

技術資料

UDC 669.046.582 : 532.613.4

溶鉄合金と溶融スラグ間の界面張力*

荻 野 和 巳**

Interfacial Tension between Molten Iron Alloys and Molten Slags

Kazumi OGINO

1. 結 言

鉄鋼製錬において多くの場合、溶銑、溶鋼は溶融スラグと共存する。そのため両相間に界面が形成され、種々な界面現象——例えば溶鋼中の非金属介在物の凝集、浮上、溶鋼とスラグの分離、溶鋼—スラグエマルジョンの形成など——が生じる。これらの界面現象を解明するためには溶鉄合金とスラグ間の界面に関する知識が必要である。さらに溶鉄合金とスラグ間の反応を考えるにあつても、この界面をとつて物質の移動が生じるから反応機構を検討する上においても界面に関する知識が必要である。特にスラグはイオン性の溶液であるから、溶鉄合金との間に界面電気現象が生じるが、この現象の解明は両相界面の構造を理解し、さらにスラグ—メタル反応を電気化学的に検討する上において有益な手がかりを与えるであろう。

しかし溶鉄合金—スラグ間の界面の性質に関する研究は測定技術の困難さのために溶鉄合金あるいはスラグの表面張力に比して研究が少なく、かつ得られた結果にも大きい相違がみられる。二液相間の界面性質として界面張力、濡れ性、拡がり係数、界面電気的性質（界面電気二重層容量、電荷密度など）があるが、現在溶鉄—スラグ系について得られているものは主に両相間の界面張力である**。そこで本資料においては溶鉄合金と各種スラグ間の界面張力について述べることにした。

2. 溶鉄合金とスラグ間の界面張力研究の概況

融体間の界面張力の研究は古くは毛細管を用いたキャピラリー・エレクトロメーターによつて比較的低溶融金属と溶融塩系についてなされてきた¹⁾。しかし溶鉄—スラグ系に対する研究は 1950 年 POPEL, ESIN ら²⁾によつてなされた X 線透過法による溶鉄—スラグ間の界面張力の測定が最初であろう。この測定は、黒鉛ルツボ内の

CaO—SiO₂—Al₂O₃ 系スラグ中の溶鉄滴の形状を X 線によつてフィルムに写し 600~780 dyne/cm の値をえている。この値は凝固滴より求めたものより 10~24% 小さい。その後 POPEL, ESIN らは同じ方法によつて溶鉄合金—スラグ系の界面張力の測定をおこない、スラグ組成ならびに溶鉄中元素の影響を測定した³⁾⁴⁾。

1955 年 KHOLODOV, CUCHLNIKOV, MALKIN⁵⁾ は溶鉄表面上のスラグ滴の形状より界面張力を求めた。この方法は 1957 年 MIKYASHVILI, SAMARIN⁶⁾ に引継がれ、溶鋼—脱酸生成物 (MnO—Al₂O₃—SiO₂ 系) 間の界面張力が測定された。この研究においては溶鉄表面上のスラグ滴の形状を水平板上の滴として求めている点問題があるが、先に示した POPEL, ESIN らの研究²⁾ とともに溶鉄合金—スラグ系の界面張力に関するソ連の研究の源点といわれ、これ以後この分野のソ連の研究は大いに発展した。

その間にあつて 1959 年 PATROV⁷⁾ は最大圧力法によつて溶鉄—スラグ間の界面張力の電位による変化——すなわち電気毛管現象——を測定し、ESIN ら⁸⁾によつてなされた測定の欠点を克服し両相界面の構造に関する知見を得ている。その結果によると水溶液—水銀系にみられるような電気毛管曲線が溶鉄—スラグ系においても得られることを示している。さらに 1961 年 S. B. YAKOVOSHIBILI ら⁹⁾ は液滴重量法によつて溶鋼と溶接用フラックス間の界面張力の測定をおこないスラグの剝離性との関連を明らかにした。この方法は簡単ではあるが、溶鋼の温度の制御に問題があると思われる。

このように、溶鉄—スラグ間の界面張力に関する研究はソ連において種々な方法によつて広くなされているがソ連以外においても若干の研究がなされている。1954 年 KOZAKEVITCH, CHALEL, SAGE¹⁰⁾ はガス炉によつて溶解したスラグ中の溶鉄滴を透過 X 線を用いて観察し、Fe—C—Si 合金と CaO—SiO₂—Al₂O₃—MgO 系スラグ間の界面張力を測定した。わが国においても 1955 年森、藤村¹¹⁾ は透過線によつて Na₂O—SiO₂ 融体と Fe—Si 合金との界面張力を測定し、わが国におけるこの分野の先駆的研究をなした。その後 1963 年著者ら¹²⁾ は溶鉄表面上

* 以下スラグと称す。

** 濡れ性、拡がり係数は界面張力が得られると求まる。界面電気的性質については若干の測定がある。

* 昭和 50 年 1 月 7 日受付 (依頼技術資料)

** 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering Osaka University, Yamadakami Suita 565)

のスラグ滴の形より $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系と Fe-C 系との界面張力を測定した。以後、佐野、坂尾、向井¹³⁾、大井、野崎¹⁴⁾らによつて測定がなされわが国においてもこの分野の研究は大きな発展をみつつある。

本来二液相間の界面張力とはお互いに他相によつて飽和した相の間に 関するものである。溶鉄-スラグ間では高温のため、両相に含有する成分によつて反応が生じる。この場合溶鉄-スラグ間に 平衡に達するまで反応が進行するが、そのとき物質移動にもとづいて界面エネルギーが変化することがみられる。この現象は古く KOZAKEVITCH¹⁰⁾ によつて溶鉄の脱硫過程において溶鉄滴の形状の変化として見出され、最近では POPEL, DERIAVIN¹⁵⁾ によるカーバイドスラグの形成過程において、大井、野崎¹⁴⁾による脱硫ならびに溶鉄中の Al によるスラグ中の SiO_2 の還元過程、荻野、原¹⁶⁾ による脱硫過程、向井¹⁷⁾ によるスラグ中の SiO_2 の解離反応において見出されている。この界面エネルギーの変化は反応にともなう物質移動の際の界面現象の解明という困難な問題と結びつくが、この現象の解明は 実際現場の 溶鉄-スラグ間の界面現象解明に大いに役立つであろう。

3. 溶鉄合金とスラグ間の界面張力の測定方法

高温融体の物性値は測定方法によつて相違することが多い。そのため界面張力の値を検討するにあつても測定方法を理解しておくことが必要である。そこで以下に溶鉄合金-スラグ間の 界面張力測定法のおもなものについて述べる。

液・液間の界面張力の測定は常温においては数多くの方法が考えられている^{18)~21)}。しかし、これらの方法は技術的な困難さのためにすべてが高温に適応できるとは限らず、さらに 溶鉄合金-スラグ系に 利用されるものも限定されている。現在溶鉄合金-スラグ間の 界面張力測定に使用されている方法は次のとおりである^{22)~24)}。

- 1) スラグ中の溶鉄滴の形状より求める方法
- 2) 溶鉄表面上のスラグ滴の形状より求める方法
- 3) 毛管圧力法
- 4) 液滴重量法

3.1 スラグ中の溶鉄滴の形状より求める方法

この方法は溶鉄合金-スラグ間の 界面張力を 求めるため最も多く用いられている方法であつて、スラグ中にある溶鉄滴の形状を透過X線によつて観察し、その形状より界面張力を求める。実験装置の一例を図1に示すが、高温においてルツボ中にある溶鉄滴の形状を透過X線撮影が可能のように発熱体として透過能の小さい黒鉛発熱体を使用する炉を用いるか、X線の透過しやすいように棒状の発熱体 (SiC) を用いる場合も多い。さらに炉体にもX線の通りやすいように炉体を貫くパイプをもうけてある。このパイプは薄い Al 板によつてシールされ炉内雰囲気調節しうるようになっている。透過X線発生源

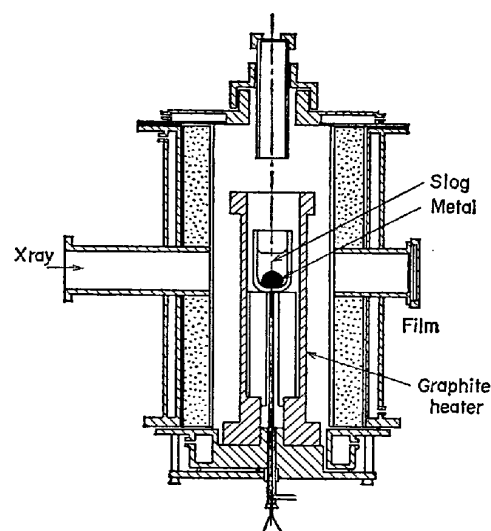


図 1. X線透過法によりスラグ中の溶鉄滴の形状から界面張力を測定する装置¹⁶⁾。

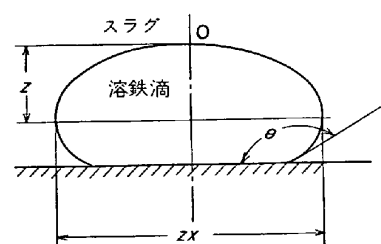


図 2. スラグ中の溶鉄滴の形状。

としては工業用、医療用とも目的に応じて使用されている。数 g の溶鉄滴の形状が透過X線によつてフィルムに撮影される。スラグ中の溶鉄滴の形状の一例を、図2に示す。その形状より BASHFORTH, ADAMS の表²⁵⁾ (形状によつては WORTHINGTON²⁶⁾ の方法を用いる。) を用い計算式 (1) によつて界面張力を求める。

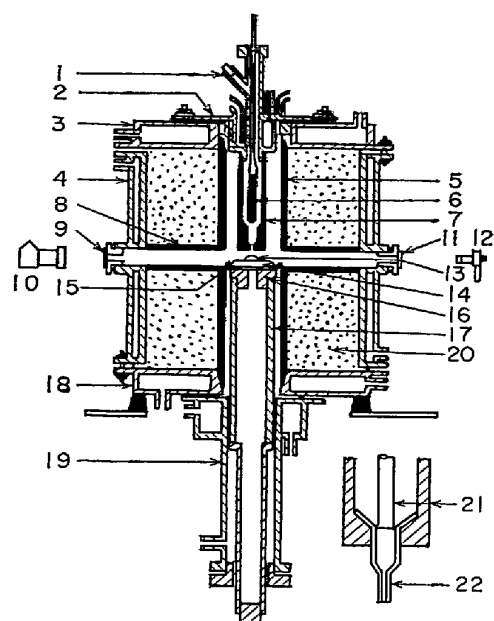
$$\sigma_{ms} = g(b^2/\beta(d_m - d_s)) \dots\dots\dots (1)$$

ここに b : 頂点 0 における曲率半径, β : BASHFORTH, ADAMS の表を用いて X/Z の値より求める一種のパラメーター, d_m, d_s , メタルスラグの密度。

この方法の利点は界面張力の時間変化の観察が容易であり、そのため電位変化による界面張力変化を検討するにも使用しうる。さらにこの方法はあらゆる 溶鉄-スラグ系に対して利用可能である。しかしこの方法によつて界面張力を算出するのに必要な滴の最大径、高さを求める際にX線写真である関係上誤差を生じやすい欠点を有するとともに溶鉄スラグの密度の値を必要とする。

3.2 溶鉄表面上のスラグの形状より求める方法

3.1 の方法に次いでよく用いられる方法であり、溶鉄表面上のスラグの形状を光学的に観察、撮影し、その形状より界面張力を求めるものである。実験装置の一例を図3に示す。アルミナ皿中の溶鉄表面上にスラグを滴下し、その形状を側面より望遠カメラによつて撮影するた



1. スラグ装入口, 2. スラグ滴下装置, 3. 上蓋, 4. 炉胴, 5. 黒鉛発熱体, 6. 黒鉛ピストン, 7. 黒鉛ホッパー, 8. 黒鉛パイプ, 9. のぞき窓(撮影用), 10. 望遠カメラ, 11. 窓(測温用), 12. 光高温計, 13. スラグ, 14. メタル, 15. アルミナ皿, 16. アルミナ台, 17. アルミナ管, 18. 下蓋, 19. 試料移動装置, 20. クリプトル, 21. アルミナ棒, 22. アルミナ漏斗.

図 3. 溶鉄表面上のスラグ滴の形状より界面張力を測定する装置²⁷⁾.

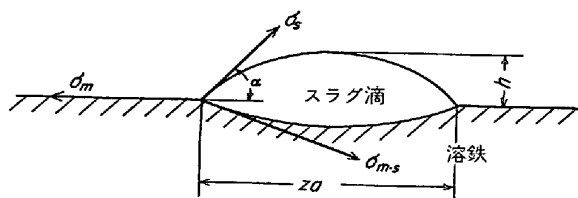


図 4. 溶鉄表面上のスラグ滴の形状.

めに発熱体を貫通する孔がつけられ、炉外よりの撮影が可能にしてある。溶鉄表面上のスラグ滴の形状は図 4 に示すようにレンズ状を示している。光学的には溶鉄表面上の形状のみ観察可能であるが、溶鉄・スラグの表面張力が既知であれば各張力の釣合により (2) 式によつて界面張力を求めることができる。

$$\sigma_{m \cdot s}^2 = \sigma_{mg}^2 + \sigma_{sg}^2 - 2\sigma_{mg}\sigma_{sg}\cos\alpha \quad \cdots \cdots (2)$$

ここに $\sigma_{m \cdot s}$: 溶鉄-スラグ間の界面張力

σ_m, σ_s : 溶鉄, スラグの表面張力

α : 接触角

この方式においては界面張力の小さいときにはスラグはレンズ状に薄くなり、測定精度が低下する。そのため界面張力を低下させるような成分の測定組成範囲は制限を受ける。さらに溶鉄表面上のスラグはそのまま保持できないので界面張力の時間変化を求め難い。しかし特別な装置を用いて時間変化を求めた例もみられる¹⁷⁾。

3.3 その他の方法

3.1 の方法によつて電気毛管曲線を求めた場合、形状観察上から滴の形状を小さくすることはできず、そのため界面積が大きくなり、大きな分極電流を要し、かつ電流分布も悪く良好な結果が得がたい。そこで PATROV⁷⁾ はこの欠点を除くためにスラグ-メタル界面を毛細管内に作り、その界面積を小さくし分極効果を高め毛管上昇の原理にもとづいて界面張力の電位による変化を求めている。この方法によつて得られた電気毛管曲線は水溶液-メタル系において得られたものと類似しているため、溶鉄スラグ間の界面構造の研究に用いるには有効な方法であろう。

一方鉛直管の下端に懸垂した液滴の重量から表面張力、界面張力を求める方法は液滴重量法として低融金属ではよく用いられる²⁸⁾。しかし高温の溶鉄-スラグ系においては溶鉄を滴下させる耐火管や滴下重量の測定が困難である。そのため YAKOVASHVILI⁹⁾ はスラグ中で鉄棒の先端にできる溶鉄滴の重量を天秤で直接測定する方法を考え、それによつて界面張力を求めている。しかしこの方法では溶鉄滴の温度を調整することが困難であり融点に近い温度における測定しかできないのが欠点であろう。その他に毛管上昇法²⁹⁾も適応できるであろう。

4. 溶鉄とスラグ間の界面張力

溶鉄炉製錬において溶鉄と接するスラグは FeO の少ない CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO を主成分とする組成である。溶鉄——実験室的研究においては炭素飽和鉄が用いられる——とスラグ系との界面張力の測定はこれらスラグ構成成分を含む基本系に対してなされている。以下各スラグ系ごとに示す。

4.1 CaO-SiO_2 , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系

CaO-SiO_2 系は冶金スラグの基本二元系であるが、溶鉄との界面張力に関する結果は少ない。その結果を図 5 に示す。この場合界面張力は SiO_2 の含有量の増加とともに若干減少する。この変化は CaO-SiO_2 系の表面張力の SiO_2 による減少よりも大きい。これは多分溶鉄中の C による (SiO_2) の還元反応が酸性ほど増加するため

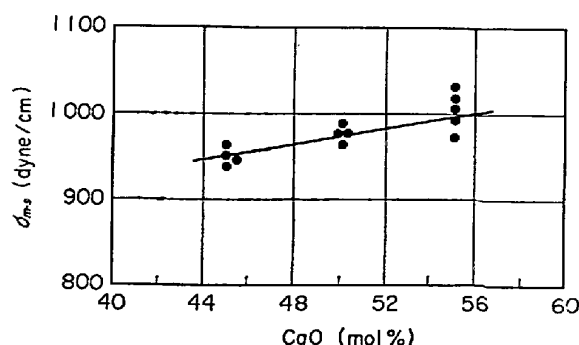


図 5. $\text{Fe-C(4.3\%)}$ と CaO-SiO_2 スラグ間の界面張力²⁷⁾ (1570°C).

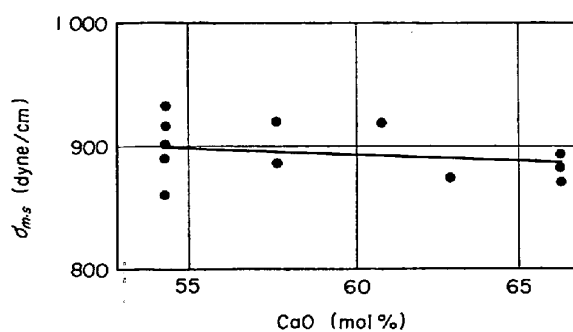


図 6. Fe-C(4.3%) と CaO-Al₂O₃ スラグ間の界面張力³⁰⁾ (1570°C).

であろう。

CaO-Al₂O₃ 系は基本系として重要であるだけでなく溶鉄処理用スラグとしても注目される系である。この系と溶鉄との間の界面張力の測定も少ない。界面張力の組成による変化は図 6 に示すようにほとんど変化はみられない。

4.2 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系

この系は製鉄スラグの基本系として最も重要なものであり、かつ比較的研究が容易であるため数多くの結果が得られている。それらの結果をまとめて表 1 に示すが、メタル相の組成が同一ではないから得られた界面張力の値には相違が大きい。しかも組成による界面張力の変化の傾向は一致せず、CaO/SiO₂ 比の増加とともに増加するものも減少するものもあり、その関係は明確ではない。

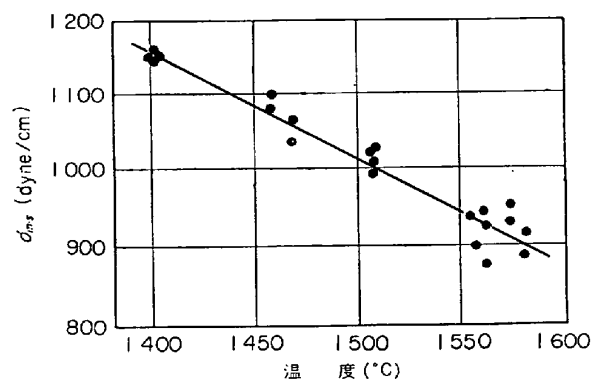


図 7. Fe-C(4.3%) と CaO-SiO₂-Al₂O₃ スラグ間の界面張力の温度による変化³³⁾.

4.3 溶鉄-スラグ間の界面張力の温度による変化

界面張力も表面張力と同様温度によつて変化する。界面張力の温度による変化についてはあまり報告はないが図 7 に CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグと炭素飽和鉄との場合の結果を示す。この場合の界面張力の温度による変化は表面張力の温度変化より大きく、温度の上昇とともに急激に減少している。さらに高温になるほど測定値が分散している。これはスラグとメタルとの反応の結果と考えられる。

5. 溶鋼とスラグとの界面張力

溶鋼は製鋼炉内において製鋼スラグと接触するだけでなく、取鍋内では非金属介在物や取鍋処理スラグと接する。凝固過程においても造塊用や連铸用フラックスとま

表 1. 溶鉄と CaO-SiO₂-Al₂O₃ スラグとの界面張力。

研究者	測定法	温度 (°C)	スラグ組成 (%)			メタル組成 (%)					界面張力 dyne/cm
			Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	C	Mn	P	S	Si	
POEL, et al. ²⁾	溶融スラグ中の溶鉄の形状	1460	26	39	35	4.6				0.4	600
		1530	26	27	47	2.6				2.0	453
POPEL, et al. ³⁾	同 上	1460~1530	26	39	35	4.6				0.4	600
			26	16	58						560
			26	27	47						600
POPEL, et al. ³⁾	同 上	1420	9	47	44	34.5	0.26	0.36	0.04	2.0	620
			14	47	39						700
			50	47	3						780
POPEL, et al. ⁴⁾	同 上	1460~1530	26	39	36	4.6					650
POPEL, et al. ³¹⁾	同 上	1540	21	25	54	4.4					640
		1520	21	45	34	4.3					650
		1530	21	50	29	4.4					650
PATROV ⁷⁾	毛管圧力法	1450~1480	9 18	45 45	46 37	3.2	0.65	0.36	0.04	2.0	870 985
PATROV ³²⁾	同 上	1450~1480	18	37	45	3.2	0.65	0.36	0.04	2.0	950
			18	39	43						940
			18	45	37						935

表 2. 溶鋼と $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグとの界面張力.

研 究 者	測 定 方 法	温 度 (°C)	ス ラ グ 組 成 (%)			メタル組成 (%)	界面張力 (dyne/cm)
			Al_2O_3	CaO	SiO_2		
POPEL, et al. ⁴⁾	スラグ中の溶鉄の形状	1 500	26	39	36	C : 0.3	1 100
POPEL, et al.	同 上		23	47	27	工業用純鉄	1 000
POPEL ³¹⁾	同 上	1 580	16	27	57	C : 0.6	1 040
		1 580	16	32	52		1 040
		1 600	16	39	45		1 045
		1 580	16	50	34		1 055
		1 620	21	32	47		1 050
		1 570	21	45	34		1 060
		1 570	21	50	29		1 060
		1 580	21	62	17		1 080
SMOLIARENKO, et al. ³⁵⁾	溶鉄表面上の スラグの形状	1 600	44.1	52.9	3	アームコ鉄	1 140
			42.8	51.2	6		1 130
			41.0	49.0	10		1 120
			38.7	46.3	15		1 115
			36.4	43.6	20		1 131
POPEL ³⁶⁾	スラグ中の溶鉄の形状	1 550 ~ 1 580	2.5	60	37.5	C : 0.04 Si : 0.03 Mn : 0.037 P : 0.014 S : 0.02	1 060
			16	40	44		1 100
			16	47	37		1 120
			21	12	67		1 100
			21	25	54		1 200
			21	32	47		1 240
			21	45	34		1 250
			26	39	35		1 160
			26	47	27		1 200

た ESR 溶解では ESR フラックスと接することになる。さらに溶接においても、ビード表面とスラグが接する。このように溶鋼は種々なスラグ、フラックスと接するため溶鋼-スラグ間の界面現象に界面張力が重要な役割をはたしている。以下各スラグ毎に溶鋼との界面張力の関係を示す。なお実験においては純鉄もあるが、これをすべて溶鋼に含め一括して溶鋼と表現した。

5.1 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグと溶鋼との界面張力

基本系スラグである $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグと溶鋼との界面張力については多くの研究があり、それを一括して表 2 に示す。溶鋼の組成、温度はそれぞれ若干こととなるが、一般に SiO_2 の多いスラグほど界面張力は減少する傾向を示し、界面張力の値も溶銑との場合に比して大きい。

5.2 FeO , MnO を含むスラグと溶鋼との界面張力

製鋼スラグや脱酸生成物は FeO , MnO を含んでいるが、これらと溶鋼との界面張力の測定は FeO , MnO の大きな反応性のために困難が多く、測定結果も少ない。POPEL ら³⁶⁾ によつて求められた FeO の影響を表 3 に示す。この結果は CaO-SiO_2 系に FeO を添加した場合の界面張力変化をマグネシヤルツボ中の溶鋼滴の形状より求めたものである。スラグ-メタル間は平衡に到達しているとされているが、そのためスラグ中にかなりの

表 3. 溶鋼とスラグ間の界面張力への Fe の影響³⁶⁾
(1 560°C)。

ス ラ グ 組 成 (wt%)						密度 (g/cm ³)	界面張力 (dyne/cm)
FeO	Fe_2O_3	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3		
1.3	0.03	58.5	29.2	5.9	2.5	2.7	1 060
4.2	0.4	52.3	28.6	6.3	2.5	2.78	860
6.2	0.9	52.4	30.1	7.4	2.5	2.81	750
7.9	1.6	43.2	28.1	8.6	6.0	2.86	710
12.5	2.1	40.9	28.8	12.4	2.5	2.93	620
13.1	2.0	42.6	28.9	9.4	2.0	3.00	590
20.8	3.3	32.0	26.5	13.0	2.5	3.10	560
24.0	4.4	29.5	29.4	11.5	1.1	3.23	490
37.2	8.0	12.0	21.3	17.3	3.2	3.60	440
47.5	2.4	1.5	18.0	21.5	2.0	3.67	390
56.1	6.0	1.0	16.9	18.3	1.4	3.72	370
59.2	7.1	0.9	15.5	14.4	1.8	3.80	360
62.9	5.6	2.1	12.4	12.5	1.2	3.81	360
68.6	4.3	—	17.9	9.2	—	3.90	260
85.5	9.2	2.3	0.5	3.4	—	4.80	180

MgO が含まれている。しかし MgO は界面張力にほとんど影響を与えないからこれは無視して考えてよい。その結果界面張力は FeO の増加とともに急激に減少する。スラグ相の組成変化による表面張力の変化は示されていないが表面張力因子より計算すると、 FeO の増加とともに増加する傾向を示す。このことから考え界面張力の減

表 4. 溶鋼-スラグ間の界面張力への MnO の影響³⁶⁾.

実験後の酸化物相の組成 (%)							密度 (g/cm ³)	界面張力 (dyne/cm)
MnO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃		
1.3	26.4	30.7	34.9	2.8	1.3	1.8	2.88	850
2.8	24.3	30.2	35.8	4.1	1.9	0.9	2.91	835
4.7	18.5	30.8	34.8	8.2	2.8	0.9	2.95	800
6.6	15.9	31.5	34.3	7.8	2.2	1.2	2.97	780
8.3	12.2	30.0	35.3	10.7	2.3	1.1	3.00	700
19.4	1.8	36.0	28.2	12.6	1.0	0.5	3.43	680
22.8	2.2	31.4	26.2	12.4	2.4	0.7	3.25	660
55.9	2.6	23.8	2.6	9.9	3.3	1.3	3.22	600

表 5. 溶鋼と平炉スラグ間の界面張力 (1560°C)³⁶⁾.

スラグの組成 (wt%)							密度 (g/cm ³)	界面張力 (dyne/cm)
CaO	SiO ₂	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃		
40.6	20.1	6.6	6.3	0.5	13.4	6.2	3.08	600
39.6	22.8	7.3	7.1	1.5	11.5	6.8	3.03	600
34.9	26.6	9.2	7.4	1.2	9.3	7.1	3.11	650
46.5	19.5	8.3	8.3	4.8	7.1	4.6	3.08	470
40.1	17.0	10.2	11.8	1.5	8.9	8.0	3.20	450
42.0	17.6	9.4	12.4	2.9	7.4	8.0	3.21	445
31.0	20.3	12.3	16.0	3.1	7.7	12.0	3.35	445
25.8	20.6	13.5	18.8	2.6	10.0	7.0	3.42	390

少は溶鋼の表面張力の減少, スラグ-溶鋼間の付着仕事の増大によるものと考えられる. FeOを含むスラグと溶鋼とが接触すると溶鋼に酸素が供給され溶鋼の表面張力を低下する. すなわち溶鋼-スラグ界面に吸着する. そのため溶鋼-スラグ相間の結合が強まる. この傾向は FeO の含有量の多い程大きい.

MnO の影響は表 4 に示すようにその含有量の増加とともに界面張力は低下するが FeO の影響より小さい. MnO の存在によって界面張力の低下する原因は $\text{MnO} + \text{Fe} \rightarrow \text{Mn} + \text{FeO}$ 反応によって溶鉄に酸素が供給されるためであろう. そのためあらかじめ溶鉄中に Mn を入れた場合にはスラグ中に MnO が存在してもそれによる界面張力の低下は小さい.

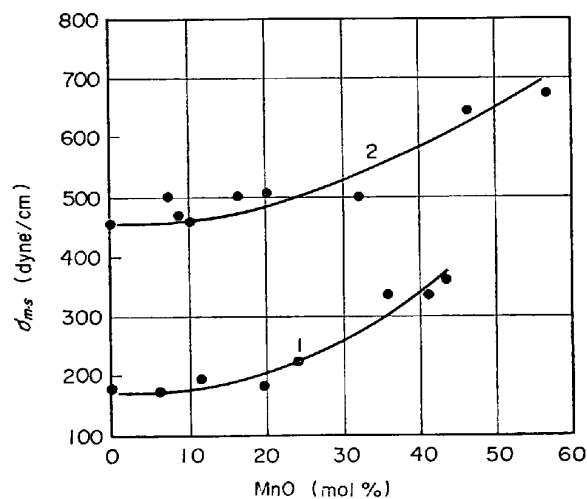
実際の製鋼スラグと溶鋼との界面張力に関しては平炉スラグとの場合について POPEL³⁶⁾ の測定があり, その結果を表 5 に示す.

5.3 脱酸生成物と溶鋼との界面張力

製鋼プロセスにおいては種々な脱酸剤が使用され, 種々な組成の脱酸生成物が生じる. そのため脱酸現象の解明にはこれら脱酸生成物と溶鋼との界面に関する知識が必要である. この項においては FeO, MnO, CaO, SiO₂, Al₂O₃ などより構成されている液状脱酸生成物と溶鋼との界面張力について述べる.

5.3.1 FeO-MnO, FeO-MnO-SiO₂ 系

FeO-MnO を主成分とする融体と溶鋼との界面張力を表 6 に示す. 測定にマグネシヤルツボを使用している

図 8. 溶鋼-スラグ間の界面張力と MnO との関係³⁶⁾.

1. FeO-MnO-Fe₂O₃ 系で FeO を MnO で置換したとき.
2. Fe-MnO-SiO₂-MgO 系で FeO を MnO で置換したとき.

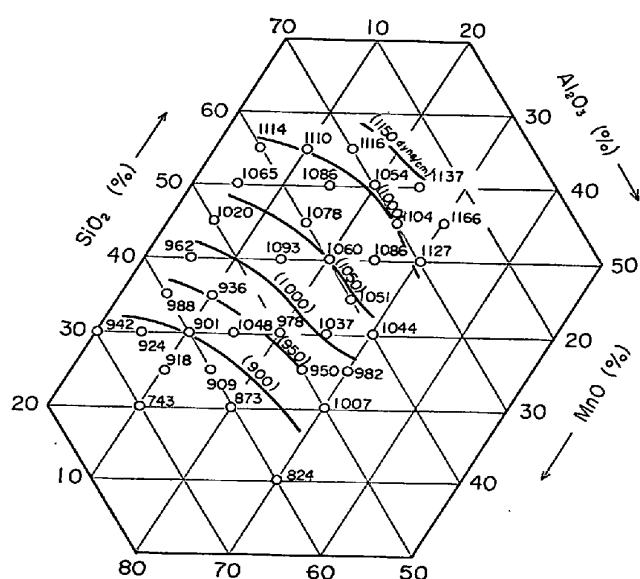
ためスラグ相には若干の MgO, CaO が存在するが, これら酸化物は界面張力に影響しないから, その影響を無視して考えてよい. この結果から FeO-MnO 系と溶鋼との界面張力はきわめて小さく 175~315 dyne/cm であり, FeO を MnO で置換すると若干増加する. これは図 8 の曲線 1 で示される. この傾向は FeO-MnO-SiO₂ 系においても同じであり同図の曲線 2 で示される.

表 6. FeO-MoO スラグと溶鋼との界面張力³⁶⁾
(1560°C).

実験後の酸化物相の組成 (wt%)						密度 (g/cm ³)	界面 張力 (dyne/cm)
FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	SiO ₂		
85.5	9.2	0.3	3.4	2.3	0.5	4.90	182
80.7	9.5	5.7	2.9	2.8	0.5	4.90	178
75.7	7.9	12.6	2.9	2.8	0.4	4.89	187
70.4	8.2	19.7	2.0	1.5	0.5	4.89	178
66.0	9.2	23.4	1.1	1.3	0.5	4.89	218
55.4	3.8	36.4	2.3	2.2	1.5	4.71	302
42.3	2.5	42.0	2.0	2.0	1.1	4.81	302
55.4	5.3	45.3	3.9	2.1	2.0	4.80	316

表 7. 溶鋼と CaO-(MgO)-SiO₂ スラグ
との界面張力³⁶⁾³⁹⁾.

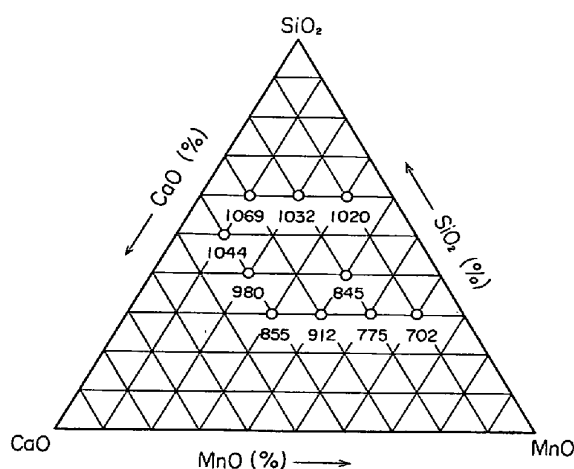
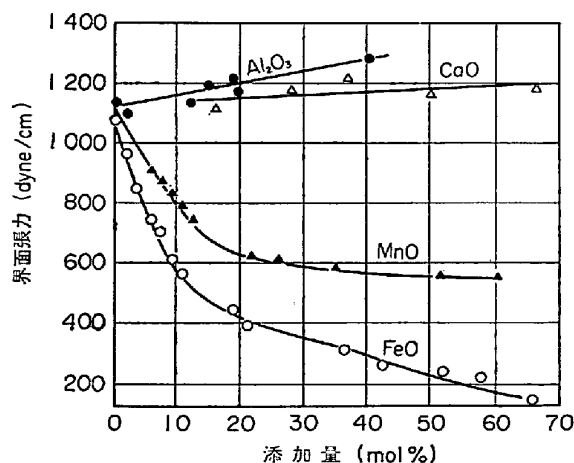
スラグ組成 (%)				温 度 (°C)	σ_{m-s} (dyne/cm)
CaO	MgO	SiO ₂	FeO		
21.1	15.4	62.7	0.86	1 560	950
29.2	8.2	61.9	0.70		875
23.6	14.2	62.2	—		970
29.8	8.3	61.9	—		835
31.1	9.1	59.8	—		890
37.7	9.7	52.6	—		1 030
42.2	12.9	44.5	0.41		1 050
47.0	8.9	43.8	0.33		1 170

図 9. 溶鋼と MnO-SiO₂-Al₂O₃ スラグ間の界面張力⁶⁾³⁷⁾ (1 510~1 540°C).5.3.2 MnO-SiO₂-Al₂O₃ 系

MnO-SiO₂-Al₂O₃ 系の介在物と溶鋼との界面張力については SAMARIN⁶⁾³⁷⁾, GÖHLER³⁸⁾, POPEL³⁶⁾ によつて測定されている。前二者の測定は 3.2 によつて, POPEL らの測定は 3.2 によつて求められている。SAMARIN らと GÖHLER の測定結果を比較するとスラグの同一組成範囲において温度ならびにメタルの組成が異なるため, 得られた界面張力の値は相違を示す。しかし, GÖHLER の求めた界面張力の温度係数を考慮すると両者の測定値はだいたい一致する。一例として SAMARIN の結果を図 9 に示す。POPEL らの測定結果はこれらの値に比してかなり小さい。(600~700 dyne/cm)

5.3.3 CaO-SiO₂, CaO-MnO-SiO₂

シリコカルシウム, シリコマンガカルシウム合金による脱酸生成物であるこの系に対して POPEL³⁶⁾⁴¹⁾, MIKISHIVILI⁴⁰⁾ によつて測定がなされている。CaO-SiO₂ 系ではルツボより MgO が若干混入するが CaO/SiO₂ に対する界面張力を示すと表 7 のように酸性ほど

図 10. 溶鋼と CaO-MnO-SiO₂ スラグとの界面張力⁴⁰⁾ (1 500°C).図 11. 溶鋼と CaO-SiO₂-Al₂O₃ スラグ間の界面張力へのスラグ組成の影響⁴¹⁾.

界面張力は小さい。一方 CaO-MnO-SiO₂ 系に対する MIKISHIVILI らの結果は図 10 に示すように MnO の増加とともに界面張力は減少している。

5.4 溶鋼-スラグ間の界面張力へのスラグ中酸化物成分の影響の総括

上述のように種々なスラグ系と溶鋼との界面張力につ

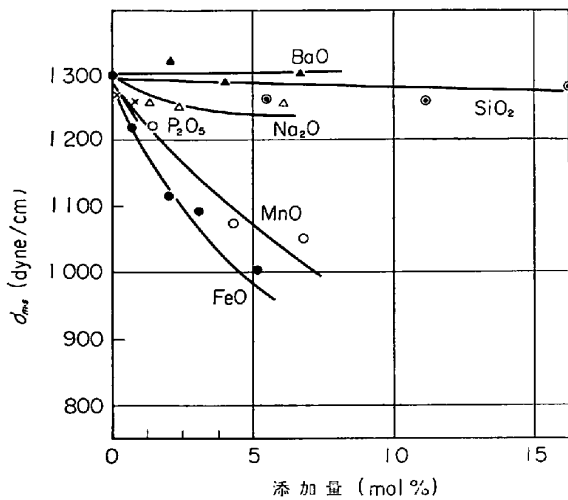


図 12. 溶鋼と $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ スラグ間の界面張力へのスラグ組成の影響⁴²⁾.

いてスラグ構成成分の影響について述べたが、それらを POPEL は溶鉄（工業用純鉄）と $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系への影響として、足立、荻野、末滝⁴²⁾ は $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系への影響として図 11, 12 のように示している。前者は添加酸化物量が多く、後者は少ない場合であるが、添加酸化物の界面張力への影響は類似の傾向を示している。FeO, MnO は少量の添加によつて界面張力を急激に低下させるが、これはすでに 5・2・1 にいて述べた理由による。CaO, MgO, BaO などは界面張力にほとんど影響を与えない。一方酸性酸化物の SiO_2 , Al_2O_3 も同様に影響を与えない。界面張力に対するこれら酸化物の効果は、表面張力における挙動と大きな相違がみられる。すなわち表面張力を低下させる SiO_2 は溶鉄との界面においてはほとんど影響を与えないが、表面張力に対して影響の少ない FeO, MnO が界面張力を大きく低下させる。これは、これら酸化物が溶鉄に酸素を供給する能力に大きく関係するものと考えられる。Na₂O, P₂O₅ なども少量の添加によつて界面張力を低下させるが、その挙動も上記と同じ理由によるであろう。

5.5 CaC_2 , S などの影響

スラグ中には酸化物以外に CaC_2 , CaF_2 , S などを含有するから、それらの影響を検討せねばならない。CaC₂ については軸受鋼との界面張力に対する影響を図 13 に示すが、少量の CaC_2 の存在はメタルとの付着力の急激な増大となり、界面張力の急激な減少に結果と結びつく。CaF₂ の影響については後述する。S の効果については溶鉄ほど効果的ではないが、界面張力を低下させる⁴⁰⁾⁴⁴⁾。その一例を図 14, 15 に示す。S の影響は硫化物の組成によつても効果が相違するともいわれる。

5.6 溶鋼中の元素の影響

実用材料には数多くの元素がいろんな割合で含まれているからこれの諸元素の界面張力への影響を検討せねばならない。POPEL は $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグと溶鉄

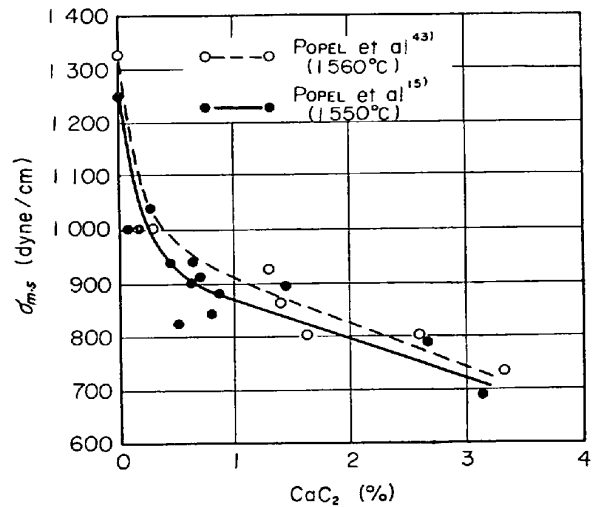


図 13. 溶鋼と $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ スラグとの間の界面張力への CaC_2 の影響。

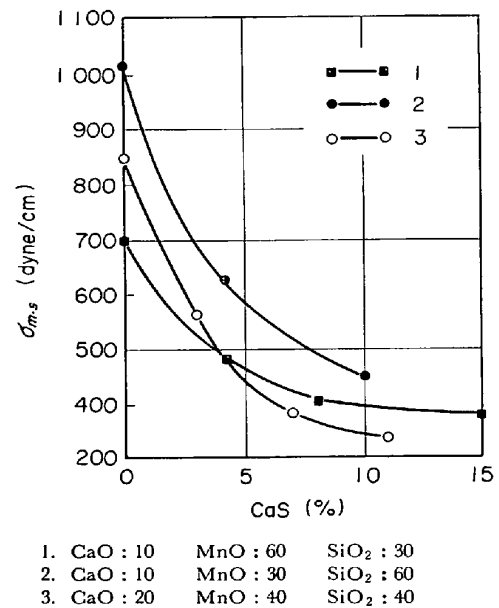
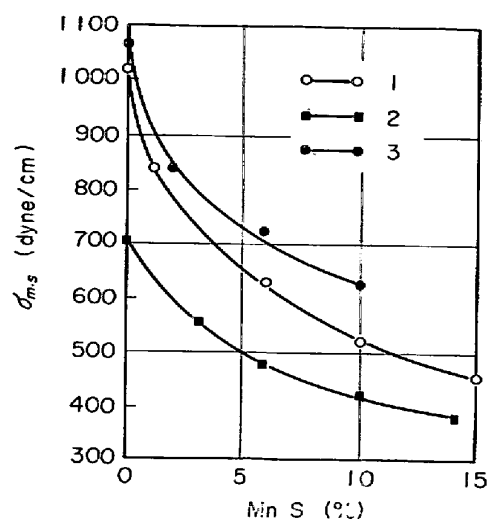


図 14. 溶鋼と CaO-MnO-SiO_2 スラグ間の界面張力への CaS の影響⁴⁰⁾.

との界面張力への添加元素の影響について図 16 のようにまとめている³⁶⁾。Mn 以外 C, Si, P, V, Ti は界面張力を低下させる。C については POPEL ら⁴⁾⁴³⁾ 坂尾ら¹³⁾, Si については POPEL³⁶⁾ 足立、荻野⁴⁵⁾, P については、POPEL³⁷⁾, 足立ら⁴⁶⁾, V は POPEL³⁶⁾, Ti は ZAKHAROV ら⁴⁶⁾ によつてそれぞれ詳細な報告があり同様な結果を示している。Mn について POPEL の結果は図 16 のようにその影響が小さいが、足立ら⁴⁵⁾の結果においてはその影響は大きく Mn の増加とともに界面張力の低下がみられる。このほかの元素として Mo, Cr, W について POPEL らによる報告があり、これを図 17 に示す⁴⁷⁾。溶鉄中の添加元素による界面張力の変化は表面張力の変化にくらべて大きいことが Mn, P, Si について報告さ



1. CaO : 10 MnO : 30 SiO₂ : 60
 2. CaO : 10 MnO : 60 SiO₂ : 30
 3. CaO : 30 MnO : 10 SiO₂ : 60

図 15. 溶鋼と CaO-MnO-SiO₂ 間の界面張力への MnS 影響⁴⁰⁾.

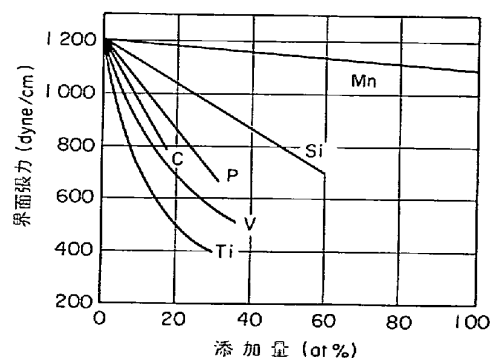


図 16. 溶鋼と CaO-SiO₂-Al₂O₃ スラグ間の界面張力への溶鋼中の元素の影響³⁶⁾.

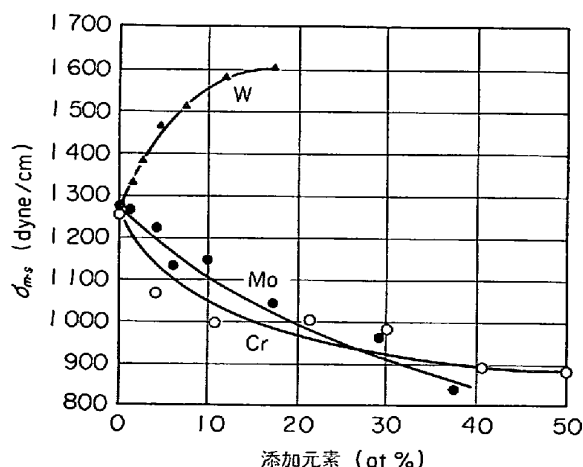


図 17. 溶鋼-スラグ間の界面張力への W, Mo, Cr の影響⁴⁷⁾.

れているが、これは多分スラグと溶鉄合金との間の付着仕事の増大によるものであろう。

図 16, 17 に示した元素以外に重要な元素として S,

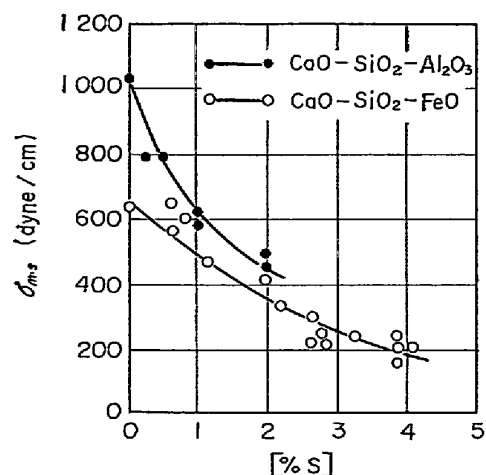


図 18. 溶鋼とスラグ間の界面張力への S の影響³⁴⁾.

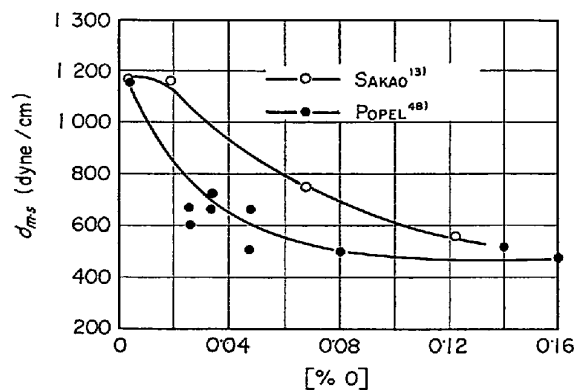


図 19. 溶鋼とスラグ間の界面張力への O の影響^{48) 13)}.

O がある。S については ESIN³⁴⁾ の測定があり、それを図 18 に示す。S は溶鉄中できわめて表面活性であるが、CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系、および FeO-CaO-SiO₂ 系の界面においても界面活性であることがわかる。そのため溶鉄中の S はスラグとの界面に押出される。CaO-SiO₂ 系にくらべて FeO-CaO-SiO₂ 系の方が界面張力への S の影響が小さいのは、FeO を含むスラグと溶鉄との界面には酸素の吸着が存在するためとみられる。

溶鉄中の酸素の影響については POPEL⁴⁸⁾、坂尾¹³⁾ の報告があり、それを図 19 に示す。界面張力は O 含有量の増加とともに急激に減少し、O がスラグとの界面に吸着することを示している。

6. 溶鋼と ESR スラグ (造塊用、溶接用フラックスならびにその基本系を含む) との界面張力

最近 ESR 溶解において材質のすぐれた鑄肌的良好な鋼塊を得る技術が盛んに用いられるようになった。一方連続鑄造、造塊作業にも鑄造用パウダーが広く使用され鑄肌状態の改善、材質の向上に役立っている。これらのプロセスに用いられるスラグは ESR 法では CaF₂ を主

体とした組成のものであり、連鑄、造塊用パウダーにも CaF_2 などの弗化物が含まれている。鑄肌の状態は操業中の溶鋼とスラグとの界面現象と密接に関連するから、溶鋼-スラグ間の界面張力への弗化物の挙動を把握することが鑄肌状態の改善に大きく寄与するであろう。さらにアーク溶接時にビードの表面はスラグによつて覆われてそのまま凝固する。この場合溶鋼とスラグの間には付着力が働いているから凝固後ビード表面からスラグのはがれ方とも密接に関連している。一般に溶接用フラックスには弗化物がかなり含まれるから界面張力への CaF_2 の効果についての研究は溶接作業にも有益な資料を提供するであろう。

6.1 CaF_2 を主成分とするスラグ

CaF_2 を多量に含むスラグと溶鋼の界面張力については YAKOVASHVILI⁹⁾ が軟鋼 C_B-08 、高合金鋼 ЭИ-701 と CaF_2 基スラグ間について液滴重量法によって測定をおこなった。その結果、図 20、21 に示すように添加物の影響はスラグの表面張力の変化に類似して、 SiO_2 、 TiO_2 が界面張力を低下させるが他の成分の影響は少ない。この他 CaF_2 基スラグと Fe-Cr 合金との界面張力については ROBZHANIBZE⁴⁸⁾ が、Fe-Ni-Cr、Ni-Cr 合金については NIKITIN⁴⁹⁾ がアームコ鉄とについては PUPYNINA⁵⁰⁾ によつて測定されている。それらを図 22、表 8、9 に示す。

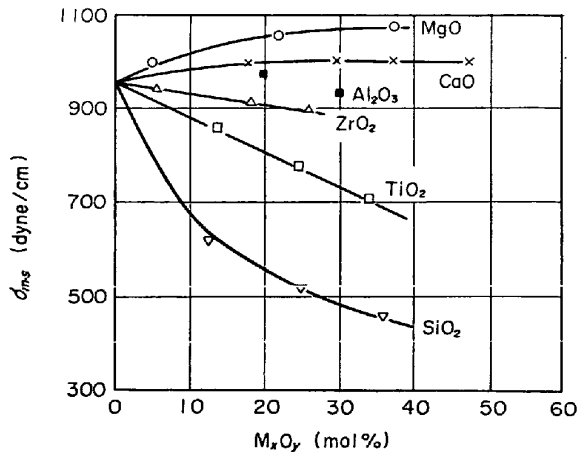


図 20. ЭИ-701 鋼と CaF_2 基スラグ間の界面張力⁹⁾。

6.2 CaF_2 - CaO - Al_2O_3 系

ESR スラグとしてよく用いられる CaF_2 - CaO - Al_2O_3 系と溶鋼との界面張力については荻野・原⁵¹⁾の測定がある。その結果は図 23 に示すように CaF_2 の増加とともに界面張力は増大する。これは溶鋼とスラグ間の付着力

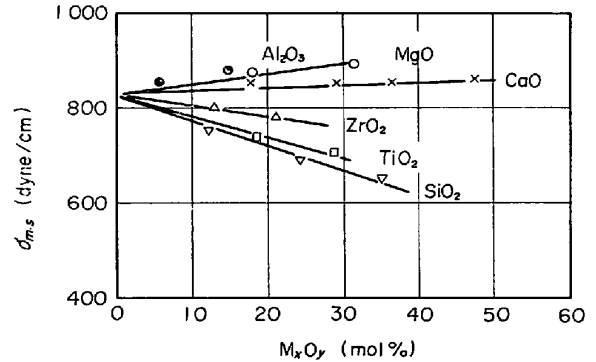


図 21. C_B-08 鋼と CaF_2 基スラグとの界面張力⁹⁾。

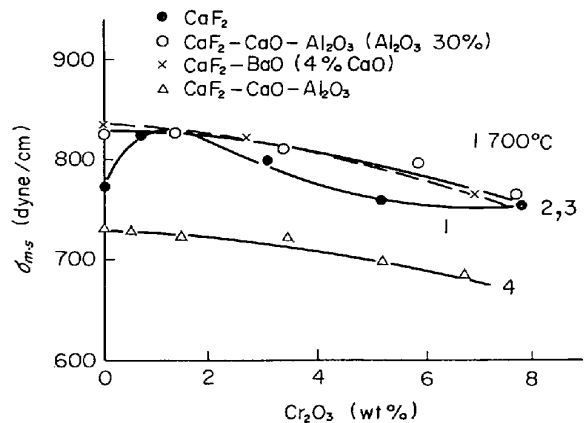


図 22. Fe-71%Cr 合金と CaF_2 基スラグ間の界面張力⁴⁸⁾ におよぼす Cr_2O_3 の影響。

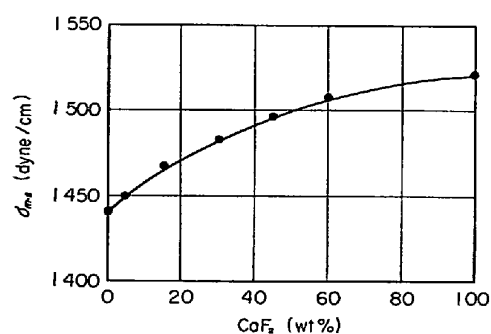
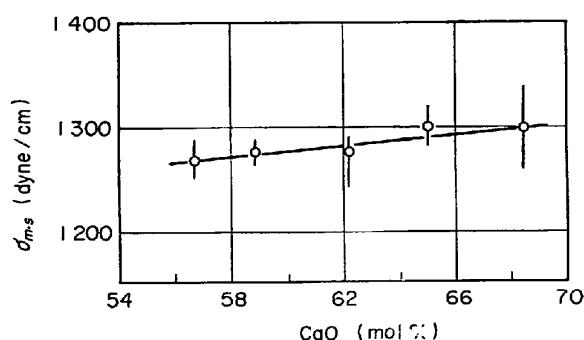
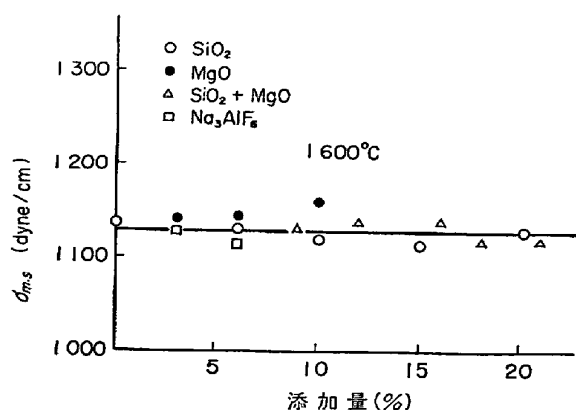
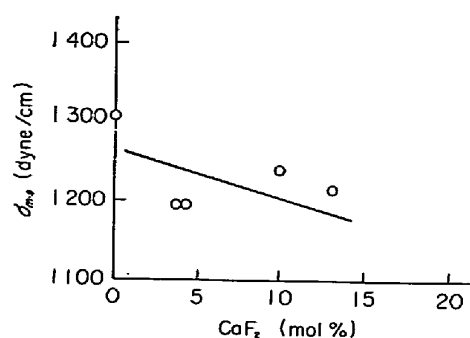
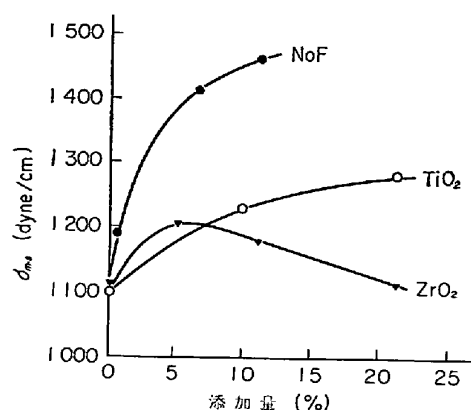
1. CaF_2 を Cr_2O_3 で置換、 $\sim\text{CaO}$ 1% を含む。
2. CaF_2 を Cr_2O_3 で置換、4% CaO 、20% BaO を含む。
3. CaF_2 : 64~50%- CaO : 2.5~11.5% Al_2O_3 ~30% に Cr_2O_3 添加。
4. 4% CaF_2 -40% CaO -50% Al_2O_3 に Cr_2O_3 を添加。

表 8. Fe-Ni-Cr、Ni-Cr 合金と CaF_2 基スラグとの界面張力⁴⁹⁾。

ス ラ グ 組 成	σ_{ms} (dyne/cm)			
	20%Cr, 77%Ni 2%Ti, 1%Al	20%Cr, 79.5%Ni 0.5%(Ti+Al)	75%Fe, 15%Cr 9%Ni, 1%Al	73.5%Fe, 18%Cr 8.8%Ni, 0.5%Ti
100% CaF_2	1 230	1 300	1 315	1 150
74% CaF_2 , 26% CaO	1 250	1 300	1 350	1 250
65% CaF_2 , 29% Al_2O_3	1 360	1 370	1 520	1 300
65% CaF_2 , 12% SiO_2 , 6% MgO , 10% Al_2O_3 , 7% CaO	1 450	1 430	1 500	1 380
52% CaF_2 , 21% CaO , 27% Al_2O_3	1 300	1 380		1 310

表 9. アームコ鉄と CaF_2 基スラグ間の界面張力⁵⁰⁾.

フラックス組成 (wt%)			温 度 (°C)	$\sigma_{m.s}$ (dyne/cm)
CaF_2	Al_2O_3	CaO		
100	—	—	1 600	1 160
100	—	—	1 650	1 170
70	30	—	1 600	1 155
70	30	—	1 650	1 160
85	—	15	1 600	1 120
85	—	15	1 600	1 120

図 23. 溶鋼と $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 (=1.0) - \text{CaF}_2$ スラグ間の界面張力への CaF_2 の影響⁵¹⁾.図 24. 溶鋼と $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグ間の 界面張力⁴²⁾ (1 540°C).図 25. アームコ鉄と $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグ間の界面張力におよぼす添加物の影響⁵²⁾ ($\text{CaO } 54.5 - \text{Al}_2\text{O}_3 45.5$).図 26. $\text{Hf } 15$ 鋼と $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグ間の界面張力におよぼす CaF_2 の影響⁵³⁾.図 27. $\text{Hf } 617$ 鋼と $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグ間の界面張力におよぼす NaF , TiO_2 , ZrO_2 の影響⁵⁴⁾.

を減じ、これら両相の剝離性を良くする傾向を示している。

6.3 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 基スラグ

ESR 用としてだけでなく溶鋼処理スラグとしても重要なスラグでこれを基にしたスラグと溶鋼間の界面張力については多くの研究がある。まず $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系と溶鋼との界面張力については足立ら⁴²⁾、坂尾ら¹³⁾、SMOLYARENKO⁵²⁾ による測定があり組成による変化は図 24 に示すように少ない。この系に対して種々な添加物を加えた場合の界面張力の変化については SMOLYARENKO⁵²⁾ はアームコ鉄との界面張力に対する SiO_2 , MgO , Na_3AlF_6 の添加の影響を検討した。その結果は図 25 に示すように界面張力に影響はない。DERYAVIN⁵³⁾ らは、この系と $\text{Hf}-15$ 鋼との界面張力への CaF_2 の影響を CaO を CaF_2 で置換して検討し図 26 に示すように CaF_2 の増加とともに、界面張力の低下することを見出している。EBCEE⁵⁴⁾ は $\text{Hf}617$ との界面張力に対する TiO_2 , ZrO_2 , NaF の影響を調べて図 27 の結果を得ている。この中で NaF が少量の添加によつて界面張力を増大させるのが注目される。スラグ中の S の影響については BABKOVA⁴⁴⁾ によつて 40 XHMA, $\text{Hf}-15$ 鋼と $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の界面張力に対してえられている。それを図 28, 29 に示す。

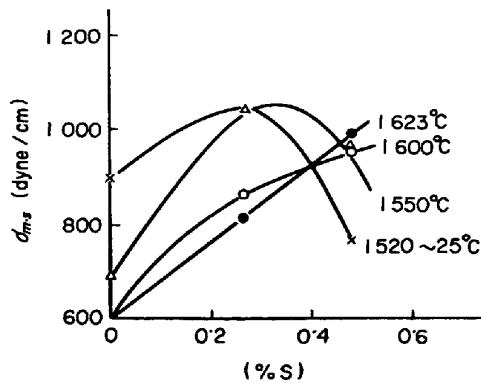


図 28. $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ スラグと 40XHMA 鋼間の界面張力におよぼすスラグ中のイオウの影響⁴⁶⁾.

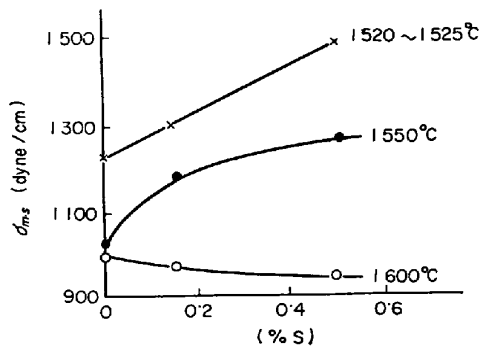


図 29. III-X 15 鋼と $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ スラグ間の界面張力におよぼすスラグ中の S の影響⁴⁶⁾.

6.4 実用フラックスと溶鋼との界面張力

種々な鋼と実用フラックスとの界面張力を表 10～12 に示す。

6.5 溶接フラックスと溶鋼との界面張力

アーク溶接時にビードの表面は熔融フラックスによって覆われそのまま凝固する。この場合溶鋼とフラックス間には付着力が働いているから凝固後のビードからスラグのはがれ方に関係が深い。この問題に関して YAKOVASHIVILI⁵⁶⁾ は液滴重量法によつて溶接フラックスと溶鋼との界面張力を測定し、それと凝固後のビードの形状からスラグの剝離性との関係を検討した。得られた結果を表 13 に示す。これから明らかなように付着仕事は、 900 erg/cm^2 以上で剝離性が悪い。フラックスの組成をみると FeO , MnO が多くまた鋼中に Cr , V の多いものほど付着仕事が大きく剝離性が悪い。種々な鋼種と、AH-348 フラックスの場合の比較においても付着仕事の大きいものほどビードの表面状況の悪いのがみられる。AH-348 は SiO_2 , MnO を多量に含み若干の FeO をも含んでいる。このため Fe-Cr , 鋼, Fe-V 鋼がこのフラックスと接触すると酸化還元プロセスが起こる。AH-348 からは Si , Mn , Fe が還元され、鋼中の Cr , V が酸化される。このため界面張力が減じ、その結果剝離性が悪くなると考えられる。

7. 溶鋼-スラグ間の界面張力の化学反応による変化

本来二相間の界面張力とは二相がお互いに他相によつて飽和した、すなわち平衡に達した、場合に対していわれるものである。実際問題として溶鋼-スラグ系においては平衡に到達する場合よりも反応が進行している状態がきわめて多い。そのため製錬プロセスを考えるにあたっては動的な状態における界面エネルギーの変化を知

表 10. 鉄合金と AH-348 フラックス間の界面張力⁶⁵⁾.

メタル組成		σ_m (dyne/cm)	フラックス	σ_s (dyne/cm)	$\sigma_{m \cdot s}$ (dyne/cm)
Fe-Cr 合金	0.12% C, 0.08% Si 0.31% Mn, 9.16% Cr 0.036% P, 0.042% S	1300	AH-348	310~320	700
Fe-V 合金	0.13% C, 0.06% Si 0.035% Mn, 13.4% V 0.043% P, 0.018% S	1350			620
CB-O3 鋼	0.07% C, 0.01% Si 0.55% Mn, 0.021% S 0.031% P	1120			905

表 11. 軟鋼と各種フラックス間の界面張力³⁵⁾.

メタル	フラックス	温度	σ_s (dyne/cm)	$\sigma_{m \cdot s}$ (dyne/cm)
軟鋼 (0.07% C, 0.01% Si, 0.55% Mn, 0.021% S 0.031% P)	AH-20	1400	375	875
	AH-28	1450	359	905
	AH-30	1420	340	870
	48-OΦ-6	1420	378	880

表 12. アームコ鉄と各種フラックス間の界面張力⁵⁵⁾.

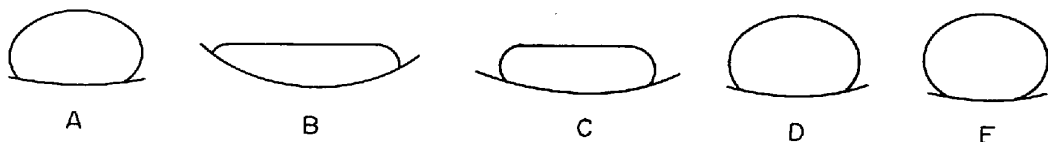
フラックスとメタルの組成		温 度 (°C)	$\sigma_{m \cdot s}$ (dyne/cm)	
メ タ ル	フ ラ ッ ク ス		SMOLYALENKO	SERGIENKO
Armco 鉄 ($\sigma_m = 1290$)	48-OF-6	1580	1120	1399
	AH-42	1560	990	1366
	ЛПИ-2	1550	900	1156
	ОСИ--45	1550	920	1401
	40%CaO-44%Al ₂ O ₃ -16%SiO ₂	1570	1090	1137

表 13 溶鋼とフラックス間の界面張力と剝離性⁵⁶⁾.

メタル	フラックス	界面張力 (dyne/cm)	付着仕事 (erg/cm ²)	剝 離 性	メタルの組成 (%)
ЭИ701	48-OF-6	910	710	良 好	C : 0.7, Si : 0.3 Mn : 1.55, Cr : 2.75 V : 0.5, W : 9.2
	AH-28	860	740	良 好	
	AH-20	740	880	十 分 合 格	
	AH-348	680	910	悪 い	
СВ-08	AH-348	900	570	良 好	C : 0.7, Si : 0.01, Mn : 0.55 S : 0.02, P : 0.03
10×9	AH-348	700	950	悪 い	C : 0.12, Si : 0.08, Mn : 0.31 Cr : 9.16, S : 0.03, P : 0.04
10Φ13	AH-348	620	1080	非常に悪い	C : 0.12, Si : 0.06, Mn : 0.35 V : 13.42, S : 0.04, P : 0.02

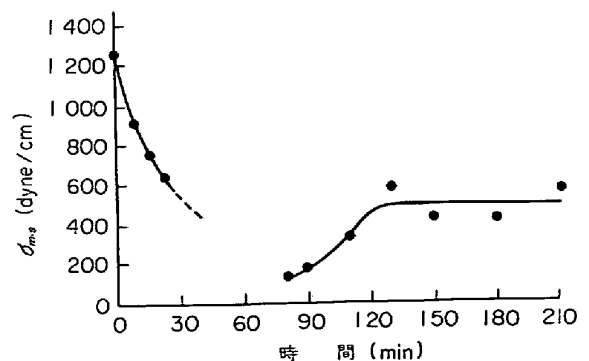
フラックスの組成

名 称	化 学 組 成 (%)							
	SiO ₂	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	FeO	K ₂ O
48-OF-6	2	52.2	24.0	19.6	3	—	—	—
AH-20	21.0	29.8	30.0	6.0	10.2	—	—	2.1
AH-28	8.0	14.1	39.0	36.8	0.4	—	—	2.4
AH-348A	41.2	4.4	2.6	4.7	7.7	37.0	2.0	—

図 30. 脱硫過程におけるスラグ中の溶鉄滴の形状の変化¹⁰⁾.

ることは特に重要である。両相間に反応が進行している場合の界面エネルギーの変化に関しては、古くはKOZAK-KEVITCH¹⁰⁾ によってスラグによる脱硫反応の進行している溶鉄滴の形状の変化することがX線透過法によって明らかにされた。この場合図 30 に示すようにSの移行によって溶鉄滴の形状が変化する。滴が扁平状をなすときには明らかに界面エネルギーの小さい状態であり、反応の進行過程に界面エネルギーの小さい状態を通っている事が明らかであり、反応が平衡に達すると界面エネルギーは大きく元の形状に近い状態に戻ることがわかる。

このようにスラグと溶鉄間に反応の進行する場合の界面エネルギー変化を定量的にとらえたのは DERYABIN, POPEL¹⁵⁾ で、彼らは CaO-SiO₂-MgO-CaF₂ と ШХ-15 鋼とを接触させた場合、時間の経過とともに界面張

図 31. ШХ-15 鋼と カーバイドスラグ間の 界面張力の動的変化¹⁵⁾.

力が急激に減少し図 31 にみるように最小値をへて再び増加する。界面張力の測定値のない 22 min ~ 80 min の間はカーバイドが形成される反応が進行している状態と考えられ反応の進行中に界面張力が激減していることを示している。これと同様に反応の進行中界面張力の減少する現象は $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグと Fe-C-Ti 合金中の Ti の酸化反応⁵⁷⁾、をはじめ同系スラグによる Fe-S, Fe-C-S の脱硫反応⁵⁷⁾、について DERYAKIN らにより観察されている。我国においても大井ら¹⁴⁾、荻野ら¹⁶⁾向井ら¹⁷⁾によつて溶鉄合金とスラグ間に反応のある場合界面張力が変化することが報告されている。

8. ま と め

鉄鋼製錬にとつて重要な溶鉄合金とスラグ間の界面性質の一つとして界面張力についてまとめたが、この分野の研究は多くなく、情報も不足しがちでかつ相違もみられる。この資料が鉄鋼製錬の界面現象を検討するにあつて何らかでも参考になれば著者の幸とするところである。なお界面張力は溶鉄、スラグ両相の組成が関係するためこの資料の利用にあつてはその点を十分に留意していただきたい。

文 献

- 1) Physical Chemistry of Molten Salt (in Russian) Moscow (1957), p. 237 [Metallurgizat]
- 2) S. I. POPEL, O. A. ESIN, and P. V. GELD: Doklad. Akad. Nauk. SSSR, 74 (1950) No. 6, p. 1097
- 3) S. I. POPEL, O. A. ESIN, and Yu. P. NIKITIN: ibid., 75 (1950) No. 2, p. 227
- 4) S. I. POPEL, O. A. ESIN, and Yu. P. NIKITIN: ibid., 83 (1952) No. 2, p. 253
- 5) A. I. KHOLODOV, S. I. CICHNIKOV, and I. P. MALKIN: ibid., 101 (1955) No. 6, p. 1093
- 6) Sh. M. MIKASHIVILI and A. M. SAMARIN: Izv. Akad. Nauk. SSSR O.T.N (1957) 4, p. 54
- 7) B. V. PATROV: Izv. VUZov Chern. Met. (1959) 6, p. 2
- 8) O. A. ESIN, S. I. POPEL, and Yu. P. NIKITIN: Doklad. Akad. Nauk. SSSR 83 (1952), p. 431
- 9) S. B. YAKOBASHVILI: Avtom. Svarka (1961) 10, p. 14
- 10) P. KOZAKEVITCH, G. URBAIN, and M. SAGE: Comp. Rend., (1954) p. 116
- 11) 森・藤村: 鉄と鋼, 41 (1955), p. 495
- 12) 足立, 荻野, 西脇, 井上: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1331
- 13) 坂尾, 加藤: 鉄鋼基礎共研, 溶鋼・溶滓部会, 第 5 分科会 (S46.1)
- 14) 大井, 野崎, 吉中: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 830
- 15) S. I. POPEL and DERIVIN: Izv. VUZov Chern. Met., (1963) 9, p. 16
- 16) K. OGINO and S. HARA: Proceedings of the 4th International Symposium of ESR Processes. Tokyo (1973), p. 26
- 17) 向井, 古河: 鉄と鋼, 57 (1971), S. 465
- 18) 関根: 表面張力測定方法, (1957), p. 81 [理工図書]
- 19) 日本化学会編: 実験化学講座 7, 界面化学 (1966), p. 28 [丸善]
- 20) N. K. ADAM: The Physics and Chemistry of Surface (1938), p. 387
- 21) J. I. DAVIES, and E. K. RIDEAL: Interfacial Phenomena (1961), p. 42 [Academic Press]
- 22) 日本鉄鋼協会編: 溶鉄溶滓の物性値便覧 (1972)
- 23) S. I. FILIPPOV: Physico-Chemical Method of Investigation of Metallurgical Processes (1968), p. 200 [Metallurgiya] (in Russian)
- 24) 荻野, 溶鉄溶滓における拡散と界面現象: 溶鋼溶滓部会シンポジウム資料 (昭和 42 年)
- 25) F. BASHFORTH, and S. G. ADAMS: An Attempt to test the theories of Capillary Action (1883) [Cambridge]
- 26) A. W. WORTHINGTON: Phil. Mag., 20 (1885), p. 51
- 27) 足立, 荻野, 末滝: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1838
- 28) 美馬, 倉貫: 日本金属学会誌, 22 (1958), p. 95
- 29) 日本金属学会編: 新制金属講座, 化学冶金測定法 (1958), p. 60
- 30) 足立, 荻野, 末滝: 学振 19 委製鋼反応協議会 (S.40.9.29)
- 31) S. L. POPEL: Izv. VUZov. Chern. Met., (1962) 2, p. 9.
- 32) B. V. PATROV: Surface Phenomena in Metallurgical Processes (in Russian) (1963), p. 150
- 33) A. ADACHI, K. OGINO, and T. SUETAKI: Tech. Repts. Osaka Univ., (1964) No. 14, p. 713
- 34) S. I. POPEL, O. A. ESIN, G. F. KONOVALOV and N. S. SMIRNOV: Doklad. Akad. Nauk. SSSR, 112 (1957) 1, p. 104
- 35) V. D. SMOLIARENKO, A. M. IAKUSHEV, and F. P. LUNERAL: Izv. VUZov. Chern. Met., (1965) No. 3, p. 36
- 36) S. I. POPEL: Physical Chemistry of Metallurgical Melts (in Russian) (1963) No. 126, p. 5
- 37) Sh. M. MIKASHIVILI, A. M. SAMARIN, and L. M. TSYLEV: Physico-Chemical base of Steel Production (in Russian) (1957), p. 423 [Akad. Nauk SSSR]
- 38) M. GÖHLER: Freiherger Forschungsheft. B. 193 (1963)
- 39) S. I. POPEL, A. A. DERYAVIN, and O. A. ESIN: Izv. VUZov Chern. Met., (1963) 12, p. 5
- 40) Sh. M. MIKASHIVILI and A. M. SAMARIN: Physico-Chemical Base of Steel Production (in Russian) (1964) p. 42
- 41) S. I. POPEL: Zhur. Fiz. Khim., 30 (1956), p. 1193

- 42) 足立, 荻野, 末滝, 斎藤: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1857
- 43) S. I. POPEL, O. A. ESIN, and N. K. DZHEMILEV: *Izv. VUZov Chern. Met.*, (1963) 6, p. 5
- 44) O. S. BOBKOVA and S. V. PETUKHOV: *Theory of Metallurgical Processes* (1965), p. 35 (in Russian)
- 45) 足立, 荻野, 末滝, 新岡: 鉄と鋼, 53 (1966), p. 769
- 46) S. N. ZAKHAROV, et al: *Izv. Akad. Nauk. SSSR Met.*, (1967), 1, p. 24
- 47) S. I. POPEL, A. A. DERYAVIN, and A. E. ZUPNIK: *Izv. VUZov Chern. Met.*, (1966) 1, p. 21
- 48) R. B. ROBZHAMIBE, et al: *ibid.*, (1970) 7, p. 57
- 49) Yu. P. NIKITIN, et al: *Doklad. Akad. Nauk. SSSR* (1963) 1, p. 148
- 50) S. M. PUPYNINA, et al: *Theory of Metallurgical Processes* (1969), p. 47 (in Russian)
- 51) 荻野, 原: 学振19委製鋼反応協議会 (S.48.11.)
- 52) V. D. SMOLYARENKO, et al: *Izv. VUZov*, (1965) 6, p. 72
- 53) V. D. DERYAVIN and S. I. POPEL: *ibid.*, (1964) 8, p. 5
- 54) P. P. EVSEEV, A. F. FILIPPOV: *ibid.*, (1967) 3, p. 55
- 55) S. B. YAKOBASHVILI: *Surface Properties of welding flux and Slag* (1970) (in Russian)
- 56) S. B. YAKOBASHVILI: *Abtom. Svalka*, (1962), 9, p. 37
- 57) A. A. DERIAVIN, et al: *Izv. Akad. Nauk. SSSR Met.*, (1968) 5, p. 51