

鉄鋼製錬過程における界面現象*

坂尾 弘**・向井 楠 宏***

Interfacial Phenomena in Iron and Steelmaking Processes

Hiroshi SAKAO and Kusuhiko MUKAI

1. はじめに

現在行われている鉄鋼製錬の諸過程は大部分が、溶鉄、溶鋼（以後単にメタルと呼ぶことがある）と溶滓（以後スラグと呼ぶ）、あるいはメタルとガスというようにふたつ以上の相を含む不均一系よりなる。不均一系には必ず界面が存在するから、製錬過程の界面に関する諸現象（以後界面現象と呼ぶ）は製錬過程に多かれ少なかれ影響を与えるはずである。界面現象に起因する製錬過程の工学的問題の解決には、界面現象がおよぼす製錬過程への影響を正しく把握することが必要なことはいままでのない。同時にこのことはより合理的な操業、あるいはプロセスの開発、改良を進めるための基礎としても重要なことである。そのためには（i）製錬過程における界面現象、たとえば界面張力、ぬれ、界面電気現象などの特性を解明することが必要であるが、それとともに（ii）この界面現象と製錬過程における諸現象との関連の仕方を明らかにしていくことが必要であろう。

この分野に関する従来の研究の紹介は、我国においては荻野ら^{1)~3)}によつて主に（i）の方面からの解説、紹介がなされており、日本鉄鋼協会からは物性値便覧⁴⁾が発刊されている。しかし（ii）についてはほとんど見当らない。本資料では主にこの方面に関する従来の研究結果を、著者らが現在得られる知識をもとにして整理検討したものである。

2. 鉄鋼製錬過程において界面現象が

関与する諸現象

現在の鉄鋼製錬過程で取扱われる対象物の中心は液体であり、製錬過程における多くの重要な界面現象は、この液相との界面で生ずる。製錬過程においてこれらの界面現象が関与する諸現象を界面化学的な分類をもとにして整理したのが表1である。なお、我国では現在、平炉はほとんど用いられなくなつたが、本資料では製錬法と

しての現時点での使用の多寡にかかわらず、平炉の例のように参考になると思われる資料はとりあげた。また、表1以外にも、気-固、固-固界面があり、触媒、ガス吸着、焼結など製錬過程に関係するものもあるが、本資料では上記のように液相を含む界面に焦点を絞つたので、これらは割愛した。表1をもとに、以下の項目に従つて説明を進めることにする。

3. 表面張力、界面張力

2相の界面における原子、分子には非対称の力が作用することにより、界面は内部と異なるエネルギー状態にある。表面張力、界面張力*はこの界面のエネルギー状態を記述するひとつの量であるが、ほとんどすべての界面現象に関係している。しかし分類の便宜上この項目を設けて、ここでは表面張力、界面張力が直接関係するとみなせる現象のみをとりあげた。

表(界)面張力は、関与する現象の種類によつて、一種の力とみなして取扱われる場合と熱力学における自由エネルギーとして取扱われる場合とがある。力とみなした場合の液体の表面張力は、表面に厚さ零の flexible な薄膜が均一に張られている状態を考えこの仮想的な薄膜上の任意の方向の単位長さあたりに働いている均一な力とみなすことができる**。力としての取扱いにおいては、系は熱力学的に平衡状態になくともよい。表面張力が関係する力学的な平衡に基づく表面、界面の形状、あるいは曲面の内外での圧力の平衡関係に対しては、LAPLACE の関係式(1)が基本となる。

$$P_1 - P_2 = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \dots \dots \dots (1)$$

ここで P_1 , P_2 は図1に示すように曲面の両側の圧力, γ

* 一般に2相の界面における量を界面張力といい、液体、固体の表面すなわち気-液、気-固界面における量を表面張力という。両者は同種のものとして取扱つてよいが、慣用的に区別して呼ばれている。

** 界面層の厚さに比して曲率半径が十分大きくないような曲面では、“surface of tension”での表面張力がこれに相当する。詳しくは文献5)を参照されたい。

* 昭和51年8月27日受付 (Received Aug. 27, 1976) (依頼技術資料)

** 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nogoya 464)

*** 九州工業大学 工博 (The Kyushu Institute of Technology, Sensui-cho Tobata-ku Kitakyushu 804)

表1 鉄鋼製錬過程において界面現象が関与する諸現象

界面現象	界面の種類		界面現象が関与する現象	製錬工程	
表(界)面張力	ガス-メタル		微小 CO 気泡-メタル間の平衡, 気泡の形	平炉, 取鍋精錬	
	メタル-介在物		脱酸生成物の核生成	脱酸	
			脱酸生成物の拡散凝集成長	脱酸	
	スラグ-メタル		スラグ-メタル間の反応速度 (脱硫, 脱燐)	鉄鋼製錬過程一般	
			滴下メタル滴の大きさ	E S R	
連铸メニスカスの形状			連铸		
固-液メタル		溶鋼の凝固時の核生成	造塊, 連铸		
吸着	ガス-メタル		ガス-メタル反応 (溶鉄のN吸収, 脱窒速度, 溶鉄中の溶質成分の酸化速度など)	鋼精錬過程一般	
	スラグ-メタル		界面活性成分の移行を伴うスラグ-メタル間の反応速度	鉄鋼製錬過程一般	
分散	泡	分散気泡又は泡	ガス-メタル	リミングアクション	造塊
			溶鋼の脱炭反応 (CO 気泡)	平炉, 電気炉, 転炉	
			Ar ガスなどの吹込みによる脱ガス	取鍋精錬	
			脱硫剤 (Mg) の添加時の気泡の発生	炉外脱硫	
	泡沫	ガス-メタル	リミングアクション時のフォーミング	造塊	
		ガス-スラグ	スラグの泡立ち	転炉, 平炉, 電気炉	
	エマルジョン	スラグ-メタル		スラグ中への溶鋼 (銑) 滴の乳濁	転炉, 平炉, 高炉
				乳濁 (懸濁) スラグによる溶鋼の精錬, 介在物の除去	取鍋精錬
				スラグの巻き込み	出鋼, 造塊, 連铸
	メタル-介在物(液)		溶鋼中の介在物の挙動 (浮上・融合)	脱酸	
サペンション	メタル-介在物(固)		溶鋼中の介在物の挙動 (浮上・凝集)	脱酸	
	メタル-耐火物		耐火物の巻き込み	造塊	
	メタル-脱硫剤		脱硫剤 (石灰, CaC ₂ 粉末など) の溶鉄中への懸濁	炉外脱硫	
ぬれ	ガス-メタル-耐火物		炉床, 炉壁での CO 気泡の発生	平炉, 取鍋精錬	
			メタルの耐火物への浸透	鋼精錬過程一般, 造塊	
	ガス-メタル-介在物		介在物の凝集, 分離	脱酸	
	ガス-スラグ-酸化物(固体)		CaO の滓化	転炉	
	ガス-スラグ-耐火物		耐火材のスラグアタック	鉄鋼製錬過程一般	
	メタル-介在物-耐火物, スラグ		浸漬ノズルの閉塞	連铸	
スラグ, 耐火物-溶鋼界面での介在物の挙動 (付着, 吸収など)			脱酸		
界面現象電象	スラグ-メタル		スラグ-メタル間の電気毛管振動	E S R	
			Fe エマルジョンの安定化, スラグ泡沫の安定化	転炉, 平炉, 電気炉	

注) 転炉, 平炉, 電気炉は主に各炉での次錬, 又は精錬段階を示すものとする。

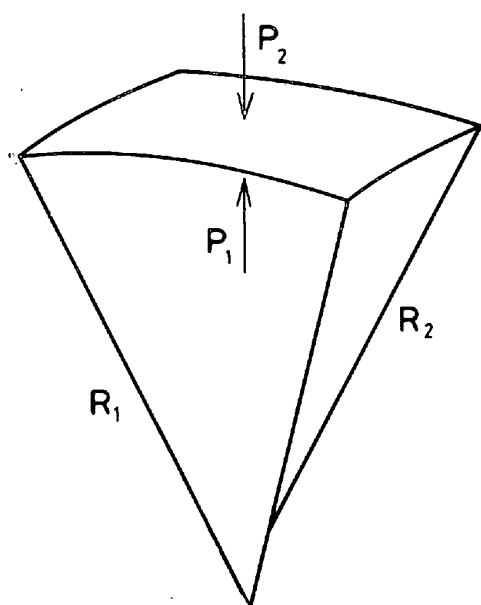


図1 曲面による圧力差

は表面張力, R_1, R_2 は主曲率半径で P_1 側を正とする. 種々の条件のもとで(1)式を解くことにより, 界面, 液滴, 気泡の形状が明らかになる. したがって一定の条件のもとでの表(界)面の形を測定すれば表(界)面張力が求められるから(1)式はまた液体の表(界)面張力を求めるための基礎となる式でもある. 重力場におかれた液滴の形状の解析例として有名なものが BASHFORTH と ADAMS の表⁶⁾であり, 高温融体の表(界)面張力, ぬれの測定に最も適した方法のひとつである静滴法に 응용されている. このほかにも実用上重要な円柱状あるいは軸対称な面の形状の解析については PRINCEN⁷⁾ による研究がある.

界面が球面の場合(1)式は次式になる.

$$P_1 - P_2 = \frac{2\gamma}{r} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで r は球の半径である. r の減少とともに $P_1 - P_2$ の差は増大する. このように球面の内外で圧力差がある場合, 内外の相中の成分の化学ポテンシャルは圧力によつて変化するから, 内外の2相間の熱力学的平衡関係は圧力差のないすなわち $r = \infty$ の場合の平衡関係と異なる. 半径 r の純粋な液滴の平衡蒸気圧 P^r は次式で与えられる.

$$RT \ln P^r / P^\infty = 2\gamma_L v^L / r + v^L (P^r - P^\infty) \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで R は気体定数, T は温度(K), P^∞ は表面が平面の場合の蒸気圧, γ_L 液体の表面張力, v^L は液体(非圧縮性)のモル体積である. (3)式より r の減少とともに蒸気圧 P^r は増大することがわかる. $P^r - P^\infty$ は $2\gamma_L / r$ に比してふつう省略でき次のようになる.

$$RT \ln \frac{P^r}{P^\infty} = \frac{2\gamma_L v^L}{r} \quad \dots\dots\dots (4)$$

これが KELVIN の式である. 純粋な固体粒子の周囲の液体中における溶解度 x^r は次の FREUNDLICH-OSTWALD の式で与えられる.

$$RT \ln \frac{x^r}{x^\infty} = \frac{2\gamma_{S-L} v^S}{r} \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで, x^∞ は界面が平面の場合の溶解度, γ_{S-L} は固-液間の界面張力, v^S は固体のモル体積である. (5)式より r の減少とともに溶解度 x^r は増大することがわかる. それゆえ介在物の成長においては介在物の大きさによる溶解度の差に基づく拡散凝集成長が成長機構の一つとして考慮の対象となる. 周囲の液相と平衡する気泡の場合は次式のようなになる.

$$RT \ln \frac{P^r}{P^\infty} = -\frac{2\gamma_L v^L}{r} + v^L (P^r - P^\infty) \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで P^r は気泡の半径が r の場合の蒸気圧である. この場合は, (4), (5)式と異なり r の減少とともに P^r は減少することがわかる. 溶鋼中の微小気泡の挙動はこの観点からの検討が必要である. 以上の(3)~(6)式では理想気体, 理想溶液を仮定したが厳密には, 分圧 P のかわりに逃散能を, 濃度 x のかわりに活量を用いなければならない.

次に溶液の表面張力は単位面積あたりの表面自由エネルギー f^s と次の関係にある.

$$f^s = \gamma_L + \sum_{i=1}^n \Gamma_i \mu_i \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで Γ_i は成分 i の過剰表面濃度, μ_i は成分 i の化学ポテンシャルである. $\sum_{i=1}^n \Gamma_i \mu_i = 0$ の区分界面 (dividing surface*) では γ_L は f^s に等しい. それ故界面が異常に発達した分散系のように界面の影響を無視しえない系の熱力学的な平衡の問題を取扱うには, 自由エネルギーとしての界面張力を考慮に入れなければならない. たとえば均一な α 相の中に新しく β 相が生成するという均質核生成の場合, 古典的核生成理論によれば温度, 体積一定のもとにおける半径 r の球状エンブリオの生成の前後における系の自由エネルギー変化 ΔF (ヘルムホルツエネルギー) は, 相変化の際の自由エネルギー変化量である $\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta F_v$ のほかに, 新しく生成したエンブリオの界面張力に基づく項 $4\pi r^2 \gamma$ との和として次式で与えられる.

$$\Delta F = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta F_v + 4\pi r^2 \gamma \quad \dots\dots\dots (8)$$

いま β 相のモル体積を v^β , 各相の化学ポテンシャルを μ^α, μ^β とすれば

$$\Delta F_v = \{\mu^\beta(T, P^\alpha) - \mu^\alpha(T, P^\alpha)\} / v^\beta \quad \dots\dots\dots (9)$$

である. ここで P^α は α 相の圧力である. (8)式の関係を図示すれば図2のようなになる.

(8)式より, 与えられた $\gamma, \Delta F_v$ のもとで平衡するエンブリオの半径 r^* は次式で与えられる.

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta F_v} \quad \dots\dots\dots (10)$$

r^* 以上の半径ではエンブリオが自然に成長して核とな

* 分割面とも呼ばれる. 詳しくは文献 5) を参照されたい.

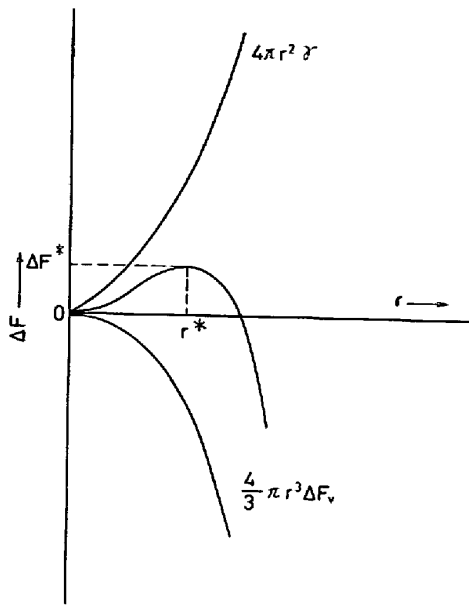


図2 球状エンブリオの形成自由エネルギー ΔF と半径 r との関係

りうることからこの半径 r^* を臨界半径と呼んでいる。 r^* に対応する自由エネルギー変化 ΔF^* は臨界核の核生成に要する仕事であり次式で与えられる。

$$\Delta F^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta F_v^2} \dots\dots\dots (11)$$

r^* , ΔF^* は γ に強く依存する。

3-1 脱酸生成物の核生成

脱酸生成物の核生成が均質核生成によるか、不均質核生成によるかは、脱酸の研究および脱酸作業を遂行するうえで基本的に重要な問題となる。溶鋼内の直接観察は現在不可能であるから、他の間接的な方法によつて核生成の状況を推測しなければならない。核生成理論を用いた考察もその中の1つである。脱酸生成物の核生成に対しては現在までのところ、VOLMER と WEBER⁹⁾ によつて提唱された古典的核生成理論の適用例がいくつかの論文で報告されている。この理論によれば均質核生成の可能性はエネルギー的には(11)式で示されるが、現実有限の速さで核生成が行なわれるかどうかは、核生成速度を考慮しなければならない。TURNBULL と FISHER⁹⁾ によれば核生成速度 I (nuclei/cm³·sec) は次式で示される。

$$I = A \exp(-\Delta F^*/kT) \dots\dots\dots (12)$$

ここで A は頻度因子、 k はボルツマン定数である。 $I = 1$ (nuclei/cm³·sec) ($I = 1000$ としても大差ない) の場合の ΔF_v を ΔF_v^{crit} とすれば、(11), (12) 式より

$$\Delta F_v^{crit} = -2.7(\gamma_{m.s}^3/kT \log A)^{1/2} \dots\dots\dots (13)$$

となる。ここで $\gamma_{m.s}$ は溶鋼-脱酸生成物間の界面張力である。 ΔF_v は溶鋼の過飽和度 K/K_e と次の関係にある。

$$\Delta F_v = -\frac{RT}{v^{nuc}} \ln\left(\frac{K}{K_e}\right) \dots\dots\dots (14)$$

ここで v^{nuc} は核のモル体積、 K_e は $Me_xO_y \rightleftharpoons xMe + yO$ 脱酸反応の平衡定数、 K は過飽和溶鋼における上記反応の濃度積(厳密には活量の積)である。向井ら¹⁰⁾ は TURPIN ら¹¹⁾ が示した A の値を用いて(13), (14) 式より、 ΔF_v^{crit} に対応する過飽和度すなわち臨界過飽和度の値を計算し、FeO で K/K_e は 1.29, SiO₂ で 2.33×10^3 , Al₂O₃ で 5.25×10^{11} を得た。この結果からでは SiO₂, Al₂O₃ の均質核生成には非常に大きな過飽和度が必要であることがわかる。一方、SCHENCK ら¹²⁾ は溶鉄中における Al₂O₃ の析出反応の平衡実験において、Al₂O₃ の析出の際の溶解度積が、 $Al_2O_3(s) \rightleftharpoons 2Al + 3O$ 反応の平衡定数より大きくなることを見出し、両者の相違の原因を、Al₂O₃ の核生成における過飽和度によつて説明している。このことは脱酸反応の平衡実験においても核生成の影響を考慮する必要のあることを示唆する。不均質核生成においても、均質核生成の場合の(8), (12) 式の $\Delta F, I$ に対応する $\Delta F_{het}, I_{het}$ が得られるが¹³⁾¹⁴⁾、この場合には接触角 θ が新しく変数として加わる。その結果 θ が 180° より小さくなる、すなわちぬれやすくなるに従つて ΔF_{het}^* が減少するなど、不均質核生成が容易になることが示される。

以上のような単純な取扱いが現実の核生成を十分に把握しうるものかどうかについては、古典的核生成理論そのものに対する批判を含めていくつかの問題がある。一般的には、非常に小さなエンブリオに対して果して、十分大きな相における自由エネルギーとか界面張力の値がそのまま適用できるかどうかの問題がある。著しく曲つた球面の表面張力については、純物質の場合 TOLMAN の式¹⁵⁾が知られている。

$$\gamma(r) = \frac{\gamma_0}{1 + 2\delta/r} \dots\dots\dots (15)$$

γ_0 は $r = \infty$ の場合の表面張力、 δ は表面の遷移層の厚さである。水滴の場合 δ を 1.62 Å と見積れば、 $r = 100$ Å で約 3%, 10 Å で 25% γ は減少し、液体中の気泡の場合では、(15) 式の右辺の分母は $1 - 2\delta/r$ となつて γ は $r = 100$ Å で 3%, 10 Å で 48% 増加する¹⁶⁾。TURPIN ら¹¹⁾ は均質核生成による脱酸生成物の臨界核半径を SiO₂, FeO の場合にそれぞれ 5.1~6.2 Å, 9.1~12.5 Å と見積つている。溶鋼と SiO₂ あるいは FeO 核における δ が水滴の場合と比べてそれほど小さくないとすれば、臨界核付近は半径 r の変化による界面張力の変化が無視できない範囲にあると考えなければならない。ABRAHAM ら¹⁷⁾ はこのように γ が r によつて変化する場合の ΔF^* と r, r などの関係式をいくつか導びき、その妥当性について検討している。

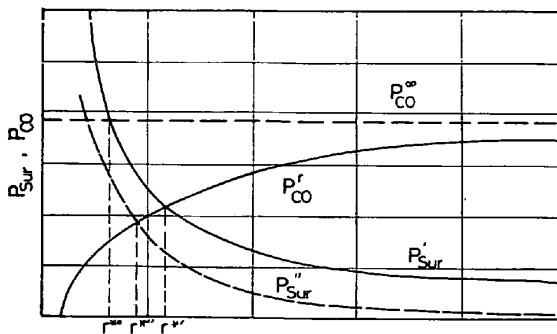
脱酸生成物の均質核生成の際のエンブリオが単一の酸化物でない可能性も十分に考えられる。脱酸の初期には FeO に富む複合脱酸生成物が認められており¹⁸⁾、そのような組成のエンブリオによる均質核生成の可能性も予想

されている¹⁰⁾。エンブリオが2成分の場合の脱酸生成物の核生成を定量的に取扱つた研究は1968~9年のLAP-TEVのもの¹⁹⁾²⁰⁾が最初のものである。彼は2種類の反応によつてできる2種類の酸化物成分1, 2よりなる溶液のエンブリオの均質核生成を古典的核生理論と同様の手法で取扱い、まず系の均質核生成の際の自由エネルギー変化 $\Delta F = \phi(n_1, n_2)$ と臨界核における関係式 $\partial \Delta F / \partial n_1 = 0, \partial \Delta F / \partial n_2 = 0$ の3つの基本式を導出した (n_1, n_2 はそれぞれエンブリオの成分1, 2のモル数)。これらの式をもとにして、(i) 2成分系のエンブリオの生成は同一条件における1成分系の場合より熱力学的に著しく有利であること、(ii) 臨界核の組成は界面張力がより小さい方の成分で富化されること、(iii) FeO-MnO系のエンブリオが生成する場合の計算結果から、臨界核の大きさと組成は、界面張力がより小さい方の成分(この場合はFeO)の生成反応に関する過飽和度によつて支配的な影響をうけることを示した。

$C + O \rightarrow CO(g)$ 反応による脱酸すなわちC脱酸では生成するのはCO気泡である。気泡内の平衡圧力 P_{CO}^r は(6)式と同様に次式で与えられる。

$$RT \ln \frac{P_{CO}^r}{P_{CO}^\infty} = -\tilde{v}_L \frac{2\gamma_m}{r} + \tilde{v}_L (P_{CO}^r - P_{CO}^\infty) \dots \dots (16)$$

ここで γ_m はメタルの表面張力、 P_{CO}^∞ は溶鋼表面が平面のときのCO平衡圧、 \tilde{v}_L は溶鋼中のC, Oの部分モル体積 v_C^L と v_O^L の和である。ヤボイスキー²¹⁾は(16)式の右辺第2項を省略した場合(省略しなくとも傾向は同じである)の P_{CO}^r と r との関係を外圧 P_{sur} とともに図3のように表わした。 P_{CO}^r と P_{sur} との交点での半径 r^* より大きい r の気泡のみが成長でき、この r^* が気泡の臨界半径となる。図3より r^* は外圧 P_{sur} の減少とともに小さくなるのがわかる。(16)式を考慮しない場合の臨界半径は P_{sur} と P_{CO}^∞ との交点 r^{*0} となるから(16)式を考慮した r^* より小さめに見積もられることがわかる。VALLET²²⁾は、CO気泡の臨界半径と [%C], [%O], および鋼浴の深さとの関係を図示しているが彼の計算では(16)式を考慮しておらず、 r^{*0} であることに



P'_{sur} : 通常の平炉条件, P''_{sur} : 低い外圧(真空溶解),
 r^* : 臨界半径

図3 外圧 P_{sur} とCOの析出圧 P_{CO}^r の気泡半径 r に対する変化(ヤボイスキー²¹⁾)

注意しなければならない。しかし彼の計算によつても r^* は $20 \times 10^{-4} \text{ cm}$ から 0.1 cm ²¹⁾ という大きな値になり、均一溶鋼内におけるCO気泡の発生の可能性が非常に小さいものであることが示唆される。

以上の核生成理論の使用に際しては、前述の理論自身もつ問題点などのほかに、界面張力の値の見積りを重要な問題点として考慮しなければならない。脱酸生成物の核生成では固体酸化物-溶鋼間の界面張力の信頼しうる値がないこと、溶融酸化物-溶鋼間においても目的とする溶鋼と溶融酸化物の組成に対する界面張力の信頼しうる値が十分でないことに加えて、両相間の化学反応の生起により界面張力が著しく変化する場合があるなど複雑で困難な場合が多い。

3.2 連鑄等鑄型内の湯面のメニスカス

造塊、連鑄あるいはESRプロセスにおいては良好な表面性状の鋼塊を得る方法として種々のフラックスパウダーが用いられる。良好な表面を得るにはスラグが湯面の介在物などをよく吸収して清浄な湯面をつくる必要があり、また湯面のメニカスの形状が重要な因子であることも指摘されている。佐藤²³⁾は湯面のメニカスの曲率半径の大きいことが、鋼塊のOscillation markを浅くし、表面欠陥を少いものにする述べている。このような介在物の吸収あるいは湯面のメニカスの形状は、スラグ-メタル間の界面張力によつて影響を受けるはずである。図4は佐藤の図²³⁾を参考にして鑄型内の湯面を模式的に示したものである。点Pにおける湯面のメ

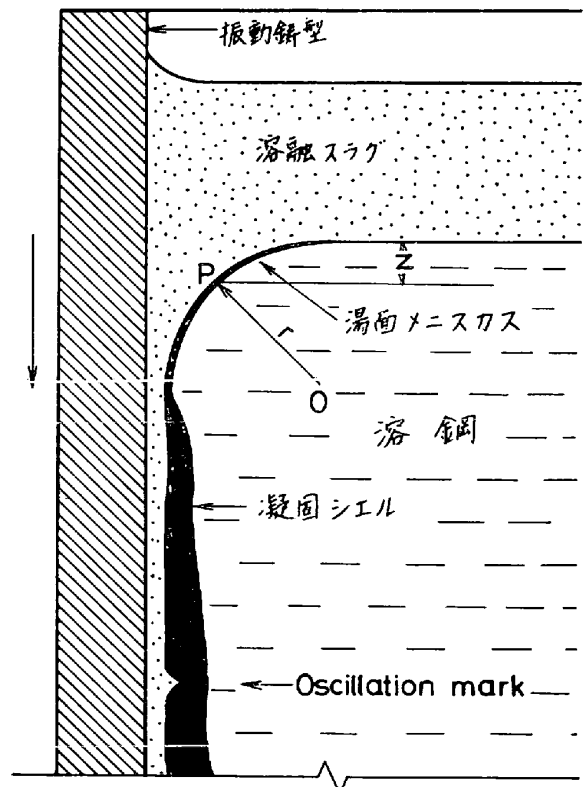


図4 溶融スラグ下の湯面メニカス

ニカスの曲率半径 (紙面上の) r は湯面の垂直分力の釣合²³⁾あるいは直接に LAPLACE の関係式 (1) をもとにして、次式で示される。

$$r = \frac{\gamma_{m.s}}{(\rho_m - \rho_s)gZ} \dots\dots\dots (17)$$

ここで $\gamma_{m.s}$ はスラグ-メタル間の界面張力, ρ_m, ρ_s はそれぞれメタル, スラグの密度, g は重力加速度である。(17)式より, r は $\gamma_{m.s}$ とともに大きくなる。

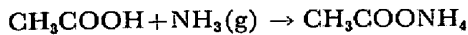
3.3 スラグ-メタル間反応と界面張力

界面が熱力学的に非平衡の状態にある場合, 特に 2 相間の化学反応などに基づく界面を通しての物質の移行がある場合の界面張力は, 平衡状態における界面張力と著しく異なることがいくつかの系で見出されている。たとえば溶融亜鉛の表面張力の融点付近での温度変化は Zn の蒸発の激しさの程度によつて著しく異なる²⁴⁾。スラグ-メタル間においても S がメタルからスラグへ移行する場合に界面張力が著しく低下することが見出されている^{25) ~ 34)}。その他, メタルからスラグへの Fe³⁵⁾, P³⁶⁾ の移行時, あるいはスラグからメタルへの C³⁷⁾²⁸⁾³⁰⁾, S²⁶⁾ の移行時, メタル中の Al²⁷⁾³⁸⁾³²⁾, C²⁷⁾, Si³⁹⁾, Ti²⁸⁾³⁸⁾³²⁾ などの各成分元素によるスラグの還元反応時などにおいても同様な界面張力の低下が見出されている。

このような界面張力の低下の機構に関してはまだ統一的な見解は得られていないが, ZHUKHOVITSKII ら⁴⁰⁾は不可逆過程の熱力学の立場からこの界面張力の低下の現象を, 物質の流れと界面の流れの連結現象とみなすことによつて定量的に取扱得ることを示した。この取扱いはその後何人かの研究者⁴¹⁾³¹⁾³⁶⁾³⁵⁾によつてスラグ-メタル系の現象の説明に用いられている。すなわち, 2 相間の化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu$ を一定に保つことによつて得られる定常状態のもとでは, 平衡状態からの界面張力の変化量 $\Delta\gamma$ は次式で示される。

$$\Delta\mu = \frac{1}{M}\Delta\gamma \dots\dots\dots (18)$$

$1/M$ は熱拡散現象における輸送熱に相当するもので, M は surface transfer coefficient と呼ばれる⁴⁰⁾。Roi ら⁴²⁾は酢酸溶液の中和反応,



のもとでの $\Delta\gamma$ が (18) 式によつて説明できることを実験的に示した。スラグ-メタル系においても向井ら³⁵⁾は, メタルからスラグへの Fe の移行がある場合の $\Delta\gamma_{m.s}$ が (18) 式をもとにしてほぼ説明できることを示した。

MINAYEV ら³¹⁾は同様の不可逆過程の熱力学の立場から, 回転しているメタルとその表面に浮かぶスラグ滴との間の反応において, 界面を通しての反応に伴う界面張力の変化と, 成分 i の物質移動係数 β との関係を示した。

$$\frac{1}{\beta} = \frac{\delta_0}{D} \left[1 + \frac{\Delta\gamma_{m.s} C_i}{MRT(C_i^* - C_i)} \right] \dots\dots\dots (19)$$

ここで δ_0 は $\Delta\gamma_{m.s}$ が零の場合の境界層厚さ, D はス

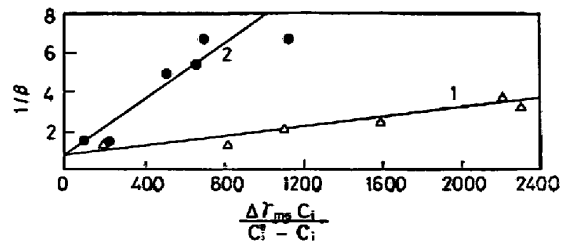


図 5 1-24% FeO, 2-12% FeO
メタルからスラグへの P の移行過程における $1/\beta$ と $\Delta\gamma_{m.s}$ との関係 (1500°C) (FILIPPOV と MINAYEV³⁶⁾)

ラグ中の成分 i の拡散係数, C_i^* はメタルと平衡するスラグ中の成分 i の濃度, C_i は任意の時間におけるスラグ中の濃度である。一方実験的にも MINAYEV らはメタルからスラグへの S³¹⁾, P³⁶⁾ の移行反応において, β が $\Delta\gamma_{m.s}$ に影響されることを見出した。脱燐の場合の実験結果を図 5 に示す。(19)式をこの場合の実験条件である非定常状態に適用することについては疑問があるように思われるが, 図 5 の結果はともかく, $\delta_0/D, M$ が一定の場合の (19) 式をよく説明するものであるといえる。

以上のような非平衡状態の界面張力の挙動およびそれが及ぼす各種の製錬過程の現象への影響を知ることは, 製錬過程の大部分が非平衡状態にあることを考えれば重要なものであるが, 実験技術上の困難さなどから, この方面の研究は不十分な状態にある。

4. 吸 着

吸着とは物質の濃度が相内部と相界面付近とで異なる現象をいい, 製錬過程ではメタル, およびスラグの溶液界面での吸着が重要である。溶液表面における溶質の取扱いでは GIBBS の吸着式が基本になる。すなわち表面張力の変化 $d\gamma$ は温度一定のもとでは, 次式で示される。

$$d\gamma = - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i = - \sum_{i=1}^n \Gamma_{i(1)} d\mu_i \dots\dots\dots (20)$$

ここで, $\Gamma_{i(1)}$ は, 溶媒成分 1 の過剰表面濃度 Γ_1 が零となる区分界面での成分 i の過剰表面濃度である。 $d\mu_i = RTd \ln a_i$ であるから成分 i の相内部の活量 a_i (理想溶液では濃度 c_i) の増加とともに表面張力が減少すれば (20) 式より $\Gamma_{i(1)}$ は正となり (正吸着), a_i の増加とともに表面張力が増大するような溶液では $\Gamma_{i(1)}$ は負 (負吸着) となる。正吸着のときは一般に少量の溶質の存在によつて溶液の表面張力は大きな減少をきたし, この場合, 溶質はその溶媒に対して表面活性であるという。

表(界)面活性成分が表(界)面張力を著しく低下させるということにおいて吸着は, 分散, むれなど表(界)面が関与するほとんどすべての現象に影響を与えるものであるといえる。また界面を通しての物質移動あるいは界面の拡張, 収縮があるような場合には, 局所的な物質移動速度の差, あるいは拡張, 収縮速度の差によつて界面活

性物質の濃度が界面で不均一になつて界面張力に勾配が生じ、これが大きい領域では小さな領域を引っぱつて界面に流れが発生する。この現象をマランゴニ効果と呼んでいる。界面を通しての物質移動はマランゴニ効果によつて促進される。逆に流体中を動く液滴界面では微量の界面活性剤の添加による界面張力勾配のために界面運動が妨害されつゝには循環流が停止してしまい物質移動速度が著しく減少する。以上のような吸着の動的過程に起因する界面運動の生起、妨害 (retardation) 作用は泡沫の安定性、分散液滴の融合、液滴の浮上、沈降速度などにも影響を与える。一方、不均一反応において、表面または界面における吸着現象すなわち表面における反応物質の吸、脱着速度あるいは吸着成分自身の作用などが反応速度に影響を与える場合のあることもよく知られている。本項では不均一系の反応速度と吸着との関係を取りあげることとし、泡沫の安定性などの分散系での吸着の役割については分散の各項で述べる。

4.1 不均一系の反応速度と吸着

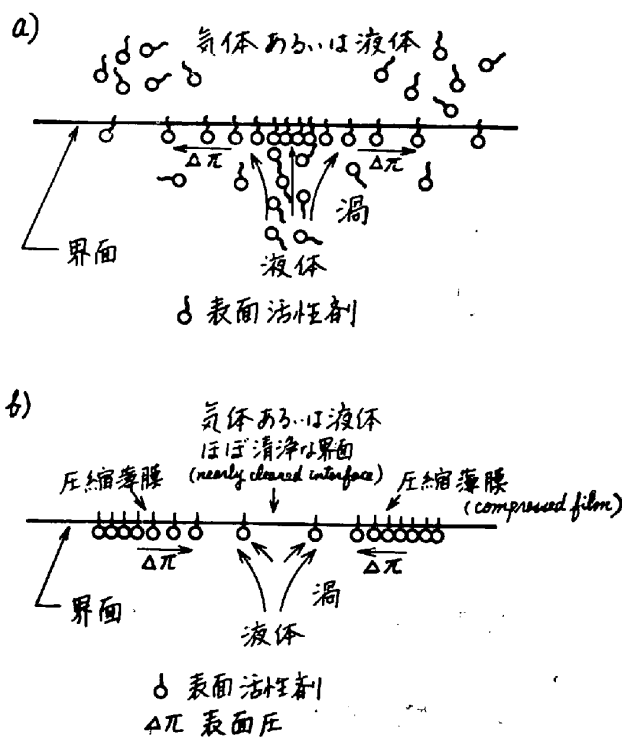
製錬過程における不均一系の反応速度に対する吸着の関与の仕方をまとめれば、i) 反応界面積の変化、ii) 吸着の動的な過程に起因する流体力学的作用、iii) いわゆる吸着現象すなわち、表面における反応物質の吸、脱着速度あるいは表面に吸着した成分自身の作用など、の3つに分けることができるであろう。なおiii) の反応物質の吸、脱着速度に関しては、反応速度論の分野に近いので省略し、ここでは後者の吸着成分自身の作用についてのみ述べることにする。

4.1.1 反応界面積の変化

不均一反応の反応速度は反応界面積に比例するから、界面活性成分の吸着による反応界面の界面張力の変化によつて反応界面積が変化した場合、それに伴つて反応速度は変化するはずである。たとえば界面張力の低下によつて分散液滴の球形からの歪みは容易になり、比表面積は増加するであろうし、吸着によつてメタルによる耐火物の濡れが良くなれば、メタル-耐火物間の反応界面積は増加し、反応速度は変化する。

4.1.2 吸着の動的な過程に起因する流体力学的作用

界面活性成分を含む不均一系では、すでに述べたように吸着の動的過程に起因する流体力学的作用によつて界面運動が引き起こされたり、逆に妨害されたりする2通りの現象があらわれる。界面が平面の場合において界面運動が引き起こされる場合を図6 aに、逆に妨害される場合を図6 bに示す。図6 aでは界面に吸着した界面活性成分が他の相にすばやく移行して吸着層をつくらぬ場合であり、図6 bでは相内部の界面活性成分が表面に徐々に吸着されていく場合である。その結果図6 a, bに示す界面活性成分の分布が生じる。図7には流体中を落下する液滴の界面付近の循環流(破線)が妨害される場合を示す。図6 a, b, 図7に示すような界面活性成分の不



a): 界面運動が引き起こされる場合
b): 界面運動が妨害される場合

図6 界面運動におよぼす表面活性剤の影響 (MORI と SANO⁴³⁾)

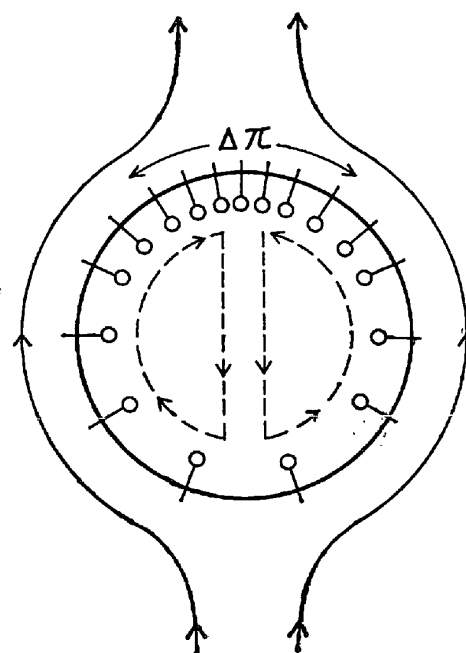


図7 表面張力勾配による落下液滴内の循環流の妨害 (MORI と SANO⁴³⁾)

均一な分布によつて界面張力の差すなわち表面圧 $\Delta\pi$ が生ずる結果、界面は矢印の方向に引っぱられる。この力

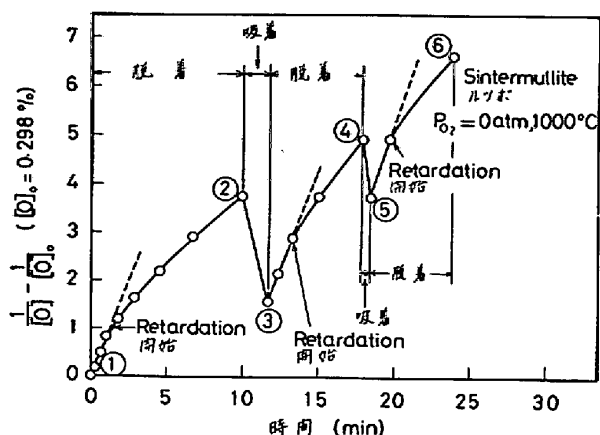


図8 表面運動の妨害によるみかけの2次反応速度定数の減少(佐野, 森⁴⁵⁾)

$d\pi$ と液体の流れとが同じ方向にある場合が図6 aであり、逆の方向にある場合が図6 bと図7である。その結果、界面運動が引きこされたり(図6 a)、妨害されたり(図6 b, 図7)する。

不均一反応の物質移動速度はこのような現象により著しく変化することが室温付近の実験で明らかにされている⁴⁴⁾。ガス-メタル系においては、佐野, 森⁴⁵⁾はアルゴンガスによる溶融銀の脱酸過程において溶解酸素量が高い場合、表面運動が妨害されて減衰停止に至り、図8に示すようにそれに対応して脱酸のみかけの二次反応速度定数 ($\propto d(1/O - 1/O_0)/dt$) が減少することを見出した。その中で彼らはまた KING ら⁴⁶⁾によつて得られた溶鉄のCOの放出、吸収速度の挙動が同様に表面運動の減衰を考慮した流体力学的モデルにより合理的に説明できることを指摘した。これとは逆に RICHARDSON⁴⁷⁾は水素による溶鉄の脱酸の物質移動係数の測定結果から、この場合には表面の吸着成分濃度の不均一によつて引き起こされる界面攪乱が存在する可能性のあることを指摘した。LU ら⁴⁸⁾はスラグ-メタル間においても、両相界面を通して界面活性成分が移行する場合には界面攪乱現象の存在が十分にありうることを指摘している。すなわち、界面張力が溶質濃度に非常に敏感でありしかも溶質の移動が、動粘性係数が大きく拡散係数の小さい相側から行なわれる場合に界面攪乱が促進されるとする STERNLING ら⁴⁹⁾の数学的な解析結果に基づけば、スラグ側からの溶質の移行がある場合にはマランゴニ効果による界面攪乱の条件は十分にあり、その攪乱のきつかけは界面をとおしてのCO気泡の通過などによることが考えられるとしている。このほかにすでに3.3においてスラグによるメタルの脱硫、脱磷の際にも界面張力の低下によつて物質移動係数が変化することを述べたが、本項で述べた界面攪乱現象と基本的には同じ現象とみなすべきものであろう。

4.1.3 表面の吸着成分の作用

製錬反応においてもいくつかの不均一反応系で吸着現象を考慮した取扱いが行なわれている。なかでも溶鉄の

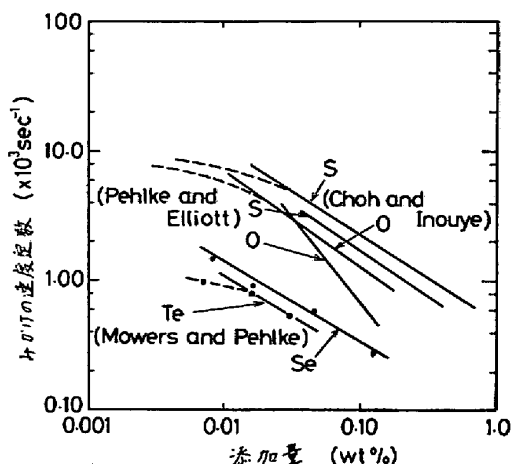


図9 N吸収速度定数におよぼす表面活性元素(VI族)の影響(MOWERSとPEHLKE⁵⁰⁾)

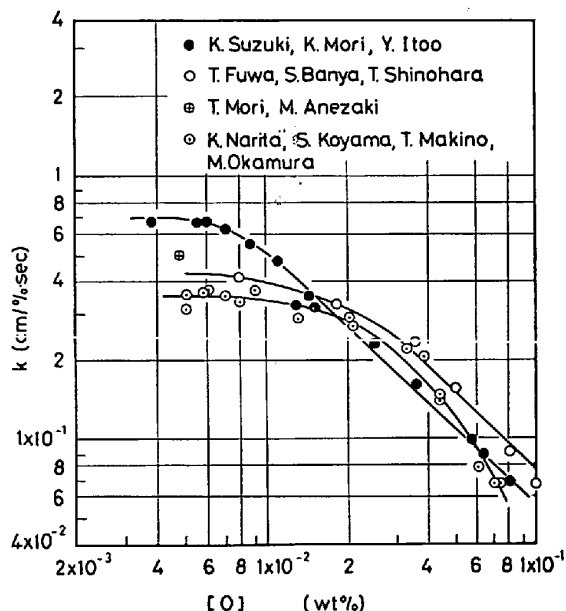


図10 脱窒速度定数kにおよぼす酸素の影響(井上⁵¹⁾)

Nの吸収、脱窒の場合のように、表面の吸着成分自身が作用する例がよく知られており、4.1.2の動的作用に対して静的な状態における吸着の作用とみなすことができる。以下にその代表例を紹介する。

溶鉄のNの吸収、脱窒反応に対して表面活性成分であるO, Sなどの成分はその反応速度を著しく減少させる。図9と図10にそれぞれNの吸収、脱窒速度に対する表面活性成分の影響を示す。表面活性成分のこのような影響の説明に対しては、現在表面活性成分の毒作用モデルと表面抵抗モデルが提案されている。毒作用モデルは反応物質の吸脱着に対して表面活性成分が毒作用の働きをなすとするものであり、表面抵抗モデルは表面に吸着した表面活性成分の吸着層が界面を通しての物質移動に対して界面抵抗の働きをなすとするものである。

表面活性成分自身が不均一系の反応速度に影響を与え

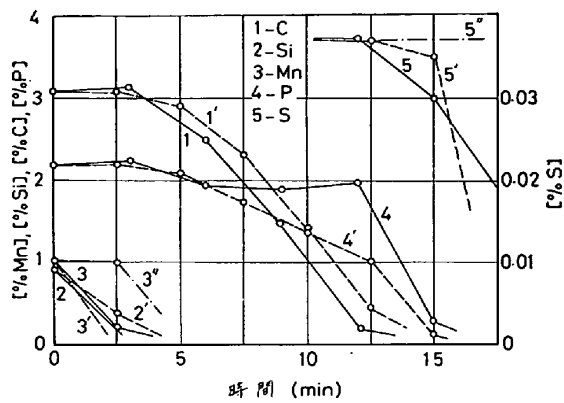


図11 トーマス転炉吹錬における各成分の濃度変化
(数字にダッシュのないものは実測値; 1つのダッシュは表面活性を考慮した計算値; 2つのダッシュは表面活性を考慮しない計算値)
(POPEL⁵²⁾と PAVLOV⁵²⁾)

他の例は、表面活性成分の吸着による表面濃度の変化が反応速度に影響を与える場合である。反応の律速段階が反応物質の表面への吸着過程以外の化学反応過程にあるような場合には、反応速度が反応物質の表面濃度によって影響される可能性が生じる。その1例をあげると、POPEL⁵²⁾は、ベッセマー転炉とトーマス転炉における溶鉄中の C, Si, Mn などの相対的な酸化速度が吸着によって影響される可能性のあることを示した。すなわち気相中の酸素による溶鉄中の各成分の酸化速度が酸素分子の解離過程に律速されるとし、その場合には各成分の酸化に消費される気相中の酸素の割合は、各成分の酸素との親和力と表面濃度とによって決まると考えてベッセマー転炉とトーマス転炉での吹錬過程における各成分の濃度の経時変化を計算し、実測値と比較した。トーマス転炉の結果を図 11 に示す。いずれの転炉においても、反応物質の吸着を考慮した解析結果は実測値に比較的よく一致し、しかも図 11 から明らかのように、Mn, S ではその吸着を考慮した方が考慮しない場合よりも、実測値によく合う結果を得ている。

この外にもメタル-酸化物間の反応では、例えば坂上、笹井⁵³⁾は Si 脱酸反応、および溶鉄中への SiO₂ 溶解反応の反応速度が界面反応によって律速され、吸着酸素を reactant として含む反応式によってよく説明できると述べている。

5. 分散

一般に一つの相が粒子状態として他の相中に分散されている系を分散系といい、粒子を分散質又は分散相、媒質となつている他の相を分散媒という。分散系は分散粒子の大きさにしたがって次の3種類に分けられる。すなわち(i)巨視的(粗大)分散系、(ii)膠質分散系、(iii)分子分散系である。(iii)は真溶液であるのでここで取扱うのは(i)、(ii)の分散系に限られる。(i)、(ii)の区別

はあまり明瞭でなく、便宜上同じに考えることにする。分散系は分散質-分散媒の組合せによってそれぞれ気-液の場合が泡、液-液の場合がエマルジョン、固-液の場合がサスペンションと呼ばれる。したがって製錬過程にあらわれる主な分散系は表1のように示すことができる。

一般に分散系では分散質と分散媒との間に界面張力が存在し、分散によって相内部の自由エネルギーに変化が生じない限り、分散過程で界面積が増大し、系の全自由エネルギーが増すので、分散系は熱力学的には不安定な系である。したがってこうした熱力学的に不安定な分散系をつくるには、増加分の界面自由エネルギーに相当する分を何らかの方法で系に与えてやる必要がある。すなわち“分散法”が問題になる。また生成したエマルジョンはこわれて界面積の小さい元の状態に戻ろうとする本性をもっているので分散系を長時間持続させる場合には分散系の“安定性”の問題が生じる。

分散現象の研究は、他の界面現象の場合もほぼ同様であるが、室温近くでの研究が進んでおり、そこで得られた基礎的な知識、成果等は製錬過程の分散現象の研究にも応用できるものが多いので、ここでは特にそれらについても述べることにする。

5.1 泡

液相中の気体分散系は泡であるがこれをさらに細かく分類すれば、気泡(bubble)、泡沫(foam)、分散気泡(dispersed gas)になる。気泡は液体中に存在する、または液体の薄い膜でかこまれた気体の独立粒子であり、製錬過程では分散気泡と区別して取扱う必要のある場合は少ないように思われるが、分散気泡と泡沫については区別する必要がある。両者の区別を文献⁵⁴⁾に基づいて示したのが表2である。両者の根本的なちがいは、分散気泡では個々の気泡は独立でその移動に対する分散媒の粘性が主な役割を果すのに対して泡沫では気泡は薄膜でおおわれた多面体となり、その挙動は薄膜の性質によって支配される。したがってたとえば外力を系に加えると泡沫

表2 泡沫と分散気泡の区別(文献54)参照)

	泡	沫	分散気泡
説明	気泡が集まって互いに薄い液体または固体膜でへだてられた状態		多数の気泡が液体または固体中に浮んだもの
相違点	薄膜集合系 薄膜の安定度が系の安定度を支配する。 薄膜破壊は安定度を低下する。 起泡剤 消泡(泡膜破壊)		気泡集合系 液の粘性と気泡の運動が安定度を支配する。 気泡の破壊は分散度を上昇する。 発泡剤 消泡(気泡上昇分離)
実例	石ケンの泡 ビールの泡		軽石、泡沫コンクリート、気泡析出による液の濁り、スポンジ、サイダー、ソフトクリーム

では薄膜の破壊によつて系は不安定化するが、分散気泡系では気泡の微細化によつてかえつて系は安定化される。

5.1.1 泡、沫

スラグの泡立ち、リミングアクション時の溶鋼のフォーミング(foaming)など泡立ちの現象は製錬過程における重要な現象である。泡立ちの現象は複雑であるが、泡立ちやすさ(起泡力)と消えにくさ(泡沫安定度)のふたつの因子が含まれることはたしかである。この2因子のうち起泡力は一定条件で振とうまたは攪拌を行なう際にどれだけの量の気体が気泡として液中に分散されるかによつて決まると考えられ、したがつて振とう直後の泡沫容積と密接な関係にあり、主として溶液の流体力学的条件や表面張力で決まる。これに対して泡沫の安定度は表面粘性や表面弾性、動的表面張力などに関するといわれているのがその関係は必ずしも簡単ではない。いずれにせよ安定度は起泡力に比して適当に老化した泡沫の消失するまでの時間すなわち寿命で表わされることになる。いちおうこのような考えの下に従来多くの研究者によつてさまざまな泡立ちの尺度が用いられてきた。その種類の数は、泡沫容積に関連するもの、速度に関連するもの、時間(寿命)に関連するもの、その他をあわせると30近くにもなる⁵⁴⁾。泡沫の生成機構に関してはまだ統一見解はないのが現状であるが⁵⁴⁾、起泡力と泡沫安定度に関する従来の研究結果から種々の要因との関連が検討されている。以下に水溶液の泡沫で得られた結果をもとにしてその要因を列挙すると、表面張力と溶質の吸着、表面粘性、表面弾性、表面膜移動、温度、泡膜からの蒸発、粉末による安定化、溶質の化学組成、荷電などを挙げることができる。詳細については文献54)を参照されたい。

泡立ちの生成機構がわかれば起泡、消泡に対する合理的な対策を立てることができる。現在水溶液を中心に行なわれている主なものを製錬過程での泡沫の研究、対策の参考資料として表3⁵⁴⁾、表4⁵⁴⁾にそれぞれ示す。

5.1.2 スラグの泡立ち

鋼精錬中のスラグの泡成ちは、転炉、平炉、電気炉で観察される。平炉でのスラグの泡成ちは溶製作業を困難にし、メタルの加熱は遅くなり、炉の天井の損傷が大きくなるなど望ましくない現象であるのに対して、転炉の泡成ちは、スロッピングと無関係ではないが、スラグ-メタル間の反応界面積を増大させ、精錬を促進させるといわれる。いずれにしてもスラグの泡成ちの制御は作業上重要な問題である。しかしすでに述べたように泡沫の生成機構についての統一見解はまだなく、スラグあるいは溶鋼の泡成ちについての検討は現象論的観察の域を出ていない。

泡成ちは泡の生成速度と崩壊速度の差と考えることができる。立川ら⁵⁶⁾は転炉のスラグ高さ H_s の時間的变化を次式で表わした。

$$\frac{dH_s}{dt} = Q - \frac{(H_s - H_{s,\infty})}{\tau} \dots\dots\dots (21)$$

ここで Q は泡沫の生成速度、 τ は時定数、 $H_{s,\infty}$ はスラグのある基準高さである。 Q は起泡力に関係するものであり、 τ は泡沫安定度に関係するものと考えられる。観察結果によれば Q は酸素流量の増加とともに増加するが、 τ は逆に減少し、しかもスラグ組成 CaO/Al_2O_3 の値が約2以下で急激に増大する。また O_2 の代わりに N_2 を吹き込んで起泡することから、転炉でメタルと酸化物との反応に伴つて発生する CO ガスによる起

表3 泡の立て方、()内は实例(佐々木⁵⁴⁾)

- a) 機械的方法
振とう、攪拌、送気、注入、液面たたき、
- b) 物理的方法
溶解度減少(減圧、超音波照射、塩析)
加熱(沸騰、プラスチックの1次、2次発泡)
放射線(泡箱)
撓水固体面、空隙、細管の接触(沸騰石)
- c) 化学的方法
単純反応(炭酸塩の加熱または酸添加)
生化学反応(発酵)
放射化学反応(原子炉、⁶⁰Co- γ 線照射)
電気化学反応(電解による気泡発生)

表4 物理(機械)消泡と化学消泡(佐々木⁵⁴⁾)

	物 理 (機 械) 消 泡	化 学 消 泡
抑 泡	温度変化、浮遊物除去(汙過)、 器の形状を上開きにする。 強い沸とう、振とう、減圧をさける。粗面 の多孔体を入れない。 気相を除去して攪拌。 溶存気体の脱気、油の加熱脱水。	送気中に可溶性気体の混入、低起泡性界面活性剤、吸着、 沈殿、汙過による起泡性物質の除去、pH その他添加物に よるHLBの変化、脱水剤による油中水の除去、ボイラー 壁への薬剤吸着による突沸防止(壁面疎水化)、 起泡性溶質の溶解度を増す物質の添加。
破 泡	温度変化(凍結、加熱、蒸発、乾燥) 圧力変化、音波とジェット照射、液体ジェ ット照射、疎液面の板や網で攪拌、打撃を 行なう。遠心分離、起泡による溶質分離、 電気分解、放射線、網による泡沫汙過が、 容器の行状。	消泡剤の拡張、吸着、溶解、希釈による起泡性物質の除去。 気体の接触による破泡、電気2重層の反発をよめる電解 質の添加。 化学反応による破泡、排水を早める物質の添加、塩析、疎 液性粉末の撒布。

よりも、火点における気泡の発生、あるいは上昇気泡のスラグ中への分散などによる気泡が優勢であると述べている。しかしこの点に関しては、BARDENHEUER⁵⁷⁾は転炉におけるスラグの泡立ちに関する従来の観察結果を整理することによつて、転炉スラグの泡立ちはスラグ中の炭素含有メタル滴とスラグ中の酸化鉄との反応によつて生じるところの本質的にスラグ内でおこる反応によるものとしている。そしてメタル浴-スラグ間あるいは吹錬酸素-メタル浴間で発生するCOガスはスラグを貫流するので、泡立ちの原因としては2次的な効果しかないと述べている。この場合、泡立ちはスラグ中のメタル滴の量、酸化鉄の濃度が重要な因子となるが、この因子は、メタルエマルジョンの生成に関係があるスラグの物理的性質と酸素吹錬の条件(ランス位置、送給O₂量など)によつて影響される。平炉では脱炭反応によつて発生するCO気泡が起泡を促すものと考えられているが、特にスラグの酸化力が大きい場合、スラグ-メタル間で発生する微細なCO気泡が、泡立ちを促進するといわれている⁵⁸⁾。本来熱力学的に不安定な系である泡立ちスラグ系を生成するには、泡立ちに好都合な形でのエネルギーの供給がなければならないがエネルギー的見地からみれば、スラグの表面張力と粘性の小さい方が必要なエネルギーは少なくてすむ。一方実操業の観察結果によればスラグの泡立ちはスラグの組成CaO/SiO₂の値に強く依存する。図12はFELLCHT⁵⁹⁾とLUDEMANN⁶⁰⁾の平炉における観察結果をKOZAKEVITCH⁶¹⁾が図示したものであり、図13はNECHKINら⁶²⁾の平炉における結果である。図12からスラグの泡立ちはCaO/SiO₂=2を境にして

これより小さい場合に泡立つ傾向が顕著であり、図13からはCaO/SiO₂=1.6付近でスラグ厚さが最大になり、ある特定の塩基度において泡立ちの著しいことがわかる。以上の結果はSiO₂濃度の高い組成すなわち粘性の高いスラグにおいて泡立ちが起こることを示しており、前述の起泡力因子としてのスラグの粘性が小さいという条件は必要ではないことがわかる。一方COOPERら⁶³⁾の実験的研究によれば、図14に示すように泡沫の寿命がCaO/SiO₂の値に強く依存することがわかる。したがつてスラグ組成、すなわちCaO/SiO₂は、転炉での立川ら⁵⁶⁾の結果と同様、スラグ泡沫の安定度に強く関係していると考えられる。しかしここで注目すべきは、CaO、SiO₂2成分のみのスラグは泡立たないことであり、少量のP₂O₅添加によつて泡立ち、しかも図15に示すようにP₂O₅濃度の増加とともに泡沫寿命が増大することである。実際、平炉で泡立つスラ

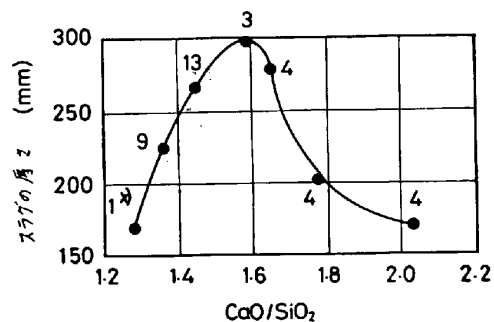


図13 泡立ちスラグの厚さにおよぼす塩基度の影響、(数字は溶解数を示す)。(NECHKIN, KUDRIN, YAVOISKII⁶²⁾)

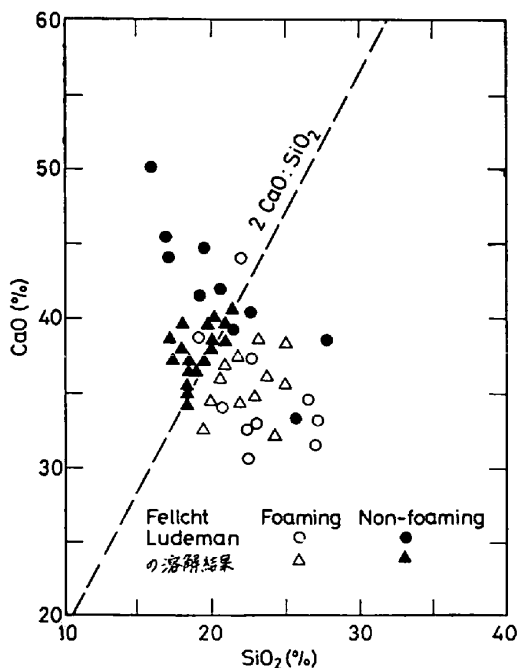


図12 平炉スラグの泡立ちとCaO-SiO₂の関係 (KOZAKEVITCH⁶¹⁾)

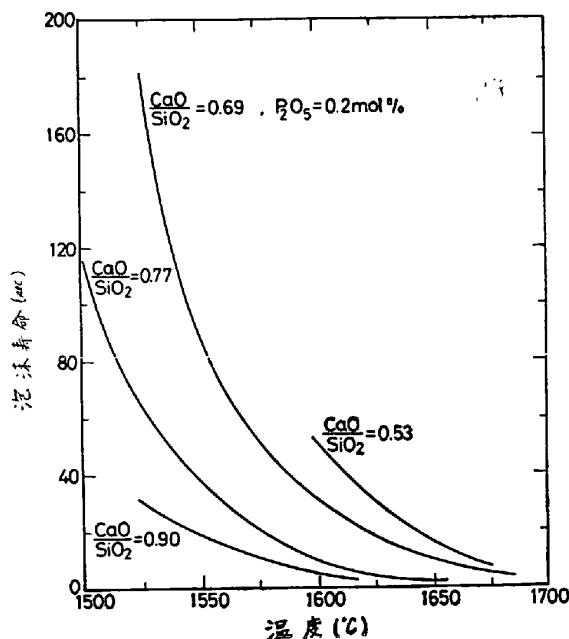


図14 P₂O₅=0.2 mol%における泡沫寿命とCaO:SiO₂比との関係 (COOPER と KITCHENER⁶³⁾)

表5 泡立つスラグと泡立たないスラグの組成 (平炉) (JOHNSON⁶⁴)

Sample	Total Fe	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	CaO+MgO SiO ₂ +Al ₂ O ₃ (basicity)
Non-forming slag Lanarkshire	11.1	12.1	15.5	47.4	8.80	4.70	3.60	1.30	0.07	1.20	0.30	2.83
Foaming slag Lanarkshire	20.2	22.1	16.1	34.7	6.10	6.80	3.50	2.20	0.02	1.60	0.14	2.03
Glengarnock	12.6	13.7	21.6	36.8	6.00	7.40	4.30	4.30	0.07	1.70	0.32	1.62
Glengarnock (foaming spoon sample)	13.1	14.6	21.6	36.4	4.60	7.50	4.20	2.30	0.13	1.70	0.29	1.59

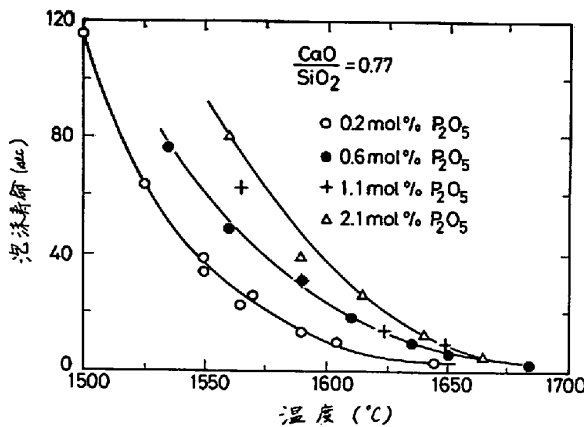


図15 種々の P₂O₅ 濃度における泡沫寿命と温度との関係 (COOPER と KITCHENER⁶³)

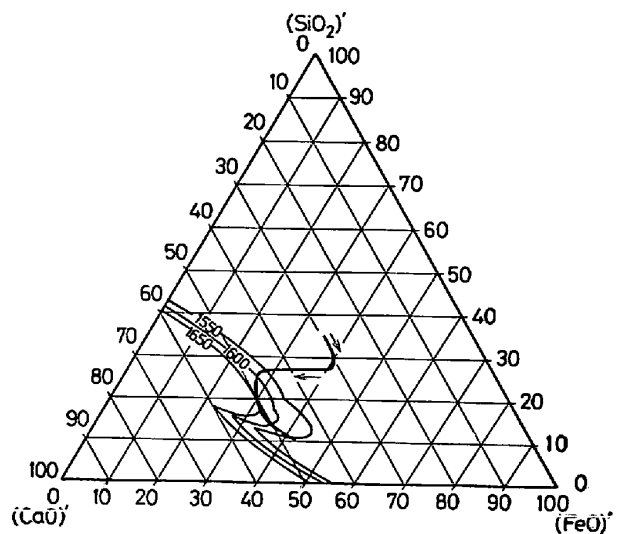


図16 上吹転炉スラグの吹錬時の組成の変化 (矢印で示す太線) と液相線, (FeO+Fe₂O₃+CaO+SiO₂=100% として計算) (KOZAKEVITCH⁶⁶)

グは、表3に示すように泡立たないスラグに比して P₂O₅ の濃度が高い⁶⁴。このほかに、SWISHER ら⁶⁵は Cr₂O₃ の添加によっても同様にスラグの泡沫が安定化されることを見出している。COOPER ら⁶³の結果は SiO₂ が増加するだけでは泡沫の安定度に支配的な影響を与えないことを示しているが、KOZAKEVITCH⁶¹も同様に平炉、転炉スラグでは、泡沫の安定化作用に必要な程度の高い粘性は得られず、スラグの粘性による泡沫の安定化は期待できないと述べている。KOZAKEVITCH^{61,66} はスラグの粘性以外に泡沫の安定度に影響する主な因子として (i) スラグ表面の性質, (ii) 固体微粒子の存在を挙げている。KOZAKEVITCH⁶⁶によれば、平炉の場合スラグ組成は十分均質な濃度領域にあるので固体粒子の存在による安定化は考えられず、スラグの表面性質すなわち吸着層の存在が安定化の主要な因子であると指摘している。一方転炉では吹錬時期によるスラグ組成の変化と泡立ちとを対応させた場合、図16(文献67)に基づく)に示すようにスラグ組成が不均質領域を通るときに泡立ちが激しくなることから、この時期における有害なスラグの泡成ちは Ca₂SiO₄ の析出などによる固体粒子の存在が主な原因であると述べている⁶¹。

しかしこの時期のスラグには、熔融スラグ、気泡のほかに固体粒子、メタル滴も分散し、これら4つの相がひとつの分散系をつくっている。したがってこの時期の泡

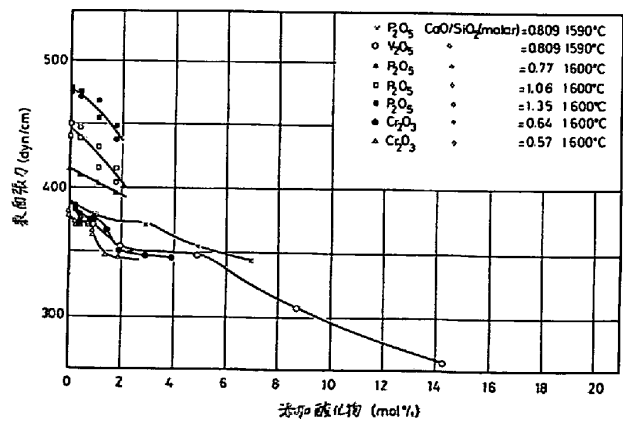


図17 CaO-SiO₂ 系の表面張力におよぼす各種酸化物の影響⁴⁾

立ちはこれらの各相および互いの相同志が生みだす現象が相互に影響しあつたもつと複雑な過程をとるものと考え⁶⁶べきであろう。

つぎに吸着層と固体微粒子の存在による泡沫の安定化についてもう少し詳しく述べてみよう。

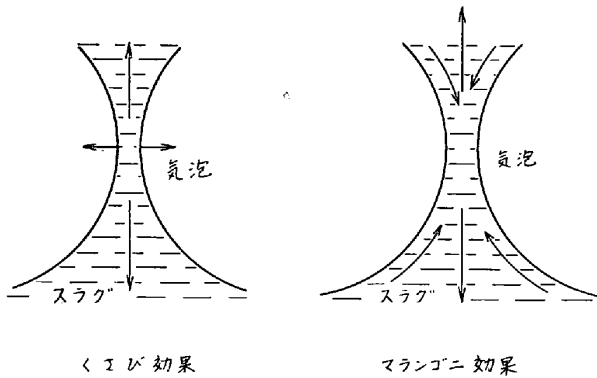


図18 吸着層の泡沫安定化作用

(i) 吸着層: CaO-SiO_2 系スラグにおける SiO_2 は表面張力を低下させる表面活性成分であり⁴⁾, 図 17⁴⁾に示すように P_2O_5 も同様 CaO-SiO_2 系の表面張力を下げるので表面活性成分である。したがって SiO_2 , P_2O_5 は表面に吸着される。 SiO_2 の吸着は表面粘性を増加させるものと考えられるが, 観察結果はそれだけでは泡沫の安定が十分でないことを示す。しかし P_2O_5 が添加された場合, P_2O_5 は SiO_2 と同時に吸着されることによつて表面弾性を与え, 泡の安定化を促すと考えられている⁶³⁾。この弾性の原因は表面粘性が高いことを考慮すれば主としてギブスの弾性*によるものと考えてよいであろう。表面粘性が小さい場合には, 図 18 に示すようにマランゴニ効果によつても排液が妨げられることが考えられる⁵⁸⁾。すなわち気泡が成長するなどして2個の表面が互いに近づき, スラグ膜の厚さの薄い部分の表面が新たに生成される傾向にある場合には, この部分で表面活性成分が少なくなり, 表面張力が増加して厚い部分の表面を引つぱる結果, 表面は排液と逆の方向に急激に動き排液を妨げることになる。 P_2O_5 , SiO_2 はスラグ中で陰イオンを形成するから, 図 18 に示すように粘膜が薄くなるにしたがつて表面に吸着したそれら陰イオン同志の反撥が強まりいわゆる“くさび効果”⁶³⁾によつても排液が妨げられ泡沫の安定化が促される。

(ii) 固体微粒子: スラグ中に懸濁あるいはスラグ表面に付着した固体微粒子は, スラグのみかけ上の粘性を増加させることによつて, 排液を妨げ泡沫の安定化を促す。固体微粒子がスラグの表面に付着するか, あるいはスラグ内部に懸濁する場合の界面張力の関係はそれぞれ(22)式, (23)式を満たす(25)~(27)式参照)。

$$|\gamma_p - \gamma_{s-p}| < \gamma_s \quad \dots\dots\dots (22)$$

$$\gamma_{s-p} + \gamma_s < \gamma_p \quad \dots\dots\dots (23)$$

ここで γ_p , γ_s はそれぞれ固体粒子, スラグの表面張力, γ_{s-p} はスラグ-粒子間の界面張力である。固体微粒子が

* 液体薄膜を引きのばすと溶質が新しくできた面に吸着するために膜内部の溶質濃度の減少を起し, 結果として吸着量もこの減少した濃度と平衡する量にまでしか達しない。そのために引きのばされた部分の膜の表面張力は増大し, これが伸びに逆らう一種の弾生力になると説明される。

酸化物の場合, (22), (23)式が成立する可能性は十分にある。

固体微粒子のもうひとつの役割は泡膜を梁とみなした場合に梁の長さを短かくする効果を与えることである。ふたつの固体粒子の間で気泡内部の圧力すなわち梁への荷重が一定のとき, スラグ膜の固体粒子との接触点での曲げのモーメントは梁が長いほど, すなわちスラグ表面層に存在する固体粒子が少ないほど大きくなるという考えである⁵⁸⁾。

KOZAKEVITCH⁶⁶⁾によればしかし, 転炉における固体微粒子の役割はもつと複雑であること, すなわち転炉の不均質スラグでは, Ca_2SiO_4 粒子が乳濁メタル滴を安定化させ, このメタル滴がスラグと反応して CO 気泡を Ca_2SiO_4 面に生成させスラグの泡立ちを促進させるなど, 固体微粒子が種々の過程との複雑な相互作用の結果として効果を及ぼす可能性を指摘している。以上のような泡沫の安定化を促進するとみなされる固体微粒子としては, Ca_2SiO_4 のほかにも, CaO , Cr_2O_3 , MgO などが考えられている⁵⁸⁾⁶¹⁾⁶⁵⁾。

スラグの泡立ちは現場的にはこのほかにも次の要因すなわち, スラグの温度, 転炉の場合はメタル浴-ランス間の距離, ランスのノズルの形と大きさ, 転炉の幾何学的形状, また平炉の場合は燃焼ガスの種類, スラグ層直上の気相圧力, 炉内圧力などによつて影響されることが指摘されている⁵⁷⁾⁶³⁾。上記の知識を用いればこれらの因子の多くはその原因を推論できそうである。しかし表面粘性や表面弾性など種々の原因を実証する情報が得られていない現状では泡沫の安定性などに関する原因の説明は, 全般的にまだ推論の域を出ないものも多いことに注意しなければならない。

5.2 エマルジョンとサスペンション

エマルジョン, サスペンションも工学的にはその安定度が重要な問題となる。本来これらの分散系は熱力学的に安定ではないのであるから, その安定度とは真の平衡状態に達するまでの一種の緩和時間のごときものといえる。エマルジョンの破壊はひとつは粒子の融合によるとともに他方, ふたつの液相が互に他を排除して集まり, それぞれが連続なひとつの相に集合しようとする過程, すなわち排液によるものである。融合は凝集と合一の2段階を経て行なわれる。凝集は, ブラウン運動または重力による運動で液滴が接近したとき, 液滴間に引力が作用して付着する(ある界面膜をへだてて)現象でサスペンションにもみられる。合一とは凝集している液滴間の界面膜が破壊し, ふたつの液滴がひとつに融合する現象でサスペンションでの粒子の融合と同様な現象である。クリーミングは排液が合一に優先しておこる現象である。クリーミングとは生成したエマルジョン中の液滴が, 分散媒との比重差によつて上方に浮上, または下方に沈積する過程およびその結果生じる分離状態をいい, サスペ

表 6 エマルジョン粒子のクリーニング、凝集、合一に影響を及ぼす諸条件、[(+)…正の効果、(-)…負の効果](文献 68)参照

	阻 止 因 子	促 進 因 子
クリーニング	分散媒の粘度増加	分散媒と粒子の比重差
凝 集	電気二重層の相互作用 O/W { 界面電位大きいほどよい 二重層の厚さ大きいほどよい イオン性乳化剤 (+) 無機電解質 (-)	遠距離ではブラウン運動 流体力学効果 昇 温 (+) かきまぜ (+) 重 力 (+) 遠 心 力 (+)
合 一	分散媒の粘度増加 吸着膜の立体障害効果 W/O (吸着膜の厚さ、密度大きいほどよい) 高分子物質 (+) 吸着膜の粘性、弾性 高分子物質 (+) 微 粉 体 (+)	近距離では分散力作用 吸着膜 (-) 吸着膜の脱着 高 温 (+) 他成分の添加 (+) 界面張力の増加

注) O/W: 水中油型エマルジョン, W/O: 油中水型エマルジョン

ンジョンの沈降、浮上はこれに類似した現象である。エマルジョンをコントロールするには、これらの過程を促進あるいは妨害する因子をよく理解する必要がある。それらの諸因子を文献(66)に基づいてまとめたのが表6である。

製錬過程では、介在物対策などを考えるうえでスラグとメタルのように互いに接触した2相中への微粒子の分布状態が重要な問題になる。2相中への微粒子の分布は平衡論的には、分布状態の変化に伴う分散系の自由エネ

ルギー変化 ΔF を考慮すればよい。すなわち、系の温度、体積が一定のもとでの ΔF が次式を満たせば、系の分布状態の変化が自然におこる状態にある。

$$\Delta F < 0 \dots\dots\dots (24)$$

ΔF は一般的には界面自由エネルギーの変化 ΔF_s と化学反応による変化 ΔF_r を考慮しなければならない。しかし微粒子が化学的に不活性であるとか、二つの分散媒相と微粒子が互いに平衡状態にある場合は $\Delta F_r = 0$ と考えてよい。このような条件のもとでの微粒子の分布状態は界面張力だけで支配される。製錬過程においても、主にこの観点から、従来、界面張力と微粒子との分布状態との関係が取扱われてきた。微粒子の移行に伴う界面の幾可学的形状の変化を考慮しない場合には、 ΔF は微粒子の両分散媒相に対する付着仕事から明らかになる。分散媒相を 1, 2, 微粒子を 3 とすれば、(24)式より

$$\gamma_{1.3} + \gamma_{1.2} < \gamma_{2.3} \dots\dots\dots (25)$$

の場合微粒子は1相中に移り、

$$\gamma_{2.3} + \gamma_{1.2} < \gamma_{1.3} \dots\dots\dots (26)$$

の場合、2相中に移り、

$$|\gamma_{1.3} - \gamma_{2.3}| < \gamma_{1.2} \dots\dots\dots (27)$$

の場合、1-2相の界面に集まる。ここで $\gamma_{1.2}$ などは、相1相2間の界面張力などを示す。

5.2.1 製錬過程におけるエマルジョンとサスペンション

製錬過程のエマルジョンには、スラグ中の溶鉄エマルジョンがあり、溶鋼中に分散した介在物もエマルジョンあるいはサスペンションとみなすことができる。溶鋼中へ酸化物などを積極的に懸濁させて分散強化鋼をつくるような場合⁶⁹⁾も、溶鋼の凝固前の段階ではサスペンションである。

表 7 製錬過程における2相中への微粒子の分布とその関連現象

分散粒子	分散媒(I)/分散媒(II)	分散状態	関連する現象	界面張力, 接触角の関係
介在物	ガス/メタル	溶鋼表面に付着	介在物の分離	$ \gamma_p - \gamma_{m.p} < \gamma_m, \theta > 0^\circ$
脱硫剤 (石灰, CaC ₂ 粉末など)	ガス/メタル	溶銑表面に付着	脱硫剤の添加	$ \gamma_{m.p} - \gamma_p < \gamma_m, \theta < 180^\circ$
		溶銑中に懸濁	脱硫剤の添加	$\gamma_p - \gamma_{m.p} > \gamma_m$
分散粒子 (酸化物, 炭化物など)	ガス/メタル	溶鋼中に懸濁	分散強化鋼の製造	$\gamma_p - \gamma_{m.p} > \gamma_m$
固体酸化物 (CaO, Ca ₂ SiO ₄ , MgO)	ガス/スラグ	スラグ表面に付着	スラグ泡沫の安定化	$ \gamma_p - \gamma_{s.p} < \gamma_s$
介在物	スラグ/メタル	スラグ相に移行	スラグによる介在物の吸収	$\gamma_{m.p} - \gamma_{s.p} > \gamma_{m.s}$
固体酸化物 (CaO, Ca ₂ SiO ₄ , MgO)	スラグ/メタル	スラグ-溶鋼界面に付着	metal-in-slag エマルジョンの安定化	$ \gamma_{m.p} - \gamma_{s.p} < \gamma_{m.s}$
耐火物細片, スラグ滴	スラグ, 耐火物/メタル	溶鋼中に乳濁あるいは懸濁	スラグ, 耐火物の巻き込み	$\gamma_{m.ref}, \gamma_{m.s}$ が小さいほど巻き込まれやすい
介在物	耐火物/メタル	耐火物表面に付着	介在物の分離	$\gamma_{ref.p} - \gamma_{m.p} < \gamma_{m.ref}$
Al ₂ O ₃	耐火物/メタル	ノズル口に付着	連铸ノズルの閉塞	$\gamma_{ref.p} - \gamma_{m.p} < \gamma_{m.ref}$

注) γ_{ij} は i-j 相間の界面張力であり, i, j が p, ref の場合はそれぞれ分散粒子, 耐火物を示す。

(1) スラグ、メタルなど2相中への微粒子の分布

製錬過程において、微粒子の2相中への分布状態が関係する現象をまとめたのが表7である。同表中には同時に(25)~(27)式から得られる界面張力の関係を示した。これらの関係で、気-液、液-液界面の界面張力は直接に測定できるが、それ以外の一方の相に固相を含む界面の界面張力は固体の表面張力に対する適当な仮定と接触角の測定などから間接的に求めなければならない。分散媒がガス-メタル系で、YOUNG 式⁷⁰⁾,

$$\gamma_p = \gamma_{m-p} + \gamma_m \cos \theta \dots\dots\dots (28)$$

が成立する場合、表中の界面張力の関係式は接触角 θ と溶鋼の表面張力 γ_m と与えられる((38)式参照)。 γ_{m-p} はメタル-粒子間の界面張力である。したがって θ によって微粒子の分布状態が変化するので同表中には一部、 θ の関係も示した。

表7中の界面張力の関係は(25)~(27)式の導出過程で述べたように、粒子の移行に伴う界面の幾何学的形状の変化は考慮されていない。たとえば種々の形の介在物がメタル中から界面に到達して他の相すなわちスラグ相か気相に移行する現実の過程では、界面での介在物の付着状態、位置の変化によって界面の形が変化するため、介在物の挙動をより詳しく調べるには界面の形およびその変化を考慮に入れた自由エネルギー変化を考えなければならない。POVOLOTSKII ら⁷¹⁾は球形の介在物がメタルからスラグへ移行するという比較的簡単な場合の自由エネルギー変化 ΔF を与える式を導出し、中戸ら⁷²⁾はその場合にさらに化学反応をも考慮した ΔF をもとに、 Al_2O_3 粒子がメタルからスラグへ移行しうる条件を検討した。またMINAYEV ら⁷³⁾は介在物がメタル中から表面へ浮き出る場合に介在物が界面で変形することも考慮に入れて ΔF を与える式を導出し、メタルからの介在物の分離挙動を検討した。

(2) スラグ中の溶鉄エマルジョン

転炉スラグ⁶⁶⁾、あるいは高炉スラグ⁶⁶⁾、平炉の泡立ちスラグ⁶⁴⁾においてもスラグ中に微細な鉄粒子が認められスラグ-メタルエマルジョン (Iron-in-Slag エマルジョン) の存在が確認できる。スラグ中へのメタル滴の乳化は転炉の場合図19⁷⁴⁾に示すように(i)酸素ジェットによって直接、あるいは溶の脱炭気泡のスラグ中への移行によって間接に生じる一次的な乳化の場合と(ii)乳化メタル滴の脱炭による二次的な乳化に分けられる⁷⁴⁾。KOZAKEVITCH⁶¹⁾はさらにスラグ中に溶解している化合物の分解あるいはスラグ中に溶解しているメタル滴の冷却過程における分離なども乳化の方法として挙げている。(ii)の場合の粒滴は一般に(i)より小さいものと考えられる。

転炉のスラグ-メタルエマルジョンについては、これが転炉の高速脱炭反応を可能にするとの説があり、現在では疑問視されているが、反応界面積を増大させ脱炭など

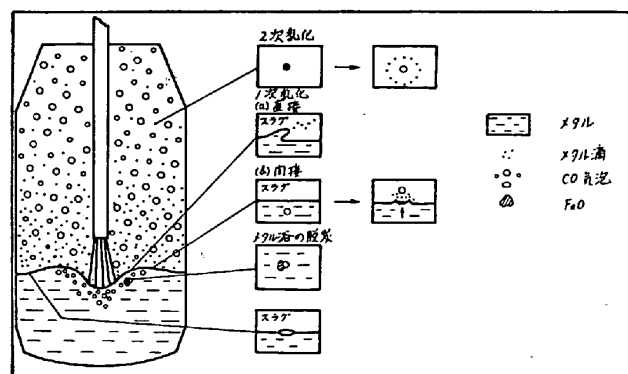


図19 上吹転炉における泡沫とエマルジョンの生成 (WALKER と ANDERSON⁷⁴⁾)

のスラグ-メタル間の反応速度を促進させるものとしては十分に考慮されなければならないものと考えられている⁷⁵⁾。

エマルジョンの安定度に影響を与える諸因子についてはすでに表6に示したが、KOZAKEVITCH⁶⁶⁾は泡沫の安定度の場合と同様に、スラグ-メタルエマルジョンに影響を与える因子として次の3つについて考察を行なっている。すなわち(i)スラグの粘性、(ii)固体微粒子の存在、(iii)吸着膜である。(i)のスラグの粘性については一般の転炉スラグでは十分な高粘性が得られず安定化因子にはなり得ないとしている。(ii)では、メタル滴-スラグ界面に付着した固体微粒子がメタル滴の合流を妨げエマルジョンを安定化させる。固体微粒子が界面に付着するための界面張力の関係は表7に示したが、この関係が成立する可能性は十分にある。条件によつてはスラグ中に懸濁するかもしれないが、その場合にもスラグのみかけ上の粘性を高めることによつてエマルジョンの安定化にある程度貢献することが考えられる。3.3で述べたスラグ-メタル間反応による界面張力 γ_{m-s} の低下はエマルジョンの生成には好都合であるが、表7の界面張力の関係から明らかのように固体微粒子の付着にとつては条件が悪くなり、固体微粒子によるエマルジョンの安定には不都合になる。固体微粒子は転炉、平炉では Ca_2SiO_4 か MgO であり、未滓化 CaO 粉末もその役割を果たすかもしれない。(iii)、界面活性成分はスラグ-メタル界面に吸着されるが、エマルジョンの安定度はこの吸着層の物理的性質に強く依存する。スラグ-メタルエマルジョンでは吸着層の粘性と電気2重層が重要である。スラグ-メタル界面に対して SiO_2 は表面活性であり⁴⁾吸着層の高粘性がある程度期待できる。一方DERYABIN ら⁷⁶⁾はメタル滴同志が速やかに近づく場合には図18に示すマランゴニ効果が生じて接近を妨げる効果がありうると述べている。従来のスラグ-メタル界面の電気化学的研究²⁾からすれば、スラグ-メタル界面にはイオンが吸着されており、電気2重層の存在を考慮することができる。この電気2重層の存在はエマルジョンの安定化因子として

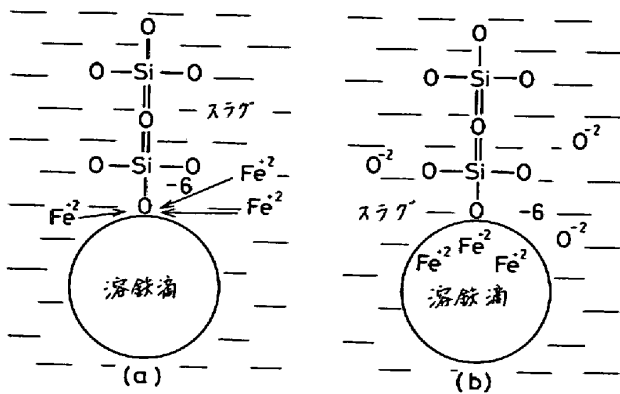


図20 溶鉄滴へのアニオンの付着 (attachment) 機構 (URQUHART と DAVENPORT⁷⁷⁾)

働く。また URQUHART ら⁷⁷⁾は Water-in-Oil エマルジョンの例から類推して、Iron-in-Slag エマルジョンでは図 20 のように界面にシリケートアニオンが吸着していると考えた。吸着したシリケートアニオンは、Fe イオンの吸着によつてより安定化され、溶鉄滴がこのような大きなシリケートアニオンにとり囲まれることにより、エマルジョンの安定度が促進されるとしている。

強酸化性の転炉スラグでは、またメタル滴の脱炭によつて生じた CO 気泡が気球のような役割をしてメタル滴の沈降を妨げ、エマルジョンの安定化を促す⁶¹⁾。

5.2.2 溶鋼中の介在物の挙動

介在物を含む溶鋼は分散媒を溶鋼、分散質を介在物とする分散系とみなすことができる。したがつて清浄な鋼を得るには、この分散系の安定度をいかに低下せしめ、速く破壊するかが問題になる。介在物の除去は、介在物の溶鋼表面への浮上分離あるいはスラグ相、耐火物壁への付着、移行によつて行なわれる。このような介在物除去のための条件は熱力学的には、表 7 に示す界面張力の関係でありこの関係はおおよそ満たされると考えてよい。したがつて主要な問題は速度論的な点にある。すなわち介在物をいかに速く浮上させて、鋼の凝固前に上記溶鋼界面へもち来たすか、そして界面に到達した介在物が対流、攪拌などの作用により再び溶鋼中にもどらないように界面に強く付着させ、速く溶鋼外へ移行させるかということである。界面現象はこのような介在物の浮上溶鋼界面への付着、スラグ相への移行 (吸収) においても関係する。以下に介在物の浮上速度、融合、凝集、スラグ相への付着、吸収について述べる。

(1) 介在物の浮上速度

静止浴中の介在物の分離速度は介在物の浮上速度に依存する。微粒子の浮上速度 (終速度) v を与える式のひとつに STOKES の法則(29)がある。

$$v_{st} = \frac{2}{9} \frac{(\rho_L - \rho_p)}{\eta} g r^2 \dots \dots \dots (29)$$

ここで ρ_L , ρ_p はそれぞれ液体、粒子の密度、 η は液体の粘性係数、 r は粒子の半径である。しかし(29)式には種々の制限があり、この制限以外の条件のもとでは、(29)式に対する各種の修正式を用いなければならない。介在物が浮上する条件において界面現象が関与する場合は以下に述べる。介在物(固体)が溶鋼とぬれにくい場合には、介在物-溶鋼面でのすべりを考慮に入れなければならない。その場合浮上速度 v は (30) 式⁷⁸⁾で与えられる。

$$v = v_{st} \left(\frac{\kappa r + 3\eta}{\kappa r + 2\eta} \right) \dots \dots \dots (30)$$

ここで κ はすべり摩擦係数であり、付着仕事 W_A 、凝集仕事 W_K の函数である⁷⁹⁾。 W_A が減少すなわちぬれにくくなると κ も減少するから、(30)式より v は増加し、 $\kappa = 0$ では $v = 1.5 \times v_{st}$ となる。

介在物が液体の場合には、界面活性成分の吸着の影響を考慮しなければならない。浮上中の介在物表面に界面活性成分の吸着が生ずる場合、すでに述べた吸着の動的効果によつて介在物表面の運動が妨げられる。LEVICH⁸⁰⁾はその場合の浮上速度式として次式を導びいた。

$$v = v_{st} \left\{ \frac{3(\eta + \eta' + \gamma')}{2\eta + 3\eta' + 3\gamma'} \right\} \dots \dots \dots (31)$$

ここで η' は介在物の粘性係数、 γ' は retardation coefficient と呼ばれるものである。LEVICH⁸⁰⁾は溶液内部と界面間での界面活性成分の移行の律速段階がそれぞれ、吸着、volume diffusion、あるいは界面拡散の場合について、 γ' を表面過剰濃度 Γ 、液滴の大きさなどの函数として与えた。 γ' が大きくなると浮上速度は小さくなり、 $\gamma' \gg \eta + \eta'$ では浮上速度は v_{st} に等しくなる。

粘性の小さい介在物は、介在物が大きくなるにしたがつて変形しやすくなる。変形が小さい場合は浮上速度への変形の影響は非常に小さいとみなすことができるが⁸¹⁾変形が大きくなると滴は振動をはじめ、流れ抵抗が大きくなる。POPEL⁸²⁾によれば、浮上中の介在物の変形は介在物の界面張力や密度などに依存するが、粘性がメタルの5倍以上の場合の CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系、FeO-MnO-SiO₂ 系および FeO-MnO-Fe₂O₃ 系介在物についての計算から、その半径が 0.43~0.95 cm 以上で変形が著しくなると見積もられている。変形が大きい場合の浮上速度は界面張力の影響をうけるが、このように大きな介在物はまれであり浮上速度が大きく分離も速いのでこの場合については省略する。詳細については SCHWERDTFEGER⁸³⁾の論文を参考資料としてあげておく。

GRIGORYAN ら⁸⁴⁾はさらに溶鋼中に表面活性物質の濃度勾配がある場合にも、それによつてそこにある介在物の移動が影響される可能性を指摘した。すなわち濃度勾配が存在する領域における介在物は、その表面に吸着す

る表面活性物質の量が場所によつて不均一になり、その結果溶鋼-介在物間の界面張力に差異を生じ、介在物を移動させるというものである。実験的にも、溶鋼表面に Si, Mn あるいは FeO を添加して濃度勾配をつくり、急冷試料中の介在物量を調べ、添加試料では無添加の比較試料よりも明らかに介在物の減少が認められたと述べている。

鋼浴に循環流があるなど、溶鋼が活発に運動している場合には介在物自身の浮上あるいは移動速度のみの検討では十分でない。最近 MATHEW ら⁸⁵⁾は統計力学的衝突モデルを用いて脱酸速度を解析し、その結果が Mn および Si による脱酸の実験結果をよく説明しうることを示した。その中で、彼らは溶鋼中の介在物は循環流にとり込まれているとし、ぬれが悪いすなわち界面張力の大きい介在物ほどより小さな活性化エネルギーで循環流の外側への移行が可能になり、溶鋼表面への分離が早くなると述べている。

(2) 介在物の融合と凝集

(1)で明らかのように介在物の浮上速度は、その大きさとか、介在物と溶鋼との密度差などに依存する。したがつて浮上速度を大きくするには介在物を大きくすることがひとつの方法であり、そのためには介在物同志の融合(液体の場合)あるいは凝集(固体の場合)を促進させることが有効である。界面現象はこの融合、凝集にも関係する。

介在物の融合は凝集と合一の2段階を経て行なわれる。介在物が互いに接近してから合一が開始するまでを凝集段階とすれば、この段階に費やされる時間 t_f は、温度、粘性、密度、介在物の大きさ、形および界面張力に依存する⁸¹⁾。向井ら⁸⁶⁾は室温において種々の液体中の水銀滴の t_f を測定し、粘性、密度、界面張力、水銀滴の大きさの函数として表わした。その結果を介在物-溶鋼系に適用した場合、 t_f は非常に小さく、浮力の差によつて出会つた介在物同志の融合は、凝集段階によつて妨げられることはないものと推定される。介在物間の溶鋼膜が破れて接触したのちにおいては、2個の介在物の合一が粘性流動によつて行なわれるとすれば、FRENKEL の焼結速度式⁸⁷⁾が適用でき、2個の介在物の接触部のくびれの幅は、界面張力の 1/2 乗に比例して大きくなる。

介在物が固体の場合は、凝集状態あるいは、それらが一部焼結した状態で介在物は浮上する。凝集はぬれ性の悪いものほど容易になると考えることができる。しかも溶鋼とのぬれ性が悪い固体介在物同志が接触すれば介在物同志の接触点のまわりに空隙の生成する可能性が生まれる。この空隙の生成によつて介在物の凝集状態が一層安定化され、凝集状態の介在物群のみかけ比重を小さくして浮上速度が大きくなる。KNÜPPEL ら⁸⁸⁾は同じ大きさの介在物 (Al_2O_3) 球が接触した場合には、図 21 に示すような空隙が生じると述べた。このとき生ずる空隙-

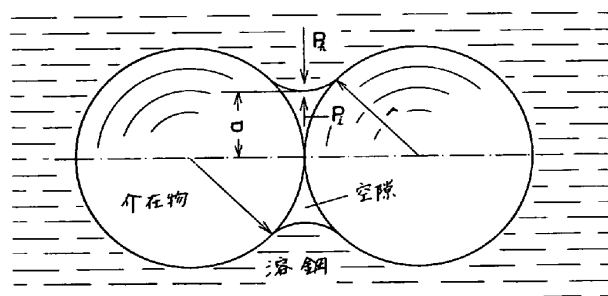
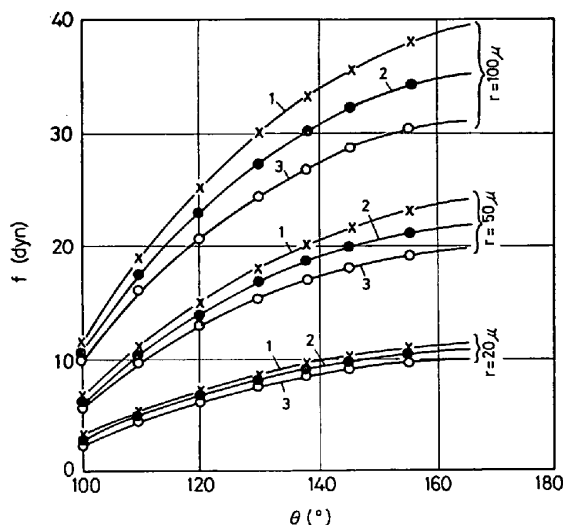


図 21 溶鋼中の2個の介在物(固体)の凝集の様子



1 : $P_h - P_i = 0.3mFe + 1atm = 11.85 \times 10^4 N/m^2$
 2 : $P_h - P_i = 1.0mFe + 1atm = 16.56 \times 10^4 N/m^2$
 3 : $P_h - P_i = 1.875mFe + 1atm = 21.87 \times 10^4 N/m^2$
 $\gamma_m = 1350 \text{ dyn/cm}$

図 22 種々の $P_h - P_i$, 粒子半径 r における2粒子をくつつける力 $f (=2\pi a \gamma_m)$ と接触角 θ との関係 (BAPTIZMANSKII, BAKHMAN, DMITRIEV⁸⁹⁾)

溶鋼間の溶鋼表面の表面張力により2個の介在物は互いにひきつけられる。この力 $f = 2\pi a \gamma_m$ は介在物の浮力に比して、はるかに大きく、また、溶鋼の流れの差による抵抗力の程度ではひきはなされないほどに大きいものであることを指摘した。

BAPTIZMANSKII ら⁸⁹⁾はこの空隙によつて生じる力 f をさらに詳しく検討し、接触角 θ , 粒子の大きさ, 圧力差 ($P_h - P_i$) の函数として算出し、図 22 に示す結果を得た。ただし P_h は静水圧, P_i は空隙内部の圧力である。 θ の値は Al_2O_3 の場合 $138 \sim 141^\circ$, SiO_2 の場合 $109 \sim 115^\circ$ であるから図 22 より Al_2O_3 介在物をひきつける力 f は SiO_2 介在物よりも約2倍大きいことがわかる。また蒸気圧が高くその放出速度も速い成分を含む溶鋼では、 P_i が大きくなるので f は大きくなり、しかもみかけ比重は小さくなるから、このような凝集介在物群の浮上には好都合である。堀籠⁹⁰⁾らによつて見出された Al_2O_3 クラスターの除去に対する Te 添加の効果については、Te 添加に伴う界面張力の低下による均質核生成

の促進による可能性も考えられるが⁹¹⁾、以上のような見地からの Te のガス化による作用の検討も必要であろう。fはθ>100°では実操業における溶鋼の流れのもとで生じる介在物同志をひきはなそうとする力より大きいと見積れるので、溶鋼が十分攪拌されている状態では衝突によつて Al₂O₃ などの溶鋼でぬれにくい介在物同志が凝集する可能性は大きい。このように凝集性のよいことが Al による脱酸が速やかに行なわれる一つの理由であろうとも述べている⁹²⁾。凝集した Al₂O₃ 粒子は焼結によつて合一過程が進行し粒子同志の結合はより強固になると考えることができる。大井ら⁹²⁾は溶鉄中のアルミナクラスターの接触部のくびれの幅を測定することによつて、この焼結過程が体積拡散の理論式に近い機構で進行するものと推測した。この場合には、Al₂O₃ 粒子の接触部のくびれの中は Al₂O₃-メタル間の界面張力の1/5乗に比例して大きくなる。

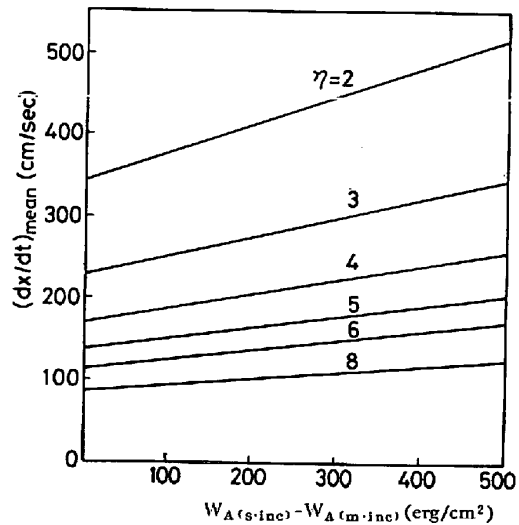
(3) スラグによる介在物の吸収速度

スラグ-溶鋼界面に到達した介在物のスラグ相への移行、すなわちスラグによる吸収においても、速度面からの検討が必要である。GUREVICH⁹³⁾は図23に示す角にrの丸みをもつた角柱状の介在物および球状の介在物が重力場で溶鋼からスラグへ移行する場合の速度 dx/dt を考察した。すなわち介在物の自重R、浮力F、(1)式に基づく介在物内外の圧力差P、移行に伴う粘性抵抗Qという4種類の力の釣合いから、dx/dt を介在物の大きさ表面張力の差 (γ_m-γ_s)、付着仕事の差 W_{A(s-inc)}-W_{A(m-inc)} および粘性などの関数として求めた。ここで W_{A(s-inc)}、W_{A(m-inc)} はそれぞれスラグ-介在物、溶鋼-介在物間の付着仕事 ((34)式参照) である。図24は角柱状介在物について、x=a まで介在物が移行した時点での dx/dt と粘性係数 η、W_{A(s-inc)}-W_{A(m-inc)} との関係を示したものである。図24より、η の減少とともに dx/dt は増大し、スラグと介在物のぬれ性すなわち付着仕事、溶鋼-介在物間のそれより大きくなるに従つて、dx/dt は増大することがわかる。しかし、W_{A(s-inc)}-W_{A(m-inc)} が零でも介在物の移行がかなり早く行なわれ

ることは興味深い。また球状介在物の初期移行速度を角柱状のそれと比較した場合、その半径が0.05cm以下の介在物では、球状の方が角柱状より著しく遅くなることから、TiO₂あるいはAl₂O₃系などの角ばつた介在物が溶鋼からよく分離される可能性のあることが推定できる。

6. む れ

普通ぬれるという場合、(i)固体表面を液滴が薄膜状に拡がる現象が最も一般的な例としてあげられる。しかし、(ii)紙や布あるいは多孔性の物質に液体がしみ込んでいく場合もぬれるといえるし、(iii)固体面で液体が滴状となつて部分的に接触している場合でもその接触部分はぬれているとみなすことができる。(i),(ii),(iii)の場合のぬれをそれぞれ拡張ぬれ、浸漬ぬれ、付着ぬれと呼び、図25のように示すことができる。いずれの場合のぬれも、固気界面が消失して固液界面を生ずる変化を含んでいるという点では共通している。固体表面は通常気体が吸着しているので上記変化の過程は実際的には液体が固体表面から気体を押しのける現象といえることができる。



1/a (図23)=1, k₁=8, γ_{ms}=1000 dyn/cm, ただし k₁ は介在物の大きさと界面の曲率に依存する係数

図24 スラグによる角柱状介在物の吸収速度 (dx/dt)_{mean} とスラグの粘性係数 η、付着仕事 W_{A(s-inc)}-W_{A(m-inc)} との関係 (GUREVICH⁹³⁾)

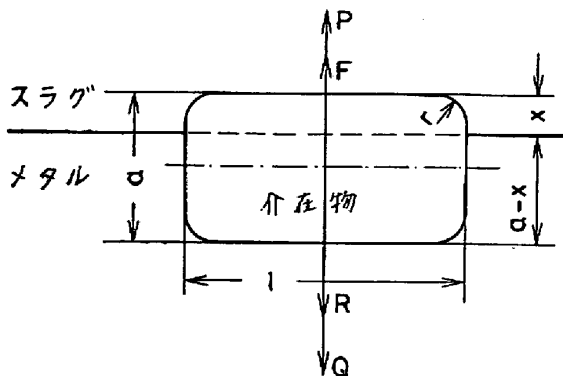


図23 スラグによる角柱状介在物の吸収過程で介在物に働く力, F, P, Q, R. (GUREVICH⁹³⁾)

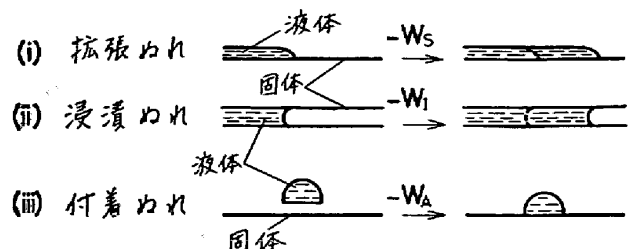


図25 ぬれの3つの型

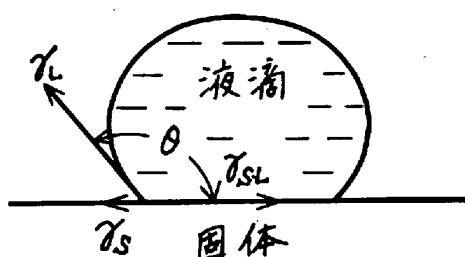


図26 接触角と表面張力

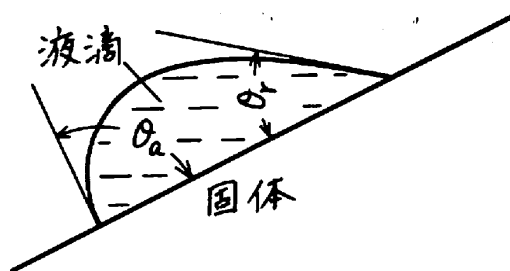


図27 ぬれのヒステリシス

ぬれの程度を表わす直感的な尺度としては、図 26 に示す液滴と固体面のなす角度 θ すなわち接触角が用いられるが、実際この θ の大小がぬれの現象にとって重要な役割を果すことが多い。種々の系のぬれを比較する上で一般的な尺度としては、ぬれに際しての表面自由エネルギーの減少量を用いることが多い。前述の拡張ぬれ、浸漬ぬれ、付着ぬれに対応する表面自由エネルギーの減少量は図 25 を参考にすればそれぞれ(32), (33), (34)式で与えられる。

$$W_S = \gamma_S - \gamma_L - \gamma_{S.L} \dots\dots\dots (32)$$

$$W_I = \gamma_S - \gamma_{S.L} \dots\dots\dots (33)$$

$$W_A = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{S.L} \dots\dots\dots (34)$$

W_S, W_I, W_A はそれぞれ拡張仕事、浸漬仕事、付着仕事と呼ばれ、それぞれの型のぬれにおいて、固液接触界面を単位面積だけ後退あるいは引離すのに必要な仕事である。 γ_S は固体の表面張力である。

YOUNG の式⁷⁰⁾

$$\gamma_S = \gamma_{S.L} + \gamma_L \cos \theta \dots\dots\dots (35)$$

が成立つ場合には、 W_S, W_I, W_A はそれぞれ

$$W_S = \gamma_L (\cos \theta - 1) \dots\dots\dots (36)$$

$$W_I = \gamma_L \cos \theta \dots\dots\dots (37)$$

$$W_A = \gamma_L (\cos \theta + 1) \dots\dots\dots (38)$$

となる。(36)~(38)式より γ_L と θ を測定すれば、 W_S, W_I, W_A が得られる。また $\theta < 180^\circ$ ならば $W_A > 0$ で付着ぬれが自然におこる状態にあり、 $\theta < 90^\circ$ ならば $W_I > 0$ で浸漬ぬれが自然におこる状態にあり、 $\theta = 0^\circ$ ならば $W_S \geq 0$ で拡張ぬれが自然におこるか、あるいは自然には解消しない状態にあることがわかる。

図 27 に示すように、固体面を傾けていつた場合、液滴がすべりおちる前面にできる接触角 θ_a は大きく、後退する部分の接触角 θ_r は小さくなることがしばしば観

察される。 θ_a を前進接触角、 θ_r を後退接触角と呼び、接触角はこのふたつの極限值 θ_a と θ_r の中間の任意の大きさの角度を条件次第でとりうる。これらの性質をぬれのヒステリシスと呼んでいる。ヒステリシスがある場合には YOUNG の式(35)は適用できない。現実の問題としては θ_a, θ_r の値が必要になる場合がある。たとえば後述する耐火物へのメタル、スラッグの浸透現象を調べるには θ_a が、また耐火物表面での CO 気泡の発生過程の解析には θ_r を用いることが必要であろう。KHLYNOV⁹⁴⁾ の測定によれば、酸化物-メタル間の接触角のヒステリシスは表 8 に示すように SiO_2 よりも $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}$ で顕著である。また滴が拡がりつつある場合の接触角 θ は θ_a と θ_r の間にある。

ぬれに影響を与える因子はいくつかあるが、製錬過程で関係の深い酸化物-メタル系のぬれを考える場合には (i)酸化物表面の粗さなど、固体表面の物理的状態、(ii)メタル、酸化物の組成、(iii)その他酸化物の結晶構造、メタル-酸化物間の電位差などをあげることができる。またメタル-酸化物両相間に巨視的な規模での質量の移行、交換を伴うような化学反応が生じている場合にはこの化学反応の生起に伴う様々の影響を考慮しなければならない⁹⁵⁾。

ぬれが、固体表面の物理的形状によつて影響をうけることはよく知られている。粗面では YOUNG の式は(35)成立せず、WENZEL の式⁹⁶⁾

$$R_\theta (\gamma_S - \gamma_{S.L}) = \gamma_L \cos \theta' \dots\dots\dots (39)$$

が用いられるという。ここで R_θ は粗度因子 (roughness factor) と呼ばれるもので、固体表面の実面積 A と幾何学的面積 A_0 との比 A/A_0 を表わし、 θ' は粗面に対する見かけの接触角である。荻野、野城⁹⁷⁾ はメタル- Al_2O_3 間の $\cos \theta$ が R_θ の増加とともにほぼ直線的に減少することを見出しており、メタル- SiO_2 系でも表面が粗く

表 8 溶鉄-固体酸化物系の接触角のヒステリシス (KHLYNOV, ESIN, KUT'IN⁹⁴⁾)

γ_m dyn/cm	Al_2O_3			MgO			SiO_2		
	θ_s	θ_a	θ_r	θ_s	θ_a	θ_r	θ_s	θ_a	θ_r
1 740	120	136	106	118	138	105	102	105	100
	122	145	103	115	142	103	105	108	104
1 220	130	134	95	113	127	103	96	96	95

θ_a : 前進接触角, θ_r : 後退接触角, θ_s : 滴の先端が自発的に前進している状態での接触角



図28 粗面での composite interface (文献100) 参照) になるとみかけの接触角が大きくなる例が報告⁹⁸⁾されている。しかし(39)式に従わない例が多いことにも注意しなければならない⁹⁹⁾。またメタル-酸化物系のようにぬれにくい系では表面が非常に粗い場合、図 28 に示すような composite interface¹⁰⁰⁾すなわち、くぼみにはメタルが十分に入り込めないような状態の界面が形成される可能性を考慮することも必要であろう。

製錬に関係の深いぬれの関連現象としては(i)液中より固体表面への気泡析出現象、(ii)多孔体への液体の浸透現象、(iii)粉末の液中における分散、凝集、沈降(浮上)現象、(iv)2液中への粉末の分布、(v)固体粉末によるエマルジョン、気泡の安定化などをあげることができる。すでに(iii)~(v)については分散の項で述べたのでここでは(i)と(ii)を中心にして述べることにする。

6.1 溶鋼-耐火物界面での CO 気泡の発生

CO 気泡の発生が関係する精錬過程の主なものには、転炉、平炉、電気炉における脱炭反応あるいは真空精錬におけるC脱酸、リムド鋼の凝固の際のCO気泡の発生などがある。このCO気泡の発生の難易には、発生する場所の界面状態が関係する。平炉、電気炉の脱炭反応のCO気泡発生の主な場所としては(i)溶鋼の中、(ii)スラグ-溶鋼界面、(iii)溶鋼-炉床(壁)界面、(iv)溶鋼でぬれにくい介在物の界面、(v)浮上するCO気泡の表面が考えられる。(i)では均質核生成によって、それ以外の場所では不均質核生成か、もともと存在したCOガス相の成長によってCO気泡は発生する。(i)の均質核生成はBOGDANDYら¹⁰¹⁾、BRADSHAW¹⁰²⁾の考察からその可能性は小さいものと考えられ、(ii)~(v)にその可能性を求めるのが妥当のようである。(ii)、(iv)については脱炭反応におけるCO気泡の発生時期、その可能性、あるいは発生量に関して種々の見解があるのに対して、(iii)は定常的な脱炭反応の際の活発なCO気泡の発生場所としてほぼ一致した見解が得られている²¹⁾¹⁰³⁾。(v)は(iii)などでの気泡の発生がなければ事実上生じえない。

(iii)が活発なCO気泡の発生場所になりうるのは、炉

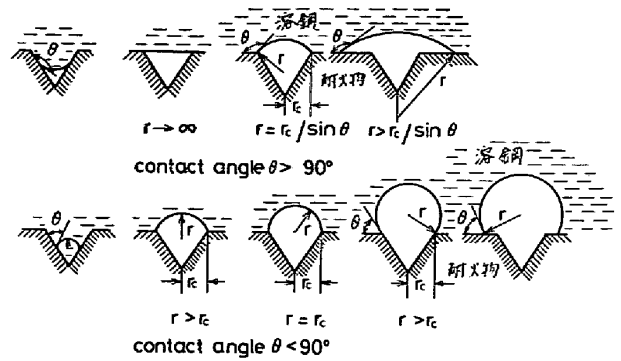


図29 耐火物表面のくぼみ(cavity)からの気泡の発生の様子 (文献 102) 参照)

床(壁)耐火物が小孔、ひび、溝などのある粗い表面を持ち、しかも接触角thetaが大きいですなわぬれにくい場合である。そこでは凹部に気相を包み込んで一種の composite interface が存在する。メタルと耐火物の接触角は表 9²¹⁾の例に示すように多くの場合 90° 以上であり、この種の composite interface の出現に好都合である。

このようなCO気泡の発生の様子をBRADSHAW¹⁰²⁾に従ってくぼみ(cavity)が直円錐の場合を例にとつて述べる(図 29 参照)。theta < 90°では浸漬ぬれが自然におこる状態にあり、メタルによりくぼみのなかはぬらされて定常的なCO気泡の発生の場所になりにくいといえるがここではtheta < 90°の場合も含めて考えることにする。theta <= phi/2 (phi:頂角(cone angle))では気泡の半径rは気泡体積の増加とともに増加し、平衡する気泡内の圧力は減少するのに対して、theta > phi/2では図 29 に示すように、くぼみの端に到達したのち気泡の半径はその後の成長過程で最小値 r = rc/sin theta (theta >= 90°) あるいは rc (theta <= 90°) を通過するから、それに対応する気泡内の圧力すなわち最大圧力は(2)式の r = rc/sin theta, rc に対応する圧力になる。したがってCO気泡の成長のためには、この最大圧力以上のCO気泡の圧力が必要になるから、rc, theta (theta >= 90°) あるいは rc (theta <= 90°) が大きくなるほどCO気泡が発生しやすくなる。あるいは与えられたCO圧, thetaのもとでは、CO気泡の成長には、くぼみの大きさがある値以上である必要があるといえる。しかしrcが大きすぎるとメタルの浸透が容易になるから、気泡発生場となりうるくぼみの大きさには最大値もあるはずである。

表 9 耐火物に対する溶鉄の接触角 (ヤボイスキー²¹⁾)

焼付け材	鉄鋼の種類	温度(°C)	接触角
マグネシヤ スラグ化した マグネシヤ	鉄鉱石により	アームコ鉄	118—138
		[C]=0.83%鋼鉄	123—132
	酸化性スラグにより	鉄	105—130
		アームコ鉄	94—100
	還元性スラグにより	鉄	91—114
		アームコ鉄	93—106
		石英	109—121
		不透明石英	98—114

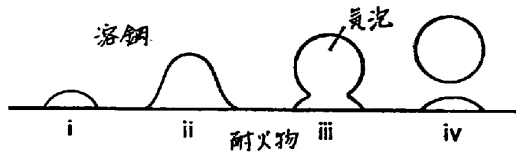


図30 耐火物表面での気泡の離脱の様子 (TIBERG¹⁰⁵)

ALEXANDER¹⁰⁴)らは真空脱ガスの条件下におけるCO気泡の発生挙動と耐火物表面の気孔の大きさの分布との関係を実験室的に調べ、その結果をこのようなCO気泡の発生条件とくぼみ (pore) の大きさおよび接触角 θ との関係から説明している。

気泡の半径が最小値をとつたあとのCO気泡はくぼみの端を越えて成長しはじめる。TIBERG¹⁰⁵)によれば(図30参照)気泡が大きくなるにしたがつて、気泡の上部と下部で浴の静圧の差が大きくなるので、(1)式に従つて気泡の曲率に変化し(図30, ii), 最後にくびれができて(iii)気泡が離脱し(iv), そのあとに残つた気泡の一部があとに続くCO気泡として成長することになる。

6.2 耐火物への溶鋼、スラグの浸透

耐火物中へのスラグの浸透により耐火物は浸食され、寿命が短くなる。逆に Ca_2SiO_4 の化合物層で囲まれたCaOの滓化はこの化合物層のわれ目をとおしての CaF_2 を含むスラグの浸透によつて促進される¹⁰⁶)。溶鋼の耐火物への浸透は前項のCO気泡の発生の場所を消滅させるが、一方では接触界面積を増大させるなど溶鋼-耐火物間の反応速度に影響を与えるはずである。ぬれはこの浸透現象にも関係する。いずれの場合も多かれ少かれ化学反応を伴うのでその影響を考慮しなければならない。しかし化学反応を考慮に入れた定量的な取扱いは現在著者らの知る限り見当たらないので化学反応の影響を無視した場合の浸透現象について述べる。

浸透は浸漬ぬれに相当するから、界面積の変化だけが生ずる場合、 $W_I > 0$ で浸透は自然に生じる状態にある。YOUNG式(35)が成立する場合には、(37)式より $\theta < 90^\circ$ で自然に浸透する状態にあるといえる。半径 r 毛管の、ある位置で浸透が停止して釣合っている場合には(2)式より

$$P_L - P_G = -2(\gamma_L \cos \theta) / r \quad \dots\dots\dots (40)$$

が成り立つ。ここで P_L , P_G はそれぞれ液体側の圧力、毛管の気相側の圧力である。

浸透の速度論的研究はBELLら¹⁰⁷)にはじまる。彼らは沓紙、セルロースなどの多孔性物質への水、有機液体の浸透速度が

$$l^n = kt \quad \dots\dots\dots (41)$$

で示されることを実験的に明らかにした。ここで l は浸透した距離、 k は定数、 t は時間である。LUCAS¹⁰⁸)は、単一の毛管中へ浸透する場合には、 $n=2$ で

$$k = \frac{\gamma_L \cos \theta}{2\eta} r \quad \dots\dots\dots (42)$$

となることを示した。ここで η は浸透液体の粘性係数である。ただし(42)式は浸透液体の流れが層流で、 $P=2(\gamma_L \cos \theta) / r$ の圧力のもとで浸透が行なわれる、すなわち毛管の両端の外圧が等しい場合のものである。実際の多孔性物質に対して簡単のために r_1, r_2, \dots, r_n の半径をもつ n 個の毛管からなる単純な構造の多孔性物質を考えると液体の浸透によつて置換される毛管の全体積 V は

$$V = k \{t / \eta\} \gamma_L \cos \theta \quad \dots\dots\dots (43)^{109}$$

$$k = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \sum_{i=1}^n r_i^{5/2} \quad \dots\dots\dots (44)^{109}$$

で示される。実際の多孔性物質は形状が複雑であり、(43), (44)式が現実の浸透現象を十分に説明することは期待できない¹⁰⁹)。DERYAGINは¹¹⁰)多孔性物質の構造に起因する取扱いの複雑さを避けるため、浸透過程は熱学的に可逆であり、浸透の仕事は浸透に際しての系の自由エネルギーの減少分となされるとの仮定のもとに次式

$$l^2 = 2k \frac{S_0}{\delta^2} \gamma_L (\cos \theta) \cdot t \quad \dots\dots\dots (45)$$

を導出した。ここで S_0 は多孔性物質の比表面積、 δ は気孔率、 k は浸透係数である。しかし(45)式も実際の多孔性物質の浸透速度を説明しえないことが明らかにされており、その原因として、この過程が可逆的でなく浸透途中の接触角が非常に大きいことによることをあげている¹⁰⁹)。この結果からすれば、浸透過程での接触角には前進接触角を用いなければならないと考えることができる。

7. 界面電気現象

スラグはイオン性の溶液であり、メタルとの界面においては界面電気現象の存在することが種々な研究から認められている²⁾。そのためスラグ-メタル反応を電気化学的に取扱う試みもなされつつある。PATROV¹¹¹)その他の研究者の測定によれば、メタルの電位の変化に対して界面張力が変化することすなわち電気毛管現象が明確に認められる。この結果より、メタルの電位を変化させることによつてメタル-スラグ間の界面張力をコントロールできるとすれば、この現象を分散の項で述べたスラグによる介在物の付着、吸収に応用することは可能であろう。交流ESRによるプールのメタル面はこの電気毛管現象によつて振動する結果、メタルとスラグの相互作用効果(脱硫効果を含む)を強めるといわれている¹¹²)。またスラグ-メタル界面の電気二重層がIron-in-Slagエマルジョンの安定化因子として働くことは分散の項ですでに述べた。しかし、これ以外に、界面電気現象が直接に関係する製錬過程の現象についての情報は、著者らの知る限り少ないように思われるので、本項に関する記述はこの程度に留める。

7. おわりに

鉄鋼製錬過程で界面現象が関与する、あるいは関与するものと考えられる現象を拾い集めて、その概要を説明した。以上の説明でもある程度明らかなように製錬過程の界面現象およびそれが関与する現象については、まだ不明なことが多い。それゆえに著者らの独断的な記述になった部分もあるものと思われるが、その点についてはむしろ問題提起として受取つて頂ければ幸いである。今後このような界面現象と製錬過程との関係の定量的な把握を進めていくためには、流体力学、反応速度論などを用いて、より精密な解析を進めていくことの必要性はいうまでもないが、界面化学の見地からの研究においては静的状態での界面現象の特性の解明とともに、非平衡、動的状態での特性の解明、たとえば、スラッグの泡立ちの解明に必要なスラッグの表面粘弾性とか非平衡状態でのスラッグ-メタル間の界面張力などの研究を精力的に進める必要がある。これらの研究には測定技術、解析のいずれをとつても困難が多いものと思われるが、この方面における今後の研究の発展を期待したい。

なお読者は本資料の文献から、この方面の研究については、ソ連の文献が非常に多いことに気付かれることと思う。ソ連の文献は代表的なもののみが入手できた程度で、この他になお重要な論文がもれていることは想像にかたくない。たとえば、本資料脱稿後、目にとまつたものにスラッグの泡立ちに関する文献(113), (114)があり重要な内容を含んでいるが、本文では触れていない。さらに御教示をお願いする次第である。

終りに表1の作成など、製錬過程と界面現象との関係について種々有益な御教示、討論をいただいた新日鉄八幡の大河平和男氏に深く感謝する。また界面現象などの一般的な記述にあたっては、多くの書物を参考としたがとくに次の書物からは数多くの引用を行なつた。ここに記して心からの感謝を申し上げる。

界面化学 (日本化学会編), 実験化学講座 7(1956), [丸善]

界面現象の基礎 (佐々木恒孝, 玉井康勝, 久松敬弘, 前田正雄編), 表面工学講座 3, (1973), [朝倉書店]

文 献

- 1) 荻野和巳: 日本金属学会会報, 11(1972), p. 323
- 2) 荻野和巳, 原茂太: 日本金属学会会報, 12(1973) p. 711
- 3) 荻野和巳: 鉄と鋼, 61(1975), p. 2118
- 4) 鉄鋼基礎共同研究会溶鋼・溶滓部会: 溶鉄・溶滓の物性値便覧, 特別報告書 No. 12, (1972), [日本鉄鋼協会]
- 5) S. ONO and S. KONDO: Structure of Liquids, ed. by S. Flügge, Encyclopedia of Physics, vol. 10, (1960), p. 134 [Springer-Verlag]
- 6) F. BASHFORTH and J. C. ADAMS: An Attempt to Test the Theories of Capillary Action((1883), [Cambridge Univ. Press]

- 7) H. M. PRINCEN: Surface and Colloid Science, vol. 2, ed. by E. Matijevic, (1969), p. 1~84 [Wiley-Interscience]
- 8) M. VOLMER and A. WEBER: Z. Phys. Chem., 119(1926), p. p. 277
- 9) D. TURNBULL and J. C. FISHER: J. Chem. Phys., 17(1949), p. 71
- 10) 向井楠宏, 坂尾弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 1143
- 11) M. L. TURPIN and J. F. ELLIOTT: JISI, 204 (1966), p. 217
- 12) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and K. K. MEHTA: Arch. Eisenhüttenw., 41(1970), p. 131
- 13) M. VOLMER: Z. Electrochem., 35(1929), p. 555
- 14) D. TURNBULL: J. Chem. Phys., 18(1950), p. 198
- 15) R. C. TOLMAN: J. Chem. Phys., 17(1949), p. 333
- 16) R. DEFAY, I. PRIGOGINE, A. BELLEMANS, and D. H. EVERETT: Surface Tension and Adsorption, (1966), p. 257 [John Wiley]
- 17) F. F. ABRAHAM and G. M. POUND: J. Crystal Growth, 2(1968), p. 165
- 18) 例えば, 坂上六郎: 鉄と鋼, 48(1962), p. 401
- 19) D. M. LAPTEV: Izv. VUZov, Cher. Met., (1968) 4, p. 5
- 20) D. M. LAPTEV: Izv. VUZov, Cher. Met., (1969) 2, p. 5
- 21) V. I. ヤボイスキー (荻野和巳, 森一美, 大森康男, 郡司好喜訳): 鋼精錬過程の理論 (日本學術振興会製鋼第19委員会編), (1971), p. 174~208 [日本學術振興会]
- 22) P. VALLET: Iron and Steel, 28(1955), p. 463
- 23) 佐藤良吉: 日本金属学会会報, 12(1973), p. 391
- 24) D. W. G. WHITE: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 795
- 25) P. KOZAKEVITCH, G. URBAIN, and M. SAGE: Rev. Mét., 52(1955), p. 161
- 26) S. I. POPEL', O. A. ESIN, G. E. KONOVALOV, and N. S. SMIRNOV: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 112(1957), p. 104
- 27) Yu. A. MINAYEV and V. A. GRIGORYAN: Zavodsk. Laboratoriya, 31(1965), p. 809
- 28) A. A. DERYABIN, S. I. POPEL', and L. N. SABUROV: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal., (1968) 5, p. 51
- 29) Yu. A. MINAYEV and V. A. GRIGORYAN: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal., (1969) 4, p. 66
- 30) Yu. A. MINAYEV and K. S. FILIPPOV: Izv. VUZov, Cher. Met., (1971) 7, p. 12
- 31) Yu. A. MINAYEV and V. A. GRIGORYAN: Izv. VUZov, Cher. Met., (1971) 11, p. 9
- 32) 大井浩, 野崎努, 吉井裕: 鉄と鋼, 58(1972), p. 830
- 33) A. A. DERYABIN, S. I. POPEL', and V. G. BARYSHNIKOV: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal., (1973) 6, p. 67
- 34) 荻野和巳, 原茂太: 鉄と鋼, 60(1974), A11
- 35) 向井楠宏, 古河洋文, 土川孝: 鉄と鋼, 60(1974), A7
- 36) K. S. FILIPPOV and Yu. A. MINAYEV: Izv. VUZov, Cher. Met., (1974) 3, p. 5

- 37) S. I. POPEL' and A. A. DERYABIN: *Izv. VUZov, Cher. Met.*, (1963) 9, p. 16
- 38) L. N. SABUROV, S. I. POPEL', and A. A. DERYABIN: *Izv. VUZov, Cher. Met.*, (1971) 8, p. 14
- 39) 向井楠宏, 土川孝: 鉄と鋼, 61(1975), S71
- 40) A. A. ZHUKHOVITSKII, V. A. GRIGORYAN, and E. MIKHALIK: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 155 (1964), p. 392
- 41) A. A. DERYABIN, S. I. POPEL' and L. N. SABUROV: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal.*, (1969) 1, p. 129
- 42) D. L. ROY and E. MIKHALIK: *Zh. Fiz. Khim.*, 39(1965), p. 510
- 43) K. MORI and M. SANO: *Kinetics of Metallurgical Processes in Steelmaking*, ed. by W. Dahl, K. W. Lange, and D. Papamantellos, (1975), p. 492 [Verlag Stahleisen m. b. H.]
- 44) 前田四郎, 只木楨力: 表面と反応 (佐々木恒孝, 玉井康勝, 久松敬弘, 前田正雄編), 表面工学講座 4, (1973), p. 30 [朝倉書店]
- 45) 佐野正道, 森一美: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1432
- 46) T. B. KING, R. A. KARASEV, and P. DASTUR: *Heterogeneous Kinetics at Elevated Temperature*, ed. by G. R. Belton and W. L. Worrel, (1970), p. 409 [Plenum Press]
- 47) F. D. RICHARDSON: 鉄と鋼, 59(1973), p. 1622
- 48) W-K. LU and A. K. HAMIELEC: *Chemical Metallurgy of Iron and Steel*, (1973), p. 110 [Iron and Steel Inst., London]
- 49) C. V. STERNLING and L. E. SCRIVEN: *A. I. Ch. E. Journal*, 5(1969), p. 514
- 50) R. G. MOWERS and R. D. PEHLKE: *Met. Trans.*, 1(1970), p. 51
- 51) 井上道雄: 金属製錬反応速度 (金属学会セミナーテキスト), (1972), p. 100 [日本金属学会]
- 52) S. I. POPEL' and V. V. PAVLOV: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal. i gornoe delo*, (1963) 5, p. 42
- 53) 坂上六郎, 笹井興士: 鉄と鋼, 57(1971), p. 1953, p. 2197
- 54) 佐々木恒孝: 界面現象の基礎 (佐々木恒孝, 玉井康勝, 久松敬弘, 前田正雄編), 表面工学講座 3, (1973), p. 155~202 [朝倉書店]
- 55) 片山裕之, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 57(1971), S95
- 56) 立川正彬, 島田道彦, 石橋政衛, 白石惟光: 鉄と鋼, 60(1974), A19
- 57) F. BARDENHEUER: *Stahl u. Eisen*, 95(1975), p. 1023
- 58) 21) の p. 163~169
- 59) K. FELLCHT: *Met. Gissereitechnik*, 5(1955), p. 85
- 60) K. F. LUDEMANN: *Met. Gissereitechnik*, 3 (1955), p. 101
- 61) P. KOZAKEVITCH: *J. Metals*, 21(1969), p. 57
- 62) Yu. M. NECHKIN, V. A. KUDRIN, and V. I. YAVOISKII: *Izv. VUZov, Cher. Met.*, (1964) 3, p. 53
- 63) C. F. COOPER and J. A. KITCHENER: *JISI*, 193 (1959), p. 48
- 64) E. JOHNSON: *Brit. Steel Corp. Rep.*, (1975), (GS/PROD/9/18/74/C), p. 1
- 65) J. H. SWISHER and C. L. McCABE: *Trans. Met. Soc. AIME*, 230(1964), p. 1669
- 66) P. KOZAKEVITCH: *Kinetics of Metallurgical Processes in Steelmaking*, ed. by W. Dahl, K. W. Lange, and D. Papamantellos, (1975), p. 513 [Verlag Stahleisen m. b. H.]
- 67) F. BARDENHEUER, H. vom ENDE, and P. G. OBERHAUSER: *Arch. Eisenhüttenw.*, 39(1968), p. 571
- 68) 北原文雄: 界面現象の基礎 (佐々木恒孝, 玉井康勝, 久松敬弘, 前田正雄編), 表面工学講座 3, (1973), p. 41~71 [朝倉書店]
- 69) 長谷川正義, 竹下一彦: 鉄と鋼, 62(1976), p. 201
- 70) T. YOUNG: *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, 95(1805), p. 65
- 71) D. Ya. POVOLOTSKII, V. A. VORONOV, and B. M. NIKITIN: *Izv. VUZov, Cher. Met.*, (1971) 12, p. 14
- 72) 中戸参, 江見俊彦, 江島彬夫: 鉄と鋼, 60 (1974), A15
- 73) Yu. A. MINAYEV and A. I. RUSANOV: *Izv. Akad. Nauk SSSR Metal.*, (1971) 5, p. 59
- 74) R. D. WALKER and D. ANDERSON: *Iron Steel*, 45(1972), p. 403
- 75) 森一美: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1560
- 76) A. A. DERYABIN and S. I. POPEL': *Izv. VUZov, Cher. Met.*, (1966) 6, p. 66
- 77) R. C. URQUHART and W. G. DAVENPORT: *J. Metals*, 22(1970), p. 36
- 78) H. LAMB: *Hydrodynamics*, (1932), p. 597 [Cambridge]
- 79) D. M. TOLSTOI: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 85 (1952), p. 1089
- 80) V. G. LEVICH: *Physicochemical Hydrodynamics*, (1962), p. 409~420 [Prentice-Hall, Inc.]
- 81) R. K. IYENGAR and W. O. PHILBROOK: *Kinetics of Metallurgical Processes in Steelmaking*, ed. by W. Dahl, K. W. Lange, and D. Papamantellos (1975), p. 219 [Verlag Stahleisen m. b. H.]
- 82) S. I. POPEL' and A. A. DERYABIN: *Izv. VUZov, Cher. Met.*, (1955) 4, p. 25
- 83) K. SCHWERDTFEGER: *Kinetics of Metallurgical Processes in Steelmaking*, ed. by W. Dahl, K. W. Lange, and D. Papamantellos, (1975), p. 192 [Verlag Stahleisen m. b. H.]
- 84) V. A. GRIGORYAN, Yu. A. MINAYEV, and Yu. I. UTOCHKIN: 5th. Japan-USSR Joint Symp. on Physical Chemistry of Metallurgical Processes, Iron and Steel Inst. Japan, Special Report No. 22, (1975), p. 54 [Iron and Steel Inst. Japan]
- 85) P. M. MATHEW, M. G. FROBERG, and M. L. KAPOOR: *Arch. Eisenhüttenw.*, 46 (1975), p. 371
- 86) K. MUKAI, H. TANO, H. SAKAO, and K. SANO: 2nd Japan-USSR Joint Symp. on Physical Chemistry of Metallurgical Processes, Iron and Steel Inst. Japan, Special Report No. 10, (1971), p. 165 [Iron and Steel Inst. Japan]
- 87) J. FRENKEL: *J. Phys. (USSR)*, 9(1945), p. 385
- 88) H. KNÜPPEL, K. BROTZMANN, and N. W. FÖRSTER: *Stahl u. Eisen*, 85(1965), p. 675

- 89) *V. I. BAPTIZMANSKII, N. BAKHMAN, and Yu. V. DMITRIEV: Izv. VUZov, Cher. Met., (1969) 3, p. 42*
- 90) 堀籠健男, 新名恭三, 佐藤匡, 若林正邦: 鉄と鋼, 59(1973), p. 816
- 91) 向井達夫, *J. F. ELLIOTT: 鉄と鋼, 60(1974), S 45*
- 92) 大井浩, 関根稔, 河西悟郎: 鉄と鋼, 59(1973), p. 1078
- 93) *Yu. G. GUREVICH: Izv. VUZov, Cher. Met., (1968), 8, p. 5*
- 94) *V. V. KHLYNOV, O. A. ESIN, and A. B. KUT'IN: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 197 (1971), p. 1116*
- 95) 向井楠宏: セラミックス, 10(1975), p. 558
- 96) *R. N. WENZEL: Ind Eng. Chem., 28(1936), p. 988*
- 97) 荻野和巳, 野城清: 学振19委-9865, (1975, 9月)
- 98) 向井楠宏, 坂尾弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 31(1967), p. 923
- 99) 佐々木恒孝: 界面化学(日本化学会編), 実験化学講座 7, (1956), p. 90 [丸善]
- 100) *R. E. JOHNSON, Jr. and R. H. DETTRE: Advan. Chem., 43(1964), p. 112*
- 101) *L. v. BOGDANDY, W. DICK, and I. N. STRANSKII: Arch. Eisenhüttenw., 29(1958), p. 329*
- 102) *A. V. BRADSHAW: Le Vide, 23(1968), p. 376*
- 103) 一戸正良: 鉄鋼製錬の技術 I (荒木透, 金子秀夫, 三本木貢治, 橋口隆吉, 盛利貞編), (1972), p. 287 [朝倉書店]
- 104) *J. ALEXANDER, G. S. F. HAZELDEAN, and M. W. DAVIES: Chemical Metallurgy of Iron and Steel, (1973), p. 107 [Iron and Steel Inst. London]*
- 105) *L. TIBERG: Jernkont. Ann., 144(1960), p. 771*
- 106) 木村秀明, 柳ヶ瀬勉, 野口文男, 植田安昭: 日本金属学会誌, 38(1974), p. 226
- 107) *J. M. BELL and F. K. CAMERON: J. Phys. Chem., 10(1906), p. 658*
- 108) *R. LUCAS: Koll. Z., 23(1918), p. 15*
- 109) *V. N. EREMENKO and N. D. LESNIK: The Role of Surface Phenomena in Metallurgy, ed. by V. N. Eremenko, (1963), p. 102 [Consultants Bureau Enterprises, Inc.]*
- 110) *B. DERYAGIN: Koll. Zhur., 8(1946), p. 27*
- 111) *B. V. PATROV: Surface Phenomena in Metallurgical Processes, ed. by A. I. Belyaev, (1965), p. 129 [Consultants Bureau Enterprises, Inc.]*
- 112) *M. M. KLYUEV and A. F. KABLUKOVSKII (日ソ通信社訳): 最新エレクトロスラグ冶金法, (1970), p. 139 [日ソ通信社]*
- 113) *V. B. OKHOTSKII: Izv. VUZov, Cher. Met., (1975) 7, p. 45*
- 114) *V. V. PARABIN and A. K. PETROV: Izv. Akad. Nauk SSSR Metal, (1976) 2, p. 79*