

氏 名

大 森 康 男

授 与 学 位

工 学 博 士

学 位 授 与 年 月 日

昭 和 34 年 3 月 25 日

学 位 授 与 の 根 拠 法 規

学 位 規 則 第 5 条 第 1 項

研 究 科 ， 専 攻 の 名 称

東 北 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科
(博 士 課 程) 金 属 工 学 専 攻

学 位 論 文 題 目

製 鉄 熔 鉱 炉 基 本 系 鉄 滓 成 分 の 活 量
に 関 する 研 究

指 導 教 官 東 北 大 学 教 授

三 本 木 貢 治

論 文 審 査 委 員 東 北 大 学 教 授

三 本 木 貢 治

東 北 大 学 教 授

的 場 幸 雄

東 北 大 学 教 授

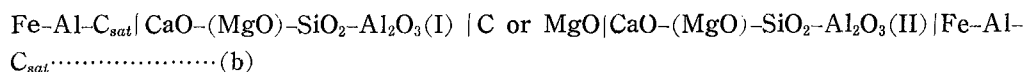
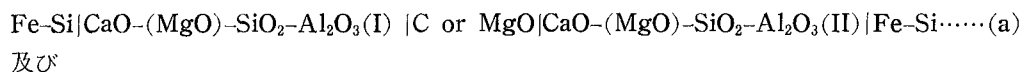
小 野 健 二

論文内容要旨

I. 緒言

製鉄熔鋳滓は装入鋳石中の脈石骸炭中の灰分などの組成並びに吹精鉄の種類によって、適当な媒熔剤を添加して熔融点が高く、流動性が良好で且つその吹精鉄の成分調整に適当な塩基度をもつ事が要求される。鋳滓は製鉄の副産物ではあるがガス又は空気的作用から熔鉄を保護すると共に、熔鉄との間に反応機能をもつ。熔鉄—熔滓間の反応の平衡は質量作用則に基いて古くより研究が行われてきたが、真の熱力学的解明には熔鉄及び熔滓中の成分の活量が知られねばならない。

近年実験技術の向上とこの分野の化学熱力学の著しい進歩によって、熔滓を非電解質と見做して化学平衡による熔鉄、熔滓成分の活量測定が数多く報告されるようになったが、熔滓の構造論的解明を目的とした粘性、比重、表面張力などの物理化学的研究及び電導度、電解実験、輪率測定などの電気化学的研究結果から、そのイオン性は疑いえないものとなり、化学平衡による活量測定とならんで、可逆電池による活量測定が有力な手段となった。この先駆的研究は1947年 Chang, Derge¹⁾ によって行われ、本邦においても坂上²⁾ の画期的な研究がある。彼らは何れも製鉄熔鋳炉基本系の CaO-SiO_2 、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の SiO_2 の活量を次の電池： $\text{SiC}|\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ によって求めた。かかる電池においては熱起電力の発生、標準起電力算定などの因子が入り、又測定可能な組成範囲が限定される不便がある。かかる化学電池の欠陥を補うものとして熔融ハロゲン化合物の活量測定に広く用いられているダニエル型電池があるがこの型の電池では熱起電力および標準起電力は消殺されるが、接触電位が発生し、熔滓については現在迄塩橋に相当するものが見出せないで、鋳滓成分の活量測定に利用する事は困難と思われる。接触電位を避けるためには複電池を用いるのが便利で、熔融ハロゲン化合物の場合に於てもダニエル型電池の代りに通例複電池で活量測定が行われている本研究は高炉滓基本系の CaO-SiO_2 、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の SiO_2 及び Al_2O_3 の活量を測定するため、複電池：



を構成し、電池 (a) により高炉の基礎反応である SiO_2 の還元反応の解明に不可欠な SiO_2 の活量を測定し、又電池 (b) により、本邦の原料事情より最近頃に重要視されつつある高 Al_2O_3 滓による鉄製造法に解明を与えるべく Al_2O_3 の活量を測定した。これらの結果を基礎として鋳滓組成による SiO_2 及び Al_2O_3 の挙動を明かにするとともに Gibbs-Duhem 式を用いて CaO の活量を算出し、従来の結果と比較検討した。

II. $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系についての実験

複電池の可逆性を比較的低温で検討する目的で、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系について複電池：



を構成し、1260~1350°C の温度範囲で起電力測定を行った。

電池容器は黒鉛にて作成し、3mm の隔壁で仕切られた径 20.5mm、深さ 44mm の二ケの鋳

滓室を有し、一方には基準鉍滓として Na_2O 55.4%, SiO_2 44.6% 組成の鉍滓を挿入し、他方には SiO_2 44.6~83.2%の被検鉍滓を挿入する。高周波炉で昇温し、鉍滓熔融後所定温度に 20min 保持した後、 Si 42.1% 又は 27.3%組成で、径6mm、長さ150~180mmの Fe-Si 電極の先端を電極下降装置によって、熔滓面より 6mm の深さに浸漬せしめ、直流精密電位差計で起電力測定を行った。

構成電池の可逆性は次の諸点から確認された。(i) Fe-Si 極の Si 濃度が 42.1%より 27.3%に変化しても起電力に差異を生じない。(ii) 極性は SiO_2 濃度の高い鉍滓側の極が ⊕ で、基準鉍滓より SiO_2 濃度が増加すれば起電力は増大する。(iii) 複電池の起電力は中間極の黒鉛を ⊕ Fe-Si 極を ⊖ とする単電池の起電力の差に等しい。(iv) 起電力と温度の関係は直線で表わされ、 $100^\circ\text{C}/\text{hr}$ の昇降温時の起電力-温度曲線は $\pm 5\text{mv}$ の誤差内で一致する。(v) 基準鉍滓を変化させてえた起電力は代数和によって SiO_2 44.6%, Na_2O 55.4%組成の基準鉍滓に対して得られた起電力と一致する。

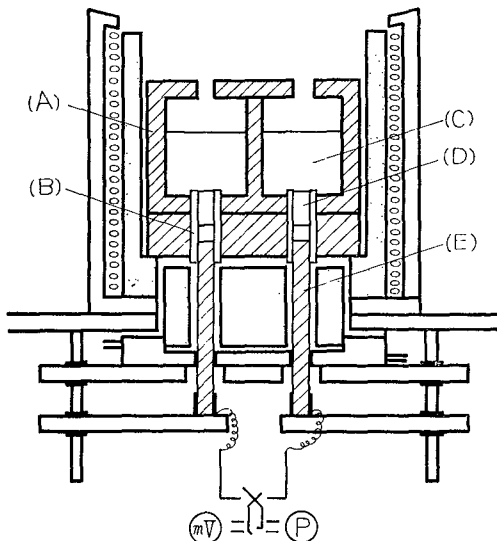
又実験結果より組成一起電力曲線には SiO_2 50%と65%附近に屈曲点認められ、起電力-温度曲線より求めた dE/dT は SiO_2 濃度の増加により 0 から負に变じ、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系の熔融状態の構造が組成と共に変化することが確認された。

Ⅱ. $\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の SiO_2 の活量

$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系に於て複電池の可逆性を確認したので、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系鉍滓の a_{Si_2} を測定するため次の電池：

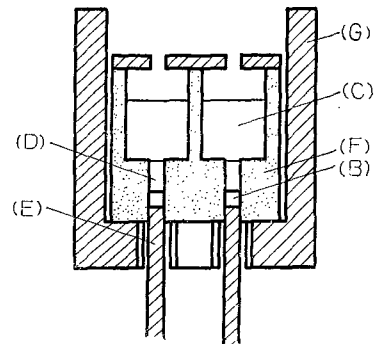
$\text{Fe-Si}|\text{CaO}-\text{SiO}_2-(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (I)|C or $\text{MgO}|\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ (II)|Fe-Si

を構成し、 1630°C で起電力測定を行った。第1図は実

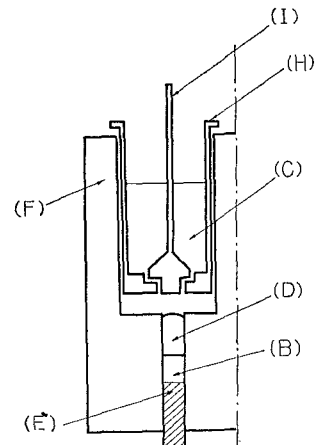


第1図 起電力測定装置

- | | |
|-------------|-------------|
| A : 黒鉛電池 | E : 黒鉛リード |
| B : Ag | F : マグネシヤ電池 |
| C : 熔滓 | G : 黒鉛被加熱体 |
| D : Fe-Si合金 | H : 鉍滓溶解室 |
| | I : ストップバー |



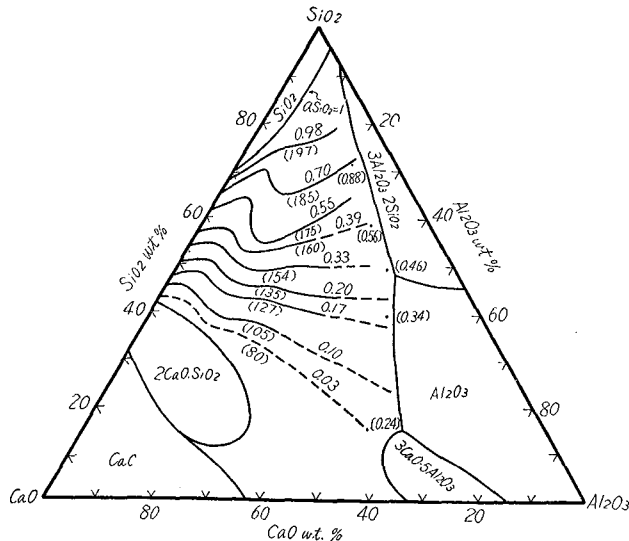
第1図 (b) マグネシヤ電池



第1図 (c) 黒鉛製鉍滓溶解室

験装置の概略を示すが、電池容器として黒鉛を使用する場合は第1図(a)の如く、3mmの隔壁で仕切られた径20mm、深さ44mmの2ヶの鋳滓室の下に径10mm、深さ35mmの電極室があり、これにアランダム管を埋込み、管内にはAg及びFe-Si合金を挿入し、Agは高純度の黒鉛リードと接触する。MgO容器使用の場合は第4図(b)の如く、鋳滓室は径15mm、深さ30mm、隔壁厚さ3mmで電極室にはFe-Si合金及びAgを直接挿入し、黒鉛リードと接触させる。Fe-Si極組成は $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系と同様に27.3%及び42.1% Siであるが、両極の不均質により惹起される空起電力の発生を避けるため、Fe-Si極は径6mm、長さ150~180mmの棒状試料の相隣れる部分を切り出して使用した。測定方法はFe-Si合金及びAgを予め電極室に挿入しておき、高周波炉で昇温し、測定温度1630°Cに達した後、同温度に25min保持し、第1図(c)に示す如き予め鋳滓を充填してある黒鉛製の鋳滓熔解室を鋳滓室にはめこみ、鋳滓熔融後附属せるストッパーを引上げ、同時に熔解室を炉外に取出した後、起電力を測定する。温度測定はPt-Pt-Rh熱電対で補正した光高温計で行った。本研究で用いた複電池では、電極が熔滓と接触する前に10mv程度の空起電力が生じ、被検鋳滓の組成と基準鋳滓の組成が近い場合には、空起電力の補正なしには精確な電池起電力を求めえなかつた。CaO-SiO₂系及び高炉滓組成範囲のCaO-SiO₂-Al₂O₃系の起電力の精度を高めるには基準鋳滓としてSiO₂の稀釈鋳滓を選択する事が望ましいので、本研究では融点、流動性を考慮してCaO 45.2%、SiO₂ 2.2%、Al₂O₃ 53.6%組成の鋳滓を用いた。

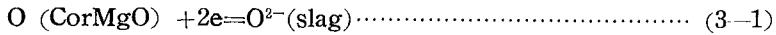
CaO-SiO₂系についてはSiO₂ 40.6~68.2%の範囲で、電池容器としてMgO、電極としてSi 42.1%のFe-Si合金による測定を行ったが、起電力はSiO₂濃度と共に増大し、組成一起電力曲線にはCaO-SiO₂組成に屈曲点が認められた。CaO-SiO₂-Al₂O₃系についてはAl₂O₃ 5, 10, 15, 20, 25, 30%及びMullite及びCorandum飽和の7系列の測定を行ったが、電池容器として黒鉛及びMgOを用いた結果は実験誤差内で一致した値を示した。第2図にこの結果をCaO-SiO₂-Al₂O₃三元座標上の等起電力線として与えた。黒鉛容器とMgO容器による複電池の起電力が等しいことから中間極の黒鉛は酸素極として作用し、一方Fe-Si極はSi極として作用すると見做しうる。熔滓中の珪酸イオンの形体は鋳滓組成と共に変化する故、電池反応式はその組成に応じた珪酸イオンを含む式で表わされねばならない。そのイオンの形については現在猶不明の



第2図 CaO-SiO₂-Al₂O₃系の等起電力線, 1630°C
 () 起電力, mV
 [] 的場, 三本木, 中村⁷⁾の1600°CにおけるAsiO₂

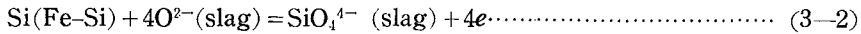
点が多いが、熔滓の物理化学的研究結果と平衡状態図を考慮すれば或程度の推測を下しうる。例えば $\text{CaO/SiO}_2 > 2.0$ の強塩基鉍滓では珪酸イオン、アルミ酸イオンは単純な SiO_4^{4-} , AlO_2^{1-} として存在し、この他に過剰の O^{2-} が存在すると考えられる。この場合、複電池の単電池： $\text{Fe-Si}|\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3|\text{C or MgO}$ において

C 又は MgO 中間極では



$$e_0^0 = \varepsilon_0 - RT/2F \ln a_{\text{O}^{2-}}/a_{\text{O}} \dots\dots\dots (3-1)'$$

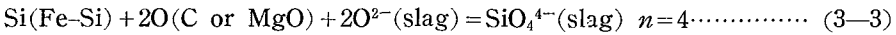
Fe-Si 極では



$$e_{\text{Si}} = e_0^{\text{Si}} + RT/4F \ln a_{\text{SiO}_4^{4-}}/a_{\text{Si}}a_{\text{O}^{2-}} \dots\dots\dots (3-2)'$$

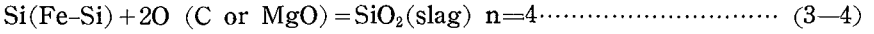
ここに e_0^0 , e_0^{Si} は各極における標準単極電位 $a_{\text{SiO}_4^{4-}}$, $a_{\text{O}^{2-}}$ はそれぞれ鉍滓中の SiO_4^{4-} 及び O^{2-} の活量, a_{Si} は Fe-Si 合金の Si の活量, a_{O} は C 又は MgO に於けるガス相中の酸素の活量を表わす。

単電池の電池反応式は (3-1) と (3-2) の和で表わされ、その起電力は (3-3)' となる。



$$E_{\text{SiO}_2} = E_0^{\text{SiO}_2} + RT/4F \ln a_{\text{SiO}_4^{4-}}/a_{\text{O}^{2-}}^2 \cdot a_{\text{Si}}a_{\text{O}}^2 \dots\dots\dots (3-3)'$$

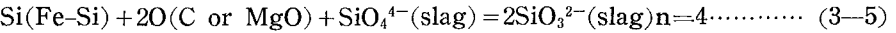
ここに $E_0^{\text{SiO}_2}$ は $e_0^{\text{Si}} - e_0^0$ でこの単電池の標準起電力に等しい。本研究鉍滓の如き電解質溶液では $a_{\text{SiO}_4^{4-}}/a_{\text{O}^{2-}}^2 = a_{\text{SiO}_2}$ で (3-3) 式は (3-4) 式の如く



SiO_2 の生成反応となり、起電力は (3-4)' で表わされる。

$$E_{\text{SiO}_2} = E_0^{\text{SiO}_2} + \frac{RT}{4F} \ln a_{\text{SiO}_2}/a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{O}}^2 \dots\dots\dots (3-4)$$

一方 $\text{CaO/SiO}_2 = 2.0 \sim 1.0$ の中性滓では鉍滓中の酸素原子は凡て珪酸イオン、アルミ酸イオン若しくはアルミ珪酸イオンとなる。この組成では珪酸イオンとして SiO_4^{4-} , SiO_3^{2-} が安定で、塩基性滓と同様に電池反応式をたてれば (3-5)



$$E_{\text{SiO}_2} = E_0^{\text{SiO}_2} + \frac{RT}{4F} \ln a_{\text{SiO}_3^{2-}}^2/a_{\text{SiO}_4^{4-}}a_{\text{Si}}a_{\text{O}}^2 \dots\dots\dots (3-5)'$$

となり、電解質溶液では $a_{\text{SiO}_3^{2-}}^2/a_{\text{SiO}_4^{4-}} = a_{\text{SiO}_2}$ であり、(3-5)は(3-4)と同様に SiO_2 の生成反応を表わす故、起電力と SiO_2 の活量の関係は (3-4)' となる。更に塩基度の低い $\text{CaO/SiO}_2 < 1.0$ の酸性鉍滓では単純な SiO_4^{4-} の存在は認めがたく、重合した網目状の珪酸イオンが支配的となり、一般に SixOy^{z-} の形とならう。いまこの形を $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, SiO_3^{2-} とすれば、 $a_{\text{SiO}_2} = a_{\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}}/a_{\text{SiO}_3^{2-}}$ となり、起電力と SiO_2 の活量の関係は (3-4)' に帰一する。

従って複電池： $\text{Fe-Si}|\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{I})|\text{C or MgO}|\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{II})|\text{Fe-Si}$ に於て両極の Fe-Si 合金を同一組成とし、一方の鉍滓を標準状態 (1630Cのβ-cristobalite) にとれば他方の鉍滓の SiO_2 の活量は各単電池の起電力の差より求めうる。

$$-E = RT/4F \ln a_{\text{SiO}_2} \dots\dots\dots (3-6)$$

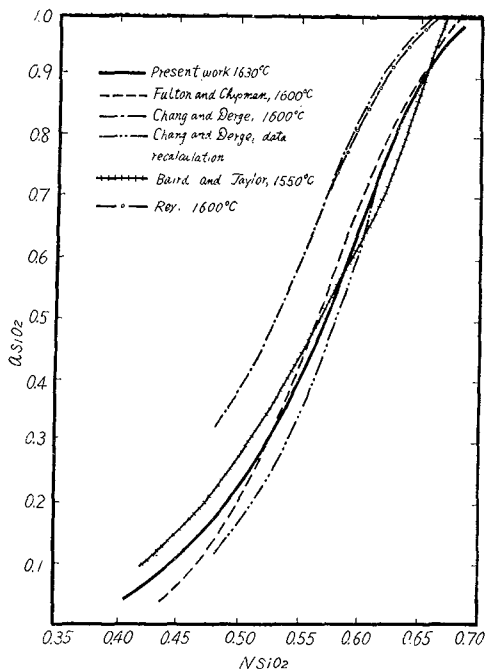
1630°Cに於ては (3-6) は

$$-E = 0.0952 \log a_{\text{SiO}_2} \dots\dots\dots (3-6)'$$

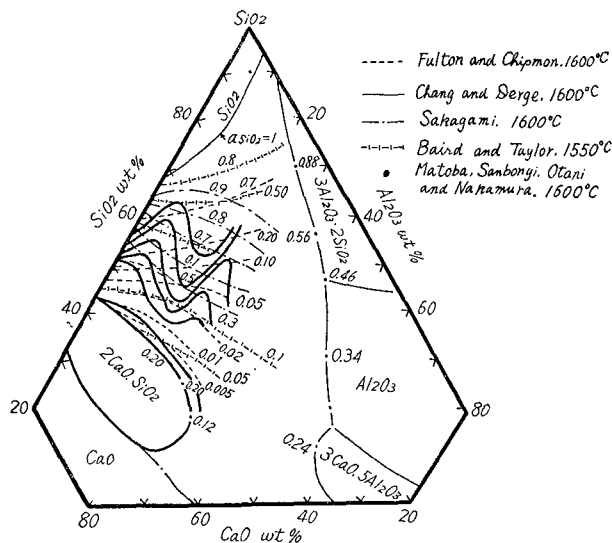
によって表わされる。CaO-SiO₂, CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の組成—起電力曲線を SiO₂ 飽和迄外挿すれば 197±3mV となる。これは基準鉍滓 CaO45.2%, SiO₂ 2.2%, Al₂O₃ 53.6% と SiO₂ 飽和鉍滓との間にえられた起電力故、(3-6)' より基準鉍滓の SiO₂ の活量は 0.0077 となる。同様にして CaO-SiO₂ 系の a_{SiO_2} を求めた結果を第3図に組成—活量図として示した。第

3図には本系について従来報告されている結果も与えたが、本研究結果は Baird, Taylor³⁾及び Fulton, Chipman⁴⁾の結果に近く、Rey⁵⁾及び Chang, Derge¹⁾の結果より負偏倚が著しい。Chang, Derge は次の電池: SiCl Slag | C より a_{SiO_2} を決定しているが、SiC を Si 極, C を酸素極として再計算すれば第3図の二点鎖線で示す如く、本研究結果と極めてよく一致する。CaO-SiO₂ 系の 2CaO · SiO₂ 飽和鋳滓の a_{SiO_2} を第3図の活量-組成曲線の外挿より求めると 0.03 となり、Fischer, Engelbrecht⁶⁾ 及び Baird, Taylor³⁾ の与えた 0.008 及び 0.08 に近い。

一方 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系については第3図の等起電力線は等 a_{SiO_2} 線となるので (3-6)' により a_{SiO} を求め、その値を図中に示した。従来の結果は第4図に示す如く、等活量線の走向にも、活量値にも著しい差異が認められるが本研究結果は Chang, Derge に類似した等活量線の走向を有し、活量値としては Baird, Taylor の与えた値に近い。併し Baird, Taylor の等 a_{SiO_2} 線は CaO-SiO₂ 系と 20% Al₂O₃ の CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の結果を単調に結んだもので、複雑な走向をもつ等活量線の決定には電気化学的測定が優れていると思われる。



第3図 CaO-SiO₂ 系の SiO₂ の活量



第4図 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の a_{SiO_2} に関する従来の結果

IV. CaO-Al₂O₃, CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の Al₂O₃ の活量

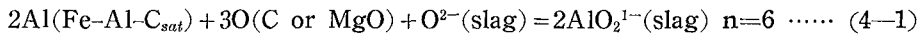
CaO-SiO₂, CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の a_{SiO_2} の測定に引き続き、次の電池：
 Fe-Al-C_{sat} | CaO-(SiO₂)-Al₂O₃(I) | C or MgO | CaO-SiO₂-Al₂O₃(II) | Fe-Al-C_{sat}.

により $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ を測定した。電池容器及び起電力測定装置は概ね a_{SiO_2} の測定の場合と同様であるが、温度測定は電池容器に熱電対挿入孔を設け、アランドム保護管にいたれた Pt-Pt·Rh 熱電対で行った。

複電池の可逆性を検討するため、種々の組成の鋳滓について電極組成を Al 5.2, 11.4, 18.7, 33.5, 40.5% に変化せしめた場合及び同一極組成で中間極の種類を変化せしめた場合の起電力を検討した結果、Fe-Al-C_{sat} 極の Al 濃度に関係なく Al 極として作用し、中間極の黒鉛は酸素極として作用することが確認された。CaO-Al₂O₃ 系については Fe-Al-C_{sat} 極として、Al 18.7%, 基準鋳滓として CaO 38.6%, Al₂O₃ 61.4% を選んで測定した結果、起電力は Al₂O₃ の減少と共に負の増大を示した。CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系については、基準鋳滓として CaO 45.2%, SiO₂ 2.2%, Al₂O₃ 53.6% を選び、CaO 25, 35, 45, 55% 一定の 4 系列及び Al₂O₃ 10, 20% の 2 系列について SiO₂ 5% おきに測定を行った。CaO 一定の 3 系列の組成一起電力曲線は何れも SiO₂ 濃度の増加と共にはじめ起電力は負の増大を示し、或濃度以上では逆に減少する。この極大値は CaO の増加と共に大となり、極大値の存在する組成も低 SiO₂ 濃度側に移行する。即ちその組成は CaO 45%, 35%, 25% の系列でそれぞれ SiO₂ 42%, 48%, 59% に存在し、ほぼ Al₂O₃ が 12~15% の範囲に極大値が存在する事を物語り、 a_{SiO_2} の測定における Al₂O₃ ≒ 12% の極大値と対応する。

一方 Al₂O₃ 一定系列の組成一起電力曲線は何れも CaO の増加と共に負の増大を示し、CaO 40% では特にその増大が著しい。Al₂O₃ 10% の系列では CaO 50% 附近に屈折点の存在が認められるが 20% では明瞭に顕れなかった。

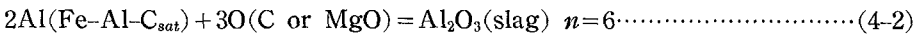
a_{SiO_2} の場合と同様に単電池の電池反応式をたてれば、 $\text{CaO/SiO}_2 > 2.0$ の強塩基滓では



$$E_{\text{Al}_2\text{O}_3} = E^0_{\text{Al}_2\text{O}_3} + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a^2_{\text{AlO}_2^{1-}}}{a_{\text{O}^{2-}} \cdot a^2_{\text{Al}} \cdot a^3_{\text{O}}} \quad (4-1)'$$

ここに $E^0_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ は単電池の標準起電力、 $a_{\text{AlO}_2^{1-}}$, $a_{\text{O}^{2-}}$ はそれぞれ鋳滓中の AlO_2^{1-} 及び O^{2-} の活量、 a_{Al} は Fe-Al-C_{sat} 合金の Al の活量、 a_{O} は C 又は MgO 極におけるガス相中の酸素の活量を表わす。

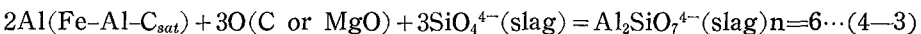
電解質溶液では $a^2_{\text{AlO}_2^{1-}}/a_{\text{O}^{2-}} = a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 故 (4-1) は (4-2) の如く



$$E_{\text{Al}_2\text{O}_3} = E^0_{\text{Al}_2\text{O}_3} + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a^2_{\text{Al}} \cdot a_{\text{O}}^3} \quad (4-2)'$$

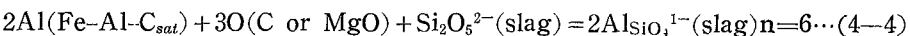
Al₂O₃ の生成反応を表わす。

また $\text{CaO/SiO}_2 = 2.0 \sim 1.0$ の中性滓では CaO-SiO₂-Al₂O₃ 三元状態図を考慮して、 $\text{Al}_2\text{SiO}_7^{4-}$ 及び AlSiO_4^{1-} が安定と考えられる。いま $\text{Al}_2\text{SiO}_7^{4-}$ の安定な組成範囲では、(4-3)



$$E_{\text{Al}_2\text{O}_3} = E^0_{\text{Al}_2\text{O}_3} + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{\text{Al}_2\text{SiO}_7^{4-}}}{a_{\text{SiO}_4^{4-}} \cdot a^2_{\text{Al}} \cdot a_{\text{O}}^3} \quad (4-3)'$$

一方 AlSiO_4^{1-} の安定な組成範囲では (4-4)



$$E_{\text{Al}_2\text{O}_3} = E^0_{\text{Al}_2\text{O}_3} + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a^2_{\text{AlSiO}_4^{1-}}}{a_{\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}} \cdot a_{\text{Al}}^2 \cdot a_{\text{O}}^3} \quad (4-4)'$$

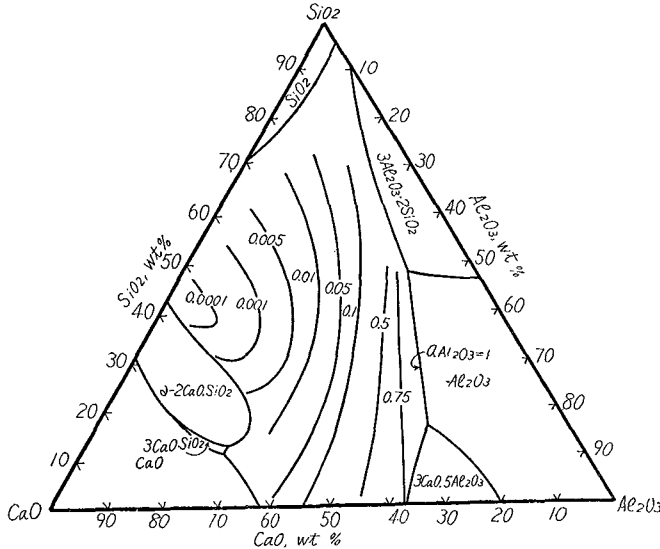
となり、 $a_{\text{Al}_2\text{SiO}_7^{4-}}/a_{\text{SiO}_4^{4-}}$ および $a^2_{\text{AlSiO}_4^{1-}}/a_{\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}}$ は $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ に等しいので、何れの場合も Al₂O₃ の生成反応(4-2)に帰一する。

従って、複電池に於て、両極の Fe-Al-C_{sat} 合金を同一組成とし、一方の鋳滓を標準状態(1630°C の Corandum)にとれば、他方の鋳滓の Al₂O₃ の活量は (4-5)

$$-E=0.0634 \log a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \dots\dots\dots (4-5)$$

となる。

CaO-Al₂O₃ 系鋳滓の起電力は基準鋳滓 (CaO 38.6%, Al₂O₃ 61.4%) に対してえられたもの故、これを Corundum 飽和鋳滓 (CaO 20.8%, SiO₂ 31.1%, Al₂O₃ 47.1%) に対する値に換算して (4-5)' より $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ を求めたが、基準鋳滓と Corundum 飽和鋳滓間の起電力は空起電力値と同一 order の為、正確な組成-活量図を決定しえなかった。CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系も CaO-SiO₂ 系と同様に $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ を求め、その結果を CaO-SiO₂-Al₂O₃ 三元座標上の等 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 線とし



第5図 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の等 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 線, 1630°C

て図示したのが第5図である。等 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 線の走向は CaO-SiO₂ 系の 2CaOSiO₂ 飽和と Al₂O₃ を結ぶ直線を軸として対称形となり、Taylor, Chipman⁸⁾ の与えた FeO-CaO-SiO₂ 系の等 AFeO 線の走向と対蹠的となる。Chipman らは 2CaO-SiO₂ と FeO を結ぶ直線上で FeO の活量係数 γ_{FeO} が極大となる理由として CaO と SiO₂ が 2CaO·SiO₂ を形成する傾向が極めて強い為、中性酸化物と見做しうる FeO の活量係数が增大する事を挙げているが、これは 熔滓構造を分子論的に考察したための欠陥と考えられ、熔滓中に存在するイオン相互の作用エネルギーの相違から説明せねばならない。Fe²⁺ は Ca²⁺ に比してイオン半径が小さく、陰イオンとの作用エネルギーによって O²⁻ と優先的にシボタクテックグループを形成し Ca²⁺ は比較的大きい珪酸イオンに取囲まれるため γ_{FeO} の増大が認められるのである。一方本系では Al³⁺ と O²⁻ の作用エネルギーは Si⁴⁺ に近く、珪酸イオンの中心原子を isomorphic に置換した錯イオンの形成が考えられる。実験結果から $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ の極小が 2CaO SiO₂ 飽和近傍に存在する事から、錯イオンとして Al₂SiO₇⁴⁻ の存在が妥当で、かかる錯イオン中に Al 原子が存在するとき、Al の活量係数は極めて減少すると考えられ、この場合、 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ は $a_{\text{Al}_2\text{SiO}_7^{4-}}/a_{\text{SiO}_4^{4-}}$ によって与えられ、 $a_{\text{SiO}_4^{4-}}$ の増大によって極めて小さな値となる。一定 Al₂O₃ 濃度で対称軸より酸性側に移行した場合の $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ の増大は Al の両性的挙動によって陰イオンより陽イオン Al³⁺ に転移するとき、Al の活量係数が急激に増大するためと思われる。一方塩基性側で $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ が増大するのは O²⁻ の増加によってアルミ珪酸イオンが単純な SiO₄⁴⁻、AlO₂¹⁻ に解離し、単純な AlO₂¹⁻ として存在するとき Al の活量係数が増大することを暗示する。

V. CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 系の SiO₂ 及び Al₂O₃ の活量

CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の SiO₂ 及び Al₂O₃ の活量を求めたと同様に複電池(a), (b)
 Fe-Si|CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃(I)|C|CaO-SiO₂-Al₂O₃(II)|Fe-Si…………… (a)

及び

Fe-Al-Csat|CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃(I)|C|CaO-SiO₂-Al₂O₃(II)|Fe-Al-Csat…………… (b)

の起電力より CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 系の SiO₂ 及び Al₂O₃ の活量を求めた。電池(a) に於ては電極合金として Si 42.1% の Fe-Si を、電池 (b) に於ては Al 33.5% 又は 18.7% の Fe-Al-Csat. 合金を用い、何れの場合も基準鉍滓は CaO 45.2%, 2.2%, Al₂O₃ 53.7% を選んで測定を行った。実験組成範囲は Osborn ら⁹⁾ によって決定された状態図に基き、電池 (a) では Al₂O₃ 10, 20% に於て CaO を MgO により10~30%置換せしめ、電池(b) では Al₂O₃ 10, 20% に於て CaO を MgO により10~20%置換した系である。

実験結果より CaO を MgO で置換すれば a_{SiO_2} は増大し、負偏倚は減少する。一方同一 MgO 濃度では Al₂O₃ 10%と20%の $\log a_{\text{SiO}_2} - N_{\text{SiO}_2}$ 曲線は交差し、SiO₂ 高濃度では Al₂O₃ 10%の SiO₂ の活量係数 r_{SiO_2} が大で、SiO₂ 低濃度では、逆に Al₂O₃ 20%の r_{SiO_2} が大となる。

Esin, Lepiuskii¹⁰⁾ が 1470°C に於て本系の a_{SiO_2} を複電池の起電力より決定しているため同一組成について比較検討した結果、SiO₂ 飽和近傍では実験温度に基く SiO₂ 飽和組成の相違によって、 a_{SiO_2} は必ずしも満足な一致を示さないが、SiO₂ 濃度の低い範囲では極めてよい一致をみた。

電池 (b) の測定結果より本系は CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系と同様に $\gamma_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ が組成によって著しく変化する事が確認された。Al₂O₃ 10%に於て MgO が 10%添加された系では N_{SiO_2} が 38.7% より増加しても減少しても $\gamma_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ は増大し、同様の傾向は MgO 20%添加の系にも認められた即ち本系の $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ は塩基度と密接な関係があり、MgO を CaO と等価な塩基と見做し、塩基度 (= $N_{\text{CaO} + \text{MgO}} / N_{\text{SiO}_2}$) と $\log a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ の関係を求めた結果、Al₂O₃ 20%では MgO を20%添加しても CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の $\log a_{\text{Al}_2\text{O}_3} - N_{\text{CaO}} / N_{\text{SiO}_2}$ 曲線と一致するが、Al₂O₃ 10%の場合には MgO の添加による $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ の増大が認められた。Al₂O₃ の活量に対する MgO の影響を把握するには更に広範囲の鉍滓組成について検討する必要があるが、本研究組成範囲では、MgO が CaO より若干弱い塩基として作用すると推定しうる。

IV. CaO-SiO₂, CaO-Al₂O₃, CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の CaO の活量

CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の CaO の活量は製鉄の基礎反応である脱硫反応の解明に極めて重要であるが、高温に於て可逆的な Ca 極を有する電池を構成する事は不可能と思われるので、本研究では a_{SiO_2} 及び $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ の実測値を用いて、Gibbs-Duhem 式 (6-1)

$$N_{\text{SiO}_2} d \ln a_{\text{SiO}_2} + N_{\text{Al}_2\text{O}_3} d \ln a_{\text{Al}_2\text{O}_3} + N_{\text{CaO}} d \ln a_{\text{CaO}} = 0 \dots\dots\dots (6-1)$$

より a_{CaO} を決定した。

(6-1) より

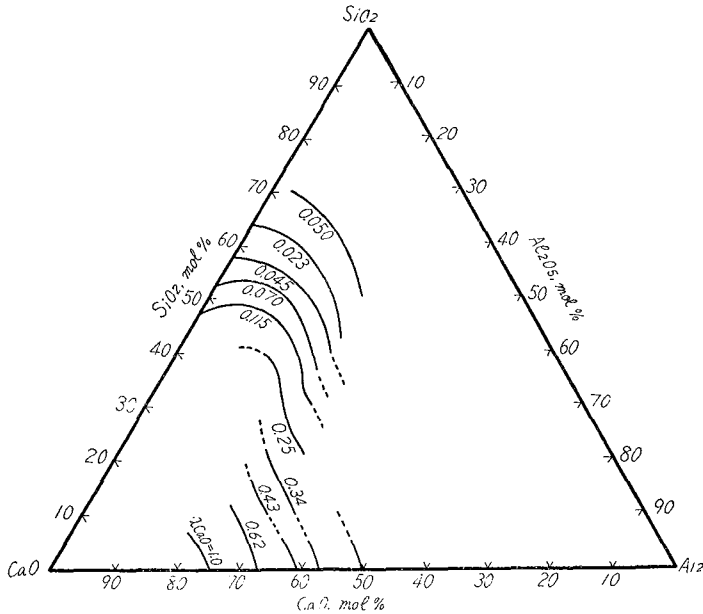
$$\ln a_{\text{CaO}} - \ln a^0_{\text{CaO}} = - \int \frac{N_{\text{SiO}_2}}{N_{\text{CaO}}} d \ln a_{\text{SiO}_2} - \int \frac{N_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{N_{\text{CaO}}} d \ln a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \dots\dots\dots (6-2)$$

(6-2) が導かれる。 a_{CaO} の標準状態として、1630°C における CaO 飽和鉍滓をとれば、(6-2) より a_{CaO} が算出しうる。CaO 飽和鉍滓を含む系として CaO-Al₂O₃ 系が存在し、

1630°C の CaO 飽和組成は CaO 61.2%, Al₂O₃ 38.5% であり, この鉍滓の a_{CaO} を標準状態として Gibbs-Duhem 式 (5-3)

$$\ln a_{CaO} = - \int \frac{N_{Al_2O_3}}{N_{CaO}} d \ln a_{Al_2O_3} \dots\dots\dots (6-3)$$

より CaO-Al₂O₃ 系の a_{CaO} を求めた. CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の a_{CaO} 決定には CaO 飽和近傍の a_{SiO₂}, a_{Al₂O₃} を知らねばならぬが, 本研究では当該組成の測定がない為, CaO 飽和近傍の等 a_{CaO} 線は CaO 液相線に沿うとして, CaO-Al₂O₃ 系の a_{CaO} より CaO 60%, SiO₂ 5%, Al₂O₃ 35% 組成の鉍滓の a_{CaO} を 0.78 と定め, Al₂O₃ 35% の系列について第 2 図及び第 5 図の等 a_{SiO₂} 線及び等 a_{Al₂O₃} 線の活量値を用いて (5-2) の図積分を行った. Al₂O₃ 35% 系列の



第 6 図 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の等 SiO₂CaO 1630°C

a_{CaO} は SiO₂ の増加と共に急激に低下し, N_{CaO}/N_{SiO₂} ≒ 0.9 の CaO 30, 35 Al₂O₃ 35% 組成では 0.056 であり, 更に SiO₂ が増加して N_{CaO}/N_{SiO₂} ≒ 0.5 の CaO 20, SiO₂ 45, Al₂O₃ 35% 組成では 0.005 迄低下する. Al₂O₃ 35% 系列の a_{CaO} を基礎として CaO 20, 30, 40, 50% の各系列に (6-2) を適用して, その a_{CaO} を求め, CaO-Al₂O₃ 系の結果と共に CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系等の a_{CaO} 線として与えたのが第 6 図である. その趣向は CaO を要とした扇形となり, Richardson, Finckham¹¹⁾ によって与えられた等 Sulphur capacity 線の趣向に類似する.

CaO 一定の各系列は何れも CaO-SiO₂ 系迄達しているのので, 本二元系の a_{CaO} を決定できる一方本系については第 3 図に示した如く, a_{SiO₂} が決定されているので, 二元系の Gibbs-Duhem 式

$$\ln a_{CaO} - \ln a^0_{CaO} = - \int \frac{N_{SiO_2}}{N_{CaO}} d \ln a_{SiO_2} \dots\dots\dots (6-4)$$

により独自に a_{CaO} を決定できる. a⁰_{CaO} として CaO 33.3, SiO₂ 66.7% 組成の鉍滓の 0.0175 をとり, (6-2) 式と (6-4) 式によって決定された a_{CaO} を比較すれば, CaO 35, 40, 52% 組成において前者がそれぞれ 0.026, 0.040, 0.170 となるのに対し, 後者は 0.024, 0.044, 0.148 でよい一致を示し, (6-2) による v_{CaO} の算出法が可成り信頼しうる事が確認された. CaO-SiO₂ 系については従来, SiO₂ の活量について多くの報告があり, 各測定者は 2CaOSiO₂ 飽和鉍滓の a_{CaO} = 1 として a_{CaO} を算出している. 本研究では固相 CaO を標準とした a_{CaO}

を求めたので、同じ標準状態により a_{CaO} を求めた Carter, Macfarlane,¹²⁾ Fulton, Chipman¹⁾ の結果と比較しうる。CaO-SiO₂ 系の組成-活量図の比較から、本研究結果は若干高い活量値を与える。即ち Fulton, Chipman は 2CaOSiO₂ 飽和鉍滓の a_{CaO} として 1600°C において 0.11 を与えているが、本研究結果をこの組成に外挿すれば 0.25 となる。また Fulton, Chipman は CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の Al₂O₃ 20%、20% における a_{CaO} としてそれぞれ 0.15, 0.18 を与えているが、本研究結果をこの組成に外挿すれば 0.2~0.3 となる。

VII. 結 言

製鉄熔鉍炉基本系鉍滓 SiO₂ 及び Al₂O₃ 活量を複電池の起電力より求め、CaO-SiO₂ 系の組成-活量図及び CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の等 a_{SiO_2} 等 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 線を 1630°C において決定した。この果を用いて Gibbs-Duhem 式より CaO の活量を算出し、CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の等 a_{CaO} 線を決定した。これらの結果を従来他の方法で求められた結果と比較検討した。

文 献

- 1) Chang, L. C. and G. Derge : Trans. Am. Inst. Min. Met. Engrs. 172 (1947) 90.
- 2) 坂上六郎 : 鉄鋼 39 (1953), 587, 680, 1240.
- 3) Baird, J. D. and J. Taylor : Trans. Faraday Soc. 54 (1958), 526.
- 4) Fulton, J. C. and J. Chipman : J. Metals 6 (1954), 1136.
- 5) Rey, M. : Discussion Faraday Soc., No.4 (1948), 257.
- 6) Fischer, W. A. und H. Vom Ende : Archiv Eisenhüttenw. 22 (1951), 417.
- 7) 的場幸雄, 三本木貢治, 中村元 : 鉄鋼 39 (1953), No. 11, 233.
- 8) Taylor, C. R. and J. Chipman : Trans. Am. Inst. Min. Met. Engrs. 154 (1943), 228.
- 9) Osborn, E. F., R. C. De Vries, K. H. Gee and H. M. Kraner : J. Metals 6 (1954), 33.
- 10) Esin, O. A. and B. M. Lepinskii : Doklady Akad. Nauk, SSSR, 88 (1953), 713
- 11) Richardson, E. D. and C. J. B. Fincham : J. Iron and Steel 178 (1954), 4.
- 12) Carter, P. T. and T. G. Macfarlane : J. Iron and Steel Inst. 185 (1957) 54.

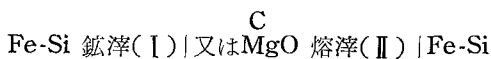
本研究を遂行するに当り終始、御指導を賜りました東北大学教授三本木貢治先生に深く感謝致します。

審査結果要旨

製鉄熔鋇炉の鋇滓は銑鋇石の夾雜物、骸炭の灰分、媒熔剤に由来し、その流動性、融解温度、反応性等を考慮して、珪酸30~40%、石灰35~50%、礬土5~20%、苦土5~10%、の組成範囲が選ばれる。そして鋇滓中の成分の活量は熔滓—熔銑間の諸反応の平衡条件の把握、銑鉄の成分調整等に極めて重要であるが、従来広範囲に亘って充分明らかにされていない。

著者は熔鋇炉の基本系鋇滓が強電解質であることに着目して、その珪酸及び礬土の活量を電池の起電力より求め、更に石灰の活量を算出した。

本論文は緒言と6章より成り、緒言において本研究を企画した理由を述べ、第1章で基本系鋇滓についての電気化学的研究を概観して、強電解質であることを認め、ついで電池の構成について検討した結果、珪酸の活量測定には



型の複電池が適当であるとし、鋇滓として珪酸—曹達二元系を用いて可逆性を検討した結果充分満足すべき結果を得た。

第2章は珪酸—石灰、一礬土系の珪酸の活量測定に関するもので、前記電池の一方の鋇滓を基準鋇滓とし、他方の鋇滓組成を変化して、1630°Cの起電力よりβ—クリストバライトを標準として活量を算出した。

その結果

- (1) 珪酸—石灰二元系の活量は従来の測定によく一致し、本測定法の妥当性が認められ、
- (2) 珪酸—石灰—礬土系の活量より三元座標上に等活量線を描けば複雑な走向を示し、これは礬土の両性的挙動に帰因することが明らかにされた。

以上の測定は従来の研究に比して広範囲に亘り、測定法に創意と工夫が認められる。

第3章は石灰—礬土系、石灰—礬土—珪酸系の礬土の活量に関するもので、この場合の電極は炭素飽和の鉄アルミニウム合金を用い、1630°Cで第2章と同様の方法で測定した。その結果注目すべき点は三元座標上に画いた等活量線の走向より、礬土一定濃度では石灰—珪酸二元系の $2\text{CaO} ; \text{SiO}_2$ 飽和点と礬土を結ぶ直線上で活量は極小となり、塩基度がこれより増大しても減少しても活量は増大し、また礬土の濃度が増大する程塩基度の影響が小さくなることが明らかにされた。熔鋇炉の基本系鋇滓の礬土の活量については従来実測値が乏しく、本研究で始めて広範囲の測定がなされたものである。

第4章は珪酸—石灰—礬土—苦土系における1630°Cにおける珪酸及び礬土の活量測定に関するもので、鋇滓の礬土は10%及び20%の二系列とし、各系列で苦土を10~30%の範囲で変化せしめた。測定結果より

- (1) 珪酸の活量は礬土を一定として石灰を苦土で置換すると増大し、苦土を一定として礬土を増加せしめると、高珪酸側では減少し、低の珪酸側では増大する。
- (2) 礬土の活量は礬土10%の系では苦土の存在によってやや増大するが、礬土20%の系では苦土の影響は認められない。

などが明らかにされ、苦土は本系において石灰よりやや弱い塩基として作用し、また礬土は両性的挙動をなすことが確認された。

第5章は石灰—礬土系、石灰—珪酸系、石灰—珪酸—礬土系の石灰の活量に関するもので、既に求められた珪酸及び礬土の活量を用いてGibbs—Duhem式によって算出した。その結果特に重要な知見は石灰—珪酸—礬土系の活量で三元座標上に等活量線を描けば、石灰を要とする扇形

となり、その走向は本系の等脱硫能を示す曲線の走向と一致することが確認された。本系における石灰の活量は脱硫に関連して重要であるが、従来倚るべき数値がなく本研究によって始めて広範囲に亘り明らかにされた。

第6章は結論である。

以上の如く本論文は熔鋳炉の基本系鋳滓成分の活量を実測並びに計算によって求めたもので、測定法は創意に富み、得られた結果は鉄冶金学の基礎的研究に新知見を加え、技術上有用な資料を提出したものと観るべきである。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。