

三元系 $\text{CaO-SiO}_2\text{-M}_x(\text{F}, \text{O})_y$ および $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ スラグの粘度

安河内 利一*・中島 邦彦*²・森 克巳*²

Viscosity of Ternary $\text{CaO-SiO}_2\text{-M}_x(\text{F}, \text{O})_y$ and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Melts

Toshikazu YASUKOUCHI, Kunihiko NAKASHIMA and Katsumi MORI

Synopsis : Effects of additives (Li_2O , Na_2O , K_2O , MgO , BaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , NaF , CaF_2) on viscosities of CaO-SiO_2 ($\text{CaO/SiO}_2=1$) melts have been studied by a crucible-rotating method. Viscosities of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ melts also have been measured.

The addition of Al_2O_3 lead to increase the viscosities of CaO-SiO_2 ($\text{CaO/SiO}_2=1$) melts, and the viscosities of CaO-SiO_2 ($\text{CaO/SiO}_2=1$) melts decreased with the addition of the other elements. The viscosities of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ melts of constant CaO content decreased with the substitution of Fe_2O_3 for Al_2O_3 .

Iida's equation for viscosity reproduced the experimental viscosity data for CaO-SiO_2 ($\text{CaO/SiO}_2=1$) melts except for high Al_2O_3 content (40 mass% Al_2O_3) slag.

Key words : viscosity; additive; CaO-SiO_2 ($\text{CaO/SiO}_2=1$) melts; $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ melts.

1. 緒言

熔融フラックス・スラグの粘度は温度および組成の変化を敏感に反映し変化するため、融体の特徴を表す最も重要な物性値である。また、実操業上においても反応速度や流動性に影響を与える制御因子の一つであり、金属製造プロセスにおける諸現象のモデル解析を行う上でも重要な基礎物性値である。従来から、二元あるいは三元系の基本組成スラグについての粘度測定は数多く行われてきたが、その測定値は測定者により $\pm 25\%$ 程度、場合によっては $\pm 50\%$ 以上の相違があると報告されている¹⁾。近年では高温反応プロセスのいっそうの高度化・精密化の要望に伴い、熔融フラックス・スラグはより複雑な多成分系が用いられるようになりつつあり、基本組成のフラックス・スラグをはじめとして数多くの系・組成についての精度の良い粘度測定と、適用範囲が広く精度の良い粘度の推算式が望まれている¹⁻³⁾。

連続铸造用フラックスの粘度測定に関する報告⁵⁻¹²⁾はあるものの、測定値のばらつきが大きく、添加成分の影響を系統的に調査した報告例はない。また、溶銑の脱磷・脱硫に利用が考えられている $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系スラグについては粘度のデータ自体がないのが現状である。そこで、本研究では、三元系スラグの粘度の基礎データを蓄積することを目的に、自作の外筒ルツボ回転法を用いて CaO-SiO_2 ($\text{CaO/SiO}_2=1$)スラグの粘度に及ぼす添加成分の影響を系統

的に調査し、従来の測定値と比較・検討した。さらに、従来報告例がない $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系スラグの粘度の測定も行った。

2. 実験方法

2.1 測定装置

粘度の測定には、Fig. 1に示す自作のルツボ回転式粘度測定装置を用いた。加熱炉はコンパクトで十分に広い均熱帯を得るために、棒状の SiC 発熱体12本を井桁状に組んで用いており、 $\pm 5\text{K}$ の均熱帯は約80 mmであった。温度は、外径6 mmの保護管に挿入したR型熱電対をルツボの真横に位置させて測定した。炉心管の上下は水冷キャップで覆われており、実験雰囲気調整可能である。ルツボの支持台はモーターに接続しており、回転数を変化できるが、予備実験の結果から本測定は60 rpmで行った。融体の粘性によってロッドに生じるトルクは、Fig. 1(a)に示すような市販の差動トランスを改良したものを用いて、電位差に変換して検出した。また、測定にはFig. 1(b)に示したPt-20mass%Rh製のルツボ(外径30 mm, 高さ27 mm, 肉厚1 mm)およびロッド(直径12 mm, 高さ4 mm, 棒の直径2 mm)を用いた。

なお、オイルダンパーのオイルの粘度、モーターの回転数、ルツボの形状、ロッドの浸漬深さ、トーションワイヤー(ピアノ線)の径と長さの影響などの装置の検定は、

平成11年3月1日受付 平成11年5月14日受理 (Received on Mar. 1, 1999; Accepted on May 14, 1999)

* 九州大学大学院生(現:日本タングステン(株))(Graduate Student, Kyushu University, now Nippon Tungsten Co., Ltd.)

*² 九州大学工学部(Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812-8581)

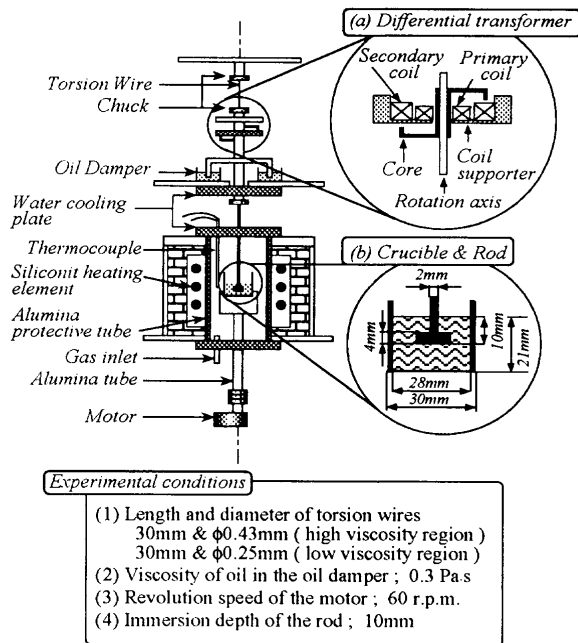


Fig. 1. Apparatus for viscosity measurement and the experimental conditions.

粘度既知のシリコンオイルを用いて行った。決定した測定条件を Fig. 1 中に示す。シリコンオイルの粘度と作動トランスに生じる電位差との間の良好な直線関係¹⁴⁾から、各トーションワイヤーの検量線を作成し、粘度域に応じて使用した。

2.2 試料

CaO-SiO₂系スラグについてはCaO/SiO₂=1として、アルカリ、アルカリ土類、両性酸化物、フッ化物の添加量を変化させて粘度を測定した。CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃系については融点が1723K以下の組成について粘度を測定した。試料用試薬として、SiO₂ (純度99%以上)、Fe₂O₃ (純度98%以上)は一級試薬を、Li₂O, Na₂O, K₂O, CaO, BaOについてはすべて特級の炭酸塩を、MgO, Al₂O₃, NaF, については特級試薬を、TiO₂, CaF₂にはCP級試薬を使用した。これらの試薬を所定の組成に秤量し、乳鉢で十分混合した後、白金ルツボを用いて大気中で溶融攪拌後、白金皿に流し出したものを粉碎して測定用試料とした。ただし、フッ化物を含む試料はあらかじめ50%CaO-50%SiO₂の母スラグを準備し、測定前にフッ化物を乳鉢で十分混合して測定用試料とした。なお、フッ化物を含む試料ではフッ素の揮発が、Fe₂O₃を含む試料ではFe²⁺とFe³⁺の存在が考えられるため、粘度測定後の全ての試料について組成分析を行った。その他の試料については、粘度測定後の一部の試料について組成分析を行った。Table 1および2に、調合組成、分析組成、粘度測定の温度範囲および粘度の測定結果をまとめて示す。

2.3 測定操作

測定は、1853K以下の温度で20~50Kの間隔で温度を下げながら各測定温度に約30分間保持した後に3回行った。また、温度上昇時についても同様に測定を行った。降温時

Table 1. Initial and final compositions, and temperature range and viscosity for CaO-SiO₂ based slags.

Slag type	Slag composition (mass%)					Temperature range (°C)	Viscosity log η (Pa.s) = -A+B/T		
	Initial		Final				A	B(×10 ⁴)	
	CaO	SiO ₂	addition	CaO	SiO ₂ , Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O				
A-0	50.0	50.0	-			1530 - 1570	-4.504	0.704	
A-1	49.0	49.0	Li ₂ O : 2			1400 - 1550	-4.634	0.703	
A-2	47.5	47.5	Li ₂ O : 5	48.0	46.2 5.3	1300 - 1450	-5.558	0.804	
A-3	45.0	45.0	Li ₂ O : 10	45.7	43.4 10.4	1350 - 1500	-5.121	0.688	
A-4	42.5	42.5	Li ₂ O : 15			1330 - 1480	-3.951	0.445	
A-5	47.5	47.5	Na ₂ O : 5			1520 - 1570	-3.172	0.448	
A-6	45.0	45.0	Na ₂ O : 10			1405 - 1485	-3.563	0.491	
A-7	42.5	42.5	Na ₂ O : 15			1520 - 1570	-4.303	0.609	
A-8	41.2	41.2	Na ₂ O : 17.6	40.6	38.5 15.9	1470 - 1560	-3.821	0.516	
A-9	47.5	47.5	K ₂ O : 5	46.7	46.4 4.0	1525 - 1565	-6.175	1.008	
A-10	45.0	45.0	K ₂ O : 10	46.6	45.0 7.2	1495 - 1565	-4.791	0.746	
A-11	42.5	42.5	K ₂ O : 15	42.5	41.7 11.7	1535 - 1575	-4.131	0.607	
A-12	40.0	40.0	K ₂ O : 20	40.1	41.6 17.3	1530 - 1565	-5.111	0.780	
	CaO	SiO ₂	addition	CaO	SiO ₂ , MgO, BaO				
B-1	45.0	45.0	MgO : 10			1500 - 1560	-4.712	0.706	
B-2	42.5	42.5	MgO : 15			1525 - 1575	-3.919	0.553	
B-3	40.0	40.0	MgO : 20			1545 - 1585	-5.752	0.858	
B-4	45.0	45.0	BaO : 10			1480 - 1560	-5.062	0.794	
B-5	42.5	42.5	BaO : 15			1450 - 1550	-5.313	0.839	
B-6	40.0	40.0	BaO : 20			1420 - 1520	-5.196	0.802	
	CaO	SiO ₂	addition	CaO	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , FeO				
C-1	45.0	45.0	Al ₂ O ₃ : 10	44.6	44.6 9.9	1475 - 1550	-4.406	0.739	
C-2	40.0	40.0	Al ₂ O ₃ : 20	39.7	37.1 19.5	1405 - 1525	-7.307	1.286	
C-3	35.0	35.0	Al ₂ O ₃ : 30	36.0	32.1 29.8	1500 - 1550	-7.107	1.278	
C-4	30.0	30.0	Al ₂ O ₃ : 40	31.0	25.6 40.1	1500 - 1550	-9.622	1.745	
C-5	45.0	45.0	Fe ₂ O ₃ : 10			7.4 1.7	1450 - 1550	-5.629	0.884
C-6	40.0	40.0	Fe ₂ O ₃ : 20			16.8 4.4	1450 - 1550	-4.401	0.617
C-7	35.0	35.0	Fe ₂ O ₃ : 30			25.2 4.2	1400 - 1550	-4.865	0.686
C-8	30.0	30.0	Fe ₂ O ₃ : 40			33.4 6.0	1400 - 1550	-4.872	0.670
C-9	45.0	45.0	TiO ₂ : 10				1475 - 1550	-4.927	0.750
C-10	40.0	40.0	TiO ₂ : 20				1405 - 1525	-5.022	0.716
C-11	35.0	35.0	TiO ₂ : 30				1500 - 1550	-4.215	0.560
C-12	30.0	30.0	TiO ₂ : 40				1500 - 1550	-4.343	0.569
	CaO	SiO ₂	addition	CaO	SiO ₂ , Na ₂ O, NaF, CaF ₂				
D-1	47.5	47.5	NaF : 5	48.1	46.8 2.0 2.2	1400 - 1540	-4.976	0.774	
D-2	45.0	45.0	NaF : 10	46.8	45.3 2.6 4.6	1400 - 1550	-4.839	0.709	
D-3	42.5	42.5	NaF : 15	44.2	44.7 0.8 10.8	1350 - 1500	-4.400	0.602	
D-4	40.0	40.0	NaF : 20	42.2	42.8 3.3 12.2	1300 - 1500	-4.328	0.542	
D-5	47.5	47.5	CaF ₂ : 5	49.9	48.1 4.5	1525 - 1565	-4.574	0.693	
D-6	45.0	45.0	CaF ₂ : 10	48.5	45.8 6.6	1510 - 1560	-4.271	0.611	
D-7	42.5	42.5	CaF ₂ : 15	49.4	44.2 10.0	1500 - 1560	-4.110	0.550	
D-8	40.0	40.0	CaF ₂ : 20	48.2	41.7 14.4	1490 - 1540	-3.856	0.482	

Table 2. Initial and final compositions, and temperature range and viscosity for CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ slags.

Slag type	Slag composition (mass%)					Temperature range (°C)	Viscosity log η (Pa.s) = -A+B/T	
	Initial			Final			A	B(×10 ⁴)
	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO			
E-1	60.0	30.0	10.0	9.4	0.7	1450 - 1550	-7.052	1.071
E-2	60.0	20.0	20.0	17.1	2.0	1450 - 1550	-6.321	0.929
E-3	60.0	10.0	30.0	25.7	3.3	1450 - 1550	-5.035	0.675
E-4	50.0	40.0	10.0	8.3	1.3	1450 - 1550	-5.386	0.832
E-5	50.0	30.0	20.0	16.7	2.9	1450 - 1550	-5.661	0.826
E-6	50.0	20.0	30.0	26.0	4.3	1450 - 1550	-4.658	0.599
E-7	50.0	10.0	40.0	34.2	5.6	1450 - 1550	-5.568	0.754
E-8	40.0	30.0	30.0	24.9	4.7	1450 - 1550	-4.667	0.596
E-9	40.0	20.0	40.0	35.2	5.6	1450 - 1550	-4.449	0.548
E-10	40.0	10.0	50.0	43.3	6.6	1450 - 1550	-4.219	0.486
E-11	40.0	-	60.0	51.5	7.6	1450 - 1550	-3.952	0.406
E-12	30.0	20.0	50.0	43.3	6.5	1450 - 1550	-4.131	0.462
E-13	30.0	10.0	60.0	54.3	4.8	1400 - 1550	-3.971	0.417
E-14	30.0	-	70.0	61.8	8.5	1400 - 1550	-3.547	0.333

と昇温時の合計6回の測定電位差の平均をその温度の測定値とした。この電位差をあらかじめ作成しておいた検量線の式に代入し見掛けの粘度を求めた後、各温度におけるPt-20mass%Rh製ルツボおよびロッドの熱膨張分を補正して粘度とした。繰り返し測定の誤差および昇温時と降温時の測定誤差は±2.5%程度であった。なお、フッ化物とFe₂O₃を含むスラグについてはArガス雰囲気中で、その他のスラグは大気中でそれぞれ粘度の測定を行った。

Table 3. Chemical compositions of SRM2 and of slags used in this study.

	(mass%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅
SRM2	63.70	14.40	20.60	0.13	0.40	<0.10	0.40	<0.10	<0.01
Slag 1	63.04	14.34	20.21	0.63	0.55	0.14	0.38	-	-
Slag 2	62.49	15.16	21.31	0.50	0.63	0.14	0.39	-	-

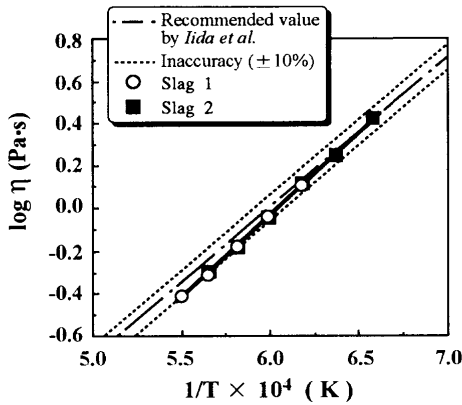


Fig. 2. Temperature dependence of viscosities of SRM2 and of the slags used in this study.

3. 結果および考察

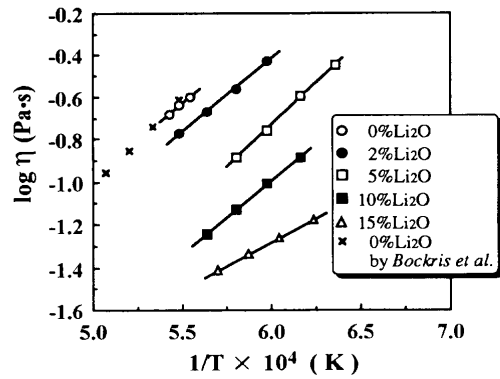
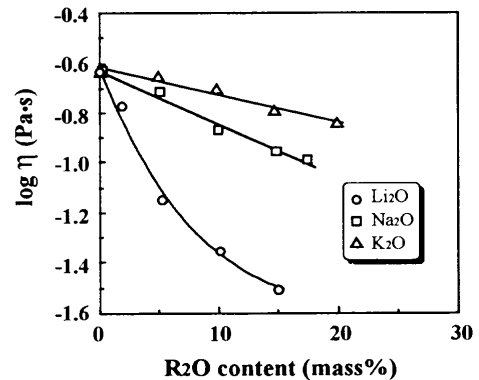
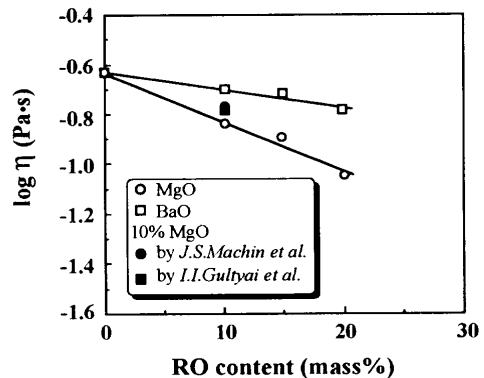
3-1 粘度測定装置の検定

粘度測定装置の高温での検定を目的として、高温用の粘度標準試料として報告されているSRM2^{1,3)}組成の試料を作製し、その粘度の測定を行った。Table 3にSRM2および本研究で2回測定した試料の測定後の組成を示す。また、Fig. 2に測定結果をSRM2の報告値¹⁾とともに示す。一点鎖線はSRM2の推奨粘度値を示しており、点線は推奨粘度値の不確かさ(±10%)を示している。本実験で測定したSlag1およびSlag2の測定後の組成はSRM2と若干異なるものの、2回の測定の粘度値は良い一致を示しており、再現性が良いことがわかる。また、文献値とも比較的良い一致を示しており、精度良い測定が行われていると考えられる。

3-2 CaO-SiO₂ (CaO/SiO₂=1)スラッグの粘度に及ぼす添加成分の影響

Fig. 3に粘度の測定結果の一例としてLi₂O-CaO-SiO₂系スラッグのlog ηと1/Tの関係を示す。測定値はいずれの組成においても良好な直線関係を示しており、Arrheniusの関係を満足している。また、50CaO-50SiO₂の粘度の測定値は文献値⁵⁾と良い一致を示している。その他のCaO-SiO₂系スラッグにおいてもTable 1に示すlog ηと1/Tの直線関係が成立していた。

Fig. 4およびFig. 5に1823KにおけるCaO-SiO₂ (CaO/SiO₂=1)スラッグの粘度に及ぼすアルカリおよびアルカリ土類金属酸化物の添加の影響を示す。アルカリおよびアルカリ土類金属酸化物は融体中でイオン解離して珪酸網目構造を破壊するため、Fig. 4および5に見られるように添加物

Fig. 3. Temperature dependence of viscosities of the Li₂O-CaO-SiO₂ slags.Fig. 4. Changes in viscosities of CaO-SiO₂-R₂O slags with R₂O content at 1823K.Fig. 5. Changes in viscosities of CaO-SiO₂-RO slags with RO content at 1823K.

濃度の増加により粘度は減少している。Fig. 4より、特にLi₂O添加による粘度の減少が顕著であることがわかる。また、Fig. 5より10 mass% MgOの測定値は文献値⁶⁾よりも若干小さな値となっていることがわかる。Table 1のlog ηと1/Tの直線の勾配から求めた見掛けの粘性の活性化エネルギーはアルカリ金属酸化物系で85~193 kJ/molで、アルカリ土類金属酸化物系で106~165 kJ/mol程度であった。

Fig. 6に1823KにおけるCaO-SiO₂ (CaO/SiO₂=1)スラッグの粘度に及ぼす両性酸化物の添加の影響を示す。なお、Fe₂O₃系スラッグにはTable 1に示すようにFeOの存在が確認

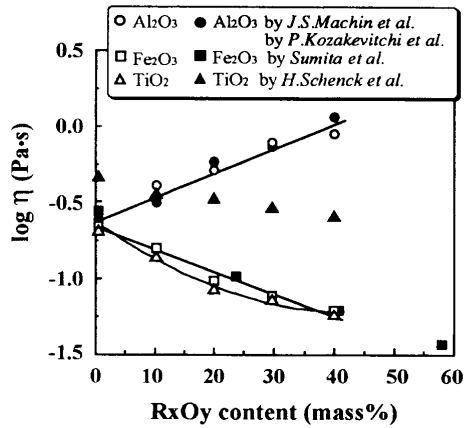


Fig. 6. Changes in viscosities of CaO-SiO₂-R_xO_y slags with R_xO_y content at 1823K.

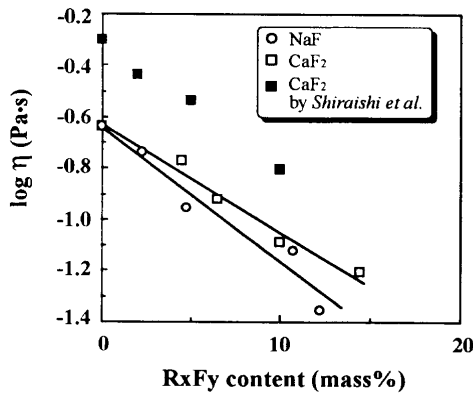


Fig. 7. Changes in viscosities of CaO-SiO₂-R_xF_y slags with R_xF_y content at 1823K.

されたが、ここでは配合値で示している。Fig. 6より、Al₂O₃の添加量の増加に伴い粘度が増加しており、文献値⁷⁾とも良く一致していることがわかる。一方、Fe₂O₃およびTiO₂の添加量の増加に伴い粘度は減少している。Fe₂O₃添加の場合の測定値は文献値⁸⁾と良い一致を示しているが、TiO₂添加の場合、添加量の増加に伴う粘度の減少傾向は同様であるが、H. Schenckら⁹⁾の測定値は本測定値よりも全体的に大きくなっている。彼らの粘度測定⁹⁾では黒鉛製のルツボとロッドが用いられたため、黒鉛とスラグとの反応あるいは黒鉛微粉末の懸濁の影響による測定粘度値の上昇が懸念される^{10,11)}。両性酸化物は添加された系の塩基度によってその挙動が支配される。本測定範囲においてはAl₂O₃は酸性酸化物として挙動し粘度を上昇させており、Fe₂O₃およびTiO₂は塩基性酸化物として挙動し粘度を低下させていると推定される。Table 1のlog ηと1/Tの直線の勾配から求めた見掛けの粘性の活性化エネルギーは粘度が低い組成で小さくなる傾向を示しており、Al₂O₃系で141~334 kJ/mol、Fe₂O₃系で118~169 kJ/mol、TiO₂系で107~143 kJ/mol程度であった。

Fig. 7に1823KにおけるCaO-SiO₂ (CaO/SiO₂=1)スラグの粘度に及ぼすフッ化物の添加の影響を示す。なお、フッ化

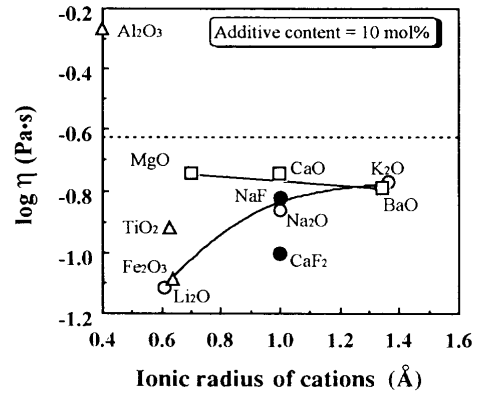


Fig. 8. Relation between viscosities and ionic radii of cations of the additives in CaO-SiO₂ based slags at 1823K. (----; 50 mass% CaO-50 mass% SiO₂ based slag).

物の添加量はTable 1に示した分析値を使用している。フッ化物の添加の場合もアルカリおよびアルカリ土類金属酸化物の添加と同様に、添加量の増加に伴いFig. 7に示すように粘度が減少している。CaF₂添加の場合、添加量の増加に伴う粘度の減少傾向は同様であるが、文献値¹²⁾の方が本測定値よりも全体的に大きくなっている。Table 1のlog ηと1/Tの直線の勾配から求めた見掛けの粘性の活性化エネルギーは、NaF系で104~148 kJ/mol、CaF₂系で92~133 kJ/mol程度であった。

伊藤ら¹⁴⁾は、溶融珪酸鉛に同一mol数の酸化物を添加した場合の粘度変化が添加酸化物の陽イオン半径で整理できることを報告している。本研究でも伊藤らと同様の考察を行うためにスラグ組成をmol%に換算して、CaO-SiO₂ (CaO/SiO₂=1)スラグに各酸化物を10 mol%添加したときの1823Kにおける粘度と陽イオン半径の関係をFig. 8に示す。陽イオン半径にはポーリングのイオン半径を用い、両性酸化物については酸素6配位のFe³⁺、Ti⁴⁺および酸素4配位のAl³⁺のイオン半径を用いた。CaOの粘度値は文献値¹³⁾からの外挿値を用いており、MgOよりも若干低い値となっている。なお、比較のために同じく10 mol%のフッ化物を添加した場合の粘度値についてもFig. 8中に示した。

アルカリ金属酸化物では、イオン半径が小さなLi₂Oの添加による粘度の減少が顕著であり、イオン半径の増大に伴い粘度の減少割合は小さくなっている。一方、アルカリ土類酸化物では、酸素イオンと2価の陽イオンの間がO-M-Oのようなブリッジ的結合になるため、イオン半径が小さく、陽イオン-酸素間引力が大きなものほど粘度値が高くなると報告されている¹⁴⁾。本研究でも、同様にMgO添加の場合が同一添加量ではBaOやCaOに比べて粘度が若干大きくなっている。Al₂O₃、Fe₂O₃およびTiO₂は塩基性酸化物とのmol比によって酸素配位数が変化する^{8,14)}。本研究の組成範囲では、Al₂O₃/RO≤0.75であること、またFig. 8に示すようにAl₂O₃の添加により粘度が大きく上昇していることから、添加したAl₂O₃は酸性酸化物として挙動

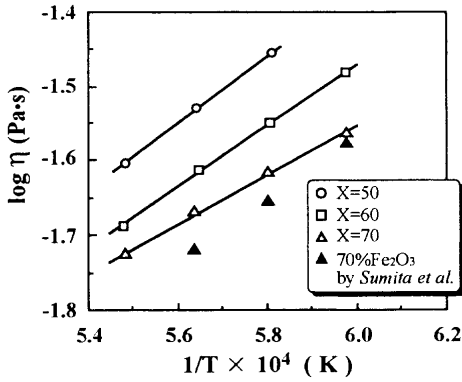


Fig. 9. Temperature dependence of viscosities of the 30CaO-(70-x)Al₂O₃-xFe₂O₃ slags.

し、酸素4配位の Al₍₄₎³⁺として網目構造の形成に寄与していると推定される。Fe³⁺とTi⁴⁺は酸素4配位と酸素6配位の構造が平衡して存在しており、添加された系の塩基度によりその存在割合が変化する^{15,16)}。本研究では、Fig. 8に示すようにFe₂O₃およびTiO₂の添加により粘度が低下していることから、添加したFe₂O₃およびTiO₂は酸素6配位構造の割合が多くなり、塩基性酸化物として挙動し粘度を低下させたものと推定される。

フッ化物はアルカリおよびアルカリ土類金属酸化物と同様に融体中でイオン解離し、F⁻イオンはSi-F結合を作り網目構造の切断に寄与するため粘度は減少する¹²⁾。NaF添加の場合の粘度値はNa₂O添加の場合とほぼ同程度であり、CaF₂添加の場合の粘度値はCaO添加の場合の約1/2程度である。このことは、フッ化物が粘度に及ぼす寄与が対応する酸化物のほぼ2倍に相当¹²⁾することを示している。

3・3 CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃系スラグの粘度

Fig. 9に粘度の測定結果の一例としてCaO=30 mass%でAl₂O₃をFe₂O₃で置換したスラグのlog ηと1/Tの関係をCaO-Fe₂O₃二元系の文献値⁸⁾とともに示す。測定後の試料には、Table 2に示すようにFeOの存在が確認されたが図中の組成はFe₂O₃の配合値で示している。Fig. 9より、測定値は良好な直線関係を示しており、Arrheniusの関係を満足していることがわかる。また、Fe₂O₃の添加量の増加に伴い粘度は減少しており、30CaO-70Fe₂O₃の粘度の測定値は同組成の文献値⁸⁾より若干高くなっていることがわかる。その他の組成においてもTable 2に示すlog ηと1/Tの直線関係が成立しており、Table 2のlog ηと1/Tの直線の勾配から求めた見掛けの粘性の活性化エネルギーは、60%CaO系で129~205 kJ/mol、50%CaO系で114~159 kJ/mol、40%CaO系で78~114 kJ/mol、30%CaO系で64~88 kJ/mol程度であった。

Fig. 10に1773KにおいてCaO含有量一定での粘度のFe₂O₃濃度依存性を示す。Fig. 10に示すようにCaO含有量が多いほど粘度は大きくなっているが、本系スラグの粘度は主にFe₂O₃添加量に強く依存していることがわかる。

Fig. 11にAl₂O₃含有量一定での粘度のCaO濃度依存性を

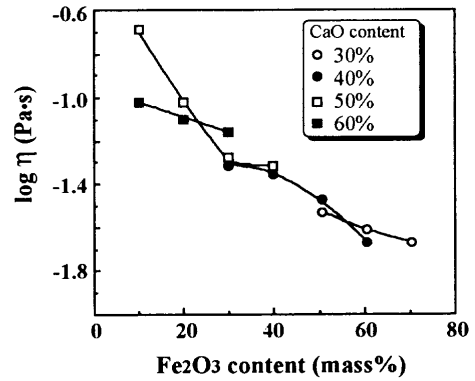


Fig. 10. Changes in viscosities of CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ slags with Fe₂O₃ content at 1773K.

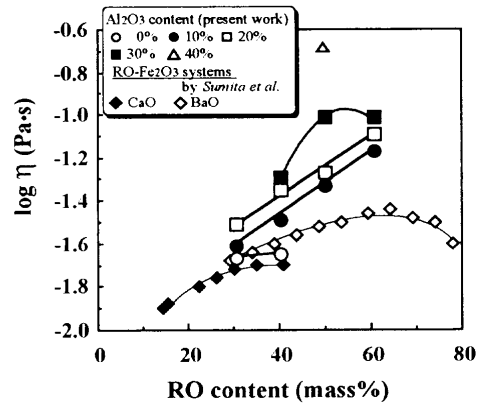


Fig. 11. Changes in viscosities of CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ slags, and of RO-Fe₂O₃ slags with RO content at 1773K.

角田ら^{8,17)}のRO-Fe₂O₃二元系の結果とともに示す。Fig. 11からわかるように、CaOの添加量の増加に伴い粘度は増加しており、Al₂O₃=30 mass%では文献値^{8,17)}と同様に50~60 mass%CaO付近に粘度の極大値が生じる傾向にある。RO-Fe₂O₃二元系融体では、Fe₂O₃に塩基性酸化物が添加されると酸素6配位のFe₍₆₎³⁺の酸素4配位化(Fe₍₄₎³⁺)が起こり粘度が上昇し、Fe³⁺の酸素4配位化が完了した組成にさらに塩基性酸化物が添加されると粘度は低下すると報告されている¹⁷⁾。また、Fe₂O₃を含む三元系シリケート融体では、Fe₍₆₎³⁺とFe₍₄₎³⁺の両方が存在し、これらの存在割合に粘度が影響され、Fe³⁺の形態は(塩基性酸化物)/Fe₂O₃の比により決定されると報告されている^{8,15)}。両性酸化物が共存するスラグ系の粘度の測定や構造解析に関する報告例は少なく、本研究でも急冷ガラス試料の構造解析を行っていないので詳細は不明であるが、Al₂O₃をFe₂O₃に置換することによる粘度の低下は、粘度に寄与する錯陰イオンの主体が酸素4配位のAl₍₄₎³⁺からFe₍₄₎³⁺へ変化するためであると推定される。また、CaO添加量の増加による粘度の上昇およびAl₂O₃=30 mass%での極大値の存在は、RO-Fe₂O₃二元系と同様に酸素4配位のFe₍₄₎³⁺の存在割合の増加に起因しているものと推定される。

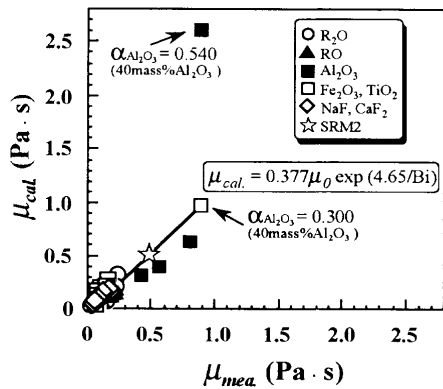


Fig. 12. Comparison of measured and calculated value of the viscosities for CaO-SiO₂ based slags at 1823K.

3・4 粘度推算式の CaO-SiO₂ (CaO/SiO₂=1)系スラグへの適用

多成分系フラックス・スラグの粘度推算式は、従来から多くの研究グループ¹⁸⁻²⁰⁾から提出されているが、その適用範囲の狭さや精度に問題がある。飯田ら^{3,4)}は、Network構造を形成している *n* 元系融体の粘度 μ とその融体が Network構造を形成していないと考えたときの仮想的な融体の粘度 μ_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 ϕ を(1)式のように導入した。

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

一方、中村ら²¹⁾は多成分系フラックス・スラグの電子の供与性、すなわち Network状態をあらわすパラメータとして、陽イオン-酸素間引力 α_i を用いた塩基度指標 *Bi* を定義している。

飯田らは、 ϕ と $1/B_i$ の関係を実験的に求めて粘度推算式を導出するとともに、多成分系の連続製造用モールドフラックスの粘度の測定値と粘度推算式からの計算値とが20%程度の誤差範囲で良く一致したと報告している³⁾。さらに、この粘度推算式を高炉系スラグに拡張するとともに、両性酸化物(Al₂O₃, TiO₂)を含むスラグ系の *B_i* 決定の際の係数 α_i について検討している。本報告では結果のみを示すので詳細は文献^{3,4)}を参照されたい。

Fig.12に CaO-SiO₂ (CaO/SiO₂=1)系スラグの1823Kにおける飯田らの式による粘度の計算値(μ_{cal})と本研究での測定値(μ_{mea})の関係を示す。図中の直線は必ずSRM2(本研究での測定値)を通るように引いている³⁾。計算に必要な成分 *i* の融点($T_{m,i}$)および融点での分子容($V_{m,i}$)は文献^{2-4,22)}で用いられている値、または密度²³⁻²⁶⁾から外挿した値をそれぞれ使用した。なお、粘度の計算値の導出には、Table 1に示した分析組成を使用した。

Fig.12より、40 mass% Al₂O₃の組成の結果は他の組成のスラグの μ_{cal} と μ_{mea} の関係から大きくはずれているが、この組成を除けば飯田らの粘度推算式が本研究で測定したCaO-SiO₂ (CaO/SiO₂=1)系スラグにも適用できることがわ

かる。そこで、40 mass% Al₂O₃のデータを除いた他の組成のスラグの μ_{cal} と μ_{mea} の関係を用いてSRM2を通るように直線を引くと粘度の推算式(2)が得られる。

$$\mu_{cal} = 0.377 \mu_0 \exp(4.65/B_i) \dots\dots\dots (2)$$

Fig.12に□印で示すように40 mass% Al₂O₃の値が(2)式の直線上にのるように $\alpha_{Al_2O_3}$ を見積もると0.300の値が得られるが、 $\alpha_{Al_2O_3} = 0.300$ の物理的意味は不明である。塩基度 *Bi* を求める際に用いる係数 α_i は陽イオン-酸素間引力から一義的に求められる³⁾が、Al₂O₃のような両性酸化物の係数 α_i はスラグの構成成分の種類と濃度によって変化する⁴⁾。本研究で用いた $\alpha_{Al_2O_3}$ の組成依存式がAl₂O₃の濃度が10~25%の範囲における粘度測定値から求めた実験式であるため、40 mass% Al₂O₃については $\alpha_{Al_2O_3}$ を大きく見積もりすぎたものと思われる。Al₂O₃を高濃度に含有するスラグ組成については、データの蓄積と精度の良い $\alpha_{Al_2O_3}$ の推定式の確立が望まれる。

CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃系スラグについてはAl₂O₃およびFe₂O₃ともに両性酸化物であり、酸素4配位構造をとって酸性酸化物として挙動し粘度の増大に寄与する場合と、酸素6配位構造をとって塩基酸化物として挙動し粘度の低下に寄与する場合とがあるため、スラグ組成によって塩基度 *Bi* の値 ($\alpha_{Al_2O_3}$ と $\alpha_{Fe_2O_3}$ の値) が大きく変化する。Fe₂O₃⁸⁾, Al₂O₃¹⁵⁾あるいはTiO₂¹⁶⁾などの一種類の両性酸化物を含むスラグ系においても、スラグの構成成分の種類と濃度によってその挙動は変化するため、酸素4配位構造と酸素6配位構造を明確に分離して塩基度を求めることは現状では不可能である。本研究のようにFe₂O₃とAl₂O₃が共存する場合はさらに複雑に挙動するものと推定される。粘度推算式の精度の向上、あるいは広範囲の組成に適用可能な粘度推算式の導出には、さらなる系統的な実験データの蓄積が必要である。

4. 結言

自作の外筒回転式粘度測定装置を用いて、CaO-SiO₂ (CaO/SiO₂=1)系スラグの粘度に及ぼす添加成分の影響を調査するとともに、CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃系スラグの粘度を測定し、以下の結果を得た。

- (1) 測定を行った全ての系・組成において、 $\log \eta$ と $1/T$ の間に良好な直線関係が得られ、粘度の温度依存性はArrheniusの関係を満たしていた。
- (2) CaO-SiO₂ (CaO/SiO₂=1)スラグにおいては、Al₂O₃以外の成分の添加により粘度は減少した。
- (3) CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃系スラグにおいては、Al₂O₃をFe₂O₃で置換することにより粘度は減少した。
- (4) 飯田らの提案した推算式を用いてCaO-SiO₂ (CaO/SiO₂=1)系スラグの粘度を推算することができた。

(5) 両性酸化物の含有量が多い場合や、2種類以上の両性酸化物が共存する場合については、推算式の再検討とさらなるデータの蓄積が必要である。

終わりに、本研究は第5回(平成8年度)(社)日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興助成によるものであることを附記し、謝意を表す。

文 献

- 1) T.Iida and Y.Kita: *Boundary*, **10** (1996), 34.
- 2) K.Nakajima, H.Mizukami, M.Kawamoto and Z.Morita: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 509.
- 3) T.Iida, H.Sakai, Y.Kurihara and K.Kawashima: The 19th Committee (Steelmaking), the Japan Society for the Promotion of Science, Rep. No. 11634 (1996), 1.
- 4) T.Iida, H.Sakai and Y.Kita: *Youyuen-oyobi-Kouonkagaku*, **41** (1998), 17.
- 5) J.O'M. Bockris and D.C.Lowe: *Proc. R. Soc. (London) A*, **A226** (1954), 423.
- 6) Handbook of Physico-chemical Properties at High Temperatures, ISIJ, Tokyo, (1988), 140.
- 7) Handbook of Physico-chemical Properties at High Temperatures, ISIJ, Tokyo, (1988), 131.
- 8) S.Sumita, T.Mimori, K.Morinaga and T.Yanagase: *J. Jpn. Inst. Met.*, **44** (1980), 94.
- 9) H.Schenk and M.G.Frohberg: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **33** (1961), 421.
- 10) E.T.Turkdogan and P.M.Bills: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **39** (1960), 682.
- 11) E.E.Hofmann and K.Nabin: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **32** (1961), 199.
- 12) Y.Shiraishi and T.Saito: *J. Jpn. Inst. Met.*, **29** (1965), 614.
- 13) P.Kozakevitch: *Rev. Métall.*, **57** (1960), 149.
- 14) H.Ito, T.Yanagase and Y.Suginohara: *J. Jpn. Inst. Met.*, **27** (1963), 182.
- 15) K.Morinaga, Y.Suginohara and T.Yanagase: *Tech. Rep. Kyushu Univ.*, **48** (1975), 859.
- 16) T.Nakamura, K.Morinaga and T.Yanagase: *J. Jpn. Inst. Met.*, **41** (1977), 1300.
- 17) T.Matano, S.Sumita, K.Morinaga and T.Yanagase: *J. Jpn. Inst. Met.*, **47** (1983), 26.
- 18) P.V.Riboud, Y.Roux, L.D.Lucas and H.Gaya: *Fachber. Hüttenprax. Metallweiterverarb.*, **19** (1981), 859.
- 19) K.Oyama, H.Nagano and T.Nakano: *Seitetsu Kenkyu*, **324** (1987), 39.
- 20) G.Urbain: *Steel Res.*, **58** (1987), 111.
- 21) 中村治方, 杉岡 勲, 余田一秀, 溝上 勝, 黒川誠紀: 特許公報昭57-42437, (1982).
- 22) K.Nakajima: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 593.
- 23) Y.Kawai, K.Mori, H.Shiraishi and N.Yamada: *Tetsu-to-Hagané*, **62** (1976), 53.
- 24) Handbook of Physico-chemical Properties at High Temperatures, ISIJ, Tokyo, (1988), 31.
- 25) S.Sumita, K.Morinaga and T.Yanagase: *J. Jpn. Inst. Met.*, **47** (1983), 127.
- 26) K.Morinaga, T.Ito, Y.Suginohara and T.Yanagase: *J. Jpn. Inst. Met.*, **38** (1974), 1065.