



鉄合金およびスラグ融体の構造解明の現状 (2)

早 稲 田 嘉 夫*

Present Status on the Structural Determination of Molten Ferrous Alloys and Ferrous Slags (2)

Yoshio WASEDA

4. スラグの構造

4.1 熔融スラグの構造の一般的特徴

スラグ系は酸化物を主要構成成分とする多元系であるため熔融金属や合金に比べて構造解析はやや複雑である。しかし系内に存在する集団が比較的球状対称でその形状があまり変化しない場合、あるいは原子が空間的に入り組んで分布し連続分布的性格の強い配列をとるような場合、熔融金属などと同様動径分布解析法が適用できる²⁾。まずスラグの主成分であるシリカ (SiO_2) などを例に一般的特徴を検討すると次のとおりである。

Fig. 8は熔融 SiO_2 の分布関数 $G(r)$ であり、ピーク下

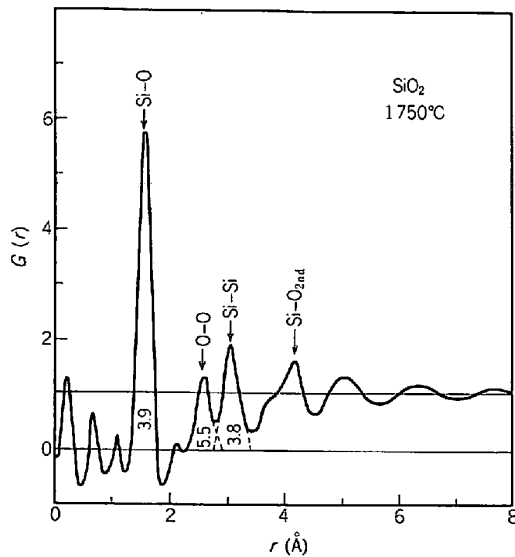


Fig. 8. Distribution function $G(r)$ of molten SiO_2 ³²⁾.

の面積より算出された配位数の値も図中に併記した³²⁾。比較的鋭い第 1 ピークとそれに続く減衰した振動挙動を示すという点で熔融 SiO_2 の $G(r)$ も Fig. 1 の模式図に与えられている融体構造の一般的特徴を備えているといえる。しかし詳細は Fig. 4 の金属融体の場合とは異なり、 $G(r)$ の第 1 ピークがほとんど完全に分離独立している。金属融体の場合は第 1 ピークと第 2 ピークの間距離における $G(r)$ の値が高く、これは結晶状態で存在した空隙にも原子が落ち込んだ構造が融体では存在することを示す。熔融 SiO_2 の $G(r)$ において 2 Å 付近の値が負になっていることは実験誤差に起因するものであるが、このような挙動は融体中に結合性の強い局所的な配列が存在することを暗示している。しかし $G(r)$ の減衰はかなり速いことからこの局所構造同志の相関はあまり強くなく、比較的無秩序に分布しているものと思われる。熔融 SiO_2 における小さな局所構造は Fig. 8 に与えられた配位数からも明らかなように Si の周囲 1.62 Å の距離に酸素が 4 個集まった SiO_4 四面体と考えられ、四面体の頂点に酸素を共有してつながりいわゆるネットワーク構造を形成していることが予想される。このような配列を考えれば四面体の幾何学的条件から O-O ペアの相関関係は距離 2.65 Å、配位数 6 であることが予想され Fig. 11 に示すとおり実測値ともよく対応する。ネットワーク構造を形成しやすい network former と呼ばれる酸化物について同様な動径分布解析法により、融体に存在する局所構造が決定されている。たとえば B_2O_3 (610°C) では BO_3 、 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ (1010°C)、 GeO_2 (1150°C) および V_2O_5 (700°C) ではそれぞれ PO_4 、 GeO_4 および VO_4 の局所構造が融体中に存在

昭和 56 年 11 月 27 日受付 (Received Nov. 27, 1981) (依頼技術資料)

* 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy (SENKEN), Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

鉄合金およびスラグ融体の構造解明の現状 (1) は、鉄と鋼 Vol. 68 No. 7 (5 月号) に掲載。目次は以下のとおり

1. はじめに
2. 融体の構造解析の基本原理
3. 鉄および鉄合金の構造
 - 3.1 熔融金属および合金の構造の一般的特徴
 - 3.2 鉄族金属および鉄合金の融体構造
 - 3.3 熔融鉄合金の構造と熱力学的性質との関連性

Table 1. Local ordering parameters of near neighbour correlation in molten slags estimated from measured intensity data of X-ray³²⁾.

	<i>i-k</i> pair	r_i	N_{ik}	$(\Delta r_{ik}^2)^{1/2}$
SiO ₂ (1750°C)	Si-O	1.62	3.8	0.096
	O-O	2.65	5.6	0.124
	Si-Si	3.12	3.9	0.187
Li ₂ O·2SiO ₂ (1150°C)	Si-O	1.61	3.8	0.117
	Li-O	2.08	4.1	0.131
	O-O	2.66	5.5	0.195
	Si-Si	3.13	3.8	0.260
Na ₂ O·2SiO ₂ (1200°C)	Si-O	1.62	4.1	0.095
	Na-O	2.36	5.9	0.151
	O-O	2.66	5.6	0.202
	Si-Si	3.20	3.8	0.279
MgO·SiO ₂ (1700°C)	Si-O	1.63	3.9	0.104
	Mg-O	2.16	4.7	0.147
	O-O	2.65	5.6	0.217
	Si-Si	3.14	3.5	0.278
CaO·SiO ₂ (1600°C)	Si-O	1.62	3.8	0.144
	Ca-O	2.41	6.9	0.173
	O-O	2.66	5.8	0.211
	Si-Si	3.23	3.3	0.259

r_{ik} : Average distance in unit of Å ($\pm 0.01\text{Å}$)

N_{ik} : Average coordination number in unit of atom (± 0.3 atom)

$(\Delta r_{ik}^2)^{1/2}$: Root mean square displacements in unit of Å ($\pm 0.005\text{Å}$)

し、これらの局所構造が頂点に酸素を共有しながらつながっていることが回折実験により確認された^{32,33)}。実際のスラグ融体は Na₂O や CaO などを含みこれらの成分が加わることにより、たとえばシリケートスラグではすべての Si が 4 個の酸素を配位してつながることができなくなっている。この意味で Na₂O や CaO を一般に network modifier と呼ぶことが多い。

これらの実験結果より熔融スラグの構造の一般的特徴として熔融金属の場合と同様長範囲の規則性はないが結合性の強い小さな単位の集団、局所構造が存在しこの局所構造が無秩序に分布していると考えられる。したがって熔融スラグの構造解析の主目的は種々の組成ならびに種々の温度におけるスラグ融体中の局所構造の決定ならびにこれらの局所構造の分布状態を調べることである。

4.2 鉄を含むスラグの融体構造

SiO₂ を基本成分とするシリケートスラグは前述のごとく比較的球状対称に近い SiO₄ 四面体を局所構造とし、これらが無秩序かつ連続的に分布したいわゆるネットワーク構造を基礎とする。Li₂O, Na₂O, K₂O, MgO および CaO を 60 mol% まで含む 2 元系シリケート融体に関する系統的な構造解析が行われ、Table 1 に示すように基本構造要素はいずれの 2 元系スラグ融体でも SiO₄ 四面体であり SiO₄ 四面体の局所構造そのものは network modifier である M₂O あるいは MO 濃度の影響を受けないこと、あるいは network modifier 濃度の増加とともにシリカのネットワーク構造の修飾過程に対応して局所構造の分布が変化することなどいくつかの知見が明らかにされた³²⁾。ただし融点の上昇や M₂O ある

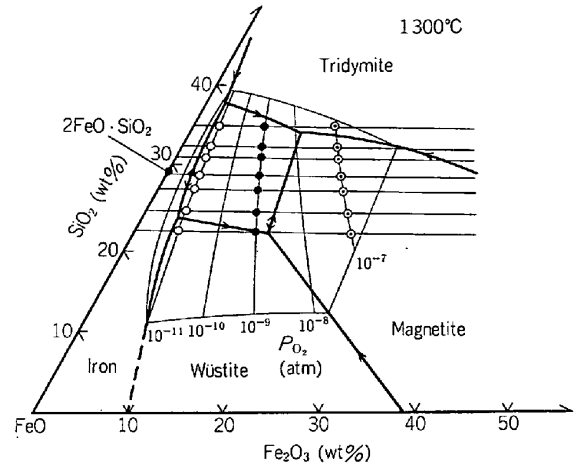


Fig. 9. Phase diagram of FeO-Fe₂O₃-SiO₂ showing oxygen partial pressure lines and constant SiO₂ lines at 1300°C³⁴⁾. Circles, solid dots and circles with a dot indicate the experimental compositions by means of a high temperature x-ray diffraction.

いは MO 成分の蒸発などの実験的制約から SiO₄ 四面体が各々独立に存在するような塩基性領域の測定が困難であるため、ネットワークの切断によりどのようなケイ酸陰イオン (SiO₄ 四面体が重合したもの) が形成されたかなどについて定量的情報は得られなかつた。なお Table 1 における $(\Delta r_{ik}^2)^{1/2}$ は *i-k* ペアの相関が強いほど小さな値となる平均二乗変位と呼ばれるパラメータで、実測データにおけるピークをガウス分布として再現できるように決定される。アルカリおよびアルカリ土類金属ケイ酸塩に対して FeO あるいは Fe₂O₃ を含むシリケートスラグは高塩基性領域の測定が可能ばかりでなく FeO-Fe₂O₃-SiO₂ 系スラグは鉄および非鉄製錬の諸反応に密接に関係する基本系の 1 つとしても重要である。ここでは高温 X 線回折による FeO-Fe₂O₃-SiO₂ 系スラグならびに Fe₂O₃-CaO 系スラグの融体構造に関する最近の結果^{32,34)} について述べる。

金属イオンのまわりの配位数が 3~4 である酸性酸化物に比べ塩基性酸化物は酸素の配位数が 6~8 と大きくイオン結合の要素も強いいため熔融塩に類似した構造であることが予想されてきたが、この点が定量的に確認されたのは比較的最近である。たとえば鉄飽和の状態に測定した 1420°C における熔融 FeO の構造解析結果は Fe のまわり 2.05 Å の距離に 5.6 個の酸素が存在すること、すなわち FeO 融体において Fe は酸素の八面体位置に相当する空隙を占めることを示している⁴⁾。同様に W をつばを用いた Al₂O₃ の測定結果においても Al が酸素を 6 配位した八面体位置を占有することが確認されている³³⁾。このような塩基性酸化物とシリカなどの network former である酸化物との混合融体系の例として熔融 FeO-Fe₂O₃-SiO₂ 系スラグにおける局所構造ならびにその分布が調べられている³⁴⁾。なおこの測定では鉄を含むスラグ系では融体組成を規定するため Fig. 9 に

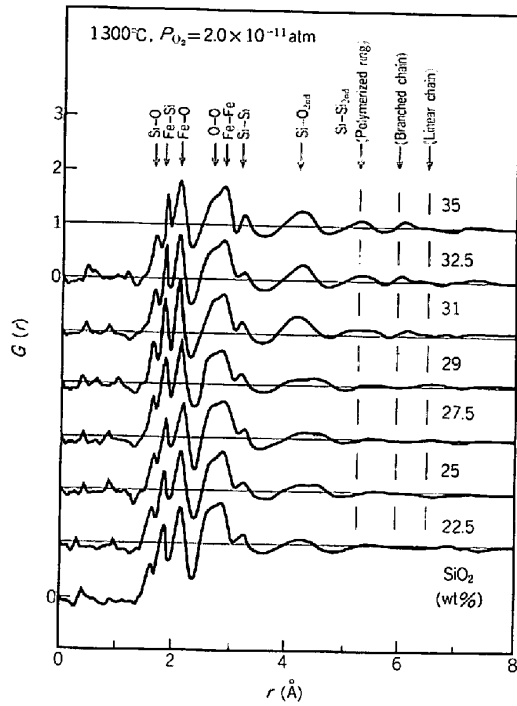


Fig. 10. Distribution function $G(r)$ of molten $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ at 1300°C with an oxygen partial pressure of 2.0×10^{-11} atm³⁴⁾.

示すような一定の酸素分圧下における構造解析を行うことにより $2\text{FeO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3$ の平衡を制御している。一例として 1300°C , $P_{\text{O}_2} = 2.0 \times 10^{-11}$ atm における分布関数 $G(r)$ の SiO_2 濃度依存性を Fig. 10 に、これらの系統的な構造解析結果をもとに決定された最隣接付近の各ペア相関のパラメーターを Table 2 に示す。Table 2 に与えられている数値は、たとえば $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系スラグの融体構造における局所構造はアルカリ

金属シリケートなどと同様 SiO_4 四面体であり、その Si-O ペアの相関距離はほぼ 1.62 \AA であることなど最隣接近傍の原子分布について定量的情報を与えている。融体構造の組成依存性を検討する目的で、 $P_{\text{O}_2} = 2.0 \times 10^{-11}$ atm における Si-O , Fe-O および Si-Si ペア相関の距離と配位数の SiO_2 濃度に対する依存性を 1300°C および、 1350°C の場合について Fig. 11 に示す。これらの結果は次のような興味ある知見を与える。

鉄を含むシリケートスラグの融体構造における最隣接相関は距離 1.62 \AA の Si-O ペアであり、 Si のまわりの酸素は約 4 個で、しかもこれらの値は測定範囲内で SiO_2 濃度 にほとんど依存しない。これは 溶融塩的な構造をもつ酸化鉄融体にシリカが添加されると比較的 SiO_2 濃度が低い場合から SiO_4 四面体局所構造が形成されることならびにその局所構造そのものは SiO_2 濃度に依らないことを示している。また SiO_4 四面体間の相関に対応する Si-Si ペアの距離および配位数は SiO_2 濃度 30 wt% 付近を境にそれぞれ 3.32 \AA から 3.17 \AA へ、1.8 個から 3.4 個へと徐々に変化する。この Si-Si ペア相関の距離の減少ならびに配位数の増加は、 SiO_2 低濃度領域でそれぞれ独立に存在した SiO_4 四面体の一部が SiO_2 濃度の増加につれて SiO_4 四面体の重合し、より大きな形状のケイ酸陰イオンを形成することを示唆している。これはたとえば 30 wt% SiO_2 付近の Si-Si ペアの相関距離 3.25 \AA は $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ linear chain の値 (3.24 \AA) に近いこと、さらに SiO_2 濃度が増加した場合の Si-Si のペアの相関距離 3.17 \AA は $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ branched chain や $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ ring など で予想される値 (3.20 \AA) に対応することから裏付けられる。しかし $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ linear chain の形成以外、現在得られている X 線構造解析結果のみから重合により形成された大きな形

Table 2. Local ordering parameters of near neighbour correlation in molten $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ estimated from measured intensity data of X-ray at 1300°C ³⁴⁾.

SiO_2 (wt%)	SiO_2 (mol%)	$i-k$ pair	$P_{\text{O}_2} = 2.0 \times 10^{-11}$ atm			$P_{\text{O}_2} = 3.0 \times 10^{-9}$ atm			$P_{\text{O}_2} = 2.0 \times 10^{-7}$ atm		
			r_{ik}	N_{ik}	$(\Delta r_{ik}^2)^{1/2}$	r_{ik}	N_{ik}	$(\Delta r_{ik}^2)^{1/2}$	r_{ik}	N_{ik}	$(\Delta r_{ik}^2)^{1/2}$
22.5	25.7	Si-O	1.62	3.9	0.153	1.63	3.8	0.148	1.62	3.8	0.151
		Fe-O	2.08	5.5	0.211	2.07	5.7	0.211	2.08	5.6	0.210
		Si-Si	3.33	1.8	0.287	3.35	1.8	0.310	3.36	1.8	0.301
25.0	28.5	Si-O	1.62	3.8	0.158	1.62	3.8	0.158	1.62	3.8	0.148
		Fe-O	2.08	5.5	0.213	2.08	5.5	0.212	2.07	5.6	0.209
		Si-Si	3.32	1.9	0.286	3.33	1.9	0.305	3.31	2.0	0.305
27.5	31.2	Si-O	1.63	3.8	0.159	1.62	3.8	0.149	1.62	3.8	0.149
		Fe-O	2.07	5.3	0.201	2.07	5.6	0.208	2.06	5.5	0.207
		Si-Si	3.28	2.0	0.298	3.31	2.0	0.287	3.29	2.4	0.292
29.0	32.8	Si-O	1.62	3.7	0.151	1.62	3.9	0.154	1.62	3.7	0.150
		Fe-O	2.06	4.9	0.194	2.06	4.9	0.209	2.05	4.8	0.203
		Si-Si	3.24	2.5	0.286	3.26	2.4	0.297	3.25	2.4	0.292
31.0	34.9	Si-O	1.63	3.7	0.148	1.63	3.8	0.151	1.63	3.9	0.149
		Fe-O	2.05	4.4	0.196	2.04	4.6	0.202	2.05	4.4	0.202
		Si-Si	3.19	2.8	0.279	3.21	2.9	0.293	3.18	2.9	0.294
32.5	36.5	Si-O	1.63	3.8	0.141	1.62	3.9	0.145	1.62	3.8	0.148
		Fe-O	2.05	4.2	0.200	2.04	4.3	0.201	2.04	4.4	0.203
		Si-Si	3.18	3.2	0.272	3.16	3.4	0.287	3.16	3.3	0.279
35.0	39.1	Si-O	1.62	3.7	0.140	1.62	3.8	0.142	1.63	3.9	0.151
		Fe-O	2.04	4.2	0.207	2.05	4.5	0.204	2.04	4.3	0.209
		Si-Si	3.17	3.4	0.282	3.18	3.3	0.289	3.16	3.3	0.298

r_{ik} : Average distance in unit of Å ($\pm 0.01 \text{ \AA}$)

N_{ik} : Average coordination number in unit of atom (± 0.3 atom)

$(\Delta r_{ik}^2)^{1/2}$: Root mean square displacements in unit of Å (0.005 \AA)

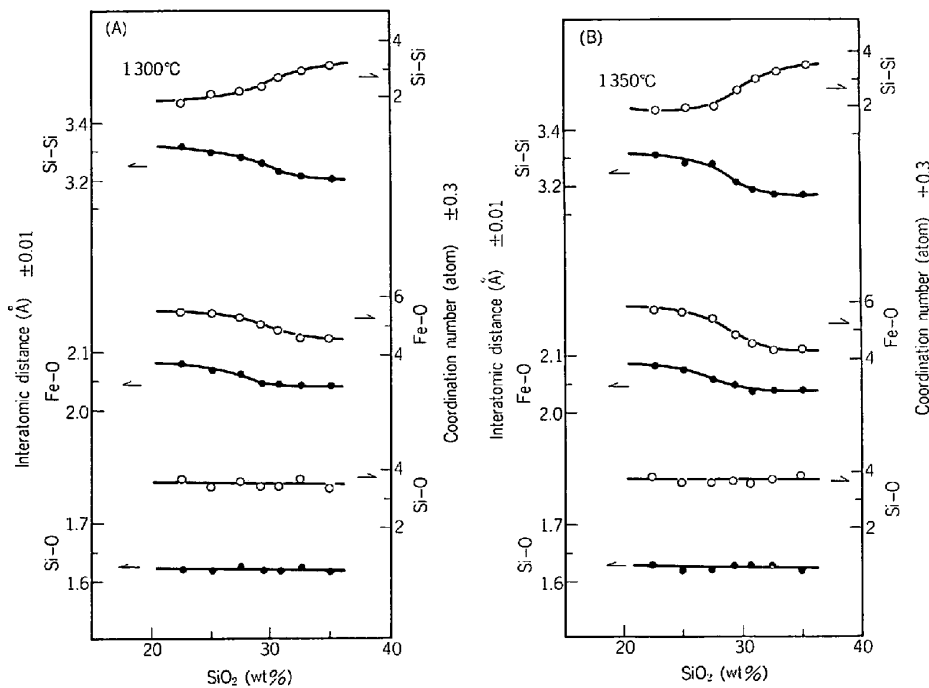


Fig. 11. Effect of SiO₂ addition on the Si-O, Fe-O and Si-Si pair correlations in molten FeO-Fe₂O₃-SiO₂ with an oxygen partial pressure of 2.0×10^{-11} atm³⁴⁾. (A) 1300°C, (B) 1350°C.

状のケイ酸陰イオンの種類について定量的情報を導くことはできない現状である。もちろん Si-Si ペアの第2近接相関 (Si-Si_{2nd}) の情報などから定性的議論は可能である。たとえば SiO₂ 濃度が高くなり SiO₂ 四面体の重合が予想される組成の $G(r)$ 曲線は Fig. 10 のように Si-Si_{2nd} 相関について単なる linear chain (直鎖) 構造で予想される距離よりも, branched chain (側鎖) あるいは ring (環) で予想される距離に対応する位置にピークを示す。したがって Si₂O₇⁶⁻ linear chain 以上に重合が進んだケイ酸陰イオンとして環状あるいは側鎖状陰イオンが予想される。なお Fig. 10 の結果において SiO₂ 濃度が低いところでは直鎖状, 側鎖状ならびに環状のどの構造についても対応関係が認められず, このような組成領域では SiO₄ 四面体の重合がほとんど起こっていないことを示している。一方 Fe-O ペアの相関距離および配位数は SiO₂ 濃度が増加するにつれてそれぞれ 2.10 Å から 2.05 Å へ, 5.5 個から 4.1 個へ徐々に減少することが Fig. 11 の結果において認められる。この変化は Fe が酸素 6 配位の八面体位置から 4 配位の四面体位置に SiO₂ 濃度の増加につれて移ることに対応する。これまでにメスバウワースペクトルの解析から Fe₂O₃ をわずかに添加した Na₂O-SiO₂ あるいは CaO-SiO₂ 系ガラスにおける Fe のまわりの酸素配位数が報告されているが³⁵⁾³⁶⁾, 上記熔融スラグ中の Fe-O 相関についての知見は X線構造解析により得られた新しい結果である。

これらの結果からも明らかなように鉄を含むシリケ-

トスラグの融体構造の組成依存性あるいは温度依存性などを検討するには, 局所構造に関する Si-O 相関, SiO₄ 四面体の関係を表す Si-Si 相関ならびに Fe の酸素配位数に対応する Fe-O 相関の情報が有効である。種々の温度および組成における詳細な数値データが Table 2 の例のように報告されているが³⁴⁾, これらの熔融 Fe-Fe₂O₃-SiO₂ 系スラグに関する系統的構造解析結果³⁴⁾ を整理すると次のとおりである。

(1) FeO-Fe₂O₃-SiO₂ 系スラグ融体の局所構造は SiO₄ 四面体であり, この局所構造そのものは温度ならびに組成 (SiO₂ および Fe₂O₃ 量) にほとんど依存しない。

(2) SiO₄ 四面体間の相関に対応する Si-Si ペア相関は距離ならびに配位数とも温度にほとんど依存せず, 一定酸素分圧下では SiO₂ 濃度の増加とともに距離は減少し, 配位数は増大する傾向を示す。また Fe²⁺ ⇌ Fe³⁺ の変化に対応する Fe₂O₃ 濃度について, Si-Si 相関の距離および配位数とも SiO₂ 濃度が一定ならば明瞭な差は認められない。

(3) Fe-O のペア相関も Si-Si 相関の場合と同様, 温度および Fe₂O₃ 濃度に対する変化は小さく, 主として SiO₂ 濃度に依存し一定酸素分圧下において SiO₂ 濃度の増加とともに距離ならびに配位数とも徐々に減少する。なお Fe-O 相関の温度依存性は Si-O 相関に比べて若干大きい Si-Si 相関に比べて小さい。

これらの結果より FeO-Fe₂O₃-SiO₂ 系スラグの融体構造は Fe³⁺ イオン濃度に敏感ではないことが明らかに

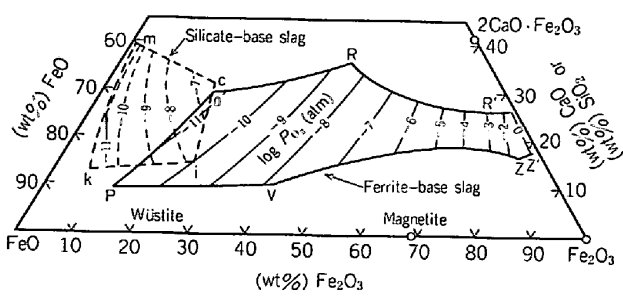


Fig. 12. Liquidus isotherm and iso-oxygen potential lines at 1300°C for FeO-Fe₂O₃-CaO (solid line) and FeO-Fe₂O₃-SiO₂ (dashed line)³⁸⁾.

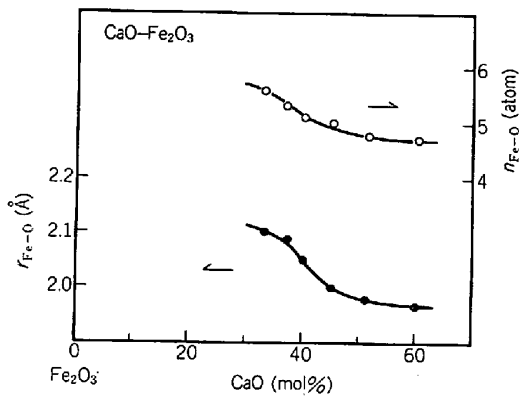


Fig. 13. Concentration dependence of the Fe-O correlation in molten CaO-Fe₂O₃⁴⁰⁾.

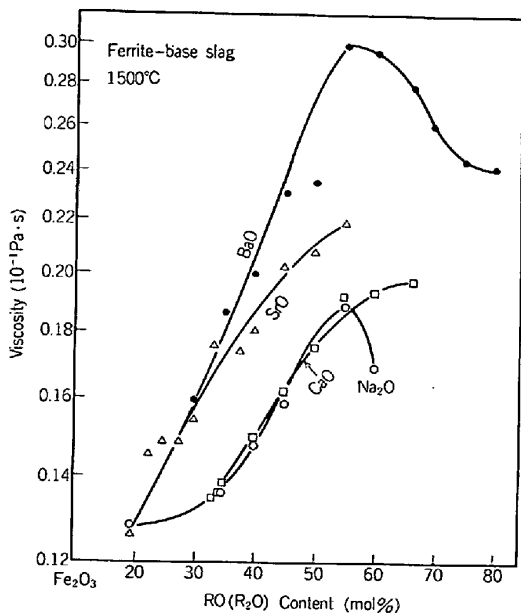


Fig. 14. Viscosity of molten ferrite-base slags at 1500°C⁴¹⁾.

なつた。しかしこれは Fe³⁺ イオン濃度が酸化鉄ケイ酸塩の融体構造に全く影響しないというのではなく、むしろ変化量が相対的に小さいので X 線構造解析において顕著に観測されなかつたと考えることが妥当であろう。たとえば結晶状態における Fe²⁺-O²⁻ ペアと Fe³⁺-O²⁻

ペアの相関距離はそれぞれ 2.16 Å および 2.04 Å であり、その差は 5% 程度しかない。実際に溶融状態で観測された Fe-O 相関距離の変化はわずか 2% 程度であり、X 線構造解析は Fig. 9 に示すとおり Fe²⁺ および Fe³⁺ イオンが共存したスラグの平均的情報を観測していることから当然予想されることである。なお Si-Si 相関に観測された距離の変化量は 6% であつた。

よく知られているように現在鉄あるいは銅製錬に使われているスラグはシリカが主要成分である。一方近年連続製鋼法³⁷⁾の開発研究の成果として注目を集めているシリカを含まないフェライト系スラグ、とくにカルシウムフェライトスラグは Fig. 12 に示すように 25 wt%-CaO を含む組成域で鉄飽和から P_{O₂}=1 atm に至る広い融体領域を形成しマグネタイトの溶解度が極めて高いなどいくつかの特徴をもつことが明らかにされつつある³⁸⁾。この新しいタイプのスラグの相平衡や不純物元素の分配などの詳細は他の報告³⁸⁾³⁹⁾を参照されたい。カルシウムフェライト融体の構造解析は非鉄製錬用スラグの基礎研究のみならず鉄鉱石の焼結機構あるいは還元融着機構の理解などにも有効な基礎情報の 1 つであるから現在までに得られている融体構造に関する研究結果を以下に示す。

融点上 100°C、大気中 (P_{O₂}=0.2 atm) における X 線散乱強度測定から求められたカルシウムフェライトスラグ融体の分布関数において、CaO 量の増加とともに G(r) の第 1 ピークが近距離側へシフトすること、第 3 ピークの形状が変化すること、あるいは r の大きい領域における G(r) の位相 (phase) が系統的に変化することなどが観測された⁴⁰⁾。とくに Fe-O ペア相関の距離ならびに配位数を CaO 濃度の関数としてプロットすれば Fig. 13 のとおりである。距離および配位数とも CaO 量が増加すると 37 mol% 付近から徐々に減少し 50~60 mol% 付近ではほぼ一定値となる。この変化はカルシウムフェライト融体について、CaO 低濃度領域における主な構造要素は Fe が酸素を 6 配位した溶融塩的な短範囲規則性であるが、CaO 濃度が増加すると一部の Fe は酸素を 4 配位して FeO₄⁵⁻ などの局所構造形成を暗示している。この構造解析結果は溶融フェライトスラグの粘性係数の測定結果⁴¹⁾とも対応している。すなわち Fig. 14 に示すように Fe₂O₃ に MO あるいは M₂O 型の塩基性酸化物を添加するとシリカに塩基性酸化物を添加した場合は正反対に粘性係数は上昇し、融体中に FeO₄⁵⁻ などの局所構造形式を示唆している。しかも粘性係数の上昇があつても値そのものは 1500°C で 0.01~0.03 Pa·s の範囲にありシリケート系スラグの値 0.1~1 Pa·s に比べると 1 ケタ近く低い。したがってフェライト系スラグ融体中の局所構造はシリケート系スラグ融体中の局所構造に比べて離合集散しやすい弱い結合性の集団と考えられる。ただし現在試みられている測定領域

においては酸素配位が6個および4個のFe-Oペアが共存していることやFe-Feペア相関の分離導出が不十分な現状であるから、CaO濃度40mol%以上のCaO-Fe₂O₃系スラグ融体においてFeO₄⁵⁻やFe₂O₃⁴⁻などの局所構造形成の可能性を定性的に指摘できるのみで、陰イオンの定量は今後の課題である。

この新しいタイプのスラグ系に関する系統的研究は、基礎的にも実用的観点からもまだはじまつたばかりで未解決な問題が多い。しかし現在までに得られている結果のみから予想される特性においてもシリカを含まないフェライト系スラグは種々の金属製錬プロセスにとって注目すべき点が多い。今後の発展が大いに期待される。

4.3 熔融スラグの構造模型

結晶状態の構造データをもとに模型を設定し熔融スラグの活量など主として熱力学的諸量を理論的に説明することにより仮定した構造模型の妥当性を検討する試み⁴²⁾、あるいは実用上の解析に必要な物性値の蓄積という観点から熔融スラグの密度、粘性、電気伝導率、表面張力などの測定が行われ³¹⁾構造との関連性が推定されている。これらの分野についてはすでにいくつかのすぐれた解説があるので^{43)~45)}、ここでは最近の構造解析結果と従来提案されている構造模型との関連性についてのみ触れることにする。

スラグ融体の基本成分は酸素であり、通常イオン半径が酸素に比べて小さくかつ酸素との結合性の強いSiやPなどを中心にSiO₄あるいはPO₄などの局所構造を形成し、これらの小さな単位構造が互いに頂点で酸素を共有することにより連結し、いわゆるネットワーク構造をとっている。しかしNa₂OやCaOなどのnetwork modifier成分が添加されると酸素の数が全頂点を共有する場合(Si/O=0.5)より過剰となるためnetworkのところどころが切断されその結果SiO₄四面体が重なりあつたいわゆるケイ酸陰イオンが形成されると考えられる。SiO₂濃度が高い酸性領域ではネットワークの切断箇所も少なくSiO₂単体構造をよく記述するrandom network模型⁴⁶⁾が有効な近似と思われる。一方SiO₂濃度が低い塩基性領域ではrandom network模型よりもSiO₄四面体や重合度の低いSi₂O₇⁶⁻やSi₃O₉⁶⁻などのケイ酸陰イオンが融体構造を支配する主要な構造要素と考えられる。このような事情を反映してスラグの融体構造はSiO₄四面体などの局所構造が重合することにより形成されたdiscrete anionを基本構造要素とすることが一般的に受け入れられている。このようなdiscrete anionの存在は前述のように種々の熔融スラグに関する構造解析により明瞭に裏付けられた。そしてSiO₂・2MOの形で表されるオルソシリケート(1:2)組成ではSiO₄四面体がほぼ独立に存在すること、オルソシリケート組織よりSiO₂濃度が高くなるとSi₂O₇⁶⁻ chainが形成され始め、さらにSiO₂濃度が増加すると高次に重合し

たbranched chainあるいはring状のdiscrete anionが形成されることも構造解析により明らかにされた。より高次のdiscrete anionの定量は不十分であるが、少なくとも熔融シリケートスラグの基本構造要素はSiO₄四面体であり、オルソシリケートからモノシリケート組成領域において2種類以上のdiscrete anionが共存することが確認された。この意味で構造解析結果はMasson模型⁴²⁾の仮定の妥当性を示したといえる。特定の組成で特定のdiscrete anionのみが存在すると考えることは構造解析結果と矛盾するが、SiO₂濃度の減少に伴つてdiscrete anionの平均的な大きさが減少するというBockrisらの考え方⁴⁷⁾そのものは現在でも有効と考えられる。一方シリケートスラグのイオン種をバラバラにしてイオン半径が大きなO²⁻イオンを密に充填させ、その空隙に陽イオンが無秩序に分布するという仮定に基づくLumsden模型⁴⁸⁾も熔融スラグの熱力学データの解析にしばしば利用されている。ただし熔融塩の場合と異なり酸化物の酸素配位数は陽イオン種によりかなり相違し、しかも構造解析において明らかにされたように陽イオンの酸素配位数はスラグ組成により変化することあるいはdiscrete anionの存在が確認されていることからLumsden模型の仮定が保障されているわけではない。しかしSiO₂濃度が低くSiO₄四面体の重合があまり起こっていない組成領域では、O²⁻イオンが密に充填した配列の空隙に陽イオンが分布されるとSi⁴⁺イオンはちょうどSiO₄四面体を形成している場合とも対応するので、LUMSDEN⁴⁸⁾の考え方も受け入れられ得るかもしれない¹²⁾。

本質的に多成分系である熔融スラグの構造解析は前述のごとく高次の重合陰イオンの同定がまだ不十分であるなど未解決の問題を残しているため、構造解析結果をもとに鉄鋼製錬の基礎研究データとして重要な熱力学的性質などを3.3節で示した合金融体の例のように導出することはできない現状である。したがって従来の測定手段による精密な構造解析の蓄積のみならず新しい構造解析法⁴⁹⁾の応用などにより熔融スラグの構造が合金融体と同程度に定量的にも明らかにされることが望まれかつ期待される。

5. おわりに

鉄合金および鉄を含むスラグの融体構造に関する最近の研究結果を概括した。構造の情報は金属およびスラグ融体の関与する種々のプロセスにおける諸問題を現象論的解析から一歩前進して、総合的本質論的に理解する上で重要な基礎情報の1つであり、鉄鋼製錬に関連する物理化学的基礎研究として有意義なデータと考えられる。ここに示したとおり鉄合金ならびに鉄を含むスラグ融体の構造解析はまだ緒についたばかりで未解決な問題も多いが、得られたデータは従来諸性質の測定データをもと

に指摘されている事項やこれまでに提案されている熱力学的融体模型との関連性も認められ、これからの発展が大いに期待される分野ともみなされる。本稿で取りあげた以外にも鉄合金の諸物性に関する電子論的アプローチの進展¹⁷⁾¹⁸⁾、スラグ融体の構造に及ぼす温度の影響、ガラス状態との比較³²⁾あるいはフェライト系スラグで観測される粘性異常と構造解析結果との関連性³⁴⁾など興味深い研究報告も数多くある。本稿では紙面の都合でこれらの結果については割愛したが、溶鉄ならびに熔融スラグの構造と性質に関する研究をしておられる方、あるいはこれから始めてみようとする方にとつて鉄鋼製錬との係わりにおける融体構造研究の発展の現状把握に少しでもお役に立てば幸いである。

おわりに筆者の融体構造に関する一連の研究に便宜を計つて下さった東北大学選鉱製錬研究所の矢沢彬所長ならびに大谷正康教授、白石裕教授に感謝いたします。

文 献

文献 1)~31) は鉄と鋼 Vol. 68 No. 7 (5月号) 参照

- 32) Y. WASEDA: *Can. Met. Quart.*, 20 (1981), p. 57
 33) Y. WASEDA: 未発表
 34) Y. WASEDA, Y. SHIRAISHI, and J. M. TOGURI: *Trans. Japan Inst. Metals*, 21 (1980), p. 51
 35) L. PARGAMIN, C. H. P. LUPIS, and P. A. FLINN: *Met. Trans.*, 3 (1972), p. 2093

- 36) 森永健次, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬勉: *日本金属学会誌*, 40 (1976), p. 480
 37) 矢沢 彬: *日本金属学会報*, 15 (1976), p. 543
 38) たとえば, 武田要一, 中沢重厚, 矢沢 彬: *日本鉱業会誌*, 97 (1980), p. 473
 39) Y. TAKEDA, S. NAKAZAWA, and A. YAZAWA: *Can. Met. Quart.*, 21 (1980), p. 297
 40) A. YAZAWA, Y. TAKEDA, and Y. WASEDA: *Can. Met. Quart.*, 20 (1981), p. 138
 41) 角田成夫, 三森 隆, 森永健次, 柳ヶ瀬勉: *日本金属学会誌*, 44 (1980), p. 94
 42) C. R. MASSON: *JISI*, (London), 210 (1979), p. 89
 43) 横川敏雄: *日本金属学会報*, 13 (1974), p. 3
 44) 柳ヶ瀬勉: 第 15 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1971), p. 93
 45) 江見俊彦, 三本木貢治: *金属物理セミナー*, 1 (1976), p. 3
 46) B. E. WARREN: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 19 (1936), p. 202
 47) たとえば, J. O' M. BOCKRIS, J. D. MACKENZIE, and J. A. KITCHNER: *Trans. Faraday Soc.*, 51 (1955), p. 1734
 48) J. LUMSDEN: *Physical Chemistry of Process Metallurgy, Part I*, (1961), p. 165 [Interscience Pub. New York]
 49) たとえば, EXAFS 法, 細谷資明, 川村隆明, 深町共栄: *応用物理*, 47 (1978), p. 708: Anomalous Scattering 法, J. G. RAMESH and S. RAMASESHAN: *J. Phys. C.*, 4 (1971), p. 3029