

Table 1. Results of spectrographic analysis.

Slag	Pt electrode	Element										
		Fe	B	Si	Mg	Mn	P	Al	Ca	Cu	Na	Sr
Mother slag	Anode	+	+	+	+			+	+	+	+	+
"	Cathode	+	+	+	+			+	+	+	+	+
" + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	"	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
" + NaF	"	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
" + AlF <sub>3</sub>	"	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

いずれのフッ化物を加えた場合についても分解電圧は mother slag よりも高くなつており、フッ化物は分解電圧を高くする。なお CaF<sub>2</sub> がもつとも分解電圧を高めているようにみうけられるが、これは測定温度が低いため、分解電圧を高める効果はフッ化物の種類にはほとんど依存していないようである。

このように酸化物を添加した場合には、MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, および TiO<sub>2</sub> を含むスラグは同様の V-I curve を描き明白な屈曲点を有するが、FeO, MnO および Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含むスラグでは屈曲点は明瞭でなくなだらかな尾を引いて同様な傾向を示している。しかし、いずれの添加においても分解電圧はあまり変化せず、ほとんど mother slag と同じ値である。一方、フッ化物を添加したスラグでは明白な屈曲点を有し、分解電圧は高くなる。したがって、電界により精錬反応を促進させる場合に、不純物の移入を抑制するという意味からすれば、フッ化物基のスラグを用いて分解電圧の高い flux で精錬を行なうことが得策であろう。

以上のごとく分解電圧の測定実験を行なつたのであるが、電解による析出物が何であるかを知るために、V-I curve を測定した後の白金電極について分光分析を行なつた。その結果を Table 1 に示す。

上表のごとく分解電圧測定実験終了後の陰極には、スラグ構成主成分のうち network modifier と考えられる Ca だけでなく、former と考えられる Si や Al の析出も認められる。このようにスラグ中に考えられる陽イオンのほとんどが陰極に析出しているのは、V-I 関係の測定が一般のスラグの構成成分の分解電圧よりはるかに高いと思われる 4~8V までも行なわれているためである。参考として 1000°C 付近におけるこれらスラグ成分の分解電圧の実測値あるいは熱力学的な計算値を調べてみれば、酸化物ではほとんどが 2V 近辺に集中して大差がなく<sup>3)~6)</sup>、フッ化物では 3V を越す値が報告<sup>6)</sup>されている。しかし、これらは白金電極を使用した場合であつて、黒鉛電極を使用した場合には酸化物で 1.2V 近辺<sup>3~5)</sup>、フッ化物では 0.2V 近辺<sup>7)</sup> と極端に異なつた値が報告されている。したがって、本測定結果からスラグの分解がどの成分の分解により開始されるかを断定することはできないが、白金電極を使用した場合は酸化物、黒鉛電極を使用した場合はフッ化物がスラグの分解を支配することが予想される。

#### 4. 結 言

白金電極を用いた 2 極直接法により 1500°C 付近において溶融スラグの分解電圧を測定し以下の結果を得た。

1) Mother slag [CaO (43)-SiO<sub>2</sub> (43)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14)]

について分解電圧の温度依存性を調べたところ、溶融状態における分解電圧の温度依存性は小さかつた。

2) Mother slag に MgO, FeO, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub> あるいは CrO<sub>3</sub> を加えてもほとんど分解電圧は変化しないが、FeO, MnO および Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含むスラグでは分解電圧に相当する V-I curve の屈曲点が明確でなくなる。

3) フッ化物を加えることによりスラグの分解電圧は高くなるが、その効果はフッ化物の種類には関係しないようである。

4) 分解電圧の測定実験終了後の陰極には、スラグ中に存在すると思われる陽イオンのほとんどが析出した。

#### 文 献

- 1) 加藤, 蓑輪: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1846; 52 (1966) 4, p. 580; 52 (1966) 10, p. 1436, p. 1438, p. 1441
- 2) 加藤, 蓑輪: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1844
- 3) M. D. THOMPSON and A. L. KAYE: Trans. Electrochem. Soc., 67 (1935), p. 169
- 4) P. DROSZBACH: Z. Elektrochem., 36 (1930), p. 179
- 5) M. D. THOMPSON and R. G. SEYL: Trans. Electrochem. Soc., 64 (1933), p. 321
- 6) 野崎: 電気化学, 13 (1948), p. 60
- 7) B. NEUMANN and H. RICHTER: Z. Electrochem., 31 (1925), p. 481

### (94) 溶融スラグの粘性測定における黒鉛材料使用の可否について

国立名古屋工業技術試験所

○加藤 誠・工博 蓑輪 晋

Propriety of Viscosity Measurements of Molten Slags with Graphite Apparatus

Makoto KATO and Dr. Susumu MINOWA

#### 1. 緒 言

溶融スラグの粘性測定実験における検出部材料として黒鉛が使用されることがある。これは黒鉛が比較的高温度での測定に耐え、材料としても安価に入手されかつ加工も容易だからである。しかし粘性測定における黒鉛使用については多くの問題があり、TURKDOGAN<sup>1)</sup> らおよび BOCKRIS ら<sup>2)</sup> は黒鉛材料を使用して測定された粘性

値に対して疑問を表明している。

このような粘性測定実験における黒鉛使用の際の問題点としては、i) 粘性検出の際の黒鉛-スラグ間の機械的な問題、ii) 黒鉛とスラグとの反応(単なる分散の効果も含めて)の問題、の2点が考えられよう。したがって筆者らは、i) は具体的な現象としては、一般のスラグは黒鉛と濡れ難いので、回転法による粘性測定において黒鉛回転体とスラグ間のスベリとして現われると考えて、B型粘度計を用いて白金、アルミナ、黒鉛の3種の回転体を使用してこの点を検討し、ii) については球体引上げ法により、同一組成のスラグに黒鉛を添加した場合としない場合との粘性測定実験を行なつて、黒鉛添加の影響について検討した。

2. B型粘度計による黒鉛回転体溶融スラグ間のスベリの検討

2.1 装置および方法

Fig. 1 に装置の概略と検出部の構成を示した。この装置による粘性測定は回転円筒法の内筒回転の場合を適用して行なわれるので、粘性係数は次式で求められる<sup>3)</sup>。

$$\eta = (T/4\pi R_1^2) \cdot (R_1^2 - R_2^2) / h R_2^2 \cdot (\theta/\omega) = k \cdot k' \cdot \theta/\omega' \quad (1)$$

- $\eta$ : 粘性係数,  $T$ : ねじれ定数,
- $R_1$ : 外筒半径 (35 mm),  $R_2$ : 内筒半径,
- $h$ : 液中に没している内筒の高さ,  $\theta$ : ねじれ角,
- $\omega$ : 内筒の回転角速度,
- $\omega'$ : 回転数 (6, 12, 30, 60 rpm)

ここで  $k$  は装置固有の定数であり、 $k'$  は外筒ルッポと回転体との組合わせによつて決まる定数である。したがつて、もし黒鉛回転体を使用した場合にスベリが起こるならば、粘性係数既知の融体を用いた測定において  $k$  が他の白金あるいはアルミナの場合と異なつた値に決定されるはずである。そこで粘性係数既知のスラグを用いて測定実験を行ない、 $k$  の値からスベリの検討を行なうこととした。

2.2 操作および粘性係数の標準液

まずアルミナルツボを堅型テコランダム炉に入れて昇温する。温度がスラグの融点以上になつたらスラグをルツボに投入して溶解し、所定の温度に約 1 hr 保持してから回転体をスラグ中に浸漬し、各回転数におけるねじれ角を読みとつた。温度は Pt-Pt-Rh (13%) 熱電対の先端を直接スラグ中に浸漬して測定した。

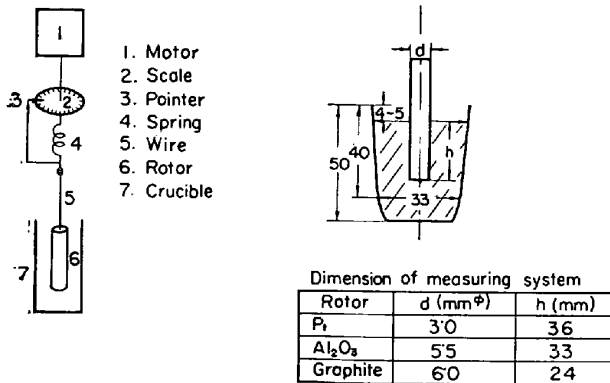


Fig. 1. Diagram of B-type viscometer and details of measuring system.

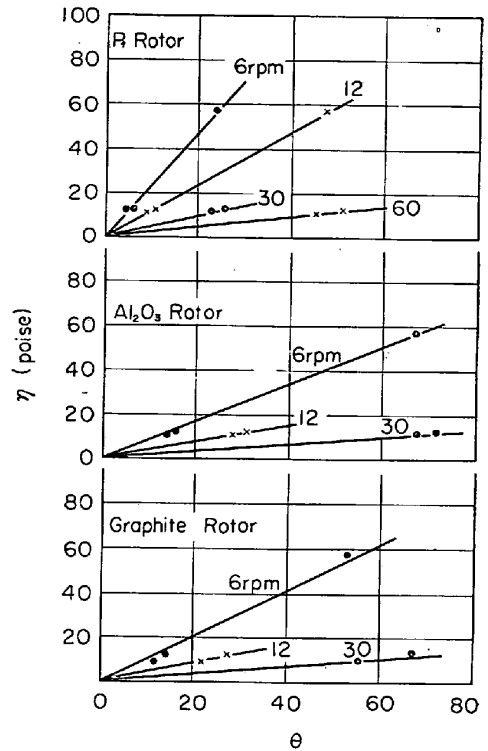


Fig. 2. Relation between  $\eta$  and  $\theta$ .

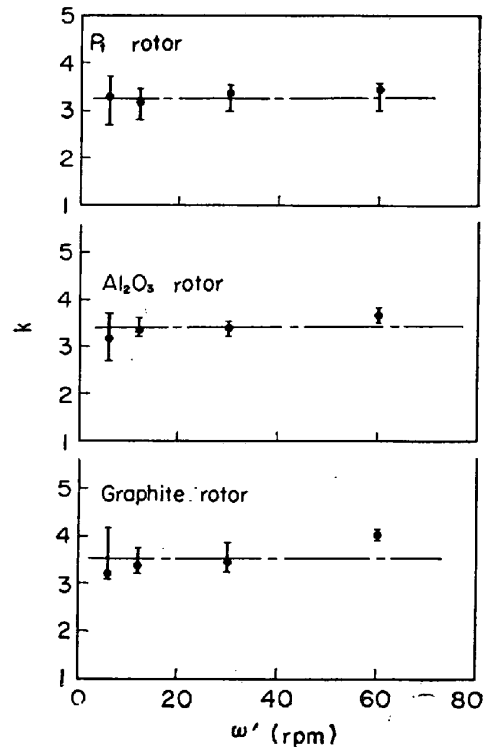


Fig. 3. Relation between  $\omega'$  and  $k$ .

粘性係数の標準としては、化学便覧の値を引用した溶融硼砂 (820~830°C) と白金球引上げ法によつて測定された CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 系溶融スラグ (1450°C) を用いた。

2.3 結果と考察

Fig. 2 に粘性係数とねじれ角  $\theta$  との関係を示す。  $\eta$  と

$\theta$  は直線関係にあり、この測定結果を用いてスベリの検討を行なうことができる。Fig. 3 に用いた回転体別に決定した  $k$  の値と回転数  $\omega'$  との関係を示す。白金あるいはアルミナ回転体に比べて黒鉛回転体は、わずかに  $k$  のパラッキが大であるがスベリの影響と考えられるほど明白な差は示されていない。したがって、本実験程度のズリ速度では黒鉛回転体を用いても特別にスベリを考慮する必要はなさそうである。

3. 球体引上げ法による溶融スラグ中の黒鉛粉の影響についての検討

3.1 装置および方法

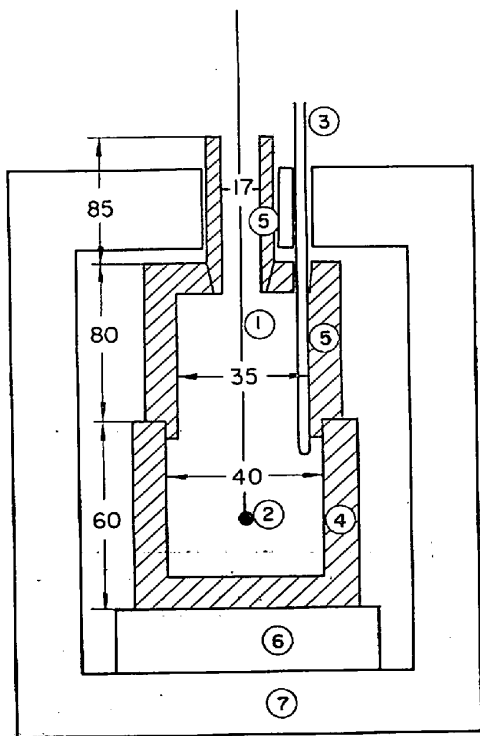
黒鉛粉を添加した場合の溶融スラグの粘性測定の場合には Fig. 4 のごとき検出部を構成した。測定の実操作および条件は前報<sup>4)</sup>とまったく同様である。黒鉛粉を添加しない場合についても前報<sup>4)</sup>同様であるが、測温は黒鉛粉添加の場合にあわせて、アルミナ保護管中に熱電対を入れて行なつた。

3.2 測定対象スラグ

CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> の各系とこれに黒鉛粉を加えた各系の6種のスラグについて測定を行なつた。

3.3 結果と考察

Fig. 5 に測定結果を示す。図のごとく黒鉛粉を添加することにより、比較的温度的の高いところではいずれの系においても粘性は顕著に低下しており、黒鉛は粘性低下の効果を有する。しかしながら MgO あるいは CaF<sub>2</sub> を含有する系では、比較的温度的の低い範囲においては黒鉛を添加したスラグの方が粘性が高くなつており、黒鉛



- ① 0.2mmφ W wire
- ② 8mmφ W sphere
- ③ Alumina tube for thermo couple protection
- ④ Graphite crucible
- ⑤ Graphite cap
- ⑥ Alumina supporter
- ⑦ Furnace

Fig. 4. Measuring system for slag containing carbon.

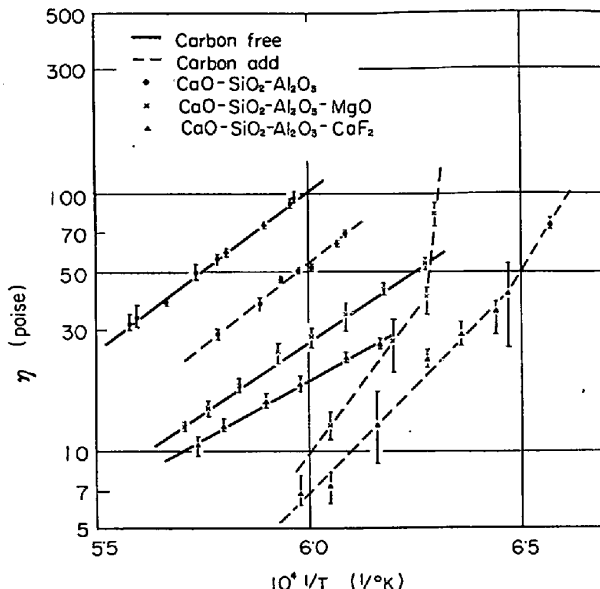


Fig. 5. Temperature dependence of viscosity of slags containing carbon or not.

Table 1.  $E_\eta$  and  $A_\eta$  for viscous flow.

Slag	Carbon free	Carbon add
	$E_\eta$ (kcal/md) $A_\eta$ (poise)	$E_\eta$ (kcal/mol) $A_\eta$ (poise)
CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55.5, $5.18 \times 10^{-6}$	58.3, $1.20 \times 10^{-6}$
CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	50.7, $6.04 \times 10^{-6}$	98.6, $1.16 \times 10^{-12}$
CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaF <sub>2</sub>	41.5, $6.82 \times 10^{-5}$	80.0, $2.18 \times 10^{-10}$

は粘性を高めている。この比較的温度的の低いところにおける黒鉛の効果は、液体に固体粒子を分散させた場合の粘性流動におよぼす効果に類似しているが、高温側においては黒鉛が何らかの反応に与つているためにこのような粘性低下をきたすものと考えられる。

高温側の Arrhenius plot が成立する範囲で求めた粘性流動の活性化エネルギー  $E_\eta$  および頻度係数  $A_\eta$  を Table 1 に示す。

上表のごとく CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3元系では黒鉛粉を添加した場合としない場合とで  $E_\eta$  および  $A_\eta$  の差は比較的小さいのであるが、MgO あるいは CaF<sub>2</sub> を含有する系では顕著な差異が認められる。溶融スラグ中における carbon の影響を考察するうえで留意すべき点であろう。

以上のごとく溶融スラグ中に黒鉛粉を添加した場合の影響は大きく、流動の活性化エネルギーの変化も特異であることから、黒鉛材料を検出部に使用する場合には、黒鉛がスラグ中に入らないことを確認する必要がある。

4. 結 言

溶融スラグの粘性測定における黒鉛材料使用の可否について、B型粘度計および球体引上げ法による粘度測定装置を用いて検討した。

一般のスラグが黒鉛と濡れ難いということから推察される回転法における黒鉛回転体とスラグ間のスベリについては、本実験範囲のズリ速度ではその影響は認められ

なかつた。

しかしながら、溶融スラグ中に黒鉛粉を添加した場合にはその効果は大きく、比較的溫度の高いところでは粘性を顕著に低下し粘性流動の活性化エネルギーを増大せしめる。したがって、黒鉛材料を粘性測定実験において検出部材料として使用することは、スラグ中に carbon が混入するような系に対しては適当とはいえない。

#### 文 献

- 1) E. T. TURKDOGAN and P. M. BILLS: Ceramic Bulletin, 39 (1960) 11, p. 682
- 2) J. O'M. BOCKRIS and D. C. LOWE: Proc. Roy. Soc. A., 226 (1954), p. 423
- 3) 川田: 粘度, (1961), p. 77, [コロナ社]
- 4) 加藤, 裴輪: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1846

### (95) 高クロム鋼の酸素溶解度

八幡製鉄・東京研究所 千野博孝

○中村泰・常富栄一・瀬川清

Oxygen Solubility in Molten High Chromium Iron Alloy

Hiroataka CHINO, Yasushi NAKAMURA

Eiichi TSUNETOMI and Kiyoshi SEGAWA

#### 1. 緒 言

高クロム溶融合金鋼は比較的酸素溶解度が高く、有効な脱酸方法、添加方法が要求される。この点から各種添加元素の脱酸力を知ることは基本的な資料として興味ある問題である。しかし、従来の脱酸平衡の研究は Si 脱酸に関する報告<sup>1)~3)</sup>がある程度で、十分掌握されていない。そこで、本研究は 1600°C における 18-8 ステンレス鋼について各種添加元素の酸素溶解度におよぼす影響を知るために、Ti, Si, Si-Mn, Al の量と酸素量の関係および脱酸生成物の関係を求めた。

#### 2. 実 験

##### 2.1 実験装置

純鉄の Ti, Si-V 脱酸の実験で使用したのと同一装置で<sup>4)5)</sup>、真空管式高周波発振器、水蒸気飽和装置、ガス精製装置および反応炉体よりなり立っている。温度測定も前報と同様に Mo 管で保護した熱電対で行ない、同時に温度自動調整を行なった。

##### 2.2 試 料

真空溶解であらかじめ 18Cr-8Ni 成分の鋼を溶製し、圧延後 10×10×30 mm 角材に切り出したものを母材として使用した。母材の原料は高純度電解 Fe, Ni, Cr である。添加元素, Ti, Si, Mn, Al は市販の高純度金属を使用した。

##### 2.3 実験方法

###### 2.3.1 Ti, Si 添加の実験

約 180 g の母材を溶解し、1600°C に保持する。反応ガス (H<sub>2</sub>-Ar) 中の H<sub>2</sub>O 分圧を調整し、溶鋼表面に脱酸生成物を生成させる。反応終了後、石英管で少量の溶鋼を吸い上げ分析試料とする。他方、残りの溶鋼はアルゴンガスで急冷し、表面に生成した脱酸生成物の分析、同定の試料とした。実験方法の詳細については既報の報

告を参照されたい<sup>4)5)</sup>。

###### 2.3.2 Si-Mn 添加の実験

Si 添加の実験と同様であるが、るつぼはアルミナを使用した。

###### 2.3.3 Al 添加の実験

アルミナ・るつぼ中で母材で溶解し、溶鋼温度を 1550°C に保持して Si と Mn を添加する。反応ガス中の H<sub>2</sub>O 分圧を調整し、1.5 hr 保持する。ついでアルゴン雰囲気へ切り換え、温度を 1650°C にし、Al を添加する。その後、1600°C に溶鋼温度を下げ、さらに 1 hr 保持して、分析試料を採取した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 Ti 添加の実験結果

溶鋼中の Ti 量と酸素量との関係は Fig. 1 に示すような結果になった。Ti 量が 0.01% 以下では酸素はほぼ一定で、この範囲の脱酸生成物は X-線回折の結果 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であることがわかった。発光分析の結果によると Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中には若干の Ti, Fe が含まれるが、この範囲では Cr 脱酸が支配的と考えられる。Ti が 0.01% 以上になると、酸素量は Ti 量の増加とともにしだいに減少する。脱酸生成物は 2 種類あり、Ti 量が 0.01 から 0.2% の範囲では Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>、0.2% から 2% の範囲では Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であつた。この結果は既報の脱酸生成物の同定の結果と一致する<sup>4)</sup>。

18-8 ステンレスのような多成分系、高濃度の場合でも WAGNER の近似が許されると仮定して、本実験結果から平衡定数を求める試みを行なった。他の研究者によつて報告されている相互作用係数<sup>6)~9)</sup>の値を使用し、かつ  $e_{Ti}^{Cr}$ ,  $e_{Ti}^{Ni}$  の値をゼロと仮定すると、平衡定数  $K_i$  は次のように表わされる。

$$[\%Ti] < 0.01\% \quad Cr_2O_3 = 2Cr + 3O$$

$$\log K_1 = \log [\%Cr]^2 \cdot [\%O]^3 - 0.12[\%Cr]$$

$$- 0.56[\%Ti] - 0.76[\%O]$$

$$[\%Ti] 0.01\% \sim 0.2\% \quad Ti_3O_5 = 3Ti + 5O$$

$$\log K_2 = \log [\%Ti]^3 \cdot [\%O]^5 - 0.20[\%Cr]$$

$$+ 0.025[\%Ni] - 0.83[\%Ti] - 2.53[\%O]$$

$$[\%Ti] > 0.2\% \quad Ti_2O_3 = 2Ti + 3O$$

$$\log K_3 = \log [\%Ti]^2 \cdot [\%O]^3 - 0.12[\%Cr]$$

$$+ 0.015[\%Ni] - 0.49[\%Ti] - 1.63[\%O]$$

この式に実験結果を代入した各実験ごとの  $K_i$  を求め、

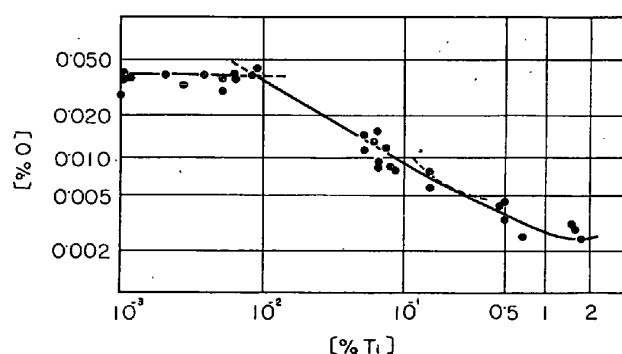


Fig. 1. Relation between oxygen and titanium content in molten 18Cr-8Ni-Fe alloy.