

炭素飽和溶鉄-高炉系溶滓間の界面張力に 及ぼす溶滓中の酸化鉄の影響*

荻野 和巳**・原 茂太***・足立 彰**・桑田 寛****

The Effect of Iron Oxide in Slags on the Interfacial Tension between Molten Iron Saturated with Carbon and Molten Blast Furnace Type Slag

Kazumi OGINO, Shigeta HARA, Akira ADACHI, and Hiroshi KUWATA

Synopsis:

The measurement of the interfacial tension between a molten lime-alumina-silica slag and a molten iron saturated with carbon was done in order to know the characteristics of the reaction, $(\text{SiO}_2) + 2\text{Fe} = \text{Si} + 2(\text{FeO})$, at the slag-metal interface. The results showed as follows;

(1) The concentration of iron oxide in slags changed the interfacial tension between the slag and the metal, and it suggests that the interface potential for the slag-iron (saturated with carbon) system was mainly determined by the concentration of iron oxide in slags.

(2) Electrical double layer at slag-metal interface may be formed by negative excess charge at the metal surface and positive excess charge at the slag side. And the excess positive charge may be induced by the existence of Fe^{2+} cations adsorbed at the metal surface.

(Received Mar. 21, 1962)

1. 緒 言

溶融したメタルとスラグ間の2相界面における不均一反応は高温金反応プロセスにおいて非常に多く見られる。このような2相界面における反応速度や反応機構を考察する場合、その界面構造に関する知見は重要な意味を有している。しかしながらメタル-スラグ間の界面現象に関する研究はその重要性にもかかわらず少なく、とくに界面構造と界面反応という観点からスラグ-メタル反応を取り上げた例はほとんどないといえよう。そこで本研究では高炉内における重要な反応の1つである炭素飽和溶鉄と高炉基本系であるライム-アルミナ-シリカスラグ間の珪素移行反応に関連して、その間の界面張力の測定を通じて、その界面構造に検討を加える。

溶鉄-溶融スラグ間の珪素移行反応にさいしては鉄が酸化-還元をくり返し、一種の触媒作用を行なうのではないかという考え方はすでに明らかにしたり¹⁾。一方 Esin ら²⁾は溶鉄-溶融スラグ系の界面インピーダンスの測定に基づきスラグ中での鉄イオンの存在はスラグ-メタル間の交換電流密度を著しく増加させることを示してい

る。このようにスラグ-メタル界面における鉄の挙動は溶鉄-スラグ系の反応速度に大きな寄与を有していると考えられる。したがってスラグ中に存在する鉄イオンが、溶鉄溶融スラグ間の界面構造にいかに関与を与えるかを明らかにすることは、その界面反応速度および機構を評価する重要な手がかりとなるものと考えられる。

2. 実験方法

溶鉄-溶融スラグ間の界面張力の測定に使用した装置は既報のもの³⁾と同じである。黒鉛皿に満した炭素飽和溶鉄の自由表面上にアルミナ製漏斗を用いて滴下したスラグ小滴は Fig. 1 に示すように溶鉄面上をレンズ状に広がり力学的バランスを保持する。この場合スラグ滴の表面張力 σ_{SL} 、メタルの表面張力 σ_{M} 、およびスラグ-メタル間の界面張力 σ_{MS} の間には次の関係が成立する。

* 昭和45年10月本会講演大会にて発表
昭和47年3月21日受付

** 大阪大学工学部 工博

*** 大阪大学工学部

**** 住友金属鉱山(株)

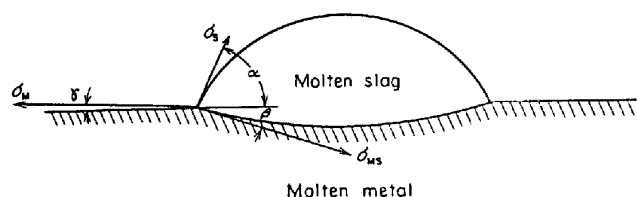


Fig. 1. The shape of a molten slag on the molten metal and the relation of the tensions between the slag and the metal.

Table 1. Surface tension and composition of molten slags.

Slag	Composition (wt%)			Surface tension (dyne/cm ²)
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
Acid slag	35.7	46.8	17.5	438
Basic slag	46.3	37.6	16.1	490

$$\sigma_M \cos \gamma = \sigma_S \cos \alpha + \sigma_{ms} \cos \beta \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\sigma_M \sin \gamma + \sigma_S \sin \alpha = \sigma_{ms} \sin \beta \quad \dots\dots\dots (2)$$

なお、 α 、 β 、 γ は接触角である。

いま接触角 γ は非常に小さいと考えられるので無視するならば、界面張力 σ_{ms} は式(1)、(2)式より β を消去した次式によつて与えられる。

$$\sigma_{ms} = \sqrt{\sigma_M^2 + \sigma_S^2 - 2\sigma_M \sigma_S \cos \alpha} \quad \dots\dots\dots (3)$$

また溶鉄面に対するスラグの沈み込み角度 β は次式によつて算出される。

$$\sin \beta = \sigma_S \sin \alpha / \sigma_{ms} \quad \dots\dots\dots (4)$$

したがつてメタルおよびスラグの表面張力がおのおの既知の試料について、接触角 α を実測すれば界面張力 σ_{ms} および沈み込み角 β はそれぞれ(3)式、(4)式によつて計算しうる。

本計算に使用した炭素飽和溶鉄の表面張力 σ_m は門間および須藤の測定値⁽⁴⁾ 1640 dyne/cm² を使用した。いづぼう、スラグの表面張力 σ_s は荻野ら⁽⁵⁾の測定を採用した。スラグの組成および表面張力の値を Table 1 に示す。

スラグの作製法は従来と同じ方法⁽⁶⁾で行なつた。また

スラグへの酸化鉄の添加は fayalite の形で行なつた。黒鉛皿で炭素飽和鉄を溶解した場合少量ながら黒鉛が表面に析出することが見られた。そこで炭素飽和鉄に少量の電解鉄を配合して溶解すると共に実験は徐々に温度を上昇しながら(測定前後で約 10°C 程度)行なつた。

試料の温度は 1450°C で前もつて熱電対で温度を補正した光高温計を用いて行なつた。実験中炉内には脱水、脱酸を行なつたアルゴンガスを流し、炉内を不活性雰囲気中に保持した。

本方法によつて得られる接触角 α の検出限度は約 10 min であり、またくり返し実験を行なつた場合の接触角のばらつきは ± 2 度以内にあつた。したがつて同一滴による界面張力の変化の検出限界は約 3 dyne/cm²、またくり返し測定した場合の界面張力の測定値のばらつきは約 ± 20 dyne/cm² 以下であると推察された。

3. 結果ならびに考察

少量の酸化鉄を含む高炉系スラグと炭素飽和溶鉄との接触角 α および界面張力 σ_{ms} の値を一括して Table 2 に示す。

また、Fig. 2 にはスラグとメタル間の接触角 α 、 β および $\varphi (\equiv \alpha + \beta)$ のスラグ中の酸化鉄濃度による変化を示す。結果はスラグに対する酸化鉄の添加の影響は接触角 α 、 φ および界面張力 σ_{ms} に対して極大値を与えるような寄与をすることを示した。しかし接触角 β は酸化鉄濃度にほとんど無関係に一定値を取つた。

(FeO)_T の含有量が 0.2% 以上含むスラグを炭素飽和溶鉄と接触させた場合、スラグメタル反応による CO ガスの発生が著しくて滴の形状に乱れを生じ、接触角を求めることができなかつた。

同一のスラグ小滴をメタル面上に保持した場合の界面張力 σ_{ms} の時間変化を Fig. 3 に示す。この場合スラグ中に最初は酸化鉄を含有していないが、界面張力 σ_{ms} の時間変化の様子はスラグ中に酸化鉄を添加した場合の界面張力の変化と類似している、このことは炭素飽和溶鉄と溶融スラグ間の界面張力に対して界面における鉄の交

Table 2. Contact angle and interfacial tension.

Basic slag			Acid slag		
(FeO) _T (wt%)	Contact angle, α (degree)	Interfacial tension σ_{ms} (dyne/cm ²)	(FeO) _T (wt%)	Contact angle, α (degree)	Interfacial tension σ_{ms} (dyne/cm ²)
0.02	56°47'	1446	0.02	45°02'	1367
0.06	72°51'	1565	0.05	54°33'	1439
0.08 _s	68°43'	1532	0.08	63°38'	1497
0.11 ₄	62°56'	1483	0.13 _s	52°26'	1414
0.20	60°22'	1459	0.20	51°21'	1407

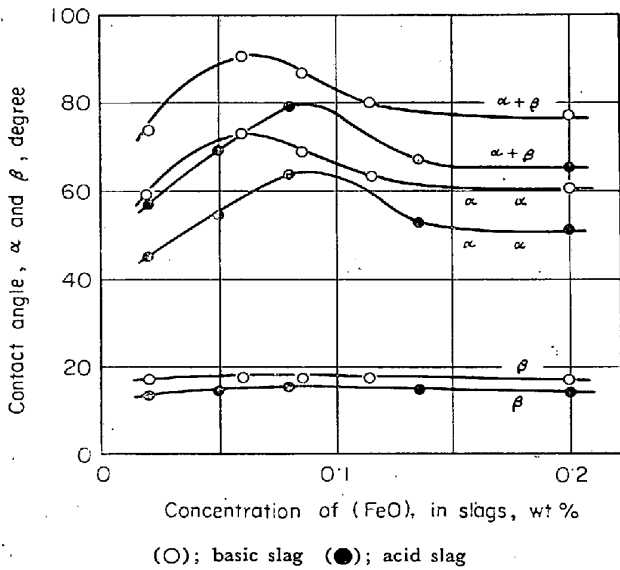


Fig. 2. Variations of contact angles, α and β with the contents of iron oxide, $(FeO)_T$ in the slags.

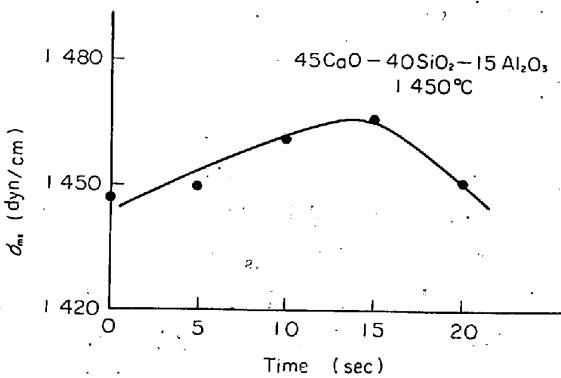
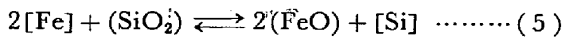


Fig. 3. The change of the interfacial tension.

換反応(5)が寄与していることを示していると考えられる。



いま、NIKITIN ら⁷⁾によつて指摘されたように炭素飽和鉄と溶融スラグ間の界面電位がスラグ中の鉄イオンの濃度によつて決まるとすれば、換言すれば鉄の示す単極電位がスラグメタル間の界面電位に等しいとすれば、界面電位 E は次式によつて与えられる。

$$E = E^\circ_{Fe/Fe^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Fe^{2+}}/a_{Fe} \dots\dots\dots (6)$$

F : Faraday 定数

R : 気体定数 (1.987 cal/°K mol)

T : 絶体温度 (°K)

E° : $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e$ なる反応の示す標準単極電位 (volt)

$a_{Fe^{2+}}$, a_{Fe} : スラグおよびメタル中の鉄の活量
CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグにおける $(FeO)_T$ の活量

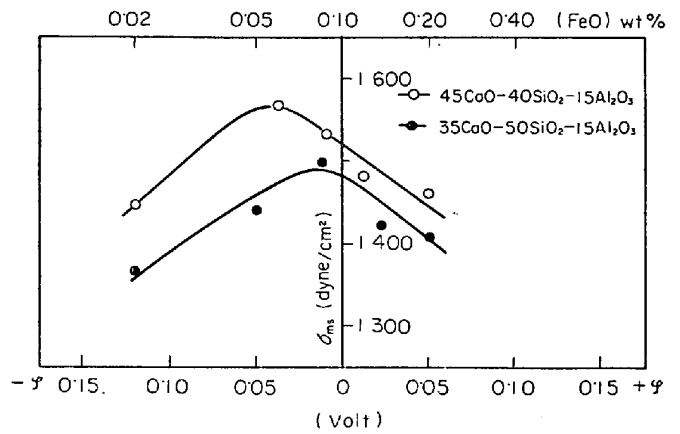


Fig. 4. The electrocapillary curves for the CaO-Al₂O₃-SiO₂ slags-carbon saturated iron systems at 1450°C.

は $(FeO)_T$ の濃度が低い場合 HENRY の法則に従うことが知られている⁷⁾ので、 $a_{Fe^{2+}}$ はスラグ中の酸化鉄濃度 C_{FeO} に書き換えることが可能となる。また、電位の基準として CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグと溶鉄とが平衡状態にあるときの $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e$ の反応を示す標準単極電位を取れば(6)式は次式に書き改められる。

$$\begin{aligned} \varphi &= E - E_0 = \frac{RT}{2F} \ln C_{FeO}/C^\circ_{FeO} \\ &= 0.171 \log C_{FeO}/C^\circ_{FeO} \text{ (at 1450°C)} \dots\dots (7) \end{aligned}$$

(7)式によつて与えられる電位 φ に対して溶鉄-溶融スラグ間の界面張力 σ_{ms} を取れば Fig. 4 のようである。この場合、炭素飽和鉄と平衡する CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグ中の酸化鉄の濃度 C°_{FeO} としては 0.10 wt%⁸⁾を採用した。(7)式はまたスラグ中の $(FeO)_T$ 濃度が 0.10 wt% より高いときには界面電位 φ は平衡電位より貴に、また 0.10 wt% より低いときには卑になることを示している。このようにして得られた界面電位 φ と界面張力 σ_{ms} との関係は本系における電気毛管曲線を与えると推察される。

一般に界面張力 σ_{ms} と界面電位 φ との間には LIPMAN の式(8)が成立することが知られている。

$$\sigma_{\max} - \sigma = \frac{C}{2} (\varphi^2_{\max} - \varphi^2) \dots\dots\dots (8)$$

ここで σ , σ_{\max} : 界面張力および界面張力の極大値 (Joul/cm²)

C : 界面容量 (Farad./cm²)

φ , φ_{\max} : 界面電位および毛管極大点の電位 (volt)

またメタルの表面電荷密度 Q (coulomb/cm²) は(8)式を微分することによつて得られる。

$$Q = -(\partial\sigma/\partial\varphi) = C\varphi \dots\dots\dots (9)$$

Table 3. Charge density of slag-metal interface at 1450°C.

Slag composition	Anodic branch	Cathodic branch
35CaO-50SiO ₂ -15Al ₂ O ₃ 45CaO-40SiO ₂ -15Al ₂ O ₃	15×10 ⁻⁵ coulomb/cm ² 15×10 ⁻⁵ coulomb/cm ²	13×10 ⁻⁵ coulomb/cm ² 16×10 ⁻⁵ coulomb/cm ²

実験結果より(9)式によつて求められる表面電荷密度 Q の値を Table 3 に示す。

本実験より得られた表面電荷密度 Q の値は NIKITIN らの静滴法による値⁹⁾や PATROV の毛管上昇による値¹⁰⁾に比していくぶん大きな値を示した。これは彼等は外部電源によつて界面に分極を行なつたのに対し、著者らは内部分極法を採用したことの差異に起因すると考えられ、NIKITIN らや PATROV らによつて用いられた外部分極法では電位に抵抗過電圧をも含んでいるのではないかと考えられる。

以上の結果はスラグとメタルが平衡している場合、その界面において Fe²⁺ イオンの蓄積(表面電荷密度を Faraday 定数および Fe²⁺ イオンの電荷によつて徐することによつて得られる表面過剰 Fe²⁺ イオン量は 7.8×10^{-10} g-ion/cm² となる)が存在しスラグに対してメタル面は負に帯電されていることを予測させる。一方、酸化鉄を含まないスラグが溶鉄と接触した場合メタル面はまず正に分極されるが界面における交換反応、たとえば $2[\text{Fe}] + (\text{SiO}_2) \rightleftharpoons 2(\text{FeO}) + [\text{Si}]$ が進行すると共に表面電荷密度を減少し、零電荷点(毛管曲大点)を通つて平衡電位に達する。そして、この場合メタル表面は負に分極されていると考えられる。

4. 結 論

CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグと炭素飽和溶鉄間の界面張力の測定を静滴法を用いて行ない、界面張力に及ぼすスラグ中の酸化鉄の影響を明らかにした。その結果は次のように要約される。

(1) スラグ中に存在する (FeO)_T はごく少量でも界面張力に影響を与え、スラグ中の Fe²⁺ イオンの濃度が主として界面電位を決める。

(2) 上記の観点から得られるスラグ-メタル系の電気毛管曲線は界面において形成される電気2重層がメタル表面を負にまたスラグ側が正に帯電した形で成立することを示した。また、スラグとメタルとが平衡している場合、スラグ面での Fe²⁺ イオンの過剰量は 7.8×10^{-10} g-ion/cm² に達する。

スラグ-メタル反応を取り扱ううえで、その反応の進行する界面の構造に関する知見は非常にとぼしい。今後

この方面の研究は2相間反応の解明のために大きな役割を演ずることが期待される。

文 献

- 1) A. ADACHI, K. OGINO, and S. HARA: Trans. ISIJ, 9 (1969), p. 153
- 2) Yu. P. NIKITIN, O. A. ESIN: Doklad. Akad. Nauk 116 (1957), p. 63
- 3) たとえば足立, 荻野, 末滝: 鉄と鋼, 50 (1964), 1838
- 4) 門間, 須藤: 日本金属学会誌, 24 (1960), p. 167
- 5) 足立, 荻野, 末滝, 斎藤: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1857
- 6) 荻野, 原, 桑田, 足立: 鉄と鋼, 投稿予定
- 7) Yu. P. NIKITIN, O. A. ESIN, and A. I. SOTNIKOV: Fiziko-Khimicheskie osnov. met. process. [metallurgizdat] (1964) Moskov, p. 190
- 8) Yu. P. NIKITIN: Fiziko-Khimicheskie osnov. proizvo. stal (1964) Moskov. p. 242 [Nauka]
- 9) Yu. P. NIKITIN and O. A. ESIN: Dokl. Akad. Nauk SSSR 137 (1956), p. 847
- 10) B. V. PATROV: Izv. VUZov, Chern. Met., (1961) 7, p. 33

討 論

【質問】 川鉄技研 樋谷暢男

1. スラグ調整に関する問題点
FeO を添加する場合黒鉛ルツボを用いているが、M. Fe が生成して分析値に影響を与えないか。

2. スラグを溶鉄に落下させる前に黒鉛ルツボで溶かしているがこの際 FeO が変化しないか。

【回答】 1. 黒鉛ルツボを用いて予備溶解したスラグは粉碎して、M. Fe は磁選によつて分離した。スラグ中の (FeO)_T 量が最大で 0.2% 程度であることと磁選を行なうことによつて M. Fe はほぼ回収されていると考えている。

2. 上記のスラグはアルミナ製の漏斗中で溶解し、アルミナ棒でメタル面に一滴だけ押し出した。

【質問】 東北大選研 大森康男

メタル側のカチオン吸着は主として Fe²⁺ イオンと考えているが Fe²⁺ イオンが密にならんでいるのか。この場合スラグ側のアニオンは O²⁻ と考えるのか。

【回答】

メタル表面に鉄イオンが吸着され電気2重層の第1層を作ることを結果は示していると考えますが、その外部に対しては本結果は何も示していない。2重層の多重性については ESIN らが⁹⁾界面容量をインピーダンスブリッジ

を用いて測定していて、その結果は次の考えに要約される。炭素飽和溶鉄と $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグとの界面容量は温度の上昇と共に著しく増す。すなわちスラグ中に形成される2重層は多重層であつて温度上昇と共に2重層の有効厚さが減少して界面容量が増す。一方 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系に対する SiO_2 の添加は Si-Al-O コンプレックスを作り2重層の有効厚さを増し、その結果として界面容量が減る。このような一種の拡散2重層モデルを提示しているが、このモデルが有力であると考えている。

【質問】 東北大選研 徳田昌則

鉄酸化物の添加直後の界面張力の変化が Fe^{2+} の動きに対応しているとお考えには賛成だが、 Fe^{2+} の動きが定常状態に達した後は SiO_2 の還元が界面電位を支配すると考えられるが、この点を界面2重層構造に関するご見解にはどのように反映しておられるか。

【回答】

メタル表面に存在する Fe^{2+} は次の形で SiO_2 の還元に参加するのではないかと考えられる。スラグ中において network を作っている珪酸は直接メタル中の炭素と反応して還元されるのではなくて、silicate anion と Fe^{2+}

との相互反応というステップを通ることによつて容易に還元されることが可能となるのではないだろうか。 Fe^{2+} イオンの動きが定常状態に達した後においても Fe^{2+} イオンが charge carrier として働き、反応を容易にするだろう。したがつてスラグメタル反応による混成(界面)電位の動きに追随する形で $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$ の単極電位は移動すると考えられる。かように考えると silica の還元速度の見かけの活性化エネルギーが Si-O bond の切断に要するエネルギーに比して小さく²⁾てもよく、シリカの還元を炭素飽和鉄を用いて行なう場合と固体の炭素を用いて行なう場合との差異もうまく説明できる。またスラグメタル界面での $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2e$ の交換電流密度が大きいこともこの考え方の妥当性を示していると思われる。

文 献

- 1) O. A. ESIN, A. I. SOTNIKOV, and Yu. P. NIKITIN: Doklad. Akad. Nauk. SSSR, 158 (1964) 5
- 2) A. ADACHI, K. OGINO, and S. HARA: Trans. ISIJ, 9 (1969), p. 153