

反応温度低下に伴う新しい精錬法に関わる基礎物性に関する研究

大阪大学・工・マテリアル応用工学専攻 中本将嗣

1. はじめに

地球温暖化問題は従来の地球環境問題を超越する地球全体の問題であること、その影響が超長期に及ぶこと、エネルギー消費と係わり、経済発展、人口問題、南北問題等広範囲の視野が必要であること等人類に課せられた 21 世紀の重要課題の一つである。1997 年 12 月の COP3 京都会議（気候変動枠組条約締約国会議）の合意により我が国においても省エネルギーの強化や地球温暖化対策推進法の制定等の温暖化防止のための対応策を打ち出している¹⁾。

これらの地球環境問題の解決に対して、物質やエネルギーの取り扱いに長けた材料学が果たす役割は極めて大きい²⁾。特に高温の乾式により行われる精錬プロセスにおいて多量に使用されるエネルギーを減少させる、つまり、プロセスを低温化することは実現可能な方法の一つとして考えられる。

鉄鋼業においても日本全体のエネルギー消費の 6 ~ 7 % を占める現在の高炉プロセスにおいて省エネルギーへの社会的ニーズは極めて高く、高炉法の利点を継承しさらにエネルギー効率を高めた総合的な製鉄システムの構築が期待されている。そのため、「エネルギー半減・環境負荷ミニマム新高炉製鉄法に関する研究」として産・学・官に渡る 18 機関により現行のプロセスを改善すべくさまざまな観点から研究が進められており還元鉄とスラグの溶融温度低下に関する研究が基本的な骨組みに組み込まれている³⁾。これは高炉プロセスにおいて低温化をすすめると現行のスラグ組成ではスラグの粘度が急激に上昇し、炉内あるいは出滓の際にスラグの流動性が維持できなくなるためであり、溶融をとまなうプロセスにおける粘性の重要性が示唆される。

鉄鋼のみならず非鉄金属の精錬においても融点の高い難溶性のスラグを低温で溶融するために溶剤を添加している。これは融点を低下させること以外に粘性を低下させ、均一なスラグ相を得るためである⁴⁾。精錬過程において金属とスラグの界面において化学反応が局所的に進行していると、それに対して界面張力の勾配ができ界面流動が発生する。このような現象は Marangoni 効果と呼ばれ、相本体中の流動との相互作用により、物質や熱の移動速度に大きな影響を与える⁵⁾。最近ではできるだけスラグの量を少なくしてスラグ相への目的金属の溶解損失を減らすために溶剤の使用を制限する傾向が強⁴⁾、溶剤を用いない低融点スラグの設計にあたりスラグの粘度の情報も必要である。

連続鋳造におけるモールドパウダーの役割は金属表面の酸化防止や保温のみならずモールド/メタル界面における潤滑、鏝片とモールド間の均一熱移動、鋼中の酸化物の吸収・除去など多岐にわたる。これらからモールドフラックスにより形成されるスラグの粘度が重要であることがわかる。特に鋼中に存在する複合脱酸剤の副産物である Al_2O_3 のモールドフラックスへの溶解による粘度への影響は重要である。 Al_2O_3 は両性酸化物であり Al が酸素を 4 配位して SiO_2 と同様な 4 面体の構造をとり酸性酸化物として作用する場合と Al が酸素を 6 配位して 8 面体の構造をとり塩基性酸化物として作用する場合では粘性に与える影響が異なる⁶⁾。これは脱酸プロセスに

おけるスラグへの Al_2O_3 の溶解についても同様で、 Al_2O_3 の両性挙動の粘度への挙動を調査することは精錬プロセスにおいて重要である。

しかしながら、上記したプロセスにおけるスラグの組成範囲において粘度の測定値は完全に網羅されておらず、低温化プロセスにおける粘度設計を行うにあたり、広範囲の組成に適用可能な粘度推算モデルの開発が期待される。

そこで低温化プロセスの実現に目指した低融点かつ低粘度スラグ設計を念頭において本研究では溶融シリケート系スラグの粘度推算モデルの導出を行った。

2. 溶融シリケート系スラグの粘度推算モデルの導出

2-1 本研究の目的と背景

各プロセスにおける粘度の重要性からプロセスを低温化つまり低融点スラグを設計するにあたり粘度の推算が必要である。しかしながら、これまでに様々な粘度推算式が報告されているが上記のような広組成域にわたる粘度推算式は導出されていない。本研究では溶融シリケート系の粘度モデルを溶融スラグの構造と陰イオンの挙動に着目し、かつ熱力学データベースで扱う物理量と連結し低温化に伴う低融点かつ低粘度溶融スラグ設計の足がかりを得る。

2-2 研究手法とその特徴

高温融体の粘度は、基本的には運動量が徐々に伝達される際の伝わりにくさと定義されており、せん断力がかかった際、融体内に「hole (ホール)」を作り、そこに「流動単位」が落ち込んで流動が生じるというモデルが考えられている。ホールの生成が困難であったり、あるいはそのホールに流動単位が入り難ければ粘度は大きくなる。溶融イオンは種々のイオンからなるイオン性融体であり、陽イオンよりも大きい陰イオン（錯イオンも含む）が流動性を支配していると考えられている（陰イオンプロセス）。 SiO_2 は固体状態において SiO_4^{4-} の周りに 4 つの O^{2-} を正四面体位置に持ち（4 配位）、頂点の O^{2-} を共有して網目状の 2 次元、3 次元構造を作っている。 SiO_2 系融体でも揺らぎはあるが基本的にはこの構造に変化がなく粘度の高い網目構造を形成している^{7, 8)}。 CaO などの塩基性酸化物を添加した場合には融体中にホールが形成されると考えそのホールの大きさや数に着目して粘度推算モデルの導出を進めた。

2-3 溶融シリケート系スラグの粘度推算モデルの導出

本研究ではまず、Zhang & Jahanshahi⁹⁾ の取り扱いと同様に、シリケート系融体中の自由酸素イオン濃度 N_{O_2} 、非架橋酸素濃度 N_0 に着目する。ただし、Zhang らは自由酸素イオン濃度 N_{O_2} と架橋酸素濃度 N_{O_0} に着目し、これらを高次の多項式で表現して粘度の実測値を再現するように係数を決めている。本研究では「流動単位」がホールの大きさ v に相当すると仮定する。流動単位の数 n は、 N_0 で決まるが、自由酸素イオン濃度 N_{O_2} もホールを提供するので、これも併せて考慮すると系全体に存在するホールの体積は $v \cdot (N_0 + N_{O_2})$ になる。た

だし、純粋なSiO₂融体も流動性をもっているので、純粋なSiO₂中のホールの大きさを α' とする。

活性化エネルギーはホールの全体積が増加するほど小さくなると仮定する。ただし、ホール大きさが活性化エネルギーに与える寄与は、次式で与えられると仮定する。

$$\begin{aligned}
 E_v &= \frac{E'}{(\beta')^{1/2} + \{(N_{O^-} + N_{O^{2-}}) \cdot \alpha'\}^{1/2}} \\
 &= \frac{E'}{(\beta')^{1/2}} \\
 &= \frac{E}{1 + \{(N_{O^-} + N_{O^{2-}}) \cdot \frac{\alpha'}{\beta'}\}^{1/2}} \\
 &= \frac{E}{1 + \{(N_{O^-} + N_{O^{2-}}) \cdot \alpha\}^{1/2}} \quad \dots(1)
 \end{aligned}$$

ここで、 E は純粋SiO₂の粘度の活性化エネルギーから見積もることができる。 α は、純粋なSiO₂のもつホール1個の大きさに対する2元系中のホールの相対的な大きさに相当する。

粘度推算式はアレニウスの関係式の温度依存性で近似する。

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_v}{RT}\right) \quad \dots(2)$$

A と E の値については、純粋なSiO₂融液の粘度の報告値¹⁰⁻¹⁵⁾から図1に示すように、次のように決定した。

$$A = 4.80 \times 10^{-8}, \quad E = 5.21 \times 10^5 \text{ (J)}$$

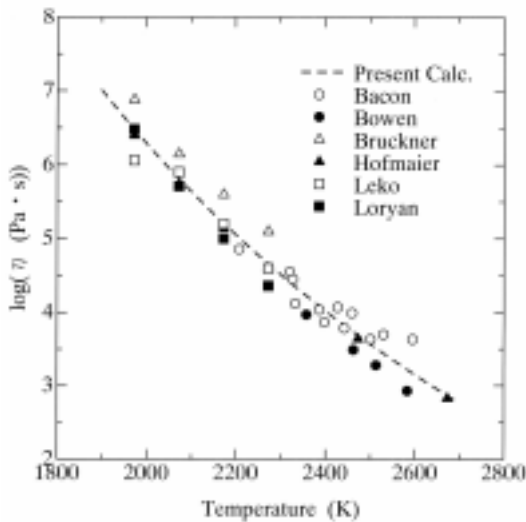


図1 純SiO₂の粘度の温度依存性

以上のようにして、SiO₂-MO系の粘度の見掛けの活性化エネルギー E_v は次式で表現できる。

$$E_v = \frac{521000(\text{J})}{1 + \{(N_{O^-} + N_{O^{2-}}) \cdot \alpha\}^{1/2}} \quad \dots(3)$$

N_{O^-} 、 $N_{O^{2-}}$ はGaye¹⁵⁾のモデルを用いて計算した。このモデルは多成分系酸化物の平衡状態図を計算する際に利用されており、著者らの導出した溶融スラグの表面張力の計算に必要と

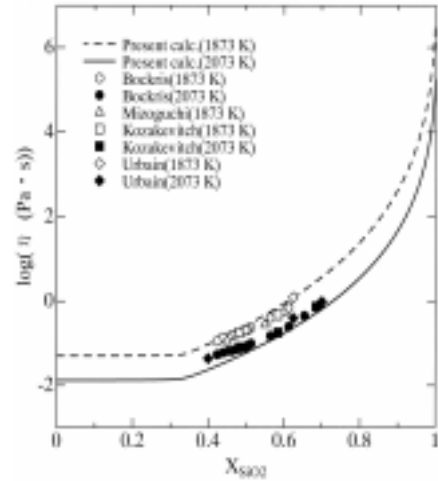


図2 溶融SiO₂-CaOの粘度

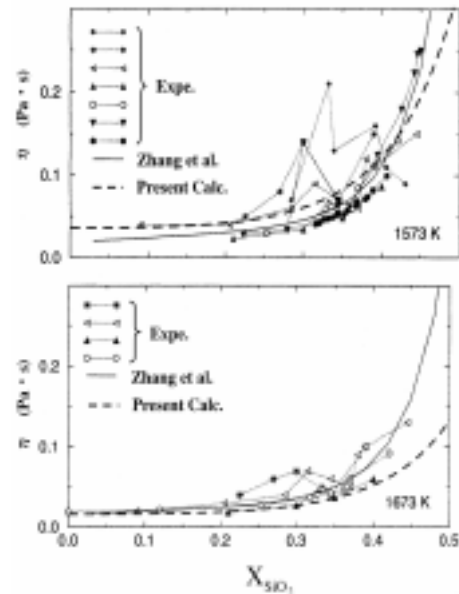


図3 溶融SiO₂-FeOの粘度

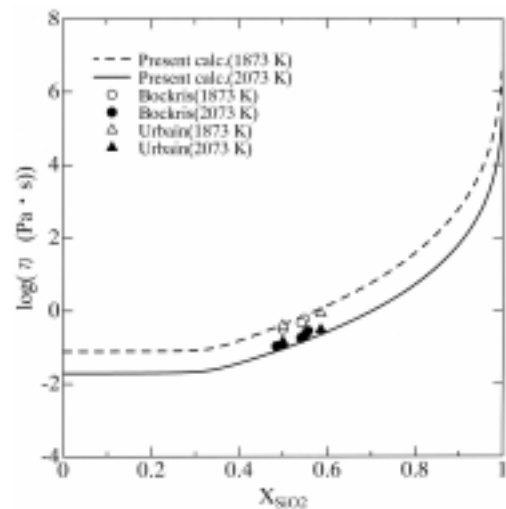


図4 溶融SiO₂-MgOの粘度

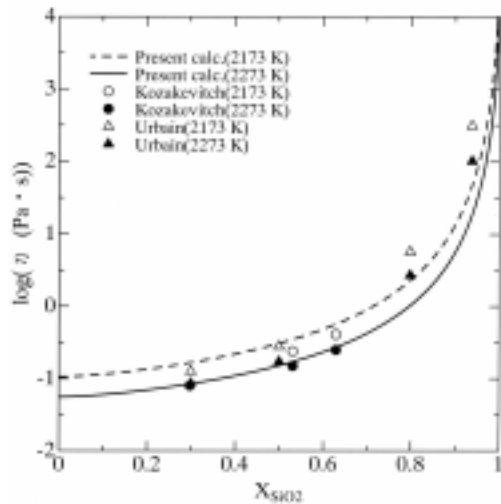


図5 溶融 SiO₂-Al₂O₃ の粘度

なる自由エネルギーも Gaye のモデルを用いて計算している。各種 SiO₂-MO₂ 成分系に上の (2) (3) 式を適用し、 η の値を次のように決定した。

$$\begin{aligned} &= 2.0 : \text{CaO}, & &= 3.8 : \text{FeO}, \\ &= 1.8 : \text{MgO}, & &= 0.95 : \text{Al}_2\text{O}_3 \end{aligned}$$

本モデルによる 2 成分系シリケート溶融スラグの粘度の計算結果と文献値^{8, 17-25)} の比較を図 2~5 に示す。同図に示した結果から、本モデルは実験値を適切に再現できることがわかる。

2-3 溶融シリケート系スラグの粘度推算モデルの多元系への適用

上記のモデルを多成分系に拡張する際には、次のように活性化エネルギーを扱うことにする。

$$E_V = \frac{E}{1 + (\sum \alpha_i \cdot X_{O-i})^2} \quad \dots(4)$$

ここで、 X_{O-i} は非架橋酸素イオン、自由酸素イオンに隣接する Si⁴⁺ 以外の陽イオンの存在割合を表している。

SiO₂-CaO-FeO₃ ならびに SiO₂-CaO-Al₂O₃ 元系に対する粘度の計算結果を図 6, 7 に示す。3 成分系溶融スラグに対しても、液相領域において本計算結果は文献値^{18, 26)} と良い対応を示している。また、図 7 で SiO₂/CaO が大きいつまり酸性領域において Al₂O₃ により粘度が低下し、SiO₂/CaO が小さいつまり塩基性領域において Al₂O₃ により粘度が高くなっており Al₂O₃ の両性挙動を再現することができている。

3. 終わりに

各種精錬プロセスの低温化を目指した低融点かつ低粘度のスラグ設計を行うにあたり、本研究ではスラグの陰イオンの挙動に着目し、多元系の粘度推算モデルの導出を行った。本粘度推算モデルは CaO-FeO-SiO₂, Al₂O₃-CaO-SiO₂ 元系までのスラグに関して測定値を再現できる。また、良性酸化物である Al₂O₃ の粘度に対する挙動を表現することが可能である。

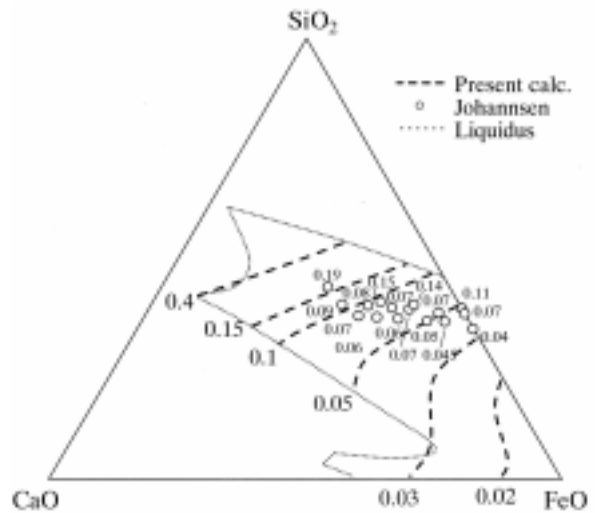


図6 溶融 SiO₂-FeO-CaO の粘度 (1673 K)

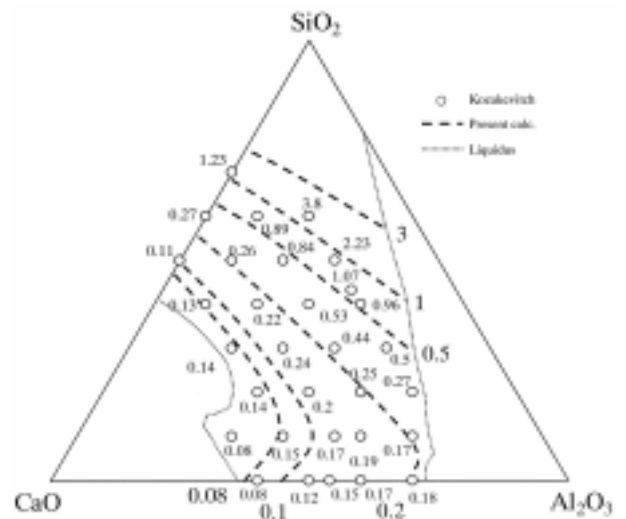


図7 溶融 SiO₂-CaO-Al₂O₃ の粘度 (1973 K)

4. 文献

- 1) 井上清彦: ふえらむ, **4**(1999), 357.
- 2) 長坂徹也: まてりあ, **41**(2001), 743.
- 3) 石井邦宜, 八木順一郎: 鉄と鋼, **87**(2001), 3.
- 4) 日本金属学会: 金属製錬工学, 丸善, (1999).
- 5) 日本鉄鋼協会: 攪拌を利用した最近の製鋼技術の動向, 日本鉄鋼協会, (1984).
- 6) F. Shahbazian, Du Sichen and S. Seetharaman: ISIJ International, **42** (2002), pp.155-162.
- 7) 白石裕: 金属, **66** (1996), pp.1069-1078.
- 8) J. O' M. Bockris and A. K. N. Reddy: *Modern Electrochemistry*, Plenum, Press, New York, NY, (1970).
- 9) L. Zhang and S. Jahanshahi: *Metall. Mater. Trans. B*, **29B** (1998), pp.177-185.

- 10) G. Hofmaier and G. Urbain: *Sci. Ceram.*, **4**(1968), pp.25-32.
- 11) R. Bruckner: *Glastech. Ber.*, **37**(1964), pp.413-425.
- 12) J. F. Bacon, A. A. Hasapis and J. W. Wholley, Jr.: *Phys. Chem. Glasses*, **1**(1960), pp.90-98.
- 13) D. W. Bowen and R. W. Taylor: *Ceram. Bull.*, **57**(1978), pp.818-819.
- 14) V. K. Leko, E. V. Meshcheryakova, N. K. Gusakova and R. B. Lebedeva: *Opt. Mekh. Prom.*, **12**(1974), p.42.
- 15) S. G. Loryan, K. A. Kostanyan, R. S. Saringyulyan, V. M. Kafyrov and E. Kh. Bogdasaryan: *Elektron. Tekh.*, Ser. 6, Mater., **2**(1976), p.53.
- 16) H. Gaye, J. Welfringer : *Proc. 2nd Int. Symp. Metall. Slags & Fluxes* (1984), pp.357-375.
- 17) K. Mizoguchi, M. Yamane and Y. Suginothara: *J. Jpn. Inst. Met.*, **50**(1986), pp.76-82.
- 18) P. Kozakevitch: *Rev. Metall.*, **57**(1960), pp.149-160.
- 19) J. S. Machin, Tin Boo Yee and D. L. Hanna: *J. Am. Ceram. Soc.*, **35**(1952), pp.322-325.
- 20) J. S. Machin and Tin Boo Yee: *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**(1954), pp.177-186.
- 21) G. Urbain: *Rev. Int. Hautes Temp. Refract*, **11**(1974), p.133.
- 22) L. Zhang and S. Jahanshahi : *Metall.Mater.Trans.B*, **29B** (1998), pp.187-195.
- 23) J. O'M Bockris, J. D. Mackenzie and J. A. Kitchener: *Trans. Faraday Soc.*, **57**(1955), p.1734.
- 24) P. Kozakevitch: *Rev. Metall.*, **57**(1960), pp.149-160.
- 25) G. Urbain: *Rev. Int. Hautes Temp. Refract*, **20**(1983), p.135.
- 26) F. Johannsen and W. Wiese: *Erzmetallurgy*, **11**(1958), pp.1-15.

