

溶鉄, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-MnS}$ 系スラグおよび MnS基硫化物相互間の界面張力

孫 海平*・伊藤 礼輔*²・中島 邦彦*・森 克巳*

Interfacial Tensions between Mutual Interfaces of Liquid Iron,
 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-MnS}$ Slags and MnS Based Sulfide

Haiping SUN, Reisque ITO, Kunihiko NAKASHIMA and Katsumi MORI

Synopsis : Interfacial tensions between liquid $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{sat})$ slag/liquid iron of varying sulfur content, MnS based sulfide/liquid iron, and $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{sat})$ slag/MnS based sulfide were studied at 1550°C using Sessile Drop Method. The interfacial tensions, σ , between liquid $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slag/liquid iron were found to be 0.164 to 1.10 N/m, depending on sulfur and oxygen contents in liquid iron and they were expressed by the following equation as a function of sulfur and oxygen activities :

$$1.07 - \sigma = 0.235 \ln(1 + 10a_s + 120a_o)$$

Precipitation of MnS based sulfide under the condition of adding more than 20mass% MnS to the slag was observed to occur at the slag-metal interface. The interfacial tensions between MnS based sulfide/liquid iron as well as $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{sat})$ slag/MnS based sulfide were found to be 0.114 and 0.077 N/m, respectively.

Key words : interfacial tension ; manganese silicate ; manganese sulfide ; inclusion ; precipitation.

1. 緒言

溶鉄と熔融スラグ間の界面特性は界面を通しての物質移動反応や連铸モールド内での非金属介在物の生成、浮上分離や初期凝固殻の形状またスラグの巻き込みなどに関連した重要な性質である。前報¹⁾²⁾の測定では、連続铸造用スラグの基本系である CaO-SiO_2 系スラグに種々のふっ化物および酸化物成分を単独で添加する方法で溶鉄—スラグ間の界面張力に及ぼす各々の成分の影響を調べた。

近年、 MnO-SiO_2 系介在物には若干の硫化物 (MnS) が含まれていること³⁾が知られ、硫化物系介在物の形態制御⁴⁾に関連して硫化物—酸化物複合介在物に関心が寄せられている。このような介在物の生成挙動は単純なマンガンシリケート介在物の場合と異なり、スラグ—溶鉄、スラグ—硫化物と溶鉄—硫化物間の界面張力とその生成機構に強い影響を与えると考えられる。そこで、本研究では $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグと溶鉄間の界面張力に及ぼす溶鉄中の硫黄の影響を調べるとともに、スラグ—硫化物および溶鉄—硫化物間の界面張力を測定した。さらに、溶鉄とスラグ共存条件でのMnS相の析出(挙動)を観察した。

2. 実験方法

界面張力の測定は静滴法(Sessile Drop Method)で行った。使用した測定装置の概略をFig.1に示す。丸底のアルミナるつぼ(内径30mm)に約17gの鉄試料を入れ、アルゴン気流中で加熱溶解した。測定温度の 1550°C に達すると、あらかじめ溶製したスラグ試料25gを溶鉄表面上に添加し、スラグが完全に溶解してから一定時間毎に溶鉄形状のX線撮影を行った。実験時間を50分にし、最後のX線撮影を行った直後、溶鉄、スラグをるつぼごと迅速に炉内から取り出し、水水中で冷却、凝固させた。得られた溶鉄、スラグ試料についてスラグ成分と溶鉄成分を分析した。

使用したX線源は医療用X線発生装置(定格150kV, 300 mA)で、X線源と試料、試料とフィルム間の距離はそれぞれ1.2mと0.2mである。試料とフィルムの上に白金吊線を取り付け、撮影された白金線を垂直方向の基準として試料写真の水平方向を決めた。読み取り顕微鏡(最小読み取りは 10^{-6} m)を用いて、溶鉄滴の任意の高さでの水平方向の長さを読み取った。Fig.2に測定例のひとつを示す。

測定用鉄試料は電解鉄を真空溶解したものを使用した。純酸化物をTable 1のように配合したマスタースラグにMnSを添加して予備溶製したものを界面張力測定用初期スラグ

平成7年3月8日受付 平成7年5月26日受理 (Received on Mar. 8, 1995; Accepted on May 26, 1995)

* 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

* 2 九州大学大学院生(現:川崎重工業(株)) (Graduate Student, Kyushu University, now Kawasaki Heavy Industries, Ltd.)

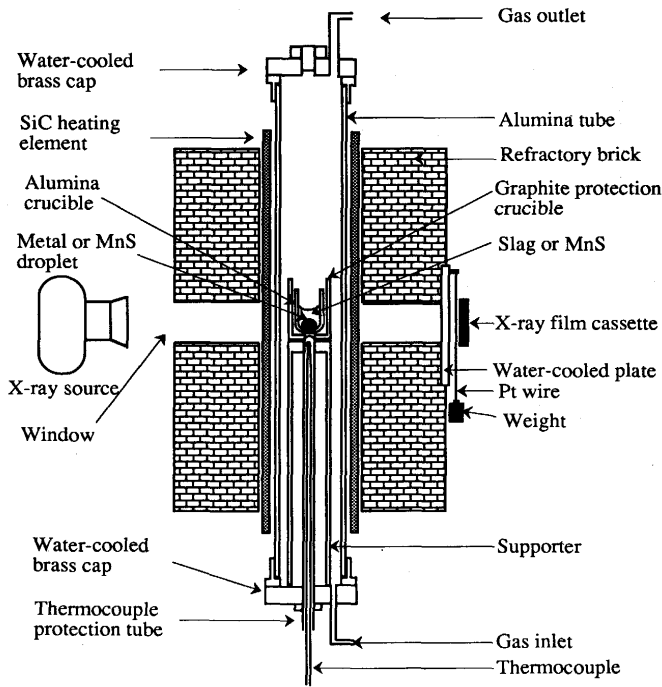


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

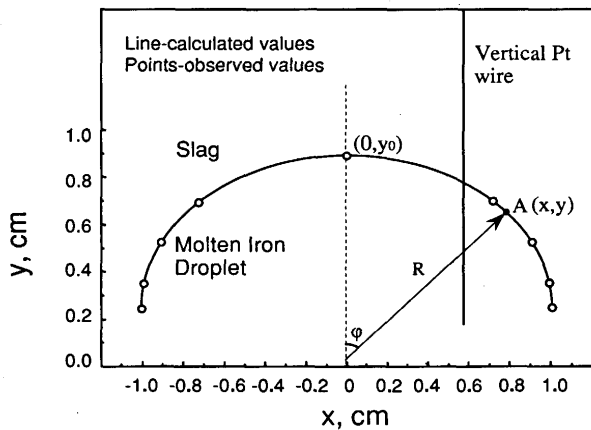


Fig. 2. An example showing parameters' determination by curve fitting.

Table 1. Slag composition (mass%)

MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO/SiO ₂
30	45	25	0.67
37.5	37.5	25	1.00
45.0	30	25	1.50

とした。実験中アルミナるつばからスラグへのアルミナの溶解込みによって、スラグ組成が大幅に変化するのを避けるために、Table 1 に示されるように予めスラグ中に飽和近くの約25%のアルミナを添加した。表に示したようにMnO/SiO₂の初期配合比は0.67, 1.00, 1.50であるが、アルミナの溶解により最終スラグ中のアルミナ濃度はTable 1 の値と約5%以下異なり、それにともないMnOとSiO₂が変化するが、結果の整理においては初期MnO/SiO₂比(以後これを塩

基度と称する。)および最終スラグのMnSの分析値を用いた。

3. 測定方法

界面張力の算出には接触角90°以上の場合には液滴の最大径および頂点から最大径までの高さを読み取り、Bashforth & Adamsの表を用いる方法で行った。90°以下の場合にはFig. 2 に示すように頂点から任意の高さでの液滴輪郭線の座標(x,y)を数点読み取り、次のような数値計算によるcurve fitting法を採用した。

スラグ、溶鉄両相間の界面での力の釣り合いはラプラスの式で表され、次式の関係が導かれる。

$$R = \frac{b}{\beta \frac{y_0 - y}{b} + 2 - \frac{b \sin \phi}{x}} \dots \dots \dots (1)$$

ここで

$$\beta = \frac{gb^2}{\sigma} (\rho_m - \rho_s) \dots \dots \dots (2)$$

φの微小変化によるxとyの微小変化は次式で与えられる。

$$dx = R \cos \phi d\phi \dots \dots \dots (3)$$

$$dy = -R \sin \phi d\phi \dots \dots \dots (4)$$

液滴の頂点を初期条件として次の値が与えられる。

- x = 0
- y = y₀
- φ = 0
- R = b

ここで、

- R : A点での曲率半径, m
- b : 頂点での曲率半径, m
- β : 形状パラメータ
- y₀ : 頂点での縦軸座標, m
- y : A点での縦軸座標, m
- x : A点での横軸座標, m
- φ : A点での法線と鉛直線間の角度
- σ : 両相間界面張力, N/m
- ρ_m : 溶鉄密度, kg m⁻³
- ρ_s : スラグ密度, kg m⁻³
- g : 重力加速度, kg m⁻¹ s⁻²

bとβの値を与えれば、(1)、(3)と(4)式の連立微分方程式より液滴の形状の数値計算ができる。Fig. 2 の実線は計算によって求めた溶鉄の輪郭で、○印が実測点である。計算値と実測値との誤差を次式で計算した。

$$\epsilon = \sum_{i=1}^N [(x,y)_{cal} - (x,y)_{obs}]^2 \dots \dots \dots (5)$$

ここで

ϵ : 誤差, m^2

N : 読み取った点の数(7~13点)

$(x,y)_{cal} - (x,y)_{obs}$: 実測点と計算の線との距離, m

計算した液滴の形状とフィルム面より(5)式を用いて直接読み取った溶鉄の輪郭と比較することによって実測溶鉄輪郭を表す最適な b と β の値を選び、(2)式によって界面張力を求めた。

なお、本解析における ϵ/N は $10^{-10}m^2$ 以下であり、この範囲では b と β がそれぞれ $\pm 0.62\%$ と $\pm 1.00\%$ 以内で変動し、生じる界面張力の誤差はそれぞれ $\pm 1.25\%$ と $\pm 1.00\%$ になる。

計算に必要な溶鉄の密度には $6.94kg/m^3$ 、硫化物の密度については測定値がないため、 FeS の密度($3.9kg/m^3$)を用いた。溶解スラグの密度には、測定後のスラグ組成に基づき文献値⁵⁾より求めた $3.31\sim 3.67kg/m^3$ を用いた。実験中のスラグ組成の変化によっても密度が変化するが、本実験においてはFig. 3, 4に示すように界面張力およびメタル組成がほぼ一定値になってから測定されたので、密度の変化による界面張力の変化はほぼ無視できる程度と考えられる。

4. 結果および考察

4.1 スラグ-溶鉄間の界面張力

スラグにMnSを添加した測定で実験温度に到達後の界面張力の時間変化をFig. 3に示す。界面張力は10分以後ほぼ一定値を示した。同一実験で界面張力と溶鉄組成を同時に調べるのは困難であったので、溶鉄組成の変化について別個に測定した。すなわち、 $1550^\circ C$ で、 $18g$ の $50\% MnO-15\% SiO_2-17\% MnS-17\% Al_2O_3$ スラグと $66g$ の $0.008\% S-0.307\% Mn-0.0085\% O-Fe$ メタルを用いた場合の溶鉄組成の経時変化をFig. 4に示す。この実験の初期スラグ組成とメタル組成間は平衡組成とかなり離れていたにもかかわらず、10分以後ほぼ平衡に達したと考えられる。以後の測定では初期条件をできるだけ平衡に近い組成のスラグおよび

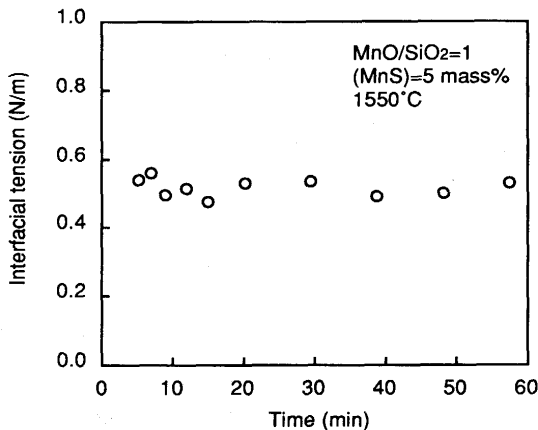


Fig. 3. Change of slag/metal interfacial tension with time.

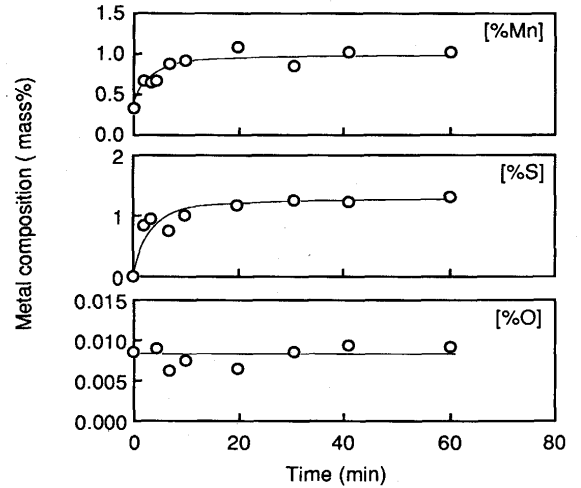


Fig. 4. Change of metal composition with time at $1550^\circ C$.

メタル試料を用いると同時に測定で20分以上の保持を行った。

MnO/SiO_2 の初期配合比別に界面張力および溶鉄中の各成分濃度をスラグ中のMnS濃度に対して図示したものがFig. 5, 6, 7である。図中の測定点には加硫、脱硫条件での結果が含まれているが、両者の間には特に差異は認められなかった。いずれの配合比の場合にもスラグ中のMnS濃度が増大するにつれて、特に2%前後まででは、界面張力の減少が顕著であり、その後、ゆっくり減少した。溶鉄中の硫黄はMnS濃度の増大とともに増大したが、これはMnSと溶鉄中の硫黄との平衡関係によるものと考えられる。[Mn]は MnO/SiO_2 が低い場合Fig. 7に見られるようにMnS増加と共に増大し、 MnO/SiO_2 が高い場合ではFig. 5, 6に見られるようにMnSが増加しても[Mn]の増大が見られなかった。

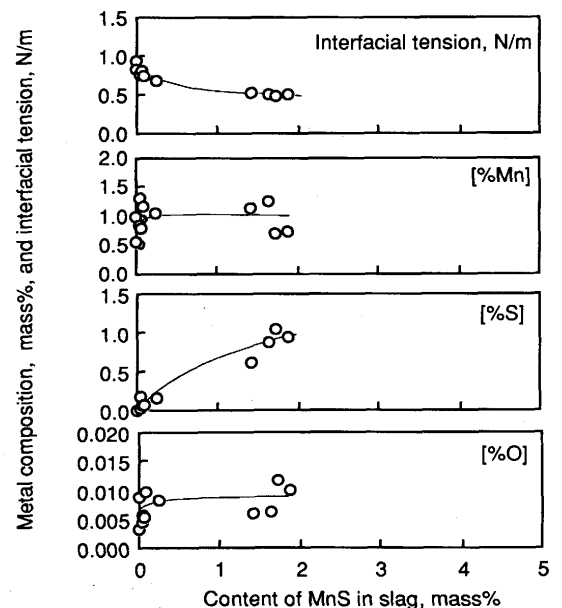


Fig. 5. Interfacial tension and final metal composition as a function of MnS content in slag ($MnO/SiO_2=1.5$) at $1550^\circ C$.

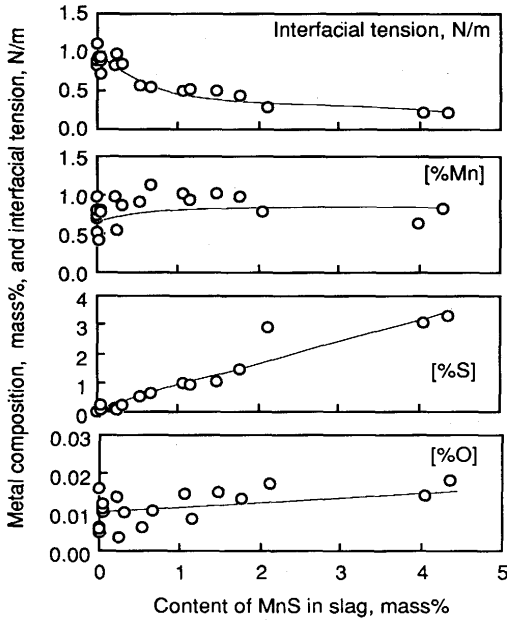


Fig. 6. Interfacial tension and final metal composition as a function of MnS content in slag (MnO/SiO₂=1.0) at 1550°C.

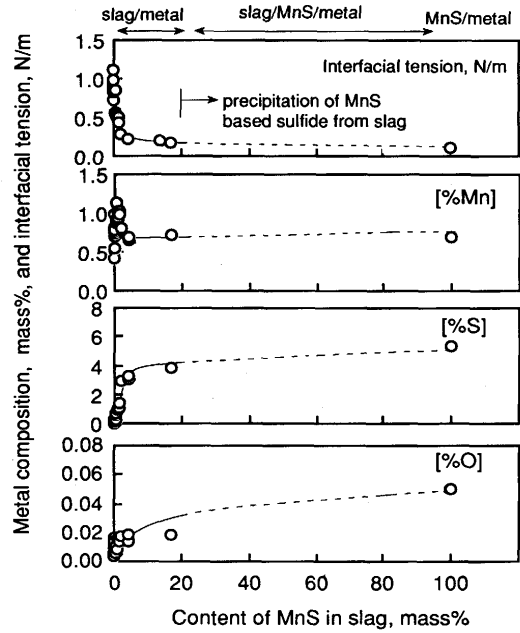


Fig. 8. Interfacial tension and final metal composition as a function of MnS content in slag (MnO/SiO₂=1.00) at 1550°C.

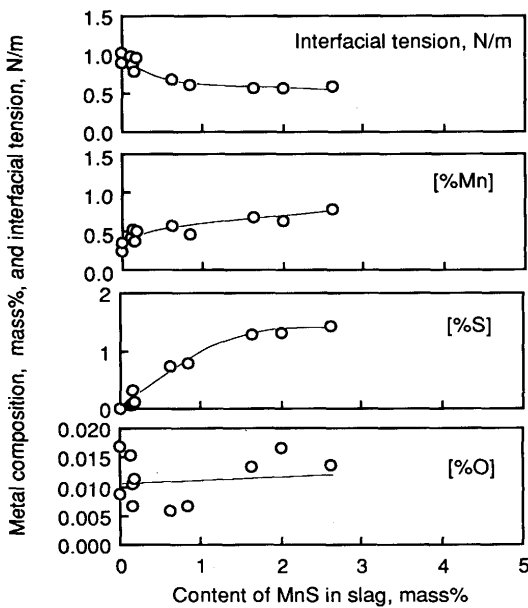


Fig. 7. Interfacial tension and final metal composition as a function of MnS content in slag (MnO/SiO₂=0.67) at 1550°C.

酸素濃度は0.005~0.020%と変動しているが、MnSの増加でわずかに増加の傾向が見られた。これは溶鉄中の硫黄、マンガンが増大による酸素の活量係数の低下によるものと考えられる。

MnO/SiO₂ = 1 のスラグ中にMnSを10mass%以上添加した場合の実験結果をFig. 8 に示す。スラグ中MnSが約20mass%では界面張力は0.16N/mまで低下した。20mass%以上のMnSを添加すると、スラグ-溶鉄界面で第3相が析出し、界面張力の測定ができなかった。その第3相は組成分析結

果、マンガンと硫黄が主成分であり、ほぼMnSに近い相であることがわかった。(以後MnS相と称する。)

界面張力に及ぼす硫黄の影響を確認するために、界面張力とln a_sの関係を調べた。その結果をFig. 9 に示す。本実験での硫黄濃度範囲は0.02~3.7%と比較的広いが、図より a_s > 0.05 (ln a_s > -3) では界面張力はln a_s に対してほぼ直線的に減少することが認められる。一方、MnO/SiO₂ 比による界面張力の差異は小さいが、MnO/SiO₂ 比の増大につれて界面張力は低下する傾向にある。さらに、図にはMnO-SiO₂-Al₂O₃系スラグについてのGayeら⁶⁾の結果や本実験と同じスラグ系にNa₂Sを添加した篠崎ら⁷⁾の結果を示したが、スラグ系の違いにより界面張力の値には若干の違いが見られるが、界面張力とln a_sの間にはほぼ類似の関係が見られる。低硫黄領域では界面張力値のばらつきが若干大きく、界面

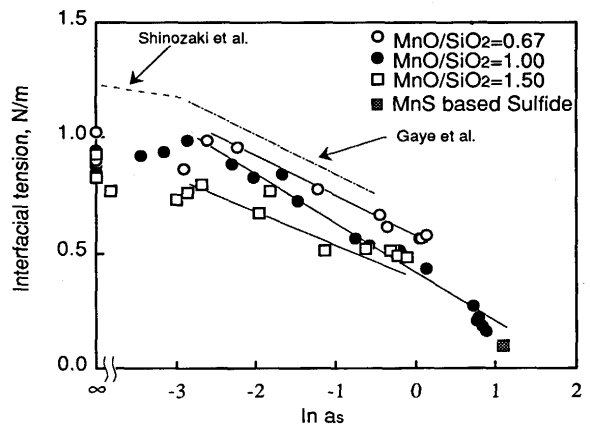


Fig. 9. Relation between interfacial tension and sulfur activity in metal at 1550°C.

張力は低硫黄領域では、溶鉄中の酸素にも影響されると思われる。

4・2 GibbsおよびLangmuirの吸着等温式

高硫黄領域の実験について硫黄の吸着のみを仮定すると、GibbsおよびLangmuirの吸着等温式より界面張力と界面活性成分濃度との関係は次式で与えられる。

$$\sigma_0 - \sigma = RT\Gamma^0 \ln(1 + K_s a_s) \dots\dots\dots (6)$$

σ_0 は純鉄との界面張力(N/m)で、 Γ^0 は飽和吸着量(mole/m²)、 a_s は1mass%基準での硫黄の活量、 K_s は界面への硫黄の吸着定数である。ここで、 K_s は全てスラグについて共通の値となる前提で、 K_s を固定して最小二乗法によって σ_0 と $RT\Gamma^0$ を決める。 K_s を変えて同様の操作を行い、それらの中で最も直線性の良い K_s の値を求め、 $K_s=10$ を得た。この値を用いて、MnO/SiO₂比別に整理した結果をFig.10に示す。測定値にはかなりのばらつきが認められるが、ほぼ直線関係が成り立ち、図中の直線は次式で与えられる。

$$\text{MnO/SiO}_2 = 0.67 : 1.04 - \sigma = 0.190 \ln(1 + 10 a_s) \dots (7)$$

$$\text{MnO/SiO}_2 = 1.00 : 1.06 - \sigma = 0.265 \ln(1 + 10 a_s) \dots (8)$$

$$\text{MnO/SiO}_2 = 1.50 : 0.83 - \sigma = 0.156 \ln(1 + 10 a_s) \dots (9)$$

溶鉄の表面張力に関して硫黄の吸着係数 K_s としては150程度の値が、対数項の係数、すなわち、 $RT\Gamma^0$ としては0.15 N/m程度の値が報告されている^{7,8)}。飽和吸着量に対する $RT\Gamma^0$ の値はほぼ同程度であるが、 K_s については溶鉄表面張力の場合に比べかなり小さい値であり、スラグ—溶鉄界面での硫黄の吸着はガス—溶鉄界面に比べて弱いものと考えられる。

前述の検討では酸素の影響を無視したが、本実験では濃度は少ないが溶鉄中に常に酸素が含まれている。硫黄と酸素の2種の界面活性元素が共存する場合、2元系と同様に、 $\Gamma_{Fe} = 0$ の条件下では界面張力と化学ポテンシャル、 μ 、の間には次式の関係が成り立つ。

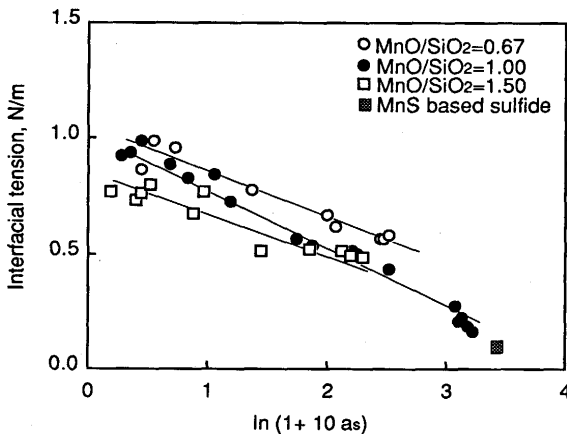


Fig. 10. Relation between interfacial tension and $\ln(1 + 10a_s)$ in metal at 1550°C.

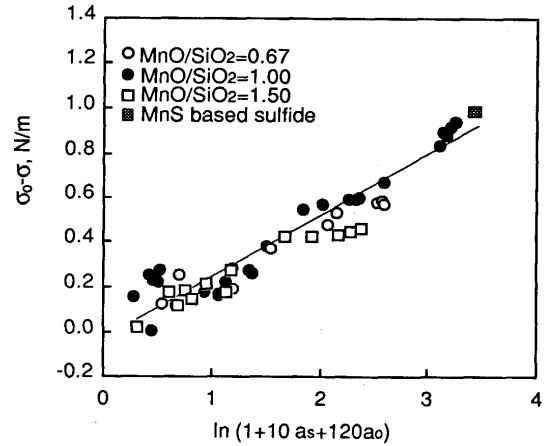


Fig. 11. Relation between interfacial tension and $\ln(1 + 10a_s + 120a_o)$ in metal at 1550°C.

$$d\sigma = -\Gamma_s d\mu_s - \Gamma_o d\mu_o = -RT(\Gamma_s d \ln a_s + \Gamma_o d \ln a_o) \dots\dots\dots (10)$$

一方、硫黄、酸素の吸着率に対して

$$\theta_s = \Gamma_s / \Gamma^0 = K_s a_s / (1 + K_s a_s + K_o a_o) \dots\dots\dots (11)$$

$$\theta_o = \Gamma_o / \Gamma^0 = K_o a_o / (1 + K_s a_s + K_o a_o) \dots\dots\dots (12)$$

したがって、S、Oに対して飽和吸着量 Γ^0 が等しいと仮定すれば、界面張力と組成の関係について次式が得られる。

$$\sigma_0 - \sigma = RT\Gamma^0 \ln(1 + K_s a_s + K_o a_o) \dots\dots\dots (13)$$

(13)式の関係を用いて、酸素の影響を考慮した結果をFig.11に示す。ここで K_o としては試行錯誤的に決定した120を用いた。Fig.11の結果と比べて、一致性が多少よくなるが、 σ_0 の値や K_s 、 K_o の最適値がMnO/SiO₂比によってことなるなど本実験精度の点からもさらに検討が必要である。図中の直線は次の式で表される。

$$1.07 - \sigma = 0.235 \ln(1 + 10a_s + 120a_o) \dots\dots\dots (14)$$

以上の結果よりMnSを多く含むスラグ系の界面張力に及ぼすスラグの成分の影響は小さく、界面張力はほぼ溶鉄中の硫黄濃度、換言すれば、反応系の硫黄ポテンシャルによって決定されると考えられる。一方、MnSが少ない場合は、酸素の影響も考慮すべきと考えられる。

4・3 MnS相の析出

15mass%MnS含有スラグと溶鉄を共存させ、温度を1600°Cから100°C毎に徐々に下げ、各温度で30分保持後のX線観察結果を模式的にFig.12a, 12bに示す。1500°C以上ではMnSが析出しなかったが、1400°C以下になると、MnSの析出が観察された。更に温度が低下し、溶鉄あるいはスラグが凝固すると、固相中のマンガンおよび硫黄の拡散が遅く、実験時間内では析出層の成長は観察することができなかった。鉄試料は1400~500°Cの間で凝固していると考えられ、MnSはその間に主にスラグから析出したと考えられる。

前述のようにスラグ中MnSを約20mass%以上添加した場

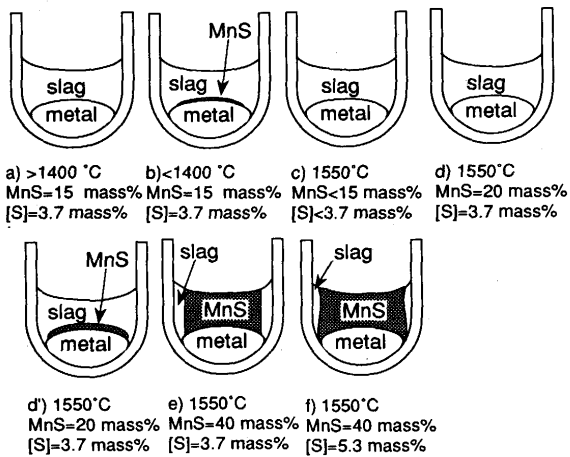


Fig. 12. Precipitation behavior of sulfide at slag/metal interface.

合, 1550°Cでもスラグ—溶鉄界面で中間層の析出が見られた。そこで, 溶鉄中の硫黄を3.7mass%とほぼ一定にして, スラグ中にMnSを添加していった場合のX線観察結果をFig. 12c~f)に示す。15mass%以下のMnSを初期に添加した場合 (Fig.12c) 実験中のMnS相の析出は認められなかった。MnSが20mass%に増加すると, MnS相の析出が見られない場合 (Fig.12d) と実験途中でMnS相の析出が観察された場合 (Fig.12d')があった。さらにMnSを添加すると, Fig.12eとFig.12f)に示されるように, 実験初期からMnS相の分離が観察された。MnSを20mass%添加してもMnS相が析出しなかった実験では実験中のスラグと溶鉄の組成変化が少ないが, MnS相が析出した実験では実験中のスラグと溶鉄の組成は, MnSは20から8.9mass%, [Mn]は0.8から0.5%および[S]は3.7から3.3mass%と変化した。このことよりスラグ—溶鉄が共存する場合9%以上MnSを含むスラグは準安定的にスラグ中に過飽和状態になると考えられる。このようにMnS高濃度で析出した中間層は化学分析の結果数mass%のFeを含むMnS-FeS硫化物であることがわかったので, FeSとMnSと1対9で混合しプレスした錠剤 (以後MnS基硫化物と称する) を用いて溶鉄—スラグ界面張力測定と同様の方法で, すなわち, MnS基硫化物溶体中の溶鉄滴およびスラグ中のMnS基硫化物溶体滴の写真撮影を行い硫化物—溶鉄間およびスラグ—硫化物間の界面張力の測定を行った。結果をFig. 9, 10, 11に併示したが, 図に見られるように得られたMnS基硫化物と溶鉄間の界面張力は0.114N/mであり, 溶鉄とスラグ間の界面張力の延長線上にある。一方, MnS基硫化物とスラグ間の界面張力は0.077N/mとさらに小さい値であった。

これらの結果より界面エネルギーの観点からすると, MnS相はスラグ—溶鉄の界面から析出することが最も容易であり, これは若生ら³⁾の観察結果とも一致する。

5. 結言

X線透過法を用いる静滴法により溶鉄とMnO-SiO₂-Al₂O₃スラグ, MnS基硫化物と溶鉄およびMnO-SiO₂-Al₂O₃スラグとMnS基硫化物間の界面張力を測定とともに溶鉄とMnO-SiO₂-Al₂O₃スラグ共存条件でのMnS相の析出を観察した結果次のようにまとめた。

(1) 溶鉄とMnO-SiO₂-Al₂O₃スラグ間の界面張力は0.164-1.10N/mであり, 主に溶鉄中の硫黄に依存し, 他のスラグ成分の影響は小さかった。1550°Cでの溶鉄とMnO-SiO₂-Al₂O₃スラグ間の界面張力に及ぼす硫黄, 酸素の影響は次式で表された。

$$1.07 - \sigma = 0.235 \ln(1 + 10a_s + 120a_o)$$

(2) 1550°Cでの溶鉄とMnS基硫化物間の界面張力は0.114N/mであった。

(3) 1550°CでのMnO-SiO₂-Al₂O₃スラグとMnS基硫化物間の界面張力は0.077N/mであった。

(4) 溶鉄とMnO-SiO₂-Al₂O₃スラグ共存条件で, スラグのMnS濃度が過飽和の場合は, 溶鉄とスラグの界面にMnS相が析出することが観察された。

最後に本実験の遂行には浅野高章工学士のご協力があった。また, 研究費の一部は日本鉄鋼協会 (鉄鋼奨学金) および学振製鋼第19委員会 (鋼中非金属介在物委員会) からの援助によった。記して謝意を表す。

文 献

- 1) 篠崎也, 藤池一博, 森 克巳, 川合保治: 九州大学工学集報, 62 (1989), p.575
- 2) 孫 海平, 中島邦彦, 森 克巳: 材料とプロセス, 7 (1994), p.893
- 3) 若生昌光, 澤井 隆, 溝口庄三: 鉄と鋼, 78 (1992), p.1697
- 4) 及川勝成, 大谷博司, 石田清仁, 西沢泰二: 鉄と鋼, 80 (1994), p.623
- 5) 溶鉄溶滓の物性値便覧 (日本鉄鋼協会編), (1972)
- 6) H.Gaye, L.D.Lucas, M.Olette and P.V.Riboud: Can. Metall. Quarterly, 23 (1984), p.179
- 7) G.R.Belton: Canadian Metallurgical Quarterly, 21 (1982), p.137
- 8) M.Byrne and G.R.Belton: Metallurgical Transaction, 14B (1983), p.441