

論文

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系れんがへの溶融 FeO-SiO_2 スラグの濡れ挙動

横山 誠二*・鰐部 吉基*²・坂尾 弘*²

Wetting Behavior of Molten FeO-SiO_2 Slag to $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Refractories

Seiji YOKOYAMA, Yoshimoto WANIBE and Hiroshi SAKAO

Synopsis:

For the quantitative analysis on the infiltration of molten slag into pores in refractories, the wettability of an FeO-SiO_2 slag was studied for $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ bricks and dense refractory plates by the sessile drop method in consideration of surface roughness on the samples. The results have been phenomenologically discussed together with those previously obtained in refractory capillaries. The conclusions are;

(1) The contact angle is dependent on the ratio of the slag drop height to the width. As this ratio became smaller, the contact angle observed approached the value calculated on the presumption of the slag drop shape being a part of a sphere.

(2) The time-dependency of the contact angles is intermediate on the refractory bricks between the typical ones on both the dense alumina and mullite refractories. The behavior is correlative to the quantitative fractions of the minerals which the bricks are composed of.

1. 緒 言

耐火物は溶融製錬において不可欠であり、金属や合金の精錬限界を左右する場合もあるので、多数の研究がなされているが、その成果を定量的に比較検討して一般化するためにはさらに研究を必要とする。著者らの一部はこれまで耐火物が関与するいくつかの現象を物理化学的に解明して報告した^{1)~5)}。しかし、耐火物の気孔がかわる現象においては、その基礎的な成果をそのまま直接実際上の問題へ応用することができない。その例として耐火物の気孔内への溶融スラグによる反応を伴った浸透現象がある。既に報告した耐火物質の細管における基礎的な知見^{2)~3)}を実操業上の耐火れんがにおける観察結果と定量的に比較するためには、まず耐火物の気孔に関する性状を把握する必要がある、その特性を評価するため前報^{5)~7)}までに種々な試験をその方法を含めて検討して報告した。さらに本報告ではその浸透現象の解明に重要な指標を与える溶融スラグによる耐火れんがの濡れ挙動を液滴法で観察した結果について述べる。れんがは種々の鉱物相やガラス相あるいは気孔を有する不均質集合体で、スラグとの反応や気孔内へのスラグの浸透を伴うため、本報告の観察結果は力学および化学平衡条件を

満たしていない。従つて、測定された接触角などは動的な見掛けのものである。しかし、それがたとえ現象論的な知見であつても、耐火物細管における基礎的な成果に基づいた関係を、実用上の耐火れんがに適用できるように拡張して一般化するためには必要不可欠である。

2. 実験方法

2.1 供試耐火物

測定に用いた耐火物は、Table 1 に示した高アルミナ質およびアルミナ質耐火れんが a~g の 7 種類と、緻密

Table 1. Chemical composition, apparent porosity P_a and true density D_t of the bricks and the dense refractory plates used.

Sample	Chemical composition*1/wt%			Property*2	
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	$P_a/\%$	$D_t/10^3 \text{ kgm}^{-3}$
Brick					
a	61-62	32-35	1.0-1.2	15.5	3.01
b	62-63	*3		21.8	3.19
c	92-93	5.5-6.5	0.1-0.2	12.6	3.76
d	91	*3		13.9	3.70
e	66	31		18.6	3.14
f	71	25		16.6	3.15
g	87	11		15.8	3.56
Dense refractory plate, capillary					
Alumina	99.5	0.1		0.0	3.9*1
Mullite	55	41		0.0	2.6*1

*1: Catalogue *2: Reference 5 *3: Balance

昭和 59 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 2 月 4 日受付 (Received Feb. 4, 1986)

* 名古屋大学大学院 (現: 豊橋技術科学大学) (Graduate School, Nagoya University, Now Toyohashi University of Technology)

*2 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

なムライト質およびアルミナ質耐火物平板である。耐火れんがからは、約 40×40×10 mm の試験片を切り出して測定用試料とした。

従来、濡れ挙動に関する多くの研究で表面粗さの影響が指摘されている⁸⁾⁹⁾。本研究ではこれを考慮して、まず予備試験としてれんが試料 b を用いて、6 μ m のダイヤモンド砥石による研磨前後の表面粗さを調査した。表面粗さの測定には、小坂研究所製の表面粗さ計モデル 3E-3AK を用い、3 次元粗さの観察で試料を代表できる位置を確認した後、その近傍を 2 mm 間隔で 10 回の線測定で得た値を解析した。研磨前後の試料について、JIS B0601-1982 に従った中心線平均粗さ R_a 、最大高さ R_{max} 、十点平均粗さ R_z の平均値と標準偏差を Table 2 に b と b' として示す。研磨前後で中心線平均粗さはほぼ等しく、研磨後の最大高さ十点平均粗さは研磨前よりも小さくなるが、試料の局所的変化のばらつき内で有意差はない。従って、濡れ挙動の測定には精密ダイヤモンド切断機で切り出したままの試料を供した。なお、粗さと濡れとの関連は後ほど考察する。

2.2 接触角の測定方法

接触角の測定装置の概略を Fig. 1 に示す。耐火物試験片を加熱炉内に水準器を用いて水平に置き、装置内を排気して精製アルゴンガスに置換した後、アルゴンガスを流しながら加熱する。あらかじめ熔融合成後粉碎した約 2g のスラグ (FeO70-SiO₂30wt %) 粉粒を純鉄製のス

ラグ滴下管に詰め、滴下管先端が発熱帯上部にあるように密閉槽内に置く。炉温が所定温度の 1523K で定常に到達した後、滴下管を炉内に挿入し、その先端を試験片上約 15 mm の位置に保持する。スラグを再熔融させた後、アルゴンガスを用いてスラグを試験片上に滴下する。スラグ滴下直前より、カメラを用いてスラグ滴を連続撮影し、耐火物-スラグの接触角、スラグ滴高さと接触面における幅をネガフィルム上より読取顕微鏡を用いて測定した。この写真撮影は、緻密なアルミナ耐火物で秒間 3 コマ、他のすべての試料では秒間 2 コマで行った。また、写真撮影における光学的歪みをベアリング球を用いて調査したが、読取顕微鏡の測定誤差範囲内でそれを検出することはできなかった。撮影倍率より幅および高さを実長に換算し、接触面におけるスラグ滴の幅 w 、スラグ滴高さ h とした。なお、滴下スラグ量が約 0.8 g であることは、スラグ滴下管と耐火物試験片における実験前後の重量差で一致していた。

3. 実験結果

3.1 表面粗さ

表面粗さの測定結果より耐火れんがに関する代表例を Fig. 2 に示す。このような測定をすべて耐火れんがおよび緻密質の耐火物平板について行い、前述の 2.1 のようにして求めた R_a 、 R_{max} および R_z に関する値を

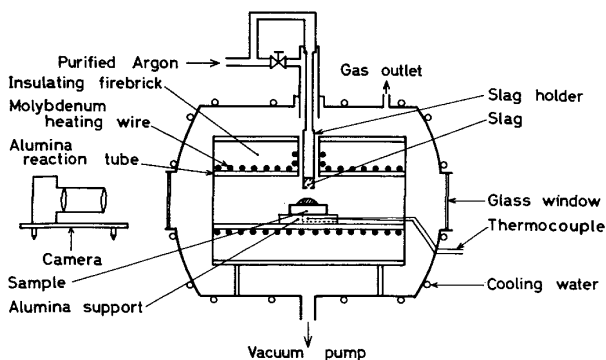


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

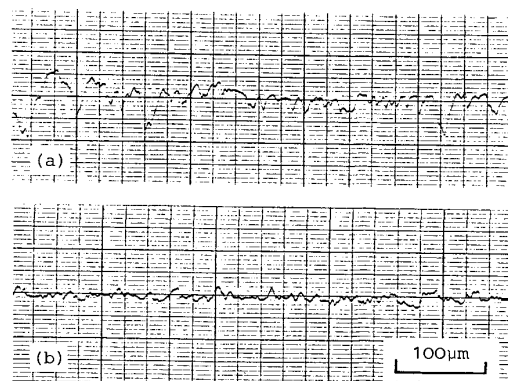
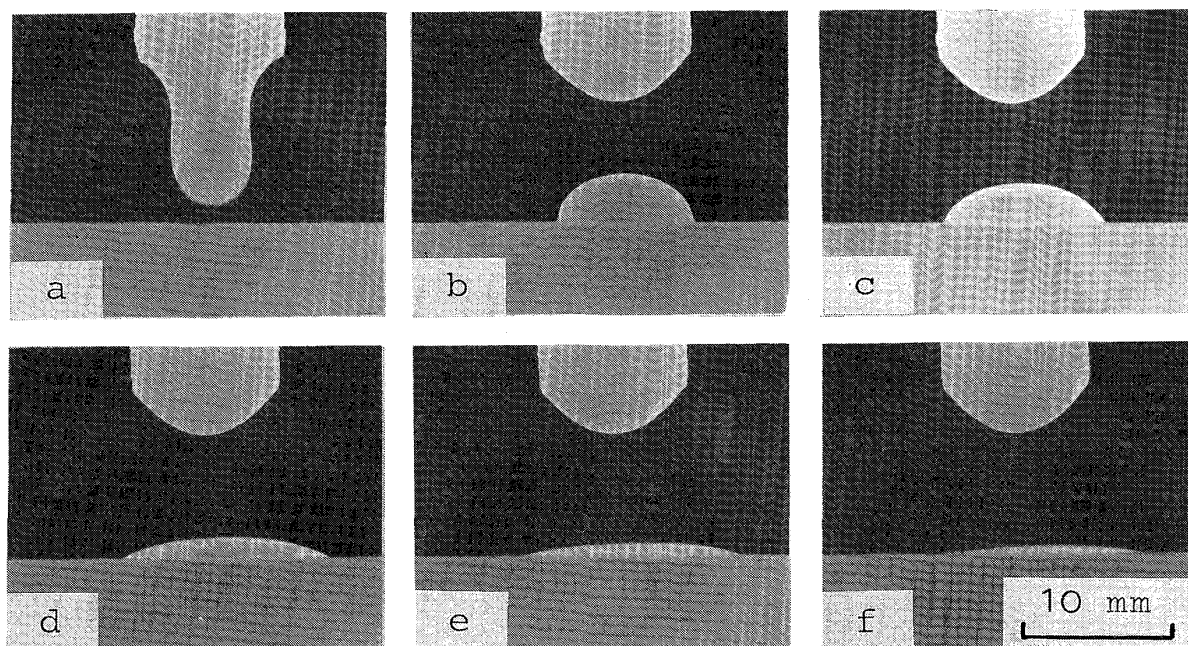


Fig. 2. Harsh and moderate roughness curves for brick b (a) and brick g (b).

Table 2. Roughness factors; R_a : the center-line mean roughness; R_{max} : the maximum height; R_z : the ten-point mean roughness and σ : the standard deviation.

Sample	Refractory brick								Dense refractory plate	
	a	b	b'	c	d	e	f	g	Alumina	Mullite
$R_a/\mu\text{m}$ mean σ	5.0 1.4	9.4 1.7	9.7 1.7	4.1 0.7	4.9 1.0	5.6 2.0	6.9 2.4	4.2 0.6	0.55 0.05	1.1 0.07
$R_{max}/\mu\text{m}$ mean σ	83 33	127 43	96 19	79 20	104 29	104 43	122 46	63 16	12 1.0	23 4.6
$R_t/\mu\text{m}$ mean σ	55 14	86 19	64 7.2	52 10	61 12	65 21	77 25	43 9.1	8.5 1.3	15 0.9



a; time $t = -0.5$ s b; $t = 0.0$ s c; $t = 1.0$ s d; $t = 10.0$ s e; $t = 18.0$ s f; $t = 25.0$ s
Photo. 1. Behavior of the molten slag drop on the refractory brick.

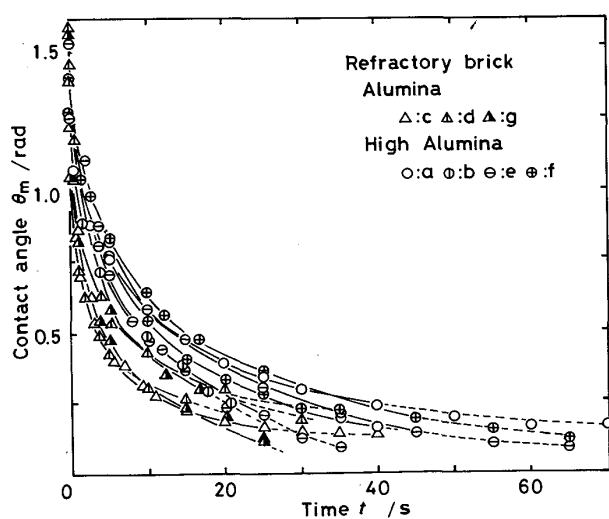


Fig. 3. Time dependency of the mean contact angle on the bricks; the solid and broken lines indicate the in-and decreases in the drop width, respectively.

Table 2 にまとめて示す。

3.2 耐火物上のスラグ滴の経時変化

れんが上のスラグの濡れ挙動の経時変化の一例を Photo. 1 に示す。表示時間は、スラグ滴が耐火物上に最初に撮影された時点を経験とした。撮影は秒間 2 ないし 3 コマで連続して行っているため、表示時間には最大 0.5 s の誤差がある。

耐火れんが a~g におけるスラグ滴の接触角 θ_m 、接

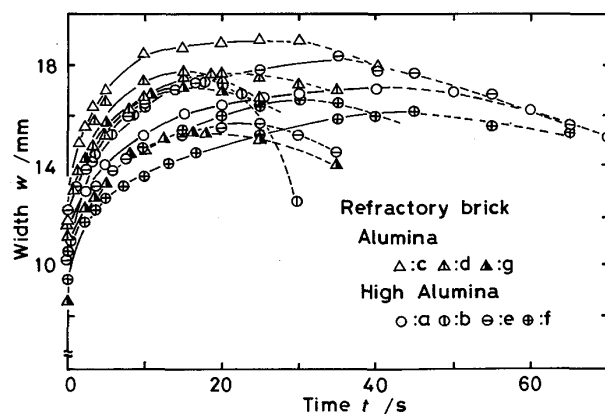


Fig. 4. Time dependency of the slag drop width on the bricks.

触面における幅 w およびスラグ滴高さ h の経時変化をそれぞれ Fig. 3, 4 および 5 に示す。フィルム面上のスラグ滴で左右の接触角の測定値には、系統的な差は認められず、その差は平均 0.035 rad であったので、接触角の値には両者の平均値 θ_m を用いた。すべての試料において、接触角とスラグ滴高さは時間とともに単調に減少するが、スラグ滴幅は初期において増大し、ある時間で最大値を示した後減少する。れんが面上のスラグ滴は平衡の状態を示すことなく、最終的にはすべて耐火れんがに吸収されるため、接触角が約 0.14 rad 以下になると、3 相境界点が不明確になる。従って、それ以後は測定値とせず参考値に留めた。

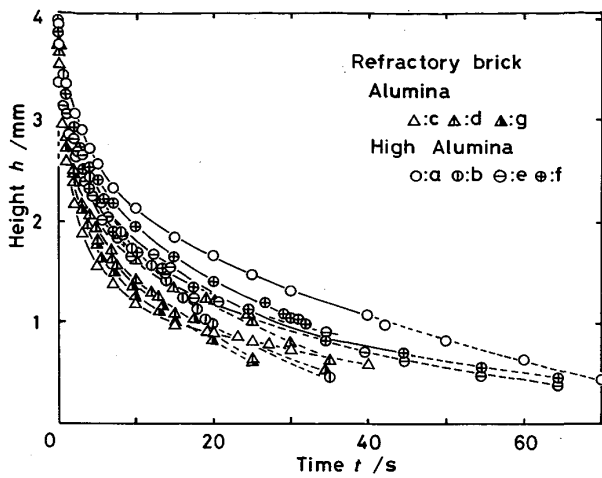


Fig. 5. Time dependency of the slag drop height on the bricks.

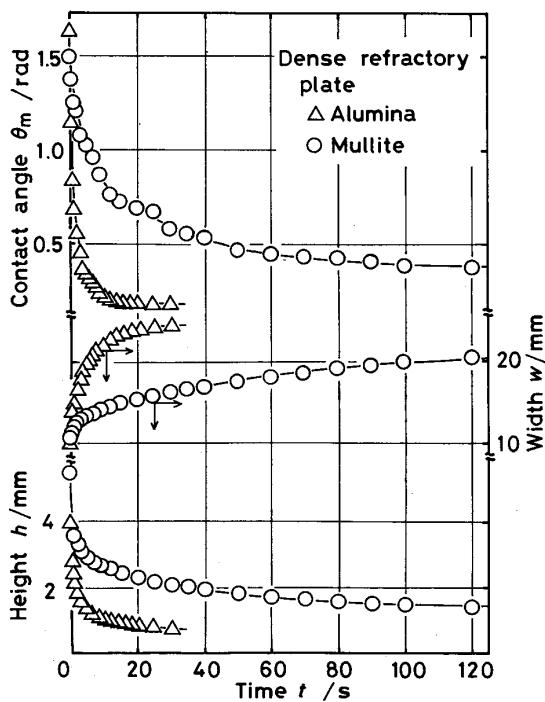


Fig. 6. Time dependencies of the mean contact angle, the drop width and height on the dense refractory plate.

Fig. 6 に緻密な耐火物平板上のスラグ滴の濡れ挙動を示す。接触角は左右で約 0.018 rad の差であり、れんが試料におけるそれよりも測定値のばらつきは小さい。接触角およびスラグ滴高さは単調に減少し、スラグ滴幅は単調に増加し、アルミナ質で約 7s、ムライト質で約 120 s で一定の値を示す。

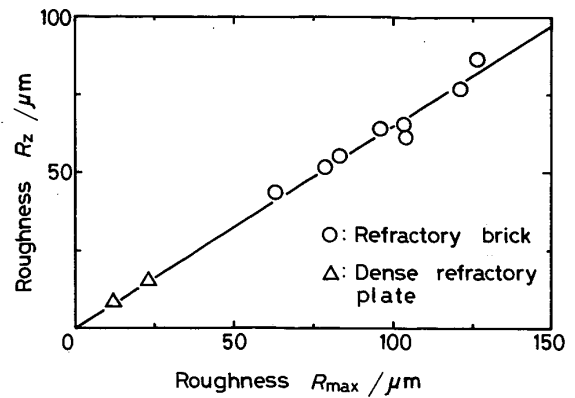


Fig. 7. Relation between the ten-point mean roughness R_z and the maximum height R_{max} .

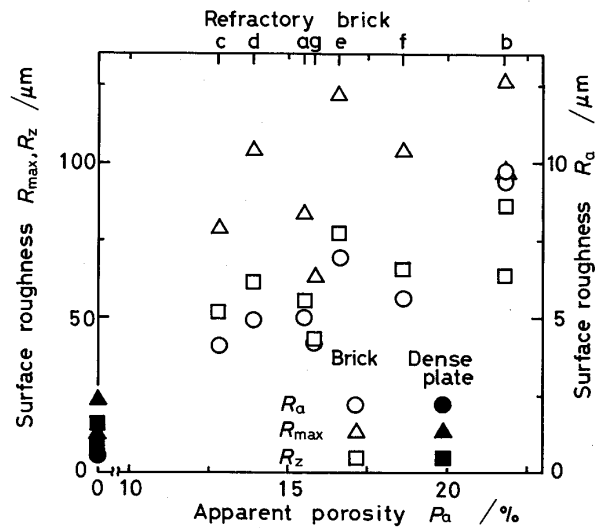


Fig. 8. Relation between the surface roughness and the apparent porosity; R_a is the center-line mean roughness; R_{max} the maximum height; R_z the ten-point mean roughness.

4. 考 察

4.1 表面粗さおよび接触角

Table 2 にまとめた十点平均粗さ R_z はその定義より最大高さ R_{max} を含めた平均値であるため、両者の値には強い相関があることが予想される。そこで Table 2 の平均値を用いて、両者の関係を調べたところ Fig. 7 に示すように、良い直線関係が存在し、 $R_z = 0.65 R_{max}$ の関係が成り立つ。中心線平均粗さと最大高さあるいは十点平均粗さの間には、正の相関はあるが、その相関性は小さい。

耐火れんがは気孔を有した不均質な組織を有しているため、本測定で用いた触針式の粗さ計では気孔を表面粗さの谷として検出する可能性がある。そこで、前報⁵⁾で

記述した真空法による水置換法で測定された見掛け気孔率 P_a と表面粗さとの関係を緻密な耐火物平板におけるそれとともに Fig. 8 に示した。これら 3 種類の粗さの指標は、基本的には粗さ曲線の凹凸の大小を示すもので、定量形態学における線解析の役割を果たすものではないため、表面粗さと見掛け気孔率の間に理論的な関係はないが、両者の間には正の相関が認められ、特に中心線平均粗さと気孔率において相関が良い。

さらにれんが試料における濡れ特性とその表面粗さや気孔率の関連を検討してみた。スラグが反応と気孔内への浸透を伴う動的な見掛けの濡れ挙動であるため、スラグ滴の幅が最大を示した時の接触角を濡れの指標とし、上述の 3 種の粗さ指標を見掛け気孔率でその関連を調査したが、いずれも指摘できるほどの関係を認めることができなかった。

4.2 スラグ滴形状と接触角

スラグ滴の形状が球の一部であるとした時、接触角 θ は接触面のスラグ滴幅 w とスラグ滴高さ h より

$$\theta = 2 \tan^{-1}(2h/w) \quad \dots\dots\dots (1)$$

で算出できる。そこで、接触角の測定値 θ_m とスラグ滴高さとスラグ滴幅の比 h/w の関係を耐火れんがおよび緻密な耐火物平板について算出して Fig. 9, 10 にそれぞれプロットしてみた。図中の曲線は、式 (1) の関係を示す。緻密なアルミナ質耐火物平板で傾きが若干大きい傾向を示すが、接触角の測定値 θ_m と h/w は耐火物の種類によらずほぼ良い直線関係を示している。 h/w の値が小さくなるにつれて、実測値は曲線に近づき、特に耐火れんが試料においてこの傾向は顕著である。

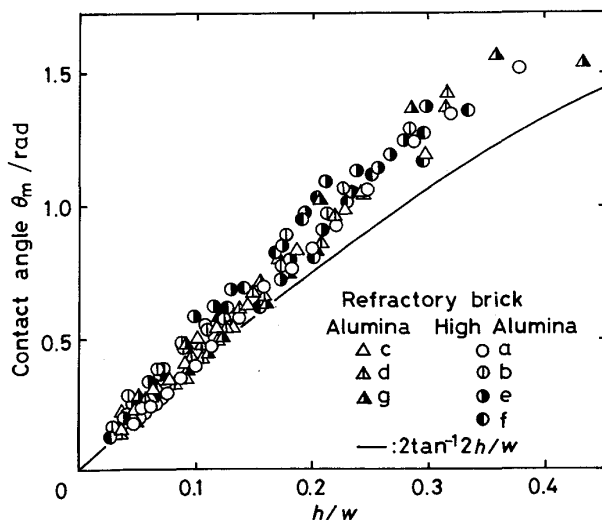


Fig. 9. Relation between the mean contact angle and the ratio of the drop height h to the width w on the bricks; the solid line is calculated on the assumption of the drop shape being a part of a sphere.

そこでさらに h/w の経時変化に注目し、Fig. 11 を得た。緻密なアルミナ耐火物および耐火れんがの方が、緻密なムライト質耐火物および高アルミナ質耐火れんがよりも h/w の経時変化が急であることが図よりわかる。

以上のことより、耐火物上のスラグの接触角はスラグ滴の形状に依存するが、耐火物の種類によりその経時変化は異なることが理解できる。

4.3 接触角の経時変化

SCHONHORN ら¹⁰⁾ は各種固体基盤上における有機液体の濡れ挙動を調査し、それをもとに NEWMAN¹¹⁾ は接触角の経時変化式として

$$\cos\theta = \cos\theta_\infty \{1 - \lambda \exp(-\mu t)\} \quad \dots\dots\dots (2)$$

を提案した。ここで θ_∞ は平衡時の接触角であり、 λ と μ は定数である。横田ら¹²⁾ はこの式 (2) を鉄製細管

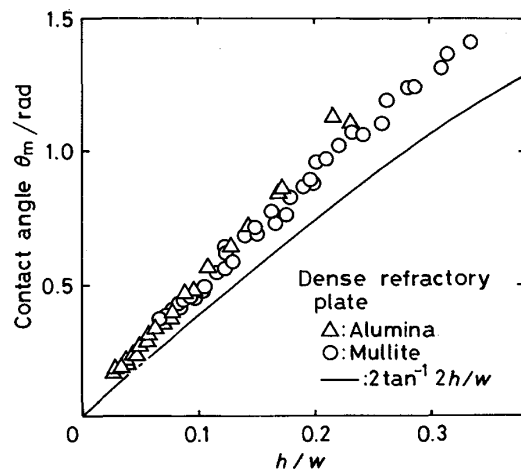


Fig. 10. Relation between the mean contact angle and the ratio of the drop height h to the width w on the dense refractory plate; the solid line is calculated on the assumption of the drop shape being a part of a sphere.

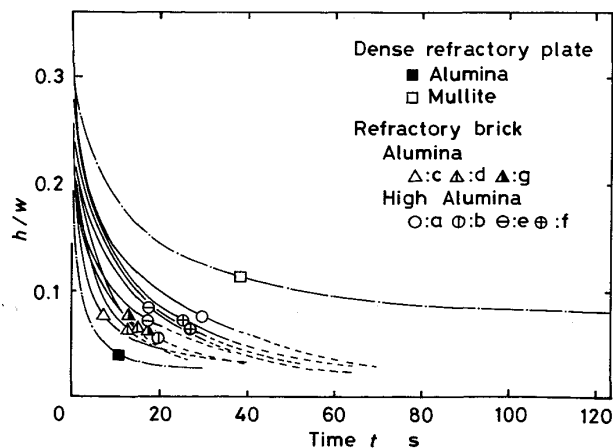


Fig. 11. Time dependency of the ratio of the slag drop height h to the width w .

における溶銅の浸透上昇の解析に適用している。

そこで本研究結果の接触角の経時変化に式 (2) を適用して図示したのが Fig. 12 である。ただし、耐火れんが試料における平衡時の接触角 θ_{∞} は決定できないので、前述のスラグ滴の幅が最大を示した時の接触角 θ_{wm} を代用した。また同図には、前報³⁾の耐火物細管内における接触角の経時変化のうち、本実験と同一条件下におけるそれを併せて示す。接触角の経時変化が式 (2) に従うならば、同図において傾き $-\mu$ 、切片を $\ln \lambda$ とする直線関係が得られるはずであるが、実験値は曲線となり厳密には式 (2) に従わないことがわかる。また、同一材質の細管と平板で両者とも緻密質である場合、アルミナ質耐火物における接触角の経時変化は細管と平板のいずれでもムライト質耐火物におけるそれよりも急激であること、さらに同一材質の比較で細管の経時変化が平板よりも大きいことがわかる。細管と平板とで接触角の経

時変化に差を生じるのは測定の物理的条件の差による。

前者における測定では垂直に立てた細管内をスラグが鉛直上方に浸透する際のものであるため、重力が浸透方向と逆向きに作用する。一方、後者の耐火物平板上のスラグ滴では、重力はスラグ滴を押し上げる方向に働く。このため耐火物板上の接触角の経時変化は、細管内のそれよりも急である。さらに、耐火れんが上における接触角の経時変化はれんがにおける平衡時の接触角が未知のためやや正確さを欠くが、緻密なアルミナ質およびムライト質耐火物板上におけるそれぞれの中間的な変化を示すと考えられる。この挙動は、またれんがの組成が両平板の組成の間に位置し、それぞれを構成する鉱物およびガラス相の量的割合に依存して生じたことを推定させる。この推定の妥当性は以下に述べることから理解できる。JIS R2205 に指摘されているようにれんがの真密度は、その構成相の量的割合を反映する。そこで、前報⁵⁾

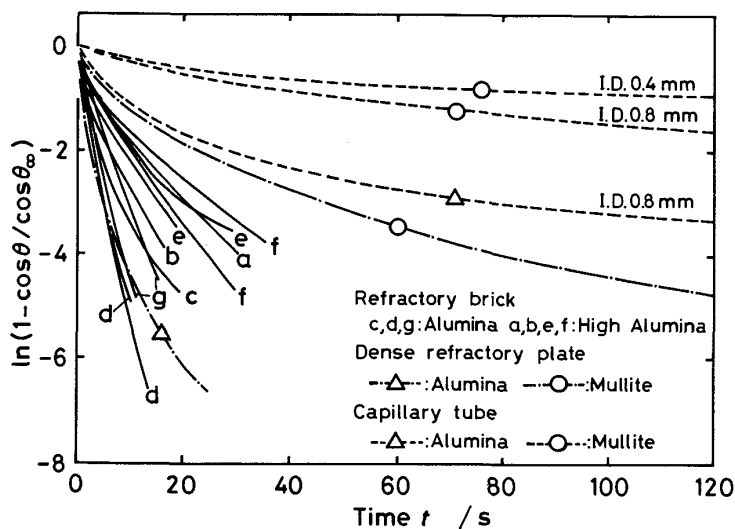


Fig. 12. Time dependency of the wetting behavior.

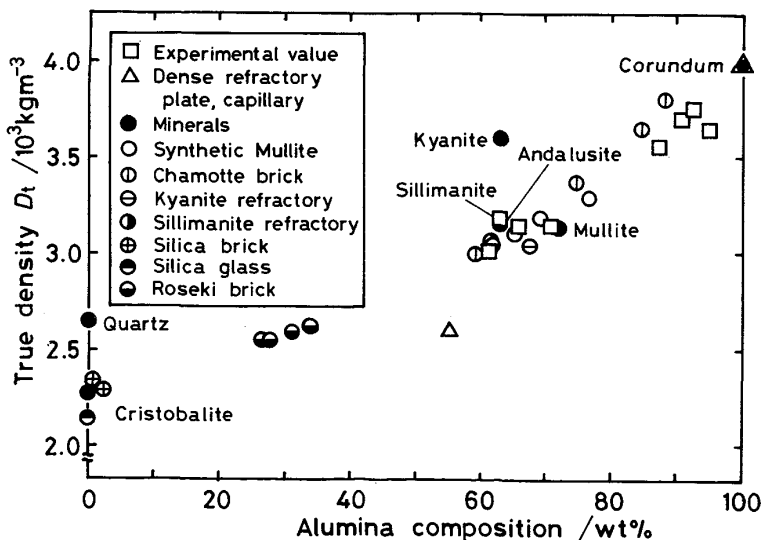


Fig. 13. Relation between the true density and the alumina content in the bricks and the dense refractory plates.

で測定した同一れんがの真密度を鋳物や耐火物に関する文献値とともに、それらのアルミナ含有量で Fig. 13 にプロットした。その図でれんがの組織構成が緻密なアルミナ質やムライト質の平板や細管のそれぞれの間にあることが分かり、前述の推定と整合する。

5. 結 言

耐火物の気孔を通してスラグが浸透する現象で、重要な指標と考えられる耐火物面上への溶融スラグの濡れ挙動を調べるため、まず試料とする耐火れんがと緻密な耐火物平板の表面粗さを測定した。ついで液滴法を用いてその濡れ挙動を観察して現象論的な検討を加え、耐火物細管における既報の結果との比較などで考察した。結果と考察をまとめると以下ようになる。

(1) 表面粗さと見掛け気孔率との間には定量的に明白な関係は認められないが、気孔率の上昇と共に粗さも増大していて、特に中心線平均粗さと気孔率において相関が良い。また、十点平均粗さ R_z と最大高さ R_{max} の間には $R_z = 0.65 R_{max}$ の関係を得た。

(2) 耐火物上のスラグの接触角は耐火物の種類によりその経時変化は異なるが、スラグ滴の高さと耐火物の接触面における幅の比にも依存する。また、この比の値が小さくなると、接触角はスラグ滴を球の一部として算出される角度に近づく。特に耐火れんがにおいてこの傾向は著しい。

(3) 緻密な耐火物平板と細管の結果を比べると、重力作用の違いにより平板の方が接触角の経時変化は急激であるが、両結果ともアルミナ材質の方がムライト材質における経時変化よりも大きい。また、耐火れんが面上における接触角の経時変化は緻密なアルミナ質やムライ

ト質の平板で得る典型的な変化の間における中間的挙動と見なしうるので、耐火れんがを構成する鋳物やガラス相の量的割合に経時変化が依存することを推測できる。

以上の現象論的知見は前報で得ることができた緻密質の耐火物を用いた基礎的な測定成果を続報で明らかにする実用上の耐火れんがで生じる現象に応用する場合に必要となる。

試料用耐火れんがを提供して下された東京窯業株式会社と播磨耐火煉瓦株式会社に深謝すると共に本研究の一部は昭和 59, 60 年度科学研究費補助金によつたことを付記して謝意を表します。

文 献

- 1) F. OETERS and Y. WANIBE: Arch. Eisenhüttenwes., **50** (1979), p. 37
- 2) Y. WANIBE, H. TSUCHIDA, T. FUJISAWA and H. SAKAO: Trans. ISIJ, **23** (1983), p. 322
- 3) Y. WANIBE, H. TSUCHIDA, T. FUJISAWA and H. SAKAO: Trans. ISIJ, **23** (1983), p. 331
- 4) 鰐部吉基, 下田達也, 伊藤公允, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1280, Trans. ISIJ, **23** (1983), p. 608
- 5) 横山誠二, 山田恭裕, 鰐部吉基, 坂尾 弘: 窯協誌, **93** (1985), p. 655
- 6) 横山誠二, 鰐部吉基, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 297
- 7) 横山誠二, 鰐部吉基, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 305
- 8) R. W. WENZEL: Ind. Eng. Chem., **28** (1936), p. 988
- 9) C. HUH and S. G. MASON: J. Colloid Interface Sci., **60** (1977), p. 11
- 10) H. SCHONBORN, H. L. FRISCH and T. K. KWEI: J. Appl. Phys., **37** (1966), p. 4967
- 11) S. NEWMAN: J. Colloid Interface. Sci., **26** (1968), p. 209
- 12) 横田 勝, 本岡直樹, 原 章, 三谷裕康: 日本金属学会誌, **43** (1973), p. 804