

文 献

- 1) 森, 大野: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 796
- 2) 森, 畑中, 大野, 茂木: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 526
- 3) V. LEVICH: Physicochemical Hydrodynamics (1962), p. 69
- 4) H. KNÜPPEL and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962) 11, p. 729

(88) CaO-SiO₂-Al₂O₃, CaO-Al₂O₃ 系
スラグの表面張力

(溶融スラグの表面張力に関する研究—I)

大阪大学, 工学部 工博 ○ 荻野 和巳
富士製鉄, 広畑製鉄所 末滝 哲郎
帝国産業... 築田 凌一
大阪大学, 工学部 工博 足立 彰

Surface Tension of CaO-SiO₂-Al₂O₃ and CaO-Al₂O₃ Slags.

(Study on surface tension of molten slag—I)

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

1. 結 言

鉄鋼製錬における種々な界面現象の解明のためには、溶銑、溶鋼、溶融スラグの表面張力、および溶銑-溶融スラグ間の界面張力などに関する知識が必要であり、われわれはすでに溶銑-スラグ¹⁾、溶鋼-スラグ²⁾の界面張力の測定を行なってきた。われわれの行なつた界面張力の算出の過程においてはスラグの表面張力の値が必ず必要であり、測定値のない組成のスラグとの界面張力の算出については、表面張力因子を用いて計算をせねばならなかつた。表面張力因子による算出法も完成されたものでなくまた表面張力因子の決定していない成分もあるため、種々な組成のスラグの表面張力の測定が望まれる。さらにスラグの表面張力は、ガス吸収、泡立ちなどスラグ自身に関する表面現象、あるいはスラグの構造についての知識を得るためぜひ知らねばならぬ性質である。しかし、スラグの表面張力に関する測定は少なく、かつ報告されている結果についても相違するものも多い。たとえば、本研究の対象とした CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系における表面張力の温度係数の相違³⁾⁴⁾、あるいは FeO-CaO 系においては表面張力と組成との関係において特異点を示す CaO 濃度が測定者によつて大きく相違すること³⁾⁵⁾などである。そのためわれわれは高温における溶融スラグの表面張力測定装置の製作と、それを用いて従来、相違のみられる諸系、未測定組成のスラグ、フラックスについて表面張力の測定を計画し、まず CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系および CaO-Al₂O₃ 系についての測定結果をここに示す。

2. 実験方法

溶融スラグあるいは珪酸塩の表面張力の測定にあつては次の諸方法がよく使用される。

- 1) Maximum bubble pressure method⁶⁾⁷⁾

- 2) Dipping cylinder (ring) method⁸⁾

- 3) Sessile drop method⁹⁾

これらの諸方法について高温における適応性は R.E. BONI, G. DERGE によれば上記の 1) 2) 3) の順である。最近の測定法をみるとほとんどは maximum bubble pressure method (最大泡圧法) である。本実験においても精度が良くかつ測定方法の簡単な最大泡圧法を採用した。この方法は溶融スラグ中に挿入した毛細管の先端において気泡を作り、異なつた深さにおける最大泡圧の差より表面張力を求めるものである。

2.1 計算式

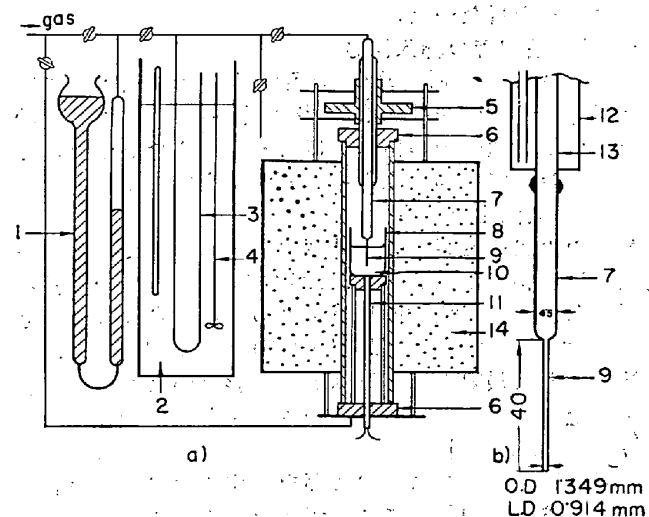
表面張力の計算は液中に挿入した管の先端で気泡の形成をおこなう溶液の表面張力と静水圧との関係よりえられた 1) 式にもとづいてなされた。

$$\sigma = \frac{1}{2} gr(H\rho_2 - h\rho_1) \left[1 - \frac{2r\rho_1}{3(H\rho_2 - h\rho_1)} - \frac{1}{6} \left(\frac{r\rho_1}{H\rho_2 - h\rho_1} \right)^2 \right] \quad (1)$$

- ここに σ : 溶融スラグの表面張力 (dyne/cm)
 g : 重力の加速度 (cm/sec²)
 H : マノメーターの上昇 (cm)
 ρ_2 : マノメーター液の密度 (g/cm³)
 ρ_1 : 溶融スラグの密度 (g/cm³)
 h : 毛細管の挿入深さ (cm)
 r : 毛細管の内径 (cm)

2.2 実験装置

本実験に用いた測定装置の概略図を Fig. 1 (a) に示す。装置はガス吹込装置、気泡圧測定用マノメーター、および気泡形成用毛細管移動装置と加熱炉よりなつている。マノメーターは恒温槽に入れ温度変化による影響を少なくした。マノメーター溶液にはエチルアルコールを



1. Gas carrier assembly 2. Thermostatic jacket 3. Manometer 4. Stirring assembly 5. Capillary rising mechanism 6. Brass head 7. Pt-Ph (10%) tube 8. Pt-Ph (10%) Crucible 9. Capillary 10. Molten slag 11. Thermocouple 12. Copper tube 13. Brass tube 14. Furnace.

Fig. 1. Apparatus for measurement of surface tension by maximum bubble pressure method.

a) general arrangement b) detail of capillary tube

用いた。毛細管移動装置は細かいネジ構造よりなっている。毛細管の細部は Fig. 1 (b) に示す。毛細管は外径 4.5 mm の Pt-Rh (10%) 管の先端をしぼって同じ材質で取付けられ、その寸法は内径 0.914 mm であり読取顕微鏡で測定されたものである。この Pt-Rh 管は水冷される真鍮管に鑢付けしてある。測定温度における毛細管の径は熱膨張によって変化するので膨張係数を考慮して補正した。炉はシリコン窒素複合管発熱体を有し、発熱体内に外径 50 mm、内径 44 mm のアルミナ質反応管を入れることができる。ルツボはスラグ試料約 90 g を装入でき、Pt-Rh (10%) 製で外径 38 mm、高さ 50 mm である。

2.3 実験方法

スラグ試料を入れた Pt-Rh ルツボを反応管内のアルミナ台上に置き、アルゴンガスを流しながら昇温する。あらかじめ清浄にした気泡生成用ガスをガス吹込み装置にとり測定に備える。次にこの装置によって毛細管にゆつくり吹込みガスを送りながら毛細管をゆつくり降下する。毛細管の先端が液面と接するとマンオメーターの読みが急に上昇するので接触位置を確認できる。それより異なった深さに毛細管を挿入し最大泡圧を測定する。温度はルツボの底を Pt-Pt-Rh 熱電対によって測定した。

実験に用いたスラグ試料はガスクロマトグラフ用活性アルミナ、水晶粉末、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム粉末をそれぞれ Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 MgO の原料として適量配合し、高アルミナルツボ中で高周波炉で溶解し、水滓粉碎し、均一化のため再溶解したものを用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 測定条件の検討

本実験装置による測定条件の決定のため以下の因子について検討を行なった。

3.1.1 毛細管の挿入深さ

CaO 45%, Al_2O_3 55% を用い 1450°C において種々な深さに毛細管を挿入し、表面張力を求めたが、15 mm までは表面張力の値は、ほとんど変らなかつたので本実験においては挿入深さを 15 mm までとした。

3.1.2 気泡生成速度

気泡の生成速度が早いと粘度の高いスラグでは表面張力測定値に誤差を生じることがあるので、その関係を CaO 44, Al_2O_3 50, SiO_2 6 (wt%) の組成のスラグで 1430°C で種々な生成時間 (4~160 sec) で測定した。その結果、表面張力の値にはほとんど影響がなかつた。しかし安全のために 1 つの気泡の生成時間を 60 sec とした。

3.1.3 測定時間

1 回の測定にはかなりの時間を要するので、その間のスラグ組成の変動などによる影響を知るため CaO 34.4, Al_2O_3 12.4, SiO_2 53.2 wt% の組成のスラグで 1480°C で約 2.5 hr おきに 2 回測定した結果、測定値は変化きわめて少なく、スラグ組成の変動も無視しうる。

3.2 スラグ組成と表面張力

3.2.1 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系

本系における測定は 1380~1530°C の温度範囲において、 Al_2O_3 の含有量をほぼ一定とし CaO を SiO_2 で置き換えてその影響を測定した。その結果を Fig. 2 に示

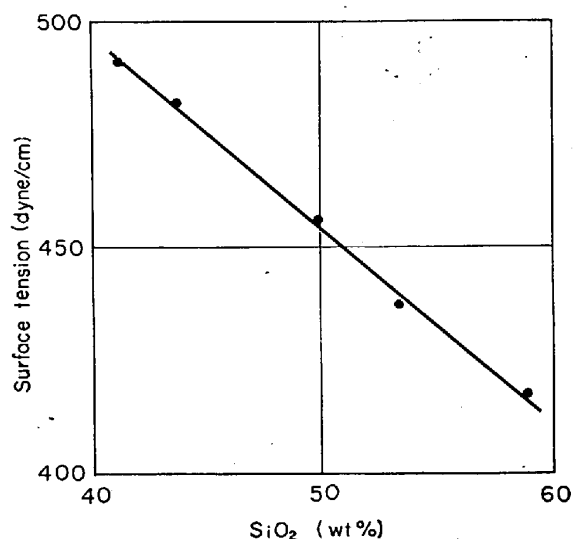


Fig. 2. Effect of SiO_2 content on surface tension of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slag at 1480°C.

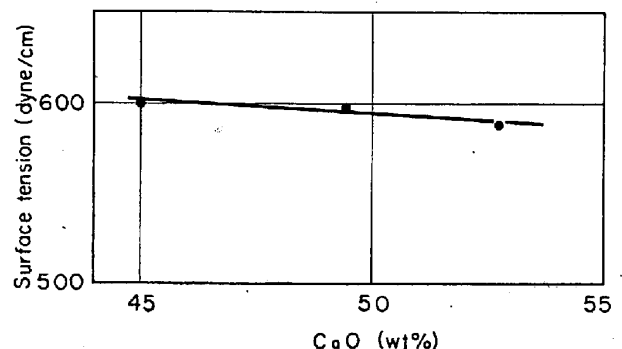


Fig. 3. Effect of CaO content on the surface tension of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ slag at 1500°C.

す。 SiO_2 の増加によって表面張力は減少を示す。この傾向は R. E. BONI, G. DERGE³⁾, L. R. BARRETT, A. G. THOMAS⁴⁾らの結果と同じである。一般に SiO_2 の含有量の増加とともにスラグの表面張力は低下するが、これは SiO_2 の表面活性作用によるものと思われる。

Al_2O_3 の影響については CaO/SiO_2 を一定にして Al_2O_3 含有量を増加した結果、表面張力は若干増加の傾向を示した。この Al_2O_3 の影響も従来の結果と同様であり、 SiO_2 の減少および表面張力の大きい Al_2O_3 の増大によるものであろう。

3.2.2 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系についての測定はごくかぎられた組成についてのみ測定が実施されている。この系は溶銜処理用スラグとしてまたエレクトロスラグ再溶解法のフラックスとしても使用されるものである。本実験においては CaO 45~52.5% の範囲において 1450~1550°C の温度範囲で測定を行ない、さらにこの系に少量の SiO_2 、 MgO を添加し、その影響、挙動についても測定した。その結果を Fig. 3 に示す。 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系では CaO の増大とともにわずかに表面張力の減少する傾向を示した。この系ではアルミン酸アニオンを形成するであろう Al_2O_3 も CaO-SiO_2 系の SiO_2 のごとき挙動を示さない。

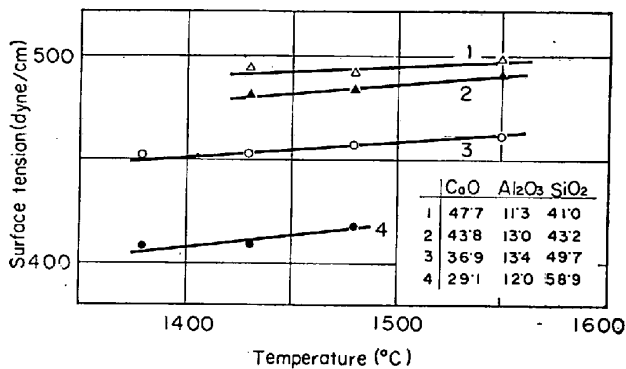


Fig. 4. Effect of temperature on surface tension of CaO-SiO₂-Al₂O₃ slags.

CaO-Al₂O₃ 系に MgO, SiO₂ を同量加えた場合, MgO の添加は表面張力には影響を与えないが, SiO₂ は表面張力を低下させこれも, SiO₂ の表面活性作用によるものである。

3.3 表面張力と温度の関係

一般に液体の表面張力は温度の上昇とともに減少するが, 逆に増加の傾向を示すものが, 熔融珪酸塩にしばしばみられる⁸⁾。本実験においても CaO-SiO₂-Al₂O₃系においてごくわずかではあるが, Fig. 4 に示すように温度の増加とともに表面張力は増加した。この系に関しては L. R. BARRETT, A. G. THOMAS ら⁴⁾の測定においても温度係数が正であるが R. E. BONI, G. DERGE³⁾の測定では負である。本実験, BARRETT, THOMAS の実験では毛細管に合金を用いているが, BONI, DERGE の実験では黒鉛を用いている, この材質の相違が考えられるが詳しくは不明である。

表面張力の温度係数が正であることは SiO₂ の含有する系で多くみられ, それは温度の上昇にもなつて融体中に形成されている珪酸アニオンの会合性が減じ, その大きさが減ずるため陽イオンとの間の静電引力が増大するためと考えられる。

CaO-Al₂O₃ 系においては, 温度による変化はほとんどなくわずかに減少を示す。このことからアルミニートアニオン会合は温度上昇によつて影響を受けないものと考えられる。

4. 結 言

1) Pt-Rh 合金の毛細管を使用し最大泡圧法によつて 1380~1550°C の温度において CaO-SiO₂-Al₂O₃, CaO-Al₂O₃ 系の表面張力を測定した。

2) CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系では SiO₂ の含有量の増加とともに表面張力は減少した。これは SiO₂ の表面活性作用による。この系では表面張力の温度係数は正であった。これは珪酸アニオンの会合性が温度上昇によつて減じるためと考えられる。

3) CaO-Al₂O₃ 系では組成による変化は少なく, わずかに CaO の増加とともに表面張力は減少した。また本系では温度係数は負であった。この系に MgO を添加しても表面張力は変化しないが, SiO₂ の添加は減少を示した。

文 献

1) 足立, 荻野, 末滝: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1838

- 2) 足立, 荻野, 末滝: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1857
- 3) R. E. BONI and G. DERGE: J. Metals, 8 (1956) p. 53
- 4) L. R. BARRETT and A. G. THOMAS: J. Soc. Glass Tech., 43 (1959), p. 179T
- 5) O. A. ESIN and S. I. POPEL: Zhur. Prikl. Khim, 29 (1956), p. 651
- 6) W. DIN-FEN, A. F. VISHKAREV and V. I. IAV-OISKI: Izvest B. U. Z. Chernaia Metallurgia, (1963), 1, p. 27
- 7) P. KOZAKEVITCH: Rev. Metallurgie, 46(1949), p. 505
- 8) T. B. KING: J. Soc. Glass Tech., 35 (1951), p. 241
- 9) 足立, 荻野, 鳥谷: 日本金属学会誌, 23(1959), p. 453

(93) 鋼円柱の Fe-C 溶鉄への溶解 (高周波炉中の溶鉄の攪拌—I)

名古屋工業技術試験所

○小坂 岑雄・工博 蓑輪 晋

Dissolution of Steel Cylinder into Liquid Fe-C Alloy.

(Stirring of liquid iron in H.F. furnace—I)

Mineo KOSAKA and Dr. Susumu MINOWA.

1. 緒 言

鋼の高炭素溶鉄への溶解は転炉または平炉に投入されたスラップの溶解速度と関連して研究¹⁾されているが, この場合の溶解速度はいわゆる物質移動律速であることが知られている。著者ら²⁾はさきに低融点金属浴中の物質移動を無次元的に検討して, これが 1400°C 付近の Fe-C 溶鉄に対する鋼の溶解まで, かなりよく適合することを示した。本報では高周波炉で溶解されている Fe-C 溶鉄の未知な攪拌の程度を, 間接的に推察を行なうことを目的として, 鋼円柱の Fe-C 溶鉄への溶解 (物質移動) について基礎的な検討を行なつた。

2. 供試材料, 実験装置, その他

鋼円柱は直径 1.5 cm, 長さ 20 cm の炭素鋼 (C 0.42, Si 0.26, Mn 0.74, S 0.010, P 0.011 wt.%) を用い, 研磨後脱脂を行なつてから使用した。溶鉄は高純度黒鉛と電解鉄から溶製し, るつぼには Al₂O₃ (外径 8.5×内径 7.0×高さ 15.0 cm) を使用した。本報の範囲では溶鉄量約 1.6 kg, 溶鉄深さは 6.5±0.5 cm となつた。高周波電源は水銀間隙火花式 (30~40 kC, 30 kVA) で一次コイルは直径 13.5 cm, 高さ 23 cm, 36 ターンのものを使用した。コイルの中央部に耐火物ふたを有する保護るつぼに Al₂O₃ るつぼをいれて配置し, 上方から Ar, 400 cc/min を流入させて加熱溶解した。なお, 鋼円柱は内径 1.6 cm の不透明石英管に連結して炉中に昇降できるようになつており, 溶鉄中に Pt:Rh(20)~Pt:Rh(40)熱電対を挿入して測温を行なつた。

3. 実験操作, 測定方法, 測定結果の一例