

## 高アルミナ鉍滓の粘性と流動性について\*

児玉惟孝\*\*・重見彰利\*\*\*・堀尾竹弘\*\*\*・高橋良輔\*\*\*

## Viscosity and Fluidity of High Alumina Slag.

Koretaka KODAMA, Akitoshi SHIGEMI,  
Takehiro HORIO and Ryousuke TAKAHASHI

## Synopsis:

It is expected in the near future that the ratio of the southern ore in charge for B.F. will increase in Japan. Then, alumina contents in B.F. slag will amount to more than 20%.

This paper deals with the fundamental study of viscosity and fluidity of high alumina slag at high temperature.

The results of study are as follows.

When alumina contents in B.F. slag increase, viscosity at each temperature increases.

When basicity of high alumina B.F. slag increases, viscosity at high temperature (about 1550°C) decreases, but viscosity at slagging temperature increases.

Addition of MgO, Na<sub>2</sub>O to high alumina slag makes viscosity and fluidity decrease.

When measuring fluidity at constant pouring temperature and constant mould temperature the measured results become highly reliable, and close mutual relations are found between fluidity and liquidus temperature (at this temperature viscosity reaches 20 poise), or between fluidity and viscosity at pouring temperature.

(Received 12 June 1963)

## I. 緒 言

鉍滓の粘性および流動性は溶鉍炉操業上非常に重要な因子である。すなわち、粘性あるいは流動性が悪化すると炉内での脱流反応を阻害し、且つ出滓作業が困難となつて高炉操業能率を低下させるばかりでなく、最悪の場合は連続操業をも不可能にする。このため、鉍滓の粘性および流動性に関する研究は古くから行なわれている<sup>1)~3)</sup>。しかし、これらの研究はほとんど合成鉍滓について行なわれており、実際の現場の高炉鉍滓については行なわれていない。また高アルミナ鉍滓についての研究は不十分である。

一方、わが国の原料事情により装入鉄鉍石中にしめる南方鉍石の使用割合が増加する傾向にあり、これにともなつて、鉍滓中のアルミナが上昇することが予想される。このため、戸畑第1高炉で昭和37年6月から8月までの3カ月間高アルミナ試験操業を行なつた。この時の鉍滓を適宜採取して高アルミナ鉍滓の粘性および流動性を調査した。さらに高アルミナ鉍滓の粘性および流動性におよぼす塩基度 MgO, Na<sub>2</sub>O などの影響をも検討した。

## II. 実験装置および方法

Fig. 1 に当実験で使用した高温粘性測定装置を示す。

(1) はエレマ電気炉、(2) は試料溶融用黒鉛ルツボ、(3) は粘性測定用黒鉛回転体、(4) は溶滓試料、(5) は回転体懸吊用ワイヤ、(6) は測定頭、(7) はフレキシブルワイヤ、(8) は配電盤である。粘性測定器はドイツの Gebrüder Haake 社製の回転式粘度計を使用した。

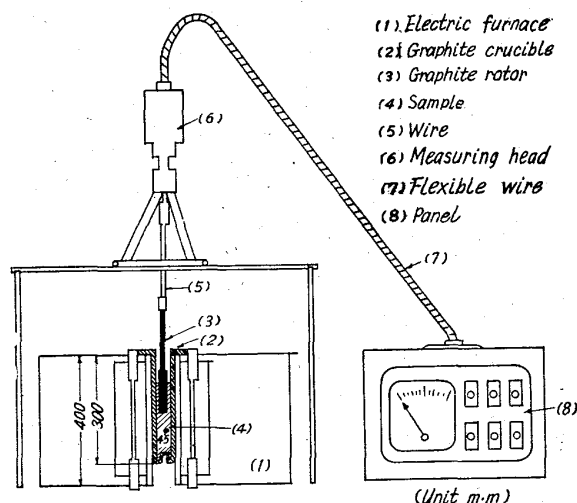


Fig. 1. Apparatus for determining slag viscosity.

\* 昭和38年4月本会講演大会にて発表  
昭和38年6月12日受付

\*\* 八幡製鉄株式会社技術研究所, 工博

\*\*\* 八幡製鉄株式会社技術研究所

測定方法はまず鉍滓試料を黒鉛ルツボに入れて電気炉に挿入し、加熱溶融する。鉍滓が溶融したら、黒鉛回転体を鉍滓浴に一定深さだけ浸漬し、懸吊用ワイヤでセットし、保定温度まで加熱する。温度保定後黒鉛回転体を一定速度で回転させ、その時の抵抗力を電氣的に検出し、配電盤にS値として指示させる。このS値は粘性と正比例するので、あらかじめ検量線を作製しておきポアズに換算する。

また当実験では粘性の他に流動性をも測定した。Fig. 2 に使用した学振式溶滓流動性測定器を示す。一定温度(1480°C)に保定した溶滓試料を、同じく一定温度(30°C)に保たれた測定器(金型)に注入し、流動長さを測定した。

鉍滓試料は標準鉍滓として戸畑第2高炉のものを、ま

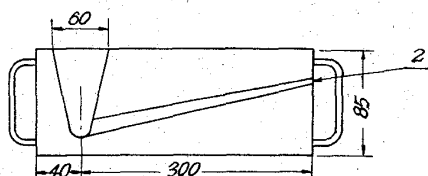


Fig. 2. Apparatus for determining slag fluidity. (unit mm)

Table 1. Chemical composition of the slag.

No.	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	CaO/SiO <sub>2</sub>
1	32.08	40.38	16.66	5.22	—	1.26
2	31.40	33.60	23.52	4.30	—	1.07
3	27.32	37.98	25.54	4.68	—	1.39
4	26.84	38.98	25.82	4.68	—	1.43
5	25.96	41.78	24.38	4.68	—	1.61
6	33.60	38.82	19.27	4.51	—	1.16
7	33.12	39.49	19.38	4.74	—	1.19
8	31.92	40.00	18.96	4.64	—	1.25
9	32.32	40.62	19.27	4.86	—	1.26
10	31.92	42.35	19.82	4.35	—	1.33
11	25.50	33.68	24.30	11.86	—	1.32
12	27.76	37.36	26.73	4.20	2	1.35
13	27.68	36.13	25.21	6.23	5	1.31

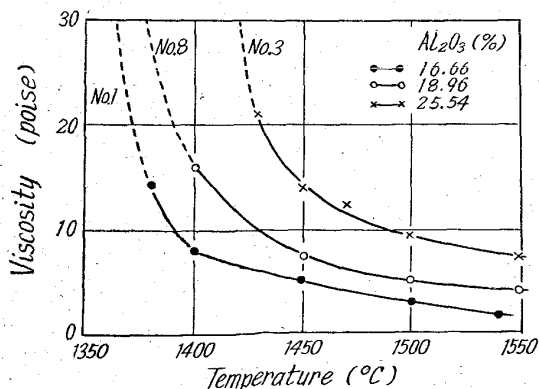


Fig. 3. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents on viscosity.

た高アルミナ鉍滓として戸畑第1高炉でアルミナ含有量を数段階に変えて操作した時のものを使用した。またこれらの鉍滓に SiO<sub>2</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O などを適宜添加して所定の鉍滓成分とした。これらの化学成分を Table 1 に示す。

### III. 実験結果および考察

#### 1. アルミナ含有量の影響

鉍滓中のアルミナ含有量が 16~25% に変化した時の粘性測定結果を Fig. 3 に示す。この結果から明らかのようにアルミナ含有量が増加するにつれて、粘性曲線は測定温度範囲の全域にわたって上方に移動し、粘性は上昇する。またいずれの曲線も温度の下降にともない粘性は漸次上昇し、ある温度以下では急激に立上っているのが認められる。今、

この粘性の立上りで 20ポアズに達した温度を仮りに液相温度と仮定し、(20ポアズは特に理論的な意味はない) アルミナ含有量との関係を示すと Fig. 4 のごとくなる。この結果によれば、アルミナ含有量の増加により液相温度も可成り急激に上昇することがわかる。

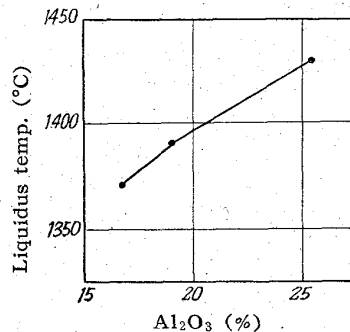


Fig. 4. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents vs liquidus temperature.

鉍滓の粘性におよぼすアルミナの影響については過去数多くの実験が報告されている<sup>1)~6)</sup>。これらの報告によれば、塩基性鉍滓において、温度と塩基度を一定にして鉍滓中のアルミナ含有量を変えると、粘性の最低値、すなわち最適アルミナ含有量があり、これより高くても、低くても粘性は増加することを指摘している<sup>1)2)5)6)</sup>。当実験では Fig. 3, 4 に示したごとく、鉍滓中のアルミナが 16% から 25% に増加すると、鉍滓の粘性が上昇することを確認した。

#### 2. 塩基度の影響

アルミナを 24% 前後含有する高アルミナ鉍滓の粘性におよぼす塩基度の影響を Fig. 5 に示した。その結果によれば塩基度が高くなると 1550°C 付近の高温における粘性は低くなる。一方粘性の立上り温度は塩基度が高い程高くなることが認められる。これらの結果から一定温度(例えば 1550°C)の粘性だけで出滓の難易を判定すると誤りをおかすことがあることがわかる。

また、流動性におよぼす影響を Fig. 6 に示す。なお

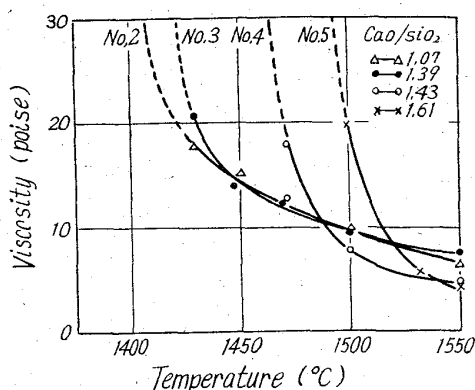


Fig. 5. Effect of basicity or viscosity ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  23.5~26.0%)

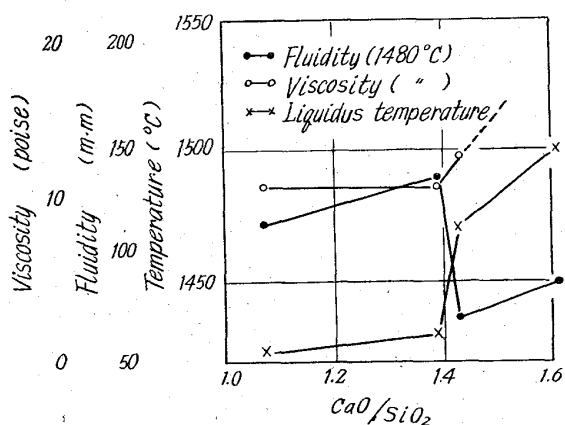


Fig. 6. Basicity vs fluidity ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  23.5~26.0%).

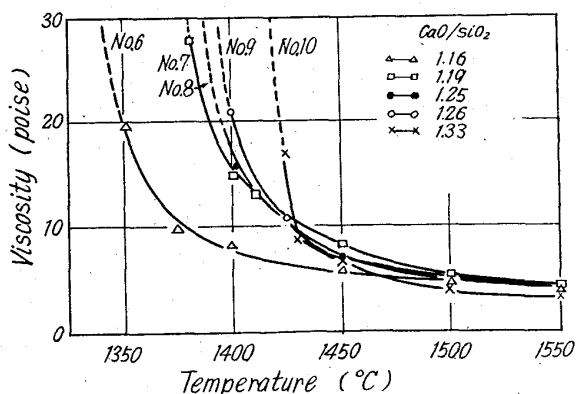


Fig. 7. Effect of basicity ( $\text{Al}_2\text{O}_3=18.96\sim19.82\%$ ) on viscosity.

同図には、流動性測定器への注入温度 1480°C における粘性および Fig. 5 から求めた液相温度をも併記し、比較検討した。この図から明らかなように、塩基度が上昇すると流動性は悪化し、液相温度は上昇し、粘性 (1480°C) が高くなる。

つぎにアルミナ含有量が 19~20% の鉍滓について実験した結果を Fig. 7 に示す。この粘性曲線は前述のアルミナ含有量 24% 前後の場合と同様な傾向を示す。

同一塩基度について比較すると、Fig. 5 の No. 3 と Fig. 7 の No. 10 では立上り温度がほとんど変わらないことがわかる。このことからアルミナ 20% と 24% とは塩基度の影響はほとんど同程度で塩基度の上昇とともに液相温度の上昇、流動性の悪化をまねくものと思われる。

### 3. MgO 含有量の影響

高炉滓中には一般に MgO は 5% 程度含有されているが、これを 10% 以上とした時の MgO の影響について検討した。(試料 No. 11) その結果を Fig. 8 および 9 に示した。MgO が上昇すると 1400~1550°C の温度範囲で粘性は大巾に低下している。また液相温度も低下し、流動性は良好となる。

粘性におよぼす MgO 含有量の影響については過去の報告によれば測定者により幾分その結果が異なっている。例えば R. S. MACAFFERY<sup>1)</sup>によると MgO は高アルミナ鉍滓の粘性を低下させると報告している。一方富士製鉄の報告<sup>2)</sup>によれば MgO が 5% までは高アルミナ高炉滓 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  23%) の粘性を低下させるが、それ以上になると、かえって鉍滓の粘性を高くすると報告されて

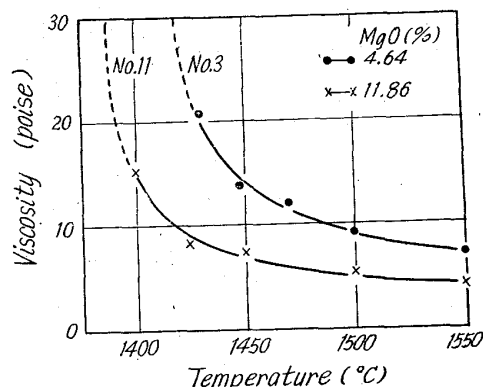


Fig. 8. Effect of MgO contents ( $\text{Al}_2\text{O}_3=24.3\sim25.5\%$ ) on viscosity.

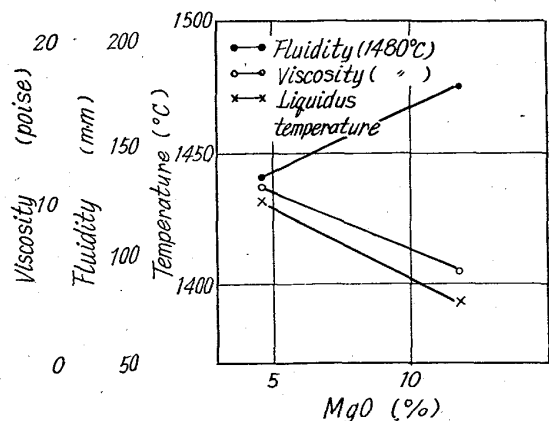


Fig. 9. MgO contents vs fluidity (Apparatus temperature 30°C)

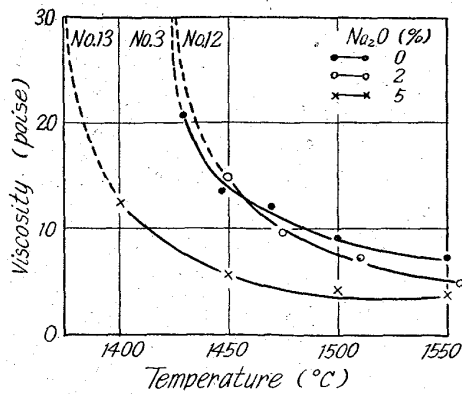


Fig. 10. Effect of  $\text{Na}_2\text{O}$  contents ( $\text{Al}_2\text{O}_3=25.21 \sim 26.73\%$ ) on viscosity.

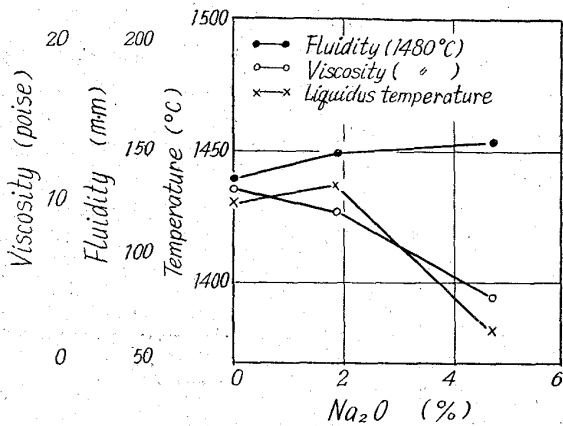


Fig. 11.  $\text{Na}_2\text{O}$  contents vs fluidity.

いる。当本験では前述のごとく、高アルミナ滓の  $\text{MgO}$  を約 12% に増加させ、粘性および流動性が非常に良好となることを確認した。これは R. S. MACAFFERY の結果と一致する。

4.  $\text{Na}_2\text{O}$  含有量の影響

ついで、高炉滓に  $\text{Na}_2\text{O}$  を加えてその影響を検討した。(試料 No.12, 13)。その結果を Fig. 10, 11 に示した。 $\text{Na}_2\text{O}$  2% までは粘性、液相温度および流動性はほとんど変らなかつたが、5% では粘性は可成り小さくなり、液相温度も低下し、流動性が向上することを確認した。

5. 成分調整による粘性の低下方策

以上、高アルミナ滓の成分が粘性、液相温度、流動性におよぼす影響を調査した結果、成分調整により粘性を低下する方法を掲げると次のごとくなる。

- (1) 塩基度の低下
- (2)  $\text{MgO}$  の上昇
- (3)  $\text{Na}_2\text{O}$  の添加

もちろん実際の溶鋳炉操作においては銑鉄の脱硫について考慮する必要がある。銑中の S を低下させるために

は脱硫剤の多量添加と鋳滓の粘性低下を計らなければならない。この点から考えると上記の (1) は粘性の低下のみを期待しているのに対し、(2) (3) はその両者が脱硫促進に働くため、その効果は大きいものと考えられる。

6. 流動性と液相温度および粘性との関係

鋳滓の粘性は溶鋳炉炉床での脱硫に影響を与えると考えられるが、出滓作業の難易とは必ずしも一致しないことが一般に認められている。この現象は以上検討した粘性曲線、液相温度から容易に説明される。すなわち、出滓時の鋳滓の流動性は出滓温度と液相温度との差に影響されると考えて良いであろう。いい換えれば、出滓温度が一定であれば、 $1500^\circ\text{C}$  以上の高温における粘性が低くても液相温度の高い鋳滓は出滓作業が困難になると思われる。例えば Fig. 4 の結果において、出滓温度を  $1500^\circ\text{C}$  と仮定し、No.3, 4 を比較すると、 $1500^\circ\text{C}$  における粘性は No.4 の方が低くて流れやすい。しかし、滓樋を流れる間に  $50^\circ\text{C}$  の温度降下があるとすれば、No.4 の粘性は急激に上昇し、樋の途中で一部凝固し、円滑な出滓作業を困難にするであろう。それに対し、No.3 は  $50^\circ\text{C}$  の温度降下によつても粘性の上昇は比較的少なく、出滓作業には大した支障は生じない。流動性測定装置は注入された鋳滓がその温度から凝固温度まで一定の冷却速度で冷却され、凝固するまでの間の流動状態を測定するもので上記の問題もなく、その上取扱いも簡単であるため、しばしば現場における鋳滓の性質を調査するために使用されるが、測定結果のバラッキが大きいのが欠点とされている。

そこで当実験では鋳滓の注入温度を一定とし、かつ金型の条件を一定として流動性を測定した。流動性と液相温度との関係を Fig. 12 に示す。この結果によれば両者の相関関係は可成り強く、また再現性も高いことが明らかとなった。

また金型への注入温度における粘性と流動性との関係

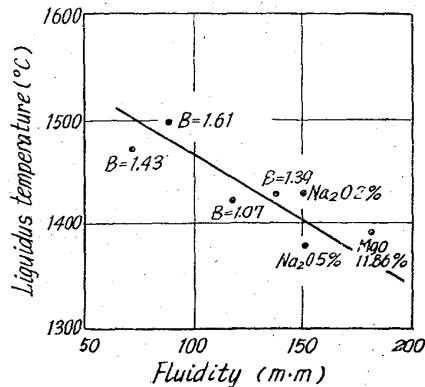


Fig. 12. Liquidus temperature vs fluidity.

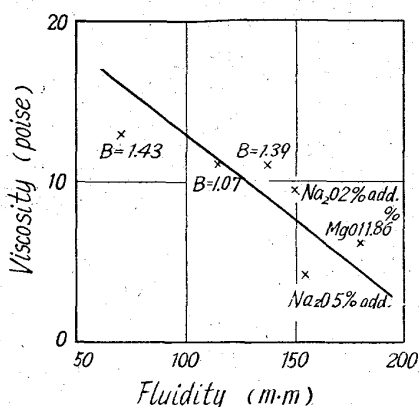


Fig. 13. Viscosity vs fluidity.

を Fig. 13 に示す。この図から明らかなように両者は高い相関性を有していることがわかる。

以上のことから、流動性は注入温度および金型の条件を一定にして測定されれば充分実用になることが明らかとなった。

#### IV. 結 言

高アルミナ鋳滓の粘性および流動性を調査してつぎの結論を得た。

1. 鋳滓中のアルミナ含有量が上昇すると、各温度における粘性、液相温度は上昇し、流動性は悪化する。
2. 高アルミナ鋳滓の塩基度が上昇した場合、1550°C 付近の高温における粘性は低下するが、液相温度は上昇

し出滓温度付近の粘性は上昇する。またアルミナ 24% と 20% では塩基度の影響は同傾向を示す。

3. MgO が 10% 以上になると全般的に粘性は大巾に低下し、液相温度も低下し、また流動性も向上した。

4. Na<sub>2</sub>O を 2% 添加した高アルミナ鋳滓の粘性、液相温度、流動性は 0% とほとんど変わらないが、5% のものは MgO 10% 以上と同じく、粘性、液相温度の低下、流動性の向上が認められた。

5. 以上の結果から、高アルミナ鋳滓の粘性、流動性を成分により低下せしめる方法には (1) 塩基度の低下、(2) MgO の上昇、(3) Na<sub>2</sub>O の添加、が考えられるが、銑鉄の脱硫を助案すると (2)(3) の効果が大きいものと考えられる。

6. 出滓作業の難易を調査するために、流動性の測定がしばしば採用されるが、これは注入温度および金型の条件を一定にすれば可成り再現性が高い。

#### 文 献

- 1) R. S. MACAFFERY: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., (1932)
- 2) G. R. BASHFORTH: Manufacture of Iron and Steel (1948)
- 3) J. S. MACHIN: J. Am. Ceram. Soc. 31 (1948) No. 7
- 4) 富士製鉄: 学振54委第47回 (1959年4月) 530
- 5) 製銑製鋼: 金属工学講座4, 製錬編II (朝倉書店)
- 6) 斎藤, 川合: 鉄と鋼, 38 (1952) 2, p. 12

## 溶融錫-鉛2元系の活量の測定\*

(高温における酸素濃淡電池の研究—II)

後藤 和弘\*\*・ジョージ・セントピエール\*\*\*

Measurement of Chemical Activities in Lead-Tin Binary Liquid Solution.

(Study on oxygen concentration cells at high temperature—II)

Kazuhiro GOTO and George R. ST. PIERRE

#### Synopsis:

The activity of tin in lead-tin binary liquid solution has been measured by the oxygen concentration cell technique at 700°C, 800°C, and 900°C. The activity of tin deviates in a positive direction from ideality, with the deviation increasing with decreasing temperature.

The activity of lead was obtained by the Gibbs-Duhem equation and it also shows the positive deviation from ideality. The free energy of solution of the lead-tin system as well as the excess free energy of solution was calculated. Also, the partial molal free energies of

\* 昭和38年4月本会講演大会にて発表 昭和38年4月25日受付

\*\* 東京大学工学部 Ph., D. \*\*\* オハイオ州立大学 Ph., D.