



Title	非晶質珪酸塩スラグの状態研究
Author(s)	巻野, 勇喜雄
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1963">https://hdl.handle.net/11094/1963</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	まきの 勇喜雄
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 7519 号
学位授与の日付	昭和 62 年 2 月 3 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	非晶質珪酸塩スラグの状態研究
論文審査委員	(主査) 教授 岩本 信也
	教授 荻野 和巳    教授 塩川 二郎    教授 三石 明善

## 論文内容の要旨

鉄鋼精錬あるいはフラックスを用いる溶接法において、望ましい性質をもつ鋼あるいは溶接金属を得るために適切な物理化学的性質をもつスラグを選択することが必要となる。スラグの物理化学的性質は珪酸塩の構造に密接に関連するものと考えられ、とくにスラグの塩基度が冶金反応に対する良好な指標となることが指摘されてきた。塩基度がスラグ中の自由酸素イオンの活量と密接に関連することは指摘されているが、スラグ中の自由酸素イオンに関する知見は十分であるとは言い難い。さらに、スラグの精錬作用を向上させる弗素イオンの状態あるいは冶金反応に関与する遷移金属イオンの状態に関しても十分に解明されていない。本研究は冶金スラグあるいは溶接フラックスの物理化学的性質に関する基礎的知見を得るために、非晶質珪酸塩の酸素、弗素、クロムおよび第二鉄イオンの状態、さらに第二鉄イオンと硫黄あるいは弗素イオン間の相互作用を電子スピン共鳴法、光電子分光法などの分光学的手段を用いて解明したものである。

第1章では、本研究において用いた状態分析法の概要について記述している。

第2章では、二元系珪酸塩スラグ中の自由酸素イオンを含む三種類の酸素イオン濃度を分子屈折法により決定している。また、分子屈折法による結果が、簡便な方法であるにもかかわらず、光電子分光法などによる結果と比肩することを示している。

第3章では、ナトリウム珪酸塩スラグ中のクロムイオンの化学状態を電子スピン共鳴法などにより解明している。その結果、3価のクロムイオンは斜方対称場に存在し、3価のクロムイオンの濃度が高くなるとともにクロムイオン間に磁氣的相互作用が生じることを示している。また、2価のクロムイオン  $10^{-8}$  atm以下の酸素分圧において形成されることを示している。

第4章では、カルシウム弗珪酸塩スラグ中の弗素イオンの状態を光電子分光法などの分光学的手段を用いて解明している。本系スラグにおいては約7 mol%以下の $\text{CaF}_2$ 濃度において $\text{Si}-\text{F}$ 結合が生じ、それ以上の $\text{CaF}_2$ 濃度においては $\text{Ca}-\text{F}$ 結合が形成することを示している。

第5章では、炉外脱硫の基礎研究としてナトリウム珪酸塩スラグ中の硫黄の状態ならびに硫黄と第2鉄イオンの相互作用を明らかにしている。本系スラグ中の硫黄の状態は、微量に存在する鉄イオンとは関係なく、酸素分圧が低くなるとともに $\text{S}^{6+} \rightarrow \text{多硫イオン} \text{S}_x^- \rightarrow \text{S}^{2-}$ 順に変化し、第2鉄イオンは $\text{S}^{2-}$ イオンが形成され始めると、 $\text{Fe}^{3+}-\text{S}^{2-}$ 相互作用が生じることを示している。

第6章では、カルシウム弗珪酸塩スラグにおける第2鉄イオンの状態と $\text{Fe}^{3+}-\text{F}^-$ 相互作用を電子スピン共鳴法により解明している。 $\text{Fe}^{3+}$ イオンは $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 濃度が約0.5mol%以下では斜方対称場と軸対称場に存在し、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 濃度の増加とともに双極子間相互作用をうけた $\text{Fe}^{3+}$ イオンが形成されることを示している。

総括では、本研究で得られた知見をまとめて記述している。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は冶金スラグあるいは溶接フラックスの物理化学的性質に関する基礎的知見を得るために、非晶質珪酸塩あるいは弗珪酸塩スラグ中の酸素、弗素、クロムおよび第2鉄イオンの状態、硫黄と第2鉄イオンならびに弗素イオンと第2鉄イオン間の相互作用を光電子分光法などの種々の分光学的手段を用いて明らかにしたもので、主な成果は次のとおりである。

- (1) 二元系珪酸塩スラグ中の自由酸素イオンを含む三種類の酸素イオン濃度を分子屈折により決定できることを示している。
- (2) ナトリウム珪酸塩スラグにおけるクロムイオンの結晶場状態が詳細に決定され、本系スラグにおいては3価のクロムイオンは酸素分圧が $10^{-8}$  atm以下において2価のクロムイオンに変化することが指摘されている。
- (3) カルシウム弗珪酸塩スラグ中の弗素イオンは約7 mol%以下の $\text{CaF}_2$ 濃度において $\text{Si}-\text{F}$ 結合の形態で存在しているが、それ以上の $\text{CaF}_2$ 濃度においては $\text{Ca}-\text{F}$ 結合の形態へと変換することが示されている。
- (4) 炉外脱硫の基礎研究としてナトリウム珪酸塩スラグ中の硫黄の状態ならびに硫黄と第2鉄イオンの相互作用が明らかにされている。本系スラグ中の硫黄の状態は微量に存在する鉄イオンとは無関係に、酸素分圧が低くなるとともに $\text{S}^{6+} \rightarrow \text{多硫化イオン} \rightarrow \text{S}^{2-}$ の順に変化することが示されている。
- (5) カルシウム弗珪酸塩スラグ中の3価の鉄イオン間の磁氣的相互作用は10mol%  $\text{CaF}_2$ において最も顕著になることが示されている。

以上のように非晶質珪酸塩スラグの状態が解明され、新たな塩基度の提案、スラグへの水蒸気の吸収挙動、溶着金属中に生成する非金属介在物の分布状態の解明などへ応用されていることは、冶金工学の基礎および応用の両面に貢献するところ大である。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。