

# CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>スラグとFe-O-S, Fe-Si, Fe-Al, Fe-C, Fe-CrおよびFe-Ni合金間の界面張力

孫 海平\*・米田 直也\*<sup>2</sup>・中島 邦彦\*・森 克巳\*

Interfacial Tensions between CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slag  
and Fe-O-S, Fe-Si, Fe-Al, Fe-C, Fe-Cr or Fe-Ni Alloys

Haiping SUN, Naoya YONEDA, Kunihiro NAKASHIMA and Katsumi MORI

**Synopsis :** The interfacial tensions of 35mass%CaO-35mass%SiO<sub>2</sub>-30mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag with Fe-O-S, Fe-Si, Fe-Al, Fe-C, Fe-Cr or Fe-Ni alloys were investigated at 1580°C by the sessile drop method. The interfacial tension for Fe-O-S system decreased with increasing oxygen and/or sulfur contents and their values ( $\sigma$ ) with oxygen and sulfur activities ( $a$ ) were found to follow the relation,

$$\sigma_0 - \sigma = 0.324 \ln(1 + 116a_o + 8.5a_s) \quad ([S] < 1\text{mass}\%)$$

In evaluating the effect of each alloying element on the interfacial tension, the difference in the oxygen content in each alloy was taken in the consideration. The interfacial tension was increased with increasing aluminum and silicon contents, slightly decreased with increasing carbon or nickel contents, and markedly decreased with increasing sulfur and chromium contents in the melt.

**Key words :** interfacial tension ; CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag ; flux ; iron alloy, adsorption of active element.

## 1. 緒言

スラグや複合酸化物と溶鋼間の界面性質は界面を通しての物質移動反応や脱酸生成物の生成・除去に関連した重要な性質であり、精錬反応機構の解明や鋼の清浄化にとって基礎的なデータである。フラックスと溶鉄間の界面張力は、たとえば連続鋳造時のメニスカス部の初期凝固殻の形成、鋳型と溶鉄間の溶融フラックスの流入などに影響を与えると同時に介在物の吸収にも重要な役割を果たすことが知られている。

前報<sup>1,2)</sup>では、CaO-SiO<sub>2</sub>系連鋳フラックスと溶鉄間の界面張力におよぼすフラックス組成の影響とMnS-酸化物系介在物と溶鉄間の界面張力におよぼす溶鉄中の硫黄の影響を調べた。スラグ-溶鉄間の界面張力への溶鉄組成の影響については、これまでに数多く測定されてきたが、溶鉄中に共存する酸素、測定精度の影響などのため、界面張力の測定結果にはかなりのばらつきが見られ、再検討の必要がある。本研究では、スラグ中の溶鉄滴のX線写真から数値計算により界面張力を求める方法でスラグ-溶鉄間の界面張力におよぼす溶鉄組成の影響について、共存する酸素の影響を考慮して検討した。

## 2. 実験方法

界面張力の測定は前報<sup>2)</sup>と同じ静滴法で行った。丸底のアルミナのつぼに約17gの鉄試料を入れ、アルゴン気流中で加熱溶解し、1580°Cに達すると、スラグ試料25gを溶鉄表面上に添加した。スラグ-溶鉄およびスラグ-つぼ間の物質移動の影響を除くために、スラグが完全に溶融後20分間保持してから溶鉄形状のX線撮影を数回行った。撮影終了後、溶鉄およびスラグ試料を採取し、化学分析を行った。

界面張力の算出にはX線写真から得られた液滴輪郭線の座標を十数点読み取り、数値計算によるcurve fitting法<sup>2)</sup>を採用した。計算に必要な溶鉄の密度には6.94g cm<sup>-3</sup>を使い、鉄合金の密度については合金元素の影響<sup>3,4)</sup>を考慮した。溶融35mass%CaO-35mass%SiO<sub>2</sub>-30mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>スラグの密度は中島<sup>5)</sup>が提案した正則溶液近似モデルによって2.70 g cm<sup>-3</sup>と見積られ、反応によるスラグ組成の変化も同モデルによってそのスラグの密度を見積って界面張力の算出に供した。

実験中のアルミナのつぼからスラグへのアルミナの溶け込みによって、スラグ組成が大幅に変化するのを避けるために本研究ではアルミナ濃度は飽和に近い30mass%スラグ

平成8年7月23日受付 平成8年9月9日受理 (Received on July 23, 1996; Accepted on Sep. 9, 1996)

\* 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:住友金属工業(株)) (Graduate Student, Kyushu University, now Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

を用いた。実験終了時のスラグ分析によればアルミナ濃度は30~35mass%以内で変化しており、この結果、他のスラグ成分(CaO, SiO<sub>2</sub>)も多少変化するが、それによる界面張力の変化は本実験では無視した。ただし、溶鉄中の酸素濃度を調整する際の、スラグ中のFeOの変化(10mass%以下)や、溶鉄中のアルミニウムを添加する際の、アルミニウムによるスラグ中のSiO<sub>2</sub>の還元によるSiO<sub>2</sub>濃度の低下は密度の見積には考慮した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 界面張力の経時変化

界面張力の経時変化の例をFig. 1に示す。いずれの実験でも界面張力は熔融スラグと溶鉄の接触後、20~32分の間ではほぼ一定となることが確認された。よって、界面張力はこれらの値の平均値から求めた。界面張力の低い溶鉄(Fe-0.043mass%O-2.87mass%S)では界面張力の高い溶鉄(Fe-2.44mass%PあるいはFe-0.012mass%O-0.060mass%S)よりばらつきが小さくなる傾向が見られた。

#### 3.2 界面活性元素の影響

##### 3.2.1 界面活性元素と界面張力間の関係式

製鋼過程中、酸素と硫黄等のような界面活性元素はしばしば溶鉄中に存在し、溶鉄-スラグ界面への吸着によって界面張力を低下させる。溶鉄中の酸素、硫黄の影響についてはこれまでに数多くの研究が行われてきたが、同一スラグを用いて溶鉄中の酸素の影響を調べた例<sup>1)</sup>はあるものの、硫黄の影響については溶鉄中に共存する酸素の影響がほとんど考慮されていない。荻野ら<sup>6)</sup>が酸素と硫黄が共存する溶鉄の表面張力について検討を行っているが、界面張力に対する検討がほとんど見られず、界面張力と溶鉄中の酸素、硫黄間の定量的関係はいまだに確立されていない。1つの表面活性元素*i*を含む溶鉄(Fe-*i*)の場合について、Gibbs-Langmuirの等温吸着式により、Fe-*i*溶鉄の表面張力( ${}^m\sigma$ , Nm<sup>-1</sup>)と溶鉄中の活性元素の活量( $a_i$ )との間には次の関係が成り立つ。

$${}^m\sigma_0 - {}^m\sigma = RT\Gamma^0 \ln(1 + K_1 a_i) \dots\dots\dots (1)$$

ここで ${}^m\sigma_0$ は純鉄の表面張力(Nm<sup>-1</sup>)で、 $\Gamma^0$ は表面飽和吸着濃度(mole m<sup>-2</sup>)で、 $K_1$ は吸着平衡定数である。スラグ-溶鉄間の界面張力についてもこの関係が適用されている<sup>17)</sup>。

溶鉄中に酸素と硫黄が共存する場合は、表面(あるいは界面)における鉄の吸着量を $\Gamma_{Fe}^0 = 0$ と考え、さらに酸素と硫黄の表面飽和吸着濃度が等しい( $\Gamma_o^0 = \Gamma_s^0 \equiv \Gamma^0$ )と仮定すると、Gibbs-Langmuirの等温吸着式により、次の関係式が導かれる。

$${}^m\sigma_0 - {}^m\sigma = RT\Gamma^0 \ln(1 + K_o a_o + K_s a_s) \dots\dots\dots (2)$$

一方、荻野ら<sup>6)</sup>は表面張力への溶鉄中の酸素、硫黄の影響について加成性が成り立つと仮定して次の関係を提案している。

$${}^m\sigma_0 - {}^m\sigma = RT\Gamma_o^0 \ln(1 + K_o a_o) + RT\Gamma_s^0 \ln(1 + K_s a_s) \dots\dots\dots (3)$$

本研究では、酸素と硫黄が共存する溶鉄とスラグ間の界面張力の測定値を用いて以上の(2)と(3)の関係式の界面張力への適用性を検討した。

##### 3.2.2 Fe-O-S系

35mass%CaO-35mass%SiO<sub>2</sub>-30mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>スラグとFe-O-S溶鉄との界面張力の測定結果および測定後の鉄試料中の酸素、硫黄濃度をTable 1に示す。酸素濃度、硫黄濃度および界面張力はそれぞれ0.0058~0.0643mass%、0.056~6.09mass%および0.47~1.12Nm<sup>-1</sup>と幅広く変化している。表中の酸素と硫黄の活量の算出には、以下の相互作用助係数<sup>8)</sup>、 $e_o^s = -0.17$ 、 $e_s^o = -0.133$ 、 $e_s^s = -0.046$ 、 $e_o^o = -0.27$ を用いた。

Fig. 2に界面張力と硫黄活量の対数との関係を●印で示す。図には30mass%CaO-30mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-35mass%SiO<sub>2</sub>スラグとFe-S-Si合金間( $a_o = 0.016$ , 1600°C)のOlette<sup>9)</sup>の結果およびCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>スラグとFe-S合金間(1600°C)のCramb and Jimbo<sup>10)</sup>の結果を併示したが、本結果と同程度であった。スラグ系の異なる35mass%MnO-30mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-35mass%SiO<sub>2</sub>スラグとFe-S-Mn合金間(1550°C)に関する前報<sup>2)</sup>の結果は約0.2Nm<sup>-1</sup>小さい傾向が見られる。 $\ln a_s < -1.2$ の範囲での界面張力のばらつきが大きいのは溶鉄中の硫黄が低い場合には、界面張力に対しては硫黄濃度のみでなく、溶鉄中の酸素の影響が無視できないためと考えられる。 $\ln a_s > -1.2$ の範囲では界面張力がほぼ溶鉄中の硫黄によって支配され、 $\sigma$ と $\ln a_s$ の間に直線関係が見られることから、この範囲ではGibbs等温式の関係が成り立つことがわかる。

そこで、初めに、荻野ら<sup>6)</sup>の表面張力の場合と同様に、(3)式のように酸素と硫黄の界面張力への影響に加成性が成り立つと仮定すると、前報<sup>2)</sup>で報告した界面張力と溶鉄中の酸素の活量との関係式(4)に基づいて酸素の影響を補正した界面張力( $\sigma_o^{ox}$ )を求めた。

$$\sigma_o^{ox} = \sigma + 0.324 \ln(1 + 116a_o) \dots\dots\dots (4)$$

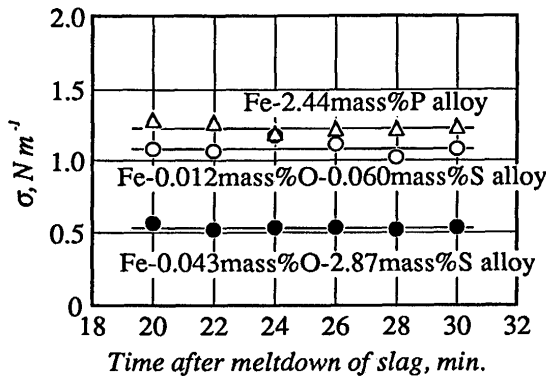
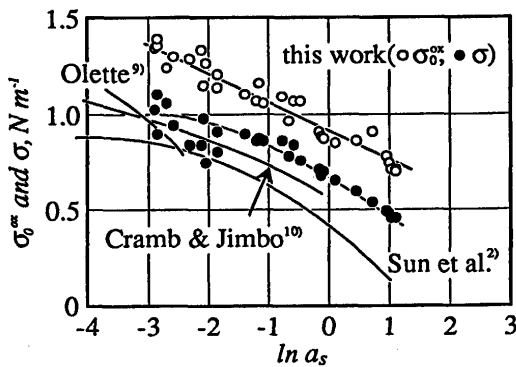


Fig. 1. Variation of interfacial tensions between 35 mass%CaO-30mass% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-35mass% SiO<sub>2</sub> slag and iron alloys with time at 1580°C.

Table 1. Contents and activities of oxygen ([O], a<sub>o</sub>), sulfur ([S], a<sub>s</sub>), alloying element contents ([M]) in liquid iron and iron alloys, and interfacial tensions(σ)between 35mass%CaO-35mass%SiO<sub>2</sub>-30mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag and Fe-O-S or Fe-M alloys at 1580°C.

Fe-O-S alloy							Fe-M (M=Si, Al, C, P, Cr or Ni) alloy				
[O] mass%	[S] mass%	a <sub>o</sub>	a <sub>s</sub>	σ <sup>1</sup> N m <sup>-1</sup>	σ <sub>o</sub> <sup>ox 2</sup> N m <sup>-1</sup>	σ <sub>o</sub> <sup>su 3</sup> N m <sup>-1</sup>	[M] mass%	[O] mass%	a <sub>o</sub>	σ <sup>1</sup> N m <sup>-1</sup>	σ <sub>o</sub> <sup>ox 2</sup> N m <sup>-1</sup>
0.0122	0.060	0.0119	0.059	1.100	1.381	1.183	0	0.0073	0.0073	1.183	1.386
0.0065	0.067	0.0064	0.067	1.058	1.237	1.150	[Si]=0.964	0.0017	0.0015	1.355	1.408
0.0151	0.057	0.0148	0.056	1.016	1.339	1.095	[Si]=1.52	0.0029	0.0023	1.357	1.433
0.0058	0.127	0.0056	0.125	0.978	1.139	1.126	[Si]=1.81	0.0014	0.0011	1.438	1.476
0.0176	0.077	0.0171	0.076	0.940	1.294	1.042	[Si]=3.19	0.0024	0.0015	1.531	1.582
0.0097	0.160	0.0092	0.156	0.902	1.137	1.074	[Si]=4.17	0.0060	0.0032	1.452	1.554
0.0270	0.060	0.0262	0.059	0.893	1.346	0.976	[Si]=6.34	0.0050	0.0019	1.450	1.515
0.0082	0.254	0.0076	0.246	0.893	1.097	1.123	[Al]=0.0002	0.0040	0.0039	1.260	1.380
0.0133	0.327	0.0120	0.313	0.874	1.156	1.139	[Al]=0.0010	0.0036	0.0034	1.343	1.451
0.0086	0.317	0.0078	0.305	0.862	1.070	1.123	[Al]=0.0016	0.0052	0.0052	1.271	1.424
0.0104	0.484	0.0089	0.457	0.856	1.086	1.180	[Al]=0.0027	0.0037	0.0035	1.350	1.466
0.0084	0.358	0.0075	0.343	0.854	1.057	1.132	[Al]=0.0105	0.0066	0.0058	1.259	1.426
0.0262	0.103	0.0251	0.100	0.837	1.279	0.962	[Al]=0.0172	0.0032	0.0027	1.461	1.549
0.0329	0.126	0.0312	0.122	0.833	1.329	0.978	[C]=0.069	0.0072	0.0071	1.179	1.374
0.0109	0.602	0.0090	0.561	0.832	1.064	1.189	[C]=0.381	0.0084	0.0079	1.118	1.329
0.0230	0.160	0.0217	0.155	0.798	1.206	0.969	[Cr]=9.96	0.0088	0.0025	1.110	1.192
0.0081	0.552	0.0068	0.518	0.777	0.966	1.121	[Cr]=12.75	0.0076	0.0015	1.110	1.162
0.0165	0.684	0.0133	0.630	0.759	1.061	1.136	[Cr]=18.52	0.0101	0.0010	1.071	1.105
0.0356	0.136	0.0337	0.131	0.743	1.258	0.896	[Cr]=24.21	0.0154	0.0007	1.041	1.067
0.0092	0.941	0.0069	0.847	0.709	0.899	1.138	[Cr]=34.08	0.0256	0.0003	0.983	0.995
0.0089	1.034	0.0065	0.922	0.693	0.874	1.138	[Cr]=34.26	0.0147	0.0002	0.977	0.984
0.0105	0.981	0.0077	0.878	0.675	0.883	1.111	[Ni]=8.09	0.0072	0.0080	1.133	1.346
0.0105	1.300	0.0070	1.125	0.656	0.849	1.137	[Ni]=14.34	0.0062	0.0076	1.108	1.313
0.0207	1.990	0.0112	1.591	0.593	0.862	1.139	[Ni]=43.59	0.0040	0.0074	1.075	1.275
0.0427	2.870	0.0174	2.062	0.542	0.900	1.138	[Ni]=45.94	0.0034	0.0065	1.073	1.255
0.0460	4.250	0.0123	2.633	0.495	0.782	1.138	[Ni]=50.08	0.0027	0.0055	1.049	1.208
0.0421	4.380	0.0108	2.683	0.480	0.744	1.127					
0.0439	4.840	0.0098	2.821	0.463	0.709	1.119					
0.0637	5.870	0.0103	3.030	0.461	0.716	1.131					
0.0643	6.090	0.0097	3.070	0.453	0.697	1.126					

\*1: σ is measured interfacial tension.

\*2: σ<sub>o</sub><sup>ox</sup> is the hypothetical interfacial tension at infinitesimally low a<sub>o</sub>, obtained by σ<sub>o</sub><sup>ox</sup> = σ + 0.324ln(1 + 116a<sub>o</sub>).\*3: σ<sub>o</sub><sup>su</sup> is the hypothetical interfacial tension at infinitesimally low a<sub>s</sub>, obtained by σ<sub>o</sub><sup>su</sup> = σ + 0.204ln(1 + 8.5a<sub>s</sub>).Fig. 2. Relation between slag-metal interfacial tension and ln a<sub>s</sub>.

σ<sub>o</sub><sup>ox</sup>とlna<sub>s</sub>との関係は○印で示されるように低いlna<sub>s</sub>を含めて、全領域にわたって直線関係が見られる。よって、lna<sub>s</sub> < -1.2の範囲での界面張力のばらつきは溶鉄中の酸素の影響によるものとはほぼ断定できる。直線の傾きから、硫黄の界面過剰量が1.01 × 10<sup>-3</sup> mole m<sup>-2</sup>と計算される。

K<sub>o</sub>について前報の値を用いて、(2)式および(3)式の形で整理した結果は(5)、(6)式で表される。

$$1.238 - \sigma = 0.236 \ln(1 + 116a_o + 8.5a_s) \quad (5)$$

$$1.381 - \sigma = 0.324 \ln(1 + 116a_o) + 0.204 \ln(1 + 8.5a_s) \quad (6)$$

(6)式を変形すれば(6a)と(6b)式になる。

$$\begin{aligned} \sigma_o^{ox} &= \sigma + 0.324 \ln(1 + 116a_o) \\ &= 1.381 - 0.204 \ln(1 + 8.5a_s) \quad (6a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma_o^{su} &= \sigma + 0.204 \ln(1 + 8.5a_s) \\ &= 1.381 - 0.324 \ln(1 + 116a_o) \quad (6b) \end{aligned}$$

式中のσ<sub>o</sub>, RTT<sup>o</sup>およびK<sub>s</sub>は実測値より試行錯誤法で求めた値である。(5)式と(6)式で整理した実測値をFig. 3にline bと●印で、(6a)式と(6b)式で整理した実測値を同図中line aと○印で示す。式と実測値との相関係数(r<sup>2</sup>)はそれぞれ0.962と0.934と大きく、両式によって実測結果は十分に表されることがわかる。また、(5)式で得られた純鉄の場合の界面張力、1.238 N m<sup>-1</sup>、は前報<sup>1)</sup>の同じ系での測定値、1.386 N m<sup>-1</sup>、より約0.15 N m<sup>-1</sup>小さい。これは高硫黄濃度範囲の測定値から得られたRTT<sup>o</sup>(0.236 N m<sup>-1</sup>)は酸素が主要な吸着元素である低硫黄濃度の場合には適用できないためと考えられる。

Fig. 3にはFe-O溶鉄、[O]=0.0055~0.0598mass%の範囲で得られた結果<sup>1)</sup>(line c)と35mass% MnO-30mass% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-35mass% SiO<sub>2</sub>スラグとFe-S-Mn合金間(1550°C)、[O]=0.0040~0.0450mass%および[S]=0~5mass%の範囲で得られた結果<sup>2)</sup>(line d)も同図に示した。硫黄濃度が低い場合、図中の●印の点(σ)はFe-O<sub>2</sub>元系のline cともよく一致していることがわかる。(4)、(5)式のK<sub>o</sub>の値は同

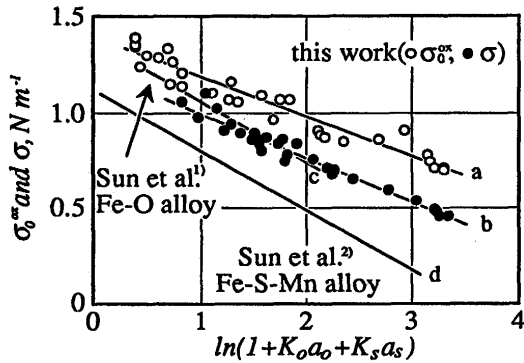


Fig. 3. Interfacial tensions versus sulfur and oxygen activities in iron.  
 line b:  $\sigma = 1.238 - 0.236 \ln(1 + 116a_0 + 8.5a_s)$   
 line a:  $\sigma_0^m = 1.381 - 0.204 \ln(1 + 8.5a_s)$   
 line c:  $\sigma = 1.386 - 0.324 \ln(1 + 116a_0)$   
 line d:  $\sigma = 1.07 - 0.235 \ln(1 + 120a_0 + 10a_s)$

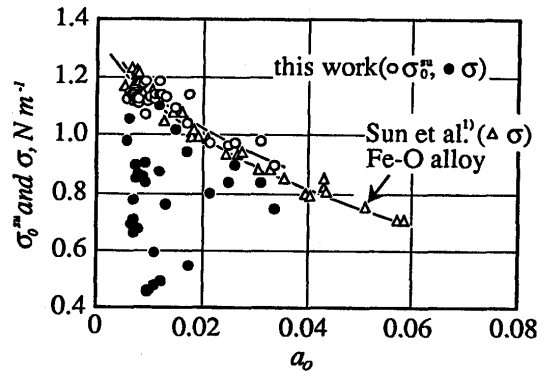


Fig. 4. Variation of interfacial tensions between 35 mass% CaO-30mass% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-35mass% SiO<sub>2</sub> slag and Fe-O-S or Fe-O alloys with oxygen activity in the melts at 1580°C.

一であるので、line cの横軸のスケールは $\ln(1 + K_0 a_0 + K_s a_s)$ で、 $a_s = 0$ の場合に相当する。Fig. 3で3元系の低硫黄濃度域(約1 mass%以下)での測定値(●印)は(4)式(line c)とほぼ一致している。したがって、この領域での3元系の結果は(4)式に硫黄の影響を加えた(7)式で与えられることがわかる。

$$\sigma_0 - \sigma = 0.324 \ln(1 + 116a_0 + 8.5a_s) \quad (7)$$

(5), (7)式に見られるように $K_s$ に比べて、 $K_0$ の値がかなり大きいことは界面張力におよぼす酸素の影響が硫黄の影響に比べてかなり強いことを示している。したがって、製鋼プロセスでの溶鉄中の酸素、硫黄濃度範囲を考慮すると主要な吸着元素が酸素である低硫黄濃度域で(7)式で表し、高硫黄濃度域では(5)式で表すのが妥当と考えられる。

酸素の影響を調べるために、実測値と溶鉄中の酸素の活量( $a_0$ )との関係をFig. 4に●印で示す。溶鉄中硫黄が多量に含まれているため、酸素の影響がほとんど確認できない。そこで(6b)式を適用すれば、 $a_s = 0$ に外挿した界面張力の値( $\sigma_0^m$ )を図中○印で示す。図に見られるように酸素活量の増加は明らかに界面張力を低下させ、前報<sup>1)</sup>のFe-O溶鉄の結果とよく一致した。

Fig. 5にFe-O-S溶鉄とスラグ間の等界面張力曲線を示す。酸素と硫黄とともに濃度が低い領域では界面張力に強い影響を与えることが分かる。

### 3.3 合金元素の影響

35mass%CaO-30mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-35mass%SiO<sub>2</sub>スラグと合金間の界面張力の測定結果および測定後の溶鉄組成もTable 1にまとめた。溶鉄中の酸素濃度が溶鉄の組成によってかなりことなることが分かる。

そこで酸素の界面飽和吸着濃度と吸着係数が溶鉄中の合金元素に依存しないと仮定して、(4)式からそれぞれ合金系の $\sigma_0^m$ ( $a_0 = 0$ の仮想界面張力値)を求めた。 $\sigma_0^m$ は酸素の影響を考慮した界面張力の値と考えられるので、この値を用いて、界面張力への合金元素の影響の評価を試みた。なお、

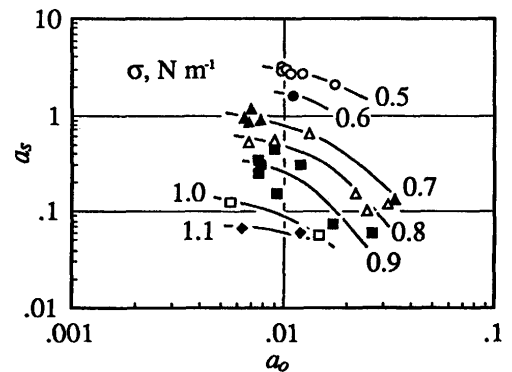


Fig. 5. Iso-interfacial tension lines in the system 35 mass% CaO-30mass% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-35mass% SiO<sub>2</sub> slag/Fe-O-S alloy at 1580°C.

この計算に必要な酸素の活量は溶鉄の組成と相互作用助係数<sup>8)</sup> $e_0^0 = -0.17$ ,  $e_0^1 = -0.066$ ,  $e_0^2 = -1.17$ ,  $e_0^3 = -0.421$ ,  $e_0^r = -0.055$ および  $e_0^s = 0.006$ から求められた。

#### 3.3.1 Fe-Si系

スラグとFe-Si合金間の界面張力の測定結果をFig. 6に示す。図中の■は実測値( $\sigma$ )で、□は酸素の活量がゼロでの界面張力の仮想値( $\sigma_0^m$ )である。本実験で得られた界面張力は29mass%CaO-12mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-59mass%SiO<sub>2</sub>スラグとFe-Si合金間、1450°CでのDumay and Cramb<sup>11)</sup>の結果と同程度であるが、他の測定結果<sup>12-15)</sup>より高い。本実験と同様に珪素の増加による界面張力の増加がBairamovら<sup>12)</sup>(43mass%CaO-15mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8mass%MgO-32mass%SiO<sub>2</sub>スラグとFe-Cr-Si合金間、1400°C)と大井ら<sup>13)</sup>(40mass%CaO-20mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40mass%SiO<sub>2</sub>スラグと溶鉄間、1570°C)によって報告されているが、荻野ら<sup>14)</sup>(46mass%CaO-49mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5.3mass%MgOスラグとFe-Si合金間、1540°C)とKrinochkinら<sup>15)</sup>(47mass%CaO-53mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>スラグとFe-Si合金間、1550~1600°C)は逆の傾向を報告している。

#### 3.3.2 Fe-Al系

Fig. 7に見られるように溶鉄中のアルミニウムのわずかの

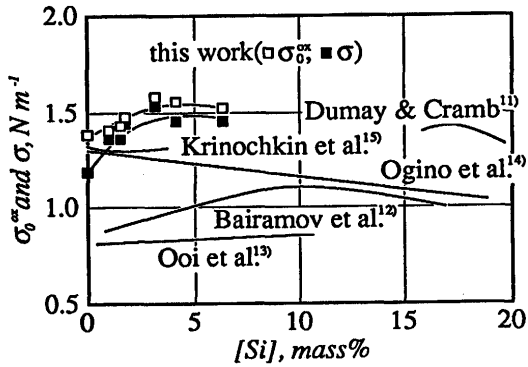


Fig. 6. Interfacial tension between slag and Fe-Si alloy.

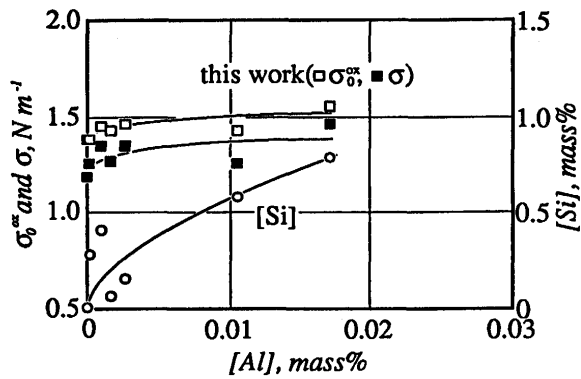


Fig. 7. Interfacial tension between 35mass% CaO-30mass% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-35mass% SiO<sub>2</sub> slag and Fe-Al alloy at 1580°C.

増加によって、界面張力の増加が確認された。アルミニウムと酸素間の親和力が珪素と酸素間の親和力より強いため、SiO<sub>2</sub>を含むスラグとFe-Al系合金が接触する際、溶鉄中のアルミニウムによるスラグ中のSiO<sub>2</sub>の還元反応が起こり、添加したアルミニウムの大部分は酸化された。その結果、図に見られるように、実験後のアルミニウムの濃度の増加とともに溶鉄中の珪素濃度も増加した。前述のように、珪素の増加による界面張力の増加が見られたが、Fig. 6から珪素が3.19mass%以下では界面張力の増加は直線の関係に近いので、最小二乗法により界面張力への珪素の寄与は1mass%当たり0.0636Nm<sup>-1</sup>であると見積られるが、単純に加成性が成立と仮定すると、このような珪素の増加による界面張力の増加の寄与を考慮しても、アルミニウムの増加が界面張力の増加に寄与することが分かる。

### 3.3.3 Fe-C系

界面張力への溶鉄中の炭素の影響については過去にいくつかの測定例<sup>16-18)</sup>があるが、Fig. 8に見られるように同じスラグを用いた場合でも測定された界面張力の変化挙動が異なっている。本実験では0.5mass%以下と狭い炭素濃度範囲での測定結果より、炭素の増加によって、スラグ-溶鉄間の界面張力がやや減少した。同じような傾向が1540°Cで、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系スラグを用いた向井ら<sup>16)</sup>と1560°Cで、39mass%CaO

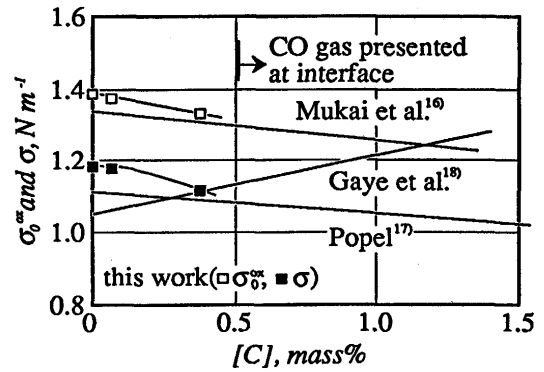


Fig. 8. Interfacial tension between slag and Fe-C alloy.

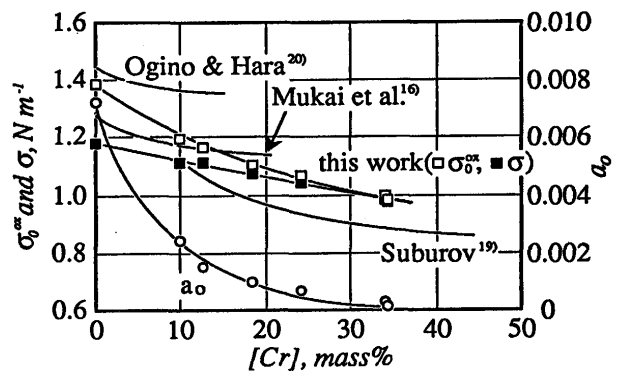


Fig. 9. Interfacial tension between slag and Fe-Cr alloy.

-35mass%SiO<sub>2</sub>-26mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系スラグを用いたPopelら<sup>17)</sup>の測定結果でも見られた。しかし、1560°Cで、本実験と同じスラグ系を用いたGayeら<sup>18)</sup>の測定結果では逆の傾向が見られる。溶鉄中の炭素濃度が0.5mass%を超えると、スラグ-溶鉄界面でガス気泡層が生成されるため、高炭素域でのスラグ-溶鉄間の界面張力の測定はできなかった。このガス気泡は溶鉄中の炭素とスラグ中のSiO<sub>2</sub>との反応による生成したCOと思われる。

### 3.3.4 Fe-Cr系

スラグとFe-Cr合金間の界面張力の測定結果をFig. 9に示す。溶鉄中のクロムを34mass%まで添加することによって、界面張力が1.183か0.977Nm<sup>-2</sup>まで単調に減少している。このような減少傾向がσ₀ᵃᵃの場合ではもっと強く見られる。同図に見られるように、クロムの増大に伴い、溶鉄中の酸素活量は減少している。特にクロム濃度が高い場合では酸素の活量がゼロ近くまで低下している。従って、σ₀ᵃᵃとσとの差が低クロムの場合では大きく、クロム濃度の増加につれて、次第に減少する。CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系スラグを用いたSuburovら<sup>19)</sup>(1650°C)、荻野と原<sup>20)</sup>(1600°C)と向井ら<sup>16)</sup>(1600°C)の測定値は本実験結果とよく一致した。これは高クロム溶鉄の場合、溶鉄中の酸素活量が低く抑えられ、酸素活量が容易にコントロールできるためと思われる。

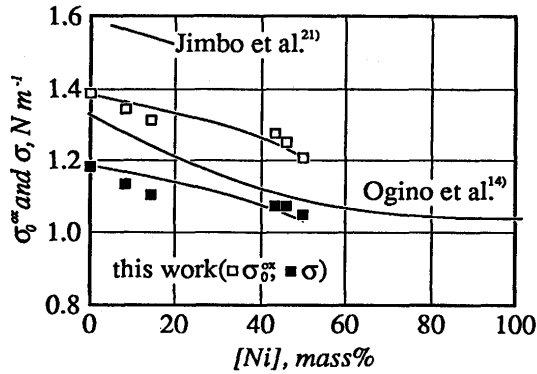


Fig. 10. Interfacial tension between slag and Fe-Ni alloy.

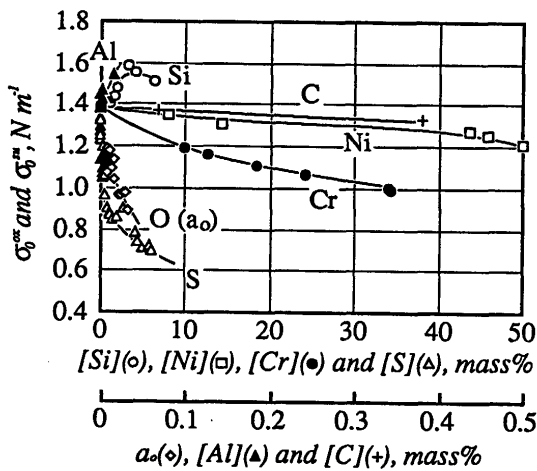


Fig. 11. Interfacial tensions between 35mass%CaO-30mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-35mass%SiO<sub>2</sub> slag and Fe-O-S, Fe-Si, Fe-Al, Fe-C, Fe-Cr or Fe-Ni alloys at 1580°C.

3.3.5 Fe-Ni系

純鉄中にニッケルを45mass%まで添加して、スラグと溶鉄間の界面張力の測定結果をFig.10に示す。溶鉄中のニッケル濃度が増えると、界面張力の減少傾向が確認された。同じような傾向が1550°Cで、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>スラグを用いたJimboら<sup>21)</sup>や1540°Cで、46mass%CaO-49mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5.3mass%MgOスラグを用いた荻野ら<sup>14)</sup>によっても報告されている。

3.3.6 界面張力と溶鉄中の元素の濃度との関係

前述のようにスラグと溶鉄間の界面張力が溶鉄中の酸素に強く依存しており、溶鉄中の合金元素の影響を調べる時、溶鉄中の酸素の影響を考慮に入れるべきと思われる。そこでFig.11に酸素の影響を考慮したσ<sub>0</sub><sup>ox</sup>と各元素の濃度との関係を示す。ただし、酸素の影響についてはFe-O-S 3元系の結果に硫黄の影響を補正した値(σ<sub>0</sub><sup>su</sup>)を用いた。図に見られるように溶鉄中の珪素とアルミニウムの増加によって界面張力が増加した。溶鉄中の炭素とニッケルの増加によって界面張力がやや減少し、硫黄、酸素とクロムの増加によ

って界面張力が減少した。

4. 結言

スラグ中の溶鉄滴のX線写真から数値計算により界面張力を求める方法で、スラグ-溶鉄間の界面張力への溶鉄組成の影響について検討した。得られた結果は次のようにまとめられる。

酸素と硫黄はスラグ-溶鉄間の界面張力を低下させ、その傾向は低濃度領域で強い。両者共存の場合でもGibbsの式を用いて整理することができ、両者の影響の加成性が認められた。溶鉄中の酸素の影響を考慮に入れて、溶鉄中合金元素の影響を調べた結果、溶鉄中の珪素とアルミニウムの増加によって界面張力が増加し、溶鉄中の炭素とニッケルの増加によって界面張力がやや減少し、溶鉄中の硫黄、酸素とクロムの増加によって界面張力が減少したことがわかった。

最後に本実験の遂行には一安祐治工学士および日鐵建材工業株式会社のご協力があった。記して謝意を表す。

文 献

- 1) H.Sun, K.Nakashima and K.Mori: ISIJ International, **37** (1997) 4 に掲載予定.
- 2) 孫 海平, 伊藤礼輔, 中島邦彦, 森 克巳: 鉄と鋼, **81** (1995), 888.
- 3) 溶鉄・溶滓の物性値便覧, 日本鉄鋼協会, (1972), 5.
- 4) S.Watanabe, K.Ogino and Y.Tsu: Handbook of Physico-chemical Properties at High Temperature, ed. by Y.Kawai and Y.Shiraishi, ISIJ, Tokyo, (1988), 1.
- 5) 中島敬治: 鉄と鋼, **80** (1994), 593.
- 6) 荻野和巳, 野城 清, 細井千秋: 鉄と鋼, **69** (1983), 1989.
- 7) 篠崎信也, 倉重哲成, 森 克巳, 川合保治: 日本金属学会誌, **46** (1982), 60.
- 8) The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking: Steelmaking Data Sourcebook, Revised Edition, Gordon and Breach Science Publisher, Tokyo, (1988), 273.
- 9) M.Olette: ISIJ International, **33** (1993), 1113.
- 10) A.W.Cramb and I.Jimbo: Iron Steelmaker, **16** (1989), 43.
- 11) C.Dumay and A.W.Cramb: Metallurgical and Materials Transactions B, **26B** (1995), 173.
- 12) B.I.Bairamov, S.I.Popel and A.A.Deryabin: Izv.VUZ.Chern Metall., (1979) 1, 5.
- 13) 大井 浩, 野崎 努, 吉井 裕: 鉄と鋼, **58** (1972), 830.
- 14) 荻野和巳, 新岡克夫, 足立 彰: 鉄と鋼, **53** (1967), 769.
- 15) E.V.Krinochkin, K.T.Kurochkin and P.V.Umrikhin: Nauchn. Trudy. Mosk. Inst. Stali. Splav., **79** (1973), 31.
- 16) 向井楠宏, 加藤時夫, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **59** (1973), 55.
- 17) S.I.Popel: Sb. Nauchn. Tr. Ural'sk Polit, **126** (1963), 5.
- 18) H.Gaye, L.D.Lucas, M.Olette and P.V.Riboud: Canadian Metallurgical Quarterly, **23** (1984), 179.
- 19) L.N.Saburov, S.I.Popel and A.A.Deryabin: Izv. Akad. Nauk. SSSR Metall., (1973) 3, 49.
- 20) 荻野和巳, 原 茂太: 鉄と鋼, **63** (1977), 2141.
- 21) I.Jimbo, A.Sharan and A.W.Cramb: Iron Steelmaker, **21** (1994), 48.