

外筒回転型粘度計の試作と CaO-SiO₂ 系 スラグの粘性測定

田村 明* 白石 裕* 斎藤 恒三*

Construction of Outer Rotating Cylinder Viscometer and Measurement of Viscosity Coefficient of CaO-SiO₂ Slag in Liquid State. By Akira TAMURA, Yutaka SHIRAISHI and Tunesō SAITŌ

This study was carried out to investigate the physical property of CaO-SiO₂ slag in the liquid state. The viscosity was measured by the outer rotating cylinder (crucible) viscometer, which was constructed by the authors to measure the viscosity in the low shearing state.

From the experiment, it was found that the melt behaved as Newtonian fluid, and that the relation between viscosity coefficient and temperature was expressed by Arrhenius type equation. The isotherm of viscosity coefficient showed the shoulder at the composition of metasilicate (CaSiO₃).

(Received Sept. 30, 1971)

1. 緒 言

従来、著者らは熔融スラグの粘性測定に同軸円筒回転型の一種である内円筒回転型粘度計（ドイツ Häake 社製 Rotovisko）を使用してきたが、この装置では感度ならびに精度上、測定が非常に困難な領域（すなわち、粘性係数が数+センチポアズ～1ポアズという低い粘度のスラグ融体の測定、また低いせん断力状態すなわち遅い回転速度での測定など）があり、この領域での測定が現在要求されている。そこで同軸円筒回転型の利点を生かし、かつ感度ならびに精度を向上させるため、外円筒（るつぼ）回転型粘度計を試作した。

改良粘度計により、熔融 CaO-SiO₂ 二元系スラグについて融点直上（30°～80°C）での粘性を、また固相で化合物を形成するメタシリケート（CaSiO₃）組成近傍での融体の粘性測定に重点を置いて行なった。

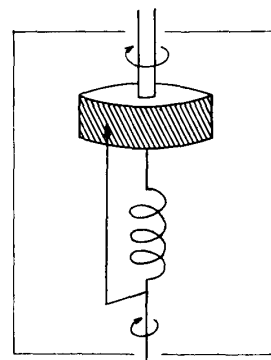
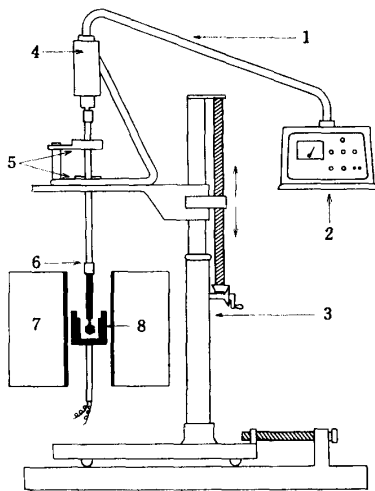
2. 外円筒（るつぼ）回転型粘度計の試作

従来、熔融スラグの粘性測定に使用していた内円筒回転型粘度計（Rotovisko）の概略図を第1図に示す。この装置は図中2の中に内蔵されているモーターにより、自在回転軸を通して6で示される内円筒に定速の回転が与えられる。るつぼ内の融体により、回転している内筒に粘性抵抗がおよぼされ、その粘性抵抗量は4の装置頭部で電気抵抗値に変換され、2の電流値表示盤に指示される。また内円筒の回転は2の中にある歯車の組み合わせ操作により、次に示すごとく10段階の変速が可能である。回転数/分 3, 6, 9, 18, 27, 54, 81, 162, 243, 486。第2図に粘性抵抗量を電気抵抗値に変換する装置頭部の概略図を示す。上部の軸の回転はスプリングを介して下部の軸に回転を与えている。いま、融体からの粘性抵抗が加わると、スプリングがある角度振れ、スプリングに接続している摺動抵抗の接点が移動し、電流値の変化として取り出される。従って融体の粘性係数値 (η) は、1式のように装置定数 (K)、回転数の逆数に比例する量 (U)、電流値 (S) で表わされる。

$$\eta = K \cdot U \cdot S \dots\dots\dots (1)$$

K の値は、粘性係数既知の溶液（グリセリン、水ガラスの水溶液）を用い、あらかじめ予備実験で検量線を作製し、求めておかなければならない。検量線の一例を第4図(A)に示す。この検量線をもとに、本測定での電流値の読み S から η を換算する。

以上述べた内円筒回転型粘度計は、回転駆動体と融体からの抵抗を検知するのが、いずれも内筒であることにより、次の様な欠点が生じていた。



第1図 測定装置 (Rotovisko) 図

第2図 装置 頭 部

- | | |
|----------|---------|
| 1 自在回転軸 | 5 ベアリング |
| 2 電流値表示盤 | 6 回転体 |
| 3 可動スタンド | 7 タンマン炉 |
| 4 装置頭部 | 8 るつば |

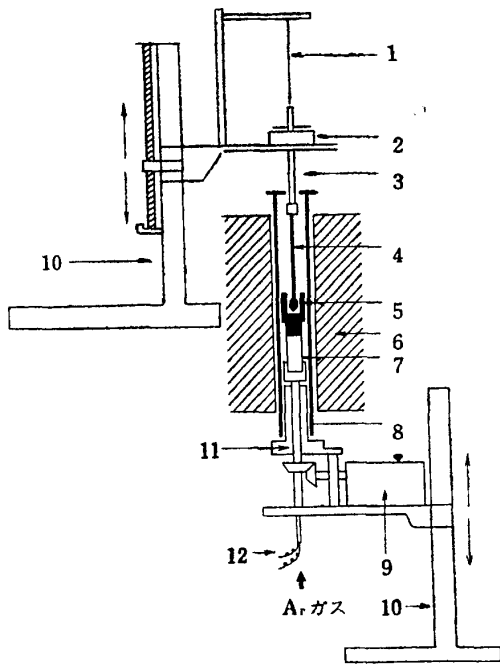
(イ) 内筒の回転芯を保持するために、第1図の5に示すように、少なくとも2個のベアリングを使用しなければならない。このベアリングによる抵抗と、第2図に示す摺動抵抗体の抵抗にうちかつたためには、ある程度回転数の大きな範囲（ずれ速度の大きな範囲）で測定しなければならない。事実、これまでは、上に記した回転数の中の 81, 162, 243rpm という速い回転数で測定を行なわなければならない。

(ロ) 第4図(A)の検量線にみられるように、162, 243rpm の場合、 η と S の関係において、定数項が入ってくる。これは 81rpm の場合にのみ零点調整を行なうので、ベアリング等の抵抗による影響で避け得ないものであり、ひいては測定感度ならびに精度にも影響をおよぼしていた。

以上の点を改善し、低速回転数での測定ならびに測定感度を上昇させるためには、回転の駆動体と粘性抵抗検知体を分離するのがよく、こゝに外筒回転型粘度計を試作した。

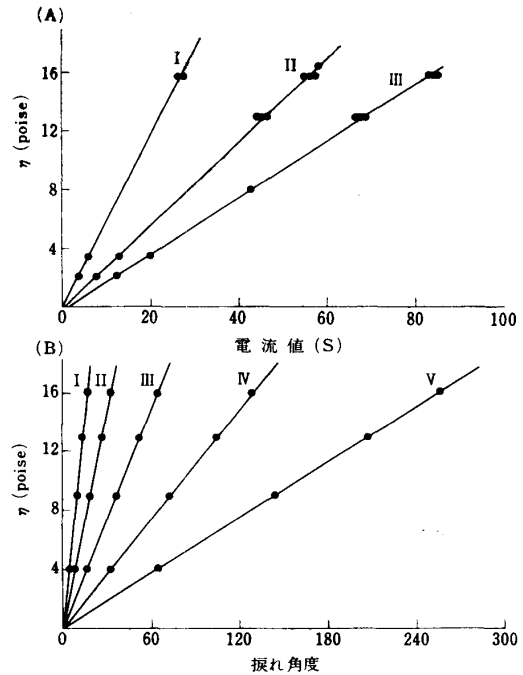
第3図に改良粘度計の概略図を示す。この粘度計は9のモーターを内蔵した変速機の回転が、笠歯車を通してるつばに回転を与え、一方内筒は1の吊り線によって懸垂され、融体からの粘性抵抗は吊り線のねじれ応力により受けとめられる。変速機により、るつばの回転速度は次に示すように、1~494rpm 10段階の変速ができる。回転数/分 1.0, 2.9, 3.9, 7.7, 16, 31, 62, 124, 247, 494 また変速機は、正逆両回転が可能である。この装置においても内円筒回転型と同様、 η を直接測定し得るものではなく、 η に比例する値を測定し、換算する方法なので、従って検量線を作製しなければならない。ウペローデ粘度計とピクノメーターにより粘性係数値を測定した。水ガラス、グリセリン水溶液による検量線の一例を第4図(B)に示す。この場合の吊り線にはピアノ線 (0.25mm, 径400mm長) を用い、グラファイト製のるつばならびに内筒は第5図に示す寸法のものを用いた。

るつばおよび内筒の表面は、旋盤による仕上面である。吊り線にかかる荷重は、内筒およびステンレス棒の重量で195g、ピアノ線の張力限界内であり、この荷重をかけた状態でねじり応力は予備



第3図 外筒回転型粘度計装置図

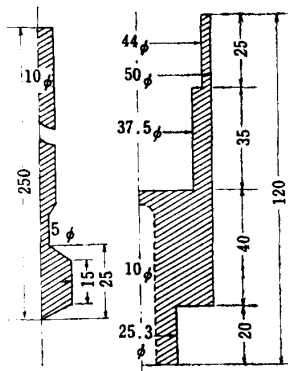
- | | |
|-----------------|------------------|
| 1 つり線 (ピアノ線) | 7 るつぼ支持台 (アルミナ管) |
| 2 水冷板 | 8 水冷管 |
| 3 シャフト (ステンレス棒) | 9 変速機 |
| 4 内筒 | 10 スタンド (上下可動) |
| 5 外筒 (るつぼ) | 11 ステンレス管 |
| 6 シリコニット炉 | 12 熱電対 |



第4図 検量線

- (A) I 81rpm, $\eta=0.575S$
 II 162rpm, $\eta=0.284S-0.195$
 III 243rpm, $\eta=0.191S-0.278$
- (B) I 2rpm II 4rpm III 8rpm
 IV 15rpm V 31rpm
 吊り線 (ピアノ線) 0.25mmφ, 400m長

実験の結果2回転(720度)までは回転速度とねじれ角度の間に直線関係が成立しており、従って720度までは十分にねじり応力限界内であることがわかった。次に旧装置との感度の比較は、4図(A)(B)を対比すると明らかである。A, Bいずれの場合も横軸の読み取り値は±2であり、上記吊り線ならびにるつぼを用いた場合、旧装置に比して約20倍の感度上昇がみられる。また吊り線を交換する事により、低粘度融体の測定ならびに低せん断力状態での測定領域を拡大する事が可能になった。



第5図 るつぼおよび内筒

3. 外筒(るつぼ)回転型粘度計による CaO-SiO₂ 系スラグの粘性測定

1) 実験方法および試料

実験に使用した粘度計は第3図に示す外筒回転型粘度計を用い、吊り線はピアノ線(0.25mm径400mm長)を使用し、るつぼならびに内筒はいずれもグラファイト製で、寸法は第5図に示す。

内筒の上下面を円錐形にしてあるのは、融体中に気泡が発生した場合離脱浮上し易いようまた測定終了後内筒を引き上げる際、融体が付着し難くするため、また内筒の液面にあたる部分を細くしてあるのは、るつぼ上部の径を大きくしてあるのととも、融体量の過不足による影響を押えるためである。

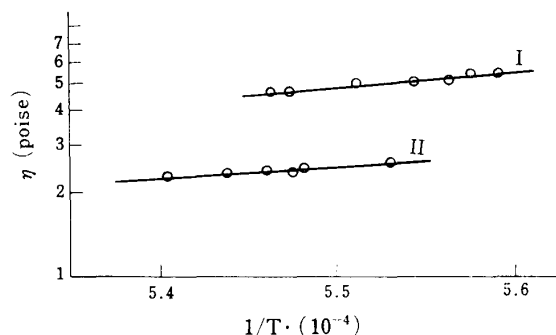
試料加熱源はシリコニット高熱工業社製シリコニット電気炉 (SPUSH-37) であり、 1550°C で $\pm 5^{\circ}\text{C}$ の均熱帯を 50mm 得ている。

試料は CaCO_3 試薬と珪石粉を所定量混合し、グラファイトるつぼ中で高周波加熱により予備溶解し、それを破碎して実験試料とした。

実験操作は、試料 95g を測定用るつぼに装入し、炉内所定位置にすえ付け、炉下部の熱電対保護管を通して精製アルゴンガスを 400cc/分流入しながら昇温、試料熔融後内筒を所定位置まで浸漬し、測定を行なう。吊り線の振れ角は第 3 図(2)の水冷板上に最小目盛 0.5 度の円形分度器が設置してあり、それで読み取る。検量線は第 4 図(B) に示す。測温はるつぼ下端で Pt-Rh (6-30) 熱電対により行なった。

2) 実験結果ならびに考察

このスラグ系に関する粘性係数 (η) の温度依存性は第 6 図に示すごとく、 $\log \eta$ と $1/T$ でプロッ



第 6 図 η と $1/T$ の関係

I $\text{CaO}/\text{SiO}_2: 0.87$ II $\text{CaO}/\text{SiO}_2: 1.09$

トすると直線関係が得られる。従って粘性に関する Arrhenius の関係式

$$\eta = A_{\eta} \exp E_{\eta} / RT \dots \dots \dots (2)$$

が適用でき、第 6 図の直線の勾配より、粘性の活性化エネルギー (E_{η}) が算出し得る。(2) 式中 A は頻度係数 (定数), R は気体定数, T は絶対温度を表わす。

実験に使用したるつぼ回転数は 2~31rpm (5 段階) の範囲であり、この回転速度領域では回転数による粘性値の変化はみられず、融体はニュートン流体を形成するとみなされる。粘性値は一定温度において、各回転数で 2 回以上測定し、それらの算術平均値をその温度での粘性値としている。回転は一方向回転だけではなく逆回転での測定も含まれている。第 1 表に実験結果を示す。表中括弧内の数値は実測点からの外挿値であり、右欄の E_{η} の値は(2)式により算出した。組成は実験終了後、炉冷した試料を破碎し、標準重量分析法により分析した数値を示している。

第 7 図に 1550°C における $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系の組成と粘性値の関係を示す。この系についての報告はすでに数報^{1)~4)} があるが、代表的な数値として従来より引用されている Bockris らの値を第 7 図に併記し、あわせて状態図も列記した。図から明らかであるが、メタシリケート組成 (CaSiO_3) か

1) K. Endell, G. Heidtkamp, & L. Hax: Archiv. Eisenhüttenw., **10**(1936), 85.

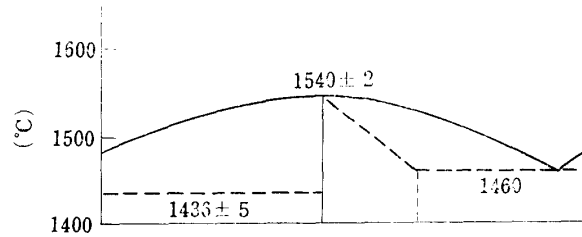
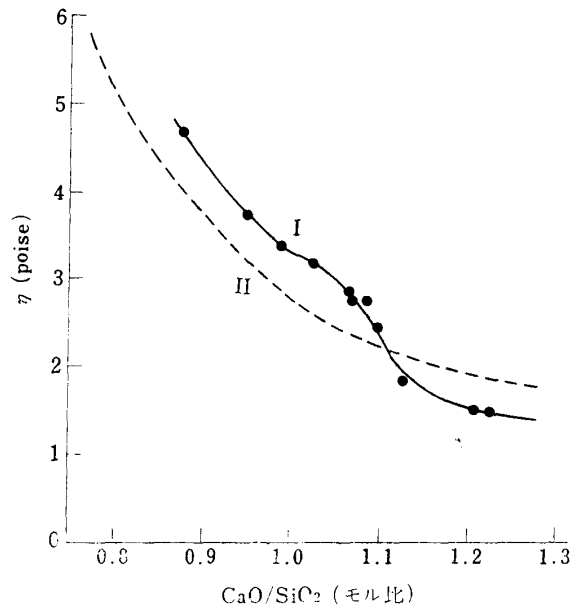
2) T. Saito, & Y. Kawai: Sci. Rep. RITU, A-**3**(1951), 491.

3) J. O' M. Bockris, & D. C. Lowe: Proc. Roy. Soc., **A226**(1954), 423.

4) J. O' M. Bockris, J. D. Mackenzie, & J. A. Kitchener: Trans. Faraday Soc., **51**(1955), 1734.

第1表 CaO-SiO₂ 系スラグの粘性測定結果

組成			融点 (°C)	η (poise)				Eη (kcal/mole)
CaO mole%	SiO ₂ mole%	CaO/SiO ₂ mole 比		1525°C	1550°C	1575°C	1600°C	
46.5	53.5	0.87	1516	5.4 ₂	4.7 ₅	4.1 ₄	(3.6 ₈)	35.0
46.8	53.2	0.88	1518	5.4 ₈	4.7 ₀	4.0 ₈	(3.5 ₄)	38.7
48.7	51.3	0.95	1525	(4.2 ₈)	3.7 ₀	3.1 ₅	(2.7 ₂)	38.7
48.8	51.2	0.95 ₅	1526	(4.2 ₅)	3.6 ₈	3.2 ₅	2.8 ₈	35.5
49.7 ₅	50.2 ₅	0.99	1539	(3.8 ₅)	3.3 ₇	2.9 ₆	2.6 ₀	35.0
50.6	49.4	1.02 ₅	1532	(3.6 ₈)	3.2 ₁	2.8 ₂	2.5 ₀	33.5
51.5	48.5	1.06 ₅	1522	(3.2 ₀)	2.8 ₅	2.4 ₉	2.1 ₉	35.5
51.6	48.4	1.06 ₇	1521	(3.1 ₂)	2.7 ₂	2.3 ₉	2.1 ₀	35.0
52.1	47.9	1.08 ₅	1516	(3.1 ₀)	2.7 ₅	2.4 ₅	2.2 ₁	29.9
52.3	47.7	1.10	1513	2.7 ₄	2.4 ₆	2.2 ₁	(2.0 ₁)	25.7
53.1	46.9	1.13	1505	2.1 ₀	1.8 ₂	1.6 ₁	(1.4 ₂)	33.0
53.8	46.2	1.16 ₅	1500	2.0 ₂	1.8 ₁	1.6 ₇		29.9
54.6	45.4	1.20	1490	1.6 ₃	1.4 ₈	1.3 ₅		25.7



第7図 CaO-SiO₂ 系の 1550°C における組成と粘性値の関係
I 本実験値 II Bockris ら

らモル比 1.1 にかけて僅かに曲線が隆起している。この結果は融体中の、かゝる組成の近傍で粘性に影響をおよぼす原因が存在するものと考えられる。この現象については従来より、融点の影響と固相における化合物の影響 (short range order の存在) という考え方がある。しかし本実験結果では、第7図の状態図を考慮すると、融点が高くなっている為と考えるよりも、CaSiO₃ の影響で

融体中に short range order を形成しており, そのために粘性流動単位が basic になるに従い, 漸次小さくなる傾向が多少阻害されていると解釈する方が妥当と思う。

この点に関しては, 今後測定温度領域を拡げる事が必要であるし, 他の基本系における測定が必要である。

4. 総 括

内筒回転型粘度計を外筒(るつぼ)回転型粘度計に改良する事により, 低い速度領域での測定が容易となり, 感度ならびに精度の向上がみられた。この装置により, CaO-SiO_2 系スラグの粘性を融点直上およびメタシリケート (CaSiO_3) 組成近傍に重点を置いて測定した結果, 測定範囲ではニュートン流動の挙動を示しており, 融体とるつぼ間のすべり現象は起っていない。またメタシリケート組成から CaO/SiO_2 モル比 1.1 にかけて僅かながら粘性値の上昇が認められることにより, この組成近傍での融体中には融解後もなお, short range order の存在が考えられる。