

論文

UDC 669.046.58 : 532.613.4 : 669.141.15-404

溶融鉄合金と CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スラグとの間の  
界面張力の測定について

向井 楠宏\*\*・加藤 時夫\*\*\*・坂尾 弘\*\*\*\*

On the Determination of Interfacial Tension between Liquid  
Iron Alloy and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slag

Kusuhiro MUKAI, Tokio KATO, and Hiroshi SAKAO

Synopsis:

An improved method for measurement of interfacial tension between liquid iron alloy and liquid slag has been developed. The method is based on simultaneous determination both surface tension of liquid iron alloy  $\sigma_{mg}$ , which is measured by use of large drop method, and contact angle of liquid slag droplet on the liquid iron alloy. The interfacial tension ' $\sigma_{ms}$ ' between CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag and liquid iron alloy was determined at 1570°C by the method within 0.5 second after contacting the two liquids. Results obtained are as follows: (1) Oxygen dissolved in liquid iron brings about drastic decrement of  $\sigma_{ms}$ , while both carbon and chromium in liquid iron lowers slightly  $\sigma_{ms}$ . (2) Both decrement of  $\sigma_{ms}$  and that of  $\sigma_{mg}$  by addition of one of the elements mentioned above into liquid iron are nearly equal to one another, and also both decrement of  $\sigma_{ms}$  and that of surface tension of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> slag  $\sigma_{sg}$  by addition of SiO<sub>2</sub> component into the slag are nearly equal to one another. (3) Main cause of the interfacial tension character will be induced by independent contributions both of  $\sigma_{mg}$  and  $\sigma_{sg}$  respectively, while interaction between the slag and the iron alloy may play a minor role in the interfacial tension character. (4) Work of adhesion  $W_a$  between the slag and the iron alloy within 0.5 second after contacting the two liquids keeps constant value even when only one of the two liquids makes change in composition.

(Received Mar. 9, 1972)

1. 緒 言

溶融鉄合金と溶融スラグ間の界面張力の測定には(a)溶融鉄合金表面上のスラグ滴の形状より求める方法と、(b)スラグ中の溶融鉄合金滴の形状より求める方法の二つがおもに用いられている。(a)の方法によつて求められる界面張力と、(b)の方法によつて求められる界面張力は、測定条件が異なるため測定値の比較、解釈あるいは、それらの測定値を冶金現象の解析に用いる場合には、それぞれの方法によつて求められた測定値の区別を明確にして取扱うことが必要である。従来この区別が必ずしも明確になされてきたとはいえない。

本研究は(a)の方法を用いて溶融鉄合金と溶融スラグ間の界面張力を測定し、(a)の方法によつて求められた界面張力という見地から、得られた結果の若干の解釈を試みたものである。その場合、従来の(a)の方法に基本的な改良を加えることによつて、測定精度の向上をはか

つた。測定系は、製鉄、製鋼に関係の深いCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系スラグと溶鉄を基本系として、スラグ側にSiO<sub>2</sub>、溶鉄側に非金属元素であり、製鉄、製鋼反応の主成分である酸素、炭素、および金属元素のクロムを添加した系を選んだ。

2. 実験方法

2.1 界面張力測定法

溶融鉄合金上のスラグ滴は Fig. 1 に示すようなレンズ状を呈する。溶融鉄合金および、スラグのそれぞれの表面張力  $\sigma_{mg}$ ,  $\sigma_{sg}$  が既知の場合、界面張力  $\sigma_{ms}$  は、接触角  $\alpha$  を測定することにより、力学的平衡から(1)式

\* 昭和46年1月鉄鋼基礎共同研究会 第5分科会にて発表

昭和47年3月9日受付

\*\* 九州工業大学 工博

\*\*\* 大同製鋼(株)

\*\*\*\* 名古屋大学工学部 工博

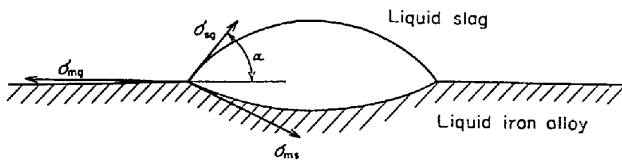


Fig. 1. Shape of liquid slag droplet on liquid iron alloy.

によつて求められる。

$$\sigma_{ms}^2 = \sigma_{mg}^2 + \sigma_{sg}^2 - 2\sigma_{mg}\sigma_{sg}\cos\alpha \quad \dots\dots(1)$$

(1)式を用いて  $\sigma_{ms}$  を算出する場合、従来の測定法では、 $\sigma_{sg}$ 、 $\sigma_{mg}$  とも別個に測定した値を用いて行なう。 $\sigma_{sg}$  は  $\sigma_{mg}$  に比較して絶対値が小さく、測定中に試料の汚染などによつて  $\sigma_{sg}$  の値に変化が生じて、 $\sigma_{ms}$  の測定値の相対誤差に大きく寄与するものではない。それゆえ、 $\sigma_{sg}$  には別個に測定した値を用いても誤差の大きな原因にならない。これに対して  $\sigma_{mg}$  は、絶対値が大きく、また、熔融鉄合金に容易に溶解する酸素、硫黄などの微量の存在により著しく変化し、 $\sigma_{mg}$  に別個に測定した値を用いることは、結果として、界面張力の値の信頼度を低下させることになる。ゆえに、 $\sigma_{mg}$  と  $\alpha$  を同時に測定しうる方法が望ましい。

本研究ではそのため、まず表面がほぼ平面と見なしうるような大滴の熔融鉄合金を用いて、その表面張力  $\sigma_{mg}$  を測定後、直ちにその鉄合金の上にスラグを滴下し、両者の間の接触角  $\alpha$  を光学的に測定する方法を考案し、界面張力の測定を行なつた。

熔融鉄合金の表面張力  $\sigma_{mg}$  の測定には、静滴法を用いる場合、BASHFORTH, ADAMS の式と表<sup>1)</sup>を用いるが、滴の表面が水平とみなせるような大滴 (Fig. 2) に対しては、BASHFORTH, ADAMS の表<sup>1)</sup>の範囲を越えるため、PORTER<sup>2)</sup> による近似式(2)を用いる。

$$\beta^2 = \frac{1}{2}h^2 - 0.3047h^2 \cdot \frac{h}{r} \left(1 - 4\frac{h^2}{r^2}\right) \quad \dots\dots(2)$$

ここで、 $\beta^2 = \sigma/g \cdot \rho$ 、 $h$  は滴の最大水平面から頂点までの高さ、 $r$  は最大水平面の半径、 $g$  は重力加速度、 $\rho$  は測定物質の密度、 $\sigma$  は表面張力である。

大滴を平板にのせた場合は、計算の前提となる滴の回転対称からのずれが大きくなる。本実験では、滴が回転対称を保ちうるように真円度が良好で、滴を保持する端部に凹凸がない、内径 45 mm、深さ 4 mm の半熔融アルミナ (99% 以上  $Al_2O_3$ ) 製平皿を作製し、所定位置に水平にセットする方法を採つた。

(2)式の  $h$  を求めるために、カメラの撮影倍率が必要であるが、これは、真球度が良好な鋼球を用い、それを熔融鉄合金の大滴を置く同じ位置にセットし、この状態で

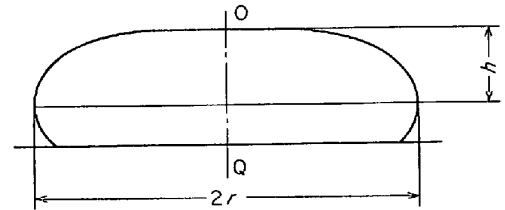


Fig. 2. Sketch of sessile drop of liquid iron alloy showing elements of measurements.

撮影したネガフィルム上の鋼球の像と実物の大きさとの比から求めた。(2)式の  $r$ 、 $h$  の測定は、撮影したネガフィルムを工場顕微鏡 ( $\frac{1}{1000}$  mm まで読取り可能) を用いて行なつた。

接触角  $\alpha$  の測定は、前述の工場顕微鏡に装着してある分度器で行ない、左右の測定値の平均値からの偏差は  $\pm 1^\circ$  以内であつた。

## 2.2 試料

### 2.2.1 CaO- $Al_2O_3$ 系スラグ

CaO としては、試薬特級の  $CaCO_3$  を高アルミナ質るつぼ内で、大気中、 $1100^\circ C$ 、120 min 加熱分解したものをを用いた。 $Al_2O_3$  としては、メルク社製ガスクロマトグラフ分析用アルミナを、 $SiO_2$  としては、試薬特級無水ケイ酸を用いた。

粉末状の CaO、 $Al_2O_3$  を重量比 1:1 となるように調合し乳鉢で十分混合後、分析用黒鉛のつぼ内で約  $1550^\circ C$  で 30 min 熔融し、その間黒鉛棒を用いて十分攪拌したものを鉄鑄型に注入急冷した。これを mother slag として、 $SiO_2$  を含有するスラグの作成は、この mother slag に適当量の  $SiO_2$  を添加し、上記の操作を繰返して所定の組成の酸化物を得た。

### 2.2.2 鉄合金試料

電解鉄 (99.9% Fe 以上) を高酸素含有試料の場合はマグネシアるつぼ (MG 1, MgO 96%)、低酸素の場合はアルミナるつぼ (AD,  $Al_2O_3$  99% 以上) 中で、アルゴンまたはアルゴン +10% 水素雰囲気にて、高周波誘導加熱により溶解し、 $1600^\circ C$  に 60 min 保持した後、炭素あるいはクロムを含む場合には、それぞれ炭素飽和鉄、電解クロムを所定組成になるよう投入する。投入後さらに、 $1600^\circ C$ 、30 min 保持した後急冷して試料とする。

試料中の酸素、炭素はそれぞれ電量滴定法による国際電気 K K 製クーロマチック O、クーロマチック C を用いて分析し、クロムは過硫酸アンモニウム酸化容量法によつて分析した。

## 2.3 実験装置

実験装置は、ガス精製装置、真空槽、モリブデン加熱

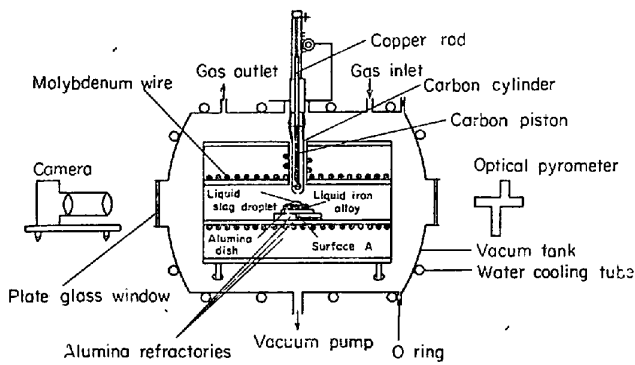


Fig. 3. Sketch of experimental apparatus.

炉，光学測定装置からなっている。その概略を Fig. 3 に示す。

モリブデン線の酸化と熔融鉄合金の酸化を防ぐため、雰囲気として、精製アルゴン + 1~10%水素の混合ガスを用いた。モリブデン炉は、4本の支持脚を介して、外部より水平調節が可能である。真空槽の左右両端にはガラス窓があり、熔融鉄合金、スラグ滴の撮影および光高温計による測温が可能である。外部との連結部はOリングによつて気密に保たれている。加熱炉は内径 60 mm、長さ 450 mm の市販の多孔質焼結アルミナ (TOKU-A) 製炉心管と炉心管を取巻く発泡性アルミナ耐火物からなるモリブデン線加熱炉である。

スラグ滴下装置として、分析用黒鉛製滴下管とピストンが真空槽の中央上部に取りつけてある。滴下管は外部から上下動可能な円管に固定する。黒鉛製ピストンはネジで銅棒に固定され、銅棒は外部からの操作で上下動が可能である。滴下管に粒状スラグを入れ、スラグが熔融すれば、外部からの操作でピストンを上下させることにより、滴下管先端の穴 (3 mm 径) より滴下できるようになっている。表面張力  $\sigma_{mg}$ 、界面張力  $\sigma_{ms}$  の測定のための写真撮影はガラス窓を通して 200 mm 望遠レンズにベローズを装着したモータードライブカメラを用いて行なつた。

#### 2.4 実験操作

前述のアルミナ製平皿に鉄合金試料約 140 g をのせ、炉内の所定の位置に水平にセットする。次に粒状スラグ約 1.5 g を滴下管に入れる。その後真空槽を  $10^{-3}$  mm Hg 程度に真空排気後、精製したアルゴン水素混合ガスを導入する。測定系が所定の温度に達したのち、表面張力  $\sigma_{mg}$  を測定するための写真撮影をする。その直後に、スラグ滴を滴下装置から約 0.3 g 滴下し、界面張力測定用の写真を撮影する。測温は光高温計により、平皿支持台中に於ける孔底 (Fig. 3 で示す A 面) の温度を測定することにより行なつた。測定中の温度変化は  $\pm 5^\circ\text{C}$

であつた。

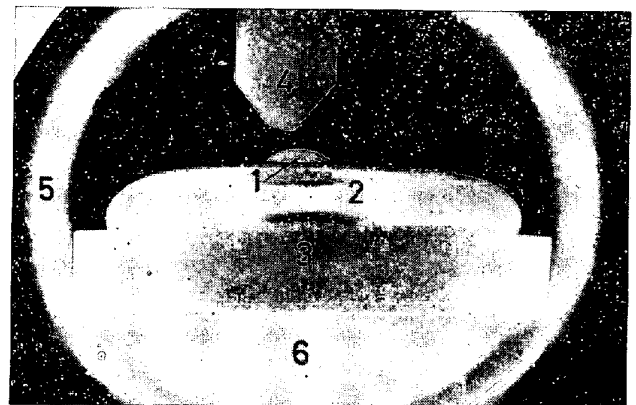
### 3. 結果と考察

#### 3.1 測定上の問題点について

##### 3.1.1 大滴法による表面張力 $\sigma_{mg}$ の測定

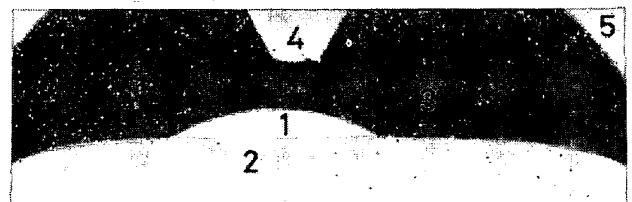
PORTER の式<sup>2)</sup>を用いて求めた表面張力  $\sigma_{mg}$  は、後述するように既報の文献値と誤差の範囲内でよく一致する結果を得た。著者はその後さらに PORTER の式<sup>2)</sup>の信頼性を確かめるために、別の研究<sup>3)</sup>で同一の実験条件のもとで同一の溶鉄試料に対して、PORTER の式<sup>2)</sup>を用いた大滴法と、BASFORTH, ADAMS の式と表<sup>1)</sup>を用いた方法との二つの方法から表面張力を求め、両者は、同一酸素濃度の場合よく一致する結果を得た。

大滴法で注意すべきことは、横型の炉を用いる場合、大滴の頂部が真の頂部より低く撮影されることである。このことは、溶鉄上に浮かんでいるスラグ滴が、Photo.



1: Slag droplet. 2: Liquid iron alloy. 3:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dish.  
4: Carbon cylinder. 5: Furnace tube. 6: Dish support.

Photo. 1. Slag droplet on the iron alloy surface without a carbon plate behind the droplet in the furnace tube.



1: Slag droplet. 2: Liquid iron alloy. 3: Carbon plate.  
4: Carbon cylinder. 5: Furnace tube.

Photo. 2. Slag droplet on the iron alloy surface with a carbon plate 3 behind the droplet in the furnace tube. The slag droplet in Photo. 1 appears to be separate from the iron surface, while the slag droplet in this photograph does not.

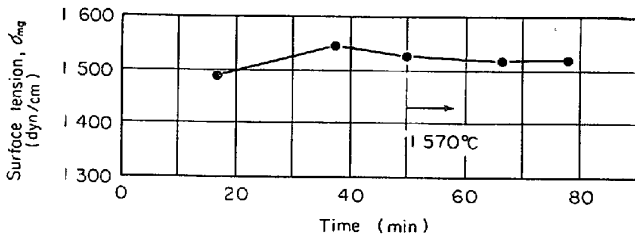


Fig. 4. Variation of surface tension of liquid pure iron with time after melting.

1 に示すように、溶鉄面から中空に分離して浮かび上がっているようにみえることで明らかである。この原因は大滴の頂部付近が、背景となる炉心管の出口の暗黒部を映している結果であると考えられる。したがって、大滴の背景となる暗黒部に適当な発光体において正しく頂部の位置を撮影するか、あるいはスラグ滴が浮かんでいる状態での大滴を用いて、スラグ滴の形状を考慮に入れて大滴の頂部を決定する方法を工夫しなければならない。レンズ状のスラグ滴の両端の位置を大滴の頂部として求めた結果は、発光体として黒鉛板を大滴の背後において撮影した結果 (Photo. 2) とよく一致した。

鉄試料の溶融後の、大滴法による表面張力の測定値は、Fig. 4 に示すように、測定温度 (1 570°C) に到達後はほぼ一定値を示すが、後に続く界面張力の測定のため、次項に述べるかげろう現象が消滅し炉況が十分安定するための時間を考慮して、測定温度に到達後 20 min 以後の測定値を、溶融鉄合金の表面張力  $\sigma_{mg}$  として採用した。

3-1-2 かげろう現象

本装置の真空槽内の容積は大きく、ガスの流量が大きい場合とか、昇温中あるいは測定温度に到達後しばらくは、槽内の対流が激しく、ガス相の温度差による光の屈折率の差から、かげろう現象が観察された。したがって測定時は、ガス流量を 50cc/min とし、測定系を一定温度に保持し、かげろう現象がなくなった状態で測定を行なった。

3-1-3 SiO<sub>2</sub> の還元

スラグの滴下管に黒鉛を用いているため、スラグに SiO<sub>2</sub> 成分が入っている場合、黒鉛により SiO<sub>2</sub> 成分が還元されるおそれがある。本実験の場合もスラグ滴の滴下の際、気泡が生成しているのが観察された。本実験では、しかし SiO<sub>2</sub> 成分の混合割合が、スラグの滴下時においても変化しないものとして測定値を処理した。

3-2 接触直後の界面張力、 $\sigma_{ms}^\circ$  について

本法で求めた界面張力は、スラグ滴下後約 0.5 sec 以内に測定されたものであり、これを接触直後の界面張力

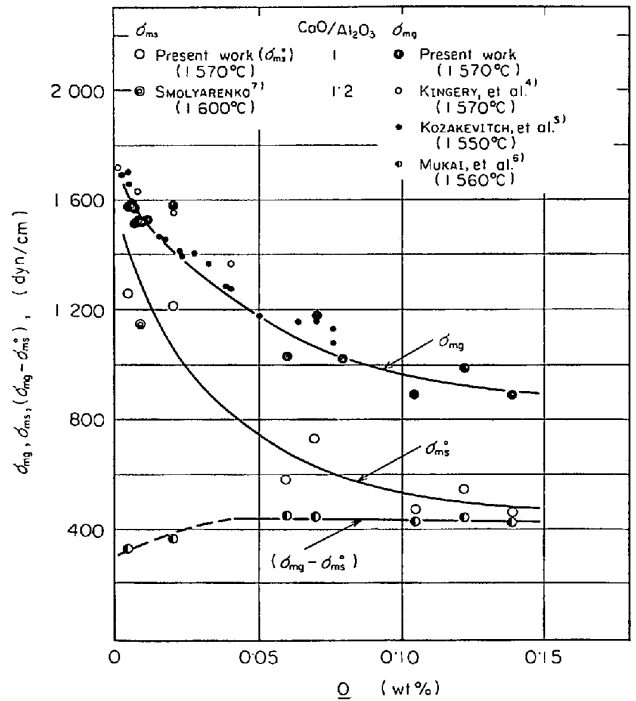


Fig. 5. Variations of  $\sigma_{mg}$ ,  $\sigma_{ms}^\circ$  and  $(\sigma_{mg} - \sigma_{ms}^\circ)$  with oxygen content of liquid iron.  $\sigma_{mg}$ : Surface tension of liquid iron.  $\sigma_{ms}^\circ$ : Interfacial tension between liquid iron and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag within 0.5 second after contacting the two liquids.

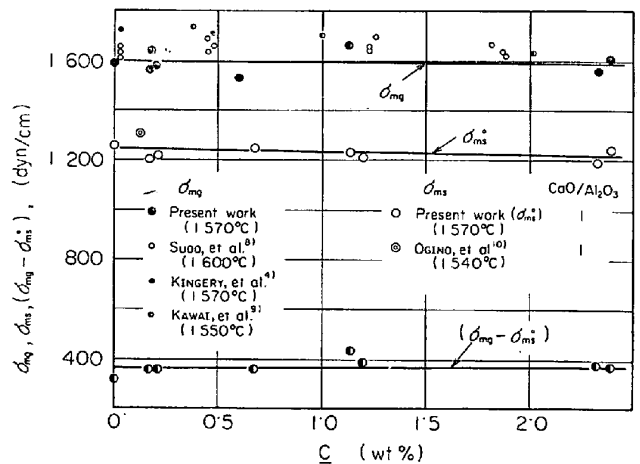


Fig. 6. Variations of  $\sigma_{mg}$ ,  $\sigma_{ms}^\circ$  and  $(\sigma_{mg} - \sigma_{ms}^\circ)$  with carbon content of liquid iron alloy.  $\sigma_{mg}$ : Surface tension of liquid iron alloy.  $\sigma_{ms}^\circ$ : Interfacial tension between liquid iron alloy and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag within 0.5 second after contacting the two liquids.

' $\sigma_{ms}^\circ$ ' と呼ぶことにする。

まず、溶鉄側に酸素、炭素およびクロムを添加した場合の結果を Fig. 5, 6, 7 に示す。図中には大滴法で求めた表面張力  $\sigma_{mg}$  の値と他の測定者の値を同時に示したが、Fig. 5 に示すように、Fe-O 系の場合、測定誤差

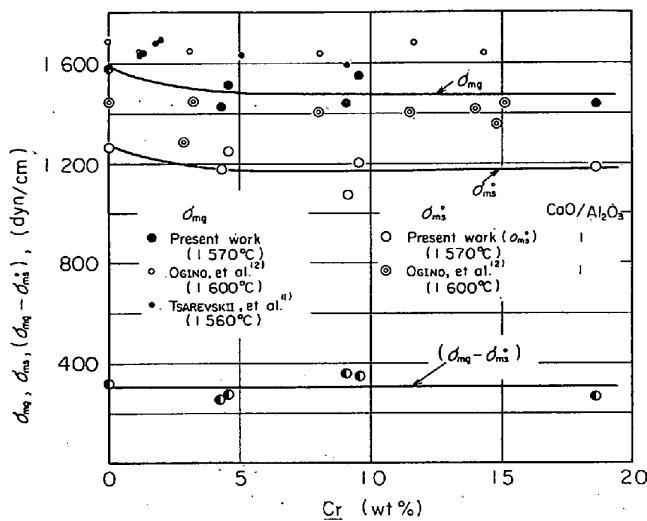


Fig. 7. Variations of  $\sigma_{mg}$ ,  $\sigma_{ms}$  and  $(\sigma_{mg} - \sigma_{ms})$  with chromium content of liquid iron alloy.  $\sigma_{mg}$ : Surface tension of liquid iron alloy.  $\sigma_{ms}$ : Interfacial tension between liquid iron alloy and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag within 0.5 second after contacting the two liquids.

範囲内でほぼ一致している。Fe-C, Fe-Cr 系の場合、本測定値は他の測定者の値より低い。このおもな原因として第一に、表面張力の算出に使用した密度の相異が考えられる。Fe-C 系の場合、同一の密度を用いて、本測定値と他の測定者<sup>4)8)</sup>との値を比較すると、測定誤差範囲内で十分良好な一致を示す。Fe-Cr の場合は他の測定者の作用した密度の詳細な値が不明なので比較できない。第二の原因として、とくにクロムの場合、用いた電解クロム中の表面活性な不純物元素および溶鉄試料中に含まれる酸素の影響が考えられる。このような事実からも、他の測定者の値、あるいは別個の実験での測定値  $\sigma_{mg}$  を  $\sigma_{ms}$  の算出にそのまま使用するのには疑問であることが指摘できる。本測定法は、このような溶鉄側の成分の変化による  $\sigma_{ms}$  の変化をしらべるのに適した方法である。なお、溶鉄の密度には、Fe-O, Fe-C, Fe-Cr の各系に対してそれぞれ LUCAS<sup>13)</sup> (純鉄の密度), LUCAS<sup>14)</sup>, BENEDICKS ら<sup>15)</sup>の値を LUCAS<sup>13)</sup>の純鉄の値に平行移動した値を用いた。

$\sigma_{ms}$  は酸素含有量の増加によつて著しく減少するが、炭素、クロムの場合、減少割合は、酸素の場合に比して著しく小さい。ここで注目すべきことは、酸素、炭素、クロムのすべての場合において、 $(\sigma_{mg} - \sigma_{ms})$  の値が測定組成範囲内でほぼ一定であること、すなわち  $\sigma_{ms}$  の減少割合が、 $\sigma_{mg}$  の減少割合と、測定組成範囲内において、ほぼ等しくなっていることである。ただし、Fe-O 系において低酸素濃度側では、測定誤差の範囲内である

が、 $(\sigma_{mg} - \sigma_{ms})$  が低くなっている。この原因として第一に、スラグ滴の接触角の減少速度の相違が考えられる。すなわち、スラグ滴下後の接触角の減少速度は、溶鉄の酸素濃度の増加とともに大きくなるため、約 0.5 sec 経過後の界面張力の測定値は、高酸素濃度側で小さめの測定値が得られる結果、 $(\sigma_{mg} - \sigma_{ms})$  が低酸素濃度側でみかけ上低くなることが考えられる。第二に、この低酸素濃度領域は、溶鉄表面の過剰酸素濃度が、急激に変化するところであり、この影響が何らかの形で作用しているものと考えられる。したがつて酸素とか硫黄のような強い表面活性元素については、低濃度領域を含めて  $(\sigma_{mg} - \sigma_{ms})$  が一定になるかどうかについて、より詳細な検討が必要である。

つぎにスラグ側に SiO<sub>2</sub> 成分を添加した場合の測定結果を Fig. 8 に示す。 $\sigma_{sg}$  の値は郡司ら<sup>16)</sup>の測定値を用いた。SiO<sub>2</sub> 含有量の増加に対する  $\sigma_{ms}$  と  $\sigma_{sg}$  の変化の割合は、SiO<sub>2</sub> 含有量が 0~5% の間を除いては、ほぼ等しいとみなせる。SiO<sub>2</sub> 含有量が 0~5% の範囲を除いたのは、 $\sigma_{sg}$  がその範囲では SiO<sub>2</sub> 含有量の増加とともに増加しているのに、 $\sigma_{ms}$  は減少しているからである。しかし、この組成領域で  $\sigma_{sg}$  が SiO<sub>2</sub> 含有量の増加とともに減少するという SMOLYARENKO ら<sup>7)</sup>, BOBKOVA ら<sup>7)</sup>の測定結果があり、この組成領域での  $\sigma_{sg}$  のいつその研究を待たないことには、現段階でこの領域についての結論を下すことはできない。

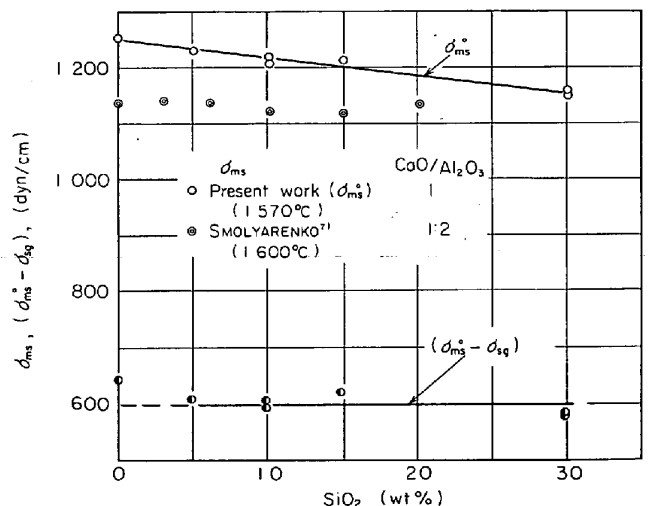


Fig. 8. Variations of  $\sigma_{sg}$ ,  $\sigma_{ms}$  and  $(\sigma_{ms} - \sigma_{sg})$  with SiO<sub>2</sub> content of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> slag.  $\sigma_{sg}$ : Surface tension of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> slag.  $\sigma_{ms}$ : Interfacial tension between liquid iron and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> slag within 0.5 second after contacting the two liquids.

$\sigma_{mg}$  が一定であれば、 $(\sigma_{ms}^{\circ} - \sigma_{sg})$  がスラグ組成によらないという関係は、熔融ニッケルと CaO-SiO<sub>2</sub> 系

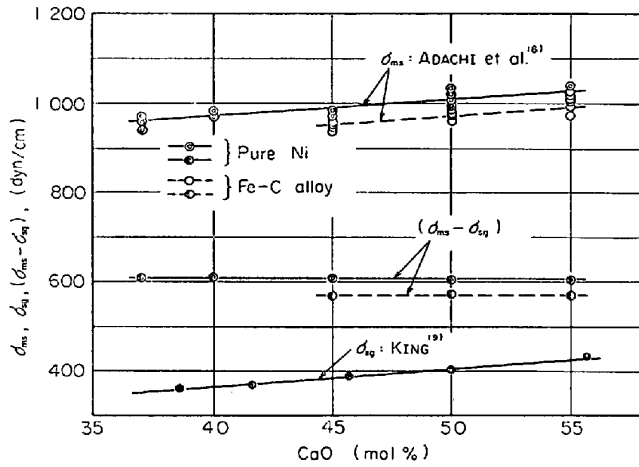


Fig. 9. Variations of  $\sigma_{sg}^{19)}$ ,  $\sigma_{ms}^{18)}$  and  $(\sigma_{ms}^{18}) - \sigma_{sg}^{19)}$  with SiO<sub>2</sub> content of CaO-SiO<sub>2</sub> slag.  $\sigma_{sg}$ : Surface tension of CaO-SiO<sub>2</sub> slag.  $\sigma_{ms}$ : Interfacial tension between liquid metal and CaO-SiO<sub>2</sub> slag immediately after contacting the two liquids.

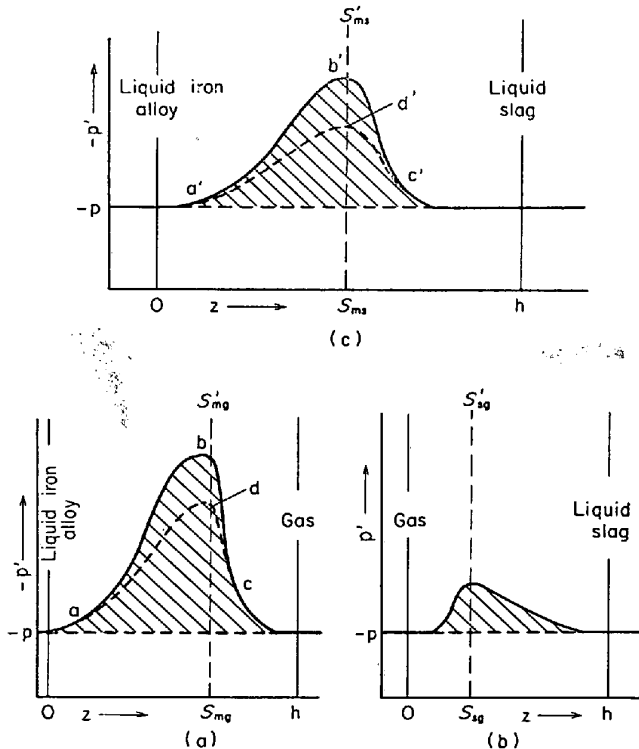
ラグおよび Fe-C (4.3%) 合金と CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラグに対する足立ら<sup>18)</sup>の界面張力の測定結果に対しても成立していることがわかる (Fig. 9). 足立ら<sup>18)</sup>の測定した界面張力はすべて、(a)の方法で求めたものであり、 $\sigma_{ms}^{\circ}$ とみなせるものである。

BAKKER<sup>20)</sup>の取扱いをもとにすれば、表面張力  $\sigma$  は次式で表わされる。

$$\sigma = \int_0^h (P - P') dz \dots\dots\dots (3)$$

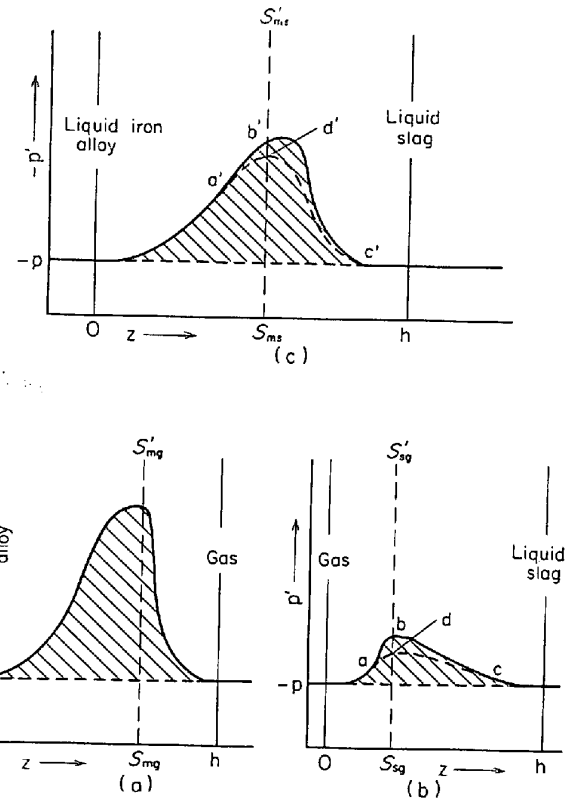
ここで  $P$  は、表面に平行なうすい層に垂直な方向の圧力、 $P'$  はその層に平行な方向の圧力、 $z$  は表面に垂直な方向の座標、 $0$  と  $h$  はそれぞれ表面をはさんで、一方の側の均一相と他方の側の均一相のなかにある。

したがって、接触前の熔融鉄合金およびスラグの表面張力は Fig. 10, (a), (b)の斜線の部分の面積で示すことができる。溶鉄中への不純物元素の添加によつて、 $\Delta\sigma_{mg}$  だけ表面張力が減少した場合、面積  $abcd$  が  $\Delta\sigma_{mg}$  に



SS': Dividing surface.  $p$  and  $p'$ : Pressure normal and tangential to any thin film of liquid parallel to the surface or the interface respectively.  $z$ : The space coordinate measured normal to the surface or the interface.

Fig. 10. Illustrating the equation (3). The ruled area of (a), (b) and (c) represents surface tension of liquid iron alloy,  $\sigma_{mg}$ , surface tension of liquid slag,  $\sigma_{sg}$ , and interfacial tension, between the alloy and the slag,  $\sigma_{ms}$  respectively.



SS': Dividing surface.  $p$  and  $p'$ : Pressure normal and tangential to any thin film of liquid parallel to the surface or the interface respectively.  $z$ : The space coordinate measured normal to the surface or the interface.

Fig. 11. Illustrating the equation (3). The ruled area of (a), (b) and (c) represents surface tension of liquid iron alloy,  $\sigma_{mg}$ , surface tension of liquid slag,  $\sigma_{sg}$ , and interfacial tension between the alloy and the slag,  $\sigma_{ms}$  respectively.

相当する。

接触直後の界面張力  $\sigma_{ms}^\circ$  の測定時点において、すでに力学的平衡が成立しているものとすれば（この仮定は本法の界面張力の測定原理のもとをなす仮定でもある）、BAKKER<sup>20)</sup> の取扱いをスラグ-溶鉄界面の界面張力へ適用して、Fig. 10, (c) のように図示することができる。斜線部の面積が  $\sigma_{ms}^\circ$  に等しい。溶鉄中への不純物元素の添加によつて、 $\Delta\sigma_{ms}^\circ$  だけ界面張力が減少した場合、面積 a'b'c'd' (Fig. 10, (c)) が  $\Delta\sigma_{ms}^\circ$  に相当する。

本実験結果は、 $\Delta\sigma_{ms}^\circ = \Delta\sigma_{mg}$ 、すなわち面積 abcd = 面積 a'b'c'd'であることを示している。同様に、スラグ組成が変化した場合の表面張力、界面張力のそれぞれの変化を  $\Delta\sigma_{sg}$ 、 $\Delta\sigma_{ms}^\circ$  とすれば、 $\Delta\sigma_{sg} = \Delta\sigma_{ms}^\circ$  であり、Fig. 11 で面積 abcd = 面積 a'b'c'd' であることを実験結果は示している。溶鉄への添加元素が酸素、炭素、クロムと異なる場合でもこの関係は成立する。スラグ組成を変化させた場合についても、SiO<sub>2</sub> 含有量の変化に対して、CaO-SiO<sub>2</sub>、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系と、異なるスラグ系に対してもこの関係が成立する。また溶鉄に限らず溶融ニッケルに対しても、本関係が成立する。

以上の結果から、 $\sigma_{ms}^\circ$  の以上のような特性は主に両相の表面張力の寄与をそれぞれ独立に受けて生じたものであり、界面の遷移領域での両相の相互作用によつて生じる寄与量は、非常に小さな割合しか占めないといえる。したがつて面積 a'b'c'd' (Fig. 10) は溶鉄成分が主成分になつている遷移領域に大部分があり、スラグ成分が主成分となる領域には、ほとんど存在しないと考えるのが妥当である。スラグの組成が変化する場合の面積 a'b'c'd' (Fig. 11) については、その存在位置について、面積 a'b'c'd' (Fig. 10) とまったく逆のことがいえる。

力学的見地からすれば、界面に平行な方向の圧力  $P'$  は、溶融鉄合金とスラグ両相の接触直後においては、溶融鉄合金側の成分が異なる場合は、主に溶融鉄合金側の遷移領域の  $P'$  が変化し、スラグ側の成分が異なる場合は、主にスラグ側の遷移領域で  $P'$  が変化すると考えられる。

スラグの溶融鉄合金からの分離のしやすさの尺度として、付着仕事  $W_a$ 、またスラグの溶融鉄合金表面へのひろがりやすさの尺度として拡張係数  $S$  が用いられ、それぞれ次式で定義される。

$$W_a = \sigma_{sg} + \sigma_{mg} - \sigma_{ms} \dots\dots\dots (4)$$

$$S = \sigma_{mg} - \sigma_{sg} - \sigma_{ms} \dots\dots\dots (5)$$

本実験結果より、 $\sigma_{sg}$  を一定にした場合、 $(\sigma_{mg} - \sigma_{ms})$  は、溶融鉄合金の組成に依存せず、ほぼ一定になる。し

たがつて、 $W_a$ 、 $S$  も一定になる。 $\sigma_{mg}$  を一定にして、スラグ組成を変化させた場合も同様に、 $(\sigma_{sg} - \sigma_{ms})$  は一定になり、 $W_a$  は一定になる。したがつて接触直後のスラグ-溶融鉄合金間においては、両相のうち一方のみの組成を変化させてもスラグの溶融鉄合金からの分離のしやすさは変化しないことがわかる。

#### 4. 結 言

大滴法を用いて溶融鉄合金の表面張力を測定すると同時に溶融鉄合金表面上に浮かぶスラグ滴の接触角を測定して、界面張力を求める方法を開発し、溶融鉄合金と溶融スラグ間の接触直後 (0.5 sec 以内) の界面張力の測定を行なつた。その結果、

- (1) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スラグに対し、溶鉄中の酸素、炭素、クロムの影響を調べたが、酸素が著しく界面張力を減少させる。
- (2) (1)の場合、酸素、炭素、クロムのおおのこの元素の溶鉄への添加による界面張力の減少割合は、溶鉄の表面張力の減少割合にほぼ等しい。
- (3) 溶鉄成分を一定にした場合、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スラグへの SiO<sub>2</sub> 成分の添加による界面張力の減少割合は、スラグの表面張力の減少割合にほぼ等しい。
- (4) 本測定で得られるような接触直後の界面張力のもつ以上のような特性は、したがつて溶融鉄合金、スラグ両相の表面張力の寄与を独立にうけて生じたものであり、界面での相互作用による寄与の割合は非常に小さいと考えられる。
- (5) スラグの溶融鉄合金からの分離のしやすさの尺度としての付着仕事  $W_a$  は、接触直後のスラグ-溶融鉄合金間においては、両相のうち、一方のみの組成を変えても変化しない。

#### 文 献

- 1) F. BASHFORTH and S. C. ADAMS: An Attempt to Test the Theories of Capillarity, (1883), [Cambridge Univ. Press]
- 2) A. W. PORTER: Phil. Mag., 15 (1933), p. 163
- 3) 向井, 古河: 鉄と鋼, 57 (1971) 11, S465
- 4) W. D. KINGERY and F. A. HALDEN: J. Phys. Chem., 59 (1955), p. 557
- 5) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: Memoires Sci. Rev. Met., 58 (1961), p. 517
- 6) 向井, 坂尾, 佐野: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 923
- 7) V. D. CMOLYARENKO, A. M. YAKUSHEV, and F. P. EDNERAL: Izv. VUZov, Cher. Met., (1956) 3, p. 36
- 8) 須藤, 門間: 日本金属学会誌, 24 (1960), p.167
- 9) 川合, 森, 石倉: 鉄鋼基礎共同研究会提出資料,

- 1970年1月
- 10) 荻野, 足立, 末滝, 斉藤: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1857
  - 11) *B. V. TSAREVSKII and S. I. POPEL*: *Izv. VUZov, Cher. Met.*, (1960) 12, p. 15
  - 12) 荻野, 原, 宇賀: 鉄鋼基礎共同研究会資料, 1971年1月
  - 13) *L. D. LUCAS*: *Compt. Rend.*, 250(1960), p. 1850
  - 14) *L. D. LUCAS*: *Compt. Rend.*, 248(1959), p. 2336
  - 15) *C. BENEDIKS, N. ERICSSON, and G. ERICSSON*: *Arch. Eisenhüttenw.*, 3 (1930), p. 473
  - 16) 郡司, 檀, 小野: 鉄鋼基礎共同研究会提出資料, 1970年5月
  - 17) *O. S. BOBKOVA and B. S. PETUKHOV*: *Izv. Akad. Nauk. SSSR*, (1963), p. 212
  - 18) 足立, 荻野, 末滝: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1838
  - 19) *T. B. KING*: *J. Soc. of Glass Tech.*, 35 (1951), p. 241
  - 20) *G. BAKKER*: *Handbuch der Experimentalphysik*, vol. 6, ed. by *W. WIEN and F. HARMS*, (1928), Chapter 15 [*Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig*]