

Fig. 4. Dependence of composition change on A_η and E_η .

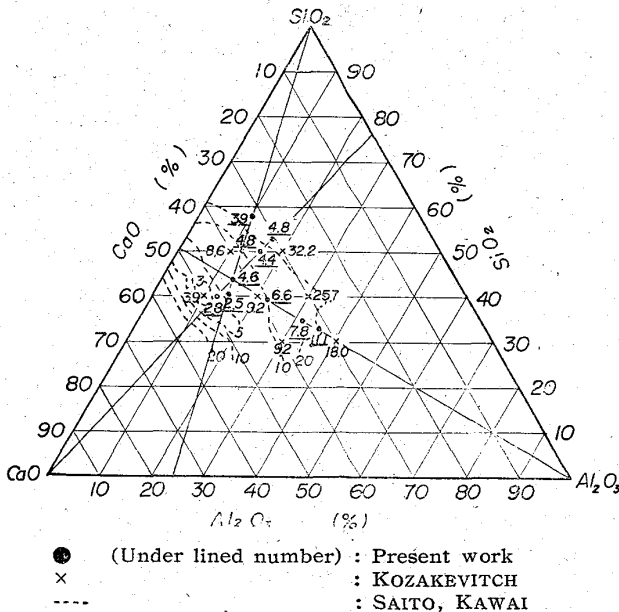


Fig. 5. Viscosity of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slag. at 1500°C

粘性係数を求め、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系状態図上に表示したのが Fig. 5 である。なお図中には代表的な測定値として斎藤、川合⁵⁾および KOZAKEVITCH⁴⁾のものを併記した。

$\text{SiO}_2(\%)/\text{CaO}(\%)$ が約 1 より小さい場合の測定値は比較的良好に一致しているのであるが、1 より大きい場合においてはかなり相異している。この点に関しては原試料鉍滓中の不純物である MgO , Na_2O あるいは K_2O

が network modifier として作用することが考えられる。

4. 結 言

精錬滓の基本系である $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系溶融滓の粘性係数を、それぞれの成分との関係において白金球引上げ法により測定し、以下の結果を得た。

- 1) Al_2O_3 および SiO_2 を添加することにより溶融滓の粘性は高くなり、 CaO を添加することにより粘性は低下する。
- 2) また活性化エネルギー E_η は Al_2O_3 および SiO_2 を添加することにより増加し、 CaO の添加により減少する。
- 3) したがって、溶融滓中 Al^{+3} および Si^{+4} は network former として作用し、 Ca^{+2} は modifier として作用する。
- 4) しかし、粘性係数はまた鉍滓の溶融点との関連において考察する必要があり、上記の結論もあまり溶融点を移動させない範囲内での成分変化について成立するものと考えられる。

文 献

- 1) R. S. McCaffery, et al.: Trans. AIME, 100 (1932), p. 5
- 2) K. E. ENDELL & G. BRINKMANN: Der. Dtsch. Keram. Ges., 20 (1939), p. 493
- 3) J. S. MACHIN & T. B. YEE: J. Am. Ceram. Soc., 31 (1948) 7, p. 200
- 4) P. KOZAKEVITCH: Phys. Chem. Process Metallurgy, I, International Symposium Pittsburgh, (1959), p. 97, [Interscience Publishes, New York]
- 5) 斎藤恒三, 川合保治: 鉄と鋼, 38 (1952), p. 81
- 6) 中谷文忠, 羽田野道春: 鉄と鋼, 51 (1965) 5, p. 154
- 7) A. C. WILLIAMS: J. Iron & Steel Inst., (1964), p. 581
- 8) 加藤誠, 養輪晋: 40 年度鉄鋼協会秋期講演大会予稿 (溶融滓精錬に関する研究-I)
- 9) 斎藤恒三, 川合保治, 白石裕: 学振製鋼第 19 委員会第 3 分科会資料 (昭和 36 年 4 月), p. 6

(55) $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 3 元系スラグの粘性

(含クロム・スラグの粘性に関する研究-I)
 東北大学選鉍製錬研究所 工博○斎藤 恒三
 八幡製鉄 佐伯 啓三
 Viscosity of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ Ternary Slags.

(Study on the viscosity of slags containing Cr_2O_3 -I)

Dr. Tunesō SAITŌ and Keizō SAEKI.

1. 緒 言

含クロム鉍製錬に関する基礎的研究の一部として、含クロム・スラグの粘性に関する研究を行ないその粘度の

高い原因を究明した。

2. 実験方法

2.1 実験装置

スラグの粘性係数は普通 1~100 poise 程度であるからこの粘度範囲の測定に適する回転円筒法を採用した。使用した装置はドイツ製 Rotovisko である。

本実験を行なう前に、粘性係数 η 既知の標準液 (Ubbelohde 粘度計によりあらかじめ η を精測したグリセリンおよびケイ酸ソーダの水溶液) を用い、高温における実験と同一幾何学的条件下で検量線を作製し、また回転体の浸漬深さ、その回転軸の中心からの偏りを変えて実験し、これらによる影響を調査した。なお、ルツボ、回転体、スラグなどの熱膨張、回転体のスラグによる侵食、スラグ試料中の温度分布、測定中のスラグの組成変化などが測定誤差になるが、実験点のバラツキ、再現性などから見て全誤差は普通 $\pm 5\%$ 程度であった。

試料の配合溶製用には 35 kVA 高周波電気炉を用い、粘性の測定には 20 kVA のタンマン炉を用いた。タンマン炉の発熱体は内径 42mm の黒鉛円筒で、なるべく均一な温度分布がえられるように適当な形状に切削加工した。回転体円筒の外径は 15.0mm、ルツボは内径 33 mm、高さ 150mm で何れもアルミナ (SSA-H) 製である。

2.2 試料

SiO₂ の原料は特ケイ石を塩酸処理し、十分水洗後乾かしたもの (99.9% SiO₂)、CaO の原料は CaCO₃ (110 °C 乾燥後 98% 以上)、FeO 原料としては Fe(CO)₂·2H₂O (98% 以上)、Cr₂O₃ は 95% 以上のものでいずれも関東化学 K. K. 製一級試薬である。

2.3 測定装作

1 回の測定 (回転速度および温度を変えて測定) 時間は 1600 °C 以上約 60min に限定した。これ以上に測定を続けることも可能であるが、最も浸されやすい回転体に寸法変化が起こり測定値の精度が落ちるからである。毎回の測定後試料全量を金型に鋳込んで分析、検鏡試料に供した。測温にはあらかじめ Pt/Pt·Rh 熱電対により補正した光高温計を用いた。

3. 実験結果と考察

粘性測定試料を検鏡すると、Cr₂O₃% がある量以上のものは Photo. 1 に示すようにガラス質の地に微粒子

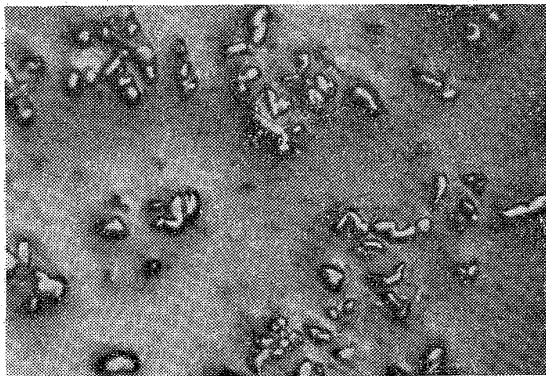


Photo. 1. Microstructure of CaO-SiO-Cr₂O₃ slag (10 wt.% Cr₂O₃; CaO/SiO₂=1.2) ×340(4/5)

が散在している。この微粒子および地は E. P. M. A. および X 線回折によりそれぞれ Cr₂O₃ および wollastonite であることを確認した。またこのような高クロム・スラグは 1750 °C まで昇温してもなお固体の微粒子を懸垂状態で含んでおり、このことが高クロムスラグの高粘性の原因と推察された。すなわち 1750 °C はこのような高クロム・スラグ系の液相線以下の温度である。よつて完全な状態図を把握しないまでも少なくともこのような系の液相面を知る必要がある。

3.1 CaO-SiO₂-Cr₂O₃ 3 元系の状態図的検討

本 3 元系の状態図については今迄ほとんど研究されていなかつたりが、1958 年 GLASSER ら²⁾ によつてかなり詳細な研究が発表された (Fig. 1)。著者らは主に融体からの急速焼入れ検鏡法により必要な融点、重要な反応線および定点などを調査し、GLASSER らの状態図とおおよそ一致する値を得た。

状態図 (Fig. 1) について粘性と関連して重要な事項だけを次に記す。SiO₂-Cr₂O₃ 2 元系において現われる 2 液相範囲は 3 元系 (Fig. 1) では点線 PQR のごとく

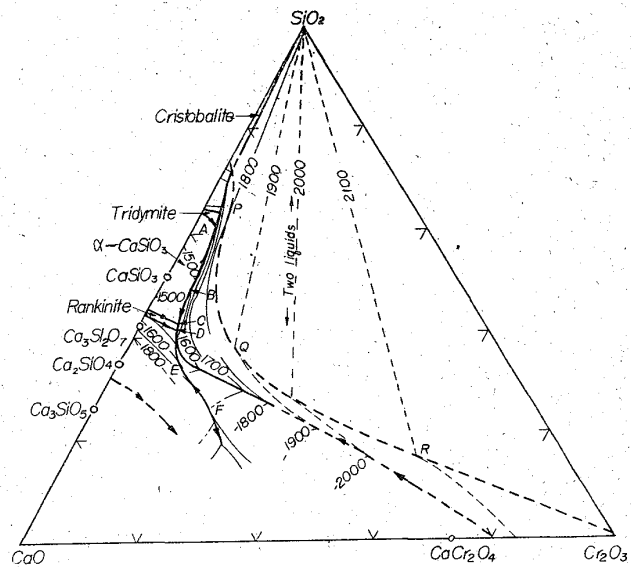


Fig. 1. Phase diagram for the ternary system Ca-SiO₂-Cr₂O₃.

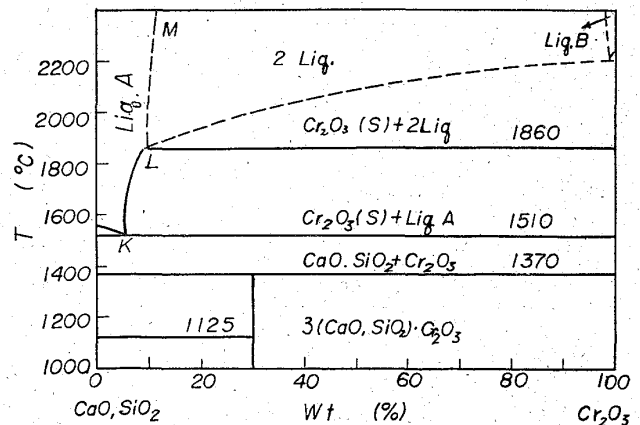


Fig. 2. Phase diagram for the pseudo-binary system.

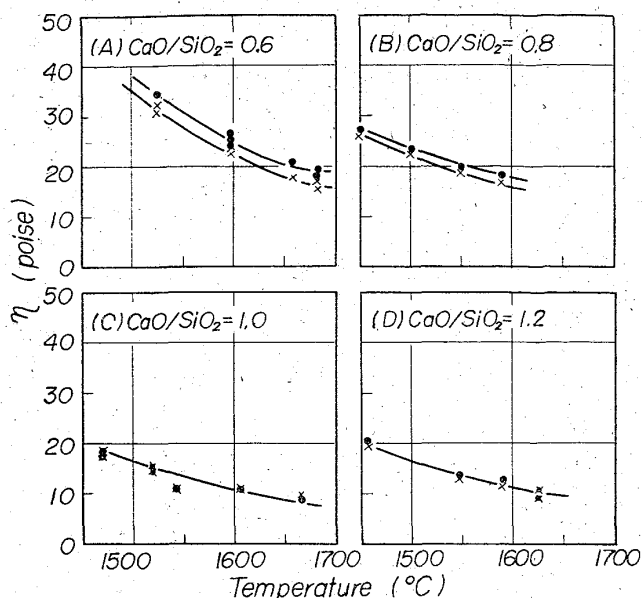


Fig. 3. Viscosity coefficient η vs. temperature relations.
Sample: CaO-SiO₂-10% Cr₂O₃ slags.
● 77, × 155 rpm.

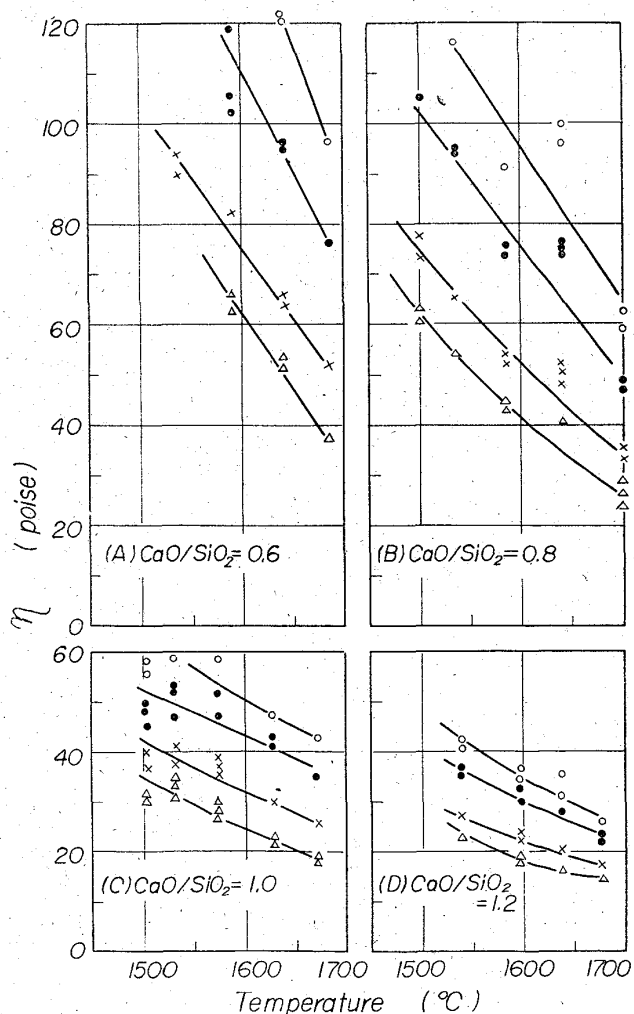


Fig. 4. Viscosity coefficient η vs. temperature relations.
Sample: CaO-SiO₂-15% Cr₂O₃ slags.
○ 53, ● 77, × 155, △ 232 rpm.

現われる。なお、Cr₂O₃ 液相あるいは Cr₂O₃ 固相晶出の様相を一例として CaO-SiO₂-Cr₂O₃ 擬 2 元系で示すと Fig. 2 の通りである。擬 2 元状態図によると、1510 $^{\circ}\text{C}$ の共晶温度以上に昇温しても Cr₂O₃ 量が 5~10% Cr₂O₃ 以上になると固体 Cr₂O₃ が融体中に混入懸垂する。他の (CaO/SiO₂) 組成においてもほぼ同様である。ただ SiO₂ 量の多いスラグでは少量 (約 3%) の Cr₂O₃ から、CaO の多いスラグでは約 7% Cr₂O₃ から固体 Cr₂O₃ が混入することが 3 元状態図よりわかる。また擬 2 元系 (Fig. 2 の KLM 線) および 3 元系の等温線からわかる通り Cr₂O₃ の溶解度面は急傾斜で、昇温しても固体 Cr₂O₃-懸垂体はあまり減少せず粘性低下も期待できない。

結局粘性と関連して重要なのは Fig. 1 において、① ABCDE 線、② A, B, C, D などの各定點、および、③ 1600 $^{\circ}\text{C}$ 、1700 $^{\circ}\text{C}$ などにおいて Cr₂O₃ を晶出する ABCD 線には併行な Cr₂O₃ 晶出等温線である。

3.2 CaO-SiO₂-Cr₂O₃ 系スラグの粘性

本 3 元系において塩基度 CaO/SiO₂ および Cr₂O₃-添加量を変えて粘性係数 η と温度 T の関係を求めたが、その数例を Fig. 3, 4, 5 に示した。これらの図から明らかに Cr₂O₃ 添加量が多く (約 15 wt% Cr₂O₃ 以上) になると回転速度 (Shearing rate) の影響が現われ、回転

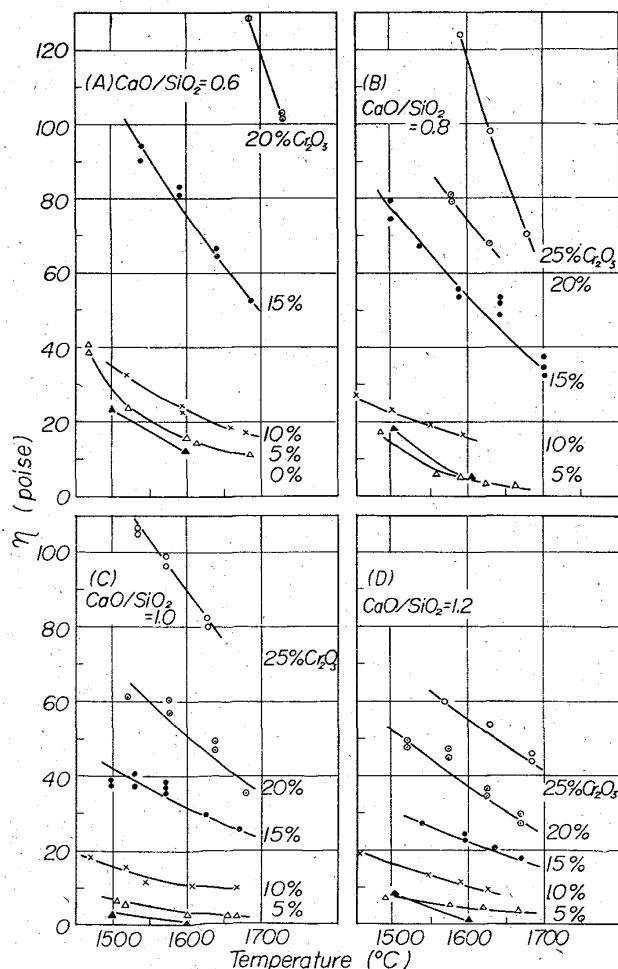


Fig. 5. Relation among η , T , and Cr₂O₃-content. (155 rpm)

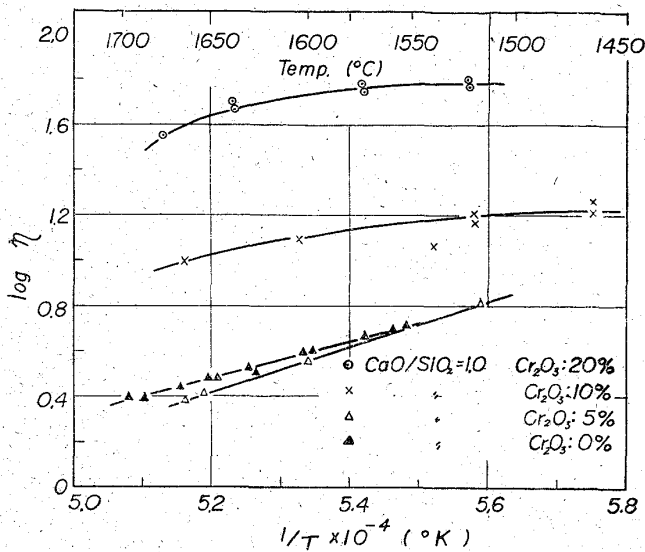


Fig. 6. Temperature change of η of various slags.

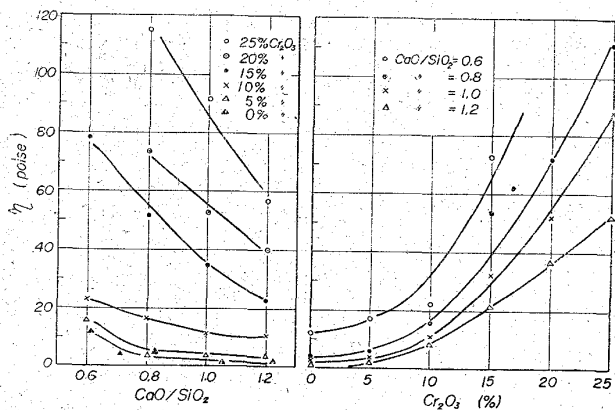


Fig. 7. Relation among η , basicity and Cr_2O_3 content. (1600°C, 155 rpm.)

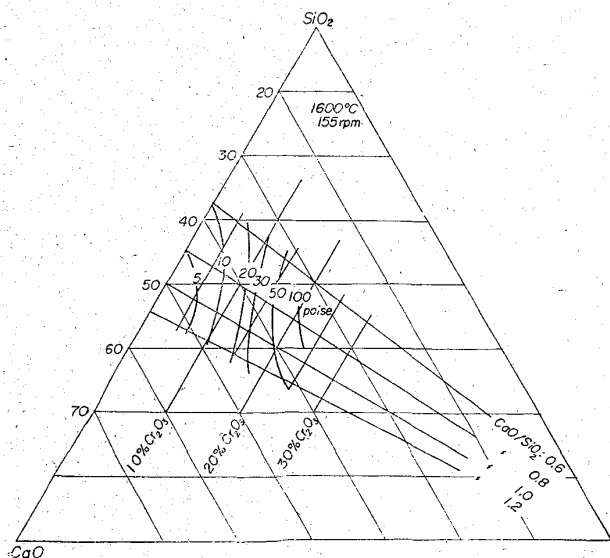


Fig. 8. Iso viscosity lines in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ system.

速度が早くなると見掛上の η は小さくなる。すなわち $\text{Cr}_2\text{O}_3\%$ の多いスラグは Newton 流動を示さない。この様相は特に酸性スラグにおいて早く現われ、 $\text{CaO/SiO}_2=0.6$ では 10 wt% Cr_2O_3 においてすでにはつきりみられる。また酸性スラグでは塩基性スラグよりも回転速度の影響が著しい。

以上のように本 3 元系スラグの粘性係数 η は温度 T 、回転速度 (rpm) および組成すなわち CaO/SiO_2 と $\text{Cr}_2\text{O}_3\%$ により変わるのでこれらの影響をまとめて Fig. 5~8 に示すが、以上の結果を要約すると次の通りである。

(a) Fig. 3, 4, 5 にみられるように Cr_2O_3 5~10 %位までは η はあまり増加せず、1600°C の η は 30 poise 以下であるが、10% Cr_2O_3 以上になると η は急増し rpm の影響も著しくなる。例えば Fig. 5 にみられるように rpm=155, 1600°C において $\text{CaO/SiO}_2=0.6, 0.8$ で 50 poise 以上になる。20% Cr_2O_3 , $\text{CaO/SiO}_2=0.6$, 1600°C では 150 poise 以上となり 1700°C まで昇温してもスラグは流れない。25% Cr_2O_3 , $\text{CaO/SiO}_2=0.6$ になると 300 poise を越え本装置では測定不能である。

(b) 粘性係数 η は高温になるほど、また塩基性が強くなるほど減少する。 η の温度による影響を $\log \eta$ 対 $1/T$ 関係で示すと Fig. 6 の通りである。 CaO-SiO_2 2 元系、 CaO-SiO_2 -5% Cr_2O_3 3 元系スラグにおいては $\log \eta$ と $1/T$ とは直線関係を示すが、 Cr_2O_3 量が 10% 以上となり固体微粒子 Cr_2O_3 が混在すると、も早直線関係は成立しない。このような懸濁液の粘性については今後の研究にまたねばならない。

(c) また、一般に塩基度の高いスラグの方が酸性スラグより粘性係数が小さいことは周知の通りであるが、このことは CaO がスラグの network modifier で CaO の多いほどスラグ中の流動単位が小さくなる⁹⁾ ことから了解できることである。

(d) 酸性側のスラグほど、各温度において Cr_2O_3 の増加による η 増大の影響は大きい (Fig. 7, 8)。

(e) 本 3 元系の以上のような粘性の様相を 3 元図上に等粘性曲線として示すと Fig. 8 の通りで、5, 10 poise の等粘性線はおおよそ状態図 (Fig. 1) の Cr_2O_3 -固相晶出線 ABCD と併行である。すなわち Cr_2O_3 量の増加に伴ない η が急増するのは約 10% Cr_2O_3 以上で急激に固体 Cr_2O_3 粒子が混入懸垂が多くなるためと解される。

文 献

- 1) E. M. LEVIN, H. F. M. MURDIE & F. P. HALL: Phase Diagrams for Ceramists, 1 (1956); I (1959), Amer. Ceramic Soc.
- 2) F. P. GLASSER & E. F. OSBORN: J. Amer. Cer. Soc., 41 (1958), p. 358
- 3) 斎藤, 白石: 日本金属学会誌, 29(1965), p. 614, p. 622