となる。たゞし Al₂O₃, CaS, CaF₂ などは無視することになつている。又酸性スラッグではこの値は負になる。

(q) これは相当手の込んだ方式である。N. J. Grant & J. Chipman⁷⁾ の提唱した "Excess base" 或は "Excess acid" と言われているものがある。まず次の二つの仮定を設ける。

(1) FeO 及び CaF₂ は中性である。

(2) CaO, MgO 及び MnO は等価の塩基であり、次のように酸を中和する—2base:1SiO₂, 2base:1Al₂O₃, 4base:1P₂O₅, 1base:1Fe₂O₃

従つて C₀=CaO+MgO+MnO は 1.005 となり、このうち酸に奪われるものは

2CaO·SiO ₂ として奪われる base	0.846
2CaO·Al ₂ O ₃ "	0.056
4CaO·P ₂ O ₅ "	0.044
CaO·Fe ₂ O ₃ "	0.022

計 0.968

たゞし 2CaO·SiO₂ のなかの CaO は実は (Ca, Mg, Mn)O のことであり、他の化合物についても同じように考える。この時 "Excess base" = 1.005 - 0.968 = 0.037 と与えられる。もしこの値が負になれば base が不足しているわけであるから、次の第三の仮定をおく。

(3) C₀ が酸を中和するに足りない時は Fe₂O₃ を中性とする。

これによつて "Excess base" が正になることもあろうし、それでも負であれば "Excess acid" と言うわけである。

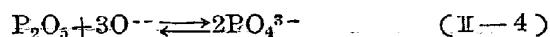
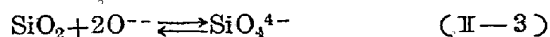
(r) 同じく "Excess base" でも溶鋳炉スラッグ型では一層簡単になる。Hatch & Chipman⁷⁾ は人工のものを作つて鉄鉄の脱硫を実験しているが、(CaO+2/3MgO)-(SiO₂+Al₂O₃) を採用している。仮りに本例に当てはめてみると 0.390 となる。

(s) さてノロの ionic な観方が織り込まれたものとして、Esin & Kozheurov⁸⁾ のものを挙げておく。彼等は (FeO) の平均活量係数を論ずるに当つて $\sum nRO/\sum n_a$ を採用した。分子は FeO を除く塩基性成分のモル数の和であり、分母は $nSiO_2 + \frac{3}{2}(nP_2O_5 + nFe_2O_3 + nAl_2O_3)$ である。この比は 1.95 となる。

(t) 上記では塩基と酸の強度が考えられているが、これと類似のものとして、Samarin, Poliakov & Shvarts-

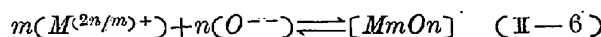
man⁹⁾ が塩基性電弧炉スラッグの (FeO) 活量図を与えるのに塩基を (CaO+MgO+MnO), 酸を (SiO₂+2P₂O₅+ $\frac{1}{2}$ Fe₂O₃+ $\frac{1}{2}$ Al₂O₃) で代表しているのに気付く。一応この両者の比を取つてみると 2.14 となる。

(u) 次の章で更に詳しく紹介するが、Herasymenko & Speight¹⁰⁾ の Σa という "Acidity" と呼ばれたものがある。これはまず SiO₂, P₂O₅ 及び Al₂O₃ がそれぞれ次式に従つて塩基の放つ O⁻ を消化するものとする。

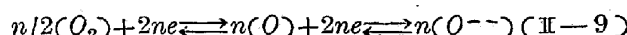
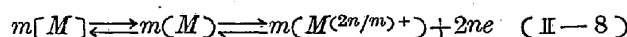
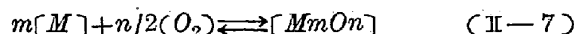


これ等は SiO₂ 60gr が 2O⁻ を、P₂O₅ 142× $\frac{3}{8}$ gr が同じく 2O⁻ を、また Al₂O₃ 102× $\frac{3}{8}$ gr も 2O⁻ を消化することを示しているから、SiO₂ の強度を 1 とすれば P₂O₅ 0.634, Al₂O₃ 0.88 となる。もつとも Herasymenko は Al₂O₃ 0.90 としているが、このようにして $\Sigma a = SiO_2 + 0.634P_2O_5 + 0.90Al_2O_3 = 29.02\%$ (当然 wt. %を使う) となる。もし P₂O₅ と Al₂O₃ がほぼ同じ位の % ならば $\Sigma a = SiO_2 + 0.75(P_2O_5 + Al_2O_3)$ としてよいと言つている。

(v) 最後に松下の方法を述べておく。これはすでに発表したこともあるが¹¹⁾¹²⁾, 一層具体的にし、なお一部改訂したものを挙げておく。まず或る M_mO_n という成分がそれぞれの構成イオンから出来上る反応は



こゝに () 及び [] はそれぞれ気体状態、凝縮状態を示している。これを更に次の三つの反応に分けると



たゞし e は電子を示している。従つて (II-6) 式のモル生成エネルギー (内部エネルギー或は全エネルギー) E は

$$E = Q_f \{ [MmOn] \} - mQ_f \{ M^{2n/m+} \} - nQ_f \{ O^{--} \} - (m+n)RT \quad (II-10)$$

こゝで第 1, 2, 3 項は、おのおの (II-7, 8, 9) 式の生成熱であり、R: 気体恒数, T: 絶対温度であるから末尾項は容積仕事になる。一つ注意することは、Q_f はすべて発熱方向を正に取つている点である。Bichowsky & Rossini¹³⁾ の熱化学データを使つて、たとえば CaO について 18°C の E を計算すると

$$E = 151.7 - (-463.63) - (-225)$$

$$-2 \times 1.9866 \times 291 = 839 \text{ Kcal/Mol}$$

このようにして Huggins & Sun¹⁴⁾ にならつて、我

II-2表 スラッグを構成する酸化物又は陰イオンのモル生成エネルギー、構成単位及び構成の常數一覽表

成分 構成イオン 分子 構成 常數	K ₂ O	Na ₂ O	CaF ₂	CaS	CaO	MnO	MgO	FeO	P ₂ O ₅		
	K ⁺ O ⁻⁻	Na ⁺ O ⁻⁻	Ca ⁺⁺ F ⁻	Ca ⁺⁺ S ⁻⁻	Ca ⁺⁺ O ⁻⁻	Mn ⁺⁺ O ⁻⁻	Mg ⁺⁺ O ⁻⁻	Fe ⁺⁺ O ⁻⁻	PO ₄ ³⁻	P ₂ O ₇ ⁴⁻	PO ₃ ⁻
e = E/m (Kcal/Mol)	299	322	620	722	839	928	930	946	4737	4719	4693
配位數 c	8	6	8	6	6	6	6	6	4	4	4
m	2	2	1	1	1	1	1	1	1	2	1

SiO ₂						TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	備 考
P ₂ O ₅	SiO ₄ ⁴⁻	Si ₂ O ₇ ⁶⁻	Si ₃ O ₉ ⁶⁻	Si ₂ O ₅ ⁻⁻	SiO ₂	TiO ₃ ⁻⁻	AlO ₃ ³⁻	FeO ₃ ³⁻	CrO ₃ ³⁻	V ₂ O ₄ ⁻⁻	
4658	3141	3137	3131	3123	3110	2882	1808	1757	1728	1691	O, S 或は F に關するもの
4	4	4	4	4	4	6	4	6	6	6	
2	1	2	3	2	1	1	1	1	1	2	

々に必要なデータを一括整理しII-2表を作つておく。CaO, FeO, MnO 及び MgO の完全電離を仮定すれば塩基の放つ O⁻⁻ の總和 $\sum_B(O^{--})$ はII-1 表最下行の値 (n_i) を使つて 0.709 g-ion/Mol となる。さてこのうちどれだけの O⁻⁻ が酸性成分に喰われて、どんな陰イオンが出来ているのか推定したい。それには、たとえば SiO₂ では次の R₁ = O/Si を計算する。

$$R_1 = \left[\sum_B(O^{--}) \times \{3110n_{Si} / (3110n_{Si} + 9316n_P + 3616n_{Al} + 3514n_{Fe} + 3456n_{Cr} + 3382n_V + 2882n_{Ti})\} + 2n_{Si} \right] / n_{Si} = 4.23 \quad (\text{II-11})$$

こゝに n_{Si}, n_P, …… はそれぞれ SiO₂, P₂O₅, Al₂O₃, Fe₂O₃, Cr₂O₃, V₂O₅ 及び TiO₂ の n_i である。もし R₂ = O/P ならば、上式分子第一項を P の寄与に直すと共に第二項を 5n_P とし分母を 2n_P に変えればよいかから 5.84 となる。同様にして R₃ = O/Al = 2.80, R₄ = O/Fe = 2.76, R₅ = O/Cr = 2.73 となる。一般に塩基性スラッグでは R₁, R₂ ≥ 4, R₃, R₄, R₅ ≃ 3 である。これ等の値に応じてII-3表が作製してあるから、(a) 表第3列によつて陰イオンの平均濃度が分る。そこで塩基性成分及び CaS, CaF₂ など (それぞれ Ca⁺⁺, S⁻⁻ 及び Ca⁺⁺, F⁻ に完全解離すると考えるが、この場合は CaF₂ は必要ない) についてII-3, (b) 表から $\sum_B n(m_e/c) = 103.587 \text{Kcal/Mol}$ となり、酸性成分についてはII-3, (a) 表から $\sum_A n(m_e/c) = 244.470 \text{Kcal/Mol}$ が得られる。従つて $B = \sum_B + \sum_A = 348.1 \text{Kcal/Mol}$, $Br = \sum_B / \sum_A = 0.42$ となる。

§ 2 スラッグ塩基度に関する考察

(a) 本質的解釈

前節で紹介したスラッグ塩基度のパラメーターはすべての歴史的解釈或は現行法を尽しているわけではない。然しいずれも普遍妥当な理想的の表示ではないと言つてよからう。計算の安易性を当面のテーマとせず厳密性の探求に進むならば、G. N. Lewis の定義—「塩基とは電子対を出して共軛結合をしようとするもの、酸とは塩基から電子対を受けて配位結合に移ろうとするもの」—にできるだけ忠実な考察にたよらねばならない。たとえば H. Lux¹⁵⁾ が溶融塩を処理した解釈にならつて、電子対を担う単位として O⁻⁻ を取り上げ、この媒介によつてスラッグの塩基度を具象化したらよいのではなからうか。この O⁻⁻ の実在性に関しては恐らく疑念をさしはさむ余地はないと考えて宜しからう¹⁴⁾。

このようにして前節の e (= E/m) という量の相対的大小に重点を置けば、多少ともスラッグ塩基度に新しい光明を見出し得るようである。たゞしこれは常温の計算値であるが、(II-10) 式の (m+n)RT の末尾項によつて温度補償が行われるか、或は F.D. Richardson¹⁶⁾ のデータの示すように珪酸塩生成の自田エネルギー変化 (常温~1600°C) が温度によつて著しくは変わらない事実、更には周知のように珪酸塩基本反応の化学平衡恒數から Van't Hoff 式によつて求めた高温反応熱が常温の熱化学データより導かれる値にほぼ一致すること等から、一応 e を以て 1600°C 前後の挙動を推定しても無暴ではな

II-3表 (a) 酸性成分

酸性成分	R の 範 圍	共存する分子或は陰イオンの濃度 (g-ion/Mol)	酸性成分に消費された O ²⁻ の濃度 $\sum(O^{2-})(g-ion/Mol)$	$\sum n(m\epsilon/c)$ (Kcal/Mol)	$\alpha \sim \delta$ の値
SiO ₂	2.5 > R ₁ > 2	SiO ₂ (n-α), Si ₂ O ₅ ²⁻ -α/2	α/2	777.5(n-α) +1561.5(α/2)	2n(R ₁ -2)/(R ₁ -1.5)
	3 > R ₁ > 2.5	Si ₂ O ₅ ²⁻ (n/2-β), Si ₃ O ₆ ⁶⁻ -2β/3	n/2+β	1561.5(n/2-β) +2348.25(2β/3)	3n(R ₁ -2.5)/(2R ₁ -3)
	3.5 > R ₁ > 3	Si ₃ O ₆ ⁶⁻ (n/3-γ), Si ₂ O ₇ ⁶⁻ -3γ/2	n+3γ/2	2348.25(n/3-γ) +1568.5(3γ/2)	4n(R ₁ -3)/3(9-2R ₁)
	4 > R ₁ > 3.5 R ₁ ≥ 4	Si ₂ O ₇ ⁶⁻ (n/2-δ), SiO ₄ ⁴⁻ -2δ SiO ₄ ⁴⁻ -n	3n/2+δ 2n	1568.5(n/2-δ) +785.25(2δ) 785.25(n)	n(R ₁ -3.5)/(9-2R ₁)
P ₂ O ₅	3 > R ₂ > 2.5	P ₂ O ₅ (n-α), PO ₃ ⁻ -2α	α	2329(n-α) +1173.25(2α)	n(R ₂ -2.5)/(3.5-R ₂)
	3.5 > R ₂ > 3	PO ₃ ⁻ (2n-β), P ₂ O ₇ ⁴⁻ -β/2	n+β/2	1173.25(2n-β) +2359.5(β/2)	4n(R ₂ -3)/(R ₂ -2.5)
	4 > R ₂ > 3.5	P ₂ O ₇ ⁴⁻ (n-γ), PO ₄ ³⁻ -2γ	2n+γ	2359.5(n-γ) +1184.25(2γ)	n(R ₂ -3.5)/(4.5-R ₂)
	R ₂ ≥ 4	PO ₄ ³⁻ -2n	3n	2368.5(n)	
Al ₂ O ₃	2 > R ₃ > 1.5	Al ₂ O ₃ (n-α), AlO ₂ ⁻ -2α	α		n(R ₃ -1.5)/(2.5-R ₃)
	2.5 > R ₃ > 2	AlO ₂ ⁻ (2n-β), Al ₂ O ₅ ⁴⁻ -β/2	n+β/2		4n(R ₃ -2)/(R ₃ -1.5)
	3 > R ₃ > 2.5	Al ₂ O ₅ ⁴⁻ (n-γ), AlO ₃ ³⁻ -2γ	2n+γ		n(R ₃ -2.5)/(3.5-R ₃)
	R ₃ ≥ 3	AlO ₃ ³⁻ -2n	3n	904(n)	
Fe ₂ O ₃	2 > R ₄ > 1.5	Fe ₂ O ₃ (n-α), FeO ₂ ⁻ -2α	α		n(R ₄ -1.5)/(2.5-R ₄)
	2.5 > R ₄ > 2	FeO ₂ ⁻ (2n-β), Fe ₂ O ₅ ⁴⁻ -β/2	n+β/2		4n(R ₄ -2)/(R ₄ -1.5)
	3 > R ₄ > 2.5	Fe ₂ O ₅ ⁴⁻ (n-γ), FeO ₃ ³⁻ -2γ	2n+γ		n(R ₄ -2.5)/(3.5-R ₄)
	R ₄ ≥ 3	FeO ₃ ³⁻ -2n	3n	585.67(n)	
Cr ₂ O ₃	2 > R ₅ > 1.5	Cr ₂ O ₃ (n-α), CrO ₂ ⁻ -2α	α		n(R ₅ -1.5)/(2.5-R ₅)
	2.5 > R ₅ > 2	CrO ₂ ⁻ (2n-β), CrO ₃ ³⁻ -β	n+β		2n(R ₅ -2)
	R ₅ ≥ 3	CrO ₃ ³⁻ -2n	3n	576(n)	
V ₂ O ₃	2 > R ₆ > 1.5 R ₆ ≥ 2	V ₂ O ₃ (n-α), V ₂ O ₄ ²⁻ -α V ₂ O ₄ ²⁻ -n	α n	563.67(n)	2n(R ₆ -1.5)
TiO ₂	3 > R ₇ > 2 R ₇ ≥ 3	TiO ₂ (n-α), TiO ₃ ⁻ -α TiO ₃ ⁻ -n	α n	460.33(n)	n(R ₇ -2)

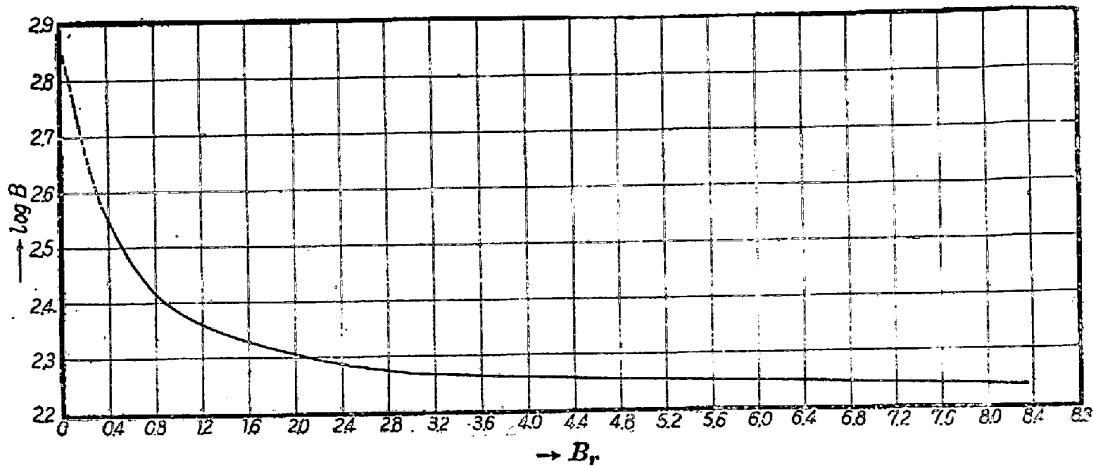
(b) 鹽基性成分

鹽基性成分	$\sum n(m\epsilon/c)$ (Kcal/Mol)
CaO	139.83(n)
FeO	157.67 "
MnO	154.67 "
MgO	155 "
CaS	120.33 "
Na ₂ O	107.33 "
K ₂ O	74.75 "
CaF ₂	77.5 "

ろろ。又 M. Rey¹⁷⁾¹⁸⁾が Cs₂O, Rb₂O, …… , CaO, …… , FeO など 12 種の酸化物について $2z/r^2$ (z: 陽イオンのイオン価, r: 陽イオンのイオン半径) を求めているが, これと ε とが同じ順序で増しているのは興味深い対照である。本邦でも柳沢, 渡辺 & 関氏¹⁹⁾によつて, この方面に新鮮な開拓域が提供されようとしている。

(b) B_r に関する諸考察

こゝでは先に著者の提唱した B_r の性格を二, 三検討しておきたい。それは次の章においてスラッグ塩基度と

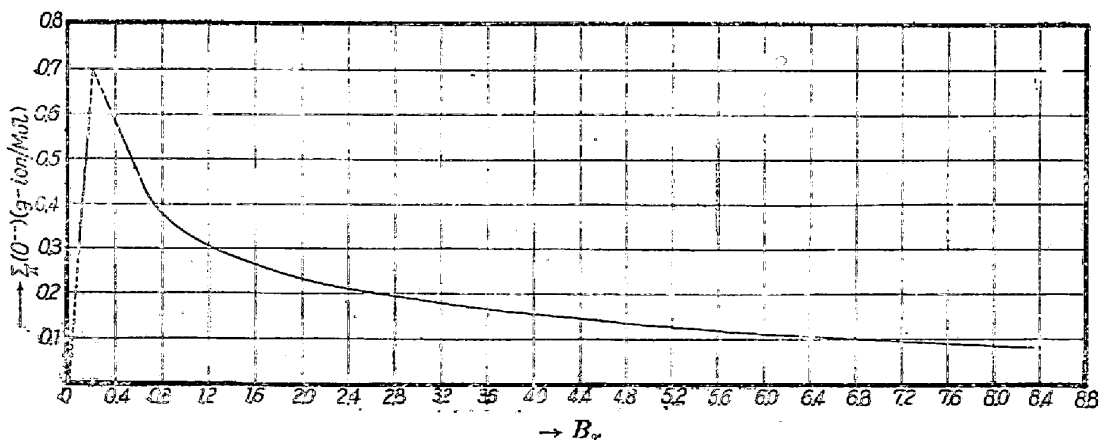


II-1 圖 熔融スラッグの鹽基度 B_r 及び B との関係 (412 試料)

しての B_r の役割を考察するに先だち、その構成を明らかにしたいからである。できるだけ多くの、然も信頼できるデータとして、広く内外の溶解例を選択した。その詳細な出所は後章に一括して表示することにするが、塩基性平炉及び電弧炉、酸性平炉並びに実験室溶解の各種の記録を取り入れている。

まず第一に $B = \sum_A + \sum_B$ と B_r との関係であるが、 B が 3 桁の比較的大きな数であるからその常用対数を取つて図示すると II-1 図のようになる。すなわち $B_r = 0.1 \sim 0.2$ の酸性スラッグ範囲と、 $B_r = 0.3 \sim 0.75$ の中塩基性スラッグの領域では、 B_r の増すと共に $\log B$ は直線的に減少し、 $B_r > 0.75$ の強塩基性スラッグになると $\log B$ はゆるやかに減少する。全体としては、 B_r の増加につれて指数函数的に $\log B$ の減少することが分る。

第二に B_r と固定 O^{--} 濃度 ($\sum(O^{--})$, III, §1, (1) 参照) との関係は II-2 図の如くである。 $B_r = 0.2$ までは直線的に増加し、極大を経て $B_r = 0.75$ まで逆に直線的に減少した後ゆるやかに減つてゆく。



II-2 圖 熔融スラッグの鹽基度 B_r と固定 O^{--} 濃度との関係 (410 試料)

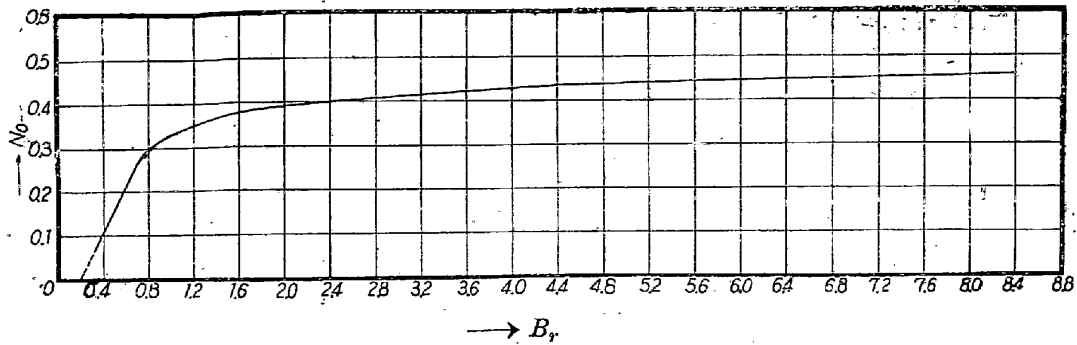
第三に遊離 O^{--} についてはどうであろうか。 (O^{--}) でも No^{--} でも (II, §1, (1) 参照) は B_r 類同の傾向を

示すから、II-3 図に No^{--} の経過を示しておく。 $B_r < 0.2$ の範囲では、 (O^{--}) の計算値が零又は負になるから $No^{--} = 0$ としている。 $B_r = 0.3 \sim 0.75$ では直線的に増加し、以後はゆるやかに増している。

以上の 3 図はプロット数が 400 を越えるので、煩雑を避ける意味で中心的傾向だけを計算して与えている。然も B_r の増加に伴つて $\sum(O^{--})$ 及び No^{--} が変化する模様は、我々の直観乃至経験的事実に一致している。

第四に B_r と CaO/SiO_2 , すなわち前節 (a) 項の、もつとも慣用的な塩基度表示法による量との関係はどうなつていようか。これを II-4 図に示している。この両者の単相関係数は 0.770 であつて高度の相関性を示し、もし逆に CaO/SiO_2 から B_r を推定したければ図の鎖線、もしくは一次式を利用すればよい。ただし以上は実験室溶解例を一切省いた場合に成り立つのであつて Fetters & Chipman²⁰⁾ のデータ (159個) を加味してしまうと、バラッキが大変大きくなつてくる。このように一般に現場スラッグについては、 CaO/SiO_2 が増せ

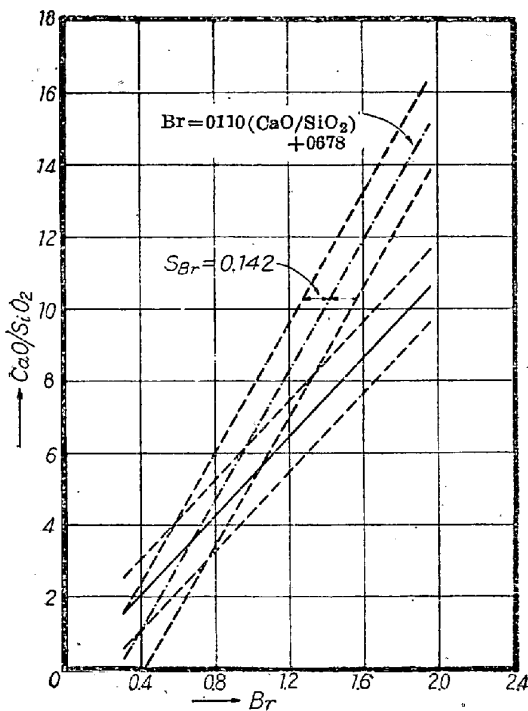
ば B_r も大きな値になると共に、かなりの精度で B_r も推定できる。ところが II-1 図から明らかなように、



II-3 圖 熔融スラッグの鹽基度 B_r と遊離 O^{--} 濃度 (イオン分率) との関係 (406 試料)

B の方では CaO/SiO_2 に対して逆相関になる。従つて我々は B_r の方を採用し、ディメンションのない、比較的扱い易い数字を IV 章で使うことにする。同時にこの量が CaO/SiO_2 に対し正相関であるという利点もある。

は定量的操作には $n_i \rightarrow a_i$ (i 成分の活量, III 章参照) の置換が必須なわけではなからうかと考えられる。要するにノロのモデルとしては、完全電離の想定と共に在来の生成化合物に関する idea をも巧みに調整して取入れたものに活路を見出して追究されてゆくのではないだらうか。



II-4 圖 熔融スラッグの鹽基度 B_r と CaO/SiO_2 との関係 (232 試料)

最後に $R_1 \sim R_7$ の大きさに一言触れておく。このうち O/V (R_6), O/Ti (R_7) は酸性スラッグについてのみ計算されたので問題はないが、その他の O/Si などを B_r に対してプロットしてみると、ほぼ直線的に増しており、 O/Si は $B_r > \sim 0.4$ になると 4 を超えてしまう。更に O/Al , O/Fe 及び O/Cr では、同じく $B_r > 0.4$ の範囲で 3 を超えている。これは確かに不合理であるし、ことに O/P の値は外挿によつて $B_r = 0.2$ 付近ですでに 4 となつてゐることが分る。これは明らかに $\sum (O^{--})$ を大きく見積り過ぎたためであるから塩基性成分の一部は化合物生成によつて酸性成分のために固定されるのではないか、或

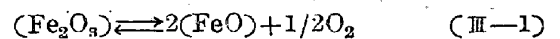
III. ノロの成分の遊離濃度と活量

§ 1 例題による具体的表示

こゝでは主として (FeO) について話を進めて行きたい。すなわちノロの酸化能力の根源をなすものと想像され、ひいては還元反応に密接な関係を持つてゐられるからである。前章同様の手法で再び II-1 表のデータを利用してみる。

(a) しばらくの間どのようにして FeO のモル分率 (N_{FeO} と書くことにする) を求めるかを述べる。第一に II, § 1, (d) のように Fe_2O_3 を全部 FeO に換算すれば $x_{FeO} / M_{FeO} = 15.92 / 71.85 = 0.222$ となるから、II-1 表第 4 行の値を使つて $N_{FeO} = 0.222 / (0.731 + 0.423 + 0.222 + 0.109 + 0.165 + 0.028 + 0.011 + 0.005 + 0.003) = 0.222 / 1.697 = 0.131$ となる。たゞし $FeO \cdot Cr_2O_3$ の生成を仮定すれば形式上 $N_{FeO} = (0.222 - 0.005) / (1.697 - 0.005) = 0.128$ と変わるわけであらう。

(b) もし Fe_2O_3 を FeO に換算するに當つて Fetters & Chipman²⁰⁾ のように次式の解離を考えると



この場合には

$$(FeO)_t = (\%FeO) + 0.9(\%Fe_2O_3) \quad (III-2)$$

となるから $N_{FeO} = 0.119$ である。

(c) これからしばらく “Basic Open Hearth Steel-making”²³⁾ に総括されている技法によらう。まず前章 § 1, (q) のように $2CaO \cdot SiO_2$, $2CaO \cdot Al_2O_3$, $4CaO \cdot P_2O_5$ 及び $CaO \cdot Fe_2O_3$ の化合物が生成されるものとするれば C_0 のうち “available” なもの (C_0') は 0.037, すなわち “Excess base” に一致するわけである。故に

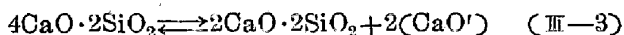
構成成分とモル数の関係は下表のようになる。

構 成 分	モル数 (x_i/M_i)
有効鹽基 C_0'	0.037
FeO	0.155
$2CaO \cdot SiO_2$	0.423
$2CaO \cdot Al_2O_3$	0.028
$4CaO \cdot P_2O_5$	0.011
$CaO \cdot Fe_2O_3$	0.022
Cr_2O_3	0.005
S	0.003
計	0.684

従つて $N_{FeO} = 0.155/0.684 = 0.227$ となる。

(d) 同様にもし $2CaO \cdot SiO_2$ のみは二分子が重合して $4CaO \cdot 2SiO_2$ を作つていてと考えれば、前表の構成成分中 $4CaO \cdot 2SiO_2$ のモル数を 0.212 に変えるだけでよいから $N_{FeO} = 0.155/0.473 = 0.328$ となる。

(e) 同じく一層技巧をこらしたものに“Available base”の考え方がある。とくに脱磷反応を対象としているが、まず C_0 から $2CaO \cdot Al_2O_3$, $4CaO \cdot P_2O_5$ 及び $CaO \cdot Fe_2O_3$ として奪われる塩基 (CaO, MnO, MgO) のモル数を差し引くと $C = 0.883$ となる。次に $4CaO \cdot 2SiO_2$ によつて奪われる塩基のモル数は 0.846 で、この例では $C > 0.846$ であるが、実は逆に $C < 0.846$ となつた場合の工夫となつてゐるわけである。すなわち次の解離平衡を考えている。



この式中 $4CaO \cdot 2SiO_2$, $2CaO \cdot 2SiO_2$ 及び (CaO') (これを“Available base”と呼んでゐる) のモル数をそれぞれ C_4S_2 , C_2S_2 及び C' としておく。ノロの全モル数を N_S とすれば、上式の解離係数があまり温度の影響を受けないとして近似的に

$$(C_2S_2) \cdot (C')^2 / (C_4S_2) \cdot N_S^2 = 0.01$$
 (III-4)

次に珪酸塩のモル数を S_2 とし、第1段として $4CaO \cdot 2SiO_2$ が $(0.423/2)$ モルだけ生成され、第2段として (III-3) 式によつて同一モル数の $2CaO \cdot 2SiO_2$ に全部解離するものと想定しておけば、一般には

$$S_2 = C_4S_2 + C_2S_2 = 0.212$$
 (III-5)

更に次の二つの式の成立するのは明らかである。

$$C' = 0.883 - 4C_4S_2 - 2C_2S_2$$
 (III-6)

$$N_S = C' + S_2 + 0.155 + 0.028 + 0.011 + 0.022 + 0.005 + 0.003$$
 (III-7)

以上の四つの式を近似的に解けば $N_S = 0.727$ となるので $N_{FeO} = 0.155/0.727 = 0.213$ である。ちなみに $C' = 0.291$ であるから、“Available base”のモル分率は $0.291/0.727 = 0.400$ となる。然しこの方法はかなり数値計算が煩雑である。

(f) さて FeO の遊離濃度の算定に移り、第一にかなり変つた Eyt²¹⁾ の独特な方法を紹介しておく。それはノロの型によつて珪酸塩を $SiO_2 \cdot CaO$, $SiO_2 \cdot 2CaO$ 或は $SiO_2 \cdot 3CaO$ の何れかであるとし、その他 $Fe_2O_3 \cdot 2FeO$ 及び $Fe_2O_3 \cdot 2CaO$ のフェライトを考え、何れの化合物も解離しないとする。なお MnO, Al_2O_3 及び MgO はともに遊離状態になつてゐる。もし遊離の FeO のモル数を (FeO) , Fe_2O_3 のモル数を (Fe_2O_3) とすれば、フェライトとして固定されてゐる FeO のモル数は $2(Fe_2O_3)$ となるから

$$(FeO) + 2(Fe_2O_3) = \% \Sigma FeO / 71.85 = 12.74 / 71.85 = 0.177$$
 (III-8)

ただし $\% \Sigma FeO$ とは ΣFe を全部 FeO に換算した wt.% である。また

$$(FeO) = \delta(Fe_2O_3)$$
 (III-9)

この δ の値は III-1 表のように 8 型のノロについて平均値が与えられてゐる。本例を第四型と見て (III-8, 9) から $(FeO) = 0.132$ となる。このノロの構成成分は $SiO_2 \cdot CaO$, $Fe_2O_3 \cdot 2CaO$, CaO , FeO , MnO , MgO , Al_2O_3 , P_2O_5 , Cr_2O_3 及び S となるわけであるから $N_{FeO} = 0.132 / 1.144 = 0.115$ である。

(g) これは広く普及されてゐる Schenck²²⁾ の方法であるが、ノロの構成単位として各種の化合物を想定し、それ等によつて固定されてゐない単体の酸化物を遊離成

III-1 表 鹼基性スラッグの分類と構成 (E. Eyt²¹⁾ による)

スラッグ型 番 號	化 學 成 分 (wt.%)						%CaO %SiO ₂	平均 δ	珪 酸 鹽			備 考
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	MnO	残部			SiO ₂ · CaO	SiO ₂ · 2CaO	SiO ₂ · 3CaO	
1	13.0	5.5	42.0	30.0	5.0	6.1	3.23	1.65				珪酸鹽の項の○印は當該化合物の存在が假定されていることを示す。
2	12.0	4.0	50.5	17.0	7.6	5.82	4.21	1.45		○		
3	13.0	8.6	50.0	11.8	10.5	7.18	3.85	1.35		○		
4	29.0	4.5	36.0	11.4	10.4	6.45	1.24	5.5	○			
5	7.5	3.0	64.0	11.1	3.25	6.22	8.54	1.05			○	
6	25.0	2.5	61.0	3.6	1.4	7.56	2.44	4.9		○		
7	14.0	8.0	65.0	3.2	1.3	9.7	4.65	3.9			○	
8	8.5	9.0	65.0	3.5	2.8	10.05	7.65	1.35			○	

分と称している。たとえば彼の与えた一覽表²³⁾において $\Sigma Fe = 9.89\%$, $(\Sigma CaO)' = \Sigma(CaO) - 1.57(\Sigma P_2O_5) = 38.48\%$ であるからおのおの 10%, 40% と見なし, 1577°C の欄から遊離 FeO は 4.75% となる。この値は温度上昇に伴つて大きくなつてゐる。これは前記化合物の解離恒数或は平衡恒数を温度函数式として決めているからである。このようにして表又は計算図表によつて各遊離成分濃度を簡易に求めることになつてゐる。

(h) 次に上記の基礎に立ち、ノロの或る濃度範囲に対する多元高次連立方程式を解いて遊離濃度の絶対値をなるべく正確に求めようとする河合氏²⁴⁾の方法がある。たゞ Schenck と異なるのは遊離 (FeO) に対する総合 Fe 分を (ΣFe) (すなわち 2 価と 3 価の Fe を区別しない) とせず (ΣFeO) とし、これを (III-2) 式から計算している。且つ塩基性スラッグの対象を主に電弧炉スラッグに置いている。本例では $(\Sigma SiO_2) < 25\%$ の条件からわざわざはずれるのみであるからこれを無視し、ノロの温度を 1577°C (1850°K) と仮定して常数を入れれば次の連立方程式が得られる。

$$s + sc \cdot 0.066 = \sigma = 25.40 \dots\dots\dots(III-10)$$

$$c + sc \cdot 0.062 = \gamma = 38.48 \dots\dots\dots(III-11)$$

$$m + 0.191sm^2 = \mu = 7.70 \dots\dots\dots(III-12)$$

$$f + 0.0144sf^2 + 8.29 \cdot 10^{-7}c^3f^4 = \varphi = 15.92 \dots\dots\dots(III-13)$$

こゝで σ , γ , μ 及び φ はおのおの ΣSiO_2 , $(\Sigma CaO)'$, $\Sigma(MnO)$ 及び (ΣFeO) であり (ΣFeO) はとくに (III-2) 式から計算した。また s , c , m 及び f はそれぞれ遊離 (SiO_2) , (CaO) , (MnO) 及び (FeO) である。以上の解は

$$s_1 = 9.86, c_1 = 23.88, m_1 = 1.77, f_1 = 5.05$$

これは第一近似解であるが、第二近似解は下記二式と前の (III-12, 13) 式からなる連立方程式より得られる。

$$s + sc \cdot 0.066 = \sigma_1 = \sigma - 0.006f_1^2s_1 - 0.08s_1m_1^2 \dots\dots\dots(III-14)$$

$$c + sc \cdot 0.062 = \gamma_1 = \gamma - 6.47 \cdot 10^{-7}f_1^4c_1^3 \dots\dots\dots(III-15)$$

すなわち

$$s_2 = 8.97, c_2 = 21.03, m_2 = 1.85, f_2 = 5.43$$

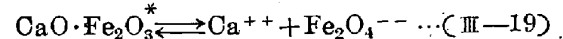
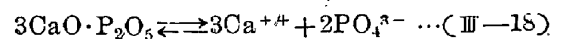
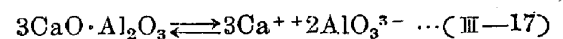
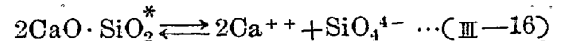
これをノロ 100gr 中のモル数に直すとそれぞれ 0.149, 0.375, 0.026, 0.076 となる。一応この程度の近似で打ち切つてみると、この f_2 の値は (g) の結果よりやゝ大きくなつてゐる。同時に前に述べた解離恒数或は平衡恒数式から化合物の濃度を求めると

$$\begin{aligned} (CaO \cdot SiO_2) &= 24.31\%, & (3CaO \cdot Fe_3O_4) &= 12.52\%, \\ (2FeO \cdot SiO_2) &= 5.40\%, \\ (2MnO \cdot SiO_2) &= 8.46\%, \end{aligned}$$

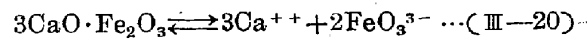
$(4CaO \cdot P_2O_5) = 1.57(\Sigma P_2O_5) = 1.57 \times 1.61 = 2.53\%$
これ等を再びノロ 100gr 中のモル数に直してそれぞれ 0.209, 0.031, 0.027, 0.042, 0.007 となる。この残部は MgO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , S であるから II-1 表の x_i/M_i をそのまま使つて $N_{FeO} = 0.076/1.143 = 0.066$ となる。なおついでに $2FeO \cdot SiO_2$, $CaO \cdot SiO_2$ 及び $2MnO \cdot SiO_2$ につき、モル分率で解離恒数を求めるとおのおの 0.024, 0.233, 及び 0.00186 となるが、Murray & White²⁵⁾ の与えているそれぞれ 0.114, 0.017 及び 0.00243 (1600°C) と較べて $2MnO \cdot SiO_2$ はとも角、前二者は order もちがうし大小の逆になつてゐるのは面白くない。

(i) さてノロのイオンの構成に立ち入つてゐるものとして、まず A. M. Samarin, M. Tenkin & L. A. Shvartsman²⁶⁾ の考え方を述べる。

第一に次のような各化合物の完全電離を仮定してゐる。



この第四式については、同じ idea に立つとしても Esin & Kozheurov⁶⁾ はフェライトの解離を次のように扱つてゐる。



こゝではフェライトに関する電離を無視し、 Cr_2O_3 及び S も考慮に入れないでおく。第二に塩基性成分は金属陽イオンと O^{--} に完全電離するとし、一部の O^{--} は (III-16, 17, 18) のような化合物を作るために消費されるとするから遊離 O^{--} のモル数 (或は g-ion 数) は

$$\begin{aligned} m_{O^{--}} &= (m_{CaO} + m_{FeO} + m_{MnO} + m_{MgO}) \\ &- (2m_{SiO_2} + 3m_{Al_2O_3} + 3m_{P_2O_5}) \dots\dots(III-21) \end{aligned}$$

たゞし m_i はそれぞれの成分添字に関するモル数である。こゝでは Fe_2O_3 を単に ΣFe を取り出すことによつて FeO に加算し、Fe の酸化物をすべて FeO ということにした。従つて各イオンの g-mol 数を荷電ごとに別けて表示すると

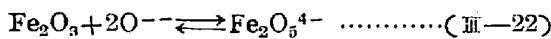
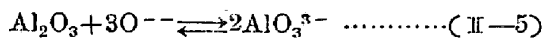
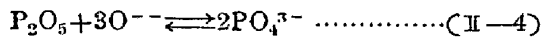
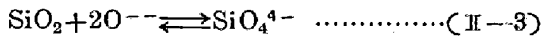
陰イオン	陽イオン
SiO_4^{4-} 0.423	Ca^{++} 0.731
AlO_3^{3-} 0.056 (0.028 × 2)	Fe^{+0} 0.177 (0.155 + 0.022)
PO_4^{3-} 0.022 (0.011 × 2)	Mn^{++} 0.109
O^{--} 0.219	Mg^{++} 0.165
計 0.720	計 1.182

従つて $N_{Fe^{++}} = 0.177/1.182 = 0.150$, $N_{O^{--}} = 0.219$

*: 末尾脚註参照

0.720=0.304 となり、この両者はイオン分率ということになる。すなわち N_{FeO} が二つの項に分離されている。なお $N_{Si_4^{4-}}$ を求める際 Samarina & Shvartsman²⁷⁾ は PO_4^{3-} も加算しているから、 $N_{Si_4^{4-}}=0.445/0.720=0.618$ となる。

(j) 今度は Lo-Ching Chang & J. Chipman²⁸⁾ の扱い方をまとめよう。これは殊更に化合物を考えずに陰イオンの形成は次式で行われるとしている。



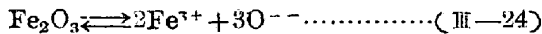
塩基性成分に関しては前項同様であるが、たゞ Fe^{++} が FeO のみから放たれるものとすれば、遊離の O^{--} は

$$m_{O^{--}} = 1.160 - 2m_{SiO_2}$$

$$- 3m_{Al_2O_3} - 3m_{P_2O_5} - 2m_{Fe_2O_3} \dots\dots\dots(III-23)$$

すなわち塩基のモル数の総和から (II-3, 4, 5, III-22) 式によつて酸に消費された O^{--} を減じている。故に前同様 Cr_2O_3 , S を無視して $N_{Fe^{++}}=0.155/1.160=0.134$, $N_{O^{--}}=0.153/0.654=0.234$ となる。なお $N_{Si_4^{4-}}=0.423/0.654=0.647$ となるわけである。

(k) これは Herasymenko & Speight²⁵⁾ の提案で (j) 項によく似ているが (III-22) 式は考えないで Fe_2O_3 からは Fe^{3+} が放たれるとしている。



従つて遊離 O^{--} は

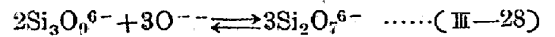
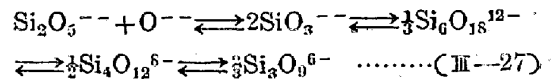
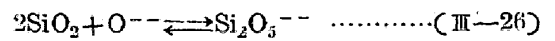
$$m_{O^{--}} = (m_{CaO} + m_{FeO} + 3m_{Fe_2O_3} + m_{MnO} + m_{MgO})$$

$$- (2m_{Si_2O_7^{4-}} + 3m_{Al_2O_3} + 3m_{P_2O_5}) \dots\dots\dots(III-25)$$

たゞ原著では $3m_{Fe_2O_3}$ の代りに $3/2m_{Fe^{3+}}$ とし、上式第二項を $(2m_{Si_4^{4-}} + 3/2m_{AlO_3^{3-}} + 3/2m_{PO_4^{3-}})$ としているが、どちらでも同じことになる。 m_i (すなわち x_i/M_i に当る) の桁は II-1 表の方を使つているが、こゝでは前回までの習しに従つて 3 桁にしておく。これから "ionic fraction" を求めるには、前の二項と異なり各イオンの g-ion 数をその総和 (陰陽両イオンを含む) で除せばよい。従つてこれまた Cr_2O_3 , S を考えないことにして、 $N_{Fe^{++}}=0.155/1.968=0.079$, $N_{O^{--}}=0.263/1.968=0.134$ となる。なお $N_{Si_4^{4-}}=0.423/1.968=0.215$ である。このように N_i を求めることについて、(i), (j) の方法は正しくないと言つている。然し Flood & Grjotheim²⁹⁾ は、(k) の方法は理想気体混合のモデルに固執し過ぎる憶みがあると述べている。

(l) 最後に著者の方法を挙げる。これは II, §1, (v) と関連を持ち、II-3, (a) 表の構成を説明する必要があ

る。それは陰イオンの形状及び凝度に関する事柄で、たとえば珪酸イオンについては (II-3) 式を若干の段階に別けているのである。



たとえばこの第一式において、始め SiO_2 の濃度は n_{Si} であつても O^{--} を塩基性成分から受け入れると一部 $Si_2O_5^{--}$ に変わるはずであるから、 SiO_2 が $(n_{Si}-\alpha)$ になつたとして、消費した O^{--} は $\alpha/2$ 、生成される $Si_2O_5^{--}$ も $\alpha/2$ となる。こゝで $R_1=O/Si$ を見てみると SiO_2 , $Si_2O_5^{--}$ はそれぞれ 2, 2.5 である。従つて SiO_2 と $Si_2O_5^{--}$ が random に共存しておれば、 R_1 が珪酸イオン濃度に対し直線的に変わると考えて

$$R_1 = \{2.5 \times (\alpha/2) + 2 \times (n_{Si} - \alpha)\}$$

$$/ \{(\alpha/2) + (n_{Si} - \alpha)\} \dots\dots\dots(III-30)$$

$$\therefore \alpha = 2n_{Si}(R_1 - 2) / (R_1 - 1.5) = \alpha_{st} \dots\dots\dots(III-31)$$

従つて前述の方法で R_1 を知れば、II-3, (a) 表のように $2.5 > R_1 > 2$ の時は $SiO_2 : (n_{Si} - \alpha_{st})$, $Si_2O_5^{--} : (\alpha_{st}/2)$ となり、且つ $\sum(O^{--})$ の項から消費された O^{--} が $(\alpha_{st}/2)$ であることが分る。この他の酸性成分については一々述べないので、同表によつて頂くことにしよう。なお遊離 O^{--} の濃度は明らかに

$$(O^{--}) = \sum_B(O^{--}) - \sum_A(O^{--}) \dots\dots\dots(III-32)$$

以上の考え方は、一般の塩基性スラッグは勿論、酸性スラッグにもそのまま適用できるように工夫しているのである。本例について計算すると下記のようになり、イオン分率は各イオンの g-ion/Mol を陰陽両イオンの濃度集計で除して求めるから Herasymenko & Speight²⁵⁾ の流儀にならつている。

構成イオン	濃度 (g-ion/Mol)	イオン分率
Ca ⁺⁺	0.449 (0.447+0.002)	0.399
Fe ⁺⁺	0.095	0.084
Mn ⁺⁺	0.066	0.059
Mg ⁺⁺	0.101	0.090
SiO ₄ ⁴⁻	0.258	0.229
PO ₄ ³⁻	0.014	0.012
Al ₂ O ₅ ⁴⁻	0.010	0.009
AlO ₃ ³⁻	0.014	0.012
Fe ₂ O ₅ ⁴⁻	0.009	0.008
FeO ₃ ³⁻	0.010	0.009
CrO ₂ ⁻	0.002	0.002
CrO ₃ ²⁻	0.004	0.004
O ⁻⁻	0.091	0.081
S ⁻⁻	0.002	0.002
計	1.125	1.000

従つて $N_{Fe^{++}}=0.084$, $N_{O^{--}}=0.081$, $N_{SiO_4^{4-}}=0.229$ となつている。

(m) 以上で塩基性スラッグの取扱ひ方を一応打切り酸性スラッグに関する事項を附加しておきたい。まず Eyt²¹⁾ の挙げている SiO_2 56%, FeO 17%, MnO 19%, CaO 5% (1630°C) を例に取つて、彼の方法から話を進める。この四成分のモル数はそれぞれ 0.932, 0.237, 0.268, 0.089 であり、 CaO はすべて SiO_2 と結合して非解離の $SiO_2 \cdot CaO$ (0.089モル) になつてゐるとする。この他 $FeO \cdot SiO_2$, $2MnO \cdot SiO_2$ が x, y モルずつ生成され、遊離の FeO, MnO 及び SiO_2 はおのおの f, m, s モルと考える。こゝでは非解離の $Fe_2O_3 \cdot 2MnO$ は無視しておく。 $FeO \cdot SiO_2$ と $2MnO \cdot SiO_2$ は、次式に従つて解離の度合いが温度に依存している。

$$\log K_6 = \log(FeO \cdot SiO_2) / (FeO)(SiO_2) = 1300/T - 0.87 \log T + 1.62 \times 10^{-3} T \dots (III-33)$$

$$\log K_7 = \log(2MnO \cdot SiO_2) / (MnO)^2(SiO_2) = 4370/T - 0.492 \log T + 0.92 \times 10^{-3} T \dots (III-34)$$

たゞし () 内は各成分のモル分率、 T は絶対温度とする。全モル数を N とすれば

$$xN/fs = K_6 = 8 \dots (III-35)$$

$$yN^2/m^2s = K_7 = 271 \dots (III-36)$$

$$x+y+0.089+s = 0.932 \dots (III-37)$$

$$x+f = 0.237 \dots (III-38)$$

$$2y+m = 0.268 \dots (III-39)$$

こゝで Eyt は K_7 を 270 と書いてゐるが、そのまゝ (III-34) 式から計算すると 271 となる。以上を解くと $f=0.045$, $m=0.029$, $s=0.531$, $x=0.192$, $y=0.120$, $N=1.006$ であるから $N_{FeO} = 0.045/1.006 = 0.045$ となる。ちなみに K_6 と K_7 の逆数を取るとそれぞれ 0.125, 0.00369 であるが、Murray & White²⁵⁾ の 1.000, 0.00243 (1600°C に較べて前者には喰違ひがある。然も温度係数からみても Eyt の K_6 が正、 K_7 が負である点も正反對になつてゐる。

(n) F. Körber や C.R. Taylor & J. Chipman は、単に $N_{FeO} = 0.237 / (0.932 + 0.237 + 0.268 + 0.089) = 0.155$ で宜しいと言つてゐる³⁾。

(o) 次に前の (b) 項に準じ、河合氏²⁴⁾ の方法ではどうなるであろうか。(%FeO) \geq (%MnO) の条件を必ずしも満たしていないが、一応次の連立方程式を立てみる。

$$f+0.01f^2s = 17 \dots (III-40)$$

$$s+0.0042f^2s+0.06sc+0.043m^2 = 56 \dots (III-41)$$

$$c+0.05^2sc = 5 \dots (III-42)$$

$$m+0.104sm^2 = 19 \dots (III-43)$$

たゞし f, m, s, c はそれぞれ遊離の (FeO), (MnO), (SiO_2), (CaO) であり、常數としては 1627°C (1900°K) の値をそのまま使つてゐる。第一近似解は $f_1 = 4.69$, $m_1 = 1.72$, $s_1 = 43.34$, $c_1 = 1.21$ となるから、この s_1 を (III-41) 式の 56 に置き換え、残りの三式の s を s_1 にすれば第二近似解は $f_2 = 5.21$, $m_2 = 1.95$, $s_2 = 41.02$, $c_2 = 1.46$ となる。この程度の近似で打切り、以下 (h) 項同様にして化合物の濃度を計算すると ($CaO \cdot SiO_2$) = 6.88%, ($2FeO \cdot SiO_2$) = 15.37%, ($2MnO \cdot SiO_2$) = 22.03% となる。従つて $N_{FeO} = 0.073/1.052 = 0.069$ である。試みに $2FeO \cdot SiO_2, CaO \cdot SiO_2$ 及び $2MnO \cdot SiO_2$ の解離恒數を求めてみるとそれぞれ 0.044, 0.290 及び 0.00422 となり、矢張り Murray & White²⁵⁾ の値に比して前二者の order に疑問が持たれる。たゞ温度係數がすべて正になつてゐるのは共通である。

(p) 最後に再び著者の方法によれば、 SiO_2, FeO, MnO 及び CaO の n_i はそれぞれ 0.593, 0.150, 0.170 及び 0.057 であるから $\Sigma(O^{--}) = 0.377$ となる。従つて $R_1 = 2.64$ であり $\Sigma(O^{--}) = 0.405$ となつて、(O^{--}) は存在できない。各イオンの濃度は

構成イオン	濃度 (g-ion/Mol)	イオン分率
Ca ⁺⁺	0.057	0.089
Fe ⁺⁺	0.150	0.235
Mn ⁺⁺	0.170	0.267
Si ₂ O ₅ ⁻⁻	0.187	0.294
Si ₃ O ₉ ⁶⁻	0.073	0.115
計	0.637	計 1.000

となる。故に $N_{Fe^{++}} = 0.235$, $N_{O^{--}} = 0$ である。なお $B = 520.6$ Kcal/Mol, $B_f = 0.13$ も計算される。

§ 2 (FeO) の活量

前節でノロの中の FeO のモル分率 N_{FeO} の算定法或はとくに遊離状態の FeO の濃度を議論したわけである。勿論それは FeO の活量 a_{FeO} に対する前提として意味のある量である。そこで暫くこの a_{FeO} をどのように定義しておいたらよいか考えてみたい。こゝで酸素で飽和された純溶鉄と純 FeO のノロが平衡している系を想定して、これを基準状態とすると

$$N_{FeO} = a_{FeO} = a_o = 1 \dots (III-44)$$

従つて一般に酸素を含む溶鉄と FeO を含有するノロが平衡しておれば

$$K = [\%O] / a_{FeO} \dots (III-45)$$

こゝで [%O] は極めて少量であるから、 a_o の代りに用いても危険ではない。又 K は温度のみの函数である。そこで (III-44) 式を代入すれば K は酸素の飽和

濃度 ($[\%O]_{sat}$) そのものになる。故に

$$a_{FeO} = [\%O] / [\%O]_{sat} \dots\dots\dots (III-46)$$

上式の $[\%O]_{sat}$ は J. Chipman, K. L. Fetters & C. R. Taylor²³⁾ によつて

$$\log [\%O]_{sat} = -6320/T + 2.734 \dots\dots\dots (III-47)$$

或は酸素の形を仮りに $[FeO]$ としてみると

$$\log [\%FeO]_{sat} = -6320/T + 3.386 \dots\dots\dots (III-48)$$

然し一般の鋼浴では $[C]$ と $[O]$ が絶えず反応するわけであるから、 $[O]$ の平衡分配を容易に断定し得ないであろう。仮りに平衡状態を想定してみても事態はなかなか複雑である。すなわち (III-46) 式を書き換えて

$$a_{FeO} = f_0 [\%O] / [\%O]_{sat} \dots\dots\dots (III-49)$$

ただし f_0 は $[\%C]$ によつて支配される酸素の活量係数である。この f_0 の値に関しては、S. Marshall & J. Chipman²⁴⁾ と Herasymenko & Speight¹⁹⁾ の結論が全く正反対になつていて、下にその一部を比較しておく。

[%C]	f_0	
	Marshall & Chipman (1540°C)	Herasymenko & Speight (平均1625°C)
0	1.00	1.00
0.05	0.97	1.04
0.10	0.94	1.08
0.20	0.88	1.18
0.50	0.74	1.56
1.00	0.55	2.27

このうち前者は Fe-C-O 系について実験的に求められたものであり、後者は酸性平炉データ²⁰⁾から計算されている。然も Herasymenko & Speight は前者の結果は正しくないと論駁している。こゝで竹内博士²¹⁾の理論的計算をふりかえつてみると、前記 Marshall & Chipman のデータを使つて次の式を提出している。

$$f_0 = \frac{1}{1-2y} \exp \left\{ -7 \frac{2y}{1-y} \right\} / 0.991 \quad (1540^\circ C) \dots\dots\dots (III-50)$$

ただし y は $[O]$ の原子率であり、 $y \leq 0.02$ では f_0 が CO ガスの圧力 P_{CO} の増すにつれて ($P_{CO} = 1 \sim 20 \text{Atm.}$) 僅かに増えるが、 $y > 0.02$ ならば上式で充分であると述べられている。これは基礎データを共通にしているから f_0 の推移に関しては Marshall & Chipman の結論と同じことになつている。これ等の不一致がまだ満足すべき段階に達していないことを物語っている。

さて (III-49) 式に従つて a_{FeO} を見積つてみる。前節で用いたノロの例について $[\%O]$ を IV-1 図 (IV 章参照) から 0.016% と推定し、 f_0 として Marshall

& Chipman の与えた $0.94 ([\%C] = 0.10)$ を採用すれば

$$a_{FeO} = 0.94 \times 0.016 / 0.208 = 0.072$$

然るに前に触れたように、Samarin, Poliakov & Shvartsman⁹⁾ は T aylor & Chipman のデータから塩基性スラッグの a_{FeO} (1600°C) を三元組成図中に示している。これは著者の論文²²⁾の中に再掲してあるが、 $FeO = 9.5$ モル%, $CaO + MnO + MO = 61.7$ モル%, $SiO_2 + 2P_2O_5 + 1/2Fe_2O_3 + 1/2Al_2O_3 = 28.8$ モル% (この数字は三者のモル数の和を 1 に換算して 100 倍したものである) に対して $a_{FeO} = 0.25$ となる。従つて両者の差は著しいものがある。ついでに著者の計算²²⁾によつて塩基性成分 (ΣCaO で代表する) と酸性成分 (ΣSiO_2 で代表する) の活量を求めると、おのおの $a_{\Sigma CaO} = 0.22$, $a_{\Sigma SiO_2} = 0.015$ となる。そこで仮りに $2CaO \cdot SiO_2$ 及び β -クリストバライト飽和曲線が、それぞれ ΣCaO , ΣSiO_2 の対辺 (二成分系組成図) に平行であるとし、二元系における飽和濃度 $N'_{\Sigma CaO} = 0.597$, $N'_{\Sigma SiO_2} = 0.685$ に対して活量を求め直すと ΣSiO_2 に対して ~ 0.5 であるから相対値は $a'_{\Sigma SiO_2} = 0.015 / 0.5 = 0.03$ となる。勿論 $0.617 > 0.597$ であるから ΣCaO に対しては $a'_{\Sigma CaO} = 1$ ということになる。すなわち ΣCaO の活量は著しく大きく殆んど 1 と見られるのに反し、 ΣSiO_2 の活量は大変小さい。これが塩基性スラッグの大きな特徴となつている。

そこでいよいよ N_{FeO} との関係を調べてみよう。前節の計算結果を見易いように一覧表にまとめておくと

分 類	N_{FeO}	a_{FeO}
酸素平衡分配に基づく計算	—	0.072
三元活量圖	0.095	0.25
§ 1, (a)	0.131	
(b)	0.119	
(c)	0.227	
(d)	0.328	
(e)	0.213	
(f)	0.115	
(h)	0.066	

もし a_{FeO} の信頼し得る値として 0.25 の order を採用すれば (c) 或は (e) の方法はかなりよく (FeO) の活動能を示していることにならう。たしかに Murray & White²⁵⁾ や Eyt²¹⁾ は、 N_{FeO} などのモル分率で活量に置き換えようと試みている。然し上記の事実は、不用意な計算におち入つてはならないこと一或は「スラッグ・モデル」の正しい解釈を要請していることに氣附く。

第二にイオンのな取扱い方に移る必要がある。Lo-Ching Chang & J. Chipman²⁶⁾ は (III-46) 式の代りに

$$a_{Fe^{++}} \times a_{O^{--}} = a_{FeO} = [\%O] / [\%O]_{sat} \dots (III-51)$$

と置き換え、更に Fe^{++} の活量係数を 1 とすれば

$$N_{Fe^{++}} \times r_{O^{--}} - N_{O^{--}} = a_{FeO} \\ = [\%O] / [\%O]_{sat} \dots (III-52)$$

となると述べた。こゝで $r_{O^{--}}$ は O^{--} の活量係数 ($N_{O^{--}}$ が % 単位でないから $f_{O^{--}}$ と書いていない) とする。そこで $a_{FeO} = 0.25$ として前節の結果から $r_{O^{--}}$ を求めてみよう。

分類	$N_{Fe^{++}}$	$N_{O^{--}}$	$N_{SiO_4^{4-}}$	$r_{O^{--}}$	$r_{O^{--}}$ (calc.)	r_{\pm}	r_{\pm} (calc.)
§1	(i)	0.150	0.304	0.618	5.48	5.96	2.34
	(j)	0.134	0.234	0.647	7.97		2.82
	(k)	0.079	0.134	0.215	23.62		4.86
	(l)	0.084	0.081	0.229	36.74		6.06

この表中、 $r_{O^{--}}$ (calc.) とは Samarin & Shvartsman²⁷⁾ による次式から求めたものである。

$$\log r_{O^{--}} = 1.53 N_{SiO_4^{4-}} - 0.17 \dots (III-53)$$

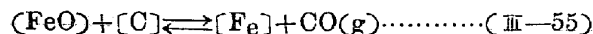
又 $r_{\pm} = \sqrt{r_{Fe^{++}}^2 \times r_{O^{--}}^2} = \sqrt{r_{O^{--}}}$ は FeO の平均活量係数で、Esin & Kozheurov⁶⁾ によると次式から得られる。

$$\log r_{\pm} = 0.2(1 - N_{O^{--}}) + 0.7(1 - N_{O^{--}})^2 \dots (III-54)$$

上表でとくに r_{\pm} (calc.) と断つてあるのが上の式から得られた値である。こゝで三元活量図から得られた $a_{FeO} = 0.25$ より r_{\pm} (或は r_{FeO}) を求めると、 $r_{FeO} = 0.25 / 0.095 = 2.63$ となるから (j) の結果にもつとも近いことになる。たゞし Chang & Chipman⁹⁾ は、($N_{Ca^{++}} + N_{Mg^{++}}$) に関係なく $r_{O^{--}} = 1$ であると述べている。

次に酸性スラッグに関しても付け加えておこう。第一に前節 (n) 項のように $N_{FeO} = 0.155$ で充分 a_{FeO} に近似できるという意見もある。すなわち Raoult 法則の成立つことを認めている。

第二に Eyt²¹⁾ は次のように言っている。まず次の反応を考えてみる。



この平衡恒数を K_4 とすれば

$$K_4 = a_{Fe} \cdot P_{CO} / a_{FeO} \cdot a_C \dots (III-56)$$

このうち a_{Fe} 及び P_{CO} は何れも 1 としてよいが、 a_{FeO} は $[FeO]$ のモル分率と $[FeO]_{sat}$ のモル分率との比とし、 a_C は $[C]$ の原子率に等しいとする。もしノロもメタルも 1.78g-mol/100gr と考えると

$$a_{FeO} = \{ [\%FeO] / 72 \times 1.78 \} / \{ [\%FeO]_{sat} / 72 \times 1.78 \} \dots (III-57)$$

$$a_C = N_C = [\%C] / 12 \times 1.78 \dots (III-58)$$

又 K_4 は温度のみの函数で次式で与えられる。

$$\log K_4 = -8570/T - 2.15 \log T$$

$$+ 0.53 \cdot 10^{-3} T - 0.16 \cdot 10^{-6} T^2 + 14.59 \dots (III-59)$$

従つて 1630°C, $[\%C] = 0.20$ であれば $a_{FeO} = 1/K_4 \cdot \{12 \times 1.78 / 0.20\} = 1/2917 \{12 \times 1.78 / 0.20\} = 0.037$ となるので可成り小さい。なお (III-47) 式の分母は、Eyt の与えた値から内挿して $0.0119([\%O]_{sat}) = 0.678$ に当る。たゞし (III-47) 式からは 0.259% である) となり、同時に IV-1 図 (IV 章参照) から $[\%O]$ を推定すれば 0.015% となるから同式より $a_{FeO} = 0.022$ と計算され、order は近いものになつている。何れにしても (n) 項の解釈とは相当開きがある。

第三に (o) 項の結果は $N_{FeO} = 0.069$ で前者に近い。最後にイオンの見ると $N_{O^{--}} = 0$ であるから r_{\pm} を支配するものは $r_{Fe^{++}}$ であろう。

IV. 製鋼反應理論の展望

いよいよこの章では、これ迄に作り上げて来た「スラッグ・モデル」の立場に立ちどのようにしてノロの反応性を表わしたらよいか、或は製鋼における炉内化学反応の支配因子としてどれだけのものを取上げればよいかを考察する。

§ 1 製鋼作業記録の統計的解析

(a) まず第一に、作業経験によつて我々は或る若干の因子が極めて支配的な働きをしていることを知っている。従つてそれ等の因子を目的に応じて整理し、なるべく作業現場に有用な形にまとめ上げる努力をせねばならない。たとえば Fetters & Chipman²⁾ その他によつてこの方向に大きな業績が残されている。とくに塩基性平炉における溶鋼中酸素量については、 $[\%FeO]$ 或は $[\%O]$ を他の因子群一少くとも現場的に迅速に且つ比較的容易に掴み得る因子から推定しようとしている。一例を挙げると、 $[\%C]$ 、脱炭速度 $d[C]/dt$ 、 $(\%FeO)$ 或は $(\%Fe_2O_3)$ を加算した $(FeO)_t$ ((II-2) 式による)、その他 $[\%C]$ と R(II, §1, (c)) とによつて適宜選択する常数などである。これは確かに有効な方法の一つであるが、勿論本質を領くものでなく、国情、地域、原料事情、工場作業の推移などに攪乱される恐れもあり、少くとも客観性に乏しい憾みが残る。この範囲に属する論文乃至はその他記述的な報告は更に多数を挙げることも出来ようがこの程度に止める。

(b) 同じく現場データを基にし、Darken & Larsen⁶⁾ が勝れた研究を發表している。その際データの信頼性と有用性とを考慮し、Sampling に当つて次の三点を強調している。

- (1) 温度既知であること
 (2) ノロとメタルの試料が同時に採取されていること
 (3) 試料が何れも平衡組成に近いことが保証されるために、最終反応が充分ゆつくり進んでいること
 かくして塩基性平炉について、[Mn]平衡と脱酸問題を考察し、II, §1, (n) で述べた“L”によつて[Mn]平衡を扱い、脱硫に関しては次式を提出している。

$$(S)_w / [S]_w = N_s \left\{ A + B' \frac{(CaO)_f}{(FeO)} + C[Mn]_w \right\} \quad \dots\dots\dots (W-1)$$

こゝで $(S)_w$, $[S]_w$ 及び $[Mn]$ は wt.% を示し、 N_s : スラッグの全モル数, $(CaO)_f$: 遊離石灰のモル分率(ただし“L”の分子に相当するものではない), (FeO) : 全 FeO のモル分率, A, B&C: 常数である。この idea はスラッグ構成に一步踏み込んだもので、現場データを見事に消化している。Grant & Chipman の“Excess base”が実験データに関する限り、脱硫指示量でありながら、現場データについて思わしくない事実と対照されている

§ 2 基本系諸反応の考察

これは前記のように複雑多岐にわたる見掛けの諸反応を、多数の基本系に単純化した上で熱力学的或は速度論的に実験研究を反復し、情報を蓄積しようとする常道である。本邦でも故柴田博士を始め、沢村、的場、佐野、丹羽、竹内、斎藤、三本木、梶野、芥川、大中の諸博士の他柳橋、不敏、大谷、川合助教授等新進学徒の勝れた業績は広く周知のところである。これ等を精細に解説するいとまはないが、海外の動向をも加味してその主流を探つてみたい。

(a) 基本データの整理

第一に実験結果の解析、もしくは推論に必須の熱力学的諸数値は是非とも一括整理しておきたいものである。この点“Basic Open Hearth Steelmaking”(以下 B.O.H.S. と略記しておく)は高く評価せられることであろう。これと共に Richardson & Jeffes³³⁾ は鉄鋼製錬に苦心を持たれる酸化物、化合物及び硫化物について、一切のデータを異常な努力で総括している。なお Kubaschewski & Evans³⁴⁾ の小著も参考に供せられるであろう。

(b) 金属性溶液としての溶鋼の挙動

まずこの基本系として、 F_2 に第二、第三元素などを溶解せしめた融液について、稀薄溶液における挙動、或はかなり広範な濃度域にわたる理想性、規則(もしくは正規又は正則)性乃至は準規則性の検討を行うことになる。

換言すれば添加元素 i 成分の a_i , r_i (或は f_i) の決定ということになる。この点に関しても前記 B.O.H.S. に総合的な記述が見られるし、Chipman³⁵⁾ 及び Chipman & Elliot³⁶⁾ の解説に精しく内容を伺い知ることが出来る。佐野博士³⁷⁾³⁸⁾³⁹⁾ も固溶 C の活量係数(活動係数とも呼んでいる)並びに溶解 C, O 及び S の活量係数に対する第三元素の影響を論じている。又 f_s に及ぼす添加元素の影響については、Sherman & Chipman⁴⁰⁾ のレポートもある。以上は純化学的の実験手段に依存したものが多いが、ノロのイオン性を利用し CaO-Al₂O₃-CaC₂ 系スラッグを電解質とした濃淡電池の起電力から溶 Fe 中の C の活量を決め、ほぼ既往のものに近い結果を得た Esin & Gavrilov⁴¹⁾ のアルバイトも注目される。本邦でも類似の idea により、三本木教授や大谷助教授⁴²⁾ が Fe-C 及び Fe-Si 系に関し成果を発表している。これ等を総合して現実の溶鋼の真の姿に次第に接近し、理解も深められてゆくことと思われる。

(c) 溶融スラッグの挙動

これに関しては II 及び III 章で或る側面から敘述し、いかに抜本的把握が困難であるかを痛感せしめられたわけである。従つて本稿の目的も考え合わせこの項では二、三補足するだけに留め、電導度、粘性、表面張力、透電恒数などの物性論的観点には立ち入らないでおく。主としてスラッグ構成成分の活量に関して紹介することになるが、総合的な解説としては B.O.H.S. や Darken⁴³⁾ の分担した記述が勝れている。論文を開けてみても極めて多く認められ、関心のまともなりそれだけ本質的意義の認識せられている模様が伺われる。極く一部の展望に終ると思うが、まず Rey¹⁷⁾¹⁸⁾ が SiO₂ 基の二元融液について 1600°C における各成分の活量を熱力学的に計算し、構造論に及んでいるのが着目すべきことと考える。これと同一手段で Richardson¹⁹⁾ が FeO-SiO₂ 系に関する研究を行つている。一方 Murray & White や Eyt の考え方は既に述べたとおりである。実験的には蒸気圧測定を利用した Callow⁴⁴⁾ のものや、化学平衡測定の常道を進んでいるものが多数見受けられる。たとえば、Schuhmann & Ensio⁴⁵⁾ は γ -Fe 飽和の鉄珪酸塩 (SiO₂, 0~40wt.%) と CO, CO₂ 混合気体の 1250~1400°C における化学平衡を測定し、 a_{FeO} の温度函数式、FeO-SiO₂ 系の活量図 (1250~1350°C) を与えている。これと同一手段によつて Michal & Schuhmann⁴⁶⁾ は、固体 SiO₂ 飽和の鉄珪酸塩の a_{FeO} を求めている。なお CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系に関しては的場、三本木教授、大谷助教授及び中村氏⁴⁷⁾ による系統的な研究がある。まず Fe-

Si 系, CaO-SiO₂ 系及び H₂-H₂O 混合気体の組合わせにつき, 1600°C 前後における SiO₂ 並びに 2CaO·SiO₂ 飽和の両極限状態を調べて構成成分の活量を決定し, 続いて擬 CaO 飽和及び Al₂O₃ 飽和の三元組式にまで拡張している. これと軌を一にする沢村教授⁴⁶⁾の研究もあつて, 若干相互に討論せられている.

これ等の方向の進展と共に, Lo-Ching Chang & Derge⁴⁹⁾によつて創始せられたいわゆる電気化学的方法も注目されている. たゞしこの初期の実験技術には改善を要する根本的な不安, 換言すれば C-SiC 電極対によつて生ずる熱起電力の償却とか, 一層重要な問題として起電反應の解析に疑念を抱かせるものを残している. 坂上氏⁵⁰⁾はこれ等の事実に着目し, SiO₂ 基二, 三及び四元系に関し独自の構想で解決を試みている. これ等と共に溶融 Ag 電極を用いて a_{FeO} を可逆起電力として取り出す大中博士⁵¹⁾⁵²⁾の「酸化ポテンシャル」に関する一連の実験研究が興味深い.

(d) 製鋼基本反應に関する平衡論と速度論

かくして前二項の両相に炉内雰囲気或は耐火煉瓦裏張の諸相を加味して界面反應を静的, 更に一步進んで動的に論ずることとなる. 塩基性平炉操業について, 物理化学的見地より反應過程の関連性を論じた大中博士及び佐々木教授⁵³⁾⁵⁴⁾の労作が勝れている. 又佐野博士⁵⁵⁾の特別寄稿によつて啓蒙されること甚だ大である. 更に B.O. H.S. に引用された脱炭反應の速度論的解釈は, この基礎理論の手際よい運用によつて成功している一例である. 丹羽教授の研究室でもこの方面に力を注がれている.

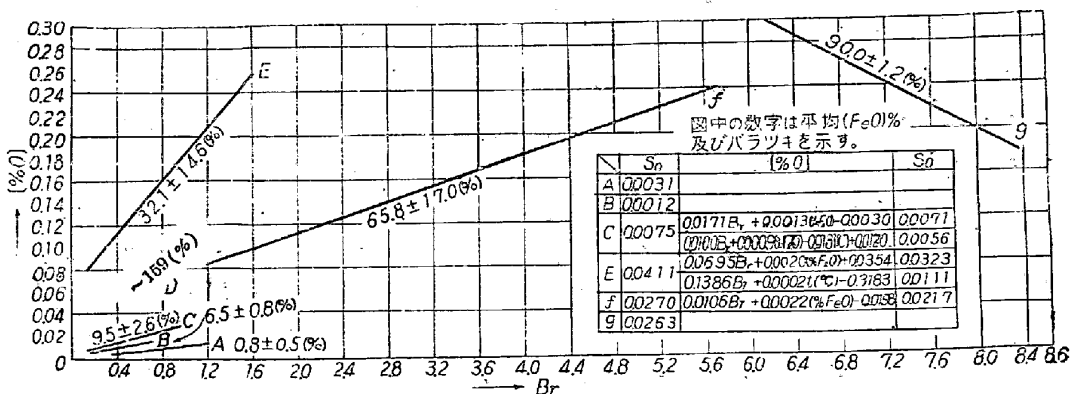
これに加えて, ノロの完全電離模型から出発して基本反應をすべてイオン間平衡式に表わそうとした Herasymenko & Speight¹⁰⁾²⁶⁾の学説も高く評価されている. たゞしこの理論の依存している「スラッグ・モデル」

そのものに検討の余地が多分に残されているのは前述のとおりである. 近年竹内教授, 齋藤教授及び柳橋助教授のグループ或は吉田氏, 堀川(映二)氏による統計熱力学的手法の活用は全く新しい境地を開拓しているものである.

§ 3' B_r とスラッグ反應機能との関係

(a) 溶鋼中酸素量

前にⅡ章 § 2 で述べたように, 多数の溶解例についてスラッグ試料の B_r を計算し, 同時採取のメタル中の酸素量との関係を調べた. これがⅣ-1 図であつて, (% FeO) に着目して層別を行つている. すなわち A, B, C, D 及び E の現場データによる群と, f, g の実験室データによる群との 7 群に別けられている. なお各直線群には平均 (%FeO) とその標準偏差を併記している. これ等データの出所及び各群の内訳並びに参考事項はⅣ-1, (a) 表に示した. 引用データの符号を説明すると, H-1 は Herasymenko & Speight¹⁰⁾ の塩基性平炉データ中 Bomb test による酸素分析値を用いたことを示し, とくに Spoon test によつたものを H-2 とした. H-3 は Herasymenko⁵⁰⁾ の酸性平炉データ, B, L は Brower & Larsen⁵⁶⁾ の塩基性平炉データ, F, C-1 は Fetters & Chipman²⁾ の塩基性平炉データ, F, C-2 は同じ著者の実験室データ,²⁰⁾ T, B は Tenenbaum & Brown⁵⁷⁾ の塩基性平炉データ, G は学振報告⁵⁸⁾ 中の塩基性電弧炉データである. なおⅣ-1 図に挿入した S₀ は, B_r から [%O] (溶鋼中酸素分子の wt.% を示す) を推定した場合の標準誤差であり, 次の列の代数式は, B_r のほかに (%FeO), [%C] (溶鋼中炭素の wt.% を示す) 及び t(°C) (溶鋼とノロの温度差も無視できないが, 記録温度をそのまま採用している) の各因子を用いて三或は四重相関によつて [%O] を推定しようとしたものである. 更に次の列の S₀' は, その代数式から [%O] を



Ⅳ-1 圖 溶融スラッグの鹽基度 B_r と鋼溶中酸素量との關係 (274 試料)

IV-1 表 溶融スラッグの鹽基度 B_r と溶鋼中酸素量との相關分析に關する一覽表

(a) 引用データの分類

引用データ 分類群	H-1	H-2	H-3	B, L	F, C-1	F, C-2	T, B	G	小計	備 考
A						5		18	23	
B	5	3	5						13	
C	11	8	16	3			20	2	60	[%O]:0.06~0.99%
D							3		3	
E	1				20	91			112	括弧内は温度既知(1538~1723°C)のデータの数を示す。
f	(1)				(0)	(82)			(83)	
g						46			46	
小計	17	11	21	3	20	159	23	20	274	

(b) 相關分析の結果

C 群	0.690** (~48%) (%FeO)		[%O]	備 考
	B_r	0.688** 0.480**		
	(%FeO)		0.623** 0.324**	

C 群	0.821** (~67%) (%FeO)		[%C]	[%O]	備 考
	B_r	0.688**			
	(%FeO)	-0.409**	0.623** -0.302**	2.02	
	[%C]		-0.719** -0.616**		

E 群	0.792** (~63%) (%FeO)		[%O]	備 考
	B_r	0.487** 0.057		
	(%FeO)			

推定する際の標準誤差である。この相關分析の内容はIV-1, (b) 表に詳細に記してあるので、本文としては繰返さないことにする。たゞ、重及び偏相関係数の右肩に附けた**は1%の危険率で有意、*は5%の危険率で有意であることを示している。更に無印のものは有意と認められないことを意味している。

かくしてA~E群では、 B_r の増すと共に[%O]も増え、傾斜も(%FeO)が増すにつれて著しくなると共に[%O]の絶対量もたかい。人工スラッグでもf群は同じ傾向であるが、g群では逆に[%O]は減つていく。これは平衡条件が殆んど満足されているとし、III,

E 群	0.971** (~94%) t(°C)		[%O]	備 考
	B_r	0.326** -0.546		
	t(°C)			

E 群	0.922** (~85%) (%FeO)		[%O]	備 考
	B_r	0.904** 0.525**		
	(%FeO)			

§2(文献32, (或はII, §1, (t)参照)で述べた要領で a_{FeO} の推移を考えれば理解できる。すなわち(%FeO)がほぼ同一値を取る時、高塩基範囲ではその度合の著しいほど a_{FeO} が減少し、従つて[%O]も減つてくるのである。

(b) 脱硫能

同じくIV-2, (a) 表の内訳の試料について、 B_r とスラッグ脱硫能(%S)/[%S] (こゝに(%S)はスラッグ中Sのwt.%, [%S]は同時採取の溶鋼中Sのwt.%である)との關係を調べた。同表符号のうち、前項と重複しないもののみ説明すれば、MはManterfield⁵⁹⁾の塩基性平炉データ、D, LはDarken & Larsen⁶⁾の塩基性平炉データ、Z-1はZea⁶⁰⁾の塩基性平炉データ中精錬作業時のもの、Z-2は同じ著者の鑄込作業時のものを示す。なおこの場合及び次の(c)項ではH-2は必要ないからすべてH-1として表わした。

この相關分析の結果が同表(b)であり、図示すればIV-2図のとおりである。このうちA~E群は現場データ、f及びg群は実験室データから得られており、 S_r, S_r' の意味は前項と全く同じことである。

このように一般に B_r が増すほど(S)/[S]も増し、

IV-2 表 溶融スラッグの鹽基度 B_r と脱硫能との相關分析に關する一覽表

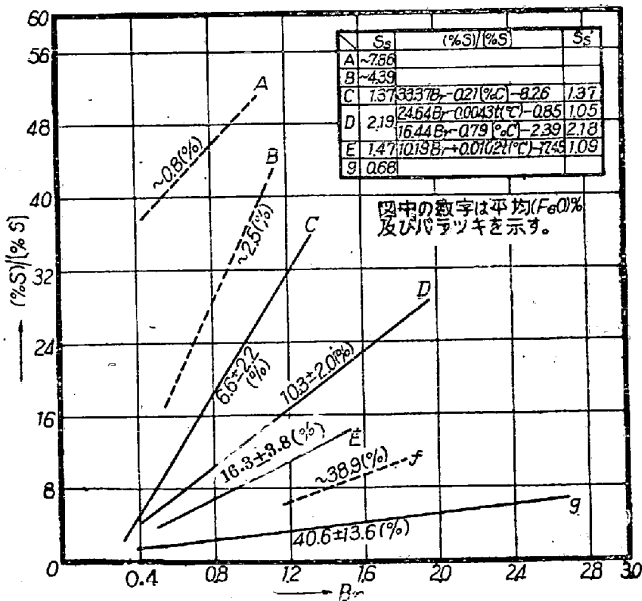
(a) 引用データの分類

引用データ 分類群	H-1	T, B	M	D, L	F, C-1	F, C-2	Z-1	Z-2	G	小計	備考
A			5				2		9	9	[%C]:0.23~2.56% D, Lのうち[%C]未知のもの2ヶ、残りの92ヶは[%C]:0.085~2.60%である。括弧内は温度既知(1500~1600°C)のデータの数を示す。括弧内は温度既知(1530~1626°C)のデータの数を示す。
B			2	1			17	9	7	14	
C	10		3	24	1		20	17	1	40	
D	(16)	12		(24)			(19)	(3)	(1)	94	
E	3	11	1	22	15		3	3	2	60	
f	(2)			(21)			(3)		(2)	(63)	
g						6				6	
小計	29	23	11	47	16	68	42	29	20	285	

(b) 相關分析の結果

群	B_r	$t(^{\circ}\text{C})$	(S)/[S]	備考
C群	0.969^{**} (~94%)		(S)/[S]	
	0.653^{**}	0.969^{**}		0.969 は重相関係数、()内の~94%は寄與率を示す。各欄中、上の数字は単相関係数、下の数字は偏相関係数である。 $B_r: [\%C] = 57.6:1$ (寄與率の比)
	0.256^{**}	0.950^{**}		
	[%C]		0.623^{**}	
			-0.052	
D群	0.841^{**} (~71%)		(S)/[S]	
	0.656^{**}	0.839^{**}		92ヶのデータに關するもの $B_r: [\%C] = 11:1$
	0.406^{**}	0.780^{**}		
	[%C]		0.504^{**}	
			-0.113	

群	B_r	$t(^{\circ}\text{C})$	(S)/[S]	備考
D群	0.944^{**} (~89%)		(S)/[S]	
	0.592^{**}	0.943^{**}		63ヶのデータに關するもの $B_r: t(^{\circ}\text{C}) = 23:1$
	0.324^{*}	0.920^{**}		
	$t(^{\circ}\text{C})$		0.531^{**}	
			-0.102	
E群	0.833^{**} (~69%)		(S)/[S]	
	0.498^{**}	0.823^{**}		28ヶのデータに關するもの、ただし60ヶのデータについて B_r と (S)/[S] の単相相関係数は 0.746 である。 $B_r: t(^{\circ}\text{C}) = 4.97:1$
	0.140	0.761^{**}		
	$t(^{\circ}\text{C})$		0.523^{**}	
			0.230	



IV-2 圖 溶融スラッグの鹽基度 B_r とスラッグ脱硫能 (S)/[S] との關係 (285 試料)

(%FeO) の少い群ほど (S)/[S] がたかく傾斜も著しい。たゞし g 群に關しては、これに含まれない 27 データについて $B_r = 3.05 \sim 7.09$ の高塩基度まで拡張しても、(S)/[S] が平均 4.3 となつて B_r の影響を受けない。なお平均 (%FeO) は 79.3% である。

(c) 溶鋼中残留磷量

更に IV-3, (a) 表に示す現場データについて、 B_r と溶鋼中残留磷量 (溶鋼中の P の wt.% を取り [%P] と書いている) との關係を調べた。同表 (b) が相關分析の結果であり、図示すれば IV-3 図のとおりである。これから分るように、 $B_r = 0.55 \sim 0.70$ 前後に著しい折点をもつ若干の直線群が得られる。このうち A, C 及び D 群 (或は d 群) は一般に [%P] の製品規格限界を上廻つている。従つて我々の希望するのは a, b 及び c 群ということになり、 B_r の増すほど、或は一般的に (%FeO) の多いほど [%P] は減少し、a 群より c 群に移るに従つて傾斜がゆるくなつている。又 S_p 及び S_p' の意味も前二項と全く同じことである。なお IV-3, (a) 表に含まれない G の 20 ケのデータ (平均 (%FeO)

IV-3 表 溶融スラッグの鹽基度 B_r と溶鋼中残留燐量との相關分析に關する一覽表

(a) 引用データの分類

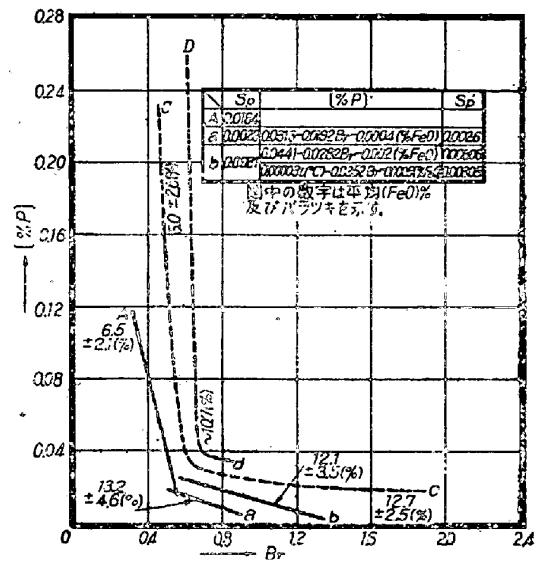
引用データ 分類群	H-1	F, C-1	T, B	Z-1	Z-2	G	小計	備 考
a	14	13	23	2	7	1	53	括弧内は温度既知 (1550~1706°C) のデータの数を示す。
b	7	5		23	7	1	43	
c	(7)	(0)		(22)	(0)	(1)	(30)	
d				3	5	3	11	
A					3		3	
C	7			10	12	1	30	
D				4	2		6	
小計	28	18	23	43	29	6	147	

(b) 相關分析の結果

群	B_r	(%FeO)	(%P)	備 考
a群		0.807** (~65%)		0.807 は重相関係数、 () 内の~65%は寄 與率を示す。各欄中、 上の数字は單相関係 数、下の数字は偏相 関係数である。 $B_r:(\%FeO)=1.02:1$
		0.799**	-0.766**	
		0.515**	-0.401**	
			-0.764**	
			-0.393**	
b群		0.841** (~71%)		43ヶのデータに關する もの $B_r:(\%FeO)=6.02:1$
		0.788**	-0.838**	
		0.507**	-0.646**	
			-0.707**	
			-0.139**	
b群		0.830** (~69%)	t(°C)	30ヶのデー タに關するもの $B_r:(\%FeO):$ $t(°C)=2.54:$ $1:0.51$
		0.790**	0.626**	
			0.438**	
			0.185**	

が~1%の還元期スラッグに關するものは、IV-3 圖中 a 或は b の何れかの群に屬することが分る。

このような三項にわたる諸観測事實は、我々の原則的な、同時に經驗的な理解を正しく裏付けるものであり、以上の諸因子によつて現場データも或る程度美しく整理されている。これ等因子のうち B_r は II, §2, (b) によつて CaO/SiO_2 から推定できるので、現行製鋼作業の脱酸、脱硫及び脱磷に關する大要が IV-1, 2 & 3 圖に収められていると考える。このようにして、これ以外の諸反応についても逐次有効な因子の組合わせによつて理解



IV-3 圖 溶融スラッグの鹽基度 B_r と溶鋼中残留燐量との關係 (147 試料)

を深めてゆきたいと思う。

然しこれ等の試みはあくまで或る近似的な手法を基にしたものであつて、本質的、総合的な理解に程遠いことを反省せねばならない。

V. 結 論

以上 II~IV 章にわたつて記述したところを要約すれば次の如くである。

(1) 製鋼作業のうち、炉内の溶融スラッグが關与する諸反応を充分理解して作業管理に寄与するためには、そのスラッグのミクロ的な構成になるべく忠実なモデルを作り上げる努力を繰返さねばならない。

(2) このため、これまで提案されている数多くの近似的な扱いを充分吟味し、その内容を消化した上で相互の勝れた着想を生かしたい。

(3) 製鋼作業に密接な關係を持ち、「スラッグ・コントロール」の目安となるノロの塩基度に関しては、第一に便宜的な表現形式が多く採用されている。これ等を或る

スラッグの事例について示したが、この多くはノロの構成に関する経験的知識に基づくものである。第二にノロの反応機能を正しく解釈するために都合のよいマイクロ構造が設定されている。第三に、次第にノロの塩基性成分及び酸性成分の本質を衝こうと努力されている。この中にはイオンの構成を考慮したものが多く見られ、今後この構想と共に生成化合物をも加味した総合的な構成にもつとも忠実なモデルから塩基度或はある特性値を作らねばならぬ。

(4) ノロの主要成分のうち、とくに (FeO) の遊離濃度、或は一步進んで活量算定の具体的方法を展示した。これは前項に関連するところ多く、ノロの酸化或は還元能の解釈に欠くことのできない要素である。

(5) 溶鋼とノロの界面化学反応を基本系に分離し、次第に総合する経過の概要を述べ、その両相の各構成成分の活量が如何に重要な役割を果すものであるかを強調した。

(6) 一つの試みとして、たとえば $\Sigma\text{CaO}/\Sigma\text{SiO}_2$ のような在来の塩基度に代る B_r というノロの或る特性値を提出し、その性格を二、三吟味した。つゞいてノロの反応性として、脱酸、脱硫及び脱磷力の三者を例に取り、多数の溶解例につきノロの塩基度 B_r 、(%FeO)、[%C] 或は作業温度の各因子を組合わせてそれ等の能力を推定しようとする相関分析の有用性を示した。

終りにこの資料作製に多大の援助を頂いた森一美氏(茨城大学助教授)、仁木誠之助氏(川崎製鉄)、坂上六郎氏(日曹製鋼)、新実稔生氏(東大生研研究生)及び沢本新子嬢に厚く感謝して筆をおく。(昭和28年4月寄稿)

参 考 文 献

- 1) 堀川: 鐵と鋼, **39** (1953) 1, 22
- 2) K. L. Fetters & J. Chipman: Trans. AIME, **140** (1940) 170
- 3) AIME: Basic Open Hearth Steelmaking, (1951) p. 196
- 4) W. L. Kerlie: J. Iron & Steel Inst., **167** (1951) 1, 9
- 5) 一戸: 鐵と鋼, **34** (1948) 4~6, 4
- 6) L. S. Darken & B. M. Larsen: Trans. AIME, **150** (1942) 87
- 7) G. G. Hatch & J. Chipman: J. Metals, **1** (1949) 4, 274
- 8) O. A. Esin & V. Kozheurov: Chemical Abstracts, **43** (1949) 8, 2908
- 9) A. M. Samarin, A. W. Poliakov & L. A. Shvartsman: Izvest. Akad. Nauk. SSSR, (1949) **12**, 1639
- 10) P. Herasymenko & G. E. Speight: J. Iron & Steel Inst., **166** (1950) 12, 289
- 11) 松下: 鐵と鋼, **37** (1951) 11, 11
- 12) 松下: 分析化學, **1** (1952) 2, 190
- 13) Bichowsky & Rossini: The Thermochemistry of the Chemical Substances, (1936)
- 14) M. L. Huggins & Kuan-Han Sun: J. Phys. Chem., **50** (1946) 4, 319
- 15) H. Lux: Z. Elektrochemie, **45** (1939) 303
- 16) F. D. Richardson: Discuss. Faraday Soc., (1948) 4, 244
- 17) M. Rey: Discuss. Faraday Soc., (1948) 4, 257
- 18) M. Rey: Revue de Métall., **46** (1949) 12, 849
- 19) 柳澤, 渡邊 & 關: 日本金屬學會誌, **B, 15** (1951) 10, 478 & **A, 15** (1951) 10, 339
- 20) K. L. Fetters & J. Chipman: Trans. AIME, **145** (1941) 95
- 21) E. Eyt: Les Laitiers Métallurgiques et Leurs Réactions, (1949)
- 22) H. Schenck: Physikalische chemie der Eisenhüttenprozesse, (1934) Band II, S. 21
- 23) H. Schenck: ibid., S. 41, Zahlentafel 3
- 24) 河合: 鐵と鋼, **29** (1943) 10~11, 809
- 25) P. Murray & J. White: Discuss. Faraday Soc., (1948) 4, 287
- 26) P. T. Carter: Discuss. Faraday Soc., (1948) 4, 307
- 27) A. M. Samarin & L. A. Shvartsman: Chemical Abstracts, **44** (1950) 5, 1863
- 28) P. Herasymenko & G. E. Speight: J. Iron & Steel Inst., **166** (1950) 11, 169
- 29) H. Flood & K. Grjotheim: J. Iron & Steel Inst., **171** (1952) 5, 64
- 30) P. Herasymenko: J. Iron & Steel Inst., **157** (1947) 515
- 31) 竹内: 日本金屬學會誌, **B, 15** (1951) 1, 24
- 32) 松下: 鐵と鋼, **38** (1952) 3, 8
- 33) F. D. Richardson & J. H. E. Jeffes: J. Iron & Steel Inst., **160** (1948) 261, **166** (1950) 213, **171** (1952) 165
- 34) O. Kubaschewski & E. L. L. Evans: Metallurgical Thermochemistry, (1951)

- 35) J. Chipman: Discuss. Faraday Soc., (1948) 4, 23
- 36) J. Chipman & J. F. Elliot: A.S.M., Thermodynamics in Physical Metallurgy, (1950) p. 102
- 37) 佐野: 日本金屬學會誌, B, 15 (1951) 1, 40
- 38) " : " , A, 15 (1951) 2, 46 & 3, 92
- 39) 佐野 & 岡嶋: 日本鐵鋼協會講演, 鐵と鋼 前刷 (1952~4月) p. 28
- 40) C. W. Sherman & J. Chipman: J. Metals, 4 (1952) 6, 597
- 41) O. A. Esin & L. K. Gavrilov: Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Tekh. Nauk., (1950) 7, 1040
- 42) 三本木 & 大谷: 日本鐵鋼協會講演, 鐵と鋼, 38 (1952) 10, 52 & 39 (1953) 3, 293
- 43) L. S. Darken: A. S. M., Thermodynamics in Physical Metallurgy, (1950) p. 28
- 44) R. J. Callow: Trans. Faraday Soc., 47 (1951) 4, 370
- 45) R. Schuhmann, Jr. & P. J. Ensio: J. Metals' 3 (1951) 5, 401
- 46) E. J. Michal & R. Schuhmann: J. Metals, 4 (1952), 7, 723
- 47) 的場, 三本木, 大谷 & 中村: 鐵と鋼, 36 (1950) 5, 1; 37 (1951) 9, 13; 38 (1952) 9, 12; 日本鐵鋼協會講演, 前刷 (1952-4月) p. 24
- 48) 澤村宏 & 澤村惇: 鐵と鋼, 38 (1952) 6, 1
- 49) Lo-Ching Chang & G. Derge: Trans. AIME 172 (1947) 90
- 50) 坂上 & 松下: 鐵と鋼, 39 (1953) 3, 294 & 296
- 51) 大中: 鐵と鋼, 30 (1944) 3, 62; 34 (1948) 12 9; 36 (1950) 4, 1
- 52) 大中: 住友金屬製鋼所技術部報告, 2152 報 (1949)
- 53) 大中: 鐵と鋼, 35 (1949) 3, 5; 4, 1; 6, 7; 7, 8; 8, 1; 9, 12
- 54) 佐々木 & 大中: 鐵と鋼, 35 (1949) 10, 5
- 55) 佐野: 鐵と鋼, 38 (1952) 2, 1
- 56) T. E. Brower & B. M. Larsen: (10) より引用
- 57) M. Tenenbaum & C. C. Brown: Trans. A.I.M.E 162 (1945) 685
- 58) 學振 19 小委報告 X, p. 3 (昭和 15 年 7 月)
- 59) D. Manterfield: (10) より引用
- 60) Y. K. Zea: J. Iron & Steel Inst., 151 (1945) 1, 459
- 脚註 * : たゞし A. S. Khernman (Chemical abstracts 41 (1947), 9, 2673) はこれ等化合物の非解離性を論じている。