

(討3) 溶鋼のスラグによる脱硫のさいに見られる界面現象について

大阪大学 工学部 荻野 和巳, 原 茂太

1 緒言

溶鋼中に含まれる硫黄は表面活性作用を有していることが知られ⁽¹⁾、スラグ-メタル界面に於いても界面活性作用を有していると言われている⁽²⁾。そこで溶融スラグによって溶鋼が脱硫されている場合には界面に濃縮された硫黄は反応界面の性質に影響を及ぼすものと考えられる。最近、大井⁽³⁾、Дерябин⁽⁴⁾の研究によって、スラグ-溶鉄合金間に界面反応が存在する場合反応界面に於ける界面張力は著しく低下し、付着の仕事は増加することが明らかにされた。そこで、本研究ではエレクトロスラグ精錬(ESR)プロセスと興味深いスラグ-メタル間の硫黄の移行反応の進行時の界面状況の直接観察と界面性質の変化の様子を透過X線法によって調べ、興味ある現象を見出したので報告する。

2 実験

実験は溶鋼のスラグによる脱硫速度の測定と脱硫時のスラグ-メタル反応界面の状況の観察より成っている。また実験に使用した材料は次のようなものである。

鋼試料—電解鉄をアルミナルツボを用いて真空溶解し、炭素飽和鉄によって脱酸、さらにFe-16% S合金を配合して溶製した。約0.1%の炭素と90~100ppmの酸素を含んでいる。硫黄含有量については0, 0.04, 0.13 および0.43%の4種類である。

スラグ試料—50 wt. % CaO - 50 wt. % Al₂O₃の組成のスラグは化学試薬を原料として、アルミナ製ルツボを用いて大気中で溶製した。CaO-Al₂O₃-CaF₂系スラグは上記組成のスラグにCaF₂を配合し、白金ルツボを用いてアルゴン中で溶製した。

2.1. スラグ-メタル間の脱硫速度の測定

溶鋼のスラグによる脱硫速度の測定には図1に示す装置を用いた。炉は高周波誘導炉で、実験はアルゴン気流中、アルミナ質ルツボ内でスラグとメタルとを接触させ、反応の進行につれてスラグとメタル試料を予定のスケジュールに沿って上部試料採取孔より採取する方法によった。実験に使用したメタルとスラグ試料の重量はそれぞれ150g と50g である。

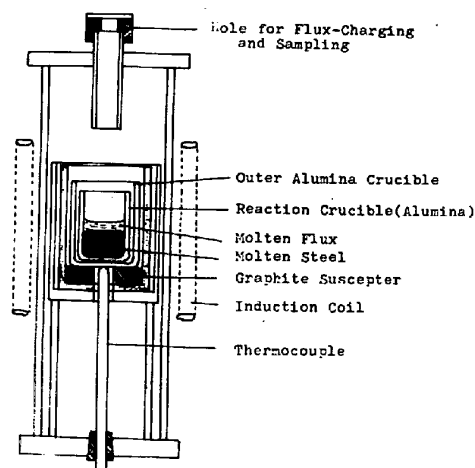


図1 溶鋼の脱硫速度の測定炉

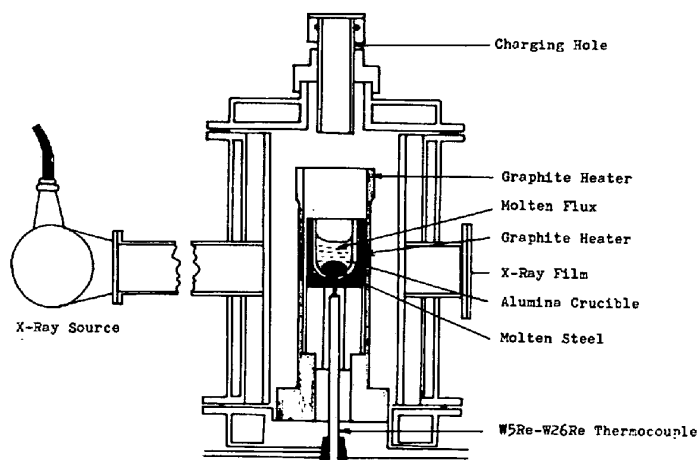


図2 スラグ-メタル界面状況の観察用炉

2.2 脱硫反応進行時のスラグ-メタル界面の直接観察

脱硫反応がスラグ-メタル界面で進行している場合の界面状況の観察と界面張力の決定のために図2に示すような装置を用いた。

透過X線源は医療用のもので、その撮影条件は次の通り。X線電圧105kVp, 電流200mA, 露出時間1.5秒×2。X線源と試料間の距離1900mm, 試料とX線フィルム間の距離150mm。

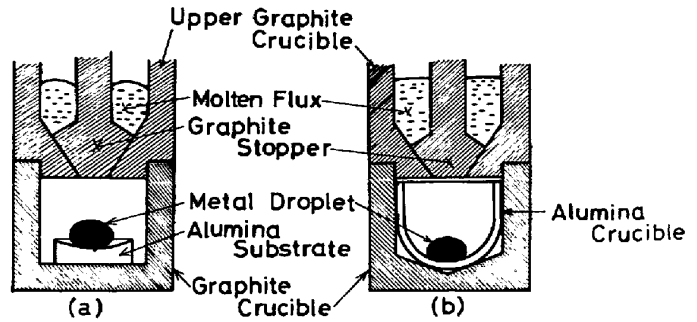


図3 スラグ-メタル反応容器

スラグ-メタル反応の容器を図3に示す。同図(a)はスラグ-メタル反応面の観察に

主として使用したが、この型式のものはスラグとメタルとを接触した瞬間に、特に弗化物含有量の高いスラグを用いたとき、メタル滴のアルミナ台上より黒鉛ルッポへの落下が見られたので、界面張力の測定の場合には主として図3(b)に示すルッポ構成を採用した。

溶融スラグ中に置かれた金属液滴の形状は写真1に示す。この金属滴の形状からBaskforth & Adamsの表⁽⁵⁾を用いて界面張力は計算し得る。今図4に示すような金属液滴について任意の点Pと滴の頂点Oよりの法線のなす角φと距離XとZとを測定することによってBaskforth & Adamsの表から頂点Oにおける曲率半径bと次式を定義されるパラメーターを決定することが出来る。βは次式を定義される。

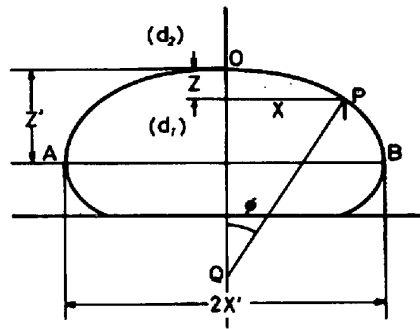


図4 静滴法による界面張力の測定法の説明図



写真1. スラグ中での金属滴の形状

$$\beta = g(d_1 - d_2) b^2 / \gamma_{ms} = b^2 / a^2 \quad (1)$$

ここで a^2 ; 毛细管定数 $\{= \gamma_{ms} / g(d_1 - d_2)\}$

g ; 重力加速度 (980 cm/sec^2)

d_1, d_2 ; 金属滴およびスラグの密度 (g/cm^3)

金属滴とスラグの1600°Cにおける密度値としては次の値を採用した。⁽⁶⁾ Fe-S合金 $d_1 = 7.01 \text{ g/cm}^3$, スラグの密度 $d_2 = 2.76$ (CaO-Al₂O₃), 2.74 (CaO-Al₂O₃-5%CaF₂), 2.71 (-15%CaF₂), 2.66 (-30%CaF₂) および 2.46 (-100%CaF₂) g/cm^3 .

3. 結果と考察

3.1. 溶鋼の脱硫速度

溶鋼のスラグによる脱硫においてはスラグ-メタル間で硫黄の質量バランスが成立し、系外への硫黄の逸出は見られなかった。溶鋼のスラグによる脱硫曲線を図5に示す。この系の脱硫曲線の特徴となる点は(1)弗化カルシウムの含有量が増せば脱硫速度は増し、(2)反応後期にスラグよりメタルへの複硫現象が顕著であるところにある。今、脱硫反応が1次の反応次数を持ち、逆反応が無視し得るとすれば次のような脱硫反応速度式を得る。

$$\frac{W_M}{100} \frac{d(\%S)}{dt} = A K_M (\%S) \quad (2)$$

したがって、 $\log(\%S/\%S^0) = -A \frac{100 K_M}{2.303 W_M} t \quad (3)$

ここで W_M ; メタルの重量(g), $\%S^0, \%S$; 初期および t 分後のメタル中の硫黄含有量(wt.%) A ; スラグ-メタル界面積(cm^2); K_M ; メタルよりスラグへの硫黄の移行速度恒数($g/min \cdot cm^2$) t ; 反応時間(分)である。(3)式によって計算した K_M の値を図6に示す。

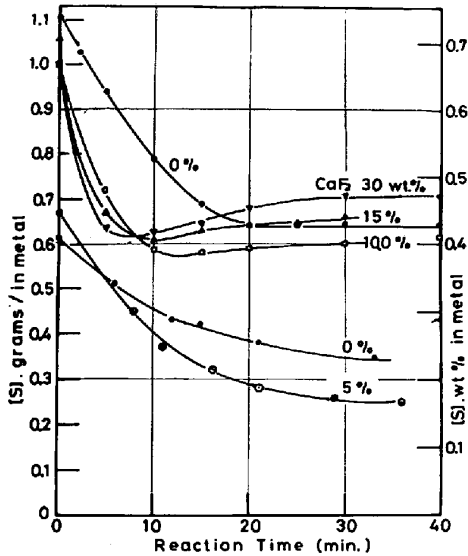


図5 溶鉄のスラグによる脱硫曲線
(1580-1600°C $CaO/Al_2O_3=1.0$)

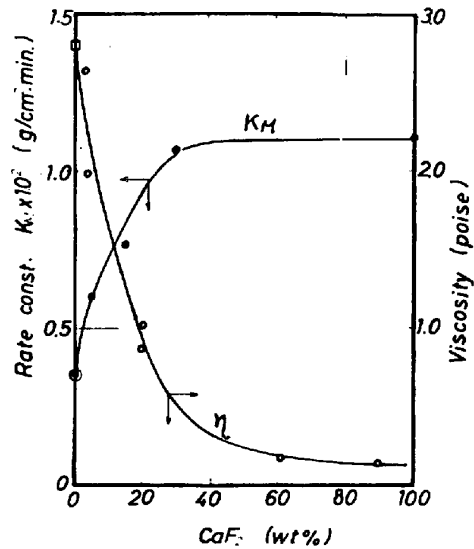


図6 脱硫速度恒数に及ぼすスラグ中の弗化カルシウム含有量の影響

表6 図に示した K_M の変化はこの系の粘性⁽⁷⁾の変化と対応しているように思われる。

3.2. 脱硫反応の進行時のスラグ-メタル界面の直接観察

X線写真撮影法を用いた脱硫反応進行時のスラグの金属滴の形状は図3(b)の反応容器を用いて調べられた。写真2は $CaO-Al_2O_3$ スラグ中に置かれた金属滴($Fe-0.43\%S$)の形状の時間による変化を示す。滴の形状は脱硫反応の進行に対応して変化し、反応が平衡に達すると一定となる。特に反応開始後15分~40分後には写真2に示したようにスラグ-メタル界面が不規則に波立っているのが観察される。 $CaO-Al_2O_3-CaF_2$ 系のスラグを用いた場合このような不規則な界面は観察されなかった。

3.3. 脱硫反応の進行時の界面張力の変化

スラグ-メタル間の界面張力の測定には図3(b)の反応容器を用いた。本法によって $Fe-S$ 合金の表面張力の測定と界面張力の測定に先だつて行なった。その結果は諸家によって報告されている値と非常に良い一致を示した。そして本法における表面張力の検出限界は $\pm 50 \text{ dyne/cm}$ 程度あり、界面張力の測定の場合にはX線像のコントラストの低下によって $\pm 100 \text{ dyne/cm}$ に低下した。

実験に於てまずスラグとメタルの接触法の相違による界面張

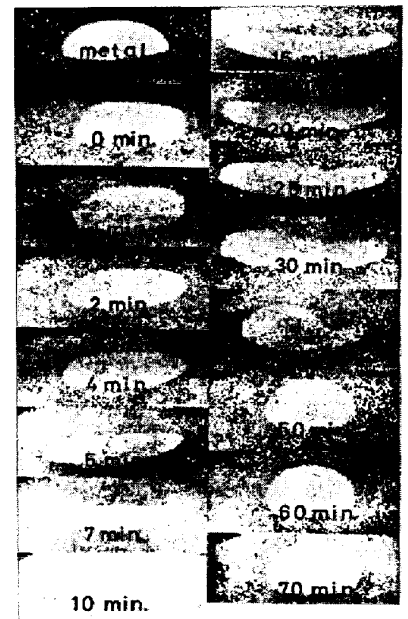


写真2. スラグ中の金属滴の形状の変化 ($CaO-Al_2O_3$ スラグ, 1600°C)

力の時間変化曲線の差異について検討した。スラグとメタルとを接触させる方法は次の3種である。

- (1) スラグ融体(5g)中へ固体金属(5g)を装入
- (2) 溶融メタル(5g)上へスラグ粉末(25g)を装入し溶融
- (3) 溶融したメタル(5g)とスラグ融体とを接触させる。

この3種の接触法について界面張力の時間変化を図6に示す。この結果は固体-液体を接触したときの界面張力の増加に要する時間は液-液接触法を取った場合より著しく短かく、液-液接触法を取ったときの界面張力の増加は30分経過後でも認められることを示している。すなわち、液体と固体とが接触し溶解プロセスのような反応界面を乱す過程を通過するときには界面張力の変化は大きく、界面反応速度も加速されることを示している。

初期メタル中の硫黄量を変化させたときの界面張力の変化は硫黄含有量の少ないメタルほど界面張力の平衡値に達するに要する時間が短いことを示した。

一方メタル中の初期硫黄量が0.43%と一定の場合(液-液接触法による)スラグ中の弗化カルシウム含有量の変化に伴う界面張力の時間変化の様子をオク図に示す。スラグ中の弗化カルシウム含有量の増加は界面張力が平衡値に達するに要する時間を短かくし、平衡界面張力を増加させる傾向を有する。前者は弗化物の添加による粘性の低下と対応しているように思われる。また後者については以前に報告した⁽¹⁰⁾ように弗化物はメタル浴との相互作用を弱める効果を有することに起因すると考えられる。100% CaF₂融体についてとくに顕著な時間経過による界面張力の再低下は炉ボ材のスラグによる侵食の結果生ずるスラグ組成の変化に起因すると考えられる。

参考文献

- (1) Halden, F. A. et al: J. Phys. Chem. 59(1955) 557.
- (2) 萩野他; 鉄鋼協会 92年度秋期大会概要
- (3) 大井他; 鉄と鋼, 58 (1972), 830
- (4) Дегурбу и др.; УЗВ. А. Н. СССР, Met (1968) No 5, 4
- (5) Bashforth & Adams; The theories of Capillary action, Cambridge Univ. Press (1883)
- (6) 萩野他; 鉄と鋼 58 (1972) No. 11. 5388
- (7) Есуп и др.; Д. А. Н. СССР (1955) No. 3, 583
- (8) Adachi et al; Technol. Repts. Osaka Univ. 21(1971) No 981, 89
- (9) Ебсеев и др.; Автомат. Сварка (1967) No. 11. 42
- (10) 萩野他; 溶融塩化学討論会概要 (1971) 8月, 29.

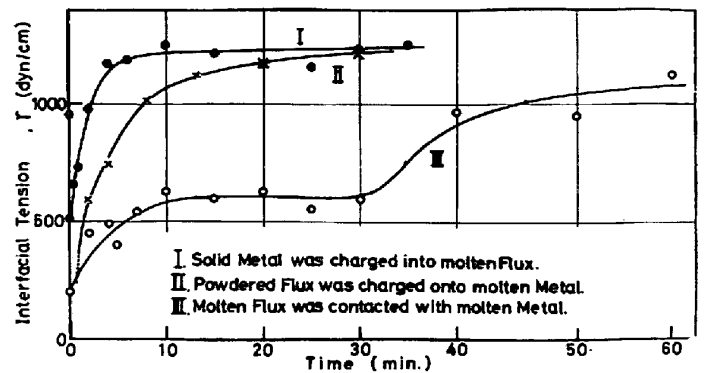


図6 スラグとメタルとの接触法を変化させた場合の界面張力の時間変化 (Fe-0.43% S合金, CaO-Al₂O₃スラグ, 1600°C)

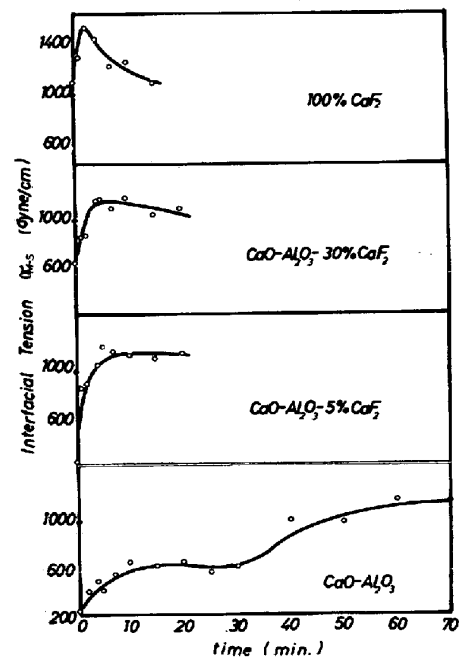


図7 弗化カルシウム含有量の変化に伴う界面張力の時間変化