

溶融Cu中SiO₂介在物除去速度に及ぼす 初期全酸素濃度の影響

奥村 圭二*・国井 一孝*²・平澤 政廣*・佐野 正道*・森 一美*³

Effect of Initial Total Oxygen Concentration on the Rate of
SiO₂ Inclusion Removal from Molten Cu

Keiji OKUMURA, Kazutaka KUNII, Masahiro HIRASAWA, Masamichi SANO and Kazumi MORI

Synopsis : The effect of initial total oxygen concentration, [mass%O]₀, on the rate of inclusion removal from molten copper has been investigated.

Under the mechanical stirring condition, it is found that the rate constant of inclusion removal, k_0 , is independent of the rotation speed of stirrer, whereas it is dependent on [mass%O]₀. From the results of microscopic observation of inclusion particles with SEM, size distribution of inclusion particles is obtained. The rate constant, k_0 , increases with increasing initial value of particle number density and mean radius of inclusion particle. The change in k_0 with the initial content of inclusion in the metal phase can be interpreted in terms of coagulation of inclusion particles.

Under Ar gas injection stirring condition, k_0 increases with increasing gas flow rate, while it does not apparently depend on [mass%O]₀. In the case of Ar gas injection stirring condition, the effect of coagulation on the rate of inclusion removal is smaller than that under the mechanical stirring condition. It is considered that the inclusion particles are removed from the melt mainly through adhesion to the gas bubble-metal interface.

Key words : inclusion ; deoxidation ; initial oxygen concentration ; particle size distribution ; steelmaking ; inclusion removal rate.

1. 緒言

最近の鋼の高清浄化への厳しい要求に應えるため、溶鋼中に分散している脱酸生成物や巻き込みスラグ等を起源とする非金属介在物の除去機構を明確にすることが必要とされている。攪拌浴中介在物除去機構を解明するには、メタル中介在物の挙動を知る必要があり、介在物除去速度と介在物粒径分布の関係を調べるのが不可欠である。従来、脱酸機構に関して多くの研究¹⁾²⁾がなされており、介在物除去速度と攪拌強度の関係について検討されてきた³⁾。また、介在物除去機構に関して介在物凝集モデルが提案されている⁴⁾⁵⁾。萬谷ら⁶⁾は介在物平均粒径及び個数密度を介在物粒径分布から統計的計算により求め、それらの経時変化から介在物粒子の成長は溶鉄の流動に伴う衝突凝集成長が支配的であると報告している。しかし、彼らの実験では1次脱酸生成物と2次脱酸生成物を分離して定量してはいなかった。一方、Johansenら⁷⁾は、介在物粒子径と個数密度がともに小さい場合には、粒子の凝集体は重要ではないとして介在物の耐火物壁への付着により脱酸速度を説明している。

著者らは、これまでに溶融Cu中SiO₂介在物のスラグへの

除去に関する速度論的基礎研究を行ってきた⁸⁾⁹⁾。スラグ-メタル浴をアルミナ攪拌棒により機械的に攪拌した場合には、介在物除去速度と攪拌回転速度の間に明確な依存関係は存在しなかった。しかし、介在物除去速度はかなりばらついており、このばらつきは初期全酸素濃度の相違に起因すると推定した。また、ガス吹込み攪拌条件下では、介在物除去速度は吹込みガス流量が大きくなるほど増大し、介在物は気泡-メタル界面に付着し、スラグへ除去されると推定した。

本研究では、介在物除去速度と初期全酸素濃度の関係に着目して、介在物の初期粒径分布と介在物除去速度の関係を詳細に検討することにより、攪拌浴中介在物の除去機構を明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

2.1 機械的攪拌の実験

実験装置及び実験方法の詳細は前報⁸⁾に示した通りであるので、ここでは要点のみを記す。

実験には5 kWのSiC抵抗炉を用いた。るつぼはアルミナ

平成5年12月6日受付 平成6年4月8日受理 (Received on Dec. 6, 1993; Accepted on Apr. 8, 1994)

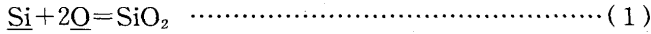
* 名古屋大学工学部 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464-01)

* 2名古屋大学大学院生 (現: 神戸製鋼所) (Graduate Student, Nagoya University, now Kobe Steel, Ltd.)

* 3名古屋大学工学部 (現: 名古屋大学名誉教授) (Faculty of Engineering, Nagoya University, now Professor Emeritus)

製 (46φ×40φ×100mm) 及びマグネシア製 (50φ×38φ×100mm) である。メタルはCu0.2kg, スラグは28mass%Li₂O-58mass%SiO₂-14mass%Al₂O₃の組成の合成スラグ0.03kgである。実験温度は1523Kとした。

Ar雰囲気下でCuを溶解し、(1)式の脱酸反応によりメタル中に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、メタル試料を不透明石英管を用いて採取し、ただちにメタル相とスラグ相の攪拌を開始した。攪拌棒の回転速度ωは0.83~5.83s⁻¹と変化させた。採取試料の全酸素濃度の分析は、不活性ガス融解電量滴定法及び非分散赤外線吸収法により行った。

2・2 ガス吹込み攪拌の実験

実験装置及び実験方法の詳細は前報⁹⁾に示した通りであるので、ここでは要点のみを記す。

実験には12kWのSiC抵抗炉を用いた。るつぼはアルミナ製(46φ×40φ×100mm)である。るつぼ底の中心部には外径3mm, 内径1mmのムライト製ノズル管を、その先端をるつぼ底部から5mm突き出るように取り付けた。ノズルへの送気管の途中に圧力パルス測定装置を取り付け、気泡発生頻度を測定した。吹込みガス流量はマスフローコントローラにより調節した。メタルはCu0.35kg, スラグは28mass%Li₂O-58mass%SiO₂-14mass%Al₂O₃の組成の合成スラグ0.0445kgを用いた。実験温度は1523Kである。

Ar雰囲気下でCuを溶解し、(1)式の脱酸反応によりメタル中に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、メタル試料を採取し、ただちにメタル相とスラグ相の攪拌を開始した。吹込みガス流量V_gは1×10⁻⁵m³/s (1523K, 1.013×10⁵Pa) である。採取試料の全酸素濃度の分析は、機械的攪拌の実験と同じ方法で行った。

2・3 走査型電子顕微鏡による介在物の観察

走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いてメタル中介在物の観察を行った。本実験で採取したメタル試料の形状は、外径2.5mmの棒状である。採取試料を10mmの長さに切断し、縦方向に二等分してその縦断面を研磨した。観察倍率は800倍または3000倍である。ただし、直径0.2μm未満の粒子は研磨剤粒子などとの区別が困難であるため無視した。観察介在物個数は各メタル試料につき50個程度である。試料観察面積は800倍観察では0.2~4.2×10⁻⁶m², 3000倍観察では0.08~0.8×10⁻⁶m²である。観察視野内に入った介在物は、さらに10倍に拡大して写真撮影した。ネガフィルム上の介在物像を名古屋大学大型計算機センターの画像入力装置 (FIVIS) を用いて画像データ化した。画像解析サブルーチンパッケージ (SPIDER) を使用し、個々の介在物の断面積から計算される円相当直径を求めた。

3. 結果と考察

3・1 機械的攪拌の実験

3・1・1 介在物除去速度に及ぼす初期全酸素濃度の影響
前報⁹⁾において介在物除去速度に適用した速度式

$$-\frac{d[\text{mass}\% \text{O}]_T}{dt} = k_0 [\text{mass}\% \text{O}]_T \quad \dots\dots\dots (2)$$

に基づいて実験結果を整理した。ここで、[mass%O]_Tはメタル中全酸素濃度、k₀は介在物除去速度定数である。

Fig. 1に異なる初期全酸素濃度[mass%O]₀並びにAl₂O₃棒回転速度に対する[mass%O]_Tの経時変化を示した。なお、本研究では、[mass%O]₀としては、t≒60sにおける[mass%O]_Tをとる。これは、t<0sではメタル浴は静止しており、メタル中の介在物分布が浴深方向に不均一であったと考えられるためである⁹⁾。ωが小さくても[mass%O]₀が大きいと介在物除去速度が大きく、[mass%O]_Tは低濃度まで迅速に低下することが分かる。[mass%O]₀が高いと、介在物個数密度が大きく、さらに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、及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推察できる。

Fig. 2にk₀と[mass%O]₀の関係を示す。介在物除去速度と攪拌回転速度ωとの明確な相関は認められなかった⁹⁾こと

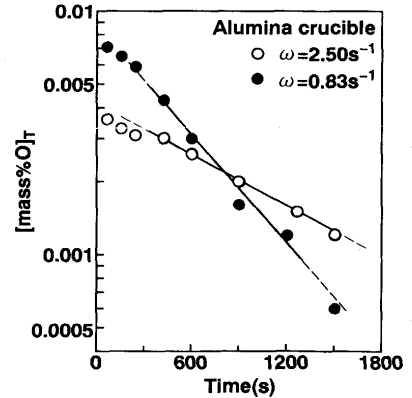


Fig.1. Relation between [mass%O]_T and time.

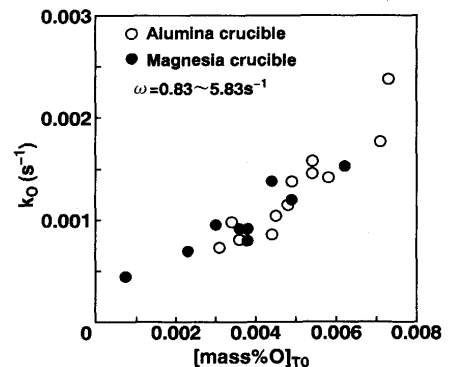


Fig.2. Relation between rate constant of inclusion removal, k₀, and [mass%O]₀.

から、 $\omega=0.83\sim 5.83\text{s}^{-1}$ と変化させたときの k_0 をまとめて示した。また、 \square はアルミナるつぼ、 \bullet はマグネシアるつぼをそれぞれ用いた実験結果である。 \square において、 k_0 は $[\text{mass}\%O]_{T_0}$ の増加に伴って増大している。従来、ガス吹込み及び電磁攪拌条件下では k_0 に対して攪拌強度が影響を与えることがよく知られているが³⁾、本研究の機械的攪拌条件下ではある程度攪拌されたメタル浴からの介在物除去速度は攪拌強度よりもむしろ $[\text{mass}\%O]_{T_0}$ に大きく依存することが明らかである。なお、前報²⁾でも述べたように、るつぼ-メタル界面はスラグ層によって被われていたため、るつぼと介在物の反応性の差が実験結果に現れていない。

3.1.2 メタル中介在物の粒径分布

本実験ではほとんどの介在物のSEM像は円形であり、介在物は球形である。また、エネルギー分散型X線分析装置(EDX)により介在物の定性分析を行った結果、介在物中にはSiのみが検出されたことから、介在物はSiO₂であることが確認できた。

Fig. 3に介在物の粒径分布の測定結果の一例を示す。同一試料についての800倍観察と3000倍観察の測定結果を比較して示した。粒径分布は観察倍率が異なると幾分異なり、3000倍観察の場合では800倍観察の場合には測定しにくい粒子直径0.5 μm 以下の微小な介在物が多く観察されることが分かる。その反面、時間上の制約から3000倍観察では観察面積が小さくなり、粒子直径数 μm の比較的大きな粒子が観察視野に入る確率が減少し、粒径分布が微小粒子径の方へ片寄る傾向がみられる。

なお、前報²⁾より、メタル中溶解酸素量は無視できるほど小さく、メタル試料中には試料採取時のメタルの凝固による2次脱酸生成物は存在していないと考えられる。

3.1.3 介在物除去機構の検討

SEM観察により得られた介在物粒径分布から(3)~(5)式¹⁰⁾を用いて、平均粒子半径 r と個数密度 N_V を求め、これらを使って、介在物除去速度定数 k_0 と介在物粒径分布との関係を調べた。

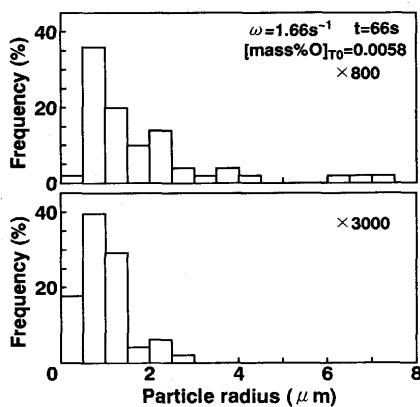


Fig.3. Two dimensional size distribution of inclusions.

$$Z = \{(\sum(1/d_i))\}/n \dots\dots\dots (3)$$

$$r = \pi/4Z \dots\dots\dots (4)$$

$$N_V = (2/\pi)N_A Z \dots\dots\dots (5)$$

なお、 d_i は観察した介在物 n 個中 i 番目の円相当直径、 n は観察した介在物個数、 N_A は単位面積当たりの介在物個数である。

Fig. 2では k_0 と初期全酸素濃度 $[\text{mass}\%O]_{T_0}$ との相関が示されており、介在物除去速度は実験初期のメタル中介在物の分布状態に強く依存していることが分かる。このことを検証するために、 r 及び N_V の初期(~60s)の値、 r_0 及び N_{V_0} をとり、 k_0 との関係を調べた。

Fig. 4に k_0 と r_0 の関係を示す。800倍観察では、 r_0 の増加とともに k_0 が増大している。一方、3000倍観察では k_0 と r_0 の間に明確な相関は認められないが、これは、前述のように3000倍観察では観察面積が小さくなり、 $[\text{mass}\%O]_{T_0}$ として測定される酸素の大部分を含んでいる粒径数 μm 程度の比較的大きな粒子が観察されにくいためである。したがって、800倍観察の結果より、直径数 μm 程度の比較的大きな粒子が介在物除去速度に大きな影響を及ぼしていると考えられる。

Fig. 5は k_0 と N_{V_0} の関係を示した図である。800倍観察では k_0 と N_{V_0} の間に明確な相関はみられない。一方、3000倍観察では k_0 は N_{V_0} の増大に伴って増加する。このことから、800倍観察では測定しにくい直径0.5 μm 以下の微小な粒子(全粒子数の中で圧倒的多数を占めている)が、衝突頻度の点で無視できない役割を果たしていると推察できる。

ここで、介在物粒子間の平均距離 D を平均粒子半径 r で除した無次元平均粒子間距離 D/r を導入する。 D は(6)式¹¹⁾により求められる。

$$D = 0.554N_V^{-1/3} \dots\dots\dots (6)$$

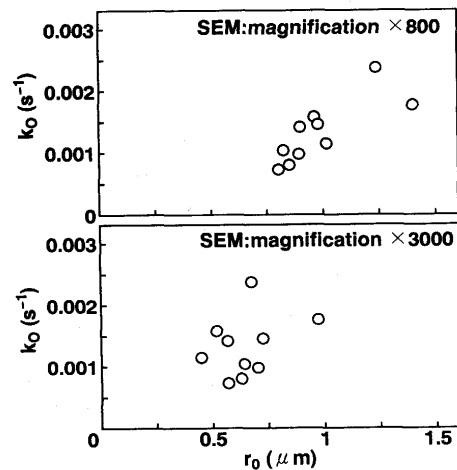


Fig.4. Relation between k_0 and initial mean radius of inclusion particle, r_0 .

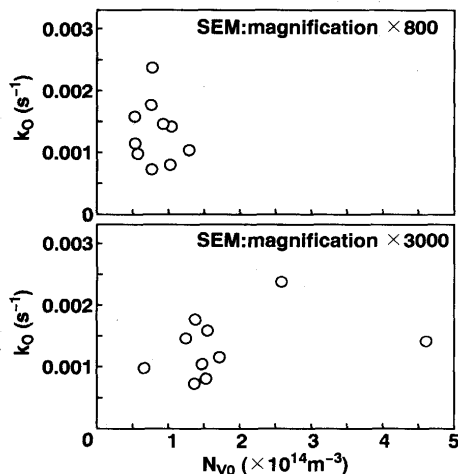


Fig.5. Relation between k_0 and initial value of inclusion particle number density, N_{v0} .

Fig. 6 に初期無次元粒子間距離 D_0/r_0 と $[\text{mass}\%O]_{T_0}$ の関係を示した。ここで, Figs. 4, 5 における k_0 と r_0 , k_0 と N_{v0} の相関を考慮して, r_0 としては 800 倍観察の, N_{v0} としては 3000 倍観察の結果を採用した。図より, $[\text{mass}\%O]_{T_0}$ の増大とともに, D_0/r_0 は小さくなる。

Fig. 7 に k_0 と D_0/r_0 の関係を示す。図において, 多少のばらつきはあるが D_0/r_0 が小さいほど k_0 が大きい。粒子の凝集過程を考えると, 粒径が大きいほど衝突確率が大きくな

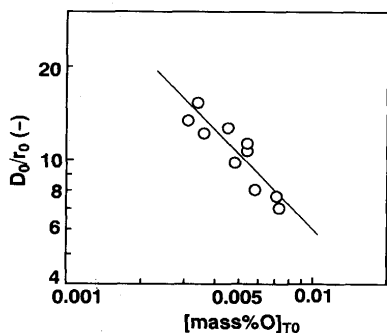


Fig.6. Relation between initial value of non-dimensional mean distance between inclusion particles, D_0/r_0 , and $[\text{mass}\%O]_{T_0}$.

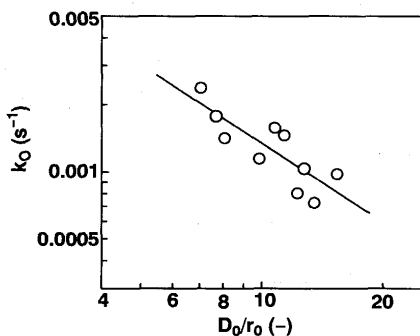


Fig.7. Relation between k_0 and D_0/r_0 .

り, また, 個数密度が大きいほど粒子間距離が小さくなり, 衝突頻度が増大する。したがって, D_0/r_0 が小さいほど介在物の衝突頻度が増加し, 介在物の平均粒径が増大することにより, 介在物の平均浮上速度が増加し, k_0 が大きくなったと考えることができる。以上のことから, 機械的攪拌下での介在物除去速度に対して, 介在物粒子間の凝集が重要な役割を果たしていることが明らかである。

3.2 ガス吹込み攪拌の実験

3.2.1 介在物除去速度に及ぼす初期全酸素濃度の影響

Fig. 8 に, ガス吹込み攪拌を行った場合の異なる初期全酸素濃度 $[\text{mass}\%O]_{T_0}$ について $[\text{mass}\%O]_T$ の経時変化を比較して示した。図において, ガス吹込み攪拌下では介在物除去速度は $[\text{mass}\%O]_{T_0}$ に依存しないことがわかる。(2) 式により介在物除去速度定数 k_0 を求めた。

Fig. 9 に k_0 と $[\text{mass}\%O]_{T_0}$ の関係を示す。図から, ガス吹込み攪拌下では, $[\text{mass}\%O]_{T_0} = 0.009$ の場合を除いて, 多少のばらつきはあるが, k_0 は $[\text{mass}\%O]_{T_0}$ の影響をあまり受けないことが分かる。このことから, ガス吹込み攪拌と機械的攪拌とは介在物除去機構が異なることが推察される。

3.2.2 メタル中介在物粒子の顕微鏡観察

Fig. 10 に粒径分布の測定結果の一例を示す。図において, 800 倍観察の場合に比べて 3000 倍観察の場合, 粒径分布が微小粒子径の方へ片寄る傾向がみられるのは, Fig. 3 に示した

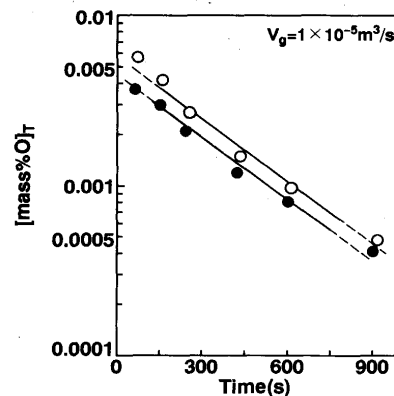


Fig.8. Relation between $[\text{mass}\%O]_T$ and time.

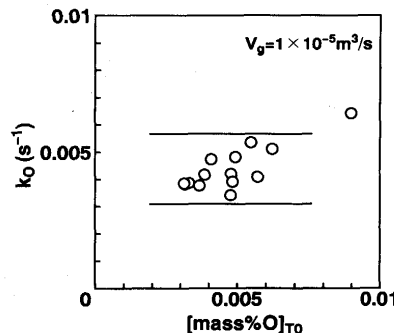


Fig.9. Relation between k_0 and $[\text{mass}\%O]_{T_0}$.

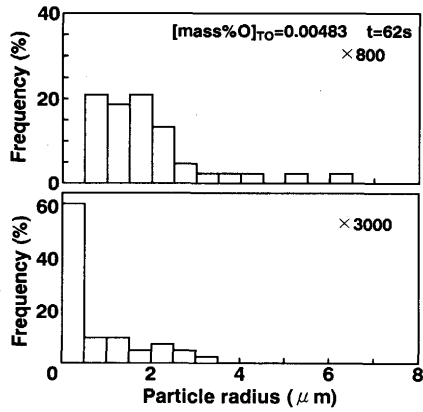


Fig.10. Two dimensional size distribution of inclusions.

機械的攪拌の実験の試料における観察結果と同様である。

Figs.11, 12に800倍観察での r_0 と k_0 , 3000倍観察での N_{v0} と k_0 の関係を示す。図には, $[\text{mass}\% \text{O}]_{T0}$ が $0.0031 \sim 0.0057$ mass%の範囲の実験結果について示した。この場合, Fig. 9より $k_0 \approx 0.004 \text{ s}^{-1}$ である。図より, k_0 は r_0 , N_{v0} によらず一定であり, 介在物除去速度は介在物粒子の粒径分布により変化しないことが分かる。したがって, ガス吹込み攪拌では, 介在物の凝集はメタル浴からの介在物の除去速度にはあまり影響を与えないと考えられる。

3.2.3 介在物除去機構の検討

前報⁹⁾では, メタル中の介在物はArガス気泡に付着してメタル浴を上昇し, スラグ-メタル界面まで運ばれ, そこでスラグ相へ除去されるという除去機構に基づいた数学モデル

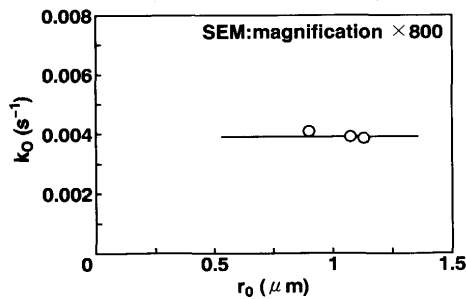


Fig.11. Relation between k_0 and r_0 .

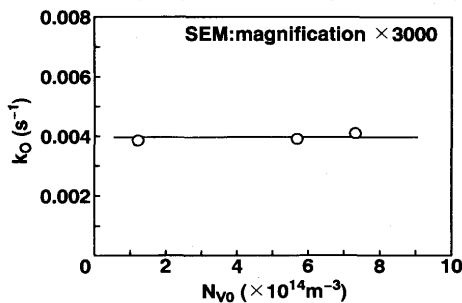


Fig.12. Relation between k_0 and N_{v0} .

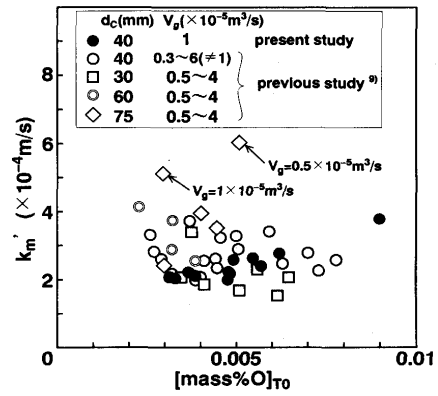


Fig.13. Relation between apparent mass transfer coefficient, k'_m , and $[\text{mass}\% \text{O}]_{T0}$.

により実験結果を説明した。このモデルにおいては, 介在物の気泡表面への移動と気泡-メタル間の溶質の物質移動の相似性を仮定し, みかけのメタル側物質移動係数 k'_m を用いて, 介在物除去速度を次式のように表した。

$$-\frac{d[\text{mass}\% \text{O}]_T}{dt} = k'_m \frac{A_B}{V} [\text{mass}\% \text{O}]_T \dots\dots\dots (7)$$

ここで, A_B はメタル中全気泡表面積, V はメタル体積である。(7)式と(2)式から

$$k'_m \frac{k_0 V}{A_B} \dots\dots\dots (8)$$

となる。本研究の実験結果を(8)式に基づいて整理し, Fig. 13に k'_m と $[\text{mass}\% \text{O}]_{T0}$ の関係を示す。るつば径 d_c 及びガス流量 V_g を変化させた前報⁹⁾の実験結果も同時に示した。るつば内径 $d_c = 30, 40, 60 \text{ mm}$ の実験では, ばらつきは大きいですが, k'_m は $[\text{mass}\% \text{O}]_{T0}$ によらず $1.5 \sim 4.0 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ の範囲内にあり, ガス流量 V_g にも影響されない。本実験の V_g の範囲では気泡径の変化は $7 \sim 18 \text{ mm}$ とそれほど大きくなく, 物質移動係数の変化は小さいと考えられる。したがって, 本実験結果は気泡への介在物の付着除去機構に基づいて合理的に説明できることが明らかである。 $d_c = 75 \text{ mm}$ で, $V_g < 1 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ の場合, k'_m が他に比べて大きくなっている。これらの実験では, 気泡径が大きくなったことから, スラグ-メタル界面積の気泡-メタル界面積に対する比が増加し, スラグ-メタル界面での介在物除去が無視できなくなったと推察できる。

4. 結言

本研究により以下の結論を得た。

- (1) 機械的攪拌条件下では,
 - (i) 初期全酸素濃度 $[\text{mass}\% \text{O}]_{T0}$ の増加に伴って介在物除去速度定数 k_0 が増大したことから, 介在物初期粒径分布が k_0 に対して影響を及ぼしていると考えられる。
 - (ii) 介在物の顕微鏡観察によると, 初期介在物平均粒径 r_0 , 及び初期粒子個数密度 N_{v0} が大きいほど k_0 が大きい。これは

r_0 と N_{v_0} が大きいと介在物粒子の衝突頻度が大きく、介在物の平均粒径が増大することにより、浮上速度が増加するためである。

(iii) 介在物粒子間の衝突頻度の指標として新たに無次元初期介在物粒子間距離 D_0/r_0 を導入し、 k_0 との関係を調べた結果、 D_0/r_0 が小さいほど k_0 は大きくなる。

(2) ガス吹込み攪拌条件下では、

(i) k_0 は $[\text{mass}\%O]_0$ によらずほぼ一定であり、また、 k_0 は初期粒径分布によって変化しないことから、介在物の凝集は k_0 にはあまり影響を与えないといえる。

(ii) 実験結果は、介在物の気泡表面への移動と気泡-メタル間の溶質の物質移動の相似性を仮定した除去モデルにより、合理的に説明できた。

(3) 以上のことから、熔融Cu中 SiO_2 介在物の除去機構に対して、機械的攪拌下では、介在物粒子間の凝集が重要な役割を果たしており、ガス吹込み攪拌下では、介在物が気泡に付着してスラグ相へ除去されるという除去機構が重要な役割を果たしていると解釈できる。

本研究における画像解析には名古屋大学大型計算機センターを利用した。また、本研究の研究費の一部は、文部省科学研究費奨励研究A(平成3年度)の交付を受けた。記して感謝の意を表す。

文 献

- 1) K. Torssel: Jernkont. Ann., **151** (1967), p.890
- 2) U. Lindborg and K. Torssell: Trans. Metall. Soc. AIME, **242** (1968), p.94
- 3) T. A. Engh and N. Lindskog: Scand. J. Metall., **4** (1975), p.49
- 4) K. Nakanishi and J. Szekely: Trans. ISIJ, **15** (1975), p.522
- 5) S. Linder: Scand. J. Metall., **3** (1973), p.137
- 6) 萬谷志郎, 小川晴久, 不破 祐: 鉄と鋼, **64** (1978), p.1694
- 7) S.T.Johansen, F. Boysan and T. A. Engh: Proc.4th Japan-Nordic Countries Jt-Sympo. Soc. Technol. Process Metall., (1986), p.182 [ISIJ]
- 8) 奥村圭二, 平澤政廣, 佐野正道, 森 一美, 袴田成彦, 北澤 真: 鉄と鋼, **80** (1994), p.107
- 9) 奥村圭二, 伴 雅人, 平澤政廣, 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, **80** (1994), p.201
- 10) R. T. DeHoff: Quantitative Microscopy, (1968) Chap. 5, p.128 [McGraw-Hill]
- 11) S. Chandrasekhar: Rev. Modern Physics, **15** (1943), p.86