



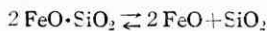
## 熔融スラッグの電気化学

松下幸雄・森 一 美 (冶金)

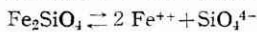
### 1. はしがき

銑鐵が熔鑄爐により原鑛石から還元され、さらに平爐電氣爐等で鋼に製鍊されて、それぞれの用途を持つ鋼材が製造されるまで、熔鐵は始終スラッグと接觸し、その間で複雑な化學反應が行われているのである。このような金屬の製鍊作業に對して、物理化學のメスを加えることによつて、一つの體系だつた理論づけをしようとして幾多の研究が行われてきた。

今まで鐵鋼製鍊の理論の進歩してきた跡を見ると、だいたい化學熱力學を基礎とし、スラッグと熔鐵との間の反應をスラッグ中にいろいろな金屬酸化物の分子が存在するとして考えてきたわけである。しかし實際作業のような複雑な場合に實驗室的の簡單な法則をそのまま用いることはできないし、また反應にあずかる“有効な”成分を知るにも従來の理論では不完全であつた。こゝに現象論的な熱力學から脱して、もつとスラッグの構造にまで立ち入つて考えてみる必要があるとなつてきているわけである。すなわちスラッグは熔融状態ではイオンに解離していると考えるのである。例えば  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  という化合物は今までは次式の解離を考えた。



これに反して新しくイオン解離の立場から



という式が考えられる。

スラッグがイオン解離していることを示す實驗的事實は古くからあつたし、また Tammann は 1931 年に發表した論文の中で熔鐵とスラッグとの反應は電気化學的に説明できることを述べているが、従來の熱力學的の理論が發展してしまつたため、電気化學的な見方による理論はあまり積極的に取上げられなかつたのである。

當研究室ではここ数年、乏しいながら種々の角度からスラッグをイオン性熔液として研究してきたのである。海外文献の少ない現在、外國の實狀を詳細に知ることができないのは残念であるが、最近この問題は急に取り上げられてきたようであり、アメリカヤソ聯ではかなり進んでいるようである。

一體にスラッグの研究は高温において行つたために、實

験が困難であり、是非知りたいと思つたような性質についても測定するのが容易でない。そのためまだ不明の問題が山積しているのである。

### 2. スラッグはどのような構成を持つているか

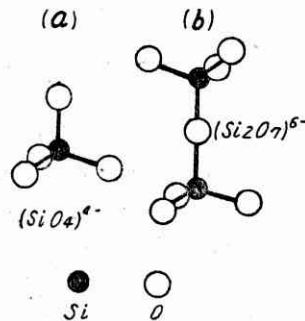
スラッグは  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  などの酸化物が集まつている珪酸鹽である。例えば第 1 表に示すのが熔鑄爐スラッグの一例である。この熔鑄爐スラッグが度々ガラス状態になつて固まつていることはよ

第 1 表 熔鑄爐スラッグの成分(%)の一例

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{MnO}$	$\text{FeO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	S
32.50	16.79	44.48	3.41	0.79	0.65	0.017	1.205

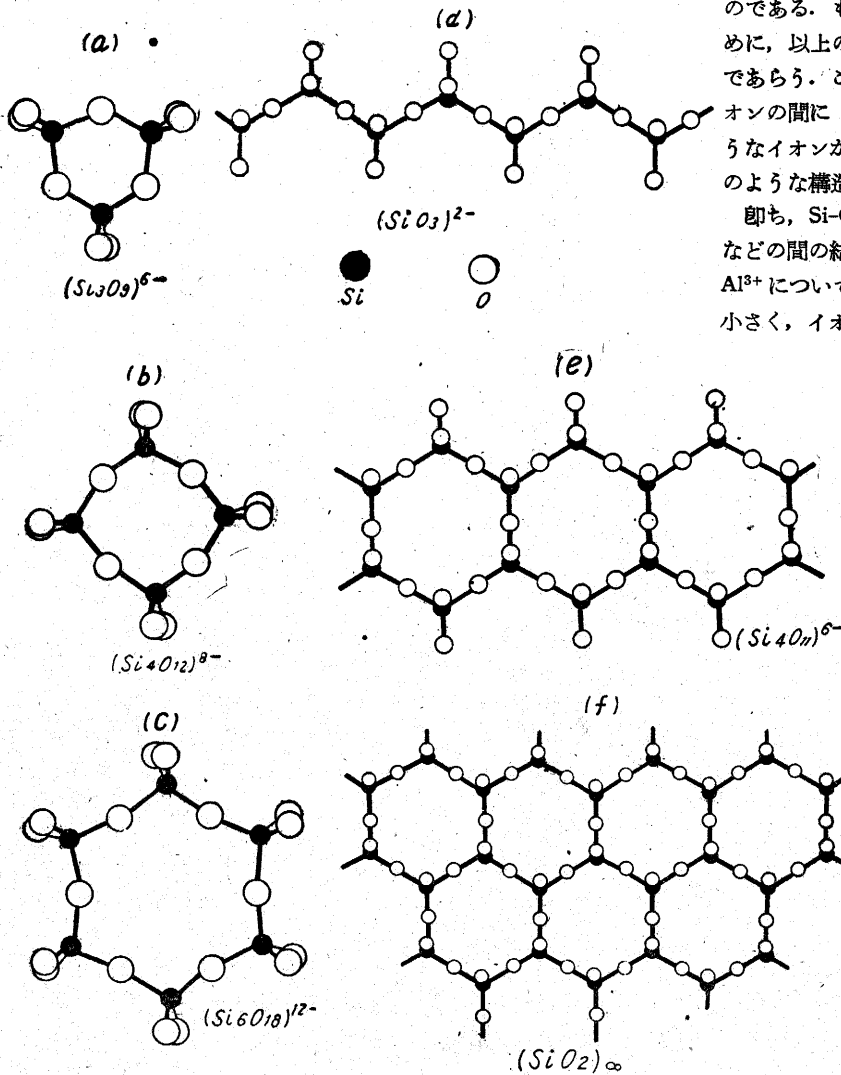
く現場で見られることである。スラッグが溶けた状態でどんな形をしているかを知るにはガラス構造に関する知識が非常に参考になる。というのはガラスは珪酸鹽の過冷液體だからである。

いまスラッグの中に含まれている金屬イオン  $\text{Si}^{++}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  等の中で  $\text{Si}^{++}$  はイオン半径は  $0.39 \text{ \AA}$  で一番小さいし、またそのイオン價は 4 で一番大きい。このようなイオンはスラッグ中にある酸素イオン  $\text{O}^{--}$  を最も強く引つぱり種々の大きさを持つ珪酸イオンを形成するのである。一番簡単な形の小さいのは  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  であり第 1 圖(a) のように  $\text{Si}^{++}$  が 4 箇の  $\text{O}^{--}$  に圍まれていた四面體である。そして過剰の陰電荷は 4 である。



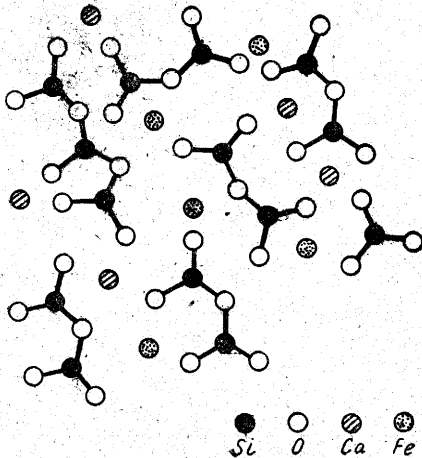
第 1 圖

2 箇の四面體は酸素イオンを 1 箇以上共有し得ないので、次の第 2 圖に示



第 2 圖

すような順に次第に大きな珪酸イオンができて、ついに純粋の  $\text{SiO}_2$  では無限に擴がった網狀の構造をしている



第 3 圖

のである。もちろん熔融状態では熱振動のために、以上の形がかなり不規則になつていであらう。このような構造をしている珪酸イオンの間に  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  のようなイオンが入り、平面的に表わせば第 3 圖のような構造が考えられる。

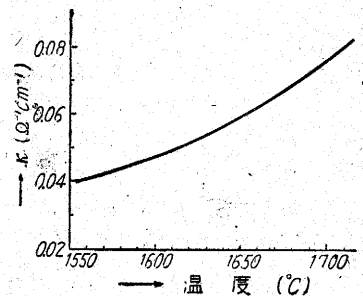
即ち、 $\text{Si-O}$  間の結合はかなり強く、 $\text{Fe-O}$  などの間の結合は比較的弱いのである。なお  $\text{Al}^{3+}$  についても、そのイオン半径は  $0.55\text{\AA}$  で小さく、イオン價は 3 であるから、 $\text{Si}^{++}$  のときと同じように考えられる。

今このような構造をしている熔融スラッグの電気傳導度を調べてみる。熔融スラッグの基本的成分である  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  三元系での熔融状態の電導度を測定した一例を挙げる。測定には黒鉛の圓筒を發熱體としたタンマン爐を用い、黒鉛ルツボの中に試料を熔かし、電極には炭素棒を用いた。温度は光高温計で讀む。 $\text{SiO}_2$  62%,  $\text{CaO}$  24%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  14% の電導度と温度の關係を第 4 圖に示す。

電導度は温度が高くなる程大きくなつていふことからスラッグはイオン電導をするものであるということが出来る。しかしこの場合に移動するのはどんなイオンであらうか。じつはこれを知ることは

スラッグの構造の問題にとつて大切なことなのだが、これは困難な問題である。しかし第 3 圖から見ても、 $\text{Ca}^{++}$  のような比較的ゆるい結合をしているイオンが電導に大きな役割を果していることは確かである。

先に述べたように珪酸イオンの色々の大きさは何に由來するのであろうか。それは溶液中にある酸素イオンの數によるのであつてこれは  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{C.O}$ ,  $\text{MgO}$  から供給される。すなわちこれらの酸化物が多量にあるほど珪酸イオンの形は小さくなるのが期待される。アメ

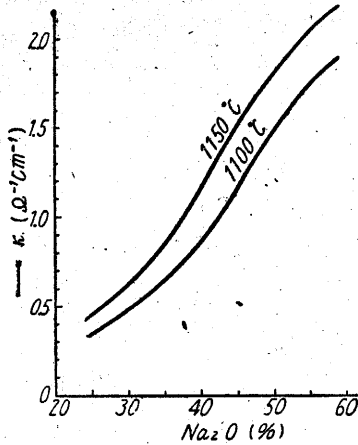


第 4 圖

リカで測定された CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系でわれわれの場合よりもつと、CaO% の多いものでは比電導度は大きいし、また CaO% と共に増加している。だいたい 10<sup>-1</sup>Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> 程度の大きさである。

また Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系の 1,100°C, 1,150°C における電導度の成分による変化の例を第5圖に示す。これもやはり Na<sub>2</sub>O を加えるほど電導度は大きくなっている。

CaO や Na<sub>2</sub>O を加えて電導度が大きくなるのは電導にあずかると思われる陽イオンの増加が一つの理由である。



第5圖

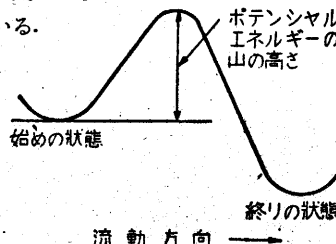
酸性成分とか、鹽基性成分とかよくいわれるのであるが SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

のような酸性成分は陰イオンを放ち、FeO, MnO, CaO MgO 及今述べた Na<sub>2</sub>O のような鹽基性成分は陽イオンを放つのがその特徴である一應考えておいてよい。

### 3. スラッグの粘性

製錬作業でスラッグの粘性を適當にすることは非常に大切なことである。例えば平爐内での熔鋼の酸化製錬作業で、種々の成分のスラッグ内の擴散速度を大きくし、反應速度を大きくするためには、それぞれの場合に応じて鑛石とか螢石とかを加えて粘性をなるべく下げるように努めているわけである。

前節に述べたスラッグの構造から粘性の大小が説明できるであろうということはすぐに想像されることだ。そこで今粘性の機構を考えてみる。熔液が流動するときには適當の大きさのものが単位となつて動くものと考えられ、粘性の大きさは大體その時の流動の単位が越えなければならないポテンシャルエネルギーの山の高さによりきまるものである。このポテンシャルエネルギーの山は模型的に示せば第6圖のようになる。この山は2つの部分から成り立っている。



第6圖

(1) すなわちスラッグ中の種々のイオンの形や大きさに關係している機械的の抵抗

(2) スラッグ中のイオンの電荷によつて生ずる靜電氣的なポテンシャルの山

この二つの中でスラッグの粘性に大きくきいてくるのは(1)である。一般にスラッグは SiO<sub>2</sub> の含有量の多いほど粘性が大きいのは大きな珪酸イオンが存在するからである。事實平爐滓では酸性平爐スラッグの粘性は鹽基性平爐スラッグの粘性よりもつと大きいのはこのためである。

しかし一般にスラッグの粘性の個々の成分による変化は(2)にもよるのであるし、また熔融點(または軟化點)にもよるのであるから、かなり複雑な要素が入つてくるわけである。

### 4. スラッグを強電解質熔液として扱うこと

次にスラッグのイオン解離説の當面せねばならないと同時にまた冶金學的にみてもきわめて大切な問題がある前に記したアメリカにおける CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の電導度の論文についての討論の中で Larsen は次のように述べている。“これはすぐれた論文でありスラッグはイオンに解離していることはたしかではあるが、このことがスラッグと金屬との間の反應を理解するのに有用であるとはいえない。われわれは今までいろいろな酸化物の化合した分子、或は遊離の分子を考えることによつて、スラッグと金屬との間の反應をかなりよく説明するのに成功した。例えば CaO/SiO<sub>2</sub> の比が2以下になると見掛け上有効な MnO/FeO が減るのは、MnO, FeO の一部が過剰の SiO<sub>2</sub> に奪われて珪酸鹽ができるからであり、また鹽基性スラッグで脱磷できるのは石灰の磷酸鹽が安定な化合物であるからだ……これらの事實はイオン解離の立場からはどのように説明できるであろうか……われわれはスラッグの眞の構造について、もつとよく知らねばならない”といつている。實際、單にスラッグはイオン解離しているというだけでは一步も進むことはできない。

鹽基性成分である FeO, MnO, CaO, MgO は各 Fe<sup>++</sup> Mn<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup> の陽イオンと O<sup>-</sup> とに解離するのであるが、鹽基性の強弱からも分るように、これらの陽イオンはそれぞれ異なる性質を持つてゐるものであり、それが珪酸イオンと引き合う程度も違うのである。今強鹽基性成分である CaO を含んだ CaO-SiO<sub>2</sub> 系の電導度を測定してみると第2表のようになる。

第2表 CaO-SiO<sub>2</sub> 系・Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系, FeO-SiO<sub>2</sub> 系, MnO-SiO<sub>2</sub> 系

成分 (%)		κ (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
CaO	SiO <sub>2</sub>	
38	62	0.38
41	59	0.44
52	48	0.30
55	45	0.28

と異なつて CaO の濃度の低いところでは CaO% と共に電導度は増してゆくが、CaO% のつと大きいところでは反對になる。これは CaO が多くなつて

くと、それから  $O^-$  を受けて珪酸イオンの形も小さくなくなってくるので、第3圖から見て、 $Ca^{++}$  が珪酸イオンのために比較的強く拘束されるためではなからうかと考えられる。

このような問題にぶつかつて、しきりに思い浮ぶのは強電解質の理論のことである。弱電解質の水溶液ではよく適用できる Ostwald の稀釋律も強電解質の場合にはあてはまらず、いわゆる強電解質の異常として永年未解決であつたのが、イオン間の作用という點に注目され、完全解離説が出て漸く解決されたのである。そしてイオン濃度の代りに活量が用いられ、またイオン間の力を考えに入れて活量係数が用いられているのである。最近ソ聯では今までの實驗結果を完全解離の立場から整理してスラッグ中の  $FeO$  の平均活量係数  $f_{\pm}$  なるものを導いているのを見て、スラッグもまた強電解質の歩いてきた道を行くように思われる。

5. あとがき

以上いろいろと述べて来たこととわかるようにスラッ

グのイオン解離の問題は漸くその第一歩を踏み出したに過ぎない。然し製鐵製鋼においてスラッグを扱う場合にスラッグの構造にまで掘り下げて考えてみることは技術の科學的、合理的進歩にとつて極めて大切なことである。今まで平爐や電氣爐で製鋼作業を行う場合、時々刻々變化するスラッグ及び溶鐵の成分を知り、その間の化學反應を正しく理解し、作業を科學的、合理的に行わんとする幾多の研究がなされてきたわけである。われわれは今後スラッグのイオン解離の立場から實際操業のデータを整理してゆきたいと思つている。

生産現場から生れたスラッグのイオン解離の問題は未開の地であり、それが開拓には一般自然科學者の協力を待つこと切なるものがある。自然科學の各分野でみられるように、ある問題が技術上の必要からとり上げられ、これの發展がまた技術に影響してゆく一例とはならないものであろうか。



速報 30 流體變速機の性能計算

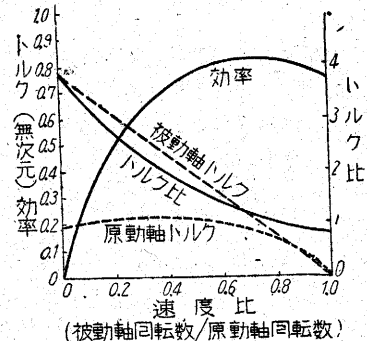
石原 智 男 (機械)

流體の循環流れにもとづいてトルクを傳達する流體變速機 (Hydraulic Torque Converter) は、自動車用變速装置として、最近重要視されるようになった。しかるに、各因子が特性におよぼす影響等を理論的に求めることは、ほとんどおこなわれておらない。

筆者は、幾つかの假定のもとに、流體變速機の性能計算式を導き、とくに一段減速機 (ポンプ羽根車タービン羽根車一案内羽根の順に配列された) につき、羽根の入口角および出口角、同入口半徑および出口半徑、流體摩擦係數等を變えることによつて特性がどの

ように影響されるかを詳細に検討した。その結果、自動車用變速装置としての一段減速機では、最大トルク比 (被動軸トルク/原動軸トルク) が 3~5 のものが適當であらうと

思われる。一例として、最大トルク比 = 4 の場合の特性を圖に示す。詳細は追つて本誌に發表の豫定である。(1950.4.4)



「生産研究」(5月號) 第2巻 第5號

正 誤 表

頁	段	行	種 別	正	誤
6		下	9 本文	12, 3枚	1, 2, 3枚
7	右		4 本文	$Ud = \varphi = E/E_0$	$Ud = \varphi = EE_0$
18	左	下	5 本文	Additive	Additive
19	右		5 本文	ネガの右の圖の下にポジの字入る	第9圖のごとき特殊のカメラ
20	右		5 本文中	テクニカラーカメラという特殊のカメラ	Koda cerom,
			"	Kodachrome,	Ektachrm,
	"	"	22 本文	第8圖の如く	第9圖の如く
	"	"	24 本文	第9圖の如く	第10圖の如く
32	右		第10圖 下段	スリット走行開始	スリット走行方向