

CO₂-CO混合ガスと平衡する酸化鉄融液の密度*

森 一 美**・鈴木 鼎***

Density of Iron Oxide Melts in Equilibrium with CO₂-CO Gas Mixtures

Kazumi MORI and Kanae SUZUKI

Synopsis:

Densities of iron oxide melts in equilibrium with CO₂-CO gas mixtures have been measured by the Archimedean method employing the double-bob technique. The explored temperature range is 1450 to 1525°C and composition range is $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}=0.093$ to 0.358 . At constant temperatures densities of the melts decrease with increase of Fe^{3+} content. At higher Fe^{3+} contents this decrease of density becomes more gradual. At constant compositions densities decrease linearly with increase of temperature. Expansivities of the melts decrease with increase of Fe^{3+} content. The results are interpreted with a proposed model on the constitution of the melts. It is pointed out that oxygen ions are much more closely attracted to Fe^{3+} than to Fe^{2+} and this is responsible for the trends in the relations of both density and expansivity with composition.

(Received May 4, 1968)

1. 緒 言

溶融スラグの密度はスラグの重要な物性値の1つであるが、実験上の困難さなどから研究は遅れており、温度、組成を広範囲に変えたデータはきわめて貧弱である。そのうちで、酸化鉄融液の密度については比較的良好に研究されているが、従来の研究はすべて鉄のつぼを使用し、1400~1410°Cにおいて、中性雰囲気下で測定されたものである^{1)~3)}。しかし実際において重要であり、理論的にも興味があるのはより高温で、酸素ポテンシャルが変化した場合の密度であるが、このような研究は従来全く行なわれていない。

最近著者らは酸化鉄融液における拡散について研究を行なった⁴⁾が、この際 Fe_2O_3 の相互拡散係数を算出するのに、酸化鉄融液の正確な密度が必要となつた。

以上の諸点から著者らは白金のつぼを用い、CO₂-CO 混合ガスと平衡する酸化鉄融液の密度をアルキメデス法により測定した。測定温度および組成範囲は1450~1525°C、 $r(=\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe})=0.093\sim0.358$ である。

2. 実 験 方 法

2.1 測定原理

従来酸化鉄融液の密度測定には主として最大泡圧法が用いられてきたが^{1)2)3)~8)}、一部アルキメデス法による測定もある⁹⁾¹⁰⁾。本研究では、CO₂-CO 混合ガスと酸化鉄融液を平衡させるため測定系を密閉する必要があること、また従来の最大泡圧法による測定値のばらつきに対し方法を変えた場合に何らかの知見を得ることができる

のではないかとこの観点より、アルキメデス法を用いた。

この方法は原理的には体積既知の球を細い金属線でするし、密度既知の標準液体および溶融スラグに浸した場合の浮力をそれぞれ測定し、密度を算出するものである。 $t(^{\circ}\text{C})$ における球の体積を $V(\text{cm}^3)$ とし、また $T(^{\circ}\text{C})$ において密度 $\rho(\text{g/cm}^3)$ の液体中で球に働く浮力を $B(\text{g})$ とすれば、密度は(1)式で与えられる。

$$\rho = B/V\{1 + \alpha(T-t)\} \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 $\alpha(^{\circ}\text{C}^{-1})$ は球の熱膨張係数である。

しかしこの方法を用いて溶融スラグの密度を測定する場合、表面張力の補正をしなければならないため得られた値は不正確である。そのため本研究では2球法を用い各スラグについて大小2つの球に働く浮力を測定することで表面張力の影響を除去した。

いま大小2つの球の体積を V_1, V_2 、スラグの密度を ρ 、吊線の半径を r 、スラグの表面張力を σ 、吊線とスラグの間の接触角を θ とすれば、大小2つの球に働く浮力は、

$$B_1 = V_1\rho - 2\pi r\sigma \cos\theta \dots\dots\dots (2)$$

$$B_2 = V_2\rho - 2\pi r\sigma \cos\theta \dots\dots\dots (3)$$

これからスラグの密度は

$$\rho = (B_1 - B_2)/(V_1 - V_2) \dots\dots\dots (4)$$

また球に働く浮力の測定には従来主として特殊な化学天秤が用いられてきたが、本研究では系を密閉する必要

* 昭和42年10月、43年4月本会講演大会にて発表
昭和43年5月4日受付

** 名古屋大学工学部 工博

*** 名古屋大学工学部

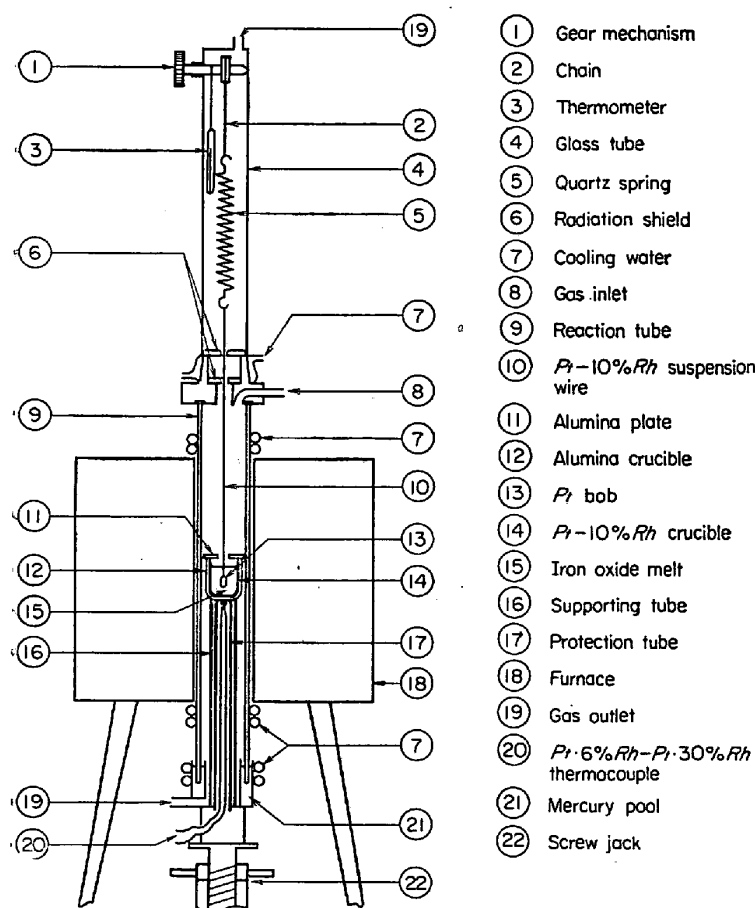


Fig. 1. Experimental apparatus.

があるため石英スプリングを用い、スプリングの伸びの変化を読取顕微鏡により測定した。

2.2 実験装置

Fig. 1 に密度測定装置を示す。溶解炉には $Pt-30\%Rh$ 発熱体を 3 回路にわけて巻いた縦型の $Pt-Rh$ 抵抗炉を使用し、各回路の電流を別々に調節することにより炉の中心部 120 mm の間を $\pm 2^\circ C$ 以内に保った。

反応管は内径 32 mm、長さ 800 mm のアルミナ管を用い、反応管下部はるつぼを上下することができるように環状の水銀溜を用いて気密を保った。反応管上部には内径 36 mm、長さ 600 mm のガラス製円筒を接続し、その上端には歯車装置をとりつけ、それより鎖をつるし、鎖の先端には石英スプリングをつける。

本研究で用いた 2 つの白金球は各 5 g および 10 g の重さで、実際の形状は両端を円錐状にした小さい円柱である。これを径 0.3 mm の $Pt-10\%Rh$ 線により石英スプリングにつり下げる。

るつぼは内径 28 mm、高さ 32 mm の $Pt-10\%Rh$ るつぼを用い、これをアルミナ保護るつぼにうけ、その上に白金球の出し入れが可能なように孔をあけたアルミナ円板をのせ白金球とるつぼの接触をふせいだ。

温度はアルミナるつぼの底部について $Pt-6\%Rh-Pt-30\%Rh$ 熱電対により測定した。

実験に使用した CO_2 , CO , Ar ガスのうちで、 CO_2 , Ar はボンベより得、 CO は熱濃硫酸にギ酸を滴下して作り、おのおの十分精製した後、毛細管流量計をへて反応管に導いた。 CO_2-CO 混合ガスの混合比の検定は各実験前にガスクロマトグラフを用いて行なった。

2.3 供試スラグ

溶解試料は酸化第 1 鉄 (FeO) と酸化第 2 鉄 (Fe_2O_3) を所定の割合に混合したものである。 FeO は特級硝酸第 2 鉄水溶液をアンモニアで中和沈殿させた水酸化第 2 鉄を $500^\circ C$ に加熱して Fe_2O_3 とし、つぎにこれを鉄るつぼに入れ、タンマン炉で溶解し、冷却後 -40 mesh に粉碎したものである。その組成は 89.2% FeO , 8.9% Fe_2O_3 , 1.9% $Met.Fe$ であった。

2.4 実験操作

ガスとの平衡濃度よりもわずかに過剰の FeO を含むように FeO と Fe_2O_3 を混合した 50 g の試料を $Pt-Rh$ るつぼに入れ、これを反応管内にセットし、管を密閉する。反応管内を Ar ガスで置換した後加熱を開始し、実験温度まで上げる。その後 Ar ガスをあらかじめ調整した CO_2-CO 混合ガスに切り換え流量 200 cc/min で約 3 hr 流す。

試料と混合ガスが平衡に達したならば、炉内雰囲気は Ar ガスに切り換え、ガラス円筒内の鎖の先端に石英スプリング、白金吊線、白金球の順につるし、歯車装置により白金球が酸化鉄融液の表面直上に達するように調節する。この状態におけるスプリング下端の位置を読取顕微鏡で読む。次にスクリージャッキによつてるつぼを上昇させ、白金球を酸化鉄融液に浸す。この状態におけるスプリング下端の位置、および後述するような補正のためにガラス円筒内の温度を読みとる。他の白金球についても同様な測定を行ない、(4) 式により密度を計算した。ただし白金の膨張係数 α とじては (5) 式を用いた¹⁰⁾。

$$\alpha \times 10^6 = 26.64 + 3.84 \times 10^{-3} T + 0.12 \times 10^{-6} T^2 \quad \dots \dots \dots (5)$$

3. 実験結果

3.1 予備実験

石英スプリングによつて浮力を測定する場合、剛性率の温度変化を考慮してスプリングの伸びを補正する必要がある。一定温度 $t(^\circ C)$ において伸び $\Delta l(mm)$ は荷

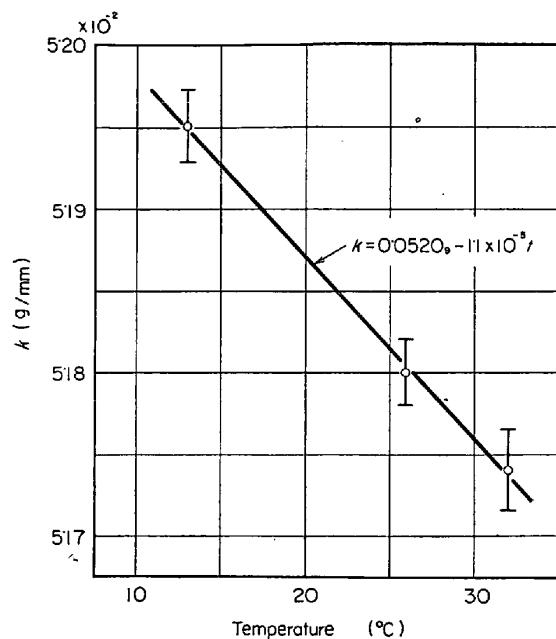
Fig. 2. Relation between k and temperature.

Table 1. Density of organic liquids.

Liquid	Temperature (°C)	Density (g/cm ³)	
		Found in this study	Reported in* the literature
Carbon tetra-chloride	12.0	1.59 ₁	1.59 ₃
Glycerine	13.5	1.28 ₁	1.26 ₂

* International critical table

重 W (g) に比例する。すなわち

$$\Delta l = W/k$$

ここで k (g/mm) は剛性率を含むもので、温度によって変化する。得られた k と t の関係を Fig. 2 に示した。

本実験操作の精度を検討するため、常温において 2, 3 の測定を行なった。その結果を Table 1 に示す。標準値にほぼ一致した値が得られ、本装置はスラグの密度測定に満足に用いられることがわかった。

つぎに浮力測定中に酸化鉄融液の平衡組成が変化するのではないかと疑問が生じたので、密度測定後の試料を Ar 雰囲気中で冷却し、分析を行なった。その結果を Table 2 に示す。これからわかるように浮力測定中液の平衡組成は変化せず、またこの値は DARKEN, GURRY¹¹⁾の結果とよく一致している。

3.2 測定結果

Fig. 3 に酸化鉄融液の密度の測定結果を示す。各測定値の再現性は $\pm 0.8\%$ である。Fig. 3 より酸化鉄融液の密度は一定酸素濃度において、温度の上昇とともに直線的に減少するが、その勾配は Fe^{3+} の増加とともに小

Table 2. Equilibrium between iron oxide melt and CO₂-CO gas mixture.

Temperature (°C)	Gas ratio $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$	$\text{Fe}^{3+}/\Sigma \text{Fe}$	
		Found in this study	Reported by DARKEN et al.
1450	1.82	0.202	0.200
1500	6.46	0.293	0.300

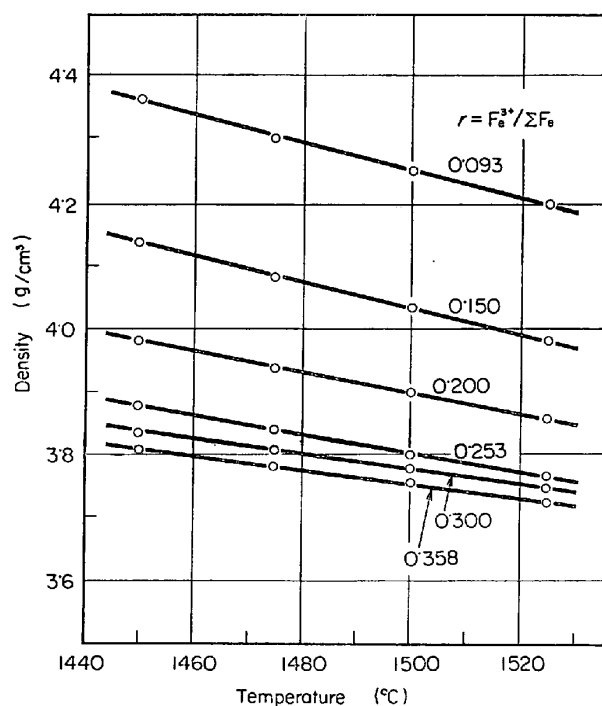


Fig. 3. Density-temperature relationship of iron oxide melts.

さくなることがわかる。

Fig. 4 は各温度についての濃度と密度の関係である。 Fe^{3+} 濃度の増加とともに密度は最初急激に減少するが、 r が約 0.25 以上になると密度の減少はゆるやかになる。Fig. 4 には比較のために、1410°C において HENDERSON らによって測定された固体鉄と接する酸化鉄融液の密度を示した。点線は本研究で得られた密度-温度の直線を 1410°C に外挿したものである。図でわかるようにこの外挿曲線からの“FeO”密度の推定値は HENDERSON らの結果に一致している。

なお本研究では 1525°C 以上の温度における測定も試みたが、Pt-10%Rh 吊線が劣化し測定できなかつた。

4. 考 察

得られた酸化鉄融液の密度について固体酸化鉄の結晶構造^{12)~17)}と関連させて考察してみる。固体 wüstite “FeO” の密度は酸素の増加とともに直線的に減少する。

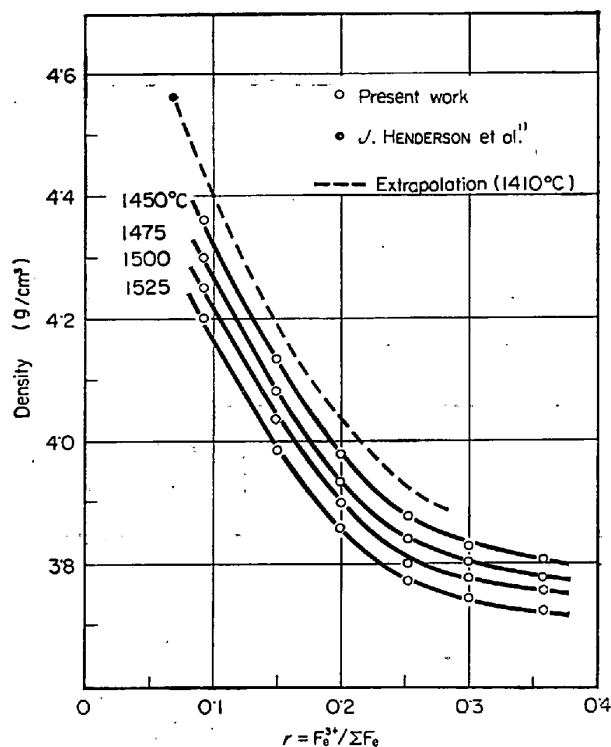


Fig. 4. Density-composition relationship of iron oxide melt at various temperatures.

これは酸素が添加されても構造は基本的には変化しないことを意味している。すなわち一定数の酸素イオン (32 個) を含む擬単位胞を考えると、このような単位胞の格子常数は酸素濃度の増加とともに直線的に減少するが、その程度はわずかである。しかしこの単位胞にふくまれる鉄イオンの数が32個 (純粋なFeO) から24個 (Fe₃O₄) へ減少するために密度は酸素濃度の増加とともに直線的に減少するものと考えられる。液体状態における密度も Fe³⁺ 濃度の低いところでは固体状態と同じような説明が当てはまるものと考えられる。

しかし Fe³⁺ 濃度の高い範囲にみられる密度の変化は Fe²⁺ と Fe³⁺ の間における陽イオン-酸素イオン間引力の差が現われたものと考えなければならない。Zを陽イオンの電荷, a(Å)を陽イオンと酸素イオンのイオン半径の和とすれば, $I=2Z/a^2$ で定義される引力は Fe²⁺-O²⁻ が 0.87(Å⁻²), Fe³⁺-O²⁻ が 1.50(Å⁻²)である。これは O²⁻ が Fe²⁺ よりも Fe³⁺ に強く引きつけられることを意味し、液体構造が全体として引きしめられるようになり、そのため密度の減少がゆるやかになると考えられる。これは Fe³⁺ 増加により陰イオン形成の傾向が生ずることにもなり、実際にその傾向が酸化鉄融液の表面張力¹⁵⁾の測定結果にみられる。

つぎに Fig. 3 の密度-温度の関係から 1500°C における膨張率 $\beta = \rho \cdot \partial(1/\rho)/\partial T$ を計算し、Fig. 5 に示

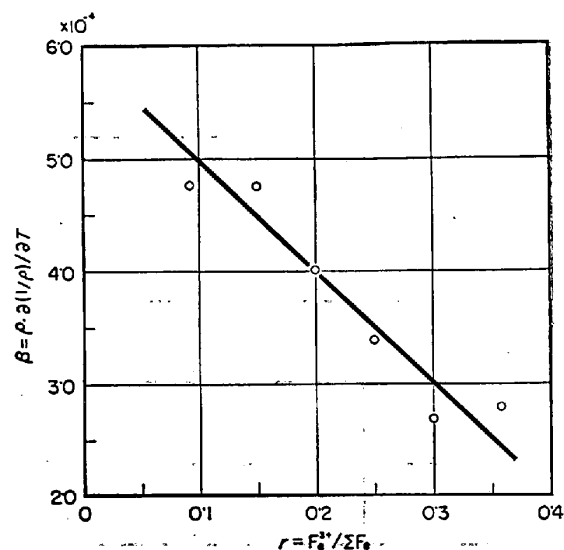


Fig. 5. Relation between expansivity $\beta = \rho \cdot \partial(1/\rho)/\partial T$ and $r (= \text{Fe}^{3+}/\Sigma \text{Fe})$ at 1500°C.

した。酸化鉄融液の膨張率は Fe³⁺ の増加とともに減少する。この現象も Fe³⁺ 濃度が増加した場合の Fe³⁺-O²⁻ 引力の効果で説明できる。

5. 総 括

- (1) 2球法を用いるアルキメデス法によつて CO₂-CO 混合ガスと平衡する酸化鉄融液の密度を測定した。
- (2) 一定温度において Fe³⁺ 濃度の増加とともに密度は急激に減少するが、Fe³⁺ 濃度の高い所では密度の減少はゆるやかとなる。
- (3) 一定濃度において密度は温度の上昇とともに直線的に減少する。
- (4) 膨張率は Fe³⁺ 濃度の増加とともに減少する。
- (5) 酸化鉄融液の密度について若干の構造論的考察を加えた。

最後に有益な討論をいただいた名古屋大学工学部安達健五教授に感謝する。

文 献

- 1) J. HENDERSON, R. G. HUDSON, R. G. WARD and G. DERGE: Trans. AIME, 221 (1961), p. 807.
- 2) H. SCHENCK, M. G. FROBERG and K. HOFFMANN: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 369.
- 3) A. ADACHI and K. OGINO: Technol. Pept. Osaka Univ., 12 (1962), p. 147.
- 4) M. G. FROBERG and H. H. BRANDI: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 591.
- 5) J. HENDERSON: Trans. AIME, 230 (1964) p. 501.
- 6) R. G. WARD and P. L. SACHDEV: ibid., 233 (1965), p. 1496.

- 7) R. G. WARD and J. HENDERSON: *ibid.*, 233 (1965), p. 1795
- 8) D. R. GASKELL and R. G. WARD: *ibid.*, 239 (1967), p. 249
- 9) 森一美, 鈴木鼎: 鉄と鋼, 投稿中
- 10) J. O'M BOCKRIS, J. L. White and J. D. MAC-KENZIE: *Physico Chemical Measurements at High Temperatures*, (1959), p. 347 Butterworths Sci. Pub., London
- 11) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946), p. 798
- 12) E. R. JETTE and F. FOOTE: *J. Chem. phys.*, 1 (1933), p. 29
- 13) H. J. GOLDSCHMIDT: *J. Iron Steel Inst.*, 146 (1942), p. 157
- 14) J. SMILTENS: *J. Chem. Phys.*, 20 (1952), p. 990
- 15) C. D. HODGMAN: *Hand book of Chemistry and Physics*, 34ed., (1952, 1953), Chemical Rubber Pub., Ohio
- 16) W. L. ROTH: *Acta Cryst.*, 13 (1960), p. 140
- 17) A. F. WELLS: *Structural Inorganic Chemistry*, 2nd ed. (1950), Clarendon Press., Oxford
- 18) POPEL and Esin: *J. Phys. Chem.*, 30 (1956), p. 1193 (USSR. Eng. tr.)

連続鑄造における冷却条件と引きぬき速度の算定法*

森 山 昭**・ 鞭

巖**

A Simplified Calculation of Cooling Condition and Withdrawal Rate for Continuous Casting

Akira MORIYAMA and Iwao MUCHI

Synopsis:

This paper presents a design calculation of the continuous casting of metals. Fundamental equations given in relation to the unidirectional transient conduction in the water-cooled mold zone and in the spray-cooling zone have been solved analytically with the several simplified assumptions. An important dimensionless factor H_2 which determines the quantitative correlation between the length of the cooling zone and thermal diffusivity, thickness and moving rate of the ingot are obtained from calculation based on the solutions.

In the case of casting steel ingot, it is found that the numerical value of H_2 may not be influenced largely by the ratio of the length of copper mold to the total length of cooling zone, the wall thickness of the mold, heat transfer coefficient in the spray-cooling zone and the thickness of the ingot.

Estimated values of residence time in the cooling zone for the various values of the slab thickness are in good agreement with the several operating data reported hitherto.

(Received May 20, 1968)

1. 緒 言

連続鑄造操作の研究については、従来、水冷鑄型部における凝固進行速度の理論的および実験的研究¹⁾、凝固相内での温度分布の実測²⁾、およびインゴットからの熱除去速度や鑄型壁と冷却水間の伝熱係数の測定結果³⁾などが報告されている。また、近年、電子計算機の普及にともない、数値計算⁴⁾⁶⁾やシミュレーション⁷⁾の手法に基づく連続鑄造操作の研究が発表されるようになった。しかし、これら研究のほとんどが鑄造操作の部分的な解明を目的としているため、連続鑄造装置を設計し、操作条件を決定するのに十分有用な知見はまだ得られて

いないように思われる。

本報では、連続鑄造装置の設計と操作条件の決定に有用な基礎資料を得ることを目的として、比較的簡単な伝熱モデルに基づいて、連続鑄造操作の理論的な解析を行なった。すなわち、処理する金属の凝固温度、比熱、凝固潜熱、熱伝導度、密度などの熱的諸物性、および、冷却水温、鑄型材の熱的物性などの冷却操作条件が指定された場合に、任意の厚さのインゴットを連続鑄造する際の水冷鑄型長さ、噴霧水冷部長さ、および、インゴット

* 昭和43年4月本会講演大会にて発表

昭和43年5月20日受付

** 名古屋大学工学部 工博