

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 0.286cm^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)-SiO₂(43)-Al₂O₃(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_η 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_η について FeO > MnO > MgO、 A_η 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)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14)溶融滓の粘性におよぼす V₂O₅, Cr₂O₃, P₂O₅ および TiO₂ 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 V₂O₅, Cr₂O₃, P₂O₅ or TiO₂ on the Viscosity of Molten CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(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)-SiO₂(43)-Al₂O₃(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 V₂O₅, Cr₂O₃, P₂O₅ および TiO₂ を添加した場合の溶融滓の粘性係数を前報¹⁾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¹⁾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。

V₂O₅: 試薬特級のメタバナジウム酸アンモン(NH₄VO₃)を空气中で600°Cに加熱して得た。

Cr₂O₃: 試薬一級のを800°C、2hr 加熱乾燥して使用した。

P₂O₅: 試薬一級のをそのまま用いた。

TiO₂: 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¹⁾²⁾とまったく同様である。

ところで前報¹⁾²⁾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 V₂O₅ や TiO₂ 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

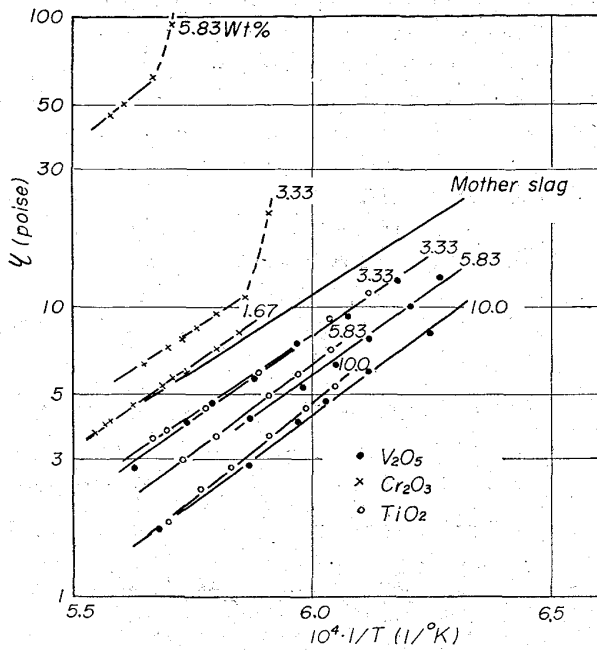


Fig. 1. Influence of V_2O_5 , Cr_2O_3 and TiO_2 addition on the viscosity of $CaO(43)-SiO_2(43)-Al_2O_3(14)$ slag.

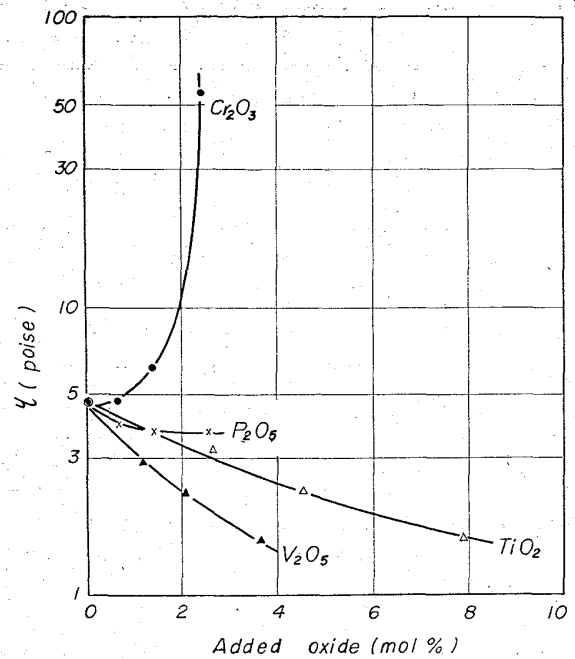


Fig. 3. Influence of oxides addition on the viscosity of $CaO(43)-SiO_2(43)-Al_2O_3(14)$ slag at $1500^\circ C$.

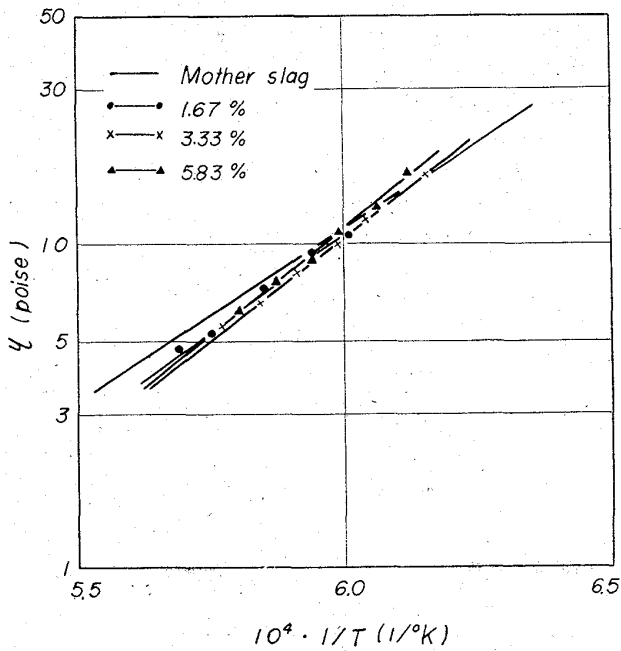


Fig. 2. Influence of P_2O_5 addition on the viscosity of $CaO(43)-SiO_2(43)-Al_2O_3(14)$ slag.

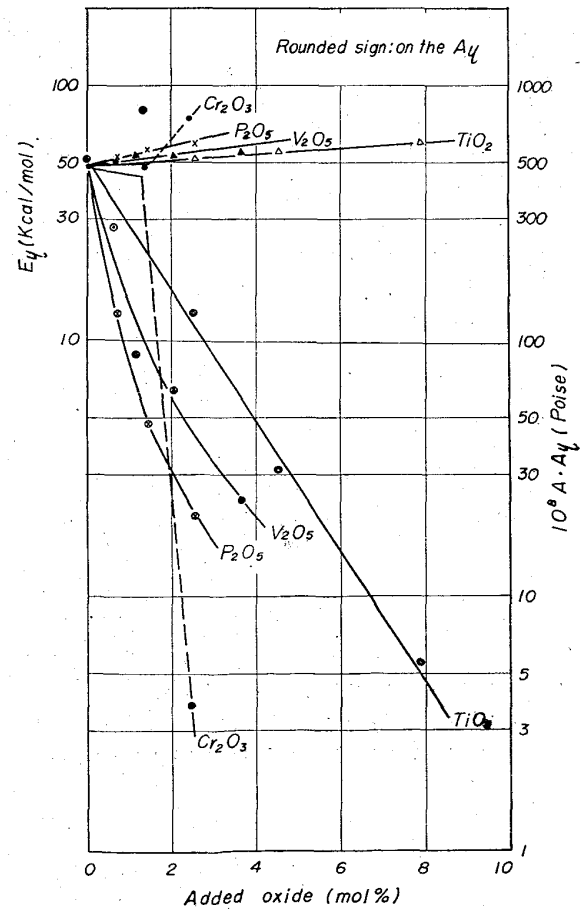


Fig. 4. Influences of oxides addition on the E_7 and A_7 .

になるとこの傾向からのずれがみられ、 Cr_2O_3 添加の場合において顕著である。これは斎藤らの報告³⁾しているように、低い温度では一部結晶化が起り始め Cr_2O_3 あるいは Wollastonite ($CaSiO_3$) の微粒子が晶出することに起因する。それと同時に初期の組成からのずれが起るためと考えられる。

また図からわかるように、 V_2O_5 および TiO_2 の添加により粘性は顕著に低下しており、 P_2O_5 の添加によつてわずかに低下している。一方、 Cr_2O_3 の添加によつて

Table 1. Density of molten slags at about 1500°C.
(mother slag: CaO 43, SiO₂ 43, Al₂O₃ 14)

Oxide	addition(mol %)	density(g/cm ³)
TiO ₂	2.58	2.96
//	4.55	3.01
//	7.90	3.03
P ₂ O ₅	0.74	2.78
//	1.47	2.80
//	2.60	2.85
Cr ₂ O ₃	0.68	2.66
//	1.38	2.68
//	2.45	2.74

は、粘性は顕著に増大する。この効果を明白にするために、各酸化物の添加量と 1500°C における粘性係数を図示したのが Fig. 3 である。同一モル数の添加では V₂O₅ がもつとも粘性を低下させており、ついで TiO₂, P₂O₅ の順であり、Cr₂O₃ は逆に粘性を高くする。

測定結果は前述のように Arrhenius 型の式によく適合しているの、測定結果を最小 2 乗法で処理することにより活性化エネルギー E_{η} および頻度係数 A_{η} を決定することができる。酸化物の添加量と E_{η} および A_{η} の関係を示せば Fig. 4 のようである。活性化エネルギーは各酸化物の添加量の増加とともに増加しており、頻度係数は逆に減少している。V₂O₅, TiO₂ および P₂O₅ 添加の各場合には添加量に対して E_{η} および A_{η} は一連の傾向をもつて変化しているが、Cr₂O₃ 添加の場合には Cr₂O₃ = 1.5 mol% 付近で異常な変化を示しており Cr₂O₃ 含有溶融滓の液体構造の複雑さを予想させる。

本実験において用いた粘度測定装置が天秤式であるために、粘度の測定と同時に溶融滓の密度の測定も可能である。すなわち、アルキメデスの原理に基き、溶融滓中の白金球の受ける浮力を測定すれば球の体積既知であるから密度の算出が可能であり、それを試みた。しかし、球の容積が小さく (1500°C で約 0.286cm³)、また温度が低くて粘度が高くなつた場合には天秤の response が悪化するというような誤差因が多いために、温度変化を求めるとまではいたらなかつたが、一応 1500°C 近辺で得られた溶融滓の密度を表示すれば Table 1 のようである。

4. 結 言

CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14) 溶融滓の粘性におよぼす V₂O₅, Cr₂O₃, P₂O₅ および TiO₂ の効果を白金球引上げ法により測定し以下の結果を得た。

1) 温度の高い所では測定結果は Arrhenius 型の式によく適合するが、温度の低い所では適合しなくなり、この傾向は Cr₂O₃ 添加の場合に顕著である。

2) V₂O₅, TiO₂ および P₂O₅ の添加によつて粘性は低下しその効果はこの順に小さくなる。

3) Cr₂O₃ の添加によつては粘性は増大し、その効果は顕著である。

4) 粘性の活性化エネルギーは各酸化物の添加量とともに増加し、その効果は TiO₂ < V₂O₅ < P₂O₅ の順に大となるが Cr₂O₃ は 1.5 mol% 付近で効果が急変する。頻度係

数については、頻度係数は各酸化物の添加によつて減少し、その効果は TiO₂, V₂O₅, P₂O₅ の順に減少し、Cr₂O₃ は 1.5 mol% 付近で急変する。

5) アルキメデスの原理に基づいて測定した溶融滓の密度は 1500°C 付近では約 2.7~3.0 g/cm³ である。

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. 166
- 3) 斎藤, 佐伯: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 171

(127) CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14) 溶融滓の粘性におよぼす NaF, CaF₂, MgF₂ および AlF₃ の影響 (溶融滓精錬に関する研究—Ⅶ)

名古屋工業技術試験所

○加藤 誠・工博 蓑輪 晋

Effect of NaF, CaF₂, MgF₂ or AlF₃ on the Viscosity of Molten CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14) Slag.

(Research on the molten slag refining—Ⅶ)

Makoto KATŌ and Dr. Susumu MINOWA.

1. 結 言

溶融滓の流動性を良好にする目的で鋳滓にフッ化物を添加することは実操業においてしばしば行なわれることであり、また electro-slag remelting process においては CaF₂ 基のスラグが用いられており、フッ化物を含有する溶融滓の性状を知ることは単に学問的な興味にとどまらず、工業的にも意義あることである。

そこで筆者らは、溶融滓の物性を知るべく行なつていく実験^{1)~3)}の一環として、CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14) 溶融滓の粘性におよぼす各種フッ化物添加の効果を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 原試料鋳滓および添加用フッ化物の調整

原試料鋳滓としては前報³⁾と同じものを用いた。

添加用フッ化物は、各試薬一級の NaF, CaF₂, MgF₂ および AlF₃ を乾燥して原試料鋳滓に所要量配合して用いた。

2.2 溶融滓の粘性係数および密度の測定

添加用フッ化物を所定量原試料鋳滓に配合して測定に供した。粘性係数および密度の測定操作および条件は前報²⁾³⁾と同一である。

3. 結果と考察

各フッ化物を添加した場合の溶融滓の粘性係数の温度依存性を Fig. 1 に示す。測定結果はよく Arrhenius 型の式 $\eta = A_{\eta} \cdot \exp(E_{\eta}/RT)$ に適合しており活性化エネルギー E_{η} および頻度係数 A_{η} を求めることができる。

そこで実測値を最小 2 乗法で処理することにより E_{η} および A_{η} を決定し、これをフッ化物の添加量 (mol%) との関係において図示すれば Fig. 2 および Fig. 3 となる。 E_{η} はフッ化物添加量の増加とともに低下してお