

熔融スラッグの電氣化學的研究 (II)

(BaO-SiO 系, CaO-SiO₂ 系の分解電壓測定と a_{BaO} , a_{CaO} , a_{SiO_2} の決定)

(昭和 28 年 4 月本會講演大會にて講演)

坂 上 六 郎*

ELECTROCHEMICAL STUDY ON MOLTEN SLAGS (II)

Rokuro Sakagami

Synopsis:

Being suggested by the characteristics derived from the results of the previous report, the author measured the decomposition voltages on the system BaO, CaO-SiO₂ and also in this case it was clear that the results could be treated like in the potentials. Accordingly, both results being combined together, the next relations was obtained between potential E and a_{SiO_2} , a_{CaO} .

$$\begin{aligned} \text{CaO-SiO}_2: \quad E - E_0 &= RT/2F \cdot \ln a_{SiO_2} \\ E' - E'_0 &= RT/2F \cdot \ln a_{CaO} \end{aligned}$$

$$\text{BaO-SiO}_2: \quad E - E_0 = RT/4F \cdot \ln a_{SiO_2}$$

a_{BaO} was calculated by means of the Gibbs-Duhem's equation.

The derived activity values were satisfactory in comparison with previously calculated and obtained ones.

Subsequently, according to these results, the author discussed the forms of activity line, and referring to the constitution of molten slags, introduced the concept "ion pair".

Furthermore, the character of the silicate ions was discussed.

I. 緒 言

前報¹⁾でいろいろな基礎二元系に就て起電力測定を行つた結果、これらの二元系に共通な著しい特徴を見出した。即ち起電反応に、二元系の両成分が与る事はなく、或る組成を境にして SiO₂ 又は塩基性酸化物 Mo の中の何れか一方のみしか反応に与らぬという事実である。そしてこれは、これら成分の生成遊離エネルギー変化がいずれも可成り大きい事と SiO₂ の活量が狭い範囲で著しく低下し、この近辺を境にして SiO₂ 側は a_{SiO_2} が急激に大きくなり、又 Mo 側では a_{SiO_2} が既に小さく、一方 a_{Mo} は漸増してゆく一般の溶融塩では見られぬ SiO₂ ベース二元系の特徴に深く原因していると考えられる事を明かにした。即ち、かかる二元系に於て、可逆的な起電反応に与るか、与らぬかを決定する要素の一つとして、活量の相対的な大きさが重要な役割を果す事が明らかとなつた。このような著しい特徴は、例えば分解反応のような可逆的なプロセスにも現われてくるのではなからうか。これらスラッグの分解電圧を測定した時に、起電

力の時と同様、或る組成を境にして SiO₂ 側は SiO₂ のみが先に分解され、Mo 側は Mo のみが“先に”分解される結果になるのではないだろうか。(こゝで“先に”と云つたのは、起電力の場合と違つて、例えば SiO₂ 側で SiO₂ の分解電圧以上に電圧をかけていつた時は Mo の分解電圧も現われる可能性が考えられるからである)。このような結果になれば SiO₂ 又は Mo の分解を対象とするのであるから、反応の解析は起電反応に較べて遙かに容易になる。而も起電力の測定結果からでは、既に限界があつて、活量計算に持つてゆくのは不可能に近い事を知つた。

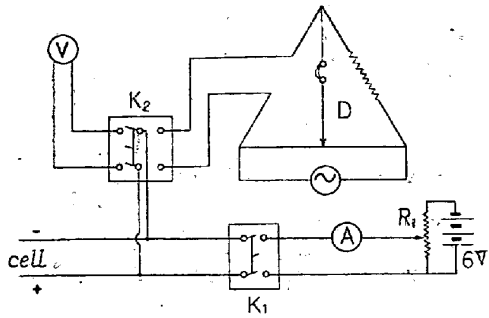
かゝる見地から、本報では BaO-SiO₂ 系, CaO-SiO₂ 系に就いて分解電圧を測定した結果と、次にこれと前報の起電力測定から活量を計算した結果に就いて述べる。

K₂O, Na₂O-SiO₂ 系では、電流-電圧曲線に明瞭なクニックが出ない為実験を断念した。従つてこれらの系の活量は、求める事が出来なかつた。

* 日曹製鋼 K.K 技術部研究課

II. 実験装置及び実験方法

第1図に実験装置の大略を示した。前報の如く予備溶解

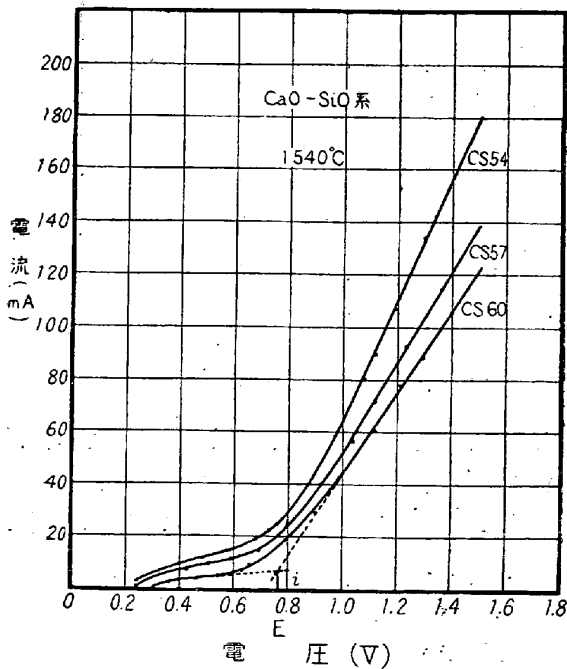


第1図 分解電圧測定装置

を行つてあるスラッグを入れた坩堝をタンマン炉中に設置し、昇温、スラッグが充分均一にメルトし、気泡のないのを確めて電極を浸漬し、電健 K_1 を入れ、摺動抵抗 R_1 を加減して電圧を徐々にあげ、その時々々の定常電流を読んで電流—電圧をプロットして行く。この操作を一回の実験に就いて二回乃至三回繰返し、これが終了した時に電健 K_2 を抵抗測定装置Dに切換えて浴の抵抗Rを測定する。分解電圧 E_D は電流—電圧曲線のクニックに当る電圧 E より次式により求めた。

$$E_D = E - iR \dots\dots\dots(1)$$

この模様は第2図に示してある。



第2図 CaO-SiO₂ 系
電流—電圧曲線

尙この際、非可逆の因子による電圧 E_{irr} は僅少なものととして無視した。又電圧計の内部抵抗 (1000Ω) は浴

の抵抗に較べて、遙かに大きいので、この回路に流れる電流の補正も考慮していない。電極は Pt のような標準電極を使用したかつたのであるが、実験上使用に堪えないので断念し、両極は等質なグラファイトとした。電極はグラファイトを径 4~5mmφ、長さ 15mm のものに削り、前報同様電極用カーボンに固着させたものを使用した。スラッグ中に浸漬した深さは、5~6mm である。坩堝はすべてグラファイトで、形及びサイズの略々一定なものを使用した。実験温度は CaO-SiO₂ 系は 1540°C、BaO-SiO₂ 系は 1510°C である。又測定したスラッグの組成は起電力の場合と同一である。実験に要した時間は 20 分前後であつた。

試料の調製、測温の方法は総べて前報と同様である。

III. 実験精度

分解電圧の測定値には起電力の場合と違つて、可成りのばらつきが伴う。これは、プロットした点を結んだ線の交点から E を求め、更に iR を引くという操作に必然的に含まれるのであつて。装置を改良しても、精度の向上は望み得ない。そこで本実験では同一組成のスラッグに就いて、数回実験を重ね、10~20 個のデータから平均値を求めて、その信頼度を高めた。

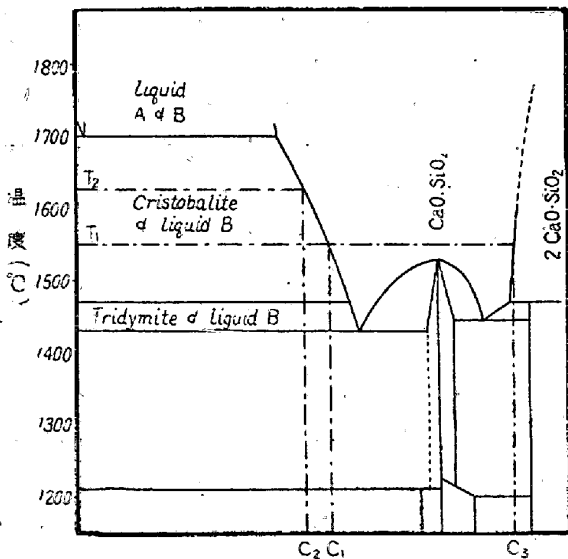
第1表にデータの標準偏差、95% 信頼限界を計算して挙げた。尙本報に於ても、実験による成分のズレを無視し、総べて秤量成分によつてデータをプロットした。スラッグの記号、分析結果も同じく第1表にまとめた。

IV. 実験結果

第2図に CaO-SiO₂ 系で得られた V—I 曲線の一例を掲げた。電圧を 1.4V 以上に上げると、電流値が著しく不安定になるので、本実験では 1.4~1.6V を以て限界とした。尙この範囲内では、クニックは一箇所にしか出なかつた。図に示したように CaO-SiO₂ 系では多少クニックが円味を帯びているが、BaO-SiO₂ 系ではこれが明瞭に現われている。又 V—I 曲線は、1 回目と 2 回目のもので、所謂ヒステリシスの多少見られるものも多く従つてクニックの位置もずれてくるが、 iR の補正を施した E_D の値は実験誤差の範囲内で一致を見た。第1表にこれらの結果をまとめて示した。尙 E_D^0 は標準状態に於ける E_D の値であつて、本実験では外挿によつて求めた。第3図の CaO-SiO₂ 二元系状態図で云えば、 T_1 、 T_2 なる温度に於ては、それぞれその温度に於ける SiO₂ の液相線上のスラッグ即ち C_1 、 C_2 なる組成のスラッグの分解電圧値が $E_D^0(T_1)$ 、 $E_D^0(T_2)$ になる。又 CaO の

第 3 表

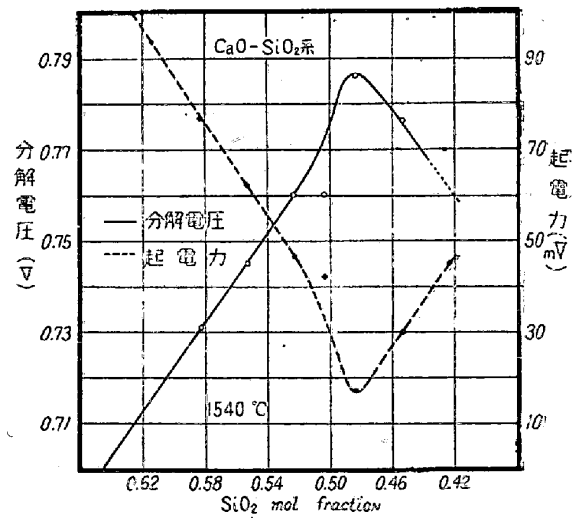
試料記號	秤量成分(wt.%)		分析成分 (wt.%)				分 解 電 壓 (V)	標 準 差 (V)	95%信 頼 限 界 (V)	デー タ の 数
	CaO	SiO ₂	CaO	SiO ₂	FeO	MgO				
CaO-SiO ₂ 系										
CS 47	53	47	52.46	47.04	0.33	0.12	0.77 ₅	0.012	{0.783 0.769	15
" 50	50	50	49.65	50.52	0.30	—	0.78 ₅	0.013	{0.795 0.777	8
" 52	48	52	47.35	51.96	0.22	0.18	0.76 ₆	0.015	{0.769 0.751	13
" 54	46	54	44.90	54.60	0.33	0.27	0.76 ₆	0.010	{0.767 0.753	12
" 57	43	57	42.47	56.68	0.22	0.27	0.74 ₅	0.005	{0.749 0.741	8
" 60	40	60	39.43	60.04	0.30	0.11	0.73 ₄	0.010	{0.737 0.725	14
BaO-SiO ₂ 系	BaO	SiO ₂	BaO	SiO ₂	FeO	MgO				
BS 38	62	38	61.50	38.24	0.24	0.05	0.81 ₉	0.009	{0.824 0.814	17
" 42	58	42	57.82	41.74	0.30	—	0.78 ₄	0.015	{0.792 0.770	11
" 46	54	46	54.18	45.47	0.18	0.07	0.76 ₄	0.012	{0.767 0.755	18
" 50	50	50	49.50	50.00	0.30	—	0.73 ₃	0.017	{0.754 0.732	13



第3圖 CaO-SiO₂ 二元系状態圖 (E. S. Shepherd u. G. A. Rankin)

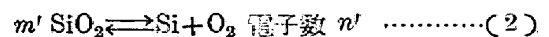
標準分解電圧 E^0_D も同様に、 T_1 なる温度に於ては C_2 なるスラッグの E_D を E^0_D とした。第4圖、第5圖に CaO-SiO₂ 系、BaO-SiO₂ 系の測定結果を、比較のため起電力の測定値と一緒にして挙げた。

図から明らかなように、分解電圧—組成曲線は CaO, BaO-SiO₂ 系共に起電力の場合と傾向が全く正反対である。例えば CaO-SiO₂ 系では起電力に最低値の見られた SiO₂ 50wt.% の組成を最高値にして SiO₂ 側は SiO₂ と共に、CaO 側は CaO と共に分解電圧は低下してい



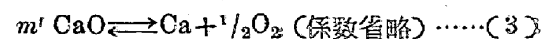
第4圖CaO-SiO₂ 系 分解電圧、起電力測定結果

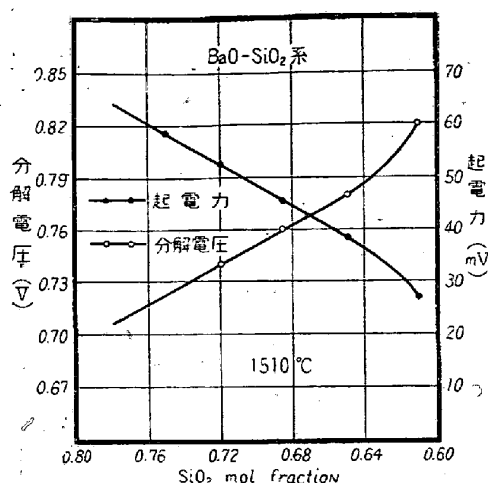
る。然し乍ら両曲線の形は全く相似である。即ち、任意のスラッグ 1, 2, 3 の分解電圧の差の比は、同じスラッグの起電力のそれと全く同一である。この事は緒言で期待した如く、この最高値を境にして、SiO₂ 側は SiO₂ のみが分解され、CaO 側は CaO のみが分解される事の実証に外ならない。換言すれば SiO₂ 側の分解反応が、



(生成係数は省略)

によつて、又 CaO 側の分解反応が





第5圖 BaO-SiO₂系
分解電圧, 起電力測定結果

によつて表わし得るといふ事である。何故ならば、(2)式((3)式にしても同様)が成立すれば、 E_D と a_{SiO_2} との間には次式が成立する。

$$E_D^{(2)} - E_D^{(1)} = m' RT/n' F \cdot \ln a_{SiO_2} \dots\dots(4)$$

$$E_D^{(2)} - E_D^{(1)} = m' RT/n' F \cdot \ln a^{(1)}_{SiO_2}/a^{(2)}_{SiO_2} \dots\dots(5)$$

(4)式より明らかに E_D は SiO_2 と共に小さくなり、又(5)式より分解電圧の差は、スラッグ 1, 2 の a_{SiO_2} のみによつて支配されるから、曲線の形は当然両者相似にならねばならぬからである。而もこれ以外に上述の事実を説明する事が出来ない。

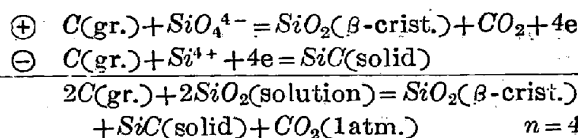
分解電圧の場合は、分解反応にあずかる成分が SiO_2 か Mo かという点は、実験後電極の状態や又電極附着物をX線等で検討して確認する事はできなかつたけれ共その妥当性は充分確められたものと思ふ。

V. 活量計算

以上で、分解電圧の場合も起電力と同様に取扱つてゆく事が可能になつた。次に活量を計算する為には、この時の分解反応式を明らかにしなければならぬ。然し乍ら、この反応式の内容は、 SiO_2 又は CaO の分解を対象とするものであり、又電極は両極共グラファイトを使用している点から、起電反応の場合に比して遙かに考え易くなる。

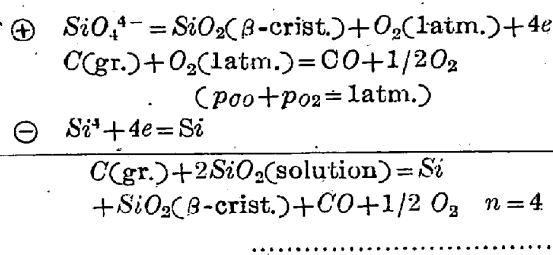
先ず $CaO-SiO_2$ 系の SiO_2 側のみに就いて考察を進める。 SiO_2 が Si と O_2 に分解するとすれば $n=4$ として、 $1540^\circ C$ で約 $1.4V$ の値が得られる筈である。然し、こゝではグラファイトを使用しているので、陽極で発生する O_2 ガスとグラファイトとの間に化学反応が起り、又陰極でも析出する Si とグラファイトから SiC の出来る事も考えられる。かゝる消極作用によつて、分解

もそれに相当する遊離エネルギーだけ少くて済むから、 E_D^0 の値も小さくなる。本系の SiO_2 sat. の E_D^0 は $0.70V$ である。今、両極でこの消極作用が起り、特に陽極では O_2 が完全燃焼して CO_2 になると考えると、次の反応式が得られる。



この式の $4F^0_T$ は従来熱化学データから計算でき、これを $4F$ で割れば、 E_D^0 が求まるが、その値は $E_D^0 = 0.70V$ なる実験結果よりも著しく小さい。

結局最後に次式をとつた。



こゝで一部 $C(\text{gr.})$ と反応しない O_2 を考えたのは、然らざる場合の E_D^0 の計算値が前例同様著しく小さくなるからである。このガス組成はかように単純なものではなく、或は O_2 , CO , CO_2 の複雑な混合物かも知れないが、実験的に確める事が出来ない為、実測値と計算値の一致の良い事から、一応上式とした。唯、このガス組成が如何なるものであると、これは温度によつて決まつた一定の組成をとるのであつて、スラッグ組成には無関係と考えられるから、換言すれば、 $C(\text{gr.})$ と O_2 (1 atm.) との反応によつて生ずる生成系のガス組成は温度のみによつて決定されると考えられるから、ガスの項に含まれる複雑さは、 $E_D^0 - E_D$ なる差を対象とする時には、(2)式の自然対数中の分母分子にガスの項として同一のものが入り、消去できるので問題にはならない。 E_D^0 の実測値と計算値を第2表に挙げた。こゝで用いた

第2表

系	$E_D^0(v)$		
	実験値	計算値 $p_{CO} = 2/3 \text{ atm}$ $p_{O_2} = 1/3 \text{ atm}$	" $p_{CO} = 1 \text{ atm}$ $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$
CaO-SiO ₂ 系	0.70	0.67	0.71
BaO-SiO ₂ 系	0.71	0.68	0.73

熱化学データは

$$Si + O_2 \rightarrow SiO_2 \quad 4F^0_T = -207,900 - 7.09T \log T + 0.22 \times 10^{-3} T^2 + 3.042 \times 10^5 T^{-1} + 65.58T$$

$$C + 1/2O_2 \rightarrow CO \quad \Delta F^0_T = -26,089 - 0.966T \log T + 1.028 \times 10^{-3}T^2 - 0.584 \times 10^5 T^{-1} - 19,987$$

(6) 式より、分解電圧 E_D と a_{SiO_2} の間には次式が成立する。

$$E^0_D - E_D = 2RT/4F \cdot \ln a_{SiO_2} \dots\dots\dots(7)$$

前報で、起電力 E と a_{SiO_2} との間既に次式の成立する事が分つた。

$$E - E_0 = mRT/nF \cdot \ln a_{SiO_2} \dots\dots\dots(8)$$

然るに第4図に示したように同一のスラグに就いて見れば、 $E^0_D - E_D$ と $E - E_0$ とはどの組成をとつても等しい。即ち、 $E^0_D - E_D = E - E_0$ なる関係が実験結果から確められている。(7) 式と (8) 式の a_{SiO_2} は同じものであるから、この関係のあるという事は、(8) 式の m/n なる係数が (7) 式の $2/4 = 1/2$ に等しい事に他ならない。

このようにして、 n 、 m の個々の値は不明ではあるが起電力 E と a_{SiO_2} との関係式として、次式が導かれる。

$$E - E_0 = RT/2F \cdot \ln a_{SiO_2} \dots\dots\dots(9)$$

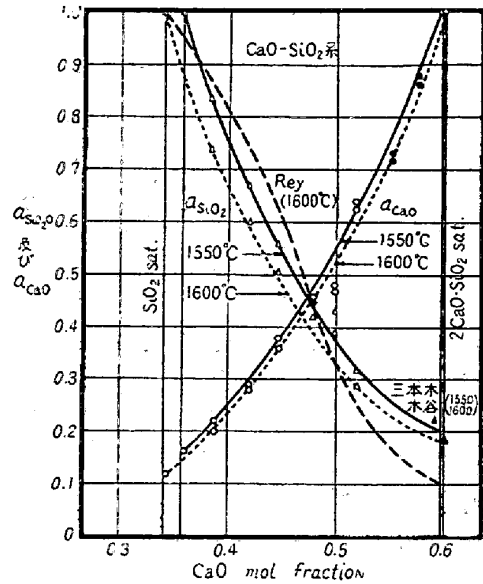
(9) 式によつて計算した a_{SiO_2} と Gibbs-Duhem の式⁽⁴⁾

$$\log a_{CaO}/N_{CaO} - \log a'_{CaO}/N'_{CaO} =$$

$$- \int \frac{N_{SiO_2}}{N'_{SiO_2}} \frac{N_{SiO_2}/N_{CaO}}{N'_{SiO_2}/N'_{CaO}} d \log a_{SiO_2}/N_{SiO_2}$$

を用いて計算した a_{CaO} の結果を、従来の計算値、実測値と共に第3表、第6図に示した。(分解電圧の測定値と (7) 式からも全く同様に a_{SiO_2} 、 a_{CaO} は計算できるが、分解圧測定は後述する CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系、CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ 系で行わなかつたのと、分解圧値に

は、それぞれのデータにばらつきがあるので、こゝで起電力と a_{SiO_2} との関係に直す必要があつた。)尚 CaO の標準状態としては、各温度で 2CaO·SiO₂ に飽和した点を選んだ。



第6図 CaO-SiO₂ 系 a_{SiO_2} と a_{CaO}

(a_{CaO} 線上の・は CaO 側の測定値より求めたもの)

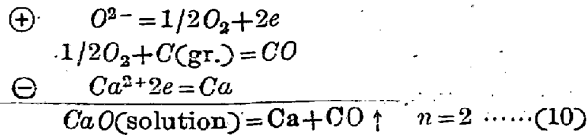
以上、CaO-SiO₂ 系で、SiO₂ 側の測定値から a_{SiO_2} 及び a_{CaO} を求めた訳であるが、CaO 側でも分解電圧と起電力の測定値があるから、同様な操作で独立に a_{CaO} が求まる筈である。

先ず CaO 側の分解反応式として次の (10) 式を考え

第 3 表

温 度 (°C)	N_{SiO_2}														2CaO·SiO ₂ sat.	
	標準状態		0.614		0.583		0.553		0.523		0.503		0.483		N_{SiO_2}	a
	N_{SiO_2}	γ	a	γ	a	γ	a	γ	a	γ	a	γ	a	γ		
1600	0.661	1.51	0.74 ₂	1.21 ₀	0.60 ₁	1.03 ₁	0.50 ₅	0.91 ₃	0.41 ₇	0.79 ₇	0.39 ₂	0.77 ₉	0.28 ₅	0.59 ₀	0.400	0.16 ~0.17
1575	0.651	1.54	0.78 ₇	1.28 ₂	0.63 ₆	1.09 ₁	0.53 ₃	0.96 ₄	0.43 ₆	0.83 ₄	0.40 ₉	0.81 ₃	0.29 ₉	0.62 ₀		
155.	0.642	1.56	0.83 ₆	1.36 ₂	0.67 ₃	1.15 ₄	0.56 ₃	1.01 ₆	0.45 ₉	0.87 ₆	0.43 ₁	0.85 ₇	0.31 ₃	0.64 ₆		

温 度 (°C)	N_{CaO}														SiO ₂ sat	
	標準状態		0.517		0.497		0.477		0.447		0.417		0.386		N_{CaO}	a
	N_{CaO}	γ	a	γ	a	γ	a	γ	a	γ	a	γ	a	γ		
1600	0.600	1.67	0.63	1.21	0.47	0.95	0.45	0.95	0.36	0.80	0.78	0.68	0.20	0.52	0.339	0.12
1550	0.597	1.68	0.64	1.23	0.48	0.96	0.46	0.96	0.37	0.82	0.29	0.70	0.22	0.53	0.358	0.14



こゝでもガスの組成が問題となるが、SiO₂の場合と同様に E⁰_D-E_Dなる差を対象にする時は、何等問題とされない。尙 E⁰_Dの実測値から(10)式の妥当性を確認する事は、この値が CaO sat.の値でなく、2CaO·SiO₂ sat.の値である為、やゝ複雑になるので、熱化学データによる検討は行わず、ガスの組成も単に COのみとした。然し一般に塩基性酸化物 Mo の分解反応には SiO₂の場合の如き陰イオンの問題がないから(10)式は充分首肯し得る反応式と考える。(10)式によつて CaO 側の分解圧値 E_D 及び CaO の標準分解圧値 E⁰_D と a_{CaO} との間には次式が成立する。

$$E^0_D - E_D = RT/2F \cdot \ln a_{CaO} \dots\dots(11)$$

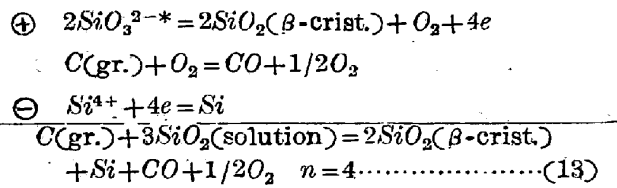
次に CaO 側の起電力値と比較すると、第4図に示した如く、この場合も SiO₂ 側と同様 E-E₀=E⁰_D-E_Dなる関係があるから、起電力 E と a_{CaO} との関係式としては次式が得られる。

$$E - E_0 = RT/2F \cdot \ln a_{CaO} \dots\dots(12)$$

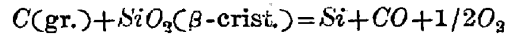
本式によつて独立に計算した a_{CaO} の値を第6図に示した。図に示した如く、SiO₂ 側と CaO 側とからそれぞれ独立に計算した a_{CaO} の値は、極めて良く一致した。上述の如く、(10)式の導出に何等問題はないから、この事実からも(7)式乃至(9)式の妥当性は充分確めら

れたと思う。

次に BaO·SiO₂ 系でも、同様な考察から分解反応式として次式を考えた。



標準状態では



(13)式より a_{SiO₂} の計算式として次式が得られる。

$$E^0_D - E_D = 3RT/4F \cdot \ln a_{SiO_2} \dots\dots(14)$$

BaO-SiO₂ 系では第5図に示した如く、E⁰_D-E_D=3(E-E₀)なる関係にあるから、起電力 E より a_{SiO₂} を求める式として次式が導かれる。

$$E - E_0 = RT/4F \cdot \ln a_{SiO_2} \dots\dots(15)$$

本式によつて計算した a_{SiO₂} と Gibbs の式を利用して求めた a_{BaO} の値を第4表第7図に挙げた。

BaO の標準状態としては BaO·SiO₂ なる化合物飽和の液相線にとつた。

第6、7図から明かなように、a_{SiO₂} は従来の考え通り、狭い範囲内で急激に小さくなつてゐる。唯 Rey の計算線と違う所は⁵⁾曲線の勾配が SiO₂ と共に大きくなつており、Rey の如く a_{SiO₂}=1 に近い組成でゆるくない事である。又分解反応式中に、陰イオンとして CaO-SiO₂ 系では SiO₄⁴⁻、BaO-SiO₂ 系では SiO₃²⁻ のみし

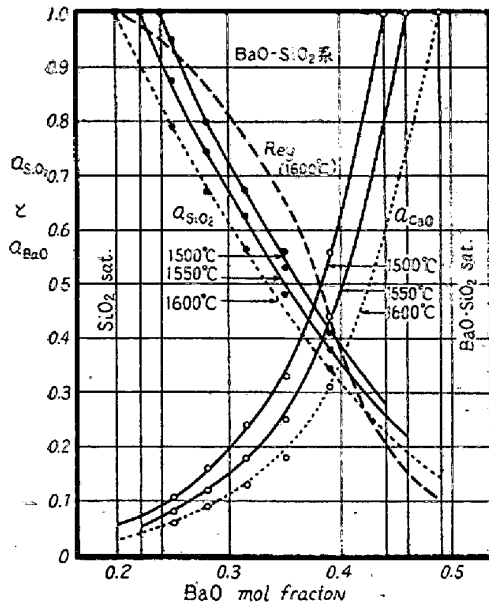
第 4 表

温 度 (°C)	N _{SiO₂}													
	標準状態		0.750		0.719		0.685		0.649		0.610		BaO·SiO ₂ sat.	
	N _{SiO₂}	γ	a	γ	a	γ	a	γ	a	γ	a	γ	N _{SiO₂}	a
1600 *	0.800	1.250	0.79 ₀	1.05 ₃	0.67 ₂	0.93 ₅	0.56 ₅	0.82 ₅	0.48 ₁	0.74 ₁	0.34 ₄	0.56 ₄	0.510	~0.14
1550	0.777	1.287	0.88 ₀	1.17 ₃	0.74 ₇	1.03 ₀	0.62 ₄	0.91 ₁	0.52 ₀	0.81 ₅	0.37 ₉	0.62 ₁	0.540	~0.22
1500	0.761	1.314	0.94 ₉	1.26 ₅	0.80 ₀	1.11 ₃	0.66 ₆	0.97 ₂	0.56 ₂	0.86 ₆	0.41 ₀	0.69 ₂	0.560	~0.29

温 度 (°C)	N _{BaO}													
	標準状態		0.390		0.351		0.315		0.281		0.250		SiO ₂ sat.	
	N _{BaO}	γ	a	γ	a	γ	a	γ	a	γ	a	γ	N _{SiO₂}	a
1600 *	0.490	2.04	0.31	0.80	0.18	0.51	0.13	0.42	0.09	0.32	0.06	0.23	0.80	~0.03
1550	0.460	2.17	0.43	1.10	0.25	0.71	0.18	0.58	0.12	0.43	0.08	0.32	0.78	~0.05
1500	0.440	2.27	0.56	1.43	0.33	0.95	0.24	0.76	0.16	0.56	0.11	0.41	0.76	~0.10

* 1600°C は共に外挿値

* SiO₃²⁻ は一般的には (SiO₃)_n⁻²ⁿ とすべきかも知れないが⁶⁾、どちらを探つても結果は同じである。



第7圖 BaO-SiO₂系
a_{SiO₂} と a_{BaO}
(1600°C はいづれも外挿値)

か考慮しなかつた。これらの点に就いては、次項で考察したい。

VI. 考 察

先ず従来の結果との比較であるが、Rey の計算結果とは曲線の傾向に本質的な相違はあるけれども、大体の大きさは比較的一致している。又 CaO-SiO₂ 系では、三本木、大谷両氏の 2CaO·SiO₂ sat. に於ける a_{SiO₂} の実測値 0.18 (1600°C) と、本実験の外挿値 0.16~0.17 とは非常に良く一致している。現在の段階では、なにぶん比較し得るデータがないので、本研究結果の当否に就いては将来を俟たなければならないが、充分確信できる結果と考える。

次は活量曲線の形であるが、これは Bey の引き方よりも、本結果の方が正しいものと思う。詳細は次報で述べるが、一般に酸化物 Mo の酸又は塩基としての強さは、Mイオンと酸素イオン間の interaction energy によつて支配されるものと考えられる⁵⁾。これが大きいもの程酸として強く、小さいもの程塩基として強力に働く。CaO なる酸化物で、Ca⁺⁺ と O²⁻ 間の interaction energy を決めるものは、Ca⁺⁺ の配位数と、Ca⁺⁺-O²⁻ の結合に及ぼす共存イオンの影響である。これらは何れも独立に働くものではないが、この中、共存イオン (Ca⁺⁺, Si⁺⁺, O²⁻) が如何なる影響を及ぼすかは、極めて複雑な問題であるために、ここでは配位数の問題のみを取上げて見る。Ca⁺⁺ はスラッグ組成に依つて、6,

8, 7 なる O²⁻ を配位する事が知られているが⁹⁾、この場合配位数の高い程 interaction energy は小さく、CaO は、より塩基としての働きが強力になる。ここで、CaO-SiO₂ 二元系を考えると、Ca⁺⁺ は SiO₂ の高い程多くの酸素イオンによつて配位せられる事が当然考えられる¹⁰⁾。事実天然の鉱物に於ても monticellite CaMgSiO₄ の Ca⁺⁺ は 6 個、diopside CaMg(SiO₃)₂ の Ca⁺⁺ は 8 個、mica では 12 個と、SiO₂ の高い程 Ca⁺⁺ の配位数も多くなつてゐる事が知られている¹¹⁾。このように CaOSiO₂ 二元系では、配位数の点のみからいへば SiO₂ の高い程 CaO の塩基としての強さは強力であるべきで、CaO による a_{SiO₂} の低下も図に示した如く、高 SiO₂ 程急激なるべき事が推察されるからである。

一方 SiO₂ の酸としての強さは、Si⁺⁺ が常に 4 個の O²⁻ を配位するものと考えられるので、スラッグ組成に依つてこれが如何に変わるものかは、断定できないが、a_{CaO} 曲線からすると CaO の高い程、SiO₂ は酸として強力に働く事が察知される。以上の考察は BaO-SiO₂ 系の活量曲線に就いても同様に論じられると思う。

扱て、本研究に於て、最も問題になるのは、CaO-SiO₂ 系及び BaO-SiO₂ 系の分解反応式中に、陰イオンとして前者では SiO₄⁴⁻、後者では SiO₃²⁻ を採用した事である。従来珪酸イオンは、スラッグ組成に依つて、即ち O/Si によつて次に示す如く、連続的に変化してゆくものと考えられてきた¹²⁾。

組 成	(O/Si)比	基本陰イオンの形
SiO ₂	2.0	四面體立體網目構造
Na ₂ O·2SiO ₂	2.5	四面體が二次元的に結合した平面構造
Na ₂ O·SiO ₂	3.0	一頂點を共有する一次元鎖状構造
2Na ₂ O·SiO ₂	4.0	遊離四面體

而も溶融珪酸塩の粘性、電気伝導度の結果の説明にこれが適用されて比較的支障がない為に、現在では一般の通説となつてゐる。

この考え方に従えば CaO-SiO₂ 系で SiO₄⁴⁻ のみをとる事は許されず、SiO₂ の増加と共に SiO₄⁴⁻→SiO₃²⁻→Si₂O₅²⁻ と漸次陰イオンを変えて、分解反応式を立てなければならぬ。然るに、この系で今 SiO₃²⁻ を考えると a_{SiO₂} の計算式は E-E₀=3RT/4F·ln a_{SiO₂} となり、a_{SiO₂} の値は著しく大きくなり、常識に反する結果が得られる。Si₂O₅²⁻ をとると更にこれが著しい。

BaO-SiO₂ 系でも SiO₃²⁻ 以外の陰イオンをとつた場合は同様に結果が極めて異常である。

結局、前者では SiO₄⁴⁻、後者では SiO₃²⁻ のみしか、起電反応又は分解反応に与らぬように見える結果となつた。これは先きの CaO-SiO₂ 系の a_{CaO} の時の如く、塩基性酸化物の活量 a_{MO} を対象とする場合には避けられたのであるが、 a_{SiO_2} を対象とする場合には Chang の如く起電反応のみから進む時も、遭遇しなければならぬ問題である。この点非常に解釈に苦しんだが、最後に次の考え方をとつた。

今迄の考察から、分解反応乃至は起電反応に与るか否かを決める因子として、構成成分の活量の相対的な大きさが重要な役割を果す事実を知つた。これをその儘、個々のイオンの場合にも拡張したのである。即ち、これらの系では従来言われてきたように、O/Si に対応した SiO₄⁴⁻ → SiO₃²⁻ → Si₂O₅²⁻ なる陰イオンの連続的な変化はなく CaO-SiO₂ 系では、SiO₄⁴⁻ が、又 BaO-SiO₂ 系では SiO₃²⁻ なるイオンが他の陰イオンに較べて最も多い為、この二つのイオンがそれぞれ分解反応乃至は起電反応に参与するのみで、他の陰イオンはその濃度小なる為、反応には与り得ないものと解するのである。本研究の結果を説明する為には、従来の定説によらず、かゝる方法をとらざるを得ない。

こゝで想起されるのは CaO-SiO₂ 二元系では 2CaO·SiO₂、BaO-SiO₂ 系では BaO·SiO₂ なる化合物が非常に安定な化合物として知られ¹³⁾、溶融状態でも存在するものと考えられてきた事である¹⁴⁾。然し乍ら、かゝる珪酸塩の溶液では、個々のイオンは活潑に熱運動をしているのであるから、一定の分子式を持つた化合物が存在するとする事は最近の液体論の考え方から妥当ではない。2CaO·SiO₂ 又は BaO·SiO₂ なる化合物が未解離の状態に安定に存在すると考えるよりは寧ろ、2 個の Ca⁺⁺ イオンと SiO₄⁴⁻ なる錯イオンが、Bjerrum によつて提唱された所謂 ion pair として¹⁵⁾ (BaO·SiO₂ では Ba⁺⁺ と SiO₃²⁻ とが) 存在する確率が極めて大きいという具合に考えるべきである。従来 CaO-SiO₂ 系では CaO·SiO₂ が 2CaO·SiO₂ よりも不安定といわれてきたが、この事はかかる見地からすると、Ca⁺⁺ イオンと SiO₃²⁻ イオンとが ion pair を作っている状態が、2 個の Ca⁺⁺ イオンと SiO₄⁴⁻ とが ion pair を作っている場合よりも少ないものと解される。

このように考えると a_{SiO_2} を導く時に CaO-SiO₂ 系及び BaO-SiO₂ 系でそれぞれ、錯イオンとして SiO₄⁴⁻、SiO₃²⁻ が最も多量に存在すると結論づけた事が Schenck

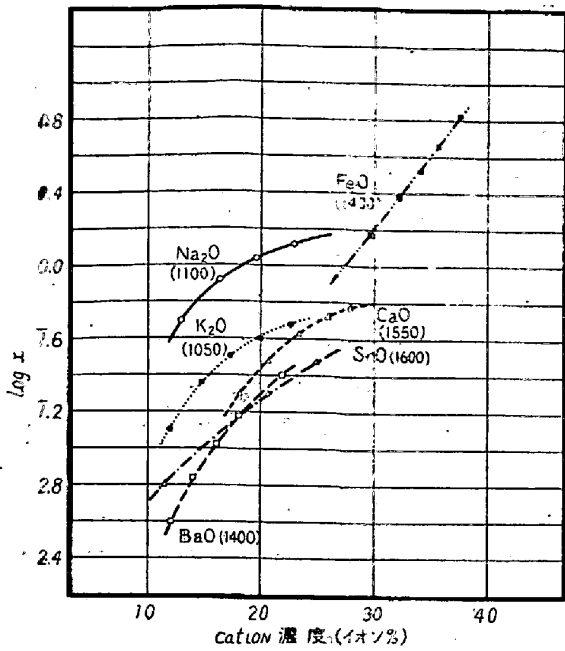
等の分子論的な見方とも密接に関連しているのが察知できる。

こゝで注意しなければならないのは珪酸塩溶液は SiO₄ 四面体の連続体と見做されるから、従来の如く唯漠然と錯イオンが存在し、これが組成によつて変るといふように考えるのは意味がない。上述の如く ion pair を通して始めて SiO₄⁴⁻ なり SiO₃²⁻ の如く、一定の式とイオン価を持つた錯イオンが考えられるのである。それ故、ion pair が存在しないような珪酸塩溶液—FeO-SiO₂ 系は大體これに近い例と考えられる—では、最早錯イオンを考える事は出来ない。かゝる場合は、飽く迄も Fe⁺⁺ と Si⁴⁺、O²⁻ イオンの聚合とすべきであつて、SiO₂ が増加しても唯、SiO₄ 四面体の dimension が大きくなるのみである。特定の錯イオンを考えるのは当を得ていない。であるから、例えば CaO-SiO₂ 二元系で ion pair として考えられるものが、Ca⁺⁺·SiO₃²⁻、2Ca⁺⁺·SiO₄⁴⁻ のみとすれば、この系で錯イオンと呼び得るものは SiO₃²⁻ と SiO₄⁴⁻ のみという事になる。結局 CaO-SiO₂ 系は、Ca⁺⁺、SiO₄⁴⁻、SiO₃²⁻ と残りは錯イオンと呼べない SiO₄ 四面体の Si と O イオンよりなると考えられる。この中、陰イオンとしては組成に関係なく SiO₄⁴⁻ が最も多いが、その量即ち ion pair の数は SiO₂ が増加するにつれて減少し、SiO₄ 四面体の部分が増加する。同時にこれが network としても発達して来る事は論を俟たない。

SiO₃²⁻ は CaO·SiO₂ 組成の所で最も多いと考えるのが妥当であろう。唯これらイオンの濃度比率及びそれが組成によつて如何に変化して行くかという事は不明である。

以上大體溶融スラッグの構造に関して著者の見解を明かにした訳であるが、粘性や電気伝導度の諸結果の説明は、この考え方で充分可能であり、粘性の説明に SiO₄⁴⁻ → SiO₃²⁻ → Si₂O₅ を考えた K. Endell も ion pair の存在は示唆している。

現在迄の所、この考え方の最も有力な裏付けとしては Bockris による二元系スラッグの電気伝導度の測定結果がある¹⁶⁾。第 8 図にこれを示した。横軸はカチオンのイオン%、縦軸は log κ をとつてある。図に明かなように FeO-SiO₂ に系のみは Fe⁺⁺ のイオン%と共に log κ は直線的に増加しているが、他の系では総べて彎曲している。而も BaO、SrO-SiO₂ 系の彎曲度は CaO-SiO₂ 系、K₂O、Na₂O-SiO₂ 系のそれよりも小さい。この事実は、本説で極めて良く説明できる。既に CaO-SiO₂ 系では 2 個の Ca⁺⁺ が SiO₄⁴⁻ ion pair として固定され



第 8 圖. 各二元系 log κ 組成の關係 (FeO のみ森, 松下による)

Li₂O-SiO₂, MgO-SiO₂ 系は FeO と同様直線的に log κ が增大しているが, Li, Mg イオンが著しく小さいので例外と考えられる。

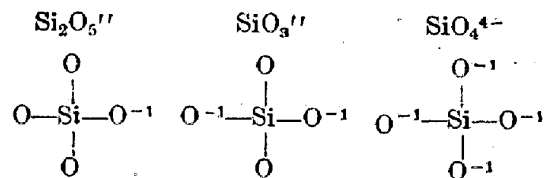
BaO-SiO₂ 系では 1 個の Ba⁺⁺ が SiO₃²⁻ に, K₂O, Na₂O-SiO₂ 系では 2 個の K⁺, Na⁺ が Si₂O₅²⁻ に固定される事実を知った。(K₂O, Na₂O-SiO₂ 系で支配的な錯イオンが, Si₂O₅²⁻ であるとしたのは, 前報の起電力測定に於けるこれら両系の dE/dT が α_{SiO₂} の計算によつて SiO₃^{''}, SiO₄⁴⁻ なる事が確かめられた BaO, CaO-SiO₂ 系とは全く別であり, 又 K₂O-SiO₂ 系では K₂O·2SiO₂ が最も安定な化合物と見做されるからである。) 然るに, カチオン伝導と言われるスラッグでは¹⁷⁾, ion pair を作っているカチオンは伝導に与らないと考えられるから¹⁸⁾, 2 個のカチオンを固定される系の log κ—カチオン濃度の曲線の彎曲度は当然 1 個の場合よりも大きい事になり, 又 FeO-SiO₂ 系の如く ion pair を作らぬと見做される系では, カチオンの増加と共に直線的に log κ は増加すべき事が推察されるからである。

唯, ion pair として如何なるものが存在するかという事は, 固体の化合物の安定度のみからは推論できない。CaO-SiO₂ 系, BaO-SiO₂ 系では ion pair と状態図乃至は生成熱から判断される安定な化合物とは一致したのであるが, 錯イオンとして Si₂O₅^{''} の考えられる K₂O, Na₂O-SiO₂ 系では支配的な ion pair は 2K⁺-Si₂O₅^{''}, 2Na⁺-Si₂O₅^{''} となり, これが Na₂O-SiO₂ の最安定と見られる Na₂O-SiO₂ 系では一致しないからである。又支

配的と考えられる ion pair が温度及び濃度の全範囲に亘つて唯一のものであるか否かは, 本実験で対象としたスラッグ組成及び実験温度の範囲を超えた場合には予測できないが, スラッグ組成によつては支配的 ion pair が変わり, 例えば dE/dT がある組成を境にして急変するであろう事は充分考えられる事である。

前報で報告した如く, CaO-SiO₂ 系では CaO·SiO₂, Na₂O-SiO₂ 系では Na₂O·2SiO₂ なる化合物組成の所で起電力に異常点 (CaO-SiO₂ 系では分解電圧値にも) 現われた。何れも起電力は高く出ており, その組成では α_{SiO₂} の高い事を示している。何故にかゝる異常が現われるのか現在の段階では説明困難であつて, この組成に於て構造上特別の変化のある事を推察し得るに過ぎないが, これが解明は後日に期したい。

最後に起電力測定に於て, K₂O, Na₂O-SiO₂ 系の極性が BaO, CaO-SiO₂ 系とは逆になり, 著しい相違が現われて来た事に就いて一言したい。アルカリ金属の酸化物—SiO₂ 二元系とアルカリ土類金属の酸化物—SiO₂ 二元系では根本的に違ふ点のある事を Bockris も最近電気伝導度の測定結果の考察から指摘している。この点も現在の段階ではその説明に苦しむが, これも Na₂O, K₂O-SiO₂ 系, BaO-SiO₂ 系, CaO-SiO₂ 系で最も支配的と考えられる錯イオン Si₂O₅^{''} と SiO₃^{''}, SiO₄⁴⁻ の差によるものと解したい。何故ならば, これらのイオンを SiO₄ 四面体の単位で表わすと, 次の如くなり¹⁹⁾。



SiO₃^{''}, SiO₄⁴⁻ は valence を持つた酸素イオンが Si に対称的位置にあるに反し, Si₂O₅^{''} のみはこれが一個しかないという圓然たる差があるからである。

以上本研究の結果に就いて, いろいろと考察した訳であるが, 溶融スラッグの本性解明には, 後日更に実験, 検討を加えたいと思う。

尙, 従来分子論 ionic theory に対する批判検討も当然問題になるが, 紙数に制限があるので次報で言及したい。又活量の値から, 構成分の熱力学的数値も計算したが, 省略した。

VII. 結 論

(1) BaO-SiO₂ 系, CaO-SiO₂ 系の分解電圧を, グラフアイトを両極にして測定した。

(2) その結果、これらの分解電圧が起電力の場合と同様に、 SiO_2 又は CaO のみの分解を表わすものである事が明らかになった。

(3) この事実より、起電力と分解電圧の結果を併用して、起電力 E と a_{SiO_2} との関係式として

$$\text{CaO-SiO}_2 \text{ 系: } E - E_0 = RT/2F \cdot \ln a_{\text{SiO}_2}$$

$$\text{BaO-SiO}_2 \text{ 系: } E - E_0 = RT/4F \cdot \ln a_{\text{SiO}_2}$$

を導き、各温度に於ける a_{SiO_2} を求めた。

(4) CaO , BaO の活量は、Gibbs-Duhem の式を利用して算出した。特に a_{CaO} は a_{SiO_2} の導出と同様な操作で次式からも求めたが、各々独立に求めた a_{CaO} の値は極めて良く一致した。

$$E - E_0 = RT/2F \cdot \ln a_{\text{CaO}}$$

(5) 活量の計算結果から、活量曲線の形に就いて考察し、更に ion pair なる考えを導入して、熔融スラッグの構造を論じた。又 K_2O , $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系の異常の原因にも言及した。

本研究は恩師松下幸雄先生の御懇篤なる御指導、御援助の許に行われたものである。記して深甚なる感謝を捧げる次第である。

尙本研究は、東京大学生産技術研究所第4部に於いて行つたものである事を附記する。(昭和28年5月寄稿)

文 献

- 1) 坂上: 鐵と鋼, 39 No.6 (1953) 587~594
- 2) K. K. Kelly: Contribution to Data on Theoretical Metallurgy
- 3) M. K. Thompson: Amer. Electrochem. Soc.

- 1942
- 4) Lewis & Randall: Thermodynamics, 1923
- 5) M. Rey: Revue de Métall. 12 (1948) 849
- 6) W. L. Bragg: Atomic Structure of Minerals, 1937
- 7) 三本木&大谷: 鐵と鋼 9 (1951) 13
- 8) K. H. Sun: Glass Ind. (1948)
- 9) W. L. Bragg: 前掲
- 10) L. Pauling: Nature of the Chemical Bond. (1939)
- 11) W. L. Bragg: 前掲
- 12) K. Endell: Beihefte, Angew. Chem. 38 (1940)
- 13) M. Rey: 前掲, Discussion of Faraday Soc. (1948) 257
- 14) C. R. Taylor & J. Chipman: Trans. A.I.M.E. 154 (1943) 228
L. S. Darken: Thermodynamics in Phys. Metallurgy. 50 (1950) 40
- 15) N. Bjerrum: 原文未見, 金子清次, 強電解質論による。
- 16) J. O'M. Bockris Trans. of Faraday Soc. 1 (1952) 75
- 17) J. O'M. Bockris: Trans. of Faraday Soc. 6 (1952) 536
- 18) 金子: 電試彙報 6 (1942) 453
- 19) K. H. Sun: J. Phy. Chem. (1946)