

溶鉄—スラグ—アルミナ系介在物における 各相間の界面張力の推算

中島 敬治*

Estimation of Interfacial Tensions between Phases in the Molten Iron-Slag-Inclusion (Alumina) System

Keiji NAKAJIMA

Synopsis : Inclusion separation at the interface is governed by the interfacial properties between phases in the molten iron-slag-inclusion system. The behavior of inclusion separation and assimilation in a slag can be related to the change in the interfacial free energies as the inclusion goes from the immersed state to the separated state.

To understand this interfacial phenomena, a model has been developed which permits the calculation of interfacial tensions of the inclusion (alumina)-molten iron, molten iron-slag and slag-inclusion (alumina) systems. This model, which incorporates Girifalco and Good's approach, was tested on these systems. Calculated values obtained from the model show excellent agreement with reported data.

Key words : interfacial tension ; molten iron ; slag ; inclusion (alumina) ; Girifalco and Good's approach.

1. 緒言

製鋼プロセスにおいて固体酸化物、溶鉄、熔融スラグの間の界面が関与する現象は数多く存在する。なかでも非金属介在物の熔融スラグへの吸収^{1)~3)}などは重要な問題である。これらの現象を解明するためには固体酸化物—溶鉄、溶鉄—熔融スラグ、熔融スラグ—固体酸化物間の界面張力、濡れなどについての正確な情報を得る必要がある。現在までに種々の条件下においてこれらの界面張力の測定は数多く行われてきた。しかし介在物吸収—特にアルミナ系介在物吸収—におよぼす溶鉄組成、熔融スラグ組成の影響に関する検討を試みようとした場合、実際上問題となるこれらの界面張力の信頼し得る実験値は意外に少なく、その検討が困難となることが多い。そこで著者は実用的観点から、比較的簡便なGirifalco and Good⁴⁾による異相間の界面エネルギーの関係式を基に、上記の界面張力の概略推算方法を提案した。

2. 固体アルミナ—溶鉄間の界面張力 σ_{IM}

2.1 σ_{IM} に関するGirifalco and Goodの関係

Girifalco and Good⁴⁾は、異相間の付着エネルギーと各相自体の凝着エネルギーの相対比がその系に特有な一定値 ϕ と関連づけられるとして、異相間の界面エネルギーの関係式を提案し、水—液体有機化合物系、水銀—液体有機化合物系に適用した。この考えによれば、固体アルミナ (I) と溶

鉄 (M) との界面張力 σ_{IM} は次式で表せる。

$$\sigma_{IM} = \sigma_I + \sigma_M - 2 \cdot \phi_{IM} (\sigma_I \cdot \sigma_M)^{(1/2)} \dots \dots \dots (1)$$

また σ_{IM} は固体アルミナと溶鉄との接触角を θ_{IM} とすれば、力学的平衡から次式でも表せる。

$$\sigma_{IM} = \sigma_I - \sigma_M \cdot \cos \theta_{IM} \dots \dots \dots (2)$$

ここで σ_I は固体アルミナの表面自由エネルギー、 σ_M は溶鉄の表面張力である。さらに ϕ_{IM} は界面の結合様式に係わる定数であり、結合様式が類似しているほど1に近く、異なるほど1より小さくなる。

2.2 従来の実験結果に基づく検討

固体アルミナと溶鉄との界面張力に関する従来の実験値を用いて、まず(1)、(2)式から ϕ_{IM} を求めた。つぎにこれを用いて、 ϕ_{IM} に対する固体アルミナの表面粗さの影響、溶鉄中の硫黄量[S]、酸素量[O]の影響を検討した。これにより、先のGirifalco and Good⁴⁾の関係式による σ_{IM} の推算方法を見いだした。

2.2.1 ϕ_{IM} に対する固体アルミナの表面粗さの影響

野城⁵⁾による単結晶アルミナ、多結晶焼結アルミナ(表面粗度因子 $R=1.0\sim 1.36$)と熔融純鉄($[C]=0.001\text{mass}\%$, $[S]=0.001\text{mass}\%$)に関する1873K、 H_2 雰囲気における実験値 θ_{IM} を用いて(1)、(2)式から ϕ_{IM} を求めた。この際、 σ_I としてNogiら⁶⁾、荻野ら⁷⁾による推奨値 $750 \cdot 10^{-3}\text{N/m}$ (1873K)、 σ_M として上記の熔融純鉄試料(鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会の標準試料)による荻野ら⁸⁾の実験値 $1710 \cdot 10^{-3}$

N/m (1873K, H₂雰囲気)を用いた。Rは固体表面の実面積と見かけの幾何学的面積との比を表し、野城⁹⁾の触針法(3 μm径の針)による測定値である。Fig. 1にこのφ_{IM}に対するR, 粒界有無の影響をまとめた。この図からφ_{IM}に対する表面粗さの影響は大きい、粒界有無の影響は小さいことが確認された。単結晶アルミナの場合、φ_{IM}=0.382であり、多結晶焼結アルミナの場合、φ_{IM}は次式で表せた。

$$\phi_{IM} = 0.351 - 0.507 \cdot (R - 1) \dots \dots \dots (3)$$

2・2・2 φ_{IM}に対する溶鉄中硫黄量, 酸素量の影響

Nogiら⁶⁾による多結晶焼結アルミナと溶融純鉄 ([C]=0.05mass%, [O]=0.0018mass%)に関する1873K, H₂雰囲気における実験値σ_M, θ_{IM}を用いて、また荻野ら⁹⁾による多結晶焼結アルミナとFe-S合金 ([C]=0.1mass%, [S]=0.025~0.174mass%)に関する1873K, Ar雰囲気における実験値σ_M, θ_{IM}を用いて、(1), (2)式からφ_{IM}を求めた。この際、用いた溶融純鉄, Fe-S合金試料は、電解鉄, 炭素飽和鉄に所定量のFe-16mass%S合金を配合し、それを真空溶解し脱酸して得たものである。なお溶融純鉄のσ_Mとして、上記の試料に関するNogiら⁶⁾の実験値1760・10⁻³N/m(1873K, H₂雰囲気)を用いた。さらに荻野ら⁷⁾による多結晶焼結アルミナとFe-O合金 ([C]=0.001mass%, [S]=0.001mass%, [O]=0.0026~0.0762mass%)に関する1873K, Ar-H₂-H₂O雰囲気における実験値σ_M, σ_{IM}を用いて、(1), (2)式からφ_{IM}を求めた。このFe-O合金は、上記の溶融純鉄試料([C]=0.001mass%, [S]=0.001mass%-溶鋼溶滓部会の標準試料)と雰囲気中の酸素分圧を平衡させることにより得たものである。Fig. 2にこのφ_{IM}に対する[S], [O]の影響をまとめた。この図からφ_{IM}は[S]に影響されず一定値0.225を示すこと、また[O]≤0.015mass%の範囲ではφ_{IM}は一定値0.228を示すが、[O]≥0.015mass%の範囲では[O]の増加につれてφ_{IM}は1に近づくことがわかった。荻野ら⁷⁾は光学顕微鏡, EPMA観察から、溶鉄中の[O]の増加は溶鉄のアルミナ粒界中への粒界拡散を助長させること、さらにその侵入層厚みは[O]=0.0026, 0.0285, 0.0762mass%で、それぞれ0, 190~200, 350~380μmであることを明らかにした。これは上記のφ_{IM}の[O]による変化と非

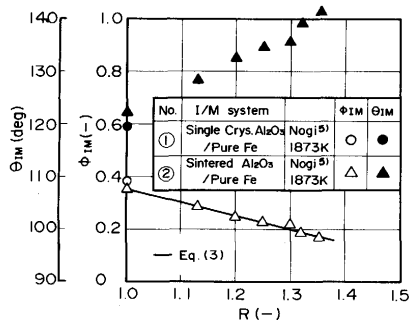


Fig. 1. Influence of surface roughness R on φ_{IM}, θ_{IM} in Al₂O₃ (I) /Fe (M) system. Pure Fe: [C]=0.001, [S]=0.001mass%.

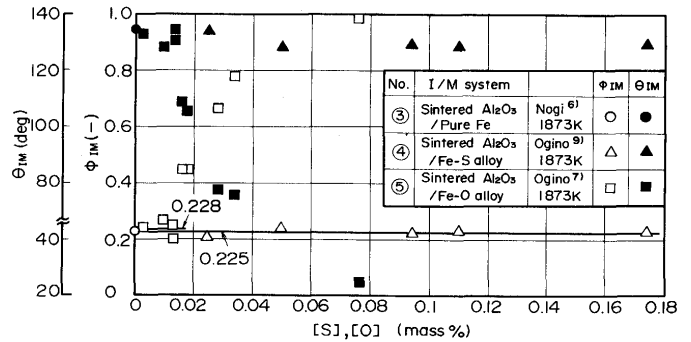


Fig. 2. Influence of [S], [O] on φ_{IM}, θ_{IM} in Al₂O₃ (I) /Fe (M) system. Pure Fe: [C]=0.05, [O]=0.0018mass%. Fe-S alloy: [C]=0.1, [S]=0.025~0.174mass%. Fe-O alloy: [C]=0.001, [S]=0.001, [O]=0.0026~0.0762mass%.

常によく対応する。またφ_{IM}に対する溶鉄中の炭素量[C]の影響については、ここで取り扱った[C]≤0.1mass%の範囲では見いだせなかった。なお(3)式から、ここで用いた多結晶焼結アルミナのRは1.25程度と推定された。

2・2・3 σ_{IM}の推算方法

[S]≤0.18mass%, [O]≤0.015mass%の範囲では、φ_{IM}はRだけに依存し、(3)式から求まる。よってσ_Mに関する次式¹⁰⁾を用いれば、先のGirifalco and Good⁴⁾の関係式によるσ_{IM}の推算が可能となる。

$$\sigma_M = [1910 - 825 \cdot \log_{10}(1 + 210 \cdot [O]) - 540 \cdot \log_{10}(1 + 185 \cdot [S])] \cdot 10^{-3} \text{ N/m} \dots \dots \dots (4)$$

3. 溶鉄-溶融スラグ間の界面張力σ_{MS}

3・1 σ_{MS}に関するGirifalco and Goodの関係

Utigardら¹¹⁾¹²⁾, Crambら³⁾は前述したGirifalco and Good⁴⁾の関係式を溶融金属-溶融スラグ系に適用してφ_{MS}を求め、それぞれ0.41~0.82, 0.5~0.6程度の値を得ている。特にCrambら³⁾はGayeら¹³⁾による実験値を用いて、溶鉄とSiO₂-Al₂O₃-CaO系融体, Al₂O₃-CaF₂-CaO系融体に関するφ_{MS}に対する溶融スラグ組成(質量分率X_i基準)の影響を重回帰分析から求めた。この際、[S]≤0.735mass%, [O]≤0.0209mass%の範囲では、φ_{MS}は[S], [O]に依存しないことを明らかにした。すなわち溶鋼(M)とN元系溶融スラグ(S)(構成成分i, j, ……)との界面張力σ_{MS}は次式で表せるとした。

$$\sigma_{MS} = \sigma_M + \sigma_S - 2 \cdot \phi_{MS} (\sigma_M \cdot \sigma_S)^{(1/2)} \dots \dots \dots (5)$$

$$\phi_{MS} = \sum_{i=1}^N \phi_{MS(i)} \cdot X_i \dots \dots \dots (6)$$

ここでσ_Sは溶融スラグの表面張力, φ_{MS}は界面の結合様式に係わる定数である。Crambら³⁾の手法ではそれぞれの系においてφ_{MS(i)}(i=Al₂O₃, CaO)の値が異なるという問題点がある(Table 1参照)。そこでここではφ_{MS}に対する溶融スラグ組成(モル分率X_i基準)の影響に対して、溶融スラグを

Table 1. Estimated values of $\phi_{MS(i)}$, $\phi_{S(i)I}$ in Eq. (7), (10).

Melts S(i)	σ_i ($\times 10^{-3} \text{N/m}$)	Θ_{IM} (deg)	$\phi_{MS(i)}$ (-)		$\phi_{S(i)I}$ (-)
			Cal./Eq.(7)	Cal./Cramb ³⁾	Cal./Eq.(10)
SiO ₂	400 ¹⁹⁾ *	116 ⁸⁾ *	0.576	0.597	0
Al ₂ O ₃	750 ⁶⁾ 7)*	118 ⁸⁾ *	0.399	0.468**0.373***	0.947 ²⁾
MgO	710 ⁶⁾ *	96 ⁸⁾ *	0.687		0.601
CaO		104 ⁸⁾ *	0.607	0.581**0.690***	0.545
Na ₂ O					0.475
CaF ₂	285 ¹⁶⁾	50 ¹⁶⁾	0.326	0.390	0.602

* : I / Solid state, ** : S/SiO₂-Al₂O₃-CaO Melt, *** : S/Al₂O₃-CaF₂-CaO Melt, T. range : 1813-1873K(Fe(M)/Melt(S) system), 1773-1873K(Melt(S)/Al₂O₃(I) system)

構成する成分間の相互作用も考慮に入れて補正した次式を、便宜上、用いる。

$$\phi_{MS} = \sum_{i=1}^N \phi_{MS(i)} \cdot X_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \phi_{MS(ij)} \cdot X_i X_j \dots\dots\dots (7)$$

3・2 従来の実験結果に基づく検討

溶鉄と溶融スラグとの界面張力に関する従来の実験値を用いて、まず(5)式から ϕ_{MS} を求め、さらに(7)式から $\phi_{MS(i)}$, $\phi_{MS(ij)}$ を求めた。つぎにこれを用いて、 ϕ_{MS} に対する[S]の影響、先のGirifalco and Good⁴⁾の関係式による σ_{MS} の推算方法の妥当性を検討した。

3・2・1 ϕ_{MS} に対する溶鉄中硫黄量の影響

溶鉄([C]=0.03~0.16mass%, [S]=0.001~0.028mass%)とAl₂O₃-CaO系融体($X_{Al_2O_3}/X_{CaO}$ =0.460~0.795)に関する実験値 σ_{MS} (同時に σ_M , σ_S , α_{MS} も既知)^{14)~17)}を用いて(5)式から ϕ_{MS} を求めた。Fig. 3にこの ϕ_{MS} に対する[S]の影響をまとめた。またGaye¹³⁾の実験値 σ_{MS} からCramb³⁾が推算した ϕ_{MS} に対する[S]の影響も併記した。この図から[S] ≤ 0.028mass%なる範囲で、Cramb³⁾と同様に ϕ_{MS} は[S]に依存しないことが再確認された。

3・2・2 σ_{MS} の推算方法

足立¹⁵⁾による溶鉄([C]=0.11~0.16mass%, σ_M =1540・10⁻³N/m)とAl₂O₃-CaO系融体, Al₂O₃-MgO-CaO系融体, Al₂O₃-MgO-CaO-Na₂O系融体, SiO₂-Al₂O₃-

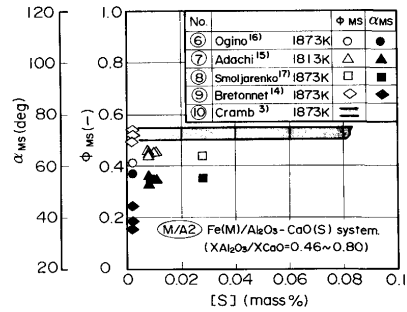


Fig. 3. Influence of [S] on ϕ_{MS} , α_{MS} in Fe (M) /Al₂O₃-CaO (S) system.

MgO-CaO系融体に関する1813K, Ar雰囲気における実験値, 荻野¹⁶⁾による溶鉄(炭素含有, [O]=0.01mass%, σ_M =1685・10⁻³N/m)とAl₂O₃-CaF₂系融体, Al₂O₃-CaO系融体, CaF₂-CaO系融体, Al₂O₃-CaF₂-CaO系融体に関する1873K, Ar雰囲気における実験値, Smoljarenko¹⁷⁾による溶鉄(アームコ鉄, σ_M =1350・10⁻³N/m)とAl₂O₃-CaO系融体, Al₂O₃-MgO-CaO系融体, SiO₂-Al₂O₃-CaO系融体, SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaO系融体に関する1873Kにおける実験値, Manyugin¹⁸⁾による溶鉄([C]=0.14mass%, [S]=0.023mass%, σ_M =1371・10⁻³N/m)とSiO₂-Al₂O₃-CaF₂-MgO-CaO系融体に関する1873K, Ar雰囲気における実験値 σ_{MS} (同時に σ_M , σ_S , α_{MS} も既知)を用いて、まず(5)式から ϕ_{MS} を求め、さらに(7)式に基づく ϕ_{MS} に対する溶融スラグ組成の影響を重回帰分析から求めた。この際、用いた溶鉄試料は、電解鉄を真空溶解し、炭素飽和鉄(または炭素を含

Table 2. Estimated values of $\phi_{MS(i)}$, $\phi_{S(i)I}$ in Eq. (7), (10).

No	Melts S(ij)	$\phi_{MS(ij)}$ (-)		No	Melts S(ij)	$\phi_{S(i)I}$ (-)	
		Cal./Eq(7)	Cal./Eq(10)			Cal./Eq(7)	Cal./Eq(10)
S1	SiO ₂ -MgO	-1.701	1.292	SA	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0.338	-0.609
S2	SiO ₂ -CaO	-0.675	1.564	SF	SiO ₂ -CaF ₂	-	0.755
S6	SiO ₂ -Na ₂ O	-	1.156				
A1	Al ₂ O ₃ -MgO	-0.270	-	AF	Al ₂ O ₃ -CaF ₂	-0.892	-
A2	Al ₂ O ₃ -CaO	-0.391	0.705	F2	CaF ₂ -CaO	0	0

T. range : 1813-1873K(Fe(M)/Melt(S) system), 1773-1873K(Melt(S)/Al₂O₃(I) system)

Table 3. Comparison of estimated values of σ_{MS} , ϕ_{MS} , α_{MS} based on Eq. (5), (7), (8) with previously obtained values in Fe (M) /multi-component melt (S) system.

No.	M/S system	Chemical compositions (-)					σ_S ($\times 10^{-3}$ N/m)		σ_{MS} ($\times 10^{-3}$ N/m)			ϕ_{MS} (-)		α_{MS} (deg)		
		XSiO ₂	XAl ₂ O ₃	XCaf ₂	XMgO	XCaO XNa ₂ O	Mea.	Cal./Nakajima ²⁰⁾	Mea.	Cal./Eq(5)(7)	Cal./Cramb ³⁾	Mea.	Cal./Eq(7)	Mea.	Cal./Eq(8)	
M/AF2	Fe(M)/Al ₂ O ₃ -CaF ₂ -CaO(S) 1873K, Ogino ¹⁶⁾		0.866		0.134		291.8	282.1	1438.2	1466.7	1309.1	0.384	0.364	29.3	36.9	
				0.742		0.258		304.8	293.5	1384.6	1418.7	1257.5	0.423	0.398	8.3	24.0
			0.148	0.582		0.270		306.4	326.1	1513.6	1518.1	1254.0	0.333	0.320	51.4	58.3
			0.202	0.431		0.367		315.0	358.7	1493.0	1521.0	1210.6	0.348	0.337	48.0	57.4
			0.254	0.284		0.462		368.8	397.7	1482.1	1488.0	1165.4	0.363	0.364	51.1	54.4
M/SAF II	Fe(M)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-CaO-Na ₂ O(S) 1813K, Adachi ¹⁵⁾		0.305	0.141		0.554		412.2	442.8	1477.3	1438.9	1119.1	0.372	0.400	53.4	49.9
			0.355			0.645		590.9	601.7	1454.1	1394.6	1072.3, 1145.9	0.412	0.444	57.3	51.8
			0.339		0.081	0.569	0.011	583.6	560.7	1246	1258.9		0.463	0.453	50.8	50.4
			0.335		0.080	0.563	0.023	580.5	558.3	1249	1265.8		0.461	0.449	49.7	51.1
			0.324		0.079	0.543	0.057	570.1	549.9	1257	1287.9		0.455	0.436	50.2	53.2
M/SAF II	Fe(M)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-CaO(S) 1873K, Smoljarenko ¹⁷⁾		0.056	0.324		0.544		570.7	549.5	1260	1267.5		0.454	0.447	50.2	50.9
			0.109	0.306		0.514		555.3	536.0	1258	1278.2		0.453	0.439	49.3	51.6
			0.165	0.287		0.481		537.9	521.0	1291	1286.9		0.432	0.432	51.5	52.1
			0.068	0.277		0.604		471	566.3	1130	1120.6		0.433	0.455	53	54.5
			0.067	0.262		0.572		475	550.9	1140	1104.6		0.428	0.462	54	52.5
M/SAF II	Fe(M)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-CaO(S) 1873K, Manyugin ¹⁸⁾		0.065	0.243		0.531		481	534.7	1140	1084.9		0.429	0.471	54.5	49.8
			0.168	0.246		0.536		470	534.2	1120	1139.0		0.439	0.439	51.5	55.8
			0.164	0.233		0.505		468	520.4	1122	1134.6		0.438	0.439	52	55.0
			0.160	0.215		0.466		473	506.5	1128	1129.2		0.435	0.440	52.5	54.0
			0.197	0.070	0.045	0.132	0.556	472	452.4	1189.4	1113.9		0.406	0.450	57.9	47.2

σ_M : 1685.5x10⁻³N/m /Ogino¹⁶⁾, 1540 x10⁻³N/m /Adachi¹⁵⁾, 1350 x10⁻³N/m /Smoljarenko¹⁷⁾, 1371 x10⁻³N/m /Manyugin¹⁸⁾

む鉄)で脱酸して得たもの¹⁵⁾¹⁶⁾および一般鋼¹⁷⁾¹⁸⁾である。

Table 1, 2 にこれらの ϕ_{MS} に関するパラメータ ${}^0\phi_{MS(i)}$, $\phi_{MS(ij)}$ を示した。純粋酸化物 SiO_2 , Al_2O_3 , CaF_2 , MgO に対する ${}^0\phi_{MS(i)}$ は, Nogiら⁶⁾, Antipinら¹⁹⁾, 荻野ら⁷⁾¹⁶⁾の純粋酸化物の σ_i に関する推奨値および荻野ら⁸⁾¹⁶⁾の溶鉄とこれらの純粋酸化物との接触角 θ_{iM} の実験値から推定した値を目安値として用いた。なお $\phi_{MS(ij)}$ の値のうち, $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-CaF}_2$ に対する値は, それぞれ実験値がないため, Manyugin の実験値のみのために求められなかった。Table 3 にここで検討した溶鉄と熔融スラグ間の σ_{MS} の一部について, 実験値と (5), (7) 式による計算値, Crambら³⁾の (5), (6) 式による計算値を比較して示した。本計算結果のほうが Crambらの結果に比べて実験値に近い値を与える。 σ_M は (4) 式により, σ_S は前報²⁰⁾の方法により推算できる。よってこの σ_{MS} の推算により溶鉄と熔融スラグとの可視接触角 α_{MS} も力学的平衡から (8) 式によって推算できる。

$$\sigma_{MS} = [\sigma_M^2 + \sigma_S^2 - 2 \cdot \sigma_M \sigma_S \cdot \cos \alpha_{MS}]^{(1/2)} \dots\dots\dots (8)$$

この結果も Table 3 に示した。なお Fig. 4, 5 に $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$

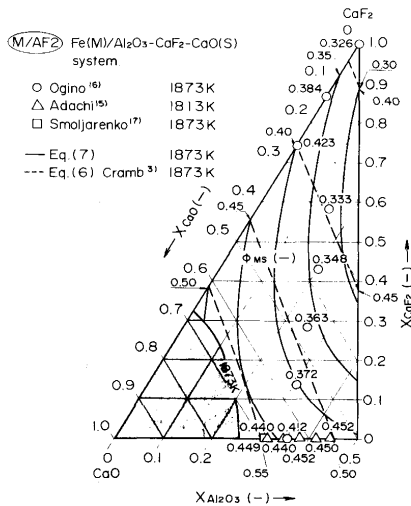


Fig. 4. Comparison of iso- ϕ_{MS} curves based on Eq. (7) and Eq. (6) (Cramb³⁾) with previously obtained values in Fe (M) / $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-CaO}$ (S) system.

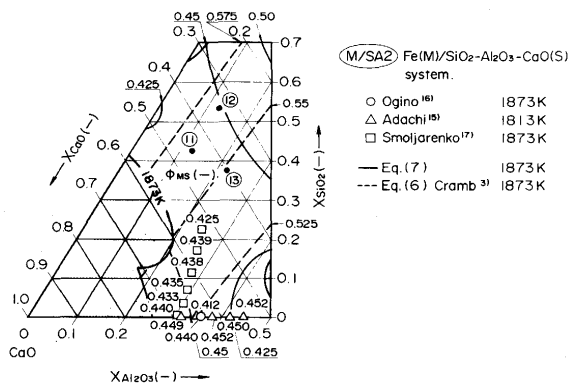


Fig. 5. Comparison of iso- ϕ_{MS} curves based on Eq. (7) and Eq. (6) (Cramb³⁾) with previously obtained values in Fe (M) / $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (S) system.

-CaO系融体 (1873K), $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系融体 (1873K) の ϕ_{MS} について, 実験値と (6), (7) 式による計算値を比較して示した。本計算結果のほうが Crambらの結果に比べて実験値に近い値を与える。

4. 接触直後の溶融スラグー固体アルミナ間の界面張力 σ_{SI}

4.1 σ_{SI} に関する Girifalco and Good の関係

前章と同様に, Girifalco and Good⁴⁾によれば, N元系溶融スラグ (S) (構成成分 i, j, \dots) と固体アルミナ (I) の異相間の界面張力 σ_{SI} は次式で与えられる。

$$\sigma_{SI} = \sigma_i + \sigma_s - 2 \cdot \phi_{SI} (\sigma_i \cdot \sigma_s)^{(1/2)} \dots\dots\dots (9)$$

$$\phi_{SI} = \sum_{i=1}^N {}^0\phi_{S(i)I} \cdot X_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \phi_{S(ij)I} \cdot X_i X_j \dots\dots\dots (10)$$

ここで ϕ_{SI} は界面の結合様式に係わる定数であり, 溶融スラグ組成 (モル分率 X_i 基準) の影響に対して溶融スラグを構成する成分間の相互作用も考慮に入れて補正した。

4.2 実験および実験結果に基づく検討

介在物吸収に係わる接触直後の溶融スラグと固体アルミナとの界面張力 σ_{SI} , 接触角 θ_{SI} については, 原ら²¹⁾による多結晶焼結アルミナと $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 系融体, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系融体, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系融体, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-CaO}$ 系融体に関する 1773K, 1823K, 1873K, Ar 雰囲気における実験値があるのみである。そこで著者も 2~4 元系融体と多結晶焼結アルミナとの接触直後の接触角の測定を行った。これらの実験値を用いて, まず (9) 式から ϕ_{SI} を求め, さらに (10) 式から ${}^0\phi_{S(i)I}$, $\phi_{S(ij)I}$ を求めた。つぎにこれを用いて, 先の Girifalco and Good⁴⁾の関係式による σ_{SI} の推算方法の妥当性を検討した。

4.2.1 接触直後の接触角の測定

実験は高温顕微鏡内の黒鉛製支持台上に黒鉛板と多結晶焼結アルミナ板を並べて設置し, その黒鉛板上でスラグ試料 (3 mm × 3 mm × 3 mm) を所定条件 (1723K, 1773K, 1823K, Ar 雰囲気) で溶融球状化させた後, 支持台を傾斜させて溶融スラグをアルミナ板上に移動させ, 直ちに支持台を水平にすることにより行った。ガラス窓を通して装着したモータードライブカメラを用いて, 接触後約 0.5s 時点から 0.35s 毎に写真撮影を行い, これから溶融スラグとアルミナ板との接触直後の接触角を求めた。実験手法から前進接触角に近い値を求めている可能性もあり, ある程度の任意性がつきまとうのはやむを得ない。多結晶焼結アルミナ板は平滑であり, その表面粗さは触針法 (5 μm 径の針) で数 μm 程度である。スラグ試料は SiO_2 , Al_2O_3 , CaF_2 , CaO , MgO , Na_2O より構成される 2~4 元系融体である。この 2~4 元系融体と多結晶焼結アルミナとの接触直後 $t=0.5\text{s}$ の接触角 θ_{SI} の実験値を, 前述の原ら²¹⁾による実験値とともに Table 4 に示した。

Table 4. Comparison of estimated values of σ_{S1} , ϕ_{S1} , θ_{S1} at $t=0.5s$ based Eq. (9), (10) with previously obtained values and with this experimental values in multi-component melt (S) / Al_2O_3 (I) system.

No.	S/I system	Chemical compositions (-)						σ_S ($\times 10^{-3} N/m$)		$\sigma_{S1}(t=0.5s)$ ($\times 10^{-3} N/m$)		$\Phi_{S1}(t=0.5s)$ (-)		$\Theta_{S1}(t=0.5s)$ (deg)		$\Theta_{S1}(t=0s)$ (deg)	
		X SiO_2	X Al_2O_3	X CaF_2	X MgO	X CaO	X Na_2O	Cal./Nakajima ²⁰⁾	Mea.	Cal./Eq.(9)(10)	Mea.	Cal./Eq.(10)	Mea.	Cal./Eq.(11)	Mea.	Mea.	
SA2/I	$SiO_2-Al_2O_3-CaO(S)$ $Al_2O_3(I)$ 1773K, Hara ²¹⁾	0.423	0.125					473.8	472.2	421.6	0.630	0.673	54.1	46.1	111.5		
		0.433				0.567		490.7	390.0	399.6	0.701	0.693	42.8	44.4	97.9		
		0.454	0.059			0.486		468.2	425.3	424.2	0.669	0.670	46.1	45.9	108.6		
			0.355			0.645		610.7	247.3	211.1	0.823	0.849	34.6	28.1	96.7		
SA2/I	$SiO_2-Al_2O_3-CaO(S)$ $Al_2O_3(I)$ 1823K, Hara ²¹⁾	0.423	0.125			0.453		473.7	401.3	421.6	0.690	0.673	42.6	46.1	103.3		
		0.532	0.125			0.342		433.7	540.4	523.1	0.564	0.579	61.1	58.5	101.6		
SAF11/I	$SiO_2-Al_2O_3-CaF_2$ $-MgO-CaO-Na_2O(S)$ $Al_2O_3(I)$ 1823K, This experiment	0.035	0.287		0.005	0.673		602.9	250.3	265.1	0.820	0.809	34.0	36.5			
		0.010	0.197	0.073		0.720		455.8	380.0	347.8	0.706	0.734	35.7	28.1			
		0.458	0.002	0.065	0.392	0.084		363.4	449.7	448.9	0.636	0.636	34.3	34.1			
		0.259	0.121	0.233	0.061	0.203	0.104	305.0	464.2	453.1	0.618	0.629	20.4	13.3			
		0.414	0.075	0.031	0.055	0.303	0.100	377.4	465.5	472.2	0.622	0.616	41.1	42.6			
SAF11/I	$SiO_2-Al_2O_3-CaF_2$ $-CaO(S)$ $Al_2O_3(I)$ 1873K, This experiment	0.035	0.287		0.005	0.673		598.8	248.5	264.7	0.821	0.809	33.1	35.9			
		0.010	0.197	0.073		0.720		451.4	346.4	347.5	0.735	0.734	26.6	26.9			

$\sigma_I : 750.0 \times 10^{-3} N/m / \text{Nogi}^{6)}, \text{Ogino}^{7)}$

4.2.2 σ_{S1} の推算方法

接触直後の θ_{S1} の測定時点 ($t=0.5s$) において、すでに力学的平衡が成立しているとすれば、原ら²¹⁾, 著者の実験値 θ_{S1} および既知の σ_I , σ_S を用いて、まず(11)式からそれぞれの系に対する σ_{S1} が求められる。

$$\sigma_{S1} = \sigma_I - \sigma_S \cdot \cos \theta_{S1} \dots \dots \dots (11)$$

そこでまず(9)式から ϕ_{S1} を求め、さらに(10)式に基づく ϕ_{S1} に対する溶融スラグ組成の影響を重回帰分析から求めた。これらの ϕ_{S1} に関するパラメータ $\phi_{S(I)I}$, $\phi_{S(I)I}$ をTable 1, 2に示した。純粋酸化物 Al_2O_3 に対する $\phi_{S(I)I}$ は、原ら²²⁾が純金属の固体-液体界面に関して得た値0.947をそのまま Al_2O_3 の場合にも適用した。なお $\phi_{S(I)I}$ の値のうち、 Al_2O_3-MgO , $Al_2O_3-CaF_2$ に対する値は、希薄成分であるために精度上求められなかった。Table 4にここで検討した溶融スラグと多結晶焼結アルミナに関する σ_{S1} の一部について、測定された θ_{S1} から求めた実験値と(9), (10)式による計算値を比較して示した。実験値と計算値の一致は良好である。 $\sigma_I=750 \cdot$

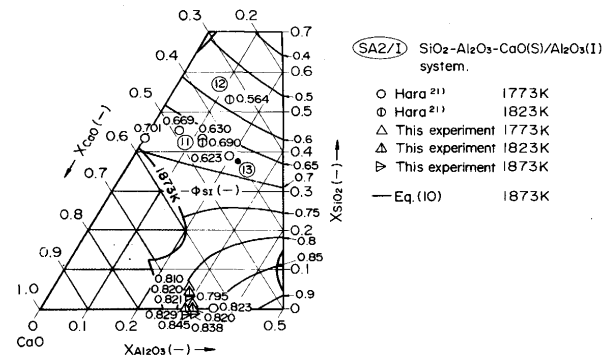


Fig. 7. Comparison of iso- ϕ_{S1} curves based on Eq. (10) with previously obtained values and with this experimental values in $SiO_2-Al_2O_3-CaO$ (S) / Al_2O_3 (I) system.

$10^{-3} N/m$ と前報²⁰⁾の方法による σ_S の推算値を用いれば、この σ_{S1} の推算により θ_{S1} も(11)式から推算できる。この結果もTable 4に示した。なおFig. 6, 7に $Al_2O_3-CaF_2-CaO$ 系融体(1873K), $SiO_2-Al_2O_3-CaO$ 系融体(1873K)の ϕ_{S1} ($t=0.5s$)について、実験値と(10)式による計算値を比較して示した。実験値と計算値の一致は良好である。

5. 固体酸化物吸収特性指標 $\cos \theta_{IM}$

5.1 固体酸化物の溶融スラグへの移行状態と界面自由エネルギー変化 ΔG との関係

従来、平衡論的観点から介在物の移行状態と界面張力の関係が取り扱われてきた。すなわちKozakevitchら²⁾, Crambら³⁾は介在物の移行に伴う界面の幾何学的形状の変化を考慮しなくてすむ薄い平板状介在物の場合について、 ΔG は単純に次式で表せるとした。

$$\Delta G = 2(\sigma_{S1} - \sigma_{IM}) = 2\sigma_{MS} [-(\sigma_{IM} - \sigma_{S1}) / \sigma_{MS}] \dots \dots (12)$$

しかし種々の形の介在物が存在する現実の過程では、界面での介在物の位置Zの変化によって界面の形、すなわち各相間の界面の面積が変化する。そこで球形(半径 R_1)の介在

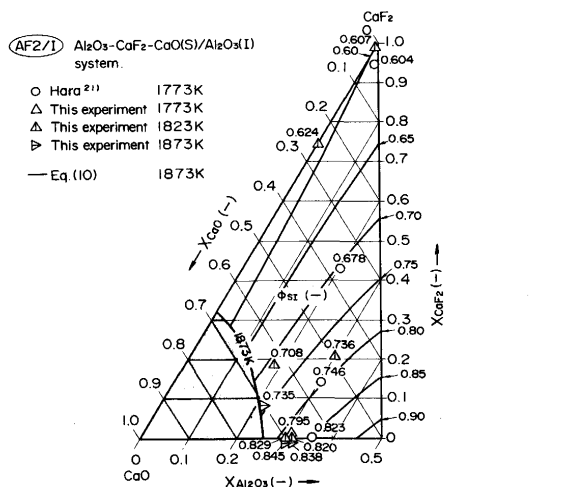


Fig. 6. Comparison of iso- ϕ_{S1} curves based on Eq. (10) with previously obtained values and with this experimental values in $Al_2O_3-CaF_2-CaO$ (S) / Al_2O_3 (I) system.

物が溶鉄から熔融スラグへ移行するという比較的簡単な場合について、移行に伴う界面形状の変化を考慮に入れた界面自由エネルギー変化 ΔG を与える式を導出した。

$$\Delta G = -\pi(2R_1Z - Z^2) \cdot \sigma_{MS} + 2\pi R_1Z \cdot \sigma_{SI} + 2\pi R_1(2R_1 - Z) \cdot \sigma_{IM} \quad (13)$$

さらにこの ΔG に起因する介在物への作用力 F をEnghら²³⁾の考え方を基に導出すれば、次式を得る。

$$F = \partial \Delta G / \partial Z = -2\pi(R_1 - Z) \cdot \sigma_{MS} + 2\pi R_1 \cdot (\sigma_{SI} - \sigma_{IM}) = 2\pi R_1 \cdot \sigma_{MS} \cdot [Z/R_1 - 1 - (\sigma_{IM} - \sigma_{SI})/\sigma_{MS}] \quad (14)$$

ここで力の符号は下向きが正である。この式から介在物と熔融スラグとの間において、移行初期に F は吸引力として働きそれがしだいに減少し、 $Z > Z_p$ では F は反発力として働くことができる。すなわち、

$$\begin{aligned} F < 0 & \quad 0 \leq Z < Z_p & \quad \text{吸引力} \\ F = 0 & \quad Z = Z_p \\ F > 0 & \quad Z_p < Z \leq 2R_1 & \quad \text{反発力} \end{aligned}$$

ただし $Z_p = R_1 \cdot [1 + (\sigma_{IM} - \sigma_{SI})/\sigma_{MS}] \quad (15)$

よって介在物の熔融スラグへの吸収特性を表す指標として、 σ_{MS} に加えてつぎの $\cos\theta_{IMS}$ があげられる¹⁾。

$$\cos\theta_{IMS} = (\sigma_{IM} - \sigma_{SI})/\sigma_{MS} \quad (16)$$

介在物が溶鉄より熔融スラグに濡れやすい場合 $\cos\theta_{IMS} > 0$ となり、その逆の場合 $\cos\theta_{IMS} < 0$ となる。

5・2 吸収特性指標 $\cos\theta_{IMS}$ におよぼす諸要因の影響

前章までの検討から、溶鉄組成(特に[S], [O])、熔融スラグ組成を与えれば、(1), (3)~(5), (7), (9), (10)式から σ_{IM} , σ_{MS} , σ_{SI} が推算できる。そこで代表的な $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 3元系熔融スラグを例にとり、原ら²¹⁾(一部、Kozakevitchら²⁾による θ_{SI} の接触直後からの時間変化の実験値を用いて、 $\cos\theta_{IMS}$ の時間変化に対する[S], ϕ_{IM} (R と関連)、 ϕ_{MS} (熔融スラグ組成と関連)、温度 T の影響について検討した。Fig. 8にその結果をまとめた。図から明らかなように、[S]が大きくなれば $\cos\theta_{IMS}$ は減少し、この傾向は接触直後が著しい。 ϕ_{IM} も同様の傾向を示す。またこの系

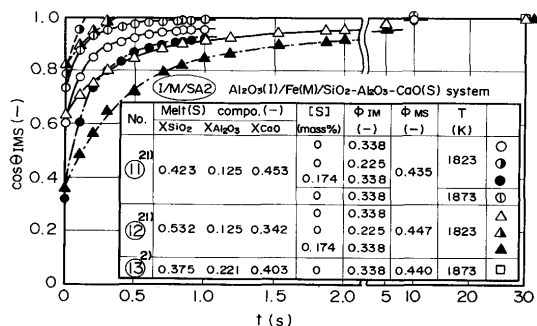


Fig. 8. Influence of [S], ϕ_{IM} and T on variation of $\cos\theta_{IMS}$ with time in Al_2O_3 (I) / Fe (M) / $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (S) system.

では SiO_2 が増加すれば $\cos\theta_{IMS}$ は減少し、この傾向は接触後 $t=0.1\text{s}$ 以降に著しい。また温度が低下すれば、 $\cos\theta_{IMS}$ は減少することも明らかになった。さらに約10~30sで平衡に達することもわかった。

6. 結言

熔融スラグによるアルミナ系介在物の吸収に係わる界面張力の推算方法について検討し、以下の結論を得た。

(1) Girifalco and Good⁴⁾による異相間の界面エネルギーの関係式を基に、固体アルミナ-溶鉄間の界面張力、溶鉄-熔融スラグ間の界面張力、接触直後の熔融スラグ-固体アルミナ間の界面張力の概略推算方法を提案した。また従来および本研究の実験結果を用いてその妥当性を確認した。

(2) 球形介在物が溶鉄から熔融スラグへ移行する場合の界面自由エネルギー変化、さらにそれによる作用力の式を導出した。溶鉄中の[S]の増加、固体アルミナの表面粗度 R の低下、熔融スラグ中の SiO_2 の増加、系の温度の低下は、この式を基にした吸収特性指標 $\cos\theta_{IMS}$ を減少させ、結果的に上記の作用力を低下させることがわかった。

文 献

- 1) K.Nakajima and K.Okamura :4th Int. Conf. on Molten Slags and Fluxes, Sendai, (1992), p.505
- 2) P.Kozakevitch and M.Olette: Production and application of clean steels, (1972), p.42 [The Iron and Steel Institute, London]
- 3) A.W. Cramb and I.Jimbo: Iron Steelmaker, **16** (1989)6, p.43
- 4) L.A.Girifalco and R.J.Good: J.Phys. Chem., **61** (1957), p.904
- 5) 荻野和己,野城 清:学振 19委-9865,反応-393(昭和50年9月)
- 6) K.Nogi and K.Ogino: Can. Metall. Q., **22** (1983), p.19
荻野和己,野城 清,山瀬 治:鉄と鋼, **66** (1980), p.179
- 7) 荻野和己,野城 清,越田幸男:鉄と鋼, **59** (1973), p.1380
- 8) 荻野和己,足立 彰,野城 清:鉄と鋼, **59** (1973), p.1273
- 9) 荻野和己,野城 清,中川大隆:鉄と鋼, **61** (1975), S490
- 10) 荻野和己,野城 清,細田千秋:鉄と鋼, **69** (1983), p.1989
- 11) T.Utigard and J.M.Toguri: Metall. Trans. B, **18B** (1987), p.695
- 12) T.Utigard, J.M.Toguri and K.Grjotheim: Can. Metall. Q., **26** (1987), p.129
- 13) H.Gaye, L.D.Lucas, M.Olette and P.V.Riboud: Can. Metall. Q., **23** (1984), p.179
- 14) J.L.Bretonnet, L.D.Lucas and M.Olette: C.R.Acad. Sc. Paris, t.280, (1975), Serie C, p.1169
- 15) 足立 彰, 荻野和己, 末滝哲郎, 斎藤哲也: 鉄と鋼, **51** (1965), p.1857
- 16) 荻野和己, 原 茂太: 鉄と鋼, **63** (1977), p.2141
- 17) V.D.Smoljarenko, A.M.Yakushev and F.P.Edneral: Izv. VUZ. Chern. Metall., (1965)3, p.36
- 18) A.P.Manyugin, G.A.Sokolov, A.G.Sergeev and E.M.Tonkikh: Izv. VUZ. Chern. Metall., (1980)9, p.36
- 19) V.G.Antipin, V.I.Chebotaev, V.F.Korotkikh, L.Y.Fedoseeva and N.F.Bakhcheev: Izv. Akad. Nauk. SSSR. Met., (1978)1, p.62
- 20) 中島敬治: 鉄と鋼, (投稿中)
- 21) 原 茂太, 内山 滋, 荻野和己: 学振 19委・介在物-物化 8 (平成4年9月)
- 22) 原 茂太, 花尾史, 荻野和己: 日本金属学会誌, **57** (1993), p.164
- 23) T.A.Engh, H.Sandberg, A.Hultkvist and L.G.Norberg: Scand. J. Metall., **1** (1972), p.103