

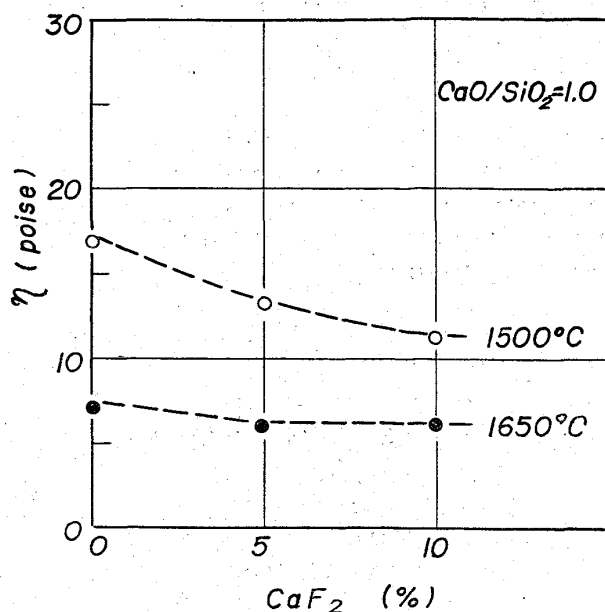


Fig. 7. Effect of CaF_2 addition on the viscosity coefficient of CaO-SiO_2 -10% Cr_2O_3 -10% FeO slags. (155 rpm.)

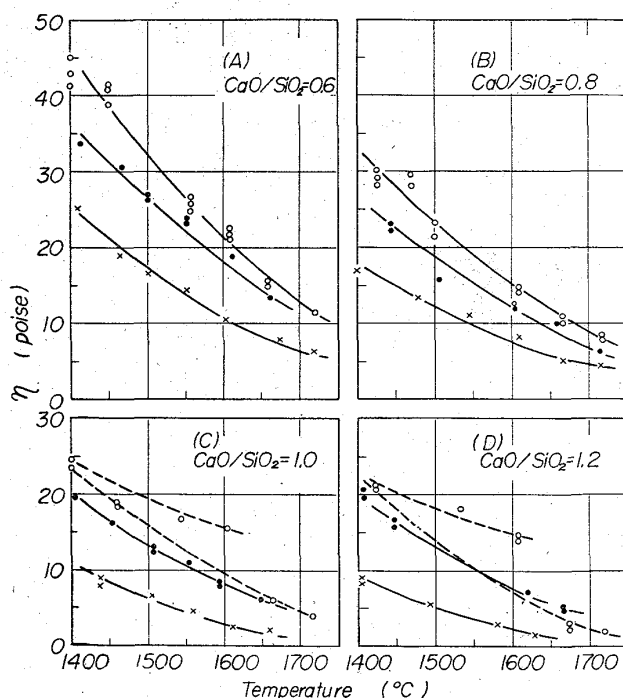


Fig. 8. Comparison between 5% CaF_2 and 5% TiO_2 addition. (155 rpm.)
Sample: CaO-SiO_2 -10% Cr_2O_3 -10% FeO slag.
○ CaO-SiO_2 -10% Cr_2O_3 -10% FeO
● CaO-SiO_2 -10% Cr_2O_3 -10% FeO -5% CaF_2
× CaO-SiO_2 -10% Cr_2O_3 -10% FeO -5% TiO_2

くわかる。

4. 添加成分の効果に関する考察および結果

CaO-SiO_2 - Cr_2O_3 - FeO 4 元系の粘性と温度、組成

(CaO/SiO_2 , $\text{Cr}_2\text{O}_3\%$, $\text{FeO}\%$ など) との関係を明らかにしたが、その結果によると、高クロム・スラグ(Cr_2O_3 が約 10% 以上) 中には高融点 (約 1950°C) のクロマイト微粒 (Fe, Cr) $\cdot\text{O}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ が懸垂しており、これが高粘性の原因であることが判明した。このような高クロム・スラグでは固体クロマイト粒子が混在するため粘性係数 η は Shearing rate に比例せず、Newton 流体の挙動を示さない。見掛けの粘性係数は Shearing rate が大きいほど小さい。

このようなスラグの粘性を低下させるにはクロマイト粒子を消失あるいは減少させるか、またはその融点を低下させる少量で有効な添加剤を研究することが考えられる。本研究においては添加成分としてとりあえず CaF_2 , TiO_2 について研究した。 CaF_2 の添加はこのような高クロム・スラグにはあまり効果はないが、 TiO_2 はある程度の効果を認めたが十分ではない。

クロム鉄製錬では、上記の成分の他に MgO , MnO , Al_2O_3 , P_2O_5 などがあるが、 MgO は CaO と、 MnO は FeO とほぼ等価と考えてよいであろう。また、 P_2O_5 は高々 1% 位しか含まれないし、これは network former と考えられるから粘性の改良には好ましい成分ではない。添加成分として実験した CaF_2 と同類のもので、カチオンとしてアルカリおよびアルカリ土類金属、アニオンとしてハロゲンが考えられるので予備実験を行なったが、これらはいずれも効果はみられたが、あまり有効とは思われなかった。なお、上記以外の有効添加剤の探究と Al_2O_3 の粘性への影響に関する研究を続行中である。

文 献

- 1) 斎藤恒三, 白石裕: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 614, p. 622

(57) 溶鋼-溶融スラグ間の界面張力 におよぼすスラグ組成の影響

(鉄鋼製錬における界面現象に関する基礎的研究—Ⅲ)

大阪大学工学部 工博 足立 彰

工博 荻野和巳・○末滝哲郎

大同製鋼

斎藤 哲也

Effect of Slag Composition on Interfacial Tension between Molten Steel and Slag. (Fundamental study on interfacial phenomena in iron- and steel-making processes—Ⅲ)

Dr. Akira ADACHI, Dr. Kazumi OGINO,
Tetsuro SUETAKI and Tetsuya SAITO.

1. 緒 言

鉄鋼製錬においては多くの界面現象が見られるが、この分野における研究は少ない現状である。著者らは界面現象の基礎的研究として溶鉄合金と溶融スラグ間の界面張力の測定を試み、すでに高温における測定装置の製作ならびに、それを用いて炭素飽和溶鉄と CaO-SiO_2 系、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 系スラグ間の界面張力の測定を行なった。その結果、界面張力は温度の上昇と SiO_2 の含有量

の増大によつて減少し、さらに、金属相が異なつても変化することを示した¹²⁾。

溶鋼は各種製錬法、製錬期において種々な組成のスラグと接触するだけでなく、溶鋼中で種々な非金属介在物(液体、固体)とも接触する。さらに、最近、高級鋼の製造によつて問題にされつつある、エレクトロスラグ再溶解法や種々な溶鋼処理において、特別なスラグやフラックスが用いられ、普通製錬とはかわつた組成の融体とも溶鋼は接触する。これらの場合、溶鋼とスラグとの分離や介在物などの除去には、溶鋼と種々な組成の融体との間の界面エネルギーや付着の仕事に関する知識が必要である。しかるに、この分野の研究は極めて少ない。

そのため、著者らは溶鋼と溶融スラグ間の界面張力、付着の仕事に対するスラグ構成酸化物の影響を、一定組成のスラグにスラグを構成する種々な酸化物を添加することによつて測定した。

基本スラグとしては、最近、問題になつていゝエレクトロスラグ再溶解法のフラックスの一つであり、かつ、溶鋼のスラグ処理に効果的なスラグである $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系を選び、融点で下げるために約 5% の MgO を加えた、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系スラグを用いた。添加酸化物としては、脱酸生成物中に存在する FeO , MnO , 酸性酸化物として SiO_2 , P_2O_5 を、塩基性酸化物として Na_2O , BaO をとりあげて、その影響を検討した。

2. 測定方法および原理

界面張力は溶鋼表面上に溶融スラグの小滴を滴下し、その形状を光学的に撮影し、それにより溶鋼-溶融スラグ間の接触角を求めた。この接触角から溶鋼、溶融スラグの表面張力を用いて両相間の界面張力を求めた。測定方法、原理は前報¹²⁾に詳述してあるので省略する。

3. 実験方法と実験装置

実験方法、実験装置は前報¹²⁾と同様であるが、本実験においては、スラグ試料に FeO , MnO などを含む関係上、黒鉛製ホッパーでは反応を起こすことが考えられるので、それを防ぐため、黒鉛製ホッパー内側にアルミナ製ロートを挿入し、黒鉛製ピストンのかわりに先端を封じたアルミナ製管を用いた。アルミナは黒鉛に比較して、溶融スラグと良く濡れるため、滴下するスラグ小滴は黒鉛製ホッパー、ピストンを用いた場合に比してかなり大きかつた。

4. 鋼、スラグ試料の調製とその表面張力

4.1 鋼試料

鋼試料としては電解鉄を真空溶解し、炭素飽和鉄を加えて、炭素量を 0.11~0.16% にしたものを用いた。これは表面張力が少量の酸素の存在によつて大きく減少することが知られている⁸⁾から、炭素を少量添加することによつて酸素含有量を下げ、その影響を軽減するためである。鋼試料の表面張力は含有する陰性不純物によつて大きく変化するため、文献より引用するより、測定するのが望ましい。そこで、著者らは溶鋼試料の表面張力を界面張力の測定装置を用い、静滴法によつて求めた。緻密なアルミナ製板上の溶鋼の形状を側面から写真にとり、その寸法より A. Yu. KOSHEVNIK の表⁹⁾を用いて求めた。その値は界面張力の測定温度、1540°C において 1540 dyne/cm であつた。この値は最近の測定結果⁹⁾

より若干低い、それは微量に含まれる不純物の量の相異なるものと考えられる。

4.2 スラグ試料

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグは CaO として沈降性炭酸石灰、 Al_2O_3 としてガスクロマトグラフ用アルミナ粉末、 MgO として酸化マグネシウム粉末を用い、適量配合し、十分混合したのち、黒鉛製ルツボ中で溶解し、水中に投入、乾燥、粉碎をくりかえし均一組成にした。基本スラグである $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ スラグは CaO 45.7~47.3 wt%, Al_2O_3 48.3~49.6 wt%, MgO 4.4~5.0 wt% の組成であつた。この基本スラグに Na_2O , BaO , FeO , MnO , SiO_2 , P_2O_5 を適量添加した。 FeO は蓼酸第一鉄を大気中で焼いて、得られた酸化鉄を純鉄ルツボ中で溶解し、水中に投入、乾燥、粉碎して調製したものを用い、 MnO , BaO , Na_2O は炭酸塩で、 P_2O_5 は磷酸アンモニウムの形で、 SiO_2 は水晶粉末で、それぞれ添加し、アルミナ製ルツボ中で、 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ スラグと共に溶解して試料とした。

これら各スラグの表面張力は測定を行なわなかつた。このようなスラグ系については実測値がほとんど見あたらないので BONI ら¹⁰⁾が求めた珪酸塩スラグの表面張力因子を用い計算で求めた。 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグについては実測値があり、それと計算値を比較すると、ほぼ、近い値であつたので、計算による表面張力の値を用いても差しつかえないと考える。 P_2O_5 については表面張力因子がないので、 CaO-SiO_2 系スラグに P_2O_5 が添加されたときの表面張力と添加量との関係より類推した¹¹⁾。

5. 実験結果と考察

実測は溶鋼表面上の可視接触角 (α) のみであるが、この α はスラグ組成、温度によつて異なり、最大約 10% の偏差が測定される。 MnO , FeO の添加量の多い場合には特に著るしく 10% をこえることもあつた。また、この α を用いて求める界面張力も α と同等の偏差を有している。以下に示す図の実験点は数コ~十数コのスラグ滴について求めた値の平均値である。

5.1 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグ

本実験に用いた、 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグの基本系である、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグについて、えられた溶鋼と溶融スラグとの接触角 θ ($\alpha + \beta$) と両相間の界面張力、とスラグ組成の関係を Fig. 1 に示す。図から明らかなように、本系においては θ , 界面張力 (σ_{m-s}) とともにスラグ組成によつて大きな変化はなく、 σ_{m-s} の値は約 1300 dyne/cm 前後であつた。本系については POPEL⁹⁾が一組成 ($\text{CaO} : 45$, $\text{Al}_2\text{O}_3 : 55 \text{ mol}\%$) のみについて、工業用純鉄との間の界面張力を求めているが、その値は 1290 dyne/cm (1550~1580°C) であり、著者らの結果に近い。

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ に少量の MgO を含む場合の θ および σ_{m-s} は実験誤差の範囲内で $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系における値と一致する。このことから、酸化物添加の影響を調べるための基本スラグの組成が少し変動しても界面張力などには、ほとんど影響がないと考えられる。

5.2 FeO , MnO の影響

$\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系基本スラグに FeO , MnO を添加した場合の添加量と θ , σ_{m-s} の関係を Fig. 2 に示

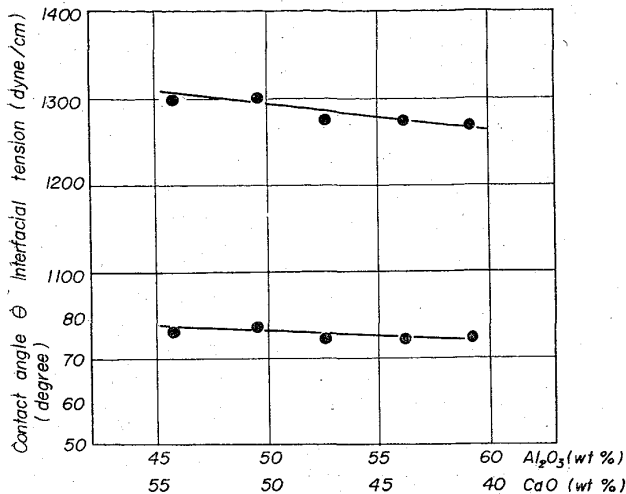


Fig. 1. Effect of composition on contact angle and interfacial tension between molten steel (C: 0.12 wt%) and CaO-Al₂O₃ slags. (1540°C)

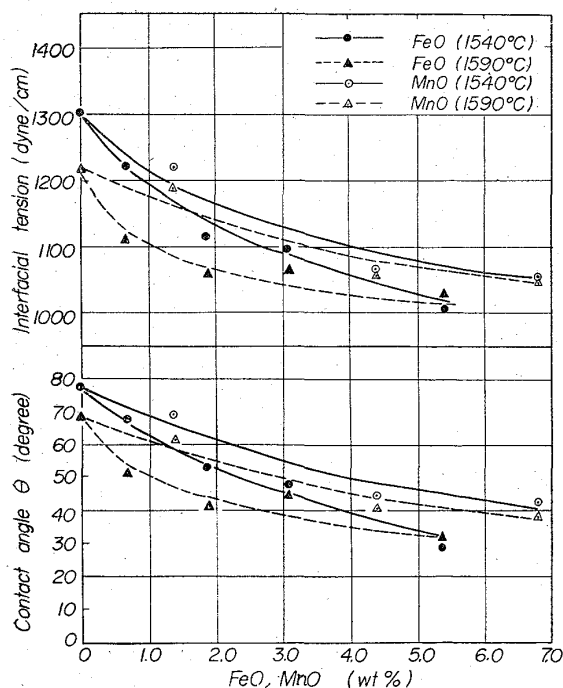


Fig. 2. Variation of contact angle and interfacial tension with FeO, MnO content in CaO-MgO-Al₂O₃ slag.

す。Fig. 2 からあきらかなように、 θ 、 σ_{m-s} ともFeO、MnOの添加と共に急激に減少する。その減少量はFeOの方がMnOより大きく、1.9%の添加によつて σ_{m-s} は約180 dyne/cm減少する。FeO、MnOの添加量が増大すると図からも明らかなように、 θ は30~40°になり、溶鋼上の可視接触角 α は20~30°となり、熔融スラグ滴の形は非常に平たくなる。そのため、接触角 α の測定の誤差は大きくなり、FeO、MnOを多量に含むスラグについては本測定方法ではきわめて困難となる。 θ 、 σ_{m-s} は温度の上昇によつて低下を示す。このように、

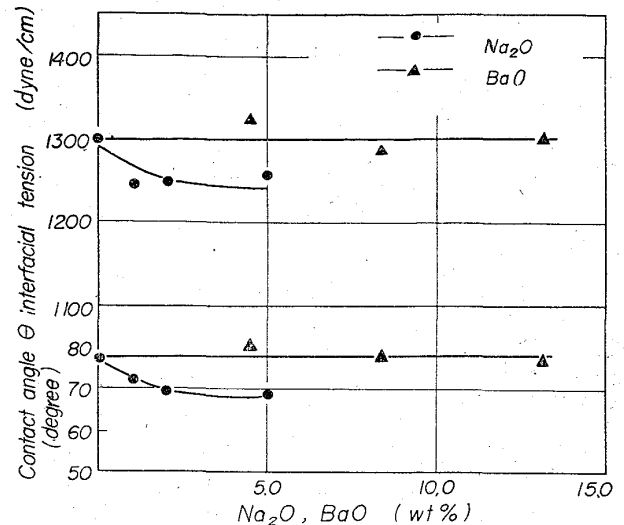


Fig. 3. Variation of contact angle and interfacial tension with Na₂O, BaO content in CaO-MgO-Al₂O₃ slag. (1540°C)

FeO、MnOの存在による σ_{m-s} の急激な変化は次のように考えられる。一般に、FeOを含むスラグが溶鉄と接触するとスラグから溶鉄へFeOが溶解し、溶鉄の酸素量が増大する。溶鉄中の酸素はすでにのべたように、その表面張力を急激に減ずることより、溶鉄表面に吸着する傾向はきわめて大きい。そのためFeOを含むスラグが溶鋼上におかれた場合、スラグと接する溶鋼面には酸素が吸着されると考えられる。その結果、溶鋼と熔融スラグとの界面での構造の相違が和らげられ、それによつて溶鋼-熔融スラグ間の粘着性が増加し、界面張力が減ずるものと考えられる。

MnOが添加された場合も、やはり、界面における酸素の増加による界面構造の相違の緩和によるものと考えられる。

5.3 BaO, Na₂Oの影響

塩基性酸化物の影響を見るために、アルカリ、およびアルカリ土類金属酸化物の代表として、基本スラグにBaO、Na₂Oを添加したが、その場合の θ 、 σ_{m-s} の変化をFig. 3に示す。BaOはすでにCaO-Al₂O₃系スラグにおけるCaOの挙動と同様に θ 、 σ_{m-s} にはほとんど変化を与えない。Na₂OはBaOにくらべて θ 、 σ_{m-s} を少し低下させる傾向がある。これはNa₂OがBaOにくらべて、スラグ相の表面張力を低下させるためと考えられる。

5.4 SiO₂, P₂O₅の影響

酸性酸化物の影響を調べるためにSiO₂、P₂O₅を添加した。この場合の θ 、 σ_{m-s} の変化をFig. 4に示す。SiO₂は脱酸生成物として、その挙動は重要である。われわれが以前、CaO-SiO₂と炭素飽和鉄における場合に、SiO₂の添加による θ 、 σ_{m-s} の減少を報告したが、本実験においてはその影響は見られなかった。SiO₂含有量が14.4%では再び、 θ 、 σ_{m-s} は上昇する傾向があるが、これはスラグ相の融点の上昇によるものと思われる。

P₂O₅を添加した場合は少量で θ 、 σ_{m-s} とも急激に減

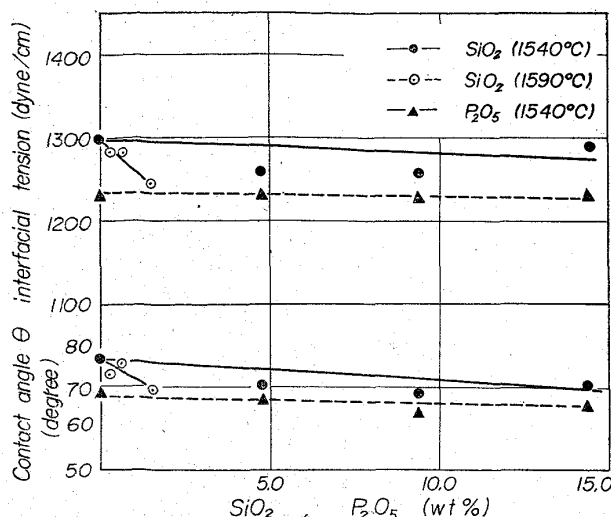


Fig. 4. Variation of contact angle and interfacial tension with SiO_2 , P_2O_5 content in $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ slag.

少するが、その割合は FeO , MnO にくらべて小さい。 P_2O_5 が 1.5% までは溶鋼上のスラグ滴はレンズ状をなしているが、2.2% では滴下の瞬間はレンズ状を保つが、直ちに溶鋼全面に拡がり、測定は不能となる。これは他の添加物には見られない現象である。

5.5 溶鋼と溶融スラグ間の付着の仕事について

溶鋼と溶融スラグ間の付着の仕事 W は次式で示される。

$$W = \sigma_m + \sigma_s - \sigma_{m-s}$$

W : 付着の仕事

σ_m , σ_s : 溶鋼, 溶融スラグの表面張力

σ_{m-s} : 溶鋼と溶融スラグ間の界面張力

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系においては組成による変化は見られなく、その値は約 850 erg/cm^2 であつた。 MgO を少量添加してもほとんど変化はなかつた。基本スラグに対し種々な酸化物を添加した場合には、 Na_2O , BaO , SiO_2 では変化は見られないが、 FeO , MnO , P_2O_5 の添加によつては増加を示す。その割合は $\text{FeO} > \text{MnO} > \text{P}_2\text{O}_5$ の順であり、これはこれら酸化物の添加による溶鋼と溶融スラグ間の構造相違の緩和によるものと考えられる。

6. 結 言

1) 溶鋼と溶融スラグ間の界面張力、付着の仕事へのスラグ組成の影響を $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ スラグに種々の酸化物(FeO , MnO , BaO , Na_2O , SiO_2 , P_2O_5) を添加して測定した。

2) FeO , MnO , P_2O_5 の少量の添加で θ , σ_{m-s} は急激に低下する。これはスラグへの FeO , MnO , P_2O_5 の添加によつて、溶鋼と溶融スラグ間の界面における構造相違が緩和されるためと考えられる。

3) BaO , Na_2O , SiO_2 は θ , σ_{m-s} に大きな影響を与えなかつた。

4) 溶鋼-溶融スラグ間の付着の仕事は FeO , MnO , P_2O_5 の添加によつて急増するが、 Na_2O , BaO , SiO_2 ではほとんど変化しなかつた。

文 献

- 1) 足立, 荻野, 西脇, 井上: 鉄と鋼, 49 (1963),

p. 1331

- 2) 足立, 荻野, 末滝: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1838
3) 例えば, W. D. KINGERY and F. A. HALDEN: J. Phys. Chem., 59 (1955), p. 557
4) A. Yu. KOSHEVNIK and M. M. KUSAKOV: Zhur. Fiz. Khim., 27 (1953), p. 1887
5) 例えば, B. F. DYSON: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 1098
6) R. E. BONI and G. DERGE: J. Metals, 8 (1950), p. 53
7) O. S. BOBKOVA and V. S. PETUKHOV: Surface Phenomena in Metallurgical Process, (1963), p. 212, Moscow
8) C. F. COOPER and J. A. KITCHENER: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 193 (1959), p. 48
9) S. I. POPEL: Physico-Chemical Fundamental of Metallurgical Process, (1963), p. 118

(58) 溶鉄の減圧下における水素脱酸

富士製鉄, 中央研究所

○満尾利晴・高見敏彦・伊東利夫

Hydrogen Deoxidation of Molten Iron under Reduced Pressure.

Toshiharu MITSUO, Toshihiko TAKAMI and Toshio ITO.

1. 緒 言

真空を利用して溶鋼を脱酸する場合、最もよく用いられる脱酸剤は炭素である。炭素は高真空のもとにおいては、 Al , Si などよりも強力な還元力を有し、かつ溶鋼中に脱酸生成物を残さないで気体として除去する特徴を有する。また、脱酸限は理論的には真空度がよくなればなるほど低くなる。しかし実際には、この到達酸素濃度には限界がある。A. Tix¹⁾がこれまでの多くのデータを纏めた結果によると、 1 mmHg 以下では真空度がよくなつても $[\% \text{C}] \times [\% \text{O}]$ の値はほとんど変化せず $10^{-4} \sim 10^{-5}$ であるといつている。一方、この溶鋼の炭素脱酸に対し水素による脱酸が考えられる。しかし減圧下における溶鋼の水素脱酸に関しては F. WEVER²⁾らの研究があるが、その数は少なく、特に速度論的に取り扱つたものはほとんどない。一般に、液体あるいは固体が反応する場合、反応速度の点から考えれば気体中の反応分子の分圧が大きければ、反応が有利に進むと考えられるが、反応過程全体からみれば、反応生成物が速やかに除去されることも反応を有利にする条件の一つである。したがつて反応生成物が気体であれば、反応系に真空を適用することは好ましいと考えられる。

本研究は、減圧下における極低炭溶鉄に水素脱酸を適用した場合の効果を速度論的に究明したものである。

2. 実験装置

実験は 10 kg 真空誘導炉で行なつた。その概略を Fig. 1 に示す。溶解炉は出力 30 kW の内熱式で周波数は 10 KC である。水素ガスはポンペより取り出し、浮子式流