

特 別 講 演

強 塩 基 性 ス ラ グ に つ い て

Gerhard DERGE*

Highly Basic Slag.

(翻訳) 不 破 祐**

本論文は1月9日日本鉄鋼協会主催で行われた特別講演である。尚本論文は DERGE 教授が1962年6月5日 JOHN CHIPMAN 教授退官記念の製鋼に関する物理化学と技術に関する国際会議で発表されたもので、本論文は Proceedings of the Conference "The Physical Chemistry and Technology of Steel Making" Conference dedicated to Professor JOHN CHIPMAN, MIT Press, 1963 として出版されるものである。特に本誌に掲載を許可された同記念出版責任者 Professor JOHN F. ELLIOTT に感謝する

今日日本鉄鋼協会主催で、このような講演をする機会を与えられましたことは私の大変光栄とするところでありますが、私は講演に先立つて American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers すなわち AIME を代表して日本鉄鋼協会に敬意と友情をもつて心からメッセージをおおくりしたいと存じます。このメッセージは私の AIME の Transaction of Metallurgical Society の編集長として公的なものであります。

強塩基性スラグという演題をかかげましたが、その定義をする必要があると思います。必要以上に意味を制限しないために、通例与えられた条件で考えるスラグより、更に塩基性であるものは、どんなスラグをも含めて広く考えることに致します。このような定義の仕方をしますと研究に関係する者と同様に、溶鋳炉の作業者の立場からも、種々な製鋼炉の作業者の立場からも、スラグについて共通に考えることが出来ます。そしてそれぞれの立場にある者の興味がそれほど違つたものでないことに気づかされ、唯興味の範囲が一部重なつて拡がっていることに注意させられるものであります。

私はスラグの塩基度を示すために従来用いられて来た種々な方法を紹介したり、あるいはその適否を判定した

りする積りはなく、あるいはよりよい説を提唱するために、新しいスラグに関する学説を展開する積りもありません。もしこのような試みを期待されるならば、私の論点を非常に混同させる怖れがあります。私どもは既に塩基度という用語を慣習的に使用して来ましたが、この言葉のもつ限界も価値をも認識しております。そして製鋼に用いる塩基性スラグは炭素、珪素、マンガン、磷、硫黄を希望通りに調節するために、MgO や Al_2O_3 を少し含む $CaO-FeO-SiO_2$ からなるオルト珪酸塩と考えることには恐らくすべて異論がないものと思います。これらのスラグの挙動についてのわれわれの解釈の仕方は、冶金に用いるスラグより、一般にもつと SiO_2 を含んだ組成を中心とした鋳物学、ガラス工学、窒素化学といった関連分野で発達した概念に負うものであることはいまでもありません。広い意味ではこれらの概念は MO/SiO_2 の比が2であるオルト珪酸塩以上に塩基性である方向には拡張出来ないのが普通であります。ところが、このような強塩基性になると RICHARDSON²⁾ は非常に複雑になることを指摘し、また今後この分野での研究には彼の研究が引用されるのでありましようけれども、このような目的のために必要な補足的な考え方、あるいは知識を発展させようという注意は殆んど払われて来ませんでした。スラグ中の酸素の活量はオルト珪酸塩の組成で、ピークを示すことは、おそらくその最も重要な特長でありましようし、またこのことに関するわれわれの知識の大部分が CHIPMAN 一派の業績と結びついているものであります。これらの強塩基性スラグについて実際的な立場から更に深い理解をすることが、いかに必要であるかを最も単的に示したのは、1962年4月に開催された酸素製鋼に関する国際会議 "International Symposium on Oxygen Steelmaking" であります。

* カーネギー工科大学教授
昭和38年4月27日受付

** 東北大学工学部教授、工博

たとえば DULKELOW らによる論文は (CaO+MgO)/SiO₂ の比が2の代りに 3.2 から 3.9 の範囲にある塩基性酸素上吹き転炉のスラグの組成を表示しています。このような組成のスラグに関しては、これより塩基度の低い組成の範囲については従来われわれがよく承知しています等酸素活量線 (oxygen activity isotherm) と言つたものは知られていません。

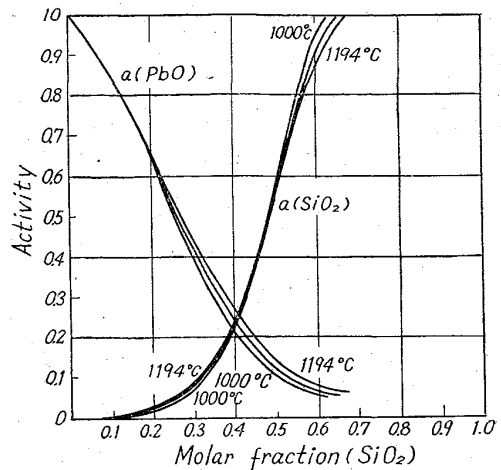
前に述べましたように、スラグについての大部分の概念をオルト珪酸塩に厳密に制限します理由は、珪酸塩の網目状配列 (network) は Si を中心に四面体の頂点に酸素が位し、しかもすべての酸素が全部共有せられた立体的な構造をもつていますが、オルト珪酸塩の場合は塩基の量が頂点を共有するすべての酸素と結合して、その配列を壊すことにより、その酸性を完全に中和するに適當であるからということが出来ましよう。このような結合がいかにして起るか、さらに詳しく表示するために種々な構造のモデル⁴⁾ が提出されていますが、しかしそれらのものはすべて同じ共通の制限を含んでいます。

二元系の研究

皆さん御存じのように、耐火物、高温、また状態図が不確実なこと等の制約のために製鋼技術者の直接関心事である単純系について役に立つ報告は殆んどえられない結果になっています。しかし塩基性の組成を持つた全域にわたつて、よく研究された二つの珪酸塩の系があります。それは PbO-SiO₂ 系と FeO-SiO₂ 系であります。簡単でありますから、非鉄の二元系、すなわち PbO-SiO₂ 系について先に考えましよう。

PbO の活量は RICHARDSON と WEBB⁵⁾ によつて、Pb を PbO と SiO₂ からなるスラグと平衡させ、Pb 中の酸素の平衡値を定量することによつて、直接測定されています。それに対応する SiO₂ の活量は Gibbs-Duhem の関係式から算出されます。第1図をよく見ますと、これらの活量が直線的には変化しないことを示していますし、強塩基性の範囲で活量と組成との関係について考え得る解釈を試みることは興味があることであります。

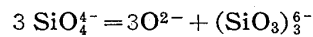
BOCKRIS と MELLORS⁶⁾ はこれらのスラグについて電気伝導度を測定し、また密度を算定しています。柳瀬⁷⁾ はその電気伝導度を確認し、電解して電流効率を測定し、粘性を測り、密度の測定値を訂正し、起電力を測定して活量を追加しました。この両者のいづれの研究も強塩基性の範囲の測定結果についての詳しい解説はしていませんが、しかし彼らのすべての測定値から、この系は全くイオンに解離して、最も強塩基性の範囲における諸性質も、むしろ連続的に変化していると結論することが



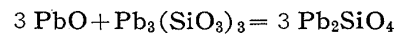
第1図 溶融 PbO-SiO₂ 中の溶融 PbO と SiO₂ (トリジマイト)の活量⁵⁾ (1000°C, 1100°C, 1194°C)

出来ます。

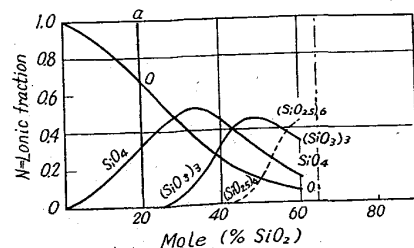
活量に関する測定値についてのもつと詳しい解析は、FLOOD と KNAPP⁸⁾ が提供していますが、彼らは先づ SiO₂ が 0~20 モルパーセントの範囲では分子配分混合熱 (partial molal heat of mixing) は殆んど 0 に近いことを見出しました。そしてこの範囲における活量は PbO と Pb₂SiO₄ とが理想溶液をつくるものとして算出し得ることを述べています。SiO₂ が 20% 以上の範囲では、彼らは次式で表わされるような反応から求めた PbO の活量の温度係数は測定結果から判断し得る程度に正の傾向を示しています



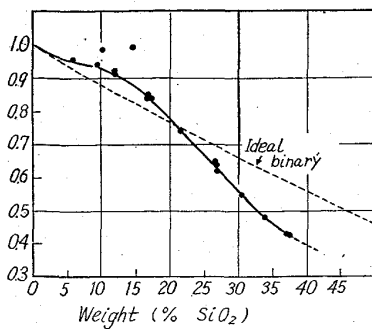
あるいは



この研究はさらにもつと酸性の組成のものについて進められていますが、しかしこの研究の目的としていますことに重要な特色は、第2図に示すように上述の式に基づいて彼等が計算したイオンの分配であります。この図は PbO に SiO₂ を加えていくと、O²⁻、SiO₄⁴⁻、(SiO₃)₃⁶⁻ の間の分配が変わり、この分配の変化が測定した活量の変化を説明していますし、また PbO と SiO₂ の割合が化学量論的にオルト珪酸塩に到達する前に、



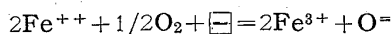
第2図 溶融 PbO-SiO₂中の陰イオンの分配⁸⁾

第3図 溶融 FeO-SiO₂系における酸素の活量⁹⁾

(SiO₂)₂の割合が著しくなることを示しています。このモデルは既に報告されている他の性質の変化ともよく一致しています。

次に FeO_x-SiO₂系に目をむけますと、2価の鉄と3価の鉄が平衡して存在するので、PbO-SiO₂系の場合よりもさらに複雑にはなりますが、PbO-SiO₂系と多くの類似の特長を示しています。SCHUHMAN と ENSIO⁹⁾ はスラグとガス組成既知の混合ガスとの平衡実験から、FeOの活量を決定していますが、第3図はその結果で、曲線の両末端を除いて考えると塩基性の組成を示す大部分の範囲にわたって FeOの活量はスラグの組成と直線関係にあります。井上, TOMLINSON, CHIPMAN¹⁰⁾ が求めた電気伝導度の測定結果は、SIMNAD, DERGE, GEORGE¹¹⁾ が行った電解についての研究で、前に述べた活量測定の場合と同じ組成で、直線的な関係からはづれることを明かにした結果と一致して、電子伝導(P-型半導体性電気伝導)からイオン伝導に変化することを示しています。PbO-SiO₂系におけると同様に、この系にも大きな温度係数はありません。すべてのイオン電流は Fe⁺⁺ イオンによって運ばれるように思われ、溶融状態の酸化物は半導体性伝導機構をあたえる酸素原子空位をもつた O²⁻ イオンの網目状配列の中で Fe²⁺ と Fe³⁺ のイオンが平衡して混合しているものと考えられるようになります。

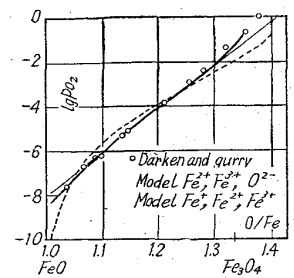
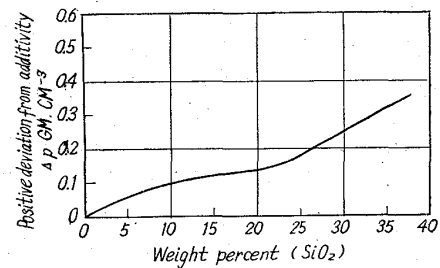
極く最近 FLOOD と HAGEMARK¹²⁾ は次式で表わされるようなモデルが、酸素と平衡している溶融状態の FeO-Fe₂O₃中の酸素の活量を計算する基礎を提供することを示しています。



第4図はこれを示しています。

HENDERSON, HUDSON, WARD, DERGE¹³⁾ は塩基性の鉄の珪酸塩について密度を測定していますが、その結果は第5図に示しますように、SiO₂の濃度が増加するにつれて、密度は直線的に増加しないで、はなはだしく正の側に偏倚しています。彼らはこの現象を液体の構造上、

FeOの成分が高い溶体中に大きな酸化物のイオンが稠密に填っているためだと解釈しています。SiO₂が約23モルパーセントのところで珪酸塩イオンにより起る構造上の変化があります。KOZAKEVITCH¹⁴⁾ が粘性について測定した結果も

第4図 溶融 FeO-Fe₂O₃中の酸素圧¹²⁾第5図 溶融 FeO-SiO₂の密度¹³⁾

また今述べました解釈と一致しています。

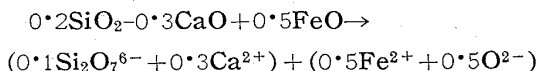
以上述べましたように、これら二つの二元系については強塩基性の領域で、種々な平衡実験や液体構造上の研究が行われて参りましたが、この系には塩基性酸化物の性質から珪酸塩の性質に直線的に変化する範囲があり、これはオルト珪酸の組成のところで終わらないのであります。すなわち珪酸塩のさらに難解な複雑性がオルト珪酸の組成を越えて、もつと塩基性の領域に延びています。

この挙動に関しては珪酸塩でない系に目を向けますと、いくらか巾広い一般性を認めることが出来ます。特に磷酸ガラス¹⁵⁾についての研究が興味深く、それはVAN WAZERの説に従って、磷酸の重合(polymerization)についての性質を研究するために、種々な実験的方法を適用出来ますし、また1, 2, 3...Pの側鎖(chain)の間にどうして定量的に分配されるか、その由来を推論することも可能であり、またこの分配が特殊な系に於ける陽イオンの性質によつて変わることを示すことも可能であるからであります。同様な分配が珪酸塩の中にも存在することを期待することは理にかなうことでもあります。

CaO-FeO-SiO₂系へ拡張

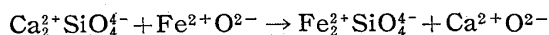
このような考え方を実際操業中の炉内のもつと複雑なスラグに似た三元系に拡張することには全く制限をうけます。CaO-FeO-SiO₂系ではオルト珪酸塩に近い組成のところでFeOの活量が最大値を示します。RICHARDSON¹⁶⁾はこの考え方を合理化するために、熱力学的な数値を用いて、また構造上のモデルを考えた二つの立場から主な努力をしていますが、これはPittsburghにおいて1959

年に行われた化学冶金の物理化学に関する国際会議の発表講演によく総括されています。ABRAHAM¹⁷⁾との論文に詳しく発表しています RICHARDSON 自身の研究は、前述の三元系や他の簡単な三元系はメタ珪酸塩の組成範囲では理想溶液に近い挙動を示すことを明らかにしていますが、オルト珪酸塩の組成範囲では含んでいる二つの陽イオンの化学的性質とイオンの大きさが異なる場合は、理想溶液からは著しく偏倚した挙動を示すことを明らかにしています。これらの場合秩序をもつて (non random basis) 陽イオンがより稠密に混合するために、すなわち次の反応により表わされるような一種の擬二液相の構造 (pseudo two liquid structure) を示すために、混合の過剰自由エネルギーの値が特長を示しています。



この研究のための新しい熱力学の数値はスラグを溶かした酸性溶液に基づいた室温における比熱測定から得られています。この処理の仕方には擬二元系を横切る陰イオンの構造には何ら変化がないものと仮定しています。

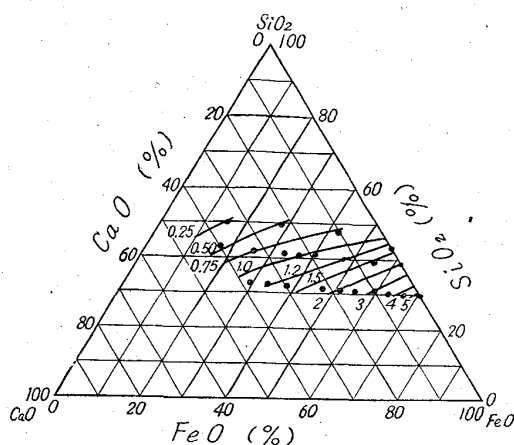
これに反して FLOOD ら¹⁸⁾は次に表わされるように、陽イオンが無秩序に分散していると仮定しています。



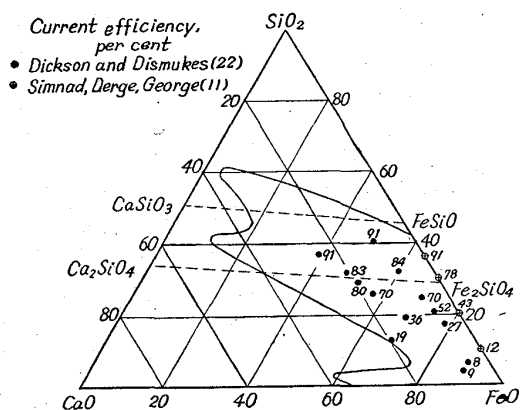
彼らはこのモデルを FeO 成分の高範囲では氧化物の位置に無秩序に分散した空位を含むものに、またオルト珪酸塩の範囲では PbO-SiO₂ の場合に於けると同様に、陰イオンの分布を評価するために程よく変更しました。

明かに FLOOD の研究法も RICHARDSON の研究の仕方とともにこれらのスラグについて理解する上に有力な基礎をあたえましたが、しかし彼らの仕事をよく判定するにはさらに研究することが必要でありましょう。ここになお引用すべき構造上の挙動 (structural behavior) に関連する 2, 3 の研究があります。

オルト珪酸塩について電気伝導度は WEJNARTH¹⁹⁾ によつて測定されており、また BJÖRLING²⁰⁾ によつて確認されました。MARTIN と DERGE²¹⁾ が第 6 図に WEJNARTH の測定結果を記載しましたように、CaO の代りに FeO が置換するために起る影響は、メタ珪酸塩に於けると同様オルト珪酸塩においても同様であることを示しています。すなわち等伝導度線の軌跡 (contour) はこの領域を通じて平行であります。BJÖRLING はまた Fe²⁺ の分子伝導度 (molal conductivity) が CaO-SiO₂ 系と FeO-SiO₂ 系のともにオルト珪酸塩の組成を結んだ直線上に一定値を保持していることを示しています。FeO の電子の特長について見ますと、すでに FeO-SiO₂ 二元



第 6 図 溶融 CaO-FeO-SiO₂ 系の電気伝導度¹⁹⁾²¹⁾



第 7 図 溶融 CaO-FeO-SiO₂ 系の電解電流密度

系に関して引用しましたが、もし RICHARDSON の考え方にしたがってオルト珪酸塩の領域で混合の仕方が変わるならば、これらの線に屈曲が期待されましょう。

ごく最近 DICKSON と DISMKNES²²⁾ は CaO-FeO-SiO₂ 系の電解実験で電流効率を測定していますし、また高 FeO 成分のスラグは電子的特長を持っていることを明かに示しています。しかしながら第 7 図に示す軌跡は全域を通じて CaO-FeO 基線に平行で、RICHARDSON が示唆したような型の変化がないことを示しています。彼らはまた SiO₂ が 40~45% の範囲内に於ける輸率を測定しました。そして CaO 成分の高い範囲では、Ca²⁺ の輸率が不均衡に高い値を示すことを見出し、彼らはこの現象を網目状配列 (network) 中の Fe²⁺ が参與するためであると解釈しています。

Fe²⁺ イオンと Fe³⁺ イオンが全く同様に挙動すると解釈する別の考へ方は可能であるかもしれませんが、何れにせよ RICHARDSON のモデルを支持しているようには見えません。

珪酸塩の構造上の特長は、その粘性に反映致します。この粘性はオルト珪酸塩の領域内外につき KOZAKEVI-

TCH¹⁴⁾ が測定して参りました。MnO-FeO-SiO₂ 系については FeO/MnO のどんな割合にも、ある一定の極小値がありますし、一方 CaO-FeO-SiO₂ 系については CaO 成分の高い組成で塩基度が下る方向に向つて凹んだ曲がりがあり得ます。これは陰イオンの構造中に偏倚 (shift) があることを指示しています。ある系と組成を適当に選んで、密度の測定を行つてこの値を補助的に用い、さらに電氣的測定を拡張して行いますとこの疑問をさらに解明するに思われます。異つたイオン種 (species), 殊に酸化物についての拡散の実験はまたのぞましいものであります。

他の関連トピックス

強塩基性スラグについてあらゆる観点から比較的詳しい解析をしますと、この主題を法外に拡張することになりますが、しかしこの主題の目的を指示しますためにいくつかトピックスをならべて見ましょう。

a) 電気炉製鋼の作業者が用うる CaO-Al₂O₃ 系のスラグについては、珪酸塩と比較して遙かに研究がなされていません。この系のスラグは珪酸塩と類似してはいますが、われわれは Al₂O₃ が網目状酸列の網目を作る役割もし、また網目の間の橋わたしの役割もする二重の性質を、どう云う割合で果しているか正確に存じませぬので、多くの興味ある問題を提示しています。この系についての研究のよい手始めとして、KOZAKEVITCH²³⁾ は粘性の測定を、GRIEVESON, SHEGOG, DERGE²⁴⁾ は電気伝導度を、同時に HENDERSON, YANG, DERGE²⁵⁾ は CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系中の Al の自己拡散を測定しています。ここにおいて特殊な問題となるのは低酸素圧のもとでも溶解し得る炭素の特性であります。

b) 速度論的問題、特に CaO のような塩基性の成分が溶解する速度であります。希望する組成に速かに到達させることは相当に技術的に重要なことでありますが、実際作業者が経験から得る一般法則は、たとえば「煙突から黒い煙を出さないためには出来るだけ小さい塊炭を使え」と言つたふうの一般法則以上には、この主題に関しては文献は何ら本質的に有益な情報を提示していません。

c) OSBORNE²⁶⁾ によつて研究された高炉スラグに相当量の MgO を加えてやるとか、あるいは HILTY, CRAFTS, ROSSBACH²⁷⁾ がクロムについて示したような、強塩基性スラグを使用して合金元素を保有させると云つた。すでに知られている多くの実用的開発があります。

d) 原料の予備処理についての新しい可能性と、本質的に新しい方式を意図するため特殊な試薬とを結びつけて考えること。たとえば無水珪酸は実際上は造岩物質と

して除去され得ることも、また硫黄や磷を除去精錬するために、相対的に少量の BaO-Al₂O₃ 系スラグを用うることなど、想像もおよばないことではありません。

結論としてオルト珪酸塩系のスラグは最大の酸素の活量をもつていますために、その重要なことには変りはありませんが製鋼作業者はもつと強塩基性の組成のスラグを使いながら、その性質や挙動について、完全に理解をしていないために、この種のスラグを恐らく充分に利用していません。現在起つている疑問を解明するために、また種々な酸素製鋼法の過程にもますます種々な興味を感じられますので、この方面においてバランスのとれた実験的研究と理論的研究が必要であります。

文 献

- 1) J. CHIPMAN: General Discussion; Physical Chemistry of Process Metallurgy, Pt 2, Interscience, Pgh. Conf. of Met. Soc. AIME, (1959)
- 2) F. D. RICHARDSON: Activities in Ternary Silicate Melts, Physical Chemistry of Steel-making, John Wiley, (1956), p. 68
- 3) H. L. BISHOP, H. N. LANDER, N. J. GRANT, J. CHIPMAN: Equilibria of Sulfur and Oxygen between Liquid Iron and Open Hearth Type Slags; Trans. AIME, 206 (1956), p. 862
- 4) Physical Chemistry of Steelmaking Conf. of AIME: Electric Furnace Steelmaking, Ch. 17 Slags by G. Derge. John Wiley-In Press.
- 5) F. D. RICHARDSON and L. E. WEBB: Oxygen in Molten Lead and the Thermodynamics of Lead Oxide-Silica Melts. Trans. Inst. Min. and Met. 64 (1954-5), pt. 10, p. 529
- 6) J. O. M. BOOKRIS: J. Phys. Chem., 60 (1956), p. 1321
- 7) H. ITO, T. YANAGASE: Studies on Lead Silicate Melts, Trans. Japan Inst. Met. 1 (1960), p. 115
- 8) H. FLOOD, W. J. KNAPP: Acid-Base Equilibria in the System PbO-SiO₂, Private Communication.
- 9) R. SCHUHMAN and P. J. ENSIO: Thermodynamics of Iron Silicate Slags: Slags Saturated with Gamma Iron. Trans. AIME, 191 (1951), p. 401
- 10) H. INOUE, J. TOMLINSON, J. CHIPMAN: The Electrical Conductivity of Wüstite Melts, Trans. Faraday Soc., 49 (1953), p. 796
- 11) M. T. SIMNAD, G. DERGE. I. GEORGE: Ionic Nature of Liquid Iron Silicate Slags, Trans. AIME, 200 (1954), p. 1386
- 12) H. FLOOD, K. HAGEMARK: The Equilibrium

- between Molten FeO-Fe₂O₃ Mixtures and O₂ Gas; Acta Chemica Scand., 15 (1961), p. 1624
- 13) J. HENDERSON, R. G. HUDSON, R. G. WARD, G. DERGE: Density of Liquid Iron Silicates; Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 807
 - 14) P. KOZAKEVITCH: Tension Superficielle et Viscosite des Scories Synthetique, Rev. de Met., Premiere Partie, 46 (1949), p. 505
Deuxieme partie, p. 572
 - 15) J. D. MACKENZIE: "Modern Aspects of the Vitreous State", Butterworths (1960), Chapter by A.C.R. Westman, Constitution of Phosphate Glasses, p. 63 ff.
 - 16) F. D. RICHARDSON: The Solutions of the Metallurgist-Retrospect and Prospect. Physical Chemistry of Process Metallurgy, Part 1, Interscience, Pittsburgh Conference of Met. Soc. AIME (1959) p. 1
 - 17) K. P. ABRAHAM and F. D. RICHARDSON: The Mixing of Silicates in Molten Slag. Physical Chemistry of Process Metallurgy, Part 1, Interscience, Pittsburgh Conference of Met. Soc. AIME, (1959), p. 263
 - 18) H. FLOOD, T. FÖRLAND, K. GRJOTHEIM: The Correlation between Acitivity and Composition in Mixtures of Fused Salts; The Physical Chemistry of Melts, Inst. of Mining and Met., London (1953), p. 46
 - 19) A. WEJNARTH: 65, p. 177. Trans. Electrochem. Soc., 66 (1934), p. 329
 - 20) G. BJÖRLING: The Conductivity of Some Molten Silicates on Fayalite Basis, Acta Polytechnica, Chem. Met. Series, 3 (1952), 2, p. 3
 - 21) A. E. MARTIN, G. DERGE: The Electrical Conductivity of Molten Blast Furnace Slags; Trans. AIME, 154 (1943), p. 104
 - 22) W. R. DICKSON, E. B. DISMUKES: Electrochemistry of FeO-CaO-SiO₂ Melts; Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962)
 - 23) KOZAKEVITCH: Viscosity of Lime-Alumina-Silica Melts Between 1600° and 2100°C. Physical Chemistry of Process Metallurgy, Part. 1, Interscience, Pittsburgh Conference of Met. Soc. AIME, (1959) p. 97
 - 24) P. GRIEVESON, J. R. SHEGOG, G. DERGE: Influence of Dissolved Carbon on the Structure and Electrical Conductivity of Lime-Alumina Slags, Feb. 1962 Meeting of Met. Soc. AIME, to be Published.
 - 25) J. HENDERSON, LING YANG, G. DERGE: Self Diffusion of Aluminum in CaO-SiO₂-Al₂O₃ Melts; Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 56
 - 26) E. F. OSBORNE, R. C. DEVRIES, G. H. GEE, H. M. KRANER: Optimum Composition of Blast Furnace Slag; Trans. AIME, 200 (1954), p. 33
 - 27) D. C. HILTY, H. P. ROSSBACH, W. CRAFTS: Observations of Stainless Steel Melting Practice. J. of I. and S. Inst. 180 (1955), p. 116