

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03437

研究課題名(和文) 溶鉄 溶融スラグ間の化学反応による界面張力変化の機構解明と定量的推算モデルの構築

研究課題名(英文) Mechanism elucidation of interfacial tension change due to chemical reaction between molten iron and molten slag and construction of quantitative estimation model

研究代表者

田中 敏宏 (TANAKA, Toshihiro)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：10179773

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：溶鋼 溶融スラグ間において化学反応が生じる際の界面張力の低下に及ぼす酸素の界面への過剰吸着・脱離の影響を解明するために、水平な溶鋼表面に溶融スラグ液滴を落下させ、その接触角をその場観察する実験を行い、界面張力の動的変化を計測した。さらに化学反応に伴う界面張力の動的変化を説明できる界面への酸素の過剰吸着ならびに脱離モデルを提案し、実験結果との比較検証を行い、モデルの有効性を確認した。また、熱力学データベースと上記モデルの連結を行い、溶鋼 溶融スラグ間の化学反応に伴う両相間の各種成分の物質移動状況とその間の界面張力の変化を推算できる計算システムを構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高強度で加工性良い鋼材を開発できれば、現状よりも軽量で高強度の鋼材を自動車などに利用できる。そのためには、鉄鋼製造プロセスにおいて、高纯净度の溶鋼の開発が望まれている、高纯净溶鋼の連続鋳造プロセスにおいて、溶鋼表面のスラグを溶鋼に巻き込まないようにすることが重要である。しかし、そのために界面張力の高いスラグを設計しても、化学反応が生じた際、界面が乱れる現象が生じ、その原因は未だ明らかにされていなかった。本研究はその原因機構を詳細に明らかにしたものであり、将来の高強度・軽量鋼材の開発に寄与し、さらには自動車の燃費向上・エネルギー効率改善、CO2排出削減にも貢献する成果である。

研究成果の概要(英文)：In order to elucidate the effect of excessive adsorption and desorption of oxygen at the interface on the decrease in interfacial tension when a chemical reaction occurs between molten steel and molten slag, a molten slag droplet is dropped onto a horizontal molten steel surface and an in-situ observation of the contact angle was performed to measure the dynamic change of interfacial tension. In addition, we proposed a model for the excessive adsorption and desorption of oxygen at the interface that can explain the dynamic change of the interfacial tension due to the chemical reaction, verified the experimental results, and confirmed the validity of the model. In addition, by connecting the above model to the thermodynamic database, we constructed a calculation system that can estimate the mass transfer state of various components between both phases and the change in interfacial tension between the two phases due to the chemical reaction between molten steel and molten slag.

研究分野：26060 金属生産および資源生産関連

キーワード：界面張力 吸着 熱力学 化学反応

1. 研究開始当初の背景

自動車用鋼材には、非常に柔らかい鋼から、極めて高強度な鋼まで様々な鋼が用いられているが、特に、衝突等が生じた際にも乗車している人間を守るための骨組みや鋼板を今まで以上に高強度にすることができれば、軽量かつ高強度な鋼材を自動車製造に用いることができ、自動車運転時の安全性の向上、燃費向上、エネルギー効率向上、CO₂削減に寄与することができる。

その際、溶鋼の精錬工程においては、不純物の除去、とりわけ非金属介在物の除去が非常に重要である。現在のプロセスにおいても、かなり高純度の鋼が溶製されているが、溶鋼を最終段階において固体の鋼材にするために、連続 casting プロセスが用いられている。その際、タンデイスチと呼ばれる容器から、その底に取り付けられたノズルを通して、鋳型に溶鋼が注がれる。鋳型内の溶鋼表面は空気に晒されるために、溶鋼の酸化を防ぐ目的で、フラックスと呼ばれる酸化物材が溶鋼表面に散布される。このフラックスは、融解して熔融フラックスとなり、熔融スラグとなる。このフラックスは、溶鋼表面の酸化防止や、溶鋼中の介在物の吸収、保温などの役割も果たす。

溶鋼と熔融フラックス (スラグ) の界面は平坦で、乱れないことが求められる。もし、溶鋼と熔融スラグの界面が乱れると、熔融スラグ滴が溶鋼に巻き込まれ、折角清浄な鋼を溶製したにもかかわらず、新たな介在物・不純物が生じるためである。溶鋼 - 熔融スラグの界面を平坦にするには、界面張力を高くすることが望ましいので、そのような界面張力になるようにフラックスの組成が設計されている。しかしながら、高い界面張力になるように設計しても実プロセスにおいて界面が乱れ、熔融スラグ滴が巻き込まれることが生じる。これは、溶鋼と熔融スラグ間に化学反応が生じる際、化学反応が生じている間だけ界面張力が一時的に低下するためであると考えられている。

この現象は 1960 年代から知られていた (参考文献 1-13) が、本研究を実施するまでは、なぜ、溶鋼 - 熔融スラグ間に化学反応が生じる際に界面張力が低下するかについての機構が明らかではなかった。そのため、この現象を詳細に実験的に調べる手法の確立と、その機構を明らかにし、さらに、化学反応による溶鋼 - 熔融スラグの界面張力の変化をシミュレーションできる推算システムの構築が求められていた。特に、熔融スラグ中の硫黄が界面張力の動的変化に及ぼす影響に対しては過去に情報がなく、この点に着目した実験も行った。

2. 研究の目的

申請者らは、上記の背景を基に、溶鋼 - 熔融スラグ間の界面張力が両者の間に化学反応が生じている間に低下し、化学反応の終了後は再び高くなる現象や、界面が乱れる様子を観察する実験手法を確立するとともに、界面において生じている現象の機構を解明し、化学反応が生じている間に界面張力が変化する様子をシミュレーションできる推算システムを構築することを目的とした。特に、熔融スラグ中の硫黄が界面張力の動的変化に及ぼす影響に対しては過去に情報がなく、酸素と同様、硫黄は界面吸着物質として知られており、界面張力の動的変化に影響がある可能性が高いため、この点に着目した実験も行った。

3. 研究の方法

本研究では、水平な表面を有する溶鋼の上に熔融スラグ液滴を落下させ、接触直後から、熔融スラグ液滴の接触角を測定し、すでに申請者らが有している溶鋼、熔融スラグの表面張力の情報から、溶鋼 - 熔融スラグ間の界面張力を測定した。熔融スラグは SiO₂ 基酸化物からなるため、溶鋼中の Al と反応し、酸化・還元反応が界面において生じる。その化学反応が生じている間に界面張力が変化する様子を測定した。

さらに、熔融スラグに少量の硫黄を添加し、フラックス製造時に混入する硫黄が上記の化学反応時の界面張力の動的変化に及ぼす影響も詳細に調べた。

本実験は 1600°C 近傍の温度で行うため、肉眼での観察が難しい。そこで、レーザー光を照射し、そのレーザーの波長だけに感応する高速カメラにて、水平な溶鋼表面上の熔融スラグ液滴の様子をその場観察する実験手法の構築を進めた。

さらに得られた化学反応時の界面張力の動的変化を説明できる物理化学モデルを導出するとともに、そのモデルを、多成分系溶鋼と熔融スラグの化学反応を記述できるモデルと組み合わせることによって、化学反応時の溶鋼・熔融スラグ中の成分濃度の変化と、同時に界面張力の動的変化を推算できる推算システムの構築を試みた。

4. 研究成果

本研究で得られた成果は次の通りである。

(1) 溶鋼 - 熔融スラグ間の化学反応時の界面張力の低下現象の観測と界面張力の動的変化の計測

水平な溶鋼表面に熔融スラグ液滴を落下させ、その液滴の接触角を測定し、申請者が有する溶鋼・熔融スラグの表面張力の情報から、溶鋼 - 熔融スラグ間の界面張力を求めた。液滴が溶鋼表面に接した瞬間を時間ゼロと定義し、その後の時間経過による接触角の変化を測定した。

その結果の例を図1に示す。同図は、溶鋼表面に熔融スラグ滴が落下し、接触した後、10秒、5分、10分、30分、60分経過した際の熔融スラグ滴の形状を観察した結果を示している。水平な溶鋼表面に熔融スラグ液滴を落下させると、液滴が動き回るので、静止させるために、上部からMo製の棒で液滴を支えている。上の図(a)は熔融スラグ中のCaSとしての硫黄濃度がゼロの場合であり、下の図(b)は、その濃度が0.1mass%の場合の結果の一例である。この液滴形状から接触角を読み取り、その時間変化を調べた。

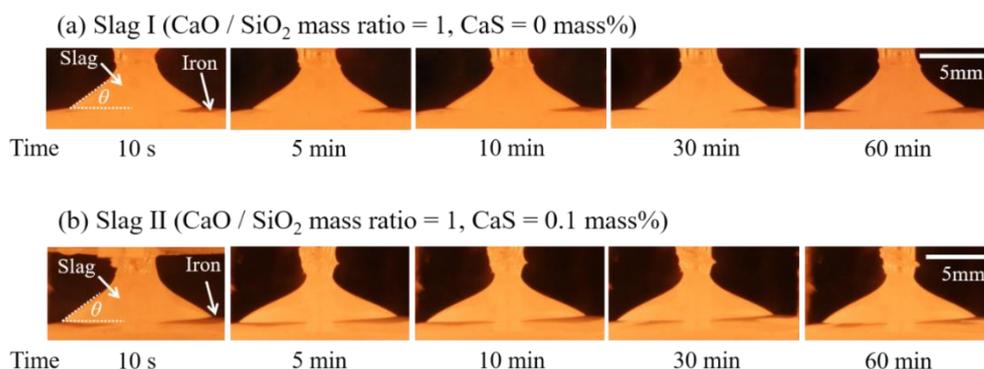
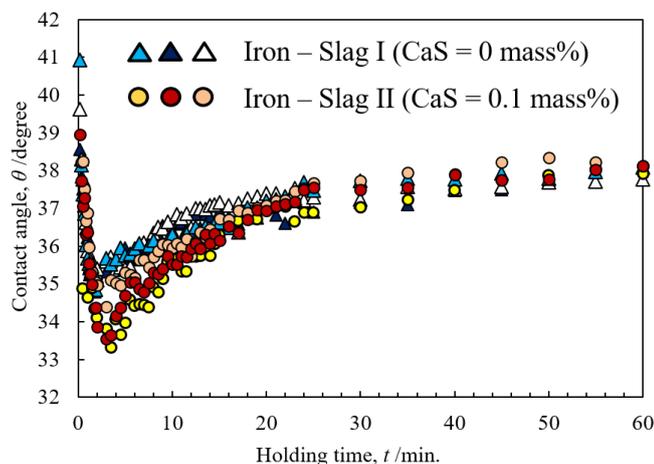


図1 水平な溶鋼表面に滴下した熔融スラグ滴の形状変化

図1で得られた溶鋼表面上の熔融スラグ滴の接触角の時間変化を図2に示す。図2に示すように、溶鋼 - 熔融スラグの接触角(界面張力)は接触直後から徐々に低下し、数分後、最低値に達した後、徐々にその値が大きくなる傾向を示した。この結果は、再現性があることを確認している。

図2 水平な溶鋼表面に滴下した熔融スラグ滴の接触角の時間変化



(2) 化学反応時の溶鋼 - 熔融スラグ間の界面張力の動的変化の機構を説明するモデルの導出

上記(1)の現象を説明するモデルを導出した。その内容は次の通りである。

熔融スラグはSiO₂-CaO-Al₂O₃からなる熔融酸化物である。溶鋼中にはAlがわずかに含まれている。熔融スラグ滴が溶鋼に接触すると、SiO₂は溶鋼中のAlによって還元され、一方Alは酸化してAl₂O₃となりスラグ相に移行する。

SiO₂が還元されて、SiとOに分解して、熔融スラグ相から溶鋼 - 熔融スラグの界面を通じて溶鋼中に移行する。Siは界面を通じて溶鋼中に拡散していくが、酸素(O)は界面吸着物質であるため、界面に吸着する。その後、SiO₂の分解反応は継続するため、この吸着酸素量は増加し、過剰となり、界面張力は徐々に低下する(図3①、②)。その間、溶鋼中のAlは界面に吸着している酸素と結合する。当初はスラグ相から溶鋼中へのSiO₂の分解反応が主体となるので、界面に吸着する酸素が過剰に増えて、界面張力は低下するが、その間も溶鋼中のAlによる界面の酸素との反応は続き、徐々に界面に吸着している酸素は脱離する。

吸着反応が脱離反応よりも速い間は、吸着酸素量が増えるので界面張力は低下する。しかしながら、徐々に脱離反応も速くなり、両者の反応速度が釣り合った時点で、界面張力の値が最小値になる(図3③)。その後は、脱離反応の速度が吸着反応速度よりも大きくなるために、徐々に界面張力は増加する(図3④)。これが申請者らの提案による機構である。この機構に基づくと、本実験で得られた化学反応時の界面張力の動的変化は説明でき、さらに過去に得られている様々な研究者による同様な実験結果(参考文献 1-13)も説明できる。この様子を図示すると図3のようになる。

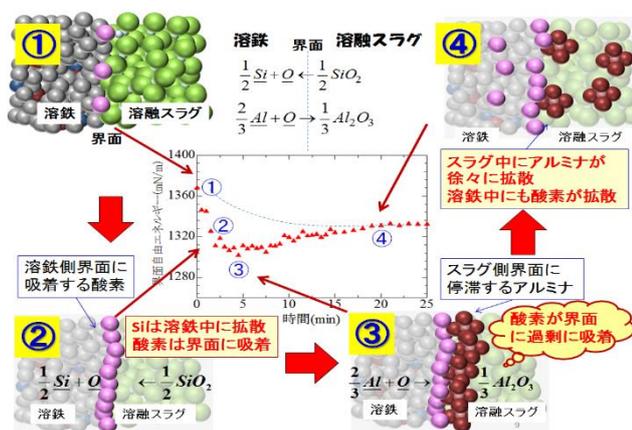


図3 溶鋼 - 溶融スラグ間の界面張力の化学反応による動的変化現象の機構

(3) 溶融スラグ中に添加された硫黄が化学反応時の界面張力の動的変化に及ぼす影響

溶融スラグ中に添加された硫黄が化学反応時の界面張力の動的変化に及ぼす影響を調べるために、上記と同様に、水平な表面を有する溶鋼表面に溶融スラグ液滴を落下させ、接触角の変化を測定した。その結果を先に示した図2に示す。

同図に示すように、溶融スラグ中に添加された硫黄は溶鋼 - 溶融スラグ間の界面張力を未添加の場合よりもより低下させ、界面張力の動的変化の最小値はより小さくなることがわかった。これは、硫黄も酸素と同様に界面吸着物質であることが原因であると考えられる。そのため、フラックス中に混入した硫黄は、溶鋼 - 溶融スラグ間の界面張力を低下させるため、上述のように両相間の界面張力を高くして界面形状を平坦にし、溶融スラグ液滴の溶鋼への巻き込みを防止する対策に対してはそれを阻害する影響を与えることが明らかとなった。この現象は製鋼プロセスにおいて今までに知られておらず、貴重な成果となった。

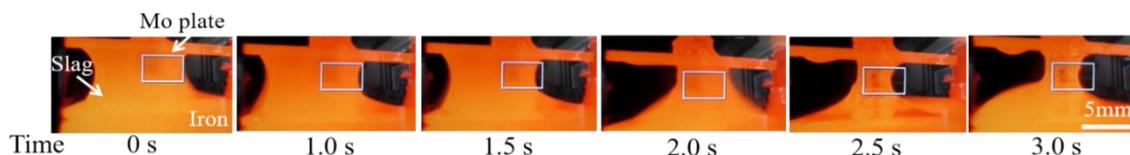


図4 水平な溶鋼表面に滴下した硫黄を含む溶融スラグ滴の動的変化

上述のように、溶融スラグ中に硫黄を添加すると溶鋼 - 溶融スラグ間の界面張力が低下し、界面形状が乱れる可能性があることが分かったため、さらに溶融スラグ中の硫黄の添加量を増やした実験も行った。その結果、図4に示すように、溶鋼 - 溶融スラグ間の界面は大きく乱れることが明らかとなった。このような現象をその場観察した例は今までになく、溶鋼 - 溶融スラグ間の界面張力の動的変化が関係する清浄鋼製造プロセス設計に対して貴重な結果が得られた。これは、溶融スラグ中の硫黄濃度が高くなるとミクロな視点において局所的に硫黄濃度は界面において一様ではないため、界面張力の局所的大小が生じ、その結果、高い界面張力の部分が低い界面張力の部分を引っ張り、マランゴニ流動が生じて界面を乱すと考えられる。

(4) 溶鋼 - 溶融スラグ間の化学反応と同時に界面張力の動的変化を計算できるモデルの導出

多成分系における溶鋼 - 溶融スラグの化学反応を記述できる競合反応モデル(参考文献 14)と上記(2)で述べた界面張力の動的変化を説明できる機構モデルを組み合わせ、溶鋼 - 溶融スラグ間の化学反応が生じている間の界面張力の動的変化を同時に計算できるシステムの構築を進めた。ここでは溶鋼中にTiが含まれている場合にも対応できる計算モデルと計算システムの構築を進めた。計算モデルの妥当性を評価するために、AlとTiを含む溶鋼が溶融スラグと反応した際の溶融スラグ中のSiO₂, Al₂O₃並びにTiO₂の濃度変化の計算を行った。計算結果と実験結果の比較の例を図5に示す。実験結果は、参考文献15から引用している。

図5に示すように、スラグの組成ならびにそれに伴う粘性などの物性値が変化した場合にも本研究で計算した結果は実験値をよく再現していることがわかる。

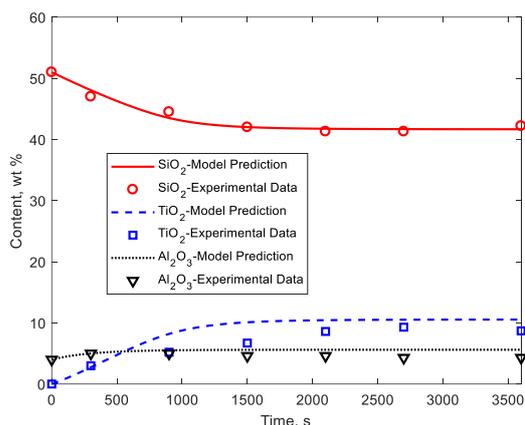


図5 溶融スラグと溶鋼との化学反応時の溶融スラグ中の成分濃度の変化に対する計算結果と実験値の比較

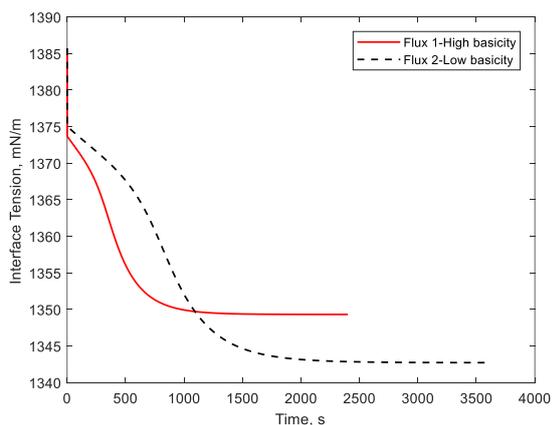


図6 溶鋼 - 溶融スラグ間の化学反応に伴う界面における酸素濃度と界面張力の計算結果

図6は、上記の化学反応が生じている間の界面張力の変化の計算結果を示したものである。同図に示すように、本研究で導いたモデルを利用することにより、化学反応の結果と界面張力を同時に推算できることが明らかになった。

以上のように、本研究では、溶鋼 - 溶融スラグ間において化学反応が生じている間の両相間の界面張力の動的変化を実験的に確認し、さらに界面の乱れる様子を高温その場観察するとともに、この現象を説明できる物理化学モデルの導出と計算システムの構築を行った。当初計画のすべてを実施し、特に溶融スラグに添加した硫黄が界面を乱す現象を見出し、その場観察にも成功したことは、実操業プロセスの設計にも大きく貢献でき、有意義な成果となった。

参考文献

- 1) P. Kozakevitch, G. Urbain and M. Sage: *Rev. Metall.*, **2** (1955), 161.
- 2) Y. A. Minaev and V. A. Gridgoryan: *Zavodskaya Laboratoriya*, **31** (1965), 809.
- 3) H. Ooi, T. Nozaki and H. Yoshii: *Trans. ISIJ*, **14** (1974), 9.
- 4) E. Takeuchi, M. Kishimoto, K. Mori and Y. Kawai: *Tetsu-to-Hagane*, **64** (1978), 1704
- 5) A. Jakobsson, N. N. Viswanathan, D. Sichen and S. Seetharaman: *Metall. Mater. Trans.*, **B**, **31** (2000), 973.
- 6) P. V. Riboud and L. D. Lucas: *Can. Metall. Q.*, **20** (1981), 944.
- 7) H. Gaye, L. D. Lucas, M. Olette and P. V. Riboud: *Can. Metall. Q.*, **23** (1984), 179.
- 8) M. Olette: *Steel Res.*, **59** (1988), 246.
- 9) A. Sharan and A. W. Cramb: *Metall. Mater. Trans.*, **B**, **26** (1995), 87.
- 10) F. D. Richardson: *Can. Metall. Q.*, **21** (1982), 111.
- 11) Y. Chung and A. W. Cramb: *Phil. Trans. R. Soc. London A*, **356** (1998), 981.
- 12) Y. Chung and A. W. Cramb: *Metall. Mater. Trans.*, **B**, **31** (2000), 957.
- 13) M. A. Rhamdhani, K. S. Coley and G. A. Brooks: *Metall. Mater. Trans.*, **B**, **36** (2005), 591.
- 14) S. Ohguchi, D.G.C. Robertson, B. Deo, P. Grieveson and J.H.E. Jeffes, *Ironmak. Steelmak.*, **11**(1984), 202.
- 15) A. Kiyose, K. Miyazawa, W. Yamada, K. Watanabe, and H. Takahashi, *ISIJ Int.*, **36**(1996), S155.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件／うち国際共著 3件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 M. Suzuki, M. Nakamoto, T. Tanaka, Y. Tsukaguchi, K. Mishima and M. Hanao	4. 巻 Vol.60, No.11
2. 論文標題 Effect of Sulfur in Slag on Dynamic Change Behavior of Liquid Iron / Molten Slag Interfacial Tension	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 田中敏宏、後藤弘樹、中本将嗣、鈴木賢紀、花尾方史、瀬々昌文、山村英明、吉川健
2. 発表標題 溶鉄-溶融スラグ間の化学反応による界面張力の動的変化
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第175回春季講演大会（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Peiyuan NI, Toshihiro Tanaka, Masashi Nakamoto, Masanori Suzuki
2. 発表標題 Dynamic Change of the Steel/Slag Interfacial Tension Caused by Chemical Reactions
3. 学会等名 The 7th Australia-China-Japan Joint Symposium on Iron and Steelmaking（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Peiyuan NI, Toshihiro Tanaka, Masanori Suzuki, Masashi Nakamoto
2. 発表標題 A Kinetic Model of Mass Transfer and Chemical Reactions at a Steel/Slag Interface under Effect of Interfacial Tensions
3. 学会等名 第178回日本鉄鋼協会秋季講演大会（国際学会）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	鈴木 賢紀 (SUZUKI Masanori) (20610728)	大阪大学・工学研究科・准教授 (14401)	
研究 分担者	中本 将嗣 (NAKAMOTO Masashi) (80467539)	大阪大学・低温センター・助教 (14401)	