

論 文

溶鉄—スラグ間の界面張力*

森 一 美**・藤 村 理 人**

INTERFACIAL TENSION BETWEEN MOLTEN IRON AND SLAGS

Kazumi Mori and Tadato Fujimura

Synopsis:

A method for determining the interfacial tension between the molten iron and the slag was established. It consists of photographing the sessile drop of the molten iron by X-ray, measurement of the dimensions of the drop by means of a microcomparater and calculating the interfacial tension using the Bashforth-Adams table. The drop was placed on the horizontal bottom of an alundum crucible, in which the slag was melted. Values of the interfacial tension of the Hg-H₂O and Hg-benzene systems calculated by this "Sessile drop method" were in agreement with those reported in literatures. Interfacial tensions between liquid Fe-Si alloy (Si 14.34%) and the slag systems Na₂O-SiO₂ and Li₂O-SiO₂ were measured at 1370°C. The values of the interfacial tension were of the order of 1000~1150 dyne/cm, and decreased with increase of the alkali-metal oxide. It was suggested that Na⁺ and Li⁺ had the tendency to be adsorbed more easily at the metal-slag interface than silicate anions.

Assuming the surface tension of the Fe-Si (Si 14.34%) alloy, it was presumed that the values of the work of adhesion of the present systems were of the order of 500~700 erg/cm², which were approximately in agreement with those of the systems consisting of metals (Ni, Fe, Si) and oxide (Al₂O₃), determined by Humenik and Kingery. Furthermore, it was indicated that the work of adhesion increased with enhancement of Na₂O and Li₂O.

I. 緒 言

製鉄、製鋼作業では理論的にみて界面化学の部門に属するような問題が数多くある。例えば溶鉄スラグ間の化学反応、溶鉄或いはスラグに依る耐火物の侵蝕、或いは造塊に於ける非金属介在物の生成、除去の問題、平炉に於けるスラグの泡立の現象、更には溶接に於ける溶剤の作用等であるが、従来の製鉄理論ではこのような界面化学的な問題が物理化学としての界面化学の立場からは考究されなかつた。我々がもしも反応物質間の界面に関して深い知識を持ち、界面の様相が製鉄反応といかなる関連のあるものかを知ることが出来るようになれば化学反応の意識的なコントロールも一層容易になるであろう。かかる目標に達するには我々は先ず最も根本的な立場に立帰つて自然科学としての界面化学的な研究方法を取り入れなければならない。界面化学に於いては表面張力乃至は界面張力^(註)の測定が最も基礎的な問題である。溶融金属及びスラグの表面張力についてはかなり研究が行われ、高温度に於ける測定値も精度の高いもの

が求められるようになって来た^{1)~6)}。然しながら実際に問題にするのは多くは金属又はスラグ単独のものではなく、金属とスラグの不均一相であるから、我々としては更に金属とスラグの間の界面張力の値を知りたい。この界面張力の測定は最近ソ連の研究者⁷⁾⁸⁾に依つて行われたようであるが詳細は明らかではない。

金属—スラグ間の界面張力の測定は高温度に於けるため常温で有能な手段を適用することは困難であるが、最近溶融金属の表面張力測定法として“Sessile drop method”が大きく取り上げられ⁹⁾¹⁰⁾これに依つてかなり正確な結果が求められるようになって来た。更に二、三の研究者⁹⁾¹⁰⁾はこの方法をX線透過法に依つて適用し溶融金属の表面張力を測定している。我々はこれらの点に注目し、鉄とスラグの間の界面張力測定にはスラッ

* 昭和 29 年 4 月本会講演大会にて講演

** 茨城大学工学部金属工学教室

(註) こゝでは液体—気体間については表面張力、液体—液体間については界面張力という語を用いることにする。

グ中にある鉄の drop の形を X 線透過法に依つて撮影することが出来さえすれば、後は表面張力と同様に計算出来るであろうと考えた。幾段階かの予備実験の結果、本方法の可能性を確かめることが出来たので、実際に溶鉄—スラグ間の界面張力測定を行つた。

II. 測定原理¹¹⁾¹²⁾

“Sessile drop method” は水平の台の上にある金属の drop の写真を撮影し、その形状から界面張力を算出するという方法であるが、一般に水平台上の液滴は Fig. 1 のような形になっている。界面張力 γ を与える基本式は次の通りである。

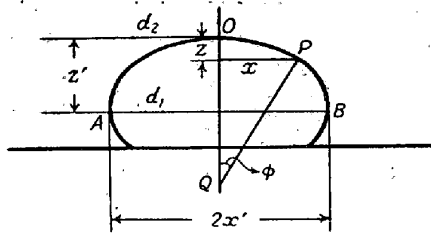


Fig. 1. Sessile drop

$$\gamma(1/R_1 + 1/R_2) = C + gz(d_1 - d_2) \dots\dots(1)$$

R_1, R_2 : 表面上の任意の点(P)に於ける曲率の Principal radius

z : P を通る水平断面の頂点 O からの距離

g : 重力の加速度

d_1, d_2 : 二液体の密度

C : 常数

今 PQ なる法線と鉛直方向の中心軸とのなす角 OQP を ϕ とし、P 点に於ける紙面上の曲率半径を ρ とすれば principal radius は

$$R_1 = x/\sin\phi, R_2 = \rho$$

となる。O 点に於いては二つの曲率半径は等しく ($R_1 = R_2 = b$)、又 $z=0$ であるから (1) 式より

$$C = 2\gamma/b$$

となり、結局 (1) 式は

$$1/(\rho/b) + \sin\phi/(x/b) = 2 + (z/b)(d_1 - d_2)(gb^2/\gamma) \dots\dots(2)$$

となる。ここで $\beta = (gb^2/\gamma)(d_1 - d_2)$ と置けば

$$1/(\rho/b) + \sin\phi/(x/b) = 2 + \beta(z/b) \dots\dots(3)$$

F. Bashforth 及び S. C. Adams¹³⁾ は種々の β, ϕ に対する $x/b, z/b$ の値を計算し、これを表にして示している。

実際に γ を求めるには $\phi = 90^\circ$ の場合の、即ち最大

水平断面の x, z 即ち Fig. 1 の x' (cm) 及び z' (cm) を求め、Bashforth 及び Adams の表に依つて、 x'/z' から β を求め、この β に対する x'/b 又は z'/b から b を求め、次の式に依つて界面張力 γ (dyne/cm) を算出すればよい。

$$\gamma = g(b^2/\beta)(d_1 - d_2) \dots\dots(4)$$

g : 重力の加速度 (cm/sec²)

d_1 : 溶鉄の密度 (g/cm³)

d_2 : スラグの密度 (g/cm³)

III. 実験方法

(1) 装置

実験装置の概略は Fig. 2 に示す通りである。

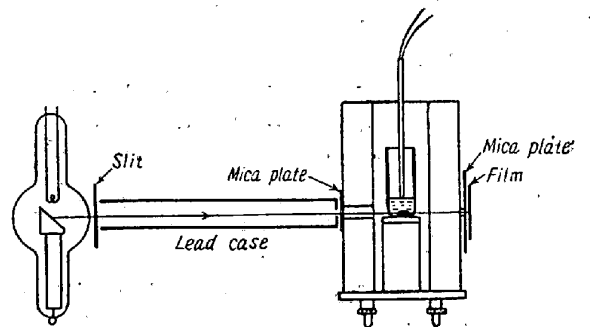


Fig. 2. Apparatus for the determination of interfacial tension between molten iron and slag.

平底の緻密なアランダム坩堝 (外径 4cm, 内径 3cm, 高さ 10cm) 中にスラグを溶かし、その中に入れた溶鉄 drop の形を X 線透過法に依り炉体を通してフィルムに撮影する。炉は 6 本のエレマより成る電気炉を用いた。管球から出る X 線はスリットを通り、X 線が余分な方向へ散乱するのを防ぐための細長い鉛箱を通り、炉体にあけられた孔から炉にはいる。炉体の孔には雲母板の蓋がついている。X 線の出口のところは熱に依るフィルムのかぶりのおそれあり、炉体には孔をあけず、外側に雲母板を置き、それに接近させてフィルムを入れた取枠を置く。尙管球から物体までの距離及び物体からフィルムまでの距離は夫々約 68cm 及び 12cm とした。

Sessile drop method に於いては液滴が回転対称形であることを前提条件とするものであるが、それには drop を置く台 (本実験では坩堝の底) が水平になつていなければならない。即ち平底坩堝の内部の底を鉄棒に金剛砂をつけて擦り、出来る限り平らにした。坩堝の外側の底も同様に鉄の台の上にて擦り平らにし、この場合坩堝を水平の台の上に置いた場合に底が丁度水平になるように

する。実験に当つては、坩堝を炉中に入れる前に予め脚を調節して炉内の台を水平にして置く。

(2) 試料

実験に供した試料は溶鉄としては Fe-Si 合金、スラッグには $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系、 $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ 系を選んだ。即ち金属の方には一定成分のものを用い、スラッグの組成を変化させた場合の界面張力の値を求めた。Fe-Si 合金は珪酸ソーダをフラックスとして溶製したもので、その組成は Table 1 に示すものである。

Table 1. Composition of Fe-Si alloy

Composition (%)				
C	Si	Mn	P	S
0.035	14.34	0.04	0.009	0.008

スラッグは SiO_2 としては水晶を粉砕したもの、 Na_2O 、 Li_2O としては夫々の炭酸塩を用いた。スラッグは約 40g、Fe-Si 合金は約 14g を用いた。

(3) 操作

予めスラッグを溶かして置き、その中に Fe-Si 合金を入れてから約 5 mn 後に撮影した。この時間は大体合金が溶解し温度が均一になるのに必要な時間であつた。温度は Pt-Pt-Rh 熱電対で測定し、実験はすべて $1370 \pm 10^\circ\text{C}$ に於いて行つた。X線の露出条件は像の鮮明度、対照度等につき種々試みた結果、管球電圧 100 KV、管球電流 3 mA、露出時間 2 mn とした。

(4) 測定、計算

次にフィルムについては Fig. 1 に示してあるように drop 像の x' と z' をマイクロコンパレーターで測定する。この場合 x' の測定には面倒はないが、 z' の測定

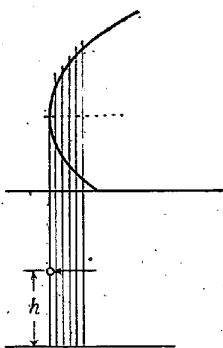


Fig. 3. Method of z' determination.

は切点 A, B (Fig. 1) の位置が直接には正確に求められないために、C. F. Baes等⁵⁾に従つて次のような方法をとつた。即ち Fig. 3 のように drop 像の端から約 0.2mm の間隔をおいて 5 本の線を底に垂直に引き、その割線の中点を求める。各中点の高さを Fig. 3 の下方に示したようにグラフにとり、その各点を通る線を延長し端の切点との交点の高さ h を drop 像の頂点の高さから差引いたものを z' とした。

倍率は約 1.17 倍であるが、X線写真は普通の写真と異なり縦横の方向で同一の倍率を用いてよいものかどうか疑問を持ち、種々の大きさの矩形及び正方形の鉛板、及び鋼球で写真を撮つてみた結果、縦方向と横方向では明らかに差違が見られ、本実験では縦方向が横方向よりも 1.5% だけ大きい倍率を示したので z' には横方向から求めた倍率からこれだけの補正を加えた。尚 x' は $\pm 0.2\%$ 、 z' は $\pm 0.6\%$ の精度で求められた。

この補正が果して正しいものかどうか確かめるために Fe-Si 合金 drop の凝固したものについて、普通の写真と X線写真から得られた z' の値を比較したのが Table 2 である。

Table 2. Comparison of z'

z' (cm)	
Ordinary photograph	X-ray photograph
0.629	0.632
0.635	0.637
0.655	0.654
0.659	0.656

これで分るように両者は測定誤差の範囲内で一致している。

界面張力の計算に必要な密度 d_1, d_2 については Fe-Si 合金の密度は写真から drop の容積を求め、これと試料の重量から計算し、又スラッグの密度は $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系は G. Heidtkamp 及び K. Endell の測定値¹⁴⁾を、又 $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ 系については実測値がないので $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系の 1370°C と常温の密度の比 0.9 が $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ 系の場合にも適用出来るものと考えて、常温の密度にこの 0.9 を乗じたものをとつた。

IV. 実験結果

本実験の方法を従来のもものと比較するために、水銀—水及び水銀—ベンゼン間の界面張力を求めてみた。その結果を Table 3 に示す。

Table 3. Interfacial tension for the systems Hg-H₂O and Hg-Benzene

System	Interfacial tension (dyne/cm)	
	Found in this experiment	Reported in the literature ¹⁵⁾
Hg-H ₂ O	362 (15°C)	375 (20°C)
Hg-Benzene	368 (15°C)	357 (20°C) 364 (25°C)

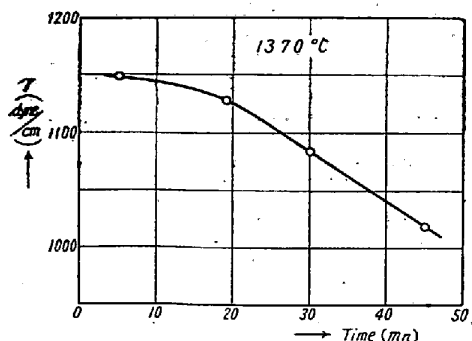


Fig. 4. Variation of interfacial tension with time.

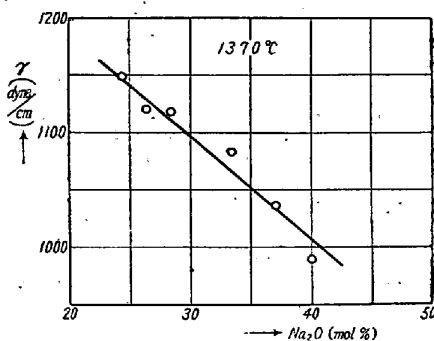


Fig. 5. Variation of interfacial tension with composition. (Fe-Si alloy—Na₂O—SiO₂ system)

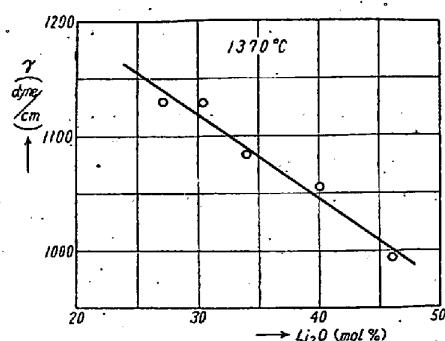


Fig. 6. Variation of interfacial tension with composition. (Fe-Si alloy—Li₂O—SiO₂ system)

同一温度に於ける比較ではないが、大体従来の測定値に近い値が求められたものと思われる。

溶融 Fe-Si 合金とスラッグの間の界面張力を求めるに当り、drop をスラッグ中に入れてから界面張力が時間と共にどのように変化するかについて実験した。一例として Na₂O 24.3 mol %, SiO₂ 75.7 mol % の場合の結果を Fig. 4 に示す。但しここで時間は drop をスラッグ中に入れてからの時間である。界面張力は長い時間の中には次第に減少していく傾向が見られる。これは鉄—スラッグ界面の化学反応に依るものと思われる。本実験の結果としてはすべて前述のように金属をスラッグ中に入れてから 5mn 後に撮影したものである。

Fig. 5 及び Fig. 6 に 1370°C に於ける界面張力のスラッグ組成に依る変化を示した。二つの系とも界面張力はスラッグの組成に依つて変化し、Na₂O 又は Li₂O の増加と共に減少している。尙界面張力は測定の組成範囲で 1000~1150 dyne/cm 程度の値である。

V. 考 察

本実験で得られた界面張力の値は他に適当な比較値がないが、例えば純金属の表面張力の値と比べてみる。W. D. Kingery 及び M. Humenik⁶⁾ は純鉄の He 及び H₂ の雰囲気中に於ける表面張力 (1550°C) の値として夫々 1560 dyne/cm 及び 1450 dyne/cm を求めている。又同氏等の求めた 1450°C の Si の表面張力の値は 730 dyne/cm (He 気中) である。本実験で求めた界面張力はこれらの純鉄と Si の表面張力の丁度中間の大きさになつてゐるわけである。

界面張力がスラッグ中の Na₂O 又は Li₂O の増加と共に減少しているのは非常に興味あるが、この点につき少しく考察してみよう。一般に表面張力の場合と同様に

界面張力に於いても、それを減少させるような成分は界面に吸着される傾向がある。本実験結果からスラッグ中の Na⁺, Li⁺ は珪酸イオンよりも界面に吸着され易い傾向のあることが暗示された。

O. A. Esin 等¹⁶⁾ は C 2.5, 3 及び 4% の Fe-C 合金と 71.5% SiO₂, 14.6% Na₂O, 8.3% CaO 及び 5.6% Al₂O₃ のスラッグを二液相とした系について、1320~1380°C の温度に於いて電気毛管曲線を求め、その結果から Na⁺ が (SixOy)²⁻ よりも表面活性であると述べている。即ち別種の実験に依つて我々の場合と同様に Na⁺ の界面活性の性質が示されているのは注目される。

一般に金属とスラッグの二液相が共存しているとき界面に於ける附着の仕事 W は次の式で示される。

$$W = \gamma_m + \gamma_s - \gamma_{ms} \dots \dots \dots (5)$$

γ_m, γ_s : 金属及びスラッグの表面張力

γ_{ms} : 金属—スラッグ間の界面張力

この W は二液体を引離すに要する仕事である。この式の中で γ_s については Li₂O—SiO₂, Na₂O—SiO₂ 系共にアルカリ金属酸化物の増加と共に僅かに増加することが知られている³⁾。然し γ_m について本実験で使用したような組成については実測値がない為に W の値は正確には計算出来ないが、今 γ_m の値を推定し、W が大体どの程度の値になるものか当つてみたい。

W. D. Kingery¹⁸⁾ に依ると溶融 Fe-Si 系の表面張力は Si 0.066%~8.72% では実験誤差の範囲内で一定である。又 M. Humenik 及び W. D. Kingery¹⁷⁾ は Fe-Ni 系合金の表面張力は組成と共に略々直線的に変化すると述べている。これらの事実を参照し γ_m について次の二通りの仮定を試してみた。

- (1) Si 14.34% の Fe-Si の γ_m が純鉄のそれに等しく

従つて Kingery 及び Humenik⁹⁾ の求めた 1450 dyne/cm に等しいものと仮定すれば W は 600~700 erg/cm² 程度の値になる。

(2) Fe-Si 系も Fe-Ni 系と同様に表面張力が組成と共に直線的に変化するものと仮定し, Fe, Si の表面張力として夫々 1450 dyne/cm 及び 730 dyne/cm を用いれば, Fe-Si (Si 14.34%) の γ_m は約 1350 dyne/cm となる。この仮定のもとでは W は 500~600 erg/cm² 程度の値となる。

Humenik 及び Kingery¹⁷⁾ は Si, Fe, Ni と種々の固体酸化物の間の附着の仕事を求めているが, その結果の一例を Table 4 に示す。

Table 4. Work of adhesion for various systems¹⁷⁾

System	Work of adhesion W (erg/cm ²)	
	in Hydrogen	in Helium
Si-Al ₂ O ₃	670	580
Electrolytic Iron-Al ₂ O ₃	695	540
Ni-Al ₂ O ₃	480	340

これで見ると附着の仕事は我々の推定した値と大体同じ程度の値である。これは前述の仮定がどの程度正しいものかは今後の研究に俟つとしても, いずれも金属—酸化物間の界面を問題にしている点からみて興味あることと思われる。

次に W のスラッグ組成に依る変化の関係であるが, 本実験では γ_m は一定であるから (5) 式に依り W の大小関係は $(\gamma_s - \gamma_{ms})$ に依り決つてくる。前述の如く γ_s はアルカリ酸化物の増加と共に増加し, 又 γ_{ms} は本実験結果から逆の傾向を示しているから, 結局附着の仕事 W はスラッグ中の Na₂O 又は Li₂O の増加と共に大きくなることが明らかとなつた。

本研究は極めて限られた組成のものであり, 又界面張力, 附着の仕事を実際的な問題と結びつけて具体的に論ずるにはもつと広範囲の組成について研究しなければならないが, いずれにしても, それらの実際的の意義は重要である。例えば非金属介在物の凝集, 浮揚の問題を論ずるには従来考えられていたような介在物自体の粘性, 表面張力と共に界面張力, 附着の仕事を考えなければならない。又最近の文献に依れば¹⁹⁾ 溶鉄炉スラッグに依る脱硫反応の速度恒数に対し, Al, Mn, Si は顕著な影響を及ぼすが, これを理論的に追求するには粘性, 拡散と共

に界面エネルギーを考える必要ありとされている。

VI. 結 論

(1) X線透過法に依る “Sessile drop method” を用いて溶鉄—スラッグ間の界面張力を測定する方法を述べた。

(2) Fe-Si 合金 (Si 14.34%) と Na₂O-SiO₂ 系及び Li₂O-SiO₂ 系スラッグの間の界面張力を, 1370°C に於いて測定した。

(3) 界面張力の値として 1000~1150 dyne/cm 程度の値が得られた。

(4) 界面張力はスラッグ中の Li₂O 又は Na₂O の増加と共に減少を示し, Na⁺, Li⁺ が珪酸イオンよりも界面に吸着され易い傾向のあることが暗示された。

(5) Fe-Si 合金の表面張力の値に対し二種類の仮定を行ない, 附着の仕事は 500~700 erg/cm² 程度の大きさであると推定された。又附着の仕事はスラッグ中の Li₂O 又は Na₂O の増加と共に大きくなることが確かめられた。

本研究に当り X線透過法について御親切なる御指導を賜つた本学千早正先生並びに種々有益な討論をして下さつた東京大学生産技術研究所松下幸雄先生に深甚なる謝意を表す。又本研究の一部は文部省科学研究助成補助金に依るものであり, 記して謝意を表す。

(昭和 29 年 11 月寄稿)

文 献

- 1) G. Becker, F. Harders and H. Kornfeld: Arch. Eisenh., **20** (1949) 363.
- 2) P. Kozakevitch: Rev. Mét., **9** (1949) 505, 572.
- 3) L. Shartsis, S. Spinner: J. Res. Nat. Bur. Stand., **46** (1951) 385
- 4) T. B. King: Trans. Soc. Glass Technol., **35** (1951) 241
- 5) C. F. Baes, H. H. Kellogg: J. Metals, **5** (1953) 643
- 6) W. D. Kingery, M. Humenik: J. Phys. Chem., **57** (1953) 359
- 7) S. I. Popel, O. A. Esin and P. V. Geld: Chem. Abst., **45** (1951) 9448
- 8) S. I. Popel, O. A. Esin and Y. P. Nikitin: Chem. Abst., **46** (1952) 8581
- 9) M. Ishiguro: Memoirs, Inst. Sci. Ind. Research Osaka Univ., **8** (1951) 78, **9** (1952) 127
- 10) P. Kozakevitch, S. Chantel and M. Sage:

- Compt. Rend., 236 (1953) 2064
- 11) *N. K. Adam*: The Physics and Chemistry of Surfaces, Oxford Univ. Press (1941)
- 12) *J. J. Bickerman*: Surface Chemistry for Industrial Research, Academic Press, New York, (1948)
- 13) *F. Bashforth and S. C. Adams*: An Attempt to Test the Theories of Capillarity, Cambridge Univ. Press, (1883)
- 14) *G. Heidtkamp, K. Endell*: Glasstech. Ber., 14 (1936) 80
- 15) 日本化学会編: 化学便覧, p. 373
- 16) *O. A. Esin, Y. P. Nikitin and S. I. Popel*: Doklady Akad. Nauk SSSR, 83 (1952) No. 3, 431
- 17) *M. Humenik, W. D. Kingery*: J. Amer. Ceram. Soc., 37 (1954) 18
- 18) *W. D. Kingery*: J. Amer. Ceram. Soc., 37 (1954) 42
- 19) *K. M. Goldman, G. Derge and W. O. Philbrook*: J. Metals, 6 (1954) 534

酸素製鋼の基礎条件について*

勝 藤 昌 伸** · 丹 羽 貴 知 蔵***

ON THE FUNDAMENTAL CONDITIONS OF THE STEELMAKING PROCESS BY OXYGEN BLOWING

Yoshinobu Katsufuji and Kichizo Niwa

Synopsis:

The authors reported the results concerning the mechanism of the decarburization reaction of molten Fe-C alloys. The author's results being compared with the rate of the carbon removal on the practical operation, the fundamental conditions necessary to the operation of oxygen blowing was considered.

The results obtained were as follows:

(1) As the reaction was shown to take place on the interface between gaseous and liquid phases, the rate of the carbon removal depended upon the weight of iron, the area of interface and the oxygen pressure at a given carbon content. When the area of interface was maintained to be constant, the rate depended only on the partial pressure of oxygen and in case of lower carbon contents up to 1%, the rate became constant at higher oxygen pressures above 2/5 atm.

(2) However in the practical operations the area of interface varied with the amounts of the bubbles produced by oxygen blowing, and the oxygen pressure in the phase of bubbles was approximately 1 atm.

Consequently the reaction rate depended upon the area of interface and the amounts of oxygen introduced.

As the differences of the rate was due to those reasons, it was necessary to flow the suitable oxygen gas to the furnace in such a way that enlarged this area as possible.

(3) In order to promote the reaction taking place on the interface, it desirable to accelerate the diffusion of carbon, the coefficient of which was slow in molten iron, by the method of the physical turbulence.

(4) As the activity coefficients of the reactants increased with the diminution of the carbon content, the beginning of oxygen blowing was more effective at the lower carbon concentrations.

* 昭和 28 年 6 月本会北海道支部に於て講演

** 北海道大学理学部無機化学教室, 理 学 博士
*** 北海道大学教授理博