

論 文

酸性および中性酸化物を含む熔融珪酸塩の水蒸気吸収*

不破 祐**・萬谷志郎**・福島 勤***・井口泰孝****

The Solubility of Water in Liquid Silicate

Tasuku FUWA, Shiro BAN-YA, Tsutomu FUKUSHIMA and Yasutaka IGUCHI

Synopsis

A vacuum fusion technique was applied to determine the solubility of water in liquid oxides. Reproducibility of determined hydrogen in liquid oxides was usually ± 4 to 5 ppm for samples containing about 50 ppm hydrogen. Liquid oxides were equilibrated with the gas mixture of argon and water vapour in the range of temperature from 1500°C to 1600°C. In the lime-silica system, a minimum of water solubility was observed near the metasilicate composition. The effects of addition of P_2O_5 , B_2O_3 , GeO_2 , Al_2O_3 and TiO_2 respectively to the CaO-SiO₂ system (%CaO/%SiO₂=0.59) on the solubility of water were studied at 1500°C. The addition of acid oxides such as P_2O_5 , B_2O_3 and GeO_2 increases the solubility of water, but amphoteric oxides as Al_2O_3 and TiO_2 decrease the solubility of water. A minimum of water solubility was observed at approximately 20 moles percent of $AlO_{1.5}$ in the CaO-SiO₂- Al_2O_3 system. It was found that the effect of an addition of acid or an amphoteric oxide on the solubility of water might be closely related to the ion-oxygen attraction of cation in oxide.

(Received 4 July 1966)

1. 緒 言

溶鋼には製錬過程の条件により 2~10 ppm 程度の水素が含まれ、このように少量の水素が鋼材の性質や、鋼塊の健全性に著しい悪影響をおよぼすため、製鋼過程において水素をできるだけ減少せしめようとする多くの試みが行なわれてきた。しかし、製鋼過程における水素の挙動を知るためには、製鋼炉内におけるガス-スラグ-メタル-炉床(耐火材料)相互間の水素に関する物理化学的挙動を解明することが必要である。なかでも熔融スラグ中の水素量は溶鋼中の水素に直接大きい影響を与えることがしだいに明らかになり、熔融ガラスや珪酸塩の水素溶解度、溶解機構、さらに珪酸塩の水素溶解度におよぼす塩基性酸化物の影響などについての優れた研究が報告^{1)~6)}されている。しかし、これらの研究結果は実験が困難なために必ずしも十分に一致しておらず、また多種の酸化物を含むスラグ中水素の物理化学的挙動に関しては十分な研究がなされていない。

それゆえ本研究においては、熔融スラグ中水素の物理化学的挙動を明らかにする第一歩として、スラグの水素定量法を検討し、CaO-SiO₂系基本スラグに酸性酸化物として P_2O_5 , B_2O_3 , GeO_2 , 両性酸化物として Al_2O_3 ,

TiO_2 を添加した場合の水素溶解度の変化を測定した。

2. スラグの水素定量に関する検討

2.1 スラグ水素定量装置

スラグの水素溶解度に関する研究を行なうにあたり、まずスラグ中の水素定量法について、2, 3 検討を行なった。

本研究に用いたスラグ中の水素定量装置は、鋼中酸素定量に用いられている真空溶融法の装置を改良したものである。

すなわち急冷したスラグ試料を金属アルミニウム箔にて包み、これを真空反応管内に設置したアルミナ坩堝中に投入して加熱溶解し、抽出した水蒸気を金属アルミニウムにて水素に還元し、この抽出水素を捕集してマイクロオルザット装置により定量する。水素定量装置の概略を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。スラグのガス分析において真空溶融法の加熱方式として、従来モリブデン加熱板ま

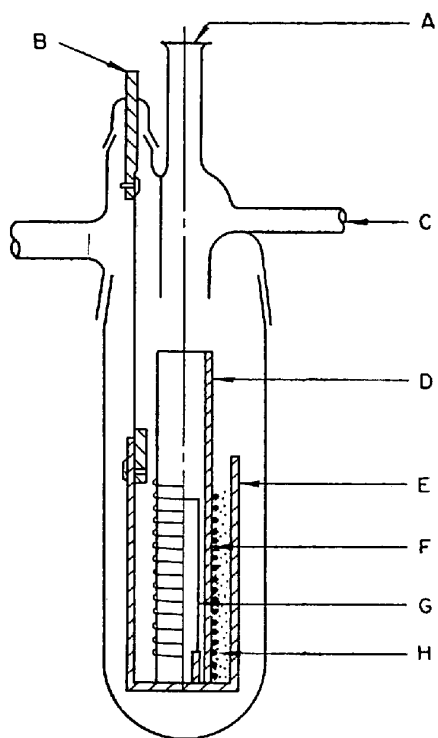
* 昭和40年10月本会講演大会にて発表

昭和41年7月4日受付

** 東北大学工学部 工博

*** 日本鋼管(株)技術研究部

**** 東北大学工学部

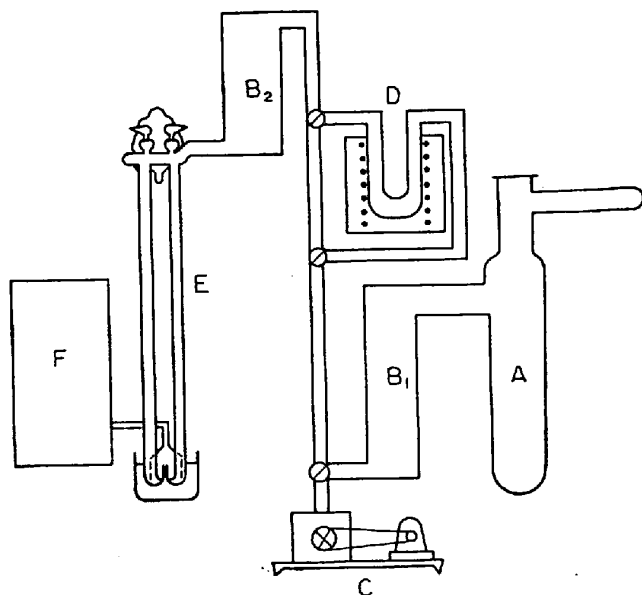


- A Window
- B Mo-electrode
- C Sample holder
- D Alumina furnace tube
24mm I.D., 30mm O.D., 250mm long
- E Alumina radiation shield
50mm O.D., 200mm long
- F Mo-wire
0.8mm ϕ 5m long or 1.0mm ϕ 7m long
- G Alumina crucible
17mm I.D., 21mm O.D., 12cm long
- H Alumina powder
(20~30 mesh)

Fig. 1. Furnace assembly for hydrogen determination.

たはモリブデン坩堝⁷⁾を用い、高周波誘導加熱をする方法が採用されている。しかし、予備実験の結果、モリブデン板の加工が比較的難しく、また高温でモリブデンの蒸発および脆化が著しいため長時間の使用には適しないことがわかった。それゆえ本研究では Fig. 1 に示すように、モリブデン線電気抵抗炉を真空反応管内に封入する方法を採用した。主要寸法は Fig. 1 に示すように 1.0~1.2 mm ϕ のモリブデン線を 7~8m 使用し、40V 16A (約600W) にて 1700°C まで容易に昇温できる。反応管を設置する場合、アルミナペーストにてモリブデン線を十分被覆し、また分析開始前に耐火材料の空焼きを十分行なえば、モリブデン抵抗炉は 1550~1600°C の分析温度で 150hr 程度使用可能であり、耐火材料より放出するガス量は、分析温度にて 0.05 ml/30 min 程度の低い空実験値を得ることができる。

分析装置の概略は Fig. 2 に示すように、真空系列 A-B₁-B₂-E-F と A-B₁-D-B₂-E-F の 2 系列よりなつてい



A. Furnace, B₁₋₂. Hg-diffusion pump, C. Oil rotary pump, D. Fe-Mn, E. Sprengel pump, F. Micro Orsat

Fig. 2. Schematic diagram of apparatus for hydrogen analysis of slag.

る。後者の真空系列は、真空反応管内にてスラグ試料より放出された水蒸気が、完全に金属アルミニウムにより水素に還元されるかどうかを検討するため、700~750°C に加熱した粒状鉄-マンガン合金中を通過させてアルミニウムによる未還元の水蒸気の有無を検討したものである。後述するようにアルミニウムによる水蒸気の還元は十分であるので、この真空系列は日常分析には使用していない。

2.2 スラグ中の水素定量法の検討

スラグ中の水素定量法を検討するにあたり、i) 水蒸気還元剤としての金属アルミニウム箔の添加量、ii) スラグ試料中水蒸気の抽出率、iii) 抽出水蒸気の水素への還元率、などの 3 点について実験を行ない再現性を確かめた。

i) 添加アルミニウム量: スラグ試料中水素は真空溶融により大部分水蒸気の形で抽出されるが、試料と同時に金属アルミニウムを添加し、反応管内で水素に還元して捕集する。使用するアルミニウムは厚さ 0.0012 mm の箔であり、分析開始前に少量(0.1~0.2 g)を添加し、さらにスラグ試料を包んで試料に添加する。アルミニウム箔はベンジンで十分洗条し、アルミニウム中ガス量が 0.1 ml/g になるまで、約 10hr 500°C で脱ガスしたものを使用した。添加アルミニウム量は、抽出水蒸気を完全に水素に還元するためには十分加えなければならないが、あまり過剰のアルミニウム添加は、かえつてアルミニウム蒸気によるガス吸着や、反応管内低温部分に金属アルミニウムが蒸着して、分析結果および操作に悪い影

Table 1. Effect of amount of Al-foil added on the determination of hydrogen.

| Heat No. | Weight of slag sample | Weight of Al-foil | Hydrogen content |
|----------|-----------------------|-------------------|------------------|
| SCN- 8 | 1.3783 (g) | 0.2188 (g) | 49 (ppm) |
| | 1.2599 | 0.3194 | 47 |
| SCN- 9 | 1.7658 | 0.1422 | 48 |
| | 1.1561 | 0.1486 | 56 |
| SCN-10 | 1.6589 | 0.2713 | 52 |
| | 2.3744 | 0.2804 | 46 |
| | 2.1673 | 0.1182 | 47 |

響を与える。それゆえに一定量のスラグ試料に対し添加アルミニウム箔量を変えて、スラグの水素定量におよぼす添加アルミニウム量の影響を検討した。その結果を Table 1 に示す。約 50ppm の水素を含む約 2g のスラグ試料に対し、0.1~0.3g の範囲でアルミニウム箔添加量を変えても、得られた結果は実験誤差の範囲で一定の値を示している。したがって日常分析では 1g のスラグ試料に対して 0.1g のアルミニウム箔を使用した。分析開始前にあらかじめ 0.1~0.2g のアルミニウムを添加して反応管内が定常状態になつてから、アルミニウム箔に包んだ前述試料を順次坩堝中に投下して定量を行なう。

ii) スラグ試料中水蒸気の抽出率: スラグ試料中に含まれている水素が完全に抽出されるかどうかを検討するため、組成既知の化合物を含む酸化物中の水素量を定量した。このような標準試料としては、一定組成の化合物が比較的高温度まで安定な形で含まれていることが望ましい。それゆえ標準試料としてはテルル酸カリウム (Potassium Tellurate, $K_2TeO_4 \cdot 2H_2O$), テルル酸ナトリウム (Sodium Tellurate, $Na_2TeO_4 \cdot 2H_2O$), クロム酸カルシウム (Calcium Chromate, $CaCrO_4 \cdot H_2O$) を使用した。これらの標準試料中の水分量は、空気中にて化合物の分解温度より高い温度まで加熱してその灼熱減量より確認した。この灼熱減量の値は、酸化物の化学量論的組成とは幾分異なるが、数回の測定で一定値が得られた。

したがって同一試料について、灼熱減量より計算した H_2O の値と、真空熔融法により得られた結果に基づく H_2O の値とを比較した。これらの結果を Table 2 に示す。クロム酸カルシウムについては真空熔融法による定量値が幾分低い値を示しているが、これはクロム酸カルシウムの水蒸気分解温度が低く比較的不安定なためであり、他の 2 つの標準試料については、灼熱減量より計算した値と真空熔融法による定量値とはよく一致している。

Table 2. Determination of combined water several oxides.

(1) $Na_2TeO_4 \cdot 2H_2O$

| Weight of sample | Weight of Al-foil | Water content | Reducibility |
|--------------------------------------|-------------------|---------------|--------------|
| Stoichiometric water content : 13.2% | | | |
| Ignition loss at 420°C : 14.2% | | | |
| Results of gas analysis | | | |
| 0.0296 (g) | 0.1409 (g) | 13.4 (%) | 95 (%) |
| 0.0198 | 0.1063 | 14.1 | 99 |
| 0.0118 | 0.1019 | 14.6 | 103 |
| 0.0068 | 0.1076 | 15.6 | 110 |

(2) $K_2TeO_4 \cdot 2H_2O$

| Weight of sample | Weight of Al-foil | Water content | Reducibility |
|--------------------------------------|-------------------|---------------|--------------|
| Stoichiometric water content : 11.8% | | | |
| Ignition loss at 430°C : 11.7% | | | |
| 0.0244 (g) | 0.1143 (g) | 11.9 (%) | 102 (%) |
| 0.0266 | 0.0836 | 11.6 | 99 |
| 0.0936 | 0.2040 | 10.7 | 91 |

(3) $CaCrO_4 \cdot H_2O$

| Weight of sample | Weight of Al-foil | Water content | Reducibility |
|-------------------------------------|-------------------|---------------|--------------|
| Stoichiometric water content : 9.0% | | | |
| Ignition loss at 430°C : 8.0% | | | |
| 0.0267 (g) | 0.1055 (g) | 6.7 (%) | 84 (%) |
| 0.0521 | 0.1064 | 7.9 | 98 |
| 0.0745 | 0.1788 | 7.5 | 94 |

したがって本研究に採用した水素定量法による水素の抽出は十分であると思われる。

iii) 抽出水蒸気の水素への還元率: 抽出ガスの真空系列には前述のように 2 つの真空系列があり、その一方に 700~750°C に加熱した鉄-マンガン合金 U 字管 (D) を取りつけ、同一抽出条件のもとで鉄-マンガン合金上を通過させた場合と、通じない場合の水素定量値を比較して、抽出ガス中未還元水蒸気の有無を検討した。D は抽出ガス中未還元水蒸気を還元するために 5 mm ϕ の鉄-マンガン合金粒と石英塊を入れた 20 mm ϕ の石英製 U 字管である。鉄-マンガン合金は、電解鉄と電解マンガンより実験室にて溶製したものであり、70% のマンガンを含み、他の不純物は僅少である。

Table 3 に、スラグ試料 1g あたり 0.1g のアルミニウム箔を用いた同一試料について、鉄-マンガンを通じた場合と、これを通じない場合の定量結果を比較している。両者の値はよく一致しており、還元剤として適当量のアルミニウム箔を用いれば水蒸気の還元は十分である。それゆえ鉄-マンガンの系列は特殊な場合を除いては不必要であり、本研究においては使用していない。

Table 3. Comparison of determination of hydrogen with and without the Fe-Mn path.

| Heat No. | Hydrogen content | |
|----------|------------------|------------|
| | Path- I | Path- II |
| SCN-13 | 45 (ppm) 45 | 45.5 (ppm) |
| SCN-14 | 41 | 43 |
| SCN- 7 | 27 | 25 |

2.3 スラグ中の水素定量法

以上の予備実験結果より、スラグの水素定量法として次の方法を採用した。

新しくモリブデン抵抗炉を設置した場合には、十分に低い空実験値が得られるまで、1700°C にて空焼きする(約 20hr 程度)。アルミニウム箔に包んだ 8~10 個のスラグ試料は分析装置の試料貯蔵管に装入する。アルミナ坩堝を装入し、さらに 5~8hr 空焼きの後、反応管内の状態が分析する場合と同一条件になるよう 0.1~0.2g のアルミニウムを添加し、空実験値が一定したら、その後磁石によつてアルミニウム箔で包んだスラグ試料をアルミナ坩堝中に順次投下して分析する。

分析温度は試料が完全に溶融する温度 1500~1600°C であるが、蒸発しやすい酸化物を含む試料ではできるだけ低い温度に保持する。1 回の分析に用いる試料重量は全抽出水素量が 1.5 ml~2.0 ml になるよう、予想される水素含有量によつて定める。分析温度における空実験値の値は、抽出時間 30 min 間につき 0.05~0.07 ml である。試料 1 個のガス抽出時間は普通 20~30 min で十分であるが、粘性の高いスラグ試料ではさらに長時間を要した。定量値の再現性は 50 ppm の水素含有量に対し $\pm 4\sim 5$ ppm 程度であるが、粘性の低い試料ではさらにより再現性が得られた。

3. 溶融スラグの水蒸気溶解度

本研究では広い組成範囲における CaO-SiO₂ 系スラグに、種々の酸性酸化物および両性酸化物を添加し、スラグの水蒸気溶解度におよぼすこれら酸化物の影響を明らかにすることを目的としているが、本報告では CaO と SiO₂ の重量比が 0.59 すなわちモル比で 0.63 の CaO

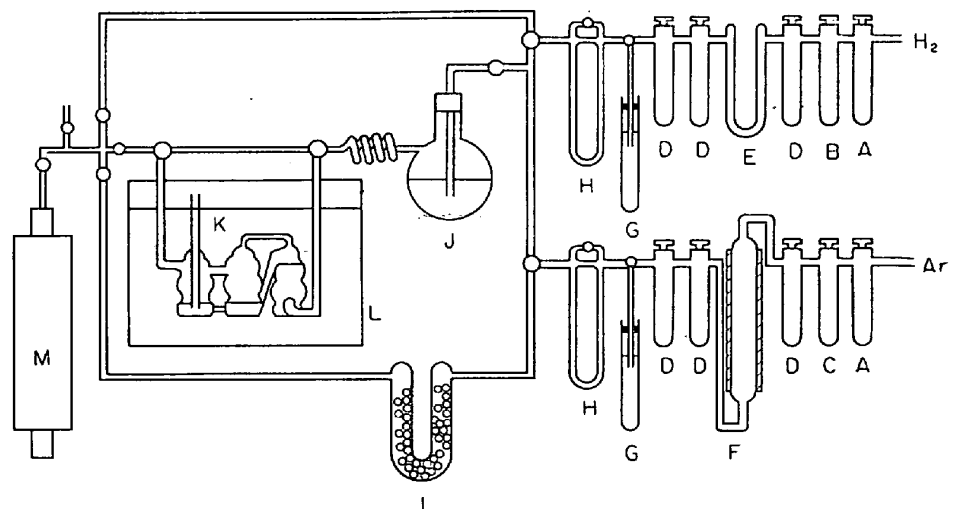
-SiO₂ 系酸性スラグの水蒸気溶解度におよぼす酸性および両性酸化物添加の影響について述べる。

溶融スラグの水蒸気溶解度測定は、一定の水蒸気分圧を有する Ar-H₂O 混合ガス雰囲気中にて種々な組成のスラグを溶解し、十分平衡に達した後、そのスラグを急冷し、真空溶融法によつてスラグ中の水素量を定量する。

3.1 実験方法

i) 実験装置: 装置の概略は Fig. 3 に示すように、アルゴン、水素の精製系列、水蒸気予備飽和器と飽和器および反応管と加熱炉よりなっている。アルゴンの流量は毛管流量計によつて調節する。アルゴン中の水蒸気分圧は、希望温度の油浴中に沈漬した水蒸気飽和器中を通ずることにより制御し、油浴の温度は水銀レギュレーターにより $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以下の正確さで保持された。水蒸気飽和器の効率はアルゴン毎分 80~100 ml の範囲で 85°C まで試験し、飽和水蒸気圧の値は本測定範囲では既報の値⁹⁾とよく一致した。反応管および加熱炉は Fig. 4 に示すように、アルミナ製反応管(内径 35 mm) および 40% ロジウムの白金電気抵抗炉であり、スラグ溶解用坩堝には内容積 15 ml の白金坩堝を用いた。

ii) スラグの調製: 合成スラグの原料として、SiO₂ は透明石英を粉碎したもの、P₂O₅, B₂O₃, TiO₂, Al₂O₃ は市販特級試薬、GeO₂ は市販の純度 eight nine のもの、CaO, Na₂O は市販の炭酸塩特級試薬を使用した。種々な組成の合成スラグは、100 mesh 以下に粉碎した母スラグに、仮焼した前述添加酸化物を混合して作る。母スラグは石英粉と仮焼石灰を配合し、黒鉛坩堝中にて高周波加熱により溶製し、100 mesh 以下に粉碎して使用する。



A. H₂SO₄, B. CaCl₂, C. Soda lime, D. P₂O₅, E. Pb asbestos (300°C)
F. Mg Chip (500°C), G. Bleeder, H. Flow meter, I. Gas mixer,
J. Presaturator, K. Saturator, L. Thermostat, M. Furnace.

Fig. 3. Schematic diagram of apparatus for the reaction of slags with gas mixtures containing water vapour.

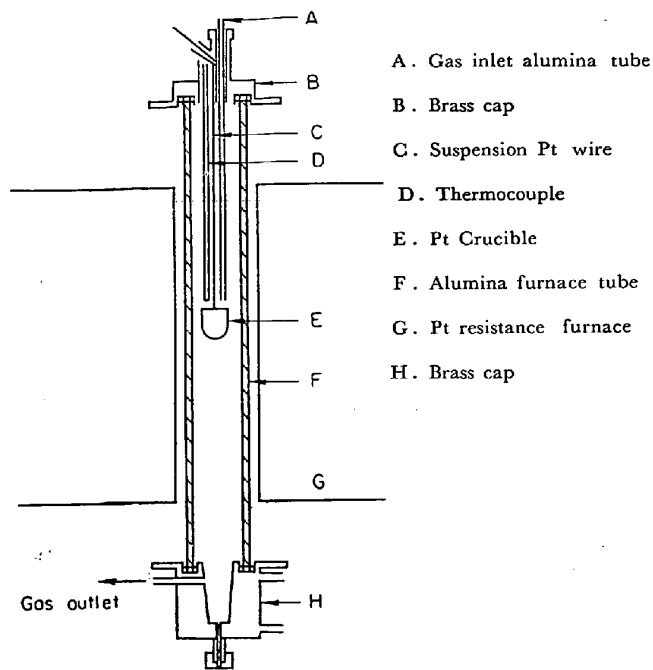


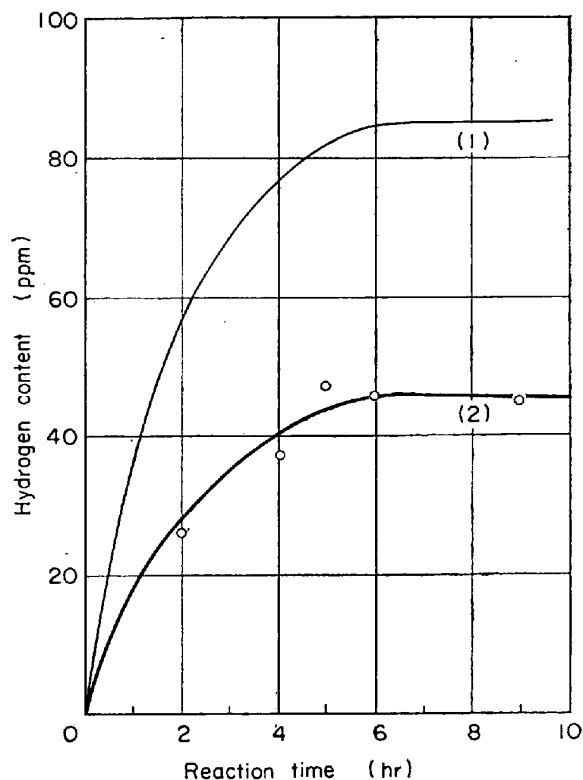
Fig. 4. Furnace assembly for the reaction of slags with gas mixtures.

母スラグの組成は重量百分率にて $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.59$ である。

iii) 実験方法: 1 回のスラグ溶解量は 25~30 g であり, 白金線で吊した白金坩堝中にて熔融し, 約 6hr 一定温度にて Ar-H₂O 混合ガスと平衡せしめる。熔融中の実験温度 1500~1600°C は ±5°C にて一定に保ち, アルゴン流量は毎分 100 ml である。平衡に達した後は, 熔融スラグを反応管下部に下げ, 溝をつけた厚い銅板上に流して急冷する。本研究で用いたスラグは酸性組成範囲であるから, 急冷試料は気泡のない, ガラス状で透明なものを得られた。急冷試料はその後ガラス瓶に入れ分析までデシケーター中に保存する。このようにして得られた試料をただちに分析する場合と, 長期間デシケーター中に保存したものでは, 水素定量値にまったく相違は認められなかつた。

3.2 実験結果

i) 平衡到達時間: 平衡到達時間を検討するため, 組成 25%CaO-60%SiO₂-15%Na₂O の合成スラグについて, 溶解温度 1300°C 水蒸気圧 289 mmHg にて, 反応時間と水蒸気吸収量の関係を検討した。この結果を Fig. 5 に示す。これより十分平衡に到達するためには, 最小限 5~6hr が必要であることがわかる。スラグの水蒸気溶解速度に関する他の研究によれば, スラグ組成によっても異なるが J. H. WALSH, J. CHIPMAN, T. B. KING と N. J. GRANT¹⁾ は CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系合成スラグについて平衡到達時間は 5~6hr であると述べ, また今井



- (1) Walsh et al: 40% CaO-40% SiO₂-20% Al₂O₃ slag
P_{H₂O}=760mmHg
Reaction temp. 1550°C
- (2) Present work: 60% SiO₂-25% CaO-15% Na₂O slag
P_{H₂O}=289mmHg
Reaction temp. 1300°C

Fig. 5. Hydrogen content of slag and reaction time for the gas-slag reaction.

大井, 江見²⁾らは CaO-SiO₂ 系スラグについての測定より 3hr を報じている。したがって本研究では, 十分な平衡状態が得られるよう, 6hr 一定実験条件に保持することとした。

ii) 水蒸気圧と水蒸気溶解度の関係: 熔融スラグの水蒸気溶解度と溶解雰囲気の水蒸気分圧との関係を知るため上述測定と同一組成スラグについて, 溶解温度 1300°C にてアルゴン中水蒸気分圧を 92.5~435 mmHg の範囲で溶解度測定を行なった。その結果は Fig. 6 に示すように, スラグの水蒸気溶解度は溶解雰囲気の水蒸気分圧の平方根に比例する。熔融スラグの水蒸気溶解度に関するこの関係は, すでに 2, 3 の研究者¹⁾²⁾³⁾⁵⁾⁹⁾により確かめられており, したがってガス相中水蒸気分圧とスラグの水蒸気溶解度の関係は次式のように示される。

$$(H) = C \sqrt{P_{H_2O}} \dots\dots\dots (1)$$

ここで (H) はスラグ中溶解水素量 (ppm) を示し, P_{H₂O} は水蒸気分圧である。C は溶解定数であり, スラグ組成と溶解温度により変化する。

iii) CaO-SiO₂ 系合成スラグの水蒸気溶解度: スラグの水蒸気溶解度におよぼす酸性および両性酸化物添加の

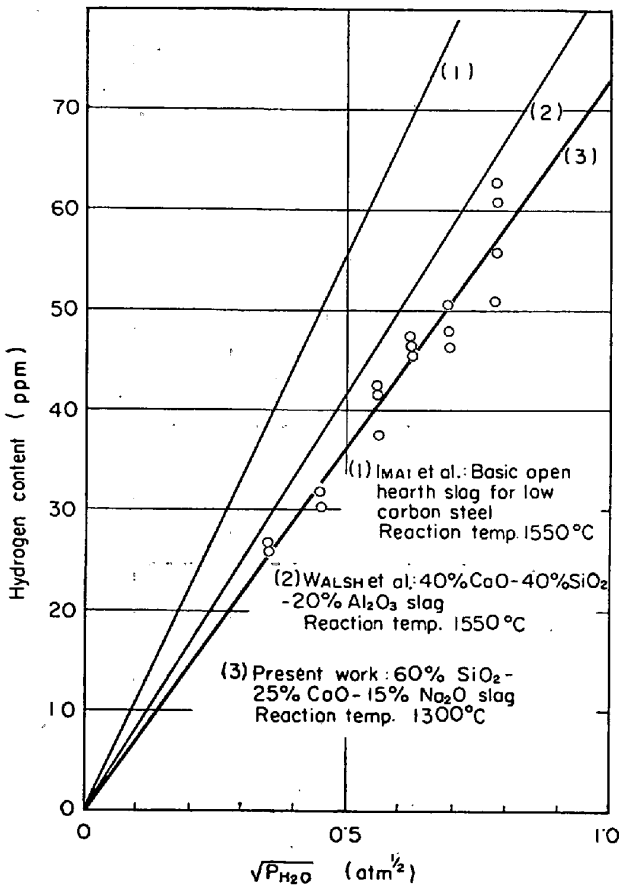


Fig. 6. Relation between hydrogen content of slag and square root of water vapour pressure.

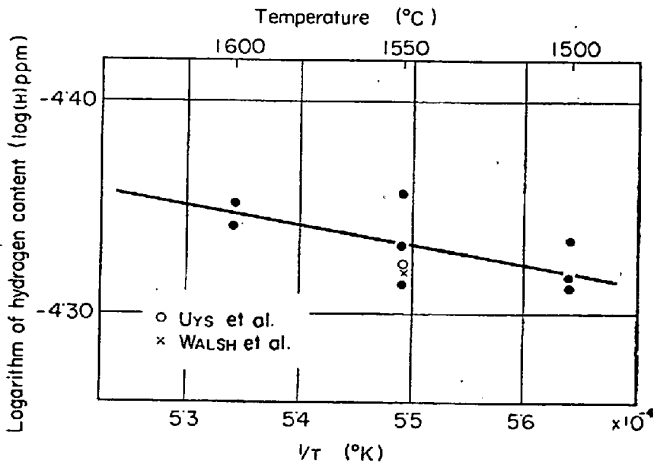


Fig. 7. Effect of temperature on hydrogen content in 63% SiO₂-37% CaO melts. (CaO/SiO₂=0.59, P_{H₂O}=289mmHg.)

影響を測定するのに先立つて、その基準となる CaO-SiO₂ 二元系スラグの水蒸気溶解度を測定した。測定は 37%CaO-63%SiO₂ 合成スラグについて、289 mmHg の水蒸気と 1500, 1550, 1600°C の各温度で平衡させ、溶解温度の影響を測定し、さらに 1600°C にて CaO-SiO₂ 系の広い組成範囲について平衡させ、組成による

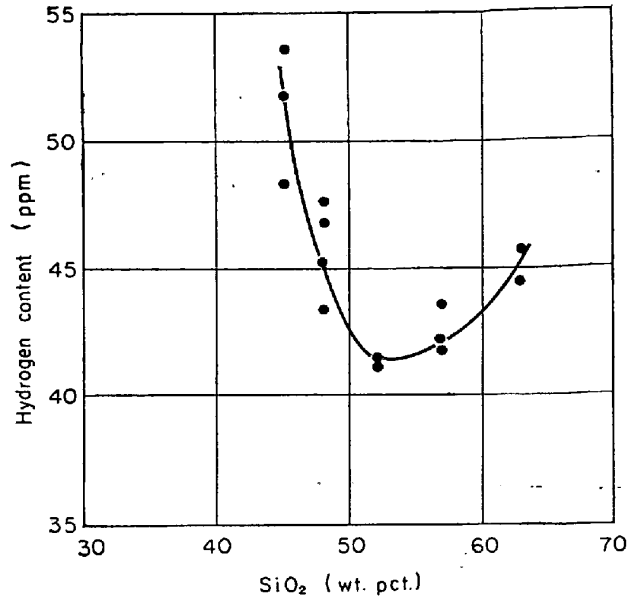


Fig. 8. Effect of basicity on the hydrogen contents of CaO-SiO₂ melts. (P_{H₂O}=289 mmHg., at 1600°C)

水蒸気溶解度の変化を測定した。

溶解温度と 37%CaO-63%SiO₂ 合成スラグの水蒸気溶解度の関係を Fig. 7 に示す。Fig. 7 に明らかなようにこの組成のスラグの水蒸気溶解度は温度の上昇により増加するが、温度による変化量はあまり大きくはない。またこの図中には、同一組成スラグの水蒸気溶解度を測定した他の研究者¹⁾⁵⁾ の値も比較のため示しており、これらの結果はよく一致している。

また溶解温度 1600°C, 水蒸気分圧 289 mmHg にて CaO-SiO₂ 系合成スラグについてできるだけ広い組成範囲にわたって測定した水蒸気溶解度測定結果を Fig. 8 に示す。これより CaO-SiO₂ 系スラグの水蒸気溶解度はメタ珪酸塩 (metasilicate) の組成付近に最小値が存在する。J. M. Uys と T. B. KING⁵⁾ により測定された CaO-SiO₂ 系合成スラグの水蒸気溶解度曲線には、この最小値は認められないが、他の二元系珪酸塩についての水蒸気溶解度に関する研究で、C.R. KURKJIAN と L.E. RUSSELL⁴⁾ により alkalisilicate の場合に見出されている。

iv) CaO-SiO₂-酸性または両性酸化物系合成スラグの水蒸気溶解度: 溶解温度 1500°C, 水蒸気分圧 289 mmHg にて、CaO/SiO₂(=0.59) 一定比の CaO-SiO₂ 系合成スラグに酸性酸化物として P₂O₅, B₂O₃, GeO₂, 両性酸化物として Al₂O₃, TiO₂ をそれぞれ添加した場合の水蒸気溶解度を測定した。添加酸化物量は其の融点や粘性などを考慮してできるだけ広い範囲について溶解したが、その結果を Fig. 9 および Fig. 10 に示す。これ

らの結果より、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.59$ の $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系合成スラグに P_2O_5 , B_2O_3 , GeO_2 などのような酸性酸化物を添加すれば、水蒸気溶解度は増加し、 Al_2O_3 , TiO_2 のような両性酸化物の添加は水蒸気溶解度を減少せしめる。また $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系合成スラグでは 20% Al_2O_3 付近に水蒸気溶解度の最小値が存在することは興味あることであり、後述するようにアルミナが両性酸化物とし

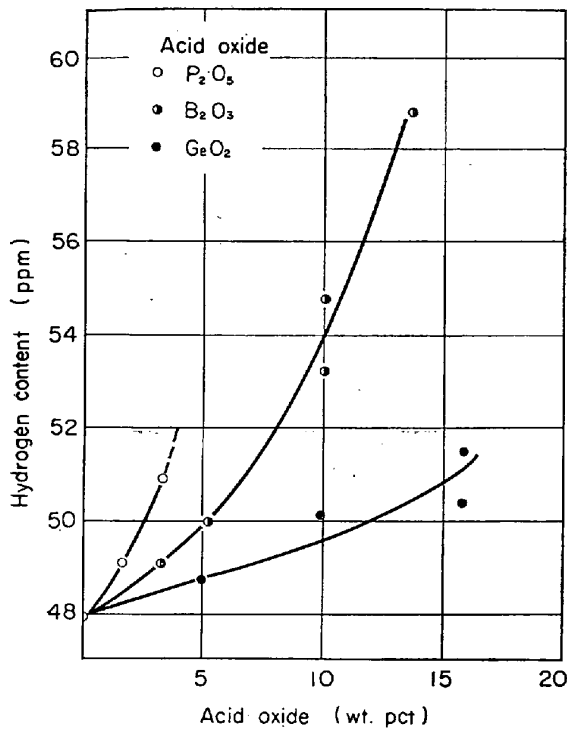


Fig. 9. Solubility of hydrogen in $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ -acid oxide (P_2O_5 , B_2O_3 , GeO_2) melts. ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.59$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=289$ mmHg., at 1500°C)

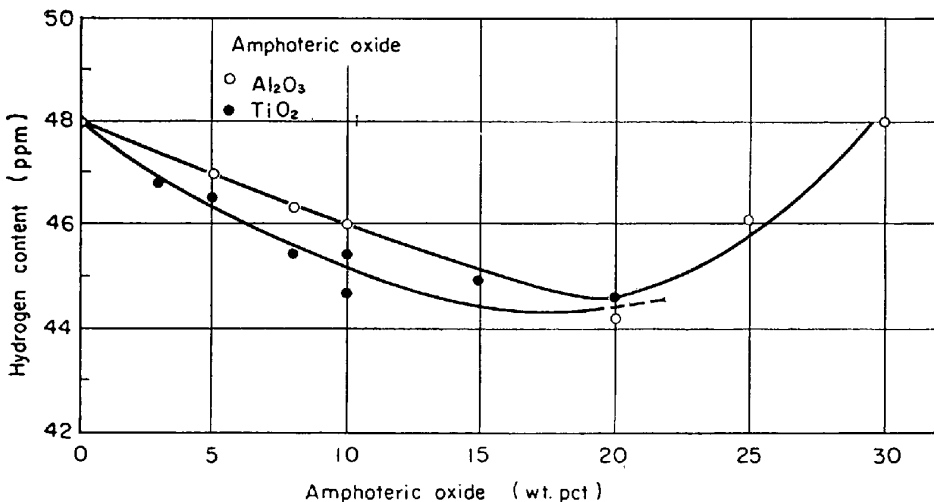


Fig. 10. Solubility of hydrogen in $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ -amphoteric oxide (Al_2O_3 , TiO_2) melts. ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.59$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=289$ mmHg. at 1500°C)

て作用するためと考えられる。

3.3 考察

溶融スラグへの水蒸気溶解について (1) 式の関係は水蒸気はその分圧の平方根に比例して溶融スラグ中に溶解することを示している。これより水蒸気は溶融スラグ中に分子状に溶解するのではなく、水素イオン、水酸基イオンまたは水酸基のような 1 原子の水素を含む形で溶解することが予想される。しかし *J. H. WALSH, J. CHIPMAN, T. B. KING* と *N. J. GRANT*¹¹⁾ が指摘するように、水素イオンのイオン半径が非常に小さいことより、スラグ中にて遊離の水素イオンとして存在することは考えられない。それゆえにスラグ中における水素の形態を検討するため、急冷試料の 2, 3 の試片につき赤外線スペクトル分析を行なった。使用した測定機は Hitachi-Perkin Elmer 125 Grating Infra-red Spectro Photometer であり、37% $\text{CaO}-63\%\text{SiO}_2$ 合成スラグについて示差法により測定した結果を Fig. 11 および Fig. 12 に示す。Fig. 11 は $\text{Ar}-\text{H}_2\text{O}$ 混合ガス中にて溶解した試料と、水蒸気を含まないアルゴン雰囲気中にて溶解した試料について、5 mm 厚さの透明試片を用いて測定した結果を比較したものであり、両試片の赤外線吸収率の値は $2.7\mu\sim 3.8\mu$ の波長範囲で著しい相違が見出される。さらに $\text{Ar}-\text{H}_2\text{O}$ 混合ガス雰囲気中にて溶解した前述と同一試料につき粉末法により測定した結果が Fig. 12 である。これより Fig. 11 における $2.7\mu\sim 3.8\mu$ の吸収帯は、 $2.7\mu\sim 3.1\mu$ および $3.4\sim 3.8\mu$ の異なる 2 つの吸収帯よりなつていることがわかる。これらの赤外線吸収スペクトル測定における 2 つの吸収帯は、*H. SCHOLZE*¹⁰⁾、*今井, 大井, 江見*¹¹⁾ がすでに述べているように、珪酸塩ガラス中の O-H 結合に原因する吸収帯に一致する。さらに *今井, 大井, 江見*¹¹⁾ は $4.25\mu\sim 4.4\mu$ の波長範囲に O-H 結合に関する第 3 の吸収帯の存在を報告している。しかし本研究で使用した赤外線スペクトル分析装置は、空気雰囲気中で測定しなければならないため、 $4.25\mu\sim 4.4\mu$ の吸収帯は空気中炭酸ガスの影響のため確認することができなかった。

上述赤外線吸収スペクトル分析の測定結果、および 2, 3 の 2 元系珪酸塩の水蒸気溶解度に最小値が存在することより、溶

融スラグへの水蒸気溶解について (1) 式の関係は水蒸気はその分圧の平方根に比例して溶融スラグ中に溶解することを示している。これより水蒸気は溶融スラグ中に分子状に溶解するのではなく、水素イオン、水酸基イオンまたは水酸基のような 1 原子の水素を含む形で溶解することが予想される。しかし *J. H. WALSH, J. CHIPMAN, T. B. KING* と *N. J. GRANT*¹¹⁾ が指摘するように、水素イオンのイオン半径が非常に小さいことより、スラグ中にて遊離の水素イオンとして存在することは考えられない。それゆえにスラグ中における水素の形態を検討するため、急冷試料の 2, 3 の試片につき赤外線スペクトル分析を行なった。使用した測定機は Hitachi-Perkin Elmer 125 Grating Infra-red Spectro Photometer であり、37% $\text{CaO}-63\%\text{SiO}_2$ 合成スラグについて示差法により測定した結果を Fig. 11 および Fig. 12 に示す。Fig. 11 は $\text{Ar}-\text{H}_2\text{O}$ 混合ガス中にて溶解した試料と、水蒸気を含まないアルゴン雰囲気中にて溶解した試料について、5 mm 厚さの透明試片を用いて測定した結果を比較したものであり、両試片の赤外線吸収率の値は $2.7\mu\sim 3.8\mu$ の波長範囲で著しい相違が見出される。さらに $\text{Ar}-\text{H}_2\text{O}$ 混合ガス雰囲気中にて溶解した前述と同一試料につき粉末法により測定した結果が Fig. 12 である。これより Fig. 11 における $2.7\mu\sim 3.8\mu$ の吸収帯は、 $2.7\mu\sim 3.1\mu$ および $3.4\sim 3.8\mu$ の異なる 2 つの吸収帯よりなつていることがわかる。これらの赤外線吸収スペクトル測定における 2 つの吸収帯は、*H. SCHOLZE*¹⁰⁾、*今井, 大井, 江見*¹¹⁾ がすでに述べているように、珪酸塩ガラス中の O-H 結合に原因する吸収帯に一致する。さらに *今井, 大井, 江見*¹¹⁾ は $4.25\mu\sim 4.4\mu$ の波長範囲に O-H 結合に関する第 3 の吸収帯の存在を報告している。しかし本研究で使用した赤外線スペクトル分析装置は、空気雰囲気中で測定しなければならないため、 $4.25\mu\sim 4.4\mu$ の吸収帯は空気中炭酸ガスの影響のため確認することができなかった。

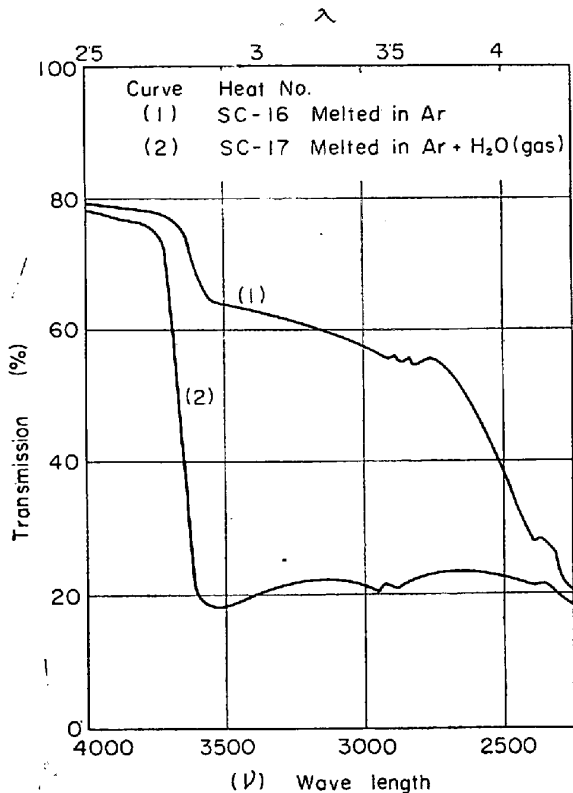


Fig. 11. Infra-red absorption spectra of 37% CaO-63% SiO₂ slag. Plate; 5 mm thickness (By Hitachi-Perkin Elmer 125 Grating Infra-red Spectro Photometer)

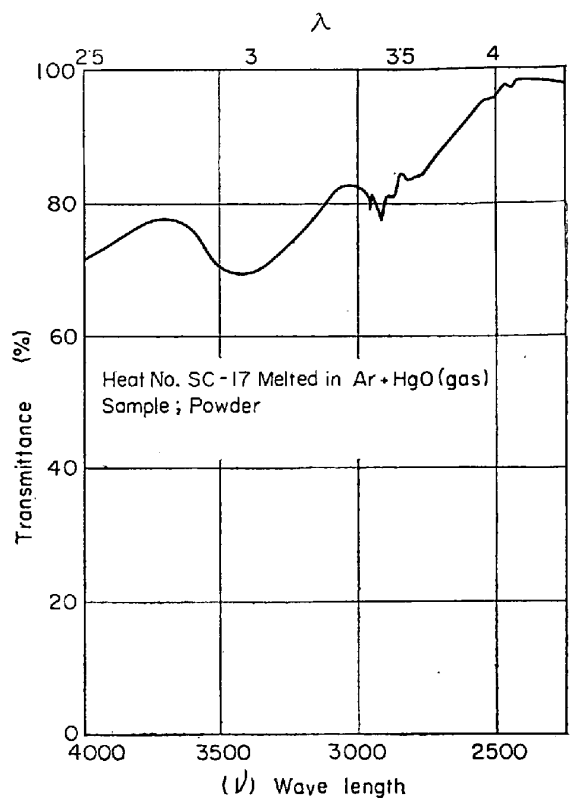
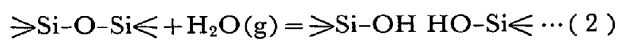


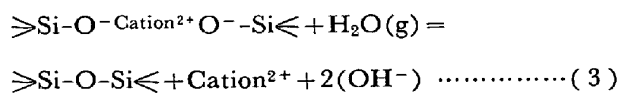
Fig. 12. Infra-red absorption spectra of 63%SiO₂-37% CaO slag. Hitachi-Perkin Elmer 125 Grating Infra-Spectro Photometer.

融スラグ中に水蒸気はOH基で溶解し、その溶解機構はスラグ組成により異なるものと考えられる。これらの溶解機構について J. W. TOMLINSON⁹⁾, L. E. RUSSEL³⁾, J. H. WALSH, J. CHIPMAN, T. B. KING と N. J. GRANT¹⁾らは、次式のような反応を提出している。

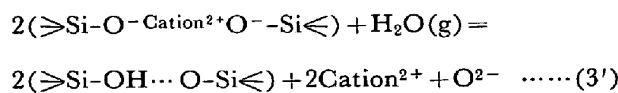
酸性スラグ



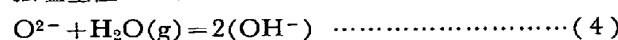
塩基性スラグ



または



強塩基性スラグ



上述溶解様式において、水蒸気は酸性スラグに対し塩基性酸化物のように働く。すなわち珪酸塩中で2対とも結合している酸素と反応して珪酸塩の網目構造を破壊する。また塩基性スラグに対してはあたかも酸性酸化物の

Table 4. Ion-oxygen attraction of oxides.

| Acid or amphoteric oxide | Ion-oxygen attraction I | Hydrogen content* (ppm) |
|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| P ₂ O ₅ | 3.31 | 91 |
| SiO ₂ | 2.44 | |
| B ₂ O ₃ | 2.34 | 84 |
| GeO ₂ | 2.14 | 83 |
| TiO ₂ | 1.85 | 77 |
| Al ₂ O ₃ | 1.66 | 76 |
| H ₂ O | 1.05 | |
| CaO | 0.70 | |

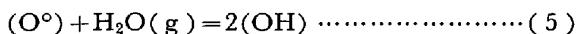
* Hydrogen contents at 10 mole pct. of acid or amphoteric oxides in Fig. 9

ように作用し、スラグ組成により両性酸化物のように作用する。各種酸化物の塩基度または酸性度の定義としては2, 3の説が提出されているが、 $I = 2Z^+/a^2$ (ここでZ⁺はCationの電荷数、aは原子間距離)と定義されているイオン-酸素引力が比較的合理的なものと思われる。本研究に関係する2, 3の酸化物のイオン-酸素引力¹³⁾をTable 4に示す。これより水蒸気が珪酸塩の組成により両性酸化物として作用する可能性のあることがわかる。

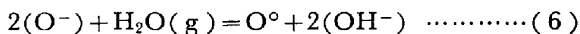
上述の説明は、酸性酸化物として珪酸のみを含む珪酸

塩について論じられているが、多くの酸性酸化物を含む合成スラグでは次のように考えられる。熔融スラグ中の酸素は、FINCHAM と RICHARDSON¹²⁾が指摘するように、2対とも結合している酸素 O° 、1対のみ結合している酸素 O^- 、遊離の酸素イオン O^{2-} 、の3種の形態で存在し、これら3種のスラグ中の酸素量は、スラグ組成、存在する Cation の特性、溶解温度によって一定の平衡状態を保っている。この重合平衡反応は複雑であり、スラグ中における3種の酸素量を正確に知ることはできない。しかし水蒸気はこれら3種の酸素と、それぞれ異なる溶解機構で反応するから、次式のように表わすことができる。

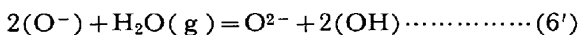
酸性スラグ



塩基性スラグ



または



強塩基性スラグ



すなわち酸性スラグの組成範囲では、水蒸気の溶解機構は(5)式の機構が主要な反応であり、水蒸気の溶解度は2対とも結合している酸素の活量に比例し、したがって水蒸気溶解度は酸性酸化物の濃度の増加とともに増大する。しかるに塩基性スラグの組成範囲では(6)式が主要な反応であり、水蒸気溶解度は(5)式とは逆に酸性酸化物濃度の減少により増大する。したがって、全体としてのスラグ組成変化による水蒸気溶解度の変化は上述2つの溶解機構の総和により定性的に決定され、酸性および塩基性スラグの境界組成付近に水蒸気溶解度の最小値が現われる。

CaO-SiO₂系合成スラグの水蒸気溶解度は、Fig. 8に示したように、metasilicate 組成付近に水蒸気溶解度の最小値が存在し、上述溶解機構がスラグの水蒸気溶解の変化を説明している。

Fig. 13には、珪酸に対する石灰の比が一定 (CaO/SiO₂=0.63, モル比) の CaO-SiO₂系合成スラグに、酸性および両性酸化物を添加した場合の水蒸気溶解度の変化を Cation のモル分率で示した。本研究における CaO-SiO₂系合成スラグの組成は酸性範囲であり、(5)式反応が主要な溶解機構である。したがって、P₂O₅、B₂O₃ および GeO₂ のような、この組成スラグより酸性度の大きい酸化物は、スラグ中2対とも結合している酸素の活量を増大せしめ、水蒸気溶解度は増加する。しかるに Al₂O₃、TiO₂ のような両性酸化物は、酸性スラグ

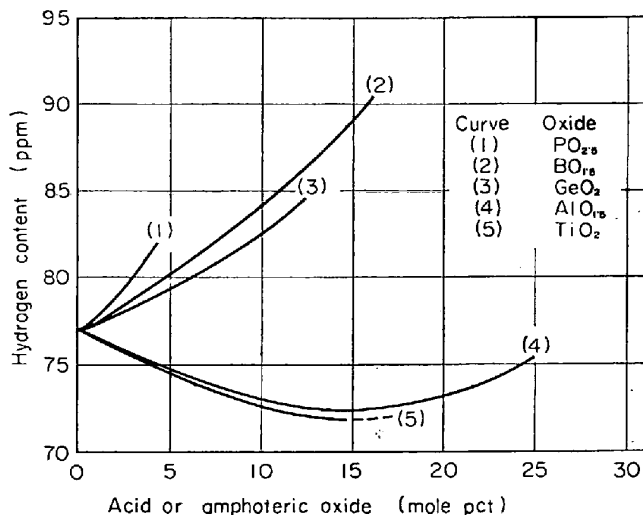


Fig. 13. Solubility of hydrogen in CaO-SiO₂ melts with acid or amphoteric oxide. CaO/SiO₂=0.63 (mole ratio) P_{H₂O}=289 mmHg, Temp. 1500°C

に対し塩基性酸化物として作用し、水蒸気溶解度を減少せしめる。また Table 4 最終項には、上述の酸化物10 mol%添加した場合の水蒸気溶解度をイオン-酸素引力の大小と比較するため示した。これより各種酸化物添加による水蒸気溶解度の増減と、イオン-酸素引力とがよく対応しており、これらのことは前述の水蒸気溶解機構の妥当性を示している。さらに CaO-SiO₂-Al₂O₃系の水蒸気溶解度は、AlO_{1.5}=20mol%の組成付近で最小値を示すが、この最小溶解度を示すスラグ組成は CaO + AlO_{1.5}/SiO₂=1 に大体一致する。すなわち Al₂O₃ は代表的な両性酸化物であり、この組成付近を限界として塩基性酸化物より酸性酸化物として作用するため、このような現象が現われるものと推察される。

さらに種々の酸化物を含む熔融スラグの水蒸気溶解度の変化を説明するには、高温域におけるこれらの水酸化物の安定性も考慮しなければならない。しかし現状においては高温域範囲におけるこれら水酸化物の熱力学的資料はきわめて少ない状態である。

4. 総括

スラグの水素定量法を検討し、真空溶解法を改良した。水素定量値の再現性は 50ppm の水素を含むスラグ試料につき ±4~5ppm であった。

Ar-H₂O 混合ガスと平衡する合成スラグの水蒸気溶解度を CaO-SiO₂系、および CaO-SiO₂-酸性または両性酸化物系について測定して次の結果を得た。

(1) 熔融珪酸塩の水蒸気溶解度は、雰囲気の水蒸気分圧の平方根に比例する。

(2) CaO-SiO₂ 系合成スラグの水蒸気溶解度は、metasilicate の組成付近で最小値を示す。

(3) CaO-SiO₂ 系合成スラグの酸性組成範囲においては、P₂O₅, B₂O₃, GeO₂ のようにイオン-酸素引力の大きい酸化物は水蒸気溶解度を増加せしめ、イオン-酸素引力の小さい Al₂O₃, TiO₂ のような酸化物添加は水蒸気溶解度を減少せしめる。

(4) CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系合成スラグの水蒸気溶解度は、モル比 CaO+AlO_{1.5}/SiO₂=1 の組成付近で最小値を示す。

本研究におけるスラグ組成と水蒸気溶解度の変化は、(5)式、(6)式の溶解機構の総和により定性的に説明できる。酸性および両性酸化物添加によるCaO-SiO₂系合成スラグの水蒸気溶解度の変化は、イオン-酸素引力と密接に対応する。

スラグ中水素の形態を検討するため、2, 3の急冷試料について赤外線吸収スペクトル分析を行ない、スラグ中 O-H 結合に関係する 2.7 μ ~ 3.1 μ および 3.4 ~ 3.8 の 2つの吸収帯を確認した。

以上のように主として CaO-SiO₂ 系の酸性組成範囲の合成スラグに酸性および両性酸化物を添加した場合の水蒸気溶解度の変化について研究したが、今後さらに広い組成範囲の測定、特に CaO/SiO₂>1 について研究する必要がある、さらに水蒸気溶解度と各種酸化物の諸物性との関連、スラグ構造との関係などについての研究が必要である。

終りにあたり種々有益なご助言をいただきました八幡製鉄東京研究所中村泰理学博士、実験遂行に協力した井戸猛、早川初男工学士、および赤外線吸収スペクトル分析にご協力下さいました東北大学選鉱製錬研究所山崎太郎教授、臼井進之助助教授に深く感謝いたします。

文 献

- 1) J. H. WALSH, J. CHIPMAN, T. B. KING and N. J. GRANT: J. Metals, 8 (1956), p. 1568
- 2) 今井, 大井, 江見: 鉄と鋼, 50 (1962), p. 878
- 3) L. E. RUSSELL: J. Soc. Glass Tech., 41 (1957), p. 304
- 4) C. R. KURKJIAN and L. E. RUSSELL: J. Soc. Glass Tech., 42 (1958), p. 130
- 5) J. M. UYS and T. B. KING: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 492
- 6) L. N. BARMIN, O. A. ESIN and S. K. CHUCHUMAREV: Izevt. Akad. Uchebn. Zavedenü, 6 (1958), 65
- 7) 今井, 大井: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1080
- 8) 日本化学会編: 化学便覧 (1958)
- 9) J. W. TOMLINSON: J. Soc. Glass Tech., 40 (1956), p. 25
- 10) H. SCHOLZE: Glasstechn. Ber., 32 (1959), p. 81, 142
- 11) 今井, 大井, 江見: 鉄と鋼, 50 (1962), p. 878
- 12) C. J. B. FINCHAM and F. D. RICHARDSON: Proc. Roy. Soc., Vol. A223 (1954), p. 40
- 13) L. PAULING 著, 化学結合論