

熔融温度範囲 (1260°C ~ 1310°C) が現われる。

(昭和 34 年 10 月寄稿)

文 献

- 1) 三本木貢治: 鉄と鋼 33 (1941), 7~9 号
 " : " 34 (1948), 1~3 号
 " : 電気製鋼 18 (1942), 239
- 2) A. E. Dobner & Sr. Skramorsky: J. Iron

and Steel Inst, 34 (1936), 589

- 3) J. Klärting: Stahl. u. Eisen., 58 (1938), 13
- 4) 岩瀬慶三, 福島政治: 金属の研究, 7 (1930) 13
- 5) E. P. Barret, C. E. Wood: Bureau of Mines Report of Investigation, (1950), 4569
- 6) 西村秀雄, 久島, 森山, 千田, 河野: 水曜会誌, 12 (1955), 433

スラグ塩基度の新しい尺度および

両性酸化物を含むスラグの塩基度*

森 一 美**

A New Scale of Basicity in Oxide Slags and the Basicity of the Slags Containing Amphoteric Oxides.

Kazumi Mori

Synopsis:

The well-known fact, that $r = \text{Fe}^{2+} / (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ is increased by additions of basic oxides and decreased by acidic oxides under the constant oxygen pressure, has been selected to measure the basicity of slags. If the concentration of the slag, whose basicity is to be determined, is represented by $C = \Sigma M / (\Sigma \text{Fe} + \Sigma M)$, where $\Sigma \text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ and $\Sigma M = \text{Ca}^{2+} + \text{Si}^{4+} + \text{Ti}^{4+} + \text{Al}^{3+} + \dots$, and r of the pure iron oxide by r_0 , the new scale of basicity is given by the equation $B = \{(r - r_0) / C\} \times 10$.

The studied slags are (1) pure oxides CaO, SiO₂, TiO₂ (2) binary slags CaO-SiO₂, CaO-TiO₂, SiO₂-TiO₂, CaO-Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, and (3) ternary slags CaO-SiO₂-TiO₂, CaO-SiO₂-Al₂O₃. Samples used in the experiment are of iron oxide with additions of the slag, whose basicity is to be determined. The slag sample is equilibrated under an atmosphere of CO₂/CO=13.3 at a temperature of 1480°C. The basicity (B) was determined from the results of analyses for Fe²⁺ and Fe³⁺.

The values of B for CaO, SiO₂ and TiO₂ are such as would be expected from the metal-oxygen bond strength. In the systems CaO-SiO₂ and CaO-TiO₂, B changes approximately linearly with mol %, but in the system SiO₂-TiO₂ a maximum appears. The basicity of CaO is decreased by the additions of Al₂O₃, while that of SiO₂ is increased.

Isobasicity lines of the ternary systems are shown in the ternary diagrams, and empirical equations of basicity were obtained for the concentration range CaO/SiO₂=1/3~4 and TiO₂ (or Al₂O₃)=0~35%. At a certain CaO/SiO₂ the basicity does not change with additions of TiO₂ or Al₂O₃. The basicity corresponding to this CaO/SiO₂ is termed the isoelectric point (B_1). At lower ratios of CaO/SiO₂ B is increased and at higher ratios decreased by additions of TiO₂ or Al₂O₃. Thus by the term of isoelectric point the amphoteric behaviour of slag constituents can be discussed quantitatively. It was found that B_1 is decreased with increase of the metal-oxygen bond strength.

I. 緒 言

スラグ構成成分の酸性、塩基性の挙動、ないしはスラグの塩基度は製錬反応を支配する重要な要素である。これについて従来 CaO/SiO₂ や (Σ 塩基性成分)/(Σ 酸性成分) のような表示法が用いられてきたが、いずれも理論

的根拠の薄弱なものであつた。特に TiO₂ や Al₂O₃ のような酸塩基の中間の強さをもつ成分を多量に含むスラグの塩基度を表示しようとする場合にその弱点がはつき

* 昭和 32 年 4 月および昭和 33 年 4 月, 本会講演大会にて発表

** 茨城大学工学部金属工学教室

りと現われる。このようにしてスラグの塩基度に理論的基礎を与え、その合理的な表示法をみいだすことは理論鉄冶金学における一つの宿題であつた。そこで本研究においてはスラグの塩基度に根本的な再検討を加え、スラグ中の $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ が塩基度によつて顕著に変化する事実を用いて塩基度を新しく定義し、実際に TiO_2 や Al_2O_3 のような両性酸化物を含むスラグの塩基度を測定した。その結果酸塩基あるいは塩基度の概念を明確にし、特に酸化物の両性的挙動を定量的に示すことができた。

II. スラグ塩基度の一般的考察

スラグの塩基性としての強さを示す塩基度の表示法としては、 $V=(\% \text{CaO})/(\% \text{SiO}_2)$ または $V'=\Sigma(\% \text{塩基})/\Sigma(\% \text{酸})$ 、あるいは V' の表示法において各成分の酸塩基の比較的の強さを表わす係数をつけたもの¹⁾²⁾、さらに Grant, Chipman³⁾の過剰塩基や Herasymenko, Speight⁴⁾の遊離酸素イオン濃度などがあるが、これらに共通していることは各酸化物をはつきりと酸性酸化物と塩基性酸化物とに区別し、その分析組成から機械的に塩基度を表示している点であるが、この場合酸性および塩基性を区別する理論的根拠が明らかでなく、またそれから組立てた塩基度が理論的に何を意味するものかはつきりしない。

一方物理化学の基礎理論としては従来 Arrhenius, Germann, Brönsted, Lewis, Usanovich, Bjerrum により酸塩基の定義が行なわれてきたが⁵⁾、このうちスラグに直接適用できるのは Usanovich の定義である。それによれば酸とは陽子または正のイオンを与えるか、あるいは電子または負のイオンと結合する物質であり、また塩基とは電子または負のイオンを与えるか、あるいは陽子または正のイオンと結合する物質である。これを酸化物に適用すれば、塩基性酸化物は O^{2-} を供給するもの、酸性酸化物は塩基性酸化物から O^{2-} を受け入れることのできるものであるということになる。これはすでにガラス構成成分について Sun, Silverman⁶⁾⁷⁾により、またスラグ構成成分について Chipman, Chang⁸⁾により定義されたことである。

酸化物(MmOn で表わす)の酸塩基をこのように定義すれば、その強さは $\text{M}-\text{O}$ 間の結合の強さによつて示される。Sun⁷⁾⁹⁾は熱的データからこの $\text{M}-\text{O}$ 間の結合の相対的強さを求め、それによつて酸度(または塩基度)の尺度を与えている。これと類似の尺度は陽イオン—酸素イオン間の引力の大きさ ($I=2Z/a^2$) によつても与えられる。ただし、 Z は陽イオンのイオン価、 a は陽イ

オン—酸素イオン間の距離である。 I が大きいほど酸としての性質は強く、逆に塩基としての性質は弱いことになる。個々の酸化物の酸塩基の強さはまたガラスにおける着色転移点¹⁰⁾やガラスを電解質溶液とした電池の起電力測定¹¹⁾により定量的に示される。

以上のようにして個々の酸化物の酸塩基については Usanovich の基本的な定義にしたがつた明確な概念が確立されている。したがつてスラグの塩基度を新しく定義する場合にも、その根本理念はここにもとづくものでなければならない。すなわちスラグの塩基度の定義としては個々の成分の酸塩基の強さもスラグ全体としての塩基度も同一の物差しで測られるようなものでなければならない。これができなかつたのが従来の塩基度表示法の大きな欠陥であつた。

この観点から注目されるのが松下¹²⁾の定義による塩基度である。これはスラグ 1 g-mol 当りのイオンのモル生成熱とみなされるものであつて、1成分でも2成分以上の任意のスラグでもすべて同じように適用できるものであつて、ちょうどわれわれの進まんとする方向に合致したものである。ただ計算がかなり面倒であるため実際問題への適用において問題が残されている。

III. スラグ塩基度の新しい尺度 および測定法

(1) 塩基度の新しい尺度

前述のように個々の成分の酸塩基の強さは $\text{M}-\text{O}$ 間引力の大きさで表わされるが、これらの成分から成り立つスラグの“酸塩基の強さ”すなわち塩基度は与えられた組成における各成分の $\text{M}-\text{O}$ 間引力によつて規定される共通陰イオンとしての酸素イオンの活量に現われているから、塩基度としてはこの酸素イオンの活量をとるのが最も合理的である。ところで酸素イオンの活量は原理的には Lux¹³⁾ や Didtschenko, Rochow¹⁴⁾ のような方法にしたがつて起電力測定から求まるはずであるがこれを一般に用いるには実験に多くの困難がともなう。

ここでは間接的な方法で塩基度を定義し、かつ測定する方法をとる。従来から知られているように酸化鉄を含むスラグではスラグの塩基度によつて $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ が顕著に変化する^{14)~16)}。これは酸化鉄以外の各成分の陽イオン(M)の $\text{M}-\text{O}$ 間引力の合成された大きさが一つにまとまつたものとして $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ を支配しているものとみなすことができる。この $\text{M}-\text{O}$ 間引力は直接塩基度に結びついているから、 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ の変化を酸塩基を規定する手段として選ぶことができる。すなわち

$\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ は一定の酸素分圧のもとでは塩基度が大きいほど高くなる事実を利用する。

つぎに濃度をどのようにとるかであるが、一般にスラグ中の酸素イオンは各成分に共通なものと考えられるから、濃度としては陽イオンのみを考える ionic fraction (C)をとるのが妥当である。今問題になるのは塩基度を求めようとして酸化鉄に添加したスラグの濃度であるがこれはつぎのように表わされる。

$$C = \Sigma M / (\Sigma \text{Fe} + \Sigma M) \quad (1)$$

$$\Sigma \text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$$

$$\Sigma M = \text{Ca}^{2+} + \text{Si}^{4+} + \text{Ti}^{4+} + \text{Al}^{3+} + \dots$$

つぎの式の r は一般に Fig. 1(a) のように C または

$$r = \text{Fe}^{3+} / (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) \quad (2)$$

ΣFe の函数になるから、塩基度の尺度としては C に無関係になるように C が無限に 0 に近づいた場合の r 曲線の勾配 $(dr/dC)_{C \rightarrow 0}$ をとる。

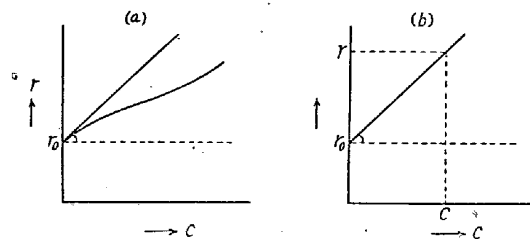


Fig. 1. Relationship between r and C .

ところで r - C の関係が Fig. 1(b) のように直線をなしている濃度範囲では、 r_0 を純酸化鉄の場合の r とすれば、

$$(dr/dC)_{C \rightarrow 0} = (r - r_0) / C \quad (3)$$

が成り立ち、この場合 $(r - r_0) / C$ は C に無関係になる。Larson, Chipman¹⁶⁾ の研究によると、この直線関係は

添加スラグが 20~25 mol% 程度までは大体成立するようである。そこでこの直線関係を利用して

$$B = \{(r - r_0) / C\} \times 10 \quad (4)$$

を塩基度と定めた。ただし 10 という数値は塩基度として扱いやすい大きさになるようにつけ加えたものである。

(2) 実験装置および方法

実験は一定の混合比の CO_2 - CO 混合ガスと塩基度をきめようとするスラグを酸化鉄に添加した試料とを平衡させ、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 濃度を化学分析で求めるものである。実験はすべて 1480°C 、 $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}} = 13.3$ ($P_{\text{O}_2} = 2.868 \times 10^{-6} \text{ atm}$) の条件下で行なつた。

Fig. 2 に実験装置を示す。CO ガスは濃硫酸に蟻酸を滴下して発生させ、また CO_2 ガスはキップの装置で大理石を塩酸で分解して発生させ、洗滌後ガス溜に溜める。このとき圧力計とガス溜につけた目盛によつてガスの混合比が一定になるようにする。2つのガス溜は交互に用いるものである。

つぎにこの混合ガスを実験炉に導くわけであるが、この炉の詳細は Fig. 3 に示すとおりである。エレマ炉の中心にセミジンターコールド質の燃焼管をおき、この中心部に白金線で作つた 1cc の白金坩堝に試料を約 1.5 g 入れる。

酸化鉄は $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液と NH_4OH との中和沈澱から作つた Fe_2O_3 を純鉄坩堝に入れ、タンマン炉で溶解して FeO に還元したものである。これを粉末にし、塩基度を求めようとするスラグの粉末試料を混合したものを実験に供する。

実験に当つては初めに混合ガスを CaCl_2 、 Cu (500°C)、 P_2O_5 を通して炉外に流しておく。その際オルザットの

ガス分析装置によりガス組成が希望とおりになっているかどうかを確かめる。その間炉の温度を約 1150°C まで上げる。ついで試料を入れた白金坩堝をつくり、管を閉じて真空に引き、コックの切換えにより混合ガスを管内に入れ、後すみやかに温度を上昇させる。 1480°C において約 3 h にわたり 100cc/mn の割合で混合ガスを流しつつガスとスラグを反応、平衡させ、後ピンチコックをゆるめて坩堝を下部の水冷容器に落とし、試料を急冷凝固させ、これを坩堝から取り出し、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} を化学分析で求め、(4)式で添加スラグの塩基度 B を算出する。

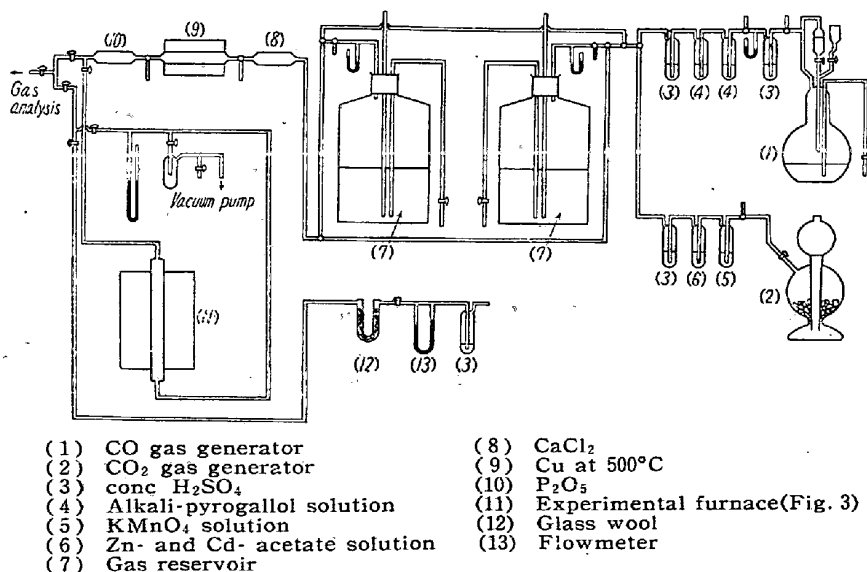


Fig. 2. Equipments.

1. Platinum wire
2. Rubber tubing
3. Pinch cock
4. Gas inlet
5. Pt-Pt. Rh thermocouple
6. Asbestos plate
7. Nickel plate for radiation shield
8. Gland for rubber packing
9. Water-cooling tube
10. Semisinter korundum tube
11. Erema heating elements
12. Isolite board
13. Alumina tube
14. Alumina tube
15. Thermocouple protection tube
16. Platinum crucible
17. Alumina powder
18. Chamotte
19. Alumina tube
20. Steel plate
21. Water-cooled vessel
22. Gas outlet

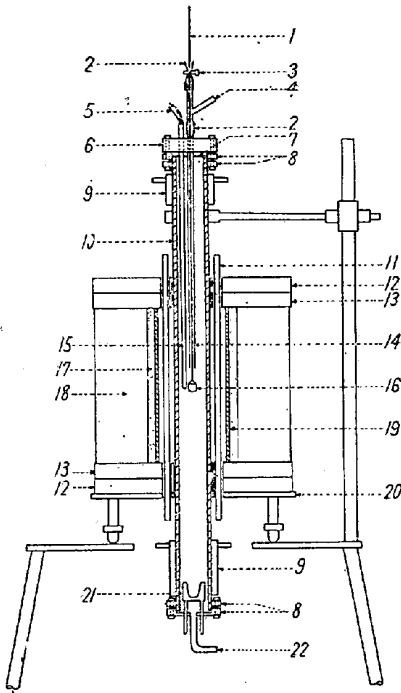


Fig. 3. Experimental furnace.

IV. 酸化チタンを含むスラグの塩基度

供試スラグは CaO 、 SiO_2 、 TiO_2 の純粋成分、 CaO-SiO_2 、 CaO-TiO_2 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 二元系、および $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系である。実験試料は（供試スラグ 20mol %）+（ FeO 80 mol %）である。

Fig. 4 はそれぞれの二元系についての塩基度である。 CaO 、 SiO_2 、 TiO_2 の純粋成分では、それらの酸塩基の強さは $\text{Sun}^{(7)(9)}$ の酸度（または塩基度）の尺度や、陽イオン-酸素イオン間の引力の大きさ（ I ）から予想されたものと一致する。 TiO_2 の酸塩基の強さはむしろ SiO_2 に類似し、その酸性としての強さは SiO_2 より多少弱い

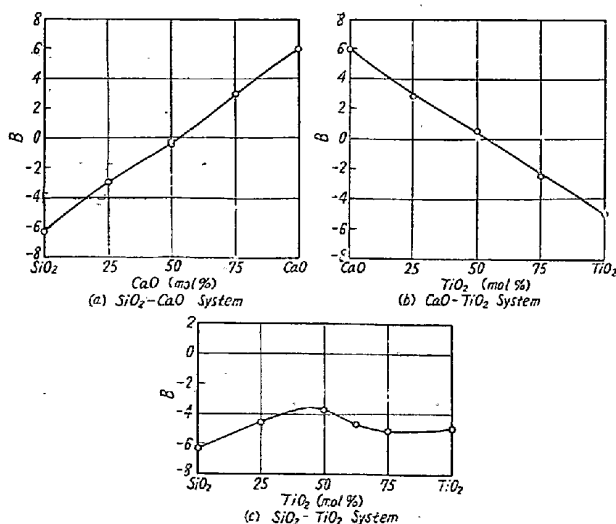


Fig. 4. Basicity of binary systems.

ことになる。

CaO-SiO_2 系、 CaO-TiO_2 系では塩基度は直線関係に近い。 $B=0$ となるのは CaO-SiO_2 系では $\text{CaO/SiO}_2=1$ に近いところである。この 2つの二元系では TiO_2 は SiO_2 と同じような挙動を示す。これに対して $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系では大分趣が異なり、最初 TiO_2 が少ないところでは B は大きくなってゆくが、50 mol % 付近から減少し、最後に純粋な TiO_2 の B に近づいてゆく。

Fig. 5 は $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系の塩基度であるが、 $\text{CaO/SiO}_2=1/3$ の酸性スラグでは $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系と類似して TiO_2 を加えてゆくと、初めは B は多少大きくなり、 TiO_2 50 mol % から減少の方向に変わる。 $\text{CaO/SiO}_2=1$ および $3/1$ においては B は TiO_2 増加とともに減少してゆく。

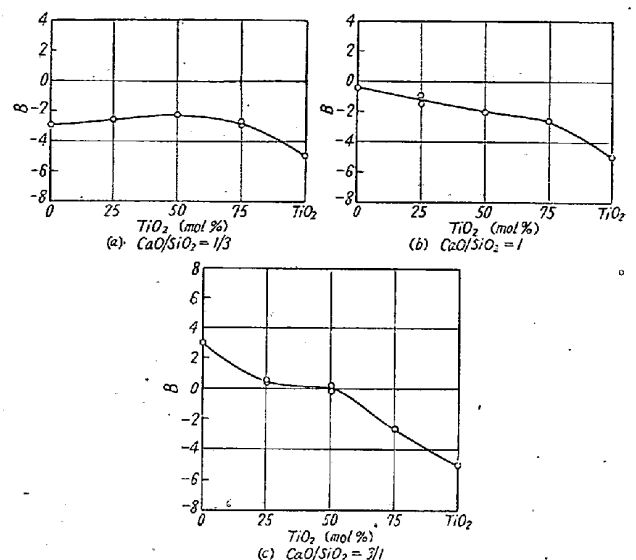
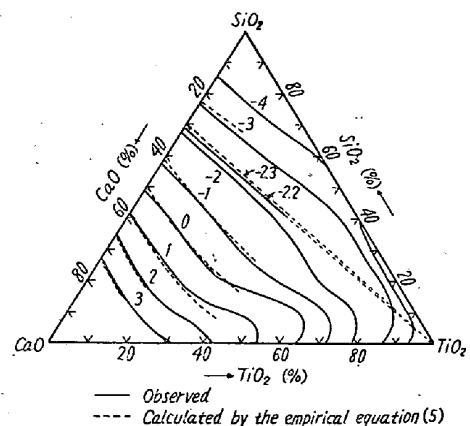
Fig. 5. Basicity of the $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ system.

Fig. 6 は $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系の等塩基度線を三元ダイアグラム (wt %) に示したものである。 $B=-2.2$ は等塩基度線が $\text{CaO/SiO}_2=$ 一定の組成線に一致してお

Fig. 6. Isobasicity lines in the $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ system.

り、ここでは CaO/SiO_2 系スラグに第3成分すなわち TiO_2 を加えても塩基度は変化しない。これよりも CaO/SiO_2 が高いところでは CaO/SiO_2 を一定にして TiO_2 を加えてゆくと B は次第に減少し、また CaO/SiO_2 がこれよりも低いところでは逆に大きくなる。すなわち酸性スラグに加えた TiO_2 は塩基として働き、また塩基性スラグに加えた TiO_2 は酸として働くということがここで初めて定量的に示されたわけである。ただ TiO_2 が高くなると等塩基度線の傾向が変つてゆき、 TiO_2 そのものの酸性の性質に近づいてゆく。

つぎに $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1/3 \sim 4$, $\text{TiO}_2 = 0 \sim 35\%$ の組成範囲に適用できるものとしてつぎのような実験式が得られた。

$$B = -17.95/[1.45 + (\text{CaO})/\{(\text{SiO}_2) + f_T(\text{TiO}_2)\}] + 7.27 \dots \dots \dots (5)$$

$$f_T = g_T\{(\text{CaO}/\text{SiO}_2)\} \cdot h_T\{(\text{TiO}_2)\} \\ = [-1/\{0.005 + (\text{CaO}/\text{SiO}_2)\} + 2.350] \\ \cdot \{-0.0066(\text{TiO}_2) + 0.598\} \dots \dots \dots (6)$$

ただし濃度は wt% をとつてある。Fig. 6 の点線はこの実験式から計算したものである。 TiO_2 の酸塩基の強さは SiO_2 と似ているから (5) 式の濃度の関係する分数において (TiO_2) を (SiO_2) と同様に分母にとり、 (TiO_2) に因子 f_T を導入すると、この因子は (6) 式に示したように CaO/SiO_2 の函数 g_T と TiO_2 の濃度の函数 h_T の積として表わされる。この因子 f_T をたとえば TiO_2 20% について (6) 式から計算したものが Fig. 7 である。

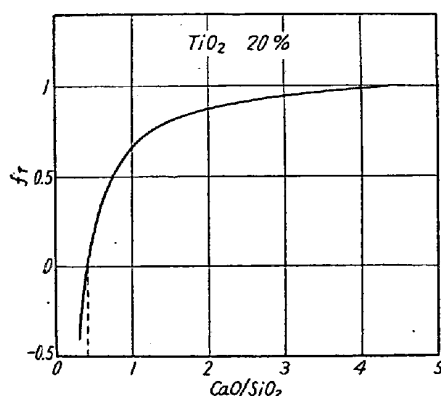


Fig. 7. Change of the factor f_T with CaO/SiO_2 .

(5), (6) の式は単なる実験式にとどまるものではなく、さらに塩基度の理論的考察に大きな指針を与えることができる。Fig. 7 において $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.42$ で $f_T = 0$ で、これよりも CaO/SiO_2 が高いところで $f_T > 0$ 、低いところで $f_T < 0$ である。前者は TiO_2 が酸性とし

て働くことを示し、後者は塩基性として働くことを示す。 TiO_2 そのものは酸性成分、塩基性成分の大きな分類からみるとむしろ酸性成分に属するが、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系 ($\text{TiO}_2 < \text{約} 40\%$) 中の一つの成分としてみた場合は両性酸化物とみなすことができ、その両性的挙動が f_T の正負によつて定量的に示されたわけである。両性酸化物の挙動についてはさらにⅡで考察する。

V. アルミナを含むスラグの塩基度

つぎに典型的な両性酸化物であるといわれている Al_2O_3 を含むスラグ、すなわち $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系について前項と同様な研究を行なつた。 Al_2O_3 が高くなると実験スラグの融点が急に上り、本実験の条件では Al_2O_3 25 mol % 以上の組成については測定できなかった。 Al_2O_3 増加によるこの融点上昇を考えて、 Al_2O_3 12.5 mol % の場合は (供試スラグ 15 mol %) + (FeO 85 mol %), Al_2O_3 25 mol % の場合は (供試スラグ 10 mol %) + (FeO 90 mol %) を実験試料とした。

つぎに実験結果であるが、二元系では SiO_2 に Al_2O_3 を加えると塩基度は大きくなり、また CaO に Al_2O_3 を加えると逆に減少する。

$\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系では Fig. 8 に示したように $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = \text{一定}$ で Al_2O_3 を加えた場合、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1/3$ では B は大きくなり、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$ ではほとんど変化なく、また $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 3/1$ では減少する。

これらの結果を前項の $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系と組み合わせて $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の等塩基度線として示したのが Fig. 9 である。 $B = -0.2$ は $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$ のところに一致し、ここでは $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系スラグに Al_2O_3 を加えていつても塩基度には変化なく、これよりも CaO/SiO_2 の

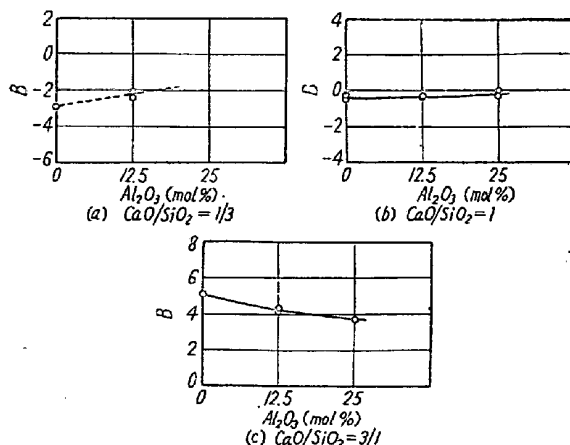


Fig. 8. Basicity of the $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ system.

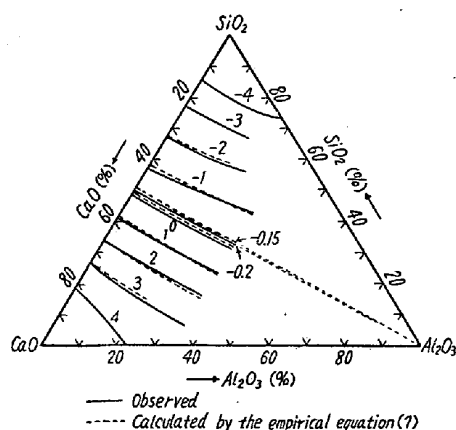


Fig. 9. Isobasicity lines in the CaO-SiO₂-Al₂O₃ system.

高いところでは CaO/SiO₂ を一定にして Al₂O₃ を加えてゆくと B は次第に減少し、また CaO/SiO₂ がこれよりも低いところでは逆に大きくなる。TiO₂ の場合と同様に酸性スラグに加えた Al₂O₃ は塩基として働き、また塩基性スラグに加えた Al₂O₃ は酸として働くことが明確に示され、しかもその境界が丁度 CaO/SiO₂ = 1 に一致していることが注目される。

前項と同様な趣旨にもとづいた塩基度と組成の関係を示す実験式としてつぎの式が得られた。

$$B = -17.95 / [1.45 + (\text{CaO}) / \{(\text{SiO}_2) + f_A(\text{Al}_2\text{O}_3)\}] + 7.27 \quad (7)$$

$$f_A = g_A \{(\text{CaO}/\text{SiO}_2)\} \cdot h_A \{(\text{Al}_2\text{O}_3)\} \\ = [-1 / \{0.089 + (\text{CaO}/\text{SiO}_2)\} + 0.955] \cdot \\ [-0.0103(\text{Al}_2\text{O}_3) + 0.810] \quad (8)$$

ただしこの実験式は CaO/SiO₂ = 1/3 ~ 4, Al₂O₃ = 0 ~ 35% に適用される。Fig. 9 の点線はこの実験式から計算したものである。(7)式で (Al₂O₃) は (SiO₂) と同様に分母にとり、因子 f_A を導入した。CaO/SiO₂ = 1 が Al₂O₃ の両性的挙動の境界をなしていることからみて (Al₂O₃) を (CaO) と同じく分子にとつてもよいが、ここでは Al₂O₃ の酸塩基としての性質が CaO よりむしろ SiO₂ に似ているという従来の考え方に従ったものである。 f_A は CaO/SiO₂ の函数 g_A と Al₂O₃ の濃度の函数 h_A の積として表わされる。

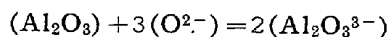
f_A と CaO/SiO₂ の関係は Fig. 7 と類似の曲線で示されるが、ただ $f_A = 0$ となるところが CaO/SiO₂ = 0.96 であり、これよりも CaO/SiO₂ が高いところで $f_A > 0$ 、低いところで $f_A < 0$ である。TiO₂ の場合と同様に、Al₂O₃ の両性的挙動をこの f_A の正負によつて定量的にすることができた。

VI. 新しい塩基度の本質と両性酸化物の挙動

(1) 新しい塩基度の本質

新しい塩基度の大きな特徴は純粋成分でも、二元系でも、また三元以上の系でもすべて塩基度を同一の物差しで表わすことのできる点である。この塩基度は原理的には実測によつてのみ求められるものであり、またそれ自身はスラグの構成イオンの形やイオン間の引力の大きさには関心のないマクロ的な量である。

従来度々酸化物の両性的挙動についてイオンの形の変化にもとづいた説明がなされていた。たとえば Turkdogan¹⁷⁾ は塩基性スラグ中では Al₂O₃ はつぎのようにアルミン酸イオンの形をとり、



また酸性スラグ中では AlO₃³⁻ イオンは解離して



となり両性的挙動を示すと述べている。また電導度、粘性などの物性論的性質から酸塩基の問題が論じられているが、酸塩基は厳密には熱力学立場においてのみ考えられなければならない。

このような見方からすると酸化物の酸性、塩基性の性質が最も明瞭に現われ、したがつてスラグの塩基度と密接な関係を有するのはスラゲーメタル間の化学反応である。これについては別の機会に述べることにする。

塩基度 B は正の値も負の値もとる。水溶液では pH = 7 を境として酸性、中性、アルカリ性と区別しているが、これと同様にスラグについても B の正負によつてつぎのように塩基性、中性、酸性と区別することができる。

$$\left. \begin{array}{ll} B > 0 & \text{塩基性} \\ B = 0 & \text{中性} \\ B < 0 & \text{酸性} \end{array} \right\} \quad (9)$$

従来からスラグは CaO/SiO₂ ≥ 1 にしたがつて塩基性スラグおよび酸性スラグに区別することが常識になっていたが、CaO-SiO₂ 系の B を示した Fig. 4 (a) によるとちょうど CaO/SiO₂ = 1 付近で $B = 0$ になっており、これは (9) の区別が従来の酸性、塩基性の区別にかなり近いことを意味する。

(2) 両性酸化物の挙動

スラグ成分の両性的性質を考察するにあたり、まず水溶液の両性電解質の挙動を調べてみることにする¹⁸⁾。

両性電解質を水に溶かしたときには、これは溶液の pH によつて酸あるいは塩基として働く。ある値より小さい pH の溶液に両性電解質を加えた場合にはそれは塩基として働き、またそれよりも pH の大きい溶液に

加えた場合には酸として作用する。ちょうどその中間に両性電解質を加えても pH が変化しないところがあり、そのときの水素イオン濃度 $[H^+]$ は両性電解質の等電点 $[H^+]_i$ と定義されている。ここでは両性電解質の酸および塩基としての電離度が等しくなり、不電離分子の濃度は極大となる。この等電点の $[H^+]_i$ はつぎの式で示される。

$$[H^+]_i = \sqrt{(k_a/k_b) K_w} \quad \dots\dots\dots (10)$$

k_a, k_b : 酸または塩基としての電離恒数

K_w : 水の電離恒数

前述のように CaO-SiO₂ 系スラグに TiO₂ や Al₂O₃ の両性酸化物を加えた場合、その両性的挙動が f_T, f_A で示され、ある塩基度のところでは f_T, f_A が 0 で TiO₂ や Al₂O₃ を加えても塩基度は変化せず、それよりも塩基度の高いところでは両性酸化物を加えると塩基度は減少し、低いところでは増加することは全く水溶液中の両性電解質の挙動と類似である。したがってスラグの場合にもこの塩基度のところを両性酸化物の等電点 (Isoelectric point) と定義し、 B_i で表わす。CaO-SiO₂ 系を基本とした場合、第 3 成分としての TiO₂, Al₂O₃ の等電点は実験結果から Table 1 のようになる。

Table 1. Isoelectric point.

Slag system	Observed		Calculated by the empirical equations	
	(CaO/SiO ₂), wt%	B_i	(CaO/SiO ₂), wt%	B_i
CaO-SiO ₂ -TiO ₂	0.45	-2.2	0.42	-2.3
CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1	-0.2	0.96	-0.15

従来両性酸化物は塩基性スラグ中では酸として作用し、酸性スラグ中では塩基として作用するということがきわめて漠然と考えられてきたが、これは実は等電点の塩基度を境として、それよりも塩基度の高いスラグまたは低いスラグでは云々とするることによつて初めて明確にその両性的挙動を示すことができるわけである。

ここで中性点と等電点を明確に区別する必要がある。水溶液では両性電解質を単に水に溶かしただけでは中性溶液は得られず、また等電点に相当するいわゆる等電溶液にもならない。さらに等電点は (10) 式で示されたように両性電解質の k_a, k_b の大きさにしたがって変化するから一般に中性点に一致しない。スラグでは TiO₂ がちょうどこの場合で、等電点はかなり酸性の高いところにある。それに対して Al₂O₃ の場合は等電点は $B=0$ の中性点にきわめて近いところにある。

この等電点と中性点の相対位置は結局酸化物そのものの酸塩基の強さに由来しているものと考えられる。この各成分の酸塩基の強さを与える陽イオン-酸素イオン間の引力 (I)

と等電点 (B_i) との関係を示す。塩基としての性質が強いものほど等電点も塩基度の高い方へ移つてゆくことが推測される。この図から Mg²⁺, Fe³⁺, Ti³⁺ のような成分の未知の B_i を大体見当づけることができよう。

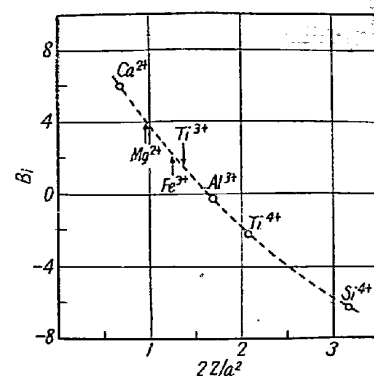


Fig. 10. Relation between the basicity corresponding to the isoelectric point and the strength of the metal-oxygen bond.

VII. 結 言

本研究を要約すればつぎのようになる。

(1) スラグの塩基度に根本的な再検討を加え、 $r = Fe^{3+}/\Sigma Fe$ が一定の酸素圧のもとでは塩基度が高いほど大きくなる事実を利用した塩基度の新しい尺度を与えた。

(2) すなわち CO₂-CO 混合ガス ($P_{CO_2}/P_{CO} = 13.3$) と塩基度をきめようとするスラグを 10~20 mol% 酸化鉄に添加した試料を 1480°C において平衡させ、Fe²⁺, Fe³⁺ の分析結果から $B = \{(r - r_0)/C\} \times 10$ を塩基度と定めた。

(3) CaO, SiO₂, TiO₂, CaO-SiO₂, CaO-TiO₂, SiO₂-TiO₂ および CaO-SiO₂-TiO₂ 系の塩基度を測定した。TiO₂ の酸塩基としての性質はむしろ SiO₂ に類似している。CaO-SiO₂, CaO-TiO₂ 系では B は直線に近い傾向をもつが、SiO₂-TiO₂ 系では中間に山がでている。三元系の等塩基度線を三元ダイアグラムに示し、TiO₂ の両性的挙動を明らかにし、さらに CaO/SiO₂ = 1/3~4, TiO₂ = 0~35% の範囲に適用できる塩基度の実験式を与えた。

(3) SiO₂-Al₂O₃, CaO-Al₂O₃ および CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系についても同様な実験を行ない、等塩基度線を三元ダイアグラムに示し、CaO/SiO₂ = 1/3~4, Al₂O₃ = 0~35% に適用できる塩基度の実験式を与えた。

(4) 新しい塩基度の特徴を明らかにするとともに、

CaO-SiO₂系を基本とした場合に第3成分としての両性酸化物を加えても塩基度が変化しないところを等電点(B_i)と定義した。これによつて両性酸化物の挙動を定量的に取り扱うことができた。このB_iは陽イオン-酸素イオン間の引力が増大するほど低くなることが示された。

終りに本研究は当時学生だつた茂木邦男君、久野繁二郎君および三浦陽君の熱心な助力に負うところが大きく同君らに感謝する。また結果について大変有益な御討議をいただいた東京大学松下幸雄先生に厚くお礼を申し上げる。なお本研究の一部は文部省科学研究費交付金によつてなされたことを付記して感謝の意を表する。

(昭和34年11月寄稿)

文 献

- 1) 一戸: 鉄と鋼, 34 (1948) 4~6, 4.
- 2) W. L. Kerlie: J. Iron Steel Inst., 167 (1951) 9
- 3) N. J. Grant, J. Chipman: Trans. AIME, 167 (1943) 134
- 4) P. Herasymenko, G. E. Speight: J. Iron Steel Inst., 166 (1950) 289

- 5) 早川, 牧島: 酸塩基と酸化還元 (岩波講座, 現代化学, 3-2)
- 6) Kuan-Han Sun, A. Silverman: J. Amer. Ceram. Soc., 28 (1945) 8
- 7) Kuan-Han Sun: Glass Ind., 29 (1948) 73
- 8) J. Chipman, Lo-Ching Chang: Trans. AIME, 185 (1949) 191
- 9) Kuan-Han Sun: J. Amer. Ceram. Soc., 30 (1947) 277
- 10) 広瀬: 東芝研究時報, 18 (1943) 497
- 11) R. Ditschenko, E. G. Rochow: J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954) 3291
- 12) 松下: 鉄と鋼, 37 (1951) 561
- 13) H. Lux: Z. Elektrochem., 45 (1939) 303
- 14) J. White: J. Iron Steel Inst., Carnegie Scholarship Memoirs, 27 (1938) 1
- 15) K. L. Feters, J. Chipman: Trans. AIME, 145 (1941) 95
- 16) H. Larson, J. Chipman: J. Metals, 5 (1953) 1089
- 17) E. T. Turkdogan: J. Iron Steel Inst., 179 (1955) 147
- 18) 石川: 酸塩基の理論, (1950) 38~44

脱炭反応の総合的考察*

(脱炭反応の速度論的研究—V)

藤 井 毅 彦**

The Mechanism of Decarbonization.

(Kinetics of decarbonization in molten steel—V)

Takehiko Fujii

Synopsis:

From the many results of reports, (I)~(IV), the mechanism of decarbonization was considered, firstly in a high-frequency induction furnace in which slag did not exist and secondly in an open hearth furnace in which slag existed. The following results were obtained:

(1) In a high-frequency induction furnace in which slag did not exist, the inclination of moving velocity of molten steel by stir under free surface was small, and the boundary layer could be neglected. But there existed thin layer in which $\underline{C}$ was gradually decreased by reaction of oxygen during a flow along a free surface.

(2) Above the free surface, there existed Fe-O reaction phase. This phase was a thin layer in which existed (a) vapour of iron (this vapour pressure (1 mmHg, 1600°C) decreased gradually as becoming more distant from the free surface.), (b) FeO molecules and FeO drops formed by

* 昭和34年11月本会講演大会にて発表 ** 住友金属工業株式会社和歌山製造所・技術部研究試験課・理博