

スラグのキャパシティーについて

伊藤 公久*

Kimihisa Ito

Capacities of Molten Slag

1 緒言

鉄鋼製錬において、スラグは鋼中不純物元素の除去のため、非常に重要な役割を担っている。したがって、スラグの不純物除去能力、いわゆる精錬能をいかにして高めるかは技術者の長年の課題であった。スラグ-メタル反応における不純物元素の除去率は、スラグ/メタルの重量比と、精錬終了時の不純物元素の分配比によって決定されるので、平衡分配比が精錬能の重要な因子となっていた。平衡分配比は純粋に熱力学的条件だけで決まるので、メタル側の組成が一定ならば、スラグ組成と温度の関数として求めることができる。鋼の精錬を考えるには、平衡分配比だけで十分なように思われるのに、なぜキャパシティーという概念が必要なのであろうか。

我が国の鉄鋼精錬においてキャパシティーの概念が使われだしたのは、1980年頃からであったと思う。これには、当時の日本の製鋼技術のめざましい発展が大きな影響を与えていたと考えられる。キャパシティーの概念が使われるようになった原因を、筆者の私見ではあるが、列記してみると、1)底吹き転炉、複合転炉技術が確立され、スラグ-メタル反応(特に脱りん反応)が極めて平衡に近いところまで到達するがゆえに、平衡分配比をはじめとする熱力学データへの需要が高まった。2)溶銑処理法(特に脱りん)が開発され、新しい精錬スラグとして、従来の転炉スラグの基本系であるCaO-SiO₂-FeO以外の様々な成分が試みられた。特筆すべきは、CaO系スラグにおけるCaF₂(CaCl₂)の大量使用とソーダ系(Na₂O系)スラグの利用であったが、さらにその後、CaOとNa₂Oの両者を含むスラグや、他のアルカリ・アルカリ土類化合物を用いたスラグなども開発されるに至り、種々のスラグ間の脱りん力や脱硫力を比較する必要に迫られた。3)溶銑処理において、同時脱りん脱硫が可能であることが認識され、これを理解するために、

反応界面の酸素分圧を分離して評価する必要が生じた。

後述するように、上に挙げた要求のいくつかを満たす精錬能の尺度として、スラグのキャパシティーが用いられるようになった。

本稿では、スラグのキャパシティーの熱力学的な意味や、実用上重要となるスラグ-メタル間の平衡分配比との関係、各種キャパシティーの定義を中心に解説してみたいと思う。

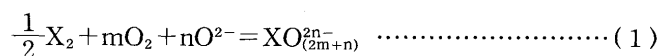
筆者の能力と紙面の都合上、おのおののキャパシティーの測定値を統一的に整理してまとめるまでには至らなかった。測定データのレビューは他の文献¹⁾²⁾によっていただきたい。

2 スラグのキャパシティーの定義と意義

2.1 スラグのキャパシティーの一般的定義

スラグの物理化学において、“キャパシティー”という言葉は、FinchamとRichardsonによって提唱された“サルファイドキャパシティー”と“サルフェイトキャパシティー”とが最初であろうと思われる³⁾。その後、C.Wagnerが1975年にMetallurgical Transactions誌に発表した“The Concept of the Basicity of Slags.”⁴⁾において、キャパシティーの精密な定義がなされた。以下、Wagnerの方法に従って解説してみたい。

いま、ガス-スラグ間のガスX₂の溶解平衡を考える。温度一定の場合、スラグ中のガスX₂の溶解度は、ガスの分圧に依存するだけではなく、系の酸素分圧やスラグ組成に依存することが実験的に分かっているとき、(1)式のイオン反応を考えると現象を矛盾なく説明することができる。これはもちろん、スラグの主成分は酸化物であり、それらが様々なイオンに解離しているという理由からである。



平成6年11月11日受付 平成6年12月2日受理 (Received on Nov. 11, 1994; Accepted on Dec. 2, 1994) (依頼解説)

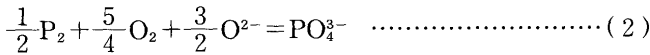
*早稲田大学理工学部助教授 (School of Science and Engineering, Waseda University, 3-4-1 Ohkubo Shinjyuku-ku Tokyo 169)

Key words: capacity; slag; desulfurization; dephosphorization; distribution ratio; slag-metal reaction; steelmaking.

ここでm, nは、整数である。

(1)式からキャパシティーの一般形を導いてもよいのだが、便宜上フォスフェイトキャパシティーを例にとってみる。

フォスフェイトキャパシティーは、次の(2)式の反応式を考えることで定義される。



ここで、(2)式の正当性は、実験によってのみ確かめられることに注意していただきたい。分光学的な手法によってイオンの形態を同定出来るのが理想であるが、少なくとも先験的に与えられるものではない。

さて、(2)式の平衡定数 $K_{PO_4^{3-}}$ は、各成分の分圧と活量を使って(3)式で書ける。ここで、りん酸イオン PO_4^{3-} の活量は質量%単位のHenry規準、酸素イオン O^{2-} の活量は、どの規準をとっても良い。

$$K_{PO_4^{3-}} = \frac{a_{PO_4^{3-}}}{P_{P_2}^{1/2} P_{O_2}^{5/4} a_{O^{2-}}} \dots\dots\dots(3)$$

ある成分の活量は、その成分の化学ポテンシャルによって定義されるが、溶融スラグでは、水溶液におけるDebye-Hückelの極限則に相当するものがないので、イオンの化学ポテンシャルの規準の一般的規約や溶液モデルを作るとは困難とされている。したがって、実測不可能な量であるイオン反応の平衡定数とイオンの活量、活量係数を、測定可能な量と分離すると、次の(4)式により、りんの分圧、酸素分圧、およびスラグ中のりん酸濃度によって、フォスフェイトキャパシティー、 $C_{PO_4^{3-}}$ が定義される。

$$C_{PO_4^{3-}} = \frac{(\%PO_4^{3-})}{P_{P_2}^{1/2} P_{O_2}^{5/4}} = K_{PO_4^{3-}} \frac{a_{O^{2-}}}{f_{PO_4^{3-}}} \dots\dots\dots(4)$$

ここで、最右辺の $f_{PO_4^{3-}}$ は、スラグ中りん酸イオンのHenry規準の活量係数である。

Fig. 1に示すように、スラグ組成を一定にして、酸素分圧やりん分圧を減少させていけば、スラグ中のりん酸イオンの濃度は減少していくであろう。そして、ある濃度以下ではHenryの法則が成立し、りん酸イオンの活量係数が一定値となるため、キャパシティーの値は $P_{P_2}^{1/2} P_{O_2}^{5/4}$ に対して直線的に減少するはずである。実際には、この直線の傾きがフォスフェイトキャパシティーとなる。この時初めて、キャパシティーが、りん酸濃度によらないスラグの物性値としての意味を持ち、(5)式が成立する。

$$C_{PO_4^{3-}}^0 = \frac{(\%PO_4^{3-})}{P_{P_2}^{1/2} P_{O_2}^{5/4}} = K_{PO_4^{3-}} \frac{a_{O^{2-}}}{f_{PO_4^{3-}}^0} \dots\dots\dots(5)$$

ここで $C_{PO_4^{3-}}^0$ は、りん酸のイオンの無限希釈状態で与えられるフォスフェイトキャパシティーを表す。無限希釈状態を

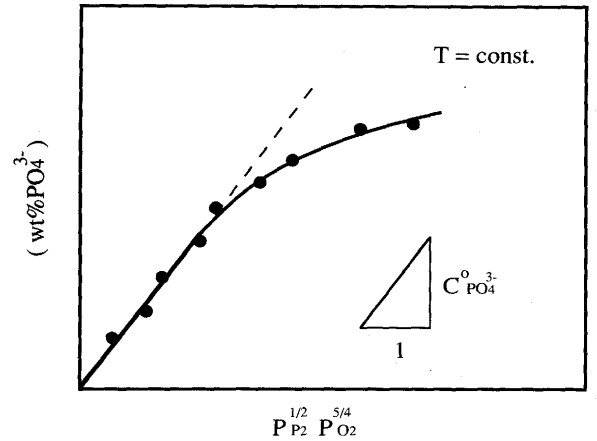


Fig. 1. Determination of phosphate capacity.

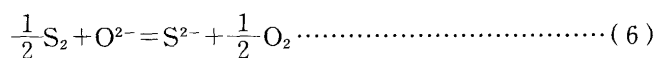
表すため、添字「0」を用いた $f_{PO_4^{3-}}^0$ は、無限希釈状態のりん酸イオンの活量係数である。

もちろん、りん酸イオン濃度20%や30%のスラグのフォスフェイトキャパシティーも(4)式によって定義できる(実際には後述するようにりん酸イオンの重合のため、(2)式自身が成立しなくなる)が、その場合には、りん酸自身の増加によって、 $f_{PO_4^{3-}}$ や $a_{O^{2-}}$ の値が変化してしまうので、本来はりん酸濃度の関数として表すべきである。現在、多くの測定データが提出されているが、Henry則の成立する濃度範囲での測定であるか否かを確認した研究は数少ないので、混乱を避けるため、本稿では添字「0」を用いることはせず、その説明だけにとどめた。今後、データの整理によってキャパシティーを組成の関数として表現することができると、実用上便利である。

なお、キャパシティーには、ガスの分圧項が直接入ってくるため、厳密にSI単位系を用いた場合には、その値が大きく異なってくるので注意されたい。現在報告されているキャパシティーの場合、他の多くの熱力学データと同様に、ガス種の標準状態は1 atmに取ってある。

2・2 スラグのキャパシティーと平衡分配比との関係

分配比は、一般に元素Xの溶鉄中の活量係数、スラグのキャパシティー、そしてスラグ-メタル間界面の酸素分圧によって決定される。(6)式の反応を考え、(7)式で定義されるサルファイドキャパシティーを例にとれば、硫黄分配比は L_s は(8)式で与えられる。また、同様にりん分配比 L_p は(9)式によって表される。



$$C_{S^{2-}} = (\%S^{2-}) \frac{P_{O_2}^{1/2}}{P_{S_2}^{1/2}} = K_{S^{2-}} \frac{a_{O^{2-}}}{f_{S^{2-}}} \dots\dots\dots(7)$$

$$L_s = \frac{(\%S^{2-})}{[\%S]} = \frac{f_s C_{S^{2-}}}{K_s} \cdot \frac{1}{P_{O_2}^{1/2}} \dots\dots\dots(8)$$

$$L_p = \frac{(\%PO_4^{3-})}{[\%P]} = \frac{f_p C_{PO_4^{3-}}}{K_p} \cdot P_{O_2}^{3/4} \dots\dots\dots(9)$$

ここで、 K_S , K_P はそれぞれ、 S_2 ガスおよび P_2 ガスの溶鉄への溶解反応(10), (11)式の平衡定数である。これらの値は、データ集にまとめられている。また、 f_s , f_p は、溶鉄中の硫黄、りんHenry規準の活量係数であり、相互作用係数やその他の熱力学データを用いて計算することが出来る。

$$\frac{1}{2}S_2 = [\text{wt}\%S] \dots\dots\dots(10)$$

$$\frac{1}{2}P_2 = [\text{wt}\%P] \dots\dots\dots(11)$$

(8), (9)式から、分配比は、キャパシティー、溶鉄中の活量係数、および系の酸素分圧に分解できることが分かる。したがって、たとえば脱りんでは、キャパシティーが大きいスラグを用い、溶鉄中のりんの活量係数を増大させ(溶銑の場合、炭素が共存することによってりんの活量係数は大幅に増大する)、系の酸素分圧を高くすることによって、大きな平衡分配比を得ることが出来る。

ここで断っておきたいのは、キャパシティーの概念は、従来の分子種を用いた化学反応式による熱力学計算と、なんら変わるものではないということである。イオン論に基づいた反応式から出発しているため、キャパシティーは、スラグが関与する反応の性質を理解するには都合がよいが、キャパシティーの値自体の持つ意味は、(12)式の脱りん反応の平衡定数と、りん分圧、酸素分圧、および平衡 $PO_{2.5}$ 濃度から計算される $PO_{2.5}$ の活量係数と同じである。塩基度の増大に伴うキャパシティーの増大は、(12)式においては、 $PO_{2.5}$ の活量係数の減少に対応している。

$$\frac{1}{2}P_2 + \frac{5}{4}O_2 = PO_{2.5} \dots\dots\dots(12)$$

現在報告されている様々な溶液モデルとの整合性を考えると、むしろ活量係数を求める方が熱力学の筋道にかなっているが、キャパシティーでは、質量パーセントのHenry規準を採用しているため、(8), (9)式によって平衡分配比をたやすく計算できる。したがって、キャパシティーは定量的には、非常に実用的な概念であると言えよう。

2.3 鉄鋼製錬におけるスラグのキャパシティーの意義

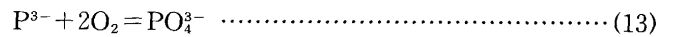
2.2において明らかになったように、分配比は、キャパシティーと系の酸素分圧とに分離できる。すなわち、おのおのを独立に変化させて、最適の分配比を得ることが原理的には可能である。

(4), (7)式から分かるように、キャパシティーの大きなスラグとは、 ao^{2-} が大きい、すなわち塩基度の高いスラグである。したがって、イオン反応式の左辺に、 O^{2-} イオンを含んでいる反応から定義されるキャパシティーは、塩基度の高いスラグでは皆高くなるので、高塩基度スラグは、様々な不純物に対して高い精錬能を有していると言える。

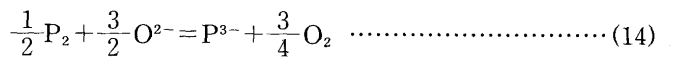
いま、塩基度の高いスラグと塩基度の低いスラグとを考

える。塩基度の高いスラグはサルファイドキャパシティーおよびフォスフェイトキャパシティーのいずれもが高く、逆に塩基度の低いスラグは、両者とも低いであろう。Fig. 2に示すように、操業上最低限必要なりん分配比と硫黄分配比が決められているとすると、脱りんについては、図中白丸で示した酸素分圧よりも高い酸素分圧が必要であり、脱硫については、黒丸で示した酸素分圧よりも低い酸素分圧が必要となる。この時、塩基度(キャパシティー)の低いスラグでは、両者を同時に満たす酸素分圧が存在しないのに対して、塩基度の高いスラグでは、図中矢印で示した酸素分圧の範囲で同時脱りん脱硫が起きることが分かる。このように、キャパシティーの正確な値が種々の不純物元素(鉄鋼に対して)について明らかになっていけば、高塩基性スラグを用い、スラグ-メタル反応界面の酸素分圧を制御することによって、同時に複数の不純物を除去するプロセスの設計が可能になる。

われわれが通常取り扱う製鋼反応における酸素分圧の範囲では、スラグ中のりんはりん酸イオンとして存在しているが、酸素分圧の低下に伴って、(13)式の平衡が左に移動し、スラグ中にはりん化物イオンが優勢となってくる⁵⁾。



したがって、たとえば金属Caの添加によって、系の酸素分圧を十分に低下させた場合には、還元脱りんとなるので、脱りん反応式は(14)式になる。



これにより、(15)式によって、フォスファイドキャパシティーが定義される⁶⁾。

$$C_{P^{3-}} = (\%P^{3-}) \frac{P_{O_2}^{3/2}}{P_{P_2}^{1/2}} = K_{P^{3-}} \frac{a_{O^{2-}}^{3/2}}{f_{P^{3-}}} \dots\dots\dots(15)$$

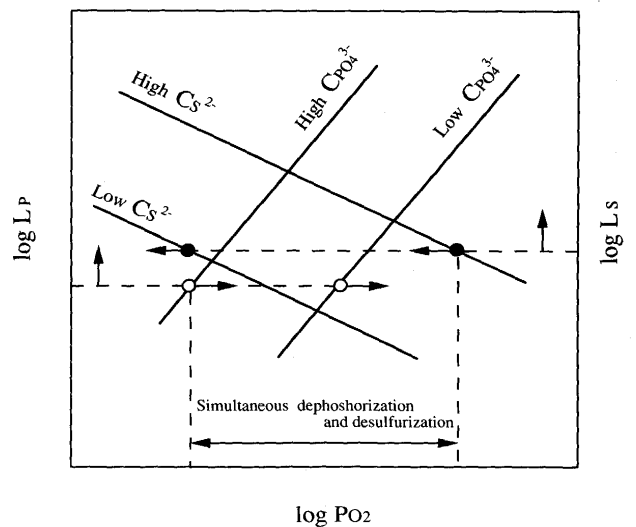


Fig. 2. Concept of simultaneous dephosphorization and desulfurization.

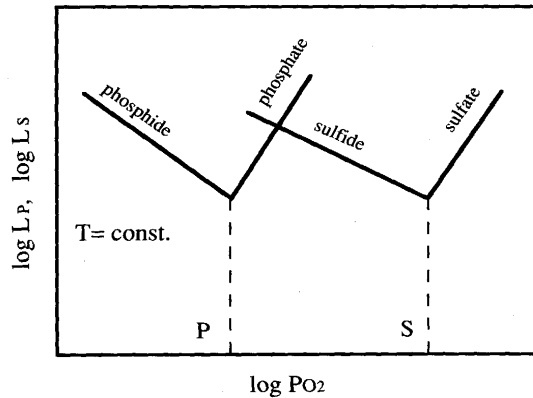
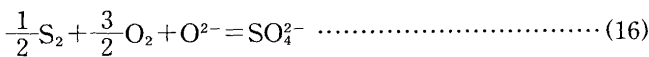


Fig. 3. Variation of equilibrium distribution ratios of phosphorous and sulfur with the oxygen partial pressure.

また同様にして、酸素分圧が高いときには、スラグ中の硫黄は硫酸イオンの形態が優勢となるので¹⁾、(16)式のガス-スラグ反応を考えると、(17)式によってサルフェイトキャパシティーが定義される。



$$C_{so_4^{2-}} = \frac{(\%SO_4^{2-})}{P_{S_2}^{1/2} P_{O_2}^{3/2}} = K_{so_4^{2-}} \frac{a_{O^{2-}}}{f_{so_4^{2-}}} \dots\dots\dots (17)$$

分配比とキャパシティーの関係式より、りん酸イオンや硫酸イオンが優勢な領域では、酸素分圧の上昇に伴って平衡分配比は増大するが、りん化合物イオンや硫化物イオンが優勢な領域では、逆に酸素分圧の低下に伴って平衡分配比は増大することが分かる。Fig. 3には、この状況を模式的に表した。従来の研究から、りん化合物イオンとりん酸塩イオンが同程度共存する酸素分圧(図中P点)は、もちろんスラグ組成に依存するが、大まかに言って、1773Kで約 10^{-18} atm付近、硫化物イオンと硫酸塩イオンが同程度共存する酸素分圧(図中S点)は1773Kで約 10^{-5} atm付近である。したがって一般に鉄鋼製錬は、図中2つの線図の中間に位置する、りん酸塩イオンと硫化物イオンがスラグ中で優勢であるような酸素分圧範囲で行われていることがわかる。それゆえ、同時脱りん脱硫は通常では困難であり、高塩基度(高キャパシティー)スラグを用いたときのみ可能である。もし、系の酸素分圧を十分に低下させることが出来れば、りん化合物イオンおよび硫化物イオンの安定領域になり、たやすく同時脱りん脱硫ができる。これは、Ca精錬法として実用化されている。

このように、酸素分圧によって大きく反応が異なる場合を理解する時にも、キャパシティーは便利な概念である。

3 各種のキャパシティー

ここでは各種のキャパシティーを、同じ元素のグループ

に分け、それらの定義を示し、簡単な解説を加えることにする。なお、2・1から2・3において触れた事項については、重複を避けてある。

3・1 サルファイドキャパシティーとサルフェイトキャパシティー

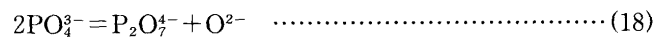
前節で詳しく述べたので、一つだけ注意を書いておくにとどめる。

サルファイドキャパシティーは鉄鋼精錬で広く用いられているが、CaO系のスラグにおいては、スラグ中の硫化物イオン濃度が増大すると、CaS飽和域に入るため、スラグ中の硫黄が比較的低濃度の場合であっても、Henry則が成立しない場合がある。したがって、実際の計算にキャパシティーの文献値を用いる際には注意が必要である。なお、サルフェイトキャパシティーを論ずるような酸素分圧は、鉄鋼製錬ではあまりお目に掛からないが、高温腐食を解析する際には重要となろう。

3・2 フォスファイドキャパシティーとフォスフェイトキャパシティー

これも前節で詳しく説明したので、りん酸の重合の問題についてだけ述べておく。

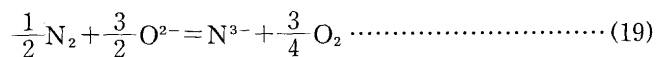
りん酸は、強いnetwork formerであるため、重合してポリマーを形成しようとする。2つの PO_4^{3-} イオンが重合して、 $P_2O_7^{4-}$ イオンを形成する反応を(18)式に示すが PO_4^{3-} イオン濃度の増加と、塩基度の減少に伴って、反応は右に進む⁷⁾。りん酸は、強い酸性酸化物であるので、りん酸イオンの増加は著しい塩基度の減少をもたらし、その結果、重合反応は大きく右に進行する。



$P_2O_7^{4-}$ イオンが優勢となったりりん酸濃度の領域では、もはや(2)式は成立しないので、 $P_2O_7^{4-}$ イオンが生成する反応式を考えてキャパシティーを再度定義する必要がある。

3・3 ナイトライドキャパシティーとサイアノイドキャパシティー

ナイトライドキャパシティーは、他のキャパシティーとのアナロジーから、(19)式の反応を考え、(20)式によって定義されている⁸⁾。

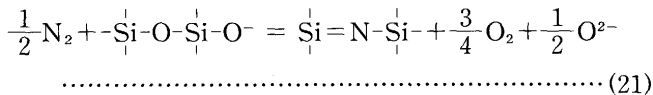


$$C_{N^{3-}} = (\%N^{3-}) \frac{P_{O_2}^{3/2}}{P_{N_2}^{1/2}} = K_{N^{3-}} \frac{a_{O^{2-}}^{3/2}}{f_{N^{3-}}} \dots\dots\dots (20)$$

これらの式から、塩基度の増大に伴ってナイトライドキャパシティーは増加することが予想されるが、 SiO_2 や Al_2O_3 を含んだ多くのスラグ系では、塩基度の増大に伴って逆にナイトライドキャパシティーが減少するという実験事実が報告されている。これは、塩基度の増大に伴う(21)式中の、 N^{3-} の活量係数の増加の仕方が、 O^{2-} の活量の $3/2$ 乗の増加よ

りもはるかに激しいと考えれば一応の説明は付くが、実際には考えにくい話である。

そこで、スラグ中に溶解した窒素は、 N^{3-} イオンとなるよりも、シリカやアルミナのネットワークに取り込まれるという、(21)式のような反応式が提唱されている⁹⁾。

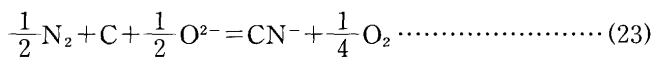


(21)式から、キャパシティーは、次のように定義される。

$$C_{N^{3-}} = (\%N^{3-}) \frac{P_{O_2}^{\frac{3}{4}}}{P_{N_2}^{\frac{1}{2}}} = K_{21} \frac{a_{O^{2-}}}{f_{N^{3-}} a_{O^{2-}}^{\frac{1}{2}}} \quad (22)$$

ここで、 K_{21} は、(21)式の平衡定数、 O^0 、 O^- は、それぞれ架橋酸素と非架橋酸素を表している。(22)式では、酸素イオンの活量は分母にあるので、この式を用いることによって、キャパシティーの塩基度依存性を矛盾なく説明することができる。ただ、架橋酸素と非架橋酸素の活量の標準状態をイメージするのはかなり困難であるが、少なくとも定性的理解には役立つであろう。

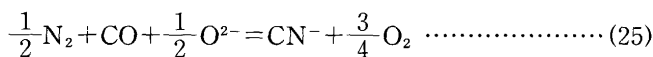
一方黒鉛をつばを用いた実験では、スラグ中に溶解する窒素の多くはシアンイオンの形を取る。この時の反応式は(23)式で表される。



一般に用いられているサイアノイドキャパシティーの定義は、(23)式において、炭素の活量を1として求めた(24)式で与えられる。

$$C_{CN^-} = \frac{(\%CN^-) P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{N_2}^{\frac{1}{2}}} = K_{CN^-} \frac{a_{O^{2-}}^{\frac{1}{2}}}{f_{N^{3-}}} \quad (24)$$

本稿では、ガススラグ反応によってキャパシティーを定めるという作法にこだわって、炭素の代わりにCOガスを用いた反応式(25)式を考えてみる。



これより、(26)式で新しいサイアノイドキャパシティーを定義することもできる。

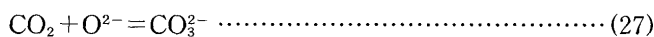
$$C_{CN^-(new)} = \frac{(\%CN^-) P_{O_2}^{\frac{3}{4}}}{P_{N_2}^{\frac{1}{2}} P_{CO}} = K_{25} \frac{a_{O^{2-}}^{\frac{3}{4}}}{f_{CN^-}} \quad (26)$$

もちろん、(24)式と(26)式の値は異なるので、読者の方々は、(24)式を定義式として使って頂きたい。

3.4 カーボネートキャパシティーとカーバイドキャパシティー

カーボネートキャパシティーは、(27)式の CO_2 溶解反応を

考え、(28)式で定義される。



$$C_{CO_3^{2-}} = \frac{(\%CO_3^{2-})}{P_{CO_2}} = K_{CO_3^{2-}} \frac{a_{O^{2-}}}{f_{CO_3^{2-}}} \quad (28)$$

一般に、 CO_3^{2-} イオンは、スラグ中では重合したり、他のイオンとの錯イオンを形成する事がないので、無限希釈状態のカーボネートキャパシティーの値、 $C_{CO_3^{2-}}^0$ は、塩基度の指標として便利であると言われている。

おのおののキャパシティー無限希釈状態での値を考えたとき、サルファイドキャパシティーとの比は、次の(29)式で書ける。

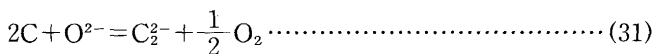
$$\frac{C_{S^{2-}}^0}{C_{CO_3^{2-}}^0} = \frac{f_{CO_3^{2-}}^0}{f_{S^{2-}}^0} \quad (29)$$

もしここで、右辺の、活量係数の比の値が、スラグ組成によってあまり変化しないとすれば、カーボネートキャパシティーを測定することによって、サルファイドキャパシティーを測定することが出来るであろう。同様に、フォスフェイトキャパシティーとの関係は(30)式で与えられる。やはり、右辺が一定とみなせる領域では、カーボネートキャパシティーからフォスフェイトキャパシティーが推定できる。

$$\frac{C_{PO_4^{3-}}^0}{(C_{CO_3^{2-}}^0)^{\frac{3}{2}}} = \frac{(f_{CO_3^{2-}}^0)^{\frac{3}{2}}}{f_{PO_4^{3-}}^0} \quad (30)$$

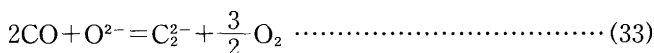
しかし、今までの研究結果から見ると、実際にこの仮定が成り立つ場合は少ないようである。

カーバイドキャパシティーは通常、黒鉛をつばに保持したスラグ中の溶解炭素濃度から求められるので、(31)式において、固体炭素の活量を1として一般に(32)式で定義されている。



$$C_{C_2^{2-}} = (\%C_2^{2-}) \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}} = K_{C_2^{2-}} \frac{a_{O^{2-}}}{f_{C_2^{2-}}} \quad (32)$$

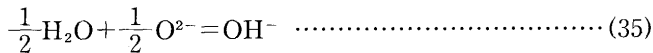
ここで再び、サイアノイドキャパシティー同様に、ガススラグ反応という形式にこだわって、炭素イオンの溶解反応を考えると(33)式が得られる。これより、新しいカーバイドキャパシティーを(34)式によって定義することも可能である。ただ、混乱を招くといけけないので、読者の方々は(32)式の定義式を使っていただきたい。



$$C_{C_2^{2-}(new)} = \frac{(\%C_2^{2-}) \cdot P_{O_2}^{\frac{3}{2}}}{P_{CO}^2} = K_{33} \frac{a_{O^{2-}}^{\frac{3}{2}}}{f_{C_2^{2-}}} \quad (34)$$

3・5 ハイドロキシルキャパシティー

水蒸気のスラグへの溶解反応である(35)式を考えることによつて、(36)式でハイドロキシルキャパシティーが定義できる。

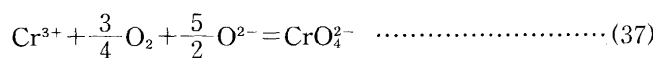


$$C_{\text{OH}^-} = \frac{(\% \text{OH}^-)}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = K_{\text{OH}^-} \frac{a_{\text{O}^{2-}}^{\frac{1}{2}}}{f_{\text{OH}^-}} \quad \dots\dots\dots (36)$$

定義から、ハイドロキシルキャパシティーの値は、塩基度の増大に伴つて、大きくなることが予想される。しかし、 SiO_2 を含む多くの系においては、高塩基度側では、塩基度の増大に伴つてキャパシティーの値が増加するものの、低塩基度側では逆に減少することが分かっている¹⁰⁾。これは、低塩基度側ではむしろ水素イオンが、ナイトライドの時と同様に、シリケートネットワークに取り込まれるためであると考えられる。

3・6 遷移金属イオンのRedox反応に基づくキャパシティー

Wagner⁴⁾は、遷移金属のRedox反応にもキャパシティーの概念を応用している。たとえば、スラグ中クロムイオンの酸化還元平衡について、(37)式を考え、クロム酸のキャパシティーとして(38)式を定義している。



$$C_{\text{CrO}_4^{2-}} = \frac{(\% \text{CrO}_4^{2-})}{(\% \text{Cr}^{3+}) P_{\text{O}_2}^{\frac{3}{4}}} = K_{\text{CrO}_4^{2-}} \frac{f_{\text{Cr}^{3+}} a_{\text{O}^{2-}}^{\frac{5}{2}}}{f_{\text{CrO}_4^{2-}}} \quad \dots\dots\dots (38)$$

この考え方は、もちろん他の多くの遷移金属イオンについても適用することができる。ただ、このようなキャパシティーの表記は、むしろキャパシティーをスラグの塩基度の

尺度として用いようという試みから生まれたものであり、3・1から3・5までに紹介したキャパシティーとは、やや趣が異なっている。

4 結言

「スラグは濃厚イオン溶液である。」という観点から定義されたスラグのキャパシティーだが、その言葉から、「ガクモンテキ(あまり実用的ではない?)」な印象を抱かれていた方もおられるかと思う。しかし実は、キャパシティーとは、極めて工学的な概念であり、実際の製鋼プロセスに役立つことを少しでも理解していただけたら、本稿の役目は十分に果たせたと思う。濃厚イオン溶液モデル自身の発展が、修正パラメータの増加に向かう一方で、スラグの成分活量を算出するために、種々の独自のモデルが活用されている今日、スラグ反応の本質を反映した定性的明快さこそが、キャパシティーの概念の持つ価値なのであろうと、筆者は考えている。

文 献

- 1) S.Banya and H.Hino : Chemical Properties of Molten Slags, (1991), [ISIJ]
- 2) ドイツ鉄鋼協会編 : Slag Atlas, (1981)
- 3) C.J.B.Fincham and F.D.Richardson : Proc. Roy. Soc., **223A** (1954), p.313
- 4) C.Wagner : Metall. Trans., **6B** (1975), p.405
- 5) H.Momokawa and N.Sano : Metall. Trans., **13B** (1982), p.643
- 6) S.Tabuchi and N.Sano : Metall. Trans., **15B** (1984), p.351
- 7) A.Tagaya, H.Chiba, F.Tsukihashi and N.Sano : Metall. Trans., **22B** (1991), p.499
- 8) K.Schwerdtfeger and H.G.Schubert : Metall. Trans., **8B** (1977), p.535
- 9) K.Ito and R.J.Fruehan : Metall. Trans., **19B** (1988), p.419
- 10) Y.Iguchi, S.Banya and T.Fuwa : Trans. ISIJ, **9** (1969), p.189