

【回答】

スラッグの表面張力が珪酸の含有量の増大とともに減少するのは珪酸の表面活性のためであるが、熔融スラッグはイオン性溶液であり珪酸は珪酸イオンの形で存在していると考えられるから熔融スラッグ表面に珪酸イオンが押出されていると考えた方が妥当であろう。しかし表面構造は内部と異なるためその珪酸イオンの形状とは異なっていると欠えられる。

講演 93, 94: 52 (1966) 9, p. 1429~1436

鋼円柱の Fe-C 溶鉄への溶解  
(高周波炉中の溶鉄の攪拌—I)  
高周波炉における Fe-C 溶鉄の攪拌強度  
(高周波炉中の溶鉄の攪拌—II)

名工試 小坂 岑 雄

【質問】 東工大 後藤 和弘

carbon の mass transfer が律速になる場合と溶解のための heat transfer が律速になる場合とどのように比較結論を下したらよいか。

【回答】

質問の意味は「どのような場合に heat-transfer が律速になるか」であろうと思われるが、溶鉄中の温度差(推進力)の測定はしていないので熱移動への直接的な回答はできません。熔融鉄合金の熱伝導率  $k_H$  の正確な測定値もないので全く定性的にはあるが類似の問題について少し検討した結果を答えに代える。

溶解熱  $\Delta H$  cal/mol (ここでは吸熱)により、界面と溶鉄本体とで  $\Delta T$  °C なる温度差を生じたとすると、境膜を通過する熱量  $Q$  は、単位の界面積について次式のようになる。

$$Q = (dw/dt) (\Delta H) (1/55 \cdot 8) = h \Delta T, \text{ cal/cm}^2 \text{ sec} \quad (1)$$

$dw/dt$ : 溶解速度(重量)  $h$ : 境膜伝熱係数

$h$  は実験系の諸元、物性定数などによって変化しますが定常的な熱移動の場合、回転円柱について次の無次元相関<sup>2)</sup>が知られている。

$$Nu = 0.152 (Re)^{0.64} \quad 10^3 < Re < 2 \times 10^5 \quad (2)$$

$Nu$ : ヌッセルト数 ( $hL/k_H$ )

$Re$ : レイノルズ数 ( $LU\rho/\mu$ )

いま仮りに、 $L=1.0$  cm,  $k_H=0.036$  cal/cm<sup>2</sup>·sec°C (熔融鉛 800°C),  $\Delta H=3650$  cal/mol (純鉄) などの数値を代入すると  $Re=10^3$  のとき、 $h=0.46$  cal/cm<sup>2</sup>·sec°C である。よって  $dw/dt$  が  $10^{-2} \sim 10^{-3}$  g/cm<sup>2</sup>·sec のとき、 $\Delta T$  として  $1.4 \sim 0.14$  °C なる値が求められる。この計算結果は厳密なものでは決していないが、実験条件下で溶解熱による界面温度の低下がどの程度であるかを知るに十分で、本実験での  $\Delta T$  は溶鉄側の液相濃度、物性値などを修正せねばならぬほどには大きくないと考えられる。

試料を静止させ、自然対流伝熱を問題にした場合は、次の無次元相関<sup>3)</sup>を利用できる。

$$Nu = 0.129 (Gr \cdot h \times Pr)^{1/3} \quad 10^3 < Gr \cdot h \times Pr < 10^{12} \quad (3)$$

$Gr \cdot h$ : 伝熱グラスコフ数,  $Pr$ : プラントル数

ここで  $L=8.0$  cm,  $k_H$  に前述の値をとり、実験条件から  $Gr \cdot h \times Pr=10^8$  として計算すると  $h=0.27$  cal/cm<sup>2</sup>·sec°C になる。よって、 $dw/dt$  が  $10^{-1} \sim 10^{-3}$  g/cm<sup>2</sup>·sec のとき  $\Delta T$  は  $2.4 \sim 0.24$  °C となり、この場合も  $\Delta T$  は問題にするほど大きくない。

以上の議論は非常に近似的な取扱いをした上に、管内流動伝熱を熔融金属を用いて実測した結果<sup>3)</sup>は通常流体による相関よりも 30~40% 低かつた例もあるので、ここに得た  $\Delta T$  には同程度の誤差をみこまねばならぬが、本報に問題を限れば、熱移動が溶解速度におよぼす影響は比較的小さいもので、温度測定の誤差程度に止まるように思われる。

もちろん、 $\Delta H$  が非常に大きいのが熱伝導率が小さい場合とかには、当然、熱移動の影響が大きくなり、物質移動への影響も無視できないであろう。RANZ ら<sup>4)</sup>は移動現象への濃度差、温度差の影響を調べている。

文 献

- 1) 泉: 日機論文集, 17 (1951) p. 95
- 2) 日本化学工学協会編 “化学工学便覧” 丸善・東京 (1950), p. 186
- 3) F) R. C. MARTINELLI: Trans. A.S.M.E. 69(1947), p. 947
- 4) W. E. RANZ, P. F. DICKSON: I.E.C. fund. 4 (1965), p. 345

講演 95, 96, 97: 52 (1966) 9, p. 1436~1443

CaO(43)-SiO<sub>2</sub>(43)-AlO<sub>3</sub>(14) 熔融滓の電導性におよぼす FeO, MgO および MnO の影響  
(熔融滓精錬に関する研究—VIII)

CaO(43)-SiO<sub>2</sub>(43)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(14) 熔融滓の電導性におよぼす 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 (熔融滓精錬に関する研究—IX)

CaO(43)-SiO<sub>2</sub>(43)-Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(14) 熔融滓の電導性におよぼす NaF, CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub> および AlF<sub>3</sub> の影響 (熔融滓精錬に関する研究—X)

名工試 加藤 誠

【質問】 東工大 後藤 和弘

1) 高温において electrical conductivity と温度の関係が arrhenius relation より大きくずれているのは Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> あるいは Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup> の比の変化によるものとの説明だったがこれらの比、Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> または Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup> は liquid Fe または liquid Mn と平衡していないこのような実験条件においては雰囲気中の Po<sub>2</sub> によって決まるのではないか (slag の成分が一定である場合には)。

conductivity の実測中に実測値は時間によって雰囲気の影響をうけて変化しなかつたか。

【回答】

1) 一定温度下では、ご指摘のとおり、Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> あるいは Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup> 比は雰囲気中の Po<sub>2</sub> によって決まるものと思われ (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> については前川<sup>1)</sup>が CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系で実験しています)。本測定においても、一定温度下で 5 min 位保持していても電導度は変化せず、(前川らの報告では 10 min 位で Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> は平衡に達します) また高温融体→低温固体→高温融体と

くり返して測定しても（所要時間約 3hr）同一温度における電導度は測定誤差内でよく一致して、このことを支持している。

しかし、 $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  平衡値の温度依存性について前川らりの実験結果を引用してみると、 $CaO/SiO_2=1.0$ （本実験の mother slag も  $CaO/SiO_2=1$ ）の  $CaO-SiO_2-FeO$  を空气中で熔融した場合に、 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  比は  $1250^\circ C$  で 0.75、 $1350^\circ C$  で 0.78、 $1500^\circ C$  で 0.71 である。すなわち、 $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  平衡値の温度依存性は温度に対して直線的ではなく、高温側で  $Fe^{2+}$  が増すことを示している。また講演発表で述べたように、 $E_T$  と  $E_e$  の関係からも、高温側では  $Fe^{2+}$  や  $Mn^{2+}$  が増加していることを裏付けするような傾向が得られている。したがって  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  あるいは  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  比が温度に対して直線的でない変化をし、ある温度から急激に  $Fe^{2+}$  あるいは  $Mn^{2+}$  が増加して電導に関与するために、このような Arrhenius plot の成立しない温度依存性が得られたものと解釈したわけである。なお講演論文中では高温側でも Arrhenius plot が成立するよう述べているが、図のように熔融域の高温側では厳密には Arrhenius plot は成立していない。

文 献

1) 前川, 中川, 岩田: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p.827

【質問】 北大理 横川 敏雄

特に組成を大きく変えているフッ化物添加の場合には比電導度では当量電導度を用いて議論すべきだと思いますかどうかでしょうか。

【回答】

本実験で用いたスラグの高温における密度は、一応測定したのですがその測定精度が低いので、比較的精度高く測定できた比電導度を用いて結果を整理しました。しかし理論的な考察を加える場合には御説のように、体積変化をも加味した当量電導度または分子電導度を用いるべきだと思います。水溶液のごとく溶媒と溶質が明かな系と異なり、多元系熔融滓ではデータ不足で、理論的な扱いはなかなか困難だと思われる。

講演 97: 52 (1966) 9, 1441~1443

$CaO(43)-SiO_2(43)-Al_2O_3(14)$  熔融滓の電導性におよぼす  $NaF, CaF_2$  および  $AlF_3$  の影響 (熔融滓精錬に関する研究-X)

名工試 加藤 誠

【質問】 名大工 森 一美

mother slag に  $AlF_3$  を添加した場合、比電導度は  $10 \Omega^{-1} cm^{-1}$  程度になるが、このような高い電導度の値をイオン電導の機構のみによつて説明するのは無理があるように思うがどうか。

【回答】

比電導度  $10 mho/cm$  程度の高電導性を示したのは  $NaF$  を添加した場合なので、 $NaF$  添加の場合について解答する。

$NaF$  を添加したスラグの比電導度の温度依存性を、講演論文では発表しなかつた低温固体域まで示したのが Fig. 1 である。mother slag については先に報告<sup>1)</sup>したように、電導機構はイオン電導であつてその主電導荷搬体は  $Ca^{2+}$  と考えられる。その mother slag の比電導

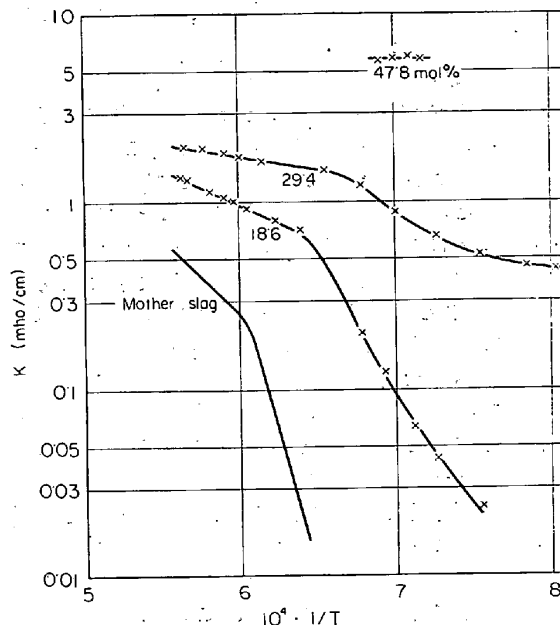


Fig. 1. Influence of  $NaF$  addition on the specific conductivity of  $CaO(43)-SiO_2(43)-Al_2O_3(14)$  slag.

度の温度依存性と  $NaF$  添加スラグのものとを比較してみると、 $NaF$  添加量の少ない所ではともによく類似して同種の電導機構と考えられる。しかし、添加量が多くなるにしたがつて低温固体域でも高電導性を示すようになり、 $47.8 mol\%$  添加では低温側の方が電導度が大きいというような傾向もみられて、ご指摘のごとくイオン電導機構では説明できない。

このような固体域における高電導性については、滓が高粘性であるためにイオンの移動は考えられず、電子電導機構によるものと考えられる。したがつて熔融域の電導についても、 $NaF$  添加量の少ない場合はイオン電導が主電導機構と考えられるが、添加量が多くなるにしたがつて電子電導が無視できなくなり、 $47.8 mol\%$  添加のスラグではイオン電導と電子電導の両電導機構によつてこのような高電導性が得られたものと思われる。

文 献

1) 加藤, 蓑輪: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 580

講演 103: 52 (1966) 9, p. 1451~1453

スラグ-溶鉄間の元素の置換反応について 鋼管技研 宮下 芳雄

【質問】 東北大金研 坂上 六郎

著者が前にやられた  $Si$  脱酸のさいの溶解酸素の挙動で、これが比較的短時間に平衡状態に到達するという事実は、 $Si$  脱酸のさいの逆反応、すなわち  $SiO_2 \rightarrow Si + 2O$  反応がかなり高速で進行していることを示していると解釈します。そうすると同じく異相反応であつても場合によつては高速度で  $Si$  の置換反応の起こりうることを考慮する必要はないか。

【回答】

$Si$  による脱酸反応、 $Si + 2O = SiO_2$  において、正、逆反応の進行速度が成分濃度に関する 1 次反応であらわさ