

(討2) CaO-SiO₂系スラグ-溶鉄界面を以てのFeの移行に伴う接触角と界面張力の変化

九州工業大学
九州工業大学大学院(現三菱重工(株)) 古河洋文
九州工業大学大学院 土川 孝

1. 緒言 鋼の精錬過程において、スラグ-溶鉄間の界面張力は、スラグの溶鉄面への拡がりあるいは溶鉄からの分離、化学反応も含めたスラグ-溶鉄間の物質移動速度、スラグ-溶鉄界面の形状等に影響を与えるが、多くの場合、非平衡状態において作用する。したがって界面張力が関与する上記の現象を取り扱うには、各種の非平衡状態下での界面張力の知識が必要である。一方熱力学的平衡状態での界面張力は非平衡状態での界面張力との比較の基準になるものであり、また Gibbs の吸着等温式を用いることにより、界面での吸着現象等、界面に関する熱力学的諸量を求める手掛りを与える。著者らはスラグと溶鉄が容器で汚染されない状態において、両相が接触後の接触角を平衡状態に至るまで測定できる装置を製作し、CaO-SiO₂系スラグと溶鉄間の接触角および界面張力を、両相の接触直後、反応途中(初期)、および平衡状態において測定し、その結果を主に両相間の反応特にFeの移行との関連において解析し考察を行なった。

2. 方法 図1に示すように、白金ロジウム線を巻いた円錐台形のかごの中で溶融したスラグ(約0.7g)を、その直下でマグネシマルツボ(内径34mm)中で大滴の状態に溶融している溶鉄(約65g)に接触させる。接触角 α を測定すれば次式より界面張力 σ_{ms} が求まる。

$$\sigma_{ms}^2 = \sigma_m^2 + \sigma_s^2 - 2\sigma_m\sigma_s \cos \alpha \quad (1)$$

ここで σ_m 、 σ_s はそれぞれ溶鉄、スラグの表面張力。 σ_m はスラグを接触する直前に大滴の形状を写真撮影し、Porterの式を用いて算出した。本法による表面張力は図2に示すように同一の装置でBashforth, Adams²⁾の方法より求めた値と非常によく一致を示し、Porterの式が妥当なことを示している。 σ_s は文献値を用いた。スラグはCaCO₃を熱分解して得たCaOと透明石英の粉末を用いて、プラズマジェットボタン溶解炉で溶製した。鉄試料には、電解鉄をアルミナルツボ中でAr, H₂混合気流中高周波炉で溶解してO, Si濃度を調整したものを用いた。図3に示すM抵抗炉内、精製Ar気流中でスラグ、鉄両試料を加熱溶解し、1600℃に到達後炉内を正圧に保持した状態で炉内のArガス流を止め、一定時間保持後、白金ロジウムかごを炉の外部からの操作で降下させ、溶鉄面に接触させた。接触後の接触角の経時変化は写真撮影によって求めた。溶鉄中のO, Si濃度はスラグの接触直前に大滴の一部を石

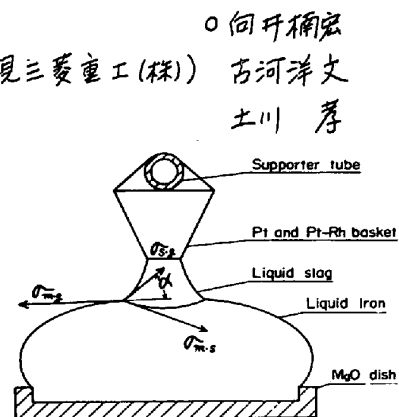


図1 溶鉄-スラグの接触方法

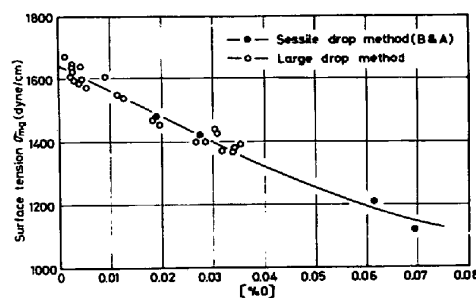


図2 Porterの式¹⁾とB and A²⁾の方法による σ_{mg} の比較(1600°C)

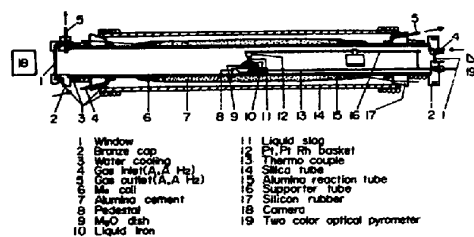


図3 炉の内部

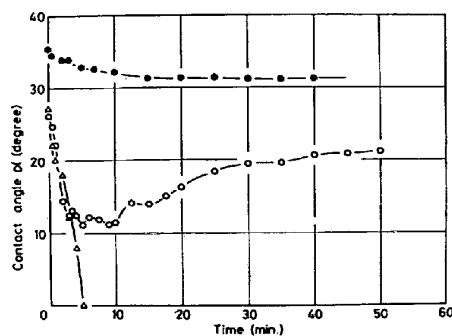


図4 α の経時変化(1600°C)

英管で吸いとり、試料と、測定後マグネシアルツボ中で凝固した試料を分析して求めた。スラグの組成は凝固後のスラグを化学分析して求めた。測温は PLRh(30)-PLRh(6) 熱電対で行った。

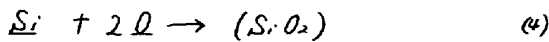
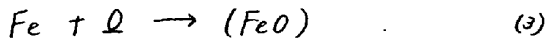
3. 結果と考察

3.1 Feがスラグ中へ移行する場合

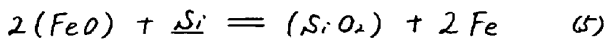
FeO を含まない CaO-SiO₂ スラグ (CaO/SiO₂ = 55%/45%) を溶鉄に接触させた後の接触角αの時間的变化は、図4に示すように3つのタイプに分類できる。すなわちαは接触後数分間まで一様に減少するが、そのまじ減少を続けるとなりスラグが流れ落ちる場合、最小値を経て一定値に近づく場合、減少を続けながら一定値に近づく場合とである。この間にスラグ-溶鉄間に生じる反応は、Si, Q 濃度の増減に着目し、次式の平衡定数 K^e

$$(SiO_2) = \underline{Si} + 2Q, \quad K_i^e = a_{Si} \cdot a_Q^2 / a_{SiO_2} \quad (2)$$

を考えると、K_i^o > K_i^e, また [%Si^o] > [%Si^e], [%O^o] > [%O^e] (%Fe^o) < (%Fe^e) (添字^oはスラグ-溶鉄反応前,^eは平衡状態での濃度を表わす) より、全体として(3), (4)の反応が進行していることが明らかである。



特に [%O^o] が大きいほど、αおよび接触後のαの減少量が大きいことから、αおよびσ_{ms}の低下は(3)反応に強く依存していることがわかる。そこで接触角αの経時変化を、(3), (4)反応および(5)の反応との関連において、以下に示す時期に焦点を絞って考察を行なった。



3.1.1 接触直後の界面張力σ_{ms}

[%O^o]に対するσ_{ms} (接触後0.5秒以内) および(σ_{mg}-σ_{ms})の変化を図5に示す。(σ_{mg}-σ_{ms})は最初[%O^o]の増加とともに増加するが、50ppm以上ではほぼ一定値を示す。一方接触中にArガスを流した場合(120 cc/min)の(σ_{mg}-σ_{ms})は図6に示すように[%O^o]に依存せず一定値を保つ。これは、前者では[%O^o]の増加により接触直後の界面での(3)反応が増大し、σ_{ms}を低下させるのに対し、後者ではArガス流によるスラグ、溶鉄、両試料の冷却等により(3)反応の速度が低下するためであるとの説明が現段階では妥当と考えている。

3.1.2 接触初期のαの経時変化

接触後のαの減少速度はスラグ組成に強く依存する。接触初期(10秒以内)を考えた場合、σ_{sg}, σ_{mg}は一定と近似できるので dcosα/dt (tは経過時間)は(1)式より

$$d\cos\alpha/dt = -\{\sigma_{ms}/(\sigma_{mg} \cdot \sigma_{sg})\} d\sigma_{ms}/dt \quad (6)$$

一方σ_{ms}はスラグ中の(FeO)濃度に強く依存し、(FeO)の少ない範囲ではσ_{ms} = σ_{ms}' + aC_{FeO}, (σ_{ms}', aは定数, C_{FeO}は(FeO)濃度)と近似できるので、(6)式は

$$d\cos\alpha/dt = -\{\sigma_{ms}/(\sigma_{mg} \cdot \sigma_{sg})\} a dC_{FeO}/dt \quad (7)$$

dcosα/dtが(3)反応とスラグ組成に依存することから dC_{FeO}/dt は(FeO)の拡散に律連されると考えられる。(FeO)の拡散は半無限体への非定常拡散とみなせるので

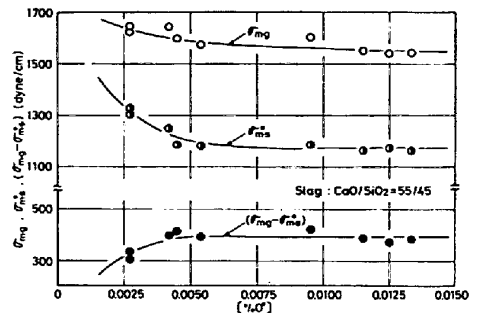


図5 σ_{mg}, σ_{ms}, (σ_{mg}-σ_{ms})と[%O^o]との関係(1600°C)

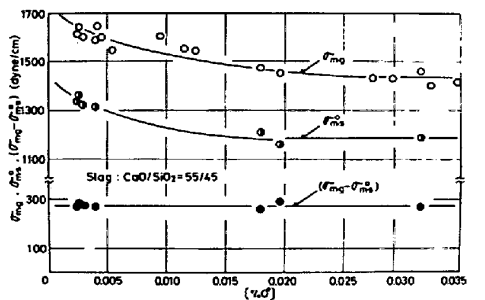


図6 σ_{mg}, σ_{ms}, (σ_{mg}-σ_{ms})と[%O^o]との関係(1600°C, Ar 120cc/min)

$$dC_{FeO}/dt = (\lambda_0/2\sqrt{\pi Dt}) \exp(-\lambda_0^2/4Dt) C_{FeO}^e \quad (8)$$

Dは(FeO)の拡散定数, λ_0 は O_{ms} を代表する濃度 C_{FeO} が存在する界面からの距離, C_{FeO}^e は界面での(FeO)濃度で

$$C_{FeO}^e = f_0 [\%O] / (K_2^e \gamma_{FeO}), \quad K_2^e = a_{FeO}^e / a_{FeO} \quad (9)$$

f_0, γ_{FeO} は $Q, (FeO)$ の活量係数。しFがって

$$d\cos\alpha/dt = -(O_{ms}/O_{mg}O_{sg})(a_{FeO}^e/2\sqrt{\pi Dt}) \exp(-\lambda_0^2/4Dt) \times f_0 [\%O] / (K_2^e \gamma_{FeO}) \quad (10)$$

a, λ_0, D のスラグ組成への依存性を示す信頼できる実験値はないので一定として $(SiO_2) = 65\%$ での $d\cos\alpha/dt$ に打する比

$$\phi = (d\cos\alpha/dt) / (d\cos\alpha/dt)_{SiO_2=65\%} \quad (11)$$

をとり γ_{FeO}^e を代入すれば、図7に示すように実験結果と比較的よく一致する。一方接触後1分後に冷却したスラグ中のFeのXMAによる分析結果は図8に示すようにFe濃度の顕著な変化が観察され、この時期におけるスラグ側での Fe^{2+} イオンの拡散抵抗の大きいことを示している。

3.1.3 α の最小値について

α が最小値を持つタイプでは、 α は最初の数分間減少した後と最小値 α_{min} を経て濃度の変化をくり返しながら一定の値に近づく。 α_{min} での界面張力 O_{ms}^{min} は、 $O_{mg}^{min} = O_{mg}^e, O_{sg}^{min} = O_{sg}^e$ と近似して(1)式から求めることができ、一方平衡状態の界面張力 O_{ms}^e は α^e の測定から図9の結果が得られているので、 $\Delta O_{ms}^{min} = O_{ms}^e - O_{ms}^{min}$ を得ることができる。 ΔO_{ms}^{min} は図10に示すように $\ln[\%O]$ の増加と共に増加する傾向を示す。この関係は界面の流れと物質の流れの連結現象として以下のように解釈できる。流れには界面の流れと(1)、(4)反応によるFeO, SiO_2 の流れの3つが存在するので現象方程式は次式のようになる。

$$\begin{cases} J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{13}X_3 \\ J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{23}X_3 \\ J_3 = L_{31}X_1 + L_{32}X_2 + L_{33}X_3 \end{cases} \quad (12)$$

$L_{ij} (i, j = 1, 2, 3)$ は現象係数。 J_1, J_2, J_3 をそれぞれ界面, FeO, SiO_2 の流れとすれば、それぞれに其役は(13), (14), (15)式で与えられる。

$$X_1 = -\Delta O_{ms} = O_{ms}^e - O_{ms} \quad (13)$$

$$X_2 = -\Delta \mu_{FeO} = \Delta G_2^0 + RT \ln [\%O] - RT \ln a_{FeO} \quad (14)$$

$$X_3 = -\Delta \mu_{SiO_2} = \Delta G_3^0 + 2RT \ln [\%O] + RT \ln ([\%Si]/a_{SiO_2}) \quad (15)$$

ここで $a_O = [\%O], a_{Si} = [\%Si]$ とし、 $\Delta G_2^0, \Delta G_3^0$ はそれぞれ(FeO) = Fe + O, $(SiO_2) = Si + 2O$ 反応の標準自由エネルギー変化である。 α が最小値をとる時点では、 $J_1 (=dA/dt, A$ は界面積) = 0 故

$$X_1 = -\Delta O_{ms}^{min} = -(L_{12}/L_{11})X_2 - (L_{13}/L_{11})X_3 \quad (16)$$

$X_2 = X_3 = 0$ の場合を考えると、

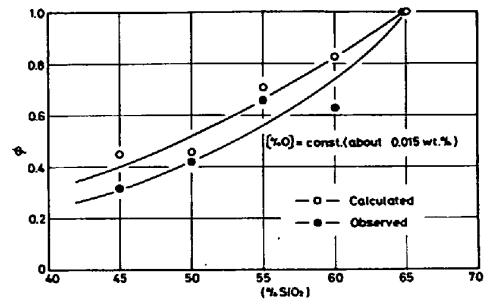


図7 ϕ と $(\%SiO_2)$ との関係(1600°C)

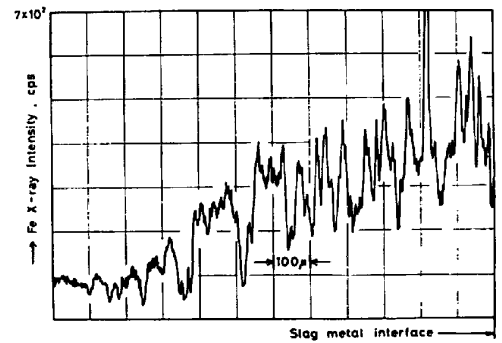


図8 スラグ中のFeの分布(XMA分析)

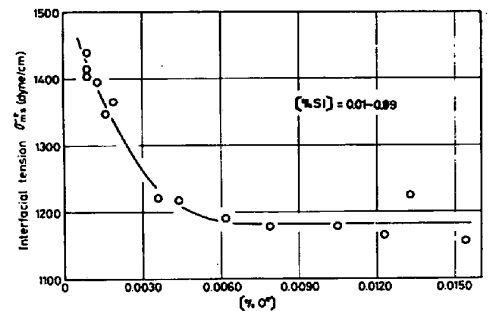


図9 O_{ms}^e と $[\%O]$ との関係(1600°C)

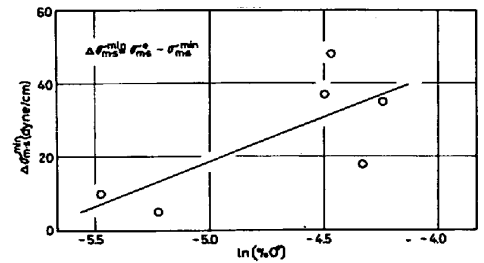


図10 ΔO_{ms}^{min} と $\ln[\%O]$ との関係

$$L_{21}/L_{11} = (J_2/J_1)_{x_2, x_3=0} = M_2 \quad (17)$$

$$L_{31}/L_{11} = (J_3/J_1)_{x_2, x_3=0} = M_3 \quad (18)$$

を定義すれば、(16)式より

$$\Delta \sigma_{ms}^{min} = M_2 X_2 + M_3 X_3 \quad (19)$$

測定結果より $[\%O, S_i] [\%O^*]^2 \approx K' (-定)$ が成立つので、(14), (15)式より

$$\Delta \sigma_{ms}^{min} = M_2 RT \ln [\%O^*] + C \quad (20)$$

$$C = M_2 RT \ln \{1/(a_{FeO}^2 K_2^e)\} + M_3 RT \ln K_1^e/K_2^e \quad (21)$$

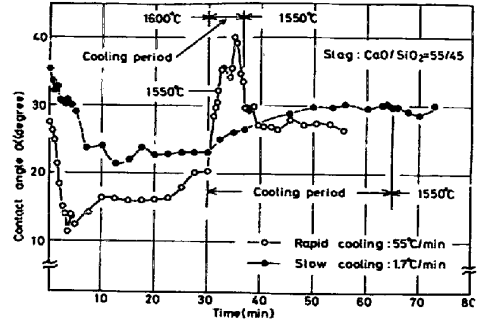


図11 冷却速度とθの経時変化との関係

ただし、 α_{min} での溶鉄とスラグの活量は、 $[\%O^*]$, $[\%S_i^*]$, a_{FeO}^* , $a_{SiO_2}^*$ と近似した。図10の $\Delta \sigma_{ms}^{min}$ と $\ln [\%O^*]$ との間に直線関係を仮

定すれば、この関係はCが一定で M_2 が $[\%O^*]$ に依存しない場合の(21)式で説明でき、その場合 $M_2 = 1.16 \times 10^6$ mole/cm² が得られる。このような界面を通しての物質移行過程における界面張力の低下は、速度論的には界面活性物質の界面への吸着、脱着速度の差による異常な集積あるいは新たな界面活性物質の生成⁽³⁾がその可能性として考えられる。本系においては α_{min} の時点で $J_1 = 0$ となり形の上で x_2, x_3 を拘束した場合の二次の定常状態が短時間成り立つとした場合に相当する。定常状態では、界面活性物質の界面での濃度は界面活性物質の界面への吸着反応を含めた集積速度定数 k_1 と界面からの離脱速度定数 k_2 の比、 k_1/k_2 に比例する。本系で FeO を界面活性物質とした場合、 k_1/k_2 が大きいため平衡吸着量以上に FeO が界面に集積された結果であるとの解釈が成立つ。一方巨容相間のスラグ-メタル間反応では、平衡値を越えて反応が進行する現象が *coupled reactions* として観察されているが、この立場からすれば、 σ_{ms} に関するこの種の現象は、界面近傍において例えば(5)反応が凝平衡を保った状態での *coupled reactions* が生起している結果であるとの解釈ができる。

3.2 Feが溶鉄中へ移行する場合

1600°Cで30分間接触保持してほぼ平衡状態にあるスラグ-溶鉄系を冷却すると、冷却途中の接触角 θ は図11に示すように冷却速度の違いの場合の方が遅い場合より高くなる。1550°Cに相当する温度において σ_{ms} を比較すると、平衡状態での値より38 dyne/cm高くなっている。この場合、(5)式の右側への反応が進行していることが、その平衡定数 $K_2^e = a_{SiO_2}^e / (a_{FeO}^e \cdot a_{Si}^e)$ の温度変化および本法で求めた V_{SiO_2} , V_{FeO} の温度変化の値から知れる。すなわちこの場合は3.1の場合とは逆に、反応の進行に伴い界面への FeO の集積、離脱速度の相違から、界面での FeO が平衡状態での吸着量より少なくなる結果であるとの解釈ができる。

4. 結言

CaO-SiO₂系スラグ-溶鉄間の反応過程における接触角 θ , 界面張力 σ_{ms} を測定し、Feが溶鉄からスラグへ移行して平衡状態に到達する場合と、その逆の場合とで、 θ , σ_{ms} が丁度逆の挙動を示すことを見出した。主に不可逆過程の熱力学の立場から、この θ , σ_{ms} の挙動について(3), (4), (5)反応との関連において2, 3の解釈を試みた。

文献

- 1) A. W. Porter: *Phil. Mag.*, 15 (1933), P. 163
- 2) F. Bashforth and S. C. Adams: *An Attempt to test the Theories of Capillarity*, (1883), [Cambridge Univ. Press]
- 3) T. B. King: *J. Soc. Glass Techn.*, 35 (1951), P. 241
- 4) J. Chipman and J. F. Elliott: *Electric Furnace Steelmaking, II*, P. 206 (1963), [AIME and Interscience Publishers]
- 5) A. A. Zhukhovitskii, V. A. Grigorian and E. Mikhailik: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 151 (1964), P. 392