

Fig. 4. Free energy, enthalpy and entropy of mixing in the system PbO-SiO<sub>2</sub>.

C, および 1100°C において測定した。  
 その結果 PbO-SiO<sub>2</sub> 系の酸素分圧は温度が高くなるほど大になり, また SiO<sub>2</sub> 含有量が大になるほど小になることがわかった。  
 また PbO の活量を求め, さらに Gibbs-Duhem の積分により SiO<sub>2</sub> の活量を計算した。その結果 PbO の活量は Raoultian Law より負に偏位し, SiO<sub>2</sub> の活量は  $N_{SiO_2} = 0.37$  まで負に偏位し, それ以上では正に偏位することがわかった。  
 また  $\alpha$ -プロットの形より本二元系は正規溶液でないことがわかった。  
 PbO-SiO<sub>2</sub> は温度が高くなるにしたがって理想液体の状態に近くなって行くことがわかった。  
 また PbO, SiO<sub>2</sub> の活量をもとにして混合の自由エネルギー, エントロピーおよびエンタルピーを計算し図示した。

文 献

- 1) 後藤和弘, GEORGE R. St. PIERRE: 鉄と鋼 Vol. 49 (1963) No. 3 p. 413.
- 2) 後藤和弘, GEORGE R. St. PIERRE: 鉄と鋼 Vol. 49 (1963) No. 3 p. 414.
- 3) 後藤和弘, 松下幸雄: 鉄と鋼 Vol. 49 (1963) No. 10, p. 1436.
- 4) E. D. RICHARDSON and L. E. WEBB: Trans. Inst. Min. and Met. 64 (1954~5) 529.
- 5) 沢村企好, 上野桂滋: 昭和 38 年春期日本金属学会講演概要 p. 43 (1963).

(70) アルキメデス法による溶融 FeO-SiO<sub>2</sub> スラッグの密度の測定

大阪大学工学部  
 工博 足立 彰・工博○荻野 和巳  
 神戸製鋼所 川崎 正蔵  
 大阪大学工学部 若宮 辰也

Measurement of the Density of Molten FeO-SiO<sub>2</sub> Slags by the Archimedeian Method.

Dr. Akira ADACHI, Dr. Kazumi OGINO, Shozo KAWASAKI and Tatsuya WAKAMIYA

I. 緒 言

溶融スラッグの密度は実際操作においても重要な性質であるだけでなく, その変化は溶融スラッグの構造の変化とも密接な関係があり, 溶融スラッグの性状の解明にとつても重要な性質の一つである。しかし, 現在まで溶融スラッグの密度の測定はきわめて少ない。特に FeO を含むスラッグについては, 実験技術上限られた組成・温度範囲においてなされた二, 三の測定が報告されている<sup>1)~4)7)</sup>。

FeO を含むスラッグの密度の測定は従来, 鉄ルツボ中で最大泡圧法によつて実施されている<sup>1)~4)</sup>。FeO を含む基本系 FeO-SiO<sub>2</sub> 系については二, 三の報告があり<sup>1)~3)</sup>, 著者らも測定を行なつて<sup>2)</sup>, それらの結果の間には若干の相違が認められる。そこで著者らは従来の測定法と異なつたアルキメデス法による測定を試みた。特に測定値に相違がみられる SiO<sub>2</sub> 20% 以下の組成を主として比較を行なつた。このアルキメデス法は珪酸塩やガラスの高温における密度測定<sup>5)6)</sup>に用いられる方法であり, ごく最近, この方法を FeO-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系の密度測定に用いた報告がある<sup>7)</sup>。著者らは本方法で精度を高めるために珪酸塩融体で行なわれているように<sup>5)6)</sup>, 大小二つの体積の異なる Pt・10%Rh 球を用いて FeO-SiO<sub>2</sub> 系溶融スラッグの密度を測定し従来の結果と比較検討した。

II. 測定原理

液体中に細い線で吊り下げられた球の浮力は (1) 式で表わされる。

$$W_t = V_t \cdot D_t - 2\pi r \cdot S_t \cdot \cos\alpha \dots \dots \dots (1)$$

ここに  $W_t$ :  $t^\circ\text{C}$  における体積  $V_t$  なる Pt・10% RH 球 (液面下の細線を含む)

$V_t$ :  $t^\circ\text{C}$  の浮力における Pt・10% Rh 球 (液面下の細線を含む) の体積

$D_t$ :  $t^\circ\text{C}$  における液体の密度

$r$ : Pt・10% Rh 球を吊す細線の半径

$S_t$ :  $t^\circ\text{C}$  における液体の表面張力

$\alpha$ : 細線に対する液体の接触角

一つの球についての浮力の測定で液体の密度を知るには (1) 式からも明らかなように, 球を吊す細線に働く液体の表面張力の影響を考慮する必要があり, 表面張力の値とともに細線に対する液体の接触角の値も必要とな

る。そこでこれらの影響を除くためには、二つの体積の異なつた球について浮力を測定すれば良い。すなわち、他の一つの球の浮力は (1) 式と同様に (2) 式で示される。

$$W'_t = V'_t \cdot D_t - 2\pi r S_t \cos\alpha \dots\dots\dots (2)$$

$W'_t$ :  $t^\circ\text{C}$  における体積  $V'_t$  なる Pt·10% Rh 球 (液面下の細線を含む) の浮力

$V'_t$ :  $t^\circ\text{C}$  における Pt·10% Rh 球 (液面下の細線を含む) の体積

(1), (2) 式より各式の第二項を消去して (3) 式がえられる。

$$D_t = \frac{W_t - W'_t}{V_t - V'_t} \dots\dots\dots (3)$$

このように体積の異なつた二つの球について同一条件下で浮力を測定すれば、液体の表面張力や球を吊す細線と液体との接触の影響を除いて密度を測定できる。

### III. 実験方法

#### (1) 装置

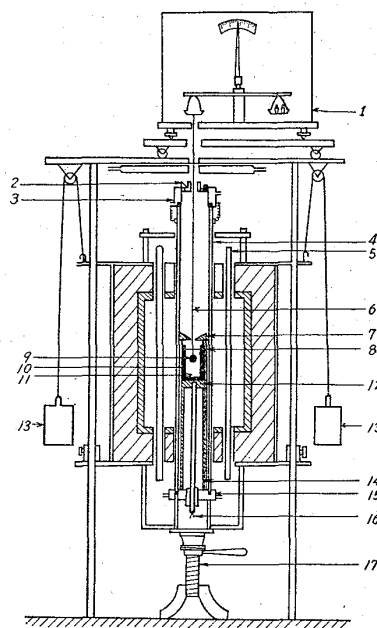
実験装置の概略を Fig. 1 に示す。シスターアルミナ反応管(外径 63mm, 長さ 700mm) ④をエレマ炉の炉室中央に縦に設置する。その両端は水冷フランジ③, ⑮でふたし, そのほぼ中央に FeO-SiO<sub>2</sub> 系スラグを入れた純鉄ルツボ(外径 46mm, 内径 42mm, 高さ 60mm) ⑩をアルミナ支持管⑭上のアルミナ台⑫の上に置いて挿入する。純鉄ルツボと反応管との接触を防ぐためにシスターアルミナ管⑧を反応管と純鉄ルツボの間に入れる。このシスターアルミナ管の上には球のフレ止めとして中央に孔のあいたアルミナ板⑦をおく。浮力の測定には粘度天秤①を用い, 天秤の一方の腕には Pt·10% Rh 線(直径 0.3mm) ⑥によつて Pt·10% Rh 球⑨(体積 0.53cm<sup>3</sup>, 0.27cm<sup>3</sup>) を吊りさげる。この球は溶融 FeO-SiO<sub>2</sub> 系スラグに対して短時間の接触では十分な耐食性を有している。温度は純鉄ルツボの底と接触した Pt-Pt·Rh 熱電対⑯で測定した。

#### (2) 試料

FeO-SiO<sub>2</sub> 系スラグは蓆酸第一鉄(特級)を空気中で約 700°C で焼いてえられた酸化鉄と水晶粉末とを十分に混合し, 純鉄ルツボ中約 1400°C でよく攪拌しながら溶解し測定用の純鉄ルツボ中に鑄込んで測定に供した。

#### (3) 測定方法

スラグの入つた測定用純鉄ルツボを反応管内の支持台上に設置し, 水冷フランジで上下端を封じたのち, 浄化したアルゴンガスを通じながら徐々に昇温し 1400°C で約 30min, 保持してスラグの均一化をはかる。その後,



- |                                |                              |
|--------------------------------|------------------------------|
| 1 Special balance              | 10 Iron crucible             |
| 2 Sighting prism               | 11 FeO-SiO <sub>2</sub> slag |
| 3 Water cooled flange          | 12 Alumina pedestal          |
| 4 Alumina furnace tube         | 13 Balance weight            |
| 5 Heating element              | 14 Alumina tube              |
| 6 Suspension wire (Pt. 10% Rh) | 15 Water cooled flange       |
| 7 Alumina plate                | 16 Thermocouple              |
| 8 Alumina cylinder             | 17 Screw jack                |
| 9 Sphere (Pt. 10% Rh)          |                              |

Fig. 1. Experimental apparatus.

Pt·Rh 球が  $J$  度溶融スラグの表面より約 2 cm 上にくるように天秤の腕より吊し, ジャッキで炉体を徐々に上昇させ球を融体中に約 20mm 浸漬する。直ちに浮力を測定し, 続いて他方の球についても同一条件下で浮力を測定する。測定がおわるとスラグ試料を採取する。炉外に引上げられた球にはスラグが付着しているので, これを Na<sub>2</sub>O-SiC<sub>2</sub> 系の融体中で溶解除去し, 温水で煮沸する。

### IV. 実験結果と考察

本実験の方法を従来の結果と比較するため, 密度既知のいろいろの液体について測定を行なつた。その結果を Table 1 に示す。一球法によれば, 球の大きさによつて測定値は異なるが, 二球法によれば文献にみられる値にかなり近い値を示している。

次に球を吊す線の太さが異なつた場合にみられる測定値の相違を Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系融体について Table 2 に示す。二球法を用いた場合には線の太さの影響はほとんどみられなかつた。

Table 1. Density of test liquid at room temperature.

Liquid	Temp. (°C)	Density (g/cm <sup>3</sup> )			
		Single sphere method		Double sphere method	Literature*
		Large sphere	Small sphere		
Glycerine	23	1.253	1.246	1.261	1.262
Carbon tetrachloride	23	1.581	1.577	1.585	1.595
Methylene iodide	23	3.300	3.2814	3.320	3.325

\* Data from international critical table.

Table 2. Influence of radius of suspension wire for the values of the density of Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> melt (SiO<sub>2</sub>: 47%) at 1250°C.

Method	Radius of wire (mm)		
	0.25	0.4	
Single sphere method	Small sphere (0.27cm <sup>3</sup> )	2.18	2.09
	Large sphere (0.53cm <sup>3</sup> )	2.21	2.16
Double sphere method		2.23	2.23

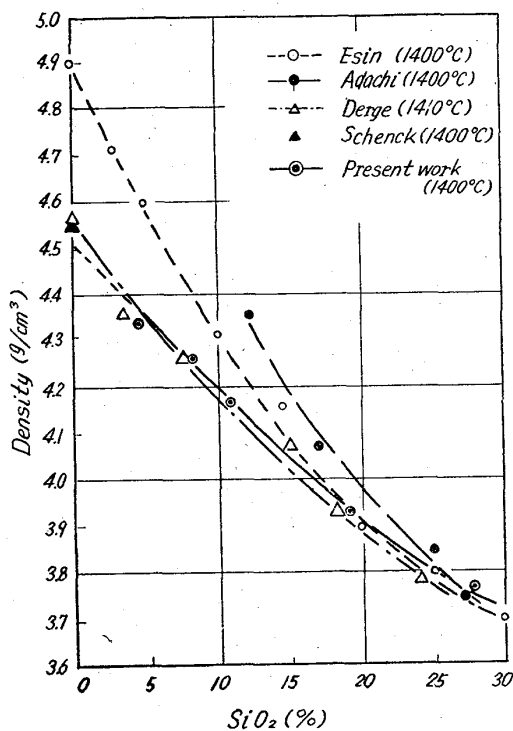


Fig. 2. Relation between the density and slag composition and comparison of the present results with previous workers.

FeO-SiO<sub>2</sub> 系について 1400°C において得られた密度の値と組成の関係を Fig. 2 に示す。察度は SiO<sub>2</sub> の含有量の増加とともに減少を示す。この測定値を本系についての従来の結果と比較すると Fig. 2 に示すように G. DERGE らの値<sup>3)</sup>と大体一致する。著者らによつて以前、最大泡圧法で実施した値は今回にくらべて FeO の含有量の多いほど高い値を示しているが、これはタンマン炉で直接純鉄ルツボ中でスラグを溶解測定しているのが雰囲気からのわずかな CO ガスによつてスラグが還元されて生じた金属鉄によるのではなからうかと考えられる。Wüstite 融体については小球のみによる測定しかなされていないが、他の組成の値より推定して約 4.5 g/cm<sup>3</sup> と考えられる。

V. 結 言

体積の異なる Pt・10% Rh 球 2 コを用いてアルキメデス法によつて FeO-SiO<sub>2</sub> 系溶融スラグの密度を 1400°C

で SiO<sub>2</sub> 0% から 27% の範囲で測定した。その結果 1400°C の密度は SiO<sub>2</sub> の含有量の増加とともに減少し、Wüstite 融体の推定値約 4.5 g/cm<sup>3</sup> から SiO<sub>2</sub> 27% で 3.76 g/cm<sup>3</sup> であつた。

文 献

- 1) S. I. POPEL and O. A. ESIN: Zhur. Priklad. Khim., 29 (1956), p. 651.
- 2) A. ADACHI, K. OGINO and S. KUNO: Technol. Repts. Osaka Univ., 12 (1962), p. 147.
- 3) J. HENDERSON, R. G. HUDSON R. G. WARD. and G. DERGE: Jrans Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 221 (1961), p. 807.
- 4) H. SCHENCK, M. G. FROBERG and K. HOFFMANN: Arch. Eisenhiittenw. 33 (1962), p. 369.
- 5) J. O'M. BOCKRIS, J. W. TOMLINSON and J. L. WHITE: Trans. Faraday. Soc., 52 (1956), p. 299.
- 6) J. W. TOMLINSON, M. S. R. HEYNES. and J. O'M. BOCKRIS: Trans. Faraday Soc., 54 (1958), p. 1822.
- 7) M. G. FROBERG and H. H. BRANDI.: Arch. Eisenhiittenw., 34 (1963), p. 591.

(71) Al キルド鋼塊における Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系 群落介在物の分布について

富士製鉄, 室蘭製鉄所

北川 一智・工博 佐藤 進・広本 健  
田海 幹生・伊藤 秀雄

On the Distribution of Alumina-grouping Inclusions in Aluminium Killed Steel Ingots.

Kazutomo KITAGAWA, Dr. Susumu SATŌ  
Takeshi HIROMOTO, Mikio TAUMI  
and Hideo ITOH

I. 緒 言

Al が脱酸剤として非常に有効であることは、いうまでもないが、これを実際に使用した場合に、しばしば群落状の介在物を生成し、いろいろの成品欠陥の原因になることもよく知られている。

この報告は、鋼塊における群落状介在物の分布を調査したものである。また、その結果から Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系介在物の溶鋼内の挙動について、若干考察を加えた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成機構については、たとえば Bogdandy<sup>2)</sup>によつて、核生成および成長過程の研究がなされている。また、一安は<sup>3)</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の半溶融状態での集合性について報告している。しかし、これらはいずれも、鋼塊のような広範囲の群落介在物の分布を説明するには十分でないと思われる。

Al で完全脱酸した場合に生成する群落状介在物の構成粒子は、主として α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であるとするのが定説であるが<sup>4)</sup>、ここでは一応 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系群落介在物という言葉