技術資料

ス ラ グ の 塩 基 度*

岩 本 信 也**

Basicity of Slag*

by Nobuya Iwamoto**

1. 緒 言

溶接の分野においてフラックスを用いる溶融溶接法（被覆アーク溶接，サブマージアーク溶接エレクトロスラグ溶接など）は以下にのべる利点を有しているため広く一般化されている。

（イ）スラグ・メタル反応により溶融池中の不純物元素，磷及び硫黄を除去する。また，有効元素の分配を制御する（化学反応）

（ロ）ガス・メタル反応をスラグにより妨げる（遮断効果）

（ハ）溶融池の急速凝固を妨ぐ（保熱効果）

（ニ）ビード形状を整える（物理効果）

（ホ）アーク形状の制御（イオン効果）
など

本稿では，一般の方々にとって理解しにくい溶融フラックス（反応進行後はスラグと呼ぶ）の性質を，塩基度なる概念で統一することが可能かどうかを出来る限りやさしい記述でもって行ってみた。

2. 定 義

私達は，水溶液での中和反応を理解するため，溶液の性質に酸・塩基の概念を当てはめることを抵抗なく一般化してきている。

この考えによれば，「酸とは水溶液中で解離して水素イオン（ H^+ ）を放出するものであり，一方塩基とは水酸化イオン（ OH^- ）を放出するものである。さらに酸の強弱は水素イオンの解離の易さ，即ち同じ条件で多量の水素イオンを放出するものを強酸と定義づけている。この度合いは，pHメーターで読みとることができる。

$$pH = -\log H^+ \quad \dots\dots(1)$$

同様の考え方を溶融酸化物に当てはめると，水溶液で取扱った水素イオン又は水酸イオンの放出の度合いで強弱を判定したのと異なって，自由酸素イオン（すなわち溶融体を構成する基体に結合の形で拘束したものの以外の遊離した酸素を意味する）と金属イオンに解離する度合いでもって塩基性の強弱を決定することになる¹⁾。

逆に酸性物質は，塩基性物質が解離した自由酸素イオンを自分の基体中に取り込む強さの大小でもって，その強弱が規定されることになる。

水溶液の場合，水素イオンと陰イオンあるいは陽イオンと水酸イオンの結び付きは配位結合あるいはイオン結合によって決定される。一方溶融酸化物の場合は，金属と酸素の結合はイオン結合を伴う共有結合に支配されており，結合力も強く従って酸素イオンを放すためには多量のエネルギーを必要としそのため高温でしかその事象は観察されない。

溶融酸化物における酸性・塩基性は，金属と酸素の結合力できまり，表1に示すような結合力あるいはクーロン力（陽イオン－酸素パラメタ）で整理されるが，それらの値の大きいグループは，金属イオンと酸素イオンに解離しにくく逆に他の物質が解離した酸素イオンを自分の基体に取り込むことから酸性と定義されることとなる¹⁾。

表1のグループ3の解離は，鉄鋼あるいはガラスの教科書に次式のように記述されている。

この記載は次のような誤解を招いている。(2)－(6)式を眺めると，左辺のいずれの物質も等しく酸素イオンを解離するものと考えられがちである。

もちろん企業サイドの開発研究からは，経験学的に遊

*原稿受付 昭和55年2月25日

**正 員 大阪大学溶接工学研究所 Member, Welding Research Institute of Osaka University

表 1 場の強さによるカチオンの分類¹⁾

	Ion	Radius, Å.	Coordination number	Cation-oxygen distance, a	Electron potential, z/r	Field strength, z/a^2
Group 1	P ⁵⁺	0.34	4	1.55	15.0	2.10
	Si ⁴⁺	0.39	4	1.60	10.0	1.57
	B ³⁺	0.20	3	1.36	15.0	1.63
			4	1.50	15.0	1.34
Group 2	Ti ⁴⁺	0.64	6	1.96	6.3	1.04
	Al ³⁺	0.57	4	1.77	5.3	0.96
			6	1.89	5.3	0.84
	Be ²⁺	0.34	4	1.53	5.9	0.86
	Zr ⁴⁺	0.87	8	2.28	4.6	0.77
			6	2.10	2.6	0.45
Group 3	Mg ²⁺	0.78	6	2.38	1.8	0.33
	Ca ²⁺	1.06	6			
	Ba ²⁺	1.43	6	2.75	1.4	0.24
	Li ⁺	0.78	6	2.10	1.3	0.23
	Na ⁺	0.98	6	2.30	1.0	0.19
	R ⁺	1.33	6	2.65	0.7	0.13

離 O²⁻ を放出する度合いに違いがあることを把握しているし、当然、経験と学理は一致する。

これらを説明する事象として、良く理解されている事柄に次のようなことがある。

(イ) 溶融スラグに MgO が含有されても、脱硫反応には CaO と等価に働かない²⁾。

(ロ) 溶融スラグにおける (Fe_xO) の活量でもって溶融金属の溶解酸素量が支配されると考えられるが、溶接に使用する溶融フラックスが最終的に含有する (Fe_xO) 量は、特殊の場合を除いて略一定の値をとるものと考えられている³⁾。したがって、場合により変動する溶融金属の酸素量を説明する主要な因子とも考えにくい。

(ハ) 溶接フラックスに良く用いられる水ガラスの成分の Na₂O の方が CaO よりも自由酸素イオンを放出し易い⁴⁾。

以上の二、三の例からわかるように、(2)–(6) 式の記述がイオンの完全解離を意味するものと誤解することは、正確な理解を妨げる以外の何物でもないことがわかる。

3. 溶接フラックスの構造の基礎^{5)–18)}

前報にも記載したように、各酸化物の金属–酸素の結合力の大きいものは酸素を解離しにくい(1)–(6) 式のような完全解離反応は考えることができない。したがって、この場合にはそのような酸化物はどちらかといえば酸性物質として分類されることとなる。特に地殻構成主要成分の SiO₂ は、ダイヤモンドと同様に三次元網目構造を形成する。したがって熱エネルギーを考えても

原子位置の回転など変位が起こりにくく粘性が大となる。

P₂O₅ も B₂O₃ もこれと似た連鎖構造となる。このため、SiO₂、P₂O₅ や B₂O₃ を主成分とした溶融フラックスを凝固させても粘度が高いため溶融時の原子配列の不規則性がそのまま常温に持ち来たされるためガラス状物質となる。

今主成分としての酸性物質の海の中に塩基性物質を投入すると次のような反応が生じる。

化学の基本として、酸素は外殻電子の数から 2 本の結合の手を出しており、相手の 2 本の手と組合さって初めて安定な希ガス構造となる。2 本の手がすべて結合している酸素を O⁰ と記す。一方 (8) 式の右辺に記載されたように一本の結合の手が余っている酸素を O⁻ と記す。

塩基性成分の量が酸性成分の量に比して、SiO₂ ≤ MO_{1/2} の条件になると、(7) 式の網目はすべて (8) 式のように切断される以上に酸素イオンは過剰となり、大海の中を漂うこととなる。この酸素イオンを O²⁻ と記載する一方、自由酸素イオンと名付ける。このものは O⁰ や O⁻ と比して、反応性が強く、特に脱硫反応、脱磷反応に効くことになる。

(8) 式を書換えると次のようになる。

表2 年代別のスラグ塩基度に関する提案

No.	Basicity	year
1	$\%O(\text{from MO})/\%O(\text{from SiO}_2)$	1868
2	$\%(\text{MeO})\%(\text{SiO}_2) + \%(\text{Al}_2\text{O}_3)$	1892
3	$\%(\text{CaO})/\%(\text{SiO}_2)$	1901
4	$\frac{(\text{MeO}) - 3(\text{P}_2\text{O}_5)}{(\text{SiO}_2)}$	1922/23
5	$\%(\text{CaO}) - 1.86\%(\text{SiO}_2) - 1.19\%\text{P}_2\text{O}_5$	1934
6	$pO = -\log aO^{2-}$ (Auther added)	1940*
7	$\frac{(\text{CaO}) - 4(\text{P}_2\text{O}_5)}{(\text{SiO}_2)}$	1942
8	$(\text{MeO}) - 2(\text{SiO}_2) - 4(\text{P}_2\text{O}_5) - 2(\text{Al}_2\text{O}_3) - (\text{Fe}_2\text{O}_3)$	1946
9	$\frac{(\text{MeO})}{(\text{SiO}_2) + 2(\text{P}_2\text{O}_5) + 1/3(\text{Al}_2\text{O}_3) + 1/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$	1946
10	$\frac{\%(\text{CaO})}{\%(\text{SiO}_2) + \%(\text{P}_2\text{O}_5)}$	1947
11	$(\text{CaO}) + 2/3(\text{MgO}) - (\text{SiO}_2) - (\text{Al}_2\text{O}_3)$	1949
12	$\frac{\%(\text{CaO}) + \%(\text{MgO})}{\%(\text{SiO}_2) + 0.6\%(\text{Al}_2\text{O}_3) \left[\frac{\%(\text{CaO}) + \%(\text{MgO})}{\%(\text{SiO}_2)} - 1.19 \right]}$	1956
13	$\frac{\%(\text{CaO}) + 0.7\%(\text{MgO})}{0.94\%(\text{SiO}_2) + 0.18\%(\text{Al}_2\text{O}_3)}$	1960
14	$\frac{\%(\text{CaO}) + \alpha\%(\text{MgO}) + 2.0\%(\text{MnO})}{\%(\text{SiO}_2) + 0.6\%(\text{Al}_2\text{O}_3) \left[\frac{\%(\text{CaO}) + \alpha\%(\text{MgO})}{\%(\text{SiO}_2)} - 1.19 \right]}$ where, $\alpha = \frac{1.84\%(\text{SiO}_2) - 0.9\%(\text{CaO})}{\%(\text{SiO}_2) + 0.9\%(\text{MgO})}$	1962
15	$pO = -\log O^{2-}$	1971

4. 塩基度を求めるための方法

4.1 添加酸化物を酸性・塩基性として分類する方法

表2¹⁹⁾に示すように、化学反応後のスラグの塩基度＝(Σ 塩基性/Σ 酸性)のパラメタでもって、熔融金属—スラグ間の元素の分配率、例えば (FeO)/(O), (MnO)/(O)/(O), (S)/(S) など(こてで()印はスラグ中に、又[]印は熔融金属中に含有される化合物又は元素の量を記す)との関係を諸研究者は対応させて来た。このようにして、何 mole 塩基性物質が 1 mole CaO とまた何 mole の酸性物質が 1 mole SiO₂ に換算できるかの当量値を決定してきた。けれども、この扱いはスラグ中で各成分酸化物がお互いにどのように結びつくかということを考えていない。

この表では、塩基性酸化物 (CaO, MgO) が、それぞれ研究者が使用した実験条件において、上述の (2)–(6) 式のようにすべてが、熔融フラックス中で、等価にイオン化(酸素を放出する)するのではなく、異なった解離度で分解すると考えた方が、うまく実験値を整理説明できると考え、各個有の係数を与えたものである。

すなわち、この表の問題点は、如何なる実験も整理説明ができる普遍的な塩基度表示をしていないため(本質

的には定義不可能であろう)、結果として個々に提出された値が信頼されないこととなっている。

現在、溶接の分野で最も良く信頼されている森式表示(B_L)²⁰⁾は次のように示される。

$$B_L = \sum a_i \cdot N_i \quad \dots\dots\dots(7)$$

各種酸化物の a_i の値として

CaO (6.05), SiO₂ (−6.31), TiO₂ (−4.97), Al₂O₃ (−0.2), MnO (4.8), MgO (4.0), FeO (3.4) を与えている。

各種酸化物の係数決定法としては、酸化鉄へのフラックス添加量を増してゆき、スラグ中の Fe³⁺/Fe²⁺ + Fe³⁺ 比の変化を分析で求め、それらの値を結びフラックス量零に内挿した時の値でもってそのフラックス自身の塩基度とする。フラックス成分の種類を変えることから、各個有成分の塩基度の係数を求めたものである。この研究に用いたフラックス組成領域では、TiO₂ も Al₂O₃ も酸性として働くとの結果を得ている。

4.2 溶接フラックス中にある種の分子化合物が安定に生成すると想定し、過剰塩基性成分を計算で求める方法

Schenck は、熔融スラグ中において、自然界に生成されている安定鉱物組成と類似なものが存在すると考える

図1 塩基性平炉(1540-1660℃)での硫黄分配と過剰塩基の関係

図2 塩基性製鋼スラグの脱硫能(酸性ならびに塩基性酸化物が1:1で中和する)

複雑な分子論説を提案した^{21,22)}。その後、多数の研究者は熔融スラグに生成存在する分子種を単純化して考える取扱いを進展させた。Zecke の提案も同様の範疇に属するものである^{22,24)}。

一例として、Grant らの提案式を与えておく²⁵⁾。

この種の考えと、スラグメタル間の硫黄分配を組合せた結果を図1に示す。さらにフラックスの性質を整理した考えのものをのべてみる。

この場合の取扱いとしては

(イ) FeO , CaF_2 は中性として扱う。

(ロ) 塩基度 $b = (\text{CaO}) + (\text{MgO})_2 / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ を用いる。

(ハ) 高塩基性スラグ ($b > 2.3$) では、1 mole の SiO_2 , Al_2O_3 と 2 mole の CaO , MgO と反応する。

(ニ) 中間塩基性スラグ ($b = 1 \sim 2.3$) では、1 mole の酸性成分と 1 mole の塩基性成分と反応する。と考え、スラグ・メタルの硫黄分配率とスラグの(Fe_xO)量を対比したのが図2である²⁶⁾。(ハ)(ニ)の処理で計算によって求められた過剰 CaO と横軸にとった

図3 CaO-SiO_2 アルカリ土類酸化物系における水素の溶解度

(Fe_xO) 量と脱硫能を対比することから、 CaO が多い程、(Fe_xO) が少ない程、メタルからの脱硫能が良いことが判る。

4.3 ガス溶解度を用いるフラックス塩基度の決定

4.3.1 水蒸気溶解度²⁷⁾

一例として、フラックスの簡易塩基度 (CaO/SiO_2 比) と蒸気溶解度の関係を図3²⁸⁾に示す。

の関係から熔融フラックス中の O^{2-} 量と水蒸気溶解量と対応することから

$$\Delta pO = \log \left[\frac{X_1(\text{H}_2\text{O})}{X_2(\text{H}_2\text{O})} \right] \quad \dots\dots(10)$$

ここで、

ΔpO ……ペーオー、 pH に準ずる値 (塩基度)

$X_1(\text{H}_2\text{D})$, $X_2(\text{H}_2\text{O})$ ……供試フラックス X_1 , 標準フラックス X_2 の水蒸気溶解度

の関係を用いて比較塩基度を各個成分に指数づけることができる²⁶⁾。

4.3.2 炭酸ガス溶解度

Tomlinson は、スラグの塩基度が増大するにつれて炭酸ガスの溶解度が増大すると指摘した²⁹⁾。其後、種々の研究者の結果として³⁰⁾、

(イ) フラックス成分の CaO 量を増やしても、炭酸ガスの溶解度は想像した程増大しない。この結果は、フ

表3 計算 J 値($J = [\text{Na}^+]^2[\text{O}^{2-}]^2/[\text{O}^0]$)と 1370°C, $\text{SO}/\text{分圧} = 0.01$ 気圧での各種ガラスの SO_2 溶解度³¹⁾(モル%)

Glass	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	SO ₃	J
1	0.721	0.136	0.127	0.00745	0.0154
2	0.741	0.089	0.159	0.00664	0.0205
3	0.707	0.200	0.083	0.00280	0.0080
4	0.653	0.195	0.133	0.01216	0.0315
5	0.685	0.144	0.154	0.01066	0.0317
6	0.778	0.090	0.123	0.00360	0.0084
7	0.778	0.144	0.071	0.00133	0.0029

図4 Na_2O - CaO - SiO_2 ガラスの添加 SiO_2 量と J の関係

ラックスにおける添加 CaO が (4) 式のように単純に容易に酸素を放出するものでないとの第 2 節の記載を良く説明する。

(ロ) (9) 式と同様に

$$\Delta p\text{O} = \log\left[\frac{X_1(\text{CO}_2)}{X_2(\text{CO}_2)}\right] \quad \text{.....(11)}$$

の塩基度表示は良い結果を与える²⁰⁾。

4.3.3 亜硫酸ガス溶解度³¹⁾

の関係から、フラックスの亜硫酸ガスの溶解度が、フラックスの O^{2-} 量と対応することが判る (表 3)。

図 4 の例から判るように、フラックス中の CaO は Na_2O に較べて亜硫酸ガスの溶解度は小さく、前述第 2 節の説明を良く説明できる³²⁾。

4.4 着色剤の色変化から塩基度を決定する方法

着色剤の有効範囲は、そのものの色変化に必要な内部酸素圧で決まり、pH の決定に用いられる各種インジケーターと同じように必ずしも連続的に内部酸素圧変化を指示することができない欠点を有しているが単独着色剤の使用でなく複合使用することからその応用の拡大が望まれる。

一例として、ガラスに修飾イオンを変えたときの $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ 比の変化を図 5³⁴⁾ に与えるが、等量の修飾イオンの添加のさいの $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ の比の違いから、或いは同一 $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ 比を与えるさいの必要な修飾イオンの量比でもって塩基度を定めることができる。このさいの反応は

フラックス中の O^{2-} 量でもって M^{3+} の濃度が変化し色変化が支配される。

図 6 に縦軸に $-\log p\text{O}_2$ (12) 式からフラックスの塩基度に対応) をとり、その変化を着色剤の色変化量から求められることを示している³⁵⁾。

古くから、フラックスの塩基度 (即ちフラックス中の酸素イオンの活量) を $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ 比でもって表示できることが常識となっている (森式も同様)。鉄イオンの状態変化を最も良く物理的に決定できる方法として、メスバウアー効果の応用がある。私共の結果の一例を図 7¹⁶⁾ に示す。 CaO - SiO_2 系フラックスの CaO 量を変化させた場合と平衡気相の酸素圧 (12) 式参照) を変化させた場合の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 量比の変化を求めたものである。フラックス中の成分を変えてゆくことから前述のやり方で各種成分の塩基性・酸性の値を与えることができる。

4.5 酸素濃淡電池を用いて自由酸素イオン量を決定する方法

1940 年代から、北欧、ドイツで電気化学的にガラス中の自由酸素イオン量を定めるための実験が行なわれて来た。近年、Frohberg らも同様の考えでもって、塩基度を次のように表示しようと考えている¹⁹⁾。

$$p\text{O} = -\log a\text{O}_2 \quad \text{.....(14)}$$

ここで

$p\text{O}$... 水溶液での pH に類似した考え

$a\text{O}_2$... 自由酸素イオンの活量

実験は次の系でもって実施している³⁶⁾。

$$\frac{p\text{t}}{\text{O}_2(1 \text{ atm})} \left| \frac{X \cdot \text{Na}_2\text{O}}{(1-x)\text{SiO}_2} \right| \frac{0.4 \text{ Na}_2\text{O}}{0.6 \text{ SiO}_2} \left| \frac{p\text{t}}{\text{O}_2(1 \text{ atm})} \right| \quad \text{.....(15)}$$

同様の実験を K_2O - SiO_2 系に就いても実施している。セルの起電力を測定して、

$$E = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{a'_{\text{Na}_2\text{O}}}{a'_{\text{Na}_2\text{O}}} \quad \text{.....(16)}$$

表 4 各種発色イオンが示す色³³⁾

Ion	Networkformer	Modifier
Cr ³⁺	—	green
Cr ⁶⁺	yellow	—
Cu ²⁺	yellowish-crown	blue
Cu ⁺	—	colorless, brown fluorescence
Co ²⁺	purple	pink
Ni ²⁺	purple	yellow
Mn ²⁺	nearly colorless, green fluorescence	weak orange, with red fluorescence
Mn ³⁺	purpule	—
Fe ²⁺	—	absorption in the infrared
Fe ³⁺	deep brown	weak yellow to pink
U ⁶⁺	yellowish-orange	weak yellow, strong green fluorescence
V ³⁺	—	green
V ⁴⁺	—	blue
V ⁵⁺	colorless to yellow	—

図 5 種々のアルカリ珪酸塩ガラスの1400℃での6価ならびに4価のクロムイオンの平衡比

図 6 酸素分圧と各種金属の還元性ならびに酸化性イオン比の関係

図 7 CaO—SiO₂ 系ガラスの添加 CaO 量および酸素分圧と 3 価ならびに 2 価鉄イオン比の関係

ここで

$$a'_{\text{Na}_2\text{O}} \cdots x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2 \text{ 系の } \text{Na}_2\text{O} \text{ の活量}$$

$$a''_{\text{Na}_2\text{O}} \cdots 0.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.6\text{SiO}_2 \text{ 系の } \text{Na}_2\text{O} \text{ の活量}$$

さらに Na^+ イオンの活量が $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比に独立と無理して彼らは考えて次の式を仮定した,

$$a''_{\text{O}^{2-}}/a'_{\text{O}^{2-}} = a''_{\text{Na}_2\text{O}}/a'_{\text{Na}_2\text{O}} \quad \cdots \cdots (17)$$

ゆえに

$$a''_{\text{O}^{2-}}/a'_{\text{O}^{2-}} = \exp\left(-\frac{2EF}{RT}\right) \quad \cdots \cdots (18)$$

を用いて自由酸素イオンの活量が標準の系のそれとの比較値で求まることになる。

このようにして求めた値が他の方法で求めた値と一致

しないことから、このやり方を Wagner は疑問視し、本来単独の O^{2-} イオンの活量は原理的に測定不可能であると述べている³⁷⁾。

さらにガラスの系から溶接フラックスの系のような高温に應用するさいには酸素電池の材料の侵蝕による濃淡鼓電力による誤差の問題が生じる。

4.6 其他の物理的や化学的方法による 自由酸素 イオンの決定

我々は、凝固フラックスの屈折率が、イオン半径の大きい陰イオン（酸素、弗素など）によってその値が支配されるという原理を用いて、 Na_2O 、 K_2O 、 $PbO-SiO_2$ の各々の系の自由酸素イオン量を決定して来た¹⁵⁾。

このやり方を $CaO-SiO_2$ 、 $MnO-SiO_2$ に CaF_2 を加えた系に應用して弗素イオンの結合状態を決定した³⁸⁾。

我々は、またラマン分光法を使用して、 1100 cm^{-1} 近傍に現われる $Si-O$ ボンドの伸縮振動 (ν_3) を詳細に計算残処理して 4 本のピークに分離することから、自由酸素イオン量を $PbO-SiO_2$ 、 $CaO-SiO_2$ 系に就いて求めた¹⁸⁾。

さらに $CaO-SiO_2$ 系に CaF_2 を加えた系での弗素イオンの結合状態を決定した³⁹⁾。

両方の解析によって得られた結果は良い一致を示している。Brückner らはアルカリ珪酸塩、とそれにアルミナを加えた系のガラスの ESCA による光電子スペクトルの O_{1s} ピークを分解して自由酸素イオン量を求めた^{40,41)}。其後日本でもこのやり方を用いた研究が実施されている^{42,43)}。

Götz らは⁴⁴⁾ Lentz の方法⁴⁵⁾を展開しトリメチルシリル誘導体・高温ガスクロマトグラフィーを用いて、ガラスの各種珪酸陰イオン誘導体を生成させ、高温ガスクロマトグラフから、自由酸素イオン量を求める方法を展開した。現在日本でもこの方法を改良した方法が用いられている⁴⁶⁾が、 Al_2O_3 をふくむ系においては難点が生じている。

5. サルファイドキャパシティー*⁴⁷⁾

前述したように溶鋼から溶融フラックスへ、(19) 式のように硫黄が移行する容易さは、溶融フラックス中の自由酸素イオン量の大小に依存することがわかった。

したがって脱硫率がフラックスの塩基度と関係することが知らされた。

* (19式より $C_S = (\%S) \sqrt{P_{O_2}/P_{S_2}}$

今、問題を零圧気（気相）中に含まれる硫黄ガスが、溶融フラックスの組成（自由酸素イオン、即ち塩基度）とどのような関係をもってとけこめるかを考えてみる。勿論、零圧気（気相）の酸素圧が低いか高いかによって、溶融フラックス中に溶解する形は、サルファイドあるいはサルフェートとなる。

又

したがって、気相から溶融フラックスへの硫黄ガスの溶解結果が、溶融フラックスの塩基度を決定する手段となり得るかどうかは興味ある問題である。特に本方法を用いた場合フラックスの添加 CaF_2 が硫黄ガスの溶解に働かないかどうかは興味あるところでありこれも併せて紹介する。

図 8 は各種フラックスの挙動を示したものである⁴⁸⁾。純 Fe_xO 液体が最もガスの硫黄溶解に効果あることが理解される。同様に添加塩基性成分の活量と硫黄ガスの溶解度の間に関連性があることが理解される。例えば $CaO-Al_2O_3$ 系と $CaO-SiO_2$ 系を比較する場合、後者の場合には CaO が SiO_2 に拘束されるのに反して、前者の拘束を受けず従って CaO の活量は大きくなり、自由酸素イオン量が多いため気相の硫黄ガスの溶解度が大きくなる結果を示す。図に与えられていない他の系に於て、溶融フラックスへの気相硫黄ガスの溶解挙動と溶鋼から溶融フラックスへの硫黄移行挙動の間に相関性のないものもあるが、それらの系を除けば、略両者の性質に良い相関性を認めて良いこととなる。図 8 の中の CaF_2 の役割に就ては、其の添加が CaO 単独に又 $CaO-Al_2O_3$ 系に於て、 CaO 量の多い場合、気相硫黄の溶解に効果することが理解され、非常な特徴として、零圧気の酸化還元に関係しないことが指摘されたに留まった。一方森式の塩基度表示では CaF_2 が中性であることがわかっている。

しかし、図 9 は $CaO-SiO_2$ 系の一定 $\frac{CaO}{SiO_2}$ 比のものへの添加 CaF_2 を添加増大したとき、 CaF_2 の塩基性の値を初めて定着化した大きい業績である⁴⁹⁾。この結果から、 CaF_2 は定義の方法の異なる塩基度においていつも中性として考えるべきでないことが立証された。このことは我々の諸結果^{14,38)} や渡辺⁵⁰⁾ の取扱いで可成り明らかとなっていた。

図10に示す結果は、ボンド型フラックスを使用した

図8 種々の系のフラックスとサルファイドキャパシティの関係

b. f. : 高炉スラグ(1500℃)
a. h. : 酸性平炉スラグ(1650℃)
b. h. : 塩基性平炉スラグ(1650℃)

CaO-Al₂O₃-CaF₂ スラグ

$$\text{では } \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaF}_2} = \frac{1.3}{1}$$

図9 CaO/SiO₂ 比 = 1.28 のスラグのサルファイドキャパシティに及ぼす CaF₂ および B₂O₃ の影響 (1530℃)

SAW の溶接金属中の等酸素量線を描いたものであるが、著者は使用 CaO₃ の酸化性を強調して、CaF₂ 添加の意味を無視しすぎているように考えられる⁵¹⁾。

図10 ボンド型フラックス組成と溶着金属中の酸素量 (但しファイヤーは0.008%酸素を含有)

6. 元素分配率と塩基度

溶接の分野において、マンガン・珪素あるいは合金材として添加した種々の金属の溶融スラグと溶融池の間の分配が、使用フラックスの塩基度とどのような関係をもつかがよく論ぜられている。

ある元素の分配率が塩基度の代用として用いられる例を、図11、図12に示す。図11はフラックス中の過剰 CaO 量と脱硫能を対比したものであり⁵²⁾、先にのべたように

式から、遊離 CaO がフラックス中に多ければ多い程、すなわち、自由酸素イオン量が多い程、反応は右へ進む。

図12は、マンガンの分配率の逆数と脱硫能を対比したものであり、横軸の右にゆく程、溶融池の酸素量が少ない (すなわち、フラックス中の Fe_xO の活量が小となる) と脱硫反応が進行することを示した図2の結果と合致する。

以上はマンガンの分配率に就ての例を示したものであるが、次に珪素の分配率に就て触れてみたい。

鉄鋼製鉄において、とくに溶鉱炉内反応で珪素の問題は重要であり、ふるくから反応速度論の立場で数多くの研究者たちがこの問題を繰返し取扱ってきた。

それらの結果を総括すると、

(1) SiO₂ の還元反応は非常におそい。従って珪素の分配率を求めるための平衡実験は完全でない。

(2) 溶鉱炉スラグ組成は、平均として33% SiO₂ の還元が律速する。

図11 過剰 CaO と脱硫率の関係

図12 マンガン分配率と脱硫率の関係

(3) 事実、スラグの簡易塩基度 (CaO/SiO_2) と珪素の分配率の関係を対比づけようとした実験でも値がバラツキている。

このように、フラックスの塩基度を決定するのに、珪素の分配率を使用することはできない。

7. 光学塩基度

Duffy と Ingram は、微量の金属イオン ($d^{10}\text{S}^2$ の電子配置をもつ Ti^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+}) を酸化物ガラスに添加することによって、酸化物からの電子授受の程度を実験的に求めることから、この概念の有用性を立証してきた⁵³⁾。その情報は、 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1(\text{S}^2 \rightarrow \text{sp})$ の分光シフトの遷移から求めている。実験にさいしては、標準酸化物として CaO をとり、それに Pb^{2+} をプローブした場合の分光値と、 CaO 以外の酸化物における分光値のシフトの相対比をとる。 Pb が自由イオンとして存在する場合の分光値 $\nu_{\text{自由イオン}} = 60,700 \text{ cm}^{-1}$ であるが、 CaO 中に Pb^{2+} をドーピングさせるとき $\nu_{\text{CaO}} = 29,700 \text{ cm}^{-1}$ となる。従って、其の差、 $60,700 - 29,700 = 31,000 \text{ cm}^{-1}$ を標準の振動数シフトとする。今検定しようとする CaO 以外の酸化物に Pb^{2+} をドーピングさせた場合の分光値を ν とすると、

$$\Sigma = 60,700 - \nu / 31,000 \quad \dots\dots\dots(22)$$

酸化物の種類によって、分光シフトが紫外線領域から離れる場合とか、乳白化して光を透過しない場合もあるが、多くの研究から、塩基度補正パラメタ (γ) を求めることによって、どのような組合せのガラス組成に就ても値を求めることができる。

$$\Sigma_{\text{Th}} = X_A / \gamma_A + X_B / \gamma_B + \dots \quad \dots\dots\dots(23)$$

ここで、 X_A 、 X_B ……は各陽イオンの酸化数で中和される負荷電の分率に相当するもので、例として $\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5$ (1:1) を考える場合、 $X_{\text{Ca}^{2+}} = 1/6$ 、 $X_{\text{P}^{5+}} = 5/6$ になる。

以上の結果を総括したのが表5である。

(23) 式を変形すると次式のようになる。

$$\Sigma_{\text{Th}} = X_A \Sigma_A + X_B \Sigma_B + \dots \quad \dots\dots\dots(24)$$

この結果を用いると⁵⁴⁾、Bell らの整理⁵⁵⁾ によるサルファイドキャパシティーの不完全さが修正されるとのべられている。

8. 溶融池の酸素量を決定する要因

溶接金属の酸素含有量と使用フラックスの塩基度の関係は、一般に酸性フラックスの場合酸素量が高くなるが塩基度が大になるにつれて減少し、一定値に近づく⁵⁶⁾。

図13の解釈として

(1) 酸性領域では、 SiO_2 が高いため a_{SiO_2} が高くなる。

の分解反応は Si-O ボンドの強固な結合から考えても

表 5 塩基度補正パラメタ (γ) と理論酸化物塩基度⁵⁵⁾

元 素	γ	酸 化 物	A
K	0.73	K ₂ O	1.4
Na	0.87	Na ₂ O	1.15
Ba	0.87	BaO	1.15
Li	1.00	Li ₂ O	1.0
Ca	1.00	CaO	1.0
Mg	1.28	MgO	0.78
Al	1.65	Al ₂ O ₃	0.605
Zn	1.82	ZnO	0.55
Si	2.09	SiO ₂	0.48
B	2.36	B ₂ O ₃	0.42
H	2.50	H ₂ O	0.40
P	2.50	P ₂ O ₅	0.40

図13 CaO-SiO₂ ならびに CaO-SiO₂-Fe_xO スラグと溶解シリコンの平衡でのスラグ塩基度と金属中溶解酸素量の関係 (2000℃)

起こりにくいものと考えられるが、非常な強還元の状態あるいは溶接反応のような高温 (1800°-2000℃) では分解反応は起こるとみて良い。溶融金属中の Si 量が高いと溶解酸素量が高くなることから、多くの報告に与えられている。但し、溶融金属中の酸素量が高くなると、機械的強度が低下することから、脱酸素を添加することから、酸素量の低下をはかっている。但し、溶接の反応時間は短いので、生成脱酸介在物の除去が困難なことから、その効果に問題がある。

(ロ) 塩基性領域においては、 a_{FeO} に依存して、溶接金属中の溶解酸素量が高くなるとのべているが、Fe_xO 量がどの位生成されるかは、溶接条件・雰囲気・フラックス成分など諸因子との関連が明らかでない。常富らは、

$$(\% \text{FeO}) = 2.7 + 0.097(\text{MnO}) - 0.94 B_L \dots (26)$$

の関係を誘導し、フラックス中の MnO 量に依って量が決定され、溶接条件と関係がないとしている⁵⁷⁾。

また、笠松は被覆棒の場合、

$$\log(\% \text{FeO}) (\sim 1012 \text{Mn}) = -0.204 B_L - \frac{1}{2} \log [\% \text{Si}] + \frac{1}{2} (\% \text{SiO}_2) - 0.334 \dots (27)$$

の関係式を誘導している⁵⁸⁾ が、いずれも決定的なものとはできないので、(FeO) の及ぼす効果については、今後の検討を必要とする。

(ハ) 塩基度の誘導において、添加の可能性のある諸種の修飾酸化物・両性酸化物 (Al₂O₃, TiO₂, Fe_xO)・CaF₂ の評価は依然不明の点多く、図13の結果がその傾向は正しいとしても、値の大小は変化するものと考えなければならない。

以上の疑問点を総括すると、溶融池の溶解酸素量と使用フラックスの塩基度の間の関係を説明するのに、我々の知識・説明は依然充分でないことが判る。

8. 結 言

フラックスを使用した場合の溶接化学反応を体系化するために、従来からフラックスに塩基度なる概念を与える試みがおこなわれてきた。但し、記述したように、製鉄で経験的に得られてきたスラグ組成を用いる場合には、与えられてきた知識を或程度展開し利用出来たが、現在それらの組成を拡大し、さらに新しい組成の応用が試みられてきている。一例として、CaF₂ を多量に用いることも常用化されているし、SiO₂ を零に近くする試みもある。この場合、構造論的に考えても、従来の珪素に関する網目構造に関する我々の知識の集成も利用できないこととなる。

塩基度のような一つの規定は、以上述べてきたような如何なる方法を用いても求めることができるの明い展望を与えてきた。今後においては、どのようにして我々の知識を間違いなく集結し、現場的に要求される如何なる問題にも立向える技術態勢をとりうるということが出来る一般的なパラメタとなりうるかということが追求される必要がある。

溶接金属に歩留りする合金元素は幾らの値が要求されるか、又金属組成の関係も其の知識が不十分な現在、フラックスを用いた分配率の指針も立て難い。さらに系統的な研究の統一が望まれる次第である。

参 考 文 献

- 1) W.A. Weyl & E.C. Marboe: "The Constitution of Glasses" Vol. 1, Interscience Publishers, N.Y., (1962), p. 52
- 2) N.J. Grant, U. Kalling & J. Chipman: *Traans. AIME*, **178** (1951), p. 666
- 3) T.W. Eager: *Welding J.*, **58** (1978), p. 76-s
- 4) F.L. Harding: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **55** (1972), p. 368
- 5) N. Iwamoto: *Trans. JWRI*, **3** (1974), p. 89
- 6) N. Iwamoto: *ibid.*, **4** (1975), p. 91
- 7) N. Iwamoto: *ibid.*, **4** (1975), p. 127
- 8) N. Iwamoto: *ibid.*, **5** (1976), p. 87
- 9) N. Iwamoto: *ibid.*, **5** (1976), p. 235
- 10) N. Iwamoto: *ibid.*, **6** (1977), p. 145
- 11) N. Iwamoto: *ibid.*, **7** (1978), p. 261
- 12) N. Iwamoto: *ibid.*, **8** (1979), p. 139
- 13) 岩本信也: *日本金属学会報*, **16** (1977), p. 771
- 14) 岩本信也: *金属物理セミナー*, **2** (1977), p. 217
- 15) N. Iwamoto & Y. Makino: *J. Non-Crystalline Solids*, **29** (1978), p. 381
- 16) N. Iwamoto, Y. Tsunawaki, H. Nakagawa, T. Yoshimura & N. Wakabayashi: *ibid.*, **29** (1978), p. 347
- 17) N. Iwamoto & Y. Tsunawaki: *Phys. Chem. Glasses*, **19** (1978), p. 141
- 18) 岩本信也・網脇恵章・宮後 誠: *日本金属学会誌*, **43** (1979), p. 1138
- 19) M.G. Froberg & M.L. Kapoor: *Stahl und Eisen*, **91** (1971), p. 182
- 20) 森 一美: *鉄と鋼*, **46** (1960), p. 466
- 20) H. Schenck: *Arch. Eisenhüttenw.*, **1** (1928), p. 483
- 22) H. Schenck: "Physik. Chem. Eisenhüttenproz." Bd. I, Springer, Berlin, (1935)
- 23) J. Zeke: *溶接学会誌*, **39** (1970), p. 118 (訳・益本功, 玉置維昭)
- 24) J. Zeke: *IIW Doc.*: XII A-96-74
- 25) N.J. Grant & J. Chipman: *Trans. AIME*, **167** (1946), p. 134
- 26) R. Rocca, N.J. Grant & J. Chipman: *Trans. AIME*, **191** (1951), p. 319
- 27) 例えば H. Frantz & H. Scholze: *Glastechn. Ber.*, **36** (1963), p. 347
- 28) Y. Iguchi & T. Fuwa: *L'hydrogne dans les metaux*, Paris, p. 1
- 29) in "The Physical Chemistry of Melts" *Inst. of Mining & Metallurgy*, (1983), London p. 22
- 30) F. Mahieux: *Symposium sur l'affinage du verre*, (1956), p. 305
- 31) S. Holmquist: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **49** (1966), p. 467
- 32) K. Papadopoulos: *Phys. Chem. Glasses*, **14** (1973), p. 60
- 33) W.A. Weyl: "Colored Glasses" *Soc. of Glass Tech.*, England, 2nd ed. (1967), p. 60
- 34) F.J. Ismann: *J. Am. Chem. Soc.*, **74** (1952), p. 4767
- 35) W.D. Johnston: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **48** (1965), 3, 184
- 36) M.G. Froberg, E. Caune & M.L. Kapoor: *Arch. Eisenhüttenw.*, **44** (1973), p. 585
- 37) C. Wagner: *Met. Trans.*, **6B** (1975), p. 405
- 38) N. Iwamoto, Y. Makino & N. Umesaki: *Trans. JWRI*, **5** (1976), p. 37
- 39) Y. Tsunawaki, N. Iwamoto, T. Hattori and A. Mitsuishi: *J. Non-Crystalline Solids*, **32** (1981) 印刷中
- 40) R. Brückner, H.-Ulrich Chun & H. Goretzki: *Glastechn. Ber.*, **49** (1976), p. 211
- 41) R. Brückner, H.-Ulrich Chun & H. Goretzki: *ibid.*, **51** (1978), p. 1
- 42) 金子泰成, 杉之原幸夫: *日本金属学会誌*, **41** (1977), p. 375
- 43) 金子泰成, 杉之原幸夫: *ibid.*, **42** (1978), p. 285
- 44) J. Götz, C.R. Masson & L.M. Castelliz: "Amorphous Materials" ed. by R.W. Douglas & B. Ellis, Wiley Interscience (1972), N.Y.
- 45) C.W. Lentz: *Inorg. Chem.*, **3** (1964), p. 574
- 46) 杉之原幸夫ら: *日本金属学会春期大会* (S.54.4) 講演
- 47) C.J.B. Fincham & F.D. Richardson: *Proc. Roy. Soc.*, **A223** (1954), p. 40
- 48) G.J.W. Kor & F.D. Richardson: *Trans. AIME*, **245** (1969), p. 319
- 49) A. Bronson & G.R. St. Pierre: *Met. Trans.*, **10B** (1979), p. 375
- 50) 渡辺俊彦: "エレクトロスラグ再溶解法の物理化学と技術的諸問題" *日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会特殊精錬部会* (S. 54.2), 日本鉄鋼協会, p. 293
- 51) T.H. North, H.B. Bell, A. Nowicki & I. Craig: *Welding J.*, **58** (1978), p. 63-s
- 52) N.J. Grant, J.W. Dowding & R.J. Murphy: *Trans. AIME*, **197** (1953), p. 1451
- 53) 例えば J.A. Duffy & M.D. Ingram: *J. Non-Crystalline Solids*, **21** (1976), p. 373
- 54) J.A. Duffy, M.D. Ingram & I. D. Sommorville: *Jour. Chem. Soc.*, *Faraday Trans. I*, **74** (1978), p. 1410
- 55) A.S. Venkatradi & H.B. Bell: *JISI*, (1969), p. 1110
- 56) T.W. Eager: *Welding J.*, **58** (1978), p. 76-s
- 57) E. Tsunetomi & H. Fujita: *Welding in the World*, **9** (1971), p. 272
- 58) 笠松 裕: *溶接誌*, **31** (1962), p. 53