

の変化は著しい。

3) 電導度は Na_2O あるいは Na_2SiF_6 を添加することにより高くなり、その値は典型的なイオン性溶液のそれと同程度である。

4) Na_2SiF_6 を添加した場合の電導度変化を考えると、ナトリウム・イオンだけでなく、フッ素イオンも電導に与かっているものと考えられる。

5) そして E_∞ および A_∞ は Na_2O あるいは Na_2SiF_6 を添加することによりともに減少する。

文 献

- 1) トレグベンコ, レイベンゾン: エレクトロスラグ再溶解法による製鋼, (1962), [ソ連冶金出版局], 日ソ通信社訳
- 2) R. LADENBURG: Ann. Physik, 22 (1907), p. 287
- 3) A. W. FRANCIS: Physics, 4 (1933), p. 403
- 4) 高橋克明, 谷岡守, 小林武志: 窯協誌, 73 (1965) 836, p. 66 (講演論文)
- 5) J. E. FENSTERMACHER & R. J. RYDER: Ceramic Bulletin, 43 (1964) 2, p. 136
- 6) 加藤誠, 蓑輪晋: 40 年度鉄鋼協会秋期講演大会予稿
- 7) J. O'M. BOCKRIS, J. D. MACKENZIE & J. A. KITCHENER: Trans. Farad. Soc., 51 (1955), p. 1734
- 8) 斎藤恒三, 川合保治, 白石裕: 学振製鋼第 19 委員会第 3 分科会資料, (昭和 36 年 4 月), p. 6

(54) $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系溶融滓の粘性係数の球体引上げ法による測定

(溶融滓精錬に関する研究—Ⅲ)

名古屋工業技術試験所 ○加 藤 誠
工 博 蓑 輪 晋

Viscosity Measurement of Molten $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Slag by Counterbalanced Sphere Method.

(Research on the molten slag refining—Ⅲ)

Makoto KATŌ and Dr. Susumu MINOWA.

1. 緒 言

精錬滓の基本系である $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系溶融滓の粘性を測定することは、溶融滓の構造を解明する手掛りとしてのみならず工業的にも意義は大きく、多くの研究^{1) 2)}がなされている。しかし、製鋼温度までの粘性測定を意図する場合にはおのずから測定方法が限定され、その大部分は回転円筒法によっている。最近のわが国の文献を調べても黒鉛ルツボ、黒鉛円筒回転体を用いた測定結果が発表^{3) 6)}されている。

ところが、最近注目されている electro-slag remelting process においては、スラグが炭素を含有する場合には物質移動の状態が異なってくるという報告⁷⁾がある。そこで筆者らは電導度測定実験とも考えあわせて、あまり高温までの測定はできないが carbon free の状

態で測定ができる白金球引き上げ法により $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系溶融滓の粘性係数を測定したのでその結果を報告する。

2. 実 験

2.1 原試料鉍滓

鉍滓原料としては試薬一級の無水ケイ酸、炭酸石灰および酸化アルミニウムの各粉末を加熱乾燥して用いた。これらの原料粉末を所要割合に配合して、アルミナ系塗剤を内側に塗布した黒鉛ルツボ中に入れてエレマ炉で空气中溶解した。溶解後 1430°C で約 1 hr 保持した後、水中急冷して粉碎し、加熱乾燥して原試料鉍滓とした。この原試料鉍滓の分析結果を Table 1 に示す。

なお原試料鉍滓に適宜、各原料粉末を加えて所要の成分比に調整して粘性係数の測定を行なった。

2.2 溶融滓の粘性係数の測定

溶融滓の粘性係数は前報⁸⁾において詳述した天秤式の白金球引上げ法により測定した。装置、測定操作および条件は前報⁸⁾とまったく同様である。

粘性係数の測定を行なった鉍滓の組成範囲は Fig. 5 の $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系三元状態図に示すものであり、原試料鉍滓に各成分の原料粉末を添加、混合することにより成分調整を行なった。しかし、測定装置が白金を主体とするものであるために広範囲にわたって成分比を変化させることはできなかった。

Table 1. Chemical composition of mother slag. (by JIS method)

Composition	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O
%	42.22	42.07	13.61	0.42	0.30	0.38	0.56

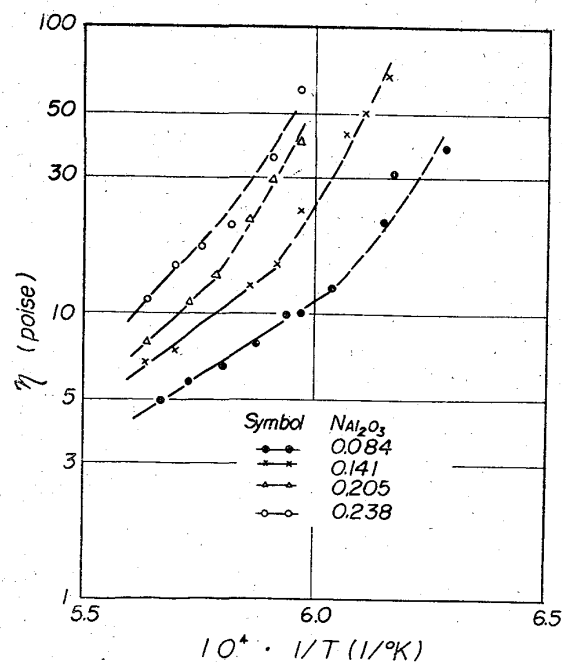


Fig. 1. Influence of Al_2O_3 on the viscosity of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slag. ($N_{\text{CaO}}/N_{\text{SiO}_2}=1.07$ const.).

3. 結果と考察

3.1 Al_2O_3 の効果

粘性係数の温度依存性は一般に Arrhenius 型の式 (1) で表わされる。

$$\eta = A_\eta \exp(E_\eta/RT) \dots\dots\dots (1)$$

いま $N_{\text{CaO}}/N_{\text{SiO}_2} = 1.07$ 一定として $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ を変化した場合の溶融滓の粘性係数の温度依存性を示すと Fig. 1 のようである。図中破線で示す部分は Arrhenius plot の成立しない部分であり、この範囲内の溶融滓を急冷して観察すると溶融滓は均一化しておらずルツボ底部に未溶部分の存在が認められることから、比較的低温の低い所では溶融滓の組成が配合時とずれてしまうためにこのような結果が得られるものと考えられる。しかし、温度の高い所では Arrhenius plot が成立し、この部分を実線で示した。

図にみるごとく本実験範囲内においては、 Al_2O_3 含量の高い溶融滓ほど粘性も高くなっており、 Al^{3+} が network former として作用⁹⁾していることを示すものと考えられる。

係数 A_η および活性化エネルギー E_η については後述する。

3.2 SiO_2 の効果

$N_{\text{CaO}}/N_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5.63$ 一定として N_{SiO_2} を変化した場合の溶融滓の粘性係数の温度依存性を Fig. 2 に示す。この場合においても温度の低い所では組成のずれが観察され Arrhenius plot の成立しない部分(破線で示した)があるが、温度の高い所では Arrhenius plot が成立する(実線で示した)。

Si^{4+} は強固な network former⁹⁾であるために SiO_2 を添加することは溶融滓の粘性を高めるのであるが、本実験において $N_{\text{SiO}_2} = 0.585$ の溶融滓はこの傾向からはずれて $N_{\text{SiO}_2} = 0.514$ よりも粘性は小さくなっているが、これは粘性が溶融滓の構造だけでなくその溶融点の相異によっても異なってくるためと考えられる。

A_η および E_η については後述する。

3.3 CaO の効果

$N_{\text{SiO}_2}/N_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5.27$ 一定として N_{CaO} を変化した場合の溶融滓の粘性係数の温度依存性を Fig. 3 に示す。この場合も温度の高いところでは図中実線で示すように Arrhenius plot が成立する。

Ca^{2+} は network modifier⁹⁾として作用すると考えられており、本実験結果はこれを支持している。すなわち、 N_{CaO} が高いほど溶融滓の粘性は低下している。しかし、 $N_{\text{CaO}} = 0.384$ の場合はこの傾向からはずれているが、これは前述したように粘性が鋇滓の溶融点の相違による影響を受けるためと考えられる。したがって、精錬滓中に CaO を投入して溶融滓の粘性低下をはかる場合には、鋇滓の溶融点をあまり高くしない範囲の投入量を設定してその効果をあげるべきである。

3.4 係数 A_η および活性化エネルギー E_η について

温度の高い所での溶融滓の粘性係数は前述したように Arrhenius 型の式 (1) によく適合している。そこで実測値を最小 2 乗法で処理することにより A_η および E_η を求めると Fig. 4 の関係を得る。本実験組成範囲においては図からわかるように、 A_η および E_η は溶融滓中

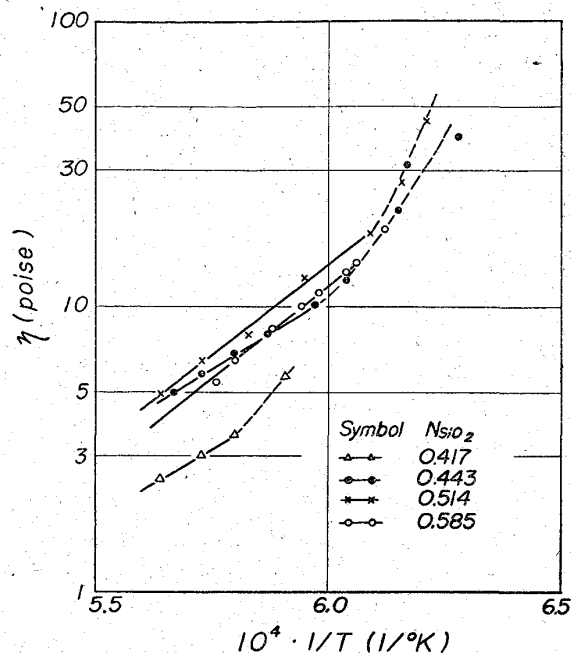


Fig. 2. Influence of SiO_2 on the viscosity of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slag. ($N_{\text{CaO}}/N_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5.63$ const.).

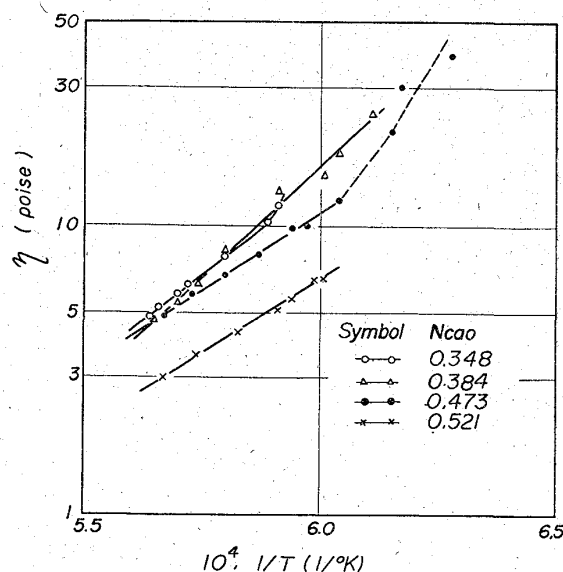


Fig. 3. Influence of CaO on the viscosity of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slag. ($N_{\text{SiO}_2}/N_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5.27$ const.).

の Al_2O_3 あるいは SiO_2 を変化させた場合においては類似の傾向を示し、 CaO についてはまったく逆の傾向を示している。すなわち、活性化エネルギー E_η についてみればわかるように、 Al_2O_3 あるいは SiO_2 を添加することにより溶融滓中の network は強固になり、溶融滓の粘性は高くなる。一方、 CaO を添加した場合には network は抑止され溶融滓の粘性は低下する。すなわち、 Al^{3+} および Si^{4+} は network former として働き Ca^{2+} は modifier として作用⁹⁾すると考えられる。

3.5 粘性係数の文献値との比較

Fig. 1, 2, 3 の各図から 1500°C における溶融滓の

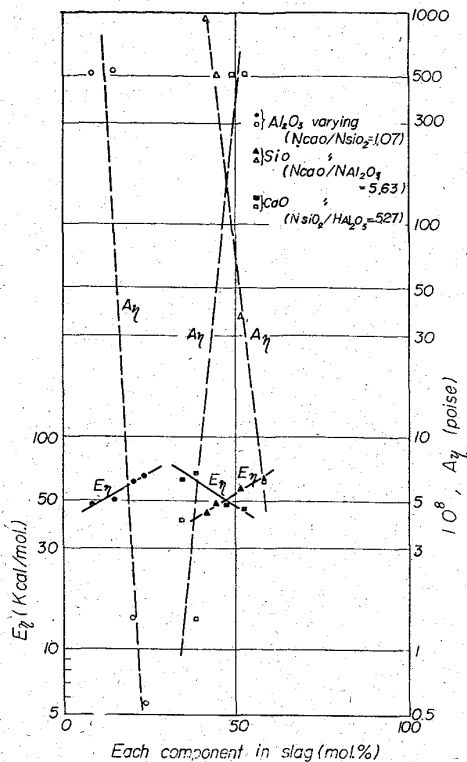


Fig. 4. Dependence of composition change on A_η and E_η .

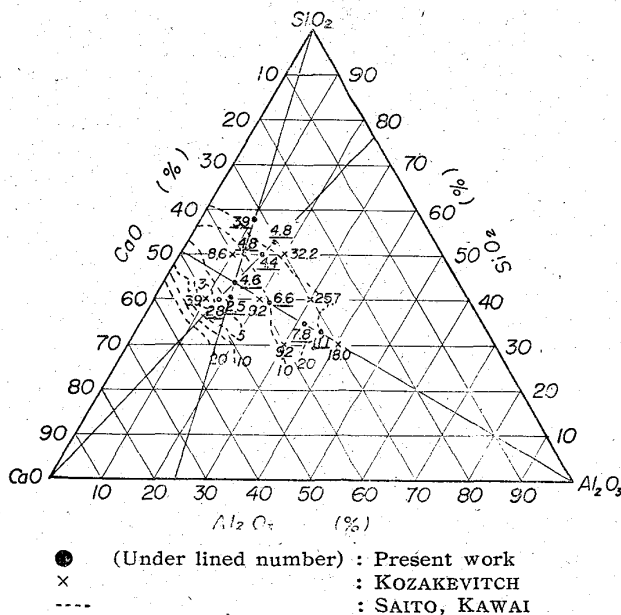


Fig. 5. Viscosity of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slag. at 1500°C

粘性係数を求め、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系状態図上に表示したのが Fig. 5 である。なお図中には代表的な測定値として斎藤、川合⁵⁾および KOZAKEVITCH⁴⁾のものを併記した。

$\text{SiO}_2(\%)/\text{CaO}(\%)$ が約 1 より小さい場合の測定値は比較的良好に一致しているのであるが、1 より大きい場合においてはかなり相異している。この点に関しては原料試料鉍滓中の不純物である MgO 、 Na_2O あるいは K_2O

が network modifier として作用することが考えられる。

4. 結 言

精錬滓の基本系である $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系溶融滓の粘性係数を、それぞれの成分との関係において白金球引上げ法により測定し、以下の結果を得た。

1) Al_2O_3 および SiO_2 を添加することにより溶融滓の粘性は高くなり、 CaO を添加することにより粘性は低下する。

2) また活性化エネルギー E_η は Al_2O_3 および SiO_2 を添加することにより増加し、 CaO の添加により減少する。

3) したがって、溶融滓中 Al^{+3} および Si^{+4} は network former として作用し、 Ca^{+2} は modifier として作用する。

4) しかし、粘性係数はまた鉍滓の溶融点との関連において考察する必要がある、上記の結論もあまり溶融点を移動させない範囲内での成分変化について成立するものと考えられる。

文 献

- 1) R. S. McCaffery, et al.: Trans. AIME, 100 (1932), p. 5
- 2) K. E. ENDELL & G. BRINKMANN: Der. Dtsch. Keram. Ges., 20 (1939), p. 493
- 3) J. S. MACHIN & T. B. YEE: J. Am. Ceram. Soc., 31 (1948) 7, p. 200
- 4) P. KOZAKEVITCH: Phys. Chem. Process Metallurgy, I, International Symposium, Pittsburgh, (1959), p. 97, [Interscience Publishes, New York]
- 5) 斎藤恒三, 川合保治: 鉄と鋼, 38 (1952), p. 81
- 6) 中谷文忠, 羽田野道春: 鉄と鋼, 51 (1965) 5, p. 154
- 7) A. C. WILLIAMS: J. Iron & Steel Inst., (1964), p. 581
- 8) 加藤誠, 養輪晋: 40 年度鉄鋼協会秋期講演大会予稿 (溶融滓精錬に関する研究-I)
- 9) 斎藤恒三, 川合保治, 白石裕: 学振製鋼第 19 委員会第 3 分科会資料 (昭和 36 年 4 月), p. 6

(55) $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 3 元系スラグの粘性

(含クロム・スラグの粘性に関する研究-I)
東北大学選鉱製鉄研究所 工博○斎藤 恒三
八幡製鉄 佐伯 啓三

Viscosity of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ Ternary Slags.

(Study on the viscosity of slags containing Cr_2O_3 -I)

Dr. Tunesō SAITŌ and Keizō SAEKI.

1. 緒 言

含クロム鉍製錬に関する基礎的研究の一部として、含クロム・スラグの粘性に関する研究を行ないその粘度の