

機械的攪拌下における 熔融Cu中SiO₂介在物のスラグへの除去速度

奥村 圭二*・平澤 政廣*・佐野 正道*・森 一美*²・袴田 成彦*³・北澤 真*⁴

Rate of SiO₂ Inclusion Removal from Molten Cu to Slag under Mechanical Stirring Condition

Keiji OKUMURA, Masahiro HIRASAWA, Masamichi SANO, Kazumi MORI, Naruhiko HAKAMADA and Makoto KITAZAWA

Synopsis : A kinetic study has been made on SiO₂ inclusion removal from molten Cu to slag (Li₂O-SiO₂-Al₂O₃) under static and mechanical stirring conditions. From optical microscopic observation (×400), it is found that SiO₂ inclusions in the metal have spherical shape. The inclusion radius is less than 8.25 μm under the present experimental conditions. The oxygen content which originates from SiO₂ inclusions in the metal phase agrees with the total oxygen content reasonably well. Hence, the change in the total oxygen concentration of the metal, [mass%O]_T, corresponds to that in the amount of inclusions in the metal. A rate constant of inclusion removal, k₀, is obtained from the log [mass%O]_T-time relation. In the range of the rotation speed of the stirrer in the present experiment, the change in the mechanical stirring condition does not affect the rate of inclusion removal from the metal phase. But the rate of inclusion removal under static condition is lower than that under mechanical stirring condition. The rate constant, k₀, increases with increasing the initial oxygen concentration, [mass%O]_{T0}.

Key words : inclusion ; deoxidation ; mechanical stirring ; kinetics ; steelmaking ; molten slag.

1. 緒言

近年、高品質鋼の製造において、鋼中酸化物系介在物の除去が重要な課題となっている。とくに、粒子径が数十μm以下の微小な介在物の溶鋼中からの除去に関して、介在物の溶鋼中での挙動の解明が必要となっている。

介在物除去に関する研究は、溶鋼の脱酸生成物についての平衡論的研究および速度論的研究が精力的に行われており、それらを系統的にまとめた総説がある¹⁾²⁾。また、最近、微小粒子の流体中での衝突・凝集機構について、谷口ら³⁾は詳細に解説している。しかし、攪拌条件を制御した溶鋼浴からスラグへの介在物除去に関する速度論的基礎研究は少なく、さらに、種々の製鋼プロセスでの溶鋼攪拌浴中介在物の運動の複雑さから、介在物のスラグへの除去機構はいまだ充分解明されていない。そのため、スラグ-溶鉄系における溶鉄中介在物のスラグへの除去過程について、系の攪拌条件をよく制御した実験を行うことにより基礎的に解明することが必要であると考えられる。しかし、高温のスラグ-溶鉄系を用いた実験では、るつぼ-メタル間、るつぼ-スラグ間、スラグ-メタル間などの化学反応を考慮する必要があり、実験条件を十分制御することが困難である。本研究では、以上の観点から、従来、著者らがスラグ-

メタル間反応系の物質移動の研究⁴⁾⁵⁾に用いてきたスラグ-溶銅系をモデル系として、新たにメタルからのSiO₂介在物の除去について、偏心アルミナ攪拌棒の回転による機械的攪拌下で速度論的実験を行った。メタル中全酸素濃度の経時変化から、介在物除去速度定数を求め、除去速度に及ぼす機械的攪拌の影響について検討した。

2. 実験

2.1 実験装置

実験装置の概略をFig. 1に示す。実験には5 kWのSiC抵抗炉を用いた。るつぼは、アルミなるつぼ(46φ×40φ×100 mm)とマグネシアるつぼ(50φ×38φ×100 mm)である。ムライト製の反応管(60φ×52φ×800 mm)内の均熱部にるつぼを設置した。測温はるつぼ底部に接触させた熱電対により行った。スラグ相およびメタル相の攪拌は攪拌棒の回転により行った。攪拌棒は上部回転中心軸がステンレス製、下部の偏心回転部分が一端閉管のアルミナ保護管(6φ×4φ×170 mm)である。この攪拌棒の回転中心軸の中心線から、アルミナ保護管の中心線までの距離は9 mmとし、また、攪拌棒は先端がるつぼ底から8 mmの位置となるように設置した。

平成5年6月2日受付 平成5年10月8日受理 (Received on June 2, 1993; Accepted on Oct. 8, 1993)

* 名古屋大学工学部 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464-01)

* 2 名古屋大学工学部 (現: NKK) (Faculty of Engineering, Nagoya University, now NKK Corporation)

* 3 名古屋大学大学院生 (現: NKK) (Graduate Student, Nagoya University, now NKK Corporation)

* 4 名古屋大学大学院生 (現: 川崎製鉄(株)) (Graduate Student, Nagoya University, now Kawasaki Steel Corp.)

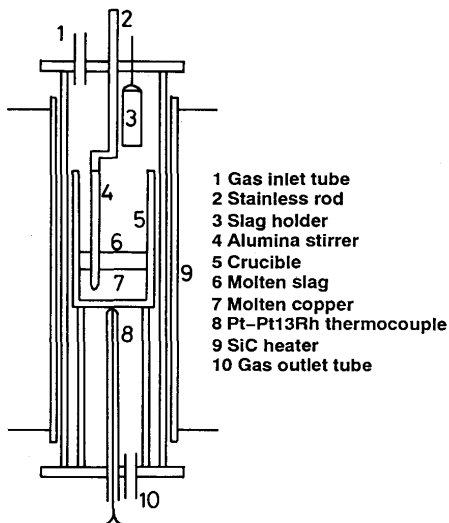


Fig. 1. Experimental apparatus.

2・2 スラグ、メタル及び脱酸剤の調製

スラグは28mass%Li₂O-58mass%SiO₂-14mass%Al₂O₃の組成の合成スラグである。特級試薬のLi₂CO₃、Al₂O₃および石英ガラス粉を所定量混合し、アルミナるつぼ中で溶解した後、銅製の鑄型に鑄込んで調製した。

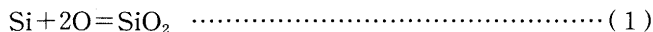
銅試料は純度99.99%の真空脱酸銅をAr-H₂雰囲気下でカーボンるつぼ中で予備溶解したメタルである。

脱酸剤としてメタルに添加するCu-30mass%Si合金は、純度99.99%の真空脱酸銅と純度99.999%のSiをカーボンるつぼ中で溶解した後、不透明石英管(I.D.2.5mm)を用いて溶融合金を採取し、棒状の合金として調製した。

2・3 実験方法

実験に用いたメタル量とスラグ量はそれぞれ0.2kgと0.03kgである。この場合、メタル相の深さおよびスラグ相の深さは、メタル密度⁶⁾およびスラグ密度の推定値⁷⁾を用いてそれぞれ20mm、12mmと見積られた。実験温度は1523Kである。

Ar雰囲気下(Arガス流量は1.33×10⁻⁵Nm³/s)でるつぼに所定量のCuを溶解した後、1523KにおいてAr-H₂混合ガスを吹き付けることによりメタルを1800s脱酸した。雰囲気をArに置換した後、酸化銅(55mass%CuO-45mass%Cu₂O)の線状試薬1.5×10⁻³kgを銅箔に包んでメタル中に添加し、1200s攪拌して酸化銅をメタル中に溶解した。その後、Cu-30mass%Si合金0.8×10⁻³kgを添加し、120s攪拌(攪拌回転速度は1.67s⁻¹)して(1)式の脱酸反応を行わせてメタル中にSiO₂介在物を生成させた。



スラグを溶銅上に添加、溶解させた後、メタル試料を内径2.5mmの不透明石英管を用いて吸上げ法で採取し、ただちにメタル相とスラグ相の攪拌を開始した。この時を実験開始時間とした。攪拌棒の回転速度 ω は0~5.83s⁻¹と変化する

せた。実験中、適当な時間間隔でメタル試料を採取し分析に供した。分析は全酸素については不活性ガス融解・電量滴定法および非分散赤外線吸収法、Siについてはモリブデンブルー吸光光度法により行った。また、一部の試料については光学顕微鏡を用いて、介在物の粒径分布などを調べた。

3. 実験結果と考察

3・1 メタル中全酸素、Si濃度の経時変化

メタル中全酸素濃度[mass%O]_Tの経時変化の一例をFig. 2に示す。[mass%O]_Tは、t=0sにおいて0.001~0.008mass%から、t=3600sにおいて0.0001~0.0004mass%と酸素分析装置の分析限界程度の低い値まで減少した。ここで、t=0sにおける[mass%O]_Tが比較的広い範囲でばらついているのは、脱酸剤添加後のメタル中に生成する介在物の粒径分布が各実験によって異なるためと考えられるが、現在のところ詳細は不明である。いくつかの実験では、t<~60sで[mass%O]_Tが増加した。これは、以下のような理由が考えられる。t≤0sにおいてメタルは静止しており、メタル浴中をSiO₂介在物がメタルとの密度差による浮力によって浮上し、垂直方向の浴内粒子分布が不均一になる。メタルの採取位置はるつぼ底から5mm上方であり、比較的るつぼ底に近いことからt=0sの試料中介在物量が全メタル中の介在物量の平均値より少ない。t=0sで攪拌を開始するとメタル中介在物は均一に分散する。このことから、t=0sにおける[mass%O]_Tがt=60sにおける[mass%O]_Tより小さくなる。以下では、t=60sの[mass%O]_Tを初期全酸素濃度[mass%O]_{T0}とする。なお、[mass%O]_{T0}は0.00074~0.0073mass%であった。

Fig. 3に、メタル中Si濃度[mass%Si]の経時変化の一例を示す。[mass%Si]は、実験初期に多少のばらつきがあるが、実験中はほぼ一定の値であり、新たなSiO₂介在物の生成反応は進行していないと考えられる。なお、本研究において、[mass%Si]は0.02~0.06mass%の範囲であった。420s以降の[mass%Si]の平均値を平衡Si濃度とすると、Cu-Si-

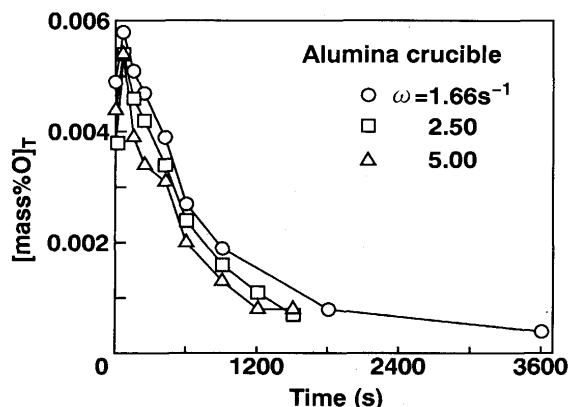


Fig. 2. Typical changes in [mass%O]_T with time.

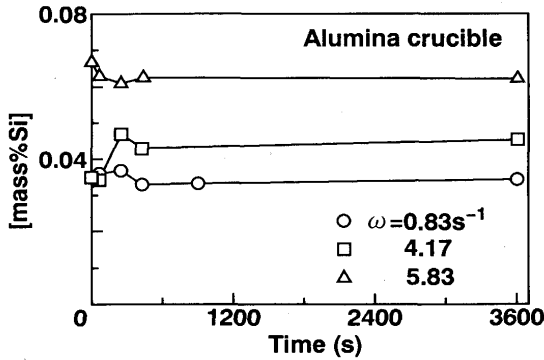


Fig. 3. Typical changes in [mass%Si] with time.

O/SiO₂(s)系平衡についてのHendryら⁸⁾の平衡濃度積データを外挿して求めた平衡酸素濃度[mass% O]_eは、0.0002~0.0003mass%である。スラグ中のSiO₂活量は、正則溶液モデルを用いて計算すると0.0298⁹⁾であり、[mass% O]_eはさらに小さいと考えられる。また、メタル中介在物の観察によれば、t=3600sの試料中にも介在物が存在していた。以上のことから、[mass%O]_T>0.0005では、[mass%O]_TをSiO₂介在物量に対応させてよいと考えられる。

3・2 メタル中介在物の顕微鏡観察

JIS G0555に準じて光学顕微鏡を用いて倍率400倍で介在物の観察を行った。被検面の面積と視野数はJISでは原則として、それぞれ15mm×20mmと60視野である。本実験で採取したメタル試料の形状は、外径2.5mmの棒状であり、10mmの長さで切断した試料の軸方向に平行な面を研磨した。被検面(面積は10mm×2mm)について観察面積0.9~10.7mm²内に存在する介在物を写真撮影した。メタル中介在物がかなり少なかったため、観察視野数は90~1070となり、JISに定められた観察視野数よりも多くなった。なお、観察介在物個数はメタル試料一つにつき原則的に50個としたが、試料中介在物量が極端に少ない試料については観察時間の制約から、観察介在物個数は50個よりも少なくなった。

Fig. 4は介在物の写真の一例である。写真は偏光下のものである。光学作用により一つのガラス質の介在物は球形の場合には四つの白い点の集合となる。メタル中ほとんどの介在物は球形であった。また、エネルギー分散型X線分析装置(EDX)を使用して、加速電圧20kVで介在物組成の

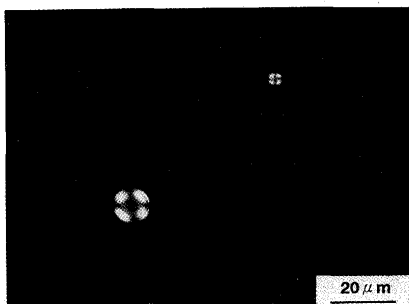


Fig. 4. Microphotograph of the SiO₂ inclusions.

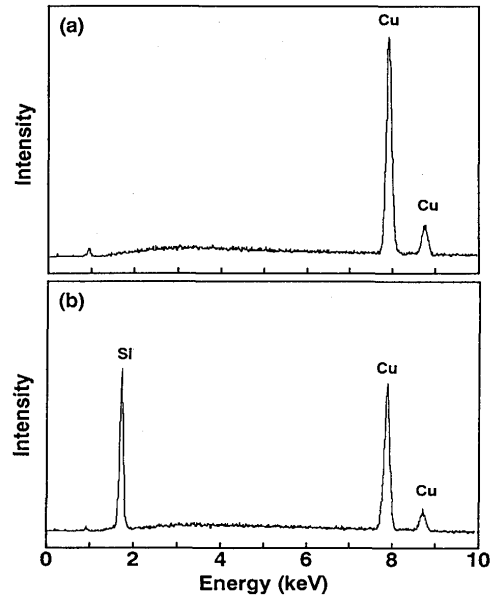


Fig. 5. Intensity of the characteristic X-ray by EDX. (a) matrix (b) inclusion

定性分析を行った結果の一例をFig. 5に示す。母相中の溶解Siは母金属の銅に比べて微量であるために、(a)ではSiの特性X線強度はバックグラウンドと同じレベルになった。(b)は介在物の定性分析結果であるが、Siの他にCuも検出された。これは、一部の電子線は介在物を透過し、母相のCuまで達したためと考えられる。(b)より介在物はSiO₂であることが確認できた。

介在物の写真を、名古屋大学大型計算機センターのビデオ画像入力装置を用いて画像データに変換した。画像解析サブルーチンパッケージ(SLIP, SPIDER)を使用して、介在物の円相当半径を求めた。なお、介在物の検出限界は粒子半径0.25μmであった。これは、0.25μmより小さい介在物は試料に付着した異物、研磨キズと区別することができないためである。

Fig. 6に、介在物の粒径分布の一例を示す。SiO₂介在物は8.25μm以下の粒子である。また、t=67sと606sの粒径分布から、時間経過とともに粒径分布の幅の広がりがみられ、t=3608sの試料では、比較的粒子径の大きい介在物の割合が減少していることがわかる。

介在物の粒径分布をもとに、(2)~(4)式¹⁰⁾により平均粒子半径rと試料中の介在物個数密度N_vを計算した。

$$Z = \{ \sum (1/d_i) \} / n \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$r = \pi / (4z) \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$N_v = (2/\pi) N_A Z \quad \dots \dots \dots (4)$$

ここで、d_iは観察した介在物n個中i番目のものの円相当直径、nは観察した介在物個数、N_Aは単位観察面積当りの介在物個数である。

Fig. 7にr、N_vの経時変化を示す。rはt=1200sまでは若

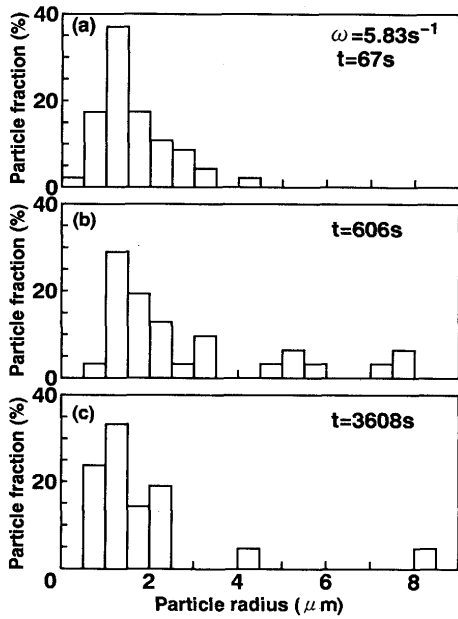


Fig. 6. Apparent size distributions of inclusions.

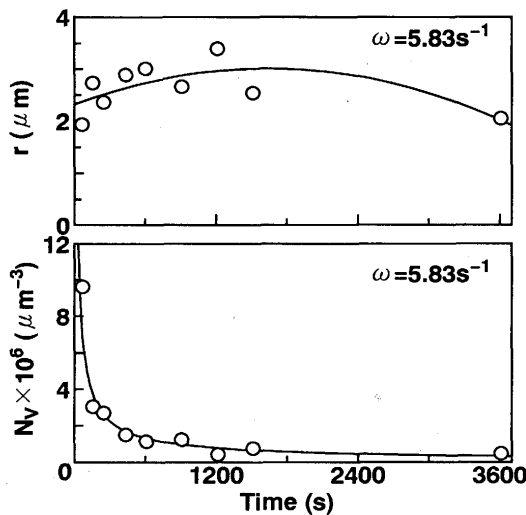


Fig. 7. Changes in the mean inclusion radius, r , and inclusion particle number density, N_v , with time.

干増大する傾向を示し、その後は減少することがわかる。一方、 N_v は実験初期 $t=600s$ までは急激に減少しその後は徐々に減少している。実験初期において攪拌浴中の介在物が凝集・合体することにより r が大きくなり、それと同時に介在物はスラグ中へ除去され、 N_v は減少する。その後、比較的粒径が大きく、メタル中浮上速度が大きい介在物はスラグ中へ除去されることにより r が小さくなり、 N_v も減少すると推定できる。

r と N_v を用いて、(5)式により、 SiO_2 介在物に含まれる酸素量から計算されるメタル中酸素濃度 $[mass\%O]_{T,cal}$ を求めた。

$$[mass\%O]_{T,cal} = \left(\frac{4\pi}{3}\right)r^3 N_v \frac{2M_o \rho_{SiO_2}}{M_{SiO_2} \rho_{Cu}} \times 100 \quad \dots\dots (5)$$

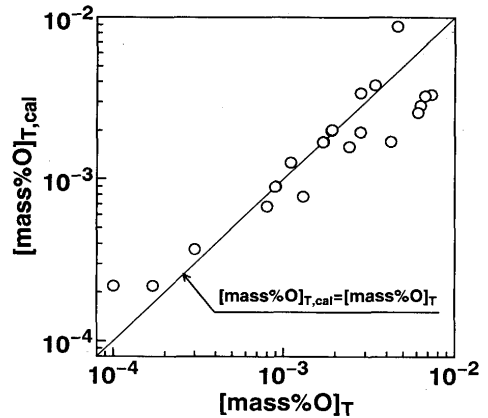


Fig. 8. Comparison of $[mass\%O]_T$ with $[mass\%O]_{T,cal}$.

ここで、 ρ_{SiO_2} は SiO_2 介在物の密度(非晶質 SiO_2 の場合 2200 kg/m^3)¹¹⁾、 ρ_{Cu} はCuの密度(293Kでは 8960 kg/m^3)¹²⁾、 M_o は酸素の原子量、 M_{SiO_2} は SiO_2 の分子量である。

Fig. 8に $[mass\%O]_T$ と $[mass\%O]_{T,cal}$ を比較して示す。 $[mass\%O]_{T,cal}$ は $[mass\%O]_T$ とよく一致したことから、メタル中溶解酸素濃度は小さく、 $[mass\%O]_T$ は介在物量に対応すると考えられる。

3.3 静止浴における介在物除去速度

川和ら¹³⁾は静止銅浴における介在物の浮上実験を行い、介在物の粒径分布関数を仮定して介在物浮上速度を数式化した。これより静止浴では介在物浮上速度はStokes則に従うことを示した。

静止浴($\omega=0s^{-1}$)における介在物除去実験結果を以下に述べる簡単な介在物除去モデルにより考察する。いま、平均粒子半径の大きさの介在物のみがメタル中に存在し、メタルは完全に静止しており、攪拌および自然対流による介在物間の衝突・合体はないと仮定する。介在物の顕微鏡観察から、 $t=64s$ の採取試料中に存在する介在物は半径 $2\mu m$ 以下であった。したがって、川和らの実験の粒子径範囲よりもせまいため粒径分布は考慮せず、平均粒子半径を介在物の代表半径とした。メタル中介在物の浮上速度 v_p はStokes則に従う。

$$v_p = \frac{2(\rho_{Cu} - \rho_{SiO_2})r^2 g}{9\mu} \quad \dots\dots (6)$$

ここで、 g は重力加速度、 μ はメタルの粘性係数である。試料採取の時間間隔内にスラグーメタル界面に到達した介在物はスラグ相に移行すると考える。ただし、介在物のメタルからスラグへの移行時の抵抗は無視する。介在物のスラグへの除去速度式は、 v_p を用いて(7)式のように表される。

$$-\frac{dN_v}{dt} = \frac{A v_p}{V_m} N_{v1} \quad \dots\dots (7)$$

ここで、 N_v は介在物個数密度、 A はスラグーメタル界面積、 V_m はメタル体積、 N_{v1} は試料採取直後の介在物個数密度である。ただし、実験では試料採取の際、メタル浴を石英管

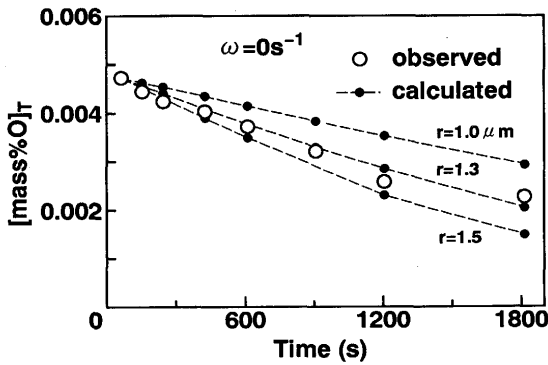


Fig. 9. Calculated change in $[\text{mass}\%O]_T$ with time.

で攪拌して介在物を均一に分散させた後、試料を採取しているの、メタル浴は厳密には静止浴ではない。 N_{V1} を初期値として(7)式を積分すると(8)式が得られる。

$$N_V = N_{V1} - \frac{A_{VP}}{V_m} N_{V1} \cdot t \dots\dots\dots (8)$$

(5)式より(8)式は(9)式のようにになる。

$$[\text{mass}\%O]_T = [\text{mass}\%O]_{T1} - \frac{A_{VP}}{V_m} [\text{mass}\%O]_{T1} \cdot t \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 $[\text{mass}\%O]_{T1}$ は試料採取直後の全酸素濃度である。

Fig. 9に静止浴における $[\text{mass}\%O]_T$ の経時変化を示す。実験値を○で、(9)式から求めた計算値を●で示した。 $r=1.3\mu\text{m}$ とした計算値は実験値とほぼ一致した。一方、顕微鏡観察では、 $t=64\text{s}$ での r は $1.0\mu\text{m}$ であった。川和らの静止浴実験の場合と同様に、本実験でもメタル表面近傍では自然対流が発生していると考えられ、この影響により介在物除去速度が増加したために、顕微鏡観察から得られた r よりもモデルから得られた r のほうがわずかに大きくなったと推察される。以上のことから、完全な静止浴における介在物の浮上速度はStokes則に従うと考えられる。

3・4 攪拌浴における介在物除去速度

3・4・1 速度式による実験結果の整理

溶鋼の脱酸過程における介在物除去速度には一次速度式¹³⁾¹⁴⁾が適用できるので、実験結果を次式で整理した。

$$-\frac{d[\text{mass}\%O]_T}{dt} = k_0 [\text{mass}\%O]_T \dots\dots\dots (10)$$

ここで、 k_0 は介在物除去速度定数である。

Fig.10に $[\text{mass}\%O]_T$ の対数と時間の関係を示す。 $[\text{mass}\%O]_T$ の対数は $240 < t < 1200\text{s}$ で直線的に変化している。直線の傾きは攪拌回転速度に依存しない。

Fig.11に同一攪拌条件でのアルミナるつぼとマグネシアるつぼの実験結果の比較を示した。介在物除去速度に対するるつぼ材質の影響は認められなかった[†]。実験後のるつぼの観察によれば、るつぼはスラグに濡れるため、るつぼ-メ

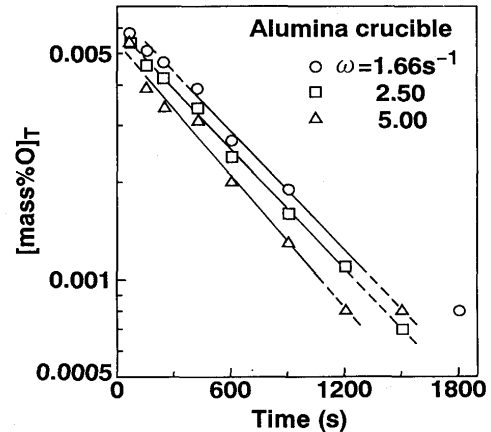


Fig. 10. Typical changes in $\log[\text{mass}\%O]_T$ with time for various rotation speeds, ω .

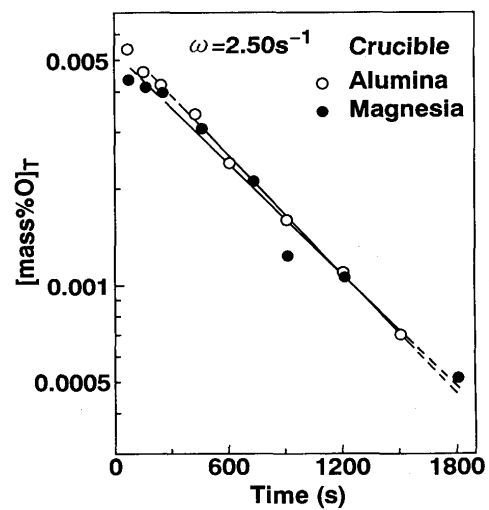


Fig. 11. Effect of crucible material on change in $\log[\text{mass}\%O]_T$ with time.

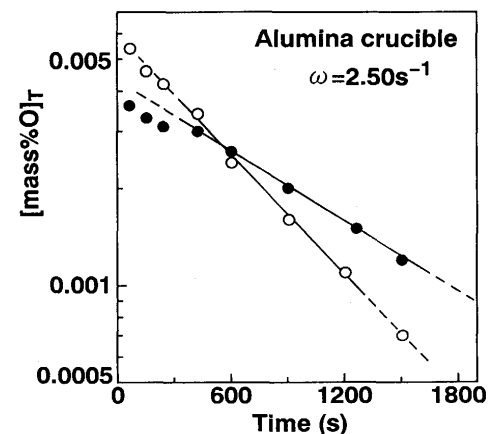


Fig. 12. Effect of initial oxygen concentration on change in $\log[\text{mass}\%O]_T$ with time.

タル界面はスラグの薄い層でおおわれていた。このことから、メタル-るつぼ間の直接の接触がスラグにより妨げられるため、るつぼと介在物間の反応性の差が実験結果に現れなかったと考えられる。

Fig.12に同一攪拌条件下で初期全酸素濃度 $[\text{mass}\%O]_{T0}$

† 川和ら¹³⁾は、介在物と化学的親和力が強いるつぼほど介在物除去速度が速くなると報告している。

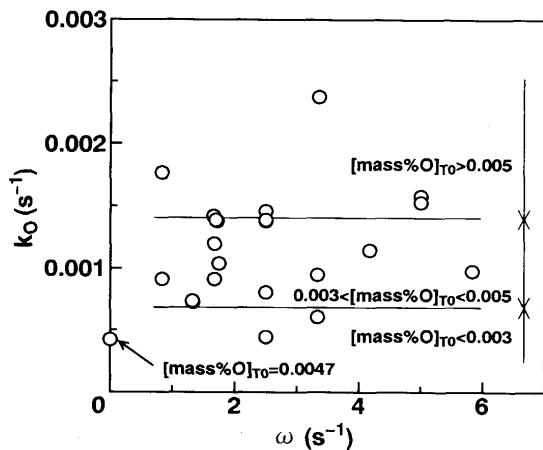


Fig. 13. Relation between rate constant of inclusion removal, k_0 , and ω .

の異なる2つの実験の $\log[\text{mass}\%O]_t$ の経時変化を比較して示した。 $[\text{mass}\%O]_{T_0}$ が高いと、介在物個数密度が大きいか、あるいは大きい粒子がメタル中に多数存在すると考えられ、介在物の凝集・合体、および浮上速度が増加するために介在物除去速度が大きくなったと考えられる。このことについては、今後、詳細に検討する必要がある。

3.4.2 介在物除去速度に及ぼす攪拌回転速度の影響

Fig.13に k_0 と攪拌回転速度 ω との関係を示す。介在物除去速度は初期全酸素濃度 $[\text{mass}\%O]_{T_0}$ により変化したので、 $[\text{mass}\%O]_{T_0}$ で分類して示した。本研究では、攪拌の強化による介在物除去速度の変化は小さいと考えられる。しかし、攪拌浴の k_0 はおおむね静止浴の場合の k_0 よりは大きく、介在物除去速度に対する機械的攪拌の影響を完全には否定できない。

4. 結言

1) 介在物の顕微鏡観察によれば、ほとんどの介在物は粒子半径 $8.25\mu\text{m}$ 以下の球形 SiO_2 介在物であった。また、粒径

分布の経時変化から、攪拌浴では介在物は凝集・合体していると考えられた。

2) $[\text{mass}\%O]_{T,\text{cal}}$ と $[\text{mass}\%O]_T$ がよく一致したことから、 $[\text{mass}\%O]_T$ はメタル中 SiO_2 介在物量に対応し、本実験系はメタル中介在物のスラグへの除去のモデルとして適当である。

3) 静止メタル浴における介在物のスラグへの移行速度は、介在物の浮上速度がStokes則に従うと仮定したモデルで説明できる。

4) 介在物除去速度定数 k_0 は攪拌回転速度にほとんど依存しなかった。しかし、攪拌浴における k_0 は静止浴における k_0 よりは大きくなったことから、介在物除去速度に対する機械的攪拌の影響を完全には否定できない。

5) 同一攪拌条件下では介在物除去速度は初期酸素濃度に依存して変化した。このことから、メタル中介在物粒子分布状態と除去速度との関係を、今後、詳細に検討する必要があると考えられる。

文 献

- 1) 坂尾 弘, 伊藤公允, 鰐部吉基: 鉄と鋼, 57 (1971), p.1863
- 2) 藤沢敏治: 第126・127回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編), (1988), p.89
- 3) 谷口尚司, 菊池 淳: 鉄と鋼, 78 (1992), p.527
- 4) 森 一美, 平沢政広, 新貝 元, 圃中朝夫: 鉄と鋼, 71 (1985), p.1110
- 5) 平沢政広, 森 一美, 佐野正道, 圃中朝夫, 島谷祐司, 岡崎義光: 鉄と鋼, 73 (1987), p.1343
- 6) J.F.Elliott, M.Gleiser and V.Ramakrishna: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. I, (1960), p.8 [Addison-Wesley]
- 7) Y.Bottinga and D.F.Weill: Amer.J.Sci., 269 (1970), p.169
- 8) A.Hendry and H.B.Bell: Trans. Inst. Min. Metall., Sect.C, 83 (1974), C10
- 9) M.S.Bafghi, Y.Ito, S.Yamada and M.Sano: ISIJ Int., 32 (1992), p.1280
- 10) R.T.DeHoff: Quantitative Microscopy, (1968) Chap.5, p.128 [McGraw-Hill]
- 11) 化学便覧 基礎編 (日本化学会編), (1984), p.I-536 [丸善]
- 12) 化学便覧 基礎編 (日本化学会編), (1984), p.I-26 [丸善]
- 13) 川和高穂, 大久保益太: 鉄と鋼, 53 (1967), p.1569
- 14) K.Torsell: Jernkont. Ann., 151 (1967), p.890