

熔融 SiO₂-CaO-MgO 系スラグの粘度に及ぼす TiO₂ の影響

Effect of TiO₂ on the Viscosity of Molten Slag in SiO₂-CaO-MgO System

中本将嗣*・積川靖弘**・清瀬明人***・李俊昊****・田中敏宏*****

Masashi NAKAMOTO, Yasuhiro TSUGAWA, Akihito KIYOSE, Jonhoo LEE and Toshihiro TANAKA

(Received September 16, 2005)

The viscosity of molten SiO₂-CaO-MgO-TiO₂ slag was measured using a rotating cylinder method at the concentration of TiO₂ 0~20 mass% at 1673 K. At SiO₂:CaO:MgO=60:25:15, 55:30:15 and 50:35:15 (mass% ratio), the viscosity of molten SiO₂-CaO-MgO-TiO₂ slag decreased with increasing the concentration of TiO₂. The experimental results were compared with the calculated results from Urbain's model which reproduced well the present experimental values in molten SiO₂-CaO-MgO-TiO₂ slag.

Key Words: Viscosity, Molten Slag, TiO₂.

1. 緒言

鋼の連続铸造においてモールドフラックスの主な目的は溶鋼上面の酸化防止、溶鋼から浮き上がってきた介在物の捕捉、溶鋼上面の保温、鋳型と鋼との熱伝達、鋳型と鋼との潤滑・緩衝である¹⁻⁴⁾。モールドフラックスは SiO₂, CaO, Al₂O₃ を主成分とした酸化物から構成されており、上記の役割を果たすためには各酸化物の成分を制御する必要がある。

一方、近年数 μm 以下の微小な酸化物を変態核、析出物の核として有効に利用する新しい材質制御技術の開発がオキサイド・メタラジの研究として進められている⁵⁻⁹⁾。ここで、凝固時に酸化物を生成させることは鋼中に酸化物を微細に分散させる有力な方法の一つである。通常の Al キルド鋼では、Al の脱酸力が強いので、溶鋼中の溶存酸素は低く、凝固中の酸化物の晶出は極めて少ない。そこで、凝固時に酸化物を生成させるために、Al と比較して脱酸力が弱く、凝固前に溶存酸素が含有される Ti 等による脱酸法が用いられる。このような Ti が溶鋼中に多く含まれている高 Ti 鋼を連続铸造する際には、フラックス中の SiO₂ が還元されると同時に Ti が酸化して生成した TiO₂ がフラックス中に取り込まれ、フラックスの組成が大きく変化する¹⁰⁾。このとき、粘度などの

特性も変化し、铸造した鉄鋼に表面欠陥を生じたり、操業の不安定を引き起こしたりと本来のモールドフラックスとしての役割を果たさない原因となる¹⁻³⁾。つまり、フラックスの粘度に対する TiO₂ の影響を知る必要がある。

そこで、本研究では TiO₂ を含むスラグの粘度を測定することにより、TiO₂ の粘度に対する影響を調査することを目的とした。連続铸造中の還元反応によって濃度の変化が予想される SiO₂, TiO₂ を含む溶融スラグの粘度は SiO₂-Al₂O₃-TiO₂ 系¹¹⁾, SiO₂-CaO-TiO₂ 系¹²⁻¹⁴⁾, SiO₂-FeO-TiO₂ 系¹⁵⁾, SiO₂-K₂O-TiO₂ 系¹³⁾, SiO₂-Li₂O-TiO₂ 系¹³⁾, SiO₂-MgO-TiO₂ 系¹³⁾, SiO₂-MnO-TiO₂ 系¹⁶⁾, SiO₂-Na₂O-TiO₂ 系¹³⁾, SiO₂-CaO-Al₂O₃-TiO₂ 系¹¹⁾, SiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃-TiO₂ 系^{17,18)} において測定されている。一般的なスラグ成分 SiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃ については TiO₂ を含む 5 元系まで測定されているが、SiO₂-CaO-MgO に TiO₂ を加えた系については報告例がない。また、SiO₂-CaO-MgO-TiO₂ 系は Fig.1 に示すように 1673 K において SiO₂-CaO-MgO 系から TiO₂ に向かって液相領域が大きく広がっており¹⁹⁾、スラグの粘度に対する TiO₂ の影響の調査に対して有用な系であると言える。そこで、本研究では SiO₂-CaO-MgO-TiO₂ 系に関して、連続铸造中の TiO₂ の濃度の変化として考えられる 0~20 mass% TiO₂¹⁰⁾ を含有するスラグ

* 大阪大学大学院学生 マテリアル生産科学専攻 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

Graduate Student, Osaka University (2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan)

** 大阪大学学生 現：三宝伸銅工業株 (〒590-0906 堺市三宝町 8-374)

Student, Osaka University, now with Sambo Copper Alloy Co., Ltd. (8-374 Sambo, Sakai, Osaka 590-0906, Japan)

*** 新日本製鐵株式会社 技術開発本部 環境・プロセス研究センター (〒293-8511 千葉県富津市新富 20-1)

Steelmaking R&D Div., Environment & Process Technology Center, Technical Development Bureau, Nippon Steel Corporation (20-1 Shintomi, Futtsu, Chiba 293-8511, Japan)

**** Division of Materials Science and Engineering, Korea University (5-1 Anam-dong, Sungbuk-ku, Seoul 136-713, Korea)

***** 大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University (2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan)

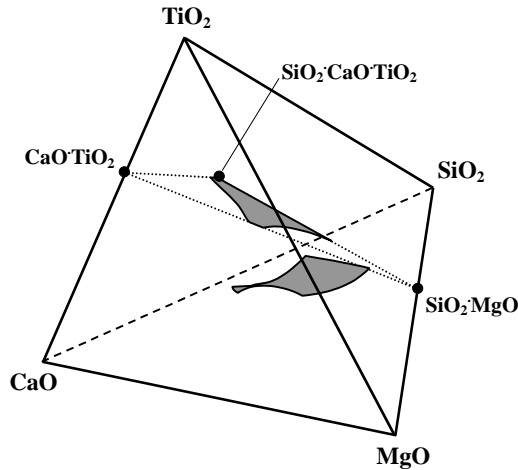


Fig.1 Liquid region at 1673 K for SiO₂-CaO-MgO-TiO₂ system¹⁹⁾.

の粘度に対する TiO₂ の濃度依存性を 1673 K において 3 つの SiO₂:CaO:MgO 比に対して調査した。

2. 実験

実験試料には試薬の SiO₂, CaCO₃, MgO, TiO₂ 粉末を用いた。CaCO₃ を大気雰囲気下, 1273 K, で 5 h か焼して CaO を作製した後, SiO₂, CaO, MgO, TiO₂ を Table 1 の組成で秤量の上, 乳鉢で粉碎, 混合する。Table 1 において Sample A~C, D~F, G~I は SiO₂:CaO:MgO の質量比がそれぞれ 60:25:15, 55:30:15, 50:35:15 で TiO₂ 濃度を 0, 10, 20 mass% と変化させた試料である。混合した試料を測定用の Fe のつぼに充填し, Ar ガス(1 L/min(s.t.p.))を流通させながら 150 K/h で 1673 K まで昇温後, 5 h 保持して予備溶解させた。つぼの内径, 高さはそれぞれ 45, 100 mm である。測定に必要な試料を得るために充填, 溶解を 3 度繰り返した後, 粘度測定を行った。

回転円筒法による粘度測定に用いた装置を Fig.2 に示す。装置は高温粘度試験炉と回転円筒型粘度計から構成されている。予備溶解した試料の入った Fe のつぼを高温粘度試験炉の均熱帯部分に置く。Ar 3 L/min(s.t.p)を流通させながら 150 K/h で 1673 K まで昇し 1 h 保持する。ゼロ点調整した回転円筒型粘度計にスピンドルを取り付けた W 棒を接続し, スピンドルを融体試料に浸入させ測定を開始する。4 つの回転速度で測定を行い, それぞれの回転速度における測定値の平均を試料の粘度とした。なお, 粘度計は標準溶液として 90, 100 % グリセリン水溶液, シリコンオイルを用いて校正している。これらの粘度はそれぞれ 0.145, 0.749, 0.975 Pa·s である。

3. 結果と考察

熔融 SiO₂-CaO-MgO 系スラグにおける 1673 K の粘度の測定結果を Machin らの結果^{29,30)}とともに Fig.3 に示す。本測定値と Machin らの結果はほぼ同程度の値であり, Machin らの結果と同様に SiO₂ の減少により粘度が低下するという組成依存性を示している。Fig.4 は SiO₂:CaO:MgO 比を一定にして TiO₂ 濃度を変化させた際の粘度の測定結果であり, 質量

Table 1 Composition of slag samples (mass%) and measured viscosities (Pa·s).

Sample	SiO ₂	CaO	MgO	TiO ₂	Viscosity
A	60.0	25.0	15.0	0.0	1.66
B	54.0	22.5	13.5	10.0	0.77
C	48.0	20.0	12.0	20.0	0.45
D	55.0	30.0	15.0	0.0	0.98
E	49.5	27.0	13.5	10.0	0.49
F	44.0	24.0	12.0	20.0	0.31
G	50.0	35.0	15.0	0.0	0.56
H	45.0	31.5	13.5	10.0	0.34
I	40.0	28.0	12.0	20.0	0.22

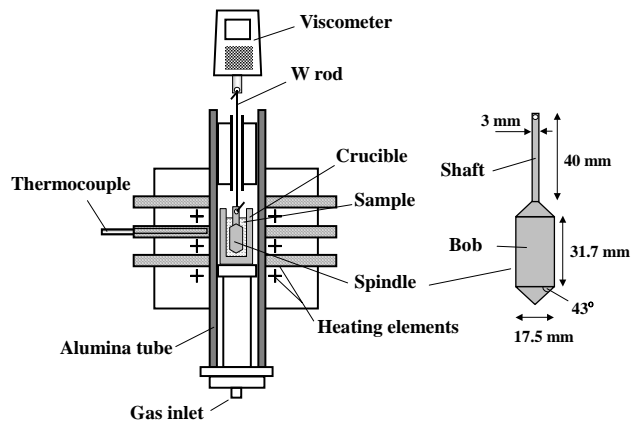


Fig.2 Apparatus for viscosity measurements.

比で MgO:SiO₂+CaO=15:85 の平面内に示している。Fig.4 において SiO₂:CaO:MgO 比が一定のとき TiO₂ が増加するに従い粘度が減少している。熔融 SiO₂-CaO-TiO₂ 系スラグにおける Schenck¹²⁾, Dingwell¹⁴⁾の測定値を Fig.5 に示す。測定者間でばらつきは見られるが, SiO₂:CaO 比に関係なく TiO₂ は粘度を下げる傾向にあり, Fig.4 に示した本測定結果から熔融 SiO₂-CaO-TiO₂ 系スラグに MgO を加えた場合においても TiO₂ は粘度を減少させる挙動を示すことがわかる。また, Fig.4 と 5 から熔融 SiO₂-CaO-TiO₂ 系スラグに MgO を添加した場合には粘度が低下していることがわかる。

熔融スラグ, スラックスの粘度推算についてはスラグの化学組成と温度の関数として経験的に定式化され, 多数の粘度式が提案されており, 現在ではスラグの構造に関するパラメータや熱力学量を変数とする粘度式が報告されている(例えば, Urbain²²⁻²⁴⁾, Riboud²⁵⁾, Iida²⁶⁾, Seetharaman²⁷⁻²⁹⁾, Zhang^{30,31)}, Nakamoto³²⁾). Mills³³⁾ は Urbai らのモデルがその簡便さにより, 熔融シリケートスラグの粘度の評価において最も幅広く利用されているモデルの1つと報告している。そこで, 熔融 SiO₂-CaO-MgO-TiO₂ 系スラグにおける本研究の測定値と Urbai らのモデルによる計算値との比較を行った。

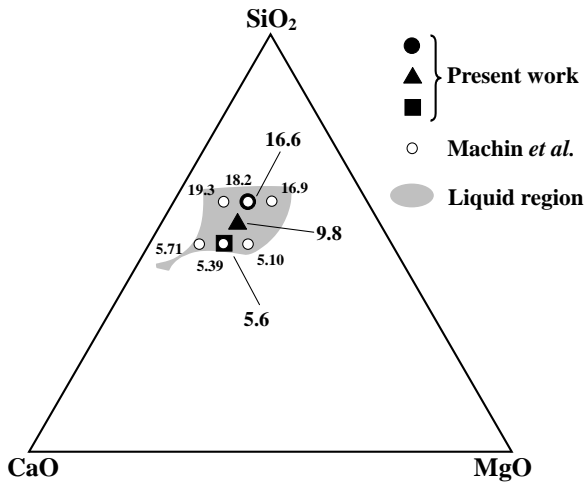


Fig.3 Viscosity measurement results (Poise=10 Pas) and results of Machin *et al.*^{20,21)} for SiO₂-CaO-MgO system at 1673 K.

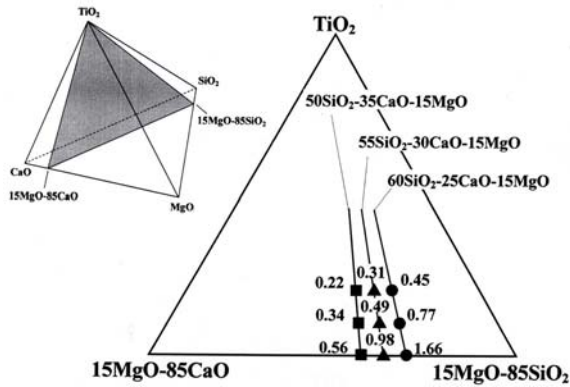


Fig.4 Experimental results of Viscosity (Pa.s) for SiO₂-CaO-MgO-TiO₂ system at 1673 K.

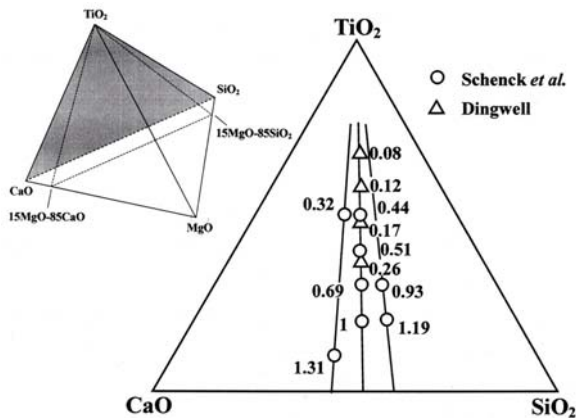


Fig.5 Experimental data of Viscosity (Pa.s)^{12, 14)} for SiO₂-CaO-TiO₂ system at 1673 K.

Urbain ら²²⁻²⁴⁾ のモデルではスラグ成分を以下に示す 3 つのカテゴリーに分類している。

(i) 網目形成酸化物

$$X_G = X_{SiO_2} + X_{P_2O_5}$$

(ii) 網目修正酸化物 フッ化物

$$X_M = X_{CaO} + X_{MgO} + X_{Na_2O} + X_{K_2O} + 3X_{CaF_2} + X_{FeO} + X_{MnO} +$$

$$2X_{TiO_2} + 2X_{ZrO_2}$$

(iii) 両性酸化物

$$X_A = X_{Al_2O_3} + X_{Fe_2O_3} + X_{B_2O_3}$$

上式中の X_i は各成分 i のモル分率である。

また、粘度の温度依存性が Weymann の式³⁴⁾に従うとし、以下の式により粘度を記述している。

$$\eta = A \cdot T \cdot \exp(10^3 \cdot B / T), \quad (\text{単位: Poise} = 10 \text{ Pas}) \quad \dots(1)$$

ここで、 A は

$$-\ln A = 0 \cdot 2693 \cdot B + 11.6725 \quad \dots(2)$$

のように B の関数となっており、 B は次式で表される。

$$B = B_0 + B_1 \cdot X_G^* + B_2 \cdot (X_G^*)^2 + B_3 \cdot (X_G^*)^3 \quad \dots(3)$$

A, B の単位はそれぞれ(Poise/K)および(K)である。

X_G^* は網目形成酸化物の“規格化された”モル分率であり、

$$X_G^* = X_G / (1 + X_{CaF_2} + 0.5 X_{FeO_{1.5}} + X_{TiO_2} + X_{ZrO_2}) \quad \dots(4)$$

で与えられる。パラメータ B_0, B_1, B_2, B_3 は Table 2 中の式で表され、 α は式(4)と同じ因子で“規格化された”網目修正酸化物 フッ化物のモル分率 X_M^* 、および両性酸化物のモル分率 X_A^* を用いて、次の(7)式で与えられている。

$$X_M^* = X_M / (1 + X_{CaF_2} + 0.5 X_{FeO_{1.5}} + X_{TiO_2} + X_{ZrO_2}) \quad \dots(5)$$

$$X_A^* = X_A / (1 + X_{CaF_2} + 0.5 X_{FeO_{1.5}} + X_{TiO_2} + X_{ZrO_2}) \quad \dots(6)$$

$$\alpha = X_M^* / (X_M^* + X_A^*) = X_M / (X_M + X_A) \quad \dots(7)$$

Fig.6 は熔融 SiO₂-CaO-MgO-TiO₂ 系の本測定値に対して TiO₂ の濃度依存性と Urbain らのモデルによる計算結果を示して

Table 2 Equations for B -parameters in Urbain, *et al.* model²²⁻²⁴⁾ for viscosity.

$B_0 =$	13.8	+	39.9355	α	-	44.049	α^2
$B_1 =$	30.481	-	117.1505	α	+	129.9978	α^2
$B_2 =$	-	40.9429	+	234.0486	α	-	300.04 α^2
$B_3 =$	60.7619	-	153.9276	α	+	211.1616	α^2

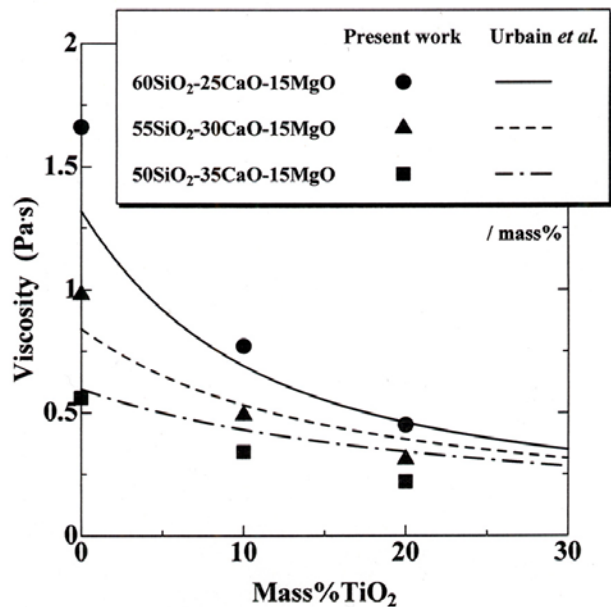


Fig. 6 Comparison between experimental results and calculated

viscosity values from Urbain, *et al.* model²²⁻²⁴).

いる。Urbain らのモデルによる計算結果は TiO₂ の濃度の増加により粘度が減少する傾向を示しており、本実験結果における TiO₂ の濃度依存性を良く再現している。これより熔融 SiO₂-CaO-MgO-TiO₂ 系スラグにおける本実験の組成領域において粘度の推算には Urbain らのモデルが適用できることがわかる。

4. 結言

本研究では熔融 SiO₂-CaO-MgO-TiO₂ 系スラグの粘度に及ぼす TiO₂ の濃度依存性を明らかにするために、SiO₂-CaO-MgO-TiO₂ 系で 0~20 mass% TiO₂ を含有する熔融スラグの粘度を回転円筒法により 1673 K において測定した。また、その測定値と Urbain らのモデルによる計算値との比較を行った。熔融 SiO₂-CaO-MgO 系スラグにおいて本研究での組成領域では TiO₂ は粘度を減少させることがわかった。また、Urbain らの粘度モデルは熔融 SiO₂-CaO-MgO-TiO₂ 系における本測定値の組成依存性を再現することがわかった。

引用文献

- 1) 浅野 鋼一: 日本金属学会会報, **19** (1980), 724.
- 2) K. C. Mills: Steelmaking conference proceedings, (1991) 121.
- 3) 徳光 直樹: 高温学会誌, **19** (1993) 97.
- 4) K. C. Mills: ISIJ International, **43** (2003) 1479.
- 5) J. Takamura and S. Mizoguchi: Proceedings of The Sixth International Iron and Steel Congress, (1990) 591.
- 6) S. Ogibayashi, K. Yamaguchi, M. Hirai, H. Goto, H. Yamaguchi and K. Tanaka: Proceedings of The Sixth International Iron and Steel Congress, (1990) 612.
- 7) 後藤 裕規, 宮沢 憲一, 山田 亘, 田中 和明: 鉄と鋼, **80** (1994) 25.
- 8) H. Goto, K. Miyazawa, W. Yamada, and K. Tanaka: ISIJ International, **35** (1995) 708.
- 9) K. Miyazawa: Science and Technology of Advance Materials, **2** (2001) 59.
- 10) A. Kiyose, K. Miyazawa, W. Yamada, K. Watanabe and H. Takahashi: ISIJ International, **36** (1996) S155.
- 11) V. Martin and R. Weber: Archiv fur das Eisenhüttenwesen, **36**(1965), 1.
- 12) V. Schenck and G. Froberg: Archiv fur das Eisenhüttenwesen, **33** (1962) 1.
- 13) 中村 崇, 森永 健次, 柳ヶ瀬 勉: 日本金属学会誌, **41** (1977) 1300.
- 14) D. B. Dingwell: American Mineralogist, **77**(1992) 270.
- 15) P. Kozakevitch: Rev. Metallurg., **9** (1949) 572.
- 16) 山羊 繁, 溝口 数一, 杉之原 幸夫: 九州工業大学研究報告, **40** (1980) 33.
- 17) J. V. D. Colf and D. D. Howat: J. South African Inst. Min. Metall, **79** (1979) 255.
- 18) D. Xie, M. Yuwen and G. Zhaoxin: Gangtie, **21**(1986) 6.
- 19) M. Kowalski, P. J. Spencer and D. Neuschütz: Slag Atlas 2nd Ed., (1995) 178.
- 20) J. S. Machin, T. B. Yee and D. L. Hanna: Journal of The American Ceramic Society, **35** (1954) 322.
- 21) J. S. Machin and T. B. Yee: Journal of The American Ceramic Society, **37** (1954) 177.
- 22) G. Urbain, F. Cambier, M. Deletter and M. R. Anseau: Trans. J. Br. Ceram. Soc., **80** (1981) 139.
- 23) G. Urbain: Rev. Int. Hautes Temp. Refract, **11** (1974) 133.
- 24) G. Urgain: Steel Research, **58** (1987) 111.
- 25) P. V. Riboud, Y. Roux, L.-D. Lucas and H. Gaye: Fachber. Htttenprax. Metallweiterverarb., **19** (1981) 859.
- 26) T. Iida, H. Sakai, Y. Kita and K. Murakami: High Temp. Mater. and Proc., **19** (2000) 153.
- 27) D. Sichen, J. Bygden and S. Seetharaman: Metall.Mater.Trans.B, **25B** (1994) 519.
- 28) F. -Z. Ji, D. Sichen and S. Seetharaman: Metall.Mater.Trans.B, **28B** (1997) 827.
- 29) S. Seetharaman, Du Sichen and F.-Z. Ji: Metall.Mater.Trans.B, **31B** (2000) 105.
- 30) L. Zhang and S. Jahanshahi: Metall.Mater.Trans.B, **29B** (1998) 177.
- 31) L. Zhang and S. Jahanshahi: Metall.Mater.Trans.B, **29B** (1998) 187.
- 32) M. Nakamoto, J. Lee and T. Tanaka: ISIJ International, **45** (2005) 651.
- 33) K. C. Mills, L. Chapman, A. B. Fox and S. Sridhar: 6th Int. Conf. Slags Fluxes Molten Salts, **1** (2000) 1.
- 34) H. D. Weymann: Kolloid Z. Z. Polymer, **181** (1962) 131.