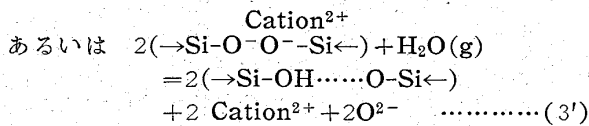
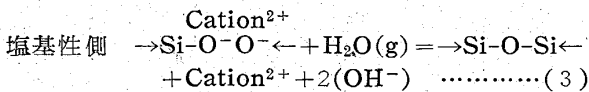
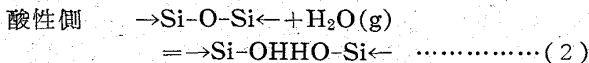


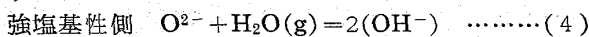
I*: Ion-oxygen attraction force.

Fig. 5. Solubility of water in SiO₂-CaO-Acid oxide (P₂O₅, B₂O₃, GeO₂) and Amphoterics oxide (Al₂O₃, TiO₂) melts. (CaO/SiO₂=0.59, O_{H₂O}=289mmHg. at 1500°C)

水蒸気のスラグへの溶解反応について、次のような溶解反応式が、RUSSELL ら²⁾ さらに今井、大井らにより考えられている。



ただし、 $-\text{OH}\dots\dots\text{O}^-$ は強い水素結合をした状態を表わす。



これらの反応式より、酸性のスラグに対して水蒸気はあたかも塩基のごとく作用し、塩基性スラグには酸として作用するものと考えられる。スラグの酸塩基の定義については、2, 3 の説があるが、その性質を表わしているものとして従来考えられているようにイオン-酸素引力 ($I=2z/a^2$, z : 陽イオンの価電数, a : イオン間距離)⁷⁾ と比較すると H₂O が両性として作用することは十分に考えられ、Uys ら⁴⁾ も同様に考えている。

これらの溶解反応式を基に Fig. 5 に示す結果を考察する。まず、CaO/SiO₂=0.59 (0.63 モル比) の SiO₂-CaO 2 元系スラグに対する水蒸気の反応は、スラグが酸性であるから (2) 式の反応が主体をなしていると考えられる。このスラグに酸性酸化物の P₂O₅, B₂O₃, GeO₂ を添加するとスラグはより酸性となり (2) 式の反応は

進み水蒸気溶解度が増加するものと推察される。次に両性酸化物を添加した場合、SiO₂-CaO 2 元系スラグが酸性であり、TiO₂ および Al₂O₃ は塩基として作用し、スラグ全体としての酸性度は減少して、それにより水蒸気溶解度は減少すると考えられ、AlO_{1.5} が 20モル百分率付近で CaO+AlO_{1.5}/SiO₂=1 となりこの組成付近より高濃度では Al₂O₃ は酸として作用し、したがってスラグの酸性度は再び増大し、水蒸気溶解度は増加の傾向に変化すると推察される。また、水蒸気溶解度の増減の割合と各酸化物のイオン-酸素引力 I とはよく対応していることがわかる。

6. 結 言

1) スラグの水素分析法として、モリブデン線を抵抗発熱体とする 内部加熱式の 炉を用いた 真空融法を 検討し、アルミニウムでスラグ中の水素を還元し抽出する方法を検討した。

2) 60% SiO₂-25% CaO-15% Na₂O 合成スラグについて、水素溶解度は水蒸気分圧の平方根に比例する関係を得た。

さらに、SiO₂-CaO(CaO/SiO₂=0.63 モル比) 合成スラグに酸性酸化物 P₂O₅, B₂O₃, GeO₂ および両性酸化物 TiO₂, Al₂O₃ を添加した場合 Fig. 5 のような結果を得た。また、この増減の割合とイオン-酸素引力との間に関連性のあることを知った。

終わりに当たり本研究遂行にあたり、ご指導下さった八幡製鉄東京研究所の中村泰理学博士、ご助力下さった井戸猛、井口泰孝両工学士、さらに赤外線吸収スペクトル測定にご協力下さいました東北大学選鉱製錬研究所の山崎太郎教授、臼井進之助助教授に深謝の意を表します。

文 献

- 1) J. H. WALSH, J. CHIPMAN, T. B. KING and W. J. GRONT: J. Metals, 8 (1956), p. 1568
- 2) C. R. KURKJIAN and L. E. RUSSELL: J. Soc. Glass Tech, 42 (1958), p. 130
- 3) 今井, 大井, 江見: 鉄と鋼, 50 (1962), p. 111
- 4) J. M. UYS and T. B. KING: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 492
- 5) H. SCHOLZE: Glass Tech. Ber., 32 (1959) 81, p. 142
- 6) 今井, 大井, 江見: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 878
- 7) L. POULING 著: 化学結合論

(51) 中性付近での溶滓粘度の推定に関する一考察

名古屋工業技術試験所 ○小坂岑雄・高柳 猛
A Study on the Conclusion of the Slag Viscosity Near the Neutrality.

Mineo KOSAKA and Takeshi TAKAYANAGI.

1. 結 言

溶融珪酸塩または溶滓の粘度は溶滓と溶鉄間の物質移動、滓による耐火物の侵食などに関連して工学上からも

非常に重要な数値であることは改めていうまでもない。

このため、基本的な滓の組成である $\text{SiO}_2\text{-CaO}^{1)}$, $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3^{2)}$, $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}^{3)}$ などの系については、これまでに数多い測定がなされて来ている。

しかしながら、高温度における測定の技術的な困難から、これまでにえられている実測値には測定方法、測定者などによつてかなり大きな差がみうけられる。

実際の工業における滓は上述した成分以外にも FeO , MnO , S , P などを含む複雑な多成分系となるが、最近の冶金反応に関する速度論的研究の進展を考えると、温度および化学的組成を知らば大略の粘度値を求めようとする線図または推算式を作るとは有意義なことと考えられる。本報では中性付近の熔融珪酸塩または滓の粘度について、既存の文献値および本研究室で測定した2, 3の例をあわせて整理して化学組成-温度-粘度線図を作ることを試みた。以下結果の概略を述べる。

2. 本研究室の装置, その他

本研究室の粘度測定装置は天秤型白金球引上式のものであり、 SiC 抵抗発熱体により最高温度は 1500°C である。装置は粘度既知のヒマシ油, グリセリン, 熔融ホウ砂などを用いて補正を行なっている。合成滓は工業薬品を配合して前熔融し分析を行なつてから測定に用いているが、これらについて別に詳報する。

3. J. D. MACKENZIE の推算式について

熔融珪酸塩の粘度をその化学組成から推算しようとの試みは、すでに *J. D. MACKENZIE*⁴⁾ によつてなされている。彼はいわゆる“分離イオン”説にもとづき、 $\text{SiO}_2\text{-MO}$ (2価金属酸化物) 系と $\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}$ (1価金属酸化物) 系の熔融体の粘度測定結果を取りまとめ、つぎのように整理した。

粘度は一般に Arrhenius 式

$$\eta = A \cdot e^{E_\eta/RT} \dots\dots\dots(1)$$

η : 粘度 (Poise) A, E_η : 系の組成によつてきまる定数にしたがうとしたとき、 A および E_η がつぎのように表わせるとした。

$$-\log A = \alpha + \beta (X_m) \dots\dots\dots(2)$$

$$E_\eta = \gamma + \delta (X_m) \dots\dots\dots(3)$$

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$: MO および M_2O によつて異なる定数

X_m : $\text{MO}, \text{M}_2\text{O}$ の mol%

さらに $\text{SiO}_2\text{-MO-M}_2\text{O}$ 三元系の粘度については、粘度に関して部分モル量のように考えることにより

$$\eta = N_{\text{MO}}(\eta_{\text{MO}}) + N_{\text{M}_2\text{O}}(\eta_{\text{M}_2\text{O}}) \dots\dots\dots(4)$$

のごとく加算した。この方法により、与えられた系の粘度値を $\pm 20\%$ 程度の誤差で推算することができる。 *J. D. MACKENZIE* は滓の一般的成分である Al_2O_3 については考慮していないのであるが、 Al^{3+} が一部分 Si^{4+} を置換して net former になりうることを考察して、いま仮りに Al_2O_3 を粘度に関して SiO_2 と等価 (mol 分率をとつた時) になると仮定し、*J. S. MACHIN* らの測定した $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系 (Al_2O_3 15 wt.% までの data)⁵⁾ について計算した定数 A, E_η と、上述の方法により推算した結果を比較してみると Fig. 1 をうる。図にみるように実測結果と推算値の一致はきわめて悪い。この誤差は Al_2O_3 を SiO_2 と等価に扱つたことに起因すると考えられ、熔融珪酸塩の粘度に関して、 Al_2O_3

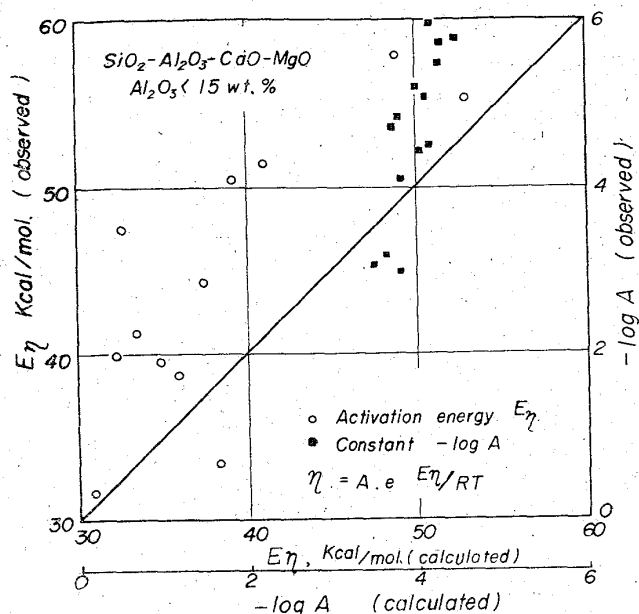


Fig. 1. Values E_η and $-\log A$ estimated by MACKENZIE'S method in comparison with the observed viscosity data in $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{CaO-MgO}$ systems. (after *J. S. MACHIN et al.*)

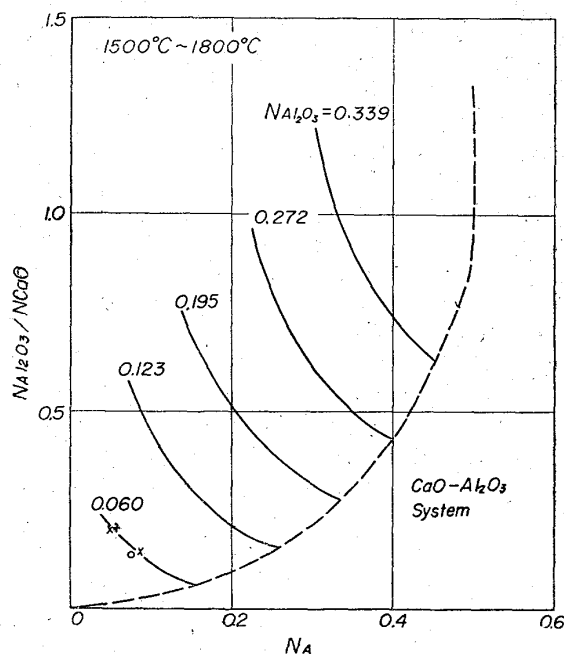


Fig. 2. Silica equivalence of alumina, N_A , related to molar alumina/lime ratio and molar alumina concentration in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ melts. (After *E. T. TURKDOGAN and P. M. BILLS*)

の影響はかなり複雑であり、決して簡単に等価には取り扱いかねないことを示すものと考えられる。

4. Al_2O_3 の SiO_2 等量への換算について

粘度に関する Al_2O_3 の影響をどのように表現するかについて、*E. T. TURKDOGAN* らは $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 系⁶⁾ と $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系⁷⁾ 溶体が等温度において等粘度となる組成を比較することにより、次式のように Al_2O_3 量を

当量の SiO₂ 量に換算した。

$$N_A = N_{SiO_2}(\text{binary}) - N_{SiO_2}(\text{ternary}) \dots\dots (5)$$

N_A: Al₂O₃ の SiO₂ 当量, モル分率

E. T. TURKDOGAN らは, 比較の結果を Fig. 2 のような線図に表わしている。図にみるように N_A は N_{Al₂O₃} および N_{Al₂O₃}/N_{CaO} の複雑な関数となる。また, Fig. 2 はそれ自体は非常に有用な線図であるが, N_{Al₂O₃} のきざみが粗く実用上はかなり不便である。そこで著者は, E. T. TURKDOGAN らと同一の方法で N_A を求め, Fig. 2 の関係をつぎのように数値表示した。

$$N_A = 1.68(Al_2O_3)^{0.88} (CaO)^{0.74} : \text{mol 分率} \dots (6)$$

$$N'_A = 0.0966(Al_2O_3)^{0.88} (CaO)^{0.74} : \text{mol \%} \dots (6)'$$

このような計算式を用いることにより, N_A は計算尺などで簡単に算出することが可能となつた。

5. (6)式の利用による文献値の整理

(6)式を用いて計算することにより, 溶融珪酸塩中の Al₂O₃ を当量の SiO₂ 量に換算することが容易となつたので, 以下 J. S. MACHIN ら²⁾ の測定した SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO 系, P. KOZAKEVITCH²⁾ による SiO₂-Al₂O₃-CaO 系および J. O'M. BOCKRIS ら⁴⁾ による SiO₂-CaO 系の粘度測定値を整理した。ここでは N_{MO} については CaO と MgO を等価に扱って計算した。系の成分の指数として $X = N_{SiO_2} + N_A$ をとつて表示すると Fig. 3 のようである。

これらの結果は指数 X の関数として, かなりよくまとまつており, このまま組成-温度-粘度線図として用いることができるが, ここで注意したいのは Fig. 3 で示した例では溶融珪酸塩の容器として Pt (振動法)¹⁾, MO, W (回転法)²⁾ など高融点金属が用いられている点であ

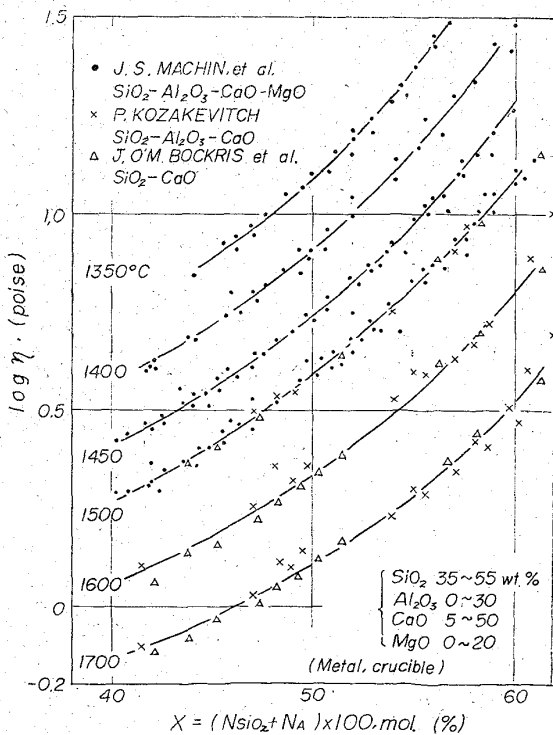


Fig. 3. Viscosities in SiO₂-CaO, SiO₂-Al₂O₃-CaO and SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO systems.

つて, 後述するように黒鉛容器により測定したものは含まれていない。

Fig. 3 の結果からすると MgO はあまり多量(20%位まで) でなければ N_{CaO} と N_{MgO} を N_{ΣMO} として扱つても大きな誤差を生じていない。また Al₂O₃ も 30% 位までは (6) 式により換算してさしつかえなかつた。

Fig. 4 には既存の文献値からいくつかの例を計算して, Fig. 3 の曲線と比較してプロットしてみた。すなわち, 「SiO₂ に BaO, MgO, SrO を単独に含む系」⁶⁾, 「SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO-FeO」⁷⁾, 「SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO-MnO-(BaO)-CaS」⁸⁾, 「工業上の高炉滓」⁹⁾, 「キューポラ滓」* などである。かなり「ばらつき」は大であるが粘度測定 of 困難さからするとよく一致したものといえる。ただし FeO 16 wt.% 以上のものは粘度値が低く一致しない⁹⁾。これらの例もまた金属容器によつて溶解されたものである。

参考のために, Fig. 3 の曲線作製のための代表的な定点を Table 1 にまとめておく。ただしこの数値は Fig.

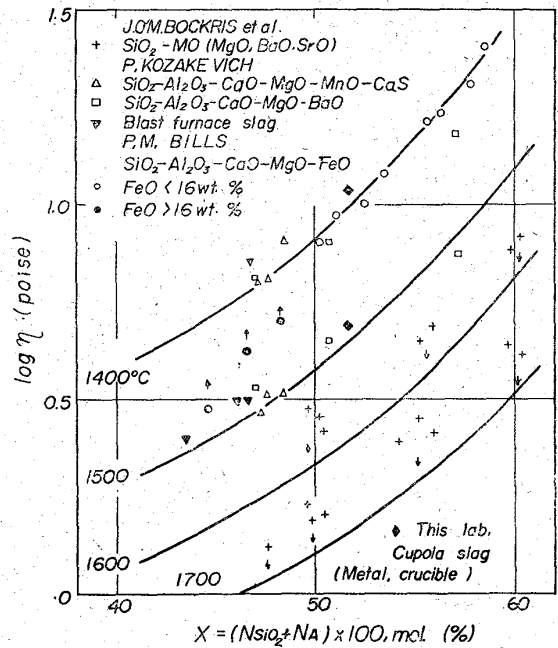


Fig. 4. Viscosities in several silicate melts in comparison with the valid in Fig.3.

Table 1. Averaged viscosity, $\bar{\eta}$ (poise), from Fig. 3, related to chemical component index, $X = (N_{SiO_2} + N_A)$

X	Temp. °C							
	1350	1460	1450	1500	1550	1600	1650	1700
42	—	4.3 ₈	2.9 ₈	2.2 ₁	1.6 ₅	1.1 ₈	0.9 ₉	0.7 ₆
45	—	5.3 ₅	3.6 ₈	2.6 ₆	1.9 ₄	1.4 ₆	1.1 ₉	0.9 ₄
48	10.3	6.7 ₉	4.6 ₇	3.3 ₄	2.4 ₃	1.8 ₆	1.4 ₃	1.1 ₂
50	12.7	8.0 ₄	5.4 ₆	3.9 ₀	2.8 ₉	2.1 ₉	1.7 ₀	1.3 ₁
55	23.5	14.4	9.5 ₅	6.4 ₈	5.0 ₆	3.7 ₉	2.6 ₂	1.9 ₃
58	35.5	22.2	13.9	9.3 ₉	6.5 ₅	4.6 ₈	3.5 ₂	2.6 ₈
60	46.3	28.6	18.5	12.5	9.3 ₈	6.9 ₈	4.7 ₉	3.6 ₇

* 本研究室における測定値

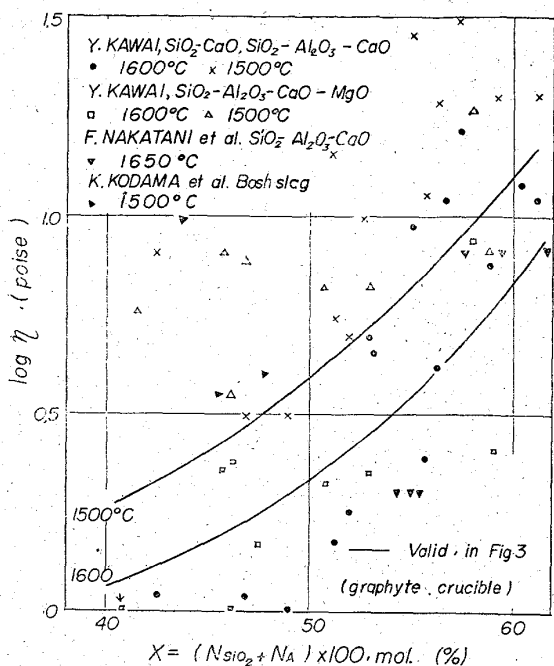


Fig. 5. Viscosities in several silicate systems which were melted in graphyte crucible.

3 にみる程度の誤差が含まれる。

Table 1 の数字は熔融珪酸塩の粘度の概略の値を与えるのみであり、後述するように溶体が黒鉛と触れた場合、測定にさいして“ずれ速度”に大きな差異がある場合は誤差を生ずるおそれがある。しかしながら一般的な組成の中性付近の滓については、概略の粘度値を Table 1 によつて求めても大きな誤差を生じないであろうと考えられる。

6. 黒鉛容器を用いた粘度測定例

熔融珪酸塩の粘度測定のために黒鉛製容器を用いることは、溶体と黒鉛の“ぬれ”の悪いこと、SiC, CaC₂などの生成¹⁰⁾によつてえられる粘度値に何らかの影響が表わることが懸念される。このため本報では容器として黒鉛を用いた測定例¹¹⁾¹²⁾¹⁴⁾は別に整理を行なつた。その結果の一例を Fig. 5 に示す。すなわち、黒鉛容器を用いた測定結果はXの関数として一定の関係を示していない。とくに高温では、Fig. 3の曲線よりも低くなる測定点が見られるが、測定が高温から順に温度を下げながら行なわれたとすると、時間的にみて初期には“すべり”の影響、後期に反応生成物の影響が表われると考えられ興味ある点である。

しかしながら、工業上(とくに高炉など)の滓は黒鉛と接触していることが多く、この点をどのように評価するかは今後の問題となろう。

7. その他

これまでに行なわれた測定においては、ほとんどの場合、熔融珪酸塩をニュートン流体として取り扱っており、このような取り扱いの是非について詳細に検討した文献は数少ない。住吉ら¹³⁾は合成フッ素金雲母融体の粘度測定においてかなりつよい非ニュートン性をみとめており、一般に高分子液体は非ニュートン性を示すと言われるので、滓の粘度についてもいわゆる“ずれ速度”

との関係をあらかじめしておく必要があり、今後検討を進めたいと考えている。

8. 結 言

中性付近の熔融珪酸塩の粘度に関して、Al₂O₃量を
 $N_A = 1.68(Al_2O_3)^{0.88} (MO)^{0.74}$: mol fraction
 $N'_A = 0.0966(Al_2O_3)^{0.88} (MO)^{0.74}$: mol %

を用いて、当量の SiO₂ 量に換算することにより、既知の文献値から組成-温度-粘度線図を作製し、検討を行なつた。熔融珪酸塩の容器として黒鉛を用いた測定値は上述の線図と一致しない。

文 献

- 1) J. O'M. BOCKRIS, J. D. MACKENZIE, J. A. KITCHNER: Trans. Farady Soc. A., 225(1955), p. 1734
- 2) P. KOZAKEVITCH: "Physical Chemistry of Process Metallurgy" Part I. N. Y. (1959), p. 97
- 3) J. S. MACHIN, Tin. Boo. YEE: J. of Amer. Cer. Soc., 31 (1948), p. 200
J. S. MACHIN, D. L. HANNA: J. Amer. Cer. Soc., 28 (1945), p. 310
J. S. MACHIN, Tin. Boo. YEE, D. L. HANNA: J. Amer. Cer. Soc., 35 (1952), p. 322
- 4) J. D. MACKENZIE: Trans. Farady Soc. A., 229 (1957), p. 1488
- 5) E. T. TURKDOGAN, P. M. BILLS: Ceramic Bulletin, 39 (1960), p. 682
- 6) J. O'M. BOCKRIS, D. C. LOWE: Trans. Farady Soc. A., 226 (1954), p. 423
- 7) P. M. BILLS: J. of Iron and Steel Inst., (1963) Feb., p. 133
- 8) P. KOZAKEVITCH: Rev. Mét., 51 (1954), p. 570
- 9) P. KOZAKEVITCH: Ibid., 46 (1949), p. 505
- 10) J. F. BACON, A. A. HASAPIS and J. W. WHOLLEY, Jr.: Phys. Chem. of Glasses, 1 (1960), p. 90
- 11) Y. KAWAI: Science Repts. Research. Inst. Tohoku Univ. Ser. A., 3 (1951), p. 491
T. SAITO, Y. KAWAI: Ibid., Ser. A., 4(1952), p. 615
- 12) 中谷, 羽田野: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 698
- 13) 住吉, 野田: 工化誌, 65 (1962), p. 150
- 14) 児玉, 他: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1621