

高炉装入物の軟化性状測定*

70602

中村 正和・**関 義明***・近藤 真一****

Measurement of Apparent Viscosity of Various Blast Furnace Burdens at Softening Temperature

Masakazu NAKAMURA, Yoshiaki SEKI, and Shinichi KONDO

Synopsis:

The apparent viscosity of sintered ores and pellets was measured by creep test at elevated temperature.

After samples were reduced to the intended degree, atmosphere around the sample was changed from reducing gas to inert one in order to keep the degree of reduction constant during the following creep test. Apparent viscosity was calculated from the rate of deformation under various load and discussed in relation to packing state of sample particles.

The effects of sample composition, reduction degree, testing temperature and packing state on viscosity were examined with the following results.

- 1) In general, oxidized samples showed higher viscosity than reduced ones.
- 2) Samples which contained only acidic components tended to have lower viscosity and activation energy of viscosity than those which contained basic components such as CaO and MgO.
- 3) In oxidized sample, the increase of basicity of slag components caused the decrease of viscosity. While in reduced samples, viscosity had its minimum value in the basicity of about 1.5.
- 4) Added silica caused increase of viscosity, but once it reacted with FeO to form fayalite ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) viscosity decreased.
- 5) The effect of magnesia (MgO) on viscosity was affected by coexistence of alumina (Al_2O_3).

(Received Feb. 24, 1970)

1. 緒 言

高炉操業上、きわめて重要な要因である炉内通気性を左右する因子のひとつである装入物の軟化性状を数値化して管理するため、荷重軟化試験が注目され、各所で試験がおこなわれている。

しかしこれらは実用的な意味から高炉炉内の再現という点に重点が置かれているため、巨視的な見方に止まり操業との対応づけ、すなわち装入物の品質管理の手段としては便利であるが、これを一步進めて問題を普遍化しこれらを統一する法則を導くためには、一度微視的な構成物質個々の物性に立ち戻ることが必要ではないかと思われる。

本実験はこの見地に立ち、還元反応を途中の段階で凍結したうえで、装入物の高温における軟化、すなわち塑性変形の速度を、クリープ試験法により物質固有の数値としての固体粘度として把握することを試みた。

なお、本実験は学振 54 委員会物理測定小委員会主催の高炉装入物軟化性試験共同研究の一環としておこなわれ、住友金属工業(株)、(株)神戸製鋼所各社から試料の

提供を受けた。

2. 実験方法

2.1 実験装置

粘度測定装置は著者らが自作したもので、その特徴は、測定に先立つ試料の還元や酸化反応を同一機器内でおこなうとともに、粘度測定中に反応を凍結するため、不活性雰囲気とすることができるよう工夫されている。その概略を Fig. 1 に示した。

原理は、てこの一端につした分銅により一定荷重のかかる炭化珪素棒で試料を上下から加圧し、変形による押し棒の変位の動きを差動トランスで検出して記録する。

先に述べたように雰囲気を完全に制御できるように、実験は石英反応管中でおこなわれ、反応管上下の水冷シ

* 昭和44年10月本会講演大会にて発表

昭和45年2月24日受付

** 新日本製鉄(株)東京研究所

*** 新日本製鉄(株)総務部

**** 新日本製鉄(株)東京研究所 理博

Table 1. Properties of samples.

Sample		Spec.g (g/cm ³)	Chemical composition (wt %)						Particle size*	
			CaO/SiO ₂	T, Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	mean dia.	n
Sintered ore	No 2	4.62	1.02	58.98	6.46	6.92	2.28	0.69	27 μ	3.5
	No 4	4.59	1.59	57.84	5.82	9.28	2.03	0.62	27	2.9
	No 6	4.53	2.04	55.72	5.86	11.96	1.91	0.64	22	2.5
Pellet	Acidic	4.97	0.16	65.14	3.67	0.59	1.10	0.37	18	1.6
	Fluxed	4.88	1.35	62.55	3.66	4.94	1.19	0.48	18	1.4
	Kaiser	4.91	0.14	64.64	3.79	0.52	0.71	2.81	17	1.2
Brazil ore		5.23	—	68.76	0.60	—	0.67	—	20	0.8
Reagents	SiO ₂	2.67			=100				35	1.3
	Al ₂ O ₃	3.99					=100		30	3.3
	CaCO ₃	2.71				CaCO ₃			15	6.0
	MgO						=100			

* By ROSIN-RAMMER particle size distribution analysis

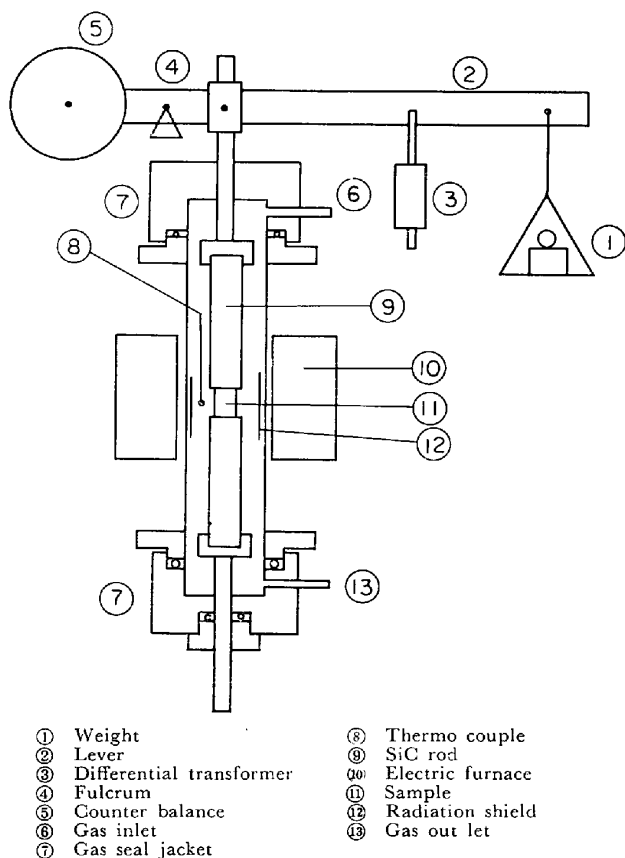


Fig. 1. Apparatus for experiment.

ジャケット、および可動部分はゴム製のベローズにより機密が保たれている。

なお、本実験は温度の変動にきわめて鋭敏であり、発熱体からの直接の輻射を避けるため試料の周囲を白金板で囲ったほか、PID方式による炉温の厳格な温度制御が必要であった。これらの配慮をおこなった結果、温度変動を実験に必要な ± 0.2 deg 程度に抑えることができた。

2.2 試料の調製法

試料を振動ミルで粉碎し -325 メッシュとしたもの 1.5 g を、成型用ダイス中で 100 回タッピングをおこなって均一に充填したのち、300 kg の荷重を加えて成型する。でき上がった試料は底面が 1 cm²、高さは試料により若干異なるが約 5 mm の円板状のタブレットである。

本実験に使用した粉碎鉱石、または試薬などの諸性状を Table 1 に示した。これらのうち、焼結鉱、ペレットについては学振 54 委員会物理測定小委員会主催による鉄鉱石類高温性状試験共同研究のためとくに用意されたもので、焼結鉱は八幡製鉄(株)技術研究所、酸性および自溶性ペレットは(株)神戸製鋼、カイザーペレットは住友金属(株)よりそれぞれ提供されたものである。分析値は試料調製元の資料によった。

2.3 実験方法

前記成型タブレットを試験機の炭化珪素棒の上に載せ所定の雰囲気、温度、時間で還元または酸化をおこなう。反応終了後、雰囲気をアルゴンに切替え(酸化条件の場合はそのまま)所定のクリープ温度に温度を変更し定常状態となつたところで荷重を加えて実験を開始する。記録紙に記された変形曲線は次式によつて解析し、見掛粘度とした。

$$\eta = S / (dL/dt)$$

ただし η = 見掛粘度 (poise)

$$S = \text{荷重 (dyne/cm}^2\text{)}$$

$$(dL/dt) = \text{変形速度 (mm/mm} \cdot \text{sec)}$$

すなわち加熱して軟化したガラスの例でもわかるように、一般にセラミックスは軟化温度領域において粘弾性を示し、その変形は弾性的要素によるものと、粘性的要素の加算されたものに支配され次式で表わされる。

$$\Delta L = (1/G_1 + t/\eta + (1 - e^{-t/\tau})/G_2) S$$

(G_1 , G_2 は弾性率, τ は緩和時間)

本実験の精度では弾性および粘弾性にもとづく変位は検出できなかつたので, 上式における第2項, すなわち時間に関して変形が直線になる粘性項のみに注目し, 変形曲線が直線になる変形後半の部分の勾配から粘度を計算した. なお本実験の試料は粉末の圧縮成型体であり, 液体やガラスのような均一物質でなく, 考察において述べるように粒子の充填状態に変形速度が左右されていると思われる. したがってこの測定値にもとづいて計算された粘度も液体などのそれとは意味が多少異なり, 構成物質固有の物性値である粘度と, 粒子の充填状態との2つの因子を含んでいる. その意味でこの研究では求めた粘度を見掛粘度と呼んでいる.

また, 後で Fig. 11 に示すように, 変形の初期に一見粘弾性を思わせる曲線部分が現われるが, これは荷重を取り去つても復帰しないことからみて粘弾性とは無関係である.

なお, 曲線の勾配を求めることをはじめ, 解析には電子計算機を用い, 接線を引くなどの作業を省くことによつて, 研究の効率化を計るとともに個人誤差が生じないように注意した.

本実験の測定条件は次のとおりである.

還元条件

温度: 1000°C, 時間: 60 min, ガス組成: CO : CO₂ = 7 : 3, ガス流量: 1 l / min

酸化条件

温度: 1000°C, 時間: 60 min, ガス組成: 空気気流中, ガス流量: 1 l / min

クリープ条件

温度: 900, 1000, 1050°C, 雰囲気: アルゴン気流または空気気流, ガス流量: 1 l / min

本実験で最高温度を1050°Cとしたのは, より高温では試料自体の焼結の進行が著しくなるにもかかわらず, その影響が未検討であるためである.

3. 実験結果

3.1 合成試料における見掛粘度

本測定法による固体粘度の測定は試料の充填状態に大きく左右される可能性がある.

この実験ではその影響をなるべく回避するため, 基準物質としてブラジル鉱石を選び, これに無水珪酸, アルミナ, 炭酸カルシウム, マグネシアなどの試薬を加えることにより, 充填状態をあまり変えることなく, 脈石分が各還元段階における酸化鉱の粘度におよぼす影響を検

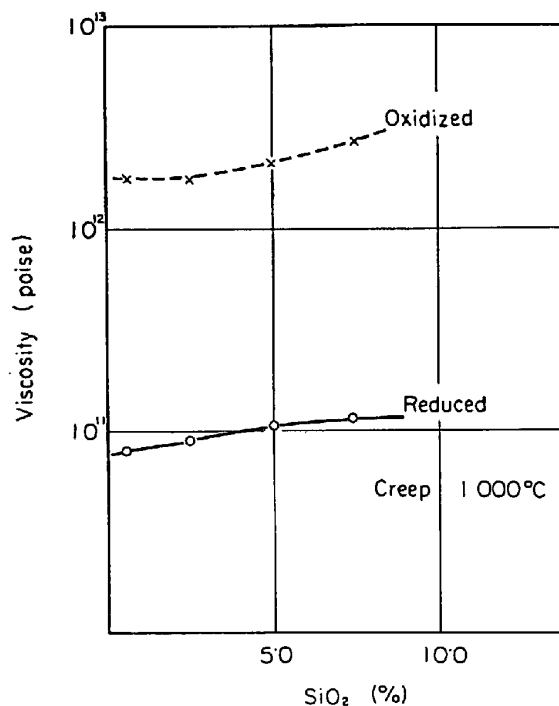


Fig. 2. Effect of SiO₂ on viscosity.

討した.

3.1.1 シリカ成分の影響

ベースとなるブラジル鉱石は Table 1 の分析値からも明らかなように 1%以下のシリカ分を含有している. これに試薬の無水珪酸を加えて, 酸化鉄の粘度に対するシリカの影響を検討した.

Fig. 2 に示したように, 酸化条件, 還元条件のいずれの場合についてもシリカ量の増大につれて粘度は上昇している. 実験後の試料のX線回折結果によれば, 添加された無水珪酸は還元状態では酸化鉄と一部反応して fayalite (2FeO·SiO₂) を形成しているが, 多くは未反応のまま quartz (SiO₂) として残留しており, 特に酸化状態では fayalite の回折線は認められなかつた. その意味でスラグ化で不完全である.

3.1.2 スラグ塩基度の影響

焼結鉱の性状を左右する要因のひとつとして塩基度の重要性は, 従来いろいろな立場から議論されている. 本実験ではこれらに対応をとるため, 塩基度と試料の温度が粘度にどのような影響を与えるかについて検討した結果を Fig. 3 に示した.

図から明らかなように酸化状態では塩基度が高くなるにしたがって粘度が単調に低下してくるのに反して, 還元状態では CaO/SiO₂ = 1.5 付近で最低値をとる. また粘度の温度による変化を log η と 1/T で整理すると Fig. 4 となり, よい直線性を得た. これにより, 概して高塩基度側で温度依存性が大きいことがわかる. なお勾

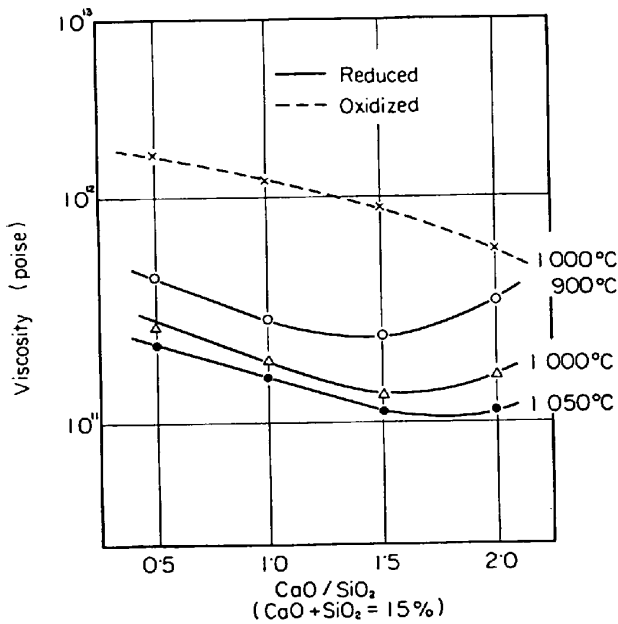


Fig. 3. Effect of basicity on viscosity.

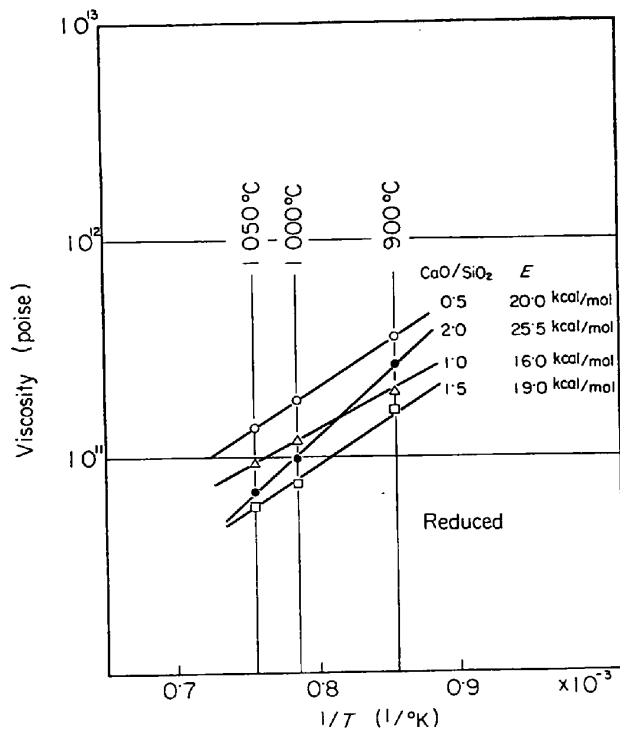


Fig. 4. Relation of viscosity to temperature.

配から求めた活性化エネルギーの値を図中に示した。

実験終了後の試料についてのX線回折の結果では、還元状態では wustite(FeO)と di-calcium-ferrite(2CaO·Fe₂O₃)、少量の magnetite(Fe₃O₃) が検出された。なお若干の α-quartz が認められたことから、3.1.1 項の場合と同様、添加試薬のスラグ化が必ずしも完全でないことがわかった。スラグ成分の添加法に問題があるのは明らかであるが、一度高温でスラグ化をおこなったう

で再粉砕した試料では粒度構成が変化し比較が困難となるため、あえてそのような方法によることを避けた。

酸化状態では hematite(Fe₂O₃)の強いピークは各塩基度について共通であるが、スラグ成分に関しては若干の差があり、低塩基度試料では α-quartz, fayalite が存在し、塩基度の上昇にともなつて calcium-ferrite(CaO·Fe₂O₃), di-calcium-ferrite がこれに代わつて増加してくることが認められた。酸化試料では、粘度の高い hematite へのライム(CaO)添加がスラグ化を促進し、これが単調な粘度低下をもたしていると思われる。

3.1.3 アルミナの影響

スラグの粘性に悪影響をおよぼすとして注目されているアルミナ(Al₂O₃)成分が軟化温度においてどのような作用をもたらすかを検討した。

Fig. 5 に塩基度(CaO/SiO₂)を一定とし、これにアルミナを添加した場合の粘度変化を示した。アルミナ量の増加に対して、酸化、還元いずれの場合にも粘度は漸増している。

3.1.4 マグネシアの影響

装入物中のアルミナ量の増加による作業上の困難を回避するため、各種の方法で装入物へマグネシア(MgO)を添加することがおこなわれている。これを先項と同様軟化性状の観点からその影響を検討した。

まず、アルミナ分を含まない試料につき(CaO+MgO)/SiO₂を一定(=1.5)としながら CaO/MgO を変化させた。

Fig. 6 は粘度の対数を温度の逆数に対して目盛つたもので、CaO を MgO に置換することにより粘度の温度依存性が大きくなり、温度上昇により急激に粘度が低下することが、この図からわかる。

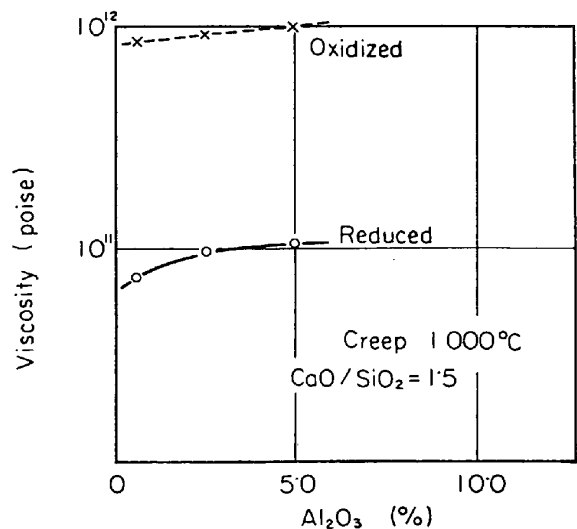


Fig. 5. Effect of Al₂O₃ on viscosity.

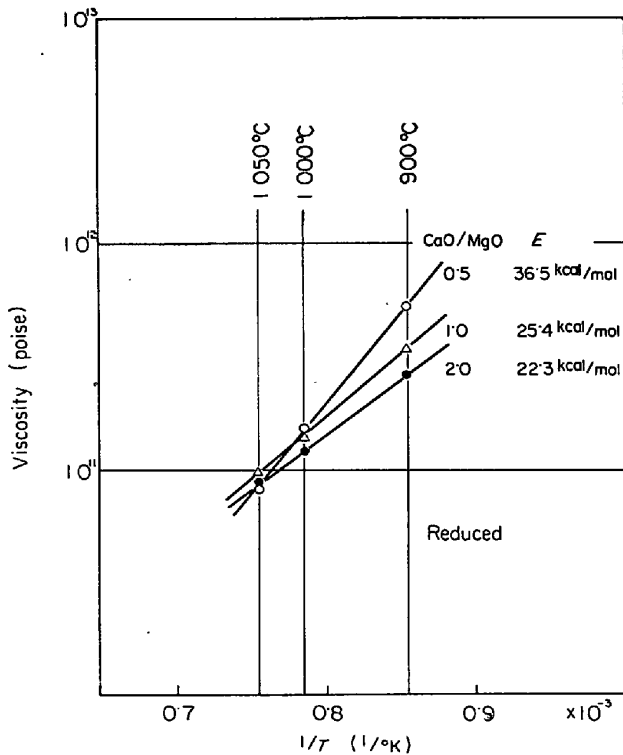


Fig. 6. Relation of viscosity to temperature.

X線回折の結果ではいずれも di-calcium-ferrite が認められる。なお微量の α -quartz の残留が認められるものの CaO や MgO の回折線はまったくみられず、スラグ化は一応完了していると判断されるが、通常含 MgO 焼結鉱などにみられるメリライト組織に対応する明確な回折線が認められないところから、生成化合物は微細または結晶性の悪いものと推定される。おそらく反応温度が低いことにより固相反応のみで生成したことに起因すると思われる。

Fig. 6 において比較的低温域では MgO の増加とともに粘度が上昇している。CaO-MgO-SiO₂-FeO 4 元系の状態図は必ずしも完備していないが、本実験範囲の $0.5 < (\text{CaO}/\text{MgO}) < 2.0$ では、MgO の増加にしたがって液相線が上昇する傾向があり²⁾、これとなんらかの関連があると思われる。熔融スラグの粘度と液相線の関係についてはすでに融点の低下と粘度減少の対応が知られている³⁾。

次にアルミナを 5% 含んでいる場合を Fig. 7 に示した。ここでは Fig. 6 の場合とは逆に低 MgO の場合の温度依存性が大きい。これで見れば、高アルミナ装入物の場合に CaO を MgO に置換することは温度上昇にともなう試料の軟化を急激なものからゆるやかなものにする効果をもたらすことになる。X 線回折では di-calcium-ferrite が共通して検出されたほかは、弱いプロ

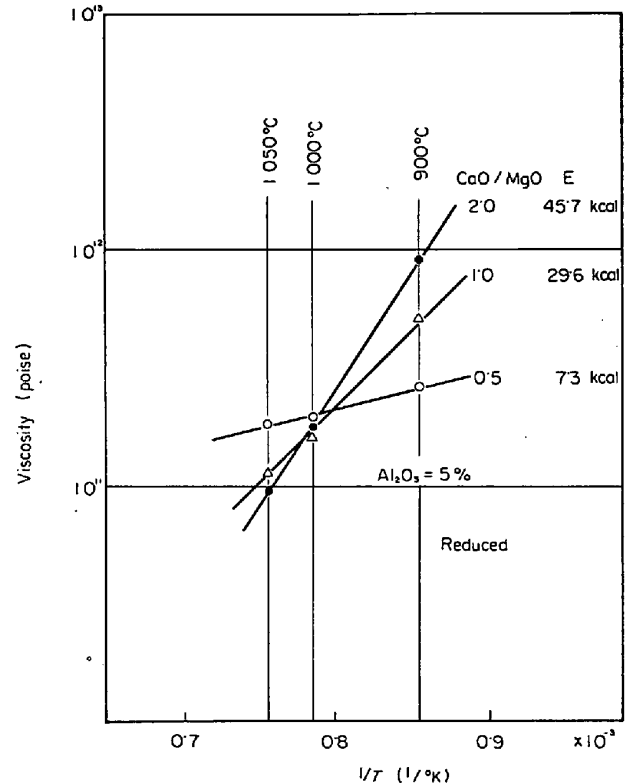


Fig. 7. Relation of viscosity to temperature.

ードな回折線が得られたのみで生成鉱物を同定することができず、このかぎりでは先の Al₂O₃ を含まない（ベースのブラジル鉱石中の Al₂O₃ 分によつて 0.6% 程度は含有）場合と同様であり、5% 添加した Al₂O₃ がどのようなメカニズムで粘度の温度依存性を逆転させたかは明りようでない。

3.2 焼結鉱およびペレットの見掛粘度

学振 54 委員会物理測定小委員会において、共通試料による焼結鉱、ペレット類の軟化性状調査が計画され、塩基度をはじめとする諸性状の異なる試料が用意された。この機会を利用して焼結鉱ペレットの組成などが軟化におよぼす影響を検討し、前節における試薬添加試料の実験結果との対応づけを目的とする実験を計画した。

試料の充填状態が粘度を左右することを考慮し、実験は試料の粒度構成がなるべく等しいものについておこなった。すなわち、先に Table 1 に示したように沈降法による粒度分析をおこない、平均径、均等数など試料の粒度構成を代表する諸数値をそろえるよう配慮して粉碎を行なつたが、原料試料の性質により破碎特性が異なり完全に等しいものは得られなかつた。すなわち、ペレットは比較的広い粒度分布を示すのに対し、焼結鉱は狭い範囲に粒度が集中する傾向がある。これは、おそらく、両者の原料粒度の差、構成鉱物の差などに基因すると思われるが、そのため同一のステージで両者の粘度を比較

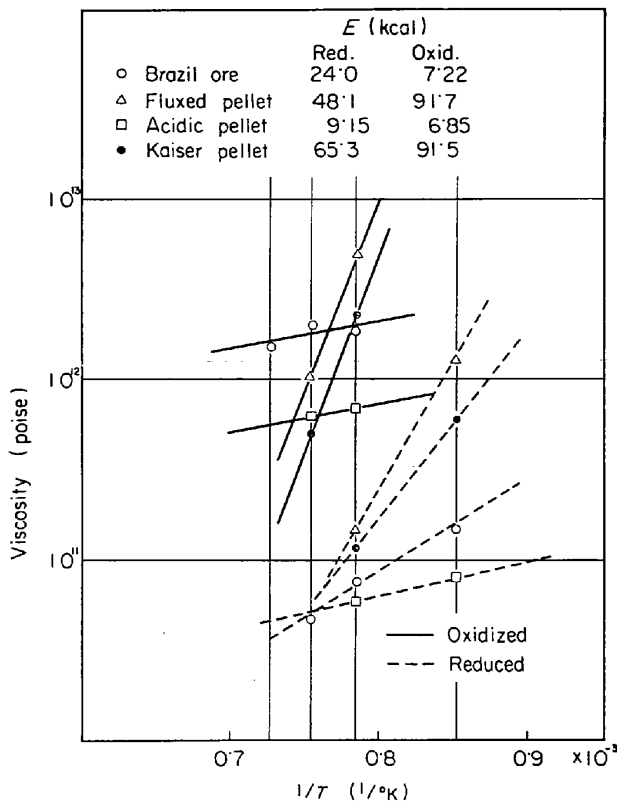


Fig. 8. Relation of viscosity to temperature.

することは不可能であった。

各種ペレットの各温度における粘度を示した Fig. 8 によれば、比較のために併記したブラジル鉱石や酸性ペレットなど塩基性成分を含まない試料は、これを含むものと比較して粘度の温度依存性が小さい。このことは 3.1.2 に述べた塩基度の増加による粘度の温度依存性上昇と対応している。

またカイザーペレットは CaO/SiO_2 比のみで見れば非常に酸性であるが、その軟化特性はむしろ自溶性ペレットに近く、自溶性ペレットにおける CaO の役割を MgO が代行していることがわかる。

3.1.4 において低アルミナ試料の場合に、比較的低温領域で CaO を MgO に置換することによって粘度が上昇した事実と対応している。

なお酸性ペレットが特に他の試料に比して粘度の低い点は、 SiO_2 の添加によつて粘度の上昇した前節の 3.3.1 の実験結果からは説明できないが、3.1.1 の場合には、添加された SiO_2 のかなりの部分が末反応のまま残留していたことを考慮し、本試料の X 線回折により、 α -quartz が存在せず fayalite ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) のみが認められることを考慮すると、相対的に高融点の単独 SiO_2 に対して、低融点の fayalite を含む酸性ペレットが示す低粘度は一応理解できる。3.1.1 の場合も、スラグ化が完全

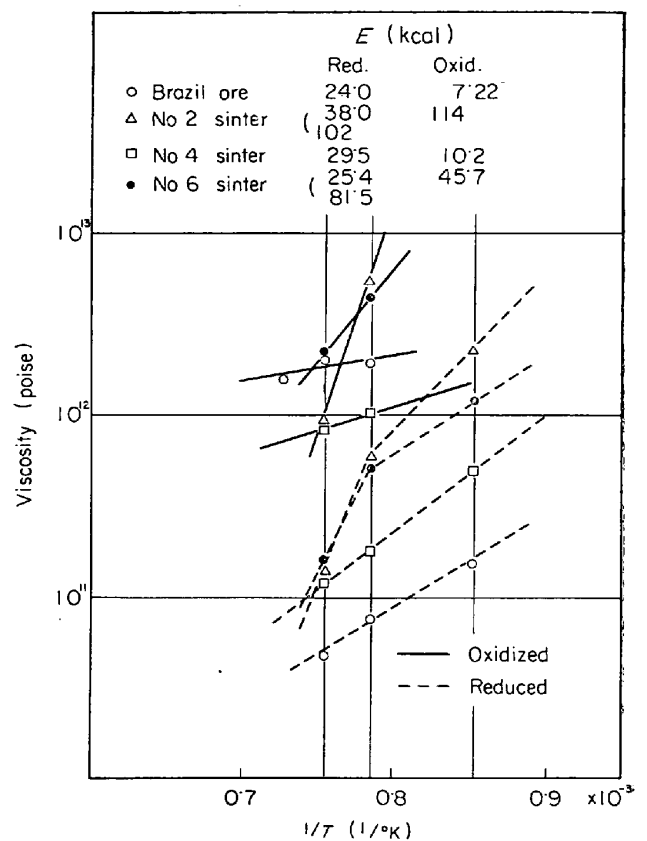


Fig. 9. Relation of viscosity to temperature.

であれば、むしろ SiO_2 の添加によつて粘度は低下するのではないと思われる。

Fig. 9 に焼結鉱の場合を示した。 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.5$ の No 2 焼結鉱の組成付近に粘度の最低点があることは前節 Fig. 3 の場合と一致している。

Fig. 9 からあきらかなように、試薬の場合と異なり、 $1/T$ に対する $\log \eta$ の勾配があまりよい直線性を示さない。また、勾配すなわち活性化エネルギーも試薬の場合と一致しない。この点については次章で検討するが、Table 1 において明らかなように本実験に使用した焼結鉱は試薬による試料に比して Al_2O_3 と MgO が高く、現に還元試料から gehlenite ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) の X 線回折を得ており、成分の相違もかなり影響していると思われる。

なお焼結鉱の塩基度の上昇にともなつてスラグ成分の総量が増加しており、試薬の場合のようにスラグ量一定の条件が満たされていない。

Fig. 10 に、塩基度 ($\text{CaC}/\text{SiO}_2 = 1.5$) を一定としスラグ量を変化させた試薬による実験を示した。この図において、還元試料ではスラグ量の変化が粘度に影響しないのにひきかえ、酸化条件では変化が現われている。前出 Fig. 3 における塩基度 1.5 の還元試料の粘度と、Fig. 10 でスラグ成分を含まない還元試料の粘度が、双

Table 2. Properties of samples after experiment.

Sample	Creep. temp.	Oxidized sample (air)			Reduced sample (CO/CO ₂ =7/3)			
		Spec. gravity		X-ray analysis	Spec. gravity (g/cm ³)			X-ray analysis
		1 000°C	1 050°C		900°C	1 000°C	1 050°C	
Sintered ore	No 2	2.83	2.86	H, CF ₂	2.52	2.52	2.60	W, M, C ₂ AS
	No 4	2.83	2.60	H, CF ₂	2.54	2.51	—	W, M, C ₂ AS, CF
	No 6	2.73	2.74	H, CF ₂	2.51	2.51	2.58	W, M, C ₂ AS, CF
Pellet	acidic	3.20	3.26	H	2.60	2.75	—	W, M, F
	fluxed	3.12	3.10	H, CF ₂	2.66	2.68	—	W, M, C ₂ AS, CF
	Kaiser	3.17	3.36	H	3.16	3.26	—	W, F
Brazil ore		3.44	3.58	H	3.27	3.44	3.50	W

H : hematite
M : magnetite
W : wustite
F : fayalite
C₂AS : gehlenite
CF₂ : hemi-calcium-ferrite
CF : calcium ferrite

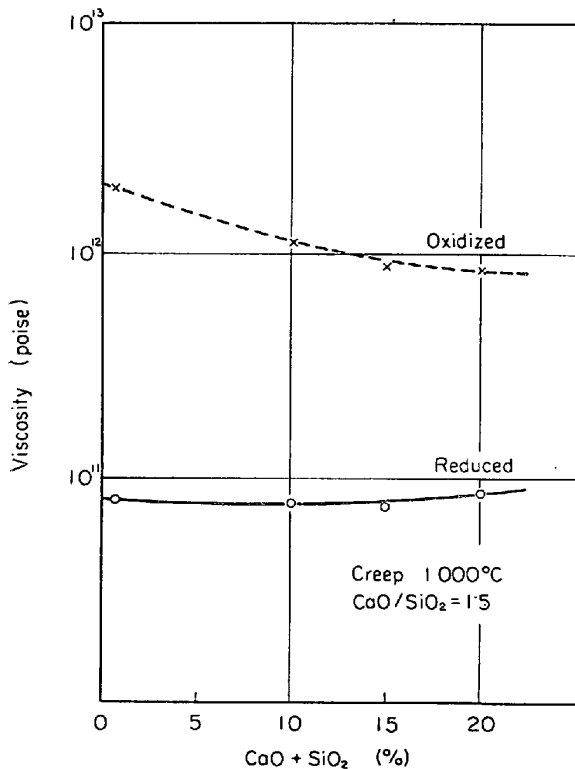


Fig. 10. Effect of slag volume on viscosity.

方ともの 10^{11} poise 付近に接近している。一方酸化状態では母地のヘマタイトの粘度は約 2×10^{12} poise と非常に高いが、添加物によりスラグ化した生成物の粘度は相当低下することが状態図より予想される。このように母体となるものと等粘度のスラグ成分を添加する場合、その添加量は粘度に影響を及ぼさないが、双方が異なる場合にはかなり影響する可能性があるため、この焼結鉱のような場合には補正の方法が必要と思われるが、現状では多成分系における実験が不足しており詳細を明らかにすることができなかつた。

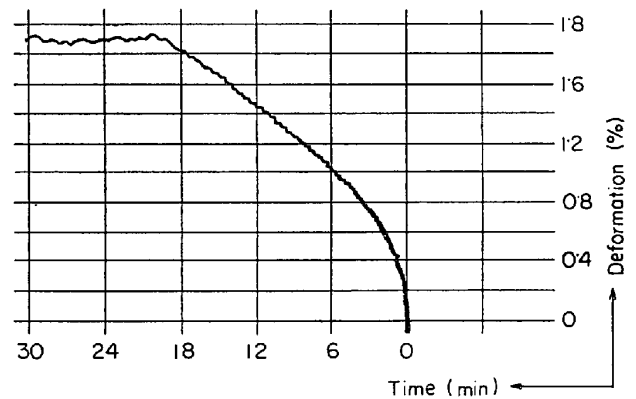


Fig. 11. Example of deformation curve.

参考のため実験後の試料性状を Table 2 に示した。

4. 考 察

本実験方法による見掛粘度を支配している重要な因子のひとつに試料の充填状態がある。

この実験は本来の意図からすれば気孔率零、すなわち完全な均質物質として測定がなされるべきものである。しかるに後述するように、本実験で求めた粘度の温度変化から計算した活性化エネルギーは、従来熔融スラグの粘度から推定される値よりかなり小さく、それぞれの物体が持っている分子構造上の問題以外の要因に支配されている可能性が大きい。

Fig. 11 に粘度測定中のクリープ状態を示す変形曲線の一例を示した。これから明らかなように、荷重による変形の初期に、その変形速度がきわめて速い時期がありその様子はちょうど粘弾性物質に荷重を加えた場合の変形に似ている。(Fig. 11 において途中から変形が停止しているのは、次に述べる試料の抵抗測定をおこなうため、特に荷重を途中で打切つたためで通常の実験では一

定速度で変形を続ける)

この変形初期の数段階で試料への荷重を中止し、装置から取り出して電気抵抗を測定すると(円板状タブレット試料の上下両面に電導性ペイントを塗布し測定した

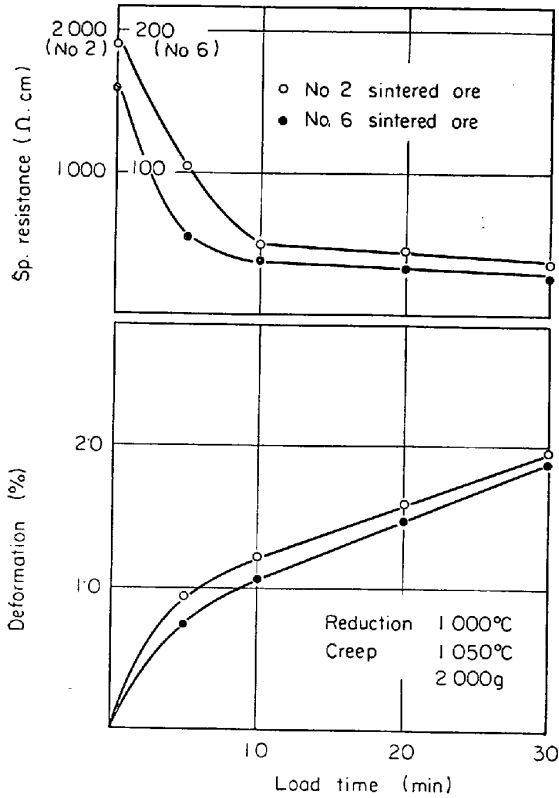
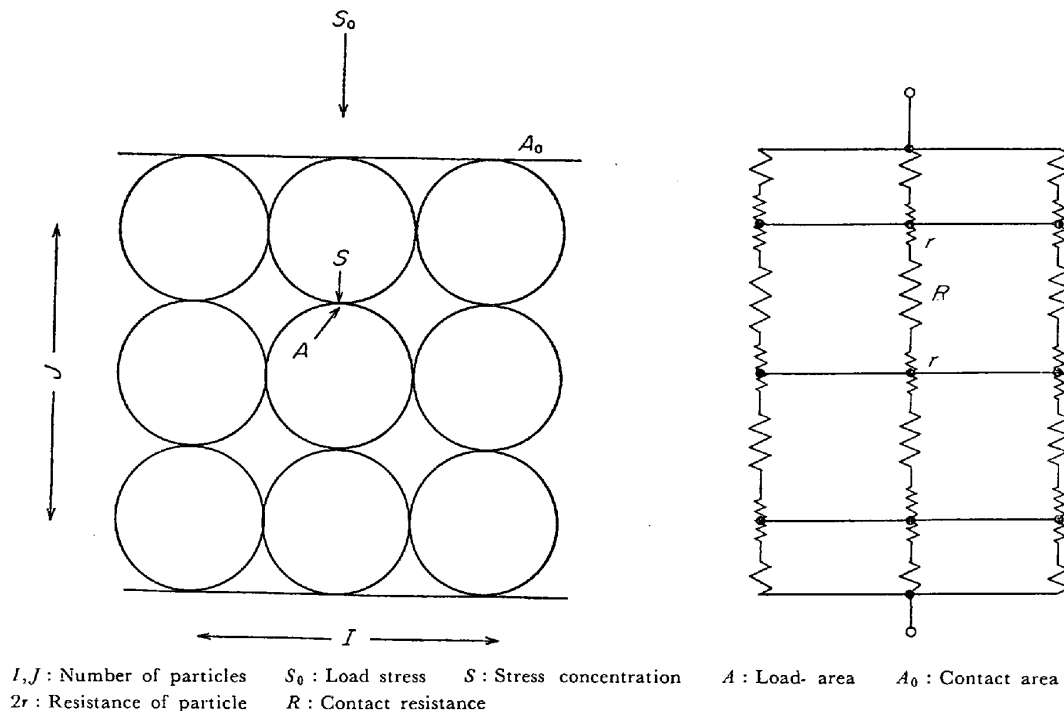


Fig. 12. Specific resistance in relation to deformation.

が、試料の示した抵抗値に比較して、ペイントの抵抗は無視できた) Fig. 12 に示したように、この時期に抵抗値が著しく低下し、これがある一定値に収束するのと、変形速度が一定となり変形曲線が直線状になる時期が一致することがあきらかとなった。

この実験において荷重時間は個々の試料によつて異なるが、荷重除去後も同一温度、同一雰囲気試料を止め全体としては荷重時間以外の条件は等しくなっている。したがつて個々の粒子の物性はほぼ同一状態にあり、荷重あるいは焼結によつて生じた充填状態の差、主として粒子同志の接触面積の差が抵抗値の差となつて現われているものと思われる。本実験で試料に加えた荷重は、実際には粒子間の無数の接触点へ分配されていると考えられるので、もし先に述べた抵抗値の変化が接点での接触面積の増大に起因するとすれば、これは同時に接点における応力集中の緩和をもたらし、したがつて変形速度は減少することになる。

Fig. 13 に充填状態を簡略化したモデルを示した。簡単のため粒子は均一な球とし、充填状態も球が直列に並んだものが平面的に束になつていと仮定する。Fig. 13(a) は J 個の球が垂直に積重なつた列が、 I 列束になつて荷重面の面積 A_0 の円柱を形成し、これに荷重 S_0 が加わつた力学的モデルを表現しており、Fig. 13 (b) は、力学モデルに対応した電気的なモデルを表わしている。すなわち、球体粒子の上下端間の電気抵抗を $2r$ とし、これは中間点で隣の粒子と短絡している。また上下



I, J : Number of particles S_0 : Load stress S : Stress concentration A : Load area A_0 : Contact area
 $2r$: Resistance of particle R : Contact resistance

Fig. 13. Mechanical and electric models.

粒子間の接触抵抗を R とした。

まず電気的モデルについて考察する。モデルにしたがつて回路を作ると、球の1個についての抵抗値は $(2r + R)$ であり、これが I 個並列、さらに J 個直列に接続することになるので、結局試料の上下面間の抵抗は $(2r + R) \cdot J / I$ となる。しかるに、球と球の接触抵抗 R が接点の接触面積 A に反比例する、すなわち $R = a/A$ とすると総抵抗 Ω は

$$\Omega = (2r + a/A) I / J$$

となり、数パーセントの変形量の場合に充填粒子の配列、すなわち、 I 、 J に大きな変動がないとすると結局

$$\Omega = \text{const.} + \alpha/A$$

が得られる。接触面積が時間に対しての増加関数であるとすれば、上式はちょうど Fig. 12 の抵抗値変化に対応している。

次に Fig. 13 (a) の力学モデルについては、総荷重 S_0 と集中応力 S との間には

$$S_0 + A_0 = I \times S \times A$$

の関係が成立し、2.3 節に述べた粘度を求める式

$$dL/dt = S / \eta$$

に S を代入すれば

$$dL/dt = (S_0 + A_0) / (\eta \times I \times A)$$

が得られる。したがって

$$L = K \int_0^t dt / \eta \times A \quad (K: \text{定数})$$

いま粘度 η を一定とし、接触面積が時刻零から t_0 の間に A_1 から A_2 まで増加した後一定となるとすると、変形 L は初め急激に起こり、時間の経過とともに速度が遅くなり、遂には勾配一定の直線となることが数式の上から予想できる。現状では式中に未知項が多いため、方程式の形を完全に把握することはできないが、同一のモデルから出発した力学モデルと電気的モデルの解釈が、ほぼ矛盾なく説明されることから、このような考えに立った実験によつて、充填状態を把握することが可能であると思われる。

従来、ガラス質物質が遷移温度域で、密度や粘性に時間依存性を示すことはよく知られており、理論的な説明も数多くなされている⁹⁾しかし、次に述べるように、今回の実験によつて測定した見掛粘度における活性化エネルギーは、従来遷移温度域のガラスの物性を説明するために原子構造レベルで議論された活性化エネルギーの値にくらべてはるかに低く、何か別のメカニズムに支配されている可能性が強い。

この実験に用いた加圧成型試料は、還元やそれに引続いたクリープ実験を経ても、Photo. 1 に示したように光

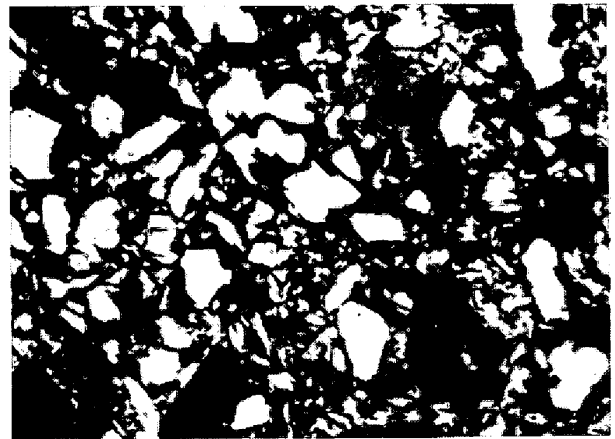


Photo. 1. Sample after creep test. $\times 400$

学顕微鏡で観測しうるほどの結合組織が発達していない。したがってこの実験において変形中の試料は、酸化鉄粒子そのものが変形するというより、むしろ粒子同志がすべりを起こし、これを粒子間に存在するスラグ成分が潤滑したり制動したりしているものと思われ、結局本実験は、その潤滑油の粘度を測定していることになる。

従来測定されている珪酸化合物の粘度は、たとえば純シリカの場合 1300°C で 10^{12} ポアズの程度であり⁴⁾、これを本実験の温度範囲まで外挿した値 10^{20} ポアズは、3.1.1 でヘマタイトに純 SiO_2 を加えた場合の値 10^{11} ポアズに比してきわめて大きい。先の力学モデルの議論の際、集中応力 S を $S = S_0 + A_0 / (I \times A)$ としたが、写真にみるように、また Table 2 において試料の見掛密度がきわめて低いことを考慮すると、粒子の充填はかなりまばらで上式における $A_0 / (I \times A)$ の値は相当大きく、これが文献値に一致しない理由のひとつと思われる。

前章の各実験における活性化エネルギーをまとめて Table 3 に示した。

焼結鉍 No 2, No 6 の場合のように、 $\log \eta$ と $1/T$ の勾配が直線とならず、やむをえず低温域と高温域で別個に活性化エネルギーを求めたものもあつて実験精度に問題の残るケースもあるが、一応傾向として酸性の試料にくらべて塩基性のものの活性化エネルギーが大きいといえそうである。また還元状態に比して酸化状態の活性化エネルギーが大である。測定された活性化エネルギーは数キロカロリーから、100 キロカロリーを越えるものまで広範囲に分布している。

熔融シリカ、あるいは熔融スラグの粘度測定により活性化エネルギーを求める実験はすでに各所でおこなわれている^{4)~6)}。たとえば J. D. MACKENZIE⁷⁾ は純 SiO_2 の 1300°C から 2300°C までの粘度の活性化エネルギーを求め、これが温度の上昇にともなつて 185 kcal/mol か

Table 3. Activation energy of viscosity.

		Al ₂ O ₃	CaO /MgO	E ₇ (Kcal/ mol)	
Reagents	CaO/SiO ₂	0.5	0.6	—	20.0
		1.0	0.6	—	16.0
		1.5	0.6	—	19.0
		2.0	0.6	—	25.5
	(CaO +MgO)/ SiO ₂	1.5	0.6	0.5	36.5
		1.5	0.6	1.0	25.4
		1.5	0.6	2.0	22.3
		1.5	5.0	0.5	7.3
		1.5	5.0	1.0	29.6
		1.5	5.0	2.0	45.7
		CaO /SiO ₂			
Brazil ore	Reduced	—	0.67	—	24.0
	Oxidized	—	0.67	—	7.22
Acidic pellet	Red.	0.16	1.10	1.6	9.15
	Oxid.	0.16	1.10	1.6	6.85
Fluxed pellet	Red.	1.35	1.19	10.5	48.1
	Oxid.	1.35	1.19	10.5	91.7
Kaiser pellet	Red.	0.14	0.71	0.18	65.3
	Oxid.	0.14	0.71	0.18	91.5
Sintered ore No 2	Red.	1.07	2.28	10.0	38.0, 102.0*
	Oxid.	1.07	2.28	10.0	114.0
// No 4	Red.	1.59	2.03	15.0	29.5
	Oxid.	1.59	2.03	15.0	10.2
// No 6	Red.	2.04	1.91	18.7	25.4, 81.5*
	Oxid.	2.04	1.91	18.7	45.7

* Refer to Fig. 4

ら 89 kcal/mol に減少し、これを会合性溶液論の立場で説明している。また、J. O'M. BOCKRIS⁹⁾は SiO₂ にアルカリ金属やアルカリ土類金属酸化物を加えた場合の活性化エネルギーの低下について議論し、添加金属イオンによるシリケート結合の切断に理由づけており、とくに SiO₂ への CaO 添加により活性化エネルギーが 151 kcal/mol から 40 kcal/mol まで減少することを報告している。また、固体中のイオン移動速度に着目して、クリープ速度と電気伝導度における活性化エネルギーをそれぞれ 101 kcal/mol, 72 kcal/mol としている¹⁰⁾。

これら諸研究にもとづく活性化エネルギーの値に対して、本実験の場合は系が複雑である事情はあるにせよ、得られた値のあるものは、従来の粘性理論の立場からすると小さすぎる。

試料の空隙率がクリープ速度を増加させる実験結果は多く提出されているが、その機構は明確でない^{11)~13)}。

なお、本実験で得られた知見を実際の高炉装入物の性状把握に適用する際に注意すべき点は、焼結鉱の場合の

ように構成組織にスラグ結合が多い際には粉碎—加圧成型—焼成(還元)—荷重の過程で容易に粉碎前を代表する組織に復帰すると思われるのに対し、ダイレクトボンドの多いペレットの場合は、試料調製時の粉碎によって破壊された粒子間の組織が成分的には等しくとも力学的な性質は回復せず、異なつた挙動をすることが予想される。このような試料については別途試料調製法を考慮する必要がある。

この研究は緒言に述べたように、元来混在したまま取り扱われてきた装入物の化学変化と物理変化を切り離し、それぞれ個々の物性に立ち戻つたうえでもう一度編成して全体を捉えようとするものであつた。その意味で、充填状態による変動の機構を未知のまま残した本実験は、まだ不十分なものであり、また還元の程度も完全酸化状態と wustite 状態だけといった不完全なものである。

将来は構成鉱物個々の粘度とその温度依存性の測定、またそれらの形状、含有量についての加成性法則の発見が望ましい。

5. 結 論

本研究によるペレット、焼結鉱および試薬による合成試料などの粉末加圧成型試料につき 900~1050°C の見掛粘度の測定の結果、次の事柄があきらかとなつた。

(1) 一般にヴスタイト還元試料に比して、完全酸化試料は粘度が高い。

(2) 合成試料について

a) シリカのみを添加したものは、必ずしもスラグ化が完全でないが、酸化状態では粘度を下げ、還元状態では上昇させる。

b) 塩基度との関連では、塩基度の増大にともなつて酸化状態では単調減少、還元状態では CaO/SiO₂=1.5 付近に粘度の最低点がある。

c) アルミナ含有量の増加は一般に粘度を漸増させる。

d) CaO を MgO に置換する効果についてはアルミナの含有量によつて異なるが、低 Al₂O₃ では低温域での粘度を増加させ、高 Al₂O₃ では低温での粘度を下げ、粘度の温度依存性を小さくする。

(3) ペレット、焼結鉱について

a) 酸化、還元の両状態において、酸性成分のみを含む試料は一般に粘度が低く、温度依存性が小さい。

b) 焼結鉱の場合も合成試料の場合と同様、還元状態で CaO/SiO₂=1.5 付近に粘度の最低点が存在する。

(4) 本実験によつて粘度に関する活性化エネルギーは数 kcal/mol から 100 kcal/mol 以上のものまで存在

するが、この値は分子構造から推定される値に一致しない。

文 献

- 1) 宮武: 窯業協会誌, 70 (1962) 10, p. 284~288
- 2) J. F. SCHAIRER: J. Amer. Ceram. Soc., 33 (1950), p. 164
- 3) 森谷: Bull. Tokyo Inst. Tech., B-No 2 (1955), p. 47
- 4) 斎藤: 日本金属学会誌, 29(1965), p. 619
- 5) G. URBAIN: Compt. Rend., 255(1961), p. 3161
- 6) G. URBAIN: Compt. Rend., 258(1964), p. 562
- 7) J. D. MACKENZIE: J. Amer. Ceram. Soc., 44 (1961), p. 598
- 8) J. O'M. BOCKRIS: Proc. Roy. Soc., 226A(1954), p. 423
- 9) J. O'M. BOCKRIS: Trans. Farad. Soc., 51(1955), p. 1734
- 10) C. F. CLINE: J. Amer. Ceram. Soc., 50(1967),

p. 221

- 11) R. L. COBLE: Ceramic Fabrication Processes, (1958), p. 213 [John Wiley & Sons]
- 12) W. D. KINGERY: Introduction to Ceramics, (1960), p. 621 [John Wiley & Sons]
- 13) R. L. COBLE: J. Amer. Ceram. Soc., 39(1956), p. 377

討 論

【質問】 住友金属 大竹康元

予備還元条件として各試料の還元率はどうか

【回答】 本実験は酸化鉄の還元度をそろえるため、雰囲気、温度を設定して平衡に達せしめている。生成鉱物を確認する意味でX線回折をおこなったのみで化学分析をしておらず、還元率としては把握していない。

【質問】 もつと高い還元率、あるいは他の還元率で実験をしない理由。

【回答】 本研究の趣旨からして、当然他の還元段階についても実験をおこなう予定である。