



UDC 669.162.275.2 : 669.054.82 : 532

# 硬質水碎スラグ製造温度域における高炉スラグと 合成スラグの粘度、表面張力、密度

越田 孝久\*・小笠原武司\*・岸高 壽\*\*

Viscosity, Surface Tension, and Density of Blast Furnace Slag and Synthetic Slags at Manufacturing Condition of Hard Granulated Slag

Takahisa KOSHIDA, Takeshi OGASAWARA, and Hisashi KISHIDAKA

**Synopsis :**

Viscosity, surface tension, and density of blast furnace slag and synthetic slags which had nearly the same composition as that of the blast furnace slag were measured below the smelting temperature. The following results were obtained :

(1) Viscosity of synthetic CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO slags increases with increasing SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents, and decreases with increasing CaO and MgO contents. Small amounts of another compounds contained in the blast furnace slag cause the decrease of viscosity, and the extent of effect of these compounds on viscosity is similar to that of MgO.

(2) Surface tension of quaternary CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO system is not influenced by the interchange of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO but increases markedly with increasing (CaO/SiO<sub>2</sub>) mol. The surface tension of the blast furnace slag is 472 to 498 dyn/cm in the temperature range 1380° to 1500°C, and sulfur has a great influence on the decrease of surface tension. The surface tension of all the systems studied here decreases with increasing temperature.

(3) Great increase of viscosity of blast furnace slag occurs when cooled below 1405°C to 1375°C, and it is made clear that this temperature range corresponds to the upper limit of the operation temperature to produce hard granulated slag in the factory.

## 1. 緒 言

近年、溶融状態の高炉スラグを高圧水で急冷し細粒化したガラス質の人工砂（硬質水碎砂）が、かなり多く製造されるようになつた。このような水碎高炉スラグ（以下水碎スラグという）を省資源の観点から天然砂の代替品としてコンクリート用細骨材に使用するためには、その比重を上げ、硬質化をはかる必要がある。そのためには硬質水碎スラグの製造技術の研究が種々なされてきた<sup>1)</sup>。特に比較的高温のスラグを水碎化すると軟質水碎スラグができる、凝固温度付近の低温のスラグでは硬質水碎スラグができるということはよく知られている。実際の水碎設備では硬質水碎化できる温度は1400°C以下といわれており、この温度領域での粘度、表面張力、密度の値が必要になってきた。そこで高炉スラグとその組成に近い

合成スラグについて粘度、表面張力、密度を従来あまり研究のなされていなかつた製錬温度よりも低い温度域で測定した。

## 2. 実 験

### 2.1 実験試料

実験に使用した合成スラグは、大竹の各社高炉スラグ成分についての報告<sup>2)</sup>を参考にして、各成分の変動を考慮し E. F. OSBORN ら<sup>3)</sup>の [CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 4 元系状態図] の初晶が Melilite になるように各成分を組み合わせた。高炉スラグは、実際のプラントで製造された 1 種類の水碎スラグを試料とした。これらの試料の化学分析値を Table 1 に示す。

実験では試薬特級の SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, (TiO<sub>2</sub>) と試薬特級 CaCO<sub>3</sub> を焼成することにより得た CaO を混

昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 6 月 23 日受付 (Received June 23, 1980)

\* 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

\*\* 川崎製鉄(株)技術研究所(現: 川鉄鋼板(株)) (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., Now Kawatetsu Galvanizing Co., Ltd.)

Table 1. Chemical composition of samples.

Sample No.	Chemical composition (wt%)							Basicity
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO	T·S	CaO/SiO <sub>2</sub> *2
1	31.6	40.0	18.2	8.4	1.7	-	-	0.85
2	37.1	39.7	18.7	5.2	-	-	-	1.00
3	37.9	38.0	16.8	7.9	-	-	-	1.03
4	39.3	37.1	16.4	7.1	-	-	-	1.13
5	39.5	35.2	15.4	8.0	1.5	-	-	1.20
6	39.7	35.1	15.2	10.6	-	-	-	1.21
7	42.3	38.4	13.4	6.8	-	-	-	1.18
8	42.3	38.3	17.2	3.8	-	-	-	1.18
9	42.3	38.6	20.2	-	-	-	-	1.17
10	43.5	37.1	15.2	4.9	-	-	-	1.26
11*1	39.2	35.5	15.6	7.6	0.5	0.6	0.9	1.18

\*1 Blast furnace slag 0.4%FeO, 0.4%K<sub>2</sub>O, 0.2%Na<sub>2</sub>O.

\*2 Molar ratio.

合し、アルゴン雰囲気中で1500°Cに保持したタンマン炉で溶融した後、水中で急冷し水碎状試料としたものを粉碎して使用した。

なお測定値に影響すると考えられるスラグ中に含まれている水分は、実験終了後のスラグ中の水素ガス分析結果からいざれも5ppm以下であることから、この程度の含有量では測定値に影響はないと考えられる。

## 2.2 粘度測定方法

粘度の測定方法<sup>4,5)</sup>には、毛細管法、落体法、振動法、回転法などがあり、粘度の測定範囲、実験試料などによつてそれぞれ適否がある。本実験のように高炉スラグを対象とする場合は、従来、回転円筒法が多く使用されてきたので、粘度は回転円筒法により測定した。この場合、液体はNewton流体で、流れが層流であり、円筒と液体との間にすべりがないとすれば、粘度( $\eta$ )は回転円筒の角速度と流体の粘性抵抗によるトルクを求めれば式(1)により得られる。

$$\eta = \frac{M(r_2^2 - r_1^2)}{4\pi h r_1^2 r_2^2 \omega} \quad \dots \dots \dots (1)$$

$\eta$ : 粘度(poise)     $M$ : トルク     $h$ : 内筒浸漬深さ(cm)     $r_1$ : 内筒半径(cm)     $r_2$ : 外筒半径(cm)     $\omega$ : 内筒の角速度(r.p.m)

測定装置は高温電気炉、黒鉛製の内外円筒、移動装置(以上は英弘精機産業(株)製)、粘性抵抗測定装置(Hakke社製“Rotovisko”)からなつてゐる<sup>6)</sup>。本実験装置での高炉スラグ、合成スラグの測定の妥当性は、田村、齊藤がCaO-SiO<sub>2</sub>-CaS系溶融スラグで検討した結果<sup>7)</sup>からみて問題はないものと考えられる。また本測定での $M$ と $\omega$ との関係はよい直線性を示した。

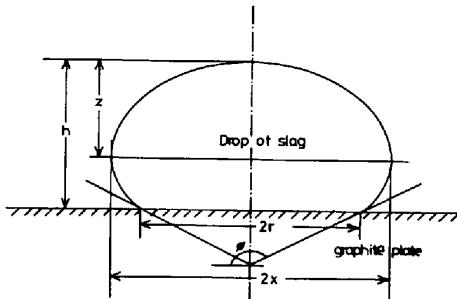


Fig. 1. Sessile drop of molten slag.

## 2.3 表面張力、密度の測定方法

表面張力の測定方法<sup>4,8)</sup>には静滴法、最大泡圧法、液滴法、浸漬円筒法などがあり、密度の測定法<sup>4)</sup>としてアルキメデス法、静滴法、最大泡圧法などがある。試料が高炉スラグであること、表面張力と密度が同時に測定できること、比較的簡単であることなどの理由により測定は静滴法によつた。

静滴法での表面張力の測定方法は、融体を“ぬれ”のない平面上に置くとFig. 1のようない液滴を形成するので、この液滴についての $x$ と $z$ を測定し BASHFORTH and ADAMS の表<sup>9)</sup>から $\beta$ ,  $b$ を決め、式(2)により求めるものである。

$$\sigma = \frac{g \rho b^2}{\beta} \quad \dots \dots \dots (2)$$

$\sigma$ : 表面張力(dyn/cm)     $g$ : 重力加速度(cm/s<sup>2</sup>)  
 $\rho$ : 密度(g/cm<sup>3</sup>)     $b$ : 液滴の頂点での曲率半径(cm)  
 $\beta$ : BASHFORTH and ADAMS<sup>9)</sup>の表から求め定数

密度は、式(3)により融体の体積が得られるので、実験後融体の重量を測定することで求まる。

$$V = \frac{\pi b^2 x^2}{\beta \left( \frac{2}{b} - \frac{2 \sin \phi}{x} + \frac{\beta z}{b^2} \right)} \quad \dots \dots \dots (3)$$

$V$  : 融体の体積 ( $\text{cm}^3$ )     $x$  : 水平座標 ( $\text{cm}$ )

$z$  : 垂直座標 ( $\text{cm}$ )     $\phi$  : 液滴とベースとの接融角

この方法によると表面張力、密度についての最大測定誤差はそれぞれ約  $\pm 3\%$ 、 $\pm 4\%$  である<sup>10)</sup>.

測定装置は、スラグを溶融し一定温度に保持するためのモリブデン炉、真空装置、実験雰囲気を高純度アルゴン雰囲気に保つためのガス精製装置、および液滴の形状を正確に撮影するための顕微鏡撮影装置よりなっている。液滴のベースは、スラグに対して“ぬれ”のないグラファイト板（純度 99.8%）を 1500 番のエメリー紙で研磨後、エルチアルコール中で超音波洗浄したものを使用した。

試料は 100 メッシュ以下に粉碎し、約 1 g を直径 1 cm の円筒状に成形してグラファイト板上に置き、モリブデン炉の中央に設置して、真空中に引きつつ 500°C まで昇温させ、炉内圧が  $10^{-3}$  Torr 以下になると精製したアルゴン ( $\text{O}_2 \leq 10 \text{ ppm}$ ) を炉中に 500 cc/min 流入させながら溶融させた。溶融後一定の温度になつた時点から撮影を開始した。各温度で、10 min 間隔で 1 h まで液滴を撮影した結果、20 min を過ぎると形状が一定していくので、20 min 以上の保持時間の液滴について撮影し

た。撮影したフィルムを拡大投影器 ( $\times 20$ ) を用いて、Fig. 1 に示した液滴の  $x$ ,  $z$ ,  $r$ ,  $h$ ,  $\phi$  について測定した。この中で測定誤差の大きい  $z$  については、BAES の方法<sup>11)</sup>により求めた。実験前後で試料の重量変化はほとんどなかつたが、高炉スラグでは 1% 程度の重量変化がみられた。また実験前後での高炉スラグの化学分析からは、T·S が 0.9% から 0.4% に、 $\text{K}_2\text{O}$  が 0.4% から 0.1% に、 $\text{Na}_2\text{O}$  が 0.2% から 0.1% にそれぞれ減少していた。この原因としては、スラグ中の吸着酸素などによる硫黄の酸化反応とアルカリ類の蒸発が考えられる。

### 3. 実験結果

#### 3.1 粘 度

Table 1 の組成の高炉スラグと合成スラグについての粘度測定結果を Table 2 に示す。実験装置の測定範囲が 150 poise 程度までであるので、高炉スラグで 1355°C までの粘度についてしか測定できなかつた。高炉スラグは、1405°C 以上の高温域で粘度は 10 poise 以下であり、1405°C ~ 1375°C の温度で急に増加した。Fig. 2 に高炉スラグと合成スラグの  $\log \eta$  と  $1/T$  の関係を示す。

$\log \eta$  と  $1/T$  はほぼ 1450°C 以上の温度領域では直線関係になつておらず、粘度に関する Arrhenius の関係式：

$$\eta = A_\eta \exp(E_\eta/RT) \quad \dots \dots \dots (4)$$

Table 2. Values of viscosity and activation energy.

Sample No.	Viscosity (poise)						$E_\eta$ *1 (Kcal/mol)	$T$ *2 (°C)
	Temperature (°C)							
1	5.5		8.5	13.1		25.7	46	1435 ~ 1360
	1495		1435	1415		1360		
2	6.1		7.7		11.7		41	1408 ~ 1362
	1504		1457		1408			
3	2.8	4.2	5.2		7.5	11.6	41	1402 ~ 1358
	1515	1485	1450		1402	1358		
4	3.9	4.5	6.3	7.5	30.9		46	1415 ~ 1400
	1500	1480	1435	1415	1400			
5	3.1	3.7	4.2	4.7	7.0	13.8	32	1425 ~ 1402
	1505	1470	1450	1425	1402	1395		
6	3.0		3.8		5.8		32	1450 ~ 1405
	1498		1450		1405			
7		4.0	4.6	5.3	6.5	7.6	48	1390 ~ 1375
		1470	1450	1425	1410	1390		
8		4.7	5.8	7.4	8.8	25.1	50	1400 ~ 1375
		1475	1450	1425	1400	1375		
9	6.4	9.0	11.1	12.9	17.1	24.1	53	1405 ~ 1375
	1515	1475	1450	1430	1405	1375		
10			5.2	6.8	8.3	38.1	55	1400 ~ 1395
			1445	1415	1400	1395		
11	3.0	3.1	3.7	5.1	5.5	10.8	39	1405 ~ 1375
	1495	1470	1455	1420	1405	1375		

\*1 Activation energy

\*2 The temperature range in which the plots of melt viscosity start to deviate from the Arrhenius relationship.

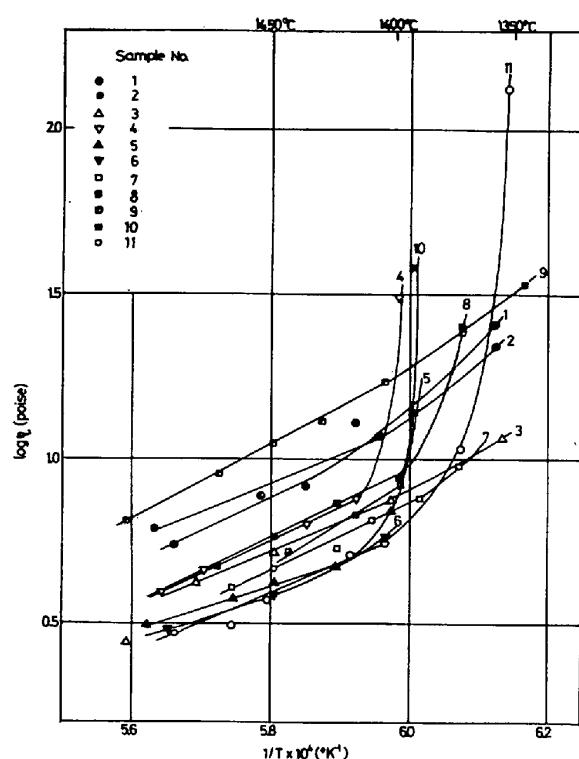


Fig. 2. Plot of logarithm of viscosity vs. reciprocal absolute temperature of molten slags.

$\eta$ : 粘度 (poise)  $A_\eta$ : 定数  $E_\eta$ : 粘性流の活性化エネルギー (kcal/mole)

が成り立っている。それ以下の温度では Arrhenius の関係からはずれてくる。とくに 1425°C 以下で粘度が急激に増加する試料があらわれ始めた。Fig. 2 の  $\log \eta$  と  $1/T$  の直線関係の成り立つ温度領域での直線の勾配から、式(4)により活性化エネルギーを求めることができる。高炉スラグの活性化エネルギーは 39 kcal/mole、合成スラグは 32~55 kcal/mole であった。

### 3.2 表面張力と密度

表面張力の測定結果を Table 3 に示すが、この中で測定誤差( $\Delta$ )は、各温度で測定した値の平均値からの最も大きなずれを示している。このとき生じた誤差の主な原因は、液滴の形状の測定誤差に起因するものである<sup>11)</sup>。表面張力は温度による変化が少なく 1500°C で 472~543 dyn/cm、1400°C で 487~551 dyn/cm の範囲にあつた。CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO の 4 元系がほぼ同じ組成である No. 5 の合成スラグと高炉スラグを、比較すると高炉スラグの方が 43~49 dyn/cm の低い値になつてゐる。

密度の測定結果を温度との関係で Fig. 3 に示す。測定したスラグの密度は、1400°C で 2.65~2.71 g/cm<sup>3</sup>、1500°C で 2.64~2.69 g/cm<sup>3</sup> の範囲にあつた。高炉ス

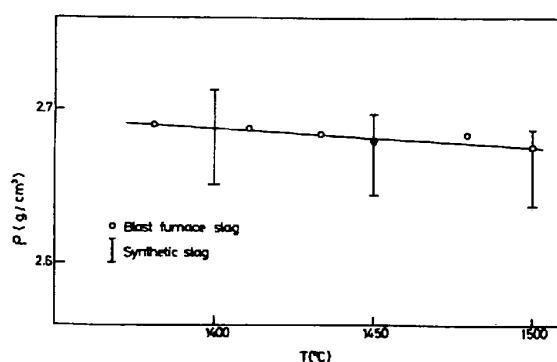


Fig. 3. Relation between temperature and density of blast furnace slag and synthetic slags.

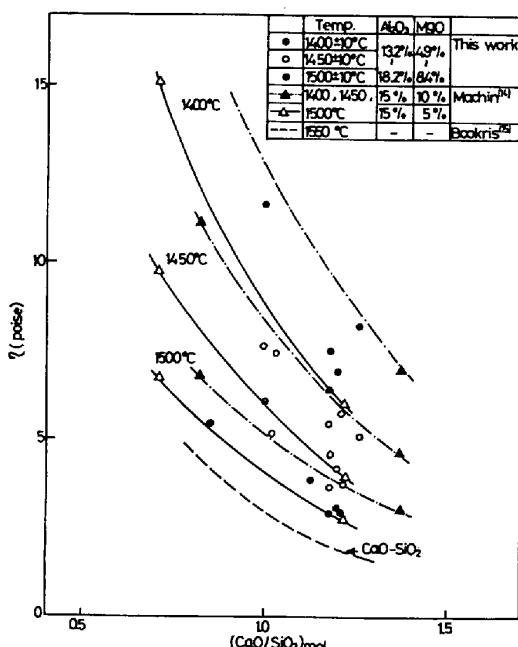


Fig. 4. Effect of basicity on viscosity of molten slags.

ラグについて、23°C でのピクノメーター法<sup>12)</sup>による密度の測定結果は 2.87 g/cm<sup>3</sup> であつたので、本報の測定結果はほぼ妥当な値と考えられる。この結果から求めた熱膨張率は、高炉スラグで  $5.30 \times 10^{-5} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  (1380~1500°C)、合成スラグで  $3.71 \times 10^{-5}$ ~ $6.14 \times 10^{-5} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  (1350~1500°C) であつた。

グラファイト板とスラグの接触角を測定すると、140°前後の値で、実験終了後グラファイト板を調べてみると接触面には反応などによる変化は観察されなかつた。

## 4. 考察

### 4.1 粘度に対するスラグの組成と温度の影響

Table 2 の粘度の測定結果について CaO/SiO<sub>2</sub> モル比との関係を調べたのが Fig. 4 である。CaO-SiO<sub>2</sub>-

Table 3. Values of surface tension of molten slags.

Sample No.	Surface tension (dyne/cm)							$\Delta^*$ (%)
	Temperature (°C)							
1	472	476	479	499	492	495	498	4.4
	1500	1480	1440	1420	1400	1380	1350	
2	521	524	523	532	529	528	530	6.4
	1500	1470	1450	1425	1400	1375	1350	
3	502	497	511	517	518	523	529	5.6
	1490	1470	1440	1420	1390	1370	1350	
4	516	521	524	528	533	535	535	3.8
	1500	1475	1450	1430	1400	1380	1360	
5			524	526	530	532		2.1
			1440	1420	1400	1380		
6			535	542	551	555		5.2
			1460	1420	1400	1380		
7	520	523	527	533	540	544	548	3.3
	1500	1475	1450	1420	1395	1375	1350	
8	539	544	541	547	548	546	553	4.8
	1500	1475	1440	1425	1400	1375	1350	
9	535	537	542	548	547	554	556	2.6
	1500	1475	1445	1425	1395	1375	1350	
10	543	548	544	552	551	555	557	4.0
	1500	1470	1450	1425	1400	1370	1360	
11	479	472	475	486	487	498		6.4
	1500	1480	1450	1430	1400	1380		

\*1 Maximum deviation from average value

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  4元系スラグの製錬温度近傍での粘度については、川合<sup>13)</sup>と J.S.MACHIN<sup>14)</sup> らによつて測定されており、 $\text{CaO-SiO}_2$  2元系の粘度の測定については多くの報告<sup>15)</sup>がある、Fig. 4 にこれらの測定値も示した。

Table 1 の試料の中で  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  の含有量は同程度で、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{MgO}$  の比率の異なる No. 7, 8, 9, 10 のスラグについて  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比と粘度との関係を示したのが Fig. 5 である。これらの結果から  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  4元系スラグでは、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は粘度を増加させており、 $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  は粘度を減少させていることがわかる。E. T. TURKDOGAN ら<sup>16)</sup>によれば  $\text{MgO}$  は粘度に対して  $\text{CaO}$  と同じ効果をもち、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は中性、塩基性的スラグで  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  モル比が低い値の場合は  $\text{SiO}_2$  と類似した効果をもつと報告している。本実験では  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  モル比が 0.18~0.31 であることから、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は粘度に対しては  $\text{SiO}_2$  と同じ様な効果を示していると考えられる。

本実験の高炉スラグには、微量成分として  $\text{TiO}_2$  0.5%, T.S 0.9%,  $\text{MnO}$  0.6%,  $\text{FeO}$  0.4% およびアルカリとして  $\text{K}_2\text{O}$  0.4%,  $\text{Na}_2\text{O}$  0.2% が含まれている。 $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の3成分が同程度含まれている No. 11 の高炉スラグと No. 5, 6 の合成スラグを比較してみると、それらの粘度はほぼ同程度であることから、 $\text{MgO}$  が  $\text{TiO}_2$  などの微量成分とこの程度おきかわつて

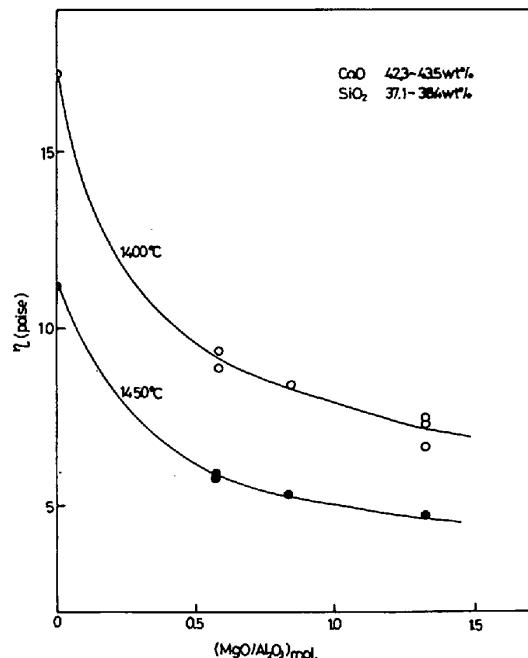


Fig. 5. Relation between viscosity and  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio of  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  synthetic slags having similar  $\text{CaO}$  and  $\text{SiO}_2$  content.

も粘度はほとんど変わらない。高炉スラグでは  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  の4成分で 97% 前後の含有量があるので、ほとんど粘度は4成分の含有比によつて決まるといえる。

温度の粘度に与える影響については Fig. 2 に示してあるが、この中で粘度の急な増加の状態は成分の影響を受け、 $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  が多いスラグでは立ち上りはかなり急であるが、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が多くなるとややなだらかになる傾向がある。

この粘度の急な増加が起こるところでは融体中にまだ結晶粒は生成していないが、 $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{O}_z)^{n-}$ などの discrete anions がポリマー状に成長してくるため、粘度が増加すると考えられる。このように温度で融体の性質はかなり異なつたものになつていき、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ の4元系で E. F. OSBORN<sup>3)</sup>らの測定した liquidus temperature に融体の温度が近づき、さらに冷却され liquidus temperature 以下になると融体中に結晶粒が生成する状態になり、粘度はさらに増加する。

#### 4.2 表面張力、密度に対するスラグ組成と温度の影響

$\text{CaO-SiO}_2$  2 元系スラグの表面張力は、小野ら<sup>17)</sup>により最大泡圧法で測定されており、塩基度が高いものほど表面張力は高い値になつてゐる。 $\text{CaO-SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$  4 元系スラグは、*V. D. SMOLYARENKO*<sup>18)</sup> らによつて測定されているが、高炉スラグの組成とはかなり異なつてゐるので本実験と比較はできない。*R. E. BONI*<sup>19)</sup> らは表面張力を種々の成分について調べ、*A. DIETEL*<sup>20)</sup> の示した計算式：

$$\sigma = M_1 \cdot F_1 + M_2 \cdot F_2 + \dots + M_i F_i \dots \dots \dots \quad (5)$$

$M_i$  : i成分量 (mole%)       $F_i$  : i 成分の surface tension factor

が成り立つことを報告している。式(5)における 1400 °C での surface tension factor を比較すると,  $\text{SiO}_2$  は他の成分に比べ表面張力を最も減少させている。式(5)で Table 1 の No. 7, 8, 9, 10 の分析値を使って 1400 °C での表面張力を計算すると、測定値の方が 73~57 dyn/cm 程度高い値であった。しかし R. E. BONI らの求めた surface tension factor が、主に 2 元系についての実験から得られており多元系に適用する場合、実測値と比べこの程度の差は生ずるものと推定される。

$\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ がほぼ同程度含まれていると  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比が 0~1.28 間では、表面張力の実験値、計算値ともにほとんど変わらなかつた。表面張力を  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比で整理すると Fig. 6 に示すようになる。

高炉スラグの表面張力は、Table 3 に示してあるように  $1380^{\circ}\sim1500^{\circ}\text{C}$  で  $472\sim498 \text{ dyn/cm}$  程度であつた。高炉スラグの表面張力は Z. I. SHERBAKOVA ら<sup>21)</sup> と F. SAUERWALD ら<sup>22)</sup> によつて最大泡圧法により測定されており、それぞれ  $1360^{\circ}\text{C}$  で  $488 \text{ dyn/cm}$  と  $1545^{\circ}\text{C}$  で  $495 \text{ dyn/cm}$  の測定値が得られている。これらの

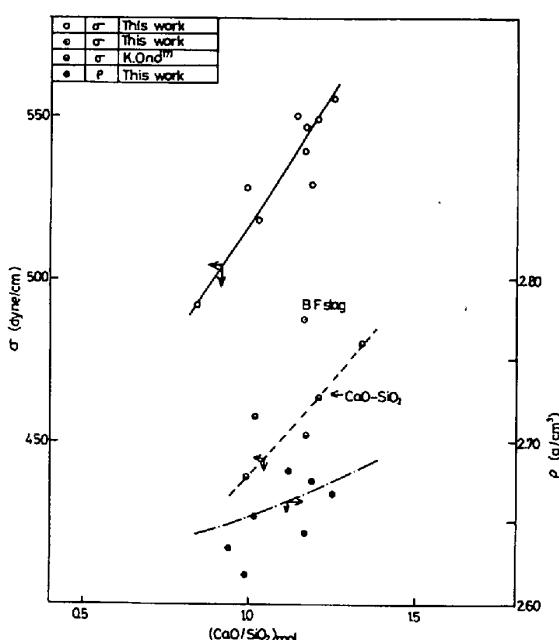


Fig. 6. Effect of basicity on surface tension and density 1400°C.

値は本実験での高炉スラグの表面張力の値とよい一致を示している。高炉スラグ中に含まれている微量成分の影響については各種シリケート中の測定<sup>19)</sup>から、 $TiO_2$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ , S は表面張力を減少させ、 $FeO$ ,  $MnO$  は増加させている。特に硫黄について、R. E. BONI ら<sup>23)</sup>は  $CaO$  44.5 wt%,  $SiO_2$  40.3 wt%,  $Al_2O_3$  14.9 wt% の合成スラグが硫黄を 1 wt% 程度含むと、含まないものに比べ  $1400^{\circ}C$  で 35 dyn/cm, また 1.5 wt% 程度で 80 dyn/cm, 表面張力が減少することを報告している。

表面張力は、温度の上昇に対して負の変化を示しており、変化の最も大きい No. 1 の合成スラグで  $1400^{\circ}\text{C}$  から  $1500^{\circ}\text{C}$  の間で  $27 \text{ dyn/cm}$  減少している。表面張力では、粘度のように温度が下がつくると、急に粘度が増加するというような傾向はみられず、ほぼ温度の上昇により直線的に減少している。このように、表面張力は温度による変化は比較的小さく、硫黄などの成分による変化の方が大きい。

スラグの密度は、CaO-SiO<sub>2</sub> 2元系では SiO<sub>2</sub> が多くなれば密度は減少することが報告されている<sup>24)</sup>。本実験でも Fig. 6 に示すように塩基度が低くなれば密度は減少した。

しかし、本実験組成の範囲内での密度の変化は小さかつた。高炉スラグの密度については、 $1380^{\circ}\sim 1500^{\circ}\text{C}$  の範囲で実験結果から式(6)が得られた。

$$1/\rho = 0.345 + (1.913 \times 10^{-5}) \cdot t$$

(1 380°C ≤  $t$  ≤ 1 500°C) ..... (6)

$t$  : 温度 (°C)

## 5. 結 言

高炉スラグおよびそれに近い組成の  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$  4 元系とこれに  $\text{TiO}_2$  を加えた 5 元系の合成スラグの粘度、表面張力、密度を、主に製錬温度より低い領域について測定した。それらの結果を要約して以下に示す。

(1) 本実験における組成での合成スラグでは、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は粘度を増加させ、 $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  は減少させる効果がある。実際の高炉スラグに含まれている微量成分 ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) は、粘度を減少させているが含有量が少ないこともあり、それらの効果は  $\text{MgO}$  と同程度であつた。

(2) 粘度に対する温度の影響は大きく、高温では Arrhenius 関係が成立しているが、低温になるとこの関係からはずれてくる。高炉スラグでは、この粘度が急に増加する温度は、硬質水碎化に必要な処理スラグの温度の上限とほぼ一致している。

(3) 表面張力は合成スラグでは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{MgO}$  間の組成変化によつてはほとんど変化せず、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比によつて大きく変化している。塩基度が高くなると表面張力も高くなつてゐる。

高炉スラグの表面張力は、1380°～1500°C で 472～498 dyn/cm であり、高炉スラグ中の微量成分では特に硫黄が表面張力を減少させる効果が大きかつた。温度の表面張力への影響については、温度が上がると表面張力は減少したが、その効果は小さく 100°C の温度変化で 30 dyn/cm 以下であつた。

(4) 密度は、1400°C で 2.65～2.71 g/cm³, 1500°C で 2.64～2.69 g/cm³ の範囲にあり、熱膨張率は、 $3.71 \times 10^{-5} \sim 6.14 \times 10^{-5} \text{ °C}^{-1}$  (1350°～1500°C) であつた。塩基度が高くなると密度も高くなる傾向があつた。

## 文 献

- 1) 宮入英彦: 第 43 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編), (1977), p. 113
- 2) 大竹康元: 第 43 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編), (1977), p. 15
- 3) E. F. OSBORN, R. C. DEVRIES, K. H. GEE, and H. M. KRANER: J. Metals, 6 (1954), p. 33
- 4) 鉄鋼基礎共同研究会 (溶鋼・溶滓部会): 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (日本鉄鋼協会編) (1972), p. 32
- 5) W. D. KINGERY: "Property Measurements of High Temperature" (1959), [John Wiley & Sons]
- 6) 坂田浩伸, 野口 優, 植村迪彦: 窯業協会誌, 81 (1973), p. 221
- 7) 田村 明, 斎藤恒三: 選鉱製錬研究所報告, 22 (1966), p. 7
- 8) V. K. SEMENCHENKO: "Surface Phenomena in Metal and Alloys" (1962) [Addison-Wesley publishing company]
- 9) F. BASHFORTH and S. C. ADAMS: "An Attempt to Test the Theory of Capillarity" (1883) [Cambridge Univ. Press]
- 10) 向井楠宏, 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会会誌, 31 (1967), p. 923
- 11) C. F. BAES and H. H. KELLOGG: J. Metals, 5 (1953), p. 643
- 12) 日本工業規格, JIS M 8717 (1974)
- 13) 川合保治: 鉄と鋼, 38 (1952), p. 630
- 14) J. S. MACHIN, T. B. YEE, and D. L. HANNA: J. Amer. Ceram. Soc., 35 (1952), p. 332
- 15) J. D. BOOKRIS, J. D. MACKENZIE, and J. A. KITCHENER: Trans. Faraday Soc., 51 (1955), p. 1734
- 16) E. T. TURKDOGAN, and P. M. BILLS: Amer. Ceram. Soc. Bull., 39 (1960), p. 682
- 17) 小野清雄, 郡司好喜, 荒木 透: 日本金属学会誌 33 (1969), p. 299
- 18) V. D. SMOLYARENKO, A. M. YAKUSHEV, and F. P. EDNERAL: Izv. VUZov. Cher. Met., (1965), p. 55
- 19) R. E. BONI and G. DERGE: J. Metals, 8 (1956), p. 53
- 20) A. DIETZEL: Kolloid-Ztsch, 100 (1942), p. 368
- 21) Z. I. SHERBAKOVA and M. K. ZILBER: Izv. VUZov. Cher. Met., (1962), 2 p. 18
- 22) F. SAUERWALD, B. SCHMIDT, and F. PELKA: Ztsch. für Arorg. Allgem. Chemie, 223 (1935), p. 84
- 23) R. E. BONI and G. DERGE: J. Metals, 8 (1956), p. 59
- 24) P. P. EVSEYEV, FILIPPOV A. F.: Izv. VUZov. Cher. Met., (1967) 3, p. 55