

## 論 文

UDC 669.046.582 : 532.61 : 541.183

溶鉄-CaO·SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系スラグ間の界面張力におよぼす  
化学反応の影響\*

大井 浩\*\*・野崎 努\*\*\*・吉井 裕\*\*\*\*

The Effect of Chemical Reactions on the Interfacial Tension  
between Molten Iron and CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slag

Hiroshi OOI, Tsutomu NOZAKI, and Yutaka YOSHII

## Synopsis:

The interfacial tension measurements were made for liquid slag-liquid metal interfaces with the sessile drop method. A radiographic technique was used to determine the profile of an aluminum-, or sulfur-containing iron drop which was placed on an alumina substrate and covered by a layer of CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag in an alumina or a graphite crucible.

An anomalous decrease in the interfacial tension was observed for iron melts containing more than 2% aluminum. This decrease, which resulted in the interfacial tension of less than 100 dyne/cm, was proved to be due to brisk reduction of silica by aluminum. For sulfur-containing iron saturated with carbon, desulfurizing took place, and the interfacial tension was considerably decreased to less than 500 dyne/cm only when the rate of sulfur transfer exceeded  $3 \times 10^{-6}$  mol/min/cm<sup>2</sup>. Whenever this criterion was exceeded, marked disturbance resulting in a serrated interface was observed at the slag-metal boundary.

(Received June 10, 1971)

## 1. 結 言

鉄鋼製錬において界面現象が大きな役割を占めている場合がしばしばあることが認められてきている。界面現象の影響の大きなプロセスの例を列記するとつぎのようである。

- 1) リムド鋼塊中の気泡の生成
- 2) スラグのフォーミング (foaming)
- 3) 溶鉄の窒素吸収速度
- 4) メタル・スラグの分離
- 5) 脱酸生成物の核生成
- 6) 非金属介在物の浮上分離

このように多くのプロセスにおいて界面現象の影響がみられる。溶鉄またはスラグ単独についての表面張力の測定は種々報告されており、理論的考察も行なわれている。

しかしながら実際の鉄鋼製錬のプロセスにおいて溶鉄と溶滓が分離して存在する場合は少なく、共存する場合が多い。このような状態では溶鉄および溶滓個々の表面張力で界面現象を考察することは正確でなく、溶鉄・溶

滓間の界面張力を用いる必要がある。

界面張力の測定は森・藤村<sup>1)</sup>荻野・足立<sup>2)</sup>KOZAKEVIT-CH<sup>3)</sup> ESIN, POPELI<sup>4)</sup>などの報告があるが鉄鋼製錬の際に現われるほう大なメタル・スラグ系について考えてみるとこの種の測定および研究はまだ僅少にすぎないといえる。

筆者らはX線透過による静滴法を用いて CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3成分系スラグと種々の合金元素を含む溶鉄間の界面張力の測定を行ない、とくに従来研究の少なかつたメタル・スラグ間に反応がある場合の界面現象について興味深い傾向を見い出した。

## 2. 実験装置と方法

## 2.1 実験装置

界面張力の測定にはX線透過による静滴法 (Sessile

\* 昭和45年10月本会講演大会にて発表

昭和46年6月10日受付

\*\* 川崎製鉄(株)技術研究所 工博

\*\*\* 川崎製鉄(株)技術研究所 理博

\*\*\*\* 川崎製鉄(株)技術研究所

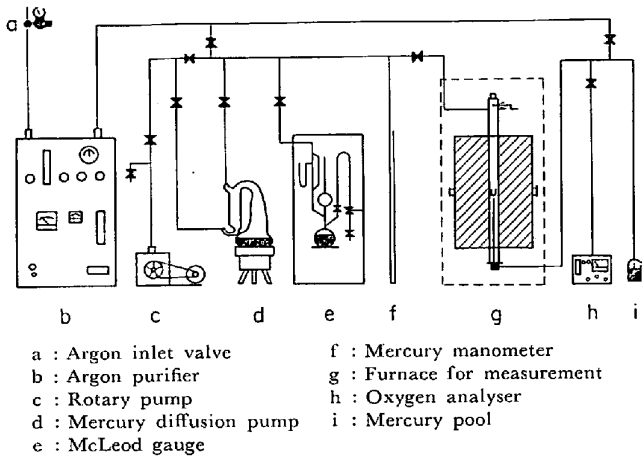


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

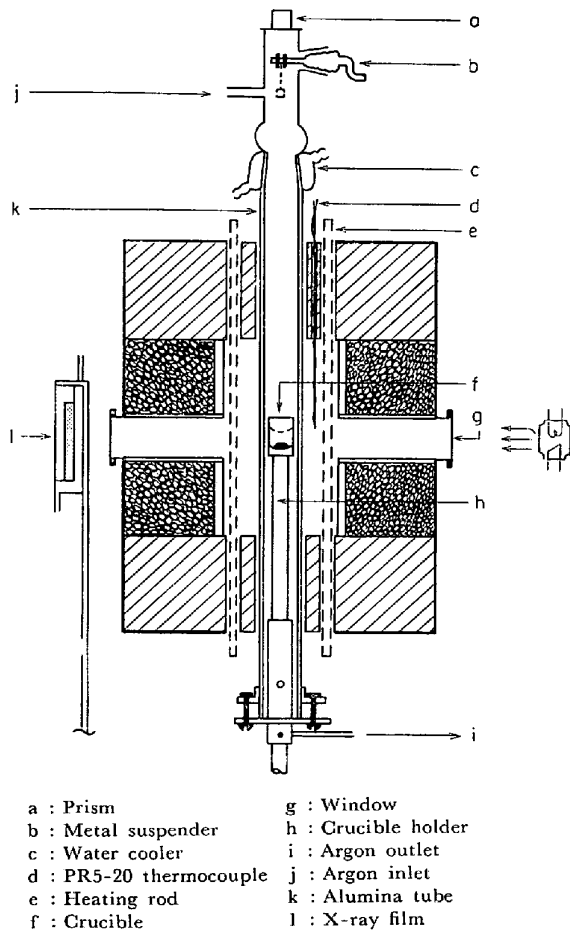


Fig. 2. Furnace for measurement.

drop method) を用いた。測定装置の概略を Fig. 1 に示した。測定装置は大別して雰囲気調製装置、測定炉およびX線発生装置よりなっている。雰囲気調製装置はアルゴンガス精製装置、真空排気用水銀拡散ポンプおよび油回転ポンプ、マクレオド真空計、微量酸素分析装置よりなっている。微量酸素分析計は雰囲気中使用したアルゴン中の酸素含有量の測定に使用される。

測定炉部は Fig. 1 の破線でかこんだ部分であり、詳細を Fig. 2 に示した。炉心部水平方向に視窓を有する炭化珪素抵抗炉で、内部に磁製管を入れ上下をキャップでシールしてある。上部キャップには金属試料を吊り下げるホルダーがついている。下部キャップは金属性で、実験終了後ルツボを下降させて急冷できるようにしてある。炉温の調節は Pt·Rh 5-20 熱電対を用いて測温し、±5°C 以内に自動温度記録調節を行なっている。

とくに図示しなかつたがX線発生装置は市販の医療用のもので最大電圧 150 kVp の大形ターゲットを有する回転陽極X線管をそなえ、最大許容電流 250 mA のものである。撮影条件は後述の予備実験により決定した。

### 2.2 実験方法

測定方法を順を追って説明する。実験に先だつて寸法を正確に測定した鋼球をルツボに入れて炉内に装入し、この鋼球をX線撮影して寸法較正用に供する。つぎに鋼球の代わりに合成スラグをルツボに入れ炉内に装入する。一方試料ホルダーに鋼試料(約 7g)を吊るす。炉心管の上下キャップを取りつけ、油回転ポンプと水銀拡散ポンプを用いて排気し 10<sup>-3</sup> Torr の圧力にする。

炉を昇温させてゆき 1 100°C になつたらあらかじめ精製装置を通したアルゴンガスに切りかえ 1 000 ml/min の流量を実験時間を通じて保持する。炉の出口におけるアルゴン中の酸素含有量をしばしば分析して 10 ppm 以下に保持した。

炉温が所定温度(1 570°C)に達したら 30 min 保持してスラグの均質化をはかつた後、メタル試料を吊り下げてルツボ内に静かに添加する。添加後数分ないし 10 min おきにX線発生装置を用いて通常 130 kVp 100 mA で 1~2 sec 照射撮影する。

実験が終わつたら必要に応じてルツボを下降させて急冷させるかまたはそのまま炉冷する。

実験後のメタル・スラグは化学分析に供し、X線フィルムは現像した後拡大投影器を用いて液滴の形状を正確に測定し後述の方法で界面張力を計算する。

### 2.3 供試材

実験に使用した純鉄および鉄合金の化学成分を Table 1 に示した。純鉄は電解鉄を真空溶解し、鉄合金は真空溶解装置を用いて電解鉄に種々の合金を添加して溶製した。試料は鍛造可能のものは直径 10 mm の丸棒に鍛造し、鍛造不能のものは铸造のまま鋼塊から切り出して使用した。

合成スラグは主として 40%CaO-40%SiO<sub>2</sub>-20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の3成分系で、原料はいずれも試薬特級のものを使用し CaO は炭酸カルシウムを焼成して用いた。

Table 1. Chemical composition of iron-base alloys.

Specimen	Chemical composition (wt %)							
	C	Si	Mn	P	S	sol. Al	Ti	
Pure iron	0.002	0.034	0.001	0.002	0.003	0.001		
Fe-Si	0.1 1.0 10	0.002 2 6	0.11 1.00 10.16	0.002 1 7	0.003 4 3	0.008 6 2	<0.003 < 3 < 3	
Fe-Mn	0.1 1.0 10	0.002 3 3	0.002 3 7	0.10 1.07 10.45	0.006 6 5	0.007 8 10	<0.003 < 3 < 3	
Fe-S	0.02 0.05 0.1 1.0 10	0.001 2 5 8	0.004 6 3 4 7	0.002 3 6 5 6	0.004 6 4 6 3	0.032 72 126 950 6.9	<0.003 < 3 < 3 < 3 < 3	
Fe-Al	0.1 1.0 10	0.002 5 0.020	0.008 10 0.032	0.003 5 0.006	0.005 4 0.003	0.027 10 0.007	0.12 88 5.78	
Fe-Ti	0.1 1.0 10	0.007 10 4	0.008 7	0.004 5	0.003 3	0.008 8 7	<0.003 < 3	0.12 0.85 9.57

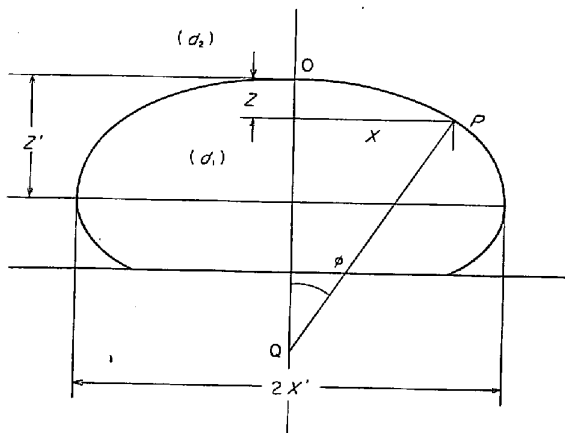


Fig. 3. The method of BASHFORTH and ADAMS for determining the interfacial tension.

ルツボは主としてシターアルミナ製で、脱硫実験のみは黒鉛ルツボを使用した。底部の液滴の位置が安定するように半径 30 mm のアールをつけた disk を同質の材料でつくり、ルツボ底に置いた。

2.4 界面張力の計算方法

静滴法で滴の形状から界面張力を計算する方法は数種類報告されている<sup>5)</sup>。液滴の形状が Fig. 3 に示すような場合は界面張力  $\sigma_{ms}$  は基本的に(1)式で与えられる。

$$\sigma_{ms} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = C + gz(d_1 - d_2) \dots\dots\dots (1)$$

$R_1, R_2$ : 表面上の任意の点(p)における曲率の Principal radius

- z : pを通る水平断面の頂点 0 からの距離
- g : 重力の加速度
- $d_1, d_2$  : メタル, スラッグの密度
- C : 定数

いま PQなる法線と鉛直方向の中心軸となす角 OQP を  $\phi$  とし、P 点における紙面上の曲率半径を  $\rho$  とすれば Principal radiusは

$$R_1 = \frac{X}{\sin \phi} \quad R_2 = \rho$$

となる。0 点においては 2 つの曲率半径は等しく ( $R_1 = R_2 = b$ )、また  $z = 0$  であるから(1)式より

$$C = 2r/b$$

となり結局(1)式は

$$\frac{1}{(\rho/b)} + \frac{\sin \phi}{(X/b)} = 2 + \left( \frac{z}{b} \right) (d_1 - d_2) \left( \frac{gb^2}{\sigma_{ms}} \right) \dots\dots\dots (2)$$

となる。ここで  $\beta = (gb^2/\sigma_{ms})(d_1 - d_2)$  とおくと

$$\frac{1}{(\rho/b)} + \frac{\sin \phi}{X/b} = 2 + \beta (z/b) \dots\dots\dots (3)$$

BASHFORTH, ADAMS<sup>5)</sup>は種々な  $\beta, \phi$  に対する  $X/b, z/b$  を計算して詳細な数表を提出している。

実際には、 $\phi = 90^\circ$  の場合すなわち最大水平断面 X および Z, すなわち Fig. 3 の  $X'$ (cm),  $Z'$ (cm) を求め BASHFORTH, ADAMS の数表によつて  $X'/Z'$  から  $\beta$  を求め、この  $\beta$  にする  $X'/b, Z'/b$  から b を求め、(4)式

によつて  $\sigma_{ms}$  を求める.

$$\sigma_{ms} = g(b^2/\beta)(d_1 - d_2) \dots\dots\dots (4)$$

実験当初はこの方法で  $\sigma_{ms}$  を計算したが、数表を引き表の数値間の補間を計算するのに時間がかかるので、DORSEY<sup>6)</sup> が BASHFORTH, ADAMS の方法を基礎に誘導した計算式の利用を試みた. これは液滴の形状が Fig. 4 に示すような場合に最大半径  $r$  を求め、さらに最大半径に対する垂線と 45° の角度をもつた切線を Fig. 4 のように引き、A 点と液滴の頂点 B の間の距離  $h$  を得ると界面張力は次式で求められる.

$$\sigma_{ms} = g(\rho_m - \rho_s)r^2 \left[ \frac{0.05200}{f} - 0.12268 + 0.0481f \right] \dots\dots\dots (5)$$

$$\text{ただし } f = \frac{h}{r} - 0.4142 \dots\dots\dots (6)$$

$r$  : 最大半径

$h$  : A, B 間の距離

この方法と前述の BASHFORTH, ADAMS の数表による方法を用いて  $\sigma_{ms}$  を算出したところ本実験の範囲でよい一致を示したので、以後は計算の簡便な DORSEY の方法を使用した.

特殊な場合として液滴が球状をとらずに Fig. 5 に示すように平坦な頂部を示すことがある. このような形状には上記の方法が適用できないので WORTHINGTON<sup>7)</sup> の

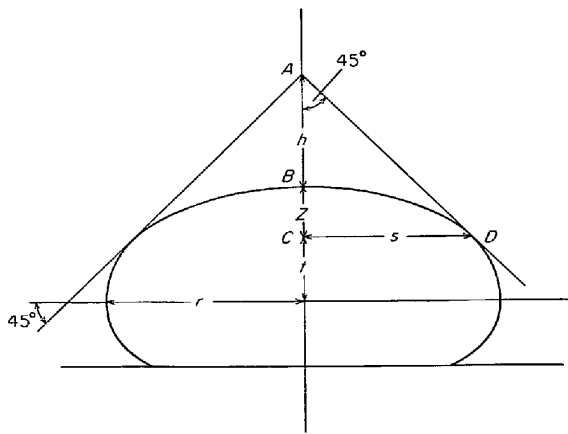


Fig. 4. The method of DORSEY for determining the interfacial tension.

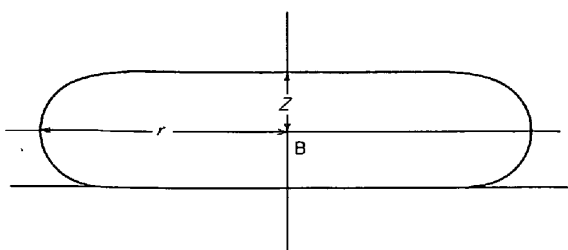


Fig. 5. The method of WORTHINGTON for the determining the interfacial tension.

方法を使用した. これは液滴の最大半径  $r$  と Fig. 5 に示すように点 B から液滴頂部までの距離  $Z$  を求めると  $\sigma_{ms}$  は次式で求めることができる.

$$\sigma_{ms} = \frac{1}{2} g(\rho_m - \rho_s) Z^2 \left( \frac{1.641 r}{1.641 r + Z} \right) \dots\dots (7)$$

実際の測定誤差については予備実験で検討した.

### 3. 測定条件の検討

本格的な測定に先だつて 2, 3 の予備実験を行なつた. X線源と試料および試料とフィルム間の距離の影響ならびに同一試料の繰返し測定による再現性を求めた.

#### 3.1 試料とフィルム間の距離

測定試料とフィルム間の距離の変化によつて測定値がどのような影響を受けるかを確かめた. 問題になるのは撮影された液滴の輪郭における 0.1 mm 前後のボケた「fade-out zone」の厚みで、この厚みをできるだけ減少させることが必要であつた. 撮影条件を一定にし、(130 kVp, 100mA, 2 sec) X線源-試料間距離を 1100 mm に定め、試料-フィルム間の距離を変更させ、ルツボ内に水銀球のみをおいて常温で撮影し、fade-out zone の

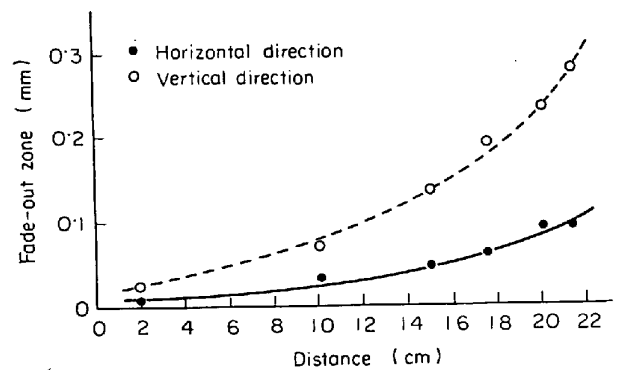


Fig. 6. The effect of the distance between the sample and X-ray film on the thickness of fade-out zone.

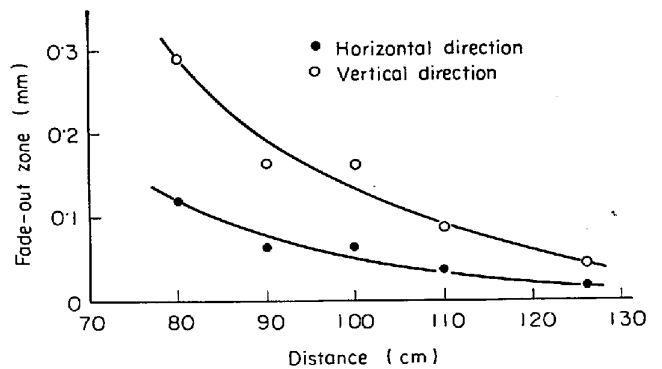


Fig. 7. The effect of the distance between the sample and X-ray tube target on the thickness of fade-out zone.

Table 2. Variation of interfacial tension between CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag and pure iron (1620°C).

Run No	Interfacial tension (dyn/cm)					Average $\bar{X}$	Standard deviation $\sigma$	$\frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100$
	40 min	45 min	50 min	55 min	60 min			
TR-130	1219	1301	1027	1178	1153	1176	89.7	7.6%
TR-131	1226	1281	1125	1260	1141	1207	62.8	5.2
TR-132	1052	1273	1029	1176	1186	1143	90.7	7.9
TR-133	1122	1154	1288	1165	1023	1150	85.1	7.4
TR-134	1173	1111	1102	1253	1191	1166	55.4	4.8
TR-135	1015	1212	1030	1036	1132	1085	75.7	7.0
TR-136	1099	1122	1129	1108	1049	1101	28.2	2.6
average						1144	83.1	7.3

厚みを測定した結果を Fig. 6 に示した. zone の厚みは 0.1~0.3 mm で水平方向より垂直方向の方が大きかった. 試料-フィルム間距離は当初 215 mm にしていたが, 測定炉を改造して現在 173 mm を使用している.

### 3.2 X線源と試料間の距離

試料-フィルム間の距離を 213 mm に一定し, 前節と同一撮影条件で X 線源-試料間の距離を 800-1300 mm の間で変えて水銀球を測定した結果を Fig. 7 に示した. 距離が大になるほど fade-out zone の厚みは減少する傾向にある. この結果を基礎にして X 線源-試料間の距離を 1260 mm にしている.

### 3.3 連続測定による再現性

上記のような予備試験によつて得られた実施可能な最適の測定条件を用いて前述の3成分系スラグと純鉄を使用して 1620°C にて, メタル試料添加後 40~60 min の間に5回の測定を行なう実験を7回試みた. 得られた  $\sigma_{ms}$  をまとめて Table 2 に示した.  $\sigma_{ms}$  の平均値は 951.0 dyn/cm で標準偏差は 69.4 dyn/cm, 変動係数 ( $\sigma \times 100 / \bar{X}$ ) は 7.3% であった.

水銀球測定の場合より溶鉄測定の方が垂直方向の fade out zone の厚みは小さく約 0.1 mm であった. X線の焦点を現在の 1.5×1.5 mm より小さくするとさらに fade-out zone を小さくすることが期待できるが, 本実験装置ではこの種の実験はできなかった.

シンターアルミナ製ルツボを使用したので実験後のスラグの化学分析を30ヒートにつき行なつた結果を Table 3 に示した. 60 min の実験後に配合値より約 6% のアルミナの増加が認められた. また FeO の含有量は実験後 0.4% であった. Table 2 にみられるように時間経過によりとくに  $\sigma_{ms}$  が一定した増加または減少の傾向はなかった.

実験前後の鉄試料中の O 含有量の変化を Table 4 に示した. 実験終了後の O は低く本実験がきわめて酸素ポテンシャルの低い条件下で行なわれたことを示してい

Table 3. Analysis of synthetic slag after experimental runs.

Component	Synthetic (wt %)	Mean value of analysis (wt %)	Standard deviation	n
SiO <sub>2</sub>	40	37.756	1.065	30
CaO	40	34.474	2.143	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	26.167	2.256	
FeO	0	0.409	0.337	
Total Fe	0	0.459	0.331	

Table 4. Comparison of oxygen in steel before and after experiment.

Specimen	Solute content (wt %)	O (ppm) before using	O (ppm) after using
FeSi	0.1	81	37
	10	22	35
Fe-Mn	0.1	58	11
	10	78	10
Fe-Al	0.1	25	50
	5	8	7

る.

## 4. 実験結果および考察

### 4.1 合金元素の影響

純鉄の測定結果を Table 3 に示したが得られた平均値 1144 dyn/cm (1620°C) は POPELI ら<sup>4)</sup>による 39%CaO-36%SiO<sub>2</sub>-26%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグと 0.3% C を含む溶鋼間の界面張力の測定結果である 1100 dyn/cm (1500°C) や 43.6% CaO 20% SiO<sub>2</sub> 36% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグとアームコ鉄間の界面張力として報告された 1131 dyn/cm (1600°C) とほぼ一致している.

合金元素の影響として Mn, Si および S を含むメタル試料についての測定結果を Fig. 8 に示した.  $\sigma_{ms}$  は Mn の増加によりごくゆるやかに減少する傾向を示した. Si は低含有量 (0.1 at%) で  $\sigma_{ms}$  はやや減少する

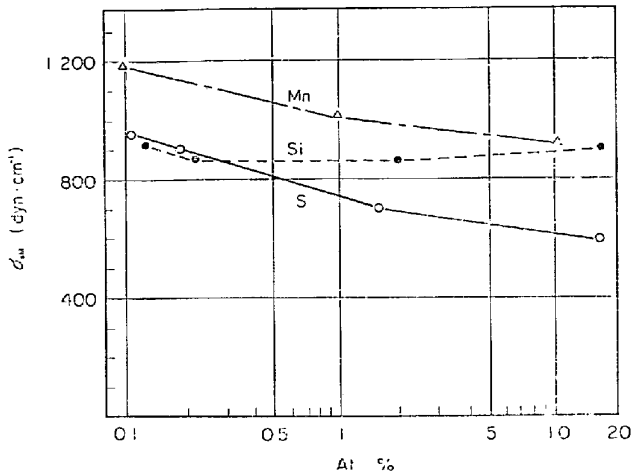


Fig. 8. Effect of alloying element on interfacial tension between iron and slag at 1570°C.

がそれ以上 Si が増しても  $\sigma_{ms}$  はあまり変化しなかつた。Mn, Si とともに 10 at% までは大きな影響はないとみられた。

S の影響は大きく、1.7 at% で 700 dyn/cm, 10 at% で約 600 dyn/cm まで減少した。溶鉄中で表面活性の最も強い元素の一つである S は界面張力を下げる効果も大きなことが確認された。

#### 4.2 Al または Ti を含む溶鉄・スラグ間の界面張力の異常低下

##### 4.2.1 実験結果

合金元素の影響を調査していると Al または Ti を含む溶鉄と CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スラグ間の界面張力が異常に低くなる現象が発見された。撮影した X 線写真の例を Photo. 1 に示した。上段は Fe-4%Al と CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スラグの場合でメタル添加後直ちに液滴は表面が球状を示さずにほとんど水平に近くなりこれが添加後 34 min まで継続した。この間の界面張力を計算すると高々 150 dyn/cm できわめて低い値を示している。しかし添加後 40 min たつと液滴は形状が変化して球状に近くなり、以後時間がたつてもこのままの球状を保つた。球状の場合の界面張力は約 1100 dyn/cm であり、初期の

値の約 10 倍に増加した。

界面張力は本来平衡状態で測定されるべきであり、反応の進行過程の測定はみかけの値とも考えられるが、Photo. 1 より界面張力の測定が可能なのでこれを求めて反応進行の挙動と対比して考察に利用することを試みた。

Al と同様な現象が他の合金元素にも発生しないか種々試みた結果 Fe-7%Ti-CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> スラグ間に類似の現象がおこることが認められた。

Ti の場合は初期の異常低下の時間が前述の Al の場合より短く、添加後 4 min では 125 dyn/cm であつたのが 18 min 後に 1106 dyn/cm に回復している。Photo. 1 の下段の写真は界面張力の増加の経過を Al の場合より明確にとらえている。

Fe-Al 系の  $\sigma_{ms}$  の経時変化を Fig. 9 に、同じく Fe-Ti を Fig. 10 に示した。Fe-Al 系のほうが Fe-Ti 系より  $\sigma_{ms}$  の増加の際の勾配が大であつた。

このように界面張力が異常低下する時間領域が存在しその間に溶鉄中の合金元素含有量の変化があることが予

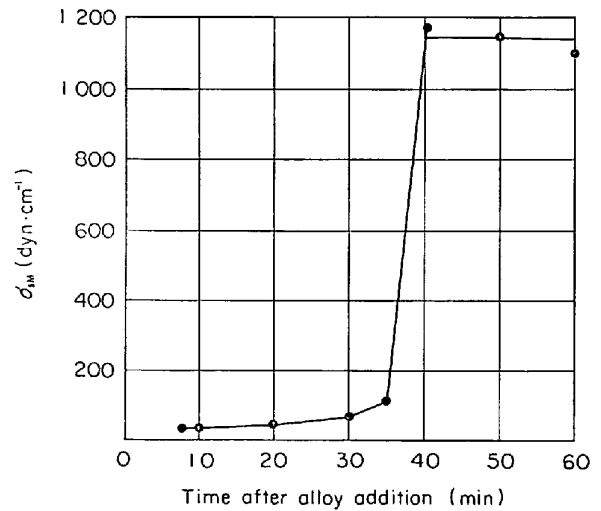
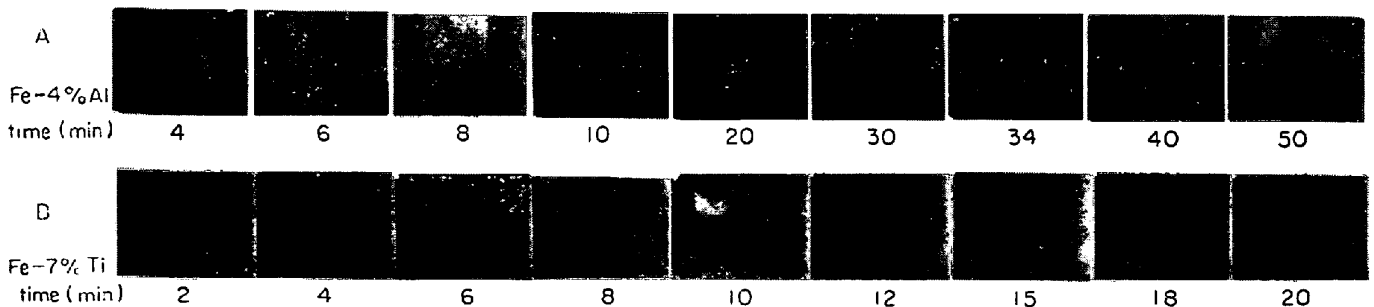


Fig. 9. Time variation of interfacial tension between Fe-4.01%Al alloy and CaO-SiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag at 1570°C.



A : Fe-4.01% Al, B : Fe-7.40% Ti  
Photo. 1. Evolution of the shape of iron drop.

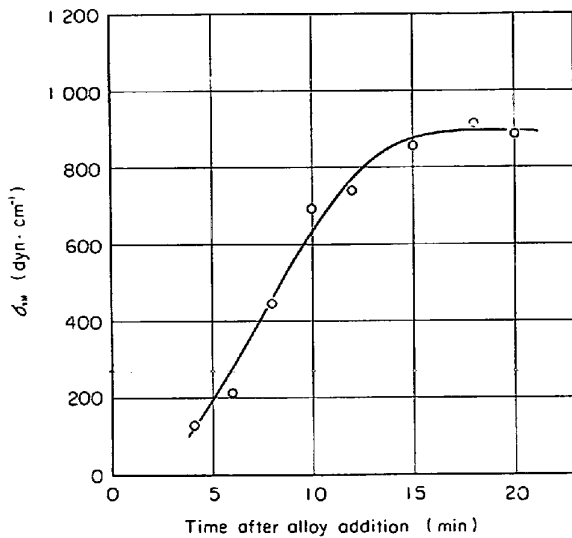


Fig. 10. Time variation of interfacial tension between Fe-7.40%Ti alloy and CaO-SiO-AlO slag at 1570°C.

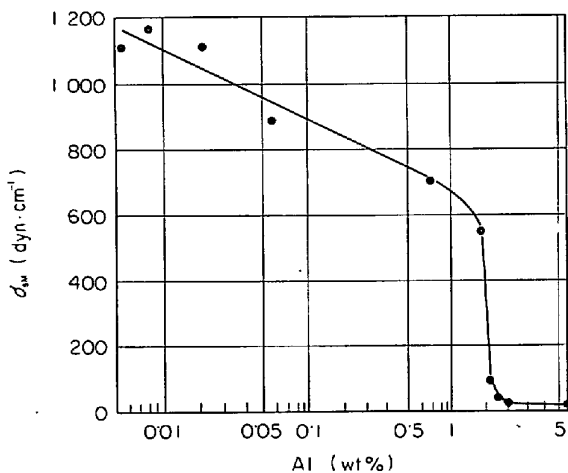


Fig. 11. Relation between interfacial tension and concentration of Al in iron.

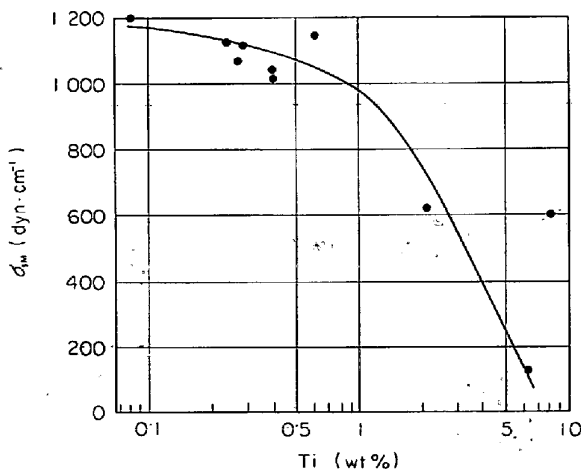


Fig. 12. Relation between interfacial tension and concentration of Ti in iron.

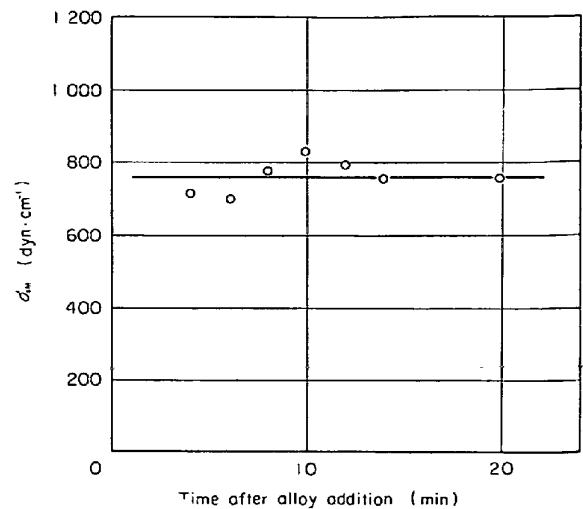


Fig. 13. Time dependence of interfacial tension between Fe-9.80% Al and 53 CaO-47 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag.

想されるので、メタル試料添加後種々の経過時間の後にルツボを下降急冷して鉄中の Al または Ti の含有量を定量し、あわせてルツボを下降させる直前に撮影したフィルムより計算した界面張力との関係を求めた結果を Fe-Al 系は Fig. 11 に、Fe-Ti 系は Fig. 12 に示した。Al と Ti 系で  $\sigma_{ms}$  の変化の勾配には差があるが、いずれも含有量約 2 wt% 以上になると  $\sigma_{ms}$  は急激に低下して異常な低値を与えている。一般に Al を含む溶鉄とスラグ間の相互作用についての報告はあるが Ti を含む溶鉄とスラグ間の反応についての報告に乏しいので以後 Fe-Al 系について検討した。Fe-Al 系において実験終了後メタル中の Si 含有量が 1~2% まで増加していることが見出されたので、スラグ中の SiO<sub>2</sub> の存在が界面張力の異常低下に影響があることが考えられた。それゆえ SiO<sub>2</sub> を含まない 53%CaO-47%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグと 9.8%Al を含む鉄合金間の界面張力の測定を行ないその結果を Fig. 13 に示した。この系では液滴の形状は扁平にならずに球状を呈した。また添加後 20 min で急冷して Al と Si の定量を行なったところ Al は 9.38% で 0.42% の減少にとどまり、Si は 0.060% で増加量は 0.025% にすぎなかつた。

#### 4.2.2 考察

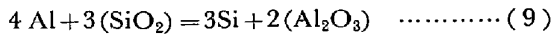
##### a) 界面張力の異常低下

Fe-Al 合金の界面張力の異常低下の理由は下記の反応の中のいずれかに起因していると考えられる。

##### i) 同種元素の交換反応



##### ii) Al によるスラグ中 SiO<sub>2</sub> の還元反応



イ) 交換反応

メタル-スラグ界面で同種元素の交換反応がおこれば界面を構成する原子間の相互作用は活発になる。すなわち界面近傍の金属電子密度が急激なゆらぎを受け、瞬間的な双極子をつくり、長範囲におよぶ分散力をもたらすことになる。このような状態になれば界面張力の減少が予測される。

宮下、西川<sup>9)</sup>は CaO SiO<sub>2</sub> 系スラグと溶鉄中の Si の交換反応について、Si の同位元素を使用して測定を行ない、 $7.3 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{sec}$  を得ており SiO<sub>2</sub> の C による還元速度より Si の交換反応速度の方が大きいとしている。

Al の交換反応の測定値は見当たらないが CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スラグと Fe-Al 合金では界面張力の異常低下を示さなかつたことから、この原因を交換反応では説明できないと考えられた。

ロ) 還元反応

溶鉄中の Al とスラグ中の SiO<sub>2</sub> との(9)式の反応が進行していたことは Al の減少および実験後 Si が 1~2% まで増加していたことから明らかである。Fig. 13において示したように SiO<sub>2</sub> を含まない CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スラグと合金との間の界面張力は異常な低下がなかつたことから、原因は Al による SiO<sub>2</sub> の還元反応と推測して考察を進めた。

b) 鉄中 Al の減少速度

前述の還元反応の律速過程の検討を試みた。

イ) 定常拡散

反応中に溶鉄内における Al の濃度勾配がない定常拡散を仮定し、反応開始後約 20 min までは反応次数を 1 次とみなすと、Al の濃度変化は(10)式で表わされる。

$$-\frac{d[\% \text{Al}]}{dt} = \frac{D A}{\delta V} [\% \text{Al}] \dots\dots\dots (10)$$

ここで  $D$  : 溶鉄中の Al の拡散係数 (cm<sup>2</sup>/sec)

$\delta$  : 反応境界膜の厚さ (cm)

$A$  : メタル-スラグの界面積 (cm<sup>2</sup>)

$V$  : 溶鉄の体積 (cm<sup>3</sup>)

$D$  は FORSTER ら<sup>10)</sup>の  $3.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ,  $\delta$  は静止浴の境界膜の厚さとされている  $3 \times 10^{-2} \text{ cm}$ ,  $A$  は写真より算出し ( $3.0 \text{ cm}^2$ ), Al の初濃度  $4.01\%$  を用いて Al の経時変化を求めた。 $D \cdot A / \delta \cdot V = 5.65 \times 10^{-3}$  になりこれより Fig. 14, calc.-1 の曲線が得られた。実測値に比べて計算値の Al の減少速度がかなり大であつた。

ロ) 非定常拡散

定常拡散では実測値と計算値の差が大きく、また実験

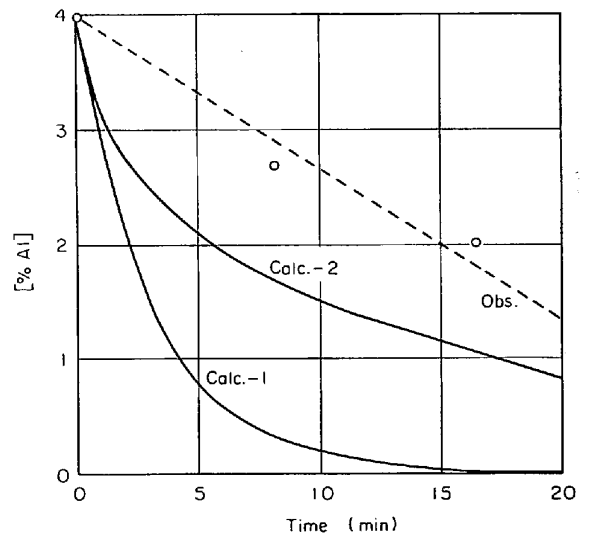


Fig. 14. Comparison of decreasing rates of observed Aluminum in molten iron with calculated ones based upon diffusion-controlling reactions (calc.-1 : steady-state diffusion, calc.-2 : non-steady-state diffusion).

中の溶鉄：溶滓は静止状態に近いと思われるので溶鉄中に Al の濃度勾配が生成する非定常拡散を仮定して計算した。溶鉄を球で近似すると拡散は(11)式で表される。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \dots\dots\dots (11)$$

$$t \leq 0, 0 \leq r \leq R, c = c^0 \dots\dots\dots (12)$$

$$t > 0, r = R, c = 0 \dots\dots\dots (13)$$

$$t \geq 0, r = 0, c = \text{有限} \dots\dots\dots (14)$$

ここで  $c$  : 濃度

$t$  : 時間

$D$  : 拡散係数

$r$  : 球の半径 (変数)

$R$  : 球の半径

(11)式を(12)~(14)式の条件のもとで解くと、

$$\frac{C}{C^0} = \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} \sin \frac{n\pi r}{R} e^{-\frac{(n\pi)^2 D t}{R^2}} \dots\dots\dots (15)$$

球内の平均濃度を  $\bar{C}$  とすると

$$\bar{C} = \frac{1}{4/3\pi R^3} \int_0^R C \cdot 4\pi r^2 dr \dots\dots\dots (16)$$

(15)(16)式から Al の平均濃度は(17)式で求められる。

$$[\% \text{Al}] = [\% \text{Al}]^0 \cdot \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{(n\pi)^2 D t}{R^2}} \dots\dots\dots (17)$$

$[\% \text{Al}]^0$  : Al の初濃度

(17)式により得られた Al 濃度の経時変化を Fig. 14 の calc.-2 の曲線に示した。定常拡散の calc.-1 の曲線



よりは実測値に近いが、やはり計算値の方が減少速度がかなり大であり、実測値と一致しなかつた。

#### ハ) 反応律速

実測値からみて Al の減少速度 ( $\text{SiO}_2$  還元速度) は Al 濃度に依存しないようであり、Fig. 14 から  $\text{SiO}_2$  の還元速度を計算すると  $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/min/S}_{\text{SM}}$  が得られた。ここで  $S_{\text{SM}}$  はメタル・スラグの界面積 ( $\text{cm}^2$ ) である。

この反応速度は芦塚、徳田、大谷<sup>11)</sup>による  $40\text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3$  スラグと炭素飽和鉄間の Si の移動速度として提出されている  $1 \times 10^{-5} \text{ mol/min/S}_{\text{SM}}$  ( $1600^\circ\text{C}$ ) とほぼ一致しているところから、界面における  $\text{SiO}_2$  の還元反応が律速過程であると結論できる。

### 4.3 炭素飽和鉄-スラグ間に脱硫反応がある状態の界面張力の変化

炭素飽和鉄-CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグ間の脱硫およびシリカの還元反応は鉄鋼製錬における最も基礎的な反応であり、最近電気化学的な研究が行なわれている。これらの反応は CO ガス発生を伴うので、ガス発生挙動が X線透過法によつて界面張力の測定と同時に観察できることが予想された。

この種の研究は数少ないが、P. KOZAKEVITCH<sup>12)</sup>が 3% C, 0.7% S を含む溶鉄と CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグ間の界面張力の挙動および CO ガス発生を示す写真を提出している。

#### 4.3.1 実験方法

本実験には容器として黒鉛ルツボを使用した。ただし

溶鉄が底部の黒鉛 disk に直接接触すると、溶鉄と黒鉛がぬれあつて液滴が球状を示さず、界面張力の測定ができないので、ルツボを底部にアルミナ製の disk をおいて溶鉄が黒鉛と直接接触しないようにした。

実験に使用したメタルおよびスラグの成分を Table 5 に示した。鉄試料は電解鉄を真空溶解して C および S を添加して作った。スラグには CaS を 2.2% 添加した。界面張力の測定方法は前述と同様で、実験途上の S および Si 含有量の変化を知るために所定時間後にルツボを降下急冷する方法を別途に実施した。

#### 4.3.2 実験結果

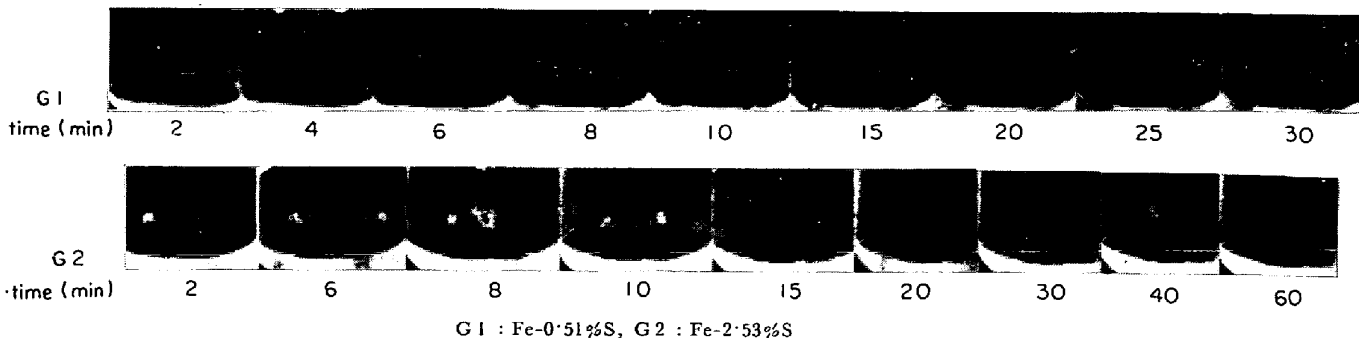
黒鉛およびアルミナ disk を用いて測定した液滴の形状の経時変化を黒鉛 disk の G1, G2 について Photo. 2 に示した。G1 は 0.51% S を含む場合で、液滴の形状が不規則であり、実験終了まで平板状で球状にならなかつた。試料添加 6 min 後までは直径 2~6 mm の気泡が滴の上部をおおい、反応が活発なことが推測される。8 min 以降は気泡の発生は滴の頂部のみ限定され、水平直径が 6~9 mm の大型気泡が頂部で生成離脱を繰り返しているのが観察される。

G2 は 2.53% S, 0.32% Si を含む場合で、液滴の形状変化はさらに激しく、試料添加 10 min 後までは液滴は全く平坦で全面から直径 2~6 mm の気泡が発生し、G1 よりも発生数が大である。スラグとメタルの界面は不明確で、スラグ層中にメタルが鋸歯状に突出し、メタルの小滴がスラグ層中に分散した状態が観察された。

添加後 15 min たつと、界面は上方に凸になりはじめ

Table 5. Variation of metal composition (%) by the sulfur removal reaction.

Run No	Disk	Before using			After using			Slag composition (%)			
		C	Si	S	C	Si	S	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaS
G 1	Graphite	3.68	0.002	0.51	4.72	0.95	0.028	48.2	34.6	15.0	2.2
G 2	〃	4.91	0.32	2.53	4.77	0.64	0.015	48.2	34.6	15.0	2.2
A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.77	0.002	0.54	—	Fig. 15	—	48.2	34.6	15.0	2.2
C	〃	3.35	0.03	2.00	—	Fig. 16	—	48.2	34.6	15.0	2.2
D	〃	4.89	0.03	0.011	4.34	0.18	0.019	48.2	34.6	15.0	2.2



G 1 : Fe-0.51% S, G 2 : Fe-2.53% S

Photo. 2. Evolution of the shape of carbon-saturated iron drop on the graphite disk.

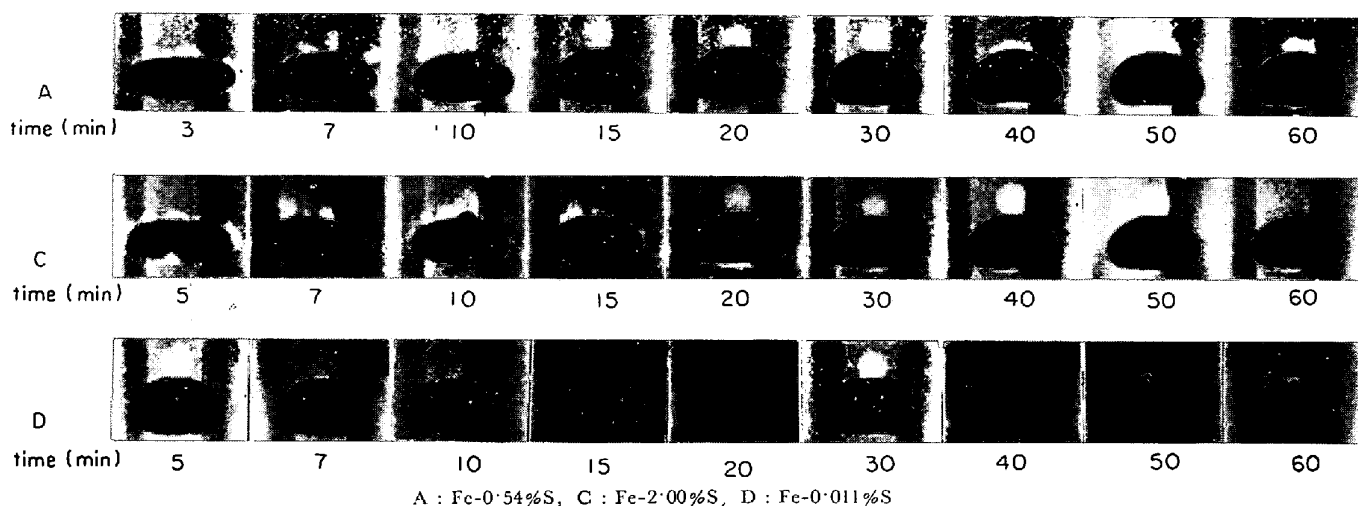


Photo. 3. Evolution of the shape of carbon-saturated iron drop on the alumina disk.

30 min 以後は底部は黒鉛とぬれ合っているが、上部は球に近づき、頂部から 5~6 mm の気泡が発生を続けている。

黒鉛と溶鉄がぬれ合つて滴の形状が不規則になるので、アルミナ disk を使用した実験結果の例を Photo. 3 に示した。A は 0.54% S を含む場合で黒鉛 disk と異なり液滴は球状で、界面張力の測定が可能である。時間的にみると添加後 7 min までは気泡の発生は全面から行なわれ、とくに 3 min の時点では 1 mm 前後の小さい気泡が全面的に多数発生し、7 min では気泡が 1~3 mm と大きくなり、発生数が減少している。15~30 min の間は 4~5 mm の気泡が頂部のみから発生した。40~60 min の間に再び細かい気泡が頂部より発生したが、この原因は明らかでない。

C の試料は 2.0% S を含む場合で、初期の 1~4 mm の小気泡の発生が 15 min まで継続し、10 min まではメタル-スラグ界面の乱れが大きく、G2 の場合と同様なメタルとスラグが共存した層の生成が認められる。20 min 以後は球状を回復し、5 mm 前後の気泡が頂部のみから発生している。

D の試料は S が 0.011% と低く、脱硫反応のほとんどない場合で、液滴は実験時間を通して形状変化がほとんどなかった。気泡発生は滴最頂部からたえず生長離脱が行なわれている。この実験より液滴の形状変化は脱硫反応によつておこり、シリカの還元反応によつてはおこらないことが判明した。

実験途上の溶鉄の成分変化を知るために多数の急冷実験を行なつて得た S と Si の成分変化と、写真より測定した界面張力の変化をまとめて試料 A について示したのが Fig. 15 である。S の減少速度はかなり大きく約 15 min で 0.25% S と初濃度の 1/2 になつた。一方 Si の

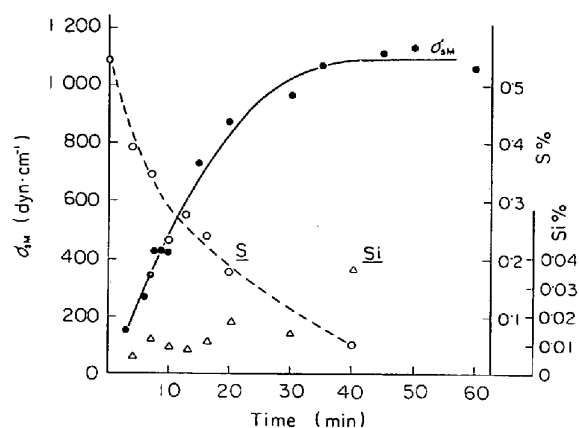


Fig. 15. Variation with time of the interfacial tension, sulfur and silicon content of iron (A).

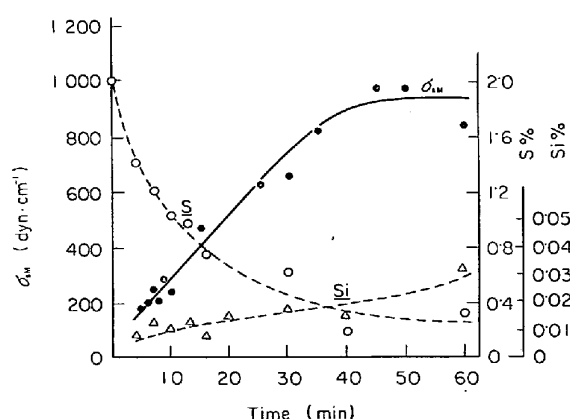


Fig. 16. Variation with time of the interfacial tension, sulfur and silicon content of iron (C).

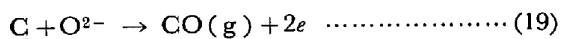
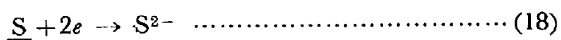
増加量はわずかにすぎなかつた。界面張力は 10 min までは 500 dyn/cm 以下であるがそれ以後急激に増加して 40 min 後には約 1000 dyn/cm になり、純鉄の界面

張力に近い値になっている。試料Cについては Fig. 16 に示した。この場合もAと同様に約 15 min で初期の S 濃度の 1/2 になっている。これに対して Si の増加は A と同様にわずかであった。界面張力は約 10 min まで 300 dyn/cm 以下の低値を示すが、以後時間の経過と共に増加し、50 min 後には 900 dyn/cm に近づく。C は S 含有量が A より大のために界面張力の増加速度がゆるやかであった。

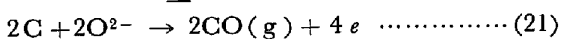
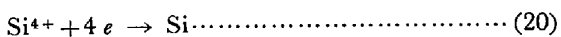
#### 4.3.3 考 察

##### a) 脱硫反応とシリカ還元反応

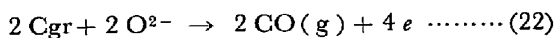
本実験において生成している脱硫反応は電気化学的にみて (18), (19) 式で表示される



同様にシリカ還元反応は (20), (21) 式で表示される。



黒鉛 disk を使用したときは両反応に共通して黒鉛とスラグ間の反応の影響があると考えられ、この反応は (22) 式で表示される。



溶鉄と黒鉛が接触すると溶鉄が黒鉛を強くぬらすことが報告<sup>13)</sup>されており、真空下 1550°C での実測によると両者間の接触角は 50° と小さく、粘着仕事 (Work of Adhesion) は 3040 dyn/cm が得られている。Table 5 の試料 G1, G2 の実験後の S 含有量が低く、試料添加後 30~60 min では脱硫反応はほぼ終了に近い状態であるとみられる。この時点では界面張力は約 1000 dyn/cm と推測されるが、黒鉛と溶鉄間の粘着仕事は 3040 dyn/cm とこれを上回るために、溶鉄は球状を回復することができずにわずかに上面がまるくなるに止まっているのが Photo. 2 より観察される。

Photo. 2 および Photo. 3 を比較すると、S 含有量が同等の試料でも disk が黒鉛の場合とアルミナの場合では、添加初期のガス発生や、メタル-スラグ界面の乱れが著しく異なり、黒鉛 disk の方が反応速度が大きいとみられる。この現象は最終試料の S 含有量 (Table 5, Fig. 15, 16) を比較しても明瞭に出ており、黒鉛 disk の場合は (22) 式の反応が (18) 式の反応の進行に寄与していることを示している。

(20) 式のシリカ還元反応は Fig. 15 および Fig. 16 に見るようにアルミナ disk の場合は実験終了時点でも 0.05% Si 以下であり、溶鉄が S を含む場合はあまり進行していない。試料 D の 0.011% S と低い場合は 0.18

% Si まで増加しており、脱硫反応と関係があることがわかる。

黒鉛 disk を用いた G1, G2 の試料では、界面張力が測定できないので急冷実験を行なわなかったが Table 5 に見るように、G1 では 0.95% Si まで Si が増加しており、G2 では試料が最初から 0.32% Si を含んでいたが、実験終了時で 0.64% Si と 0.32% Si の増加に止まっている。脱硫反応とシリカ還元反応の共存する際の電気化学的な研究はまだ完成されていない状態にあり定量的なことはいえないが、本実験ではシリカ還元反応に対して脱硫反応は優先的に進行し、シリカの還元反応は脱硫反応がほぼ終了に近づいてから活発になったものと推測される。このことは初期に 2% S を含む G2 および C が 0.5% S の G1 および A よりも Si の増加量が少ないこと、および G1 の Si の上昇は黒鉛 disk の使用により S が急速にスラグ中に移行したためにシリカ還元反応が活発に行なわれた時間が長かつたためと思われる。

##### b) 反応中の界面における溶鉄・スラグ共存層の存在

試料添加初期の界面張力が異常低下している時期に、溶鉄とスラグの界面が乱れる現象が観察された。Photo. 2 の試料 G2 の添加 2~10 min についてみられるように溶鉄がスラグ側に鋸歯状に突き出して、その山の高さが 1 mm 以上の場合がある。山の先端では溶鉄の小滴がスラグ中に分散した状態が見い出され、鋸歯状の突出部と共にスラグ側界面にスラグ・メタルの共存層の存在が認められた。このような溶鉄のスラグ層への突出および分散は反応に伴う CO ガス発生がその傾向を助長していることが予想されるが、Al または Ti を含む試料の場合にも共存層が見い出されることがあつた。

このような共存層の生成はスラグ中への溶鉄の分散しやすさによつてきまるべきもので、界面現象では拡張係数  $S_c$  (Spreading Coefficient) として (23) 式で表示される。

$$S_c = \sigma_s - \sigma_m - \sigma_{ms} \dots\dots\dots (23)$$

$\sigma_s$ ,  $\sigma_m$ : スラグ, メタルの表面張力

$\sigma_{sm}$ : スラグ, メタル間の界面張力

純鉄と本実験のスラグの場合は近似的に  $\sigma_s$  が 600 dyn/cm,  $\sigma_m$  が 1300 dyn/cm,  $\sigma_{ms}$  が約 1000 dyn/cm であるから  $S_c$  は -1700 dyn/cm である。これに対して G の場合にはおよそ  $\sigma_s$  が 500 dyn/cm,  $\sigma_m$  が 600 dyn/cm,  $\sigma_{ms}$  が 100 dyn/cm で  $S_c$  は -200 dyn/cm になり、拡張係数が著しく低下するので界面においてメタルがスラグ中に分散するのに要する仕事量がきわめて小さくてすむために、このようなメタル・スラ

グの共存層が生成するものと考えられる。

c) 界面張力の異常低下を示す反応速度

溶鉄・スラグ間の界面張力は通常 1000 dyn/cm に近く、溶鉄に表面活性の強い S を 1.7 at% 添加しても界面張力は 700 dyn/cm に減少した程度の影響であった。(Fig. 8)

これに対して Fig. 15, Fig. 16 に示したように脱硫反応が生成しているときの界面張力は 500 dyn/cm 以下に低下していた。いま界面張力が 500 dyn/cm 以下と通常の値の 1/2 以下になった場合を異常低下と呼ぶとすると、この時期では図より明らかのように S の急激な減少がおこっている。そこでこの時期における単位界面積  $S_{SM}$  当たりの S の移動速度を計算すると、試料 A では  $3.1 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1} S_{SM}^{-1}$ 、試料 C では  $7.0 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1} S_{SM}^{-1}$  が得られた。シリカの還元速度は  $10^{-8} \text{ mol min}^{-1} S_{SM}^{-1}$  のオーダーでずっと小さい。4% Al-Fe の場合の Al の移動速度は  $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol min}^{-1} S_{SM}^{-1}$  で脱硫の場合より移動速度は大であった。

以上の結果より脱硫反応およびシリカの還元反応に共通してメタル・スラグ間に  $3 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1} S_{SM}^{-1}$  以上の移動速度で反応が進行するとメタル・スラグ間の界面張力は反応のない場合の 1/2 以下に異常に低下するがこれ以下の移動速度で反応が進行する場合には界面張力への影響はわずかであった。

## 5. 総 括

1) X線透過法による CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3成分系スラグと溶鉄間の界面張力の測定の際の X線源、試料、フィルム配置について検討し、測定精度の向上する条件を求めた。

2) 溶鉄中に Al を 2% 以上含むとき界面張力が 100 dyn/cm 以下に異常に低下する現象を見出した。Al 含有量が 2% を境にこれより含有量が大になると界面張力は 100 dyn/cm 以下になり、小になると約 1000 dyn/cm に増加する。原因はシリカの Al による還元反応であり、律速過程を検討したところ、反応律速であり、溶鉄中の Al の定常または非定常の拡散律速ではないことがわかった。

溶鉄中に Ti を含む場合も Al と同様の現象があることが認められた。

3) S を含む C 飽和鉄と上記スラグ間の界面張力を黒鉛ルツボおよびアルミナまたは黒鉛 disk を用いて測定した。脱硫反応はシリカ還元反応に優先しておこり、脱硫反応速度が小さくなつてからシリカの還元反応が活発になる。S の移動速度が  $3 \times 10^{-1} \text{ mol min}^{-1} S_{SM}^{-1}$  以上であるとき界面張力の異常低下がおこり 500 dyn/cm 以下になるが、脱硫反応が進行して移動速度が小さくなると約 1000 dyn/cm に急速に回復する。

黒鉛 disk を用いたとき反応は最も活発で、ガス気泡発生が多く、スラグ側界面に鋸歯状の溶鉄の突出層が生成し、溶鉄の小滴が混入したスラグ-メタル共存層が生成して反応が進行する。

## 文 献

- 1) 森, 藤村: 鉄と鋼, 41(1955), p. 495
- 2) 荻野, 末滝, 新関, 足立: 鉄と鋼, 53(1966), p. 769 ほか
- 3) P. KOZAKEVITCH, G. URBAIN, and M. SAGE: Iron Coal Trade Rev., 29(1955), p. 963
- 4) S. I. POPELI, O. A. ESIN, and F. P. NITIKIN: Dokl. Acad. Nauk SSSR, 83(1952), p. 253
- 5) F. BASHFORTH and S. C. ADAMS: An Attempt to test the theories of Capillary Action (Cambridge 1883)
- 6) N. E. DORSEY: J. Washington Acad. Sci., 18(1928), p. 505
- 7) A. W. WORTHINGTON: Phil. Mag., 20(1885), p. 51
- 8) 足立, 荻野: 溶鋼溶滓部会42年度シンポジウム, 資料 p. 87
- 9) 宮下, 西川: 鉄と鋼, 54(1968), p. 351
- 10) E. FORSTER and H. RICHTER: Arch. Eisenhüttenw., 39(1968), p. 595
- 11) 芦塚, 徳田, 大谷: 鉄と鋼, 54(1968), p. 1437
- 12) P. KOZAKEVITCH: Surface Tension of Liquid Metals and Oxide Melts 244 [Liquid: Structure Properties Solid Interactions] Elsevier Publishing Co. Amsterdam (1965) Edited by T. J. HUGHEL
- 13) Y. V. NAIDICH and G. A. KOLESNICHENKO: Surface Phenomena in Metallurgical Processes. Proceedings of an Interinstitute Conference (1965) Edited by A. I. BELYAEV