

## 論 文

UDC 669.046.582 : 532.613 : 669.787 : 669.14-404

溶鉄-溶融スラグ間の界面張力に及ぼす溶鉄中の  
酸素の影響\*

荻野和巳\*\*・原 茂太\*\*\*

三輪 隆\*\*\*\*・木本辰二\*\*\*\*\*

The Effect of Oxygen Content in Molten Steel on the Interfacial  
Tension between Molten Steel and SlagKazumi OGINO, Shigeta HARA,  
Takashi MIWA, and Shinji KIMOTO

## Synopsis:

The interfacial tension between molten steel and slag was measured by the sessile drop method with transmission X-ray technique. The results were summarised as follows;

(1) The increase of oxygen content in steel caused the remarkable decrease of the surface tension of steel and the interfacial tension at steel-slag boundary. The fact shows that the oxygen dissolved in steel acts as the surface-active reagent at metal-slag boundary as well as at metal-gas interface.

(2) Consequently, the interfacial tension depended in most part on the oxygen content in steel and the effect of slag composition on the interfacial tension was not so much.

(3) In order to clear the effect of slag composition on the interfacial tension, the experimental results were discussed by the values of  $\Delta\sigma (= \sigma_m - \sigma_{ms})$  which indicated the differences between the surface tension and the interfacial tension at constant of oxygen content in metal. The values of  $\Delta\sigma$  decreased with increase of silica content in a slag.

(4) The work of adhesion between molten steel and slag  $W_{ad} (= \sigma_m + \sigma_s - \sigma_{ms})$  was dependent sufficiently on the slag composition. The work of adhesion for a fluoride slag-steel system was smaller than that for an oxide slag-steel system, while the work of adhesion for oxide slag-metal system decreased with increasing of silica content in a slag.

## 1. 緒 言

鉄鋼製錬プロセスにおいて、溶鉄と溶融スラグは共存し、それらの間の界面現象が重要な役割を果たす場合が多くある。たとえば溶鋼-スラグエマルジョンの形成、非金属介物の生成と浮上・分離などである。これらの現象を理解するには溶鉄-スラグ間の界面の性質を知る必要がある。界面の基本的な性質の一つとして界面張力があるが、従来溶鉄-スラグ間の界面張力に関する若干の報告は測定上の困難が多く、また測定者による相違も大きい。特に界面活性な元素である酸素の影響に関するものは二三を数えるにすぎない<sup>1)2)</sup>。

そのため本研究では透過X線による静滴法を用いて溶鉄-スラグ間の界面張力を測定し、溶鉄中の酸素の影響について検討を行った。スラグとしては鉄鋼製錬に関連が深いシリケート系、アルミネート系、酸化物系およびESR フラックスとして用いられるふつ化物系を選んだ。

## 2. 実験装置と方法

## 2.1 高温における界面張力測定法

高温における界面張力の測定には(1)透過X線による静滴法<sup>1)3)</sup>、(2)金属表面上のスラグ滴の形状より求める方法<sup>4)</sup>が主として用いられている。これらの他には液滴

\* 昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 5 月 24 日受付 (Received May 24, 1979)

\*\* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University)

\*\*\* 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University, Yamadakami Suita 565)

\*\*\*\* 大阪大学大学院 (現: 新日本製鉄(株)) (Graduate School, Osaka University, Now Nippon Steel Corp.)

\*\*\*\*\* 大阪大学 (現: 鶴海合成炉材(株)) (Faculty of Engineering, Osaka University, Now Tsurumi Synthetic Refractories Co., Ltd.)

重量法の改良法である DDM 法<sup>5)</sup>, Drop pressure 法<sup>7)</sup>もあるが多くの問題点であり一般的でない。(2)の方法はスラグとるつぼとの反応を防止できる利点があるが, 界面張力の小さい系では接触角が小さくなり, スラグはメタル上を拡がり測定誤差が大きくなること, 雰囲気の影響が大きいなどの欠点を有している。

本研究では金属やスラグ組成に制約がなく, 異面張力の経時変化が測定可能であり, かつメタルへの雰囲気の影響が小さい透過X線による静滴法を採用した。

## 2.2 溶鉄の表面張力の測定法

溶鉄の表面張力の測定法には静滴法<sup>7)~10)</sup>, 懸滴法<sup>11)</sup>, 最大泡圧法<sup>12)</sup>, 毛管上昇法<sup>13)</sup>などがある。本研究では溶鉄-スラグ間の界面張力と比較検討するため, 界面張力の測定に用いた透過X線による静滴法により測定した。

## 2.3 静滴法による表面張力, 界面張力の測定原理

気相や熔融スラグと接する溶鉄滴の形状は Fig. 1 に示す。溶鉄滴の形状は重力と界面張力の力学的釣合により決まる。溶鉄滴の最大径を  $2X$ , 高さを  $Z$  とすれば表面張力, 界面張力は(1)式により与えられる。

$$\sigma = g (b^2/\beta) (\rho_m - \rho_s) \dots\dots\dots (1)$$

ここで  $\sigma$ ; 表面張力または界面張力 (dyn/cm)

$b$ ; 溶鉄滴の頂点における曲率半径 (cm)

$\beta$ ; 溶鉄滴の形状のパラメータ

$\rho_m, \rho_s$ ; 溶鉄, スラグの密度 ( $g/cm^3$ )

$g$ ; 重力定数 (dyn/cm)

なお表面張力の場合は  $\rho_s = 0$  として算出し,  $b$  および  $\beta$  は BASHFORTH-ADAMS の表<sup>14)</sup>を用いて計算した。

## 2.4 実験試料

### 2.4.1 メタル試料

#### (1) 鉄試料

酸素含有量が高い試料は, 電解鉄に  $Fe_2O_3$  を加え大気中アルミナるつぼ内で溶解作成した。酸素含有量の低い試料は電解鉄をアルミナるつぼ内で真空溶解しカーボンによつて脱酸して作成した。

#### (2) 鉄-マンガン合金試料

電解鉄を真空溶解し, 電解マンガンを加えて溶解作成した試料を母合金とした。この母合金と(1)で作成した鉄試料を配合し, Ar- $H_2$ - $H_2O$  混合ガス雰囲気中で溶解してマンガン量を調整した。

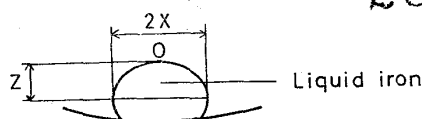


Fig. 1. Profile of iron droplet.

### 2.4.2 スラグ試料

(1)  $CaO-Al_2O_3$  系,  $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$  系,  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  系,  $CaO-Na_2O-SiO_2$  系,  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  系スラグ

$CaO$  は試薬特級の  $CaCO_3$  を大気中  $1000^\circ C$  で加熱分解したもの,  $Fe_2O_3$  は試薬特級の  $Fe_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  を焼成したもの,  $SiO_2, Al_2O_3, Na_2O, MgO$  は試薬特級のものを用いて適当な組成に配合し, 大気中アルミナるつぼ内で溶解作成した。

(2)  $CaF_2-Al_2O_3$  系スラグ

試薬特級の  $CaF_2, Al_2O_3$  を適当な組成に配合し, Ar 雰囲気中 Mo るつぼ内で溶解作成した。

(3) ANF-6 スラグ

市販のものを Ar 雰囲気中 Mo るつぼ内で溶解作成した。組成は  $CaF_2 67.5\%, Al_2O_3 29.8\%, SiO_2 1.3\%$  である。

(4)  $FeO-CaO-SiO_2$  系,  $FeO-MnO-SiO_2$  系,  $FeO$  スラグ

$CaO, SiO_2, MnCO_3, Fe_2O_3$  を適当な組成に配合し, 大気中鉄るつぼ内で溶解作成した。 $FeO$  は  $Fe_2O_3$  を Ar 雰囲気中鉄るつぼ内で溶解作成した。

(5)  $CaF_2-CaO-FeO$  系スラグ

粉末化した  $FeO$  と  $CaF_2, CaO$  を配合し, 圧粉成形した。

(6)  $MnO-SiO_2$  系スラグ

$MnCO_3, SiO_2$  を配合し大気中黒鉛るつぼ内で溶解作成した。

## 2.5 実験装置

### 2.5.1 界面張力の測定

実験装置はX線発生装置, 黒鉛管を発熱体とするタンマン炉, ガス浄化装置から構成されている。X線発生装置には医療用の島津製作所製山城号C型X線装置を用いた。

タンマン炉の概略図を Fig. 2 に示す。X線源からるつぼ中心部までの距離は 890 mm, るつぼからX線フィルムまでの距離は 150 mm である。鮮明なX線写真を得るために, 発熱体にはX線透過能が大きい黒鉛発熱体を用い, るつぼ支持台にも黒鉛を用いた。炉体にはX線の透過を容易にするため炉体を貫くパイプがあり, その両端はアルミニウム板 (厚さ 0.2 mm) により封じられている。るつぼは焼結アルミナるつぼを用い, 界面張力の低い  $FeO-CaO-SiO_2$  系スラグ,  $CaF_2-CaO-FeO$  系スラグには曲率半径 40 mm の焼結アルミナ製ディスクを用いた。

炉内温度は W-5% Re/W-26% Re 熱電対を用いて

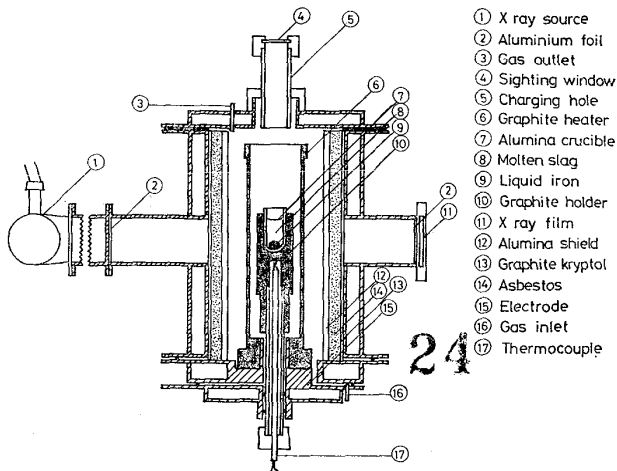


Fig. 2. Apparatus for measurement of interfacial tension.

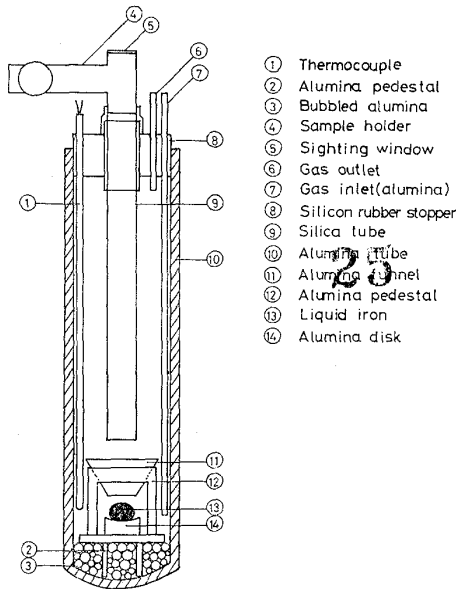


Fig. 3. Apparatus for measurement of surface tension.

測定した。

2.5.2 溶鉄の表面張力の測定

2.5.1 に記したタンマン炉の黒鉛発熱体内に、焼結アルミナ製の一端閉管 (外径 55 mm, 内径 46 mm, 長さ 500 mm) を設置し、その内部に焼結アルミナ製ディスクまたは焼結アルミナ製プレートおよび焼結アルミナ製ろうとを置いた。Fig. 3 に一端閉管内の概略図を示す。

雰囲気は Ar ガス, Ar-5% H<sub>2</sub> 混合ガスまたは Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガスを用い, Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガスは水蒸気分圧を変えることにより酸素分圧を調整した。

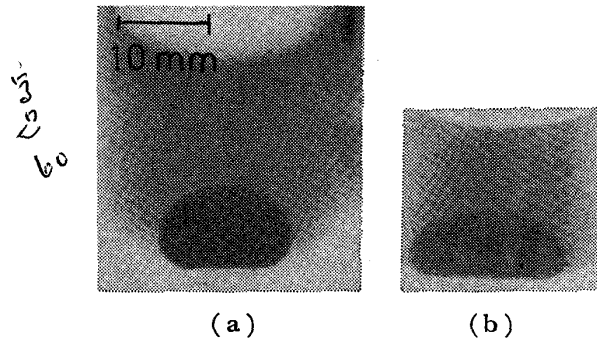
一端閉管内の温度は Pt-6% Rh/Pt-30% Rh 熱電対を用いて測定した。

2.6 実験方法

2.6.1 界面張力の測定

X線写真の拡大率は直径既知の鋼球を用いて決定した。実験手順は Fig. 2 のごとくつぼをセットし、炉内雰囲気を Ar ガスで置換後 1580°C まで徐々に昇温する。1580°C に保持したあと装入口より石英管を用いて鉄試料 (約 5 g) をつぼ内に投入し、溶解スラグ試料 (約 15 g) を同様に投入した。酸素含有量が高い鉄試料を用いるときは、鉄試料とスラグ試料の投入順序を逆にした。これはスラグと接触する前に鉄中の酸素が雰囲気により脱酸されるのを防ぐためである。

鉄試料, スラグ試料が熔融後、管電圧 115 kV, 管電流 200 mA, 露出時間 0.8s, 2~4 回重ね撮りの条件で X線フィルム (FUJI X ray film I×100) に撮影した。X線フィルムは現像後、プロジェクターを用いて溶鉄滴の最大径および高さを測定し、前述の方法で界面張力を算出した。読み取り誤差は ± 50 dyn/cm であつた。代表的な X線写真を、Photo. 1 に示す。



(a) in CaO (50)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50) slag  
(b) in FeO(70)-CaO(10)-SiO<sub>2</sub>(20) slag at 1580°C

Photo. 1. Typical radiographs of a metal droplet.

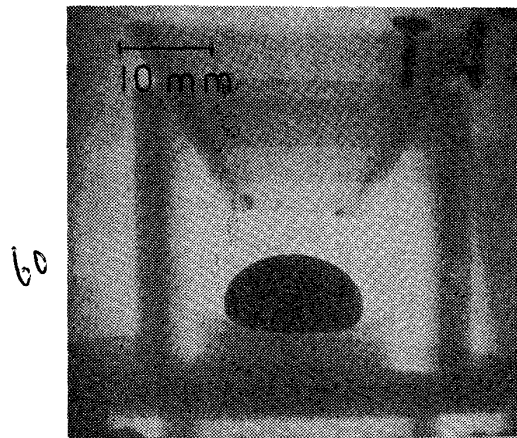


Photo. 2. Typical radiograph of a iron droplet in Ar gas 1580°C.

実験終了後、炉冷して得た凝固鉄試料について Leco 社製の酸素・窒素分析装置により酸素および窒素分析を行った。なお検量線は標準試料（鉄鋼協会）を用いて作成した。

2.6.2 溶鉄の表面張力の測定

実験手順は Fig. 3 のようにアルミナディスク、アルミナろうとをセットしたアルミナ一端閉管をタンマン炉の黒鉛発熱体内に設置する。タンマン炉内は Ar ガス、アルミナ一端閉管内は Ar ガス、Ar-5% H<sub>2</sub> 混合ガスまたは Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガスで雰囲気置換し、1 580°C まで昇温する。1 580°C に保持したあと装入ガラス管内の鉄試料をアルミナろうと上に投下し、鉄試料が溶解してアルミナディスク（またはアルミナプレート）上に滴下したあと X 線写真を撮影した。撮影条件は管電圧 115 kV、管電流 200 mA、露出時間 0.8 s 2 回重ね撮りである。代表的な X 線写真を Photo. 2 に示す。X 線写真の読み取りは界面張力の場合と同じで、読み取り誤差は ±50 dyn/cm であった。

実験終了後炉冷して得た凝固鉄試料について酸素および窒素分析を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 溶鉄とスラグの密度、スラグの表面張力

静滴法による表面張力、界面張力の計算には溶鉄、スラグの密度の値が必要である。本研究では溶鉄、スラグの密度は著者らの測定値<sup>15)17)18)19)23)</sup>および文献値<sup>16)20)21)22)24)</sup>を用いた。それらをまとめて Table 1 に示す。表および図中のスラグ組成の表示で ( ) 内は成分の重量パーセントを示す。また、付着の仕事量を計算するためにスラグの表面張力の値が必要であるが、採用した値<sup>23)25)28)~34)</sup>もあわせて示した。

3.2 溶鉄の表面張力におよぼす酸素の影響

溶鉄の表面張力におよぼす酸素の影響を従来の結果もあわせて Fig. 4 に示す。溶鉄中の酸素含有量と気相の酸素分圧を平衡させた状態で表面張力を測定し、すみやかに炉冷したため凝固鉄試料の酸素含有量を溶鉄中の酸素含有量としてプロットした。

溶鉄の表面張力は溶鉄中の酸素含有量が増加するに従って著しく減少する。しかし [%O] > 0.05 では表面張力の減少は非常にゆるやかになり [%O] = 0.15 で溶鉄の表面張力は約 930 dyn/cm である。このような表面張力の著しい減少は溶鉄中の酸素が溶鉄の表面に吸着するためであると考えられる。

溶鉄の表面張力への酸素の影響については若干の測定があり、POPEL ら<sup>1)</sup>、KOZAKEVITCH, URBAIN<sup>8)</sup>は透過 X

Table 1. Values of density and surface tension of liquid metals and slags.

| (wt%)  | Density (g/cm <sup>3</sup> ) | Surface tension (dyn/cm) |
|--|------------------------------|--------------------------|
| Fe   | 7.17 <sup>15)</sup>          |                          |
| Fe-Mn  | reference <sup>16)</sup>     |                          |
| CaO (50)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50)   | 2.71 <sup>17)</sup>          | 600 <sup>26)</sup>       |
| CaO (49)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (49)-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)      | 2.71 <sup>17)</sup>          | 600 <sup>27)</sup>       |
| CaO (47.5)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (47.5)-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)  | 2.71 <sup>17)</sup>          | 600 <sup>27)</sup>       |
| CaO (47.5)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (47.5)-SiO <sub>2</sub> (5)                | 2.72 <sup>18)19)</sup>       | 570 <sup>29)30)</sup>    |
| CaO (45)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (45)-SiO <sub>2</sub> (10)                   | 2.75 <sup>18)19)</sup>       | 550 <sup>29)30)</sup>    |
| CaO (33)-MgO (6)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (46)-SiO <sub>2</sub> <sup>15)</sup> | 2.75 <sup>18)19)</sup>       | 480 <sup>29)~31)</sup>   |
| CaO (40)-SiO <sub>2</sub> (40)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20)                   | 2.66 <sup>18)</sup>          | 490 <sup>32)</sup>       |
| CaO (25)-SiO <sub>2</sub> (60)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (15)                   | 2.30 <sup>20)</sup>          | 430 <sup>32)</sup>       |
| CaO (10)-SiO <sub>2</sub> (70)-Na <sub>2</sub> O (20)                                | 2.17 <sup>21)22)</sup>       | 340 <sup>33)34)</sup>    |
| FeO (20)-CaO (30)-SiO <sub>2</sub> (50)  | 2.74 <sup>23)</sup>          | 390 <sup>25)</sup>       |
| FeO (25)-CaO (30)-SiO <sub>2</sub> (45)  | 2.85 <sup>24)</sup>          | 400 <sup>25)</sup>       |
| FeO (30)-CaO (30)-SiO <sub>2</sub> (40)  | 2.94 <sup>24)</sup>          | 400 <sup>25)</sup>       |
| FeO (50)-CaO (20)-SiO <sub>2</sub> (30)  | 3.25 <sup>24)</sup>          | 380 <sup>25)</sup>       |
| FeO (70)-CaO (10)-SiO <sub>2</sub> (20)  | 3.47 <sup>25)</sup>          | 360 <sup>25)</sup>       |
| FeO  | 4.38 <sup>24)</sup>          | 570 <sup>35)</sup>       |
| CaF <sub>2</sub>   | 2.47 <sup>23)</sup>          | 280 <sup>23)</sup>       |
| CaF <sub>2</sub> (95)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)                             | 2.45 <sup>23)</sup>          | 280 <sup>23)</sup>       |
| CaF <sub>2</sub> (90)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10)                            | 2.46 <sup>23)</sup>          | 280 <sup>23)</sup>       |
| CaF <sub>2</sub> (80)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20)                            | 2.52 <sup>23)</sup>          | 280 <sup>23)</sup>       |
| CaF <sub>2</sub> (70)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30)                            | 2.52 <sup>23)</sup>          | 280 <sup>23)</sup>       |
| CaF <sub>2</sub> (84)-CaO (9)-FeO (7)  | 2.52 <sup>23)24)</sup>       | 300 <sup>23)</sup>       |
| CaF <sub>2</sub> (88)-CaO (4)-FeO (8)  | 2.56 <sup>23)24)</sup>       | 300 <sup>23)</sup>       |
| ANF-6  | 2.51 <sup>23)</sup>          | 280 <sup>23)</sup>       |
| CaO (46.5)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (46.5)-FeO (7)                             | 2.78 <sup>17)24)</sup>       |                          |

線による静滴法、HALDEN, KINGERY<sup>7)</sup>, ESCHE, PETER<sup>9)</sup>、荻野、野城、越田<sup>10)</sup>、向井、加藤、坂尾<sup>2)</sup> は光学装置を用いた静滴法を用いている。いずれの結果も酸素の増加とともに表面張力は急激に減少するが、本研究の結果は ESCHE, PETER<sup>9)</sup>、荻野、野城、越田<sup>10)</sup>、POPEL ら<sup>1)</sup> の結果に近い値を示した。KINGERY ら<sup>7)</sup> の結果は酸素の影響が大きくないが、これは雰囲気置換の酸素分圧が He, 0.5 atm と低いため、溶鉄中の酸素と雰囲気置換の酸素分圧が平衡していないためであると考えられる。

3.3 界面張力の経時変化

スラグ中に鉄試料を滴下した場合の界面張力の経時変化の例を Fig. 5 に示す。界面張力は本来、溶鉄相とスラグ相が平衡している場合の値を採用することが必要である。Fig. 5 の 1~3 のように両相が接触後十分に時間が経過した場合の界面張力はほぼ一定となり、両相は平衡していると考えられる。酸素含有量が高い鉄試料を用いた場合界面張力は 4 のように溶鉄-スラグ接触後数分で急激に増加し、その場合溶鉄中の酸素含有量も著しく減少した。しかし界面張力が変化する段階でも界面に

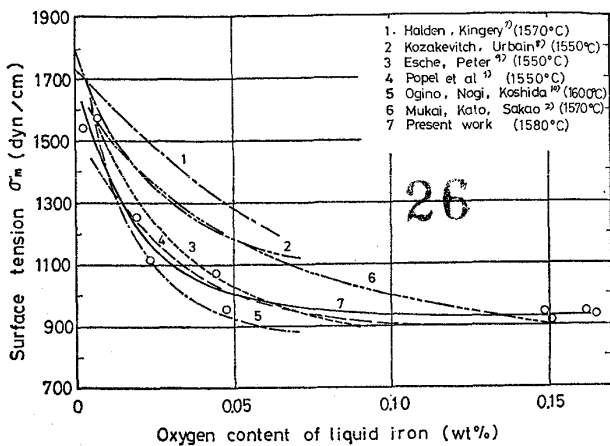


Fig. 4. Effect of oxygen content on the surface tension of liquid iron.

おいてはスラグ相中の酸素の拡散が遅いため、溶鉄中の酸素含有量に対応して溶鉄表面の酸素の吸着量が決まると考えられる。従つて一つのスラグ組成に対し、溶鉄中の酸素含有量が異なる測定値が得られることになる。

るつば材料 (アルミナ) のスラグ中への溶解については、界面張力におよぼすアルミナの影響は小さい<sup>36)</sup>ため無視できるとした。

3.4 界面張力におよぼす溶鉄中の酸素の影響

溶鉄-スラグ間の界面張力におよぼす溶鉄中の酸素の影響を Fig. 6 に示す。実験終了後、すみやかに炉冷して得た擬固鉄試料の酸素含有量を溶鉄中の酸素含有量としてプロットした。

界面張力は溶鉄中の酸素含有量が増加するに従い著しく減少する。[%O] < 0.015 の範囲ではスラグ組成の相違による界面張力の差が若干みられる。しかし、それは溶鉄中の酸素の影響からみれば小さく、溶鉄-スラグ間の界面張力は溶鉄中の酸素含有量によりほぼ決定されると考えられる。一点鎖線は POPEL ら<sup>1)</sup>の結果で透過X線による静滴法を用い、スラグ組成は FeO-MnO-Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 系, CaO-MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系である。二点鎖線は向井ら<sup>2)</sup>の結果で溶鉄表面上のスラグ滴の形状から界面張力を求めスラグ組成は CaO(50)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(50) のみである。スラグ組成の相違にもかかわらず本研究の結果は両者と同様の傾向を示す。

溶鉄中の酸素含有量の増加に従う界面張力の減少と溶鉄の表面張力の減少は [%O] < 0.05 の範囲では類似している。溶鉄中の酸素は気相との界面において表面活性元素として作用すると同時に、スラグとの界面においても表面活性元素として作用すると考えられる。[%O] > 0.05 の酸素含有量が高い範囲では、溶鉄中の酸素含有量の増加に従う溶鉄の表面張力の減少に比べ界面張力の減

少は大きい。溶鉄と熔融 FeO との界面張力の測定値は 300 dyn/cm でこの場合の溶鉄中の酸素含有量は 1580°C における酸素の飽和溶解度すなわち [%O] = 0.21 を示すと考えられる。Fig. 4 で溶鉄の表面張力について本研究の結果を [%O] = 0.21 まで延長できるとすれば、[%O] = 0.21 における溶鉄の表面張力は 910 dyn/cm となり、溶鉄の表面張力  $\sigma_m$  と FeO との界面張力  $\sigma_{ms}$  との差は 610 dyn/cm となる。この値は FeO の表面張力  $\sigma_s$  (1580°C で 570 dyn/cm<sup>35)</sup>) とほぼ等しく、ANTONOV の式

$$\sigma_{ms} = \sigma_m - \sigma_s \dots\dots\dots (2)$$

が成立する。これは溶鉄-スラグ両相の完全濡れの状態を表わしていると考えられる。ANTONOV の式は常温では、水-エチルエーテル系、水-ベンゼン系などで成立つことが知られている<sup>40)</sup>。

3.3 節の場合とは逆に CaO(50)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(50) スラグ

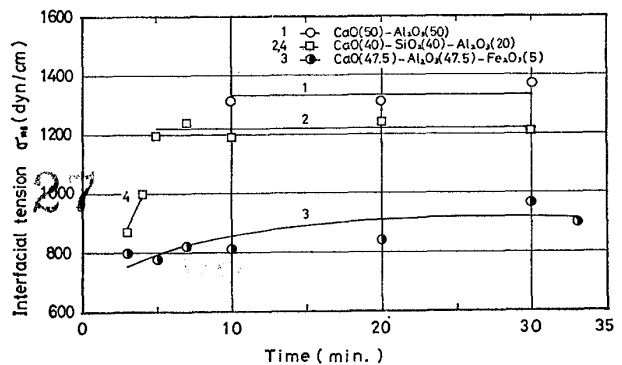


Fig. 5. Variations of interfacial tension with time at 1580°C.

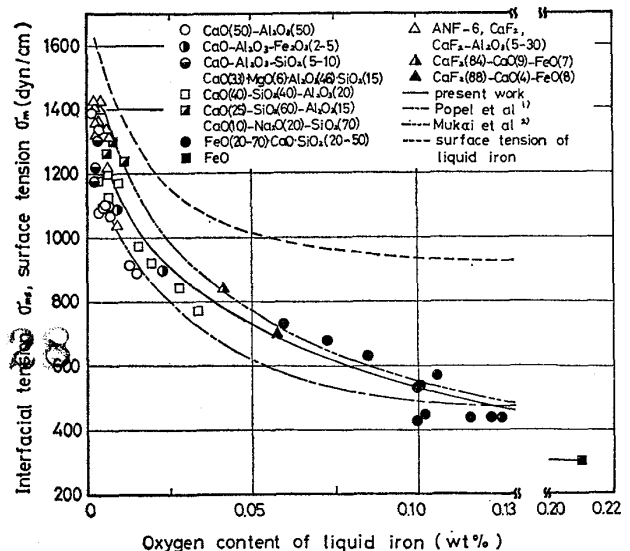


Fig. 6. Effect of oxygen content of liquid iron on the interfacial tension and the surface tension at 1580°C.

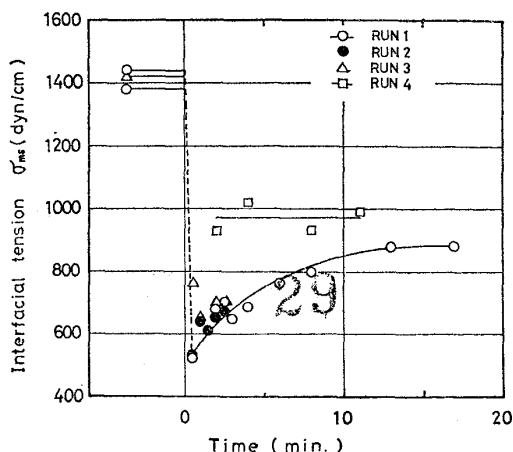


Fig. 7. Variations of interfacial tension between liquid iron and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag with time after FeO addition at 1580°C.

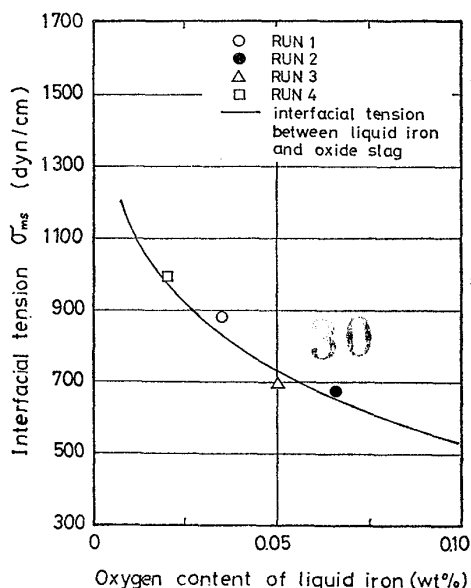


Fig. 8. Effect of oxygen content of liquid iron on the interfacial tension between liquid iron and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO slag at 1580°C.

に FeO を添加し、溶鉄中に酸素を増加させた場合にも界面張力の経時変化がみられる。その一例を Fig. 7 に示す。るつぼ中で CaO(50)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(50) スラグ 15g と純鉄 5g が平衡している場合、界面張力は約 1400 dyn/cm である。このスラグの上に FeO が 7wt% になるように 1.1g を投入する。界面張力は急激に減少し以後ゆっくり増大する。RUN 1 は FeO 添加後 17 min で炉冷し、RUN 2, RUN 3 は FeO 添加後 2 min で炉冷した場合の変化であり、ほぼ同じ傾向を示す。この界面張力の増加は CaO(46.5)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(46.5)-FeO(7) 均一融体と溶鉄とを接触させた場合の界面張力 (RUN 4) に近い値まで増加する。実験終了後の凝固鉄試料の酸素含

有量と界面張力との関係を Fig. 8 に示すが、界面張力と溶鉄中の酸素含有量との関係を示す曲線とよく一致している。この事実から界面張力は時間の経過とともに変化する過程でも溶鉄中の酸素含有量によつてほぼ決定されると考えられる。

### 3.5 溶鉄表面および溶鉄-スラグ界面の酸素吸着量

溶鉄表面または溶鉄-スラグ界面の酸素の吸着に対して GIBBS の等温吸着式が成立すると仮定すると酸素の表面 (界面) 吸着量が求められる。GIBBS の等温吸着式は(3)式で与えられる。

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln a_O} \quad \dots \dots \dots (3)$$

ここで  $\Gamma$  : 表面 (界面) 吸着量 (mol/cm<sup>2</sup>)

$R$  : ガス定数 (erg/g·mol)

$T$  : 絶対温度 (K)

$\sigma$  : 溶鉄の表面張力または溶鉄スラグ間の界面張力 (dyn/cm)

$a_O$  : 溶鉄中の酸素の活量

酸素の表面 (界面) 吸着量を求めるために Fig. 6 の横軸の溶鉄中の酸素含有量を対数にとり直し Fig. 9 に示す。溶鉄中の酸素については HENRY の法則が成立するとして、酸素の活量の代わりに濃度を用いた。得られた結果を Table 2 に示す。溶鉄-スラグ界面における

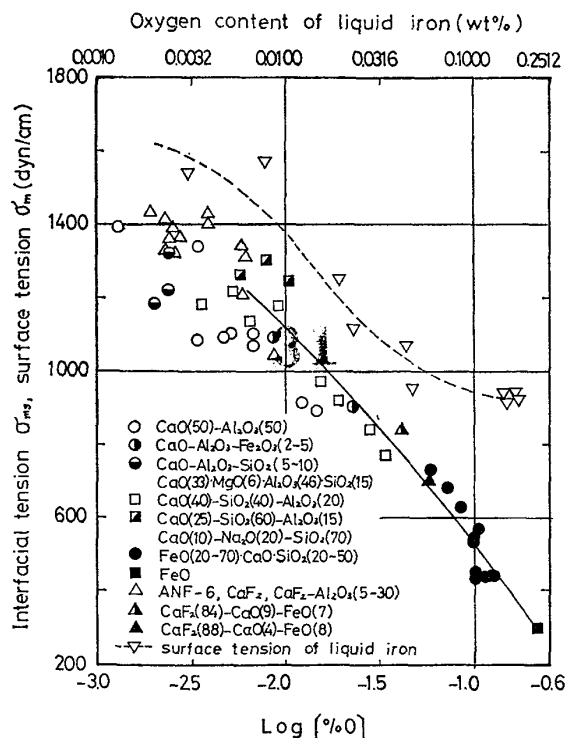


Fig. 9. Effect of oxygen content of liquid iron on the interfacial and the surface tension at 1580°C.

Table 2. Comparison of excess interface quantity with excess surface quantity of oxygen.

| System    | Excess surface quantity (mol/cm <sup>2</sup> )   | Investigator   |
|-----------|--|--|
| Fe-O/slag | 23 × 10 <sup>-10</sup>                           | OGINO et al <sup>10)</sup><br>ESCHE et al <sup>8)</sup><br>POPEL et al <sup>1)</sup><br>Present work |
|           | 20 × 10 <sup>-10</sup>                           |  |
|           | 16 × 10 <sup>-10</sup>                           |  |
|           | 20 × 10 <sup>-10</sup>                           |  |
| Fe-O/gas  | Excess interface quantity (mol/cm <sup>2</sup> ) | POPEL et al <sup>1)</sup><br>MUKAI et al <sup>2)</sup><br>Present work                               |
|           | 16 × 10 <sup>-10</sup>                           |  |
|           | 24 × 10 <sup>-10</sup>                           |  |
|           | 17 × 10 <sup>-10</sup>                           |  |

酸素の飽和吸着量は 17 × 10<sup>-10</sup> mol/cm<sup>2</sup> で従来の溶鉄-ガス, 溶鉄-スラグ界面の酸素の飽和吸着量とほぼ同程度である。従つて溶鉄表面の酸素の飽和吸着量は気相がスラグ相に代わつても大きく変化しないと考えられる。

3.6 溶鉄-スラグ間の界面張力におよぼすスラグ組成の影響

溶鉄の表面張力および溶鉄-スラグ間の界面張力は溶鉄中の酸素含有量の増加に従い著しく減少するから, 界面張力へのスラグ組成の影響を検討するにあつては, 酸素含有量が同一の場合について比較する必要がある。溶鉄-ガス界面, 溶鉄-スラグ界面における酸素の飽和吸着量が一定であることから, これら両界面において酸素

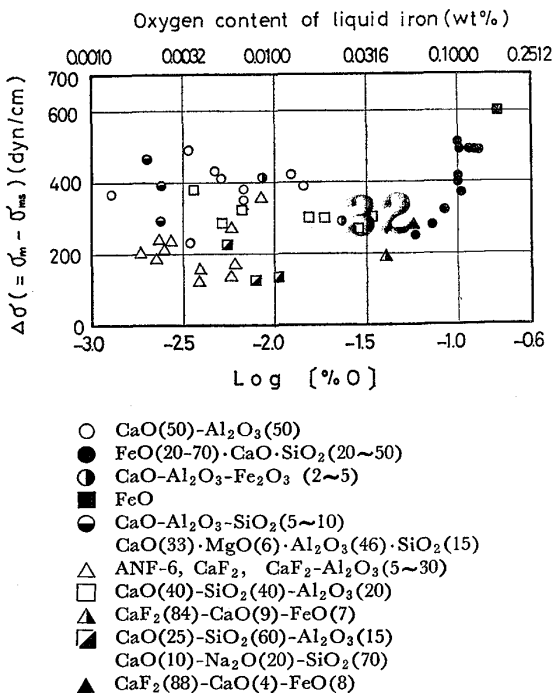


Fig. 10. Variations of  $\Delta\sigma$  with oxygen content of liquid iron at 1580°C.

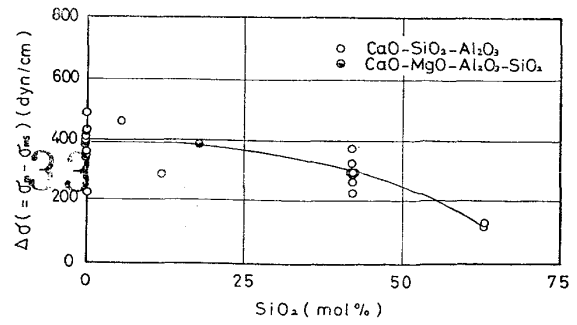


Fig. 11. Variations of  $\Delta\sigma$  with SiO<sub>2</sub> content in slag at 1580°C.

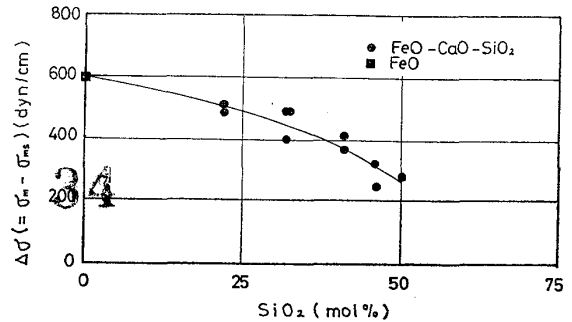


Fig. 12. Variations of  $\Delta\sigma$  with SiO<sub>2</sub> content in slag at 1580°C.

吸着挙動が同様と仮定すると, ある酸素含有量の溶鉄について表面張力  $\sigma_m$  と界面張力  $\sigma_{ms}$  との差  $\Delta\sigma (= \sigma_m - \sigma_{ms})$  はスラグの存在による溶鉄の表面張力の低下と考えることができる。  $\Delta\sigma$  と溶鉄中の酸素含有量との関係を Fig. 10 に示す。酸素含有量が低い領域 ([%O] < 0.05) ではある組成のスラグに対し溶鉄中の酸素含有量が変化しても  $\Delta\sigma$  はほぼ一定の値を示す。これは溶鉄表面の酸素の吸着量に変化しても  $\Delta\sigma$  すなわちスラグの存在による溶鉄の表面張力の低下量は変わらないことを示すと考えられる。

一方, 溶鉄中の酸素含有量が同一の場合で比較すると  $\Delta\sigma$  にはスラグ組成の相違による若干の相違が認められる。すなわちふつ化物系スラグは酸化物系スラグに比べて一般に  $\Delta\sigma$  は小さく, 酸化物系スラグではスラグ中の SiO<sub>2</sub> 含有量が大きくなる程  $\Delta\sigma$  は小さくなる傾向がみられる。CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系について  $\Delta\sigma$  とスラグ中の SiO<sub>2</sub> 含有量との関係を Fig. 11 に示す。SiO<sub>2</sub> 含有量が 20 mol% 以下では  $\Delta\sigma$  あまり変化しないが 40~60 mol% に増加すると  $\Delta\sigma$  は大きく減少する。これは SiO<sub>2</sub> 含有量の増加によりスラグ側の界面構造が変化し, スラグと溶鉄との相互作用が小さくなるためであると考えられる。

酸素含有量が高い領域 ([%O] > 0.05) の FeO-CaO-

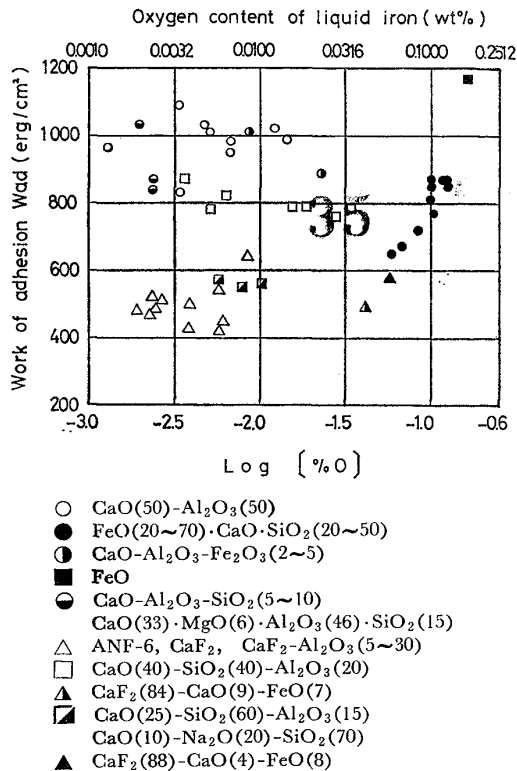


Fig. 13. Variations of work of adhesion with oxygen content of liquid iron at 1580°C.

SiO<sub>2</sub>系スラグについては、溶鉄中の酸素含有量の増加に従い  $\Delta\sigma$  は増大するように見える。しかし、これらのスラグの SiO<sub>2</sub> 含有量は異なっている。今、この系について  $\Delta\sigma$  とスラグ中の SiO<sub>2</sub> 含有量との関係を示すと、Fig. 12 のように CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系スラグと同様にスラグ中の SiO<sub>2</sub> 含有量の増加に従い  $\Delta\sigma$  は減少する傾向を示す。従つて Fig. 10 で溶鉄中の酸素含有量の増加に従い  $\Delta\sigma$  が増大するように見えるのは、スラグ中の SiO<sub>2</sub> 含有量の減少が大きく影響していると考えられる。

3.7 溶鉄-スラグ間の付着の仕事

溶鉄-スラグ間の付着の仕事は(4)式により求められ、二相を引きはなすときのエネルギーを表わす。

$$W_{ad} = \sigma_m + \sigma_s - \sigma_{ms} \dots\dots\dots (4)$$

- ここで  $W_{ad}$  : 付着の仕事 (erg/cm<sup>2</sup>)
- $\sigma_m$  : 溶鉄の表面エネルギー (erg/cm<sup>2</sup>)
- $\sigma_s$  : スラグの表面エネルギー (erg/cm<sup>2</sup>)
- $\sigma_{ms}$  : 溶鉄-スラグ間の界面エネルギー (erg/cm<sup>2</sup>)

$\sigma_m$  と  $\sigma_{ms}$  については本研究の測定値であるが  $\sigma_s$  については Table 1 に示した。

付着の仕事と溶鉄中の酸素含有量との関係を Fig. 13 に示す。酸素含有量が低い領域 ([%O] < 0.05) では溶鉄

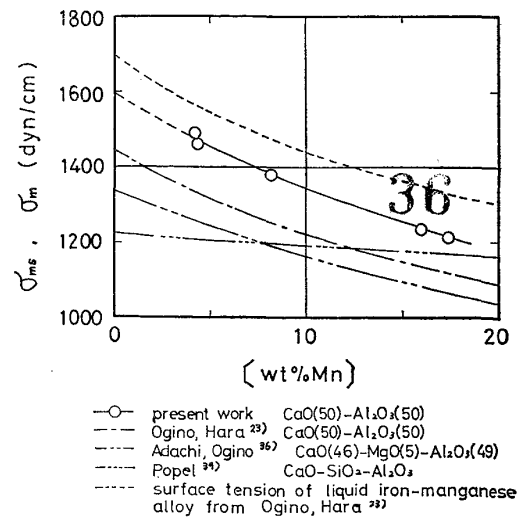


Fig. 14. Effect of manganese content of liquid iron-manganese alloy on the interfacial tension and surface tension (1540°C~1600°C)

中の酸素含有量が増加しても付着の仕事はほぼ一定の値を示す。同じ溶鉄中の酸素含有量で比較すると CaO(50)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(50) スラグが最も高く、CaO(40)-SiO<sub>2</sub>(40)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(20) スラグ、酸性スラグ、ふつ化物系スラグの順に低くなる。ふつ化物系スラグは酸化物系スラグに比べかなり低い値を示し、これはふつ化物系スラグが鋼塊との良好な分離性を示す要因の一つであると考えられる。酸化物系スラグについては、スラグ中の SiO<sub>2</sub> 含有量が高い程、付着の仕事は小さい傾向を示す。これは SiO<sub>2</sub> 含有量が増加する程溶鉄との相互作用が小さくなることを表わしていると考えられる。

3.8 溶融鉄-マンガン合金と CaO(50)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(50) スラグ間の界面張力におよぼすメタル中のマンガンの影響

溶鉄の表面張力および FeO-MnO-SiO<sub>2</sub>系スラグとの界面張力については、[%Mn] < 1.0 ではマンガンの影響はみられなかつた。メタル中のマンガンが 1 wt% を越える場合について溶融鉄-マンガン合金と CaO(50)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(50) スラグ間の界面張力におよぼすメタル中のマンガンの影響を Fig. 14 に示す。この場合、メタル中の酸素含有量は 0.0002~0.0008 wt% と低く、酸素含有量の相違による界面張力の差異は少ないものと考えられる。また、マンガンの活量に及ぼすマンガンの影響、 $f_{Mn}^{(M)}$  は報告によれば<sup>37)</sup> 1であるので、Fig. 14 におけるマンガンの濃度はマンガンの活量に対応している。

界面張力はメタル中のマンガンの濃度の増加に従い減少する。溶融鉄-マンガン合金の表面張力におよぼすマンガンの影響<sup>23)</sup>を点線で示したが、マンガンの濃度の増加に



ともなる界面張力の低下量と表面張力の低下量はほぼ等しいと考えられる。メタル中の酸素含有量が相違するので絶対値は比較できない。

荻野, 原<sup>23)</sup>の結果を一点鎖線, 足立, 荻野ら<sup>38)</sup>の結果を二点鎖線, POPEL ら<sup>39)</sup>の結果を三点鎖線で示した。荻野, 原<sup>23)</sup>の研究のスラグ組成は  $\text{CaO}(50)\text{-Al}_2\text{O}_3(50)$ , 足立, 荻野ら<sup>38)</sup>の研究のスラグ組成は  $\text{CaO}(46)\text{-MgO}(5)\text{-Al}_2\text{O}_3(49)$  であるが本研究の結果と同じ傾向を示す。これらの研究は, メタル表面上のスラグ滴の形状から界面張力を求めているが, メタル中の酸素のレベルは気相に支配され一定であるため本研究の結果と同じ傾向を示すと考えられる。しかしメタル中の酸素含有量がそれぞれ相違するため, 界面張力の値も相違すると考えられる。POPEL ら<sup>39)</sup>は透過X線による静滴法を用いて測定し, スラグ組成は  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系である。メタル中のマンガン濃度の増加に従う界面張力の減少の傾向が本研究と相違するのは, マンガン濃度の増加に従いメタル中の酸素含有量が減少し, 界面張力におよぼす酸素の影響も含んでいるからであると考えられる。

本研究の結果を  $[\% \text{Mn}] = 0$  に外挿できると仮定すると, 溶鉄中の酸素含有量が  $10 \times 10^{-4} \text{ wt}\%$  以下であるとき溶鉄と  $\text{CaO}(50)\text{-Al}_2\text{O}_3(50)$  スラグとの界面張力は約  $1600 \text{ dyn/cm}$  であると考えられる。

#### 4. 結 言

1) 溶鉄-スラグ間の界面張力は溶鉄中の酸素含有量の増加に従い著しく減少する。界面張力はスラグ組成の相違により若干差があるが溶鉄中の酸素含有量ではほぼ決定できる。

2) 溶鉄の表面張力は酸素含有量の増加に従い著しく減少する。

3) 溶鉄表面の酸素の飽和吸着量と溶鉄-スラグ間の酸素の飽和吸着量はほぼ同程度である。

4) 界面張力におよぼすスラグ組成の影響を考える場合, 溶鉄中の酸素含有量を考慮しなければならない。ある酸素含有量の溶鉄について表面張力と界面張力との差  $\Delta\sigma$  はスラグの存在による溶鉄の表面張力の低下と考えることができる。 $\Delta\sigma$  はスラグ組成によりほぼ一定でスラグ中の  $\text{SiO}_2$  含有量の増加に従い減少する。

5) 溶鉄-スラグ間の付着の仕事はスラグ組成により大きく相違する。ふつ化物系スラグは酸化物系スラグに比べ著しく低い値を示し, 酸化物系スラグではスラグ中の  $\text{SiO}_2$  含有量が大きいほど付着の仕事は小さい。

6) 溶融鉄-マンガン合金と  $\text{CaO}(50)\text{-Al}_2\text{O}_3(50)$  スラグ間の界面張力はメタル中のマンガンの増加に従い減

少する。

#### 文 献

- 1) S. I. POPEL and G. F. KONOVALOV: *Izv. VUZov. Cher. Met.*, (1959), p. 3
- 2) 向井楠宏, 加藤時夫, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 55
- 3) P. KOZAKEVITCH, G. VRBAIN, and M. SAGE: *Rev. Met.*, 52(1953), p. 161
- 4) 荻野和巳, 原 茂太, 足立 彰, 桑田 寛: 鉄と鋼, 59(1973), p. 28
- 5) T. EL. GAMMAL and R. D. MÜLLENBERG: 第2回日独シンポジウム (1964)
- 6) C. K. MCKENZIE, R. MINTO, and W. G. DAVENPORT: *Can. Met. Q.*, 14(1975), p. 191
- 7) F. A. HALDEN and W. D. KINGERY: *J. Phys. Chem.*, 59(1955), p. 557
- 8) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: *Mém. Sci. Rev. Met.*, 58(1961), p. 517
- 9) W. ESCHE and O. PETER: *Arch. Eisenhüttenw.*, 27(1956), p. 355
- 10) 荻野和巳, 野城 清, 越田幸男: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1380
- 11) B. C. ALLEN: *Trans. AIME*, 227(1963), p. 1175
- 12) P. P. PUGACHEVICH and V. I. YASHKICHEV: "The Role of Surface Phenomena in Metallurgy", (1963), p. 46 [Consultants Bureau Enterprises, Inc., N. Y.]
- 13) 荻野和巳, 西野 醇, 原 茂太: 大阪冶金会誌, 13(1973), p. 110
- 14) F. BASHFORTH and S. C. ADAMS: "An Attempt to Test the Theories of Capillarity (1833) [Cambridge Uni. Press]
- 15) 荻野和巳, 足立 彰, 野城 清: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1237
- 16) C. BENEDICKS, N. ERICSSON, and G. ERICSON: *Arch. Eisenhüttenw.*, 3(1930), p. 473
- 17) 荻野和巳, 西野 醇: 学振第140委員会提出資料 (1974)
- 18) 荻野和巳, 西野 醇: 第10回溶融塩化学討論会 (1976)
- 19) 若園 仁: 大阪大学学士論文 (1976)
- 20) A. G. THOMAS and L. R. BARRETTE: *J. Soc. of Grass Tech.*, (1956), 179T
- 21) J. O. M. BOCKRIS, J. W. TOMLINSON, J. L. WHITE: *Trans. Faraday Soc.*, 52(1956), p. 299
- 22) J. W. TOMLINSON, M. S. R. HEYNES, and J. O. M. BOCKRIS: *ibid*, 54(1958), p. 1822
- 23) 荻野和巳, 原 茂太: 鉄と鋼, 63(1977), p. 2141
- 24) Y. E. LEE, and D. R. GASKELL: *Met. Trans.*, 5 (1974), p. 853
- 25) Y. E. LEE, and D. R. GASKELL: *Proceeding ICSTIS, Suppl. Trans. ISIJ*, 11(1971), p. 564
- 26) K. OGINO, M. HIRANO, and A. ADACHI: *Tech. Rep. Osaka Univ.*, 24(1974), p. 1160

- 27) D. R. GASKELL, A. MACLEAN, and R. G. WARD: *ibid*, (1968), p. 1498
- 28) 荻野和巳, 末滝哲郎, 築田凌一, 足立 彰: 鉄と鋼, 59(1973), p. 28
- 29) V. D. SMOLYARENKO, A. M. YAKUSHEV, and E. P. EDNERAL: *Izv. VUZov. Cher. Met.*, (1965), p. 55
- 30) P. P. EVSSEV and A. F. FILIPPOV: *ibid*, (1967), p. 55
- 31) O. S. BOBKOVA and V. S. PETVKHOV: *Izdatelstro Akademi, Nauk USSR Kierr* (1963), p. 212
- 32) 荻野和巳, 大見勝平: 未発表
- 33) 荻野和巳, 足立 彰: 溶融塩, 2(1959), p. 548
- 34) R. E. BONI, G. DERGE: *J. Metals*, 7 (1956), p. 53
- 35) P. KOZAKEVITCH: *Rev. Met.*, 46(1949), p. 505
- 36) 足立 彰, 荻野和巳, 末滝哲郎, 斎藤哲也: 鉄と鋼, 51(1965), p. 1857
- 37) 三本木貫治, 大谷正康: 鉄と鋼, 40(1954), p. 1106
- 38) 荻野和巳, 末滝哲郎, 新岡克夫, 足立 彰: 鉄と鋼, 53(1967), p. 769
- 39) S. I. POPEL: *Sb. NAUCH 'Tr. Uralskii. Politekhn. Inst*, (1963), p. 5
- 40) J. J. BIKERMAN: "Physical Surface" (1970) p. 122 [Academic Press]