

の結果を得た。

1) 電導度の測定値は熔融滓のイオン性を支持し、その温度依存性は Arrhenius 型の式によく適合する。

2) 他の2成分比を一定として第3成分含量を変化させた場合においては、 $Al_2O_3$  含量を増加すれば電導性は悪くなり、 $SiO_2$  を変化しても同様の傾向を示すが、 $CaO$  含量を増加すれば熔融滓の電導性は高くなる。

3) 他の2成分比を一定にした場合に、第3成分含量の増加とともに  $E_a$  および  $A_0$  は増加するが、その傾向は  $Al_2O_3$  および  $SiO_2$  含量を変化した場合に大きく、 $CaO$  含量を変化させた場合の  $E_a$  の変化はわずかである。

4) 熔融滓の電導度は  $N_{CaO}/(N_{SiO_2}+N_{Al_2O_3})$  が大きいほど高く、 $E_a$  は  $0.65 < N_{CaO}/(N_{SiO_2}+N_{Al_2O_3}) < 1.0$  内で  $N_{CaO}$  が増加するに従って減少する。

5) 以上のことから、 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  系熔融滓中ではアルミニウムイオンおよびケイ酸イオンは、移動を起すには大きすぎる形体のイオン種を形成しており、電導の主体をなすのは  $Ca^{++}$  と考えられる。

### 文 献

- 1) 加藤, 蓑輪: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 169
- 2) 加藤, 蓑輪: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 164
- 3) 加藤, 蓑輪: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 166

## (125) $CaO(43)-SiO_2(43)-Al_2O_3(14)$ 熔融滓の粘性におよぼす $FeO$ , $MgO$ および $MnO$ の影響

(熔融滓精錬に関する研究—V)

名古屋工業技術試験所

○加藤 誠・工博 蓑輪 晋

Effect of  $FeO$ ,  $MgO$  or  $MnO$  on the Viscosity of Molten  $CaO(43)-SiO_2(43)-Al_2O_3(14)$  Slag.

(Research on the molten slag refining—V)

Makoto KATŌ and Dr Susumu MINOWA.

### 1. 緒 言

鉄鋼の精錬反応において、スラグの果す役割はきわめて大きいにもかかわらず、これら精錬滓が金属の氧化物やフッ化物の複雑な系で構成されているために、その熔融状態における性状の知られていないものが多い。そこで筆者らは、熔融滓の物性を知るべく一速の実験を計画し、すでに一部の結果を発表した<sup>1)~3)</sup>。

本論文においては、精錬滓中もつとも普通に存在する  $FeO$ ,  $MgO$  および  $MnO$  を対象とし、 $CaO(43)-SiO_2(43)-Al_2O_3(14)$  熔融滓の粘性におよぼすこれら氧化物添加の効果、天秤式の白金球引上げ法により測定したのでその結果を発表する。

### 2. 実 験

#### 2.1 原試料鉍滓および添加用氧化物の調整

原試料鉍滓は前報<sup>3)</sup>と同じもので、それぞれ試薬一級の無水ケイ酸、炭酸石灰およびアルミナ粉末を混合し、アルミナ系塗剤を内側に塗布した黒鉛ルツボに入れてエレマ炉で大気中溶解し、 $1430^\circ C$  で 1hr 保持した後水中

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

Com-position	$SiO_2$	$CaO$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$MgO$	$Na_2O$	$K_2O$
%	42.22	42.07	13.61	0.42	0.30	0.38	0.56

急冷し、破碎、加熱乾燥したもので、その組成は Table 1 に示すようである。

添加用氧化物は次のごとく調整した。

$FeO$ : 電解鉄粉と試薬特級の  $Fe_2O_3$  粉とを等モルに配合して  $1200^\circ C$ , 1hr, Ar 気流中で焼成して得たもので、X線分析結果ではごくわずかに  $Fe$  が残存したほかはほぼ完全な  $FeO$  と思われた。

$MgO$ : 試薬一級のを  $800^\circ C$ , 2hr 加熱乾燥したものをを用いた。

$MnO$ : 試薬一級の  $MnO_2$  を乾燥して用いた。

#### 2.2 熔融滓の粘性係数および密度の測定

所要量の添加用氧化物を原試料鉍滓に配合し、白金ルツボに入れて白金球引上げ法による天秤式の粘度測定装置にセットして鉍滓を熔融する。熔融点より約  $100^\circ C$  高い温度にして 1.5 hr 保持して熔融滓の均質化および気泡の逸脱をはかり、ついで白金球を熔融滓中に浸漬して粘性係数の測定を行なうのであるが、以下の操作および条件は前報<sup>2)3)</sup>とまったく同一である。

密度の測定はアルキメデスの原理に基づき、熔融滓中の白金球の受ける浮力を天秤で測定することにより行なつた。すなわち、 $\rho = W/V$  ( $\rho$ : 密度  $g/cm^3$ ,  $W$ : 球の受ける浮力  $g$ ,  $V$ : 球の体積) として求めた。なお、白金球の体積は白金の体膨張係数 ( $3.059 \times 10^{-5} cm^3/^\circ C$ ) を用いて各温度で補正したものをを用いた。

### 3. 結果と考察

測定結果を Fig. 1~3 に示す。図からわかるように、 $FeO$ ,  $MgO$  および  $MnO$  のいずれの氧化物を添加した

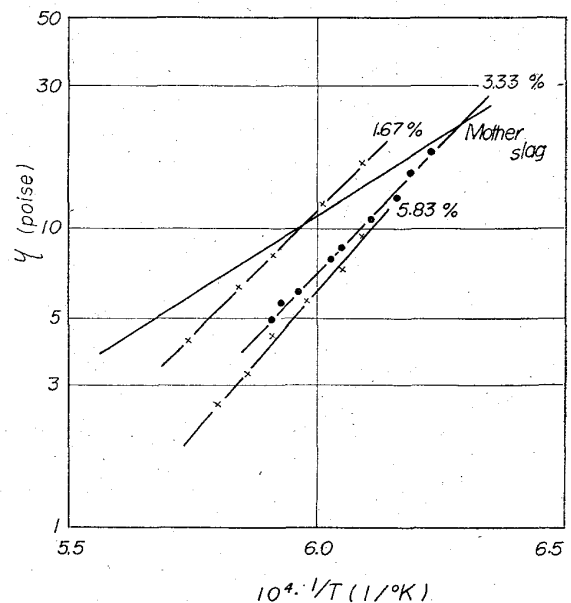


Fig. 1. Influence of  $FeO$  addition on the viscosity of  $CaO(43)-SiO_2(43)-Al_2O_3(14)$  slag.

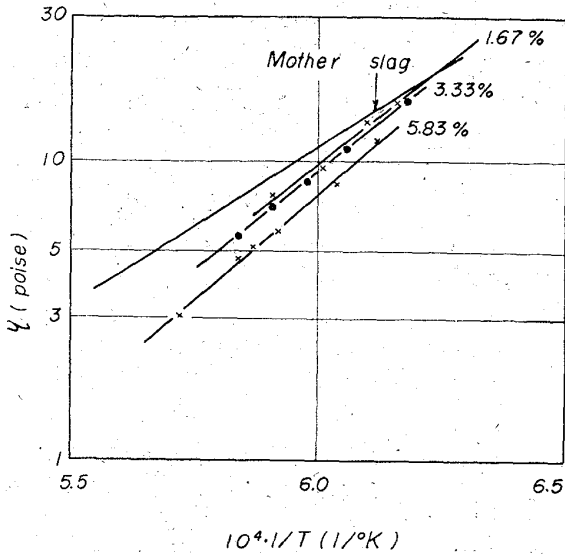


Fig. 2. Influence of MgO addition on the viscosity of CaO(43)-SiO<sub>2</sub>(43)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(14) slag.

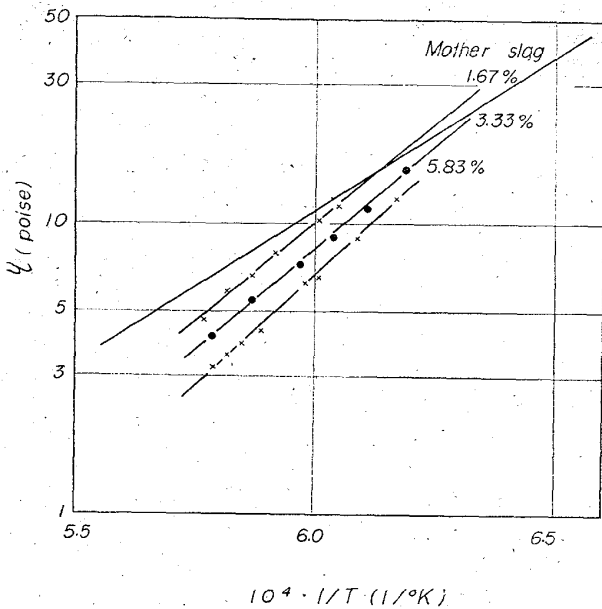


Fig. 3. Influence of MnO addition on the viscosity of CaO(43)-SiO<sub>2</sub>(43)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(14) slag.

場合においても溶融滓の粘性係数は低下しており、各酸化物は粘性低下の効果を有する。

この効果を明白にすべく、各酸化物の添加量 (mol%) と 1400°C における溶融滓の粘性係数との関係を図示したのが Fig. 4 である。図によれば、本実験範囲内の添加量において、酸化物の添加量と log η はほぼ直線関係にある。すなわち、粘性係数は酸化物添加量に対して指数関数的な依存性を示すということが出来る。粘性低下の効果は同一モル数の添加において MgO < MnO < FeO の順に大となっている。

また Fig. 1~3 にみるごとく、各酸化物を添加した場合の粘性係数の温度依存性は、よく Arrhenius 型の式  $\eta = A_7 \cdot \exp(E_7/RT)$  に適合している。そこで測定結果を最小二乗法を用いて処理することにより活性化エネルギー

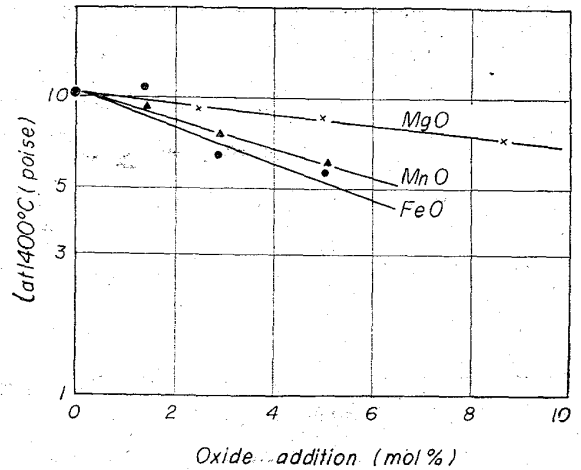


Fig. 4. Dependence of oxide addition on the viscosity of mother slag, at 1400°C.

Table 2. Dependence of oxide addition on  $E_7$  and  $A_7$ .

Oxide	Addition(mol%)	$E_7$ (kcal/mol)	$A_7$ (poise)
FeO	1.40	76.1	$1.20 \times 10^{-9}$
"	2.90	76.4	$6.77 \times 10^{-10}$
"	5.10	86.3	$3.01 \times 10^{-11}$
MgO	2.50	57.5	$2.76 \times 10^{-7}$
"	5.00	60.1	$1.22 \times 10^{-7}$
"	7.96	68.8	$1.60 \times 10^{-8}$
MnO	1.45	63.0	$5.43 \times 10^{-8}$
"	2.91	63.6	$3.70 \times 10^{-8}$
"	5.11	70.0	$4.34 \times 10^{-9}$
mother slag		48.3	$5.19 \times 10^{-6}$

ギー  $E_7$  および頻度係数  $A_7$  を求め、酸化物の添加量との関係を示せば Table 2 のようである。

表にみるごとく、いずれの酸化物を添加した場合においても、 $E_7$  は添加量の増加とともに高くなっている。しかし FeO および MnO 添加の場合には、添加量約 1.5 mol% 以上では  $E_7$  の増加割合は小さく、添加量に対して log  $E_7$  は平衡するような傾向にある。MgO の場合は添加量に対して log  $E_7$  はほぼ直線的に増加している。各酸化物を同一モル数添加した場合の  $E_7$  は FeO の場合がもつとも高く、ついで MnO, MgO の場合がもつとも低い。

頻度係数は各酸化物の添加量の増加にともなって減少しており、同一モル数の添加では FeO 添加の場合がもつとも小さく、ついで MnO, MgO 添加の順である。

以上述べた粘性低下の効果、 $E_7$  および  $A_7$  について同一モル数の添加において各酸化物間に次のごとき関係を得る。

粘性低下の効果: FeO > MnO > MgO  
 $E_7$  : FeO > MnO > MgO  
 $A_7$  : MgO > MnO > FeO

この順はこれら酸化物の生成自由エネルギーの大小関係 ( $\Delta F_{MgO} > \Delta F_{MnO} > \Delta F_{FeO}$ ) と密接な関係をもつて

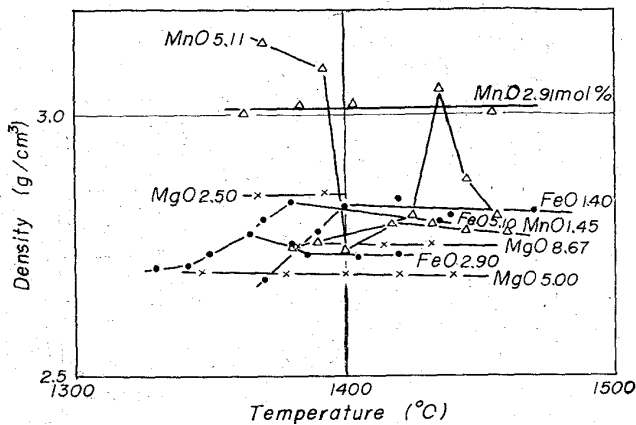


Fig. 5. Temperature dependence of the density of molten slags.

いる。

密度の測定法は、粘度の高い場合の天秤のresponseの悪化、零点移動あるいは溶融滓の表面張力の影響というように誤差因が多く、また白金球の体積(1500°Cにおいて約 $0.286\text{cm}^3$ )も小さいので測定精度の面で満足すべきではないが、一応測定結果を Fig. 5 として図示する。図によれば MgO 添加の場合には密度の温度依存性にあまり大きな変化はみうけられないが、FeO添加の場合には1400°C付近で密度の温度依存性が急に变化しており、MnOの場合にも大きな変化が認められる。こうした密度の変化状態は、溶融滓の液体構造が変化することに起因するものか、滓の酸化の程度の相違とか滓表面の酸化程度の相違に基づく表面張力変化の影響なのかあるいはその他の理由なのか不明である。

#### 4. 結 言

CaO(43)-SiO<sub>2</sub>(43)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(14)原試料鉍滓に、FeO、MgO および MnO を添加した場合の粘性係数を、天秤式の白金球引上げ法により測定し、以下の結果を得た。

- 1) 各酸化物を添加した場合の粘性係数は Arrhenius 型の式によく適合する。
- 2) 酸化物を添加することにより溶融滓の粘性は低下し、その効果は同一モル数添加において FeO > MnO > MgO の順である。
- 3) 活性化エネルギー  $E_\eta$  は酸化物添加量とともに高くなる。頻度係数は添加量とともに減少する。その効果は同一モル数の添加において、 $E_\eta$  について FeO > MnO > MgO、 $A_\eta$  について FeO < MnO < MgO である。
- 4) 密度は FeO および MnO 添加の場合において異常な温度依存性を示す。

#### 文 献

- 1) 加藤, 蓑輪: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 164
- 2) 加藤, 蓑輪: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 166
- 3) 加藤, 蓑輪: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 169
- 4) L. S. DARKEN & R. W. GURRY: Physical Chemistry of metals, (1953), p. 361 [McGraw-Hill Book Co., INC]

## (126) CaO(43)-SiO<sub>2</sub>(43)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(14)溶融滓の粘性におよぼす V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> および TiO<sub>2</sub> の影響 (溶融滓精錬に関する研究—VI)

名古屋工業技術試験所

○加藤 誠・工博 蓑輪 晋

Effect of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or TiO<sub>2</sub> on the Viscosity of Molten CaO(43)-SiO<sub>2</sub>(43)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(14) Slag.

(Research on the molten slag refining—VI)

Makoto KATO and Dr. Susumu MINOWA.

### 1. 結 言

鉄鋼精錬においては精錬用滓の溶融状態における性状を知ることがきわめて重要であるにもかかわらず、その解明されているものは少ない。そこで筆者らは、溶融滓の物性を知るべく一連の実験を行なった。

本論文においては CaO(43)-SiO<sub>2</sub>(43)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(14) 原試料鉍滓に多価酸化配位数をとりうる金属の酸化物である V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> および TiO<sub>2</sub> を添加した場合の溶融滓の粘性係数を前報<sup>1)</sup>と同様に白金球引上げ法により測定した結果について発表する。

### 2. 実 験

#### 2.1 原試料鉍滓および添加用酸化物の調整

原試料鉍滓は前報<sup>1)</sup>の実験で用いたものと同じものを用いた。すなわち、試薬一級の無水ケイ酸、炭酸石灰およびアルミナ粉末をエレマ炉で大気中溶解し、430°C、1hr 保持後水中急冷し、破碎、加熱乾燥したものである。

添加用酸化物は次のごとく調整した。

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 試薬特級のメタバナジウム酸アンモン(NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>)を空气中で600°Cに加熱して得た。

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 試薬一級のを800°C、2hr 加熱乾燥して使用した。

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 試薬一級のをそのまま用いた。

TiO<sub>2</sub>: 試薬一級のを800°C、2hr 加熱乾燥して使用した。

#### 2.2 溶融滓の粘性係数の測定

所要量の添加用酸化物を原試料鉍滓に配合し、白金ルツボに入れて白金球引上げ法による天秤式の粘度測定装置にセットして鉍滓を溶解する。溶融点より約100°C高い温度に1~1.5hr 保持して溶滓の均質化および気泡の逸脱をはかり、ついで白金球を溶滓中に浸漬して測定を行なうのであるが、以下の操作および条件は前報<sup>1)2)</sup>とまったく同様である。

ところで前報<sup>1)2)</sup>では述べなかつたが、測定用の白金ルツボは白金線のリードで接地してある。これは、本実験のごとく V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> や TiO<sub>2</sub> のような半導体的特性を有する溶融物を含むガラスにおいては加熱用電源の誘導がかなり大きく測定を妨害し、天秤の平衡がとりにくい場合が起るので、こうした誘導の影響を除くためである。

### 3. 結果と考察

Fig. 1 および 2 に粘性係数の温度依存性を示す。各測定結果は高温域においては Arrhenius 型の式  $\eta = A_\eta \cdot \exp(E_\eta/RT)$  によく適合しているが、比較的低い温度