

(56) CaO-SiO₂-Cr₂O₃-FeO 4 元系スラグの粘性とその粘性におよぼす CaF₂, TiO₂ などの影響

(含クロム・スラグの粘性に関する研究—II)
東北大学選鉱製錬研究所 工博○齋藤恒三
八幡製鉄 佐伯啓三
Viscosity of CaO-SiO₂-Cr₂O₃-FeO Slags and the Effect of Addition of CaF₂ and TiO₂.
(Study on the viscosity of slags containing Cr₂O₃—II)

Dr. Tsunezō SAITŌ and Keizō SAEKI.

1. 緒言

前報に引続き CaO-SiO₂-Cr₂O₃-FeO 4 元系スラグの粘性に関する研究を行ない、さらにこのようなスラグの粘性におよぼす CaF₂, TiO₂ などの添加の影響を調査した。

2. 実験装置

方法、試料調整法などは前報とほぼ同様である。

3. 実験結果とその考察

3.1 CaO-SiO₂-Cr₂O₃-FeO 4 元系

CaO-SiO₂-Cr₂O₃ 3 元系スラグにおいて Cr₂O₃ 量を 10 wt.% 一定とし、これに FeO を 0~15 wt.% まで加えた場合、FeO 添加量が粘性におよぼす影響の一部を Fig. 1, 2 に示した。これらの図からわかるように FeO を 5% 添加すると、Cr₂O₃ 10% ですですべてのスラグ(CaO/SiO₂=0.6~1.2)において粘性係数値に回転速度の影響が現われる。すなわち Newton 液体の挙動を示さない。

これらの各試料の顕微鏡組織の一例を Photo. 1 に示したが、おおよそ FeO>5%, Cr₂O₃>10% の組成ではクロマイト組成 (FeO·Cr₂O₃) (EPMA により確認) のやや角張った微粒子が多量混在している。また、塩基性スラグ(CaO/SiO₂=1.0, 1.2) になると FeO=10, 15% 添加で Fig. 2 にみられるように η の測定値がバ

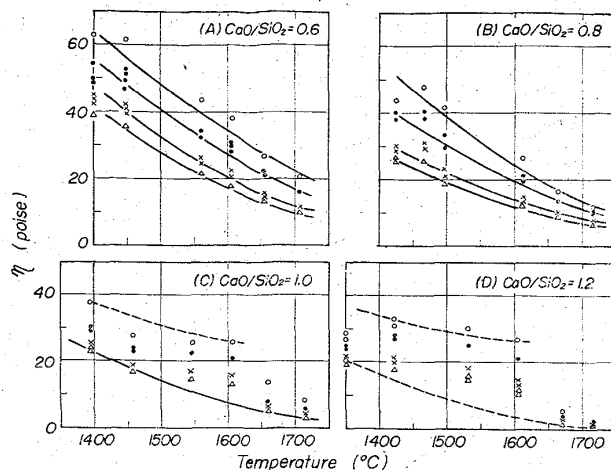


Fig. 2. Viscosity coefficient η vs. temperature relations.
Sample: CaO-SiO₂-10%Cr₂O₃-10%FeO slags.
○ 53, ● 77, × 155, △ 232 rpm.

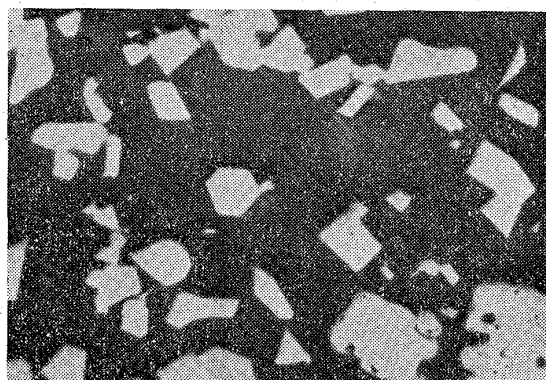


Photo. 1. Microstructure of CaO-SiO₂-Cr₂O₃-FeO slag. (27.6% Cr₂O₃, 27.5% FeO, CaO/SiO₂=1.0) ×600 (4/5)

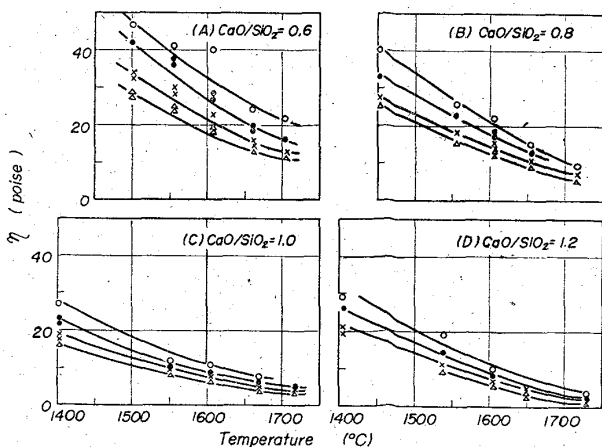


Fig. 1. Viscosity coefficient η vs. temperature relations.
Sample: CaO-SiO₂-10%Cr₂O₃-5%FeO slags.
○ 53, ● 77, × 155, △ 232 rpm.

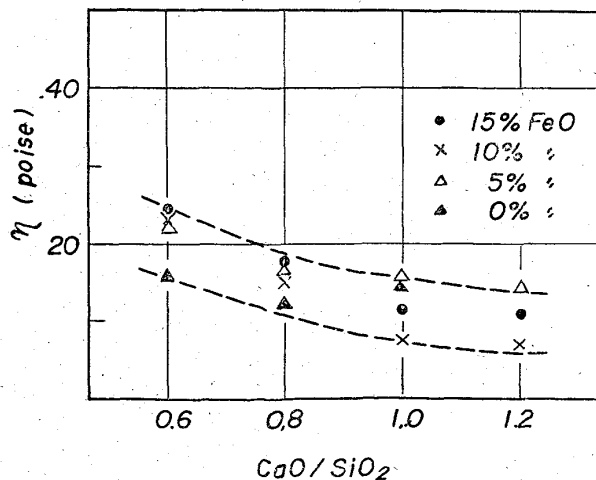


Fig. 3. Relation among viscosity coefficient, basicity, and FeO-content.
Sample: CaO-SiO₂-10%Cr₂O₃-FeO slags. (1600°C, 155 rpm.)

ラツキ精測困難である。(精測困難な場合には図中の測定点のバラツキを点線でかこみ示した)。かような組成のスラグ中には孔が不定量に含まれ、ややスポンジ状に近いものであつた。

CaO-SiO₂-10% Cr₂O₃ スラグに FeO を添加した場合、粘性におよぼす FeO の影響を Fig. 3 に要約図示した。図からわかるように FeO 添加量が約 15% までは η への影響はあまり顕著ではない。いずれも 1600°C で 50 poise 以下である。また図にみられるように FeO が添加される酸性側 (CaO/SiO₂=0.6, 0.8) では粘性は増し、塩基性側で減少する傾向がみられる。

3.2 CaO-SiO₂-Cr₂O₃-FeO-TiO₂ 5 元系

クロム・スラグに砂鉄を加えると粘性が低下したので、CaO-SiO₂-10% Cr₂O₃-10% FeO スラグに TiO₂ を 0~20 wt.% 添加し、TiO₂ の粘性におよぼす影響を調査研究した。Fig. 4 には回転速度 155 rpm の場合につき

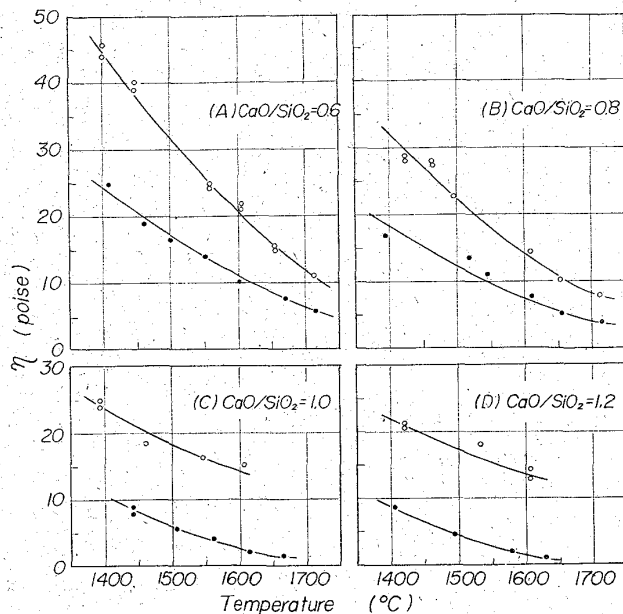


Fig. 4. Effect of 5% TiO₂ addition on the viscosity coefficient of CaO-SiO₂-10% FeO slags.
○ 0% TiO₂, ● 5% TiO₂ (155 rpm.)

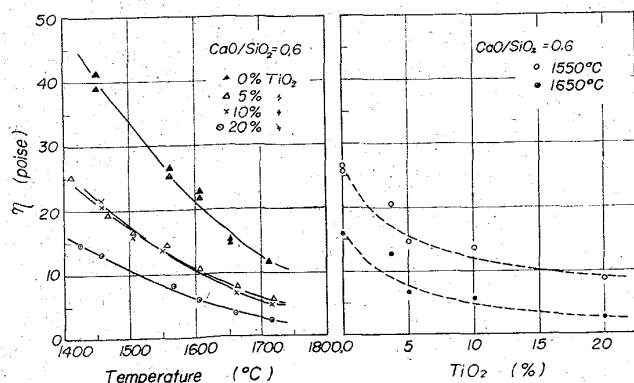


Fig. 5. Effect of TiO₂ addition (0~20%) on the viscosity coefficient of CaO-SiO₂-10% Cr₂O₃-10% FeO slags. (155 rpm.)

TiO₂ を 5% 添加したスラグと添加しないものの η を比較して示した。Fig. 5 には TiO₂ を 0~20 wt.% 添加した場合の η の温度変化および η と TiO₂ 添加量の関係を図示した。これらの結果によると、TiO₂ を 5% 以上添加しても粘性の低下にはあまり効果はなく、TiO₂ の添加量は 5% では十分である。

3.3 CaO-SiO₂-Cr₂O₃-FeO-CaF₂ 5 元系

製錬作業においてスラグに螢石を添加すると粘性が改善されることは良く知られているが、従来この現象に関する基礎的研究は乏しい。よつて著者らりは含 CaF₂ スラグの物性的、構造的な研究を発表したが、本報告ではそのような基礎的考察は省略し主に実験データについて記述する。

Fig. 6 には CaO-SiO₂ 2 元系および CaO-SiO₂-Cr₂O₃ 3 元系の粘性とこれに CaF₂ を 5% 添加した場合の粘性を比較図示したが、スラグの粘性係数は CaF₂ 5% の添加により全般的に低下している。この作用は特に酸性スラグにおいて、また低温側で著しく、高温の塩基性スラグではあまり顕著ではない。また CaO-SiO₂-10% Cr₂O₃-10% FeO スラグに CaF₂ を 10% まで添加した場合の粘性変化の様相は、Fig. 7 に示す通りである。5% 添加と 10% 添加の間にはほとんど差は認められない。

3.4 CaF₂, TiO₂ 添加の粘性におよぼす効果の比較

CaO-SiO₂-10% Cr₂O₃-10% FeO 系スラグに粘性改良の目的で CaF₂ あるいは TiO₂(砂鉄) を加えた場合、それらの効果を比較図示すると Fig. 8 の通りである。すなわち Cr₂O₃ をかなり含むスラグでは CaF₂ の添加はあまり有効ではないことは既述の通りであるが、TiO₂ が割に有効であることは Fig. 8 における比較によりよ

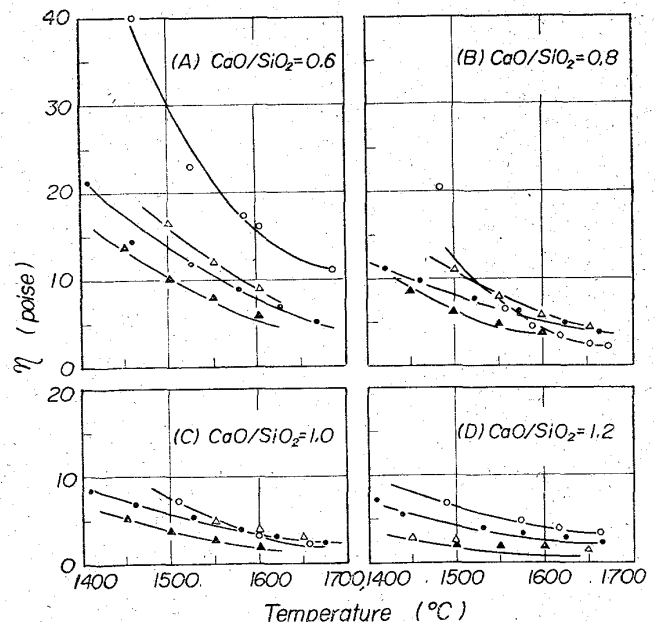


Fig. 6. Effect of 5% CaF₂ addition on the viscosity coefficient of CaO-SiO₂ and CaO-SiO₂-5% Cr₂O₃ slags. (155 rpm.)
○ CaO-SiO₂-5% Cr₂O₃
● CaO-SiO₂-5% Cr₂O₃-5% CaF₂
△ CaO-SiO₂ ▲ CaO-SiO₂-5% CaF₂

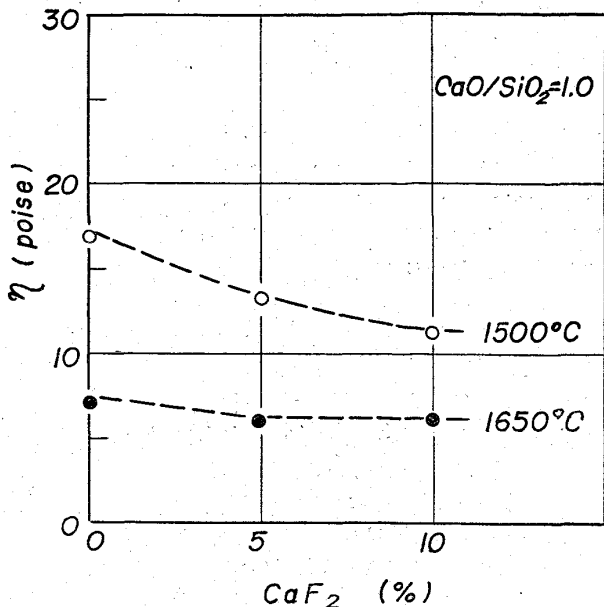


Fig. 7. Effect of CaF_2 addition on the viscosity coefficient of CaO-SiO_2 -10% Cr_2O_3 -10% FeO slags. (155 rpm.)

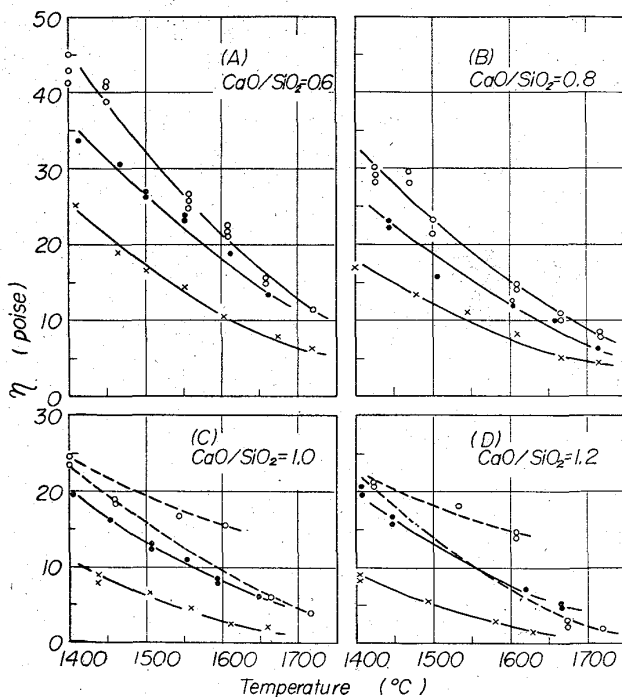


Fig. 8. Comparison between 5% CaF_2 and 5% TiO_2 addition. (155 rpm.)
Sample: CaO-SiO_2 -10% Cr_2O_3 -10% FeO slag.
 \circ CaO-SiO_2 -10% Cr_2O_3 -10% FeO
 \bullet CaO-SiO_2 -10% Cr_2O_3 -10% FeO -5% CaF_2
 \times CaO-SiO_2 -10% Cr_2O_3 -10% FeO -5% TiO_2

くわかる。

4. 添加成分の効果に関する考察および結果

CaO-SiO_2 - Cr_2O_3 - FeO 4 元系の粘性と温度, 組成

(CaO/SiO_2 , $\text{Cr}_2\text{O}_3\%$, $\text{FeO}\%$ など) との関係を明らかにしたが, その結果によると, 高クロム・スラグ(Cr_2O_3 が約 10% 以上) 中には高融点 (約 1950°C) のクロマイト微粒 (Fe, Cr) $\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ が懸垂しており, これが高粘性の原因であることが判明した. このような高クロム・スラグでは固体クロマイト粒子が混在するため粘性係数 η は Shearing rate に比例せず, Newton 流体の挙動を示さない. 見掛の粘性係数は Shearing rate が大きいほど小さい.

このようなスラグの粘性を低下させるにはクロマイト粒子を消失あるいは減少させるか, またはその融点を低下させる少量で有効な添加剤を研究することが考えられる. 本研究においては添加成分としてとりあえず CaF_2 , TiO_2 について研究した. CaF_2 の添加はこのような高クロム・スラグにはあまり効果はないが, TiO_2 はある程度の効果を認めたが十分ではない.

クロム鉄製錬では, 上記の成分の他に MgO , MnO , Al_2O_3 , P_2O_5 などがあるが, MgO は CaO と, MnO は FeO とほぼ等価と考えてよいであろう. また, P_2O_5 は高々 1% 位しか含まれないし, これは network former と考えられるから粘性の改良には好ましい成分ではない. 添加成分として実験した CaF_2 と同類のもので, カチオンとしてアルカリおよびアルカリ土類金属, アニオンとしてハロゲンが考えられるので予備実験を行なったが, これらはいずれも効果はみられたが, あまり有効とは思われなかつた. なお, 上記以外の有効添加剤の探究と Al_2O_3 の粘性への影響に関する研究を続行中である.

文 献

- 1) 斎藤恒三, 白石裕: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 614, p. 622

(57) 溶鋼-熔融スラグ間の界面張力
におよぼすスラグ組成の影響

(鉄鋼製錬における界面現象に関する基礎的研究—Ⅲ)

大阪大学工学部 工博 足立 彰
工博 荻野和巳・○末滝哲郎
大同製鋼 齋藤 哲也

Effect of Slag Composition on Interfacial Tension between Molten Steel and Slag. (Fundamental study on interfacial phenomena in iron- and steel-making processes—Ⅲ)

Dr. Akira ADACHI, Dr. Kazumi OGINO,
Tetsuro SUETAKI and Tetsuya SAITO.

1. 緒 言

鉄鋼製錬においては多くの界面現象が見られるが, この分野における研究は少ない現状である. 著者らは界面現象の基礎的研究として溶鉄合金と熔融スラグ間の界面張力の測定を試み, すでに高温における測定装置の製作ならびに, それを用いて炭素飽和溶鉄と CaO-SiO_2 系, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 系スラグ間の界面張力の測定を行なった. その結果, 界面張力は温度の上昇と SiO_2 の含有量