

論 文

UDC 669.046.58 : 532.61.083 : 531.75.085 : 546.722-31 : 546.41-31 : 546.281-31

熔融 FeO-CaO-SiO<sub>2</sub> スラグの表面張力および密度\*

川合保治\*\* · 森 克巳\*\* · 白石博章\*\*\* · 山田 昇\*\*\*

Surface Tension and Density of FeO-CaO-SiO<sub>2</sub> Melts

Yasuji KAWAI, Katsumi MORI, Hiroaki SHIRAISHI, and Noboru YAMADA

Synopsis:

The surface tension and density of FeO-CaO, FeO-SiO<sub>2</sub>, and FeO-CaO-SiO<sub>2</sub> melts, CaO content up to 40 mol% and SiO<sub>2</sub> up to 50 mol%, in contact with solid iron, have been measured at temperatures from melting points to 1 430°C by the maximum bubble pressure method.

Surface tension values of these melts are in the range from 350 to 530 dyn/cm.

Surface tension and density of liquid iron oxides show an abnormal behavior, that is, a positive dependence on temperature. The addition of CaO or SiO<sub>2</sub> to iron oxide lead to monotonous decreases of surface tension and density of melts, but the maximum of surface tension is observed in the iso-thermal curve of surface tension of FeO-CaO-SiO<sub>2</sub> ternary melts of constant CaO content at 1 400°C.

It is found that surface tension values of melts calculated from the equation containing terms of surface tension coefficients and the effect of ferric oxide agree well with the experimental results in the composition range of this experiment.

Molar volumes of FeO-CaO and FeO-30CaO-SiO<sub>2</sub> melts show negative deviations from ideal mixture of components.

1. 緒 言

熔融スラグの表面張力および密度は製錬過程における種々の現象を解析するために、また、熔融スラグの構造を解明するための基礎的資料として重要な物性値であり、これまでも多くの研究がなされているが、FeOを含む製鋼スラグについてはスラグの侵食性が強く、酸化物系耐火物の使用が困難であるため表面張力に関する報告は少なく、十分に理解されているとはいえない。たとえば、FeO-CaO-SiO<sub>2</sub> 系の2元、3元系スラグの表面張力に関しては KOZAKEVITCH<sup>1)</sup> による一連の研究以後は、2、3の報告がなされている程度である。一方、密度に関しては比較的多くの測定がなされているが<sup>2)</sup>、その大部分は FeO-SiO<sub>2</sub> 系で十分とはいえない。

そこで、本研究では表面張力の測定と同時に密度の測定が可能である最大泡圧法を採用し、軟鋼製のるつぼおよびガス吹込み管を用いて、固体鉄と平衡した状態での

FeO-CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラグの表面張力および密度の測定を行なったので、その結果を報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 測定方法

本実験で採用した最大泡圧法は液体中に浸漬した毛細管の上方よりガスを送り、その先端で気泡を形成させる際に生ずる最大圧を測定し、表面張力および密度を求める方法である。

使用した装置の概略を Fig. 1 に示す。加熱には炉の中央部に ±2°C で約 50 mm の均熱部をもつシリコン炉を用いた。合成スラグ試料 60~75 g を軟鋼製のるつぼ (内径 30 mm, 高さ 70 mm) に入れ、炉の均熱部に設置する。炉内を Ar ガスに置換した後、少量の Ar ガスを流しながら加熱熔融する。ガス吹込み管は外径 10 mm, 内径 6 mm の軟鋼製の一端に毛細管部 (外径 5 mm, 内径 3 mm, 長さ 25 mm) を溶接したもので、

\* 昭和 46 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 50 年 4 月 28 日受付 (Received April 18, 1975)

\*\* 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University Hakozaki, 6-10-1, Higashi-ku, Fukuoka-shi 812)

\*\*\* 住友金属工業(株)鹿島製鉄所 (Kasima Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

\*\*\*\* 住友金属工業(株)小倉製鉄所 (Kokura Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

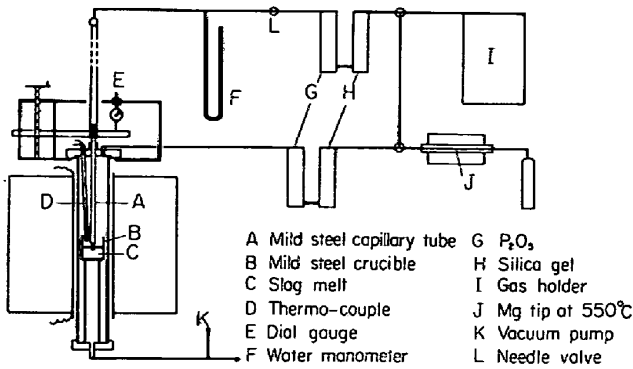


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

これにごく少量の Ar ガスを送りながら管をゆつくりと降下させる。マンメーターに急激な差圧が現われることで、まず液面の位置を確認する。その後ガス吹込み管を 4 mm 降下させる。Ar ガスの流量を 20~30 sec 毎に 1 ケの気泡が形成されるように調節し、マンメーターの差圧として生ずる最大圧をカセットメーター (最小目盛り 1/20 mm) で読み取る。ガス吹込み管の降下量は炉の上部に取付けたダイヤルゲージで 1/100 mm まで読み取り、管の浸漬による液面上昇の補正を行なつて浸漬深さとする。さらに 2 mm 間隔で数箇所、浸漬深さを変えて測定し、得られたマンメーターの読み ( $h_m$ ) と浸漬深さ ( $h_s$ ) の関係より密度 ( $\rho$ ) を (1) 式より、表面張力 ( $\sigma$ ) を (2) 式の Schrödinger の式より求めた。

$$\rho = \frac{\rho_m \cdot (h_{m2} - h_{m1})}{(h_{s2} - h_{s1})} \dots\dots\dots (1)$$

$$\sigma = \frac{g \cdot r \cdot h^* \cdot \rho}{2} \left\{ 1 - \frac{2}{3} \frac{r}{h^*} - \frac{1}{6} \left( \frac{r}{h^*} \right)^2 \right\} \dots (2)$$

$\rho_m$  : マンメーター液の密度,  $g$  : 重力加速度  
 $r$  : 毛細管の内半径  
 $h^* = (\rho_m \cdot h_m - \rho \cdot h_s) / \rho$

ガス吹込み管の内径はノギス (1/20 mm) で測定し、管は各測定毎に取換えた。なお一部の実験において炉内雰囲気および気泡形成ガスとして固体鉄および酸化鉄含有スラグと平衡する組成の CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスを用いた。

2.2 スラグ試料

試薬のシュウ酸第一鉄をるつぽに入れ、タンマン炉中で Ar ガスを吹きつけながら 800~1000°C で加熱分解する。さらに昇温し、融解させた後、鉄製容器に流し出し、水中急冷したものを粉碎して FeO 試料とした。2 元系、3 元系のスラグ試料は、この FeO と試薬の酸化カルシウム (CaO) と無水ケイ酸 (SiO<sub>2</sub>) を所定量配合し、FeO の作成時と同様に鉄るつぽで Ar ガスを吹きつけながら溶融させ、水中急冷したものをを用いた。測定に供したスラグの配合組成を Fig. 2 に示す。スラグ中

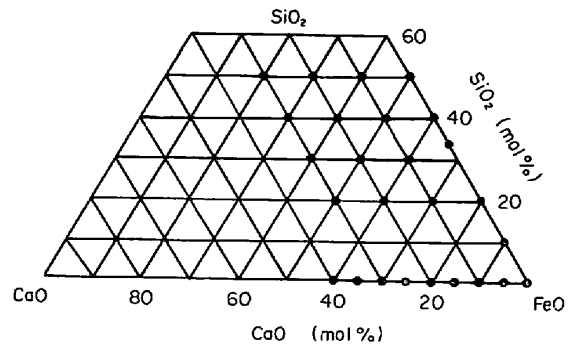


Fig. 2. Composition of slag samples.

には少量の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が含まれており、配合組成も溶解中に若干の変化をするが、測定値におよぼす影響は小さいので、以下の実験結果はすべて配合組成にもとづいて記述した。

3. 実験結果および考察

3.1 FeO

軟鋼製のるつぽ、ガス吹込み管を用いたために、測定は融点近くから最高 1430°C の狭い温度範囲に制限された。得られた表面張力および密度と温度の関係をほかの研究者の結果とともに Fig. 3 に示す。図中、直線は表面張力、密度が温度に対し直線的に変化すると見なして最小自乗法で求めたもので、温度についての一次式を Table 1 に示した。図から明らかなように温度の上昇により表面張力、密度が増大するという通常の液体とは逆の傾向を示す異常性が観察された。このような異常性は

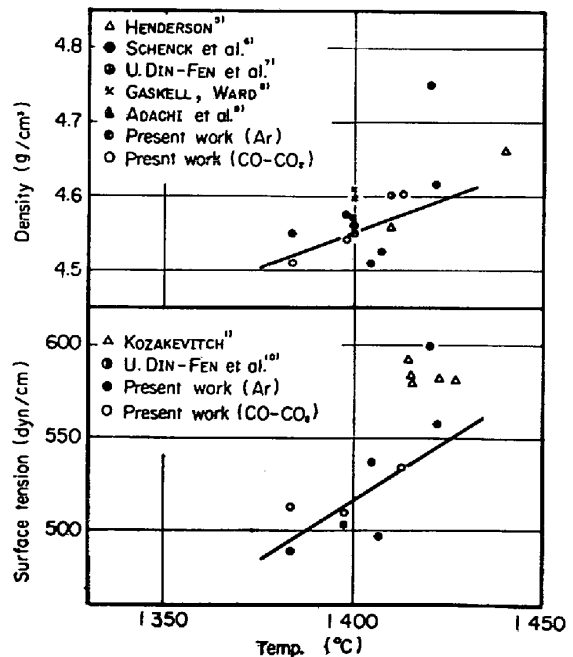


Fig. 3. Density and surface tension of liquid FeO in contact with solid iron.

HENDERSON<sup>5)</sup>や SCHENCK et al.<sup>6)</sup> による密度測定でもみられ、融体中の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の量の変化によるものと考えられているので、この点を従来のデータを基にして検討してみる。

固体鉄と平衡する溶融 FeO 中には少量の Fe<sup>3+</sup> が含まれており、その量は温度の上昇とともに減少する。DARKEN, GURRY<sup>11)</sup>によれば 1400°C における Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量は 7.6% で、温度変化は -0.03% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/°C である。POPEL, ESIN<sup>12)</sup> や U. DIN-FEN et al.<sup>10)</sup> によれば Fe<sup>3+</sup> は表面活性な性質があり、Fe<sup>3+</sup> の低下は溶融 FeO の表面張力の増大 (約 -9 dyn/cm/%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) をもたらす。一方、森, 鈴木<sup>13)</sup>によれば Fe<sup>3+</sup> は溶融 FeO の密度を減少 (約 -0.07 g/cm<sup>3</sup>/%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) させる。これらのデータを用いて、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量の温度による変化から表面張力、密度の温度変化を推定してみると、表面張力については  $d\sigma/dT=0.27$  dyn/cm°C 密度については  $d\rho/dT=0.0021$  g/cm<sup>3</sup>°C となる。本実験結果ではそれぞれ 1.3 および 0.0019 であり、密度についてはほぼ一致しているが、表面張力についてはかなりの相違が見られ、さらに検討の要があるように思われる。

溶融 FeO の表面張力についてはこれまでに測定は少なく、KOZAKEVITCH<sup>1)</sup>, U. DIN-FEN et al.<sup>10)</sup> の報告がある程度で、これらの結果に比較して本測定結果は Fig. 3 に示すように多少低い値であった。この表面張力の違いは KOZAKEVITCH<sup>1)</sup>が用いた FeO 中の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 4~5% であったと報告されているのに対し、本実験での炉冷後の試料の分析結果によれば、6~9% であり、表面活性な Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度の違いによるものではないかと推定される。

密度についての本実験結果は従来の測定結果とよく一致している。なお図には示していないが、POPEL, ESIN<sup>29)</sup>, WARD, SACHDEV<sup>14)</sup>によれば気泡形成に N<sub>2</sub> ガスを用いた場合、1400°C で 4.9 g/cm<sup>3</sup> という高い値が得られており、さらに WARD, HENDERSON<sup>15)</sup> は気泡生成ガス

の種類が密度値に影響すると報告している。しかし、本実験で Ar ガスと CO-CO<sub>2</sub> 混合ガス (各温度で FeO と平衡する組成) を用いて測定した結果では Fig. 3 にみられるように表面張力および密度ともに差異はない。また足立ら<sup>9)</sup> のアルキメデス法による密度の測定値は N<sub>2</sub> 雰囲気中での測定ではあるが、Ar を用いた他の測定値ともよく一致している。したがって、使用するガス中の O<sub>2</sub> が高いような場合以外は気泡形成ガスの種類が影響するとは考えにくい。

3.2 FeO-CaO 系

測定温度範囲内では FeO-CaO スラッグの表面張力お

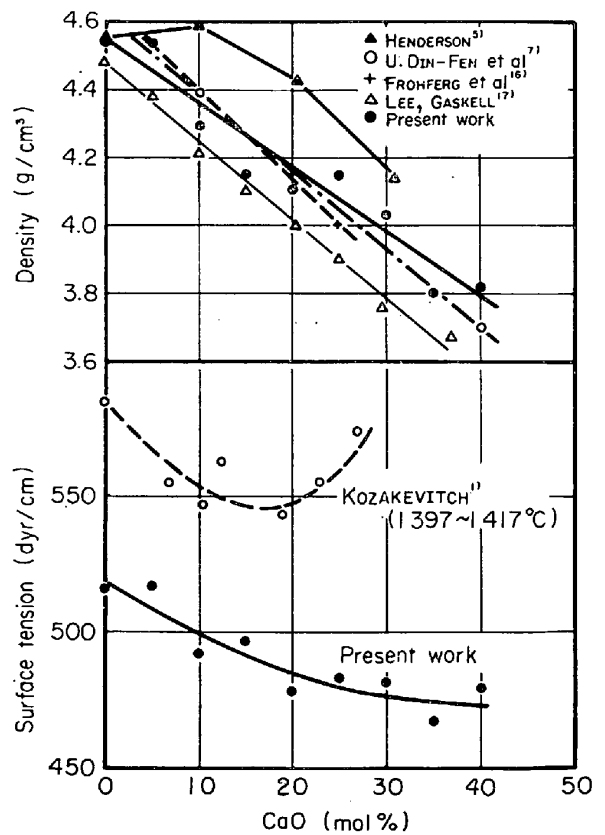


Fig. 4. Density and surface tension of FeO-CaO melts in contact with solid iron at 1400°C.

Table 1. Surface tension and density of FeO-CaO melts in contact with solid iron.

CaO (mol%)	Surface tension (dyn/cm)	$\sigma_{1400^\circ\text{C}}$	Density (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{1400^\circ\text{C}}$
0	1.303 t * - 1308	516 ± 14**	0.00186 t + 1.95	4.55 ± 0.03**
5	0.493 t - 173	517 ± 12	0.00118 t + 2.89	4.54 ± 0.02
10	0.205 t + 205	492 ± 8	-0.00318 t + 8.75	4.29 ± 0.05
15	0.016 t + 475	496 ± 9	-0.00111 t + 5.71	4.15 ± 0.05
20	-0.182 t + 733	478 ± 15	-0.00127 t + 5.90	4.12 ± 0.02
25	0.072 t + 383	483 ± 7	-0.00015 t + 4.36	4.15 ± 0.05
30	-0.039 t + 536	481 ± 7	-0.00005 t + 4.10	4.03 ± 0.05
35	-0.074 t + 571	467 ± 10	-0.00217 t + 6.84	3.80 ± 0.05
40	-0.140 t + 675	479 ± 6	-0.00120 t + 5.50	3.82 ± 0.03

\* t (°C)

\*\* Standard deviation

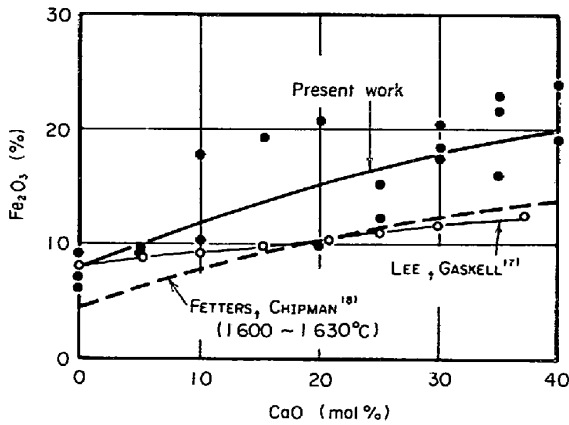


Fig. 5. Content of ferric oxide in FeO-CaO melts at 1400°C.

よび密度と温度の関係は直線的であった。その関係式を Table 1 に示す。FeO に CaO を添加した場合、CaO が 5 mol% と低い濃度では FeO と同様に表面張力、密度とともに温度係数が正という異常性がみられたが、CaO 濃度が増すにつれて温度係数は負に転ずる傾向が認められた。この際、表面張力の方が CaO の高濃度域までの正の温度係数を示しているのは表面活性な Fe<sup>3+</sup> が表面に富化するためであろう。

1400°C における FeO-CaO スラッグの表面張力および密度と組成の関係をほかの研究者の結果とあわせて Fig. 4 に示した。図にみられるように CaO の添加によつて表面張力、密度ともに減少する。

FETTERS, CHIPMAN<sup>18)</sup> によれば、固体鉄と平衡する FeO-CaO スラッグでは鉄イオン中の Fe<sup>3+</sup> の割合 (Fe<sup>3+</sup> / (Fe<sup>2+</sup> + Fe<sup>3+</sup>)) は CaO 濃度の増大とともにほぼ直線的に増大する。本実験での実験後の試料の分析結果には Fig. 5 に示すようにかなりのばらつきがあり、FETTERS らの値に比べて若干高いが定性的には一致している。

BONI, DERGE<sup>19)</sup> によれば、CaO の表面張力は FeO のそれに比べ大きいと考えられるが、CaO の添加でむしろ表面張力が低下するのは、スラッグ中の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度の増大を伴うためであろう。また、このことは表面張力の温度係数が CaO の高濃度域まで正であることにも関係していると考えられる。

そこで、この Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の表面張力におよぼす影響を前節同様に  $-9 \text{ dyn/cm}/\% \text{Fe}_2\text{O}_3$  とし、CaO の表面張力係数については BONI, DERGE<sup>19)</sup> や郡司, 檀<sup>20)</sup> の結果を考察して  $\sigma_{\text{CaO}} = 640 \text{ dyn/cm}$  を、FeO の表面張力係数には本実験の値  $\sigma_{\text{FeO}} = 520 \text{ dyn/cm}$  を採用し、Fig. 5 の結果を使用して (3) 式より表面張力と CaO 濃度の関

$$d\sigma/dx_{\text{CaO}} = (\sigma_{\text{CaO}} - \sigma_{\text{FeO}}) - 9d(\% \text{Fe}_2\text{O}_3)/dx_{\text{CaO}}$$

$$x_{\text{CaO}} : \text{CaO のモル分率} \dots\dots\dots (3)$$

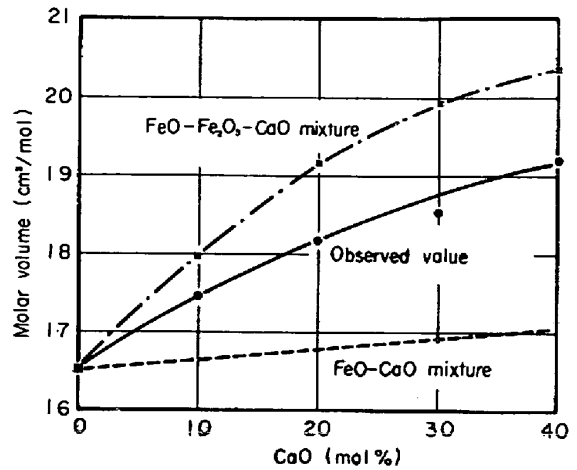


Fig. 6. Molar volume of FeO-CaO melts at 1400°C.

係を推定すると、1 mol% CaO の添加で約  $-1.5 \text{ dyn/cm}$  の表面張力の低下が予想される。実測値は  $-1.3 \text{ dyn/cm}/\text{mol}\% \text{CaO}$  で計算値とほぼ一致している。

ところで、KOZAKEVITCH<sup>1)</sup> の測定結果 (浸漬円筒法) と比較すると本測定結果の方が約  $60 \text{ dyn/cm}$  低いが、これが測定法の違いによるものか、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度の違いによるものかは明らかではない。また、彼の結果によれば 15 mol% CaO 付近に表面張力に極小値が現われているが、本実験では CaO の高濃度域で表面張力の減少傾向が若干小さくなる程度で、極小値は認められなかった。

密度と組成の関係は Fig. 4 にみられるように、絶対値には多少の差異が認められるが、その傾きについては各測定者とも一致した傾向を示している。CaO の密度値として LEE, GASKELL<sup>17)</sup> による  $3.10 \text{ g/cm}^3$  を採用し、FeO-CaO スラッグのモル体積と CaO 濃度の関係を調べた結果を Fig. 6 に示す。単純に CaO と FeO の混合溶液と考えれば破線のようになり、実測値は正の偏奇を示すことになる。しかし、Fig. 5 に示す Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の濃度変化を考慮して、森・鈴木<sup>13)</sup> のデータを用いて理想溶液を生成すると考えた場合のモル体積を求めると、図中一点鎖線となり、実測はむしろ理想性から負の偏奇を示すことがわかる。

Pt-Rh りつぼを用いて測定を行なつた LEE, GASKELL<sup>17)</sup> は FeO-CaO 融体の酸素充填密度 (oxygen density) は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の濃度変化を考慮すれば、理想溶液と見なせると報告しているが、これは、Fig. 5 に示したように、彼らの測定では Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の変化が鉄るつぼを使用した本実験の半分程度であり、その影響が小さかつたことに起因するのであろう。

固体鉄と平衡する FeO-CaO スラッグ中の FeO の活量

Table 2. Surface tension and density of FeO-SiO<sub>2</sub> melts in contact with solid iron.

SiO <sub>2</sub> (mol%)	Surface tension (dyn/cm)	$\sigma_{1400^\circ\text{C}}$	Density (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{1400^\circ\text{C}}$
10	1.164 t - 1 137	492 ± 7	-0.00744 t + 14.57	4.16 ± 0.05
20	0.582 t - 338	477 ± 8	-0.00291 t + 8.04	3.96 ± 0.05
33	1.422 t - 1 543	448 ± 8	-0.00422 t + 9.51	3.61 ± 0.05
40	0.599 t - 422	417 ± 13	-0.00388 t + 9.00	3.57 ± 0.04

は CaO の高濃度域ではラウルの法則から負に偏奇しているが<sup>21)</sup>このことは FeO-CaO スラッグ中でカルシウムフェライト (calcium ferrite) の生成傾向が比較的強いことを予想させる。このため、CaOの添加により Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度が増大するとともに、混合によるモル体積の変化が負の偏奇を示したものと推定される。

### 3.3 FeO-SiO<sub>2</sub> 系

本系の表面張力、密度と温度の関係を Table 2 に示す。測定した温度範囲では温度の上昇により密度は減少しているが、表面張力はいずれの組成の場合にも増大した。このように、表面張力の温度係数が正となることは SiO<sub>2</sub> を含むスラッグでよく見られる現象である。KING<sup>2)</sup>

によれば、SiO<sub>2</sub> が表面活性なために表面層に富化し、大きな珪酸陰イオンを形成するが、温度の上昇とともにそれが熱解離するためであると考えられている。

1400°C における FeO-SiO<sub>2</sub> スラッグの表面張力、密度と組成の関係を Fig. 7 に示す。両者ともに SiO<sub>2</sub> 濃度の増大により減少している。この系のスラッグ粘度の測定結果<sup>1)24)</sup>によれば、33 mol% SiO<sub>2</sub> 組成に極大値が観察されており、これは 2FeO·SiO<sub>2</sub> 化合物の構造が液体中にも残存するためと考えられている。Ar ガスを使用した場合、33 mol% SiO<sub>2</sub> 以下で表面張力の変化が若干大きくなる傾向がみられたが、密度についてはそのような変化は認められなかった。なお、本系ではスラッグ中の FeO と平衡する組成の CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスを用いても測定したが、その結果は、図にみられるように、密度は Ar ガスの場合とよく一致していたが、表面張力は 10~20 dyn/cm 低い値を示した。この原因については不明である。

表面張力に関して、KOZAKEVITCH<sup>1)</sup> や KING<sup>2)</sup> の結果と比較した場合、SiO<sub>2</sub> 濃度が低い領域では本実験結果の方が 50~60 dyn/cm 低いが、30~40 mol% と SiO<sub>2</sub> の高い濃度域ではほぼ一致した値である。FeO-SiO<sub>2</sub> 系での Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の濃度変化を Fig. 8 に示す。この系では SiO<sub>2</sub> 濃度の増大とともにスラッグ中の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量は低下する。したがって、SiO<sub>2</sub> の高濃度域では、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の絶対量が少ないために、雰囲気酸素分圧や温度が相違しても Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の濃度変化が小さく、各測定者の結果は一致するが、SiO<sub>2</sub> の低濃度域では Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度が比較的高くその含量の相違の表面張力に対する影響が大きくなるために Fig. 7 にみられるように KOZAKEVITCH の結果との差異が生じたのであろう。

つぎに、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の濃度変化を考慮して、SiO<sub>2</sub> の低濃度域における表面張力と組成の関係を検討してみる。Ar ガスを用いた場合のスラッグ中の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を分析していないので、Fig. 8 において、FeO の点 (○印) から SCHUHMAN, ENSIO<sup>25)</sup> のデータに平行に引いた実線を FeO-SiO<sub>2</sub> 二元系スラッグ中の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の濃度変化 (-0.2% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/mol%SiO<sub>2</sub>) とみなす。また、SiO<sub>2</sub> の表面張力係数としては、郡司、檀<sup>20)</sup>が CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラ

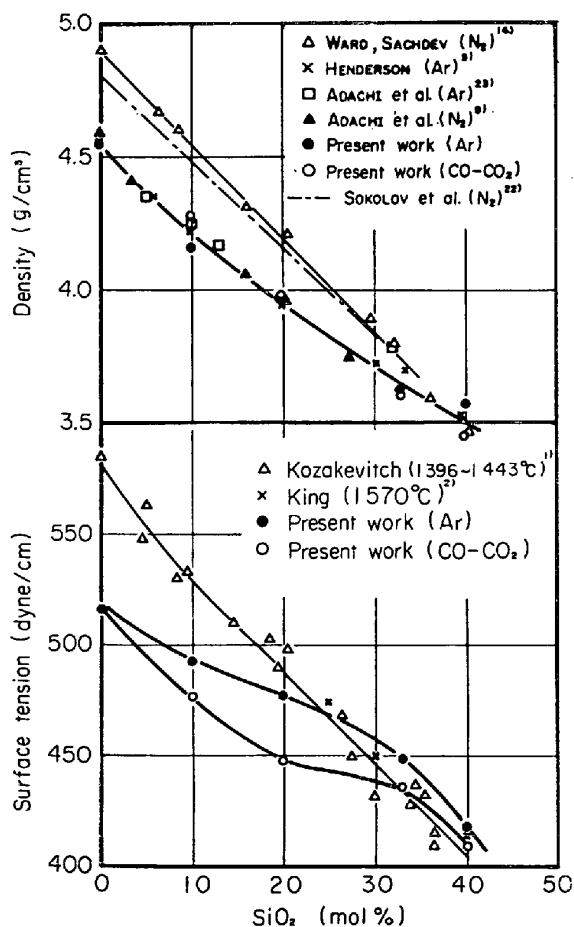


Fig. 7. Density and surface tension of FeO-SiO<sub>2</sub> melts in contact with solid iron at 1400°C.

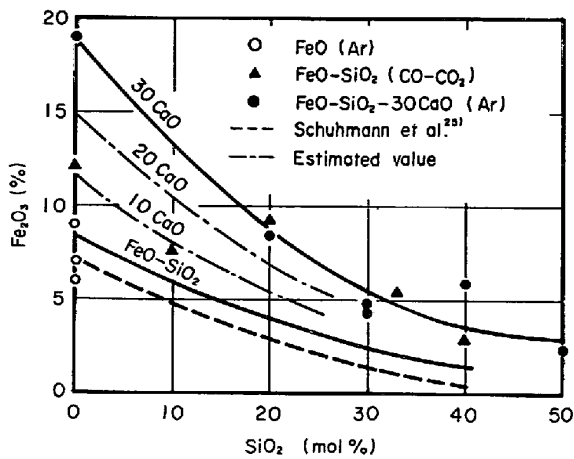


Fig. 8. Content of ferric oxide in FeO-SiO<sub>2</sub> and FeO-SiO<sub>2</sub>-30 mol% CaO melts at 1400°C.

グについて求めた表面張力係数に温度の違いを考慮して  $\sigma_{\text{SiO}_2} = 200 \text{ dyn/cm}$  を採用した。(3)式と同様な関係式により計算した結果では 1 mol% SiO<sub>2</sub> の添加による表面張力の変化量は  $-1.4 \text{ dyn/cm}$  と計算されるが、実測値は  $-2.4 \text{ dyn/cm}$  で計算値に比べ若干大きな変化を示している。

熔融珪酸塩の構造に関する研究によれば、SiO<sub>2</sub> はスラグ中で種々の形の珪酸陰イオンとして存在することが知られている。FeO-SiO<sub>2</sub> 系スラグについての MASSON<sup>26)</sup> の計算によれば、SiO<sub>2</sub> 濃度が増大するとともに SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> イオンに対する大きな珪酸陰イオンの割合が増大する。SiO<sub>2</sub> が富化している表面層では、珪酸イオンの重合の程度はバルクより大きいと推定され、SiO<sub>2</sub> 濃度の増大により SiO<sub>2</sub> の表面張力係数の低下が予想される。それゆえ、上述の表面張力の変化量に関する計算値と実測値との差の原因として珪酸陰イオンの重合の寄与が考えられるが、さらに、計算に用いた Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量の推定誤差の影響も加っているかも知れない。

密度の組成による変化をモル体積の変化として Fig. 9 に示す。SiO<sub>2</sub> の密度は  $2.20 \text{ g/cm}^3$ <sup>27)</sup> として計算した。図中破線は組成による Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の濃度変化を無視し FeO と SiO<sub>2</sub> を機械的に混合した場合のモル体積の変化を表わしたものである。図にみられるように実測値は破線よりかなり下方に位置している。同様の傾向は WARD, HENDERSON<sup>15)</sup> によつても報告されている。彼らはこのずれは SiO<sub>2</sub> の重合によるものと推定しているが、同時に生ずる Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の濃度変化は考慮されていない。SOKOLOV ら<sup>22)</sup> はモリブデンのつぼを用い Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 2.5% の FeO-SiO<sub>2</sub> スラグの密度を測定し、同様の傾向を見だし、これは FeO-SiO<sub>2</sub> 融体中で化合物 (2FeO·SiO<sub>2</sub>)

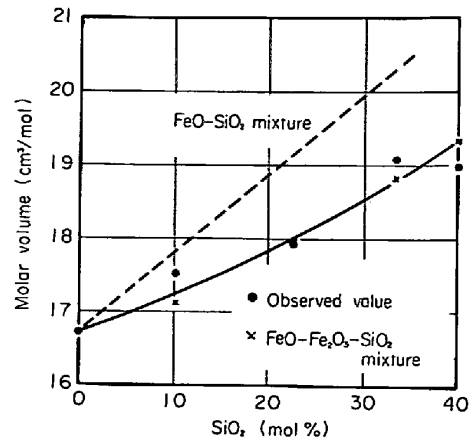


Fig. 9. Molar volume of FeO-SiO<sub>2</sub> melts at 1400°C.

の生成傾向が強いためであると推定している。しかし、彼らの実験ではわずかではあるが Mo のスラグ中への溶解が認められており、その影響を無視できないであろう。本測定結果について Fig. 8 の実線で示される Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の変化を考慮し、理想溶液を生成するとしてモル体積を計算した結果を Fig. 9 に ×印で示した。実測値と計算値はよく一致している。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の含量について若干の不確かさはあるが、従来報告された理想性からの負の偏奇はスラグ中の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を考慮すれば、より小さいものと考えられる。しかし、表面張力の組成変化などの実験結果を考えると、珪酸イオンの重合の寄与も無視できないようであり、理想溶液からはわずかに負に偏奇しているであろう。

### 3.4 FeO-CaO-SiO<sub>2</sub> 系

3元系スラグの表面張力および密度と温度の関係を示す。SiO<sub>2</sub> を含む本系においては、測定したいずれの組成のスラグの場合にも表面張力の温度係数は正であった。これに対し、密度は温度の上昇とともに直線的に減少した。

本測定結果より 1400°C における等表面張力線、等密度線を描いたのが Fig. 10, 11 の実線である。Fig. 10 に示した KOZAKEVITCH<sup>1)</sup> の結果と比較すると、表面張力の変化の傾向は一致しているが、本実験結果は SiO<sub>2</sub> の低濃度域では低い値を、また、高濃度域では若干高い値を示している。Fig. 11 には比較的広い組成範囲で密度の測定がなされている HENDERSON<sup>5)</sup> および足立<sup>28)</sup> の測定結果をそれぞれ破線および一点鎖線で示してあるが、FeO の低濃度域で若干の相違が見られるが、従来の結果とほぼ一致している。

これら 2 つの図において、一定 SiO<sub>2</sub> 濃度の FeO-SiO<sub>2</sub> スラグに CaO を添加した場合の変化をみるに、

Table 3. Surface tension and density of FeO-CaO-SiO<sub>2</sub> melts in contact with solid iron.

CaO (mol%)	SiO <sub>2</sub> (mol%)	Surface tension (dyn/cm)	$\sigma_{1400^\circ\text{C}}$	Density (g/cm <sup>3</sup> )	
				$\rho_{1400^\circ\text{C}}$	$\rho_{1400^\circ\text{C}}$
10	20	0.286 t + 107	508 ± 1	-0.00334 t + 8.63	3.95 ± 0.06
	30	0.457 t - 150	490 ± 3	-0.00176 t + 6.14	3.68 ± 0.01
	40	0.054 t + 371	446 ± 5	-0.00331 t + 8.03	3.41 ± 0.05
	50	0.245 t + 89	432 ± 12	-0.00227 t + 6.53	3.35 ± 0.06
20	20	0.409 t - 74	499 ± 8	-0.00313 t + 7.98	3.60 ± 0.04
	30	0.290 t + 66	472 ± 11	-0.00266 t + 7.23	3.50 ± 0.04
	40	0.247 t + 102	448 ± 10	-0.00196 t + 6.23	3.48 ± 0.04
	50	0.212 t + 109	406 ± 5	-0.00182 t + 5.92	3.37 ± 0.03
30	20	0.737 t - 429	505 ± 8	-0.00397 t + 9.02	3.46 ± 0.02
	30	0.268 t + 106	482 ± 6	-0.00220 t + 6.55	3.47 ± 0.03
	40	0.556 t - 358	426 ± 5	-0.00240 t + 6.70	3.34 ± 0.03
	50	0.245 t + 69	412 ± 10	-0.00360 t + 8.29	3.25 ± 0.05

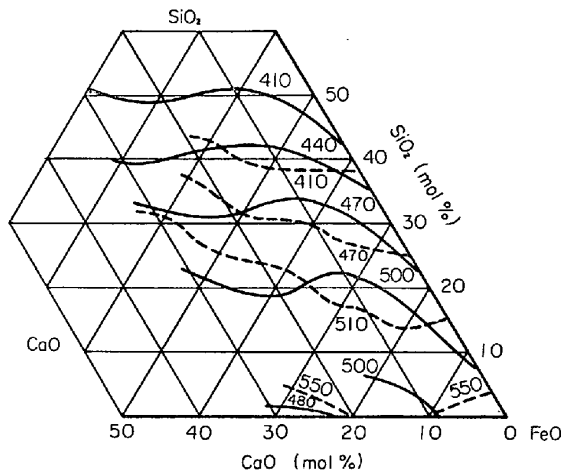


Fig. 10. Curves of the equal surface tension of FeO-CaO-SiO<sub>2</sub> melts at 1400°C.

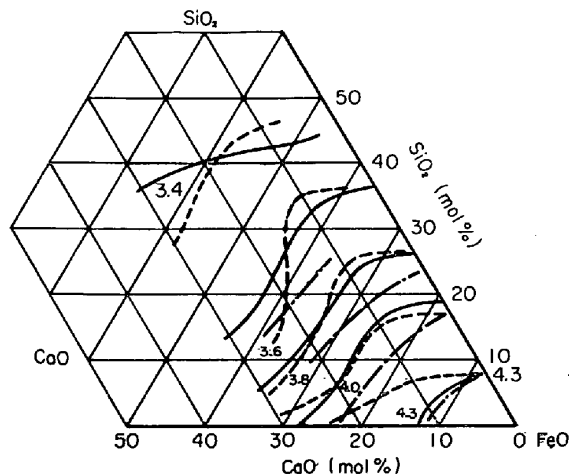


Fig. 11. Curves of the equal density of FeO-CaO-SiO<sub>2</sub> melts at 1400°C.

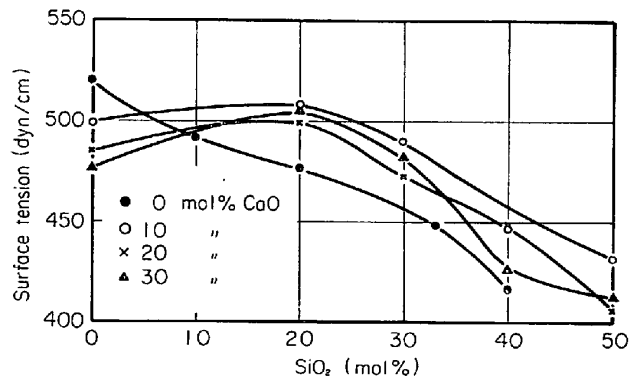


Fig. 12. Surface tension of FeO-CaO-SiO<sub>2</sub> melts at 1400°C.

CaO 10 mol% 付近までは表面張力は増大するが、密度はほぼ一定であり、さらに CaO 濃度が増すと表面張力はほぼ一定値を示し、密度は減少する傾向が見られ、10 mol% CaO を境にしてその低濃度側と高濃度側で両物性値におよぼす CaO の影響に差異があることがわかる。

逆に、CaO 濃度が一定の場合の表面張力と SiO<sub>2</sub> 濃度の関係を示したのが Fig. 12 である。FeO-CaO スラグに表面活性な SiO<sub>2</sub> を添加したにもかかわらず、3 元系スラグの場合、SiO<sub>2</sub> が 20 mol% 以下の SiO<sub>2</sub> の低濃度側では表面張力は増大の傾向にあり、20 mol% 以上では、FeO-SiO<sub>2</sub> 2 元系の結果とほぼ平行に低下しているが、いずれの CaO 濃度の場合にも FeO-SiO<sub>2</sub> 2 元系の表面張力より高い値である。

このような表面張力の変化の理由として、共存する金属陽イオンの種類が異なることのほかに、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量の組成による変化や SiO<sub>2</sub> の重合が挙げられる。FeO-SiO<sub>2</sub> 2 元系に比べ CaO を含む 3 元系スラグでは、Fig. 8 に示したように、SiO<sub>2</sub> 添加によるスラグ中の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量

Table 4. Surface tension of FeO-30CaO-SiO<sub>2</sub> melts at 1400°C.

SiO <sub>2</sub> (mol%)	0	20	30	40	50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	18	8.4	5.5	4.0	3.0
$\sigma_{\text{obs}}$ (dyn/cm)	476	505	482	426	412
$\sigma_{\text{calc}}$ (dyn/cm)	466	492	473	466	443

の変化量が増大する。この Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量の低下による表面張力の増加量が SiO<sub>2</sub> 添加による表面張力の減少量より大きい場合には Fig. 12 にみられるような極大現象が予想される。前節と同様に表面張力係数を用い、Fig. 8 に示した Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の濃度変化を考慮して 30 mol%CaO を含む 3 元系スラグの表面張力を次式で推定した。

$x_{\text{FeO}_t}$  は鉄酸化物はすべて FeO とみなした場合のモル

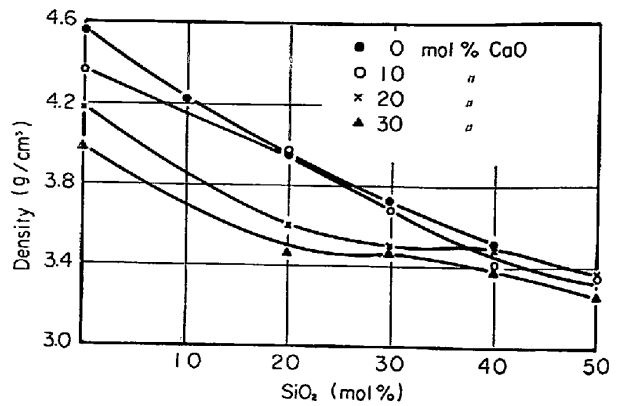
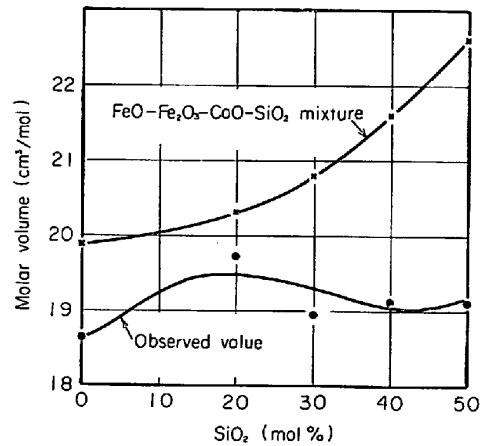
$$\sigma = \sigma_{\text{FeO}} \cdot x_{\text{FeO}_t} + \sigma_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{CaO}} - 9\{(\% \text{Fe}_2\text{O}_3) - 8.0\} \dots \dots \dots (4)$$

分率、右辺第 3 項の 8.0 という数値は熔融酸化鉄中の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の含量である。結果を Table 4 に示す。スラグの分析精度や表面張力の測定精度を考慮すればよく一致しているといえる。CaO 濃度を 10 および 20 mol% 含むスラグ中の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分析を行なわなかつたので比較できないが、これらのスラグ中の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度と SiO<sub>2</sub> 濃度との関係は 30 mol% CaO のスラグの場合と類似の関係であると考え、Fig. 8 に一点鎖線で示すような Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度の変化を想定すると、10, 20 mol% CaO 系スラグの表面張力の変化も (4) 式により説明できる。

MASSON<sup>26)</sup> によればスラグ中に存在する各種の珪酸陰イオンの割合は共存するカチオンの種類によつて変化する。また、LEE ら<sup>3)17)</sup> は密度測定の結果から FeO を CaO で置換していくと、大きな珪酸陰イオンの解離が起こることを報告している。共存する Ca<sup>2+</sup> イオン自体の表面張力への影響とともに、この 2 次的な珪酸陰イオンの解離効果のため Fig. 12 に示されているように、同じ SiO<sub>2</sub> 濃度でも 3 元系スラグの表面張力が高い値を示したものと推定される。

密度と組成の関係についても、CaO 濃度を一定とした場合の結果を Fig. 13 に示す。図より SiO<sub>2</sub> 濃度が増すにつれて、CaO 濃度の差による密度の差が小さくなるのがわかる。これを Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の影響とみなせば、SiO<sub>2</sub> の高い濃度域では融体中の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量が少ないので、CaO による Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の変化量も低下することで説明される。

そこで、30 mol% CaO 系スラグのモル体積の変化を調べてみると、Fig. 14 に示すように、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の濃度変化を考慮した場合の混合溶液の値に比べ、とくに 30 mol% 以上の SiO<sub>2</sub> 濃度では著しい負の偏奇がみられ、イオ

Fig. 13. Density of FeO-CaO-SiO<sub>2</sub> melts at 1400°C.Fig. 14. Molar volume of FeO-30CaO-SiO<sub>2</sub> melts at 1400°C.

ン間の結合の強化が予想される。構造に敏感な性質である粘度に関する KOZAKEVITCH<sup>1)</sup> の測定結果によれば、SiO<sub>2</sub> 30 mol% 以上で SiO<sub>2</sub> による粘度の増大傾向が大きくなっている。このことは、大きな珪酸陰イオンの増加による流動単位の増大とともにイオンの充填密度が密になるためであると考えられ、モル体積の変化と定性的に一致する。また、珪酸陰イオンの重合は表面張力の低下をもたらすので、Table 4 に見られる SiO<sub>2</sub> の高濃度では表面張力の実測値が計算値に比べて小さくなることにも対応するものである。

#### 4. 結 言

最大泡圧法により固体鉄と平衡する FeO-CaO-SiO<sub>2</sub> 系 2 元, 3 元スラグの表面張力および密度を測定し次の結果を得た。

熔融酸化鉄の表面張力および密度は温度が上昇すると増加する。FeO-CaO 2 元系スラグでは、CaO の添加により表面張力、密度ともに減少する。SiO<sub>2</sub> を含む



FeO-SiO<sub>2</sub>, FeO-CaO-SiO<sub>2</sub> スラッグでは, 測定したいずれの組成の場合にも表面張力の温度係数は正であった. SiO<sub>2</sub> の添加により FeO-SiO<sub>2</sub> 2 元系スラッグの表面張力, 密度は低下するが, FeO-CaO-SiO<sub>2</sub> 3 元系スラッグでは 20 mol% SiO<sub>2</sub> 付近で表面張力が極大になる傾向がみられた.

2 元系, 3 元系スラッグの表面張力について Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度の組成による変化を考慮し, 表面張力係数を用いて計算した結果は実測値とかなりよく一致した. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度を考慮に入れて計算したモル体積と実測値を比較した結果 FeO-CaO, FeO-CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラッグでは理想溶液から負の偏奇を示すことが知られた.

終りに, 本研究は科学技術庁試験研究費および日本鉄鋼協会特別研究費の援助により行なわれたものであることを付記するとともに, 本研究の遂行にあたり有益なご助言およびご討論いただきました鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会第 5 分科会の各委員の皆様へ深く感謝の意を表します.

文 献

- 1) P. KOZAKEVITCH: Rev. Mét., 46(1949), p. 505; p. 572
- 2) T. B. KING: J. Soc. Glass Techn., 35(1951), p. 241
- 3) Y. E. LEE and D. R. GASKELL: Proc. ICSTIS, (1971), p. 564 Suppl. Trans. ISIJ
- 4) 溶鋼溶滓の物性値便覧, (1971) 日本鉄鋼協会
- 5) J. HENDERSON: Trans. AIME, 230(1964), p. 501
- 6) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG, and K. HOFFMANN: Arch. Eisenhüttenw., 33(1962), p. 369
- 7) U. DIN-FEN, A. F. VISHKAREV, and V. I. YAVOISKII: Izv. VUZov, Cher. Met., (1962) 9, p. 66
- 8) D. R. GASKELL and R. G. WARD: Trans. AIME, 239(1967), p. 249
- 9) 足立, 荻野, 平野: 溶鋼溶滓部会第 4 回シンポジウム資料(1968), p. 45
- 10) U. DIN-FEN, A. F. VISHKAREV, and V. I. YAVOISKII: Izv. VUZov, Cher. Met., (1963) 1, p. 27
- 11) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: J. Am. Chem. Soc., 68(1946), p. 798
- 12) S. I. POPEL and O. A. ESIN: Zh. Fiz. Khim., 30(1956), p. 1193
- 13) 森, 鈴木: 鉄と鋼, 54(1968), p. 1123
- 14) R. G. WARD and P. L. SACHDEV: Trans. AIME, 233(1965), p. 1496
- 15) R. G. WARD and J. HENDERSON: Trans. AIME, 233(1965), p. 1795
- 16) M. G. FROHBERG and H. H. BRANDI: Arch. Eisenhüttenw., 34(1963), p. 591
- 17) Y. E. LEE and D. R. GASKELL: Met. Trans., 5(1974), p. 853
- 18) K. L. FETTERS and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 140(1940), p. 170
- 19) R. E. BONI and G. DERGE: J. Metals, 8(1956), p. 53
- 20) K. GUNJI and T. DAN: Trans. ISIJ, 14(1974), p. 162
- 21) 藤田, 入谷, 丸橋: 鉄と鋼, 54(1968), p. 359
- 22) V. I. SOKOLOV, S. I. POPEL, and O. A. ESIN: Izv. VUZov, Cher. Met., (1970) 2, p. 10
- 23) A. ADACHI, K. OGINO, and S. KAWASAKI: Technol. Rep. Osaka Univ., 13(1963), p. 411
- 24) M. G. URBAIN: Compt. Rend., 232 (1951), p. 330
- 25) R. SCHUHMAN and P. J. ENSIO: J. Metals, 3 (1951), p. 401
- 26) C. R. MASSON: Proc. Roy. Soc., 287(1965), p. 201
- 27) J. O'M. BOCKRIS, J. W. TOMLINSON, and J. L. WHITE: Trans. Faraday Soc., 52(1956), p. 299
- 28) 足立: 溶鋼溶滓部会昭和45年度シンポジウム資料(1970), p. 39
- 29) S. I. POPEL and O. A. ESIN: Zh. Prikl. Khim., 29(1956), p. 651