

論 文

UDC 669.046.558.6 : 620.192.45

シリコン-マンガン脱酸における介在物の凝集
について*

小林 三郎**・西海 久志***

On the Coagulation of Inclusions in Deoxidation with Silicon-Manganese

Saburo KOBAYASHI and Hisashi NISHIUMI

Synopsis:

It is well known that coagulation of inclusions plays an important role in removal of them in deoxidation of steel with silicon-manganese. The influence of chemical composition of inclusions on the coagulation in static iron melt was investigated.

The results obtained are as follows;

- 1) The compositions of the primary inclusions in the initial period of deoxidation deviated from those in equilibrium with iron melt.
- 2) The inclusions tended to be enriched in MnO when manganese had been added prior to silicon-manganese.
- 3) The floating velocity of inclusions was expressed by Stokes' one or 3/2 of it.
- 4) The coagulation of inclusions on the way of floating in iron melt took place actively at a ratio $[Mn]/[Si]=4$ in which liquid inclusions only precipitated in the initial period.
- 5) Solid silica in inclusions seems to suppress the coalescence of the inclusion particles touched each other and to reduce the coagulation.

(Received May 28, 1971)

1. 緒 言

溶鋼のシリコン脱酸においてマンガンを適正に併用することにより、脱酸能および脱酸速度が改善されることはよく知られている。脱酸能の改善は、 SiO_2 - MnO - FeO 系介在物の生成により介在物中の(SiO_2)の活量が低下し、したがってこれに平衡する溶鋼中の酸素濃度が低下するためと考えられている¹⁾²⁾。 SiO_2 - MnO - FeO 系は製鋼温度ではかなり広い液相領域をもっており、マンガン、シリコン濃度比が著しく高くないとき、生成する介在物は液相の SiO_2 - MnO - FeO のみあるいはこれに固体の SiO_2 が共存したものになる^{3)~7)}。この液相介在物の凝集作用による介在物粒子の粗粒化が溶鋼からの介在物の除去速度を高めるために脱酸速度が改善されると考えられている^{8)~11)}。

アルミニウム、シリコンの単独脱酸の場合にも、脱酸剤の添加量が少なく、 Al_2O_3 - FeO 融体あるいは SiO_2 - FeO 融体が析出する場合には、凝集によるためと考えられる一次介在物の溶鉄からの除去速度の改善が見られ

るが¹²⁾¹³⁾、脱酸能は改善されない。それに対してシリコン-マンガン脱酸の場合は脱酸能、脱酸速度のいずれも改善されるところに特徴がある。

脱酸速度の改善を左右する重要な因子の一つと考えられている介在物粒子の凝集は、粒子の溶鋼中での浮上過程でどのように進行するか、あるいはシリコン・マンガンの添加量、ひいては介在物の化学組成がこの過程にどのように影響するかなどは、速度論的には重要な問題であるが、実証的に十分解明されているとはいえない¹⁰⁾¹⁴⁾。著者らは、準静止溶鉄のアルミニウム、シリコン単独脱酸における介在物の浮上速度と浮上中における粒子の凝集作用についてすでに報告したが¹²⁾¹³⁾、本研究では複合脱酸剤の典型といえるシリコン-マンガンによる脱酸における一次介在物粒子の浮上中の凝集性を準静止溶鉄の場合について検討する。

* 昭和43年4月4日 本会講演大会にて発表
昭和46年5月28日受付

** 東北大学選鉱製錬研究所

*** 八幡エコンスチール(株)

2. 実験方法

アルミニウム、シリコン脱酸の場合と同様、準静止溶鉄中の2つの相異なるレベルから時間とともに同時に溶鉄をサンプリングする方法を用いた。この方法を採用する理由はすでに詳述したが¹²⁾、要約すると、最初に脱酸化学反応がほぼ完了しており、介在物は浴中に均一に分散しているならば、粒子の真の浮上速度と浮上中の粒子の凝集による見かけの浮上速度が区別できると同時にその凝集効果をも評価しうるのである。

介在物の組成におよぼす脱酸剤添加法の影響が認められるかどうかを調べるために、脱酸剤の溶鉄への添加は次の3種類の方法で行なった。

- A) シリコンとマンガンの同時添加 (Si+Mn) (Heat No 1~3)
- B) マンガン添加後、シリコン-マンガン添加 (Mn, Si+Mn) (Heat No 5, 6)
- C) マンガン添加後、シリコン添加 (Mn, Si) (Heat No 4)

溶解条件は既報¹²⁾¹³⁾におけると同様でつぎのとおりである。すなわち硫酸、シリカゲル、五酸りんを脱水し、金属チタン(1000°C)で酸素、窒素を除去した清浄アルゴンを3 l/min 流し、雰囲気が中性に保たれたタンマン炉中で内径50 mm、高さ150 mmの平底型マグネシアるつぼ中に電解鉄を約1.7 kg 溶鋼し、鉄浴の深さを約13 cmとする。溶鉄浴の温度分布を示したFig. 1からわかるように浴面下約1 cmを除くほかの部分は1600°C付近で±5°Cの均熱性が保障された。溶解はすべて1600°Cにおいて行ない、脱酸中は鉄浴面を0.5 l/minの清浄アルゴンでおおい、浴面からの酸化がないよう留意した。

1600°Cに保持された溶鉄中に酸素を吹き込み、酸素を富化したのち、添加法A)においてはそのまま脱酸剤

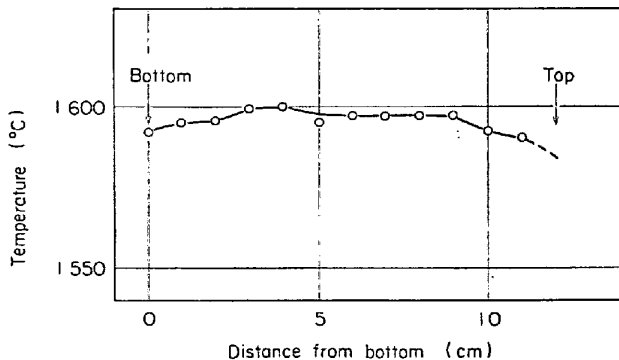


Fig. 1. Temperature distribution in liquid iron bath.

を、B), C)の場合は金属マンガンを添加し、30 secよく攪拌して1 min後に脱酸剤を添加する。脱酸剤添加と同時に、羽根つき石英製攪拌棒で30 sec間激しく浴を攪拌し、脱酸剤の溶解と浴の均一化をはかる。その直後にるつぼ底面から4.0 cmおよび9.0 cmのレベルから同時に初期試料を吸引採取し、この時点を経験の開始点とし、保持時間 $t=0$ とする。時間経過とともに各レベルから試料を外径4 mmφ石英管で静かに採取していく。

初期試料中の介在物の化学組成および粒度分布を決定するための介在物抽出は、ヨードアルコール法によつた。介在物および金属中成分は、シリコンについてはモリブデン青法、マンガンについてはJIS吸光光度法、鉄についてはO-フェナンスロリン法により定量した。試料中の全酸素は真空溶融法により定量した。この量は今後 O_T で表わす。

介在物の粒度分布は光透過法¹⁵⁾¹⁶⁾により測定した。測定装置の光学系をFig. 2に示す。suspension cell (6)はガラス製で測定に供する介在物が少量で済むように底面10 mm×10 mm、高さ100 mmのものを用いた。測定に要した介在物量は10~50 mgであつた。フィルター(3)を通過した光(波長530 mμ)は幅1.0 mmのスリット(5)を経てcell (6)を透過する。介在物粒子の沈降による透過光の強さの時間変化を測定する。cell (6)への入射光の位置はcell底面から約1 cmに固定されており、沈降液表面からは約8 cmであつた。沈降液は適度の粘性をもたせるため40 wt%グリセリン水溶液を用い、粒子の分散を促進するためにヘキサメタリン酸ソーダを0.1 wt%添加した。

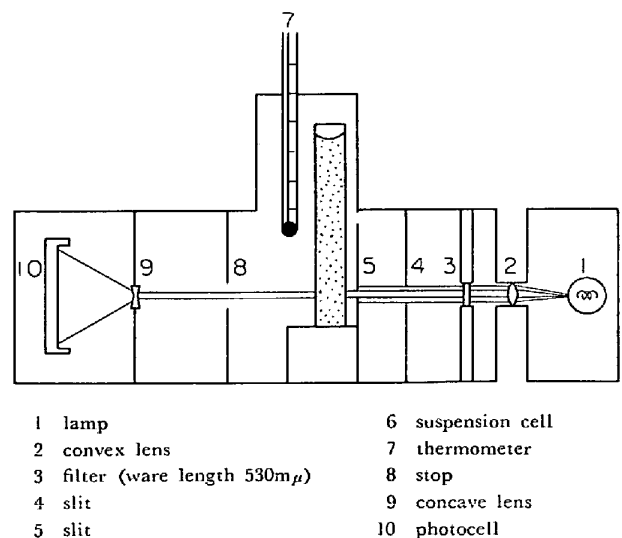


Fig. 2. Optics of apparatus used for measurements of inclusion size distribution.

3. 実験結果と考察

3.1 介在物の組成

脱酸条件と実験結果の一部を Table 1 に示した. 最下欄の [O]_e は t=0 における [Si], [Mn] から, D. C. HILTY と W. CRAFT¹⁾ が求めた Si-Mn-O 平衡関係によつて求めた酸素濃度である.

取り扱っている溶鉄-酸化物相系においては, 温度, 圧力一定の下では自由度は 2 であるから, 活量比 a_{Mn}/a_{Si} と a_{Mn} を用いて溶鉄に平衡する酸化物の組成を決定する. つぎの反応の平衡関係

$$\text{Si} + 2\text{O} = (\text{SiO}_2) : K_{\text{SiO}_2} = a_{\text{SiO}_2} / a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{O}}^2 \dots (1)$$

$$\text{Mn} + \text{O} = (\text{MnO}) : K_{\text{MnO}} = a_{\text{MnO}} / a_{\text{Mn}} \cdot a_{\text{O}} \dots (2)$$

$$\text{Fe} + \text{O} = (\text{FeO}) : K_{\text{FeO}} = a_{\text{FeO}} / a_{\text{O}} \dots (3)$$

から

$$a_{\text{MnO}} / a_{\text{FeO}} = (K_{\text{MnO}} / K_{\text{FeO}}) a_{\text{Mn}} \dots (4)$$

を得る. 1600°C における平衡定数の値¹⁷⁾ を代入し, a_{Mn} = [%Mn] であることを考慮すると¹⁷⁾, (4) は

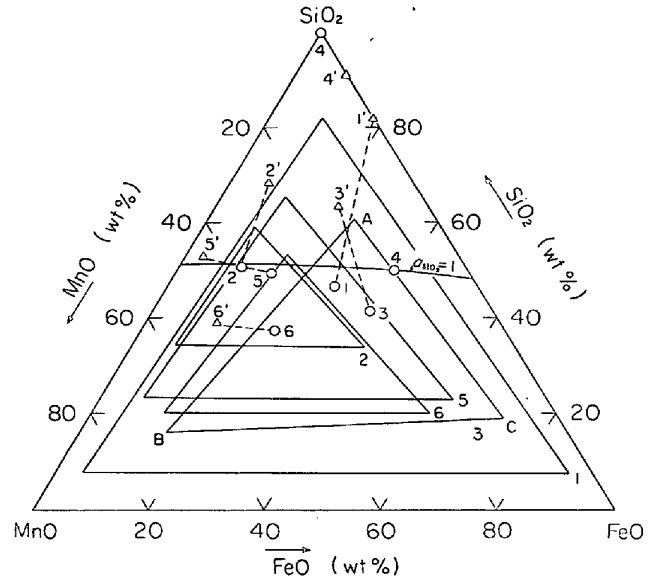
$$a_{\text{MnO}} / a_{\text{FeO}} = 3 \cdot 80 [\% \text{Mn}] \dots (5)$$

となる. 一方 a_{SiO₂} は R. A. WALSH ら²⁾ が D. C. HILTY らと J. CHIPMAN らの Si-Mn-O 平衡測定の結果から導出した関係

$$\log a_{\text{SiO}_2} = -6 \cdot 85 + 12700/T - 0 \cdot 5 \log a_{\text{Mn}} / a_{\text{Si}} \dots (6)$$

から直ちに得られる. a_{SiO₂} と a_{MnO}/a_{FeO} を G. W. HEALY⁷⁾ の求めた SiO₂-MnO-FeO 系の 1600°C における等活量線図に適用すると, 平衡一次介在物の組成

は Fig. 3 に示したものになる (図中○点). ただし a_{Si} の算出に必要な相互作用助係数は J. ELLIOTT ら¹⁸⁾ の Table から引用した. Heat No 4 のみが a_{SiO₂} = 1 で, 平衡組成は SiO₂ 飽和 SiO₂-MnO-FeO である. Fig. 3 から初期試料中の介在物の組成 (図中△点) は平衡からかなり偏倚していることがわかる. 溶鋼酸素は冷却凝固に際してほとんど酸化物として析出すると考えられるの



△: chemical analysis of alcoholic iodine residues in initial samples (t=0)
○: primary inclusions in equilibrium with liquid metal (1600°C) The triangular ranges show possible compositions of inclusions, of which the primary inclusions were in equilibrium with metal at 1600°C, in solid meall.

Fig. 3. Composition of inclusions for heat No 1~6.

Table 1. Experimental condition and some results.

Heat No	1	2	3	4	5	6	
[%O] before deoxidation	0.0863	0.1100	0.0696	0.0769	0.0522	0.0862	
Addition sequence of deoxidizer	①Si+Mn (3+1)	①Si+Mn (3+1)	①Si+Mn (1+1)	① Mn ② Si	① Mn ②Si+Mn (4+1)	① Mn ②Si+Mn (1+1)	
After addition of manganese	{ [% Mn] [% O _{total}]	{ — —	{ — —	{ 0.0460 0.0850	{ 0.14 0.0570	{ 0.18 0.0680	
After addition of deoxidizer (t=0)	{ [% O _{total} [% Si] [% Mn]	{ 0.0200 0.10 0.10	{ 0.0320 0.45 0.48	{ 0.440 0.4 0.7	{ 0.0175 0.15 0.035	{ 0.0200 0.30 0.32	{ 0.0310 0.07 0.28
[% Mn]/[% Si]	1.0	1.1	1.8	0.23	1.1	4.0	
Composition of alcoholic iodine residues (t=0)	{ (% SiO ₂) (% MnO) (% FeO)	{ 82.4 tr. 17.6	{ 68.3 25.0 6.7	{ 63.4 16.3 20.3	{ 90.9 tr. 9.1	{ 53.7 44.2 2.1	{ 39.3 48.6 12.1
Deoxidation limit in present work O _{Tc} (%)	0.0080	0.0070	0.0190	0.0060	0.0050	0.0070	
Equilibrium oxygen content ¹⁾ [% O] _e	0.015	0.0070	0.0190	0.0140	0.0080	0.0110	

で、溶鉄中の一次介在物が平衡組成に達しており、かつ $t=0$ において溶鉄中溶解酸素が平衡値まで減少している場合は、固体試料中の介在物の組成は Fig. 3 に示されている三角形領域内にあるはずである。Fig. 3 において Heat No 3 に関する三角形を例にとれば、wt% $\text{SiO}_2=0$ 側の辺 BC は 1600°C における平衡溶解酸素 $[\text{O}]_e$ がすべて冷却凝固過程で MnO ないし FeO になる場合の固体試料中に含まれる介在物の組成を、wt% $\text{MnO}=0$ 側の辺 AC は $[\text{O}]_e$ が SiO_2 ないし FeO になる場合の組成を、wt% $\text{FeO}=0$ 側の辺 AB は $[\text{O}]_e$ が SiO_2 ないし MnO になる場合の組成を表わす。したがって頂点 A, B および C は $[\text{O}]_e$ がそれぞれ SiO_2 , MnO および FeO になる場合の固体試料中の介在物の組成を表わす。Heat No 4 の場合は、平衡組成が SiO_2 飽和なので、このような領域を示すことはできない。Fig. 3 から実際の組成はすべてこの三角形領域外にある。したがって $t=0$ において溶鉄中溶解酸素が $[\text{O}]_e$ にまで減少しているとすれば、 $t=0$ における一次介在物は平衡組成に達していないことになる。一次介在物は脱酸のかなり早期に平衡組成に達するとする報告^{19)~21)}があるが、本実験においては、30 sec の攪拌後では平衡組成に達しなかつた。明らかに SiO_2 が析出したと思われる Heat No 1~4 の場合は平衡組成に近づくには相当長時間が必要であろう²⁰⁾。

平衡組成あるいは三角形領域からの実測組成の偏倚は Heat No 1~3 においては、 SiO_2 富化方向、No 5, 6 においては MnO 富化方向になっている。両グループ間で $[\text{Si}]$, $[\text{Mn}]$ あるいは $[\text{Mn}]/[\text{Si}]$ に特徴的な差異は認められないので、これら2つの傾向は脱酸剤の添加順序の相異によることを示している。すなわちマンガンをあらかじめ添加した No 5, 6 では、初期には相対的に MnO の高い介在物が生じやすく、マンガンをあらかじめ添加しなかつた No 1~3 では SiO_2 の高い介在物が生じやすいことがわかる。佐野ら¹⁰⁾もこれと同様の現象を認めている。

3.2 介在物の粒度

本研究において用いた粒度分布測定装置は、少量の介在物の粒度分布を測定するためには好都合であるが、測定値の信頼性を確かめるために、 Al_2O_3 粉を用いて信頼性、再現性ともに高いとされているアンドレアゼンピペット法¹⁶⁾による測定と比較した。両測定法とも粒径としてはストークス径をとるので、比較には好都合である。Tyler No 250(目開き 62μ)のふるい下アルミナ粉本体から分取した粉を光透過法とアンドレアゼンピペット法により測定したふるい下重量積算分率 $D(X)$ を Fig. 4

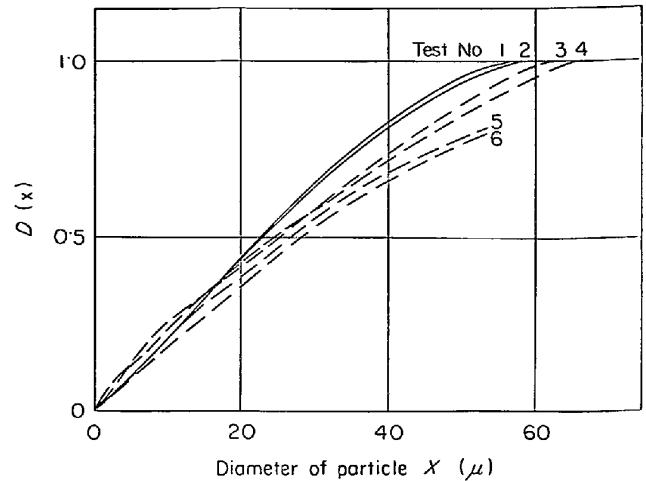


Fig. 4. Comparison of cumulative under-size fraction $D(X)$ measured by photo-extinction method (solid lines) and by Andreasen pipette (broken lines).

に示す。図において実線曲線は Fig. 2 に示した装置で測定したもの、破線曲線は市販のアンドレアゼンピペットにより測定したものである。後者においては曲線 5, 6 のような測定値が得られる場合もあつたが、測定の大部分のものは曲線 3, 4 で代表できる。他方光透過法による側定値は曲線 1, 2 から大きく偏倚するものはなく、再現性は良好であつた。 $D(X)$ の値は 20μ 以下では、両測定法できわめてよく一致しているが、 20μ 以上では光透過法による粒度分布はアンドレアゼンピペット法におけるそれより若干小さくなる傾向が認められる。アンドレアゼンピペットによる測定値を真とすれば、光透過法による $D(X)$ 値は 20μ 以上において約 10% の誤差を含む。したがって本実験で得られる介在物の $D(X)$ 値は最大ほぼ 10% の負誤差を含むと考えてよい。

固体試料中の介在物は、一次介在物および溶鉄の冷却凝固の際に生成するいわゆる二次介在物を含み、また SiO_2 - MnO - FeO 系の状態図²²⁾からわかるように、冷却凝固中に種々の相が析出しうることから、抽出された介在物の組成は厳密には均一とはいえないが、密度 ρ_p は

$$\rho_p = \rho_{\text{SiO}_2} \cdot N_{\text{SiO}_2} + \rho_{\text{MnO}} \cdot N_{\text{MnO}} + \rho_{\text{FeO}} \cdot N_{\text{FeO}} \cdots (7)$$

で近似できるとして、Table 1 に示されている介在物の実測組成から ρ_p を求めた。ここで ρ_i , N_i は成分 i の密度、モル分率を示し、室温における値、 $\rho_{\text{SiO}_2} = 2.21$,

Table 2. Inclusion diameter $X_{0.5}$ at cumulative under-size fraction $D=0.5$.

Heto No	6	3	4	5	1	2
$X_{0.5}$	13	19	19	27	35	43

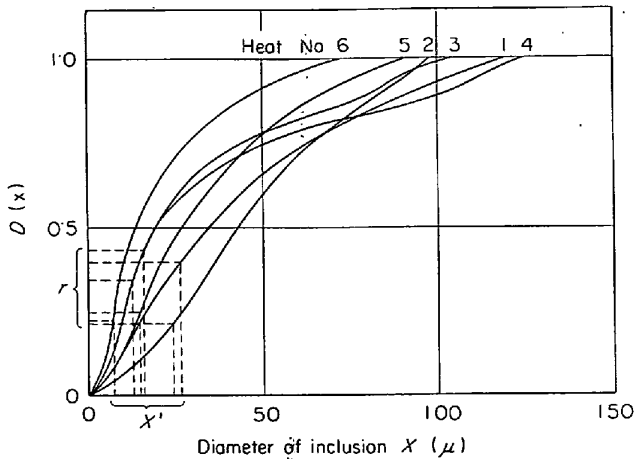


Fig. 5. Cumulative under-size fraction $D(X)$ of alcoholic iodine residues ($t=0$).

$\rho_{\text{MnO}}=5.36$, $\rho_{\text{FeO}}=6.00$ g/cm³ を²³⁾用いた。(7)による密度を用いて得たふるい下重量積算分率 $D(X)$ を Fig. 5 に示す。最大粒径は 70~125 μ にわたっているが、最大粒径に含まれる誤差は測定法上小さくないので、 $D=0.5$ に対する粒径、いわゆる 50% 径 $X_{0.5}$ により、分布を比較する。 $X_{0.5}$ を Table 2 に示す。Heat No 6, 3, 4 の値は 10~20 μ であるが、No 5, 1, 2 については 30~40 μ とかなり大きい。脱酸剤の添加順序、[Si], [Mn]/[Si] などとの相関関係は認められない。

3.3 介在物の除去

脱酸経過の一例を Fig. 6 に示す。図において符号○△は、それぞれ溶鉄中レベル L (4.0 cm), H (9.0 cm) に関する測定値を示す。[Mn], [Si] とともに上下レベルの差は認められず、均一に溶解していることがわかる。 O_T はマンガン添加より若干減少し、シリコン-マンガン添加

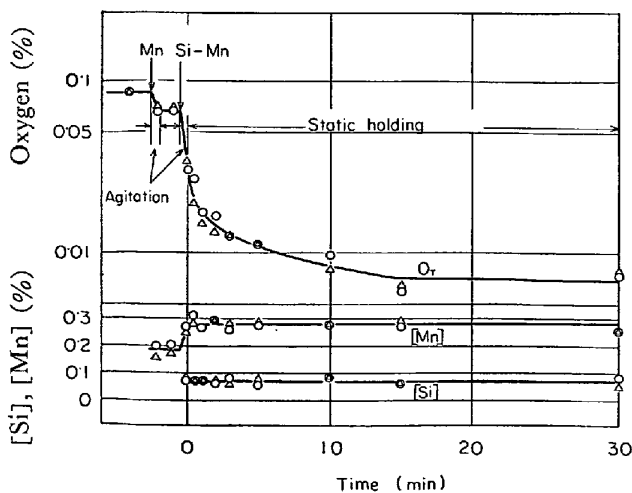


Fig. 6. Run of deoxidation with silicon-manganese.
○ : lower level (4.0 cm from bottom)
△ : upper level (9.0 cm from bottom)

Table 3. Ratio of oxygen amount removed in agitation period (30_{sec}) to over all removed.

Heat No	1	2	3	4	5	6
$\Delta O'_T/\Delta O_T$	0.85	0.76	0.51	0.85	0.71	0.61

により急速に減少し、 $t > 0$ においては脱酸速度を低下させながら 15 min 程度で脱酸限界値 O_{Te} に到達する。脱酸限界到達時間ほどの溶解も 10~15 min であった。

全脱酸量、すなわち脱酸前酸素量と O_{Te} との差 ΔO_T と脱酸剤添加攪拌中 (30 sec) における脱酸量 $\Delta O'_T$ の比 $\Delta O'_T/\Delta O_T$ を Table 3 に示す。シリコン添加量が少ない Heat No 3, 6 を除けば、脱酸剤の添加順序、[Mn]/[Si] には無関係に、攪拌中に 70~80% の脱酸が進行することがわかる。このことは溶鉄の強制対流が大きな介在物除去効果をもつことを示している。

[Mn] が低く O_T の減少はほとんど SiO_2 の減少による Heat No 3 の場合を示した Fig. 7 からわかるように、 $t > 0$ において [Si] が O_T の減少に対応せずまったく一定値を保つこと、またシリコンの脱酸化学反応速度を測定した宮下の報告²⁴⁾などを考慮すると、 $t=0$ において反応はほぼ完了し、溶鉄中溶解酸素量は脱酸限界値 O_{Te} まで低下していると思われる。この場合 O_T の減少は介在物の浮上による除去に等値できる。本実験のように均熱性がよく保障された溶鉄浴は準静止状態と見なすことができ、また Fig. 10 の $t=0$ における両レベルでの O_T がよく一致していることから、 $t=0$ においては介在物は浴中に均一に分散している。この場合、浮上中に介在物が凝集して相等径が変わることがなければ、るつぼ底面からの距離が h (cm) なるレベルにおける浴中酸素濃度 O_{Th} は、 $t=0$ における析出酸素量を O_{To} とすると、

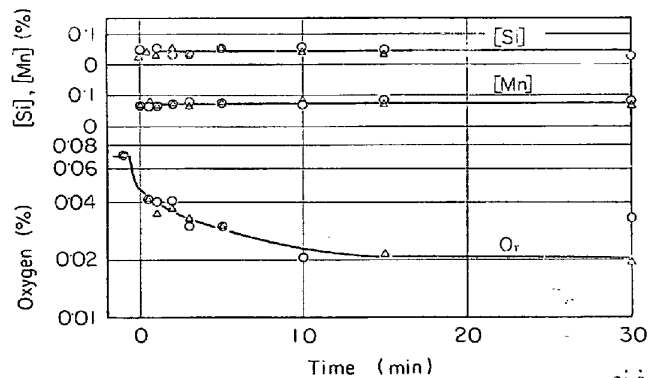


Fig. 7. Run of deoxidation with silicon-manganese.
△ : lower level
○ : upper level

$$O_{Th} = O_{To}D(X) + O_{Te} \dots\dots\dots (8)$$

で与えられる²⁵⁾. 介在物の粘性, 表面活性特質による浮上妨害を考慮に入れる場合は

$$X = \sqrt{h/k_1 t}$$

$$k_1 = (\rho_b - \rho_p) (\eta_b + \eta_p + \gamma) g / 6(2\eta_b + 3\eta_p + 3\gamma) \eta_b \dots\dots\dots (9)$$

で与えられる²⁶⁾. ここで X は時間 t においてレベル h に存在する最大粒子の直径, η_b, η_p は溶鉄, 介在物の粘性係数, ρ_b, ρ_p は溶鉄, 介在物の密度, g は重力加速度, γ は介在物表面における吸着活性物質の不均一分布 (粒子の運動前面と背面) に起因する粒子表面での表面張力の不均一によつて生ずる粒子の浮上妨害を表わす係数で, 活性物質の吸着量, 吸着速度などに関係し, 正の値をとる²⁶⁾. (9)の諸物性のうち, ρ_b は本実験の場合, 溶質濃度による変化は非常に小さいので¹⁸⁾, $\rho_b = 7.16 \text{ g/cm}^3$ を用いる. η_b におよぼすマンガンの影響は無視できる. $[\text{Si}] = 0.5\%$ のとき $\eta_b = 5 \times 10^{-2} \text{ poise}$, $[\text{Si}] = 0.3\%$ のとき $\eta_b = 5.5 \times 10^{-2} \text{ poise}$, $[\text{Si}] < 0.3\%$ のとき $\eta_b = 6 \times 10^{-2} \text{ poise}$ とおける²⁷⁾. 他方 η_p, ρ_p は介在物組成によつてかなり変化するので, 一次介在物の組成を決定する必要がある.

溶鉄中溶解酸素量の初期全酸素量に対する比 r が非常に小さければ, 測定組成で一次介在物組成に近似できるが, 本実験では r が $0.2 \sim 0.4$ なので, その近似は妥当でない. つぎに ρ_p を適当に定めても用いる粒度分布の精度が問題である. すなわち粒度分布を測定した介在物は比 r だけの二次介在物を含んでいるので, 測定値をただちに一次介在物の分布とするわけにはいかない. 吸引

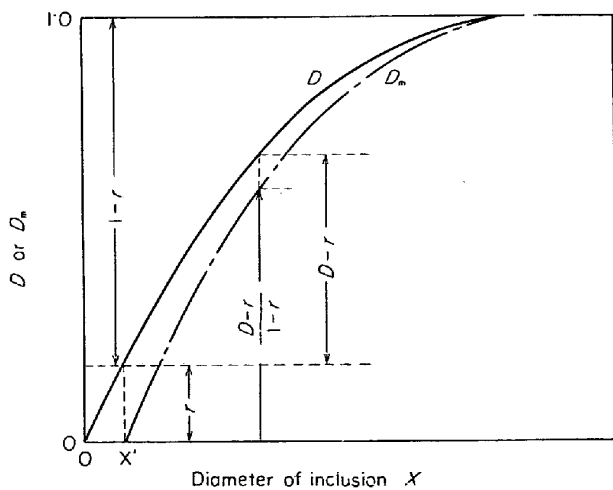


Fig. 8. Modification of inclusion size distribution for exception of the secondary inclusions (r).
 D : for alcoholic iodine residues
 D_m : modified

試料は水中で急冷されたため, 平衡のずれによる酸化物の析出時間がきわめて短いので, 二次介在物は Fig. 5の曲線において粒径 X の零側に多く分布する. 換言すれば X の小さい部分の $D(X)$ 値は二次介在物を多く含んでいると考えられる. そこで D 軸上 r の点から水平に引いた線と D 曲線との交点に対応する粒径 X' 以下の介在物はすべて二次介在物とする場合は, 一次介在物の分布 D_m は Fig. 8 に示されているように, $D_m = (D-r)/(1-r)$ となる. 結局一次介在物の実際の粒度分布は D 曲線と D_m 曲線の間にあると考えられる.

そこで以下のような場合について (8) 式を計算する.
 i) 一次介在物は平衡組成 (記号 E で示す) をもつ. このとき粒度分布に関しては実測分布を用いる場合 (記号 D) と修正された分布 D_m を用いる場合 (記号 D_m) とに分ける.

ii) 一次介在物は測定組成 (記号 O) をもつ. このときも i) と同様の 2 つの場合を考える.

また i) ii) の場合をレベル 4 cm (記号 L) および 9 cm (記号 H) についてそれぞれ計算する. i) の場合, 平衡組成が液相であるものについては ρ_p は実測値²⁸⁾あるいはその外挿値を用いた. ii) の場合, 測定組成が固相 SiO_2 , 液相 $\text{SiO}_2(\text{sat})\text{-MnO-FeO}$ 共存領域にあるものについては ρ_b は固相 ($\rho_{\text{SiO}_2} = 2.21 \text{ g/cm}^3$)¹⁵⁾ と液相の密度²⁸⁾を用いて両相の量的関係に応じて決定した.

ストークス則の場合, k_1 は

$$k_1 = (\rho_b - \rho_p) g / 18 \eta_b \dots\dots\dots (10)$$

であるから (9) 式は

$$k_i/k_1 = 3(\eta_b + \eta_p + \gamma) / \{2\eta_b + 3(\eta_p + \gamma)\} \dots\dots\dots (11)$$

とかける. $(\eta_p + \gamma)$ に対して k_i/k_1 をプロットすると Fig. 9 のようになる. $r > 0$ であるから, $\eta_p > 1 \text{ poise}$ においては $k_i/k_1 = 1$ とおける. η_p の最も小さい Heat No 6 の場合, $\eta_p = 0.3 \text{ poise}$ (1600°C) である²⁹⁾から,

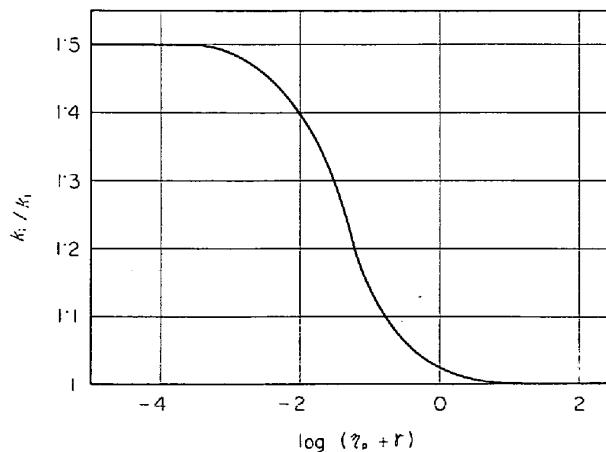


Fig. 9. Change of k_i/k_1 with $\log(\eta_p + \gamma)$.

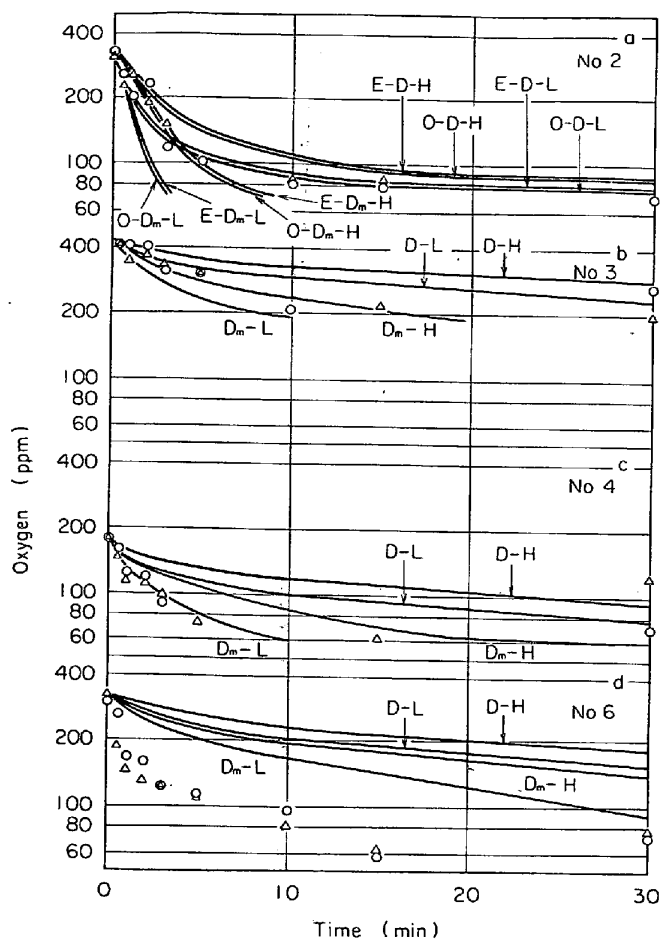


Fig. 10. Runs of deoxidation with silicon-manganese.
 ○ : lower level (L)
 △ : upper level (H)
 solid lines : calculated by Eqs (8), (9) and (10)

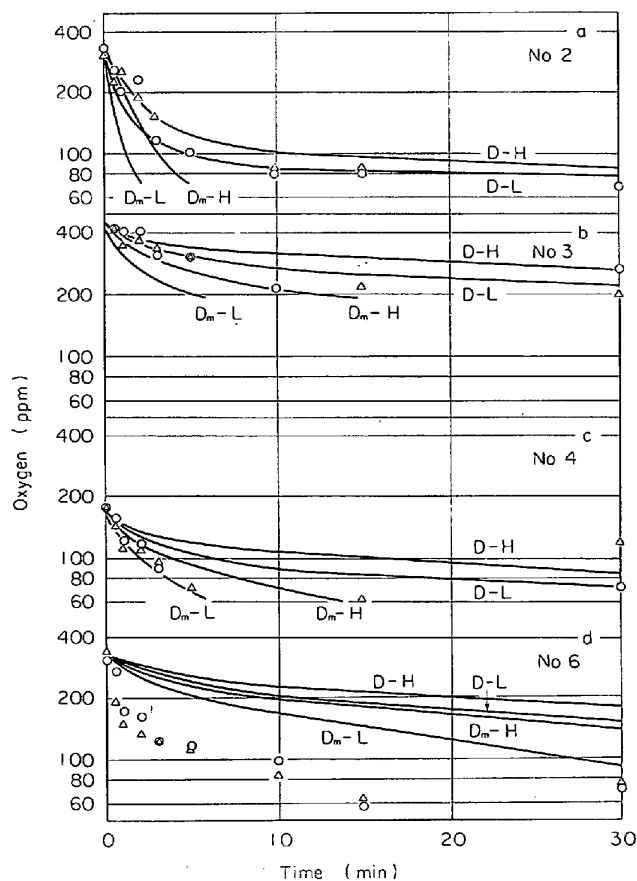


Fig. 11. Runs of deoxidation with silicon-manganese.
 ○ : lower level (L)
 △ : upper level (H)
 solid lines : calculated by Eqs. (8), (9) and (13)

$k_i/k_l \leq 1.06$ となる。他の溶解に関しては、介在物が液相組成である場合でもその粘性係数は No 6 の場合以上であり³⁰⁾、固液共存組成の場合には介在物の見かけの粘性係数 η_p' は、 $\eta_p'/\eta_p'' = 1 + 2.5\phi$ ³¹⁾ により液相の粘性係数 η_p'' より大になる。ただし ϕ は介在物中の固相の容積比である。したがって No 6 以外の溶解の場合の k_i/k_l は No 6 に関するそれより小さい。(11)の代わりに(10)を用いるときの(8)における X の誤差は No 6 の場合でさえ 3% 以下であるから、全溶解に関して k_i に対して(10)を用いることができる。

Fig. 10 に以上の計算結果が示されている。a においては計算 i) と ii) とではわずかに差が認められるが、その差は O_T の高い部分で 10 ppm 程度、低い部分では数 ppm で、他の溶解についてはほとんど一致してしまう。したがって介在物の組成は計算結果にはほとんど影響をおよぼさないことがわかる。

粒子と溶鉄との摩擦を考慮する場合は
 $k_2 = (\rho_b - \rho_p)(3\eta_b + \beta \times 12) / 18\eta_b(2\eta_b + \beta \times 12) \dots (12)$
 で与えられるが³²⁾、粒子が滑らない、すなわち摩擦係数 $\beta = \infty$ の場合は(10)に還元され、滑る、すなわち $\beta = 0$ の場合は(12)は

$k_2 = (3/2)k_1 \dots (13)$
 になる。(13)を用いて上記と同様の計算をした結果を Fig. 11 に示す。

シリカ粒子については、 k_i は(10)¹⁴⁾あるいは(13)¹³⁾、あるいは(10)と(13)の範囲内³³⁾で示されることが実験的に確かめられているが、(13)を用いることは必ずしも“滑り”現象に結びつかない。V. V. KLINOV ら³⁴⁾³⁵⁾は半径 10^{-8} ないし 10^{-6} cm の粒子でなければ滑りの効果は現われえないことを示している。用いる物性値に含まれている誤差、実験誤差などを考慮して(13)を用いるだけである。

Fig. 10-a, 11-a においてレベル間で計算曲線の差がかなり大きい Heat No 2 の場合、上下レベルの実測値に

差が認められ、下レベルに関しては D-L 曲線によく一致しており、上レベルに関しては初期においては D-H 曲線にほぼ一致している。この溶解においては、るつぼ底面から 9 cm、なかんずく 4 cm までは粒子の凝集による見かけの浮上速度の増大はほとんど認められない。したがって粒子の浮上速度はストークス則ないしその 3/2 で近似的に表わされる。Fig. 10, 11 の b, c においては、上下レベル間で実測値に差は認め難いが、計算曲線の両レベル間での差が a 図に比してかなり小さく、また Fig. 5 からわかるように二次介在物の割合 r が相当大きいので、Heat No 3, 4 の場合の O_T の減少挙動は必ずしも明らかにできないが、実測値が計算曲線の範囲内に位置し、介在物組成も Table 1 からわかるように No 2 の場合と本質的に変わらないので、凝集の度合は小さいと思われる。Heat No 2, 3, 4 の順に測定値が D に対する曲線から D_m に対する曲線に接近することは、二次介在物量比 r の大きさが同順であることと関連していると思われる。他方 Fig. 10, 11 の d から、Heat No 6 の場合上下レベルの実測値は互いにほとんど一致しているが、いずれの計算曲線からも偏倚が著しいことがわかる。これはレベル L においてすでに凝集が進行していることを示している。その偏倚の度合は初期において著しい。[Mn]/[Si] はサマリウム¹⁴⁾の示した最適領域に含まれている。凝集性の良好な場合には、脱酸剤添加時の攪拌においても介在物は凝集成長により粗粒化すると思われるが、No 6 の初期粒度分布は Table 2 からわかるように他の溶解に比して微粒側に位置している。介在物が No 6 のように液相の場合 (Fig. 3)、激しい攪拌によつて凝集粗粒介在物が迅速に除去される可能性と再分裂する可能性²¹⁾²⁴⁾があるので、静止浴中で凝集性が良好な介在物であっても、得られる介在物の粒度が大きいとはかならずしもいえないと考えられる。

3.4 凝集効果

静止浴中の浮上粒子の凝集は、U. LINDBORG ら³⁶⁾によれば、粒子間の速度差、粒子濃度などの因子によつて支配されるが、3.3 で示された Heat No 6 と他の溶解における凝集程度の著しい差はこれらの因子だけでは説明できない。初期においては、Fig. 3 から Heat No 6 の場合溶鉄中では 6-6' 近傍の組成 (A) の液相介在物が生成し、他の溶解の場合は液相線かまたはそのごく近傍の組成 (B) をもつ液相と固相 SiO_2 とが共存する介在物が生成していたと推定される。

V. V. KLINOV ら³⁷⁾は焼結現象に対する FRENKEL の粘性流動モデルにもとづき、凝集粒子の接触時における慣性力をも考慮してスラグ液滴の合一速度

$$v = dR^2/dt = (\sigma'/2\eta')a' \dots\dots\dots (14)$$

を導いた。ここで R は接触断面の半径、 σ' 、 a' 、 η' はそれぞれ粒子の界面張力、半径、粘性に関する項で、接触する粒子が同一物質の場合、 $\sigma' = 2\sigma_{p-Fe}$ 、 $\eta' = \frac{1}{2}\eta_p$ で与えられる。接触する 2 つの粒子の半径を a_1 、 a_2 とすれば a' は $a' = a_1a_2/(a_1+a_2)$ で与えられる。

P. KOZAKEVITCH ら¹⁸⁾³⁰⁾の Si_2 -MnO-FeO 系スラグの表面張力および粘性の測定によれば、溶解ごとの組成 (B) の変動に対して物性値は一定と見なしうる。組成 (A) と (B) とでは表面張力にオーダーの差はないが、粘性係数は (A) の方が 1 オーダー小さい。したがって第 1 に (14) 式からわかるように液相 (A) の合一速度は (B) のそれより約 10 倍大きい。なお (14) 式は静置液滴に関する式なので、本実験のような速度差をもつ運動粒子の凝集に v の絶対値を適用するのは妥当でないと思われる。第 2 に No 6 以外の溶解の場合の介在物のみかけの粘性は、固体 SiO_2 の共存のために組成 B の液相の粘性より大きいので、合一速度の差はさらに大きくなる。第 3 に固体 SiO_2 は合一を不完全にする可能性がある。以上の理由のために INO の場合の方が他の溶解に比して介在物は凝集しやすいと思われる。

このように浮上粒子の凝集性に関しては粒子の速度差、濃度などの衝突頻度を支配する因子とともに、合一の難易を支配する介在物の物性、固相の有無なども重要な因子であると思われる。

4. 結 言

準静止溶鉄のシリコン-マンガン複合脱酸実験において以下のような知見を得た。

1) シリコン-マンガン脱酸における介在物は比較的早期に平衡組成に達するといわれているが、本実験では脱酸剤添加後 30 sec においては一次介在物は平衡に達していなかつた。

2) マンガンをあらかじめ添加しておき、つぎに脱酸剤を添加する場合マンガン含有量の高い介在物が生じやすい。

3) 介在物粒子の浮上速度はストークス則ないしその 3/2 で近似的に表わされる。

4) 液相のみの介在物が生成したと思われる [% Mn]/[% Si] = 4 のときの浮上中介在物の凝集は顕著であつた。

5) 初期析出介在物の組成は非常に重要で、部分的な固相析出をも防止すべきであると思われ、すでに指摘されているシリコン-マンガンの最適添加法は有効であることが実証された。

終わりに、本論文をまとめるにあたって、有益な討論と検討を賜った東北大学選鉱製錬研究所、大森康男教授に謝意を表します。

文 献

- 1) D. C. HILTY and W. CRAFT: J. Metals, 188 (1950), p. 425
- 2) R. A. WALSH and S. RAMACHANDRAN: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 560
- 3) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 175 (1953), p. 393
- 4) H. SCHENCK and G. WIESNER: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956), p. 1
- 5) D. I. CAMERON: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), p. 1285
- 6) H. B. BELL: JISI, 185 (1963), p. 116
- 7) G. W. HEALY: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 207
- 8) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. Kais-Wilh-Inst., 15 (1933), p. 271
- 9) 坂上: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 401, 1209
- 10) 佐野, 塩見, 松下: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 19
- 11) サマリウム: 鋼の脱酸の物理化学的原理, (1964), p. 56, 50 [日本鉄鋼協会]
- 12) 河合, 小林, 米沢: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 336
- 13) 小林, 西海: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 20
- 14) 川和, 大久保: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 19
- 15) H. E. ROSE: The Measurement of Particle Size in Very Fine Powders, (1954) [Constable & Co LTD]
- 16) 粉体工学研究会編: 粉体粒度測定法, (1965), p. 149, 102
- 17) 学振19委編: 製鋼反応の推奨平衡値, (1968), p. 40, 70, [日刊工業新聞]
- 18) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, 2 (1963), p. 566 [Adison]
- 19) 郡司, 大久保, 榎井, 徳永: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 485
- 20) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 27
- 21) 向井, 坂尾, 佐野: 金属学会誌, 32(1968), p. 1149
- 22) P. V. RIBOND and A. MUAN: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), p. 27
- 23) ASTM カード
- 24) 宮下: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 509
- 25) 河合, 小林: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 546
- 26) V. G. LEVICH: Physicochemical Hydrodynamics, (1962), p. 414 [Prentice-Hall]
- 27) A. A. ROMANOV and V. G. KOCHEGAROV: Fiz. Metal Metalloved, 17 (1964), p. 300, ibid. 18 (1964), p. 869
- 28) 鉄鋼基礎共同研究会, 溶鋼溶滓部会: 溶鋼溶滓部会研究経過報告, (1970), p. 95~98
- 29) V. I. SOKOLOV, S. I. POPEL, and O. A. ESIN: Izvestiya Vusshi, (1970)4, p. 40
- 30) P. KOZAKEVITCH: Rev. Mét, 46 (1949), p. 505
- 31) D. H. MENZEL: Fundamental Formulas of Physics, (1960), p. 665 [Dover]
- 32) H. LAMB: Hydrodynamics, (1932), p. 602 [Cambridge]
- 33) 宮下, 西川: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1454
- 34) V. V. KLINOV and V. A. GORNOVOI: Izvestiya Vusshi, (1968)10, p. 40
- 35) V. V. KLINOV and V. I. Ishimov: Izvestiya Vusshi, (1970)10, p. 10
- 36) U. LINDBORG and K. TORSSSELL: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 94
- 37) V. V. KLINOV, V. A. GORNOVOI and Y. V. SOROKIN: Izvestiya Vusshi, (1969) 6, p. 16