

講 義

鉄鋼製錬に関連する電気化学的研究の現況

三本木貢治*・大谷 正康**

PERSPECTIVE OF ELECTROCHEMICAL STUDY ON IRON
AND STEEL-MAKING

Koji Sanbongi and Masayasu Ohtani

I. 緒 言	目
II. 溶滓のイオン性	
III. 溶滓の物性と関連	
IV. 溶滓の構成、性質表示	

V. 溶滓の構造	次
VI. 基礎反応のイオンの取扱い	
VII. 化学電池による基礎反応の研究	
VIII. 結 言	

I. 緒 言

製鉄製鋼においてその工程のいかんをとわず、所要の鉄鉄、鋼をうると同時に反応媒介物である鉍滓*をとまなう。すなわち溶融状態において鉍滓—鉄、鋼間の酸化還元が起り、精錬が進行するわけで、このためにはたとえP、Sのごとき有害成分を除去するには、これら成分を低い化学ポテンシャルの下で多量に保持し鉍滓—鉄間のこれらの成分の分配が大なるものがのぞまれる。

ふるくより優良な鋼をつくるには、優良な鉍滓をつくれとまでいわれ、この鉍滓に関する研究考察は製錬に不可欠の問題である。

鉄鋼製錬鉍滓は金属酸化物を主体とする多成分系物質であり、固体状態についてはふるくより研究され、かなりの進歩をみせているが、もつとも重要な製錬反応に関与する溶融状態の鉍滓の研究は、高温あるいは実験上の困難さから従来比較的すくなかつた。しかし近年にいたり溶融状態そのまゝのすがたを把握せんとする研究は頓に活発となつた。この間の歴史を簡単にふりかえれば、Körber, Oelsen, Schenckなどを主流とする溶滓の分子論的観点にたつかがやかしい業績は現在にいたるもお中心的通念として大なる役割を果していることは衆知の事実である。その根本思想は溶滓が電氣的に中性な酸化物とその化合物からなり、溶滓—熔鉄間に質量作用の法則が成立するとするものである。

一方溶融塩に関する研究はふるくよりおこなわれ、これの電気化学的性質が究明され今日の溶融塩電解の基礎となつていながら、溶滓も一種の溶融塩でありこれと同様に溶滓にもこの電離の概念を導入する思想が漸次台頭

してきた。すなわち Herasymenko¹⁾²⁾らは溶滓の電離を提唱し、1950年にいたり溶滓—溶鉄間の化学反応にたいし完全電離を基礎にイオン説をさらに発展させ斬新な理論を展開した。

この溶滓の電離の概念を導入し溶滓を電気化学的に取扱い電気伝導度、電極電位、電解などのごとき研究がその結果として各所に始まり、溶滓のイオン状態、成分活量、あるいは高温化学変化が電気化学的に発展吟味されることとなつたが、実験の困難、溶滓の複雑な構造のため種々の障害に遭遇し、いわばその緒についたという段階にある。

本稿は溶滓のイオン性、あるいはまたイオン性に立脚する実験、また溶滓の構造などに関する電気化学的研究の成果を綜括し、現在までのあゆみ[†]をかえりみ、概説せんとするものである。

II. 溶滓のイオン性

鉄鋼製錬の基礎反応の物理化学的研究は本世紀初頭より化学熱力学の基礎に立つてかがやかしい成果が挙げられ、従来経験にのみ依存する現場作業に大きな光明をもたらしつつあるが、溶融鉍滓は電氣的に中性な酸化物の集合と見做し、いわゆる分子論的観点にたつて基礎反応が取扱われてきた。

しかるに最近に到り溶融鉍滓の構成に関する一連の研究が活発におこなわれ電気伝導度の測定、電解実験、輸率の測定、分解電圧の測定、X線の測定などにより溶融鉍滓はイオン性溶液であることが実証されつゝある。

* 東北大学選鉍製錬研究所、工博、** 同研究所

† この方面の文献全部を紹介する余裕はないが、別報文献集選研彙、13(1957)、111~119を、全般的なものとしては先駆的研究を行つた松下幸雄、森一美氏の論文¹³⁾を参照されたい。

* 鉄鉄製造時に出来るものを鉍滓、製鋼工程のそれを鋼滓と区分するのが一般であるが、本文ではこれを総称して鉍滓と呼称する。

つぎにこれらの研究より溶滓のイオン性を実証する二三の事実についてのべる。

(i) 電気伝導度: 溶滓の電導度と組成の関係は溶滓の状態(イオン性)を推知する重要事項の一つで従来までに数多くの研究³⁾が報告されている。これらを総括してみると、

a) 比電導度 κ は典型的イオン性溶液と同程度である。表1は CaO-SiO₂, MnO-SiO₂ 系溶液の κ を κ_{Cl} および金属のそれと比較したもので典型的イオン電導体として知られている KCl, CaCl₂ などと近い値を示し、電子電導体である金属溶液とは非常にことなる。

表1 各種系の電気伝導度の比較

	物 質	κ 1700(mho)
イオン性溶液	KCl	4.1
	CaCl ₂	5
	CaO	3
	CaO-SiO ₂ (CaO:0.25~0.44mol)	0.2~0.9
	MnO MnO-SiO ₂ (MnO:0.35~0.8 mol)	10 9.5~0.65
金 属	Bi (liq)	4×10 ³ *
	Cu (liq)	4×10 ⁴ **
	Mo (sol)	2×10 ⁴ *

* 外挿値

b) $\frac{d\kappa}{dt} < 0$ である。

溶液がイオン性溶液とすれば $\frac{d\kappa}{dt} > 0$, 反対に電子電導とすれば $\frac{d\kappa}{dt} < 0$ となるが、冶金用鉍滓においては $\frac{d\kappa}{dt} > 0$ となる。表2は SiO₂-CaO-Al₂O₃ 系鉍滓の κ の測定例で各組成とも $\frac{d\kappa}{dt} > 0$ なることを示している。

表2 CaO-SiO₂-Al₂O₃系鉍滓の κ の変化

No.	SiO ₂ (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	κ (ohm ⁻¹ ·cm ⁻¹)			
				1600	1550	1500	1450
1	41.7	46.7	11.6	0.817	0.671	0.551	0.442
2	45.0	50.0	5.0	0.730	0.560	0.424	0.327
3	50.0	45.0	5.0	0.671	0.543	0.459	0.350
4	35.15	45.15	19.7	0.383	0.290	0.194	0.129
5	40.15	40.15	19.7	0.297	0.209	0.144	0.098
6	45.1	40.1	14.8	0.248	0.175	0.135	0.090

c) 溶液は陽イオンの増加と共に電導度が増加する。イオン性溶液においては電導に関与するものは、おもに陽イオンであり、したがって陽イオンの増加(簡単には CaO/SiO₂ の増加)とともに電導度が増すが、上記表

2より Ca²⁺ の増加とともに電導度が増加することがみとめられる。

d) $\kappa_{liq}/\kappa_{sol} = 100$ 位である。

イオン性溶液においては液体→固体の変移により κ は急激に減少するが、電子電導体においてはその差が小さい。したがって $\kappa_{liq}/\kappa_{sol}$ の値はイオン性溶液にては大となる。表3は各種物質の $\kappa_{liq}/\kappa_{sol}$ の値の比較で、鉍滓は 100 の order となり電子電導体と非常な差異がある。

表3 融点における電気伝導度の変化

	物 質	$\kappa_{liq}/\kappa_{sol}$
典型的イオン電導体	NaCl	3,000
	AgCl	30
鉍 滓	CaO-SiO(1:1)	200
	MnO-SiO ₂ (1:1)	300
典型的電子電導体(金属)	Hg	0.2
	Pb	0.5

すべての鉍滓がイオン電導をするとはかぎらない。たとえば FeO の場合はわずかではあるが $d\kappa/dt < 0$ であることが示され、FeO に SiO₂ を添加した場合の実験結果によれば、SiO₂ 9mol% までは半導体的電導、9~18% までは漸次イオン電導に移行し、18mol% 以上ではイオン伝導を示すといわれている⁴⁾。このほか ZnO PbO をふくむ系などもやつぱり半導体的挙動をすることが推察される。

ii) 電解: 電解実験の結果は陰極および陽極の附近の組成に差異を生じ、また電解生成物と電解電流の間には大体 Faraday の法則が成立する。

Martin Derge⁵⁾ は CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系鉍滓を 6 V, 電解電流 1.4A, 1450°C で約 1h 電解した結果 SiO₂ は陽極に, CaO は陰極に富化することをみとめた。

また電導の何%がイオン電導によるかは Faraday's law の従則性を研究すればある程度推定されるが、これについては Bockris, Kitchener & Davis⁶⁾ が種々の珪酸塩を電解し、陽極(黒鉛)より発生する O₂ を CO および CO₂ の形で捕集し Faraday's law の従則性をもとめた。その結果は表4のごとし。

これらの結果より LiO₂+SiO₂, CaO+SiO₂, PbO+SiO₂ などは 100% イオン電導とかがえてよい。CaO+SiO₂ 系で SiO₂>45% で 100% を上廻るのは SiO₂+3C→SiC+2CO₂ により CO₂ が副次的に発生するためであるとしている。また MnO+SiO₂ の電流効率の

表4 電解実験の一例

系	組成 (% MO)	g. equiv of O ₂ /Faraday × 100
Li ₂ O ₂ + SiO ₂	20~45	98 ± 3
CaO + SiO ₂	47~55	100 ± 2
	42	133 ± 1
	37	198 ± 2
MnO + SiO ₂	63	82 ± 3
	58	76 ± 4
PbO + SiO ₂	78	95 ± 5

悪いのは $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + e$ などの反応がかんがえられるためである。

(iii) 輸率: FeO-SiO₂ 系の輸率に関して, Simnad とその協力者⁷⁾は石英管中で SiO₂ 飽和鉍滓 (57% FeO 42% SiO₂) 組成の電解をおこない陽極室の組成変化より Fe²⁺ の輸率は 1 に等しいことを確認し, 同様の結果が Bäck⁸⁾により 2FeO·SiO₂ 組成に対してもえられた。これに対して Esin & Kiryanov⁹⁾ は従来の測定とは, 無関係な方法で Fe⁵⁹ を用い, 60% FeO, 1% Fe₂O₃ 39% SiO₂ 組成の輸率測定をおこない Fe²⁺ の輸率の 1 なることを確認している。

さらに FeO 濃度変化にともなう輸率の変化をしらべているがこの結果の一例を表5に示す。表からあきらかなとおり, SiO₂ 濃度の減少にともない n の減少がみられる。Bäck が FeO-SiO₂ 系と類似した CoO-SiO₂ 系について急激な輸率の減少を確認しているが, 彼はこの原因を系の電導性の変化に帰している。Esin はこれに対して輸率の減少は電子電導の増大と O²⁻ の易動への参与により制約されるとのべているが, 今 Esin の輸率曲線の結果を外挿すれば FeO 90% で $n=0$ となり Fe²⁺ は事実上電気の易動に参与しない事になる。Fe²⁺ より若干大きい半径をもつ O²⁻ についても同様で, FeO-Fe₂O₃ 系の鉍滓はイオンのでなく補足的実験を必要とするが電子電導性の優勢であることを結論させる。

さらに CaO-SiO₂, CaO-Al₂O₃ 系の Ca²⁺ の輸率を Ca⁴⁵ を用いて¹⁰⁾, 1,450~1,460°C で実測しているが,

表5 輸率の測定例

FeO (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	$n \pm 0.15$
62	34.5	1.4	2	0.95
71	23	4	2	0.8
75	15	5.3	4	0.5
79	7	8.1	6	0.4
84	1.4	8.6	6.5	0.2

いづれも Ca²⁺ の輸率は 1 である。

上述のごとく系により例外はあるが, 大部分の系は上述の各項目より溶滓のイオン性の実証された訳で, 溶滓のこの性質を知り利用する実験の可能性が色々と生まれてくる訳である。

III. 溶融鉍滓の物性と関連

本章でイオン性と関連のふかいほかの 2, 3 の物性についてのべる。物質の性質を構造論的に考察するには物性論的な諸数値を知らねばならぬが, 鉄鋼製錬における溶融鉍滓の物性はかならずしも十分知られていない。以下粘性, 表面張力, 透電恒数, 密度について簡単にふれてみる。

(i) 粘性: 溶滓の粘性¹¹⁾はたとえば耐火物の鉍滓による侵蝕, 製錬反応の反応速度などの問題に大きな関係をもち, また粘性は既述電導とも密接な関連を有し, 鉍滓の構成を考察する上に有用な資料を提供するものである。

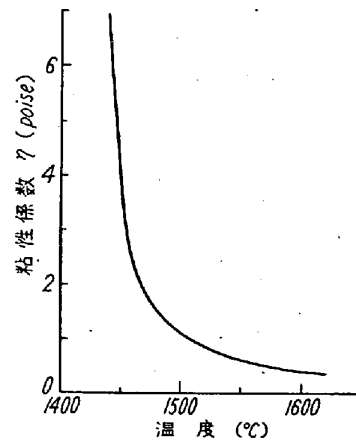


図1 塩基性平炉鋼滓の粘性係数

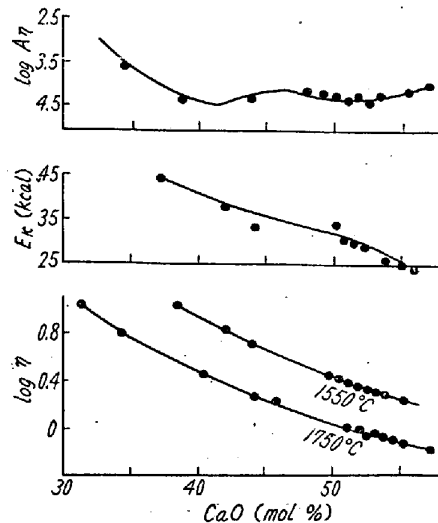
図2 CaO-SiO₂ 系の粘性曲線

図 1 に塩基性平炉滓, 図 2 に CaO-SiO₂ 2 元系の粘性測定結果を示した. CaO-SiO₂ 組成において A η , E η 曲線に異常性が認められるが, 溶滓の構造に由来するものでこの組成近辺におけるイオン間の結合に異常があるものとかがえられる. これについては後述する.

粘性 η と温度との関係は一般に次式により示される.

$$\eta = A\eta e^{E\eta/kT} \dots\dots\dots (III-1)$$

ただし A η は頻度係数, E η は活性化エネルギーである. 一方電気伝導度 κ の温度変化は次式により表わされる.

$$\kappa = A\kappa e^{-E\kappa/kT^*} \dots\dots\dots (III-2)$$

A κ は頻度係数, E κ は移動単位を活性化するのに要する活性化エネルギーである. CaO-SiO₂ 2 元素の電導度, A κ , E κ を図 3 に示した.

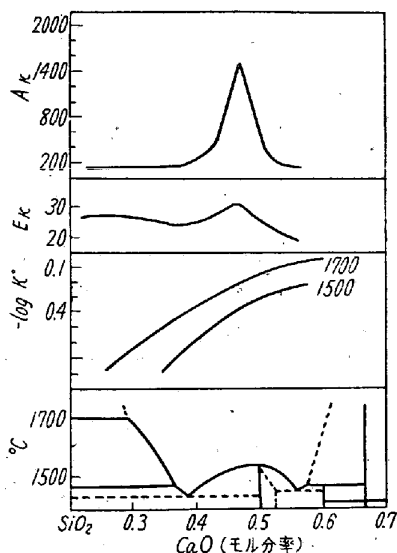


図 3 CaO-SiO₂ 系の電導度

E η は一般に E κ より大きい値を示すが前者は易動度の小さいイオンすなわち陰イオンにより, 後者は易動度の大きな陽イオンにより左右される. 珪酸溶液の粘性は珪酸イオンの大きさおよび Si-O 結合の強さが決定的な影響をもち陽イオンの種類による粘性の差異も陽イオンが Si-O 結合の強さを支配するという点から説明でき

* 電導機構に対して (III-2) 式で表わされる Arrhenius type ではなく, むしろ Grotthuss の提唱した電導機構すなわち系の電流は一定の電場で順々に partner を変換したイオン対で運ばれるものに近いといわれる.

Bockris らの¹⁰も Arrhenius type の電導機構の不適當を認め, 当量電導度 Λ に関して次式を与えている.

$$V = 3.62 \times 10^{19} \times Z + d^2 e^{-\Delta G^*/RT} \dots\dots\dots (III-3)$$

Z: 陽イオン荷電数, d: 平均転移距離

る.

(ii) 表面張力: 鉄鋼製錬における化学反応を眺めた場合, 表面張力ないし界面張力¹²⁾に關係のある現象が非常に多い. 耐火物のスラッグによる“ぬれ”や耐火物への鉍滓の浸入の現象には表面張力の影響が大きい. 又鉍滓の泡立ち, 非金属介在物の凝集などにも關係があり, 製錬反応は種々の界面反応からなりたつていたので, この界面反応の重要性は次第に注目されるようになってきた.

溶融鉍滓の表面張力の測定は P. Kozakevitch¹²⁾ により広範囲な研究がおこなわれた. 図 4 に FeO-SiO₂ 系

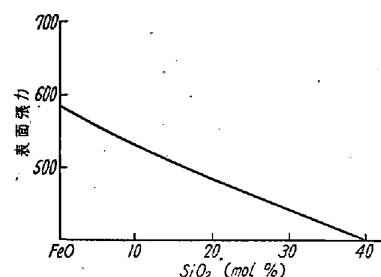


図 4 FeO-SiO₂ 系鉍滓の表面張力と SiO₂ の關係

の表面張力を示す. 図よりあきらかなとおり, SiO₂ は表面張力を減少させる. これは SiO₂ が FeO によつて溶体内部から表面においだされる傾向が強いことを示すものである. Shartsis & Spinner¹² は Li₂O, Na₂O, K₂O-SiO₂ 系の表面張力を測定したが, 表面張力は一般に温度がたかくなると大きくなり, これは普通の液体と反対の現象である. この珪酸塩溶液の異常性は珪酸イオンの重合度が温度がたかくなるとともに減少するからである. 表面張力の温度係数は陽イオン-酸素イオン間の引力の大きさによつて説明される. これに関しては構造の項でのべる.

一方實際製錬においては溶湯-鉍滓間の界面張力が問題である. Esin らは CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系鉍滓-溶鉄間のそれを測定している. 一般に界面張力は鉍滓と鋼間の引力が大きいほど小さくなるものである. 鉍滓と溶鉄との界面では鉍滓中の珪酸イオンの O と浴中の Fe との間には引力が働いているものと思われ, SiO₂ の増加は, その引力を増加させる原因となつていだろう.

(iii) 透電恒数: 溶液の種々の物性の中で透電恒数の測定が重要なのはこれが液体の構造の本質的な面を表わすからである. 溶液は正規溶液, 非正規溶液とに區別されるがこれは分子間の力の相違によるもので非正規溶液は溶液の種々通則に従わず, 一般に大きな透電恒数を持つている. 水溶液電解質の解離度の大きいのは水が大きな透電恒数を持つているためで溶滓についてもイオン

解離の程度は溶媒と考えられるものの透電恒数の大小によつて決つてゐるものと思われる。松下、森¹³⁾は、CaO 24, SiO₂ 62, Al₂O₃ 14% の組成について実測し図5の結果を報告している。

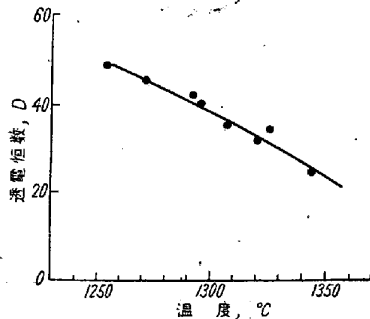


図5. 透電恒数と温度の関係

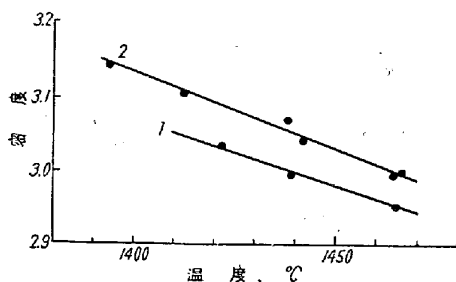
すなわち 1,250~1,350°C では透電恒数の値は 25~50とかなり大きな値を示し、会合性溶液で大きな双極子能率をもつものと推定している。

Esin & Nikitin¹⁴⁾ らは種々の組成の熔融鉄合金と溶滓間の電気容量を測定したが、この実験より透電恒数をもとめた結果金属溶液、溶滓の種類に関係なく 1.7~1.9の範囲にあることを示し、透電恒数Dの小さいことは金属相-溶滓相の界面における融体の構造としては Al³⁺ Si⁴⁺ と O²⁻ との間の静電場がかなり強いことを物語る。

一方実測ではないが Bockris⁶⁾ はもしも溶滓が SiO₂ と M²⁺ および O²⁻ からなりたつてゐるとすれば、溶液の透電恒数は多分 3~6 であろうとのべているが、本物性に関しては今後の詳細な研究が必要である。

(iv) 密度: 製鉄製鋼作業では鉍滓と溶鉄との分離はこれらの密度差に依存している。さらに脱酸生成物、非金属介在物の浮揚について考察する上にも鉍滓の密度の値が必要である。

一方鉍滓を物性論的に取扱う場合でも密度の成分およ



Slag	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
1	40.15	40.15	19.70
2	45.15	35.15	19.70

図6 密度と温度の関係

び温度による変化についての知見は溶体の構造を考える上に大切であるが実験上の困難から溶滓の密度測定に関しては従来余り報告がない。温度による密度変化の一例を図6に示した。

IV. 溶滓の構成, 性質表示

凝固後の鉍滓組成の代表例を表6に示したが、これよりわかるごとく鉍滓は酸化物を主体とする集合体である。

表6 鉍滓組成の一例 (wt%)

鉍滓の種類	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
高 炉 滓	32	45	15	3	2.5	0.3	—	—
塩 基 性 平 炉 滓	13	43	4	6	15	12	3	—
トーマス鋼滓	14	44	2	4.5	6	9	0.5	16.5
塩 基 性 電 気 炉 滓	22	62	5	3	0.2	0.6	0.2	0.06
酸 性 平 炉 滓	60	10	4	—	12	11	—	—

SiO₂, P₂O₅ のごとき酸性物質, CaO, FeO などの塩基性物質があり、通常塩基, 酸あるいは中性のごとく分類し、製錬工程の反応解析にあたり鉍滓の化学的な表示法として塩基度が用いられる。従来分子論的立場からの表示法が数多くみられるがここではイオンの観点よりの表示法についてのべる。Lewisの酸、塩基の定義によると塩基とは電子対を与えて共軌結合をおこなわんとするものであり、酸とは電子対をうけて配位結合にうつろうとするものである。たとえば CaO=Ca²⁺+O²⁻, SiO₂+2O²⁻=SiO₄⁻⁴のごときものである。

今、各種酸化物の塩基性あるいは酸性の強さを金属イオンと酸素イオン間の結合の強さにもとづいて示したものが表7、左端、炭酸塩、硫酸塩の分解からもとめたものが中、右に示されているがいつれの結果もほぼ一致したものである。同表によると、上段のものほど酸性度が強く、下段程塩基性が強くなる。下段のものは、上段に対して、塩基性で上段に対して酸性である。この酸、塩基の定義にできるだけ忠実に表現せんとするところみがなされ、その代表的なものとして Herasymenko & Speight²⁾ は Σa で示される酸度と呼ばれるものを提案した。

これはまず SiO₂, P₂O₅ および Al₂O₃ がそれぞれ次式にしたがつて塩基の放つ O²⁻ をうけて SiO₂+2O²⁻ ⇌ SiO₄⁻⁴, P₂O₅+3O²⁻ ⇌ 2PO₄³⁻, Al₂O₃+3O²⁻ ⇌ 2AlO₃³⁻ のごとき陰イオンを形成する。これらはSiO₂ 60gが 2O²⁻ を, P₂O₅ 142×2/3gが 2O²⁻ を, また, Al₂O₃ 102×2/3gが 2O²⁻ 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

表 7 各種酸化物の塩基の強さ序列

結合のエネルギーより	炭酸塩の分解より	硫酸塩の分解より
B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	BeO Fe ₂ O ₃ CuO CoO NiO ZnO CdO MnO PbO MgO CaO Li ₂ O SrO BaO Na ₂ O
SiO ₂	B ₂ O ₃	
P ₂ O ₅	SiO ₂	
Al ₂ O ₃	TiO ₂	
Sb ₂ O ₅		
ZrO ₂		
TiO ₂		
BeO		
Fe ₂ O ₃		
SnO ₂		
FeO	FeO	
PbO	MnO	
MgO	CoO	
MnO	PbO	
Li ₂ O	CaO	
CaO	MgO	
SrO	Li ₂ O	
BaO	BaO	
Na ₂ O		

0.90 となり、酸度は重量%で $\Sigma a = \text{SiO}_2 + 0.634 \text{P}_2\text{O}_5 + 0.90 \text{Al}_2\text{O}_3$ となる。若し P_2O_5 が Al_2O_3 と同程度の含有量ならば $\Sigma a = \text{SiO}_2 + 0.75 (\text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ としてよい。また鉍滓中に塩基性分が多いほど、 O^{2-} は多くなるからしたがって鉍滓中の遊離 O^{2-} イオンの多少は鉍滓の塩基度の一つの尺度となるわけで図7よりわかるように Σa と高度の相関がみとめられる。松下¹⁵⁾は熔滓成分の電離に生成エネルギーの概念を導入し、熔滓中のイオンの種類と量を決定しているが、かようにしてもとめた塩基性成分の生成エネルギーの全量 Σ_B と酸性成分のそれ Σ_A との比、 $\text{Br} = \frac{\Sigma_B}{\Sigma_A}$ をもつて塩基度としてい

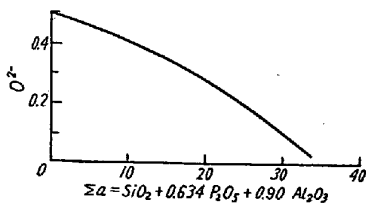


図7 酸度 Σa と O^{2-} の関係

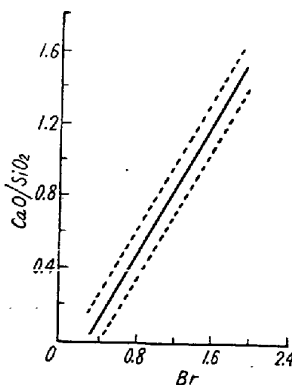


図8 塩基度と Br の関係

る。そして数多くの試料を解析してこの Br と CaO/SiO_2 との間に図8のごとき正相関のあることを示した。

V. 溶 滓 の 構 造

製錬反応を理解するには、溶滓の構造を知る必要があり、多角的角度から究明されはじめたのは比較的最近のことでこれもその全貌を把握するまでにはいたっていないが、今後の研究と相俟ち遂次その本質が解明されてゆくことであろう。この研究初期においては分子論的観点にたち、凝固滓の顕微鏡組織、状態図などを根拠とし、溶滓は電氣的に中性な単独の酸化物およびこれらの結合した化合物からなると考え、溶鉄—溶滓間の反応の平衡には質量作用の法則が適用しうるものとし、また、これらの化合物は解離して成分酸化物と平衡するものとして、鉍滓の関与する各種の反応を取扱っている。溶滓中にかゝる錯化合物が存在するか否かは従来多くの研究者によつて論議されてきたが、Tammann¹⁶⁾は溶融 Fe-Al 合金と FeO-CaO-SiO₂ 系溶滓を接触させれば、溶滓中より溶鉄に還元される Fe の量と、溶鉄より酸化されて溶滓に入る Al との間には電気化学的な当量関係があり化学反応では表わされぬことを示した。Körber & Oelsen¹⁷⁾はこの溶滓のイオン性に着目して次の反応 $(\text{FeO}) + \text{Mn} = (\text{MnO}) + \text{Fe}^*$ の平衡恒数が FeO-MnO-SiO₂ 系、FeO-MnO-P₂O₅ 系のいずれをとわず一定値を有することをみとめている。したがつて式は $\text{Fe}^{2+} + \text{Mn} = \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}$ で表わされるべきであるとのべている。

また、Körber および Oelsen は FeO-CaF₂ 系の状態図の研究をおこなつて、同系が 1450°C において約 2% FeO をふくむ CaF₂ 相と約 2% の CaF₂ をふくむ FeO 系に分離することをみとめた。二相分離の際両相における各成分の活量は等しく、CaF₂ 相中の約 2% FeO の活量がほとんど純粋な FeO の活量に等しいことは Schenck¹⁸⁾ の提唱した溶滓中に存在する錯化合物の解離をもつてしては説明しえないことをあきらかにした。かかる分子論的観点の矛盾に対しイオン解離を導入して説明せんとする試みが Herasymenko²⁾ により開拓された。すなわち塩基性鉍滓が $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{SiO}_4^{4-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{AlO}_3^{3-}, \text{O}^{2-}, \text{S}^{2-}$ および F^- の各イオンに完全に電離しているとし、溶鋼、溶滓間の反応に参与する各イオンの活量はそのイオン分率に等しいとした。すなわち $N_{M+} = n_{M+} / \Sigma n_{M+} + \Sigma n_{X-}$ で表わしたが、これは溶滓中においてイオンの帯電に無関係に

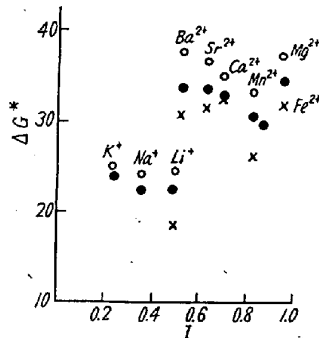
* 慣例に従い (), \underline{M} はそれぞれ熔滓、熔鉄に溶けた成分を示す。

陽、陰両イオンが無秩序に分配していることを仮定する。Temkin¹⁰⁾も水溶液における塩の活量が正負のイオン分率の積で表わされることに着目し、理想熔融塩混合物では次式が成立するとした。

$$a_{M1m} a_{X1n} = (N_{M1})^m (N_{X1})^n$$

$$\text{よ} \rightarrow N_{M1} = n_{M1} / \sum n_M, N_{X1} = n_{X1} / \sum n_X$$

この場合も帯電数に無関係に陽、陰イオンはおのおの無秩序に分配していることを前提とする。溶滓におけるかゝる無秩序な配列はきわめて考えにくい。そこでまず最近における物理化学的研究結果と“Ion-Oxygen attraction”，Iとの関連性についてのべよう。電導度の項でふれたが [(iii)-3 式参照] Bockris 等のもとめた式より ΔG^* を算出しているが、この ΔG^* と I との関係には図9のごとき規則性がみとめられる。



○ MxO-2SiO₂, ● MxO-SiO₂, × 2MxO-SiO₂

図9 ΔG^* と I との関係

すなわち大別すれば

1. 一価イオン: $\Delta G^* = 20 \text{KCal}$ $I = 0.24 \sim 0.50$
2. 二価イオン: $\Delta G^* = 35 \text{KCal}$ $I = 0.53 \sim 0.95$
3. 3,4価イオン: $\Delta G^* = 50 \text{KCal}$ $I = 1.90 \sim 2.61$

同様の規則性は表面張力の結果からも知られる。Diezel は一定組成のガラスに任意の酸化物を単位重量%添加した際の表面張力の増加Fと Z/R との関係につき図10の関係をあたえている。Zは陽イオンのイオン価で、Rはイオン半径、Z/R は Ion-oxygen attraction の正確な表示ではないが I と類似的なものとしてよい。

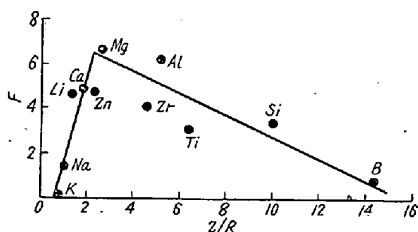


図10 表面張力の増加Fと Z/R の関係

これらのことより1価イオンを有する Group では、I は小さく熔融状態において random disorder 的で

オンのポテンシャルエネルギーは溶滓内においてある場所より他の場所への移行に際して左程変化せず、したがって ΔG^* も小さい。

これに対して2の Group は I の値は大きく、溶滓中で陽イオンのまわりに、ある程度の局所的な Order を持っていることがうかがわれる。3の Group たとえば $\text{Al}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ti}^{4+}$ などの I は極端に大きく、そのまわりに O^{2-} を共有し、たとえば $\text{AlO}_3^{3-}, \text{SiO}_4^{4-}$ などのごとき錯イオンを形成する確率のきわめて大きいことが推察される。図9 F-Z/R 曲線のごとくアルカリおよびアルカリ土類に属するものは SiO_2 の構成する網目構造中の hole に存在するため、F は Z/R の増加につれて増大する。一方 Zr, Al, Si, B は酸素と結合して錯イオンを形成するため上記の順序に減少する。この場合 $\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ の規則性よりの偏倚は、前者は錯イオン形成の可能性が強いこと、後者は一定の割合に Fe^{3+} が存在することにより説明されるだろう。熔融珪酸塩の表面張力の温度係数が正であることはすでにのべたが、今 dy/dT と Z/R の関係をとると図11のとおり、温度が増加すれば珪酸イオンの会合度は減少するため、珪酸イオンは小となり陽イオンとの静電引力が増大する。したがって表面張力が増大する。

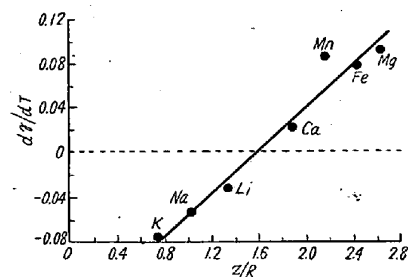


図11 表面張力の温度係数と Z/R の関係

一方アルカリなどの強塩基性酸化物をふくむ系では複雑な陰イオンを形成する網目状構造などが存在しないか、たとえ存在したとしても温度上昇により破壊される。かゝる系では負の係数を有するか、正であつてもその値は小さい。同図で $\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$ の珪酸塩は負の値を有するのに反し MnO, MgO の珪酸塩では一般に単純な SiO_4^{4-} よりなると考えられているオルソ珪酸塩においてすら、ある種の会合が起つていることを証明する。以上のべたごとく、いかなる系においても陽、陰イオンが無秩序な配列をしているという考えは妥当ではない。

つぎに Si を例にとればその囲りに4ケのOを配位する SiO_4^{4-} なる珪酸イオンの基本構造は、いかなる時でも保持されているだろうか。これに関する実験的事実を

のべるまえに珪酸イオンの会合度にふれなければならない。

会合度に対する有力な研究手段としてX線の研究がある。ガラスは溶融珪酸塩と同程度の無秩序性を有するゆえ、X線的研究には溶滓の構造の理解にふかい関連性を有する。Warren & Biscoe²⁰⁾は珪酸質ガラスのX線的研究によつてその構造を論じている。ガラスおよび溶融珪酸塩の研究によつて、陽イオンの分極度により会合度に差異を生ずることが推察される。

このことが巨視的に表われるものとしてアルカリ土属一珪酸塩の2相分離があげられる。Esinは2相分離の原因について溶融珪酸塩中に存在する一つのion pair間のinteractionが他のion pair間のそれよりもいちじるしく差のあるために生ずるとし、2相分離のSiO₂濃度と2価陽イオンの半径の間の関連性を図12のように示した。すなわち作用力の増大によつて一方では陽イオンと酸素イオンの高い部分と不十分な酸素より生じた会合度の高い錯珪酸イオンが生ずる。したがつて前にのべたIの弱いものほど2相分離の範囲は小さく、極端にIの小さいアルカリ珪酸塩ではこの2相分離は消失するようになる。

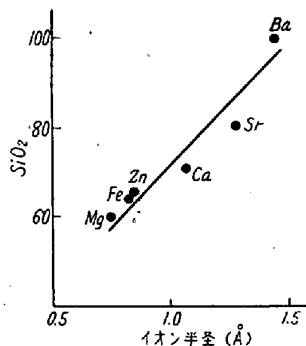


図12 2相分離におけるSiO₂濃度と陽イオンのイオン半径の関係

なおこの微視的不均一性は2相分離の組成に限らず広い組成範囲の溶滓にも適用できる。

以上簡単にのべたごとく溶滓中において存在する陽イオン種、およびその濃度によつて珪酸イオンなどの陰イオンの会合度が相違し、したがつて陰イオン種が変化していることが当然予測される所である。

溶滓の活量の項でふれるが、EsinらはSiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃系の起電力測定結果³³⁾よりその起電力値とSiO₂濃度との間の関係において、珪酸イオンに対応する2つの曲折点をあきらかにした。すなわちSiO₂~33%まではO²⁻とSiO₄⁴⁻が存在し、33~55%の範囲ではSiO₄⁴⁻は消失して(SiO₃²⁻)_nとなんで(SixOy^{z-})_n

錯イオンが現われることを示した。

またAl₂O₃の影響についても、Al₂O₃、SiO₂濃度が高い場合はAl₂O₃は陽イオン、CaO濃度が高ければAl₃O₇⁵⁻、AlO₂⁻の形で存在する。かくのごとく溶滓中の各酸化物のイオンの挙動は複雑で、陽イオン濃度により重合度を異する陰イオンが生じ、かつその安定存在範囲も変化するわけである。

つぎに化合物についてふれる。状態図*からたとえば2CaO·SiO₂、2FeO·SiO₂などの化合物の存在はあきらかであるが、これを構成する分子(あるいはイオン)がその結晶形態にかなり近い配列を保つて存在しているのではないか。Losana²¹⁾は2FeO·SiO₂および2CaO·SiO₂に相当する組成で粘度ηの極小値が得られ、それら化合物の残存を予想し、また、Kheinman²²⁾は2CaO·SiO₂、CaO·Fe₂O₃の非解離性に言及している。さらにEyt²³⁾は塩基性鉄滓のいわゆる“ふけ”の現象を中心にCaO·SiO₂、2CaO·SiO₂および3CaO·SiO₂の高温非解離性を論じ、Murray & White²⁴⁾は若干の化合物の解離度を計算している。

電導度測定結果でCaO-SiO₂二元系においてCaOのmol%とlnκとはCaO 50%近辺まではほぼ直線の関係にあるが、50% molをこすとこの関係がなくなりCaOが増しても比電導度の増加率は少くなる。これはCaOが50 mol%以上では存在するCa²⁺とSiO₄⁴⁻とが強固な結合関係を生じて、電気伝導度が害されているためと考えられている。

CaO-Al₂O₃系の測定を行つた森、松下²⁵⁾の結果によれば、5CaO·3Al₂O₃組成近傍におけるκの異常性を確認している。

齋藤、川合¹¹⁾による同系の粘性測定の結果も同化合物組成で粘性の極小値が示されている。これは溶融状態における5CaO·3Al₂O₃化合物の存在がみとめられるのではないかとのべているが、Al₂O₃がCaOという強塩基性成分と化合物をつくるのはAl₂O₃が酸性成分としてアルミン酸イオンAl₃O₇⁵⁻の形のイオンを形成することが考えられる。すなわちこの組成のものは次のごとき5CaO·3Al₂O₃→5Ca²⁺+2Al₃O₇⁵⁻陰、陽イオンに完全に解離しているがイオン間の強度に強い静電引力によりイオン対を示しているとみるのが妥当ではなからうか。Ca²⁺、Al₃O₇⁵⁻イオンが無秩序に配列しているのではなくて、強固に結びついた規則性をもつた配列をとつて

* 鉄滓状態図は固相で存在する化合物その他相変化を示すもので、溶融状態におけるイオン種の形態を推測する上に極めて有効な補助的役割を果す。

いる。これを巨視的にみれば、あたかも $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ のごとき化合物の組成にあたり、さらに温度降下とともに、この力をさらに強く $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ 化合物を形成するわけである。かゝる考察はすべての系に適用しうるので、Herasyemenko のいう無秩序なイオン配列ではなくて(理想溶液ならば無秩序である)部分的に、ある秩序をもち、極端な場合はたとえば化合物組成では全部規則性の配列をしていると考えるのが妥当ではないだろうか。これらの理論的解析は今後の研究に俟たなければならぬのは勿論で、実験の進展とともに正しいモデルが形成されていくことであろう。

VI. 基礎反応のイオンの取扱い

いままでのべてきたとおり、熔滓のイオン解離は疑いのない事実であり、この観点から熔滓あるいは熔鋼—熔滓間の基礎反応を解析したものが漸次多くなつてきた。そのおのおのについてふれることはできないが、代表的なものについてのべることにする。

このイオンの取扱いも熔滓の構造、その他関連する諸研究と相俟ち、完成へと進むものであるが、今日ある程度の成功はおさめてはいるが、必ずしも全般的に体系化されているとはいえず、今後の発展が期待されるころである。

(i) イオン分率の算出法

熔滓、熔鉄間の諸反応をイオンの解析するためには熔滓中のイオン種およびその濃度を知る必要がある。一例をあげると塩基性鉍滓中に存在するイオン種としては塩基性酸化物は金属イオンと酸素イオンにわかれる。す

なわち Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} など。一方酸性酸化物は $SiO_2 + 2O^{2-} = SiO_4^{4-}$,

$P_2O_5 + 3O^{2-} = 2PO_4^{3-}$; $Al_2O_3 + 3O^{2-} = 2AlO_3^{3-}$ により陰イオンの形成を考える。いまこれら各イオン濃度は熔滓が完全に電離しているものと仮定すれば、種々のイオンについて算出することができる。鉍滓 100 g 中のイオンのグラムイオン数を n_i とし、全グラムイオン数を $n = \sum n_i$ とすれば、 i イオンのイオン分率* はつぎのように表わされる。

$$N_i = n_i/n = n_i/n_1 + n_2 + \dots + n_i$$

一例として塩基性鉍滓についてもとめた結果を表 8 に示した。

(ii) イオン活量

熔滓は陽イオン種およびその濃度により珪酸イオンなどの陰イオンの会合度が相違し、それに応じて陰イオン種が変化していることが考えられ、かゝる組成においては熔鉄—熔滓間の反応に参与するイオンの活量を単純なイオン種のイオン分率で代用することはできない。かゝる観点にたち熔滓中のイオンの活量係数をもとめんとするところみがなされている。たとえば Esin ら²⁶⁾は塩基性鉍滓の FeO の平均活量を熔滓中に Ca^{2+} , Fe^{2+} , O^{2-} および SiO_4^{4-} の 4 種イオンに電離していると仮定し、 Ca^{2+} , および Fe^{2+} と O^{2-} との作用力の比を 1/2 とおき、混合エントロピをもとめ、FeO の平均活量として次式を与えた。

$$f_{\pm} = \sqrt{f_{Fe^{2+}} \cdot f_{O^{2-}}} = \{0.5^{3\gamma} (1-0.5Z)^{1-3\gamma} \times (2-Z)\} / Z^{2(1-\gamma)} (1.5-Z)^{1-\gamma}$$

こゝに $\gamma = (1-Z)^2 / (2-1.5Z)^2$

表 8 イオン分率算出の一例

鉍滓分析値 (%)	グラムイオン数 n_i	金属酸化物より解離した O^{2-} のグラムイオン数	陰イオンにより消費される O^{2-} のグラムイオン数	イオン分率
CaO 48.9	$N_{Ca^{++}} = 48.9/56.1 = 0.8715$	$N_{Ca^{++}} = 0.8715$		$(Ca^{++}) = 0.415$
MgO 6.7	$N_{Mg^{++}} = 6.7/40.3 = 0.1663$	$N_{Mg^{++}} = 0.1663$		$(Mg^{++}) = 0.079$
MnO 1.6	$N_{Mn^{++}} = 1.6/70.9 = 0.0226$	$N_{Mn^{++}} = 0.0226$		$(Mn^{++}) = 0.011$
FeO 9.0	$N_{Fe^{++}} = 9.0/71.8 = 0.1253$	$N_{Fe^{++}} = 0.1253$		$(Fe^{++}) = 0.060$
Fe ₂ O ₃ 3.3	$N_{Fe^{+++}} = 2 \times 3.3/159.7 = 0.0413$	$\frac{2}{3} N_{Fe^{+++}} = 0.0619$		$(Fe^{+++}) = 0.020$
SiO ₂ 14.4	$N_{SiO_4^{4-}} = 14.4/60 = 0.2400$		$2N_{SiO_4} = 0.4800$	$(SiO_4^{4-}) = 0.114$
P ₂ O ₅ 13.3	$N_{PO_4^{3-}} = 2 \times 13.3/142 = 0.1871$		$\frac{3}{2} N_{PO_4} = 0.2806$	$(PO_4^{3-}) = 0.089$
Al ₂ O ₃ 4.1	$N_{AlO_3^{3-}} = 2 \times 4.1/101.9 = 0.0804$		$\frac{3}{2} N_{AlO_3} = 0.1206$	$(AlO_3^{3-}) = 0.038$
		Total 1.2476 less 0.8812	Total 0.8812	
	No'' = 0.3664	NO''(free) = 0.3664		(O'') = 0.174
	Total number of ions, N = 2.1009			

* この表示法に対し、Temkin, あるいは Flood ら³⁰⁾は独自の見解によりイオン分率を求めているが、それは (V) 章でふれた。

$Z = n_2 / (n_2 + n_1/2) = \text{O}^{2-}$ 濃度の全陰イオン濃度に対する比

$n_1, n_1/2, n_2$ は $\text{CaO}, \text{SiO}_2, \text{FeO}$ のモル数

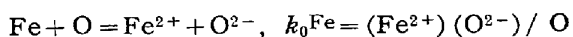
これを Chipman らの行つた熔鋼—熔滓間の酸素分配平衡に適用し, $\log f_{\pm} = 0.2(1-Z) + 0.7(1-Z)^2$ をもとめ, 近似度の高いことを立証した。

同様な方法で Samarin & Shvartsman²⁷⁾により O^{2-} イオンの活量係数 $\gamma_{\text{O}^{2-}}$ は $\log \gamma_{\text{O}^{2-}} = 1.53N\text{SiO}_4^{4-} - 0.17$ で表わされ, SiO_2 10~30wt% の条件で成立し, $N\text{SiO}_4^{4-}$ は SiO_4^{4-} の全陰イオン濃度に対する比であり, $N\text{PO}_4^{3-}$ も加算されている。

(iii) 基礎反応の解析

(a) 熔鉄—熔滓間の酸素の分配

酸素の分配平衡をイオン式で示すと

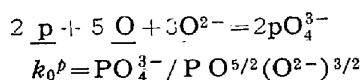


従来の実測結果に適用すれば, $k_0\text{Fe}$ は O^{2-} の函数で表わされることがわかり, $k_0\text{Fe} = A(\text{O}^{2-})^{3/2}$, $\log A = 7000/T - 3.258$ をみちびいている²⁾。

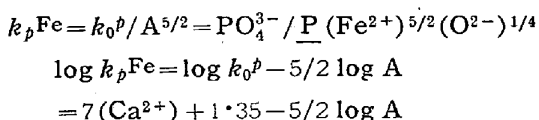
Chang & Chipman²⁸⁾ は $\text{CaO}, \text{MgO}, \text{SiO}_2, \text{FeO}$ 系に対し存在するイオン種として $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{O}^{2-}, \text{SiO}_4^{4-}, \text{Fe}_2\text{O}_5^{4-}$ をあげ $\gamma_{\text{O}^{2-}}$ を算出し $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ イオン濃度に関係なく $\gamma_{\text{O}^{2-}}$ は近似的に 1 となると結論しているが, 他の研究者らによりもとめられたものは相違し, 熔滓構造のより正しいモデルによる解析が必要である。

(b) 脱磷反応

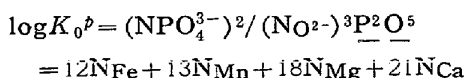
Herasymenko²⁹⁾ によれば脱磷反応はつぎのごとくあらわされる。



Winkler & Chipman²⁹⁾ の実測値に適用し, $\log k_0^{\text{P}} = 7(\text{Ca}^{2+}) + 1.35$ をみちびき Ca^{2+} 濃度のみに依存することを見出している。さらに酸素分配でみちびいた関係式と組合せ, つぎの関係式をみちびいている。

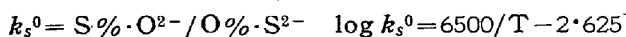
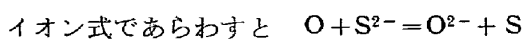


これに対し Flood³⁰⁾ は

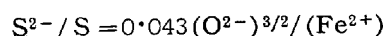


で表わされるとしている。

(c) 脱硫反応

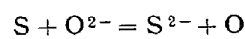


で示され, $\text{NO}_2^-/\text{O} \%$ 一定では脱硫率は温度上昇とともに増大する。さらに酸素分配と組合せ,

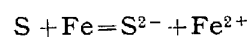


をみちびき脱硫反応を解析している。

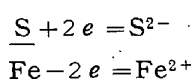
脱硫機構については従来より分子論的にいろいろ論議されてきたが, イオンの立場からは塩基性および中性滓では,



により支配され, 酸性滓においては次式で支配される。



さらに本式は次の式に分けて考えられ, かゝる事を考慮



に入れて R. I* を用いて実測し, その脱硫機構あるいは速度をもとめた実験がある³¹⁾。

VII. 化学電池による基礎反応の研究

Herasymenko¹⁾ は 1938 年に酸性平炉滓と平衡する Fe-Si-Mn 合金ならびに Fe-Cr 合金に合金電極の電気化学的理論を応用して溶滓に対する Fe, Si, Mn, Cr などの単極電位の比較値をもとめた。彼はまず溶融スラッグの電離は完全で電気的中性分子は存在しないという前提の下につきの関係式をみちびいた。すなわちある種の元素の金属溶液とこの元素の陽イオンをふくむ溶融塩との間の平衡は, $E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Me}}}{(A)\text{s}} + \text{const}$ の関係にある。つぎに金属相が数種の元素からなる稀薄溶液で, これらの元素の陽イオンをふくむ溶融塩溶液と平衡にあるならばこの系の起電力はつぎのとおり示される。

$$E - \text{const} = -\frac{RT}{n_1F} \ln \frac{a_1\text{Me}}{(A_1)\text{s}} = -\frac{RT}{n_2F} \ln \frac{a_2\text{Me}}{(A_2)\text{s}} = \dots$$

$$(a_1/A_1)^{1/n_1} = (a_2/A_2)^{1/n_2} = \dots$$

かかる考え方より溶滓に対する Fe, Si, Mn, Cr の単極電位の比較値をもとめている。溶滓中のイオンの活量が濃度に比例するとしたり, また溶融金属中の成分金属の活量を濃度に比例するとしたりしている点で再検討の余地はあるにしても 1938 年未開の分野を開拓したことは注目されるべきものであつた。その後溶滓の研究の進歩にともない, 前述のごとき溶滓のイオン性が確認されるにいたり, 溶滓を電解質とする合金元素の起電力測定あるいはまた, 溶滓そのものの活量測定に起電力測定法が採用されはじめた。

* 放射性同位元素

(i) 基礎反応の研究に使用される電池の種類

適当な電池を構成すればそれより反応の遊離エネルギー変化 ΔF , 平衡恒数, 反応に関与する成分の活量などがもとめられ, したがって鉄鋼製錬の化学熱力学の研究上重要な手段であるが, 現在の所, 次のごとき点に困難が多く, この方面の研究は非常な制限をうけている。

(1) 溶滓の電離度, 存在するイオン種などになお不明の点が多く, したがって起電反応を正確に決定できない場合が多い。

(2) 水溶液の場合のごとき適当な基準電極が見当らない。

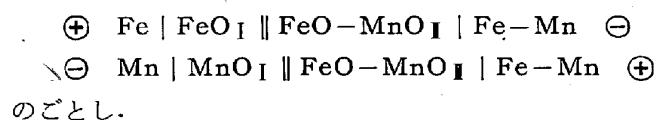
(3) 水溶液の場合のごとき適当な隔膜がない。

(4) 水溶液の場合のごとき標準単極電位が不明である等々。

従来この方面の研究に使用されまた, 使用される可能性のある電池の形と, 実例を一括すれば表9のごとし。

本表における電池の種類は著者達の考えにより分類したもので化学的に厳密でなく, A, X はそれぞれ陽イオンおよび陰イオンを生ずる成分を示す。また表における化学電池(狭義)は生成反応, 置換反応を電池に構成したもので①のガルバノ電池は表の実例のように電池反応は $A+X \rightarrow AX$ のごとき生成反応を電池としたもので鉄滓

成分の生成の平衡条件, 脱酸反応などの研究に利用される。つぎのダニエル電池は表のごとき置換反応を電池としたもので溶鋼の脱酸反応がこのような電池で測定された例がある。また, Mn 反応なども原理的にこのような電池の組合せにより測定されるもので,



のごとし。
この Type の電池は || の部分に水溶液の接触電位に相当する電位があり, 現在の所, 塩橋に相当するものがみつからないので, 接触電位をさけるため後述の複合電池が採用され $A|A'X'|X|B'X'|B$ のごとき形式のものとするのが一般である。たとえば, $\frac{1}{2}\text{Cd} + \frac{1}{2}\text{PbCl}_2 = \frac{1}{2}\text{CdCl}_2 + \frac{1}{2}\text{Pb}$ の反応をダニエル型電池とすれば, $\text{Cd} | \text{CdCl}_2 || \text{PbCl}_2 | \text{Pb}$ となるが || の接触電位差をさけるため, $\text{Cd} | \text{CdCl}_2 | \text{C} (+\text{Cl}_2) || \text{PbCl}_2 | \text{Pb}$ なる電池として測定されている。

濃淡電池は表のごとき極濃淡電池, ガス濃淡電池, イオン濃淡電池などに分類される。極濃淡電池は $A_1 | A'X' | A_2$ のごとき A_1, A_2 極に濃度差があり, これを A' イオンをふくむ電解質で接続したもので実例は $\text{Fe-C} | \text{Carbide slag} | \text{Fe-C sat.}$ のごとき起電力は $E = -RT/2F \ln a_c/a'_c$ で示される。 $a'_c = 1$ とすれば起電力がわか

表9 電池の種類

名称		構成	例
化学(狭義)電池	①ガルバノ電池	$A A'X' X$	$\text{Fe} \text{FeO-CaO-SiO}_2 \text{Pt-O}_2$
	②ダニエル電池	$A A'X' B'X' B$	$\text{Fe} \text{FeO}_I \text{FeO-MnO}_I \text{Fe-Mn}$
濃淡電池	①極濃淡	$A_1 A'X' A_2$	$\text{Fe-Si} \text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 \text{Si}$
	②ガス濃淡	$X_1 A'X' X_2$	$\text{Pt(O}_2) \text{FeO-MnO-CaO-SiO}_2 \text{Ag-O}_2$
	③イオン濃淡	$A A_1'X_1' A_2'X_2' A$	$\text{Pt(O}_2) \text{PbO}_I \cdot \text{SiO}_2 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2\text{I} + \text{MO} \text{Pt(O}_2)$
複合電池		$A A_1'X_1' X A_2'X_2' A$	$\text{Fe-Si} \text{CaO-SiO}_2 \begin{matrix} \text{C} \\ \text{MgO} \end{matrix} \text{CaO-SiO}_2 \text{Fe-Si}$

電池反応

$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e$ $\text{O(Pt)} + 2e = \text{O}^{2-}$ $\text{Fe} + \text{O(Pt)} = \text{Fe}^{2+} + \text{O}^{2-}$ $\text{Fe}_I + (\text{Fe}^{2+}_I) = (\text{Fe}^{2+}_I) + \text{Fe}_I$	$E = E_0 + RT/2F \ln a_{\text{FeO}}/a_{\text{Fe}} \cdot a_{\text{O}}$ $E = E_0 + RT/2F \ln a_{\text{Fe}_I}/a_{\text{Fe}^{2+}_I}$
$\text{Si} = \text{Si}$ $\text{O(Pt)} + 2e = \text{O}^{2-}, \text{O}^{2-} = \text{O(Ag)} + 2e, \text{O(Pt)} = \text{O(Ag)}$ $\text{O(Pt)} + 2e = \text{O}^{2-} \text{ (I)}$ $\text{O}^{2-} = \text{O(Pt)} + 2e \text{ (II)}$ $\text{O}^{2-} \text{ (I)} = \text{O}^{2-} \text{ (II)}$	$E = RT/4F \ln a'_{\text{Si}}/a_{\text{Si}}$ $E = RT/2F \ln p_{\text{O}_2}^{1/2}(\text{Ag})/p_{\text{O}_2}^{1/2}(\text{Pt})$ $E = RT/2F \ln a_{\text{O}^{2-} \text{ (I)}}/a_{\text{O}^{2-} \text{ (II)}}$
$\text{Si} + 2\text{O(MgOまたはC)} = \text{SiO}_2$	全体として $E = E^0 - RT/4F \ln a_{\text{SiO}_2}/a_{\text{O}^{2-}} \cdot a_{\text{Si}}$ $E = RT/4F \ln a_{\text{SiO}_2 \text{ I}}/a_{\text{SiO}_2 \text{ I}}$

れば Fe-C の a_c がもとめられるわけでの形式の電池は溶鉄中の成分活量の測定に専らもちいられる。ガス濃淡電池は両ガス極に濃淡がありそのガスイオンをふくむ電解質で接続したもので Pt-O₂/FeO-MnO-CaO-SiO₂ | Ag-O₂ のごとく、これは O₂ 極の濃淡電池で $E = RT/2F \ln Po_2^{1/2}(Ag)/Po_2^{1/2}(Pt)$ したがつたとえば Ag-O₂ を基準とすれば鋼滓の酸素ポテンシャルがもとめられる理で、この形式の電池は酸化鋼滓の酸素ポテンシャルの測定、溶鋼の酸素ポテンシャルの測定などに利用される。イオン濃淡電池は鉄鋼製錬の基礎研究にはもちいられた例がないが、表の実例のごとく、 $E = RT/2F \ln a_0^{2-} / a_0^{2-}$ で示され電解質の一方の a_0^{2-} を基準とすれば、他の電解質の a_0^{2-} がもとめられるがこの形式の電池は || に接触電位を生ずる欠点がある。前記ガルバノ電池、ダニエル型電池などにおいて E と構成成分の活量の関係式には E⁰ (標準単極電位) が入り、測定結果より外挿して E⁰ をもとめ、さらに E をもとめねばならぬ。E⁰ の項を消去し、また、接触電位をなくするために複合電池がもちいられる。複合電池はガルバノ電池の複合電池と、ダニエル電池の複合電池がある。前者の形は表のごとく実例は Fe-Si | CaO-SiO₂-Al₂O₃ (I) | MgO | CaO-SiO₂-Al₂O₄ (II) | Fe-Si, のごとく Fe-Si は同じ組成とし、SiO₂ の濃度がことなる。C または MgO は酸素極である。この場合単電池においては、Si+2O(C) + 2(O²⁻) = (SiO₄⁴⁻) 複電池においては、SiO₂(I) = SiO₂(II) $E = -RT/4F \ln a_{SiO_2}(I)/a_{SiO_2}(II)$ ゆえにたとえば $a_{SiO_2}(I)$ を基準とすれば $a_{SiO_2}(II)$ がもとめられる。この形式の電池は溶滓の構成成分の活量測定にもちいられる。

(ii) 溶鉄成分の活量測定

表 10 は溶鉄中の C, Si, Mn, P, S, Cr など³²⁾ の活量を可逆電池を用いて測定した例を一括したもので、いづれも極濃淡型の電池である。つぎに著者等の研究室で

おこなつた一、二の例を紹介し測定方法についてのべる。

(a) Fe-C 系の C の活量測定

この場合の電池は ⊕ Fe-C | carbide slag | Fe-C sat.

内径 12mm の石英製の U 字管 2 本を連続し、(一方の側に Fe-C (C 濃度を変える) 合金、他方には銑鉄を入れ、これをカーバイト銑滓で連絡する。加熱は高周波炉をもちい、一方の極の C 濃度を種々変え、起電力を 1450~1560°C で実測し $E = -RT/nF \ln a_c$ $n=2$ より a_c をもとめた。その一例として 1550~1560°C での C の活量変化を図 13 に示した。C 濃度の低い範囲はさきにも述べたごとく本測定法の欠点の一つで、精度に乏しく、平衡実験その他のデータと組合せ考察することがのぞまれる。

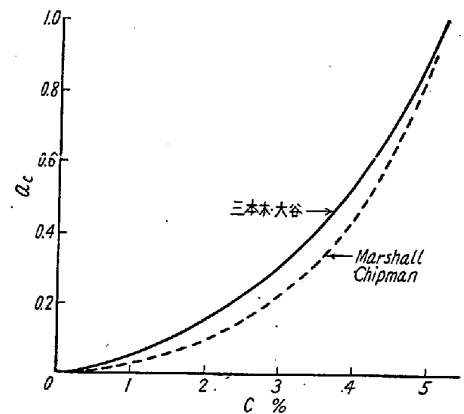
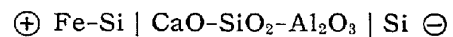


図 13 Fe-C 2 元系の C の活量

(b) Fe-Si 系における Si の活量測定

構成電池はつぎのごとし。



すなわち極は一方は純粋な Si、他方は Fe-Si 合金でその両者の中間電解質として、SiO₂ 43.4%, Al₂O₃ 5.6%, CaO 50.9% のものを用い、1520~1530°C で測定した。起電力 E と Si の活量 a_{Si} の間にはつぎの関係がある。

表 10 溶鉄中の成分元素の活量測定例

活量測定成分	構成電池	測定者
C	Fe-Csat. CaO-Al ₂ O ₃ -Carbide Fe-C(0.2~3%)	Esin & Gavrilov (1950)
"	Fe-Csat. Carbide slag Fe-C(0~sat.)	三本木・大谷 (1953)
Si	Si CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Fe-Si	三本木・大谷 (1954)
"	"	佐野・岡嶋・奥田 (1956)
Mn	Mn CaO-MgO-MnO-SiO ₂ Fe-Mn	三本木・大谷 (1954)
P	Fe-P(24%) -Csat. CaO-MgO-SiO ₂ -Ca ₃ P ₂ -Mg ₃ P ₂ Fe-P-Csat.	Esin, Gavrilov & Vatolin (1952)
Si	Fe-Si-Csat. CaO-MgO-SiO ₂ Fe-Si-C	Esin, Gavrilov (1951)
"	Si CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Fe-Si-C	大谷 (1956)
Cr	Fe-Cr(27.5%) -Csat. CaO-MgO-CrO-SiO ₂ Fe-Cr-C	Esin, Vatolin (1954)
"	Fe-Cr(32%) CaO-MgO-CrO-SiO ₂ Fe-Cr-C	大谷 (1956)
Mn	Fe-Mn-Csat. CaO-MgO-MnO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Fe-Mn-C	大谷 (1957)

$$E = -RT/nF \ln a_{Si}/a'_{Si}$$

こゝに a_{Si} , a'_{Si} はそれぞれ Fe-Si, Si の活量であり, 後者は $a'_{Si} = 1$ となる。

上式より

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln a_{Si} = -0.000198T/n \times \log a_{Si}$$

C の場合と同様に n を決定し $n=4$ となる。

したがって上式に n を代入し, a_{Si} と N_{Si} の関係をもとめると図 14 のごとし。すなわち a_{Si} と N_{Si} の関係は Raoult law より負に彎曲する。図の点線の曲線は Chipman が Fe-Si の液相線より計算した a_{Si} と N_{Si} の関係を示し, 両者傾向が一致する。

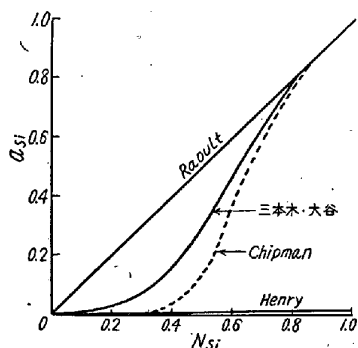
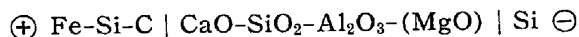


図14 Fe-Si 2元系の Si の活量

(c) Fe-C-Si 系の Si および C の活量測定

この場合の構成電池は



すなわち標準極として純 Si, 被検極は Fe-C-Si 極を使用し中間電解質として SiO₂ 35~44%, CaO 32~50%, Al₂O₃ 5~20%, MgO 12% の鉱滓で連絡する。それぞれの成分濃度を変化させた場合に応ずる起電力より a_{Si} がもとめられるわけで, これらの結果と前述 Fe-C, Fe-Si 2元系の実測結果を組合せ, Si, C 濃度変化にと

もなう a_{Si} の値を図示すると図 15 のとおりである。

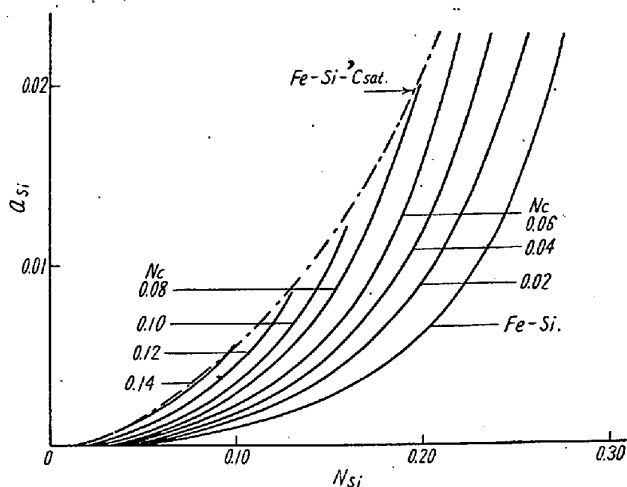


図15 Fe-Si-C 3元系の Si の活量

以上のごとく通例の平衡実験では測定困難な範囲がかわる電池を利用することによつて測定が可能となる。

(iii) 溶滓の構成成分の活量測定

従来の研究結果³³⁾を一括すれば表 11 のごとく使用されている電池の型式は生成電池および生成電池の複合電池で前述のごとく, 複合電池においては E と活量の関係式で E⁰ の項が消去され, 一方の溶滓成分の活量を標準にとれば他は直接的にもとめられる。

表においてあきらかなごとく, SiO₂ の活量測定に Chang & Derge³³⁾ および坂上³³⁾ともに SiC | CaO-SiO₂-Al₂O₃ | C の電池を使用して構造あるいは電池反応などに関し興味ある解析をおこなっている。これに対し Esin ら³³⁾は表に示したごとく複合電池により測定した。これと類似の方法でおこなつた著者達の測定の概要をのべる。構成電池は Fe-Si | CaO-SiO₂-Al₂O₃(I) | O₂(MgO) | CaO-SiO₂-Al₂O₃(II) | Fe-Si。ここで C お

表11 溶滓成分の活量測定例

活量測定成分	構成電池	測定者
SiO ₂	SiC CaO-SiO ₂ -(Al ₂ O ₃) C	Chang, Derge (1947)
"	SiC CaO-SiO ₂ -(Al ₂ O ₃)-(MgO) C	坂上 (1953)
"	Fe-Si CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO(I) C CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO(II) Fe-Si	Esin, Gavrilov, Lepinskii (1953).
"	Fe-Si CaO-SiO ₂ -(Al ₂ O ₃)(I) C MgO CaO-SiO ₂ -(Al ₂ O ₃)(II) Fe-Si	三本木・大森 (1957)
FeO	Fe CaO-MgO-SiO ₂ -FeO-Fe ₂ O ₃ (I) MgO CaO-MgO-SiO ₂ -FeO-Fe ₂ O ₃ (II) Fe	Esin, Lepinskii, Musikin (1954)
Al ₂ O ₃	Fe-Al-C CaO-MgO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (I) C CaO-MgO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (II) Fe-Al-C	Esin, Lepinskii (1953)
"	Fe-Al-C CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (I) C CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (II) Fe-Al-C	三本木・大森 (1957)

よび MgO は酸素極で、酸素極として graphite を使用するか MgO を使用するかによつて溶解ルツボは graphite または MgO を使用する。

基準鉍滓として CaO 42.5%, SiO₂ 2.2%, Al₂O₃ 53.6% を使用した。Si 極は Si 27.3 または 42.1% の Fe-Si 合金を用い測定は 1630°C にておこなつた。

その結果は、

- (1) 極性は SiO₂ の高い側が正である。
- (2) 使用する容器により起電力に差がない。

(3) Fe-Si 極の Si% は 42.1%, 27.3% でも起電力に差がない。CaO-SiO₂ 2 元系の SiO₂ 濃度に応ずる起電力変化を図 16 に示したが、CaO-SiO₂ 組成に相当するところで屈折点を生じている。これに関しては前述した。電池反応は表 9 に示したがこれよりその起電力は

$$E = -RT/4F \ln a_{SiO_2}(I) / a_{SiO_2}(II)$$

したがつて今、 $a_{SiO_2}(I)$ を基準とすれば $a_{SiO_2}(II)$ はもとめられる。実際には起電力濃度の関係より SiO₂ 飽和を基準として $a_{SiO_2}(II)$ をもとめる。図 17 は以上の方法によつて CaO-SiO₂ 系の SiO₂ の活量 (SiO₂ sat, $a_{SiO_2} = 1$) をもとめたもので、実線は著者達の測

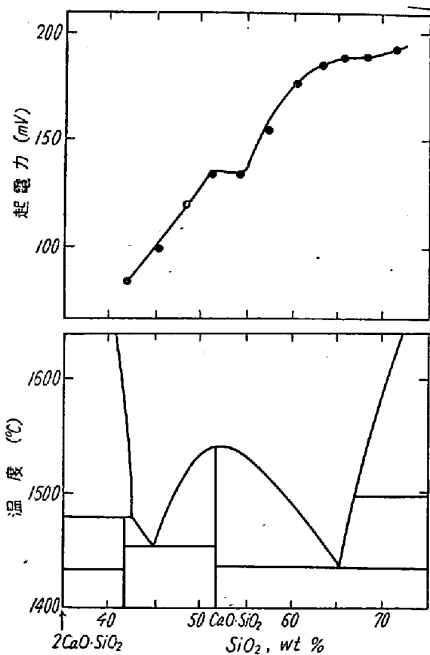


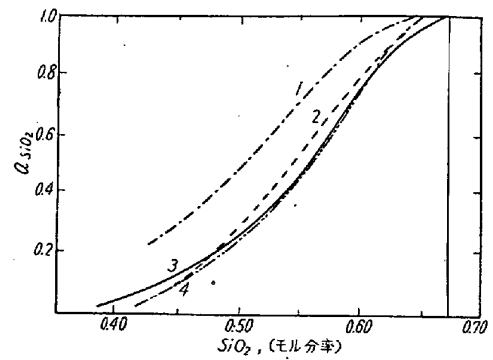
図 16 CaO-SiO₂ 2 元系の起電力曲線の一例

定結果、曲線 2 は Fulton & Chipman³⁴⁾ の結果を示し、両者はよく一致する。なお曲線 1 は Chang & Derge³³⁾ の結果であるが、これらのデータを酸素極として再計算すると曲線 4のごとく著者の結果とよく一致する。

(iv) 酸素ポテンシヤル

(a) 溶滓の酸素ポテンシヤルの測定

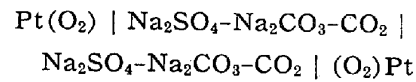
珪酸塩、硝酸塩、炭酸塩などの可逆的な酸素極として



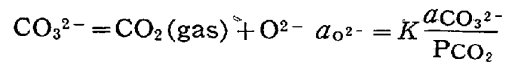
- 1. Chang, Derge
- 2. Fulton, Chipman
- 3. 三本木・大森
- 4. 1 曲線の再計算値

図 17 CaO-SiO₂ 2 元系の SiO₂ の活量

は Pt に O₂ ガスを通ずるか、あるいは溶融銀に O₂ ガスを飽和させることによりえられ、古くは Bauer³⁵⁾, Treadwell³⁶⁾ により確認されたが、溶融塩中の酸素イオンの活量は Flood, Førlund³⁷⁾らにより最初に測定された。構成電池はつぎのとおり、



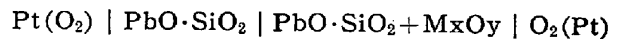
塩橋としては多孔質な MgO を使用し、両方の電解液は一定の酸素圧を保持させるように CO₂-O₂ 混合ガスを通じた。一方の Na₂CO₃ の濃度を変化させて起電力測定をおこなつた結果は



PCO₂ = const における理想溶液を仮定した理論値と極めてよい一致を示した。E = RT/2F ln a_{O²⁻}(I) / a_{O²⁻}(II) = RT/2F ln N_{II} / N_I

ここに N_{II}, N_I は両電解液の Na₂CO₃ のモル分率を示す。

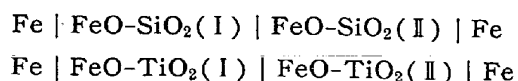
これはとりもなおさず酸素極が可逆的に作用し、塩橋の接触電位差が無視しうることを示す。同様な電池が Didtschenko & Rochow³⁸⁾ により測定された。



PbO · SiO₂ の a_{O²⁻} を 1 とし、これに種々の酸化物が添加された際の a_{O²⁻} は次式よりもとめられる。

$$E = -RT/nF \ln a_{O^{2-}}$$

鉄鋼鉍滓に近いものとして O. A. Esin & Lepinskii³⁹⁾ はつぎの電池を構成し、起電力測定より FeO の活量をもとめた。すなわち、



吉田³⁹⁾は鉍滓の酸化能の研究に電気化学的方法を適用

し \ominus Fe | Slag | Pt \oplus のとき電池を構成し、CaO-SiO₂-Fe Oxide 系溶滓の起電力を 1,400°C で測定し、250 kg の塩基性アーク炉に拡張実験をおこない興味ある結果を示した。以上のごとく溶滓中の酸素イオンの挙動あるいはまた FeO の活量などの実測が電気化学的に遂行され溶滓の酸素ポテンシャル測定への有力な手段をあたえている。

(b) 溶鉄の酸化ポテンシャルの測定

大中⁴⁰⁾は酸素ガスについての濃淡電池により溶滓溶鋼の酸素ポテンシャルを詳細に研究した。Pt-O₂ 極が酸素極として働くことをみとめ、Pt-O₂(I) | slag(I) | slag(II) | Pt-O₂(II) の電池を構成し溶滓の酸化ポテンシャルの変化により E が可逆的に変化することを確認したが、Pt-O₂ 極では ±25mV 程度の誤差があり、Ag-O₂ 極を用いれば ±2mV 程度の誤差で酸素極として使用できることを確認し、Pt | 溶滓 | Ag-O₂ の電池を構成した。さらに精度を上げるため被検極の方にも Ag を使用し Ag | 溶滓 | Ag-O₂ (または H₂) の電池とし、この電池を使用すれば溶滓の酸化ポテンシャルを非常に精度よく測定しうることを確認した。標準酸素極には常に O₂ または H₂ を吹きこみ O₂ のポテンシャルを一定とする。つぎに溶鋼酸素ポテンシャルの測定を企図し溶鋼-Ag | 電解質 | Ag-H₂ よりなる電池を構成し、溶鋼中の酸素量と起電力の関係をもとめた。これを図18に示すが、図よりあきらかなごとく溶鋼酸素量に応じて起電力が変化している。

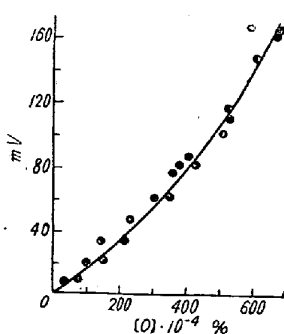


図18 O%と起電力の関係 (1550°C)

筆者も簡単な電池を構成し溶鋼中の酸素の直接測定を遂行中で実験室的には極めて望ましい相関が求められている。これらの実験より原理的には酸素の迅速測定が可能であることがわかり、今後の発展、研究が俟たれるところである。

VIII. 結 言

鉄鋼製錬に関連する電気化学的研究の現況を紹介した

が、実際面への応用などの点は割愛した。かゝる研究に伴う複雑なイオン構造を知らなくても操業或は実験の遂行にはこと欠かないことは事実であろう。しかしイオン構造の姿のみを把握せんとするものでもなく、研究の進歩に伴う構造の解明、実験の進歩改良により、これを利用するならばより多量のみりが期待されるのではなからうか。かゝる観点より解説的に述べたので厳密さは欠いたが、その全容をふりかえつた本稿がこの方面に関心のある諸士の他山の石ともなり、今後の研究の一里塚ともなれば望外の幸である。(昭. 33. 5月寄稿)

文 献

- 1) Herasymenko, P: Trans. Faraday Soc., 34 (1938), 1245
- 2) Herasymenko, P and G. E. Speight: J. Iron Steel Inst., 166 (1950), 169
- 3) これに関連する文献は多々あるが例えば
Martin, A. E. and G. Derge: Trans. Am. Inst. Min. Met Engrs. 154 (1943), 105
Bockris, J. O' M, J. A. Kitchener, S. Ignatowicz and J. W. Tomlinson: Discussion Faraday Soc., No. 4 (1948), 265
Trans. Faraday Soc., 48 (1952), 1
森一美・松下幸准: 鉄と鋼 36 (1950), 6. 38 (1952), 283, 365-531
- 4) Fischer, W. A. und H. Vom Ende: Archiv Eisenhüttenwes. 21 (1951), 412
- 5) 3) 前出
- 6) Bockris, J. O'M. J. A. Kitchener and A. E. Davis: Trans. Faraday Soc., 48 (1952), 536
- 7) Simnad, M. T., G. Derge and J. George: Trans. Am. Inst. Min. Met. Engrs, 200 (1954), 1386
- 8) Bååk, T: Acta Chem. Scand. 8 (1954), 166
- 9) Esin, O. A. and A. K. Kiryanov: Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. O.T. N. (1956), No 8, 20
- 10) Esin, O. A. and A.K. Kiryanov: " (1955) No. 12, 28
- 11) 例えば斎藤恒三, 川合保治: 鉄と鋼 38 (1952), 2, 12
McCaffery, R. S. et al: Trans. Am. Inst. Min. Met. Engrs. Tech. Pub. No. 383 (1931)
- 12) 例えば Kozakevitch, P: Rev. Mét. 46 (1949), 505. 572
King, T. B.: The Physical Chemistry of Melts, (1953), 35
Shartsis, L and S. Spinner: J. Res. Nat. Bur. Stand., 46 (1951), 385 T.B. King の論文より
- 13) 松下幸准・森一美: 東大生研 3 (1953), No.4, 104
- 14) Nikitin, Yu. P. and O. A. Esin: Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R. 111 (1956), 133
- 15) 松下幸准: 鉄と鋼 39 (1953), 635.
- 16) Tammann, G: Archiv Eisenhüttenwes. 5 (1931-32), 71
- 17) Körber, F und W. Oelsen: Mitt. K. W. I. Eisenforsch. 14 (1932), 181
- 18) Schenck, H: Einführung in die Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse. (1932)
- 19) Temkin, M: Acta Physicochem. 20 (1945), 411
- 20) Biscoe, J. and B. E. Warren: W. Eitel, Physikalische Chemie der Silikate (1941) より
- 21) Losana, L: Chemical Abstracts, 43 (1949), 6553
- 22) Kheinman, A. S.: ibid., 41 (1947), 2673
- 23) Eyt, E: 松下, 森, 熔融スラッグの物性並びに反応性に関する研究より
- 24) Murray, P. and J. White: Discuss. Faraday Soc., No. 4 (1948), 287
- 25) 森一美, 松下幸准: 鉄と鋼 38 (1952), 531

- 26) Esin, O. A. and V. Kozheurov: Chemical Abstracts, 43 (1949), 2908
- 27) Samarin, A. M. and L. A. Shvartsman: *ibid.*, 44 (1950) 1863
- 28) Chipman, J. and L. C. Chang: Trans. Am. Inst. Min. Met. Engrs. 185 (1949), 91
- 29) Winkler, T. B. and J. Chipman: *ibid.*, 167 (1946), 111
- 30) Flood, H., T. Førland and K. Grjotheim: The Physical Chemistry of Melts. (1951), 46
- 31) Esin, O. A. and V. N. Shihov: Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 102 (1955), 583
- 32) 例えは
Esin, O. A. and L. K. Gavrilov: Izvest. Akad. Nauk, S.S.S.R. O.T.N. (1950), 1040
三本木貞治, 大谷正康: 鉄と鋼 38 (1953), 483, 38 (1953), 683, 40 (1954), 1106
大谷正康: 鉄と鋼 42 (1956), 1095, 43 (1957)
佐野幸吉, 岡嶋和久, 奥田直樹: 金属誌 20 (1956), 511
- 33) 例えは
Chang, L. C. and G. Derge: Trans. Am. Inst. Min. Met. Engrs. 172 (1947), 90
坂上六郎: 鉄と鋼 39 (1953), 587, 39 (1953), 1240
Eisen, O. A. and L. K. Gavrilov and B. M. Lepinskii: Doklady Akad. Nauk, S.S.S.R. 88 (1953), 713, 91 (1953), 1187
三本木貞治, 大森康男: 金属誌 21 (1957), 296
- 34) Fulton, J. C. and J. Chipman: J. Metals, 6 (1954), 1136
- 35) Bauer, E. A. Petersen und G. Fülleman: Z. Elektrochem., 22 (1916), 401
- 36) Treadwell, W. D.: Z. Elektrochem., 22 (1916), 414
- 37) Flood, H., T. Førland and K. Motzfeldt: Acta chem. Scand. 6 (1952), 257
- 38) Didtschenko, R. and E. G. Rochow: J. Am. Chem. Soc., 76 (1954), 3291
- 39) 吉田秋登: 金属学会, 昭 32 年春期大会講演
- 40) 大中都四郎: 鉄と鋼 30 (1944), 62, 44 (1948), 9, No. 12, 36 (1950), No. 4, 1 学振 19 小委員会昭和 24 年 9 月発表

— 思 い 出 —

金子恭輔*

私は明治 39 年東大を出て小阪銅山に赴任致し、いわゆる小阪独案の pyrite smelting を学び、捨鍍中の Zn の採取研究に失敗し(今では同山で製産せるとのこと)、捨鍍の含有鉄分の多いのは是非採取したきものと念願して文部留學生拜命、渡英渡独満 3 年の後渡米、往復とも満 3 年半、帰朝直ちに秋田鉱専教授拜命、大正 4 年九大に就任、製造冶金学講座を担任致しました。その後昭和 2 年休職静養、当時の三菱製鉄株式会社(後、日鉄に併合)兼二浦製鉄所に赴任致しましたが、当時不況の同所には難問多く、八幡で実習せる係長連は多少誤解あるように思われ、先ず hematite なしの朝鮮採掘の limonite のみで製鉄を命じ、本店常務御心配の八幡より特別に御分譲を得たる 3000 t の赤鉄鉱を使用致させませんでした。これがいわゆる no hematite 製錬でした。次に朝鮮特産の無煙炭を骸炭配合にかえさせたところ、熔鉱炉係ではこんな骸炭を使用せぬなど言われ、炉の失敗の責任をもち使用せしめ、骸炭単価を下げ、急に無煙炭の需要が増加し、内地でも需要が増えて朝鮮無煙炭界の隆昌を得たとのことでした。

その後 300 t の高炉 1 基を造り 150 t 炉 2 基を吹下ろして大整理をして本店に帰り、日鉄に入社、八幡研究所に就職して、理博 2 人の研究所に工博 2 人が出来、理工協力を得まして定年制が出来たので満 55 歳で東京に帰りました。

齢 77 歳を数え、懐古して自分は非鉄の専門か、鉄鋼の専門かを考えても結論が出ません。私は若い方々が自ら鉄鋼専門とか非鉄専門とか言わず冶金全般につき研鑽を希望致します。(昭和 33 年 6 月)

* 本会賛助会員, 工博