

(31) $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系合成スラグにおける粘性特性の解析

Analysis on the Viscosity Characteristics of the Slag System " $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ "

早瀬 宏*、 上田義一**

Hiroshi HAYASE* Yoshikazu UEDA**

ABSTRACT;In this study, the slag viscosities of the basic system " $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ " were measured and the effect of oxide components on the viscosity was studied, from which an approximate viscosity formula was obtained. Also, measured values and estimated values were comparatively studied.

In addition, the reported data of the papers were analyzed and this analysis brought another formula which was more accurate and widely applicable. Then, a comparative study between the reported data and estimated values was conducted, and equi-viscous lines on the phase diagram could be presented. From these studies, viscosity, that could only be shown on the graph in the past, can now be shown quantitatively as the estimation formula by the functions of components and temperature.

Lastly, we considered the two estimation formulae obtained.

KEYWORDS;Slag, Viscosity, $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$, Viscosity estimation formula, Equi-viscous lines

1. 緒言

下水污泥熔融スラグ^{1) 2)}においては、粘度推算式を活性化エネルギーと温度の関数で表現することができたが組成成分で表現できるところまでには至らなかった。本論文では、基本的な $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系合成スラグ^{3) 4)}の粘性特性を解析し、酸化物成分の粘性に与える影響を調べると共に粘度推算式を組成成分で表現することを目的とした。次いで導出した粘度推算式を測定値により比較検証した。さらに、文献データについても解析を加え、より精度の高い別の形の粘度推算式を導き出し、文献データと推算値の比較検証を行うと共に三成分状態図上に等粘度ラインを示した。粘度をグラフ上でしか表せなかったものが、これらの粘度推算式により組成成分と温度の関数として定量的に表現でき、広い温度範囲、広い組成範囲にわたって精度の高い熔融スラグの粘度推定が可能になった。

最後に、導出した二つの粘度推算式について考察を行った。

2. Andradeの理論式

理想的な系や非常に狭い温度範囲では、温度と粘度の関係は次のAndrade^{5) 6)}の理論式で示される。

$$\eta = A_n \cdot \exp(E_n/RT) \quad \dots\dots\dots (1)$$

* 日本下水道事業団 (Japan Sewage Works Agency)

** 月島機械KK (Tsukishima Kikai Co., Ltd)

η : 粘度 ($\text{dPa} \cdot \text{s}$)、 T : 絶対温度 (K)、 R : 気体定数 $8.31451 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
 ここで A_η は頻度係数 ($\text{dPa} \cdot \text{s}$)、 E_η は粘性流動の活性化エネルギー ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) と呼ばれる。

実用的には (1) 式の常用対数を取った

$$\log \eta = \log A_\eta + (1/\log_e 10) \cdot (E_\eta / RT) = \log A_\eta + (10^{-4} / \log_e 10) \cdot (E_\eta / R) (10^4 / T) \dots\dots\dots (2)$$

$$A = \log A_\eta \dots\dots\dots (3)$$

$$B = (10^{-4} / \log_e 10) \cdot (E_\eta / R) = 5.223 \times 10^{-6} E_\eta \dots\dots\dots (4)$$

がよく用いられるので、温度と粘度の関係は $10^4/T$ と $\log \eta$ の関係で示し、それが (2) 式のような直線関係となる場合は、(3) 式の A を頻度係数、(4) 式の B を活性化エネルギーと呼ぶことにする。

3. 実験方法

一般に、高温の熔融スラグの粘度測定には種々の問題が存在する。英国 National Physical Laboratory は、同一組成の高炉スラグ試料をいくつかの研究所に配布し、スラグ粘度の測定結果がどの程度一致するかを調べた。それによると共通試料にもかかわらず、現状では結果の一致を見ることができず、上限と下限では粘度 η ($\text{dPa} \cdot \text{s}$) で約 2.5 倍 ($\log \eta$ で約 0.4) の相違がある幅を持った領域しか示せないことが明らかにされた。本実験で用いた外筒回転形粘度計¹⁾の測定精度に関しては、この粘度計の開発者がこれと同一組成のスラグを用いて調査している。それによると測定結果はいずれも前記の上限と下限の間に入っており、現状許容できる範囲では外筒回転形粘度計は有用であるとしている。しかし、温度の低い $1200 \sim 1350^\circ\text{C}$ では良好な再現性が認められるが、同一測定者が同一の装置を用い、同一組成のスラグの粘度測定を行っても、 $1350 \sim 1500^\circ\text{C}$ ではばらつきが認められ、温度の高い部分では幅を持つ傾向にある。このような結果は、高温における熔融スラグ粘度測定の技術的困難さと容器によるスラグの組成変化に起因するものと考えられる。したがって、熔融スラグの粘度データは一般に、幅を有していることを念頭に置く必要があり、それゆえ、本研究では、粘度測定の精度を $\log \eta$ で約 0.4 とする。

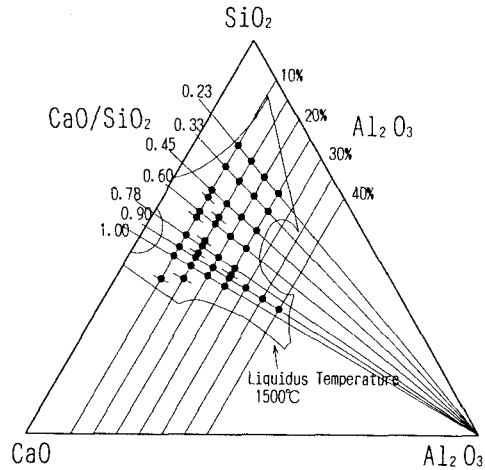


Fig. 1 Composition Points on the Phase Diagram of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ System

粘度測定試料作成方法及び粘度測定方法については文献^{1) 2)}に詳細に記載されているのでここでは要点のみ記す。予備熔融後、自然放冷した試料を適当な大きさに碎き黒鉛ルツボに入れ、 1500°C のアルゴンガス雰囲気下で熔融させ、粘度測定温度パターン^{1) 2)}にしたがって、速度 $3^\circ\text{C}/\text{分}$ で降温、再昇温し、その間 2 分間隔で融液状態の粘度測定を降温時と再昇温時の両方について行った。

多成分系の下水汚泥熔融スラグの粘度は $1500 \sim 1300^\circ\text{C}$ の温度では $1 \sim 100 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ ^{1) 2)}であるが、三成分系の合成スラグの場合はそれより高く、 $1000 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以下が予想される。

本実験における $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系合成スラグ試料の三成分状態図上の組成格子点を Fig. 1 に示す。図において曲線で囲まれた領域は温度が 1500°C で液相状態であることを示している。

4. 実験結果及び考察

(1) 粘度-温度特性

まず、試料の二組について外筒回転形粘度計による粘度測定の再現性調査を実施した。温度が高い場合、

すなわち $1/T$ が小さい時は $\log \eta$ で約0.5の変動幅があるが、 $1/T$ が大きくなると再現性が良くなり、本粘度測定法の許容変動幅($\log \eta$ で約0.4)以内に入っており、再現性は良好であった。

$\text{SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$ 系合成スラグの粘度は、K. Endellら⁸⁾ (1936~1939年)、J. S. Machinら⁹⁾ (1948年)、P. kozakevitch¹⁰⁾ (1959 年) などにより測定されている。の中で、組成範囲や温度範囲などの点から本実験結果と比較できるのは、J. S. Machinらによる測定データである。

本実験で得られた粘度測定データと文献データの比較代表例をFig. 2に示す。

再現性の確認及び文献データとの比較結果から、本実験で使用した外筒回転形粘度計による $\text{SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$ 系合成スラグの粘度測定結果は、その許容変動幅内に入っており妥当と思われる。又、図から粘度と温度の関係はAndrade型で表し得ることが確認できた。

しかし、多くの測定データについて調べてみると降温時のデータと再昇温時のデータ及び文献データの三者が良く一致するもの、降温時データと文献データが一致するもの、再昇温時のデータと文献データが一致するものなど種々の様相を呈する。

(2) 粘度-組成関係

塩基度 (CaO/SiO_2) をパラメーターにした粘度-温度関係の代表測定例をFig. 3に示す。図から、 CaO/SiO_2 の増加と共に粘度曲線がほぼ平行的に下の方へ移行していくことが分かる。

これらの結果から、図のY切片を示す頻度係数Aや勾配を示す活性化エネルギーBは、多くの粘度-温度-組成データに対して、(2)式により相關的に頻度係数 $A_{\text{相関}}$ 、活性化エネルギー $B_{\text{相関}}$ として求めるのが妥当と考えられる。ここでAやBに“相関”の添字を付けたのは、測定データから直接的に相関式より求めたことを示すものである。このようにして得られた $A_{\text{相関}}$ や $B_{\text{相関}}$ に対して、個々に CaO/SiO_2 の関数として直接関連付けようとする最初の試みは失敗に帰した。その主な要因は CaO/SiO_2 の変化に対し、例えば、 $B_{\text{相関}}$ が一樣傾向での変化を示さ

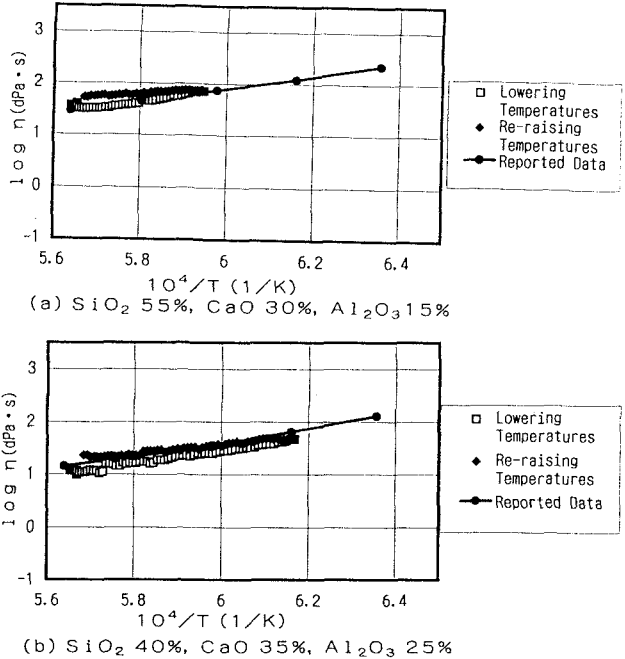


Fig. 2 Typical Examples of Data Comparisons between Measured and Reported Viscosities

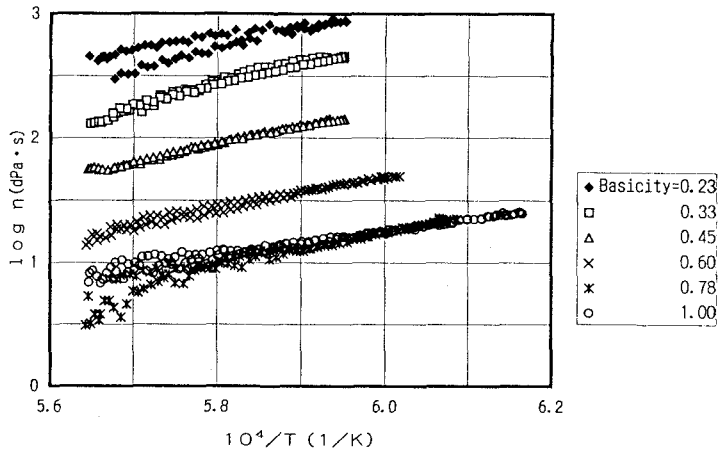


Fig. 3 Typical Examples of Viscosity-Temperature Relations using Basicities as a Parameter (at Al_2O_3 15%)

なかったことである。

(3) 活性化エネルギー、頻度係数と塩基度の関係

1) 活性化エネルギーと塩基度の関係

相関式より求めた活性化エネルギーと塩基度の関係をFig. 4に示す。Fig. 3は一見したところでは全ての直線の勾配はほとんど同じように見えるが、Fig. 4に示すように、 $B_{\text{相関}}$ は塩基度により大きく異なる。

Al_2O_3 については含有量を変化させてみたが $B_{\text{相関}}$ は特徴的な傾向を示さなかった。したがって、塩基度の影響を直接的に明らかにすることも困難である。そしてこのような結果が真の姿を表しているのか、測定技術による誤差に基づくものなのか不明である。

そのため、近似的な取扱いをせざるを得ない。幸いに、図に示すデータは個々については大きく変化しているが、全体的には右下がりの傾向を示しており、その傾向は直線による相関式で近似的に表すことができる。その結果を示すと次式のようにになる。ただし、相関係数は低い。

$$B_{\text{相関}} = 2.07 - 0.96 \left(\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} \right) \quad (\text{相関係数 } r = 0.5636) \quad \dots\dots\dots (5)$$

2) 頻度係数と塩基度の関係

(5) 式と粘度測定データより、各組成における頻度係数は

$$A_i = \log \eta_i - \left[2.07 - 0.96 \left(\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} \right) \right] \times 10^4 / T_i \quad \dots\dots\dots (6)$$

T_i : 測定温度 (K)

η_i : 粘度測定値 (dPa·s)

で算出できる。これより非常に近い頻度係数の値が同一組成に対して測定した温度の点数 n だけ求まる。それゆえ、それらを算術平均したものを頻度係数 $A_{\text{修正}}$ とすることができる。

$$A_{\text{修正}} = \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n} \quad \dots\dots\dots (7)$$

このようにして求められた頻度係数 $A_{\text{修正}}$ は、測定データの相関式より直接求めた $A_{\text{相関}}$ とは異なるものであるが、特に、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15, 20, 25\%$ の場合は、塩基度の関数として一本の曲線で表すことができる。頻度係数 $A_{\text{修正}}$ と塩基度の関係をFig. 5に示す。

次に、精度の高い関係を求めるために、 $A_{\text{修正}} = \alpha + \beta (\text{CaO}/\text{SiO}_2)^m$ の関係を仮定し、 m の値を種々仮定しながら

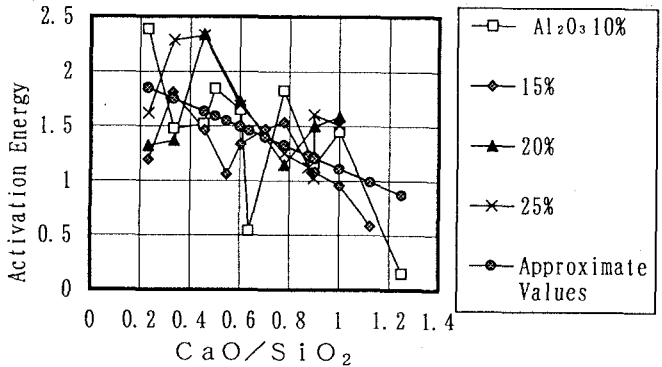


Fig. 4 Relations between Activation Energies and Basicities

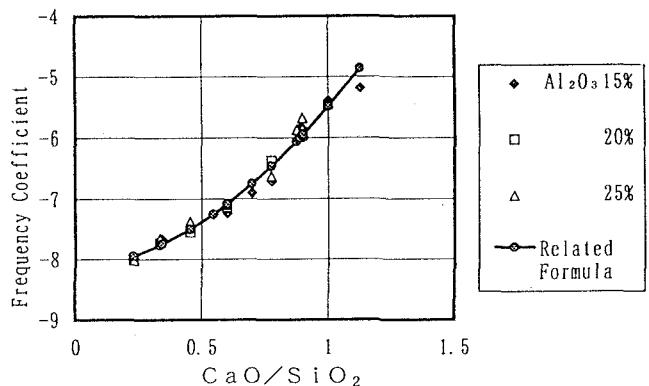


Fig. 5 Relations between Frequency Coefficients and Basicities

相関係数 r が最大となるような m の値を試行法により求めた。その結果、

$$A_{修正} = -8.13 + 2.64 \left(\frac{CaO}{SiO_2} \right)^{1.82} \quad (\text{相関係数 } r = 0.9896) \quad \dots\dots (8)$$

が得られた。

(4) 粘度推算式

(5)、(8)式を用いると $SiO_2-CaO-Al_2O_3$ 系合成スラグに関して、次のように塩基度を組成変数とした一つの粘度推算式を提案することができる。

$$\log \eta = [-8.13 + 2.64 (CaO/SiO_2)^{1.82}] + [2.07 - 0.96 (CaO/SiO_2)] \times 10^4/T \quad \dots\dots (9)$$

η : 粘度 (dPa·s)、 T : 絶対温度 (K)、 CaO/SiO_2 : 塩基度 (-)

ただし、適用範囲は $1350 \sim 1500^\circ\text{C}$ 、 $CaO/SiO_2 = 0.23 \sim 1.25$ 、 $Al_2O_3 = 10 \sim 40\%$ である。

さらに、注意すべきことは、(9)式は $\log \eta$ で ± 0.4 の幅を有していることから厳密に言えば $\log \eta = \pm 0.4 + [-8.13 + 2.64 (CaO/SiO_2)^{1.82}] + [2.07 - 0.96 (CaO/SiO_2)] \times 10^4/T \quad \dots\dots (9')$ で表現された帯状の領域を示すことである。

(9)式により得られた推算値と降温時及び再昇温時の粘度測定値の比較代表例を **Fig. 6** に示す。

粘度測定及び考察結果から次の知見が得られた。

- 1) 活性化エネルギーに対する Al_2O_3 の影響は不明である。
- 2) 塩基度を上げると頻度係数は飛躍的に増加するが、活性化エネルギーは逆に減少し、粘度曲線は測定範囲では下に移行する。
- 3) 頻度係数は塩基度のほぼ二次関数、活性化エネルギーは塩基度の一次関数であり、特に頻度係数と塩基度の間には明確な対応関係が存在する。

5. 文献データの解析

(1) 粘度-温度特性

ここでは、前述の知見を手懸かりとして文献データの解析を行い、より広い温度範囲、より広い組成範囲において、精度の高い粘度推算式を導こうとするものである。

前述したように、 $SiO_2-CaO-Al_2O_3$ 系合成スラグの粘度は、K. Endellら、J. S. Machinら、P. Kozakevitch などにより測定された。これまでに収集できた彼らの文献データを **Table 1** に示す。この中で、J. S. Machinらは $1300 \sim 1500^\circ\text{C}$ 間を 50°C 間隔で測定しているが、測定最低温度に関しては組成により異なり、 1500°C だけのものもあれば、測定可能であれば 1150°C という比較的低い温度まで測定しているものもある。これに対し、P. Kozakevitch はより高温側の $1500 \sim 1900^\circ\text{C}$ 間で 100°C 間隔の測定を主体としている。そして、これら両者の組成格子点の選定はいずれも体系的である。J. S. Machinらと P. Kozakevitch の選定した組成格子点を **Fig. 7** に示す。

J. S. Machinらは、 $SiO_2-CaO-Al_2O_3$ 系状態図の液相温度 1500°C 以下の組成領域を選定していること、P. Kozakevitch は、 SiO_2 含有量が中程度から少ない領域を対象としていることが分かる。又、図から明らかなように、一部の組成については同一組成で J. S. Machinらと P. Kozakevitch が異なる温度範囲で粘度測定を行っている。これらの同一組成のものについての両者の粘度データの代表例を **Fig. 8** に示す。

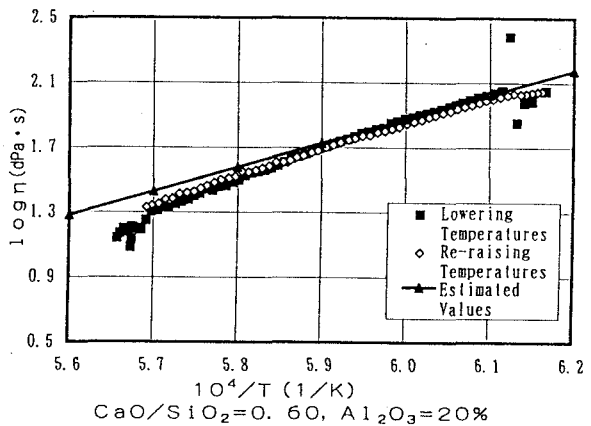


Fig. 6 Viscosity Comparisons between Estimated and Measured Values

図から次の知見が得られた。

1) J. S. MachinらとP. Kozakevitch のデータは測定年代や測定温度が異なるにもかかわらずなめらかに接続している。

Table 1 Viscosity-Data Measured by J. S. Machin et al and Other Reserchers

No.	Composition (wt%)			Viscosity (dPa·s)													Remarks	
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	1900	1800	1700	1600	1550	1500	1450	1400	1375	1350	1300	1250	1200		1150
1	0	44.2	55.8						4	5.87	8.7	12						E
2	7.1	47.3	45.6					3.2	5.4	8.1								E
3	7.8	49.2	43					3.1	4.6	7	10.5		10.5					E
4	10	50	30	0.4	0.6	0.8	1.3											K
5	10	50	40	0.8		1.5	2.3		5									K
6	10	40	50	1	1.2	1.7	3.4											K
7	10	35	55		1.4	1.9	3.9											K
8	10	25	65		1.2	1.7												K
9	10.6	40.4	49					8.1	14									E
10		50	30	0.7		1	1.4	2.4										K
11	20	40	40	0.9	1.3	2	4											K
12	20	30	50	1.2	1.5	2.5	4.7		11.5									K
13	20	20	60	1.3	1.6	2.7												K
14	30	50	20	0.7	0.9	1.4	2.5											K
15	30	40	30	1.3	1.5	2.4	4.4		9.2									K
16	30	35	35						10.2									M
17	30	30	40	1.7	2.4	4.4	7.8		18									K
18	30	20	50	1.8	3	5												K
19	30.8	31.2	38					11.2	16.1	28.2	42							E
20	32.7	28.2	39.1					21	29.3	52.7	96	144						E
21	35	45	20						4.96	7.6	13.6							M
22	35	40	25						7.53	11.9	19.9							M
23	35	35	30						11.6	18.9	31.7							M
24	35	30	35						19	31.4	54.7		109	248				M
25	35	25	40						24.9	40.9								M
26	40	50	10	0.8	1	1.3	2.1		3.9									K
27	40	50	10						4.01	5.23	8.33							M
28	40	45	15						5.16	6.22	13.2		22.2	40.3	85.8			M
29	40	40	20	1.4	1.8	2.2	4.3		9.2									K
30	40	40	20						8.32	13.7	21.5		35.1	67.6	148			M
31	40	35	25						14.3	21.7	34.9		69.9	128	283			M
32	40	30	30	2	2.8	5.3	11		25.7									K
33	45	30	30						27.1	39.5	69.4		129					M
34	45	20	40	3.1	5.3	9.6	19.9											K
35	40.4	26.6	33					24.3	37.9									E
36	45	55	0						2.33									M
37	45	50	5						3.41	4.8								M
38	45	45	10						4.88	7.57	11.6							M
39	45	40	15						8.54	12.5	19.4		33.1					M
40	45	35	20						15	22.6	37.1		63.3	125	272	674		M
41	45	30	25						25.3	41	70.1		132					M
42	45	25	30						70.5									M
43	45.2	44.2	10.6						7.8	9.7	10.5	16.8		28.3				E
44	45.2	35.8	19.2						10.5	15	22.5	37.5		71.5				E
45	50	45	5						4.78									M
46	50	40	10	1.4	1.8	2.6	4.5		8.6									K
47	50	40	10						8.23	12.1	19.2							M
48	50	35	15						14.3	21.9	34.7		57.1	105	209	469	1250	M
49	50	30	20	3	4.4	8.4	15.8		32.2									K
50	50	30	20						30.2	42.3	70.9		125	247	529			M
51	50	25	25						57.7	99.8								M
52	50	20	30	6	10.7	22.3												K
53	50	10	40	6.1	12.4													K
54	50.6	22.2	27.2						59.2	94.2								E
55	53.7	30.5	15.8						32.8	51	79.6	126						E
56	54.8	37.6	7.6						12.6	16.8	21.6							E
57	55	40	5						8.4	12.8								M
58	55	35	10						15.7	22.3	35.7		60.8	117				M
59	55	30	15						28.6	44.8	73.2		121	225	456	1080	2780	M
60	55	25	20						61.5	98.7	171		309	580	1200	2870	7950	M
61	55	20	25						173	317	660							M
62	58.8	14.1	27.2						545	~1000								E
63	60	40	0						9.23									M
64	60	35	5						17.1	25	39.4							M
65	60	30	10	3	5	8.9	17.9											K
66	60	30	10						32.6	51.7	81.6		128	220	421	990	2520	M
67	60	25	15						77.7	128	214		391	730	1590	3730	10600	M
68	60	20	20	10.1	18.7	38												K
69	60	20	20						204	353	663		1260	2530	5750	14700		M
70	60	15	25						621	1220	2500							M
71	60	10	30	12.4	25.5													K
72	60.6	18	21.4						250	440								E
73	62.9	31.8	5.3						22.6	32.8	54							E
74	62.9	22	15.1						103	168	325	600						E
75	65	35	0						22.7									M
76	65	30	5						42.2	69.9								M
77	65	25	10						94.6	152	256		460	854	1780	4150	11100	M
78	65	20	15						311	574	1040		1960	4500				M
79	65	15	20						940	1590	3210		6440	14700	31200			M
80	65	10	25						1900	3960								M
81	68	10.7	21.3					~4000	~6000									E
82	70	20	10						381	600	1070							M
83	70	15	15						1320	2390	4690		9870	22200	56700	163000		M
84	70	10	20						3950	8270	18200		46200	128000				M

Remarks

E : K. Endell, G. Heidtkamp, L. Hax¹⁾ (1936~1937)
 K. Endell, G. Brinkmann¹⁾ (1939)
 M : J. S. Machin, Tin Boo Yee¹⁾ (1948)
 K : P. Kozakevitch¹⁰⁾ (1959)

2) そのため両者のデータは再現性、信頼性が高い。

3) 広い温度範囲では $1/T$ と $\log \eta$ の関係はやや湾曲した曲線となり、Andrade 型の直線表示は狭い温度範囲での近似式である。

(2) 粘度推算式

$\text{SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$ 系合成スラグの粘度推算法としては、小坂ら¹¹⁾による等粘度パラメーターと特性表による方法がある。しかし、その適用範囲は中性付近すなわち塩基度=1の近傍に限られており、又、粘度-温度-組成関係は必ずしも明確ではない。

そこで、J. S. Machinらの文献データを解析して簡単明解な粘度推算式の導出を試みた。

1) 活性化エネルギーB

Table 1において、J. S. Machin らの文献値($\text{SiO}_2=70\sim35\%$)の内、 $1300\sim1500^\circ\text{C}$ のものについてAndrade 型の粘度-温度関係を仮定し、相関式より活性化エネルギーBを求めた。そして、得られた活性化エネルギーBがどんな成分とどのような変数形で関連付けられるかを種々調べた結果、

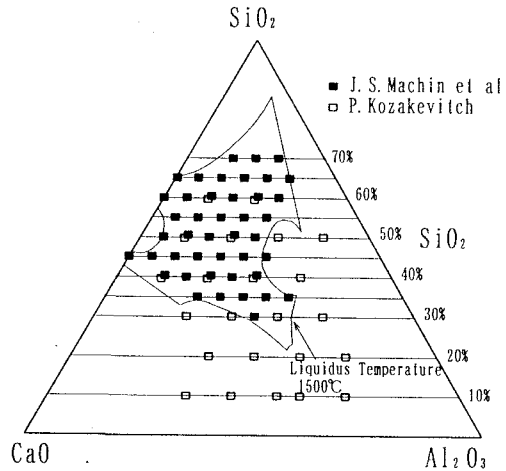
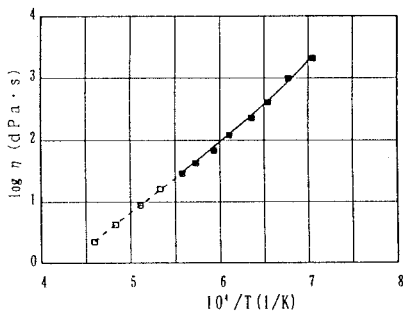
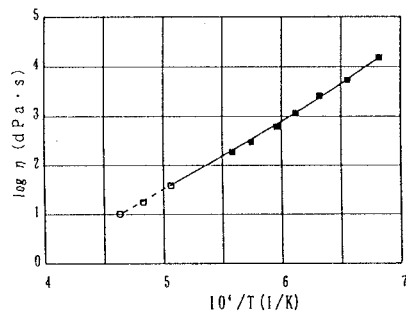


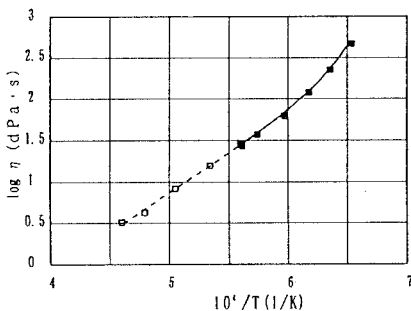
Fig. 7 Composition Points chosen by J. S. Machin et al and P. Kozakevitch



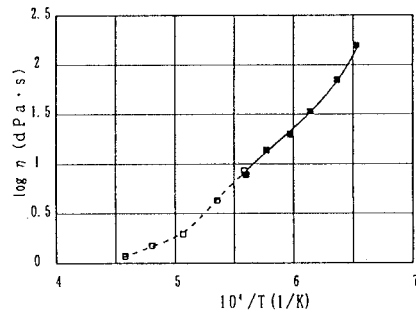
(a) $\text{SiO}_2=60\%, \text{CaO}=30\%, \text{Al}_2\text{O}_3=10\%$



(b) $\text{SiO}_2=60\%, \text{CaO}=20\%, \text{Al}_2\text{O}_3=20\%$



(c) $\text{SiO}_2=50\%, \text{CaO}=30\%, \text{Al}_2\text{O}_3=20\%$



(d) $\text{SiO}_2=40\%, \text{CaO}=40\%, \text{Al}_2\text{O}_3=20\%$

Fig. 8 Viscosity-Temperature Relations Measured by J. S. Machin et al and P. Kozakevitch

$$B = 3.312 - 1.346 \cdot \{\log(\text{CaO})\}$$

$$(\text{相関係数 } r = 0.9231) \quad \dots\dots\dots (12)$$

で精度良く近似できることが判明した。得られた活性化エネルギーBと $\log(\text{CaO})$ の関係をFig. 9に示す。

2) 頻度係数A

(12)式と文献データより、(6)式、(7)式と同様な方法により頻度係数 $A_{\text{修正}}$ を求めたが、このようにして得られた頻度係数 $A_{\text{修正}}$ は

$$A_{\text{修正}} = a + b \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}) \quad \dots (13)$$

a, b: 係数

のように $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ の一次式で表しうることが分かった。頻度係数 $A_{\text{修正}}$ と $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ の関係をFig. 10に示す。

図から分かるように、右下がりのほぼ平行な直線群となり、その勾配すなわち(13)式の係数bは SiO_2 に依存せずほぼ一定である。一方、Y切片すなわち(13)式の係数aは SiO_2 の増加と共にほぼ比例的に下の方に移行する。(13)式の勾配bと SiO_2 の関係をFig. 11に示す。 SiO_2 の増加と共に勾配bは-1.1~-0.8の間で変化するようであるが、ここでは簡単のために平均値をとると

$$b = -0.916 \quad \dots\dots\dots (14)$$

となる。Y切片aについては(13)式と(14)式を用いて各 SiO_2 に対し

$$a = A_{\text{修正}} + 0.916 (\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}) \quad \dots\dots\dots (15)$$

により算出し、同一の SiO_2 に対し $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ の点の数だけ得られるaを平均して求めた。このようにして得られたY切片aと SiO_2 の関係をFig. 12に示す。図から分かるようにY切片aは

$$a = -4.368 - 0.02 \cdot (\text{SiO}_2) \quad \dots\dots\dots (16)$$

で良好に近似することができる。

これまでの解析結果を組み合わせると SiO_2 -CaO- Al_2O_3 系合成スラグに対して別の形の粘度推算式が提示でき、(2)、(12)、(13)、(14)、(16)式より

$$\begin{aligned} \log \eta &= A + B \cdot 10^4/T = a + b \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}) + [3.312 - 1.346 \cdot \{\log(\text{CaO})\}] \cdot 10^4/T \\ &= -4.368 - 0.02 \cdot (\text{SiO}_2) - 0.916 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}) + [3.312 - 1.346 \cdot \{\log(\text{CaO})\}] \cdot 10^4/T \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (17)$$

が得られる。

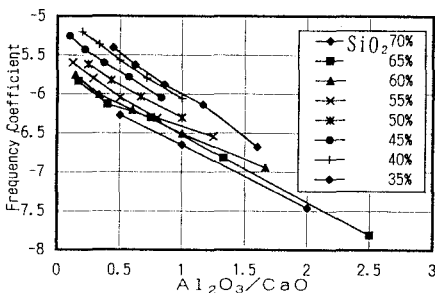


Fig. 10 Relations between Frequency Coefficients and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$

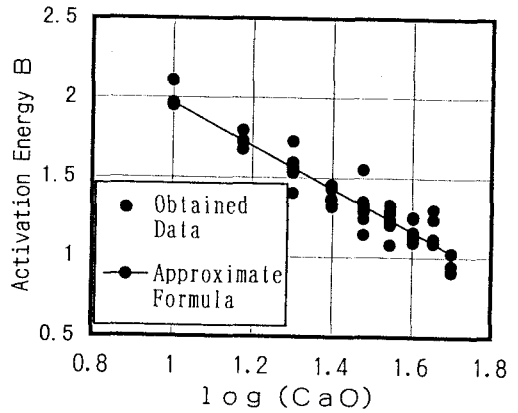


Fig. 9 Obtained Activation Energies and Approximate Formula

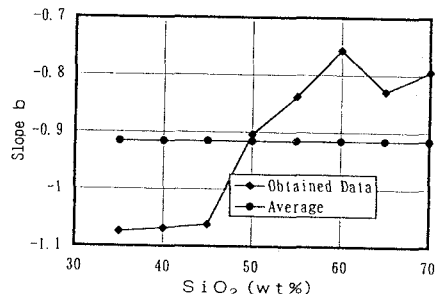


Fig. 11 Relations between Slope b and SiO_2 Contents

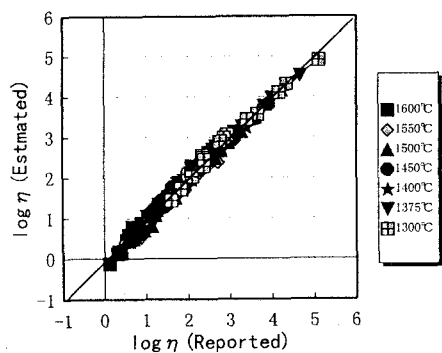
(3) 粘度推算式の精度の検証

粘度推算式(17)式は、J. S. Machinらの文献データの内 $\text{SiO}_2=70\sim35\%$ 、 $1300\sim1500^\circ\text{C}$ の限定された範囲の測定値を筆者が解析して導いたものである。しかし、結果的にはその適用範囲はかなり広いものである。

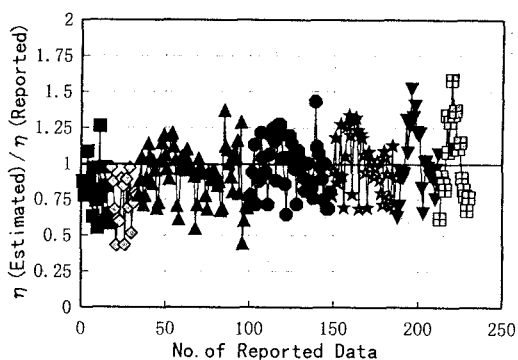
ここでは、Table 1の全データと(17)式より得られた推算値との比較を行った。その結果を以下に示す。

[1300~1600℃]

Fig. 13に1300~1600℃における文献値と推算値の比較結果を示す。Fig. 13 (a)は横軸に文献値の $\log \eta$ 、縦軸に推算値の $\log \eta$ をとったものである。推算値は 45° の対角線上に良く乗っており、文献値との一致が良好なことが理解される。図(b)はより明確にするために、横軸に文献データNo.、縦軸に推算値と文献値の粘度 η そのものの比をとったものである。ここで文献データNo. は、(1)温度の高い順に、(2) SiO_2 の多い順に、(3)CaOの多い順に番号を付したものである。図から明らかなように、ほとんどの粘度推算値 η は $\pm 25\%$ の精度で文献値と一致しており、精度の悪い場合でも $\pm 50\%$ 程度で文献値と一致している。これは現状のスラグ粘度測定精度から考えると、(17)式は十分な精度を有し信頼性も高いと思われる。



(a)



(b)

Fig. 13 Comparison between Estimated and Reported Viscosities for Temperature Range 1300~1600℃

[1150~1250℃]

Fig. 14に1150~1250℃における文献値と推算値の比較結果を示す。精度は粘度 η に対し $\pm 25\%$ （悪い場合でも $\pm 50\%$ 程度）であり、1300~1600℃の場合と同様に文献値と良く一致している。これより、粘度推算式(17)式の適用範囲は1150~1600℃と広いものであることが分かる。ただ、ある組成試料がこのような低温で溶融するかどうかは別の問題であり、この点に関しては状態図などを参考とすべきである。

[1700~1900℃]

Fig. 15に1700~1900℃における文献値と推算値の比較結果を示す。精度はやや低下するものの粘度 η の推算値と文献値との比は、平均的には1900℃で0.4、1800℃で0.6、1700℃で0.8である。したがって、このような特性を承知しておれば、一般に粘度測定の大変な1900℃という高温に対しても(17)式は実用性を有していると考えられる。

(4) 等粘度図

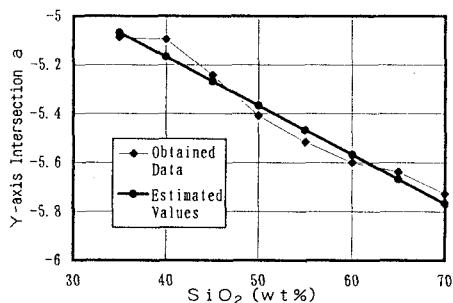
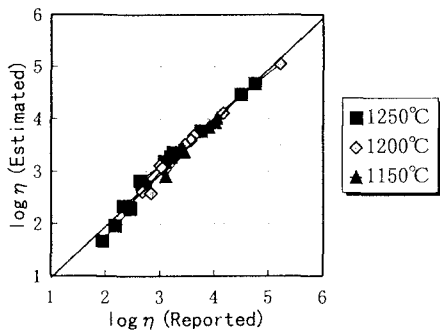
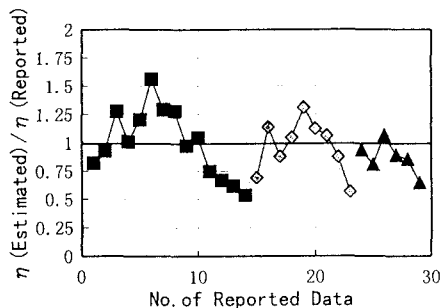


Fig. 12 Relations between Y-axis Intersection a and SiO_2 Content

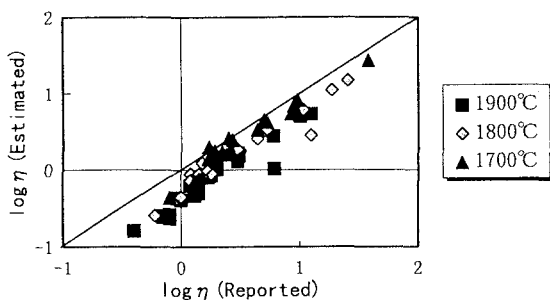


(a)

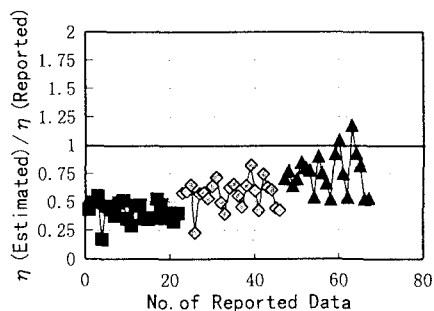


(b)

Fig. 14 Comparison between Estimated and Reported Viscosities for Temperature Range 1150~1250°C



(a)



(b)

Fig. 15 Comparison between Estimated and Reported Viscosities for Temperature Range 1700~1900°C

Fig. 16は、J. S. Machin らがTable 1に示す彼らの粘度測定データから作成した1500°Cにおける等粘度図である。Fig. 17は、筆者が導き出した粘度推算式(17)式により作成した1500°Cにおける等粘度図である。重ね合わせると分かるように両者は、広い組成範囲で良く一致している。これらの図から次の重要な知見が得られた。

- 1) 等粘度ラインはすべて右下がりであり、しかも等CaO含有率ラインにほぼ平行である。
- 2) 粘度に対する主要な組成因子は塩基度 (CaO/SiO_2) ではなく、CaO含有率そのものである。

6. 二つの粘度推算式に対する考察

筆者の測定結果から得られた(9)式と文献データの解析から得られた(17)式について、一例として、組成成分 SiO_2 40%、CaO 35%、 Al_2O_3 25%のものを取上げて考察を行った。その結果をFig. 18に示す。図において●印は文献データであり、曲線aは(9)式による粘度推算式である。明らかに両者の間には相違が認められる。しかし、(9)式を導出する基となった粘度推定誤差($\log \eta$ で0.4)を考慮して、

(9)式+0.4の曲線a+0.4を引くと文献データは曲線aとa+0.4の間に入ってくる。一方、粘度推算式はデータの無い場合に使用されることを考慮すると、(9)式-0.4の曲線a-0.4も考える必要がある。すなわち、筆者の測定結果から得られたものは厳密には粘度推算式ではなく、(9')式の帯状の領域を示すものである。しかし、帯状の領域の中に実際の粘度データが存在している確率が高い。これらの点から、(9)式は予備的又は簡易的に粘度のオーダー的な推移を求める場合に役立つものと考えられる。

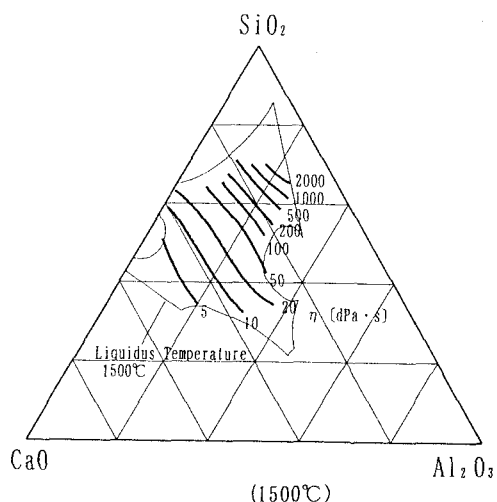


Fig. 16 Equi-Viscous Diagram made by J.S.Machin et al

よく用いられ、しかも簡単な指標である塩基度 (CaO/SiO_2) のみを組成変数としているため、特に現場的な操作を行っている人には有用である。

図の曲線bは(17)式による粘度推算式であり、文献データと良好な一致を示している。最大限の注意を払って測定されたデータでも原文を見れば明らかに $\pm 10\%$ 程度の誤差を有している。この点を考慮すると多くの組成に対し、 $1150 \sim 1600^\circ\text{C}$ の粘度を $\pm 25\%$ の精度で推算できる(17)式は比較的簡単な式でありながら、十分な精度を有している。したがって、(17)式は実用的にもその有用性が非常に高いものと思われる。

なお、図において温度に対する変化すなわち活性化エネルギーBの値が(9)式と(17)式とではほとんど同じであるが、これはたまたまここで取上げた組成のものが一致しただけであり、(5)式と(12)式による活性化エネルギーBの値は一般的には異なっている。

7. 今後の課題

今後の課題としては、以下のものが挙げられる。

- (1) 広い温度範囲、特に過冷却状態の粘度データの集積
- (2) 上記(1)に適用可能な粘度-温度関係の把握
- (3) その他の酸化物を含む基本系(二成分系、三成分系)の粘度データの集積
- (4) 基本系から実用系(多成分系)への拡張

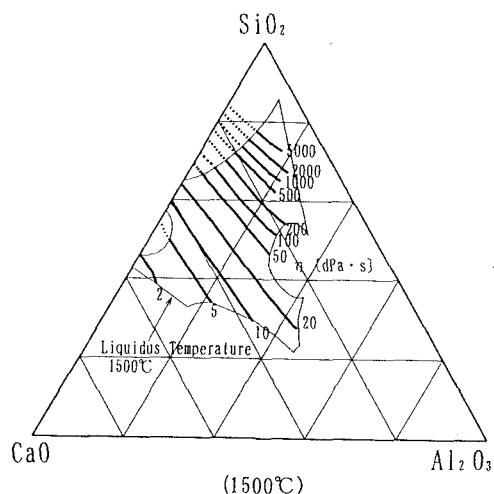


Fig. 17 Equi-Viscous Diagram made by the Use of Viscosity Estimation Formula

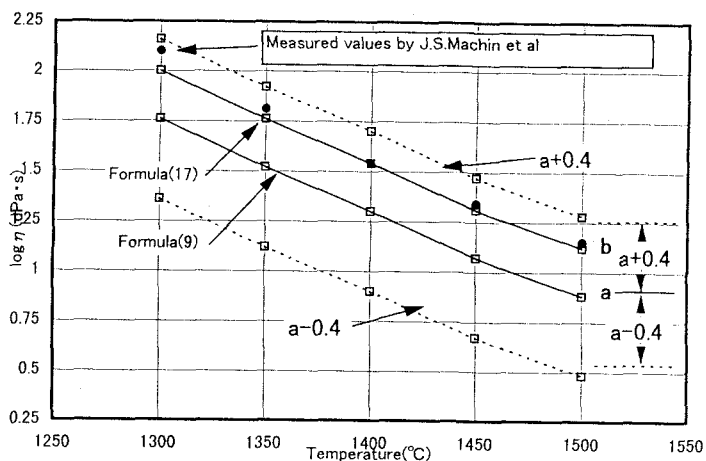


Fig. 18 Comparison between Formulae (9) and (17) (at SiO_2 40%, CaO 35%, Al_2O_3 25%)

そしてこれらが明確になった後の

(5) 活性化エネルギーを用いた溶融スラグ結晶化の研究

(6) ガラス特性温度（転移点、歪点、徐冷点等）を含む過冷却状態のスラグ（ガラス）の特性研究

8. 結言

粘度測定実験及び文献データ解析から、 $\text{SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$ 系合成スラグの粘度に関して次の結論が得られた。

(1) 実験結果より、組成によるオーダー的な粘度変化を簡単な指標である塩基度で表すことができた。

(2) 文献データの解析結果から精度の高い有用な粘度推算式を導くことができた。

(3) 1150～1600℃の間では、粘度－温度関係は実用的にはAndrade型の関係に従うことを確認した。

(4) 粘度に対する主要な組成因子は、広い範囲で考えると塩基度ではなく、CaO含有率そのものである。

<参 考 文 献>

- 1) 早瀬宏、上田義一：下水污泥灰分融液の粘性における頻度係数と活性化エネルギーの相関関係について、下水道協会誌論文集、Vol. 31, No. 375, pp. 100-113, 1994
- 2) 早瀬宏、上田義一：下水污泥灰分融液の粘性に関する研究、土木学会環境工学研究論文集、Vol. 31, pp. 369-379, 1994
- 3) 早瀬宏、上田義一： $\text{SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$ 系スラグの溶融特性と粘度の関係について、第32回下水道研究発表会講演集、pp. 772-774, 1995
- 4) 早瀬宏、上田義一： $\text{SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$ 系合成スラグの粘度推算式の提案、第33回下水道研究発表会講演集、pp. 919-921, 1996
- 5) E. N. daC. Andrade: A theory of the Viscosity of Liquids; The Philosophical Magazine 7th Series 17, Part 1, pp. 497-511, 1934
- 6) E. N. daC. Andrade: A theory of the Viscosity of Liquids; The Philosophical Magazine 7th Series 17, Part 2, pp. 698-733, 1934
- 7) 白石裕、藤井岳：トルク直接測定による外筒回転粘度計の試作、東北大学選鉱精錬研究所報告第1868号、pp. 66-75, 1991
- 8) 日本化学会編：化学便覧基礎編Ⅱ、丸善（株）、昭和45年8月20日第3刷
- 9) J. S. Machin, T. B. Yee: Viscosity studies of system " $\text{CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ ", J. Am. Cer. Soc. No. 31, pp. 200-204, 1948
- 10) 平戸瑞穂：石炭高温ガス化時における灰分の溶融挙動調査、1988/3
- 11) 小坂岑雄、箕輪晋：中性付近の溶滓粘度の概略推定の方法について、鉄と鋼、No. 7, pp. 1039-1049, 1966