

© 1992 ISIJ

 ///////////////  
 論 文  
 ///////////////

# 酸化鉄含有スラグ-高炭素濃度溶鉄間反応 におけるスラグの泡立ち現象

向井 楠宏\*・中村 崇\*・寺島 英俊\*<sup>2</sup>

## Slag Foaming in Reaction between Molten Slag Containing Iron Oxide and Iron of High Carbon Concentration

Kusuhiro MUKAI, Takashi NAKAMURA and Hidetoshi TERASHIMA

## Synopsis :

Slag foaming was directly observed in a CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO slag and Fe-C alloy (C = 4.5 mass%) system using a high temperature X-ray radiographic technique at 1773 K. The foaming behavior was characterized by measuring the index of foaming power  $\langle k_1 \rangle$ , the foam life  $\langle \tau \rangle$ , the bubble diameter of CO gas  $\langle d_B \rangle$ , the CO gas evolution rates during the observations and the wettability between the slag and metal.

The results obtained in the present study were as follows : The index  $\langle k_1 \rangle$  and the foam life  $\langle \tau \rangle$  were found to be almost constant during the observations, then the slag foaming behaviour in the system was described by Ito-Fruehan's equation. A small amount of sulphur addition to the system remarkably reduces the CO gas evolution rates. The sulphur addition increases bubble diameter  $\langle d_B \rangle$ , which results in the reduction of  $\langle k_1 \rangle$  and  $\langle \tau \rangle$ . Then the sulphur addition drastically reduces the slag foaming in this system. Therefore, the adjustment of sulfur concentration in the system is one of the most important points for controlling the slag foaming.

Main cause for the increase in the bubble diameter  $\langle d_B \rangle$  can be explained from the increase in the contact angle  $\langle \theta \rangle$  between slag and metal by the sulphur addition.

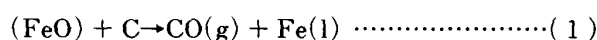
Key words : slag foaming; slag-metal reaction; liquid iron oxide; CO gas evolution rate; slag-metal interface; wettability; bubble size; foaming power; foam life; sulfur addition.

### 1. 緒 言

著者らの一人<sup>1)</sup>は、鉄鋼製錬過程のスラグの泡立ちに関する従来の研究結果を検討し、製錬プロセスで操業上問題とされる“スラグの泡立ち”の主要な因子として、次の三つを指摘した。1)製錬プロセスにおいて、スラグ-溶鉄間の単位界面積を通して、スラグ相内に供給されるガスの流速  $Q_g$  (cm<sup>3</sup>・cm<sup>-2</sup>・min<sup>-1</sup>)、2)供給される気泡の大きさ (例えば直径  $d_B$  (cm))、および 3)各種製錬プロセスにおける炉のスラグ面からの許容高さ、すなわち、炉の深さ  $V_c$  (cm)<sup>1)</sup>である。 $V_c$ を因子とするのは、操業上問題とされる“スラグの泡立ち”はスラグの泡立ち高さ  $V_f$  (cm) が、 $V_c$ を超える状態として定義<sup>1)</sup>でき

るからである。

ガスの供給速度  $Q_g$  の増加は泡立ち高さ  $V_f$  を大きくすることが知られており、鉄鋼製錬過程における  $Q_{CO}$  (CO ガスの流速) は、300 cm<sup>3</sup>・cm<sup>-2</sup>・min<sup>-1</sup> 以上であり、実験室規模で用いられる細管からのスラグ相へのガス流速より著しく大きい<sup>1)</sup>。また気泡径  $d_B$  の減少とともに泡の寿命が増大することが知られている<sup>2)</sup>。鉄鋼製錬過程のスラグ-溶鉄界面において反応(1)で発生するCO気泡は、条件次第で直径0.1 cm程度の微細な気泡になり得ることがOgawaとTokumitsu<sup>2)</sup>によって明らかにされている。



それゆえ製錬プロセスにおける“泡立ち”の主因は、

平成4年1月20日受付 平成4年7月3日受理 (Received on Jan. 20, 1992; Accepted on July 3, 1992)

\* 九州工業大学工学部 工博 (Department of Materials Science and Engineering, The Kyushu Institute of Technology, 1-1 Sensui-cho Tobata-ku Kitakyushu 804)

\*2. 九州工業大学大学院 (Graduate School, The Kyushu Institute of Technology)

微細気泡を含む CO ガスの高速発生によると推測される<sup>1)</sup>。

しかし、製錬プロセスの“泡立ち”に対して、上記3つの因子を考慮に入れた定量的、実証的研究はこれまでにほとんど行われていない。本研究の目的は、次の3点である。

1) 上記3つの主要因子と泡立ちとの関係を実験によって調べ、定量的に記述する。

2) 1)の主要因子である反応(1)で発生する CO 気泡の形状と発生速度に影響を与える主要因子を実験によって調べる。

3) 1)と2)の結果を結びつけることにより、実際の製錬プロセスにおける“スラグの泡立ち”の防止策を考える上での基本方向を明らかにする。

## 2. 実 験

### 2.1 試料

#### (1) SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグの作製

試薬特級の SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を、溶解後の組成比が SiO<sub>2</sub>:CaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=2:2:1 となるように調査し、白金るつぼを用いて、1873 K で 30 min、白金棒で攪拌しながら溶解し、冷却したステンレス板上で急冷した。得られたガラス状の試料を粉碎して、ベーススラグとし、このスラグ中の Fe が実験中、7.5 ± 1 mass% になるように試薬特級 FeO ならびに FeS を添加、混合した(以下、このスラグ中の Fe を T. Fe とする)。

#### (2) 炭素飽和鉄の作製

真空高周波溶解炉を用いて、電解鉄(99.9%)を高純度黒鉛るつぼ中 1773 K で溶解し、炉冷したものを試料とした。所定量の FeS をるつぼ中に添加し、S 濃度の調整を行った。鉄試料中の S および C の分析は LECO 社製の赤外線吸収型ガス分析装置を用いて行った。

### 2.2 実験装置

実験には、Fig. 1 に示す電気抵抗炉と高温透過 X 線装置を併せ用いた。炉の前方に X 線発生装置を、炉をはさんでその後方にイメージングカメラを取り付けた。加熱部には棒状ケラマックス発熱体 8 本を、縦方向に左右 4 本ずつ配置した。PID プログラムコントローラーを用いて、炉の昇温、降温パターンならびに保持温度を設定、調節した。支持台の昇降、回転は、外部から遠隔操作により行った。イメージングカメラからの画像出力は、VTR に常時記録した。反応管内は、Ar 雰囲気中に保たれ、Ar ガス流量は、マスフローコントローラーにより正確に制御された。このガスをキャリアガスとして、排ガスの流量変化はマスフローメー

ターにて測定し、CO ガス発生量を求めた。

### 2.3 実験方法

#### (1) 泡立ち現象の観察方法

FeS ならびに FeO を予め混合したスラグ 35 g を高純度アルミナるつぼ(内径 3.7 cm × 高さ 8.0 cm)に入れ、精製 Ar ガス気流中(200 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>)で昇温した。炉内中心部が 1773 K に達した後、約 30 min 保持し、スラグが完全に溶解したことを確認してから、石英管でスラグ約 5 g を採取した。その後、上部水冷キャップに取り付けてあるバケツ中で溶解した約 0.5~4 g の炭素飽和鉄をスラグ中に滴下し、スラグ-溶鉄界面からの気泡の発生状態を透過 X 線(120 kV·100 mA)で観察した。同時に、VTR への録画と、CO ガスの発生量の測定を行った。VTR に撮影した泡立ち状態の画像をもとにして  $V_f$  と経過時間  $t$  および  $d_B$  を測定した。採取したスラグの一部は化学分析を行い、S, Fe, SiO<sub>2</sub> 等の組成を調べ、一部はスラグ-溶鉄間界面性質の測定(visible angle の測定)のために使用した。

#### (2) スラグ-溶鉄間界面性質の測定方法

Fig. 2 に示すように、直径 8 mm の白金ホルダー(白金線製コイル)で、先の泡立ち実験で採取したスラグ 1 g を溶解保持し、これを高純度アルミナるつぼ内で溶解した高炭素濃度鉄(4.5 mass% C)と接触させた。泡立ち観察実験と同様の条件で昇温し、1773 K に達した後 30 min 保持した。ホルダー先端より垂れ下がったスラ

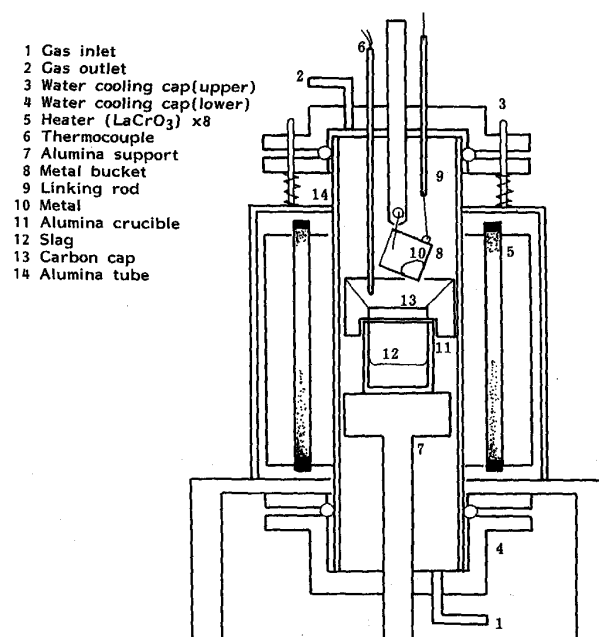


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental furnace.

グ滴を、支持台を上昇させることにより、メタル試料と接触させた。接触直後の二相間の形状を透過 X 線にて録画し、visible angle  $\alpha$  を測定した。

## 2.4 スラッグの泡立ち現象の記述法

泡立ち現象を記述する基本式として、立川ら<sup>3)</sup>および Ito と Fruehan<sup>4)</sup>により提唱された式に基づく式(2)を用いた。

$$\frac{dV_f}{dt} = k_1 Q_g - \frac{V_f}{\tau} \dots\dots\dots (2)$$

$k_1$  は泡立ちやすさ (起泡力) を示す無次元の定数とみなせ、 $\tau$  は泡沫の寿命 (min) である。 $Q_g$ ,  $k_1$ ,  $\tau$  が時間に依存しないと仮定すれば、式(2)を積分して式(3)が得られる。

$$V_f = k_1 \tau Q_g \{1 - \exp(-t/\tau)\} \dots\dots\dots (3)$$

$t \rightarrow \infty$  では最大泡立ち高さ  $V_f^{(m)}$  となり、この値は  $k_1 \tau Q_g$  に等しく、これはまた、式(2)より  $dV_f/dt = 0$  とし得られる値に等しい。 $V_f^{(m)}$  を用いれば、“泡立ち”が生じない臨界条件は、 $V_f^{(m)} \leq V_c$  と表すことができる。

式(2)で  $Q_g = 0$  となると、泡は崩壊をはじめ、 $V_f$  は時間とともに減少する。この場合の式(2)を積分すれば、式(4)が得られる。

$$-\ln\left(\frac{V_f}{V_f^0}\right) = \frac{1}{\tau} t \dots\dots\dots (4)$$

$V_f^0$  は  $V_f$  の測定開始時、すなわち  $t=0$  での  $V_f$  の値である。本研究は、反応(1)にもとづく CO 気泡の発生状態と CO 気泡の発生により生じる泡立ち現象を、先に記した 2.3 の実験方法を用いて調べ、その結果を式(2), (3)等をもとにして解析、考察する。

## 3. 実験結果

### 3.1 反応(1)とスラッグの泡立ち現象の直接観察

Photo. 1(A), (B), (C) に、透過 X 線によるスラッグの泡立ち現象の観察結果を示す。Photo. 1(A)に示すように、1773 K に溶融保持した T. Fe = 7.5 ± 1 mass% のスラッグに溶鉄滴 (4.5 mass% C) 0.5~4 g を投入すると溶鉄滴は、速やかにスラッグ相中に沈み、その直後から直径 0.1~0.14 cm の気泡が溶鉄滴-スラッグ界面より激しく発生する。それとともに泡立ちが起こり、スラッグ相の上面が急速に上昇し、観察の視野内 (縦 4.5 cm × 横 4.5 cm) から消える。溶鉄滴の輪郭は、滴下直後から次第にぼやけ、0.12 min 以後になると溶鉄滴は微細な溶鉄粒となって分散し溶鉄粒-ガス-スラッグ分散系を形づくる。この分散系は風船状に成長し、泡立ちスラッグ相内を浮遊する。このような風船状の分散系は、反応にともなう自然乳化現象の一つと考えることができる。

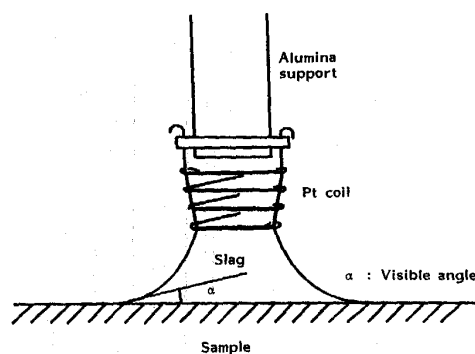


Fig. 2. Diagrammatic representation of the visible angle  $\alpha$ .

Photo. 1(B) に示すようにスラッグ相のみに予め硫黄 S を添加すると、発生する気泡が大きくなる。この場合、スラッグ相中の溶鉄滴の輪郭は反応が終了するまで明瞭であり、溶鉄滴投入前のスラッグ中の S 濃度 ( $S^0$ ) (以下、 $S^0$  とする) が 0.01 mass% 以上では乳化現象が観察されない。 $(S^0) \geq 0.15$  mass% 以上になると泡立ちスラッグ相\*も形成されなくなる。( \*泡立ちスラッグ相が 1~2 気泡以下のものは泡立ち相とみなさないことにした。)

溶鉄滴 (4 g) のみに、予め S を添加 ( $S^0 = 0.33$  mass%) した場合、Photo. 1(C) に示すように溶鉄滴はスラッグ表面に浮いたままになり、この状態でスラッグ相と接する部分から気泡が発生しはじめるが、1 min 後には溶鉄滴はスラッグ相中に沈む。しかし、溶鉄滴添加から 6 min までは泡立ち相は形成されず、6 min を過ぎると次第に小さな気泡が溶鉄滴から活発に発生するようになり、それとともにスラッグが急速に泡立ちをはじめ。

### 3.2 反応(1)に伴う CO ガスの発生挙動

#### (1) CO ガスの発生速度

Fig. 3 に示すように、マスフローメーターで観測される CO ガスの発生速度は、溶鉄投入後約 0.03~0.08 min からほぼ一定値を示す (この溶鉄投入後の時間は、CO 気泡が発生し始めてからマスフローメーターが CO ガスを感知するまでのタイムラグ 0.12~0.2 min を考慮して求めたものであり、以後も同じ意味で用いる)。

Fig. 4 に反応初期 (溶鉄滴投入後 0.2 min 以内) の CO ガスの発生速度  $q_{CO}$  および気泡径  $d_B$  と溶鉄量との関係を示す。 $q_{CO}$  は単位スラッグ-溶鉄滴界面積 ( $cm^2$ )、単位時間 (min) あたりの発生量 ( $cm^3$ ) である。スラッグ-溶鉄滴界面積は溶鉄滴を球として溶鉄質量から計算した。 $q_{CO}$  は溶鉄量が少ないほど大きな値を示すが、気泡径  $d_B$  は溶鉄滴の質量に対してほとんど変化しない。この結果より、スラッグの泡立ちに対して、溶鉄滴の質量を調整することによって、気泡径が同一の CO ガスを種々

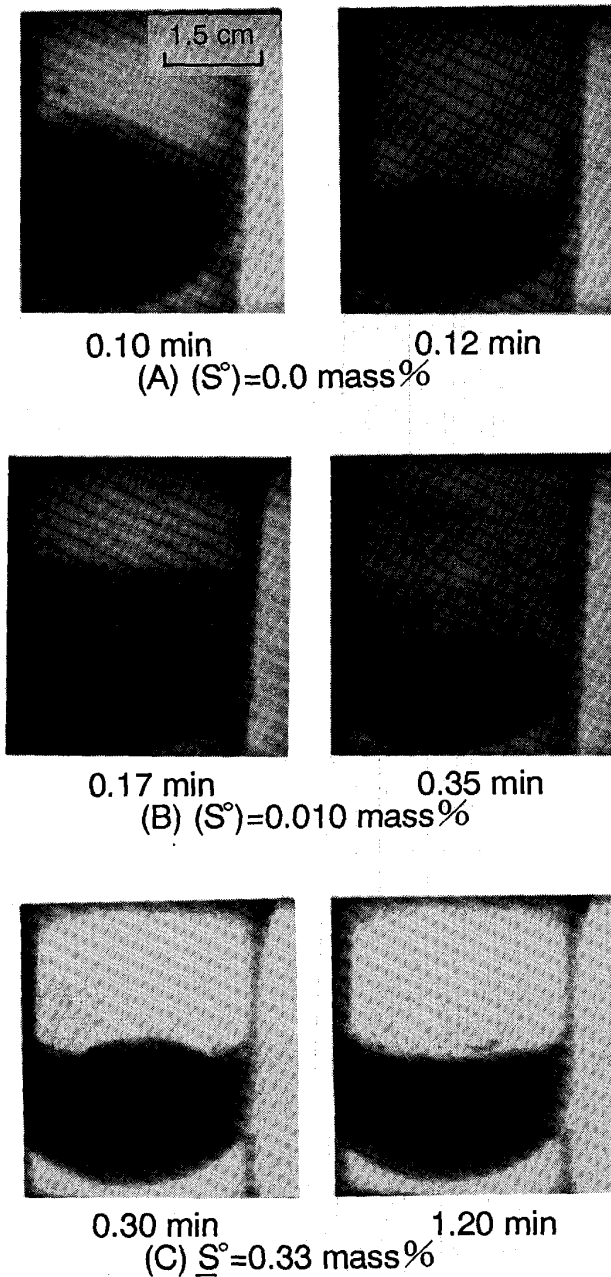


Photo. 1. X-ray image of slag foaming after dropping metal of 4 g mass into the slag.

の速度で供給できることがわかる。

(2)スラグ中の S 濃度との関係

Fig. 5 にスラグ相のみに S を添加した場合の ( $S^\circ$ ) 濃度と、反応初期の CO 発生速度がおおよそ一定とみなせる時期 (溶鉄滴投入後 0.2~0.3 min 以内) における  $q_{CO}$  との関係を示す。 ( $S^\circ$ ) 濃度の増加とともに、 $q_{CO}$  は著しく低下する。

(3)CO 気泡の大きさ

Fig. 4 に示すように、S 無添加の場合には発生気泡の大きさは、直径 0.1 cm 程度である。しかし S を添加

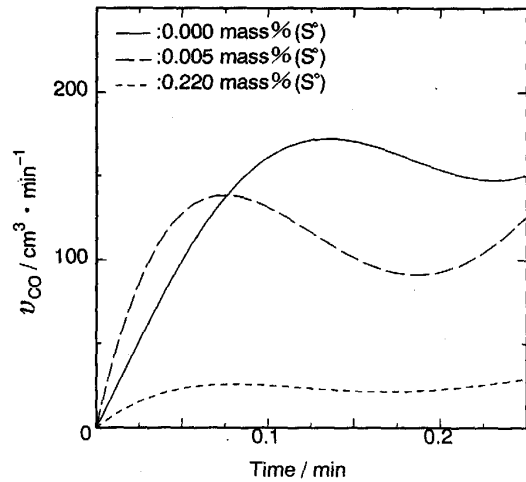


Fig. 3. Rate of CO gas evolution  $v_{CO}$  during the progress of reaction (1). Metal mass : 4 g.

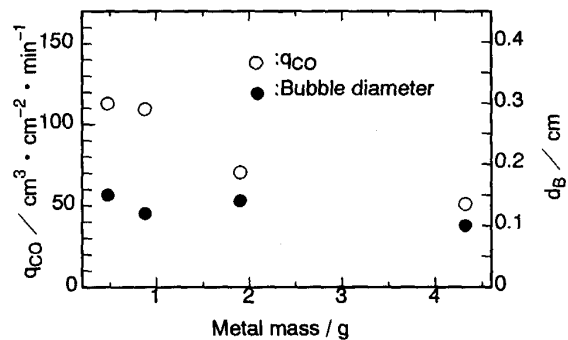


Fig. 4. Relations among metal mass and rate of CO gas evolution  $q_{CO}$  and CO bubble diameter  $d_B$  in the vicinity of slag-metal interface.  $q_{CO} = v_{CO}/A_{ms} \cdot A_{ms}$  : area of slag-metal drop interface.

すると Fig. 6 に示すように、発生気泡は大きくなる。この結果は温度・組成は異なるが、Ogawa と Tokumitsu<sup>2)</sup> の測定結果とその傾向がおおよそ一致する。

3.3 スラグの泡立ち高さ  $V_f$

(1)泡立ち高さ  $V_f$  の増加速度

$V_f$  の増加、減少は、X 線透過装置を用いれば、 $0 \leq V_f \leq 3.0$  cm の間で直接観察できる。Fig. 7 に  $V_f$  の増加挙動のいくつかの例を示す。Fig. 7 の測定時間内では、Fig. 3 の結果からも一部明らかなように、 $Q_{CO}$  はおおよそ一定とみなせ、 $V_f$  は時間  $t$  の経過とともにほぼ直線的に増加する。 $Q_{CO}$  は Fig. 3 の  $V_{CO}$  をるつぼ断面積  $10.7 \text{ cm}^2$  で除した値である。 ( $S^\circ$ )  $\geq 0.15 \text{ mass\%}$  では、泡立ち相が 1~2 気泡の厚さ以上には成長せず、 $dV_f/dt = 0$  となる。この状態は、 $V_f > 0$  であるが、すでに述べたように泡立ち状態とはみなさないことにし

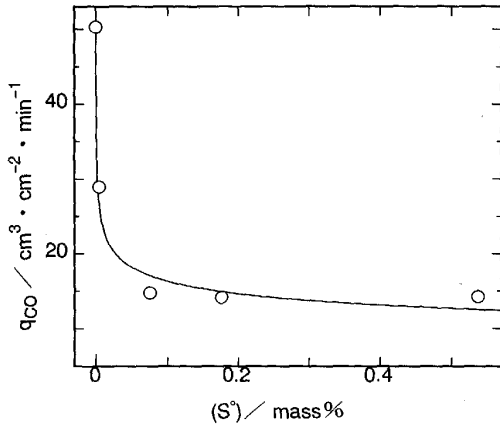


Fig. 5. Relation between  $q_{CO}$  and sulfur content in the slag ( $S^\circ$ ). Metal mass : 4 g.

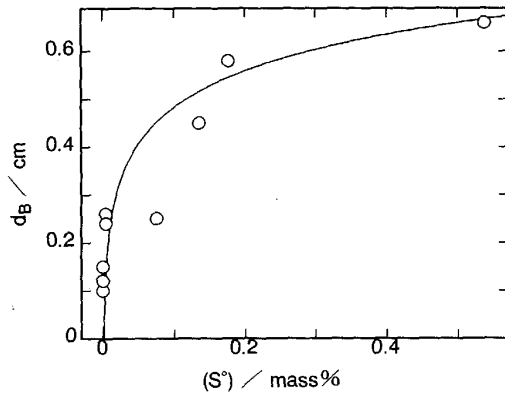


Fig. 6. Relation between  $d_B$  and ( $S^\circ$ ).

た。Fig. 7で、 $V_f$ と $t$ が直線関係にあるとみなせる範囲の平均の勾配  $\Delta V_f / \Delta t$ と、その間に反応(1)によりスラグ相に供給される平均のガス流速  $Q_{CO}$ との関係を、Fig. 8に示す。 $Q_{CO}$ は、Fig. 4に示すように、溶鉄滴質量により変化させた。

(%  $S^\circ$ ) = 0では、気泡径は、0.1~0.14 cm (Fig. 6)であり、その場合、 $\Delta V_f / \Delta t$ と $Q_{CO}$ の間には直線関係が認められる。他の気泡径についても直線関係が成り立つとすれば、Fig. 8より直線の傾きは、( $S^\circ$ )濃度あるいは気泡径の増加とともに減少することがわかる。そして、( $S^\circ$ )  $\geq 0.15$  mass% あるいは気泡径0.55 cm以上では、スラグは泡立たなくなる。×印は内径0.2 cmの白金細管より流速2.5~14.7  $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ でArガスを吹き込んだ場合であるが、気泡径は0.5~0.8 cmと大きく、この場合もスラグは全く泡立たない。

(2) 泡立ち高さ  $V_f$ の減少速度

反応(1)が終点に近づくとき  $Q_{CO}$ がほとんど零となり、 $V_f$ が下降して観察の視野内に入ってくる。この範囲( $V_f \leq 3.0$  cm)での  $V_f$ と $t$ との関係を Fig. 9に示す。

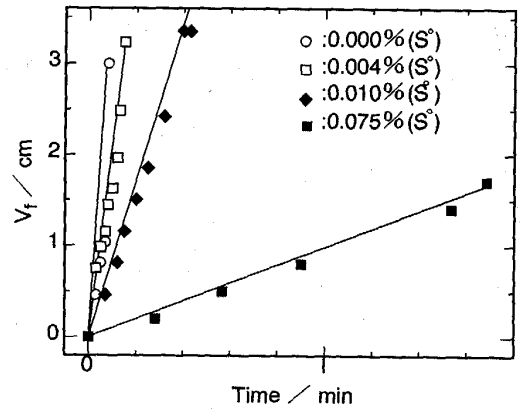


Fig. 7. Variation of slag foam height  $V_f$  with time. Metal mass : 4 g.

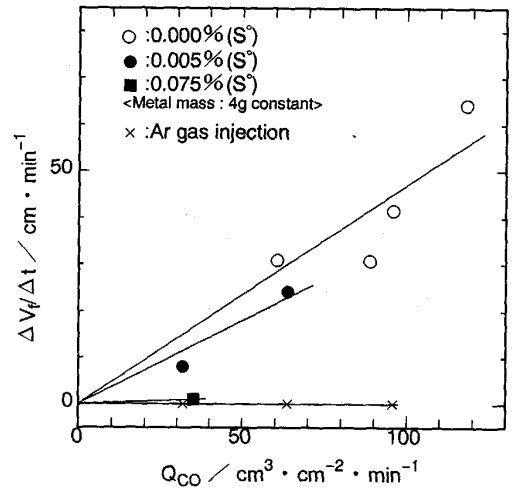


Fig. 8. Relation between  $\Delta V_f / \Delta t$  and  $Q_{CO}$ .  $Q_{CO} = v_{CO} / A^\circ_{ms} \cdot A^\circ_{ms}$  ( $= 10.7 \text{ cm}^2$ ): cross-sectional area of alumina crucible.

$-\ln(V_f / V_f^\circ)$ と $t$ の間には直線関係が認められる。式(4)より、その勾配は $1/\tau$ に等しい。 $\tau$ (min)は泡沫の平均寿命である。 $\tau$ はFig. 10に示すように気泡径の増加とともに減少する。この結果より、 $\tau$ と $d_B$ との関係を直線とみなして次式を得た。

$$\tau = 2.75 - 4.00 \cdot d_B \dots\dots\dots (5)$$

(○)印は Ito と Fruehan<sup>5)</sup>の実験式から算出した値( $d_B = 1.0$  cm,  $\tau = 0.21$  min)である。その際、1773 Kでのスラグの表面張力  $\gamma_s = 0.46 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ <sup>6)</sup>、粘度  $\mu_s = 0.8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ <sup>7)</sup>、密度  $\rho_s = 2.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ <sup>7)</sup>と見積もった。

3.4 Visible angle  $\alpha$

X線透過装置で観察する限り、スラグ滴を溶鉄に接触後約0.03 min後までは、スラグ-溶鉄界面にCO気泡の発生は認められない。S無添加の場合、 $\alpha$ は接触直後から $11.8^\circ$ と非常に小さく、溶鉄表面上を素早く拡

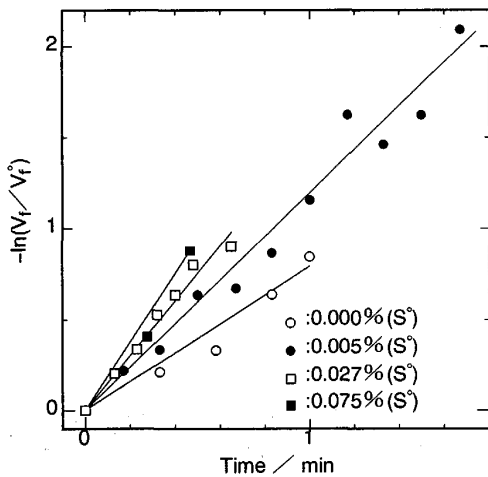


Fig. 9. Relation between  $-\ln(V_f/V_f^0)$  and time.

がる。スラグ相のみに S を添加した場合、 $(S^\circ)$  濃度の増加とともに、 $\alpha$  は次第に大きくなり、拡がりの現象も生じなくなる。Fig. 11 は接触直後約 0.03 min 以内の平均の visible angle  $\alpha$  と  $(S^\circ)$  濃度との関係を示す。 $\alpha$  は  $(S^\circ)$  濃度の増加とともに著しく増大する。

#### 4. 考 察

##### 4.1 $k_1$ と気泡径 $d_B$ および $Q_{CO}$ との関係

Fig. 7 に示す  $V_f$  と  $t$  との関係に式(3)を適用し、一定の気泡径のもとでの  $k_1$  を算出した。その際、 $Q_{CO}$  の値には、測定時間内の平均値を、 $\tau$  の値には Fig. 10 で得られた  $\tau$  と気泡径との関係式(5)より求められた値を用いた。このようにして求めた  $k_1$  と気泡径との関係を Fig. 12 に示す。 $k_1$  は気泡径  $d_B$  の増加とともに直線的に減少し、式(6)で示すことができる。

$$k_1 = 0.443 - 0.816 \cdot d_B \quad \dots\dots\dots (6)$$

$d_B = 0.10$  cm での  $k_1$  の値は、Fig. 8 に示す (% S $^\circ$ ) = 0 の場合の  $\Delta V_f/\Delta t$  と  $Q_{CO}$  との間の直線の傾きにおおよそ一致する。この結果は、 $dV_f/dt$  に対する式(12)の右辺第 2 項の寄与が観測範囲内では無視できることを示している。さらに Fig. 8 で  $\Delta V_f/\Delta t$  と  $Q_{CO}$  との間に直線関係が成り立つことから、 $k_1$  は  $Q_{CO}$  にほとんど依存しないとみなせることがわかる。

##### 4.2 最大泡立ち高さ $V_f^{(m)}$ と $(S^\circ)$ 濃度の関係

Fig. 6 の結果を用いて気泡径  $d_B$  と  $(S^\circ)$  濃度の関係を次式(7)で表した。

$$d_B = 0.17 + 2.67(\% S^\circ) - 4.90(\% S^\circ)^2 + 3.01(\% S^\circ)^3 \quad \dots\dots\dots (7)$$

式(5)、(6)、(7)および後述の  $Q_{CO}$  と  $(S^\circ)$  濃度との関係式(11)を、 $V_f^{(m)} = k_1 \tau Q_{CO}$  に代入すると次式が得られる。

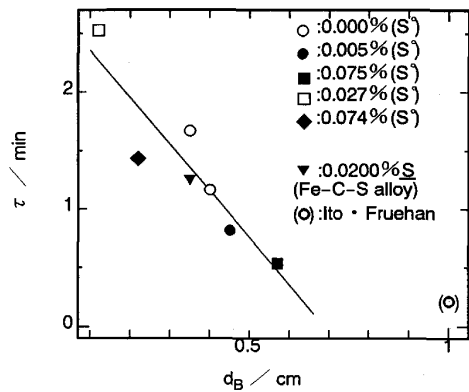


Fig. 10. Relation between foam life  $\tau$  and  $d_B$ .

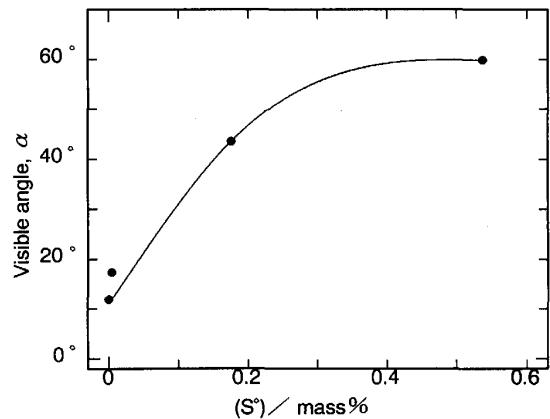


Fig. 11. Relation between visible angle  $\alpha$  and  $(S^\circ)$ .

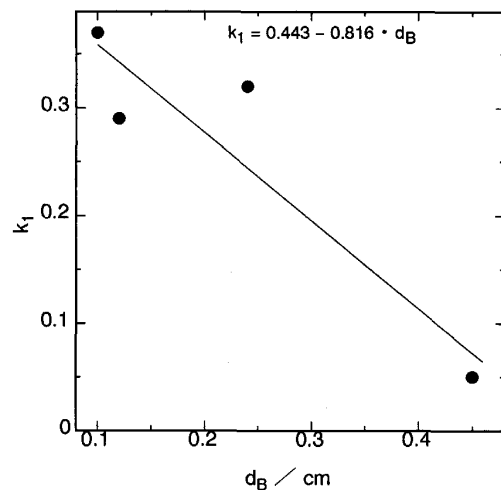


Fig. 12. Relation between  $k_1$  of eq. (2) and  $d_B$ .

$$V_f^{(m)} = 0.1119(S^\circ)^{-1} + 17.91 - 233.5(\% S^\circ) + 1149(\% S^\circ)^2 - 2910(\% S^\circ)^3 + 4062(\% S^\circ)^4 - 2997(\% S^\circ)^5 + 922.1(\% S^\circ)^6 \quad \dots\dots\dots (8)$$

式(8)から得られる  $(S^\circ)$  と  $V_f^{(m)}$  の関係を Fig. 13

に示す。この結果から、S の微量添加により、 $V_f^{(m)}$  が急激に減少し、 $(S^\circ) \approx 0.2 \text{ mass\%}$  でほとんど零になることがわかる。したがって、スラグ中の S 濃度がある値以上に保てば、スラグの泡立ちが抑制可能なことがわかる。

#### 4.3 気泡の形状におよぼす S の影響

著者らは静的な状態において二相界面に付着できる気泡の大きさが、おもにその界面での接触角によって決まり、その形状や体積が定量的に予測できることを報告した<sup>8)</sup>。この計算法を本系に適用し、接触角  $\theta$  と気泡径  $d_B$  の関係を計算したものが Fig. 14 の破線である。 $d_B$  の計算に必要な他の物理的性質の値には、溶鉄の表面張力  $\gamma_m = 1.70 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ <sup>9)</sup>、 $\gamma_s = 0.46 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ <sup>6)</sup>、溶鉄の密度  $\rho_m = 6.51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ <sup>10)</sup>、 $\rho_s = 2.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ <sup>7)</sup> を用いた。スラグ-溶鉄間の界面張力  $\gamma_{ms}$  は、界面および 3 相界面境界付近では、S の分配平衡および力学的平衡が成立しているとして、式(9)を用いて計算により求めた。 $\theta$  の値は Fig. 11 の visible angle  $\alpha$  を近似的に用いた。

$$\cos \alpha = \frac{\gamma_m^2 + \gamma_s^2 - \gamma_{ms}^2}{2\gamma_s \gamma_m} \dots \dots \dots (9)$$

Fig. 14 から明らかなように、 $\theta$  の全範囲において、計算値と測定結果は比較的良く一致する。Fig. 14 の実測値と計算値との比較より、反応(1)が進行中の動的な状態で界面から離脱する気泡の大きさは、力学的な平衡状態を仮定して求められる気泡の大きさとあまりかわらないことがわかる。このことは、動的状態においても、気泡の大きさを決める主要な因子がスラグ-溶鉄間の濡れ性であることを示している。しかし、 $(S^\circ)$  濃度が低くなるとスラグ-溶鉄界面より発生する気泡は霧のように小さくなり、X 線の解像度 (画像分解能) 以下になるものが多く、測定しうるものは直径約 0.05 cm 以上のものに限られる。またこれらの気泡には、成長離脱直後から合体して大きくなっているものが含まれている可能性もある。したがって、Fig. 14 の低  $\theta$  側の実測結果は、真の値より大きめの値となっている可能性がある。

$(S^\circ) = 0 \text{ mass\%} \sim 0.537 \text{ mass\%}$  の場合の最大付着気泡の形と、ガス-メタル界面積  $A_{mg}$  とスラグ-ガス界面積  $A_{sg}$  との比  $A_{mg}/A_{sg}$  の値を計算した。 $A_{mg}$  は  $0.061 \text{ cm}^2$  以下であり、ガス-メタル界面は、半径 0.14 cm 以下の円である。それゆえ、気泡の発生によりガス-メタル表面が生成しても、その表面はスラグ相に近いのでスラグ相からの S の供給は容易に行われるものと考えられる。また、 $A_{mg}/A_{sg}$  は 0.069 以下であり、しかも  $(S^\circ)$  濃度の低下にともない減少する。このような  $A_{mg}/A_{sg}$  の小さな値は、反応(1)が界面での CO 気泡を介して進

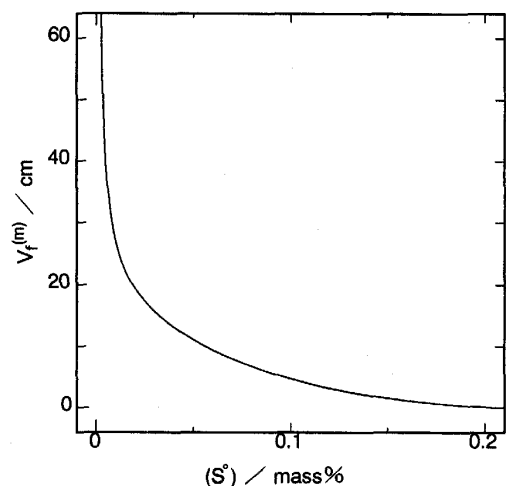


Fig. 13. Relation between maximum foam height  $V_f^{(m)}$  and  $(S^\circ)$ . Metal mass : 4 g.

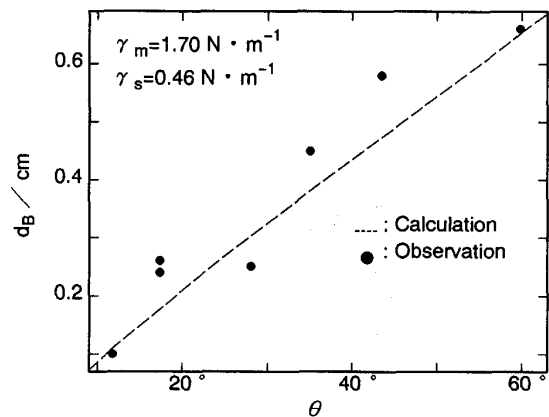


Fig. 14. Relation between contact angle  $\theta$  and  $d_B$ .

むとした場合<sup>11)</sup>、その反応速度はガス-メタル界面での素過程により支配される可能性のあることを示唆する。

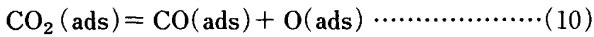
#### 4.4 $q_{CO}$ におよぼす S の影響

スラグ相、メタル相への微量の S の添加により、 $q_{CO}$  が著しく低下することから、反応(1)の速度は、界面が関与する素過程により律速されている可能性がある。

Panov ら<sup>6)</sup>の表面張力の測定結果が示すように、スラグ中の S はそれほど強い表面活性成分ではないが、Fe-C 合金中の S は、向井ら<sup>9)</sup>の測定結果によれば非常に強い表面活性を示す。それゆえ、反応(1)が界面での CO 気泡を介して進むとした場合<sup>11)</sup>、気泡の中のガス-溶鉄界面での S の吸着が、反応(1)の速度を律速することが考えられる。 $A_{mg}/A_{sg}$  の値は 0.069 以下と非常に小さいことから、ガス-溶鉄界面での素過程が、反応(1)の律速に関与している可能性がある。

ガス-溶鉄界面での S の吸着が反応速度を支配してい

る場合, Sain と Belton<sup>12)</sup>の取扱いに従えば, 反応(1)は次の素過程により律速される.



この場合, ガス-溶鉄界面より発生する CO ガスの速度  $n_{\text{CO}}$  は, メタル中の S 濃度の逆数に比例する. スラグ-溶鉄界面では, スラグ中の S とスラグ-メタル界面が平衡していると仮定した場合,  $n_{\text{CO}}$  は, ( $\% \text{S}^\circ$ ) の逆数にも比例する. Fig. 15 に示す  $q_{\text{CO}}$  と  $1/(\% \text{S}^\circ)$  との直線関係 (式(11)) は, この律速過程の存在を支持するものように思われる.

$$q_{\text{CO}} = 13.29 + 0.077(\% \text{S}^\circ)^{-1} \dots\dots\dots(11)$$

しかし, 1 個の気泡の中のガス-溶鉄界面積  $A_{\text{mg}}$  は, 4.3 の計算から, ( $\text{S}^\circ$ )濃度とともに著しく変化するので, 単位スラグ-溶鉄界面積中に占める付着気泡のガス-溶鉄界面積の総和  $\Sigma A_{\text{mg},i}$  も変化し得る可能性がある.  $q_{\text{CO}} \propto \Sigma A_{\text{mg},i} \cdot n_{\text{CO}}$  であるので, その場合には Fig. 15 に示す  $q_{\text{CO}}$  と  $1/(\% \text{S}^\circ)$  の直線関係は, 反応(10)の素過程が律速段階であることを支持するものではなくなる. 本実験結果より, ( $\text{S}^\circ$ ) 濃度の減少とともに溶鉄表面上のスラグ滴の拡がり速度が著しく増大することから, 反応(1)の速度への界面攪乱の関与も十分に考えられる. それ故, 今後 S の吸着だけでなく, スラグ-溶鉄界面における界面攪乱の関与を含めて, 反応速度の絶対値までが説明可能な, 反応機構の解明を行っていく必要がある.

### 5. 結 言

透過 X 線装置を用い, 1773 K において,  $(\text{FeO}) + \text{C} = \text{CO}(\text{g}) + \text{Fe}(\text{l})$  反応で生じるスラグの泡立ち現象を観察し, 実験結果を式(2)を用いて整理することにより, 次のことを明らかにした.

- 1) スラグ組成, 気泡径一定のもとでは,  $k_1$ ,  $\tau$  はおよそ一定と見なせ, 本実験条件下での泡立ち現象は式(2), (3)を用いて整理できることが明らかになった.
- 2) スラグあるいは溶鉄への S の微量の添加により, スラグ-溶鉄間単位界面積あたりの CO 発生速度は著しく低下し, 発生する CO 気泡の気泡径  $d_B$  は増大する.
- 3) CO 気泡径の増大とともに泡立ちやすさの指標となる  $k_1$ , 泡沫の平均寿命である  $\tau$  は低下する.
- 4) その結果, S の微量添加は  $Q_{\text{CO}}$ ,  $k_1$ ,  $\tau$  のいずれも減少させることより, これらの因子が相乗的に作用することで, スラグの最大泡立ち高さを急激に減少させ, 泡立ちを抑制する.

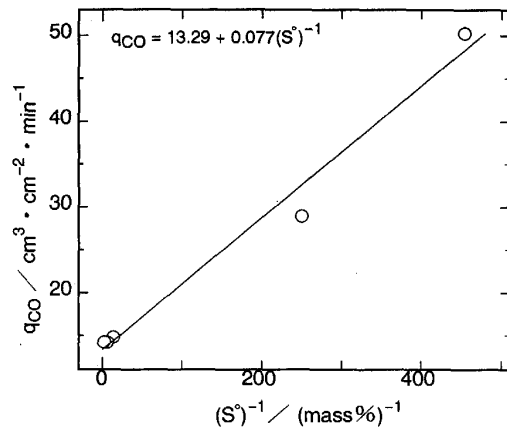


Fig. 15. Relation between  $q_{\text{CO}}$  and  $(\text{S}^\circ)^{-1}$ . Metal mass : 4 g.

5) それ故, 泡立ちの制御には S 含有量の調整が重要であり, 泡立ちの防止には, S の添加が効果的であると考えられる.

6) S 添加による CO 気泡の大きさの増大は, 主にスラグ-溶鉄間の濡れ性の悪化, すなわち, 接触角の増大によると解釈できる.

7) S 添加による, CO 発生速度の低下は, S の界面化学的な作用によることを示唆する.

### 文 献

- 1) 向井楠宏: 鉄と鋼, 77 (1991), p. 856
- 2) Y. Ogawa and N. Tokumitsu: Proc. 6th Int. Iron and Steel Congress, Nagoya, ISIJ (1990), p. 147
- 3) 立川正彬, 島田道彦, 石橋政尚, 白石惟光: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 92
- 4) K. Ito and R. J. Fruehan: Metall. Trans. B., 20 (1989), p. 509
- 5) K. Ito and R. J. Fruehan: 同上, p. 515
- 6) A. S. Panov, I. S. Kulikov and L. M. Tsylev: Surface Phenomena in Metallurgical Process (1965), p. 146 [Consultants Bureau]
- 7) 金属データブック, 日本金属学会編 (1980), p. 69 [丸善]
- 8) 寺島英俊, 中村 崇, 向井楠宏: 日本金属学会春季大会講演概要 (1991), p. 420
- 9) 向井楠宏, 瀧内直祐, 谷口貴之, 田中泰邦, 篠崎信也: 日本金属学会 1991 年秋期大会講演概要 (1991), p. 128
- 10) Handbook of Physico-chemical Properties at High Temperature, ed. by Y. Kawai and Y. Shiraishi (1988), p. 10 [ISIJ]
- 11) 柴田 清, 北村寿宏, 徳光直樹: 鉄と鋼, 76 (1990), p. 2011
- 12) D. R. Sain and G. R. Belton: Metall. Trans. B., 7 (1976), p. 235