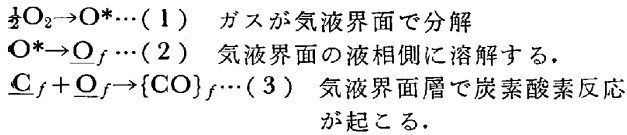


はじめることで、溶鋼表面がすべて酸化鉄でおおわれると脱炭条件Ⅱは脱炭条件Ⅲに移行し、Ⅲの領域ではFeOが溶鋼に接しているため酸素はFeOから供給されFig. 4に明らかなように酸素の供給量に影響をうけることは少なく、溶鋼中の炭素の界面への供給によつて脱炭速度が律せられる。ただし炭素濃度が0.2%以下になると平衡酸素濃度が急増するので酸素の供給量が少ないと脱炭速度にも影響する。脱炭条件Ⅲは約0.028%C以下になると脱炭条件Ⅳとなり、脱炭速度は著しくおそく、ほとんど停止する。

つぎに内径の異なる坩堝を用い同一量の試料について脱炭量を比較した。気液界面積は高周波誘導攪拌のため反応面積を示すものではないが、液面の坩堝の内面積と脱炭量の間には直線関係が認められた。

4. 考察

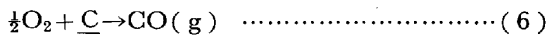
この系の脱炭反応は次のような諸反応が考えられる。



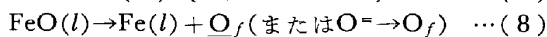
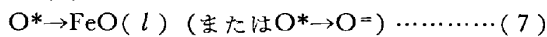
$\{CO\}_f \rightarrow \{CO\} \rightarrow CO(g) \dots (4)$ 炭素酸素反応生成物は核生成しやすい場所で気泡に成長する。

$C \rightarrow C_f \dots (5)$ Bulkの溶鉄中の炭素が界面に供給される反応で溶鉄の流れ、炭素濃度、拡散層の厚さなどで支配される。

本実験において酸素による脱炭反応進行中マグネシアの小片や鉄片を投下しても脱炭速度には影響をおよぼさなかつた。この事実は(4)の反応、すなわちCOの核生成、成長が本実験に用いたマグネシア坩堝が気孔率が高いため十分速かに進行し、 $C_f + O_f \rightarrow CO(g) \dots (3')$ と考えると差しつかえないことを示している。脱炭条件Ⅰの領域では(5)により界面の炭素は十分補給され、(3')の反応が速かに進行し、供給した酸素もほとんど消費されているので(1)、(2)の反応も速かで、酸素の供給速度が律速段階になっている。したがつて脱炭条件Ⅰの反応は次式で総括される。



酸素の供給速度に比し(5)による供給が十分でないと溶鉄の一部が酸化し、この酸化物も(9)のように脱炭反応に寄与する。



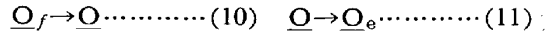
(7), (8), (3'), (5) より



本実験の条件では(9)の反応の素反応につき、どの段階が律速になるかを明らかにすることはできないが、反応(9)は(6)に比し反応速度は遅い。脱炭条件Ⅱは反応(6)に(9)が寄与する段階に始まり、酸素の供給速度が一定であれば脱炭が進むにつれて反応(6)から(9)による反応が主になつて、(6)の反応機構の消失で脱炭条件Ⅲに移行する。

脱炭条件Ⅲは反応(9)で脱炭が進行するが、(9)の速度は攪拌などで著しい影響をうける。本実験の高周波誘導攪拌程度でもFig. 4のように高炭素領域で相当の脱炭反応速度を示すことは注目すべきであり、低炭素領

域では溶鋼中の炭素の移動(5)によつて律せられる。0.2%C以下になると溶鋼中の平衡酸素濃度が急増するので、酸素の供給量が少いと脱炭速度にも影響する。このことはFeO(l)を介してこの溶鉄への溶解反応(10)、(11)が(5)+(9)の反応より速かなことを示している。



脱炭条件ⅣはFeOで飽和したMgOと溶鋼中の極低濃度の炭素との反応と考え、ほとんど平衡値に近い。

最後に絶えずご指導ご激励いただいた故俵国一先生に感謝し、中村宏、山本昭、松田省吾、萬谷志郎諸氏の学生時代の協力に対して感謝します。

文 献

- 1) 的場, 不破: (集録) 鉄鋼技術共同研究19回 製鋼部会 No. 537 (1961)
- 2) 丹羽, 勝藤: 学振19委-2534 (1952)
- 3) 丹羽, 下地, 岸田, 伊藤: 学振19委-4520(1957) 鉄と鋼, 47 (1961), p. 111
- 4) 藤井: 学振19委-4682 (1955) 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1248 46 (1960), p. 12
- 5) 坂上: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1738
- 6) N. A. PARLEE, S. R. SEAGLE and R. SCHUHMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 212 (1958), p. 132
- 7) B. M. LARSEN and L. O. SORDAHL: International Symposium of the Physical Chemistry of Process Metallurgy A.I.M.E., (1959)
- 8) 的場, 不破: (未発表)

657.18.046.58:532.612.4

(89) 溶鋼-スラグ間の界面張力への合金元素の影響

(鉄鋼製錬プロセスにおける界面現象に関する基礎的研究-Ⅳ)

大阪大学工学部 工博○荻野和巳
 富士製鉄広畑製鉄所 末滝哲郎
 光洋精工株式会社 新岡克夫
 大阪大学工学部 工博 足立 彰

Effect of Alloying Elements on Interfacial Tension between Molten Steel and Slag

(Fundamental study on interfacial phenomena in iron and steel-making processes-Ⅳ)

Dr. Kazumi OGINO, Tetsuro SUETAKI,
 Katsuo NIIOKA and Dr. Akira ADACHI

1. 緒 言

鉄鋼製錬においてみられる多くの界面現象の基礎的研究として、すでに溶鉄-スラグ間¹⁾²⁾、溶鋼-スラグ間³⁾における界面張力の測定をおこなつてきた。溶鋼-スラグ系に関しては、スラグ組成の影響について報告し、スラグ中にFeO, MnOが少量添加されると界面張力が急激に減少することを明らかにした。一方、溶鋼はその製錬の方法、鋼種によつて種々の合金元素を含有してい

る。その影響を検討することは溶鋼—スラグ間の界面性質の解明のために欠くことのできない重要な問題である。しかし、この種の研究はわずかに POPELらの研究⁴⁾があるにすぎない。そのため、われわれは溶鋼—スラグ間の界面性質への合金元素の影響を検討した。さらに、合金元素の酸化物が同時にスラグ中に存在する場合については測定が皆無であり、この条件の方がより実際的であるため、Mn, Si について、特に Mn について、溶鋼、スラグにそれぞれ Mn, MnO が種々な割合で存在する条件のもとで界面性質の検討をおこなった。

2. 測定装置、実験方法

界面張力は溶鋼表面上に溶融スラグ滴を滴下し、その形状を光学的に撮影し、それによつて溶鋼—スラグ間の接触角を求め、これより溶鋼、スラグの表面張力を持ちいて界面張力を求めた。測定装置、実験方法は前報¹⁾²⁾に詳述してあるので省略する。

3. 鋼、スラグ試料の調製とその表面張力

3.1 鋼試料

基礎となる鋼試料は電解鉄を真空溶解し、炭素飽和鉄を少量加えて、Cを約 0.1% とした。合金元素としては、Mn の場合は電解鉄には電解マンガン、Si の場合には金属ケイ素をそれぞれ加えて Fe-Mn(Mn: 27.3%), Fe-Si(Si: 23%) の母合金を調製し先の鋼試料に配合して所定の Mn 含有量の鋼試料を得た。P の場合は市の範販の合金鉄 (P: 26%) を使用した。測定に用いた組成圏は Fe-Mn(0~27.3%), Fe-Si(0~23%), Fe-P(0~26%) であり、Fe-Ni 系については全域にわたつて測定をおこなった。

各試料の表面張力は、界面張力測定装置を用い静滴法によつて測定した。

3.2 スラグ試料

基本スラグ試料は CaO として沈降炭酸石灰、 Al_2O_3 としてガスクロマトグラフ用活性アルミナ粉末、MgO として酸化マグネシウム粉末を用いて適量、配合、混合し、アルミナルツボ (SA-I) 中で溶解し、水中に投入し乾燥、粉碎をくりかえし組成を均一にした CaO-MgO- Al_2O_3 系である。その組成は CaO: 45.6%, MgO: 5.3%, Al_2O_3 : 49.1% であつた。

MnO, SiO_2 を含有するスラグ系については、それぞれ炭酸マンガ、水晶粉末の形で基本スラグに混合しアルミナルツボ中で溶解、調製した。

基本スラグおよび SiO_2 を含有したスラグ系の表面張力については白金毛细管を用い最大気泡圧法によつて測定した³⁾。MnO を含むスラグ系については表面張力因子を用いて計算で求めた。

4. 実験結果と考察

4.1 合金元素の影響

合金元素の影響を検討する場合は、いずれの測定においても、スラグ相は同一組成の基本系スラグである。このスラグと種々な割合で合金元素を含んだ溶鋼との間の可視接触角 (α) と合金元素含有量との関係を Fig. 1 に示す。Fig. 1 よりあききらかなように、P, Si の添加によつて α は減少し、特に P は急激に α をさげる。Mn の添加による α の変化は大きくはなかつた。

この α をもちいて溶鋼、スラグの表面張力より計算で

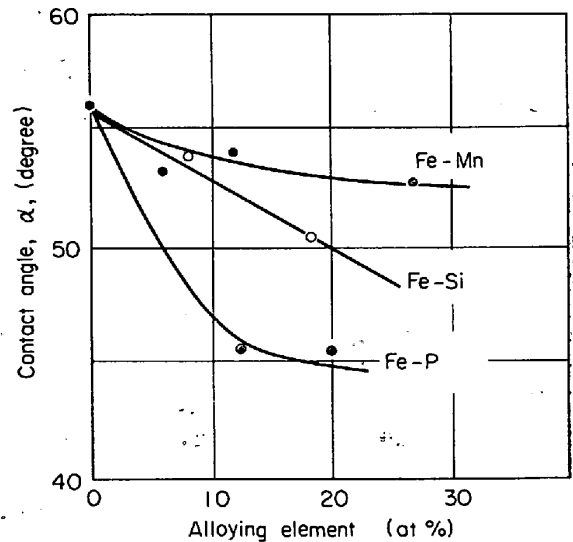


Fig. 1. Effect of alloying element on contact angle α between molten steel and CaO-MgO- Al_2O_3 slag. (1540°C).

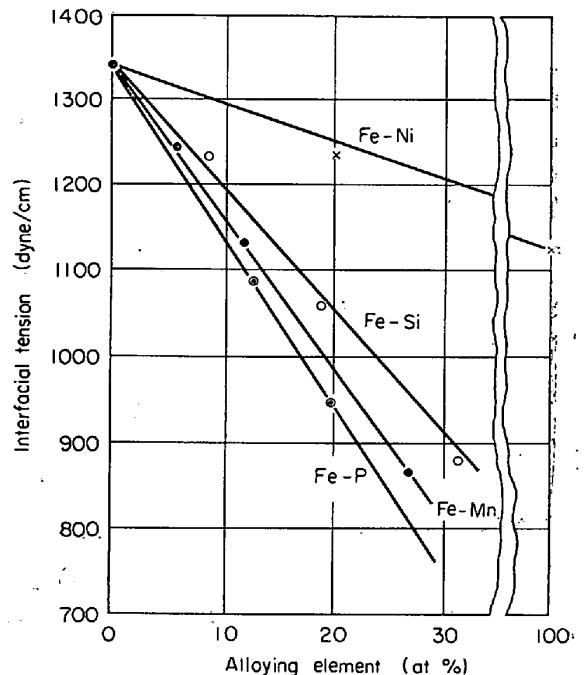


Fig. 2. Effect of alloying element on interfacial tension between molten steel and CaO-MgO- Al_2O_3 slag. (1540°C)

求めた界面張力、 $\sigma_{m,s}$ と合金元素含有量との関係を Fig. 2 に示す。 $\sigma_{m,s}$ は P, Si, Mn の添加によつて急激に減少を示し、その傾向は Fe-P > Fe-Mn > Fe-Si の順であつた。Fe-Ni 系ではこれらの系にくらべて同一含有量の範囲で $\sigma_{m,s}$ の減少は、はるかに小さかつた。Fe-Ni は全領域にわたつて特異な変化はみられず、組成によつて滑らかに変化した。

溶鋼—スラグ間の $\sigma_{m,s}$ への合金元素の影響の研究はわずかに R. I. POPEL の報告⁴⁾があるのみであるが、それと比較すると、Si, P については同様の結果であるが Mn は大きく相違を示した。

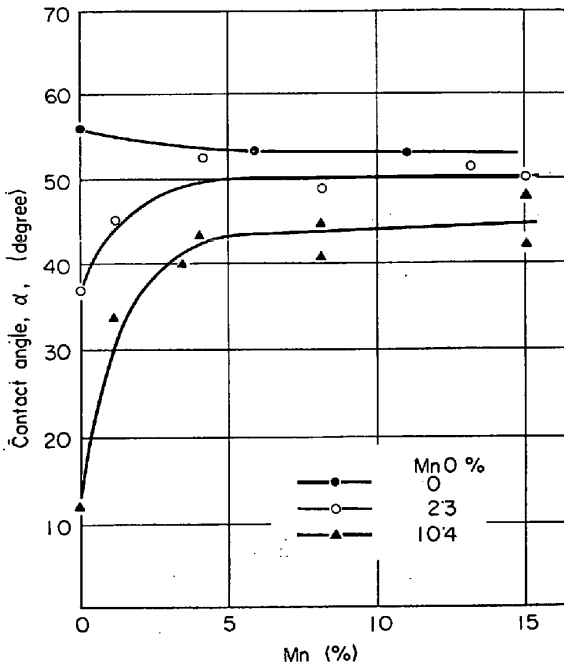


Fig. 3. Effect of Mn content on contact angle α between molten steel and MnO containing slag. (1540°C)

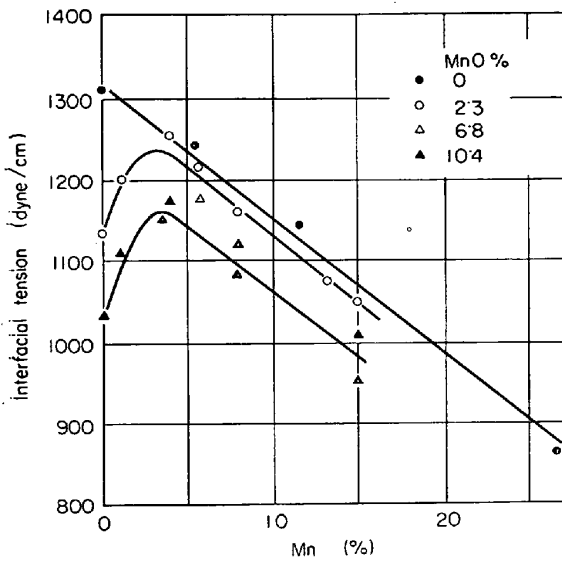


Fig. 4. Effect of Mn content on interfacial tension between molten steel and MnO containing slag. (1540°C)

$\sigma_{m.s}$ は鋼中合金元素の増加とともに減少を示したが、これと同一組成の鋼試料の表面張力とを比較すると、溶鋼はスラグと接触する場合のほうがガス雰囲気の場合より、合金元素含有量によつて界面エネルギーが減少する割合が大きい。これは酸化物相と合金元素の相互作用のためと考えられる。

4.2 スラグ相に合金元素の酸化物が存在する場合

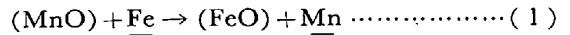
溶鋼—スラグの界面性質を考える場合、実際問題としては溶鋼相に存在する元素の酸化物がスラグ相に存在する場合がきわめて多い。そのためたとえば溶鋼中に Mn が存在すればスラグ相に MnO がある場合を考え、その

存在の割合を種々変えたときの界面性質を知ることが必要である。そこでスラグ相に種々な割合で MnO を含有させそのスラグと接触した鋼との $\sigma_{m.s}$ への Mn 含有量の影響を検討した。

Fig. 3 に MnO を 0, 2.3%, 10.4% の割合で含むスラグと接触する溶鋼 (Mn : 0~15%) との間の α の変化を示す。溶鋼中に Mn を含有しない場合は、すでに報告したようにスラグに MnO が加えられると α は急激に減少する。しかし、鋼に Mn が存在すると、その含有量の増大とともに α は大きくなり約 4% 以上では Mn 量による変化は小さくなる。

次に MnO を 0, 2.3%, 10.4% 含有するスラグと溶鋼間の $\sigma_{m.s}$ と Mn 含有量の関係を Fig. 4 に示す。Mn を含まない場合 $\sigma_{m.s}$ は MnO の増加とともに急激に減少したが、Mn が加えられると $\sigma_{m.s}$ は増大し約 4% 以上では再び減少を示しスラグ中の MnO の量に関係なく同じ傾向で Mn 量の増加とともに減少した。

スラグに MnO が添加された場合 $\sigma_{m.s}$ の減少は鋼との界面において



の反応のため界面層に FeO が生成、その結果鋼側界面に酸素が増大するため両液相間の構造緩和がはたかり $\sigma_{m.s}$ が低下すると考えたが、溶鋼中に Mn が存在すると界面に Mn が増大し (1) の反応が進行しにくくなり、界面の溶鋼側における酸素の増加がはたかりにくいため $\sigma_{m.s}$ の低下はわずかになると考えられる。

スラグ中に SiO_2 が存在する場合、溶鋼中の Si の含有量の増加による $\sigma_{m.s}$ の低下は、 SiO_2 を含まない場合に比べて少なく、これも Mn の場合と同様に考えられる。

5. 結 言

- 1) 溶鋼とスラグ間の界面張力への合金元素の影響を検討したが $P > Mn > Si$ の順に $\sigma_{m.s}$ は低下した。Ni はこれら 3 元素に比べて $\sigma_{m.s}$ を大きく減少させなかつた。
- 2) スラグに MnO が存在する場合、接触角 α 、および $\sigma_{m.s}$ は Mn 含有量の増加とともに約 4% Mn まで増大するが、それ以上 Mn が増加するとき、 α は大きく変化しないが $\sigma_{m.s}$ は減少する。

文 献

- 1) 足立, 荻野, 西脇, 井上: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1331
- 2) 足立, 荻野, 末滝: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1838
- 3) 足立, 荻野, 末滝, 斎藤: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1857
- 4) S. I. POPEL: "Physico-Chemical Foundation of Metallurgical Processes" (in Russian) (1964), p. 118
- 5) 足立, 荻野, 末滝, 築田: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1427