

5. 結 言

一定の粒度分布をもつ単一種の粒子の静止浴中における浮上性に対して Stokes の法則を適用した場合の粒子の浴中残留量と時間との関係式を導き、一例として、この関係式を SiO_2 粒子に適用して静止浴中と動浴中における浮上性を比較した。その結果、動浴中における脱酸生成物の浮上速度は静止浴において Stokes の法則に従う場合のそれより一般に早いことが明らかになった。ただし静止浴における Stokes の法則の適用には粒子の浮上途上での凝集成長は考慮に入れていない。

文 献

- 1) 宮下: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 509
- 2) E. PLÖCKINGER: Clean steel, (1963)
- 3) 川和, 他: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 774
- 4) 川和, 他: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 777
- 5) С. И. Поперъ, et al.: Изв. ВУЗ. Черная Металлургия, 4 (1965) 25
- 6) 川和, 他: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1859

(113) 静止鉄浴中における Al_2O_3 粒子の浮上速度について

(脱酸の研究—II)

大阪府立大学, 工学部

工博 河合 正雄・○小林 三郎

米沢 広務

大谷製鋼所 足立 義之

On the Rising Velocity of Al_2O_3 Particles in Static Iron Bath.

(Study of deoxidation—II)

Dr. Masao KAWAI, Saburo KOBAYASHI,
Hiromu YONEZAWA and Yoshiyuki ADACHI.

1. 結 言

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子の静止鉄浴中における浮上分離速度に対して前報で述べた方法 3・1 を適用して、実際の浮上分離速度が Stokes の法則に従うか否かを検討することを目的として、静止鉄浴中の Al 脱酸の実験を行なった。

2. 実験装置および実験方法

本研究に用いた加熱炉はタンマン炉で、ルツボはルツボ支持台に垂直に固定し、炉本体自身を自由に上下運動可能にしてある。ルツボ内の鉄浴の上下の温度差による対流を避けてできるだけ鉄浴を静止状態に保つために、発熱帯(黒鉛管)の内側にさらに黒鉛管(内径46φ)を設置し均熱帯を拡張した。すなわち、この炉によつて長さ約 10cm の部分は 1600°C で、その温度差が ±20°C 以内に保ちえた。ルツボは内径 30φ, 外径 40φ, 高さ 150 mm の平底型 MgO (MG12) を用い、ルツボ支持台の上にマグネシアセメントでゆるやかに固着する。鉄浴には電解鉄(酸素 ~0.01% 含有)を供したが、必要量の約 1/2 を最初からルツボに入れておき、静浄された流量 5 l/min の A ガスで炉内を完全に置換してから発熱を開始し、2~3hr 後に 1580°C に溶解し、できるだけその温度に保ちながら残りの電解鉄を徐々にルツボ内に

炉の上部の孔を通して添加し、最終鉄浴(深さ約 13cm, 重量約 580 g)を得た。鉄浴の温度が 1580°C に安定するのを確認した後、必要があれば所定量の圧粉ヘマタイト(純 Fe_2O_3)の入った鉄製カプセルを浴に挿入して十分攪拌した。さらに温度を確認した後、鉄浴の initial % O 分析のための試料 (S_1) をシリカチューブで採取した。その後ただちに所定量の Al (約 99.99%) を巻きつけた上下 2 段の羽根を取りつけたシリカチューブ(外径 5φ)を迅速に鉄浴中に挿入すると同時に、30~45sec 間激しく攪拌し、この間に脱酸化学反応が終了すると共に脱酸生成物が浴中に均一に分散するようにした。化学反応が攪拌時間中に完了したかどうかは確認しなかつたが宮下¹⁾の Si 脱酸における溶解酸素の挙動に関する実験より、30~45 sec 間の激しい攪拌の下では脱酸化学反応は完了したものと類推した。攪拌終了と同時に炉上部の孔(30φ)からシリカチューブで試料 (S_2) を採取した。このときを静止保持時間の基点とする。このとき試料 (S_2) 吸い取りにより浴の深さは、ほぼ 10 cm に減少した。また脱酸化学反応熱のため、このときの浴の温度は 1600~1610°C に上昇するが以後この温度を保持するようにした。一定時間保持した後炉を急速に引き上げ、ルツボを静かにかつ迅速に取り出し、ルツボのまま鉄浴を水冷し、鉄浴中の残留脱酸生成物量決定のための試料 (S_3) を切り出した。ルツボを取り出した瞬間を静置保持時間の終点とした。静置基点においてはまだ浴の攪拌運動はある程度残つていられると思われるが、これは無視した。試料 (S_3) は冷却鉄塊を側面 1 mm, 底面 1 mm, 上面 1 mm を削り取り、ルツボ壁または浮上分離した脱酸生成物の影響の排除されたものとした。試料 (S_2) はその大部分を脱酸生成物抽出用に、残りを溶解 Al の分析用に供した。試料 (S_3) は上下方向にほぼ 4 等分しそれぞれ個別に脱酸生成物抽出に供した。酸素分析は真空溶融法、溶解 Al の定量は JIS, EDTA 滴定容量法、脱酸生成物抽出は温硫酸法によつた。

今回は単一組成の Al_2O_3 の浮上実験に限つたので、生成する脱酸生成物はすべて Al_2O_3 であることが必要である。鉄浴中において $\text{Al}/\text{O} \geq 25$ の場合、脱酸生成物はすべて $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であるといわれ²⁾、またこのことに基きいて L. BOGDANDY ら³⁾は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成機構を論じている。他方、最近定性的にはあるが $\text{Al}/\text{O} = 25$ においても高温安定な $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみが生成するとは必ずしも云えないことが確認され、さらに単に Al/O の大小のみにより生成物の組成を推定することは望ましくない⁴⁾と報告されている。しかし本実験では Al/O を最小で約 10, 大低の場合 25 以上になるようにしたこと、基点試料 (S_2) の検鏡によつて、その介在物の細かい irregular な結晶形態より、それは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であろうと推定されること、これらの事実より Al 過剰の高温鉄浴中で生成するアルミナは大部分のものが $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であろうと考えられ、また上述の G. R. BOOKER⁵⁾ らの論拠より本実験の脱酸生成物は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であるとして計算した。

試料 (S_2) から押出した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の粒度分布の決定はその量が少ないので光透過法によつた。これに要する Al_2O_3 粉は 0.005~0.01 g であつた。

Table 1. Experimental results.

Test No.	(C) ⊙					(D) □				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Holding time t(min)	3	5	11	25	35	4	8	10	20	30
Al ₂ O ₃ % in initial sample(S ₂), M ⁰ (%)	0.018	0.040	0.022	0.031	0.040	0.085	0.0783	0.127	0.092	0.098
Al ₂ O ₃ % in final sample(S ₃), M _s (%)										
{Total	0.0132	0.023	0.0094	0.012	0.021	0.0672	0.0715	0.087	0.029	0.018
{Depth of bath h	9.61	9.06	9.62	9.61	9.91	7.09	8.50	8.90	9.13	7.50
{3/4 parts from bottom(B) Δ	0.0142	0.0174	0.0069	—	0.0029	—	—	—	0.0159	—
{Depth of bath h	6.96	6.88	7.08	—	7.56	—	—	—	—	—
Initial %O	0.015	0.027	0.019	0.023	0.018	0.049	0.056	0.054	0.040	0.035
Initial % Al	0.604	0.545	0.595	0.551	0.587	0.497	0.465	—	0.567	0.614
final % Al	0.588	0.536	0.570	0.529	0.516	0.486	0.418	0.770	0.516	0.602

3. 実験結果

溶解結果を Table 1 に示す。粒度分布は 0 から始まり直径 20 μ 付近で最大を示す。最大粒径は各溶解により多少異なるが 70~110 μ の範囲内で、100 μ 付近にある溶解がほとんどであった。ここにおいては一次脱酸生成物の挙動を知ろうとするのであるから、二次生成物あるいは Al による MgO ルツボ材の還元によつて生ずるであろう Al₂O₃ の量を、全抽出量から除外しなければならない。そこで一次生成物以外のものの量を決定するために、Al 添加後約 2hr, 1600°C に保持したものの下 1/4 の部分の残留 Al₂O₃ % を測定したところ、その量は 0.004% であった。この抽出試料中の最大粒径は Stokes の法則によつて試算すると約 3 μ となるので、粒度分布から見てこの試料中には実際上一次生成物はずでに残留していないと見てよい。Table 1 に示されている試料 (S₃) 中の残留 Al₂O₃ % は全抽出量から 0.004% を差し引いた値である。試料 (S₂) については特に実験は行なわなかつたが、上記の実証と、その実験に比して Al 添加より試料採取までの時間が非常に短いことから、ルツボ材の還元により発生する Al₂O₃ があるとしてもきわめて微少であろうと考えられること、また試料冷却中に Al-O 平衡のずれにより生ずる二次生成物も微少で無視し得るとみなされることより試料 (S₂) から得られた Al₂O₃ はすべて一次生成物であるとした。

さて、これら各溶解の結果を互いに関連づけると共に Stokes の法則とも結びつけるために、まず Stokes の法則に従つた場合の任意の仮想的な残留曲線 (標準曲線) を求める。残留標準式を前報の (10) 式より

$$M_{S_0}(\%) = M_0^0(\%) \left[1 - R_0(x) - (A/h_0) \cdot t \left\{ -R_0(x)x^2 + 2 \int_0^x R_0 x dx \right\} \right] : x = \sqrt{h_0/At} \dots\dots\dots (1)$$

とする。ただし subscript 0 は標準たることを示す。

一方各溶解において、かりに粒子の浮上速度が Stokes の法則に従うとしたとき、同様に

$$M_S(\%) = M^0(\%) \left[1 - R(x) - (A/h) \cdot t \left\{ -R(x)x^2 + 2 \int_0^x R x dx \right\} \right] : x = \sqrt{h/At} \dots\dots\dots (2)$$

とする。いま $R = R_0 + \Delta R$ とおくと (2) 式は

$$M_S(\%) = M^0(\%) \left[1 - (R_0 + \Delta R) - (A/h) \cdot t \left\{ - (R_0 + \Delta R) x^2 + 2 \int_0^x (R_0 + \Delta R) x dx \right\} \right]$$

整理して

$$M_S(\%) - M^0(\%) \left[-\Delta R - (A/h) \cdot t \left\{ -\Delta R x^2 + 2 \int_0^x \Delta R x dx \right\} \right]$$

$$= M^0(\%) \left[1 - R_0(x) - (A/h) \cdot t \left\{ -R_0 x^2 + 2 \int_0^x R_0 x dx \right\} \right]$$

両辺に $M_0^0(\%) / M^0(\%)$ をかけて

$$(h_0/h) \cdot t = T \text{ とおくと上式は}$$

$$(M_0^0(\%) / M^0(\%)) (M_S(\%) - M^0(\%)) \left[-\Delta R - (A/h) \cdot t \left\{ -\Delta R x^2 + 2 \int_0^x \Delta R x dx \right\} \right]$$

$$= M_0^0(\%) \left[1 - R_0(x) - (A/h_0) \cdot T \left\{ -R_0(x)x^2 + 2 \int_0^x R_0 x dx \right\} \right] \dots\dots\dots (3)$$

となる。(3) 式の右辺は標準式に外ならない。すなわち時間 t における左辺の値は標準曲線の時間 T における値を意味する。したがつて各溶解における浮上速度が Stokes の法則で律せられる場合は、その残留 % は標準曲線の時間 $T = (h_0/h) \cdot t$ に対するたて軸の値に合致することになる。粒度分布 $f(x)$ の最も簡単な場合、つまり $f(x)$ が粒径に対して常数である場合を標準式の R_0 に選ぶことにする。そこで、たとえば $0 \leq x \leq 50 \mu$ として $R_0 = 1 - x/50 \times 10^{-4}$ とする。さらに実験において $h \approx 10 \text{cm}$, $M^0(\%) \approx 0.1$ であることから $h_0 = 10 \text{cm}$, $M_0^0(\%) = 0.1$ とおく。また 1600°C における 0.5% Al 含有溶融鉄の密度および溶融純鉄の粘性係数はそれぞれ 7.10g/cm^3 ⁵⁾, および $6.16 \times 10^{-2} \text{poise}$ ⁶⁾, 常温における $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の密度は 3.99g/cm^3 ⁷⁾ と測定されている。本実験では浴温度 1600~1610°C, Al 濃度は大体 0.5% であったので、1600°C における $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の密度は常温におけるそれと大きく変わらないものとして上記の数値を用いて計算しても、そこで生ずる誤差は僅少である。前報(5)式の $A = (\rho_b - \rho_p)g/18\eta$ に、それぞれ上記の数値を代入すると、 $A = 2750$ となる。以上の数値を (1) 式に代入すると Fig. 1 の曲線 (a) になる。Table 1 の数値を (3) 式に代入する

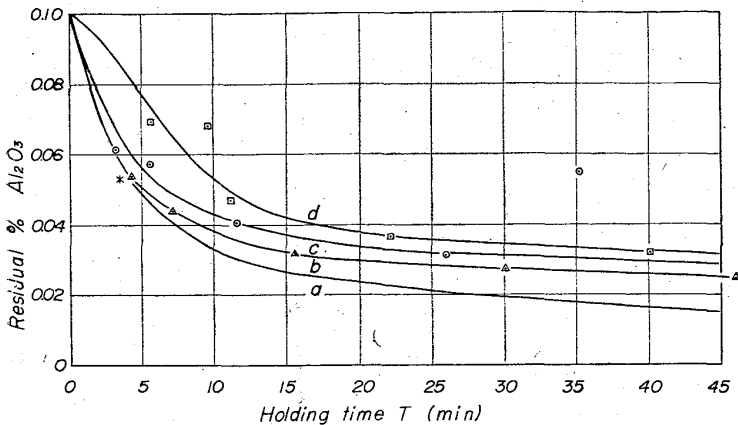


Fig. 1. Relation between residual %SiO₂ and holding time T (min).

と図中の点□, ⊙, △を得る。ここで□, ⊙および△はそれぞれ Table 1 の D, C, B に対応し, M⁰(%) はそれぞれ 0.1% 付近, 0.03% 付近, および 0.1~0.02% である。Table 1 中の試料 B は試料 C および D の上の 1/4 部分を除いた残り 3/4 の部分に関するものである。

4. 考 察

各点の間には、それぞれのグループに応じて明りような区別があることが Fig. 1 からわかる。つまり測定点の存在領域が図の上部から下部へ□→⊙→△の順となっている。このことを考慮に入れてそれぞれのグループの特性を明らかにするために、各グループごとに点を曲線で結ぶと上からそれぞれ d, c, b となる。そこで各曲線間の差異を検討しながら α-Al₂O₃ 粒子の鉄浴中の浮上分離性について考察する。基本的な比較は (i) d と c, (ii) b と c d, (iii) a と b の 3 つにしばることができよう。

4.1 曲線 c と d について

c と d の試料分取法は同じであり、しかも粒度分布に顕著な差異もないことから、c と d の差異は M⁰(%) の差によるものと考えられる。粒子間に相互作用がある場合、一般には浴の粘性係数としては見かけのそれを用いなければならないが、suspension の稀薄な場合の Einstein の関係式⁸⁾, $\eta/\eta_0 = 1 + 2.5\phi$ を用いると粒子濃度 0.1% のときでさえ $\eta/\eta_0 = 1.0045$ となり、見かけの粘性係数 η は真のそれ η_0 とほとんど変わらない。ただし ϕ は粒子と浴の容積化。よつて M⁰(%) の差が見かけの粘性係数の差として反映され、その差が c と d の差の原因であるとは考えられない。これは後述する浴の上界面近傍での分離の困難さの程度によるものであろう。

4.2 曲線 b と c d について

曲線 b は曲線 c および d に属する溶解試料の上 1/4 の部分を除いた残りの部分から算出したものなので、b と c, d の差は浴表面近傍での粒子の浮上速度が、それ以下の浴中での浮上速度よりおそいことを示している。これは、攪拌のときすでに浮上している Al₂O₃ が膜状に浴面を覆っているのが認められたが、その薄膜のために浮上してきた粒子の分離が困難なるためこの部分での Al₂O₃ % は高くなり、したがつて見かけの粘性係数が大きくなり、そのために浮上速度が低下し、それがまた浴面近傍での粒子の堆積傾向を助長する悪循環の結果であると云

うことによつて説明されよう。上記の現象が実際に起こるには、浴面近傍での Al₂O₃ のかなりの濃縮状態が必要と考えられるので、実験の M⁰(%) の値から推測すると、その現象の起こる範囲は浴面下多くとも数 mm までである。したがつて曲線にはこのような現象は含まれていないと考えられる。

4.3 曲線 a と b について

試料 b には 4.2 で述べた浴の表面効果は含まれていないと考えられるので、曲線 a と b の差は粒子の浮上性そのものによると考えられる。一般に粒径の大きい粒子ほど浮上速度は大きいので、静置時間が短いほど残留 Al₂O₃ % の減少量中にしめる粗大粒子の割合は大きく、長くなるほどより微細な粒子の割合が大きくなる。一方 Fig. 1 では T の減少と共に曲線 b は a に漸近している。

すなわち浮上の初期ほど Al₂O₃ 粒子の浮上挙動は Stokes の法則による挙動に接近している。したがつて粒径の大きい粒子ほどその浮上速度は Stokes の浮上速度に近いものになり、他方 T の増大と共に曲線 a と b の差が増大していることから、粒径の小さい粒子ほどその浮上速度は Stokes の浮上速度から負に偏倚していくものと考えられる。曲線 a と b とがほとんど一致している部分たとえば図で * 印で示す溶解の残留最大粒は約 35 μ と計算される。したがつて少なくとも約 40 μ 以上の粒子は、Stokes の浮上速度で浮上するとしてよいと思われる。粒径が小なるほど、つまり粒子の比表面積の大なるほど浮上速度が低下することは、前報で簡単に触れた粒子-浴界面における浮上障害作用が存在することを示唆しているが、この問題は今後さらに詳細な研究を必要とする。

5. 結 言

脱酸反応により生成した α-Al₂O₃ の静止鉄浴中での浮上に関する実験の結果、α-Al₂O₃ の浮上速度は粒径の小なるに従い、Stokes 法則より小さくなることが明らかになったが、その原因については今後の研究課題として残されている。

文 献

- 1) 宮下: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 509
- 2) G. R. BOOKER, et ali.: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 196 (1960), p. 294
- 3) L. BOGDANDY, et ali.: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 235
- 4) 足立, 他: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1617
- 5) J. F. ELLIOTT, et ali.: Thermochemistry for steelmaking, 2 (1963)
- 6) R. N. BARFIELD: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 180 (1955), p. 324
- 7) 吉木: 耐火物工学, (1961)
- 8) D. H. MEUZEL: Fundamental formulas of physics.