

論 文

中性付近の溶滓粘度の概略推定の方法について*

小坂 岑 雄**・蓑 輪 晋***

On the Method of Rough Estimation of the Slag Viscosity Near Neutrality.

Mineo KOSAKA and Susumu MINOWA

Synopsis:

The viscosity of five synthetic silicate melts and one industrial cupola furnace slag were measured by Brookfield (inner cylinder rotation) type viscometer in the temperature range from 1300 to 1500°C.

Chemical composition of the samples was: SiO₂ (about 36~51 wt.%), Al₂O₃ (10~13), CaO (35~48), 8~15 wt. % of MgO, TiO₂, FeO and other impurities. These samples were melted in Pt-Rh alloy crucible by electric furnace.

On the other hand, published viscosity data in the literatures were analyzed to obtain SiO₂-equivalence of alumina, N_A , related to the viscosity of the melts. Hence, N_A was formulated as follows:

$$N_A = 1.68 (N_{Al_2O_3})^{0.88} (N_{\Sigma MO})^{0.74} : \text{nol. fraction}$$

$$N'_A = 0.0966 (N_{Al_2O_3})^{0.88} (N_{\Sigma MO})^{0.74} : \text{mol. \%}$$

Using above equation, the viscosity data in SiO₂-CaO, SiO₂-Al₂O₃-CaO and SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO systems could be correlated in a relationship between chemical component index, $X = N_{SiO_2} + N_A$, of the melts at the same temperature.

In this paper, a diagram (or Table) of X -temperature-log. viscosity was presented. The availability of this diagram to rough estimation of viscosity in the silicate melts, which were of nearly neutral, ordinary composition was discussed.

The viscosity coeff. obtained in this work and the data from the literature in several multicomponent systems containing small amounts of FeO, BaO, MnO, etc. were in agreement with the diagram, but the viscosity data measured in the graphite crucible and the data in FeO or MnO rich (above 15 wt. %) systems indicated poor correspondence to the diagram.

(Received 8 Dec. 1965)

1. 結 言

溶融珪酸塩または溶滓の粘度測定はそれらの構造推定の上で重要な手段とされているが、同時に溶鉄と滓の間の物質移動、溶滓による耐火物の侵食などを工学的に解析する上でも粘度は重要な基礎的物性値である。

このため、滓の基本的組成である SiO₂-CaO 系^{1)~3)}、SiO₂-Al₂O₃-CaO 系⁴⁾、SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO 系⁵⁾ などについては、これまで数多くの測定が行なわれてきたが、高温度における測定の困難さから、これまでに得られた粘度測定値は測定方法、測定者によって相互にかなり差異がみられるから、現在においても液融珪酸塩の粘度については、さらに数多い測定値の集積が必要とされる段階にある。

以上のことからすれば、溶融珪酸塩の粘度をいかなる方法にせよ推定によつて求め、各種の解析に使用するこ

とには、まだ多少の不安があることは否めない。

しかしながら、最近、工学的にも、また実験室的にも溶滓の関与する反応を工学的に無次元解析⁶⁾しようとする試みはしだいに多くなりつつある。工業上の滓は複雑な多成分系である場合が多く、とくに耐火物の侵食⁷⁾を考える場合は耐火物の溶解によつて耐火物・滓の界面の組成は溶滓本体のそれとは大巾にことなっていることを考慮せねばならない。

このように広い組成範囲にわたつて粘度値を知る必要のある場合には、従来の文献値のみでは不十分の場合が多く、また文献の検索も容易ではない。

このため、既往の信頼すべき粘度測定値の間を埋める

* 昭和40年10月本会講演大会にて発表

昭和40年12月8日受付

** 名古屋工業技術試験所

*** 名古屋工業技術試験所 工博

ことにより、概略の値でよいかから、熔融珪酸塩の化学組成と温度が与えられたとき、粘度を知りうるような方法を求めておけば非常に有用なことを考えられる。

本報において著者らは、上述したような熔融珪酸塩の粘度の概略推定の方法について考察するとともに、数種類の熔融珪酸塩について、実際に粘度の測定を行ない、得られた実測値と推定の結果とを比較して検討を行なった。ここで取扱われたのはごく一般的な組成のほぼ中性付近にある熔融珪酸塩についてのみであり、工業上の滓を全般的に取扱うにはほど遠いものであるが、実験を行なった範囲での推定の結果は概して良好であつたので、以下結果の概要を述べる。

2. 粘度の測定

2.1 測定装置

本報で用いた測定装置の略図を Fig. 1 に示す。原理的にはいわゆる「内筒回転法」といわれるものであり、粘度計本体は東京計器製・B型粘度計を用いた。高温度で使用するため、つぼと回転体は Pt:Rh(20) 合金を用いて製作した。それらの寸法は Fig. 1 に記したとおりである。この型式の粘度計の測定原理その他は文献⁹⁾に詳しいのでここでは省略する。

用いた Pt:Rh(20) 合金の性質から本器の最高使用温度は 1550°C 以下である。本器は回転数を 6, 12, 30 および 60 rpm に切替えることができ、広い範囲の粘度測定が可能であるとともに非ニュートン流体の粘度測定に適しているものである。

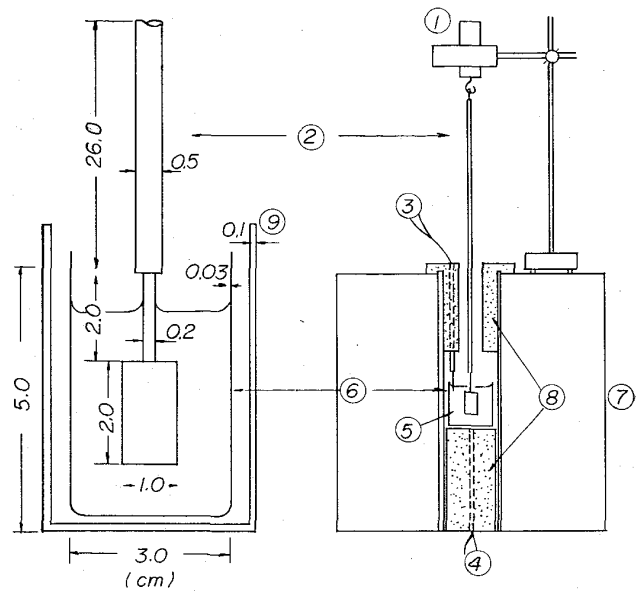
電気炉は Pt:Rh(60) 合金発熱体の抵抗炉で、電子管式温度調節器で制御され、測定温度付近での温度変動は ±2°C であつた。熱電対 (Pt:Rh(20)~Pt:Rh(40)) は温度制御用と測定用の 2 本を用い、測定用熱電対の先端は熔融物に 0.5cm 浸漬してある。つぼの外側には厚さ 0.1cm の高アルミナ質円筒をおき、電気炉内壁に熔融物などが付着するのを防止するとともに温度分布の均一化をはかった。

2.2 粘度計の検定

Fig. 1 に示したつぼと回転体について、温度と粘度の関係が知られている標準油 (工業技術院, 計量研究所検定のもの) 2 種類のほかに、ヒマシ油⁹⁾, グリセリン⁹⁾を用いて恒温水槽中で温度をかえて測定を行なった。

検定結果の例を Fig. 2 に示す。いずれの回転数を用いてもよい直線関係を与えるが、粘度計の指示目盛が小さい 6 rpm では精度が多少悪くなると考えられる。

同時に行なつた検定の結果によれば、実験と同一の条件でつぼの中心線と回転体の偏心による誤差は約 1%



- ① Visco-meter
- ② Rotor (Pt:Rh20 alloy)
- ③ Thermo-couple to potentiometer
- ④ Thermo-couple to controller (Pt:Rh20~Pt:Rh40)
- ⑤ Silicate melt
- ⑥ Crucible (Pt:Rh20 alloy)
- ⑦ Electric furnace (Pt:Rh60 alloy Resist)
- ⑧ Al₂O₃ refractory
- ⑨ Al₂O₃ crucible

Fig. 1. Schematic representation of viscosity apparatus.

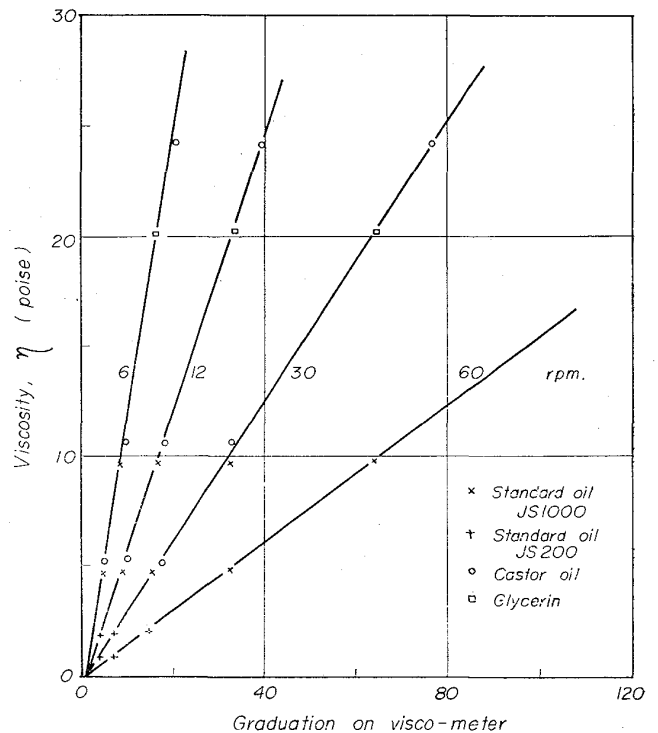


Fig. 2. Calibration of viscosity apparatus.

回転体を沈める深さの不同による誤差は約 0.5% であつた。ただし粘度計自体の精度が ±3%, 実験の結果によると同一試料による再現精度が ±5% 程度誤差がある。さらに温度計測の誤差, 粘度測定器の熱膨張による誤差をみこむとえられる測定値には ±10% 程度誤差を含む

Table 1. Chemical composition of the silicate melts. (wt. %)

Sample No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O+K ₂ O
S-1	42.43	13.67	42.28	0.30	—	—	0.42	0.94
S-2	31.81	10.25	48.38	0.22	8.33	—	0.30	0.70
S-3	51.27	11.56	35.76	0.24	0.11	—	0.38	0.87
S-4	36.89	12.65	35.76	0.24	—	12.24	1.62	0.88
S-5	35.89	11.65	35.78	15.38	0.06	—	0.36	0.87
*C-1	47.10	11.15	34.82	1.49	—	MnO 3.67	1.39	0.14

* Cupola-furnace slag

ものと考えられる。

2.3 供試材料

本実験で測定を行なった溶融珪酸塩の化学組成を Table 1 に示す。Table 1 において S-1 で示される組成のものを試薬および工業原料を用いて、3kg を溶製し化学分析を行なって母ガラスとした。このものに成分既知の試薬を計算量混合して溶解することにより、以下 S-5 までの組成を調製した。ここで S-4 を除いては全 Fe を Fe₂O₃ として計算してあるが、S-4 では別に溶融物から急冷試料をとつて化学分析を行なった。

C-1 試料は工業上のキュボラ滓である。これについては水分および微量の C 分を除く目的で 900°C, 3hr 空気中で加熱したのち、実験に使用した。測定終了後観察したところでは S-1, S-3, S-4 および C-1 では完全にガラス化していたが S-2, S-5 は結晶化がおこっていた。X線回折の結果によれば、ここで析出した結晶は主として、

2CaO·SiO₂ (α or β) (S-2), 2CaO·SiO₂, MgO·SiO₂ (S-5) であることが同定された。

2.4 測定の操作

試料をるつぼにつめて炉温をあげ、所定温度に達してから残余の試料を数回にわけて投入し溶解する。溶融物の重量は 1 回あたり 60g であるが、このとき溶融物の深さは約 4cm となっている。1400°C で 1hr 保持してから粘度計を上方から徐々に降して行き、回転体の下面が溶融物に達してからさらに 3cm だけ下げて粘度計を固定した。溶融物を完全に混合して均一に溶解させるために、粘度計を 12 rpm で回転させながら炉温を上げて行き、1500°C 付近でそのまま 1hr 保持した。溶融珪酸塩中の各成分の拡散係数¹⁰⁾ は一般に 10⁻⁷~10⁻⁸ cm²/sec 程度で非常に小さく、拡散のみによる組成の均一化は短時間では期待できないので、上述のような混合操作が必要と考えられた。

以下、徐々に温度を下げながら測定を行なったが、温度を変化させたときは、目標とする温度で少なくとも 30 min 保持して温度の均一化をはかった。測定は同一温度

で 3~4 回くり返して平均値をとり、Fig. 2 の結果を利用して粘度値に換算した。

2.5 測定結果・その他

得られた粘度測定結果を Fig. 3 に示す。図にみるように測定結果は、いわゆる Arrhenius の関係をよく満足するが S-2 および S-5 では 1350°C 付近から粘度値が高くなる異常がみとめられた。これらの試料ではわずかではあるが粘度計の回転数を増すと見かけの粘度値が低くなる(非ニュートン)性質がみとめられた。これまで、溶融珪酸塩はニュートン流体として扱われていることが多いが、たとえば住吉、野田の測定した合成雲母融体¹¹⁾ のようにはつきりと非ニュートン性を示した例もある。これについては合成雲母 (KMg₃AlSi₃O₁₀F₂) の融体中には融点より 50~60°C 上の温度においても雲母単位格子の 20~30 倍程度の微細構造が形成されており非ニュートン流動の原因となると考えられている。本実験試料でも 2.3 でのべたように結晶化がおこり、比較的

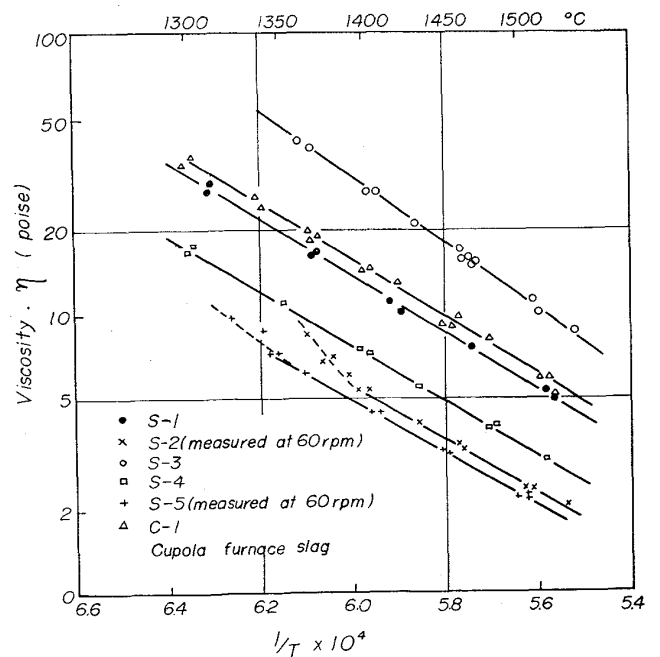


Fig. 3. Temperature dependence of viscosity coefficient, η (poise) in the silicate melts. (Table 1)

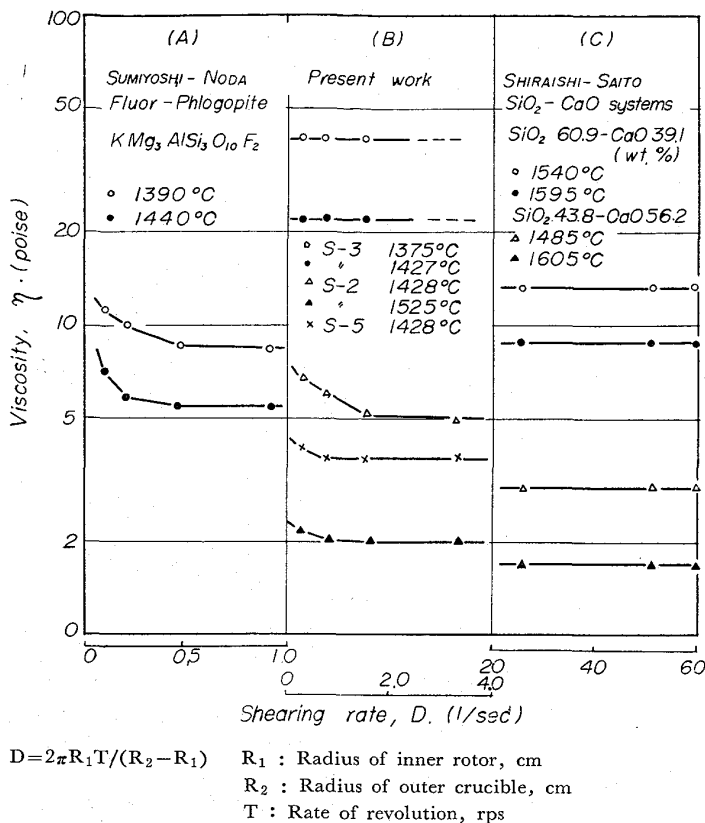


Fig. 4. Comparison of shearing rate in some experiments of viscosity measurement. (by inner cylinder rotation method.)

融点も高いと考えられる S-2, S-5 試料では、同様の現象を想定しうるかも知れない。

上述のような非ニュートン性について検討する場合、粘度測定装置に固有のずれ速度の大きさがかなり重要と考えられる。そこで、Fig. 4 に住吉、野田¹¹⁾(A)、本実験(B)、白石、斎藤¹²⁾(C)の粘度測定結果をずれ速度 (Shearing rate) の大きさにより比較してみた。(A)と(B)は非ニュートン性を示す場合、(C)は正常なニュートン流動とみなせる場合に相当する。

ここでずれ速度は次式を用いて計算したものである。

$$D = 2\pi R_1 T / (R_2 - R_1) \dots \dots \dots (1)$$

D: ずれ速度 (Shearing rate), R₁: 回転半径,

T: 回転数 1/sec, R₂: るつぽ半径

Fig. 4 は試料の組成、測定温度がそれぞれにことなる場合の比較であつて適切ではないが、定性的に言えることは(A)、(B)の場合でも見かけ粘度値のずれ速度増加に対する低下の割合はDの小なる範囲で大きく、Dの大なる場合には低下の割合が微小となつている。このことに限つて言えば、非ニュートン性の検出のためにはずれ速度の小なる装置で測定を行なうのが有利であり、たとえば(A)のごとき非ニュートン流体でも(C)のようなずれ速度が大なる装置で計測を行なつた場合には見か

け粘度値がずれ速度により変化しない(すなわち、ニュートン流体とみなされる)おそれもあると考えられる。

本実験の範囲では S-1, S-3, S-4 および C-1 はニュートン流体とみなしてよく、6, 12, 30 および 60rpm でえた測定値の算術平均をとつたが S-2 および S-5 では Fig. 4 に示すようにわずかながら非ニュートン性を示したので、60 rpm で得た粘度値をとつて Fig. 3 に示した。これらの非ニュートン性は十分な高温で測定すれば(住吉、野田の考えをふえんすれば融体内の微構造が熱振動で破壊されることにより)消失すると考えられるが、最近の斎藤、佐伯¹³⁾の報告によれば高クロム滓の粘度は微細なクロマイト粒子が融体中に懸濁することにより非ニュートン性を示すと言われている。冒頭で述べたように耐火物の滓による侵食など、溶融物中に微粒子が分散する可能性のある問題では、上述したごとき粘度とずれ速度の関係にとくに注意をはらう必要があると思われる。

さて、Fig. 3 の結果を最小二乗法で整理することにより、Table 2 のような平滑化された数値を得る。

Table 2 の結果は、後述するように著者らが提出する粘度推定線図の検定のために再び使用するものとする。

3. 粘度値の概略推定の方法について

3.1 J. D. MACKENZIE の推算式¹⁴⁾

溶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 によつてなされている、彼はいわゆる“独立イオン説”にもとずき、当時までに得られていた SiO₂-Mo (2価金属酸化物)系と SiO₂-M₂O (1価金属酸化物)系の溶融物の粘度測定結果を MO, M₂O の化学種の相異による粘度値への影響は無視できるとして取まとめ、つぎのように整理を行なつ

Table 2. Smoothed value of viscosity coeff. η (poise), from Fig. 3.

Sample No.	Temperature °C					Note
	1300	1350	1400	1450	1500	
S-1	32.8	20.6	13.2	8.68	5.92	*
*S-2	—	—	5.18	3.48	2.47	Measured by 60rpm
S-3	86.6	49.5	29.6	18.3	11.8	
S-4	17.8	12.6	7.62	5.03	3.46	
*S-5	—	6.85	4.72	3.18	2.28	
C-1	36.2	23.8	14.2	9.58	6.46	

た. すなわち, 溶融物の粘度が一般に Arrhenius 型の温度関係にしたがうものとする, 次式

$$\eta = A \cdot e^{E_\eta/RT} \dots\dots\dots (2)$$

η : 粘度, R : ガス定数, T : 絶対温度,
 A, E_η : 定数

に含まれる定数 A および E_η をその溶融物の化学組成の関数として表わそうとするものである. MACKENZIE の結果は SiO_2 を含む二成分系を基本として

$$-\log A = \alpha + \beta (X_m) \dots\dots\dots (3)$$

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

X_m : MO または M_2O の mol%

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$: SiO_2 以外の酸化物が MO か M_2O かでことなる定数

のように簡単な一次式にまとめられており, SiO_2 - M_2O - MO のような三成分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つて

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

$N_{\text{MO}}, N_{\text{M}_2\text{O}}$: MO または M_2O のモル分率

$\eta_{\text{MO}}, \eta_{\text{M}_2\text{O}}$: $\text{MO}, \text{M}_2\text{O}$ のどちらか一成分のみ存在したとして(3)式で計算した粘度値

のように合成することにより, 与えられた系の粘度値を $\pm 20\%$ 程度の誤差で推算できるとしている. たしかにこの誤差は無視できぬほど大きい, さきに 2.2 項でも述べたように実測値自身も最大 10% に近い誤差を含むことを考慮すれば, 文献から粘度の実測値を求められない場合にはこれでも有用な推定方法であると考えられる.

MACKENZIE は上記の方法において, 滓においては一般的な成分である Al_2O_3 については考えておらず, 彼の与えた(3)式の定数値 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ をそのまま使つて Al_2O_3 を含む溶融珪酸塩の粘度を推算することにはたしかに無理がある. しかしながら Al^{3+} も少量ならば“ SiO_4 -net work”にはいつて“net work former”として作用する¹⁵⁾と言われることからして, ここでは少量の Al_2O_3 (15 wt%以下) を含む SiO_2 - Al_2O_3 - CaO 系⁴⁾⁵⁾ および SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - MgO 系⁵⁾ の粘度実測例について計算を行ない上述の方法による推定結果 ($-\log A, E_\eta$ に関して) と実測値からの計算結果とを比較してみた. その結果を Fig. 5 に示す.

図にみるように, 実測結果と推定値との一致はきわめて悪く, MACKENZIE の方法を Al_2O_3 を含む溶融珪酸塩の粘度推定にそのまま利用することはできないことが知られる. 推定結果のこのような大きな誤差は主として Al_2O_3 を簡単に SiO_2 と等価に扱かつて, $N_{\text{SiO}_2} + N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$

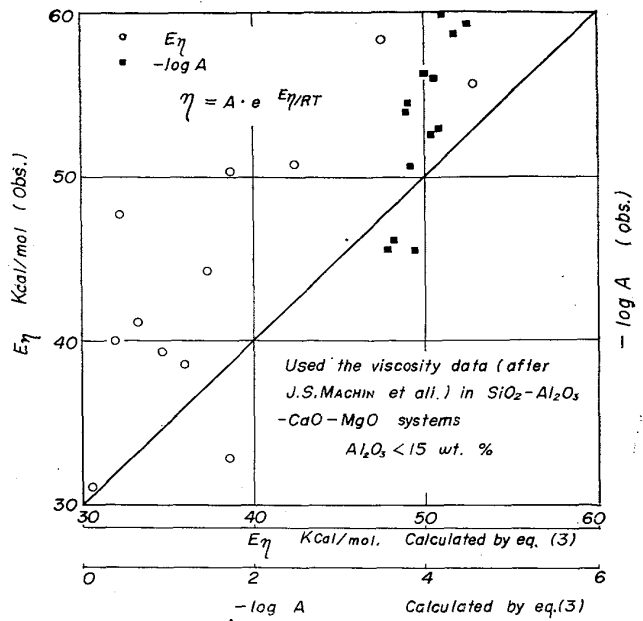


Fig. 5. Values E_η and $-\log A$ calculated by MACKENZIE'S equation, eq.(3) in comparison with observed viscosity data in SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - MgO systems. (after J. S. MACHIN et al.)

に対する N_{MO} の大きさを考えたことに起因すると考えられ, P. KOZAKEVITCH⁴⁾もまた, 溶融珪酸塩中の Al^{3+} の挙動は複雑であつて, “net work former”として決して SiO_2 と等価には取扱えないことを述べている. 著者らは(3)式において Al_2O_3 (M_2O_3) に対応する(3)式の定数を別に定めようとして種々試みたが, 結果的にはこのような試みは失敗であつた.

3.2 E.T. TURKDOGAN らによる $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ の N_A への換算法とその改良

以下は決して粘度値の推定を目的としたものではないが, 溶融珪酸塩中での Al_2O_3 の粘度におよぼす効果を知るために, E. T. TURKDOGAN¹⁶⁾ らは次のような方法により $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ を粘度に関して“当量の N_{SiO_2} ”すなわち N_A に換算することを試みた. これを式に表わせば次のようである.

$$N_A = N_{\text{SiO}_2}(\text{SiO}_2\text{-CaO binary}) - N_{\text{SiO}_2}(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO ternary}) \dots\dots\dots (5)$$

このような換算を行なうことにより, SiO_2 - Al_2O_3 - CaO 三成分系をたとえば $[N_{\text{SiO}_2} + N_A] - [N_{\text{CaO}}$ (または $N_{\Sigma\text{MO}})]$ のような仮想的な二成分系に還元して考えようというのである.

参考のため, (5)式の計算を図解すると Fig. 6 のようである. この図は $\text{SiO}_2(40)$ - $\text{Al}_2\text{O}_3(10)$ - $\text{CaO}(40 \text{ wt. } \%)$ の溶融珪酸塩の粘度値⁴⁾と SiO_2 - CaO 二成分系の粘度¹⁾を等温度で比較することにより, Al_2O_3 量の SiO_2

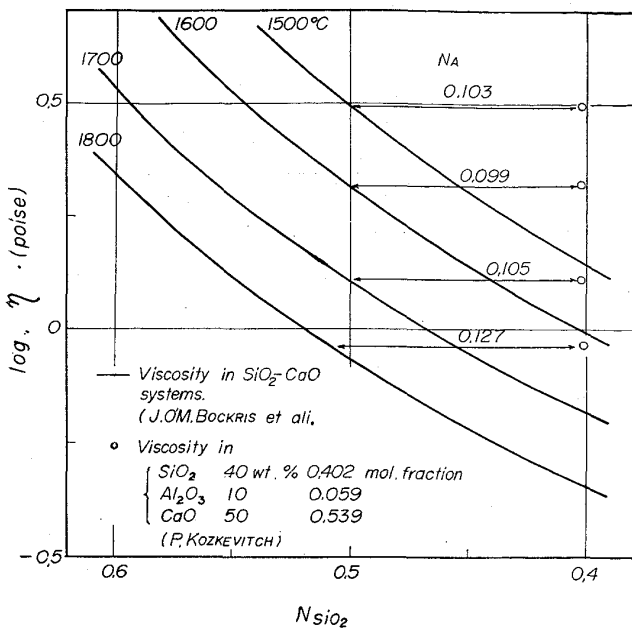


Fig. 6. An explanatory diagram of viscosity in $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ melt in comparison with the viscosity in $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ systems, for the calculation of silica equivalence of alumina, N_A .

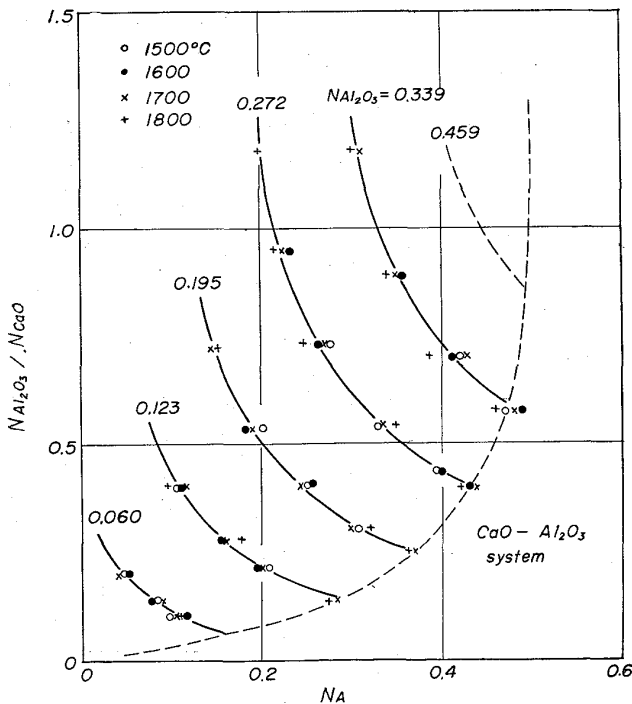


Fig. 7. Silica equivalence of alumina, N_A , related to molecular alumina/lime ratio and molecular alumina concentration in $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ melts. (after E. T. TURKDOGAN and P. M. BILLS)

当量 N_A (平均値として 0.108) を求めた例を示したものであるが、この場合、換算前の $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ は 0.059 であつたのに比較すると SiO_2 当量はかなり大となることが

知られよう。 $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ を単純に net work former として N_{SiO_2} と等価に扱かうのはあきらかに誤りである。

上述のような計算により、 N_A 値を求め、さらに $N_{\text{Al}_2\text{O}_3} / N_{\text{CaO}}$ に対して目盛ることにより、 TURKDOGAN らは Fig. 7 に示すような線図を提出した。 図にみるように N_A は $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ および $N_{\text{Al}_2\text{O}_3} / N_{\text{CaO}}$ の複雑な関数となり、 さきに (3) 式で示したような簡単な一次式で Al_2O_3 の効果を表すには無理があることがわかる。 もちろん N_A は温度によつて多少の変動を示すが、 簡単のため、 ここではいちおう温度による変動は無視して議論を進める。

Fig. 7 を与えられたことにより、 われわれは溶融珪酸塩の粘度におよぼす Al_2O_3 の効果についてはかなり正確な知識をうることになるが、 實際上、 任意に与えられた溶融珪酸塩の粘度について Fig. 7 を使おうとすると、 $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ のきざみが粗いため、 かなり不便を感じる。 また図上からではかなり読み取りによる誤差を招くことがあつた。

そこで著者らは、 Fig. 6 に示した TURKDOGAN らと同様の方法を用いることにより、 Fig. 7 の各点を再計算して N_A を求め、 これを $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ および N_{CaO} に関して数式にまとめようと試みた。 すなわち、 Fig. 7 の表示法と関連して N_A 、 $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ および N_{CaO} の間に次のような実験式が成立するものと仮定した。

$$N_A = K \cdot (N_{\text{Al}_2\text{O}_3})^m \cdot (N_{\text{Al}_2\text{O}_3} / N_{\text{CaO}})^n$$

$$= K \cdot (N_{\text{Al}_2\text{O}_3})^{m+n} \cdot (N_{\text{CaO}})^{-n} \quad \text{mol 分率}$$

$$\therefore N_A' = K' \cdot (N'_{\text{Al}_2\text{O}_3})^{m+n} (N'_{\text{CaO}})^{-n} \quad \text{mol \%}$$

K, K', m, n : 定数 (ダッシュは mol% を用いたとき)

Fig. 7 との関係を示すために、 $\log N_A$ に対して $\log (N_{\text{Al}_2\text{O}_3} / N_{\text{CaO}})$ を目盛ると $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ をパラメータとして Fig. 8 のような直線的相関が得られる。 この直線群の勾配は (6) 式の n に等しくなり、 さらに図上から $\log (N_{\text{Al}_2\text{O}_3} / N_{\text{CaO}}) = 0$ に対応する N_A 値を読んで計算を進めることにより、 簡単に (6) 式で仮定した定数値を定めることができる。 計算の結果 (6) 式は

$$N_A = 1.65 (N_{\text{Al}_2\text{O}_3})^{0.88} (N_{\text{CaO}})^{0.74} \quad \text{mol 分率}$$

$$N_A' = 0.0966 (N'_{\text{Al}_2\text{O}_3})^{0.88} (N'_{\text{CaO}})^{0.74} \quad \text{mol. \%}$$

のごとくなつた。 ことわるまでもないが、 上式は Fig. 7 の温度による変動を無視して算術平均値を採用したから大略の関係を示すにすぎないが、 Fig. 7 から N_A を読みとるのに比較すれば、 かなり正確な値がえられる。 また

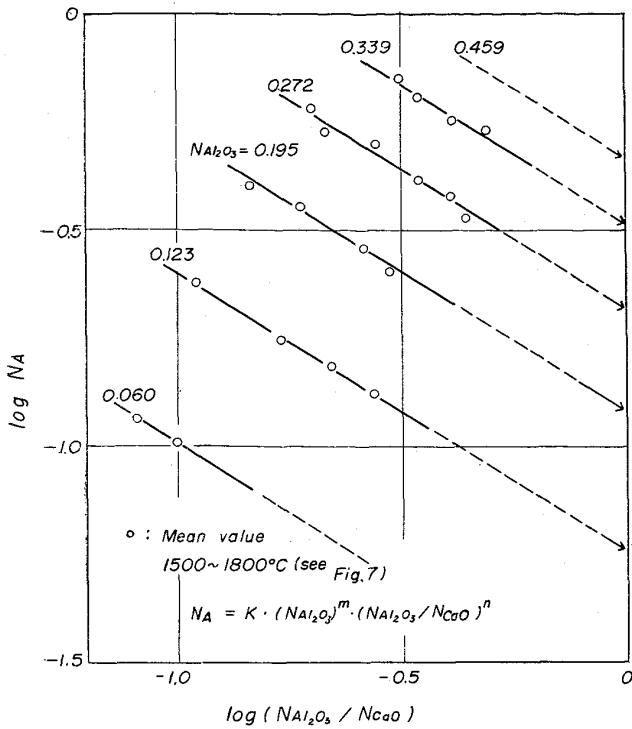


Fig. 8. Logarithmic representation of Fig. 7 to obtain a calculating equation.

$N_{Al_2O_3}$, N_{CaO} のいずれに対しても連続的な関係を示す式であり、計算も計算尺または計算図表を用意すれば非常に簡単に行なえる利点がある。以下の計算では、すべてこの(7)式を利用して $N_{Al_2O_3}$ を N_A に換算した。

3.3 粘度推定線図の作製

(7)式を用うることにより、溶融珪酸塩中の Al_2O_3 量

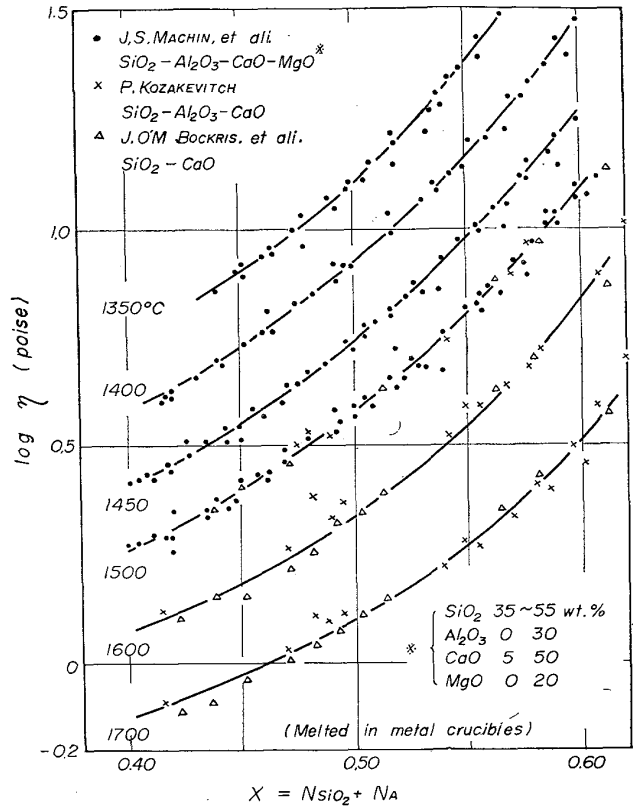


Fig. 9. Viscosity in SiO_2 - CaO , SiO_2 - Al_2O_3 - CaO and SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - MgO systems.

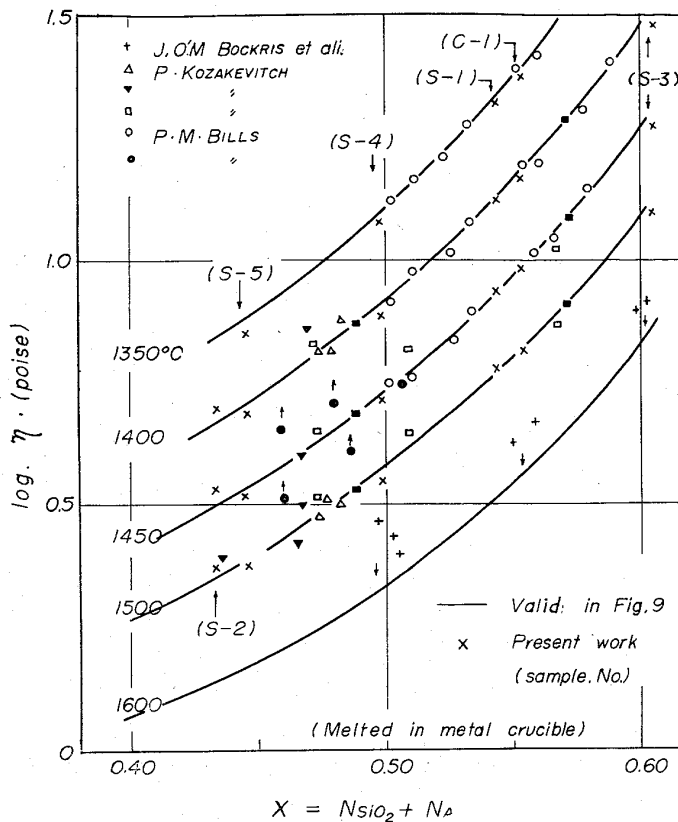
を粘度に関して当量の SiO_2 量に換算することは容易となつたので、以下、 $J. O'M. BOCKRIS$ ¹⁾による SiO_2 - CaO 系および $P. KOZAKEVITCH$ ²⁾による SiO_2 - Al_2O_3 - CaO 系の粘度測定結果、さらに $J. S. MACHIN$ ³⁾による SiO_2 -

Table 3. Averaged viscosity, $\bar{\eta}$ (poise), from Fig. 9 related to chemical component index, $X = N_{SiO_2} + N_A$.

X	Temp. °C	1350	1400	1450	1500	1550	1600	1650	1700
	0.42	—	—	4.3 ₈	2.9 ₈	2.2 ₁	1.6 ₅	1.1 ₈	0.9 ₉
0.45	—	—	5.3 ₅	3.6 ₈	2.6 ₆	1.9 ₄	1.4 ₆	1.1 ₉	0.9 ₄
0.48	10.3	—	6.7 ₉	4.6 ₇	3.3 ₄	2.4 ₃	1.8 ₆	1.4 ₃	1.1 ₂
0.50	12.7	—	8.0 ₄	5.4 ₆	3.9 ₀	2.8 ₉	2.1 ₉	1.7 ₀	1.3 ₁
0.55	23.5	—	14.4	9.5 ₅	6.4 ₈	5.0 ₆	3.7 ₉	2.6 ₂	1.9 ₃
0.58	35.5	—	22.2	13.9	9.3 ₉	6.5 ₅	4.6 ₈	3.5 ₂	2.6 ₈
0.60	46.3	—	28.6	18.5	12.5	9.3 ₈	6.9 ₈	4.7 ₉	3.6 ₇

Table 4. Simplified molecular concentration of silicate melts, from Table 1 and chemical component index, $X = N_{SiO_2} + N_A$, calculated by eq. (7).

Sample. No.	N_{SiO_2}	$N_{Al_2O_3}$	N_{CaO}	N_{MgO}	N_{TiO_2}	N_{FeO}	$X = N_{SiO_2} + N_A$
S-1	0.435	0.083	0.483	—	—	—	0.544
S-2	0.326	0.063	0.548	—	0.063	—	0.432
S-3	0.522	0.069	0.408	—	—	—	0.607
S-4	0.387	0.078	0.414	—	—	0.121	0.499
S-5	0.341	0.069	0.377	0.218	—	—	0.446
C-1	0.467	0.064	0.370	0.022	—	as MnO 0.075	0.554



Key	+	Δ	□	▼	○	●	■
Comp.							
SiO ₂	28~59	31~38	32~39	30~33	38~55	33~48	40
Al ₂ O ₃		10~18	12~13	13~15	9~18	7~15	10~20
CaO		39~48	37~48	45~48	22~28	20~28	40~50
MgO	36~41	2~4		3~4	4~8	4~8	
TiO ₂							
BaO	54~72		3~12				
SrO	54~64						
FeO				0.5~0.8	4~14	15~31	
Fe ₂ O ₃					0~0.2	0.1~0.4	
MnO		0.8~1.2		0.4~1.3			
CaS		0~6		0.6~1.0			
S							
P ₂ O ₅				0.1~0.4			
K ₂ O + Na ₂ O				0~0.6			
Ref. No.	19)	17)	17)	17)	20)	20)	20)

Key and chemical composition in Fig. 10

Fig. 10. The values in Fig. 9 compared between the viscosity data obtained by present work and the data after several workers.

Al₂O₃-CaO-MgO 系は $N_{CaO} + N_{MgO} = N_{ΣMO}$ として扱い、(7) 式で計算し、比較すると上述の実測例相互の関係は Fig. 9 のように得られる。

これら粘度実測例は指数 $X = N_{SiO} + N_A$ の関数としてよくまとまっており、X の範囲も 0.4~0.6 でかなり広いから、用いた文献値を信頼する限り、このままである程度の組成範囲内であれば組成-温度-粘度線図として使用できるのではないかと考えられる。

Fig. 9 で計算を行なった結果によると、MgO は 20 wt.% 程度まで N_{MO} として CaO と等価に扱ってよく Al₂O₃ も 30 wt.% 程度以下であれば Fig. 9 の相関によく従っている。この関係を粘度推定に利用する場合の参考のために、代表的な定点を Table 3 にまとめて示す。

ただし、この数値には Fig. 9 にみるような誤差が含まれており、上述した組成の範囲内であれば誤差の平均は ±10% 以内におさまっている。

ここで注意したいのは Fig. 9 で計算に使用した粘度測定例では、いずれの場合も溶融珪酸塩の容器として Pt:Rh 合金(振動法)⁵⁾、Mo および W (回転法)¹⁴⁾ などの高融点金属が用いられていることであつて、後述するように黒鉛のつぼを用いたものは含まれていない。

4. 考 察

4.1 本実験結果および 2, 3 の文献値と Fig. 9 の比較

Fig. 9 の関係が粘度推定線図として使用できるか否かをたしかめるため、本実験結果および既存の文献値からいくつかの例を (7) 式にしたがい計算することによつて、Fig. 9 の曲線と比較してみた。ただし、この場合、「粘度値の簡単な方法による推定」と言う当初の目的から、たとえば Table 1 においては、1 wt.% 以下の成分をすべて主たる MO 成分に加算したあとで mol 分率に計算しなおし、S-4 試料では FeO と Fe₂O₃ が分析されているが、すべて FeO に加算してから mol 分率 N_{FeO} を計算した。さらに $N_{ΣMO}$ を使つて (7) 式の計算を行なえば Table 4 末尾のような X 値を得る。

以上のような近似計算によると Table 1 は Table 4 のごとく簡略化されたものになる。

ここでとりあげた文献値についても成分数が多いもの¹⁷⁾や工業上の高炉滓¹⁷⁾の例では上述したと同様な近似的計算によつて N_A を求め X 値を定めた。文献値の組成範囲は別に Key 欄を設けて略記するが、以上行なつた比較の結果を Fig. 10 に示す。

Fig. 10 にみられるよう、に本実験結果と高融点金属

容器によつて測定されたいくつかの文献値は、かなりバラツキは大であるけれどもよく Fig. 9 からえた曲線に近似していることが知られ、高温度における粘度測定の技術的な困難や X 値計算の上で行なつた近似的方法を考慮するならば、この線図を、中性付近で一般的な組成をもつ溶融珪酸塩の粘度推定の目的に使用しても十分に有用であると考えられる。

しかしながら、FeO または MnO を 10~15% 以上の大量に含む系¹⁹⁾²²⁾では粘度値は上述の関係よりもあきらかに低く、SiO₂-MO 系で MO が CaO 以外の MgO, BaO, SrO である場合¹⁹⁾は粘度値が CaO の場合のそれよりも高い。また本実験の C-1 試料は微量の CaF₂ (分析されていない) を含む結果として粘度値が多少低い傾向にある。また FeO, TiO₂ に対する雰囲気の影響も上述した検討の範囲からはあきらかでない。

これらの諸点を考えるならば、Fig. 9 の線図は溶融珪酸塩の粘度全般を扱うにはまだ不十分なものであり、今後各種の粘度測定例が集積されるに従つてさらに検討を加え、理想的には化学種 (イオン価, イオン半径), 珪酸塩中での役割りを理論的な根拠とした推定法に至らねばならぬと考えられる。

現時点において、既存の粘度測定値を信頼する限りでは、(7) 式および Fig. 9 (Table 3) を用いて粘度値を推定してもあまり大きな誤差を来たさないと考えられる。

また、(7) 式をもととして Al₂O₃ の挙動に関する構造論的解釈も考えられたが、これは本報の当初の目的ではないので省略する。

4.2 黒鉛製容器を用いた粘度測定例について

以上で述べた粘度測定例は、いずれも何らかの高融点金属を溶融珪酸塩の容器として用いている場合のものであつて、黒鉛を使用した測定例を含んでいない。

これは黒鉛と溶融物の“ぬれ”は一般に悪く、両者の反応もしくは微細な黒鉛粒子が溶融物に分散して粘度値に何らかの影響をおよぼすことが懸念されている¹⁶⁾²³⁾ためである。

白石・斎藤¹⁵⁾は溶融物の検鏡結果からこれに反論しているが、この見解の是非は別問題として、ここでは比較のため容器として黒鉛を用いた測定^{2)21)24)~26)}例は別に Fig. 11 においてまとめて示した。指数 X の計算には (7) 式を用いた。

この場合、(7) 式の導出根拠となつた粘度値が金属容器を用いた例である点に問題は残るが、Fig. 11 にみるように黒鉛容器による粘度測定値は X の関数として、まとまつた関係を示さない。すなわち金属容器による粘度値

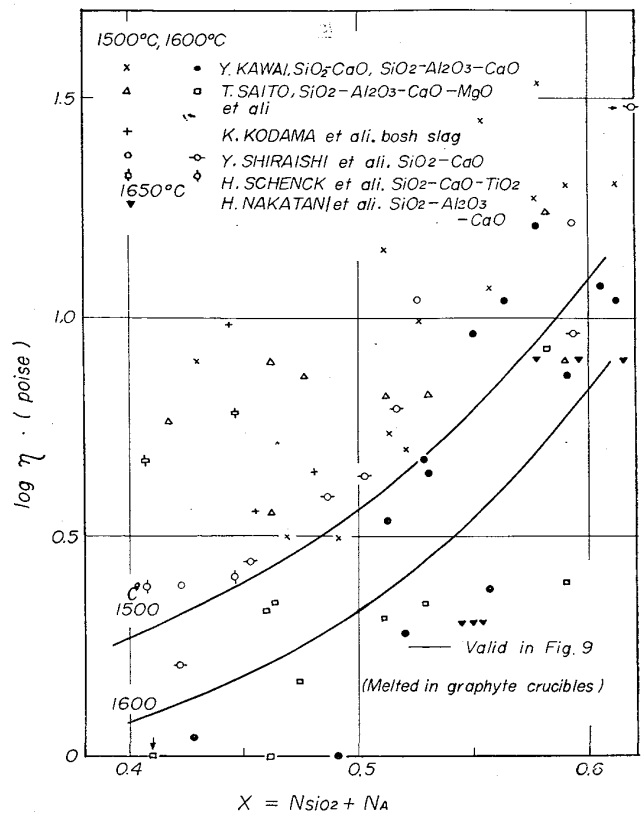


Fig. 11. Viscosity in several silicate systems which were melted in graphite crucibles.

と黒鉛容器による粘度値とはたしかに差異があると考えられる。黒鉛容器の場合、粘度値相互のバラツキは一般に大きいようである。

言いかえるならば、黒鉛容器による粘度値を上述の線図から推定するのは、現在でもまだ非常に無理があると考えられる。しかしながら工業上(とくに高炉)の滓は何らかの形で黒鉛と接触していることが多いので、Fig. 11 にあらわれた差異の原因を究明し、工業上の滓の粘度をどのように評価すべきかは今後の問題として残される。

4.3 温度との関係・その他

液体の粘度と絶対温度がいわゆる Arrhenius 型の関係をなすことはよく知られているところである。

ところで、本報の Table 3 に与えられた数値について、Arrhenius プロットを行なうと、Fig. 12 のように、わずかながら下方に凸の曲線がえられ、一般に考えられているように直線関係を示さない。この現象については SiO₄-net work がいわゆる modifier の存在によつて分断されるほかにも熱振動によつて分断され高温度では流動単位 (flow unit) が小となる結果、広い温度範囲をとつてみれば、このような曲線が得られるものと解釈¹⁶⁾されている。

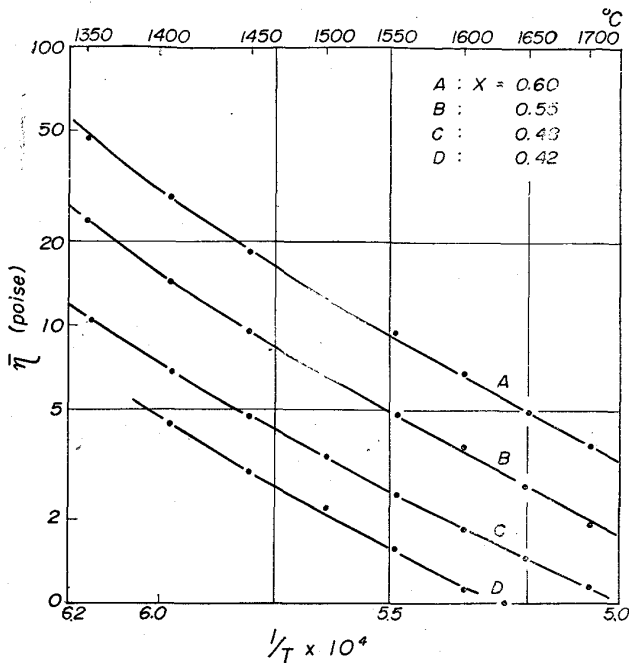


Fig. 12. Relation between averaged viscosity coeff., $\bar{\eta}$ (from Table 3) and reciprocal temperature, $1/T$.

ところで、以下は全くの仮説にすぎないが、比較的低温の範囲で、非常にわずかであつても Fig. 4 のようなずれ速度の粘度値に対する寄与があつたと仮定すると Fig. 9 において 1500°C 以下の範囲ではずれ速度が比較的小さいと考えられる振動法による測定値⁵⁾を採用しているため、粘度値が多少高く与えられる可能性を生ずることになる。上記の仮説については、同一のずれ速度を与えて、広い温度範囲に測定を行なうか、同一温度で広いずれ速度範囲を与えての測定が必要となるが、実験装置の条件その他から、本報の範囲からは明らかにできなかった。なお、既存の文献にも上述のような実験例は見当たらないようである。今後、さらに検討すべき点であるう。

5. 結 言

Rt:Rh 合金容器を用い、数種類の熔融珪酸塩の粘度を内筒回転式粘度計により測定を行なつた。

他方、熔融珪酸塩中の Al_2O_3 を次式

$$N_A = 1.68(N_{\text{Al}_2\text{O}_3})^{0.88}(N_{\text{SiO}_2})^{0.74} : \text{mol. 分率}$$

$$N'_A = 0.0966(N'_{\text{Al}_2\text{O}_3})^{0.88}(N'_{\text{SiO}_2})^{0.74} : \text{mol. \%}$$

を用いて粘度に関する SiO_2 当量、 N_A に換算することにより、既存の文献値から組成—温度—粘度図表を作製した。本実験結果およびその他の文献値と上述の線図を比較することにより、これが一般的な組成の中性付近にある熔融珪酸塩について粘度推定の目的に使用できるこ

とを確めた。

ただし、熔融物の容器に黒鉛を用いた測定例、および FeO 、 MnO を多量に含む系の粘度値などは上述の図表と一致しない。

本実験装置で粘度計については名古屋大学、工学部、野田研究室のご援助を得た。また当所、高柳猛技官には粘度値文献の集録、計算などの大部分を担当して頂いた。ここに記して感謝いたします。

文 献

- 1) J. O'M. BOCRIS, J. D. MACKENZIE and J. A. KITCHNER: Trans. Farady Soc. A., 225 (1955), p. 1734
- 2) 斎藤, 川合: 鉄と鋼, 38 (1952), p. 12
- 3) L. LOSANA: Metall. (ital.) 33 (1941), p. 63
- 4) P. KOZAKEVITCH: "Physical chemistry of process metallurgy" Part I. Interscience Pub. N.Y. (1959), p. 97
- 5) a. J. S. MACHIN and T. B. YEE: J. of Amer. Cer. Soc., 31 (1948), p. 200
b. J. S. MACHIN and D. L. HANNA: *ibid.*, 28 (1945), p. 310
c. J. S. MACHIN, T. B. YEE and D. L. HANNA: *ibid.* 35 (1952), p. 322
- 6) P. ROCQUET and G. A. GIROMME: Rev. de Mét., 57 (1960), p. 1081
- 7) a. A. R. COOPER, JR. and W. D. KINGERY: J. of Amer. Cer. Soc., 47 (1964), p. 37
b. B. N. SAMADDER, W. D. KINGERY and A. R. COOPER, JR.: *ibid.*, 47 (1964), p. 249
- 8) 川田: "粘度" コロナ社, 東京 (1958), p. 90
- 9) 芝: "物理定数表" 岩波, 東京 (1946), p. 78
- 10) H. TOWERS and J. CHIPMAN: J. Metals 9; Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng., 209 (1957) p. 769
- 11) 住吉, 野田: 工化誌, 65 (1962), p. 150
- 12) 白石, 斎藤: 金属学会誌, 29 (1965), p. 614
- 13) 斎藤, 佐伯: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1851, 1855
- 14) J. D. MACKENZIE: Trans. Farady Soc. A., 229 (1957), p. 1488
- 15) 斎藤, 川合, 白石: 学振19委, 第三分科会資料, (昭 36, 4月) p. 6
- 16) E. T. TURKDOGAN and P. M. BILLS: Amer. Cer. Soc. Bull., 39 (1960), p. 682
- 17) P. KOZAKERITCH' Rev. Mét., 51 (1954), p. 570
- 18) P. KOZAKVITCH: *ibid.*, 46 (1949), p. 505
- 19) J. O'M. BOCRIS and D. C. LOWE: Trans. Farady Soc. A., 226 (1954), p. 423
- 20) P. M. BILLS: J. of Iron and Steel Inst., 201 (1963), 133
- 21) H. SCHENK and M. G. FROHBERG: Archv. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 412
- 22) H. SCHENK, M. G. FROHBERG and W. ROHDE: *ibid.*, 32 (1961), p. 521

- 23) E. E. HOFMANN and K. NABIN: *ibid.*, 32 (1952), p. 615
(1961), p. 199
- 24) a. Y. KAWAI: *Science. Rep. Research. Inst. Tohoku Univ. Ser. A.*, 3 (1951) p. 491
b. T. SAITO and Y. KAWAI: *ibid.*, Ser A., 4 (1952), p. 615
- 25) 中谷, 羽田野: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 698
- 26) 児玉, 重見, 斧, 堀尾, 高橋: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1621

シリコン脱酸時における溶解酸素の挙動について*

宮 下 芳 雄**

Change of the Dissolved Oxygen Content in the Process of Silicon Deoxidation.

Yoshio MIYASHITA

Synopsis:

A new method has been developed to determine directly the dissolved oxygen content in molten iron which has oxide inclusions in it. By using this method, the change of the dissolved oxygen content in molten iron in the process of silicon deoxidation has been clarified. The method is based on such an idea that the primary deoxidation products and the oxides formed during cooling and freezing can be differentiated when radioactive silicon (silicon-31) is added to molten iron just before the cooling begins.

In such a case, the oxides formed during cooling and freezing are radioactive, while the primary deoxidation products are not since it has been clarified that the exchange of silicon between the metal phase and the oxide phase does not occur. That is, one can estimate the dissolved oxygen content by measuring the radioactivity of SiO_2 extracted from iron samples, since almost all of the dissolved oxygen has combined with silicon due to its large affinity for the latter.

In each heat, 1.2kg electrolytic iron was charged into a magnesia crucible and melted in the induction furnace. The temperature of the molten iron was kept at 1600°C . Radioactive silicon was added to the molten iron at certain time after the addition of 0.5% silicon for deoxidation. SiO_2 was extracted from iron samples by the nitric acid solution technique and its radioactivity was measured with GM counter. As the half life of silicon-31 is very short (2.62hr), all the measurements were completed within 8 hours after the radioactive silicon was produced in a nuclear reactor. The change of the dissolved oxygen content with time was determined from six runs in which the radioactive element was added at various times after the primary deoxidation.

The results are as follows:

1) The amount of the dissolved oxygen decreases very rapidly within one minute after the deoxidation and then continues to decrease very slowly. It is confirmed that the time required for the chemical reaction $\text{Si} + 2\text{O} = \text{SiO}_2$ ($\text{Si} = \text{Si}^{4+} + 4\text{e}^-$) is negligible since the observed oxygen content at each stage of deoxidation was found in agreement with the value predicted by equilibrium relation with silicon. This fact also indicates that the rate of decrease of the dissolved oxygen can be estimated from the rate of increase of the metallic silicon in molten iron.

2) Comparison of changes of the dissolved and the total oxygen shows that the rate of decrease of the total oxygen is determined by the rate of removal of the deoxidation products.

3) The analyses of primary deoxidation products show that these consist only of SiO_2 and do not include any FeO. Thus a small amount of FeO found in final products must have been formed in the processes of cooling and freezing.

This technique is supposed to be applicable to other cases in which elements other than silicon are used for deoxidation.

(Received 3 Dec. 1965)

* 昭和39年4月, 昭和40年4月本会講演大会にて発表 昭和40年12月3日受付

** 日本鋼管株式会社技術研究所