

ISIJ International, Vol. 33 (1993), No. 1
掲載記事概要Special Issue on Molten Slags and Fluxes
Thermodynamic PropertiesMathematical Expression of Slag-metal Reactions in
Steelmaking Process by Quadratic Formalism Based on
the Regular Solution Model By S. BAN-YA *et al.*

During the past three decades many theoretical treatments have been developed to predict the thermodynamic properties of silicate melts. In this paper, an attempt has been made to describe the slag-metal reactions in steelmaking process quantitatively by the relation of quadratic formalism based on the regular solution model. The approximate validity of the model was quite satisfactory to formulate the reactions of the oxygen distribution, the ferrous-ferric iron equilibrium, the manganese distribution, the phosphorus distribution and the hydroxyl capacity. The prediction of activities of components in $\text{Fe}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ and $\text{Fe}_2\text{O}-\text{MnO}-\text{SiO}_2$ ternaries are also in good agreement with the measurements.

Estimation of Water Vapor Solubility in Molten Silicates
by Quadratic Formalism Based on the Regular Solution
Model By S. BAN-YA *et al.*

溶融珪酸塩スラグのハイドロキシル・キャパシティに対し、Lumsden が提唱し、著者らが製鋼過程におけるスラグ-メタル間反応に拡張してきた正則溶液モデルを適用し、その整合性について検討した。本論文で研究対象としたスラグ系は、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 各 2 元系, $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$, $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MnO}$, 及び $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 各 3 元系である。本研究では、水蒸気は $\text{HO}_{0.5}$ の形態でスラグ中へ溶解すると仮定し、ハイドロキシル・キャパシティを $C'_{\text{OH}} = X_{\text{HO}_{0.5}} / (P_{\text{H}_2\text{O}}/P^0)^{1/2}$ として再定義した。ここで、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P^0 は、それぞれ気相中の水蒸気分圧及び標準大気圧 (Pa) である。

正則溶液モデルに基づいて、水素イオンと陽イオン i との間の相互作用エネルギー, $\alpha_{\text{H}-i}$ を決定した。本研究の結果、今回検討したスラグ組成の範囲内ではハイドロキシル・キャパシティに対する本モデルの整合性は良好であることを確認した。モデルによる C'_{OH} の計算値は、ほぼ塩基度 1 の組成で最小値を示し、全スラグ系にわたって、計算値は実測値と ± 0.002 の誤差範囲で一致した。

Some Advances on the Theoretic Research of Slag
(Review) By J. GUOCHANG *et al.*

This paper is a review and a comment regarding slag models and optical basicity. It was thought to be better to establish slag model and basicity concept based on the cell structure of slag.

Prediction of the Thermodynamic Properties and Phase
Diagrams of Silicate Systems-Evaluation of the FeO-
MgO-SiO₂ System By P. WU *et al.*

Molten silicates are ordered solutions whose excess Gibbs energies cannot be well represented by the usual polynomial representation of deviations from ideal solution behavior. An adaptation of quasichemical theory has been proposed which is capable of describing the properties of ordered solutions and of representing the measured properties of binary silicates over broad ranges of composition and temperatures. For simple silicates such as the $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ ternary system in

which silica is the only acid component, a combining rule generally leads to good predictions of the thermodynamic properties of ternary (and probably higher order) solutions from those of the binaries. In basic solutions, these prediction are consistent with those of Conformal Ionic Solution Theory. Our results indicate that our approach could provide a potentially powerful tool for representing and predicting the thermodynamic properties of multicomponent molten silicates. A complete critical evaluation of the thermodynamic properties and phase diagrams of the $\text{FeO}-\text{MgO}$, $\text{FeO}-\text{SiO}_2$, $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ and $\text{FeO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ systems is presented in which the modified quasichemical model is used for the liquid phase. Optimized equations for the thermodynamic properties of all phases are obtained which reproduce all thermodynamic and phase diagram data to within experimental error limits from 25°C all compositions. The optimized thermodynamic properties and phase diagrams are the best estimates presently available.

Sulphide Capacities of CaO-Al₂O₃-MgO and CaO-Al₂O₃-SiO₂
Slags By M. HINO *et al.*

2 次精錬用スラグと溶鋼間の硫黄分配比を推定するため、1823-1923 K において、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 並びに $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系スラグのサルファイド・キャパシティを測定した。

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 並びに $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系スラグのサルファイド・キャパシティは、 NaAl_2O_3 一定の基でスラグ中の CaO を MgO または SiO_2 で置換すると、減少することが確認された。得られた結果から、溶鋼中の溶存アルミニウム濃度を 0.01 mass% と仮定して、両スラグ系での最大硫黄分配比を 1873 K で推算すると、 CaO 飽和組成において 1000 より大きい値が得られた。

Effects of CaO, MnO, MgO and Al₂O₃ on the Sulfide
Capacities of Na₂O-SiO₂ Slags By K. KUNISADA *et al.*

1500°C においてガス/スラグ平衡法によって CaO , MnO , MgO あるいは Al_2O_3 を含む $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグのサルファイド・キャパシティ (C_s) を測定し、 Na_2O 系スラグの C_s に及ぼすこれらスラグ成分の影響を調べた。その結果、 CaO , MnO , および MgO は $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグの C_s を上昇させ、 Al_2O_3 はこれを低下させることがわかった。 C_s に及ぼすこれらの影響を塩基度の形で評価し、 C_s を次式のように表すことができた。

$$\log C_s = 4.64 B' - 6.88 \quad (1500^\circ\text{C})$$

$$B' = \{(\text{Na}_2\text{O}) + m(\text{MO})\} / \{(\text{SiO}_2) + m'(\text{MO}')\} \quad [\text{mole ratio}]$$

$$m = 0.7 \text{ for } \text{MO} = \text{CaO}, 0.4 \text{ for } \text{MnO}, 0.3 \text{ for } \text{MgO}$$

$$m' = 0.5 \text{ for } \text{MO}' = \text{Al}_2\text{O}_3$$

また、理論的塩基度 A_{th} による整理を行い、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグの C_s を次式で表すことができた。

$$\log C_s = 27.0 A_{\text{th}} - 21.2 \quad (1500^\circ\text{C})$$

この関係式は従来報告された CaO 系スラグのものとは一致せず、また MnO を含む $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグの場合も上式を満足しないことがわかった。

The Solubility of Nitrogen in the CaO-CaF₂-Al₂O₃ System
and its Relationship with Basicity

By E. MARTINEZ *et al.*

Nitrogen solubility in its different forms has been determined for the $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ system at 1773 K. Carbonate ions solubility has also been determined for the same temperature. Free incorporated nitride depend on the slag structure and its interaction with other cations. It is shown that nitrogen solubility does not depend on the activity of a single component. Fluorine ions

behave in a similar way as the do in the ternary silicate system $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$, liberating both oxygens and incorporated nitride from the networks. The effect of addition of silica, titania and barium chloride to the system on nitrogen solubility has been determined.

Phosphorus Partition between $\text{CaO}_{\text{satd}}\text{-BaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Slags and Liquid Iron at 1873 K

By S. NAKAMURA *et al.*

CaO スラッグのような高塩基性スラッグが高品質の鋼の製造に使われている。本研究の目的は製鋼温度での $\text{CaO}_{\text{satd}}\text{-BaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系スラッグの熱力学的性質を調べることである。 $\text{CaO}_{\text{satd}}\text{-BaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系スラッグと溶鉄間のりん分配比をスラッグ組成の関数として測定し、併せて、本スラッグ中への CaO の溶解度を測定した。本スラッグ系のフォスフェイトキャパシティは 1873 K で $10^{17.3}$ から $10^{20.0}$ の範囲にあった。熱力学的に BaO は CaO よりも鋼の脱りんに有効であることがわかった。 FeO および $\text{FeO}_{1.5}$ の活量係数を求め、オルソシリケートの安定度を用いて検討した。 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比の測定から、 $\text{CaO}_{\text{satd}}\text{-BaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系スラッグ中で $\text{FeO}_n^{(2n-3)-}$ の陰イオンが安定に存在すると思われる。

Thermodynamic Aspects of Na_2O and CaF_2 Containing Lime-based Slags used for the Desulphurization of Hot-metal

By W. H. VAN NIEKERK *et al.*

Sulphur distribution ratios have been determined between carbon-saturated iron and $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaO}$ and $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaO-CaF}_2$ slags at 1350°C. The experiments were performed in graphite crucibles under a carbon monoxide atmosphere. Sulphide capacities were calculated based on the sulphur distribution ratios. Additions of Na_2O increase the sulphide capacity of silicate as well as lime-based slags significantly and the Na_2O -equivalent of CaO was determined as 0.30. $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaF}_2$ slags possess high sulphide capacities as well as low melting points, and can consequently be utilized for hot-metal treatment at relatively low temperatures. However, additions of CaF_2 decrease the sulphide capacity of these slags and consequently only enough CaF_2 should be used to ensure that the slags remain liquid during the desulphurization treatment.

Determination of Activities in Slags Containing Chromium Oxides

By Y. XIAO *et al.*

Activities of CrO and $\text{CrO}_{1.5}$ were determined in slags based on the systems of $\text{CaO-SiO}_2\text{-CrO}_x$, $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-CrO}_x$, $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CrO}_x$ and $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CrO}_x$ with electro-motive force method. Equilibrium was achieved between Cr-saturated CrAg alloy and slags. Effects of temperature and slag composition on the activities of chromium oxides and the oxidation state of chromium in the slags were investigated. Chromium oxides activities decreased but the divalent chromium fraction in the slags increased when elevating temperature in the range of 1500-1600°C. The slag basicity has a significant effect, the higher the slag basicity, the higher the activities of chromium oxides, and the lower the divalent chromium fraction. By partial substituting MgO for CaO , activities of CrO and $\text{CrO}_{1.5}$ will decrease, but the effect on the oxidation state of chromium in the slag is not obvious. Increasing Al_2O_3 content from 0 to 10 mol% results in higher activities of chromium oxides and lower divalent chromium fraction. Further increasing of Al_2O_3 content to 20 mol% does not cause any significant effect. In addition,

activities of chromium oxides and oxidation state of chromium in a FeCr type slag system were examined.

An Equation for Vapor Pressure and its Application to Molten Salts

By T. IIDA *et al.*

液体の調和振動子模型と、著者の一人が以前に提出した“修正した Lindemann の式”とを結合させて、溶融塩の蒸気圧に対する下記の式を導出した。

$$p = 4.2 \times 10^{13} \sigma^{3/2} T^{-1/2} \exp(-\Delta H_V/NkT)$$

ここで、 p は蒸気圧、 σ は表面張力、 ΔH_V は蒸発のエンタルピー、 T は絶対温度、 N はアボガドロ数、 k はボルツマン定数を表す。

この式により、表面張力の実験値を用いて、種々の溶融塩の蒸発のエンタルピーを計算した。計算値は±10%の範囲内で実験値と一致した。

Thermodynamics of Phases Separation between Molten Metal and Slag, Flux and their Process Implications

By A. YAZAWA *et al.*

製錬系の相平衡・相分離は実測経験に基づき論じられてきたが、slag-metal, slag-matte などの溶錬系は 3 元に還元し、2 元熱力学データに基づき理論的解析が出来る。本報告では各溶錬系の基本 3 元平衡を正則溶液近似で導出、表示したが、とくに混和性 2 元性から成る 3 元素に於て中間化合物と中性成分間に島型の 2 液分離不混和傾向が現れることに注目し、その消長をモデル計算で論じた。明確な 2 液分離が出現しない $\text{FeO-SiO}_2\text{-CaO}$ 系でも、中性の $\text{FeO}(\text{MO})$ と $x\text{CaO-SiO}_2$ の間に強い圧力が潜むことは活量・活量係数の形に表われ、それが金属の酸化溶解量の指標となる。一方、スラッグ量の方は FeO 含量が指標となるから、従来混沌としていた有価物のスラッグ損失や最適スラッグ組成の問題が、まとめて熱力学的に予測・解析できることになる。他方、中間化合物と中性成分が割然とした 2 液分離を示す系として Cu-Pb-As , Cu-Pb-Sb , Sn-Fe-Si , Sb-Fe-S などの 3 元系を採り挙げ、このような島型 2 液分離が、実際製錬上重要な意義を持っていることを強調した。

Microanalytical Investigations of Oxidizing Slags with Special Consideration of Phosphorus- and Sulphur-containing Phases

By E. MAXL *et al.*

The necessity to minimize the slag volume, to adjust the phosphorus contents in the steel as low as possible and to utilize the converter slag, as far as possible, also for desulphurization requires an efficient slag practice.

This paper presents results of investigations on solidified converter and laboratory slags obtained with the microanalyzer. The factor responsible for the binding of phosphorus in converter slags is the formation of dicalcium silicate, whereas for the binding of sulphur it is dicalcium ferrite.

In slags from laboratory melts with an SiO_2 -content below 1 wt.% phosphorus is a separate calcium phosphate phase. The negative effects on metallurgical results caused by higher contents of MgO and Al_2O_3 in converter slags are described on the basis of an interpretation of evaluations from large-scale tests. The sequence of dephosphorization and desulphurization in the converter process is discussed with the aid of the ionic theory of slags.

Transport Properties and Kinetics

Manganese Reaction Rate in Combined Blowing Converter with Less Slag

By T. TAKAOKA *et al.*

レススラッグ転炉吹錬中の Mn 挙動について、50 kg 小型炉及び 250 t 転炉において調査し、Mn の反応メカニズムについて検討した。吹錬中の Mn 反応の平衡 Mn 値の熱力学検

討を行ない、メタル中 [Mn] は、 $MnO + C = Mn + CO$ のメタル/スラグ界面での還元反応と、 $Mn + \frac{1}{2}O_2 = MnO$ の酸素ジェットの火点での酸化反応によって決まっているとわかった。この還元反応と酸化反応の速度で Mn の反応速度を表わす反応速度モデルを作成した。本モデルにより、吹錬中の Mn 挙動が精度良く推定可能とわかった。又、モデルにより高 Mn 歩留を得る条件も予測可能である。

The Kinetics of Reduction of MnO in Molten Slag with Carbon Saturated Liquid Iron

By X. KUANGDI *et al.*

This investigation devotes to the kinetics of the reduction of (MnO) with carbon-saturated liquid iron. The experiment condition involves high content realm of both (% MnO) and % Mn. It was found that the reduction is limited by the interfacial reaction. By means of a X-TV dynamic metallurgical phenomena displaying device, the slag-iron interface was proved to be the essential site for evolving the reduction product CO. The content variation of surface active agent S affects obviously on the reduction rate. If no carbon is added in slag, then a hump emerges on the curve of (% FeO) vs. reaction time. In this case, the apparent reaction order is 2. If there is a carbon addition in slag, the process is of apparent first order. Based on the three step model of reactions in series, the aforementioned phenomena and regularities were elucidated unitedly.

Effects of Both Flux Compositions and Oxidizing Conditions on the Dephosphorization of High-chromium Hot Metal by Using CaO-CaF₂ based Fluxes

By Y. NAKAJIMA *et al.*

1480 ± 20°C において CaO-CaF₂ 系フラックスを用いた含クロム溶鉄の脱りんについて調査した。実験は、300 kg 高周波溶解炉を用いて、フラックスを O₂-Ar 混合ガスにより直接溶鉄中に吹き込む方法で行われた。実験結果は以下の通りである。

脱りんのための最適フラックス組成は CaO/CaF₂ 比で約 1/1、また、最適酸化条件は O₂/(CaO + CaF₂) 比で約 40 NI/kg であった。これらの条件では 6 mass% C-28mass% Cr の溶鉄に対し、70 kg/ton のフラックスの使用により約 50% の脱りん率が得られた。また、処理後のスラグ中の Cr₂O₃ 濃度は 1~2 mass% と低い値であった。O₂/(CaO + CaF₂) 比を 40 NI/kg 以上に増加させても、クロムの酸化損失のみ増大し脱りん率の向上には寄与しなかった。

また、クロム濃度が 17 mass% 以上においては、観察された L_p ((%P)/[%P]) と、CaO·Cr₂O₃ の生成反応により酸素ポテンシャルが決まるとして計算した L_p とに、非常に良い一致をみた。

Kinetics Behavior of Dissolution of Sintered Alumina into CaO-SiO₂-Al₂O₃ Slags

By S. TAIRA *et al.*

CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグ中へのアルミナの溶解速度に及ぼす回転数、温度、組成の影響、および NaF、CaF₂ の添加効果について調べた。また、スラグのアルミナ焼結体中への浸透状況と化合物の生成について調べた。

CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグ中へのアルミナの溶解速度は回転数の増加および温度の上昇にともない増加したことより、溶解プロセスはスラグ中の物質移動律速と推定された。また、溶解速度は CaO/SiO₂ の値の増加にともない増加し、CaO/SiO₂ = 1 付近から急激に増加した。

CaO/SiO₂ が 0.80~1.25 の同系スラグに NaF および CaF₂ を 15% 添加することにより、アルミナの溶解速度は 2~6 倍速くなった。これは、NaF および CaF₂ の添加によりスラグの粘度が減少し、物質移動係数が増加したことにより起因すると推定した。

全ての実験後の試料にスラグ成分である CaO、SiO₂ の浸透が確認された。また、CaO/SiO₂ が 1 以上の CaO-SiO₂

-Al₂O₃ 系スラグ中へ浸漬した試料では、スラグ層中に CaO·6Al₂O₃ 化合物の生成が確認された。

The Characteristics and the Function of a Thick Slag Layer in the Smelting Reduction Process

By H. KATAYAMA *et al.*

多量スラグを共存させた熔融還元でのスラグ層の状況が、種々の方法で測定された。そして、操業諸特性値に及ぼす影響が調べられた。

(1) スラグ層の状況

スラグ高さの測定によるスラグ層の見掛けの平均密度は 0.6-1.1 t/m³ であった。実際の熔融還元条件では、スラグ層の平均比重は 0.8-1.0 t/m³ と思われる。スラグ層とメタル浴の温度差は 30°C あるいはそれ以下であった。スラグ層下部 30 容積%中のメタル滴の存在量は 30 重量%あるいはそれ以上にのぼる。スラグ層上部 70 容積%では、メタル滴の量はメタル浴の攪拌強さやスラグ組成に依存する。トレーサー試験の結果によるとメタル滴の 85-95 重量%はメタル浴から発生している。

スラグ層の中の炭材の分布は、サンプリング試験と測定データを用いた計算の組み合わせによって求められた。

(2) スラグ層の状況が操業諸特性値に及ぼす影響

スラグ層内のメタル滴の量が増えると 2 次燃焼率の低下、鉄系ダスト発生量の増加が起こる。スラグ量が増加すると、鉄系および炭素系ダストが減少する。コークスの代わりに石炭が用いられると、メタル浴の C 濃度が低下する。この現象は、スラグ層内の炭材とメタル滴の分布によって説明された。

スラグ層内の炭材とメタル滴の分布を調節することによって、2 次燃焼率の向上、還元反応の促進、ダスト発生量の抑制、およびメタル浴の C 濃度の調整を同時に満足させるという原理が示された。

Transport Phenomena of Oxygen through Molten CaO-SiO₂ System Containing Zinc and/or Nickel Oxides

By M. SASABE *et al.*

NiO-CaO-SiO₂ 系、ZnO-CaO-SiO₂ 系、NiO-ZnO-CaO-SiO₂ 系熔融酸化物中の酸素の輸送率を著者によって開発された溶融膜透過法で測定した。測定温度は、1450、1500、1550°C とした。

測定された酸素の輸送率は、 $1.5 \times 10^{-8} \text{ mol O}_2 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。この値は以前に測定された酸化鉄-CaO-SiO₂ 系と同じオーダーであった。NiO を含有する系では、NiO 含有量が大きければ大きいほど酸素輸送率は大きかった。他方、ZnO を含有する系では、20 mol% ZnO 以下の場合には ZnO 含有量が大きければ大きいほど酸素輸送率は大きく、20 mol% ZnO 以上の場合には ZnO 含有量が大きければ大きいほど酸素輸送率は小さくなった。

酸素輸送率の溶融酸化物表面の酸素分圧依存性から、NiO は p 型半導体、ZnO は n 型半導体であることが推定された。

Heat Transfer between Mold and Strand through Mold Film in Continuous Casting of Steel

By A. YAMAUCHI *et al.*

鋼の連続铸造鑄型内における熱伝達挙動を明確にするために、実験室レベルの実験を行ない、モールドパウダーが充填された平行面間の総括熱抵抗を測定した。鑄型/モールドパウダーフィルム間の界面熱抵抗と、モールドパウダーの熱伝導率を定量的に解析した結果、モールドパウダーが固相の場合には、20-50 μm のエアギャップに相当する界面熱抵抗が認められた。鑄型の表面温度がパウダーの融点以上になると、エアギャップがなくなり界面熱抵抗が消失することを確認した。また全熱流束の 20% にあたる輻射熱伝達は、パウダーの結晶化により阻害されること、およびモールドパウダーの熱伝導率はシリケートイオンの大きさに依存し、シリケートイオンの粗大化により伝導熱伝達が促進されることを示した。

Physical Chemistry

The Influence of Structure on the Physico-chemical Properties of SlagsBy K. C. MILLS *et al.*

The current knowledge of the structures of silicate slags is summarised and the relationships between measures of the depolymerisation of the melt and various physical properties are examined. It is shown that the optical basicity when corrected for the cations required to charge-balance any AlO_4^{5-} tetrahedra present, provides a reasonable measure of the depolymerisation of the melt and has the advantage over the (NBO/T) ratio that it compensates for cation effects. It is shown that the depolymerisation of the melt is the primary factor affecting most physical properties the cations having only a secondary effect. The relationships between structure and the viscosity, electrical and thermal conductivity, diffusion coefficient, density, thermal expansion coefficient, thermodynamic and optical properties of melts are discussed.

Surface Tensions and Densities of Molten Al_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_5 and Nb_2O_5 By N. IKEMIYA *et al.*

溶融 Al_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 の表面張力と密度を最大泡圧法によって精度良く決定した。溶融 Al_2O_3 と Ti_2O_3 については $\text{Ar} + 10\% \text{H}_2$ 雰囲気中で測定を行い、溶融 V_2O_5 と Nb_2O_5 については空気雰囲気中で測定を行った。融点付近での溶融 Al_2O_3 の表面張力と密度はそれぞれ、 $606 \pm 6 \text{ mNm}^{-1}$ と $3.06 \pm 0.03 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}$ であり、 Ti_2O_3 については $584 \pm 5 \text{ mNm}^{-1}$ と $3.91 \pm 0.03 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}$ である。

溶融 V_2O_5 の表面張力の温度係数はわずかに正の値をとり、 $0.0111 \text{ mNm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、一方溶融 Nb_2O_5 については負の値をとり、 $-0.0596 \text{ mNm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である。このことは溶融 V_2O_5 において、網目構造が温度の増加に伴って破壊されることを示唆する。溶融 V_2O_5 の密度の温度係数は非常に小さい。これらの結果を高融点酸化物およびフッ化物融体の融点近傍の報告値と比較し検討した。

Observation on the Role of Interfacial Phenomena in Materials ProcessingBy B. S. TERRY *et al.*

Examples of the role interfacial phenomena can play in materials processing are highlighted in the description of a number of recent research studies conducted at Imperial College. Interfacial phenomena play critical roles in increasing or retarding the rates of chemical reaction and in promoting or hindering wetting and dispersion of phases in each other.

The reduction of ilmenite to iron and titanium carbide or titanium oxycarbide has been studied with the ultimate aim of achieving separation of the titanium and its subsequent conversion to pigment grade titanium dioxide. The need to achieve good separation of iron from other reaction products is then a prime concern. The effects of reducing conditions on the wetting of titanium carbides and oxycarbides by iron alloys has therefore been studied. It seems that associative adsorption of titanium and carbon may be responsible for the observed effects of dissolved titanium and carbon on the wetting of TiC by liquid iron alloys.

As a result of this work a further project has been generated involving the identification of conditions for achieving good dispersions of refractory carbides including titanium carbide in iron alloys. The major motivation behind this work was the desire to develop a

cheap casting based process for the production of iron based metal matrix composites capable of producing near net shape products. As a result of this work a novel rapid testing technique for the assessment of the wettability and compatibility of potential filler materials with liquid metal matrices has been developed. The technique employs levitation and quenching of liquid metal drops containing added filler materials to permit assessment of alloy composition, filler coatings and temperature on matrix/filler interactions. The levitation technique has been further utilised in a study of the conditions required for dispersion or non dispersion of second phase particles in liquid superalloys. In this case the cleanliness of the superalloys achieved during recycling procedures is determined by the ease with which inclusions can be removed. Some observations with ternary oxides also indicate the importance of the associative adsorption phenomenon.

The importance of interfacial considerations has also been highlighted by our studies on the production of aluminium-titanium-boron grain refining master alloys from fluoride fluxes. Entrapment of the products can result from emulsification occurring during the reduction reactions. A detailed study of this phenomenon has been conducted using a modified sessile drop technique. The results obtained indicate the critical role that interfacial tension plays in determining the ease of metal-flux separations and in determining whether products are dispersed in the metal or slag.

The kinetics of metal-salt reactions were also found to be of importance. Fast transfer of Ti and B to the metal results in the build up to TiAl_3 , TiB_2 or AlB_{12} at the interface. These compounds when present at the interface can be wet by the flux and result in emulsion formation. Inhibition of emulsification can be achieved by the presence of surface active elements such as magnesium and calcium.

The role of interfacial phenomena in influencing the kinetics of the reduction of slags has been studied in an investigation of the kinetics of alkali metal oxide release from silicate melts. The kinetics of K_2O and Na_2O release during heating in graphite crucibles has been studied from binary alkali oxide-silicon dioxide melts and from a wide range of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ slags. The contribution of the wetting of the graphite by the slag towards influencing reaction kinetics represents a notable feature of the study.

Viscoelastic Properties of Molten $\text{ZnCl}_2\text{-MCl}$ (M: Na, K) Binary SystemsBy T. YAMAMURA *et al.*

溶融 $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl}$ および $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$ 成分系の粘弾性挙動を明らかにすることを目的として、融点または液相線温度から 970K の温度範囲で、0~50 mol% MCl の組成範囲に亘ってブリュアン散乱実験を行った。超音波の吸収係の測定も 5~55 MHz の周波数範囲で行った。高温部および低温部では、 ZnCl_2 中で音速は温度の増加とともに直線的に減少する。一方、中間温度では温度の増加とともに音速は曲線的に急激に減少する。これは音波の分散が生じていることを示唆する。

音波の分散挙動を単一緩和理論で記述した。緩和周波数が MCl の添加とともに急激に増加することが分った。これは MCl の添加により ZnCl_2 の網目構造が微細化すること起因すると考えた。

Infrared Emission Spectra of a Thin Film of Molten

Alkali-metal NitratesBy M. MAEDA *et al.*

熔融アルカリ硝酸塩薄膜の赤外発光分光分析を行った。熱源としてホットサーモカップルを用い、非常に簡便な装置で明確なスペクトルを得ることができた。薄膜の厚み依存性を調査し1 μm 以下の厚みにする必要があることが分った。またアルカリ金属のイオン半径によるスペクトルのシフトも観察した。

Structural Analysis of Na₂O-B₂O₃ Melts by Pulsed Neutron Total Scattering Method and Molecular Dynamics SimulationBy Y. KITA *et al.*

実用的にも重要なほう酸ナトリウム融体の構造に関する直接的な情報を得るために、純 B₂O₃ 融体についての以前の測定に引続き、10 mol% Na₂O-および 30 mol% Na₂O-B₂O₃ 融体の 1073K におけるパルス中性子回折測定を行った。B₂O₃ および 30 mol% Na₂O-B₂O₃ 融体については、1073K における分子動力学計算も行った。

Na₂O 濃度の増加とともに、B-O 相関を表す RDF(r) の第 1 ピークは r の大きい方へ非対称的に広がり、B 原子の周りの O 原子の配位数は 3.0 から 3.5 へ増加し、B-O 相関の変化を示した。この配位数の増加は、Na₂O-B₂O₃ ガラスの場合と同様に Na₂O 1 分子の添加により 3 角形の BO₃ 構造単位 2 個が 4 面体の BO₄ 構造単位 2 個に変化すると仮定して、説明することができる。この配位数はまた分子動力学計算から得られた値とよく一致した。

Redox Equilibria in Al₂O₃-CaO-FeO_x-SiO₂ and Al₂O₃-CaO-FeO_x-MgO-SiO₂ SystemsBy S. JAHANSHAHI *et al.*

Measurements of the Fe³⁺/Fe²⁺ ratio in Al₂O₃-CaO-FeO_x-SiO₂ and Al₂O₃-CaO-FeO_x-MgO-SiO₂ slags in equilibrium with Ar-CO-CO₂ gas mixtures have been made in the temperature range of 1400 to 1500°C and oxygen potentials between 3×10^{-9} and 10^{-5} atm. The results from these experiments indicate that in Al₂O₃-CaO-FeO_x-SiO₂ slags with 0-10 wt% MgO, the ratio of activity coefficients of ferrous oxide to that of ferric oxide decreases sharply as the total iron oxide content increases from about 0.8 to 3 wt%. However, at total iron contents of greater than 6 wt% the ratio of the activity coefficients of iron oxides becomes virtually independent of the iron content of the slag.

Limitations in the Metallurgical Application of Optical BasicityBy T. NAKAMURA *et al.*

塩基度は、その理論的基盤の不確かさにかかわらず、金属プロセッシングにおいて有用である。しかしながら、金属製錬において無制限に応用することは塩基度の概念に混乱を生じる。

この論文では、金属製錬スラグの塩基度の簡単なレビューを行った後、いくつかの酸化物単体ならびにアルカリ硼酸塩の二相領域ガラスの光学的塩基度を光音響分光法によって測定した結果を報告する。硼酸系ガラスの二相領域では二つの光学的塩基度が得られた。これは、二相領域のような極端な組成では塩基度がうまく機能せず、しいては塩基度を金属製錬に応用するさいには限界があることを考慮すべきことを示している。

Applicability of Molecular Dynamics to Analyses of Refining SlagsBy T. MATSUMIYA *et al.*

1873°K の CaO-SiO₂ 融体の分子動力学解析を CaO 濃度 40~60% の範囲で行った。計算された 2 体分布関数、未架橋酸素イオンを周りに 0~4 個もつシリコンイオンの存在割合の CaO 濃度による変化の一般的傾向については、他の研究者の実験結果と整合している。また、イオンの移動距離の 2 乗の平均とシミュレーション時間との関係をプロットした曲線の傾き計算した Ca, Si, O イオンの拡散係数は、その絶対値、組成依存性の両方から、実測値とよく一致した。CaF₂ を添加した融体についても分子動力学シミュレーションしたが、用いた原子間ポテンシャルは F₂⁺ イオンの存在を議論できる程、十分ではないと考えた。

Effect of Reflected Wave from the Wall of a Vessel and End Effect of the Plate in the Oscillating-plate MethodBy T. IIDA *et al.*

本研究では、熔融塩・熔融スラグに対し、広い粘度範囲において高い精度で測定が可能な振動片粘度計による粘度測定法を確立するために、新しく開発された振動片粘度計の特性、特に、同粘度計による粘度値に及ぼす容器壁からの反射波の影響および振動片の厚さの影響について、主として実験的な検討を行った。得られた結果は次の通りである。

(1) 試料液体中の振動片の共振周波数は、粘度が高いほど減少するが、適当な振動用の板ばねを使用することによって、共振周波数の粘度依存性を極めて小さくすることができる。(2) 振動片と試料容器壁との距離が振動片によって生じる波の 1 波長よりも長ければ、粘度の測定値に及ぼす試料容器壁からの反射波の影響は無視できる。(3) 粘度の測定値に及ぼす振動片の端面の影響すなわち厚さの影響は、振動片が厚いほど、また試料液体の粘度が高いほど大きい。(4) 上記の 2 つの影響(反射波の影響と端面の影響)を考慮し、振動片粘度計による粘度算出式を補正する必要がある。

Physical Model of Slag FoamingBy Y. OGAWA *et al.*

コールドモデル実験およびるつば実験の結果を基にスラグフォーミングの物理モデルを開発した。スラグ・メタル界面から発生する気泡の寸法、泡の気体分率、スラグ最上部における気泡の液膜寿命を計算した。このモデルにより、スラグフォーミングの各過程における支配因子を明確にすることができた。スラグ・メタル界面における気泡径は、気泡の浮力と付着力の静的な釣合いによりほぼ決定されることが確認できた。従来から言われているスラグの表面張力や粘性以外にも、スラグ・メタル界面張力も、気泡径を変化させることでスラグの泡立ち高さに影響を及ぼすことがわかった。

Critical Cooling Rates to Form Glasses for Silicate MeltsBy E. ASAYAMA *et al.*

ガラス形成のための臨界冷却速度はスラグの利用に際し重要な指針となる。スラグの基本系である R₂O(R = Li, Na, K)-SiO₂ 系及び R'O(R' = Ca, Sr, Ba)-SiO₂ 系の臨界冷却速度を Hot-thermocouple 法とるつば法により測定した。いずれの系においても臨界冷却速度は液相線粘度の増大に伴い減少した。臨界冷却速度の実測値は Uhlmann および大田らの式を用いた計算値と大体一致した。臨界冷却速度を決定する主要因子はアルカリ珪酸塩系では液相線粘度でありアルカリ土類珪酸塩系では液相線粘度と融解エントロピーであった。

会員には「鉄と鋼」あるいは「ISIJ International」のいずれかを毎号無料で配布いたします。「鉄と鋼」と「ISIJ International」の両誌希望の会員には、特別料金 5 000 円の追加で両誌が配布されます。