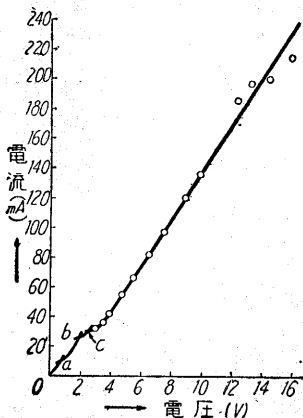


## 1 はしがき

鐵鋼製鍊とは鐵鑛石から銑鐵浴にビッグとかナマコといわれているものを作る操作と、さらにその銑鐵を鋼に變える作業の2つをいう。このような二段階をへて鋼製品を作るのがごく普通の方法で、もちろん歴史的に或は特殊の目的、事情によつて一回の作業で鐵や鋼が鑛石からいきなり作られることもある。銑鐵はC 3~4%の中間製品であるが、このCを0.1~1.5%に落とすと鋼になる。しかしC 3~4%でも、一度熔銑爐若しくはキューボラか或は電弧爐で製鍊して鑄鐵にするといわゆる鑄物用になる。冒頭の鐵鋼製鍊はここまで含んでいる。いずれにしても總て作業は熔融状態で進む。銑鐵を作る熔鑄爐または高爐、電弧爐、及び鋼製造用の平爐、電弧爐、轉爐等はいずれも耐火物張りの爐で、中に熔けた鐵鋼が溜り、その上を重量で熔鐵の30%までのスラグが包んでいる。温度は銑鐵や鑄鐵を作るときが1,400~1,500°C 鋼を作る場合で1,500~1,700°Cの見當である。このスラグを思うように調節すれば、望み通りの鐵鋼を得ることができる。それではスラグはどんな役割をしているか。どのような物性を持っているか。最後にどうしたら簡単に希望通りに制御できるか。この3つの課題を2以下で説明する。

## 2 スラグが鐵鋼製鍊に果す役割

スラグは製鍊の目的を果すために是非必要なものである。望みの製品を作るにはその規格に合うように、P, S, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>のような不純分を取り去つたり、或はとくにNi, Cr, Wのような元素を添加したりする。前に述べたように爐内には、俗にいう熔湯とスラグまたは熔滓の2つの相、及び氣相の計3相が活潑に化學反應を起しあつている。その各相内の單獨の反應ももちろんあるが、異相間の反應がとくに大切である。この外、液相中



第1圖 分解電壓測定曲線(その1)

には固體状態で存続する酸化物もあつて簡単ではない。要約すると第一の任務は「必要な反應にせよ、望ましからざるものにせよ、化學反應の構成成分となる」ことである。これに伴つて第2に「熔滓に逃げるFe分を最小にするように努める」ことが大事である。次には高温作業であるから、取扱いがで

## 研究

## 鐵鋼製

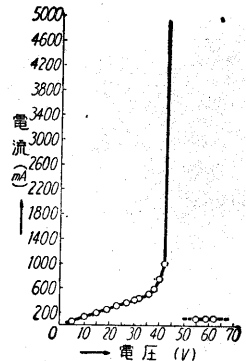
松下  
助教授



スラグとは滓のことだが、これを巧みに干工業の大事な素材鐵鋼材は脆い貧弱なものになつてコントロールすることから大きな恩恵を受けないのもあれば實に綺麗な色調を持つたオンの網目にCa<sup>++</sup>, Fe<sup>++</sup>がくつついたもので間だ。ここにはその物性を平易に解説し、著者

きただけ容易なように、適當な粘さをもつていなければならない。これは反應の進行にも間接に影響のある問題である。即ち、「餘り粘かつたり或は逆にサラサラした滓を作つてはいけない」第4に作業終了後は當然排棄されるものだが、その活用の途を考えることである。轉爐製鍊のトーマス燐肥とか、高爐滓から作るスラグ・ウール煉瓦は周知のことであろう。

この外インゴットを作るとき、その鑄肌をよくするために衣造塊法というものを實施することがあるがその肌の衣劑にはスラグやそれと類似の成分のものが使はれる。即ち、「滓はカスには違いないが、どうしたら再生できるかを研究する。」ことが望ましい。



第2圖 分解電壓測定曲線(その2)

## 3 スラグの物性

スラグの役割がわかる

と、實操業中に何とか思うままに制御したいが、それにはその本性を極めないと、どんな點に着目して作業の推移を鑑別したらよいか分らぬ。著者は以下述べるように電氣化學的に或は物理化學的にいろいろ實驗を試み、多岐にわたつておよその概貌をつかんだ。それをいくつか大別して書いてみよう。

## (a) 熔融スラグの構成

いろいろの實驗事實、内外の文獻を綜合してスラグはCa<sup>++</sup>, Fe<sup>++</sup>, Fe<sup>+++</sup>, Mn<sup>++</sup>等の陽イオンとSiO<sub>4</sub><sup>++</sup>, AlO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, PO<sub>3</sub><sup>3-</sup>のような陰イオンがお互いに交錯してで

# 鍊とスラグ

幸雄

(冶金)



数百度という恐ろしい高温で調節しないと重  
つてしまう。鋸道も橋梁も船もこの滓を科學  
ける。

のもあるこのスラグは  $SiO_4^{4-}$  という陰イ  
微細構造は實に面白く、あのガラスと同じ仲  
の持論を述べている。

きたイオン結晶の集合で、それ自身は電氣的に中性で、  
あたかも食鹽即ち NaCl が  $Na^+$  と  $Cl^-$  からでき上つた  
イオン結晶であるのとよく似ている。したがつて爐内の  
溶けたスラグは、そのような結晶が多少くずれはした  
ものの相變わらず陰陽のイオンが、お互に引張つたり押  
しつけたりしながら運動しているのでイオン性溶液とい  
われる。これに反して熔鐵は  $Fe^{++}$  を持たないか、或は  
たとえあつてもよほどのことがないと動かないので金屬  
性溶液といわれ、兩者全く異つたものが上下に別れその  
境界面を通して活潑に反応が進んでいるのである。

### (b) 熔融スラグの分解電壓

熔融スラグがイオン性ならば、その中に2本のPt極を  
浸し、この間に直流低電壓をかけて、それに應ずる電流を  
讀むと電壓—電流曲線に異常段階がみられるはずである  
實驗の結果は次のようで確かにこのことは間違いない。

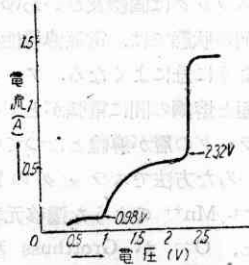
#### (b)-1

CaO 40.9%,  $SiO_2$  34.5%,  $Al_2O_3$  15.5%, MgO 3.9%,  
FeO 1.6%, MnO 2.2%,  $Gr_2O_3$  1.4% の人工スラグに  
ついて 1,410°C で實驗し、電壓、電流を單獨に交互に測  
つていつたら第 1, 2 圖のようになつた。第 1 圖に a, b,  
c の 3 つの段がみられるが、たとえば a に相當する分解  
電壓は

$$E_a = v_a - i_a r \dots (1)$$

$v_a, i_a$  とはそれぞ  
れ a 點に相當する電  
壓、電流であり、r は  
第 2 圖から求められ  
る兩極間のスラグ  
の電氣抵抗である。

ここですこし計算を



第 3 圖 電解電壓測定曲線(その3)

してみる。スラグ 1g-mol の生成自由「エネルギー」  
を  $\Delta F$  とすると

$$\Delta F = n_a E_a F \dots (2)$$

$n_a$  とは a 點に相當する「イオン」價、F は 1「ファ  
ラデー」である。

さて Landolt-Börnstein 表によると、CaO,  $SiO_2$  の  
ような單一酸化物の生成自由「エネルギー」 $\Delta F_i$  が温度  
函数として知れるから

$$\Delta F = \sum_i n_i \cdot \Delta F_i \dots (3)$$

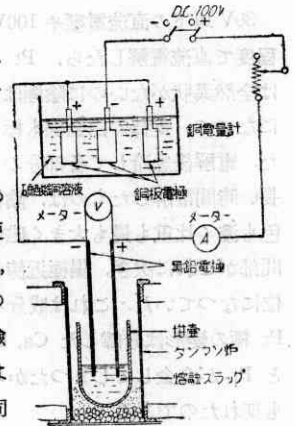
$n_i$  とは スラグ中の i 成分のモル分率である。以上  
三式から

$\Delta F$	$E_a$	$n_a$	$E_b$	$n_b$	$E_c$	$n_c$
129,477 cal/g-mol	0.7V	8	1.79V	3	2.41V	2

このように n 等が整数として求められ面白い。いいか  
えると a 點では  $(n_a + 1)$  即ち 9 種のイオンの組が電場  
に従つて移動すると考えてよい。このようなことは温  
度、成分をかえると模様か  
かわり、段階も 1 つしかみ  
られぬものもあつて多岐で  
ある。

#### (b)-2

v と i を同時に測るため  
真空管電壓計 (UF 109A 使  
用) を用いて、 $SiO_2$  67.5%,  
CaO 23%,  $Al_2O_3$  14.5% の  
人工スラグについて實驗  
し第 3 圖を得た。電極には  
炭素棒を使つた。引續き同  
じ實驗を繰返すと、曲線が  
低電壓側に移つて分解され  
やすくなつたように見え  
る。(b)-1 及び 2 兩者の曲  
線の形は電極の性質に従つて少し違うが、いずれにせよ  
スラグのイオン構造を確めることができた。



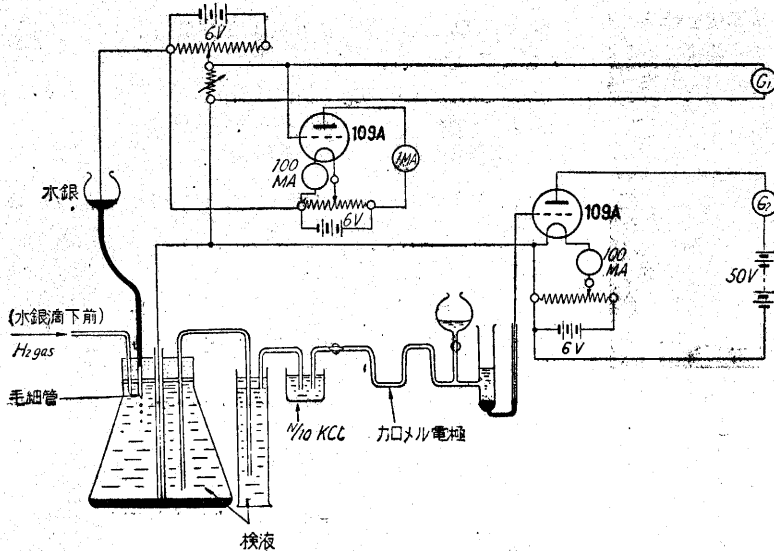
第 4 圖  
熔融スラグ  
電解装置

#### (b)-3

分解電壓を知るには、スラグを電解しながら途中で  
急に電源を断ち、その瞬間の逆起電力を讀めばよい。そ  
れを電磁オシログラフで測り、(b)-1 の方法による  
のと全く同じ結果を得た。

#### (c) 熔融スラグの電解

別の項で述べるように溶けた 1,300~1,400°C のスラグ  
は  $1/10 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  程度の比電氣傳導度をもち、うすめ  
た食鹽のようなハロゲン鹽の水溶液と同等に電導性がよ  
いので、Pt や黒鉛を兩極にして電解できる。即ち兩極間  
に前項の分解電壓より高い電壓をかければイオンが移動  
する。



第5圖 水銀滴下電極式電位差分析装置

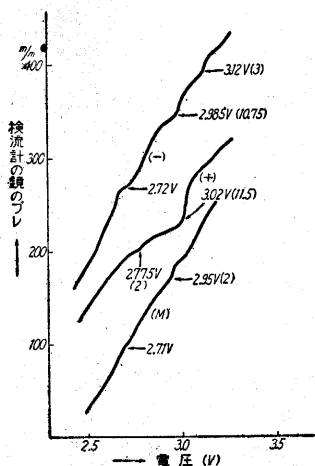
(c)-1

30V以下の直流電圧や100V直流を電源にして1A/cm<sup>2</sup>程度で直流電解したら、Ptの小さな板状の極は、陽極は全然異状がないのに陰極はすっかり變形して丸く球状になつて、支持の白金線も極のつけ根から切れてしまつた。電解後急冷して各部分のスラグを調べたら、充分長い時間電解したものは、陰極近傍のスラグは他より色も濃く比重も最も大きく磁性も一番強かつた。兩極中間部がこれに次ぎ、陽極近傍のものはそれから一番下位になつていた。これは成分が移動して變つたからで、Pt極の變形は分離したCa, Fe, Mn, Alのような金属とPtが合金してしまつたからで、同様の理由で支持線も切れたのである。

もし短時間しか電解しないと過渡状態として、中間部が一番上位で陰極、陽極近傍がこれに次ぐ。或は直流に交流をまぜて電解しても同じような結果になる。交流のみで電解しても特異のことは起らない。

(c)-2

いままでは人工のスラグを扱つてきたが今度は實際のスラグとして製鋼電弧爐から汲んで來たいくつかのスラグを電解してみた。その模様は第4圖に示す通りである。電弧爐またはアーク爐で



第6圖 水銀滴下式電位差分析装置による電圧—電流曲線

は、始め酸化性のスラグを作り、次にそれを捨てよしまつて還元性のスラグに變えるといふ特徴を持つてゐる。したがつてその成分も數時間のうちに大きくかわるので、著者は電解後の兩極のそばや中間部の試料を分析しようとした。それには極く少量の試料をアルカリ熔融後鹽酸に溶かしてから水溶液とし、第5圖に従つて定量分析した。

これは市販品としてはポラログラフといつて電圧—電流曲線が自記される。このような實驗を丹念に行つてみたが、製鋼操作の進むに従つて成分のかわる様子がうかがわれて興深い。

(c)-3

電解後前記の電位差分析の實驗中に、陽極のHgの單極電位即ち電位の絶対値はあまりかわらないが、嚴密にはこれを測つて、いままでのべた兩極の電位差と電流をみくらべるかわりに、電位差と陽極單極電位の差即ち陰極の單極電位と電流とをカーブの兩軸にとると、いつでも曲線上ほぼ一定のポルトでFe<sup>++</sup>やCa<sup>++</sup>の山を認めことができる。たとえば第6圖はS<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 62.5%, CaO 23% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14.5%の人工スラグを電解した結果の一つで、(-), (+), Mとはそれぞれ陰極、陽極近傍、中間部を意味している。これでは約2.7VでAl<sup>+++</sup>→Alが認められ、約3Vの屈曲點はCa<sup>++</sup>→Caに相當する。( )内に書いたのは山の高さである。1500°Cで實驗したか1600°Cで實驗したか、どのくらいの時間電解したか等の電解條件を變えたとき、得られた分析曲線の形の推移をくわしくはのべないが、イオンの移動速度を比較できるので面白い。たとえば熔滓中でFe<sup>++</sup>がたいへん早く動き、Al<sup>+++</sup>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はCa<sup>++</sup>にくらべて動きが早く、次にのべる電氣傳導度に與る役割も想像できる。いま一つ大事なことは、電解中陽極附近から盛んに泡立つことで、これはO<sup>2-</sup>→O<sub>2</sub>と思われ、このスラグ中のO<sup>2-</sup>は電氣傳導に大きな役割を演じている。

(d) 熔融スラグの電氣傳導度及び密度

スラグは固體及びいわゆる軟化といつて熔ける一歩手前の状態では、電氣傳導性は低いが溶けると前にのべたように急によくなる。アーク爐では、普通3本の黒鉛電極と熔鋼の間に電弧がとぶのであるが、その間にあるスラグの層が導體となつてゐるわけである。著者はいろいろな方法でスラグの電導性を測つて、Ca<sup>++</sup>がFe<sup>++</sup> Mn<sup>++</sup>のような遷移元素イオンと舉動がことなること、O<sup>2-</sup>がGrothuss型にしたがつて陽イオンとSiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> AlO<sub>3</sub><sup>2-</sup>のような陰イオンの間を飛び移りながら

電気を運ぶものと考えている、尙分子電導度を計算するために密度を測つて、大ざつばにいつて3前後であることを知つた。熔鋼が7前後だから勿論上に浮んで鋼を包んでいるのである。

#### (e) 熔融スラッグの透電係数

これも交流共振法で測つて、温度が昇ると70~30といふ風に次第にさがることが分つた。いいかえると $C^{a++}$ ,  $Fe^{++}$ のような陽イオンが珪酸イオン等と電気的雙極子を作つているものであろう。これら(d), (e)項はスラッグの物質構造を極める目的で實驗しているのである。

#### (f) スラッグの色

凝固したスラッグはちよつと見ると黒つばい、何だか汚ならしい塊に過ぎないが、よく調べるとくに熔鑛爐では千差萬別の色調を呈し、同じ黒つばいでも定量できそうな差をもつている。これは $Fe^{++}$ ,  $Mn^{++}$ ,  $Cr^{+++}$ ,  $Fe^{+++}$ のような遷移元素イオンの不完全殻電子構造に基くものと思われ、目下物理的に定量して迅速に色からその成分の概略を知りたいと思つている。それは現場では、刻々にスラッグの調子が変わり、また人爲的に具合のいいように作りかえるわけだから数分以内で早くどんな成分か知りたいのであるから、化學分析にも、現場迅速分析といつて多少精度は落ちてでも熟練者で $FeO$ を10分で知るといふ方法はあるが、數個の成分になると大變な時間がかかつてしまう、これは大變大切な第一線の課題である。

#### (g) スラッグの鹽基度

スラッグ成分の中 $CaO$ ,  $FeO$ ,  $MnO$ 等を鹽基性、 $SiO_2$ ,  $P_2O_5$ 等を酸性、 $Al_2O_3$ 等を中性の成分といつているが、よく現場では $CaO/SiO_2 \approx 1$ に従つてごく定性的にそのスラッグの鹽基度即ち鹽基の強さをきめてゐる。大ざつばにいつて $CaO/SiO_2 > 1$ は鹽基性操業、 $CaO/SiO_2 < 1$ は酸性操業といわれる。これは製鐵鋼には決定的の因子で、その科學的取り扱いも急を要する。著者はLewisの與えた酸、鹽基の擴張定義に従い、各酸化物のイオン結合エネルギーを基にして研究中である。下記に結合エネルギーの計算の一部を擧げる。

スラッグ成分	イオン格子エネルギー (Kcal/Mol)	熔融點 (°C)
$(CaO)_2 \cdot SiO_2$	3,973	2,130
$(FeO)_2 \cdot SiO_2$	4,137	1,205
$(MnO)_2 \cdot SiO_2$	4,098	1,335
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot (SiO_2)_2$	9,009	1,550

#### (h) スラッグのミクロ組織

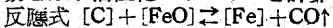
スラッグ表面をきれいに磨き上げて、そのまま、或は $HCl$ ,  $H_2F_2$ 等で軽く犯して數百倍の反射顯微鏡で見るとなかなか面白く、いろいろな組織が見える。腐蝕する薬品を変えて各組織を着色させて迅速分析に使うくらい甚だ有効な方法である。著者は約10,000倍の電子顯微鏡を用いて微細構造を調べている。

## 4 化學反應の進行を電氣的に記録すること

いままでにスラッグを調べてきたが、それが實際に熔鑛と反應している様子が知りたい。著者は以下に示すような電池を作つていろいろ研究した。

$\ominus O_2$ を吹き出す C 棒	Mn, Si, P 等 含んだ熔鑛を	任意の「スラッグ」中につ けた $Cl_2$ を吹き出す C 棒	—
溶けた $P_2O_5$ 中につ けた $Cl_2$ を吹き出す C 棒	溶けた AgCl	Ag 帶 $\oplus$	
$\ominus$ Mn, Si, P 等を含んだ 熔鑛中につけた SiC 棒	反應に與える 「スラッグ」	その「スラッグ」中につけた Pt 板 $\oplus$	

これらは反應の進む様子を動的に知るのに有効である。なお統計熱力學的に反應を解析する試みとして不純物としての C の取られるいわゆる脱炭反應をとり擧げ、反應進行の難易を示す活性化エネルギーを計算した。

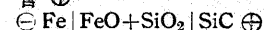
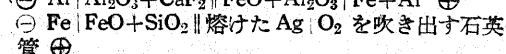
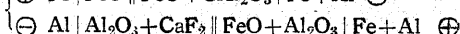
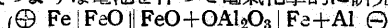


ここに [ ] は熔鑛の中にあることを示し、スラッグならば (FeO) とか (SiO<sub>2</sub>) 等と書く。

項目	活性化エネルギー cal/g-mol
正反應の場合	5,500
逆反應の場合	10,000

## 5 反應構成成分の活量を求めること

われわれは熔鑛の中に C が 0.8% あるとか、スラッグ中に SiO<sub>2</sub> が 60% あるとかいうが、實際反應にあずかるものは % でなく、活量と呼ばれる濃度である。その補正に活量係数  $f$  を用いるが、(一般に  $f < 1$ )、これは動的にも靜的にも大事な量で是非測定したいのである。著者は次のような電池を作つて電氣化學的に研究している。



たとえば Al で鐵の中の酸素 (FeO として存在する) を除く反應では次のように計算された。

構成成分	活量	活量係数
Fe	0.65	0.66
Al	0.00875	0.796
FeO	0.45	7.62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.921	1.001

## 6 操業中スラッグを如何に制御するか

スラッグの本性を極めると共に、その特質を捕えることが肝要である。色を迅速に定量するのは大きな成功を収めるだろう。現在粘性を早く測つて大變役に立つているが、これは Eyring の速度論によつて電氣傳導と共に注目される性質なのである。なほどのような温度か知るのが大切で光高温計やコバルトガラスを使つて即座に測温し、熱がよくついているかどうか知る。もちろん低過ぎてはいけない。近來數理統計學的に實際から有効な普遍式を導き出す試みがなされていて、若干の成分さえ迅速分析すれば、熔鑛中の酸素がどのくらいかすぐ分る。これは O<sub>2</sub> の多い鐵は脆くて困るからおろそかにできない。またたとえば (FeO)/[FeO] と (CaO)/(SiO<sub>2</sub>) が本當に關聯しているのかどうか判定できるようになつて、數學の新しい知識が鐵冶金方面に注入されつつあつて大變心強い。ここにあげた課題とスラッグの再生とは研究者、技術者の最も力をいれているものの一つである。(1949.9.12)