

深く挿入するほど槽恒数の再現性は良好となり、これは電極を深く挿入するほど回転ギャによる機械的な電極の固定精度が高くなり、また溶液の表面張力による影響も相対的に小さくなるためと考えられる。したがって電極をある程度深く挿入しないと測定精度が得られないこととなるのであるが、一方、あまり電極を深く挿入すると電極間の抵抗値が下がり、抵抗測定の誤差を増大することとなる¹¹⁾。したがって以下、電極深さを10および15mmの2通りとして実験することとした。

液量変化の影響について調べた結果をTable 1に示す。表のごとく液をルツボ一杯に充たした場合から、ルツボ上端より5mm下位まで充たした場合まで槽恒数はほとんど一定であつて、液を2~3mm下まで充たして測定した結果には、温度変化にともなう体積変化の影響はほとんど現われなれないと思われる。

ルツボと電極の偏心による槽恒数の変化はFig. 4のようである。電極の並びに直角方向に偏心した場合の影響が比較的大であるが、肉眼的にはほぼルツボの中心に電極が入るようにセットすれば、偏心による誤差は無視できるものと思われる。

以上の予備的な実験結果をもとにして、熔融塩を用いて高温での槽恒数を決定した結果を示せばFig. 5のようである。この高温で決定した槽恒数は、常温で0.1N KCl水溶液を用いて決定した値より少し小さいが、これは白金線電極の熱膨張により電極の等価面積が増大するためと考えられる。図に示すごとく、熔融塩の種類を変えて行なつた測定結果はよく一致している。

4. 結 言

熔融滓の電導度測定を意図して、白金ルツボ中にアランジット・スペーサーにより固定された2本の白金線電極を挿入する型の電導度測定槽を作製し、その高温での槽恒数の決定を試み次のごとき結果を得た。

1) 0.1N KCl水溶液を電導度の標準として、常温付近で行なつた実験によれば、電極はある程度深く挿入しないと測定誤差は大であり、液量があまり少ない場合やルツボと電極の偏心が大きい場合にも測定に誤差を与える。

2) したがって本実験では、液をルツボ上端より2~3mm下まで充たし、電極深さを10および15mmとして、ルツボの中心に電極保持用アランジット・スペーサーがくるように配置した。

3) こうした配置の測定槽で、熔融KCl, NaClおよびLiClを用いて高温での槽恒数の決定を行ない電極深さ10mmで $K=3.46 \pm 0.05$, 15mmで $K=2.05 \pm 0.02$ を得た。

4) なお熔融塩の場合分極容量の影響が大きく、通常電導度測定に用いられる1kc/sec付近の周波数ではかなりの影響があるために7kc/sec以上の周波数で測定し、周波数により抵抗が変わらなくなるときの値を用いて槽恒数を決定した。またブリッジの平衡時においても測定抵抗 R_x が電源周波数により影響されるようなブリッジ等価回路である点、考慮を要する。

文 献

- 1) 押田勇雄編: 液体電気物性, (1964), [槇書店]
- 2) 有山, 三宅, 茅, 武藤, 小谷, 求宮編: 物性物理

学講座 10, 界面現象・格子欠陥, (1959), [共立出版]

- 3) J. O'M. BOCKRIS & B. E. CONWAY: Modern Aspects of Electrochemistry, (1954), [F. C. Tompkins ed.]
- 4) 熔融塩委員会: 電気化学, 27 (1959), p. 660
- 5) 森一美: 鉄と鋼, 42 (1956) 11, p. 1024
- 6) 田辺, 奥, 渡辺, 豊田: 金属学会誌, 22 (1958) 3, p. 114
- 7) 足立彰, 荻野和己: 金属学会誌, 22 (1958) 12, p. 660
- 8) 西野治: Ohm文庫79, ブリッジ回路とその応用, (1962), p. 121, [オーム社]
- 9) 日本分析学会編: 分析化学便覧, (1961), [丸善]
- 10) 熔融塩委員会編: 熔融塩物性表, (1963)
- 11) G. J. JANZ & M. R. LORENZ: Rev. Sci. Instr., 32 (1961), p. 130

(53) CaO(41)-SiO₂(48)-Al₂O₃(11) 熔融滓の粘性あるいは電導度におよぼす Na₂O あるいは Na₂SiF₆ 添加の影響

(熔融滓精錬に関する研究—II)

名古屋工業技術試験所 ○加藤 誠
工博 蓑輪 晋

Effect of Na₂O and Na₂SiF₆ Addition on the Viscosity and the Electrical Conductivity of Molten CaO(41)-SiO₂(48)-Al₂O₃(11) Slag.

(Research on the molten slag refining—II)

Makoto KATŌ and Dr. Susumu MINOWA.

1. 結 言

粘性係数あるいは電導度は熔融滓の構造を考察する手段として重要であり、工業的にも現場操業の指針として、また電気炉設計諸元の決定に、あるいは最近ソ連で開発された electro-slag remelting process¹⁾の基礎データとしても意義を有するものである。

そこで筆者らは、熔融滓の粘性係数および電導度の測定の一連の実験を計画し、まず精錬滓の基本系であるCaO-SiO₂-Al₂O₃系にNa₂OあるいはNa₂SiF₆を添加した熔融滓について測定を行なつたのでその結果を報告する。

2. 実 験

2.1 原試料鉍滓および添加剤

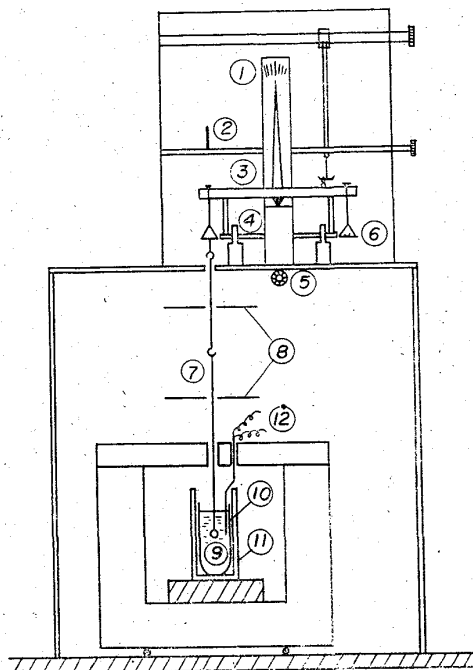
鉍滓原料としては試薬一級の無水ケイ酸、生石灰、過酸化ソーダおよびロー・ソーダ・アルミナ(Al₂O₃>99.9%)を乾燥して使用した。これらの粉末を所要割合に混合し、黒鉛ルツボ内のアルミナ・ルツボに入れて高周波加熱により大気中溶解し、約1hr熔融状態に保持した後、鉄板上に急冷して粉碎し、原試料鉍滓とした。この原試料鉍滓の分析結果はTable 1のようである。

また添加したNa₂OあるいはNa₂SiF₆はいずれも試

Table 1. Chemical composition of mother slag. (by JIS method)

Composition	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	C*
%	46.90	36.92	10.97	6.13	0.033

* Determined by combustion method.



- ① Scale
- ② Beam holder
- ③ Rider bar
- ④ Beam rest
- ⑤ Rest handle
- ⑥ Scale for weight (W)
- ⑦ Pt wire (0.2mmφ)
- ⑧ Heat shield
- ⑨ Pt sphere (8mmφ)
- ⑩ Pt crucible (45mm. I. D., 55mm. H.)
- ⑪ Alumina crucible
- ⑫ Thermocouple

Fig. 1. Apparatus for viscosity measurement.

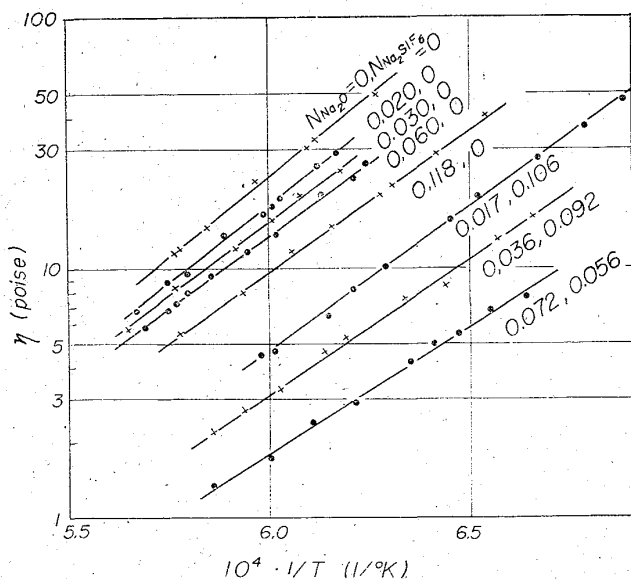


Fig. 2. Effect of Na₂O and Na₂SiF₆ addition on the viscosity of CaO(41)-SiO₂(48)-Al₂O₃(11) slag.

薬一級の粉末を乾燥したものであり、原試料鉍滓以下の Na₂O 含量の溶融滓とするには、前記の各原料粉末を原鉍滓に添加、混合して Na₂O 量を稀釈した。

2.2 溶融滓の粘性係数の測定

粘性係数の測定は天秤式の白金球引上げ法によつた。Fig. 1 に装置の概要を示す。球体引上げ法による粘性係数はストークスの法則から誘導される (1) 式によつて与えられる。

$$\eta = K \cdot W \cdot T \dots\dots\dots (1)$$

ここで η: 粘性係数, W: 液中で球を引き上げるために必要な荷重, T: 球が液中の一定場所で単位距離を上昇するに要する時間, K: 容器の寸法, 形状, 球の大きさ, 液中における球の位置によつて定まる定数である。

容器定数 K は補正式²⁾³⁾による計算も可能であるが、本実験においては、常温でヒマシ油および粘度の標準液、高温で溶融硼砂を用いてこれらを粘性係数の標準とし、W および T を実測することにより K を決定した。

測定操作は次のようである。すなわち、白金ルツボ (内径 45mm, 高さ 55mm) 中に粘性係数既知の標準液を入れて炉中にセットし、液中に 8mm φ の白金球を 0.2mm の白金線で吊下げて浸漬し、白金線を天秤に接続しバランスをとる。ついで球引上げ速度が 1.5~0.3 mm/sec の範囲⁴⁾⁵⁾内に入るような適当な荷重 W (mg) を載せてビーム抑えでビームを左側に傾け、これを解放することにより白金球を引上げる。白金球がルツボの底から約 10mm 離れた点⁴⁾⁵⁾を基準として球が液中を 10mm 上昇するに要する時間 T (sec) を測定することにより (1) 式から K を逆算した。なお球を引き上げるに必要な荷重 W は 500mg 以下となるので空気抵抗の影響を除くために、 $T = T_1 - T_2$ (T_1 : 荷重 W により球が液中を 10mm 上昇するに要した時間, T_2 : 同じ荷重 W により球が空气中を 10mm 上昇するに要した時間) と補正された T を用いた。測定は同一条件の液につき荷重を 3 通り変えて行ないその平均値を求めた。ヒマシ油、粘度の標準液および溶融硼砂のそれぞれについて行なつた測定の平均値として容器定数は $K = 43.0$ と決定された。

溶融滓の粘性係数は次のように測定した。すなわち、所要配合の鉍滓をまず白金ルツボに入れて炉中にセットし、溶融する。溶融後、溶融滓がルツボ上端より 4~5 mm 下にくるまで鉍滓を追加し、溶融点より約 100°C 高い温度で 1~1.5hr 保持して溶融滓の均一化および気泡の逸脱をはかる。ついで白金球を溶融滓中に浸漬して測定に入るのであるが、以下の操作および測定条件は容器定数決定の場合とまったく同様である。なお測定は大気中で行ない、温度は裸の Pt-Pt.Rh (13%) 熱電対を直接溶融滓中に浸漬して測定した。温度は球の上昇時間を測定する 10mm 内においてはほとんど一定であり、測定時間内における温度変動は ±3°C 以内である。

測定終了後の溶融滓は水中に急冷し、粉碎後加熱乾燥して電導度の測定に供した。

2.3 溶融滓の電導度の測定

溶融滓の電導度測定は前報⁶⁾で詳述した装置によつて行なつた。測定操作は次のようである。すなわち、白金ルツボ中に鉍滓を入れて炉中にセットし溶融する。溶融後、溶融滓がルツボ上端から 2~3mm 下にくるまで鉍

滓を追加し、溶融点より約 100°C 高い温度に 1~1.5hr 保持する。ついでアランジット・スパーサーにより固定された白金線電極を溶融滓中に挿入して電極間の抵抗を測定するのであるが、以下の操作は前報で溶融塩の抵抗測定を行なった場合とまったく同様である。なおブリッジ電源にはブリッジ内蔵の 1 kc/sec 発振器を用い、温度は裸の Pt-Pt-Rh (13%) 熱電対を直接溶融滓中に浸漬して測定し、実験は大気中で行なつた。

3. 結果と考察

CaO (41%)-SiO₂ (48%)-Al₂O₃ (11%) 鉱滓に Na₂O および Na₂SiF₆ を添加した場合の粘性係数の温度依存性を Fig. 2 に示す。図に示すごとく粘性係数は Na₂O あるいは Na₂SiF₆ 含量(配合比)の高いほど小さくなっており、粘性低下の効果は Na₂SiF₆ の方がはるかに大きい。

測定結果はまた Arrhenius 型の式 (2) によく適合している。

$$\eta = A_{\eta} \exp(E_{\eta}/RT) \dots\dots\dots (2)$$

したがって測定結果を最小 2 乗法で処理することにより A_η および E_η が Fig. 3 のように求まる。係数 A_η および活性化エネルギー E_η におよぼす Na₂O あるいは Na₂SiF₆ 添加の効果は Bockris らが SiO₂ にアルカリ金属酸化物を添加して粘性の変化を測定した実験結果によく類似している。

溶融滓の電導度変化の温度依存性を Fig. 4 に示す。電導度の大きさは典型的なイオン性溶液のそれと同程度であり溶融滓のイオン性を支持するものと思われる。原試料鉱滓に Na₂O を添加した場合の電導度は Na₂O 添加量の増加とともに大となつており、ナトリウム・イオンが電導の主体をなしているものと考えられる²⁾。Na₂SiF₆ を添加した場合は原試料鉱滓が Na₂O を含有しているためにそれぞれの効果を分離することは難しいが、Na₂SiF₆ 添加量の高い溶融滓ほど Na₂O 含量は低いにもかかわらず、その電導度は大となつておりフッ素イオンの影響が考えられる。

また図に示すごとく電導度の温度依存性も Arrhenius 型の式 (3) によく適合している。

$$\kappa = A_{\kappa} \exp(-E_{\kappa}/RT) \dots\dots\dots (3)$$

したがって、電導の主体は溶融滓中のイオンの移動によるものと考えられ、Na₂SiF₆ 添加の場合の電導度変化を考慮すると、ナトリウムおよびフッ素の両イオンによる電導が考えられる。したがって silicate ion はこれらの両イオンよりはるかに大きな net work を構成しているものと思われる。

測定結果を最小 2 乗法で処理することにより Fig. 5 の結果が得られる。図のごとく、E_κ と A_κ は互いに密接な関係をもっており、また Na₂SiF₆ 中の 2 (NaF) 分が電導に寄与するものと考えた図の表示が、Na₂O 添加の場合の傾向に一致してくることからも、フッ素イオンが電導にあずかっているものと考えられる。

4. 結 言

CaO(41)-SiO₂(48)-Al₂O₃(11) 系に Na₂O あるいは Na₂SiF₆ を添加した溶融滓の粘性係数および電導度を測定し、以下の結果を得た。

1) Na₂O あるいは Na₂SiF₆ の添加により原試料鉱

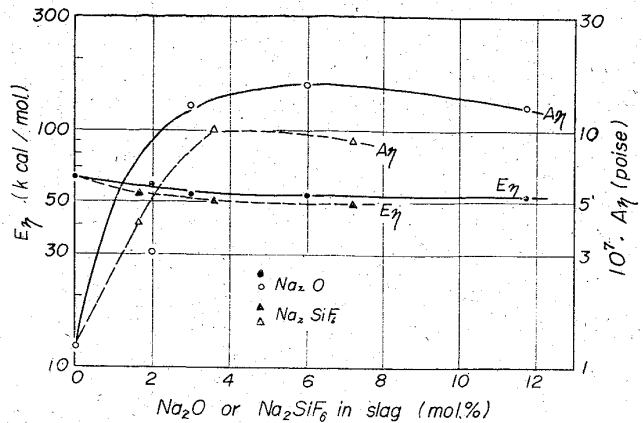


Fig. 3. Na₂O or Na₂SiF₆ dependent of A_η and E_η.

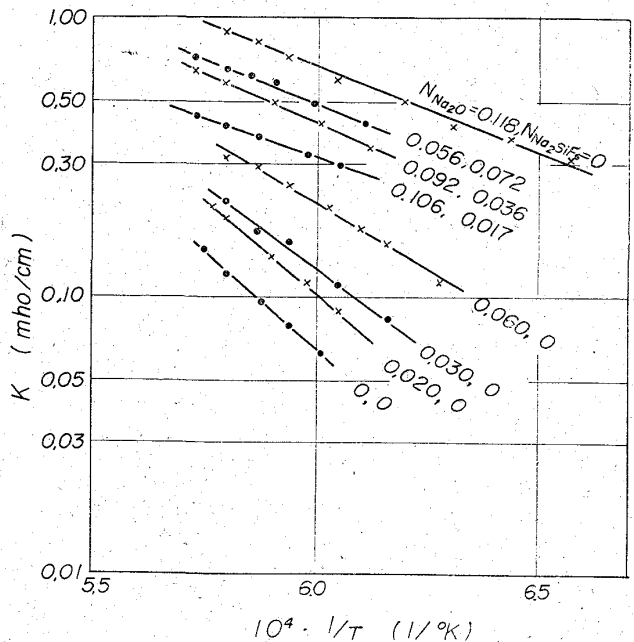


Fig. 4. Effect of Na₂O and Na₂SiF₆ addition on the electrical conductivity of CaO(41)-SiO₂(48)-Al₂O₃(11) slag.

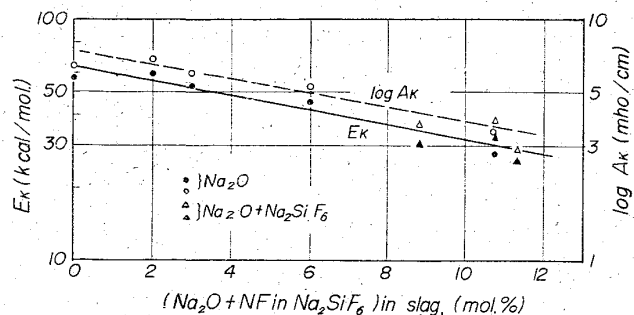


Fig. 5. Effect of Na₂O and Na₂SiF₆ addition on A_κ and E_κ.

滓の粘性は低下するが、粘性低下の効果は Na₂SiF₆ の方がはるかに大きい。

2) Na₂O あるいは Na₂SiF₆ の添加により E_η は減少し A_η は増加するが、添加量 0~4 mol% においてそ

の変化は著しい。

3) 電導度は Na_2O あるいは Na_2SiF_6 を添加することにより高くなり、その値は典型的なイオン性溶液のそれと同程度である。

4) Na_2SiF_6 を添加した場合の電導度変化を考えると、ナトリウム・イオンだけでなく、フッ素イオンも電導に与かっているものと考えられる。

5) そして E_∞ および A_∞ は Na_2O あるいは Na_2SiF_6 を添加することによりともに減少する。

文 献

- 1) トレグベンコ, レイベンズ: エレクトロスラグ再溶解法による製鋼, (1962), [ソ連冶金出版局], ソ通信社訳
- 2) R. LADENBURG: Ann. Physik, 22 (1907), p. 287
- 3) A. W. FRANCIS: Physics, 4 (1933), p. 403
- 4) 高橋克明, 谷岡守, 小林武志: 窯協誌, 73 (1965) 836, p. 66 (講演論文)
- 5) J. E. FENSTERMACHER & R. J. RYDER: Ceramic Bulletin, 43 (1964) 2, p. 136
- 6) 加藤誠, 菱輪晋: 40 年度鉄鋼協会秋期講演大会予稿
- 7) J. O'M. BOCKRIS, J. D. MACKENZIE & J. A. KITCHENER: Trans. Farad. Soc., 51 (1955), p. 1734
- 8) 斎藤恒三, 川合保治, 白石裕: 学振製鋼第 19 委員会第 3 分科会資料, (昭和 36 年 4 月), p. 6

(54) $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系溶融滓の粘性係数の球体引上げ法による測定

(溶融滓精錬に関する研究—Ⅲ)

名古屋工業技術試験所 ○加藤 誠
工博 菱輪 晋

Viscosity Measurement of Molten $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Slag by Counterbalanced Sphere Method.

(Research on the molten slag refining—Ⅲ)

Makoto KATŌ and Dr. Susumu MINOWA.

1. 緒 言

精錬滓の基本系である $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系溶融滓の粘性を測定することは、溶融滓の構造を解明する手掛りとしてのみならず工業的にも意義は大きく、多くの研究^{1) 2)}がなされている。しかし、製鋼温度までの粘性測定を意図する場合にはおのずから測定方法が限定され、その大部分は回転円筒法によっている。最近のわが国の文献を調べても黒鉛ルツボ、黒鉛円筒回転体を用いた測定結果が発表^{3) 4)}されている。

ところが、最近注目されている electro-slag remelting process においては、スラグが炭素を含有する場合には物質移動の状態が異なってくるという報告⁵⁾がある。そこで筆者らは電導度測定実験とも考えあわせて、あまり高温までの測定はできないが carbon free の状

態で測定ができる白金球引き上げ法により $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系溶融滓の粘性係数を測定したのでその結果を報告する。

2. 実 験

2.1 原試料鉍滓

鉍滓原料としては試薬一級の無水ケイ酸、炭酸石灰および酸化アルミニウムの各粉末を加熱乾燥して用いた。これらの原料粉末を所要割合に配合して、アルミナ系塗剤を内側に塗布した黒鉛ルツボ中に入れてエレマ炉で空气中溶解した。溶解後 1430°C で約 1 hr 保持した後、水中急冷して粉碎し、加熱乾燥して原試料鉍滓とした。この原試料鉍滓の分析結果を Table 1 に示す。

なお原試料鉍滓に適宜、各原料粉末を加えて所要の成分比に調整して粘性係数の測定を行なった。

2.2 溶融滓の粘性係数の測定

溶融滓の粘性係数は前報⁶⁾において詳述した天秤式の白金球引上げ法により測定した。装置、測定操作および条件は前報⁶⁾とまったく同様である。

粘性係数の測定を行なった鉍滓の組成範囲は Fig. 5 の $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系三元状態図に示すものであり、原試料鉍滓に各成分の原料粉末を添加、混合することにより成分調整を行なった。しかし、測定装置が白金を主体とするものであるために広範囲にわたって成分比を変化させることはできなかった。

Table 1. Chemical composition of mother slag. (by JIS method)

Compo- sition	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O
%	42.22	42.07	13.61	0.42	0.30	0.38	0.56

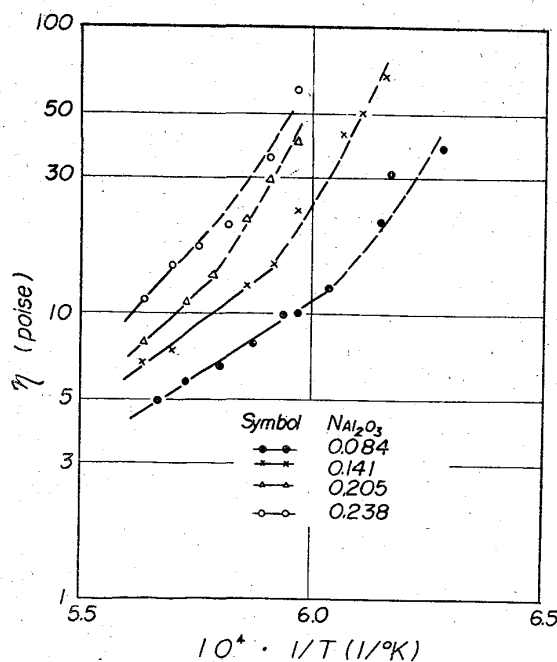


Fig. 1. Influence of Al_2O_3 on the viscosity of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slag. ($N_{\text{CaO}}/N_{\text{SiO}_2}=1.07$ const.).