

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289269

研究課題名(和文) 溶融鉄合金 溶融スラグ間界面張力の化学反応による動的変化の機構解明

研究課題名(英文) Dynamic Change of Interfacial Tension between Liquid Fe Alloy and Molten Slag Induced by Chemical Reactions

研究代表者

田中 敏宏 (Tanaka, Toshihiro)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10179773

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000円

研究成果の概要(和文)：溶融スラグ 溶鋼間の界面張力を高く保って溶鋼へのスラグの巻き込みを防止するために、スラグ組成を設計しても、溶融スラグ 溶鋼間で化学反応が生じると界面張力が低下して巻き込みが生じることがあり、本研究ではその機構解明を目指した。スラグと鋼組成を変化させ、界面張力測定の実験を多数行った結果、スラグから溶鋼に向かってSiO₂の分解に伴う酸素が界面を横切る際に界面に酸素が過剰に吸着し、一時的に界面張力が低下するという機構をもとに様々な現象を説明可能であることを見出した。さらにスラグ粘度の低下に伴い界面張力の低下の程度が大きくなることを見出し、界面張力の動的変化に及ぼす溶融スラグ粘度の影響を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We investigated dynamic change in the interfacial tension with time for various compositions of molten slag and liquid Fe to comprehend the mechanism of the change in interfacial tension between liquid Fe and molten slag over time accompanying reduction/oxidation reactions. The behavior of the change in the interfacial tension over time can be explained by the adsorption of oxygen at the interface and the diffusion of oxygen from the interface into the bulk of the liquid Fe and molten slag. In addition, we found that the interfacial tension decreases slowly and greatly from its initial value to a minimum point and then increases slowly to the final equilibrium state when molten silicate slag with low viscosity is brought into contact with liquid Fe without Al content and some of its SiO₂ decomposes and dissolves into the liquid Fe. From these results, we suggest that the detachment of oxygen adsorbed at the interface into the liquid Fe is very slow and may be the rate-limiting step.

研究分野：界面制御工学

キーワード：界面張力 溶鋼 溶融スラグ 粘度 酸素吸着

1. 研究開始当初の背景

溶融鉄合金 - 溶融スラグ間の反応は、製錬・リサイクルプロセスならびに鋼の連続鋳造型内のフラックス設計等において極めて重要である。特に、溶鋼 - 溶融スラグ間において化学反応が生じる時に、両相間の界面張力が低下することが 1950 年代後半から指摘されており、界面の乱れを制御して清浄鋼を作るプロセス設計に対して今なお重要な課題となっている。しかしながらこの化学反応による溶融鉄合金 - 溶融スラグ間の界面張力低下の発現機構はいまだ明らかでない。

2. 研究の目的

上記の界面張力減少の機構に関し、申請者らは溶鋼 - 溶融スラグ間の界面張力の測定と熱力学モデルの導出を進めてきた。その一連の研究から、溶鋼と溶融スラグの界面では、**【1】**界面近傍の化学ポテンシャル勾配の存在による原子・イオンの界面横断時の移動抵抗の減少、ならびに**【2】**界面に電位が付加された際に界面張力が低下する電気毛管現象の影響が作用し、また**【3】**界面は、表面・粒界等と同じく 2 次元に広がった面欠陥の一種であり、動的反応時に酸素等の表面/界面活性成分の集積場として働いて、酸素等の過剰偏析が主因子として関係する可能性のあることを見出した。そこで、界面張力の動的変化に対するこれらの個々の因子の影響の度合いを明らかにし、上記動的界面現象の機構を解明することを本研究の目的とした。

3. 研究の方法

溶鋼-溶融スラグ間界面張力測定について、本研究では界面で生じる化学反応が溶鉄-溶融スラグ間の界面物性に与える影響を評価するために、界面で生じる化学反応の影響が大きくなる範囲で実用的な低 Al 含有鋼による溶鉄-溶融スラグ間の界面張力の経時変化を浮遊レンズ法によって測定し、鉄中の Al 濃度の違いが界面張力の経時変化に与える影響を比較した。具体的な実験方法を述べる。図 1 に示すように、水平な溶鋼表面上に上部からスラグ液滴を落下させ、その際の気相 - 溶融スラグ相 - 溶鋼の 3 相界面における接触角を測定することにより、界面張力を求め、その時間変化を計測した。溶鋼表面上に溶融スラグを滴下した際の、スラグ液滴の形状の一例を図 2 に示す。溶鋼上面と溶融スラグ、および気相がなす 3 相界面の接触角 $\theta_{2\alpha}$ を測定すると、溶鋼の表面張力 σ_{Fe} 及び溶融スラグの表面張力 σ_{Slag} の値から次式を用いて、溶鋼 - 溶融スラグの界面自由エネルギー $\sigma_{Fe/Slag}$ を次の式(1)によって評価することができる。

$$\sigma_{Fe/Slag} = \sqrt{\sigma_{Fe}^2 + \sigma_{Slag}^2 - 2 \cdot \sigma_{Fe} \cdot \sigma_{Slag} \cdot \cos \theta_{2\alpha}} \quad (1)$$

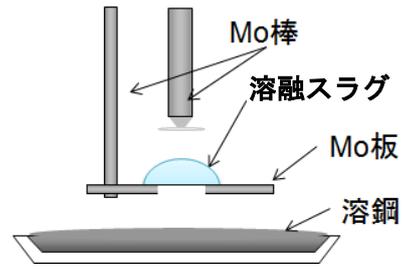


図 1 溶鋼表面への溶融スラグ滴下機構の模式図。水平な溶鋼表面上に上部からスラグ液滴を落下させ、中央の Mo 棒で滴下後の溶融スラグ滴を支持しつつ、気相 - 溶融スラグ相 - 溶鋼の 3 相界面における接触角を測定した。



図 2 溶鋼表面上の溶融スラグ液滴の形状。

溶鉄の表面張力 σ^{Fe} は、荻野らの示した実験式である(2)式を用いて算出した。

$$\sigma^{Fe} = 1910 - 825 \log(1 + 210[\text{mass}\%O]) - 540 \log(1 + 185[\text{mass}\%S]) \quad [\text{mJm}^{-2}] \quad (2)$$

ここで $[\text{mass}\%O]$ 、 $[\text{mass}\%S]$ はそれぞれ、溶鉄中に含まれる酸素、硫黄の質量パーセントである。酸素濃度については予め、ジルコニア系固体電解質を用いた酸素センサーを、炉内に保持した溶鋼試料内部に浸漬し、その値を測定した。また硫黄濃度に関しては、実験前の鋼中硫黄濃度を測定し、その値が一連の時間範囲の中で変化しないものと仮定した。

一方、溶融スラグの表面張力は、Tanaka らの推算式である(3)式を利用して求めた。

$$\sigma^{\text{slag}} = \sigma_i^{\text{Pure}} + \frac{RT}{A_i} \ln \frac{M_i^{\text{Surf}}}{M_i^{\text{Bulk}}} \quad (3)$$

$$M_i^P = \frac{\frac{R_x}{R_o} \cdot x_i^P}{\sum_k \frac{R_x}{R_o} \cdot x_k^P}$$

$$\sum_i x_i^{\text{Surf}} = 1$$

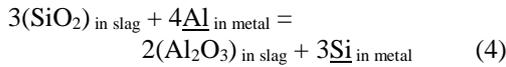
ここで $i = XO$ はスラグを構成する酸化物あるいは弗化物の化学式で $i = \text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ …である。また σ_i^{Pure} は成分 i の純粋時の表面張力 $[\text{mJm}^{-2}]$ 、 A_i は成分 i の純粋時のモル表面積 $[\text{molm}^{-2}]$ 、 R_x は $i = XO$ を構成する陽イオン X^+ のイオン半径、 R_o は酸化物イオンのイオン半径、 P には Surf か Bulk が入り、バルクと界

面にて別の組成を持つことを示す。そして x は各 P における成分のモル分率である。

本研究では、上述の方法に従って、溶鋼および溶融スラグの組成を様々に変化させて、界面張力ならびにその経時変化を測定し、それらを整理するとともに、溶鋼-溶融スラグ間の界面張力の動的変化に及ぼす各種成分（特に、溶融スラグ中 SiO_2 濃度、溶鋼中 Al 濃度）の影響、ならびに溶融スラグの粘度の影響について検討を行った。

4. 研究成果

本研究では、溶鋼-溶融スラグ間の界面張力に動的変化を生じさせる一要素として、式(4)に示すように、溶融スラグ中の SiO_2 成分と、溶鋼中の Al 成分による酸化還元反応に着目した。



上式において、()カッコ内の化学式の物質は溶融スラグ中に、下線付きの化学式の物質は溶鉄中にそれぞれ溶解していることを表す。

図3には、 Al 成分を微量に含む溶鋼と SiO_2 系溶融スラグを用いた際に見られる、界面張力の経時変化の一例を示す。また図4には、図3と同じ実験条件における溶鋼と溶融スラグの組成変化の一例を示す。図4より、溶鋼上に溶融スラグを滴下してからの時間に伴う溶鋼中 Si 、 Al 濃度、ならびに溶融スラグ中 SiO_2 、 Al_2O_3 濃度の明らかな変化が見られており、(4)式に示す化学反応が、 Al 成分を微量に含む鋼を試料に用いた場合にも生じていることを示している。一方、図3に示すように、溶鋼-溶融スラグ間の界面張力は、化学反応の開始とともに初期値から著しく減少し、極小値に達した後に再び増加し始める傾向を示した。

一方、対照実験として、 Al 成分を含まない電解鉄と、 SiO_2 系溶融スラグを用いた場合の界面張力の測定も行った。界面張力の経時変化を図5に示す。この場合には溶鉄中に Al が含まれていないので、溶融スラグが溶鉄に接触すると、式(5)に示す溶融スラグ中 SiO_2 の分解反応が生じることが予想される。

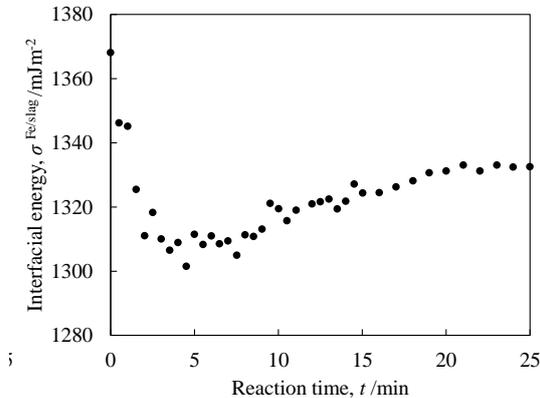


図3 Al 含有鋼と SiO_2 系溶融スラグを用いた場合の界面張力の経時変化の一例。

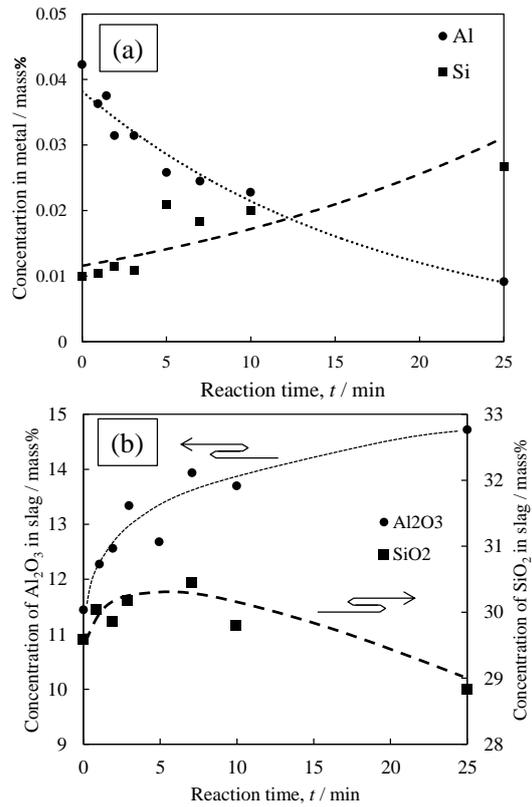


図4 溶鋼と溶融スラグを接触させた際の、(a)溶鋼中 Si 、 Al 濃度、(b)溶融スラグ中 SiO_2 、 Al_2O_3 濃度の経時変化。

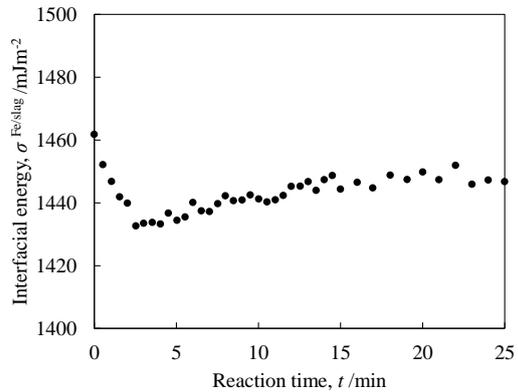
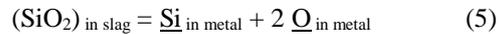


図5 溶融電解鉄と SiO_2 系溶融スラグを用いた場合の界面張力の経時変化。



一方、 Al 成分を含まない溶鉄を用いた場合にも、溶鉄-溶融スラグの界面張力は時間に対して初期値から減少し、極小値を示した後に、緩やかに上昇する傾向を示した(図5)。

以上の結果について、溶鋼-溶融スラグ間の界面張力の減少機構を支配し得る要素を、(i) 溶鉄中と溶融スラグ中における反応種(ここでは Al 、 Si)の化学ポテンシャル勾配、(ii) 電気毛管現象による界面での静電ポテンシャル勾配(電位差)、(iii) 界面における酸素の過剰偏析による影響、の3つに分けて考察した。

第一に、(i) 溶鋼中と溶融スラグ中における反応種(Al 、 Si)の化学ポテンシャル勾配に

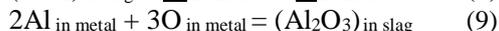
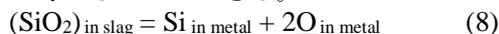
について考察するために、接触前の段階での Al 含有鋼中の Si 活量 $a_{\text{Si,Initial}}$ と Al 活量 $a_{\text{Al,Initial}}$ 、熔融スラグ A 中の SiO_2 活量 $a_{\text{SiO}_2,\text{Initial}}$ 、 Al_2O_3 活量 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3,\text{Initial}}$ を、熱力学計算ソフトウェア FactSage にて算出した。次に Al 含有鋼が熔融スラグと接触してから平衡状態に至った時のメタル相中の Si 活量 $a_{\text{Si,Final}}$ と Al 活量 $a_{\text{Al,Final}}$ 、熔融スラグ相中の SiO_2 活量 $a_{\text{SiO}_2,\text{Final}}$ 、 Al_2O_3 活量 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3,\text{Final}}$ を計算した。得られた Si, Al, SiO_2 , Al_2O_3 の 4 つの化学種の活量を(6)式に代入すると、各成分の化学反応に伴う化学ポテンシャル変化 $|\Delta\mu_i|$ を求めることができる。

$$|\Delta\mu_i| = RT \ln \frac{a_{i,\text{Final}}}{a_{i,\text{Initial}}} \quad (6)$$

$$\Delta G^{\text{Reaction}} = x_{\text{Al}}|\Delta\mu_{\text{Al}}| + x_{\text{Si}}|\Delta\mu_{\text{Si}}| \quad (7)$$

(6)式による各成分の化学ポテンシャル変化を用いて、化学反応の進行に伴う自由エネルギー変化 $\Delta G^{\text{Reaction}}$ を式(7)によって計算し、界面積 A で除することによって、(4)で示す化学反応に伴う界面での化学ポテンシャル勾配を算出した。その結果、物質移動による化学ポテンシャル変化が界面張力に与える値は 1 mJ/m^2 程度の値となるが、図 3 に示すように界面張力の減少幅の大きさ (20 mJ/m^2 程度) を説明するには十分でないことがわかった。

第二に、電気毛管現象による界面での静電ポテンシャル勾配の影響について考える。(4)に示す化学反応は、以下の 2 つの素反応に分けて考えることができる。



上記(8), (9)による素反応の標準自由エネルギー変化の値から(4)式の反応に対する標準自由エネルギー変化を求め、この値と先に求めた溶鋼中の Si 活量 $a_{\text{Si,Initial}}$ と Al 活量 $a_{\text{Al,Initial}}$ 、熔融スラグ A 中の SiO_2 活量 $a_{\text{SiO}_2,\text{Initial}}$ 、 Al_2O_3 活量 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3,\text{Initial}}$ を用いて、Nernst の式によって、化学反応によって生じる界面電位差を評価した結果、その値は 0.2V 程度の値となった。しかし、一方で著者らは、熔融スラグに電圧を印可したときのスラグの形状の変化を別途調査し、その際にスラグの形状に有意な変化が現れるのに 5 V 以上の電位差が必要であるという結果を得ている。この値と比較すると、(4)で表す化学反応によって、界面に生じる静電ポテンシャル勾配は、熔融スラグの形状を変化させるには十分でなく、(i)で述べた化学ポテンシャル勾配を両方考慮しても、界面張力の減少の程度を説明するには不十分であることがわかった。

第三に、溶鋼-熔融スラグの界面に過剰偏析した酸素の存在を考え、界面張力に及ぼす影響を以下考察する。ここでは、界面とは 2 次元に広がった面欠陥の一種であり、動的反応時に酸素等の表面/界面活性成分の集積場として働いて、界面に吸着した酸素の存在によって、両相間の界面自由エネルギー、すなわ

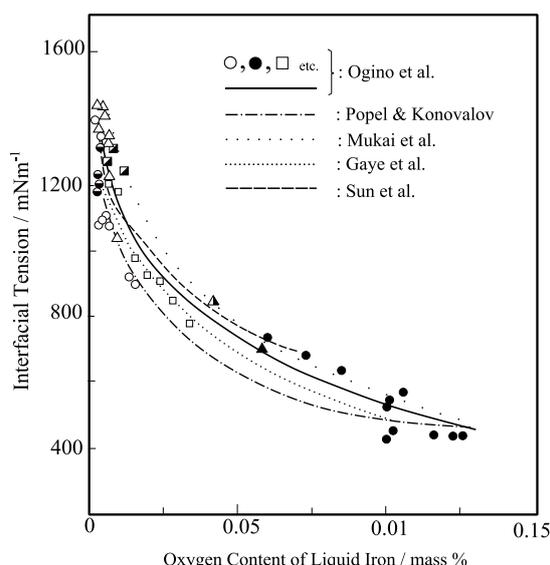


図 6 溶鋼-熔融スラグの界面張力に及ぼす鉄中酸素濃度の影響。(田中ら、1999)

ち界面張力を減少させるものと考えて、界面に過剰吸着した酸素による界面張力の動的変化機構を説明することとする。

通常、溶鉄-熔融スラグ間の界面張力はバルクの鉄中の酸素濃度が増加するほど単調に減少することが知られている(図 6)。しかし本モデルでは、界面自由エネルギーすなわち界面張力は、バルク鉄中の酸素濃度ではなく界面に吸着している酸素濃度によって決定されると考える。例えば、界面の酸素量が増加すると界面張力は減少し、逆に界面に吸着している酸素量が減少すると界面張力が増加する。このように考えると、界面張力の減少機構は、一時的に平衡時よりも多い量の酸素原子が界面に吸着している状態が存在するために生じると考えることができる。

界面の酸素の過剰吸着モデルを用いて界面張力の経時変化の挙動を説明することを試みる。溶鉄-熔融スラグ間の界面自由エネルギーの経時変化に影響する素反応は以下の 4 つである。

- 1: スラグ中の酸素 (SiO_2) の拡散
- 2: スラグ側の界面最外層における SiO_2 の分解・界面への酸素の吸着反応
- 3: 界面からの溶鉄中あるいは熔融スラグ中への酸素の脱離反応
- 4: 鉄中の酸素あるいは熔融スラグ中の酸素 (Al_2O_3) の拡散

図 7 にこれらの素反応に基づく酸素原子の移動の模式図を示す。上に示す 4 つの素過程の反応の頻度によって、界面張力の経時変化の挙動が決定される。溶鋼と熔融スラグが接触した瞬間に両相間に界面が形成され、化学平衡がずれると、(8)式の反応がまず生じる(図 7 中①)。この反応で生成した Si 成分は直ちに溶鉄中に溶解し拡散してゆくが、同時に生成した O は溶鉄のバルク中に拡散せず一旦界面に蓄積される(図 7 中②, ③)。界面からの酸

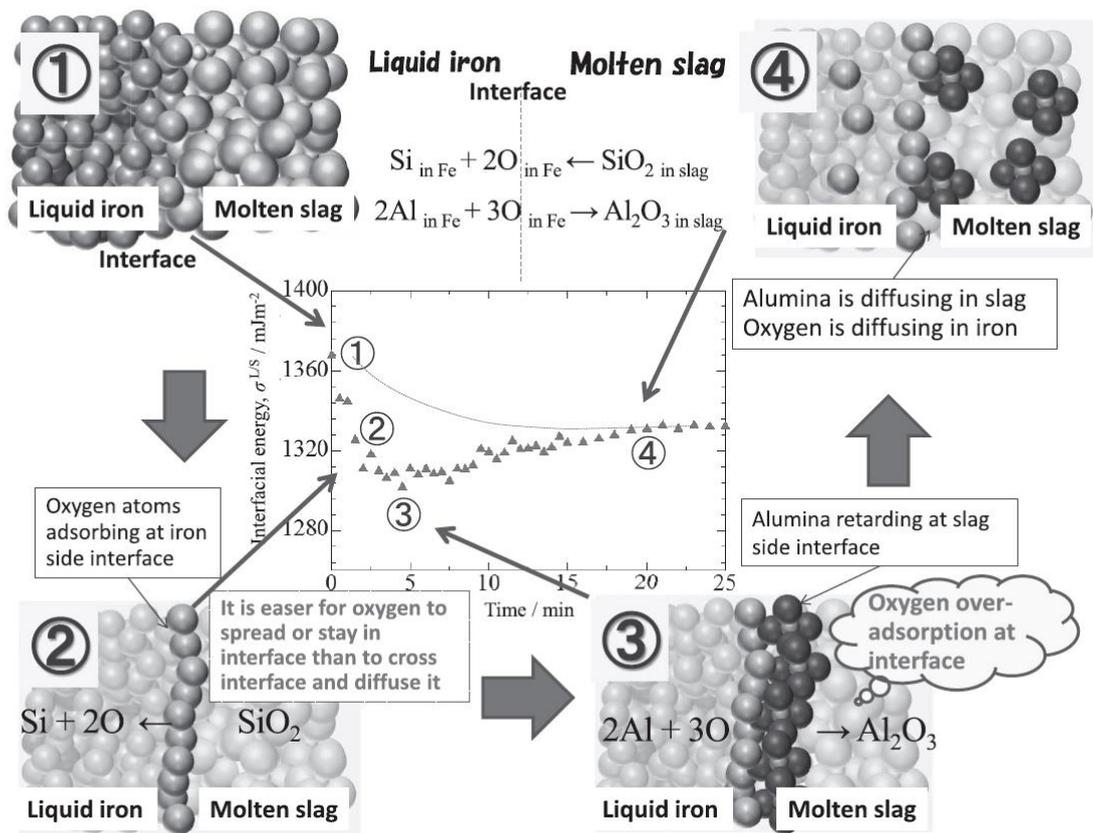


図 7 界面への酸素の過剰吸着モデルに基づく溶鉄-溶融スラグ界面張力の減少機構の説明に対する模式図。

素の脱離は別の反応によって改めて発生する。界面からの O の脱離は、界面と溶鉄のバルク部分の間に存在する酸素の化学ポテンシャル差に起因する脱離反応、および(9)式に示す溶鉄中 Al の酸化反応の 2 種類によって生じ得る。これらによる脱離反応の見かけの反応速度が、界面張力が極小値を迎えた後、改めて上昇し始める現象(図 7④)に反映されると考えられる。

一方、Al を含まない溶融電解鉄と溶融スラグを用いた場合の界面張力の動的変化(図 5)については、(7)式で示す溶融スラグ中 SiO₂ の分解による Si および O の生成反応だけが両相間の界面で生じることになるが、界面に吸着した酸素の脱離が遅く、界面から溶鉄バルク中に向かって酸素が徐々に拡散してゆくものと考えれば、前述の Al 含有鋼と溶融スラグの組み合わせの場合と同様に、界面における吸着酸素の存在量の動的変化を考慮することによって、界面張力の動的変化挙動を説明できる。したがって以上のような、溶鉄-溶融スラグ界面での酸素の過剰吸着モデルを考えることによって、界面張力の動的変化に対する一連の傾向を説明可能であることがわかった。

次に、溶鉄-溶融スラグ間の界面自由エネルギーの経時変化に与える溶融スラグ粘度の影響を明らかにするために、CaF₂ を添加して低粘度とした溶融スラグを準備し、Al を含まない溶鉄と CaF₂ 含有溶融スラグを接触させた場合の界面張力の動的変化挙動を調査した。ここで、溶融スラグ中の物質移動(拡散およ

び対流攪拌)は粘度が小さいほど起こり易いことから、スラグ粘性が低い場合には界面へ供給される酸素の供給速度が上昇し、界面張力が初期値から極小値へと至るまでの時間が短くなることが予想される。

実験結果について、図 8 には Al を含まない溶鉄と、CaF₂ を含まないスラグ (Slag A)、CaF₂ を含む低粘度スラグ (Slag B) に対する界面張力の経時変化を示す。なお両方の場合について、溶鉄-溶融スラグ界面における SiO₂ の分解反応を支配する、スラグ中 SiO₂ の活量はほぼ同一であり、反応性は同一と見なせる。同図より、粘度の低い Slag B の方が Slag A に比べて、初期値から急激に界面張力が減少し、また極小値に至るまでの時間が短いことがわかった。Slag A, B どちらの場合も、界面張力はともに極小値を示した後に回復してゆくが、Slag A よりも Slag B の方が極小値に至った時間が短いにもかかわらず最終平衡値に至るまで時間をかけて、かつ大幅に回復し、途中で Slag A と溶鉄に対する界面張力の値を上回る挙動を示した。したがって、界面で生じるメタル-スラグ間反応の反応性とは全く独立に、溶融スラグの粘性の影響によって、溶鉄-溶融スラグ間の界面自由エネルギーの経時変化の挙動が変化することが示された。

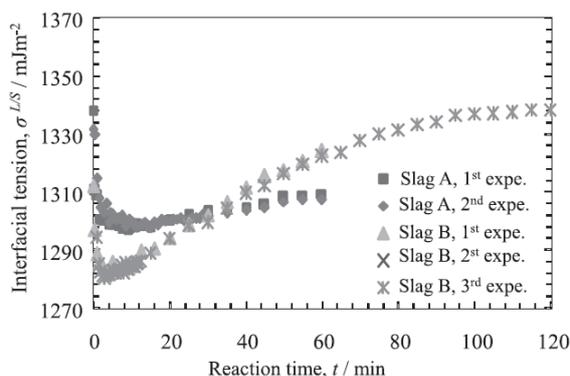


図8 CaF₂を含まないスラグ (Slag A)、CaF₂を含む低粘度スラグ (Slag B) と溶鉄との界面張力の経時変化の実験結果。

一連の実験にて得られた溶鉄-熔融スラグ間の界面自由エネルギーの経時変化の測定結果について、熔融スラグの粘度および溶鉄中Al濃度という実験条件の観点から以下4種類のカテゴリーに分類整理した。

Category I: スラグの粘性が高く、界面にてSiO₂とAlの酸化還元反応が生じる系

Category II: スラグの粘性が高く、界面にてSiO₂の溶解反応のみが生じる系

Category III: スラグの粘性が低く、界面にてSiO₂とAlの酸化還元反応が生じる系

Category IV: スラグの粘性が低く、界面にてSiO₂の溶解反応のみが生じる系

以上のようなカテゴリーに分類して実験結果を整理した結果、分類されたカテゴリーにおける界面張力の経時変化の挙動には、共通する傾向が見出された。

Category I: 初期段階で界面張力が小さい減少幅を示し、極小値を経ってから若干回復してすぐに平衡に至る

Category II: 初期段階で界面張力が小さい減少幅を示し、極小値を経た後はほとんど回復せず、あるいはかなり時間をかけてわずかな回復して平衡に至る

Category III: 初期段階で界面張力が大幅かつ急速に減少するが、極小値を経た後は急速に大きく回復して平衡に至る

Category IV: 初期段階で界面自由エネルギーが大幅に減少するが、極小値を経た後は時間をかけて大幅に回復してゆく

各カテゴリーにおいてみられる、界面張力の動的変化に対する以上の傾向は全て、溶鉄-熔融スラグ界面に生成し、過剰偏析する酸素の存在と、溶鉄中への酸素の拡散あるいは溶鉄中Alとの反応に伴う酸素の脱離を考慮することによって定性的に説明することが可能であることを見出した。

以上の総括として、本研究では溶鉄-熔融スラグ間の界面張力の経時変化に見られる減少挙動の機構を解明することを目的として、

種々の組成の溶鉄-熔融スラグ間の界面張力の経時変化の挙動を調査した。一連の実験結果を系統的に整理した結果、溶鉄-熔融スラグ間の界面張力の動的変化は、両相の界面に過剰偏析した酸素の存在量変化に基づくモデルを考慮することによって統一的に説明可能であることを見出した。さらに、熔融スラグの粘度を変化させて、溶鉄-熔融スラグ間の界面張力の動的変化を調査し、界面張力の動的変化に及ぼす熔融スラグ粘度の影響についても明らかにすることができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

Toshihiro Tanaka, Hiroki Goto, Masashi Nakamoto, Masanori Suzuki, Masahito Hanao, Akio Zeze, Takaaki Yamamura and Takeshi Yoshikawa, “Dynamic Changes in Interfacial Tension between Liquid Fe Alloy and Molten Slag Induced by Chemical Reactions”, ISIJ International, Vol.56 (2016), No.6, in press.

[学会発表] (計1件)

Toshihiro Tanaka, Masashi Nakamoto, Masahito Watanabe and Masanori Suzuki, “Capillary Metallurgy and Its Application to the Steelmaking Process”, Proc. Asia Steel International Conference 2015, Yokohama, Japan, Oct.5-8, (2015), pp.412-413. (査読有、招待講演)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 敏宏 (TANAKA, Toshihiro)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：10179773

(2) 研究分担者

鈴木 賢紀 (SUZUKI, Masanori)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：20610728