

# 多元系珪酸塩融体の粘度の概略推算

中島 敬治\*・水上 英夫\*・川本 正幸\*・森田 善一郎\*<sup>2</sup>

Rough Estimation of Viscosity for Multicomponent Silicate Melts

Keiji NAKAJIMA, Hideo MIZUKAMI, Masayuki KAWAMOTO and Zen-ichiro MORITA

**Synopsis :** A method of approximate prediction of the viscosity of multicomponent silicate melts was proposed in view of practical use, on the basis of the relationship between the network parameter deduced from the viscosity of melts and the anion-cation attraction parameter. It was postulated in the method that the anion-cation attraction parameter is considered to be melt-structure (or polymerization)-dependent. The generalized relationship exists between the network parameter and the modified anion-cation attraction parameter.

In order to check the validity of the above estimation method, viscosity data for multicomponent silicate melts have been collated. Theoretical values based on the method show excellent agreement with the experimental data.

**Key words :** viscosity ; anion-cation attraction parameter ; network parameter ; network structure ; silicate melts.

## 1. 緒言

溶融スラグの粘度の測定はそれらの融体内部の構造、特にNetwork構造の推定の上で重要な手段とされている。また製鋼プロセスにおける諸現象などのモデル解析をする上でもそれらは重要な基礎物性値である。2, 3元系の基本組成スラグの粘度測定は数多く行われてきた。しかし実際上問題となる工業上の溶融スラグはより複雑な多元系である場合が多いため、その測定<sup>1)~6)</sup>が少なく、数多い測定値の集積が望まれている。このため多元系スラグの粘度推算方法としてFrenkel型, Arrhenius型の式に基づく既往の粘度測定値の重回帰式など<sup>1)~3)5)</sup>が提案されているが、その適用範囲の狭さ、精度に問題がある。

そこで実用的観点に立ち、粘度の組成、温度依存性をできるだけ忠実に表現し、しかも単純な推算方法として、Iidaら<sup>7)</sup>が示唆した粘度に基づくNetwork構造パラメータと陽イオン・陰イオン間引力パラメータの関係を基に珪酸塩、アルミノ珪酸塩の粘度を表示できる方法を提案した。

## 2. 理論

### 2.1 粘度に基づくNetwork構造パラメータと陽イオン・陰イオン間引力パラメータの関係

Network構造を形成している融体の流動単位は、Network構造を形成していない融体のそれに比べて大きいために移動し難く、その融体の粘度は高い。Iidaら<sup>7)</sup>は、Network構造を形成しているN元系融体の粘度 $\mu$ とその融体がNet-

work構造を形成していないと考えた仮想的な融体の粘度 $\mu_0$ の比を基に、Network構造に起因する粘度増加を評価できるパラメータ $\psi$ を導入した。

$$\psi = \log_{10} (\mu / \mu_0)^2 \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$\mu_0 = \sum_{i=1}^N \mu_{0i} \cdot X_i \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$\mu_{0i} = 1.8 \times 10^{-7} \cdot \frac{(M_i(T_i)_{mp})^{1/2}}{(^{\circ}V_i)_{mp}^{2/3}} \cdot \frac{\exp(H_i/RT)}{\exp(H_i/R(T_i)_{mp})} \quad \dots \dots (3)$$

$$H_i = 5.06 \cdot (T_i)_{mp}^{1.2} \quad \dots \dots \dots (4)$$

なお(3), (4)式は $\mu_{0i}$ (Pa·s),  $M_i$ (kg),  $T$ (K),  $(T_i)_{mp}$ (K),  $(^{\circ}V_i)_{mp}$ (m<sup>3</sup>/mol),  $H_i$ (J/mol)なる単位系の数値およびガス定数 $R=8.3145$ (J/(mol·K))を用いて計算する。ここで $X_i$ ,  $M_i$ ,  $H_i$ はそれぞれ成分iのモル分率, 分子量, 粘度に関する活性化エネルギーである。また $\psi$ はNetwork構造の強さ, 広がりを示すパラメータであり, 融体では $\psi \geq 0$ である。融体がNetwork構造を形成していない場合,  $\psi = 0$ となる。また $\mu_0$ は粗い近似として, 成分iの粘度 $\mu_{0i}$ の加成則から算出できるとした((2), (3)式参照)。 $(^{\circ}V_i)_{mp}$ は成分iの融点 $(T_i)_{mp}$ でのモル体積であり, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>のそれはKirshenbaumら<sup>8)</sup>, 荻野ら<sup>9)10)</sup>による融体での実験値を融点まで外挿して求められる。またSiO<sub>2</sub>, アルカリ土類金属酸化物, アルカリ金属酸化物のそれは実験値が見あたらないが, 前報<sup>11)</sup>で求めた仮想融体のモル体積とその温度係数を用いてそれらを融点まで外挿すれば求められる。これらをTable 1にまとめた。

一方, (5)式で定義するN元系スラグにおける陽イオン・陰イオン間引力パラメータ $P$ もNetwork構造の形成と関係がある。

平成5年10月27日受付 平成6年4月8日受理 (Received on Oct. 27, 1993; Accepted on Apr. 8, 1994)

\* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron&Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

\* 2大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University)

Table 1. Estimated values of  $(^{\circ}V_i)_{mp}$ .

	$(^{\circ}V_i)_{mp}$ ( $\times 10^6 \text{ m}^3/\text{mol}$ )	$(T_i)_{mp}$ (K)
SiO <sub>2</sub>	27.286	2001
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.584 <sup>9)</sup>	2313
MgO	16.156	3073
CaO	23.489	2873
SrO	27.066	2688
BaO	31.786	2190
Li <sub>2</sub> O	20.068	2000
Na <sub>2</sub> O	27.246	1193
K <sub>2</sub> O	40.961	980
CaF <sub>2</sub>	30.615 <sup>9)10)</sup>	1691

$$P = \sum_{i=1}^N P_i \cdot F_i \dots\dots\dots (5)$$

$$P_i = Z_i^+ \cdot Z_i^- / r_i^2$$

$$F_i = Z_i^- \cdot n_i \cdot X_i / \sum_{i=1}^N Z_i^- \cdot n_i \cdot X_i \dots\dots\dots (6)$$

ここで $P_i$ ,  $Z_i^+$ ,  $Z_i^-$ ,  $n_i$ はそれぞれ成分 $i$ の陽イオン・陰イオン間引力, 陽イオンの原子価, 陰イオンの原子価, 陰イオン数である。また $r_i$ は成分 $i$ の陽イオンと陰イオン間の距離であり, たとえば $i=MO$ ならば $r_i=r_{M-O}$ ( $i=MO$ )を意味する。一般に $P_i$ の大きなものほど強いNetwork構造を形成しやすく, また $P_i$ の序列は酸→塩基の序列と一致する<sup>12)</sup>。Iidaら<sup>7)</sup>は $\psi$ と $P$ の間に相関関係があることを見いだした。しかし, 各系ごとに相関関係は異なり, 粘度推算に至らなかった。これは $P$ の評価方法に問題があったためと考えられる。

2.2 従来の実験結果に基づく検討

前述した問題点の解決のため, まず $P_i$ ( $i=MO, M_2O, MF_2$ )の補正を行い, つぎに $P_{SiO_2}$ ,  $P_{Al_2O_3}$ について, それぞれ後述する $SiO_4$ 群,  $AlO_4$ 群の重合度を考慮した相対補正を2および3元系融体の粘度 $\mu$ の実験値を用いて行った。これにより粘度推算のための $\psi$  ( $=\log_{10}(\mu/\mu_0)^2$ ) 対 $P$ の関係の定式化を行った。

2.2.1 基礎パラメータ $P_i$ ( $i=MO, M_2O, MF_2$ )の補正

$P_i$ ( $i=MO, M_2O$ )の計算において陽イオン・陰イオン間距離 $r_{M-O}$ ,  $r_{M-F}$ は融体中における実験値を用いるのが妥当である。早稲田ら<sup>13)~16)</sup>はX線および中性子線回折による構造解析から,  $SiO_2$ - $MO$ 系融体・ガラス (アルカリ土類金属酸化物を $MO$ で表す。M: Mg, Ca),  $SiO_2$ - $M_2O$ 系融体・ガラス (アルカリ金属酸化物を $M_2O$ で表す。M: Li, Na, K)の平均原子間距離 (Si-O, Mg-O, Ca-O, Li-O, Na-O, K-O) とその酸素配位数などの基本的原子配列状態を得ている。イオン間距離としてはこれらの値を用いる。なおSr-O, Ba-OおよびCa-Fの原子間距離については実験値が見あたらないため, Shannon<sup>17)</sup>による6配位のイオン半径の和を用いる。 $r_{M-O}$ ,  $r_{M-F}$ とそれらを基に求めた $P_i$ ( $i=MO, M_2O, MF_2$ )の値をTable 2にまとめた。

2.2.2 基礎パラメータ $P_{SiO_2}$ ,  $P_{Al_2O_3}$ の相対補正

(1)  $SiO_2$ - $MO$ 系,  $SiO_2$ - $M_2O$ 系

珪酸塩融体の基本構造はNetwork formerとして作用する

珪酸陰イオン; 正4面体型の $SiO_4$ を単位としてこれがNetwork状に結合しているイオン (これを $SiO_4$ 群とよぶ) であるが, これらの系の $P_{SiO_2}$ を評価できる $SiO_4$ 群の大きさや形を定量的に決定することは現段階ではできていない。そこで $MO$ および $M_2O$ の添加による $P_{SiO_2}$ の相違について, これらの系での粘度 $\mu$ の実験値を用いて検討する。Fig. 1 (a)および2 (a)はそれぞれ1673K, 1973KにおけるBockrisら<sup>18)19)</sup>および溝口ら<sup>20)</sup>による $SiO_2$ - $MO$ 系融体および $SiO_2$ - $M_2O$ 系融体の粘度 $\mu$ の実験値から $\psi$ を求め,  $P$ に対してプロットした例

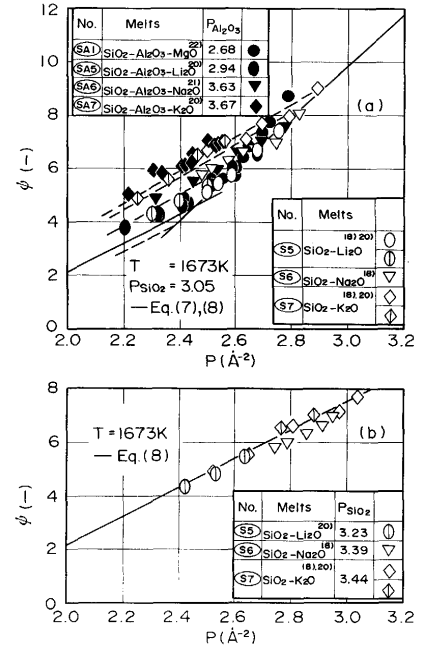


Fig. 1. Relationship between  $\psi$  and  $P$  for  $SiO_2$ - $M_2O$  silicate melts and  $SiO_2$ - $Al_2O_3$ - $MO$ ,  $SiO_2$ - $Al_2O_3$ - $M_2O$  aluminosilicate melts at 1673K.

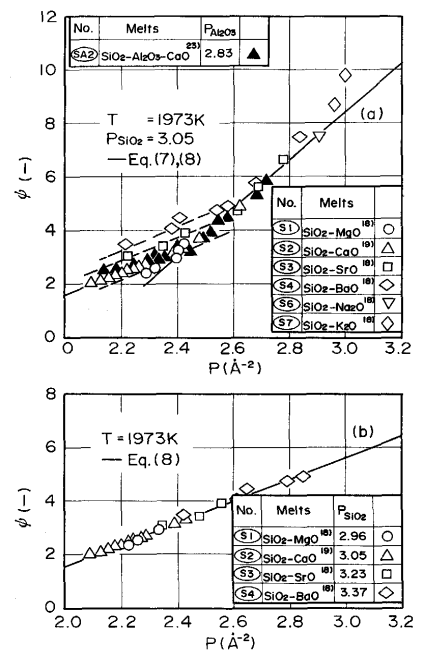


Fig. 2. Relationship between  $\psi$  and  $P$  for  $SiO_2$ - $MO$ ,  $SiO_2$ - $M_2O$  silicate melts and  $SiO_2$ - $Al_2O_3$ - $MO$  aluminosilicate melts at 1973K.

(ただし  $P_{SiO_2} = 3.05$ 一定) である。この関係は系によりまた温度により変化するが、ある  $P$  の値を境としてそれより大きい場合と小さい場合とで勾配の異なる 2 つの直線で近似できることがわかる。珪酸塩を構成している塩基性成分の塩基が強いほど、この境界となる  $MO$ ,  $M_2O$  濃度は低い。すなわち  $X_{MgO} = 0.50$ ,  $X_{CaO} = 0.39$ ,  $X_{SrO} = 0.41$ ,  $X_{BaO} = 0.31$ ,  $X_{Li_2O} = 0.35$ ,  $X_{Na_2O} = 0.25$ ,  $X_{K_2O} = 0.22$  となった。この値は早稲田ら<sup>13)~16)</sup>の  $X$  線および中性子線回折により求められた動径分布関数において  $M-O$  相関の配位数が急激に小さくなる  $MO$  あるいは  $M_2O$  濃度にほぼ一致する。

さらに  $MO$  および  $M_2O$  濃度が低い組成領域(上記の急勾配を与える領域)ではいずれの系も  $\psi$  と  $P$  の間の関係は一つの直線で表わせるが、 $MO$  および  $M_2O$  濃度が高い組成領域(緩勾配領域)、すなわち Network 構造が切断され、重合度の低い  $SiO_4$  群の存在が予想される領域では塩基性成分の塩基が強いほど、 $\psi$  の値が大きい。これは塩基性成分の塩基の強弱がこの組成領域の  $SiO_4$  群の重合度を決定していることを意味する。そこでこれを基に、この  $MO$ ,  $M_2O$  濃度が高い組成領域 (Fig. 1 (a) および 2 (a) における緩勾配領域) の各珪酸塩系の  $P_{SiO_2}$  に対して  $SiO_4$  群の重合度による相対補正を試みる。基準として  $SiO_2-CaO$  系融体 ( $X_{CaO} \geq 0.39$ ) をとり、その  $P_{SiO_2}$  を 3.05 と定めた。これは  $r_{Si-O} = 1.62 \text{ \AA}$  に相当する<sup>15)16)</sup>。基準とした  $SiO_2-CaO$  系融体 ( $X_{CaO} \geq 0.39$ ) に関する  $\psi$  対  $P$  の関係のプロットに一致するように、ほかの系の  $P_{SiO_2}$  を求め、Table 2 に併記した。これらは  $SiO_4$  群の重合度を考慮した  $P_{SiO_2}$  の相対値としての意味をもつ。塩基性成分の塩基が強いほど(すなわち  $P_i, Z_i^+/r_M^2$  :  $i = MO, M_2O$  が小さいほど)、 $P_{SiO_2}$  は大きい。すなわち塩基性が強い  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $BaO$  珪酸塩系では  $SiO_4$  群の重合度は大きい、 $MO$ ,  $M_2O$  の塩基性が弱くなるにしたがって  $SiO_4$  群の重合度は減少するという結果が得られた。この  $P_{SiO_2}$  の相対値を用いて、 $\psi$  対  $P$  の関係を再プロットした結果を Fig. 1 (b) および 2 (b) に示した。図から明らかなようにいずれの温度でもすべての測定値を一つの直線で回帰できた。

## (2) $SiO_2-Al_2O_3-MO$ (または $M_2O$ ) 系

アルミノ珪酸塩融体では、先の  $SiO_4$  群に加えて、もう一つの基本構造であるアルミン酸陰イオン；正 4 面体型の  $AlO_4$  群(酸素 4 配位の  $Al^{3+}_{(4)}$  イオン)が存在する。これらの系においても  $P_{Al_2O_3}$  を評価できるアルミン酸陰イオンの大きさや形を定量的に決定することは現段階ではできていない。そこで  $MO$ ,  $M_2O$  の添加による  $P_{Al_2O_3}$  の相違についても、これらの系での実験値  $\mu$  を用いて検討する。なおこれらの系ではモル比  $X_{Al_2O_3}/X_{MO}$  (または  $X_{M_2O}$ ) = 1 である組成付近を境にしてアルミン酸陰イオンの挙動が変化することが知られていることから、ここでは  $X_{Al_2O_3}/X_{MO}$  (または  $X_{M_2O}$ ) < 1 なる組成領域のみ取り扱う。溝口ら<sup>20)</sup>、神ら<sup>21)</sup>、Marchin<sup>22)</sup> および Kozakevitch<sup>23)</sup> による  $SiO_2-Al_2O_3-MO$  (または  $M_2O$ ) 系融体の粘度  $\mu$  の実験値を用いて、 $\psi$  と  $P$  の関係が基準とした

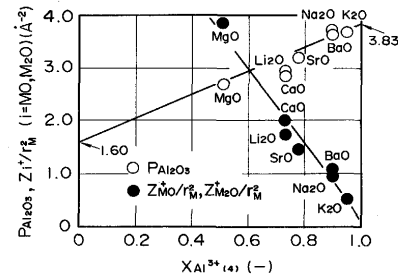


Fig. 3. Relationship between  $P_{Al_2O_3}$ ,  $Z_i^+/r_M^2$  ( $i = MO, M_2O$ ) and  $X_{Al^{3+(4)}}$  for  $SiO_2-Al_2O_3-MO$ ,  $SiO_2-Al_2O_3-M_2O$  aluminosilicate melts.

$SiO_2-MO$  (または  $M_2O$ ) 系融体に関する  $\psi$  対  $P$  の関係のプロットに一致するように、 $SiO_2-Al_2O_3-MO$  (または  $M_2O$ ) 系融体の  $P_{Al_2O_3}$  を求め、Table 2 に併記した。これらは  $AlO_4$  群の重合度による  $P_{Al_2O_3}$  の相対値を示す。  $P_{Al_2O_3}$  も、塩基性成分の塩基が強いほど大きい。この相対値  $P_{Al_2O_3}$  を用いて、 $\psi$  対  $P$  の関係をプロットした結果(ただし  $P_{SiO_2} = 3.05$ 一定)を Fig. 1 (a) および 2 (a) に併記した。  $\psi$  対  $P$  の関係のプロットはすべての系において珪酸塩と同様に、勾配の異なる 2 つの直線で近似できることがわかる。

これらの  $P_{Al_2O_3}$  の値は、溝口ら<sup>20)</sup>、神ら<sup>21)</sup>が求めた酸素 4 配位の  $Al^{3+}_{(4)}$  イオンの存在割合  $X_{Al^{3+(4)}}$  に関係があると推測されるので、両者の関係を調べてみた。  $P_{Al_2O_3}$  および  $Z_i^+/r_M^2$  を  $X_{Al^{3+(4)}}$  に対してプロットした Fig. 3 から明らかなように、  $P_{Al_2O_3}$  と  $X_{Al^{3+(4)}}$ 、および  $Z_i^+/r_M^2$  と  $X_{Al^{3+(4)}}$  の関係は  $M$  によらずそれぞれ一つの直線で回帰でき、密接な関係があることがわかる。この直線を外挿してみると、  $X_{Al^{3+(4)}} = 0$  のとき、  $P_{Al_2O_3} = 1.60$  となり、酸素 6 配位の  $Al^{3+}_{(6)}$  イオンのイオン半径の和から求めた値と  $P_{Al_2O_3}$  は一致した。また  $X_{Al^{3+(4)}} = 1$  のとき、  $P_{Al_2O_3} = 3.83$  となり、酸素 4 配位の  $Al^{3+}_{(4)}$  イオンのイオン半径の和から求めた  $P_{Al_2O_3}$  値のほぼ 2 倍に一致した。これは、塩基性が強い  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $BaO$  アルミノ珪酸塩系では、90%以上の  $Al^{3+}$  イオンが  $AlO_4$  群を形成し、  $SiO_4$  群と同様に Network former として作用するが、  $MO$ ,  $M_2O$  の塩基性が弱くなるにしたがって  $AlO_4$  群は減少し、modifier として作用する  $Al^{3+}_{(6)}$  イオンが増加していき、  $MgO$  アルミノ珪酸塩系中では、  $Al^{3+}$  イオンの約半分が Network former として、残りの半分が modifier として作用すると言う溝口ら<sup>20)</sup>、神ら<sup>21)</sup>の結果を裏付け、さらに  $AlO_4$  群は単純な正 4 面体型ではなく、重合が関与することを示唆している。

## 2.2.3 $\psi$ 対 $P$ の関係に基づく粘度推算方法

上記の検討からつぎのような  $\psi$  対  $P$  の関係の定式化を行い、 Fig. 1 (a), (b) および 2 (a), (b) に併記した。

( $MO$ ,  $M_2O$  濃度が低い組成領域；急勾配領域)

$$\psi = \log_{10} (\mu/\mu_0)^2 = aP + b \quad \dots \dots \dots (7)$$

(ただし  $P_{SiO_2} = 3.05$ 一定)

ここで

Table 2.  $\Gamma_{M-O}$  measured by Waseda<sup>13)~16)</sup> and calculated values of polarizing power  $Z_i^+/r_M^2$  ( $i=MO, M_2O$ ), anion-cation attraction parameter  $P_i$  ( $i=MO, M_2O, MF_2, SiO_2, Al_2O_3$ ).

No.	Melts	$\Gamma_{M-O}, \Gamma_{M-F}$ (Å)	$Z_{MO}^+/r_M^2, Z_{M_2O}^+/r_M^2$	$P_{MO}, P_{M_2O}, P_{MF_2}$	$P_{SiO_2}$	$P_{Al_2O_3}$
(S1)	SiO <sub>2</sub> -MgO	2.16	3.858 <sup>†</sup>	0.857	2.96	2.68
(SA1)	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO					
(S2)	SiO <sub>2</sub> -CaO	2.41	2.0 <sup>†</sup>	0.689	3.05	2.83
(SA2)	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO					
(S3)	SiO <sub>2</sub> -SrO	2.58 <sup>†</sup>	1.436 <sup>†</sup>	0.601	3.23	3.19
(SA3)	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SrO					
(S4)	SiO <sub>2</sub> -BaO	2.75 <sup>†</sup>	1.097 <sup>†</sup>	0.529	3.37	3.72
(SA4)	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BaO					
(S5)	SiO <sub>2</sub> -Li <sub>2</sub> O	2.08	1.731 <sup>†</sup>	0.462	3.23	2.94
(SA5)	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> O					
(S6)	SiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O	2.36	0.961 <sup>†</sup>	0.359	3.39	3.63
(SA6)	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O					
(S7)	SiO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> O	2.66	0.525 <sup>†</sup>	0.283	4.4	3.67
(SA7)	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -K <sub>2</sub> O					
(SAF2)	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaF <sub>2</sub>	2.33 <sup>†</sup>	—	0.368	1.80	—
(SAF0)						

†  $\Gamma_{M-O}, \Gamma_{M-F}$  and  $\Gamma_M$  are estimated from the assumption that the coordination number of M-O and M-F pairs are 6, by using the data reported by Shannon<sup>17)</sup>.

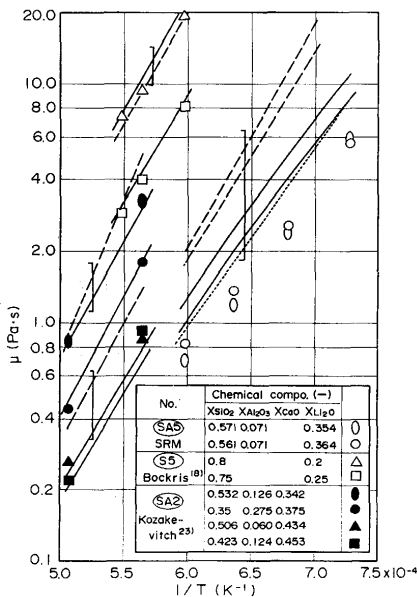


Fig. 4. Comparison between measured and estimated values of viscosity for SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O silicate melts, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO aluminosilicate melts.

— values estimated using this model; Eq. (7),(8).  
 --- values estimated using Riboud's model<sup>2)</sup>.  
 ..... values recommended for SRM by Mills<sup>29)30)</sup>.

$a=9.6165, b=-18.9980$  at 1673K  
 $a=9.3469, b=-18.7329$  at 1773K  
 $a=9.0725, b=-18.7694$  at 1973K

(MO, M<sub>2</sub>O濃度が高い組成領域; 緩勾配領域)

$\phi = \log_{10}(\mu/\mu_0)^2 = aP + b$  ..... (8)

ここで

$a=5.4104, b=-8.6799$  at 1673K  
 $a=4.6239, b=-7.2588$  at 1773K  
 $a=4.0471, b=-6.5314$  at 1973K

なおTable 2 に示した $P_{Al_2O_3}, P_{SiO_2}$ などを用いて(5)式から求めたPで考えれば、およそ $P=2.83 \pm 0.08 \text{ \AA}^{-2}$ を境にして、それ以上の範囲で(7)式が、またそれ以下の範囲で(8)式が適用できる。さらにFig. 4 に一例としてBockrisら<sup>18)</sup>によるSiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O系, Kozakevitch<sup>23)</sup>によるSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO系融体の $\mu$ について、実験値と(7), (8)式による計算値, Riboudら<sup>2)</sup>による計算値を比較して示した。いずれの系においても実験値と本推算方法による計算値の一致は良好であり、またその推算精度はRiboudら<sup>2)</sup>のそれより優っていた。

### 3. 本推算方法の多元系スラグへの適用性

高温熔融スラグの粘度測定に適している振動片粘度計<sup>24)~28)</sup>を製作し、この装置に対する粘度算出式(実験式)を求めた後、つぎの手順で検討を進めた。まず標準試料としてSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O系スラグを用いて高温での振動片粘度計の精度検定を行った。つぎにSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-MgO-CaO-Li<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O系スラグでの実験を行い、これらの測定値とMillsら<sup>6)</sup>, Lanyiら<sup>3)</sup>の実験値を用いて先に述べた多元系スラグの粘度推算方法の妥当性を検討した。

#### 3.1 振動片粘度計の測定原理と粘度算出式

試料液体中で振動片を振動させ、そのとき振動片が受ける粘性抵抗を測定して粘度を求めるのが振動片粘度計の測定原理である。厚みのある振動片(有効面積A)を一定の駆動力下で、その面に平行に正弦的に共振周波数で振動させた場合の粘度算出式はつぎの実験式で与えられる<sup>25)</sup>。

$\rho\mu = K\Lambda^n$  ..... (9)

$K = R_M^2 / (\pi f_a A^2)$  ..... (10)

$\Lambda = (f_a/f)[(f_a/f) \cdot (E_a/E) - 1]^2$  ..... (11)

ここで $R_M$ は振動片粘度計固有の機械的インピーダンスの抵抗分である。そこで密度 $\rho$ と粘度 $\mu$ が既知の標準液を用いて、その積 $\rho\mu$ 対減衰因子 $\Lambda$ の関係のプロットから装置定数Kと $\Lambda$ のべき $n$ を実験的に求めておけば、測定直前の空気中での振動振幅 $E_a$ 、共振周波数 $f_a$ とスラグ中での振動振幅 $E$ 、共振周波数 $f$ を計測することによって、(9)~(11)式によりスラグの $\rho\mu$ 値を知ることができ、よって $\rho$ が与えられるとスラグの粘度を求めることができる。

#### 3.2 実験装置の性能・特性

この振動片粘度計の性能・特性を、2種類の振動片、7種類の試料容器、8種類の標準液を用いて、粘度算出式(9)~(11)に基づいて検討した。振動片には一辺の長さ30mmの正方形平板で、モリブデン製(厚さ0.5mm)、炭化珪素製(1.0mm)のものを用いた。試料容器には内径 $2\delta$ が131.5~40.0mmのものを用いた。標準液はJIS Z 8809に定められている粘度計校正用標準液 JS100, 200, 500, 1000, 2000, 15H, 60Hおよび200Hを用いた。なお振動片粘度計の装置は既に報告している<sup>27)28)</sup>ので省略する。

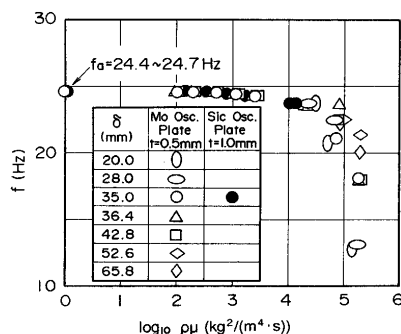


Fig. 5. Dependence of  $f$  and  $\delta$  on  $\rho\mu$  value.

### 3.2.1 振動片の共振周波数に関する特性

この振動片粘度計に対する  $f$  と  $\rho\mu$  の関係におよぼす振動片の種類、試料容器の半径  $\delta$  の影響を Fig. 5 にまとめた。まずモリブデン製振動片の場合について見ると、 $\log_{10}\rho\mu = 2.0 \sim 4.3 \text{ kg}^2/(\text{m}^4 \cdot \text{s})$  (JS100 ~ JS15H 相当) の範囲では、 $f$  は  $\delta$  に依存せず、 $\rho\mu$  が増すと若干減少する。その減少率は空气中 ( $\rho\mu = 0$ ) の共振周波数  $f_a$  に比べて、 $\log_{10}\rho\mu = 3.4, 4.3 \text{ kg}^2/(\text{m}^4 \cdot \text{s})$  でそれぞれ 1.8%, 5.3% であった。この値は Woodward<sup>24)</sup> の 1 ~ 2% に近く、飯田ら<sup>26)</sup> の 15% よりも良好であった。一方、 $\log_{10}\rho\mu \geq 4.7 \text{ kg}^2/(\text{m}^4 \cdot \text{s})$  (JS60H ~ JS200H 相当) の範囲では、 $\delta$  が小さいほど  $f$  は小さくなり、またばらつきも大きい。これは後述する試料容器からの反射波の影響によるものと推定される。なお炭化珪素製振動片についても振動特性は同様であるのでその詳細は省略する。

### 3.2.2 試料容器の大きさに関する特性

振動片の振動によって液体中に生ずる波の波長  $\lambda$  は次式で与えられる。

$$\lambda = 2\pi(\mu/\pi f \rho)^{1/2} \dots\dots\dots (12)$$

振動片の面と試料容器の内壁との距離が  $\lambda$  以上であれば、試料容器壁からの反射波の影響を無視できると言われている<sup>26)</sup>。ここではこの問題について実験的に検討を加えた。前項と同様の実験から、試料容器の半径  $\delta$  と減衰因子  $\Lambda$  の関係に対する  $\rho\mu$  の影響を Fig. 6 にまとめた。図には各条件での  $\lambda, 0.5\lambda$  も示した。まずモリブデン製振動片の場合について見ると、 $\log_{10}\rho\mu = 2.0 \sim 3.4 \text{ kg}^2/(\text{m}^4 \cdot \text{s})$  (JS100 ~ JS2000 相当) の範囲では、 $\Lambda$  は  $\delta$  に依存せず、一定値を示す。また  $\log_{10}\rho\mu = 4.0 \text{ kg}^2/(\text{m}^4 \cdot \text{s})$  (JS15H 相当) の範囲では、 $\delta = 65.75 \sim 35.0 \text{ mm}$  の場合、 $\Lambda$  は  $\delta$  に依存せず一定値を示す。ところが  $\log_{10}\rho\mu \geq 4.7 \text{ kg}^2/(\text{m}^4 \cdot \text{s})$  (JS60H ~ JS200H 相当) の範囲では、 $\delta$  が小さくなると、 $\Lambda$  が増加していく。このような試料容器の大きさの影響は前述した試料容器からの反射波による  $f$  のばらつきと対応している。なお炭化珪素製振動片の特性も同様であるのでその詳細は省略する。

### 3.2.3 振動片粘度計の粘度算出式

上記の振動片粘度計の性能・特性に関する実験的検討から、 $\delta \geq 0.5\lambda$  (すなわち  $\delta = 35 \text{ mm}$  では  $\log_{10}\rho\mu \leq 4.0 \text{ kg}^2/(\text{m}^4 \cdot \text{s})$ ) の範囲であれば、 $f$  および  $\delta$  の影響を無視できることがわ

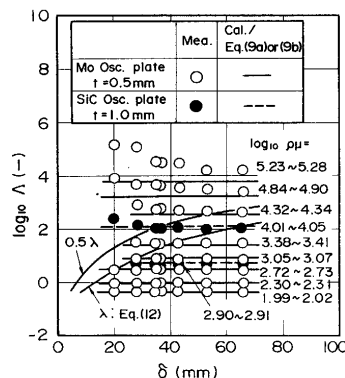


Fig. 6. Plots of  $\log_{10}\Lambda$  against  $\delta$  for various  $\rho\mu$  values.

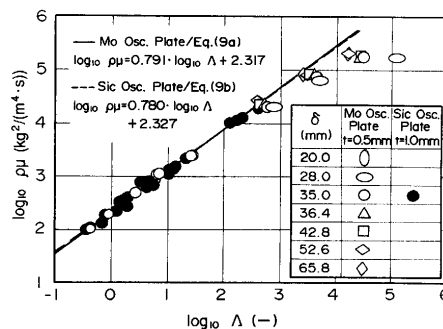


Fig. 7. Plots of  $\log_{10}\rho\mu$  against  $\log_{10}\Lambda$  for various  $\delta$  values.

かった。そこで Fig. 7 に各振動片に対する  $\log_{10}\rho\mu$  対  $\log_{10}\Lambda$  の関係をプロットした。 $\delta \geq 0.5\lambda$  での実験値は (9) 式の直線関係をよく満たしている。この図から実験定数である  $K, n$  が求められる。モリブデン製振動片の場合、 $K = 10^{2.317}$ ,  $n = 0.791$ 、炭化珪素製振動片の場合、 $K = 10^{2.327}$ ,  $n = 0.780$  であり、本実験の範囲内では振動片の種類の影響は小さかった。

### 3.3 標準スラグ試料の粘度

高温での振動片粘度計の精度検定のため、標準スラグ試料 ( $X_{\text{SiO}_2} = 0.561 \sim 0.573$ ,  $X_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.070 \sim 0.071$ ,  $X_{\text{Li}_2\text{O}} = 0.354 \sim 0.364$ ) を溶解し、前述の振動片粘度計で  $\rho\mu$  を測定した。まず電気炉 (SiC 発熱体) において、モリブデン製のつぼ (内径 70mm) 内で試料スラグを所定温度で溶解し、十分攪拌後、さらに 30 分間一定温度に保持した。つづいてモリブデン製振動片を試料スラグ中に浸漬して、振動振幅が約  $10^3 \text{ s}$  にわたって変化しないことを確認した後、約  $2 \text{ K/min}$  の降温過程で  $\rho\mu$  を測定した。 $\mu$  を求めるためには  $\rho$  の値が必要である。ここでは著者によるモル体積推算方法<sup>11)</sup>を基に計算した。 $\mu$  について本実験結果と Mills ら<sup>29)30)</sup>の推奨値を比較し、Fig. 4 に併記した。本実験結果は若干低めであるが、この振動片粘度計の高温での測定精度が比較的良好であることが確認された。

### 3.4 多元系スラグに対する本推算方法の妥当性

最後にこの  $\phi$  対  $P$  の関係による粘度推算方法の多元系への適用性についてアルミノ珪酸塩 5 および 6 元系融体を例に

とり検討する。

Table 3 に示した 6 種類の SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-MgO-CaO-Li<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O 系スラグ融体を対象として振動片粘度計を用いて同様の方法で  $\rho\mu$  を測定した。この際、黒鉛製のつば (内径 70mm) および炭化珪素製振動片を用いた。Fig. 8 に本実験値、Mills ら<sup>6)</sup>、Lanyi ら<sup>3)</sup> の実験値と (8) 式による計算値、Riboud ら<sup>2)</sup> による計算値を比較して示した。いずれの系においても実験値と本推算方法による計算値の一致は良好であり、またその推算精度は Riboud ら<sup>2)</sup> のそれより優っていた。これにより本推算方法の多元系への適用の妥当性を確認した。なおアルミノ珪酸塩への CaF<sub>2</sub> 添加は、SiO<sub>4</sub> 群の重合度のみに影響を与えるとして P<sub>SiO<sub>2</sub></sub> を見積った (Table 2 参照)。

Table 3. Chemical composition of casting powders used in viscosity measurements.

No.		Chemical compositions (-)							
		XSiO <sub>2</sub>	XAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	XCaf <sub>2</sub>	XMgO	XCaO	XLi <sub>2</sub> O	XNa <sub>2</sub> O	XK <sub>2</sub> O
SAF9 Mills <sup>6)</sup>	KR	0.447	0.045	0.125	0.018	0.285		0.080	
	MP	0.442	0.039	0.033	0.038	0.372		0.076	
SAF10 Lanyi <sup>3)</sup>	A4	0.414	0.050	0.026	0.011	0.452		0.046	
	C4	0.408	0.055	0.029	0.018	0.431		0.047	0.012
SAF9 This Work	D2	0.434	0.047	0.117	0.041	0.268		0.093	
	D3	0.415	0.042	0.112	0.038	0.276	0.026	0.091	
	D4	0.398	0.046	0.120	0.043	0.268	0.038	0.087	
	D12	0.363	0.047	0.125	0.139	0.232		0.094	
	D15	0.329	0.044	0.122	0.135	0.184	0.083	0.103	
	E12	0.325	0.022	0.165	0.171	0.143		0.133	

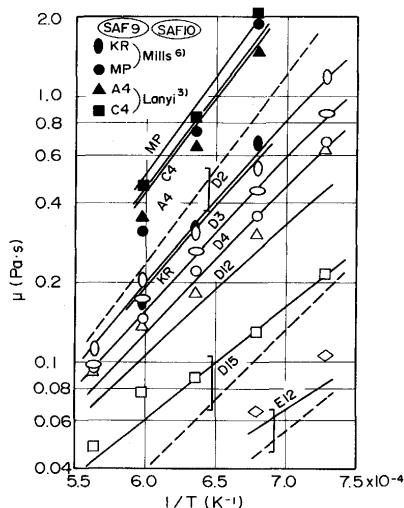


Fig. 8. Comparison between measured and estimated values of viscosity for casting powders.

— values estimated using this model; Eq. (8).  
 --- values estimated using Riboud's model<sup>2)</sup>.

## 4. 結言

粘度に基づく Network 構造パラメータと陽イオン・陰イオン間引力パラメータの関係を基に、後者に SiO<sub>4</sub> 群および AlO<sub>4</sub> 群による Network 構造形成を考慮した補正を施すことにより珪酸塩およびアルミノ珪酸塩の粘度推算方法を提案した。また 2 ~ 6 元系融体に対してその妥当性を確認した。

## 文 献

- 1) 小坂岑雄, 袁輪 晋: 鉄と鋼, **52** (1966), p.1039
- 2) P.V.Riboud, Y.Roux, L.D.Lucas and H.Gaye: Fachber. Huettenprax. Metallweiterverarb., **19** (1981), p.859
- 3) M.D.Lanyi and C.J.Rosa: Metall. Trans. B, **12B** (1981), p.287
- 4) M.D.Lanyi and C.J.Rosa: Ironmaking Steelmaking, **9** (1982), p.25
- 5) 小山邦夫, 長野 裕, 中野武人: 製鉄研究, (1984) 324, p.39
- 6) K.C.Mills, A.Olusanya, R.Brooks, R.Morrell and S.Bagha: Ironmaking Steelmaking, **15**(1988), p.257
- 7) T.Iida, Z.Morita and T.Mizobuchi: 3th Int. Conf. on Molten Slags and Fluxes, Glasgow, (1988), p.199
- 8) D.Kirshenbaum and J.A.Chahill: Inorg. Nucl. Chem., (1960) 14, p.238
- 9) 荻野和己, 原 茂太: 鉄と鋼, **63** (1977), p.2141
- 10) 荻野和己, 原 茂太: 鉄と鋼, **64** (1978), p.523
- 11) 中島敬治: 鉄と鋼, Vol.80 (1994) No.8掲載予定
- 12) 大谷正康: 鉄冶金熱力学, (1971), p.140 [日刊工業新聞社]
- 13) 早稲田嘉夫, 水渡英昭: 鉄と鋼, **62** (1976), p.1493
- 14) Y.Waseda and H.Suito: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **17** (1977), p.82
- 15) 早稲田嘉夫, 水渡英昭, 白石 裕: 日本金属学会誌, **41** (1977), p.1068
- 16) Y.Waseda and J.M.Toguri: Metall. Trans. B, **8B** (1977), p.563
- 17) R.D.Shannon: Acta Crystallogr. Sect. A, **A32** (1976), p.751
- 18) J.O'M.Bockris, J.D.Mackenzie and J.A.Kitchener: Trans. Faraday Soc., **51** (1955), p.1736
- 19) J.O'M.Bockris and D.C.Lowe: Proc. Roy. Soc., **A226** (1954), p.423
- 20) 溝口数一, 岡本一徳, 杉之原幸夫: 日本金属学会誌, **46** (1982), p.1055
- 21) 神 隆浩, 溝口数一, 杉之原幸夫: 日本金属学会誌, **42** (1978), p.775
- 22) J.S.Machin and T.B.Yee: J. Am. Ceram. Soc., **37** (1954), p.177
- 23) P.Kozakevitch: Rev. Metall. (Paris), **57** (1960), p.149
- 24) J.G.Woodward: J. Acoust. Soc. Am., **25** (1953), p.147
- 25) 川田裕郎: 計量管理技術双書 (1), 改訂 粘度, (1969), p.139 [コロナ社]
- 26) 飯田孝道, 川本正幸, 藤本慎司, 森田善一郎: 鉄と鋼, **71** (1985), p.1490
- 27) 徳田将敏, 山本俊行, 中島敬治, 中島英雄, 川口清彦: 住友金属, **42** (1990), p.247
- 28) M.Tokuda, K.Nakajima, T.Yamamoto, H.Nakajima and K.Kawaguchi: The Sumitomo Search, (1990) 44, p.368
- 29) K.C.Mills and N.Machingawuta: NPL Report, DMM(A)9, August, (1991)
- 30) C.P.Broadbent, M.Franken, D.Gould and K.C.Mills: 4th Int. Conf. on Molten Slags and Fluxes, Sendai, (1992), p.439