中 島 邦 彦¹ 齊 藤 敬 高² 助 永 壮 平³

Viscosity of Iron Oxide Containing Slag

by Kunihiko NAKASHIMA^{a*}, Noritaka SAITO^a and Sohei SUKENAGA^a

a. Department of Materials Science and Engineering, Kyushu University, Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395 (*Corresponding author E-mail: nakasima@zaiko.kyushu-u.ac.jp)

Physical property of molten slag is important to clarify various reaction kinetics and to optimize the metallurgical processes at elevated temperature. In addition, viscosity is also important for understanding the microstructure of the slags. It is well known that most of the metallurgical slags contain the iron oxide. However, the behavior of the iron oxide in the molten slag is still not well understood. Iron oxide has two oxidation states (FeO and Fe_2O_3) and Fe_2O_3 is an amphoteric oxide. Therefore, the structural role of the iron oxide could be changed with several factors, such as melting temperature, basicity (chemical composition) and the oxygen partial pressure.

In the present review paper, we outlined some of the highlight data of the viscosity and the structural information for iron oxide containing slags, which include calcium ferrite slag and iron oxide containing silicate slags.

KEY WORDS: Slag, Iron Oxide, Redox Equilibrium, Amphoteric Behavior, Viscosity

1. は じ め に

金属の製造プロセスで使用される酸化物系スラグは、金属中の不純物成分を吸収し、不純物元素を金属相から分離する精錬剤としての役割を担っている。そのため、スラグ自体の商品価値はほとんどないことが多いものの、スラグの機能性を高めることが操業の最適化につながるため、スラグの高機能化は精錬技術者にとって重要な課題とされてきた。高温融体を扱う乾式精錬プロセスの最適化を考える場合には、スラグ/メタルの分離性、スラグーマット-メタル間での冶金反応やこれらの各相と耐火物間の反応性、さらには処理後に排出されるスラグの資源化の容易さなどの観点から、バランスのとれたスラグの組成設計が求められる。操業上重要と考えられるスラグの流動や冶金反応、耐火物レンガの溶損といった現象を考察する場合、スラグの精錬能力を支配する活量や各元素のスラグ-メタル間の分配値などの熱力学的な情報の他に、反応速度の支配因子である粘度、表面張力や密度などの物理的性質に関する基礎的なデータも重要となってくる。

高温酸化物融体の物理的性質の中でも、粘度は、密度や表面張力などに比較して組成や温度を敏感に反映して大きく変化するため、添加剤の利用やプロセス温度制御により大幅に変化させることができる物性値である。また、熔融スラグの粘度は、融体構造を反映して変化するため、構造を推測する上でも重要な情報となる。一般的に、銅やニッケル精錬をはじめとする金属精錬で

用いられるスラグは、石灰やシリカの他に酸化鉄を主成分として含むことが知られている¹⁾。また、スラグ中の酸化鉄 (FeO and Fe_2O_3) の挙動は、塩基度や温度、気相中の酸素分圧によって FeO (Fe^{2+}) - Fe_2O_3 (Fe^{3+}) 間の redox 平衡がシフトすることが知られており²⁾、 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比の変化が粘度に影響することが報告されている^{3,4)}。加えて、 Fe_2O_3 は Al_2O_3 と同じ両性酸化物であり⁵⁾、系の塩基度変化に伴い Fe_2O_3 の挙動も変化し、粘度への影響も異なってくる⁶⁾。そのため、酸化鉄含有スラグの物性値を研究すること自体に学術的な面白みがあるだけでなく、金属精錬用のスラグを組成設計する場合にも、スラグ中での酸化鉄の複雑な挙動を推測することは重要と考えられる。本稿では、熔融スラグを対象とした粘度測定手法やスラグ中での酸化鉄の挙動に関する従来の知見を紹介した後に、酸化鉄含有スラグの粘性データについて当研究室の測定データを中心に解説する。

2. 熔融スラグの粘度測定手法

高温融体の粘度測定手法としては、回転円筒法⁷⁾、回転振動法⁷⁾、振動片法⁸⁾、落球法⁷⁾などあり、測定対象の粘度範囲や測定者が得たい情報により最適な測定法を選定する必要がある。熔融スラグの粘性は、熔融金属に比較して高く、さらに温度や組成を反映して幅広く変化することが広く知られている。そのため、著者らのグループでは、熔融スラグの粘度範囲 (10^{-4} - $10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$)⁹⁾ に幅広く対応でき、原理が単純であるため高温下での粘度測定への適用が容易な回転円筒法を用いて、粘度測定を行っている。

Fig. 1 に回転円筒法の模式図を示す。回転円筒法では、同一の回転軸を有する外筒 (ルツボ) と内筒の間に試料を溶解し、いずれか一方の円筒を一定速度で回転させ、内筒端面にかかるトルクを (1) 式に代入し、粘度を求める手法である。

*2009年11月30日受付 2011年1月11日受理

1. 普通会員 工学博士 九州大学大学院工学研究院材料工学部門 教授
2. 普通会員 博士 (工学) 九州大学大学院工学研究院材料工学部門 准教授
3. 普通会員 修士 (工学) 九州大学大学院工学研究院材料工学部門 助教
[著者連絡先] FAX: 092-802-2943 (九大・中島)
E-mail: nakasima@zaiko.kyushu-u.ac.jp

キーワード: スラグ, 酸化鉄, レドックス平衡, 両性酸化物の挙動, 粘度

Fig.1 Schematic illustrations of the rotating cylinder method.

Fig.2 Schematic illustrations of the apparatus for viscosity measurement with an open furnace.

$$\eta = \frac{M}{4\pi\omega h} \left(\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_o^2} \right) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 η ：粘度、 M ：トルク、 ω ：円筒の回転速度、 h ：内筒の融体への浸漬深さ、 r_i ：内筒の半径および r_o ：外筒の半径である。ただし、(1)式は、円筒の長さが無限大であるときのみに成立するため、実際の測定では、ルツボ底面の影響を考慮する必要がある。そのため、著者らのグループでは、測定前に粘度既知の標準試料（シリコンオイル等）を用いて作成した検量線を利用し、見かけの粘度を算出したのちに、双方の円筒の熱膨張を補正し、粘度測定値を求めている。以下では、熔融スラグを対象とした粘度測定装置の一例として、本研究の装置について紹介する。

Fig. 2 に著者らのグループで使用している外筒回転式粘度測定装置¹⁰⁾の概略図を示す。この装置では、融体の粘性によって内筒端面にかかるトルクを炉体上部に取り付けた差動トランスを用いて電位差として検出できる。また、内筒を懸垂するトーシヨンワイヤーの線径や長さを変化させることで、 10^{-3} - 10^2 Pa・sの粘度範囲において標準偏差±3%以内の高精度な測定が可能である。ただし、この測定装置では、炉体の上下端に回転軸が存在するため、炉内の厳密な雰囲気制御は困難である。

Fig. 3 に内筒回転式粘度測定装置¹¹⁾の概略図を示す。この装置は、炉体上部に設置した市販の粘度計を用いて、内筒端面にかかるトルクを検出する装置であるが、Fig. 2 に示した外筒回転式粘度測定装置と異なり、炉体下部に回転軸を有しておらず、炉体上部をアクリル風防で囲うことにより、炉体全体を封止して雰囲気制御することが可能である。そのため、気相中の酸素分圧を系統的に変化させることにより、スラグ中酸化鉄のredox平衡をシフトさせながら粘度測定を行うことができる。

Fig.3 Schematic illustration of the apparatus for viscosity measurement with a gas-tight furnace.

3. スラグ中の酸化鉄の挙動

ここでは、スラグの組成設計のために必要な熔融スラグ中各成分の分類方法とスラグ中の酸化鉄の挙動について解説する。

熔融スラグに含まれる各酸化物成分は、金属イオンの半径や酸素イオンとの引力により酸性酸化物、塩基性酸化物およびその中間である両性酸化物に分類されている¹²⁾。Table 1 に一般的な金属精錬用スラグに含まれる酸化物成分の陽イオン半径および(2)式により算出した陽イオン-酸素間引力をまとめた。陽イオン半径については、Shannonの報告値¹³⁾を用いている。

$$I_i = \frac{2Z}{(r+r_o)^2} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 Z ：陽イオンの価数、 r ：陽イオンの半径、 r_o ：酸素イオンの半径である。SiO₂をはじめとする酸性酸化物は、酸素との結合が強いので、融体中で単純イオンに解離せずSiO₄⁴⁻のような錯陰イオンを作る。一方で、CaOやNa₂Oといった酸化物は、金属イオンと酸素との結合が弱いので、融体中で単純なイオンに解離してO²⁻を供給するため塩基性酸化物と呼ばれている。したがって、SiO₂を含むシリケートスラグ中では、SiO₄⁴⁻が重合した網目構造が形成されており、塩基性酸化物が添加されることにより、網目構造が切断され、シリケートアニオンの重合度が低下する。シリケート系スラグの粘度は、流動単位の数、すなわち網目構造の基本単位であるSiO₄⁴⁻四面体の重合度の大きさと相関があると考えるのが一般的である。

Table 1 Cationic radius¹³⁾ and the cation-oxygen attraction force for several oxide component.

cation	cationic radius(Å)	cation-oxygen attraction force
Na ⁺	1.02	0.34
Ca ²⁺	1.00	0.69
Fe ²⁺	0.78	0.84
Fe ³⁺ (6)	0.65	1.43
Al ³⁺ (6)	0.54	1.59
Fe ³⁺ (4)	0.49	1.68
Al ³⁺ (4)	0.39	1.87
Si ⁴⁺	0.26	2.90

Fig. 4 Temperature dependences of the viscosity for CaO-Fe₂O₃ system reported by several researchers^{6, 15, 16}.

Fig. 5 Change in viscosity of CF slag with the melting time. We measured the isothermal viscosity change with the melting time at the temperature profiles (a) ~ (c).

スラグ中の酸化鉄は、FeO (Fe²⁺) と Fe₂O₃ (Fe³⁺) の二種類の酸化状態が存在する。Table 1 に示したように FeO は、イオン半径が比較的大きく Fe-O 間の引力が弱いため、CaO と同様に塩基性酸化物として挙動する。一方で、Fe₂O₃ はイオン半径の大きさから Al₂O₃ と同様に両性酸化物であり、塩基性の融体中では酸素 4 配位構造 (Fe³⁺ (4)) をとり⁵⁾、SiO₂ と同様に網目構造を形成し、粘度上昇に寄与する。一方、酸性の融体中では、酸素 6 配位の構造 (Fe³⁺ (6)) をとること⁵⁾ が知られており、この場合は、CaO や FeO と同様に単純なイオンに解離して、O²⁻ を供給する塩基性酸化物として挙動し、粘度を低下させる。したがって、酸化鉄含有スラグの物性値を議論する場合には、Fe²⁺、Fe³⁺ (6) および Fe³⁺ (4) それぞれのカチオン種の存在割合を物性値データと付き合わせて考察を進めることになる。以下では、銅の乾式精錬プロセスで、重要となるカルシウムフェライト系および酸化鉄含有シリケート系スラグの粘度について当研究室の測定データを中心に解説する。

4. カルシウムフェライト系スラグの粘度¹⁴⁾

カルシウムフェライト系スラグは、CaO と Fe_xO を主成分としたスラグであり、耐火物レンガとの反応が激しいという短所もあるが、流動性が極めて高く優れた銅精錬スラグの一つとして古くから認知されている。しかしながら、カルシウムフェライト系スラグの物性値データは、シリケート系スラグに比較して少ない。

Fig. 6 Ratio of Fe²⁺ to total-Fe and viscosity of CF slag during the melting time at 1773 K (temperature profile (b) in Fig. 5).

また、Fig. 4 にはカルシウムフェライト系スラグの粘度の報告値^{6, 15, 16}) をフェライト系スラグ物性値データの一例として示したが、いずれの測定者のデータも CaO と Fe₂O₃ の配合割合が近いにもかかわらず、その粘度は測定者間で大きく異なっていることがわかる。そのため、信頼性の高い粘度測定値が望まれていた。

著者らの一部は、CaO-Fe₂O₃ 系融体を一定温度で溶融した場合に粘度が時間とともに低下する現象を見出し¹⁰⁾、粘度測定に際しては、溶融時間を考慮することが必要と考えられた。そのため、プリメルトした CaO・Fe₂O₃ スラグ (以下、CF スラグ) を所定の温度 (1673K, 1773K or 1873K) まで一定の昇温速度 (3.1K/min) で昇温し、粘度の時間依存性を測定した。Fig. 5 に CF スラグの粘度測定結果を測定温度プロファイルとともに示す。図よりいずれの温度においても、時間とともに粘度が低下することがわかる。また、粘度が安定するまでに要した時間は、それぞれ 1873K および 1773K では 120min 程度、1673K では 240min 程度であった。

一般的に、高温融体を一定温度で溶融した場合、容器 (ルツボ) 内の融体の温度が均一化するまでに要する時間は、数十 min であると報告されている¹⁷⁾。一方、CF 融体では、粘度が安定するまでに 120 ~ 240min 要していることから、CF 系融体の粘度の時間依存性は、融体の温度変化によるとは考え難い。

前述したように融体中の酸化鉄 (FeO および Fe₂O₃) は、塩基度や温度、気相中の酸素分圧によって FeO-Fe₂O₃ 間の redox 平衡がシフトすることが知られている²⁾。本研究においても、CF 系融体を各測定温度に昇温・溶融した場合、時間とともに融体中の FeO/Fe₂O₃ 比が高くなり、粘度に影響する可能性がある。そこで、1773K で溶融したスラグを所定の時間ごとに銅板上で急冷し、得られた急冷試料を化学分析することにより、スラグ中の FeO (Fe²⁺) と Fe₂O₃ (Fe³⁺) 濃度をそれぞれ求めた。Fig. 6 に化学分析から求めた Fe²⁺ 濃度の時間依存性を粘度データとともに示す。図より、溶融時間に対して Fe²⁺ 濃度はほぼ一定であることがわかる。このことは、スラグ中酸化鉄の酸化状態は昇温過程で既にほぼ平衡状態に到達していたことを示しており、Fig. 5 に示した粘度変化は、スラグ中の酸化鉄の酸化状態の変化によるものではないと考えられる。よって、CF スラグにおける粘度低下は、両性酸化物である Fe₂O₃ の挙動が変化したことによる可能性がある。スラグ中の Fe³⁺ の酸素配位数を実験的に求める場合には、融体を急冷し、ガラス化させた試料のメスバウアスペクトルの解析から求めるのが一般的である⁵⁾。しかしながら、CF 系融体は、通常用いられる急冷方法ではガラス化させることが困難であった。そのため、CF 系融体と同様に酸化鉄を含有しており、鉄イオン近傍の局所構造の経時変化が報告¹⁸⁾ されている 40CaO-

Fig. 7 Change in the viscosity and the fraction of $\text{Fe}^{3+}(6)$, $\text{Fe}^{3+}(4)$ and Fe^{2+} of $40\text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol%) slag with the melting time at 1773 K (temperature profile (b) in Fig. 5). Vertical axis in right side shows the fraction of the oxidation states of Fe ions and the coordination number of Fe^{3+} reported by Nagata *et al.*¹⁸⁾

$40\text{SiO}_2-20\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol%) 融体の粘度の時間依存性を 1773K で測定し、構造情報との比較を行った。

Fig. 7 に、1773K における $40\text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol%) 融体の粘度の時間依存性を Nagata ら¹⁸⁾ の報告した構造解析結果とともに示す。粘度測定用試料には、Nagata らと同じ溶融温度、溶融時間 (120min) および雰囲気 (大気中) 下にて予備溶製を施した試料を用いた。図より $40\text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol%) 融体の粘度は、CF 系溶融と同様に時間とともに低下することがわかった。また、融体中の Fe^{2+} の存在割合の時間依存性は小さいことがわかる。これは、予備溶製温度と実験温度が等しいため、予備溶製時に融体中の $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比が平衡値に近づいていたためと考えられる。一方で、融体中の $\text{Fe}^{3+}(4)$ の存在割合は時間とともに低下し、逆に $\text{Fe}^{3+}(6)$ の割合は時間経過とともに上昇していることがわかる。また、融体中の $\text{Fe}^{3+}(4)$ および $\text{Fe}^{3+}(6)$ の割合は、粘度が安定した 120min 以降はおおよそ一定の値を示していた。これは、融体粘度の時間依存性が $\text{Fe}^{3+}(4)/\text{Fe}^{3+}(6)$ 比の変化に支配されていることを示しており、言い換えれば時間とともに FeO_4^{5-} を基本単位とする⁵⁾ 錯陰イオンが単純なイオンに解離したため粘度が低下したことになる。CF 系融体についても同様の機構によって粘度が時間依存性を示したと考えている。以下では、各温度において CF 系融体を粘度測定値が安定するまで十分に溶融し、融体中の $\text{Fe}^{3+}(4)/\text{Fe}^{3+}(6)$ 比が各温度における平衡値をとった場合 (構造緩和が完了した状態) の粘度の温度依存性について報告する。

Fig. 8 に CF 融体の粘度の温度依存性を Sumita ら⁶⁾ の測定値とともに示す。図より Fig. 5 に示した温度プロファイル (a) ~ (c) において粘性が安定するまで溶融した後の CF 融体の対数粘度 (equilibrated value) と温度の逆数の関係は直線で整理することができた。また、Sumita らの報告した同融体の粘度データと比較して、粘度の温度依存性が大きいことが明らかになった。Sumita らは、粘度測定の際に 50K 間隔で降温または昇温させながら粘度測定を行っており^{6, 19)}、本研究のように各温度で等温保持した測定とは温度プロファイルが大きく異なる。そこで、本研究では、CF 系融体の粘度測定値に及ぼす測定前の熱履歴の影響を明らかにするため Fig. 8 (d) に示した温度プロファイルで、CF 融体の粘度測定を行った。その結果、粘度測定値は Fig. 8 に示した通り Sumita ら²¹⁾ の報告した値とほぼ一致した。このことは、各温度での溶融時間を十分にとらず測定した場合では、各温度で十分

Fig. 8 Temperature dependences of the viscosity for the CF slag with the schematic illustration of temperature profile (d). Cross symbols represent the viscosity of the CF slag measured by Sumita *et al.*⁶⁾ We measured the viscosity on cooling from 1673 K at the temperature profile (d).

に溶融した (融体構造の緩和させた) 場合に比較して粘度の温度依存性が小さくなることを示している。したがって、CF 系融体の粘度の温度依存性は粘度測定を行う際の温度プロファイルに大きく影響されることになり、CF 系融体の粘度測定を行う場合には、対象とする各種操業プロセスの温度プロファイルに沿った測定を行う必要がある。また、Fig. 4 に示した $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系スラグの粘度が測定者間で大きく異なっていた理由の一つとして、測定時の温度プロファイルが測定者により異なっていた可能性があると考えられる。カルシウムフェライト系スラグについては、直接的に構造を明らかにできていないため、今後、その他の物性値の測定や高温下での直接的な構造解析が望まれる。

5. 酸化鉄含有シリケート系スラグの粘度

5・1 酸化鉄含有シリケート系スラグの粘度に及ぼす酸素分圧の影響

$\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_x\text{O}$ 系スラグをはじめとする酸化鉄含有シリケートスラグは、乾式金属精錬プロセスで広く使用されているスラグであり、その重要性の高さから物性値測定例も比較的多い。しかしながら、厳密な雰囲気制御が難しいため、大気中で鉄イオンの大半が Fe^{3+} として存在する状態、または金属鉄とスラグを平衡させて鉄イオンが Fe^{2+} として存在する状態の両極端な酸素ポテンシャル下での測定に偏っている^{6, 17, 20)}。一方で、実際の銅精錬プロセスでは、酸素分圧で $10^{-1} \sim 10^{-9} \text{ atm}$ で操業されていると報告²¹⁾ されており、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比を系統的に変化させた状態での粘度測定が必要となる。

酸化鉄含有シリケート融体を気相中の酸素ポテンシャルを変化させて測定した例はいくつか有り、1984 年には Seki ら³⁾ が $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_x\text{O}$ スラグの粘度を大気中および CO_2 雰囲気中で測定しており、酸素分圧が低く $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比の高い CO_2 中で測定した場合の方が、7% 程度粘性が高いと報告している。また、Digwell ら⁴⁾ は、 $(\text{RO} \text{ or } \text{R}_2\text{O})-\text{SiO}_2-\text{Fe}_x\text{O}$ ($\text{R} = \text{Ca, Ba, Li, Na or K}$) 系のスラグを $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガスで酸素分圧を系統的に変化させながら測定し、酸素分圧の低下に伴い粘度が低下することを報告しており、これは Seki らの結果と逆の傾向である。 $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系スラグを CO_2 雰囲気中で溶融した場合、スラグ中に CO_2 が溶解することにより粘度が上昇したとの報告²²⁾ も有るため酸素分圧制御に $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混

Fig. 9 Effect of FeO(mol%)/Fe₂O₃(mol%) ratio on the viscosity of the 30K₂O-60SiO₂-10Fe_xO(mol%) slag at 1773 K.

Fig. 10 Effect of additive oxide content on the viscosity of the 50CaO-50SiO₂(mass%) slag at 1823 K²⁰⁾.

合ガスを使用する場合には、CO₂のスラグ中への溶解についても考慮する必要が有ると考えられる。そのため著者らのグループでは、スラグと不活性なArベースのガスを用いて酸素分圧制御を行っている。

Fig. 9に当研究室で測定した1773Kにおける30K₂O-60SiO₂-10Fe_xO (mol%) スラグの粘度測定結果を一例として示す。酸素分圧を系統的に変化させるため、酸素分圧制御に大気 (P_{O2}=2.0 × 10⁻¹ atm), Ar-1%O₂ (P_{O2}=1.3 × 10⁻² atm), Ar (P_{O2}=7.2 × 10⁻⁵ atm) および高純度 Ar (P_{O2}=3.0 × 10⁻⁶ atm) の四種類のガスを用いて測定を行った。図の横軸は、化学分析により求めた各測定雰囲気におけるスラグ中のFeOとFe₂O₃のモル比である。図に示したように、30K₂O-60SiO₂-10Fe_xO (mol%) スラグの粘度は、酸素分圧が低くFeO/Fe₂O₃比が高い程低くなっており、FeO (Fe²⁺)の方がFe₂O₃ (Fe³⁺)に比較して粘性低下への寄与が大きい結果となっている。今後、アルカリ酸化物やアルカリ土類酸化物の種類を変化させたその他の組成についても測定を進める予定である。

次に、シリケート融体の粘度に及ぼす酸化鉄添加の影響について大気中で測定した例について解説する。

5・2 シリケート系スラグの粘度に及ぼす酸化鉄添加の影響

両性酸化物の一つであるFe₂O₃の粘度への影響について明らかにするため、50CaO-50SiO₂ (mass%) スラグにFe₂O₃を添加し、大気中で粘度測定を行った²⁰⁾。Fig. 10に、1550℃における50CaO-50SiO₂ (mass%) スラグの粘度に及ぼすFe₂O₃添加 (Fe₂O₃はCaO-SiO₂と置換して添加)の影響を示す。図中には、Fe₂O₃と同じく両性酸化物であるAl₂O₃およびTiO₂を添加した系の粘度データについても示している。大気中で測定した場合も、酸

Fig. 11 Effect of Fe₂O₃ content on the viscosity of the CaO-SiO₂ slag at 1823 K⁶⁾.

化鉄の一部はFeO (Fe²⁺)として存在していることが予想されたため、粘度測定後試料の化学分析を行った。酸化鉄の全量中のFeO (Fe²⁺)の割合は、15～20%程度であり鉄イオンの大半がFe₂O₃ (Fe³⁺)であった。したがって、Fig. 10に示した酸化鉄添加によるスラグの粘度低下は、ほぼFe₂O₃添加の影響と考えることができる。同系スラグへのTiO₂の添加効果はFe₂O₃と同程度であった。一方、Al₂O₃の添加により50CaO-50SiO₂ (mass%) スラグの粘度は上昇した。この結果は、Al₂O₃に比較してFe₂O₃やTiO₂は塩基性酸化物として挙動し易いことを示している。

Fig. 11にSumitaら⁶⁾が大気中で測定したCaO-SiO₂-Fe₂O₃系スラグの粘度測定値を示す。図より、CaO-SiO₂系スラグへのFe₂O₃添加による粘度低下は、CaO/SiO₂が低い系の方が大きいことがわかる。同系スラグについては、森永ら⁵⁾がメスバウア分光法によりFe³⁺の酸素配位数を求めており、CaO/SiO₂が低い系程酸素6配位構造のFe³⁺が多く存在することが明らかにされている。したがって、低塩基度の系では、Fe₂O₃が塩基性酸化物として挙動し易いため、シリケート系スラグの粘度低下への寄与も大きいと考えられる。

以上に紹介してきたように酸化鉄を含むスラグの粘度は、酸化鉄の複雑な挙動によって大きく影響されるため、化学組成、酸素分圧、熔融温度や時間によって変化する酸化鉄の挙動を系統的に調査していくことが必要である。アルミナを含むシリケート系スラグでは、核磁気共鳴分光法 (NMR) を用いた構造解析によって、Si⁴⁺近傍の架橋酸素の数、Al³⁺の酸素配位構造の温度依存性およびO²⁻イオンの種類などの詳細な構造情報が報告されつつある²³⁾。しかしながら、酸化鉄を含むガラスの場合は、⁵⁶Feが常磁性であるためNMRを用いた詳細な解析は、困難であり、酸化鉄系スラグを対象とした構造解析技術や構造シミュレーションの進歩も望まれる。

6. おわりに

金属精錬プロセスで幅広く使用されている酸化鉄含有スラグの粘度について当研究室の測定例を中心に解説した。本稿で取り上げた2～3元系の基本組成のスラグについても、物性値データは依然として少なく、物性値を考察する構造データや熱力学量も不足しているのが現状である。熔融スラグの研究は、最終製品の開発とは違い地味な一面も有り、技術的にも困難を伴うため世界的にもスラグの物性値測定を行っている研究者は少なくなりつつある。しかしながら、熔融スラグの物性値は金属材料の製造プロセスの省エネルギー化や高効率化のために、不可欠なデータであることには変わりがなく、若い研究者の方々が高温融体の物性に興味をもたれ活発に研究されることを期待したい。

References

- 1) 例えば, R. U. Pagador, M. Hino and K. Itagaki: *Journal of MMIJ*, **114** (1998), 127-132.
- 2) B. O. Mysen: *J. Non-Cryst. Solids*, **95 & 96** (1987), 247-254.
- 3) K. Seki and F. Oeters: *Trans. ISIJ*, **24** (1984), 445-454.
- 4) D. B. Dingwell: *American Mineralogist*, **76** (1991), 1560-1562.
- 5) K. Morinaga, Y. Suginoara and T. Yanagase: *J. Japan Inst. Metals*, **40** (1976), 480-486.
- 6) S. Sumita, T. Mimori, K. Morinaga and T. Yanagase: *J. Japan Inst. Metals*, **44** (1980), 94-99.
- 7) K. C. Mills: *Slag Atlas* 2nd edition, (Verlag Stahleisen GmbH, Dusseldorf, 1995), pp.349-354.
- 8) Z. Morita, T. Iida, M. Kawamoto and A. Mouri: *Tetsu-to-Hagane*, **70** (1984), 1242-1249.
- 9) K. Nakashima, N. Saito and S. Sukenaga: *Journal of High Temperature Society*, **32** (2006), 252-259.
- 10) N. Saito, N. Hori, K. Nakashima and K. Mori: *Metall. Mater. Trans.*, **34B** (2003), 509-516.
- 11) S. Sukenaga, D. Nakata, T. Ichiki, N. Saito and K. Nakashima: *J. Japan Inst. Metals*, **71** (2007), 1050-1056.
- 12) Y. Kawai: *Physical Chemistry of Metals*, (The Japan institute of Metals, Sendai, 1996), pp.151-157.
- 13) R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32** (1976), 751-767.
- 14) S. Sukenaga, Y. Gonda, S. Yoshimura, N. Saito and K. Nakashima: *ISIJ International*, **50** (2010), 195-199.
- 15) S. Machida, K. Nushiro, K. Ichikawa, H. Noda and H. Sakai: *ISIJ International*, **45** (2005), 513-521.
- 16) K. Endell, G. Heidtkamp and L. Hax: *Arch. Eisenhu"tenwes.*, **10** (1936), 85-90.
- 17) F. -Z. Ji, D. Sichen and S. Seetharaman: *Metall. Mater. Trans.*, **28B** (1997), 827-834.
- 18) K. Nagata and M. Hayashi: *Journal of Non-crystalline solids*, **282** (2001), 1-6.
- 19) S. Sumita: *Doctor thesis* (Kyushu University, 1984), pp.102.
- 20) T. Yasukouchi, K. Nakashima and K. Mori: *Tetsu-to-Hagane*, **85** (1999), 571-577.
- 21) H. Larson and J. Chipman: *Journal of Metals*, **5** (1953), 1089-1096.
- 22) S. Sumita, K. Morinaga and T. Yanagase: *J. Japan Inst. Metals*, **46** (1982), 369-373.
- 23) K. Kanehashi, K. Shimoda and K. Saito: *Tetsu-to-Hagane*, **95** (2009), 321-330.