

669.046.582:532.61

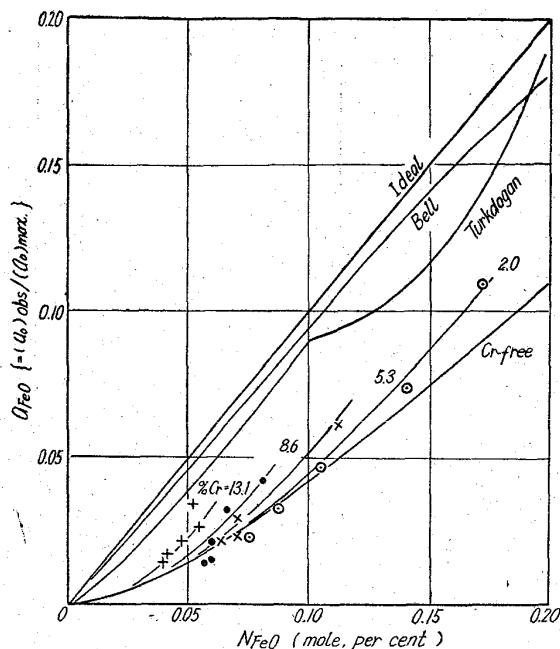


Fig. 3. Relation between the activity of iron oxide and mole fraction of iron oxide in the slag,  $\text{FeO}-\text{MnO}-\text{CrO}_x-\text{SiO}_2$ , saturated with silica at  $1650^\circ\text{C}$ .

## V. 結 言

$\text{FeO}-\text{MnO}-\text{CrO}_x-\text{SiO}_2$  系スラグにおける  $\text{FeO}$  の活量を求めた。 $\text{FeO}$  の活量は  $\text{FeO}-\text{MnO}-\text{SiO}_2$  系では従来の結果よりも負に偏倚した結果が得られた。さらにこの系に酸化クロムが増加するにしたがい  $a_{\text{FeO}}$  は Ideal に近く傾向が見られた。

## 文 献

- 1) 小島, 佐野: 39 年度秋季本大会発表予定
- 2) 小島, 佐野: 未発表
- 3) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. Kais.-Wilh.-Inst., 17 (1935), p. 231
- 4) 坂尾, 佐野: 日本国金属学会誌, 23 (1959), p. 671
- 5) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min. Met. & Pet. Eng., 154 (1943), p. 228
- 6) E. T. TURKDOGAN. and J. PEARSON: J. Iron and Steel Inst. (U.K.), 173 (1953), p. 217
- 7) H. B. BELL: J. Iron and Steel. Inst.(U.K.), 20 1p. 116

## (115) 溶融金属と $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系スラグ間の界面張力の測定

(鉄鋼製錬における界面現象に関する基礎的研究—Ⅱ)

大阪大学工学部

工博 足立 彰・工博○荻野和巳・末瀬哲郎

Measurement of Interfacial Tension between Molten Metal and  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  Slags.  $pp/10^3 \sim 184/1$

(Fundamental study on interfacial phenomena in iron-and steel-making processes—Ⅱ)

Dr. Akira ADACHI, Dr. Kazumi OGINO  
and Tetsuro SUETAKI.

## I. 緒 言

鉄鋼製錬、溶接、溶融金属メッキなどにおいては融体の表面または界面に関する現象はきわめて多い。すなわち鉄鋼製錬においては、溶融スラグの泡立ち、脱酸生成物の凝集、ねれ、溶接、メッキなどではビードの形状、溶融金属の拡がりなどである。また、製錬反応は種々な界面反応を含み反応過程の解析には界面の構造に関する知識が必要である。しかるに、これら界面現象に関する研究はきわめて少ない。そこで著者らは界面現象の基礎的研究として溶融金属と溶融スラグ間の界面張力の測定を試み、すでに炭素飽和溶鉄と  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系スラグとの間の界面張力の測定を行ない、溶融金属表面上における溶融スラグの形状より界面張力を求めうることを報告した<sup>1)</sup>。その結果、スラグの  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  の増加と共に界面張力が増大することを示した。しかし、その測定に用いた装置は  $1450^\circ\text{C}$  以上の温度における測定が困難であるので、鉄鋼の製錬温度 ( $\sim 1600^\circ\text{C}$ ) で測定できる新しい装置を作成し、それによつて鉄冶金スラグの基本系の一つである  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系スラグと溶融金属間の界面張力を測定した。

## II. 測定方法および原理

異相融体間の界面張力の測定法には (1) 毛管上昇法、(2) 液滴重量法、(3) 静滴法があるが、これらの諸方法のうち溶鉄-溶融スラグ間のような高温における測定には静滴法が最適と考えられる。静滴法では静滴に溶融金属をえらぶ場合とスラグをえらぶ場合とがある。著者らは溶融金属表面上にある溶融スラグ静滴の形状より界面張力を求める方法を採用した。

溶融金属表面上に溶融スラグ滴をのせた場合、スラグ滴にはその表面張力、界面張力が作用し、溶融金属の表

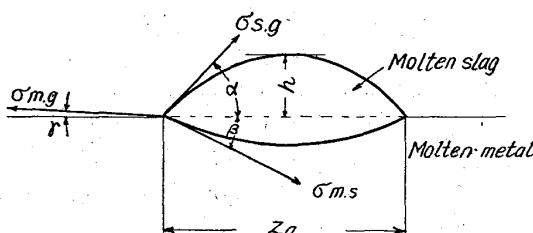


Fig. 1. Shape of molten slag on the molten metal and relation of tensions between metal and slag.

面張力と力学的平衡を保つてスラグ滴はレンズ状になると考えられる<sup>2)</sup>。 (Fig. 1) このときレンズに働く力の間に次の関係式が成立する<sup>2,3)</sup>。

$$\sigma_{m,g} \cos \gamma = \sigma_{s,g} \cos \alpha + \sigma_{m,s} \cos \beta \dots \dots \dots (1)$$

$$\sigma_{m,g} \sin \gamma + \sigma_{s,g} \sin \alpha = \sigma_{m,s} \sin \beta \dots \dots \dots (2)$$

ここで、

$\sigma_{m,g}$ : 溶融金属の表面張力 (dyne/cm)

$\sigma_{s,g}$ : 溶融スラグの表面張力 (dyne/cm)

$\sigma_{m,s}$ : 溶融金属と溶融スラグ間の界面張力  
(dyne/cm)

$\alpha, \beta, \gamma$ : 接触角

しかるに、 $\gamma$ は無視できるから<sup>2)</sup>、(1), (2)より  $\sigma_{m,s}$  は(3)で示される。

$$\sigma_{m,s}^2 = \sigma_{m,g}^2 + \sigma_{s,g}^2 - 2 \cdot \sigma_{m,g} \cdot \sigma_{s,g} \cos \alpha \dots \dots \dots (3)$$

スラグの重量の少ないときには溶融金属表面上のスラグ滴の表面は球面の一部と考えられるので<sup>4)</sup>、撮影されたスラグ滴の形状より(4)によつてその接触角 $\alpha$ を求めることができる。

$$\cos \alpha = \frac{a^2 - h^2}{a^2 + h^2} \dots \dots \dots (4)$$

この  $\cos \alpha$  と溶融金属、溶融スラグの表面張力の値がわかれば(3)によつて  $\sigma_{m,s}$  を求めうる。

### III. 実験装置と実験方法

#### (1) 実験装置

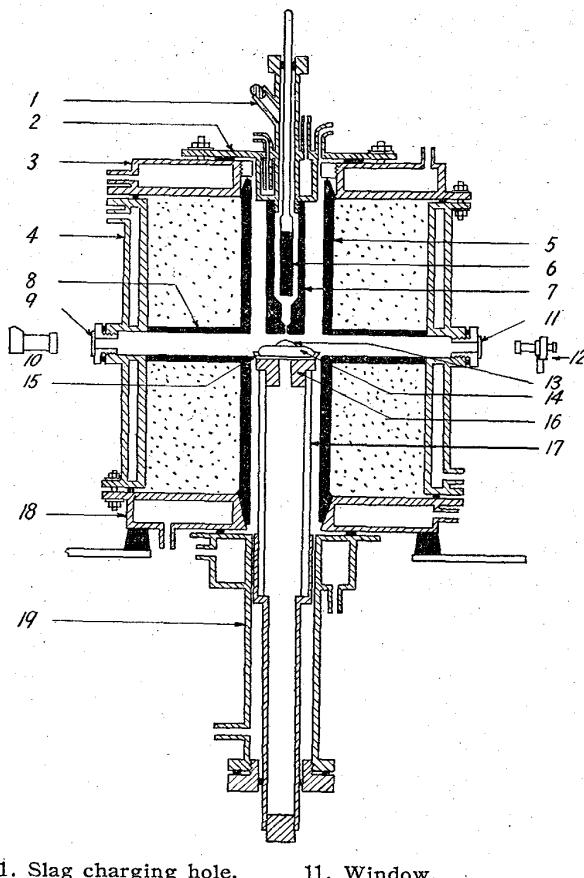
著者らが前報に報告した測定装置は発熱体(エレマ)の関係上十分な高温がえられない。そこで発熱体として黒鉛を用い 1600°C 付近で測定可能な新しい装置を作成した。さらにスラグの滴下を適確にするためにスラグ滴下装置も改良したものを用いた。この装置の概略を Fig. 2 に示す。

炉は特殊な縦型タンマン炉で発熱体は外径 73mm  $\phi$ 、内径 60mm  $\phi$ 、全長 300mm の黒鉛管⑤であり、その中央部に直径方向に貫通する 20mm  $\phi$  の孔があけてある。これは発熱体内におけるスラグの形状を撮影し、さらに温度を測定するためのものである。

炉体は上、下の蓋③、⑯および炉胴④よりなり、いずれも水冷可能で特に炉胴に直径方向に貫通する孔があり、発熱体の孔と黒鉛管⑧とで連絡している。一方は覗き窓(撮影用)⑨、他方は温度測定用⑪である。上蓋にはスラグ装入滴下装置②が取付けた。この装置は水冷可能な鋼製の装入口と黒鉛部の滴下部とよりなつてゐる。滴下部は先端に 1.5mm  $\phi$  の孔を有するホッパー⑦とホッパーよりスラグ滴を押出す黒鉛ピストン⑥よりなつてゐる。下蓋には測定されるスラグ滴の位置を調整する、試料移動装置⑯がある。この装置にはアルミナ質の管⑰が固定され、その上部にはアルミナ質の台⑯が、さらにその台上には溶融金属の入つたアルミナの皿⑭(直径 50mm  $\phi$  高さ 8mm)がおかれ。この移動装置によつて撮影に適当な位置に試料を上下移動および回転が可能である。実験装置の結合部はすべて O リングおよびパッキングによつて完全に気密に保つことができる。

#### (2) 実験方法

スラグ装入装置をとりはずし、炉の上部より緻密なアルミナ質の皿に金属試料 80~85g を装入し、アルミナの台上におき、試料移動装置によつて測定に都合のよい



- 1. Slag charging hole.
- 2. Slag dropping assembly.
- 3. Upper furnace cover.
- 4. Furnace body.
- 5. Graphite heating element.
- 6. Graphite piston.
- 7. Graphite hopper.
- 8. Graphite tube.
- 9. Window.
- 10. Camera.
- 11. Window.
- 12. Optical pyrometer.
- 13. Molten slag.
- 14. Molten metal.
- 15. Alumina dish.
- 16. Alumina pedestal.
- 17. Alumina tube.
- 18. Under furnace cover.
- 19. Sample moving assembly.

Fig. 2. Experimental apparatus.

位置に固定する。

スラグ滴下装置を取付けたのち真空ポンプで炉内を排氣し、清浄にした A ガスを充填し、その後 800cc/min で流通する。次に温度を上昇、金属試料を溶解し、測定温度に保持する。スラグ試料粉末をスラグ装入口より約 500mg 装入し、ホッパー中に約 1min 間保持し完全に溶解してのち黒鉛製ピストンで溶融スラグを押出し、溶融金属表面上に滴下させ、その形状を覗き窓より遠写真機で撮影する。スラグ滴は溶融金属表面にしばらく留つてのち、皿のへりに移動するので、その後、さらにスラグ滴を滴下して同様の操作で撮影を行なう。撮影終了後、金属試料は石英管で吸引採取し分析に供した。

金属試料としては Fe-C(約 4.3%) 合金、純ニッケルを用いた。Fe-C(約 4.3%) 合金は電解鉄を黒鉛ルツボ中で溶解し約 5mm の板状に凝固せしめ細かく、くだいたものを用いた。スラグ試料は水晶粉末と炭酸石灰を適量配合し、黒鉛ルツボ中で溶解し、水中に投入、乾燥、粉細、溶解をくりかえして均一な組成にしたものを利用した。

温度は覗き窓より、標準の Pt-Pt·Rh 熱電対によつ

て補正した光高温計で溶融金属の側面を測定した。

#### IV. 実験結果と考察

界面張力の計算には溶融金属、スラグの表面張力の値が必要である。本実験においては文献の値を引用した。Fe-C(4.3%)合金として1200 dyne/cm(1570°C), 純ニッケルとして1300 dyne/cm(1570°C)を、CaO-SiO<sub>2</sub>系スラグの値としてKING<sup>5)</sup>の測定値を用いた。これらの値と測定した接触角αより(3)を用いて界面張力を求めた。

##### (1) 界面張力とスラグ組成の関係

実測した接触角αとスラグ組成の関係をFig. 3に示す。一般にCaOの増加と共にαは大きくなり、スラグの滴の高さが高くなる。この値を用いて計算で求めた界面張力とスラグ組成の関係をFig. 4に示す。高温においては、CaO-SiO<sub>2</sub>系のSiO<sub>2</sub>の含有量の多い組成では溶鉄中のCおよびホッパーの黒鉛によってSiO<sub>2</sub>の還元が顕著で、測定が困難であった。そこで還元反応が少なく、かつ表面張力の値の近似している純ニッケルを用いてスラグ組成による界面張力の変化を求めた。その値をFig. 4に記した。

その結果、Fe-C合金、Niとも同様の傾向を示し、界面張力はCaOの含有量の増加とともに増加している。これはSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub><sup>z-</sup>陰イオンが溶融金属とスラグとの界面に押出されることを示している。CaO-SiO<sub>2</sub>系と溶融金属との間の界面張力の測定は見られないが種々なスラグ系<sup>6)</sup>についてもSiO<sub>2</sub>の増加と共に界面張力の減少がみられる。

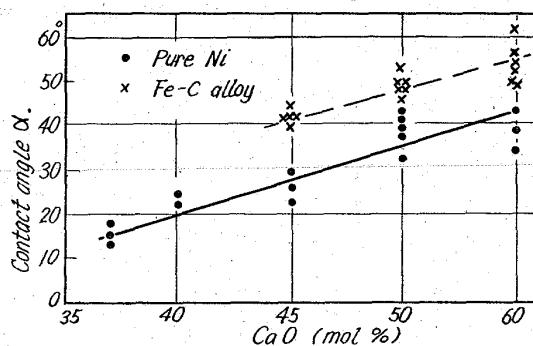


Fig. 3. The effect of composition on the contact angle between the molten metal and CaO-SiO<sub>2</sub> slags. (1570°C)

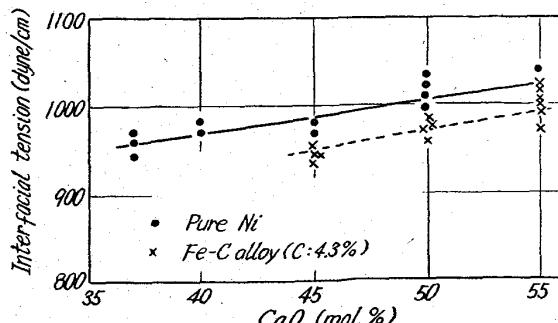


Fig. 4. The effect of composition on the interfacial tension between molten metal and CaO-SiO<sub>2</sub> slags. (1570°C)

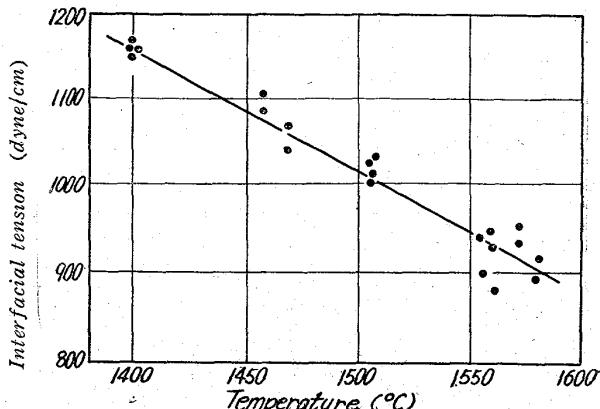


Fig. 5. The effect of temperature on the interfacial tension between the Fe-C alloy (C: 4.3%) and the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> slag.

##### (2) 界面張力と温度との関係

溶融金属、溶融スラグの表面張力は温度の増加と共に減少を示すが、界面張力も同様と考えられる。CaO-SiO<sub>2</sub>系については広い温度範囲が測定できないのでCaO:45, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:15, SiO<sub>2</sub>:40(mol%)の三元系スラグを用いて溶融Fe-C(約4.3%)合金との界面張力を1400°~1580°Cの範囲において求めた。その結果をFig. 5に示す。1500°C以下の温度においては測定値にはばらつきは少ないが、1560°~1580°Cにおいては、ばらつきは大きい。これはスラグ中のSiO<sub>2</sub>の還元反応によるものと考えられる。

界面張力の温度変化は表面張力の変化に比較してかなり大きい。この原因については明瞭にわからないが、温度上昇と共にSiO<sub>2</sub>の還元が急速に進み、その結果生成したSiが溶鉄表面に集まりスラグの凝集力よりスラグと溶鉄間の粘着力が増大するため、スラグの拡がりが大きくなるため界面張力は小さくなると考えられる。

#### V. 結 言

1. 製錬温度(~1600°C)で溶鉄-溶融スラグ間の界面張力を測定する装置を作成し、溶融金属上の溶融スラグ滴の形状より界面張力を求めた。

2. CaO-SiO<sub>2</sub>系スラグとFe-C(約4.3%)合金、純ニッケル間の界面張力はスラグ中のSiO<sub>2</sub>の含有量の増加と共に減少した。これはSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub><sup>z-</sup>イオンが界面に押出されるものと考えられる。

3. CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系スラグとFe-C(約4.3%)合金間の界面張力の温度変化は表面張力の変化にくらべてかなり大きい。

#### 文 献

- 足立、荻野、西脇、井上: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1331
- S. I. POPEL: Izvest. V. U. Z. Chernaiia met. (1962) No. 2, 9
- N. F. MILLER: J. Phys. Chem., 45 (1941), p. 1025
- Sh. M. MIKASHVILI A. M. SAMARIN: Izvest. A. H. CCCP. O. T. H. (1957) No. 4, p. 53
- T. B. KING: J. Soc. of glass. Tech., 35 (1950) p. 241
- S. I. POPEL: Doklad. Akad. Nauk. S. S. R.

75 (1950) p. 227

- 7) S. I. POPEL: Izvest. V. U. Z. Chernaya met.  
(1963) No. 12, 5

66.9, 14-42, 62.1, 746, 62.8, 62.1, 72, 62.3

## (116) 地疵の生成におよぼす不活性雰囲気造塊の影響

愛知製鋼

小田昭午・○堀 英世・森 甲一・加藤智也

The Effect of the Teeming in the Protective Atmosphere on the Origin of Sand Seams.

Shogo ODA, Hideyo HORI,

Kōichi MORI and Tomoya KATO.

### I. 緒 言

鋼材に発生する地疵の生成原因の一つに、造塊過程において溶鋼のうける空気酸化が一般に考えられている。著者らは鋼材に発生する地疵の研究の一環として、不活性雰囲気造塊および大気造塊を実施し、鋼材の地疵発生傾向、ガス含有量および酸化物型介在物に対する溶鋼の空気酸化の影響を調査した。本報ではその実験結果を報告する。

### II. 不活性雰囲気

不活性雰囲気造塊を行なう場合、雰囲気調整のため取鍋脱ガス用真空タンクを利用した。その概略図を Fig. 1 に示す。タンク内の空気は高純度 N<sub>2</sub> ガス（日本酸素製、純度 99.995% N<sub>2</sub>）で十分置換した。N<sub>2</sub> ガス置換の結果を Table 1 に示す。真空タンクの注入口シール板には、アルミニウム板あるいは薄鉄板を用いた。タンク内の N<sub>2</sub> ガス置換終了後も鋳込みの終るまで絶えず少量のガスをタンク内に送入して空気の混入を防止した。

Table 1. Results of nitrogen replacement in tank.

Exp.	1st Exhaust		1st Supply		2nd Exhaust		2nd Supply		3rd Exhaust		3rd Supply	
	t	p	t	p	t	p	t	p	t	p	t	p
1	15	4	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	130	7	30	2	125	8	14	9	≥760
2	20	5	1 <sup>5</sup> / <sub>6</sub>	88	5	16	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	120	7	13	12	≥760
3	14	4	2	94	5	15	2	120	6	15	10	≥760

Note; t: Spent time (sec.) P: pressure after exhaust or supply. (mmHg)

Table 2. Gas contents.

Atmosphere Gas	1		2		3	
	O (%)	N (%)	O (%)	N (%)	O (%)	N (%)
Nitrogen	0.0041	0.0109	0.0039	0.0118	0.0040	0.0116
Air-1	0.0041	0.0111	0.0044	0.0112	0.0042	0.0103
Air-2	0.0043	0.0112	0.0044	0.0116	0.0039	0.0101

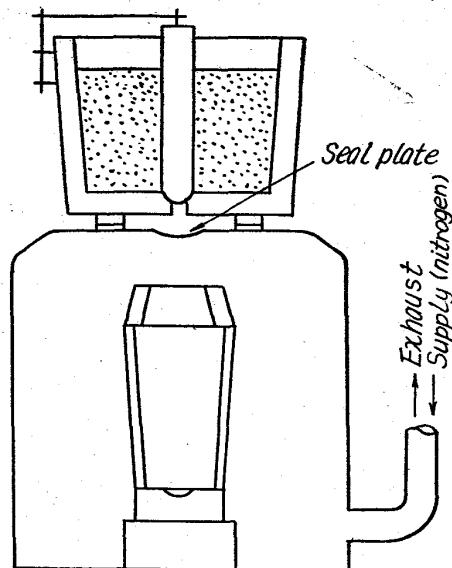
Note; Air-1: Ladle-Ingot Case Distance 850mm  
Air-2: Ladle-Ingot Case Distance 250mm

Fig. 1. Assembly of teeming in protective atmosphere.

### III. 実 驗

本実験の実験鋼種として、空気酸化を受けやすいと思われる合金肌焼鋼クロム鋼 22 種 SCR 22 を選んだ。10t 塩基性電気炉で溶解し、出鋼後取鍋に脱酸および結晶粒度調整用 A1 を 500 g/t 添加して、以後の各種雰囲気での造塊に供した。実験は 3 回行ない。造塊法としてはいずれも上注法を採用した。なお取鍋-鋳型間の距離は、不活性雰囲気造塊の場合はタンクの構造工 850mm、大気造塊の場合は 850mm および 250mm で行なつた。

### IV. 実験結果

#### (1) 鋳塊 鋸肌

3 回の実験を通じて不活性雰囲気造塊した鋳塊の肩部表面には、タンクの注入口シール板の材質や鋳込速度に