

(101) CaO-SiO₂系スラグ-溶鉄間の接触角と界面張力に及ぼす化学反応の影響
(溶鉄-溶融スラグ間反応の研究 II)

九州工業大学 向井楠宏
九州工業大学大学院 ○古河洋文

I. 緒言

スラグ-溶鉄間の接触角と界面張力の従来からの測定は、スラグ-溶鉄界面での反応がおこっている状態をなされておき、界面張力については、その反応速度が界面張力を減少させることが一部の系について明らかになりつつある⁽¹⁾。従って、これらの値は力学的な因子として、スラグの溶鉄面への拡がり、あるいは溶鉄からの分離、スラグ-溶鉄間の反応速度、スラグ-溶鉄間界面の形状等に重要な影響を与える。一方、熱力学的平衡状態での界面張力はGibbsの吸着等温式を用いることによって、界面での吸着現象の取扱いを可能にする。著者らが以前に報告した装置を用いれば、スラグがルツボ耐火物で汚染されなれ状態、反応途中の接触角、界面張力および熱力学的平衡状態での界面張力の測定が可能であるので、その装置を用いてCaO-SiO₂系スラグと溶鉄間の接触角と界面張力を測定し、反応速度の影響および平衡状態での界面張力の測定を行った。

II. 方法

装置および方法は前報⁽²⁾と同様である。スラグはCaO/SiO₂=55.0/45.0、鉄試料には電解鉄または電解鉄を高周波炉にてアルゴン-水素混合気流中、1600°Cで脱酸したものに珪素を添加し、Si、Oの濃度を調整したものをを用いた。

III. 結果

(1). 接触角と化学反応

溶鉄にスラグを接触させた後の接触角αの時間的変化は図1に示すように3つのタイプに分類される。この図にスラグ-溶鉄間に生じる反応は、珪素および酸素の増減に着目し、



を考えると、 $K^e > K^e$ 、 $O^e > O^e$ 、 $Si^e > Si^e$ 、 $(FeO)^e < (FeO)^e$ (添字0はスラグ-メタル反応前、eは平衡状態での組成を表わす。)より、



の反応が進行していることが明らかである。

αが時間とともに減少し、一定値になる①のタイプではSi + 2O → (SiO₂)の反応が顕著である。②のタイプは最初αは減少するが、その後増加して一定になるもの、③のタイプはαがゼロまで減少しスラグが落下してしまうもので、②③のタイプではFe + O → (FeO)の反応が大きいことがわかった。また②のタイプにおいて、α^e - α^{min} (α^eは平衡状態での接触角、α^{min}は接触角の最小値を表わす。)と溶鉄中の酸素の初濃度O⁰の関係は図2の如くなる。すなわち、Fe + O → (FeO)の反応速度が大きいほどα^e - α^{min}は大きくなる。

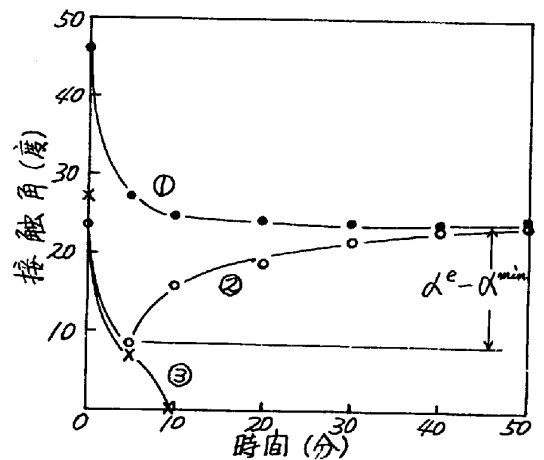


図1. 接触角αの経時変化

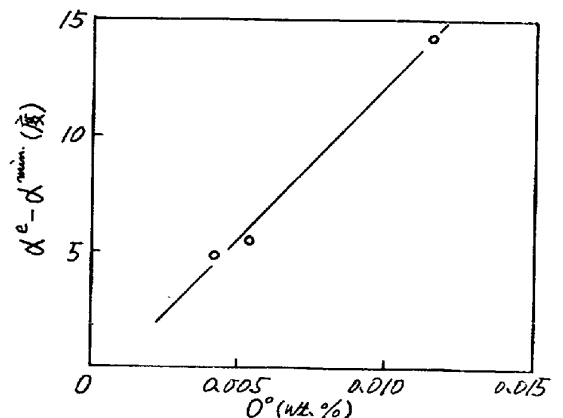


図2. α^e - α^{min} と溶鉄中酸素濃度の関係

(ii). 界面張力と化学反応

溶鉄の表面張力 σ_{mg} 、接触直後の界面張力 σ_{ms} と溶鉄中の酸素濃度との関係を図3に示す。またスラグ-メタル接触直後の付着仕事量 W_{ad} ($W_{ad} = \sigma_{mg} + \sigma_{sg} - \sigma_{ms}$)と酸素濃度の関係を図4に示す。図4において $Fe + O \rightarrow (FeO)$ の反応が激しいとみなされる組成では W_{ad} は大きな値になっている(●印)。これは反応速度が大きいほど、反応途中の接触角が小さくなることに起因している。また前述の接触角の場合と同様に、 $Fe + O \rightarrow (FeO)$ の反応速度が大きいほど $\sigma_{ms}^e - \sigma_{ms}^{min}$ も大きくなっている。

次に σ_{ms} と Q^e 、 S_i^e の関係を図5および図6に示す。ここでGibbsの吸着等温式

$$\begin{aligned} T_{ms}^o &= T_{in\ metal}^o + T_{in\ slag}^o \\ &= - \frac{d\sigma_{ms}^e}{RT d \ln a_o} \quad (S_i \div const.) \\ T_{ms}^{Si} &= T_{in\ metal}^{Si} + T_{in\ slag}^{Si} \\ &= - \frac{d\sigma_{ms}^e}{RT d \ln a_{Si}} \quad (Q \div const.) \end{aligned}$$

を用いて、スラグ-溶鉄界面での酸素および珪素の吸着量を求めると、

$$\begin{aligned} T_{ms}^o &= 3.623 \times 10^{-10} \text{ (mol/cm}^2\text{)} \\ T_{ms}^{Si} &= -1.593 \times 10^{-10} \text{ (mol/cm}^2\text{)} \end{aligned}$$

となり、 T_{ms} はKozakevitchらによる溶鉄表面での酸素の吸着量に見かけ上よく一致している。また溶鉄中の S_i 濃度が0.5~4.0 wt.%の範囲では、珪素は界面においては負に吸着していることがわかった。

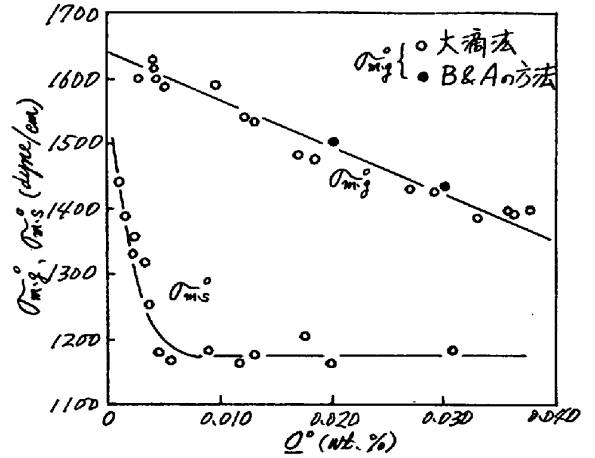


図3. 溶鉄の表面張力、接触直後の界面張力と溶鉄中の酸素濃度の関係

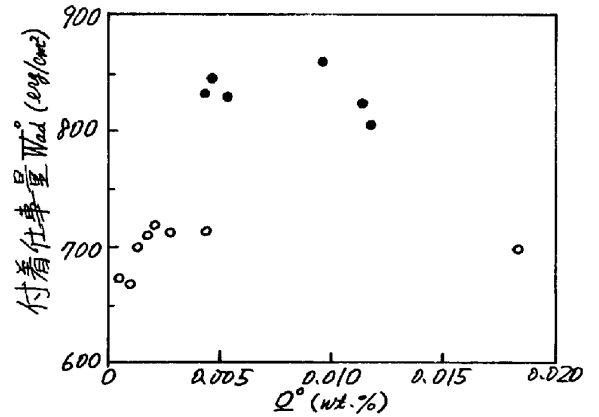


図4. 付着仕事量と鉄中酸素濃度の関係

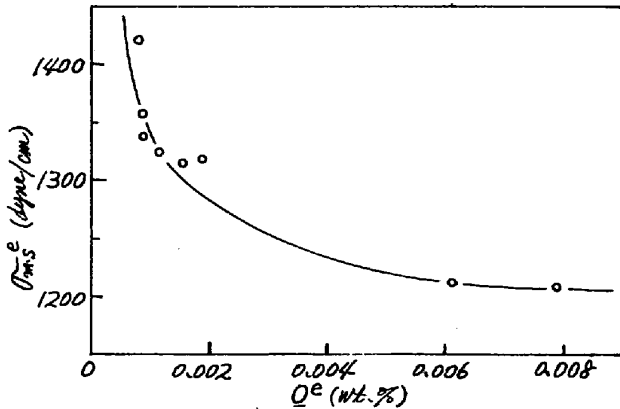


図5. 平衡状態での界面張力と溶鉄中の酸素濃度の関係

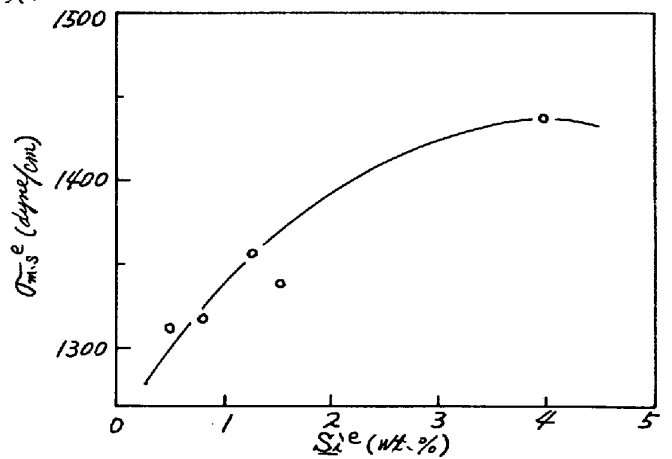


図6. 平衡状態での界面張力と溶鉄中の珪素濃度の関係

(1) たとえば A. A. Deriashin et al.: Izvest. Akad. Nauk SSSR, Metal, (1958), No. 5, 51

(2) 向井, 古河: 鉄と鋼, 57(1971), S465

(3) P. Kozakevitch, G. Urbain: Mém. Sci. Rev. Mét., 58(1961), 517