

# 鹽基性電弧爐還元鋼滓の粘性に就て

(日本鐵鋼協會第 29 回講演大會講演 昭 18. 4 於東京)

松 浦 二 郎\*

## UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE VISKOSITÄT DER SCHLACKEN VON DER BASISCHE ELEKTROOFEN.

Nirô Matuura

**ZUSAMMENFASSUNG:**—Untersuchungen über die Zähigkeit der Eisenhüttenschlacken von der Rotationsviskosimeter wurden mit Graphittiegel und Graphitumrührer durchgeführt, die im Tammannsche Kohlenwiderstandofen bis 1700°C geheizt wurde. Die Viskosität der Dreistoffsystem  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  hatte der Verfasser in der Nähe der  $\text{CaF}_2$ -Seite an dem Bereich der Basisität 1.0~3.0 gezeitigt, und die Einwirkung ihrer Zusammensetzung auf die Entschwefelungskraft wurde ans Licht gekommt. Einige Untersuchung wurde auch an der 8-tonne Schlacken von der basische Betriebselektroofen im Zusammenhang mit der Einflüsse von der Dolomitherde und Magnesiaherde über die Viskosität der Reduktionselektroofenschlacken mitgeteilt.

### I. 緒 言

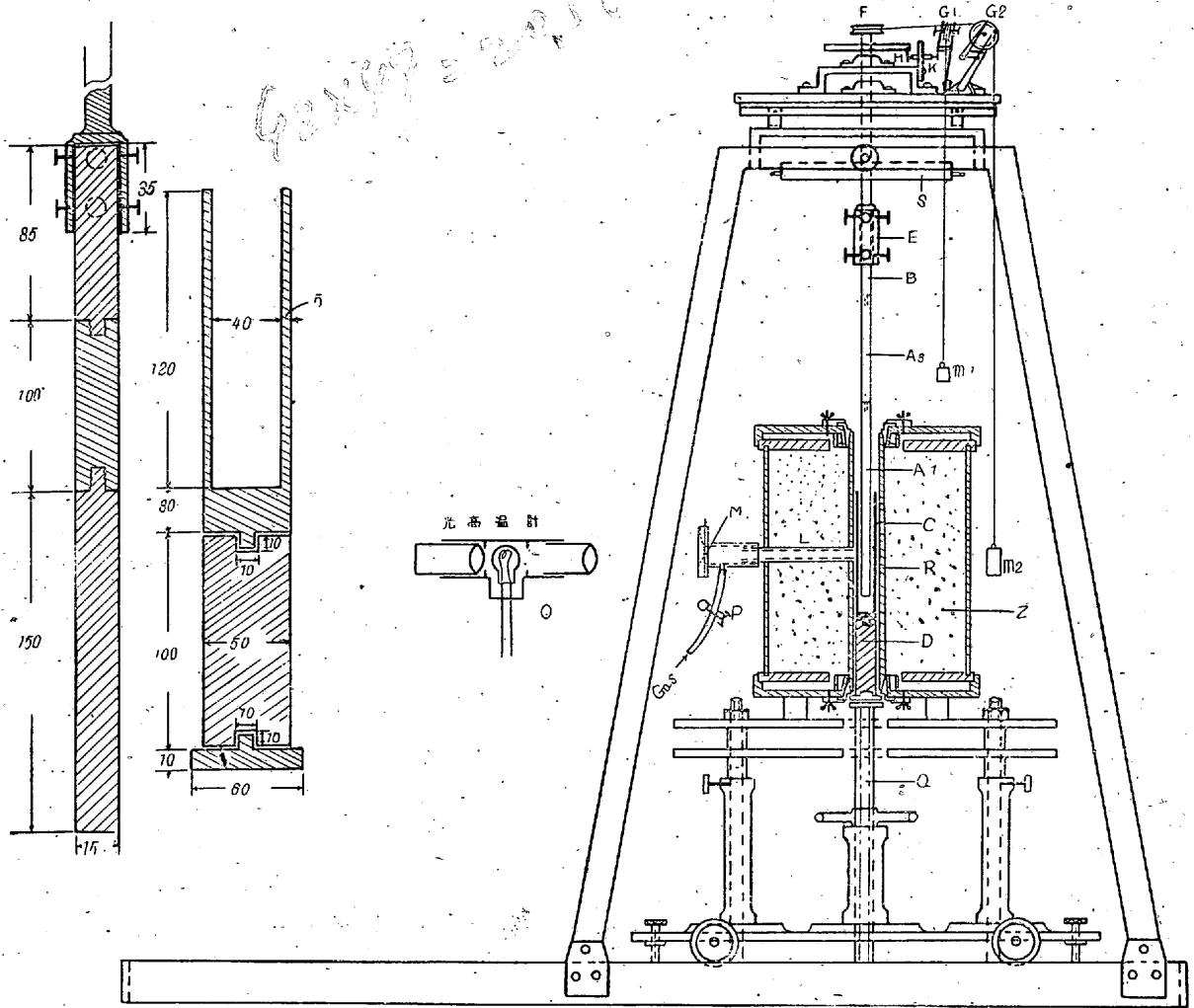
鋼滓の粘性が精錬化學反應に及ぼす影響は、鋼滓中の元素の擴散、精錬反應の均一性、鋼浴面の外氣に對する被覆作用等極めて重要なものがある。殊に脱硫反應、還元期カーバイド鋼滓による擴散脱酸<sup>1)</sup>等は、鋼滓の粘性と密接なる關係がある、と信ぜられてゐる。本報告は、長谷川氏等及び松川氏<sup>2)3)</sup>の行はれた廻轉粘性計と同様の装置を使用し、鹽基性電弧爐還元鋼滓の粘性を測定し、鋼滓の化學反應性を考察せんとしたものである。今日迄鋼滓の粘性に關する報告は、高爐滓、平爐滓、トーマス轉爐滓等に就て、相當多量に提出せられてゐる。本邦に於いても、長谷川、谷口、上田の3氏<sup>4)</sup>は含チタン高爐滓の粘性を、松川氏<sup>3)</sup>は平爐滓の粘性測定に於て、 $\text{CaF}_2$  1% 添加で、100°C 熔融點を低下せしめ、 $\text{FeO}$  も粘性を低下し、 $\text{MnO}$  は熔融點を高めるが、粘性を低下せしめる等の重要な結果を報告せられてゐる。廻轉粘度計による比較的信用し得る測定は、A. Field, P. H. Rayster<sup>5)</sup>により始めて行はれ、高爐滓の粘性に就ては、その化學組成と粘性との間に一定の關係を見出すことに、或程度の成功を収めてゐる<sup>6)</sup>。然し乍ら一般的に云つて、組成成分の粘性に及ぼす影響は、鹽基性鋼滓に對しては、酸性の添加物を、酸性の鋼滓には、鹽基性の添加物を添加する時は、粘性を低下せしめることは明かであるが、添加すべき本來の鋼滓の組成により、添加物の粘性低下作用は異なる。即ち McCaffery は、 $\text{MgO}$  10%

迄粘性を低下せしめると報告し<sup>7)</sup>、R. Kley 等は  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の平爐鋼滓に及ぼす粘性の影響に就き、 $\text{TiO}_2$  の粘性低下作用を記載してゐる<sup>8)</sup> のは、その 1 例であつて、添加物による粘性變化は、その添加すべき鋼滓組成により、區々異なる結果が報告せられてゐる。但  $\text{CaF}_2$  は、例外なく粘性を低下せしめることに間違なさうである。從て現在鋼滓の組成及び熔融點より、簡単にその粘性を判斷し得るものでなく、精錬中の鋼滓の粘性變化は個々に就て測定せられねばならぬ。電氣爐鋼滓の粘性に關する報告は、殆ど存在しない。筆者は還元期に於ける電弧爐鋼滓の粘性の實測を行ひその脱硫能力に及ぼす影響を、精錬中採取せる試料に就て考察し、又電弧爐還元鋼滓の主要成分たる、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  3 元系合成滓に就き、粘性の測定を行つた結果を報告する。

### II. 實 驗 装 置

鋼滓の粘性測定に使用せられ得る粘性計に就ては、K. A. Pohle<sup>9) 10)</sup> 等の詳細な記述があり。ここに記載を省略するが、筆者等の行へるものは、前記長谷川氏等の測定せる粘性計と殆ど同一物である。第 1 圖はその測定装置の大略である。即ちタンマン式炭素抵抗爐と、粘性測定攪拌棒装置と記録計とより成り、第 1 圖(ハ)に示す如き寸法の攪拌棒及び坩堝を第 1 圖(イ)に示した如く、タンマン爐中に廻轉に對して D により固定する如く取付け、爐體上下装置 Q により、坩堝中央が爐の中心に来る如くする。重錘  $m_1$ ,  $m_2$  により、滑車 G を經て、F の滑車を廻轉せしめ、之により攪拌棒 E, A, B が廻轉する如くする。坩堝 C 内にある液

\* 住友金屬工業鋼管製造所研究部

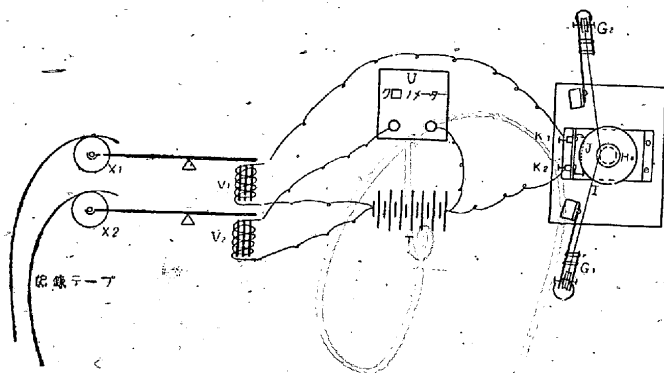


- T 電池
- U 時間記録用クロノメータ
- $V_1, V_2$  電磁リレー
- W 導線
- Y 記録テープ

第 1 圖 (ロ)

- $A_1 \sim A_3$  黒鉛炭素棒製攪拌棒
- B 炭素鋼製攪拌棒
- C 黒鉛製坩堝
- D 耐火煉瓦製坩堝支持固定臺
- E 攪拌棒支持連結装置
- F 廻轉起動滑車
- $G_1, G_2$  滑車
- H 廻轉速度記録用突起
- I 懸垂絲
- $m_1, m_2$  重錘
- J 廻轉速度記録用スプリング小薄板
- $K_1, K_2$  廻轉速度記録用ターミナル
- L 温度測定用視孔
- M 硝子窓
- N ガス吹込管
- O 光高温計
- P ピンチコック
- Q 爐體上下運動装置
- R タンマン爐炭素發熱體
- S 輻射熱遮斷水冷却箱
- Z クリプトル層

第 1 圖 (イ)



第 1 圖 (ハ)

體の粘性抵抗により、異つた廻轉速度を、攪拌棒に固定せる圓板に取附けた突起 H は、廻轉記録装置に連結せられたターミナル  $K_1, K_2$  の回路をスプリング小薄板 J を壓することにより閉ぢる。記録装置の電池 T により閉ぢられた回路はリレー  $V_1$  を動かし、クロノメータによる時間

の電磁リレーの記録と共に同一テープ上に記録せられる。記録用のテープはモーターにより一定速度にて動き、同一テープ紙片上に攪拌棒の起轉速度と時間とを平行に  $X_1, X_2$  の自由に廻轉する小圓板により記録する。測温は視孔 L を

通して光高温計0にて測定する。

### III. 實驗方法

前述の装置により液態の粘性を測定するわけであるが、測定すべき液態が、廻轉棒の廻轉により層流を起し、固定せる外部圓筒（坩堝）壁面に於て滑りが起らぬとして、液態の粘性と廻轉速度との関係を知ることが必要である。今装置の抵抗を考へず、液態のみに就て考へ、無限に長い廻轉圓筒の内部圓筒（廻轉棒に相當）の角速度を $\omega$ とし、外部圓筒が固定せられた時、内部圓筒半径 $r_0$ 、外部圓筒半径 $r$ で圓筒の單位長さについての偶力 $M$ は

$$M = 4\pi\eta\{r_0^2 \cdot r^2 / (r^2 - r_0^2)\}\omega \text{ 与へられる } (1)$$

偶力 $M$ は重錘 $m_1, m_2$ を一定にすれば一定で、 $r_0$ 、及 $r$ は同一寸法のものを使用するから、 $\eta$ と $\omega$ との関係は直ちに了解出来る。然し乍ら装置自身の抵抗が入つて來るから之を $\omega$ に比例した量と假定すればは

$$M = 4\pi\eta\{r_0^2 \cdot r^2 / (r^2 - r_0^2)\}\omega + a\omega$$

$a$ は $\omega$ に比例した装置の抵抗に關する係數である。かくすれば、粘性係數 $\eta$ と $\omega$ との関係は

$$\eta = A \cdot \{(1/\omega) - (1/\omega_0)\} \dots \dots \dots (1)$$

但し  $A = (M/4\pi)\{(1/r_0^2) - (1/r^2)\}$ 、 $\omega_0 = M/a$  とす。

筆者等の實驗には、廻轉棒先端の影響を無視し、廻轉棒の液體中への浸漬深さ 50mm にて、蓖麻子油に就て $\eta$ と $\omega$ との関係を測定せる結果、 $\eta$ と $1/\omega$ とは直線的關係となり、(1)の如き式を満足した。(後述の第5圖参照)

1. 廻轉粘性計の絶対粘性の規準化 本邦に於ける鋼滓の粘性に關する報告は、 $\omega$ と $\eta$ とが反比例するとして、 $1/\omega$ を以て粘性の尺度として表し、C.G.S.單位にて示されて居らず、他の研究報告論文と比較する上に不便である。

筆者等は、先づ妥當と考へられる方法により、 $\eta$ と $\omega$ との關係を決定した。鋼滓の粘性は、通常 0.2~30 poise 程度の範圍にあり、この範圍の粘性を常温で有するものとして

Hg 0.219 poise (20°C)

蓖麻子油 10.0 poise (20°C)

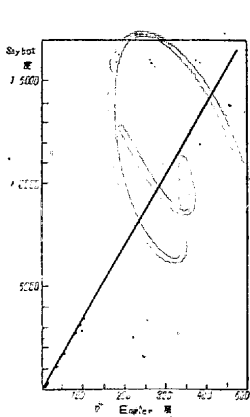
がある。筆者等は先づこの蓖麻子油を使用し、その粘性を決定し、廻轉粘性計による蓖麻子油の $\eta$ と廻轉速度 $\omega$ との關係を調査した。即ち比重 0.965 (22°C) の蓖麻子油を各温度に於て、Saybolt式粘度計により、Saybolt度で測定し Vogel<sup>12)</sup>の實驗結果に準じて、Engler度に換算、更にEngler度と比粘度 (kinematische Viskosität) との實驗式的關係式

$$100\nu = E \cdot a \{1 - (1/E_s)\}$$

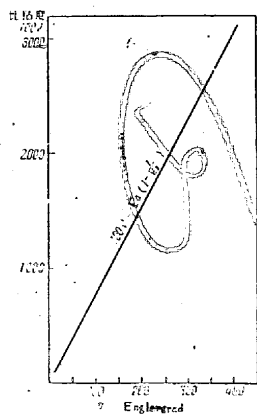
を用ひ、 $\nu = \eta/\rho$  より比重 $\rho$ を測定し、 $\eta$ を決定した。第1表はその結果を示したもので $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ と記載せるは、第1圖に解説せる廻轉を與へる重錘分銅の重量差  $m_1 - m_2 = \Delta m$  が

第 1 表

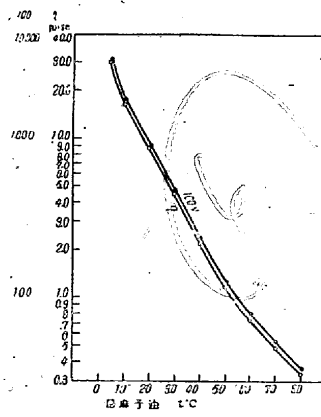
t°C	Saybolt Grad	f g/cm <sup>3</sup>	(1/ω <sub>1</sub> ) × 100 s	(1/ω <sub>2</sub> ) × 100 s	(1/ω <sub>3</sub> ) × 100 s
5.0	1 5176	0.979	—	—	—
10.0	7873	0.973	—	—	68.5
15.0	—	0.969	—	71.0	53.0
20.0	4166	0.965	—	55.5	42.0
25.0	—	0.961	66.8	43.0	33.5
30.0	2143	0.957	56.0	33.5	27.0
35.0	—	0.953	45.5	27.0	24.0
40.0	1043	0.948	37.2	23.0	21.0
45.0	—	0.946	33.4	—	—
50.0	577	0.942	30.5	—	—
55.0	—	0.937	28.2	—	—
60.0	352	0.934	27.0	—	—
65.0	—	0.930	—	—	—
70.0	235	0.926	—	—	—
75.0	—	0.923	—	—	—
80.0	118	0.920	—	—	—



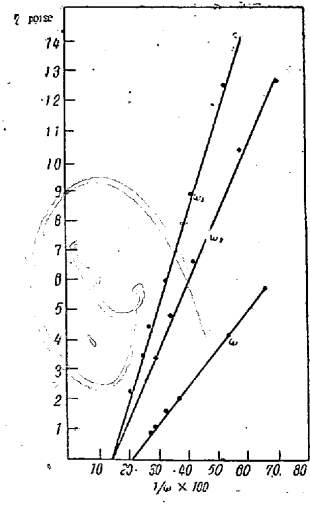
第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖



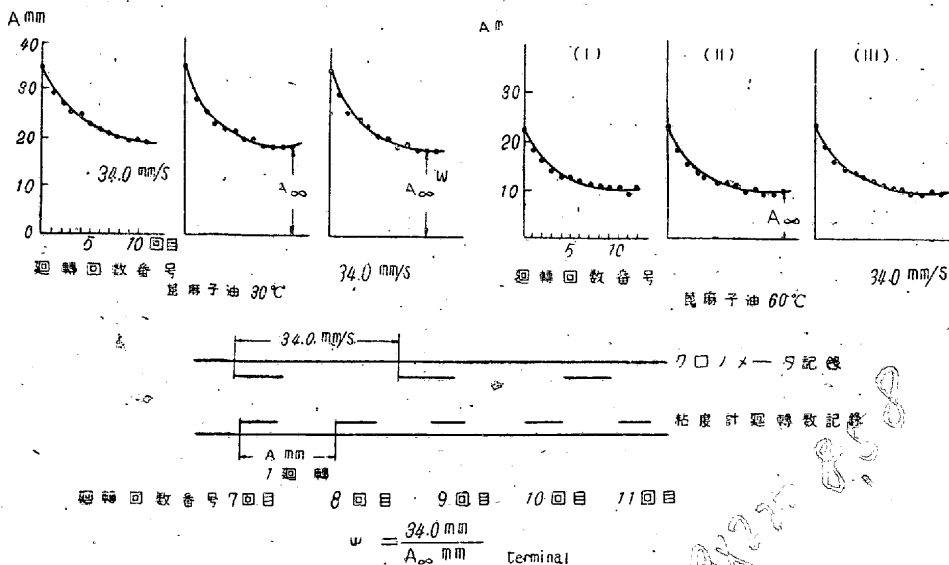
第 5 圖

- ( $\Delta m$ )<sub>1</sub> = 19.415g の時の角速度を  $\omega_1$  とし,
- ( $\Delta m$ )<sub>2</sub> = 26.352g の時の角速度を  $\omega_2$  とし,
- ( $\Delta m$ )<sub>3</sub> = 29.605g の時の角速度を  $\omega_3$  と,

した時の値である。かくの如く重錘の重量差を變化させることにより、測定し得られる  $\eta$  の範圍を擴大せんとしたものである。第2圖には Saybolt-Englergrad 換算圖を、第3圖に、100 $\nu$  と  $E$  (Englergrad) との關係を圖示し、第1表に掲げた結果より、蓖麻子油の溫度と粘性關係を求めれば、第4圖の如くなり、蓖麻子油粘性から、廻轉粘性計の  $\eta$  と  $\omega$  との關係を點描すれば、第5圖の如き  $\eta$  と  $1/\omega$  とが直線關係となり、 $\eta=0$  のとき、横軸上に直線の切る點は、前記(1)式の  $1/\omega_0$  に關係を有する量となり、明かに(1)式の様な關係となる。廻轉粘性計により蓖麻子油の粘性を測定する時は、廻轉棒は炭素廻轉棒を使用し、外部圓筒容器は、黒鉛坩堝と同一寸法のガラス製容器を使用し、これを恒温槽中に保ち測定を行つた。

2.  $\omega$  の決定方法  $\omega$  の決定には、廻轉粘性計の廻轉棒の回轉が一定となり、液態が定常流を起してゐる時を以て、決定せねばならぬ。自記記録計により、クロノメーターの時間的記録と平行に、廻轉棒の廻轉を、1廻轉毎にテープ上に刻印する如くせられてゐるので、實驗後このテープ上に記録せられた時間の長さと、廻轉周期のテープ上の記録の長さを測り、1廻轉週期のテープ上の長さを、時間的記録の長さにて除したる値により、 $\omega$  の値を決定した。第6圖は  $\omega$  の決定方法を圖示したもので、測定は同一溫度で3回以上を測定し、この平均を以て  $\omega$  を與へた。

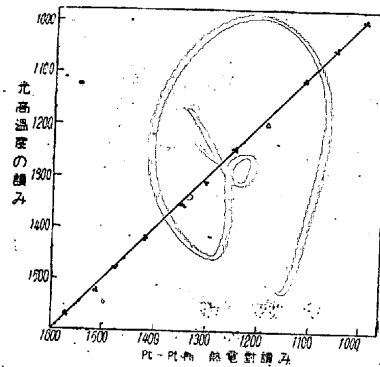
3. 測溫裝置及光高溫計 測定目的が鹽基性還元鋼滓で



第 6 圖

あるため、及び炭素抵抗爐であることにより、測溫に Pt-Pt-Rh 熱電對を使用出來ず、且雰囲気が還元性なることにより、白金製のものの使用が困難であるので、第1圖に示す如き要領にて、炭素發熱體の中央に孔を穿ち、黒鉛坩堝の側壁を光高溫計により測溫した。(坩堝及び廻轉棒は、緻密な不純物少き大西工業所製人造黒鉛棒より削製した) 爐體は、上下運動裝置により、「スラグ」試料の装入せられたる部分の中央を読む如く調節し、高溫となるに従ひ、發生せる焔煙を測定時 N<sub>2</sub> ガスを吹込み、煙を除き測溫する。

黒鉛坩堝を用ひ、炭素發熱體にて加熱するので、光高溫計の讀みは  $\epsilon_2 \approx 1$  であつて、1次電壓を加減することにより、溫度を  $\pm 5^\circ$  に保つことが出来る。測溫は 5mm 同一溫度に保持後、1mm 置きに3回測定する。この測溫方法の



第 7 圖

補正を行ふために、鋼滓の粘性測定と同一條件にて黒鉛坩堝中に銑鐵を熔融せしめ、豫め標準熱電對と比較檢定し、補正の必要なき程度の一一致を見た Pt-Pt-Rh 熱電對により、熔銑の溫度を石英保護管に挿入し、光溫計と同時測溫し、兩者を比較檢定した。その結果は第7圖の如くなり、この北辰型光高溫計による測溫の補正の要なき事を認めた。

#### IV. CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 三元系の粘性

電弧爐還元鋼滓は、CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 4元系と大體見做し得られ、MgOは爐床より來るもので、目的とするものではない。依て CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 3元系の  $\eta$  の測定を行つた。方法は Herty 等の CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 3元系粘性測定<sup>13)</sup>に於いては、CaO, SiO<sub>2</sub>, 及び CaF<sub>2</sub> の各成分を同時に混合熔融せしめたるため、SiO<sub>2</sub> と CaF<sub>2</sub> との反應により、混合成分と測定成分との上に、相當の開きを生じたのに反し、筆者等は炭酸カルシウム及び無水珪酸を配合混合せし

め、これを熔融後、破碎粉末化し、これに  $\text{CaF}_2$  を混合し熔融せしめ、粘性の測定に供した。即ち  $\text{CaF}_2$  は  $\text{SiO}_2$  と反応し、 $\text{SiF}_4$  を發生するが、豫め  $\text{CaO}$  と  $\text{SiO}_2$  とより、 $\text{Ca-Silikat}$  を作りたる後、 $\text{CaF}_2$  を添加すれば、 $\text{Ca-Silikat}$  中の  $\text{SiO}_2$  と  $\text{CaF}_2$  とは反応し、 $\text{SiF}_4$  を生じないか、或は反應しても極めて少い。これは  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  と  $\text{CaF}_2$  との反應の分解壓  $p_{\text{SiF}_4} = 2.8 \times 10^{-3} \text{mm}$ 、及び  $\text{SiO}_2$  と  $\text{CaF}_2$  との反應の分解壓  $p_{\text{SiF}_4} = 502 \text{mm}$  ( $1600^\circ\text{C}$ ) とを比較すれば、常識的に考へられるところである<sup>14)</sup>。試料は 250g を使用し測定後重量を再度秤量するに、坩堝その他に附着せる部分を考慮すれば、2~3g 程度の減少は、 $\text{SiF}_4$  として逸散しなかつたものと考へられる。黒鉛坩堝及び黒鉛廻轉棒は、爐内が還元性であること及鋼滓中に酸化鐵を含有せざるにより、測定後全く侵蝕せられて居ない。

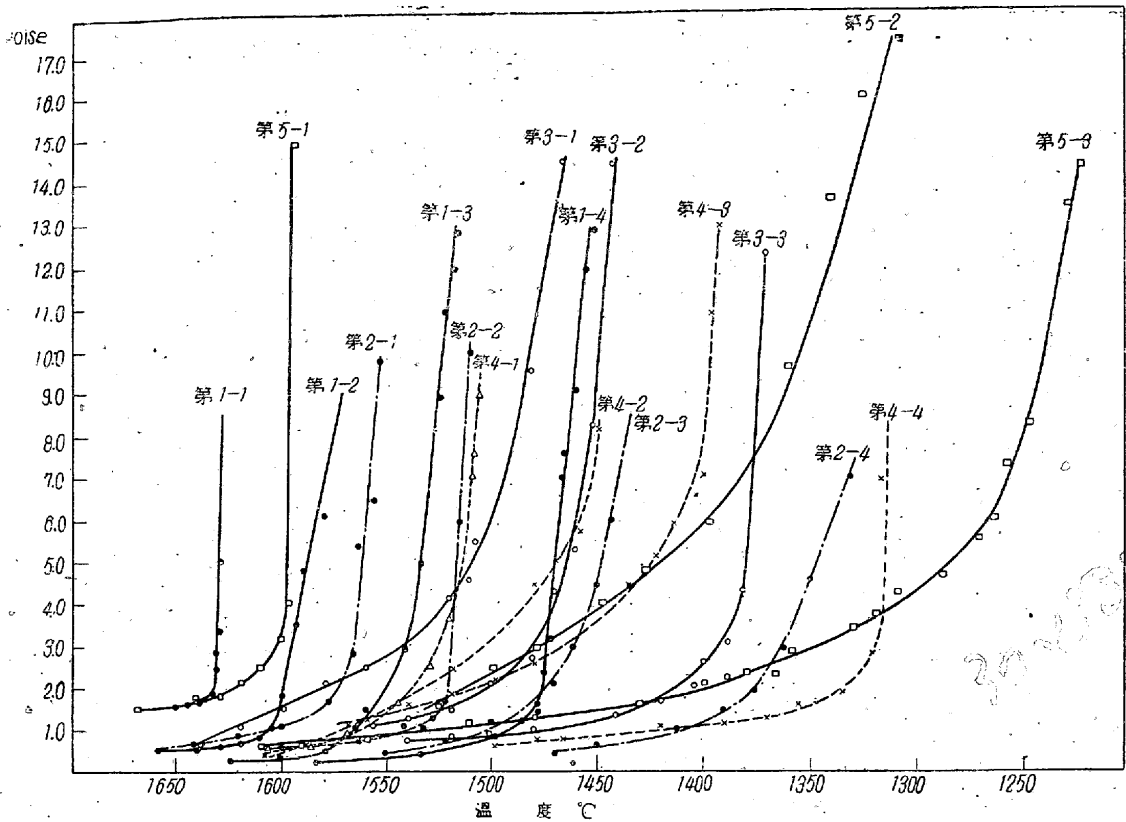
〔試料〕 炭酸カルシウムは、通常の方法により、沈降炭酸カルシウムを用ひ、第4類迄の元素を分離し、Mg 及アルカリ金属とも常法により分離した。精製後 99.9% 以上

のものを使用した。無水珪酸は水ガラスを鹽酸にて加水分解し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と分離し、鹽酸浸漬を繰返し純度 99.5% 以上となし使用した。弗化カルシウムは市販のものを止むを得ず、その儘用ひた。  $\text{CaF}_2$  添加は少量にて、よく粘性を低下せしめるから、 $\eta$  の  $\text{CaF}_2$  による影響は  $\text{CaF}_2$  中に含まれる不純成分の粘性低下作用を覆ふに足るものと考へられる。攪拌棒の浸漬深さは、50mm なる如く、爐内の坩堝を爐體上下運動装置により調製する。試料の組成は第2表の如くであつて、測定は各温度に於て、少くとも3回以上を測定し、前記の如き方法にて  $\eta$  を決定した 34 成分に就き測定した。  $\eta-t$  曲線を第8圖及第9圖に示す。而して粘性係數  $\eta$  と温度とは、 $\eta = A \cdot e^{B/RT}$  なる關係を有し、 $B$  は流體の流れを起す活性エネルギー、又は結合エネルギー<sup>15)</sup> 等に關係ある量であつて、温度により變化し、高温になるに従ひ小さくなるが、比較的狭い温度範圍では一定である従つて第10圖以下に示す測定値の  $\log \eta - (1/T)$  關係は直線となる。勿論  $B$  の温度變化に依り、高温に於いて直線關係

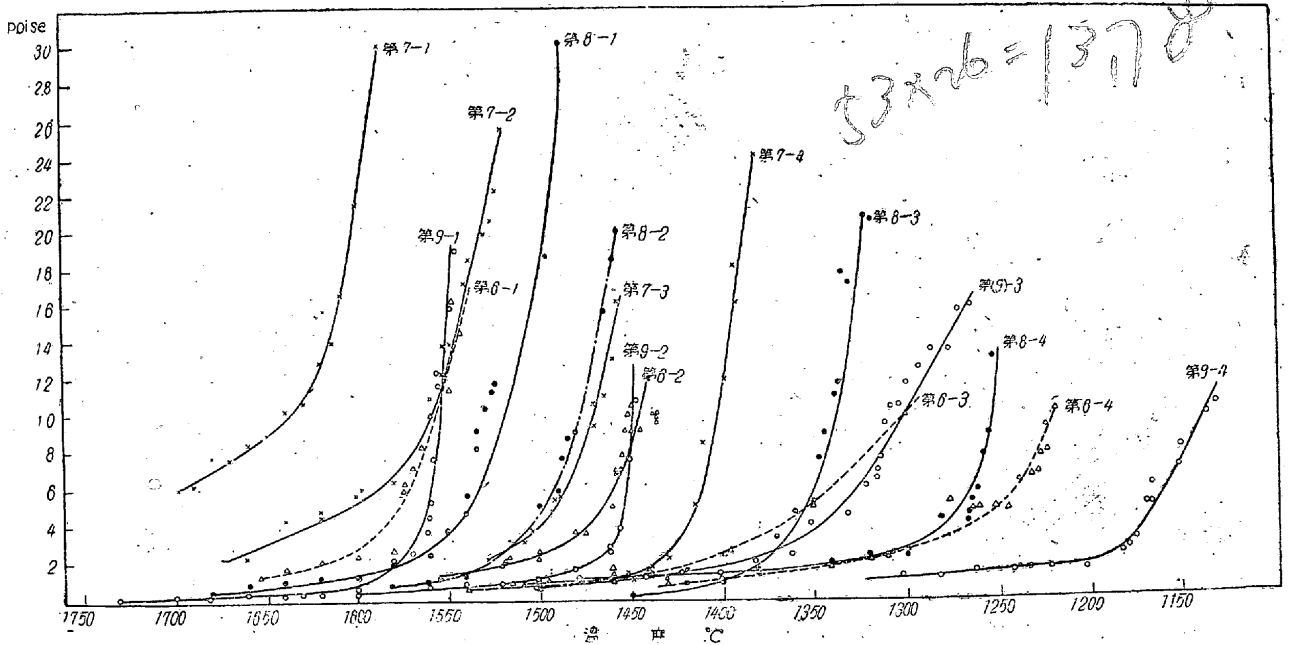
第 2 表

番號	CaO %	SiO <sub>2</sub> %	CaF <sub>2</sub> %	温度	1650	1600	1550	1500	1450	1400	1350	1300	log $\eta$ /T	B $\times 10^3$	Ukcal	T $\eta=1.0$
				$\eta$ poise												
1~1	48.3	51.7	0.0		1.0	14.0	(290)	—	—	—	—	—	0.120	192.0	96.0	1650
1~2	47.6	51.1	1.3		0.24	1.65	16.0	(150)	—	—	—	—	0.148	155.6	77.8	1610
1~3	45.8	49.2	5.0		(0.015)	(0.14)	1.90	27.5	—	—	—	—	0.136	169.3	84.65	1565
1~4	43.0	46.4	10.6		(0.0025)	(0.014)	0.17	1.0	13.0	—	—	—	0.162	142.2	71.1	1553
2~1	45.0	55.0	0.0		(0.095)	0.60	5.0	(80.0)	—	—	—	—	0.167	137.9	68.95	1588
2~2	44.2	54.2	1.6		—	(0.070)	0.50	7.0	—	—	—	—	0.152	151.5	75.75	1538
2~3	42.7	52.7	4.7		(0.0066)	(0.042)	0.20	0.82	6.0	29.0	—	—	0.226	101.9	50.95	1493
2~4	39.9	49.9	10.3		—	(0.039)	0.11	0.36	1.15	4.6	(16.5)	—	0.310	74.3	37.15	1457
3~1	55.0	45.0	0.0		0.50~0.80	1.6	3.5	7.0	25.0	—	—	—	0.460	50.1	25.05	1630
3~2	54.1	44.1	1.8		0.16	0.40	1.12	2.8	8.0	—	—	—	0.360	64.0	32.00	1508
3~3	52.4	42.4	5.2		0.115	0.215	0.42	0.80	1.60	3.50	7.80	—	0.523	44.08	22.04	1455
4~1	58.4	41.6	0.0		—	0.11	1.0	10.0	—	—	—	—	0.152	151.6	75.80	1567
4~2	57.5	40.7	1.8		—	0.44	1.2	3.4	10.0	—	—	—	0.229	100.6	50.30	1493
4~3	55.8	39.0	5.3		—	0.60	1.05	1.9	3.6	7.4	—	—	0.582	39.6	19.80	1560
4~4	52.7	35.9	11.5		—	0.13	0.24	0.35	0.62	1.20	2.1	—	0.658	41.3	20.65	1400
5~1	60.0	40.0	0.0		1.6	5.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5~2	58.9	38.9	2.2		0.5	0.82	1.4	2.1	3.58	6.3	11.0	21.0	0.712	32.78	16.19	1590
5~3	57.0	37.0	6.0		0.36	0.50	0.72	0.98	1.40	2.40	3.20	5.10	1.011	22.79	11.395	1497
6~1	65.0	35.0	2.4		1.10	3.4	11.0	—	—	—	—	—	0.300	76.80	38.40	1660
6~2	63.9	33.9	4.7		(0.15)	0.39	0.95	2.7	7.9	(25.5)	—	—	0.356	64.75	32.375	1554
6~3	61.7	31.7	9.0		(0.19)	(0.31)	0.52	0.87	1.50	2.8	(5.2)	(10.0)	0.770	29.92	14.96	1485
6~4	58.0	28.0	16.5		(0.095)	(0.145)	(0.23)	0.36	0.58	1.0	1.7	—	0.775	29.73	14.865	1400
7~1	66.0	34.0	1.65		10.0	19.5	—	—	—	—	—	—	0.509	45.29	22.645	—
7~2	65.0	33.0	3.68		2.8	6.0	14.0	—	—	—	—	—	0.425	54.22	27.11	1740
7~3	63.1	31.1	7.46		(0.094)	(0.29)	1.1	4.4	17.0	—	—	—	0.258	89.38	44.69	1555
7~4	59.7	27.7	14.2		—	(0.0024)	(0.018)	0.15	1.0	10.0	—	—	0.180	128.00	64.00	1450
8~1	70.0	30.0	2.7		(0.59)	1.70	5.40	17.0	—	—	—	—	0.300	76.82	38.41	1625
8~2	67.5	27.5	7.7		0.10	0.35	1.30	4.9	19.5	—	—	—	0.263	87.62	43.81	1563
8~3	63.4	23.4	16.0		—	(0.004)	(0.01)	(0.03)	0.10	0.74	5.6	—	0.202	114.00	57.00	1392
8~4	58.9	18.9	25.0		—	—	—	—	—	(0.15)	(0.50)	2.0	0.565	40.79	20.395	1325
9~1	74.6	25.4	2.44		0.22	1.2	7.8	(30.0)	—	—	—	—	0.190	121.20	60.60	1605
9~2	72.3	23.1	7.0		(0.10)	(0.5~0.4)	0.80	1.40	5.6	—	—	—	0.243	94.82	47.41	1508
9~3	68.4	19.2	14.9		—	0.12	0.27	0.50	0.94	1.9	4.0	8.8	0.570	40.42	20.21	1445
9~4	64.3	15.1	23.0		(0.04)	(0.055)	(0.08)	(0.12)	(0.18)	(0.028)	(0.43)	0.72	0.910	25.32	12.66	1270

( ) 内は外挿値



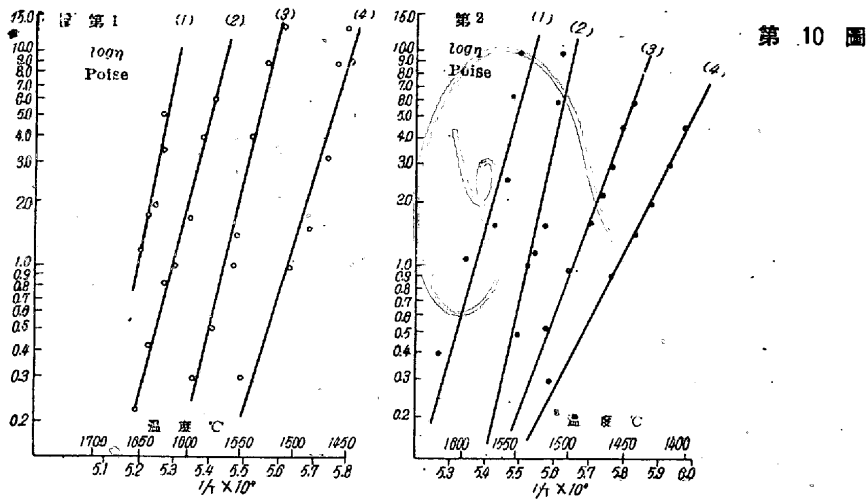
第 8 圖 CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 3 元系の η-t 曲線



第 9 圖 CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 3 元系 η-t 曲線

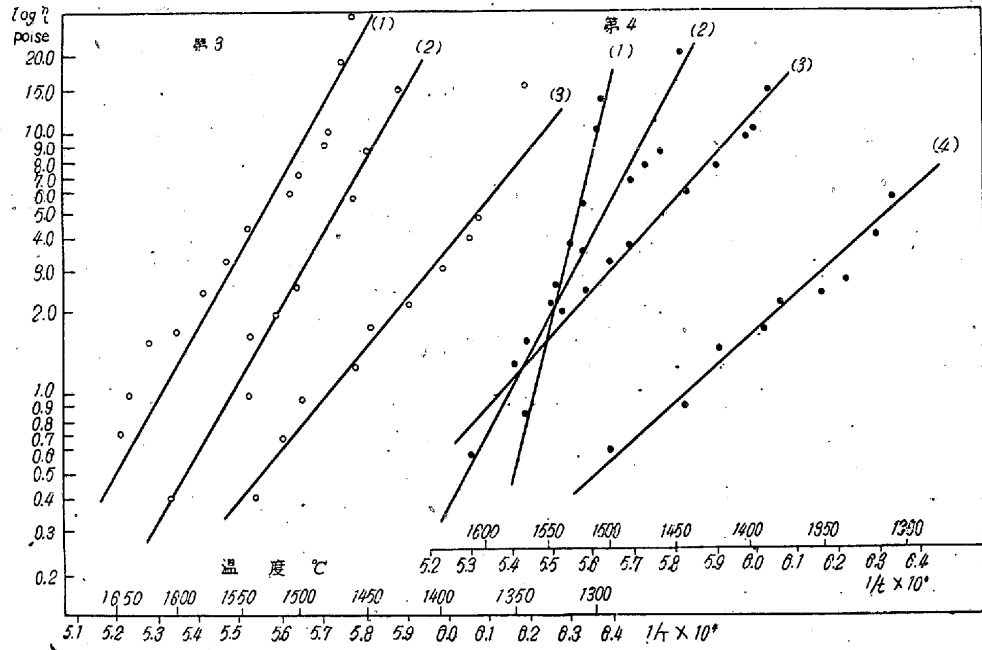
から偏倚することも認められるが、餘り廣い溫度範圍でないときは、直線關係となるから、本粘性計の測定し得る粘性以下の値を、直線關係を外挿して求めた。第 2 表の各溫度に於ける粘性の値の中、括弧を以て示した値は、外挿に依つたもので、同一溫度に於ける粘性の比較を爲すことが出来る。この値を用ひ、製鋼溫度附近の 1600°C に於ける CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 3 元系粘性狀態圖を描けば、第 15 圖の如

き等粘性線を得られる。この粘性狀態圖によれば、3CaO・2SiO<sub>2</sub> 組成に相當する附近 CaO・SiO<sub>2</sub> 組成のものより η は減少し、極小値を作つてゐる。CaO/SiO<sub>2</sub> ≒ 1.4 で極小となり、これより CaO/SiO<sub>2</sub> が大、又は小何れでも η は増加してゐる。第 6 以上の試料では弗化カルシウム添加せずに、1600°C 以下で η を測定出来ぬため、CaO-SiO<sub>2</sub> 2 元の粘性係數の値は得られなかつた。CaO が 60% 附近以上、即ち

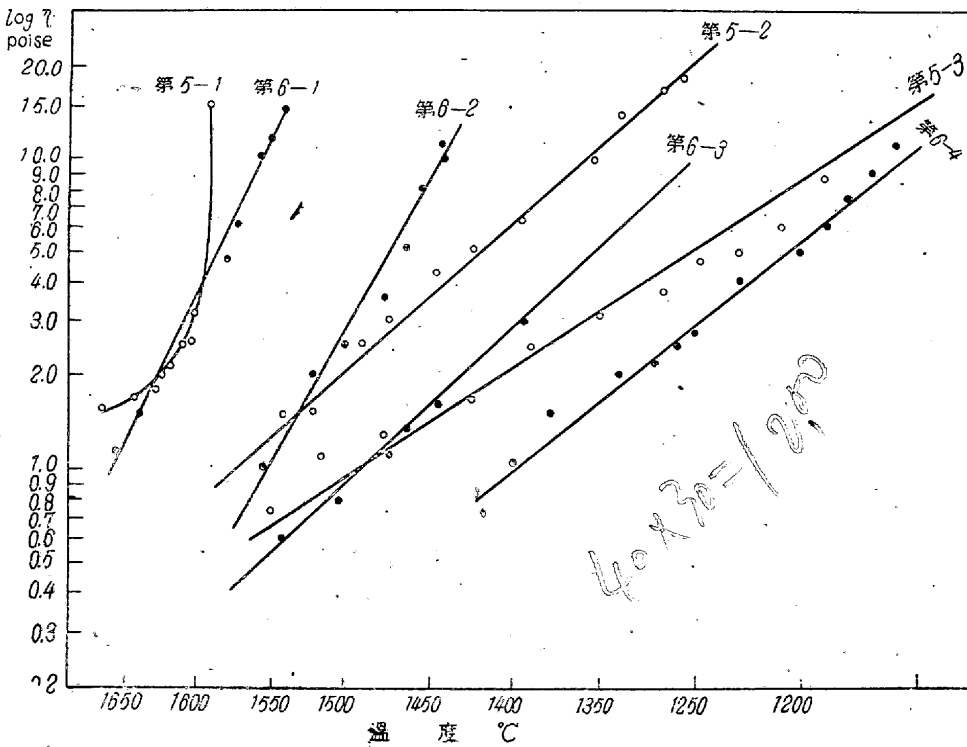


第 10 圖

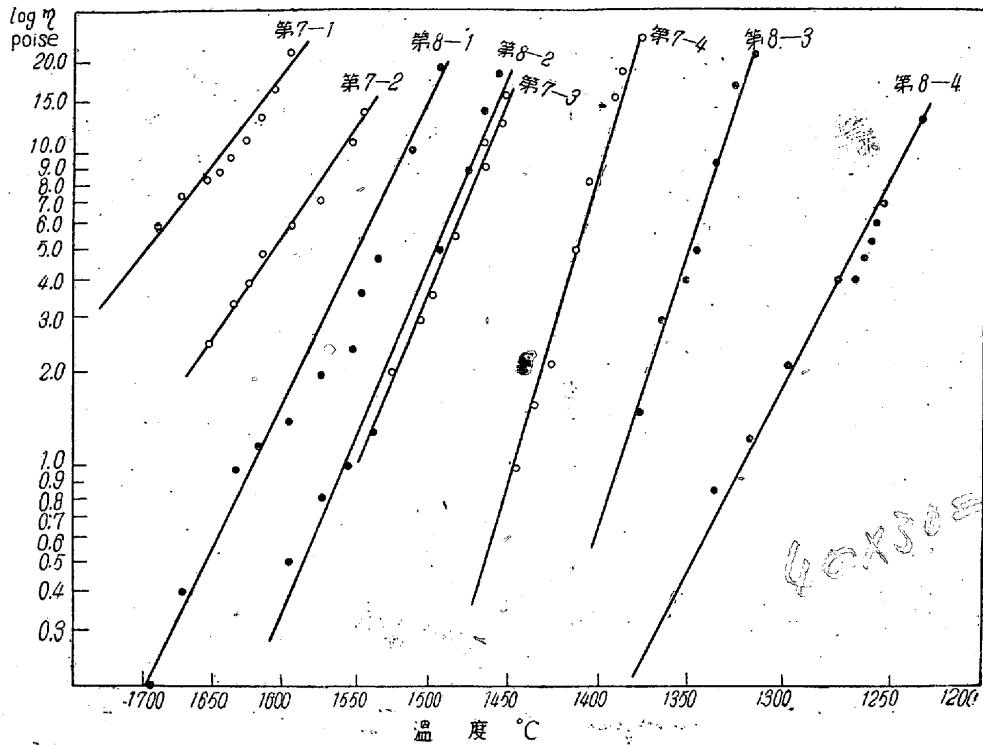
第 11 圖



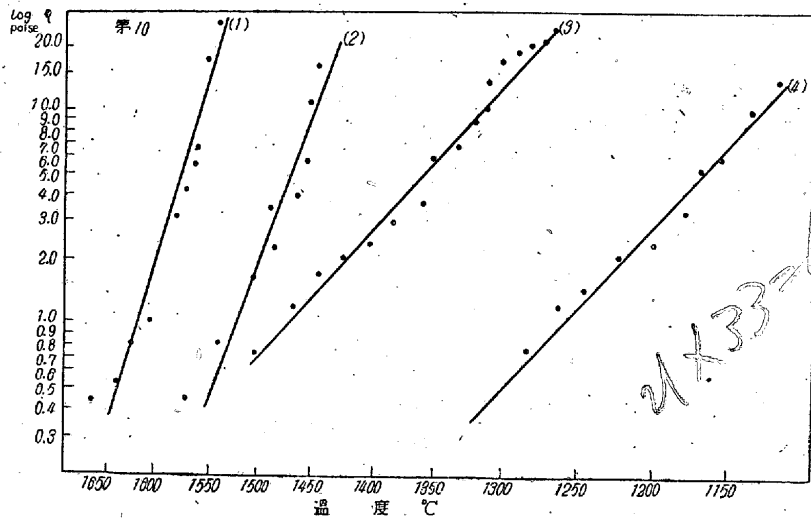
*Handwritten note:* 40 x 30 = 1200



第 12 圖



第 13 圖



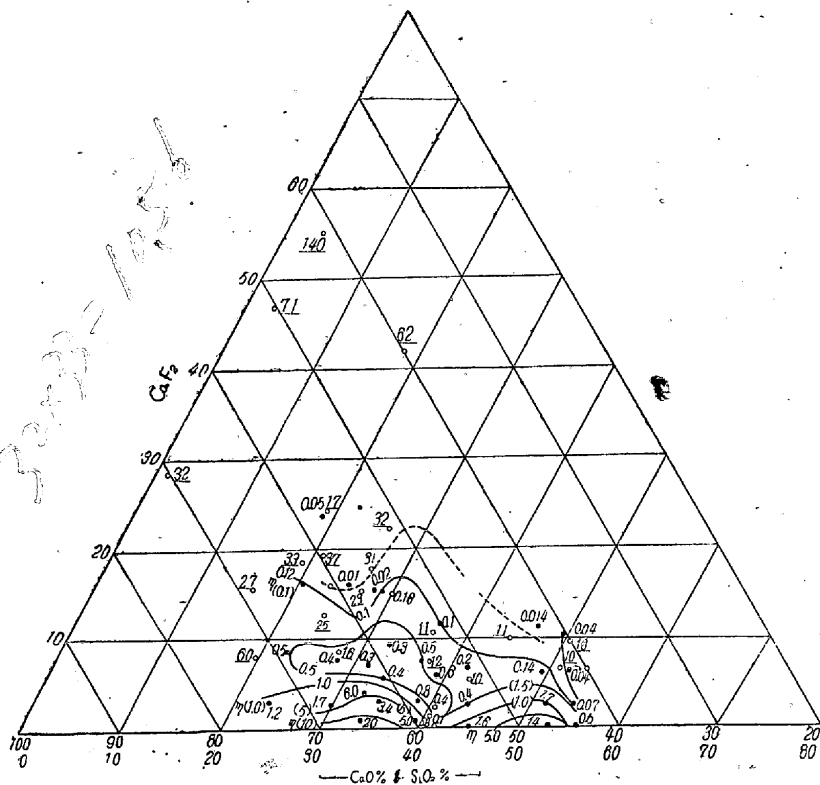
第 14 圖

2CaO·SiO<sub>2</sub> 組成以上の高鹽基度のものでは、CaF<sub>2</sub> の粘性低下作用は極めて著しく、CaO-SiO<sub>2</sub> 線近傍から急激な傾斜を作つてゐる。又前記の  $\eta = Ae^{U/RT}$  の  $U$  は蒸發熱に關聯のある粘性の活性エネルギーであり<sup>14)</sup>、又個々の分子、或はイオンの分子間の構造轉移の活性化エネルギーとも關聯する。第2表に第1~9迄の  $B$  の値と、 $U$  kcal とを右方の欄に記載したが、 $U$  と蒸發熱との關係 Trouton 法則の近似等から考へ、2000~5000°C の沸點をもつと云ふことになるから、得られた  $U$  の値は妥當な値と見做される。CaF<sub>2</sub> を添加しない2元系に就て考察すれば、同一溫度

1600°C に於て第2は SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> の直線狀イオンを形成するため、 $U$  は最も大で、次に 3CaO·2SiO<sub>2</sub> は Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> なる巨大分子を形成する故に、 $U$  はこれに次ぎ、他の化學量論的組成のない珪酸カルシウムは、これ等の中間的構造を有し、分子又はイオンの構造に缺陷を多く含んでゐるため、 $U$  の値が小さいものと説明せられる。CaF<sub>2</sub> の添加は、この  $U$  の値を著しく減少せしめることは、Si-O の巨大イオンを、小單位に分割する等の作用によるものと考察せられる。

次に本装置により融點そのものを測定することは出来ないが、第8、第9圖の  $\eta-t$  曲線で、 $\eta$  の急激に上昇する溫





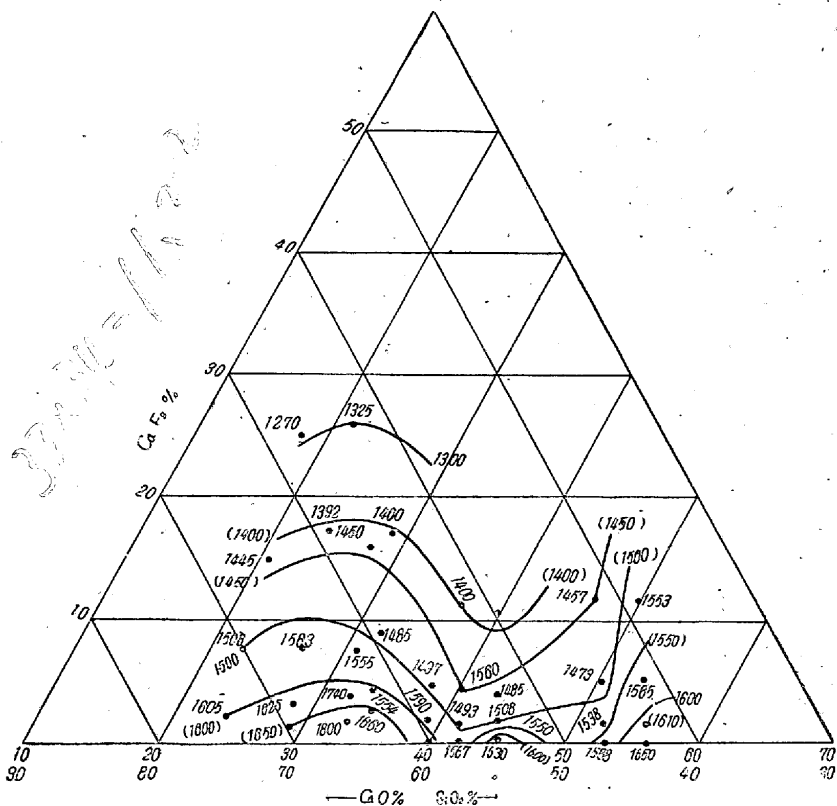
●粘性測定點 ○脱硫能力  $\eta_s = (S)/[S]$  測定點 字下線は $\eta_s$ の値を示す  
第15圖 CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 3元系等温粘性曲線(1600°C)

CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 3元系の等粘性温度線を第2表の最右欄の値より描くと、第16圖を得る。これはCaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>の3元系状態圖の液相面にほぼ平行してゐる<sup>16)17)</sup>。

又  $\eta-t_2$  曲線及び  $\log \eta-t$  線より見る如く、或種のもは融點は低いが、粘性は却て高いと云ふことがある。即ち低温では流動性よいものが、高温に於ては、これより融點の高い鋼滓より、却て $\eta$ が大になると云ふことがある。これは現場的に云つて、杓に汲んで鋼滓の粘性を判断する時、融點の低い鋼滓が軟く見えて、製鋼温度で實際は流動性のよいものが、唯比較的高融點なるため、杓に汲んだ時冷却により、硬い鋼滓に見えることがあるから、注意を要すべきことと考へられる。この様に高融點で温度係数の大きい鋼滓は、爐内の温度差により、中央部は流動性よく、周辺部は流動性を缺く如きことがあり得る。即ち爐床鋼滓線の侵蝕を軽減せしめるには、温度係数の大きな高融點鋼滓で、中央は軟く、周辺は硬いものがよいと云ひ得る。CaF<sub>2</sub>の多い低融點鋼滓に周辺迄流動性大であるから、爐床を侵すことが大であると思考せられる。

### V. CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 3元系の脱硫能力

電弧爐還元鋼滓の主要構成をなすCaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 3元素の脱硫能力を測定する目的で、次の如き實驗を行つた。鋼滓として30gを用ひ、鋼浴は200~300gを熔融する。炭素鋼屑鐵を使用し、鋼滓線上部を炭素製の坩堝内張を施し、その部分に鋼滓を熔融せしめる如くする。先づ炭素内張の下迄鋼浴をし、豫め黒鉛坩堝中に熔融せる鋼滓を鋼浴の温度及びタンマン爐内の温度が1600°C(Pt-Pt·Rh)となりたる時、坩堝鋼浴上炭素内張せる部分に20~30gを移入する。かくして15mm平



第16圖 3元系 CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 等粘性 ( $\eta = 1.0$  poise) 温度曲線

度の比較により、融點を想像し得る。即ちCaO-SiO<sub>2</sub>系に對して、CaF<sub>2</sub> 5%で100°C位、CaF<sub>2</sub> 10%で200°C程の融點降下を認めることが出来る。 $\eta = 1.0$  poiseに於ける

衡になる迄放置し急冷し、鋼滓中のCaO, SiO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, S及鋼浴中のSを分析し、 $\eta_s = (S)/[S]$ を測定する。(S)は鋼滓中のS%, [S]は鋼浴中のS%である。[S]の分析は

第 3 表

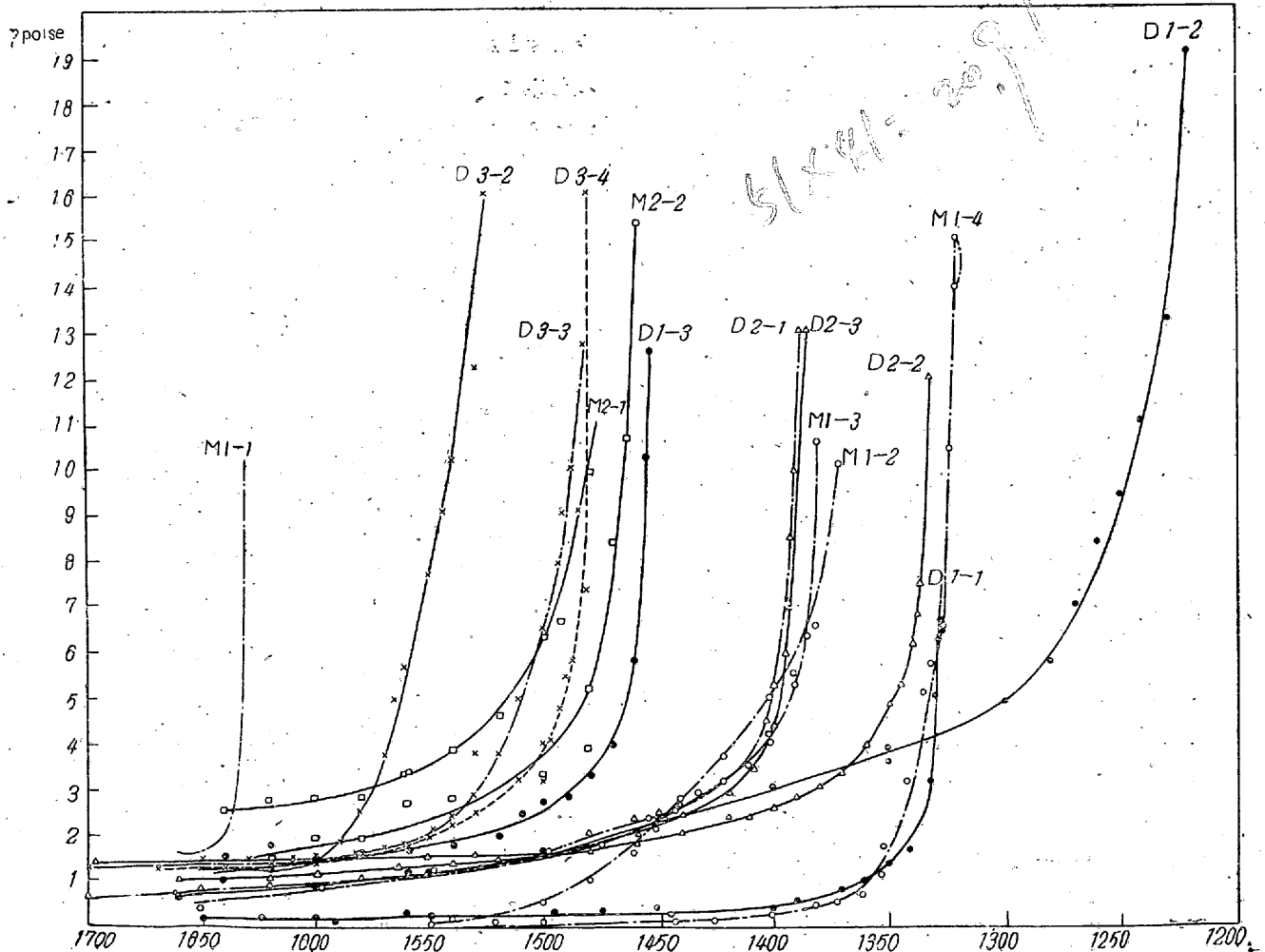
番號	[S]	SiO <sub>2</sub>	CaO	CaF <sub>2</sub>	(S)	$\eta_s = (S)/(S)$
第 1	0.087	15.0	68.7	27.5	2.49	28.0
2	0.042	20.3	66.8	8.45	2.49	59.4
3	0.027	25.6	63.4	11.25	0.62	25.0
4	0.028	27.8	66.0	6.21	0.46	16.4
5	0.028	39.2	60.2	0.56	0.12	5.8
6	0.036	0.15	69.2	29.0	1.17	32.5
7	0.021	2.55	50.0	47.5	1.49	71.0
8	0.023	4.38	38.3	57.4	3.22	141.0
9	0.023	19.1	40.3	40.8	1.44	62.6
10	0.035	27.1	51.3	21.3	1.10	31.5
11	0.027	42.9	46.3	10.6	0.30	11.0
12	0.021	39.8	49.8	10.2	0.34	16.6
13	0.042	52.2	42.2	5.2	0.44	10.3
14	0.048	52.5	35.7	11.4	0.53	11.0
15	0.037	56.8	36.8	6.0	0.44	11.9
16	0.028	56.8	27.8	16.5	0.88	31.5
17	0.040	59.3	27.5	14.1	0.92	23.0
18	0.048	58.4	18.7	24.8	0.83	17.3
19	0.037	65.2	15.9	19.7	1.87	36.9
20	0.036	63.1	14.9	22.8	1.89	33.0

冷却し、縦断せる鋼塊の中心部より 20mm 直径を試料として採取する。鋼浴中は硫化鐵 1g を加へ、 $S \approx 0.1\%$  なる如くし、鋼滓添加前及び急冷前軟鋼製棒にて攪拌し、温度は坩堝壁にて  $1600^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}$  に保持した。この結果を第 3 表に記載した。又第 15 圖にこの値より  $1600^{\circ}\text{C}$  に於ける  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$  の  $\eta_s$  を示し、粘性と  $\eta_s$  との関係を見た。即

ち  $\eta_s$  は同一粘性に對しては、CaO の多い程大であること又 CaO が少くとも、 $\text{CaF}_2$  の多い粘性低きものでは、 $\eta_s$  は相當大なる値となる。これは物理化學的にこれ迄に知られてゐることと一致し、 $\text{CaF}_2$  5~10% を保持し、CaO を大にすれば、脱硫能力は大いに増加するであらうことが豫想される。

### VI. ドロマイト爐床とマグネシヤ爐床の鋼滓粘性に及ぼす影響

現在當住友金屬鋼管製造所に於ては、ドロマイト爐床及マグネシヤ爐床の弧光式電氣爐を、同時操業しつつあるので兩者の鋼滓粘性に及ぼす影響を測定した。ドロマイト爐床(Dolomitherde)は、ドロマイト焼成物の化學組成より明かなる如く、若しマグネシヤ爐床(Magnesiaherde)と同一量の爐床侵蝕が行はれた際には、鋼滓中のマグネシヤ含有量がマグネシヤ爐床の半分以下となり、粘性は遙かに低く、同一粘性を以て操業せんとする爲、遙かに多量の石灰使用が可能となるべきことが豫想せられる。



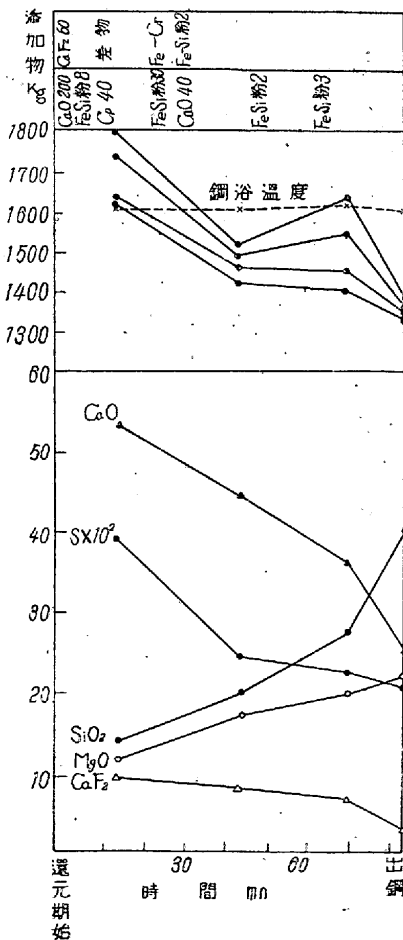
第 17 圖 電弧爐還元鋼滓の  $\eta-t$  曲線

第 4 表

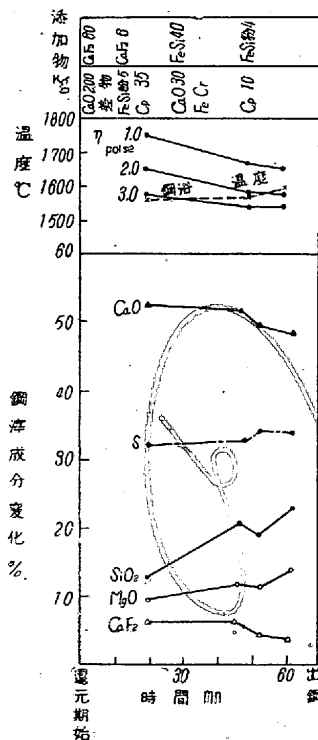
	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	FeO	MnO	CaF <sub>2</sub>	S	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\eta$ (1600°C)
(爐床及脱硫率) マグネシヤ 24%										
M1-1	14.65	54.35	11.82	1.96	0.62	8.43	0.372	0.36	3.20	—
-2	20.60	45.96	17.89	0.87	0.86	6.89	0.293	0.25	4.35	(0.05)
-3	27.55	39.25	20.49	2.61	1.34	6.16	0.227	0.27	2.01	0.8
-4	40.15	26.42	21.25	2.25	1.34	3.59	0.214	0.28	3.06	(0.02)
(爐床及脱硫率) マグネシヤ 10%										
M2-1	12.90	52.48	9.07	6.97	3.14	5.77	0.319	0.26	2.47	3.0
-2	20.50	51.83	11.68	2.03	0.82	6.45	0.337	0.06	2.41	2.0
-3	19.05	49.55	11.41	5.01	1.32	4.50	0.350	0.09	2.78	1.9
(爐床及脱硫率) ドロマイト 45%										
D1-1	11.10	59.22	1.48	1.67	0.22	10.58	0.120	0.21	2.93	(0.2)
-2	9.78	55.66	3.24	0.23	0.32	7.08	0.313	0.18	2.26	0.9
-3	13.00	65.26	12.27	0.33	0.25	5.83	0.384	0.13	3.41	1.5
(爐床及脱硫率) ドロマイト 62%										
D2-1	8.55	44.29	3.33	1.96	0.38	8.65	0.221	0.24	2.36	1.0
-2	9.31	56.56	3.19	1.74	0.40	12.70	0.286	0.20	2.05	1.2
-3	19.90	59.94	4.74	0.33	0.18	0.08	0.311	0.18	2.07	1.5
(爐床及脱硫率) ドロマイト 70%										
D3-2	19.05	57.78	4.58	1.23	1.88	0.62	0.271	0.49	3.35	1.4
-3	24.25	56.69	9.05	0.29	0.12	0.93	0.312	0.22	4.39	1.4
-4	22.70	56.81	12.96	0.30	0.20	0.00	0.326	0.96	3.27	1.5

實驗は何れも 8 t エル-式電弧爐であつて、ドロマイト爐床は 5~17mm 大の焼成ドロマイトを、無水タールにて、粘結せしめ、築爐し焼成せるもので、マグネシヤ爐床は

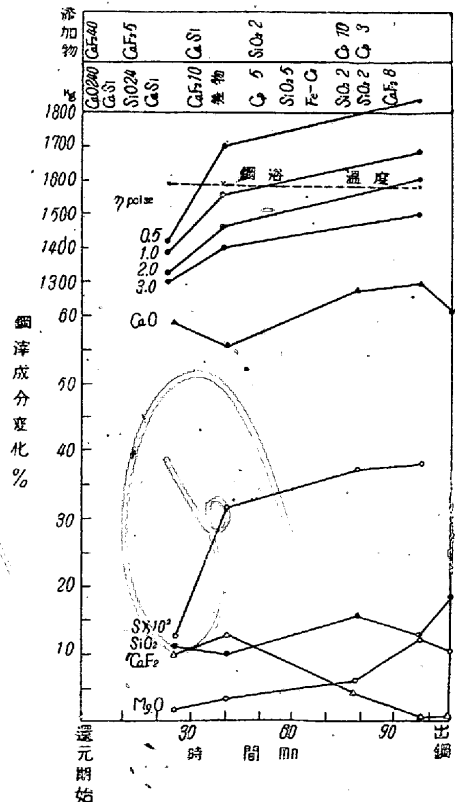
同程度の大きさのマグネシヤ・クリンカーに苦汁を使用し築爐せるものである。而して兩者の爐にて還元精錬中の鋼滓試料を採取し、化學分析的及粘性計による粘性測定を行ひ、兩者を比較検討した。試料採取は、還元期に入り、還元鋼滓が完成する迄 15~20mm を要するので、それ以前の試料は不均質測定困難で、鋼滓完成以前の試料は測定しなかつた。鋼滓は杓により、電極附近中央部より採取し、金型に注入し、粉末とし、200g を粘性測定に使用した。ドロマイト爐床による熔解 3 熔解及びマグネシヤ爐床による熔解 2 熔解の還元期精錬中より採取せる鋼滓組成は、第 4 表の如くである。これ等の鋼滓の粘性測定結果は、第 17 圖に  $\eta-t$  曲線を以て示した。第 4 表の最右欄に、 $\log \eta-(1/T)$  關係により外挿せる値を含む、1600°C に於けるこれ等の鋼滓の粘性係數  $\eta$  を掲げた。又これ等の試料を採取せる熔解の還元期に於ける鋼滓組成の變化と、精錬の操業方法を第 18~22 圖に圖示した。即ちマグネシヤ爐床 M1 の場合(第 18 圖)爐床の侵蝕に依り、鋼滓中の MgO は急激に増加し、出鋼直前には、25% 近くの MgO 含量を示したため、操業中の鋼滓の流動性を保たんとため、CaO 含量は MgO の増加と反對に、急激に減少し、且 SiO<sub>2</sub> が増加した。このために鋼滓の脱硫能力、即ち鋼滓中の S の含有量は、大いに減少してゐる。鋼滓の粘性は、第 1 回目の試料 (M1-



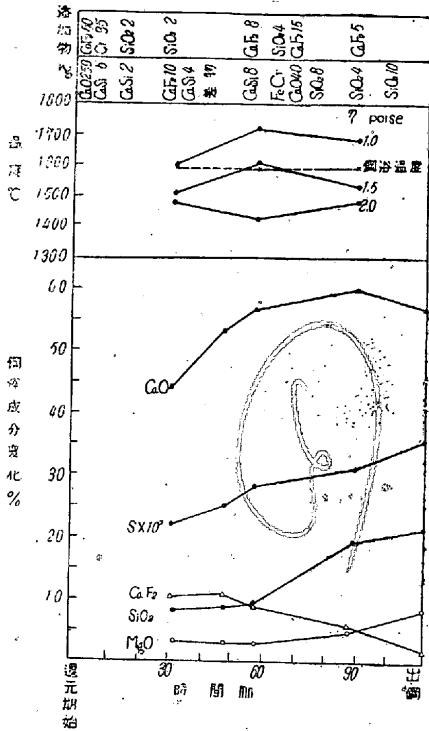
第 18 圖 マグネシヤ爐床操業 M 1



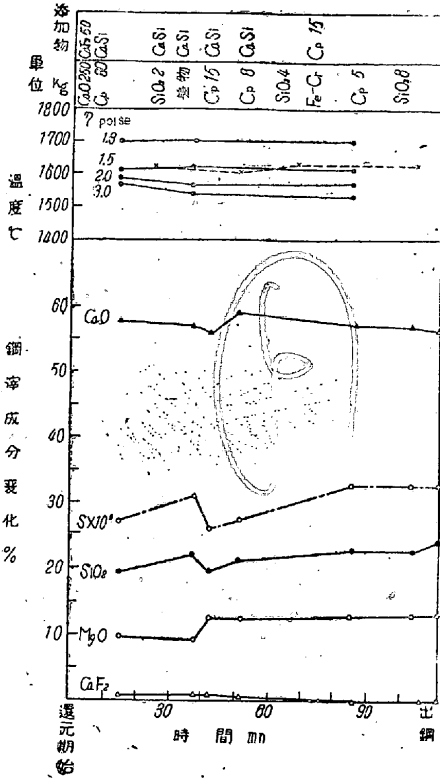
第 19 圖 マグネシヤ爐床操業 M 2



第 20 圖 ドロマイト爐床操業 D 1



第 21 圖



第 22 圖

の増加は少く、高鹽基度に保つことが出来、マグネシヤ爐床の場合より著しく高い鹽基度を保有せしめることが出来る。従つて圖の鋼滓中に吸収せられるS含有量の著しい増加は、この高鹽基度鋼滓が脱硫に極めて有効に作用することを示すものである。D-1 の場合は精鍊の進行と共に CaF<sub>2</sub> の減少と、MgO の増加により粘性は増加してゐるが、大體 1 poise 前後で、D-2 も極めて高い鹽基度にも拘らず、η は 1 poise 前後である。D-3 は稍々 MgO が多く CaF<sub>2</sub> も殆ど 0 であるので、粘性は少しく高く 1.5 poise 前後となつてゐる。結局ドロマイト爐床は、鋼滓の粘性を同一に保てば、マグネシヤ爐床に比べて、極めて高い鹽基度 (CaO SiO<sub>2</sub>) を保有せしめ得られ、脱硫が容易となることを知る事が出来る。これは

1) は、鋼滓の完成不十分で、不均質で、この値は、不揃な點もあるが、他はすべて 1 poise 以下の極めて流動性よき鋼滓で、熔融點も 1400~1300°C 以下の低融點をもつてゐる。これはマグネシヤ爐床で爐床が侵された場合、尙且流動性よき鋼滓を得んとすれば、低鹽基度鋼滓となり、脱硫能力は著しく不良となることを示すものである。

次に M2 の場合は、爐床の侵蝕少く、MgO は 15% 以下に止つて居るので、鹽基度を相當高く保つことが出来るが、この時は、第 19 圖の上段の粘性變化に見る如く、鋼滓の粘性は著しく高くなる。即ちマグネシヤ爐床で、爐床侵蝕少きときは、相當高く鹽基度も保ち得られ、脱硫能力も出るが、流動は悪いと云ふことを示すものと考へられる。

これに反しドロマイト爐床の場合 D-1, D-2, D-3 (第 20 圖, 第 21 圖, 第 22 圖) では、爐床が浮んでも MgO

第 4 表に附記せる還元期脱硫率

$$\frac{(\text{還元期初期鋼浴中の S\%} - \text{出鋼直前鋼浴 S\%})}{(\text{還元期初期鋼浴中 S\%})}$$

を見れば、尙明かとなる。以上の如く、電氣爐還元鋼滓の組成と、粘性及びドロマイト爐床及びマグネシヤ爐床が、鋼滓の粘性及び脱硫能力に及ぼす影響を明かにした。

## VII. 結 言

廻轉粘性計により CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 3 元系の粘性状態圖を作り、その粘性と脱硫能力 (S)/[S] とを測定し、併せて珪酸カルシウムの液態に於ける性質、弗化カルシウムの粘性低下の機構を考察した。又鹽基性弧光電氣爐の化學組成と粘性、これに及ぼすドロマイト爐床及びマグネシヤ爐床の影響の相違及び脱硫能力に関する相違を明かにした。

## 引 用 文 獻

- 1) Ch. Zent. (39) II 3743.
- 2) 製鐵研究: 97 (昭 2 年)
- 3) 鐵と鋼: 19 (昭 8 年)
- 4) " 22 (昭 11 年)
- 5) Arch. Eisenh. 12 (38) 269
- 6) K. Endell, G. Brichmann: St. Ei. 59, (39) 1319
- 7) A. I. M. E. (Iron & Steel Div.) 100 (32) 64
- 8) St. Ei. 59 (39) 677
- 9) F. Hartmann: Arch. Eisenh. 10, (36) 45
- 10) Mitt. Forsch.-Inst. Ver. Stahlwerke Aktiengesellschaft-Dortmund (32)
- 11) W. Eitel: Phys. Chem. der Silikate (41) 67-100.
- 12) Einführung in die Theorie der Zähnen Flüssigkeiten; W. Müller
- 13) Zoit. angew. Chem 35. (22) 561
- 14) Carnegie Institute of Tech. Coöperative Bulletin 56(31)
- 15) Arch. f. Eisenhüttenw. 7 (34) 665
- 16) H. Eyring: J. Chem. Phys. 4 (36) 233
- 17) W. Sanworth: J. Soc. Glass. Tech. 21 (37) 442;
- 18) Phys. Chem. der Silikate 351, 735