



## 私の論文

今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

# 溶鉄-溶融スラグの界面張力の動的変化

Dynamic Changes in Interfacial Tension between Liquid Fe Alloys and Molten Slag

田中敏宏  
Toshihiro Tanaka

大阪大学  
大学院工学研究科  
教授

## 1 緒言

私はメタラジー (Metallurgy) に関係する物質系の表面物性や界面物性、さらにはそれらが関係する高温における界面や表面の現象に大変興味を持っていて、それらに関する研究活動を30年近く進めてきた。特に、高温における表面現象や界面現象は直接見ることが非常に難しく、また物性値に関しても測定が難しいので、実験を伴わない物性値の推算も以前から行っている<sup>1-4)</sup>。特に、表面や界面現象は、表面や界面の極近傍の数原子層で生じている現象なので、仮に常温の場合でも直接観察するのは非常に困難である。ましてや、溶鋼と溶融スラグの界面を直接観察することはほぼ不可能である。

表面張力に関しては、熱力学の原理が適用できるため、上記の推算もある程度は可能である。特に通常の金属成分からなる溶融合金の表面張力は熱力学データを利用して推算できる<sup>1-4)</sup>。しかしながら、溶融金属や合金の表面張力は酸素の影響を受けやすく、その測定は昨今では可能になってきたが、推算は非常に難しい。さらに溶鋼-溶融スラグの界面張力は、測定は可能であるが、界面張力を支配する因子がよくわかっていないために絶対値の推算は非常に難しく、推算モデルとしては最後の難関のひとつであると思われる。私自身これまでに何度も試みたが、溶鋼-溶融スラグの界面張力の絶対値の推算方法はその原理さえ見つけるのが難しい状況である。

## 2 化学反応に伴う溶鋼-溶融スラグ間の界面張力の低下現象の研究を始めた背景と動機

さて、非常に複雑な界面現象の代表例の一つとして、化学反応が生じている最中に溶鋼-溶融スラグの界面張力が低下する現象は1950年代から知られていて、有名な実験が種々なされてきた<sup>5-11)</sup>。ただし、その機構については、よくわからないままに何十年も経過している。その理由は、上述の通り、直接観察が不可能であり、かつ、原子レベルの現象であること、さらには界面張力を支配する因子がよくわかっていないためである。一方、化学反応が生じている最中に溶鋼-溶融スラグの界面張力が低下する現象は、基礎科学の視点から興味深いだけでなく、実用プロセスにおいても非常に重要であることがわかってきた。特に鋼の連続 casting プロセスにおいて、溶融フラックスの巻き込み現象は重要な課題であり、溶融フラックスの粘度を高くしたり、溶鋼-溶融スラグ間の界面張力を高くするようにフラックス組成を調整することが重要である報告が種々なされ<sup>12)</sup>、その対策も講じられている。しかしながら、仮に界面張力を高くなるように設計しても、上述のように界面張力が化学反応によって低下する場合には問題が生じる。この現象の機構解明に関する研究が進めば、溶鋼-溶融スラグの界面張力の絶対値を計算するのは非常に難しく、また直接観察はできないけれども、まるで見てきたかのように界面張力の変化について定性的に説明するだけでも、絶対値を推算するよりもさらに価値があることに気づいた。これが、この研究を始める背景と動機である。

\* [今回の対象論文]

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: 「Dynamic Changes in Interfacial Tension between Liquid Fe Alloy and Molten Slag Induced by Chemical Reactions」, ISIJ International, Vol.56 (2016), No.6, pp.944-952 (第28回澤村論文賞受賞)

### 3 化学反応に伴う溶鉄 - 溶融スラグ間の界面張力の低下現象の実験と機構解明の取り組み

界面張力の測定も実際に行った。特に過去に報告されている実験では、溶鋼中の合金元素の濃度を高くして化学反応が生じやすいように設定されたものが多いが、実用鋼では、例えばAlの濃度も低いので、小さな濃度変化に対しても界面張力をできるだけ精度よく測定できる手法の選択が望ましく、本研究では図1に示す実験を行った。水平な溶鉄表面が得られるように平底のアルミナるつぼを使用し、水平な溶鉄表面を得てから、上部より溶融スラグの液滴を落下させて、その接触角を測定する。また、図2に示すように、スラグ滴と溶鋼

の界面での垂直方向と水平方向の力のつり合いから、式(1)が得られる。

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

非常に面白いのは、実際に観察できる接触角 $\theta_{2\alpha}$ のデータから界面張力を計測できる点である。ただし、同式では溶鉄と溶融スラグの表面張力のデータが必要となるが、これらは上述のように推算が可能である。非常に手間のかかる難しい実験であるが、複数の学生の真摯な取り組みによって貴重な実験結果が多数得られた。

得られた結果は、例えば図3に示すように、SiO<sub>2</sub>系のスラグ液滴がAlを含む溶鉄表面と接触した直後から界面張力が低下し、最低値に達した後、徐々に界面張力は増加する。最初は溶鉄はアルミナで飽和していて酸素濃度も低いので界面



図1 溶鋼表面上に落下したスラグ液滴の接触角

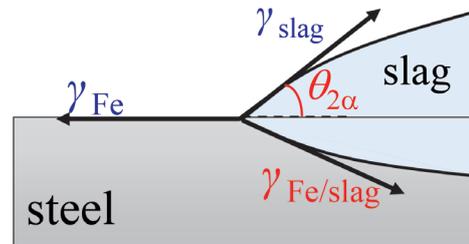


図2 溶鋼表面上に落下したスラグ液滴の接触角と溶鋼及び溶融スラグの表面張力ならびに溶鋼-溶融スラグ間の界面張力の釣り合い

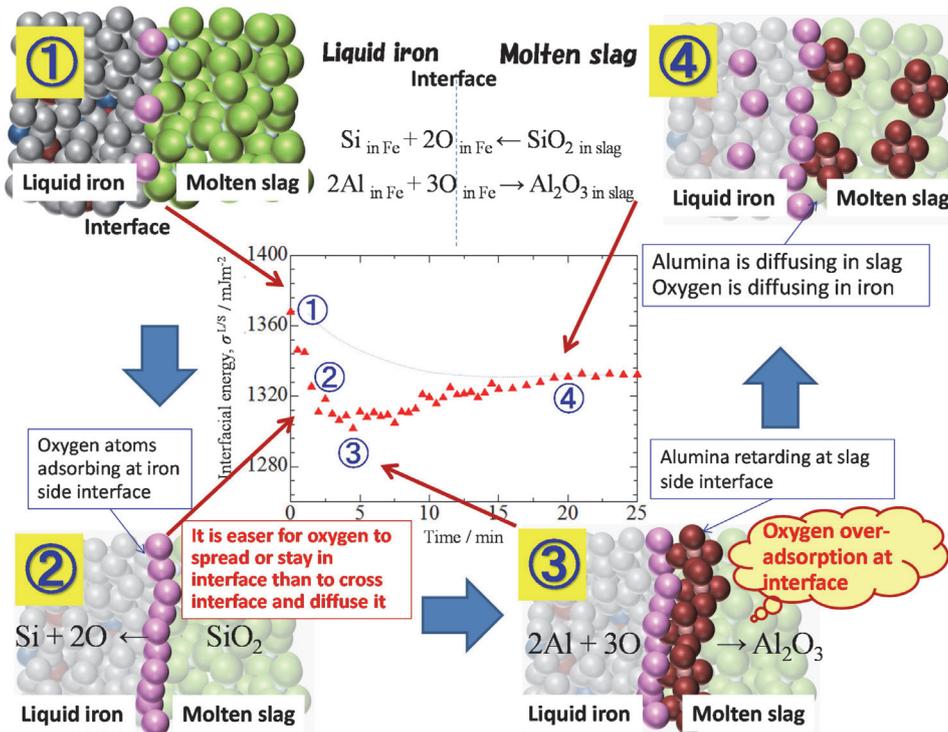


図3 化学反応による溶鉄-溶融スラグ間の界面張力の動的変化の機構

張力は高い値を示すが、最終的には $\text{SiO}_2$ 系のスラグで飽和するので、溶鉄中の酸素濃度が徐々に高くなり、界面張力は低下する。その際、平衡状態を維持しながら、徐々に溶鉄中の酸素濃度が増加した際の表面張力の変化がこの図中の点線で示されている。一方、実験結果は実線のように、大きく低下している。

この機構については次のように考えた。スラグの液滴が接触した直後からスラグ中の $\text{SiO}_2$ が分解して、Siと酸素がスラグから溶鉄中に移動し始める。その際、Siはそのまま界面を通過して溶鉄中に移動するが、酸素は界面活性成分なので界面に吸着する。スラグから溶鉄への酸素の移動は進行するが、吸着してもすぐには脱離しないので、平衡して吸着する量よりも、界面に吸着する酸素量が増えて、過剰に吸着する。そのため、界面張力は大きく低下する。ただし、徐々に脱離が進み、吸着する速度と脱離する速度が釣り合った時点で、界面張力は最低値を示す。その後も溶融スラグから溶鉄への $\text{SiO}_2$ の分解に伴うSiと酸素の移動、界面への酸素の吸着は進むが、溶鋼中のAlとの反応も伴って脱離のほうが速くなり、徐々に界面における酸素の吸着量は減少し、それに伴って界面張力は増加する。以上が化学反応が生じている際の界面張力の低下の機構として提案したものである。様々な溶鋼、溶融スラグに対しても同様の実験を行い、上記の機構で説明をすることができた。

## 4 まとめ

直視できない高温における溶鋼-溶融スラグの界面の様子をまるで見てきたかのように再現するにはどのように考えたらよいかについて、試行錯誤を重ねている間も楽しい時間を過ごした。さらに、界面張力の絶対値の推算に拘っていたそれまでの方針を捨てて、絶対値ではなくて変化量に着目するというように視点を換え、これまでに行ってきた表面、界面の研究活動の成果を総動員して、一つ一つの素過程のパズルを当てはめて全体の複雑な現象を説明するという共同研究者の皆さんとの作業も痛快であった。

研究活動において行き詰ることは非常に多い。また自らの

専門性に拘り、その延長線を見つめることも重要であるが、ふと、見方を変えることの大切さを改めて味わった研究活動であった。高温のメタラジーで生じる現象は直接見ることができない現象ばかりであるが、見えないものを見る研究ができる楽しさも沢山ある。若い研究者の皆さんがこのメタラジーの分野にさらに踏み込んでいただくことを大いに期待している。

## 参考文献

- 1) T.Tanaka, K.Hack, T.Iida and S.Hara : Z. Metallkde., 87 (1996), 380.
- 2) T.Tanaka, T.Kitamura and I.Back : ISIJ Int., 46 (2006), 400.
- 3) M.Nakamoto, A.Kiyose, T.Tanaka, L.Holappa and M.Hamalainen : ISIJ Int., 47 (2007), 38.
- 4) M.Nakamoto, T.Tanaka, L.Holappa and M.Hamalainen : ISIJ Int, 47 (2007), 211.
- 5) P.Kozakevitch, G.Urbain and M.Sage : Rev. Metall., 2 (1955), 161.
- 6) H.Ooi, T.Nozaki and H.Yoshii : Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 14 (1974), 9.
- 7) P.V.Riboud and L.D.Lucas : Can. Metall. Quart., 20 (1981), 199.
- 8) A.Shuran and A.W.Cramb : Metall. Mater. Trans., B, 26 (1995), 87.
- 9) Y.Chung and A.W.Cramb : Philos. Trans. R. Soc. London A, 356 (1998), 981.
- 10) Y.Chung and A.W.Cramb : Metall. Mater. Trans. B, 31 (2000), 957.
- 11) M.A.Rhamdhani, K.S.Coley and G.A.Brooks : Metall. Mater. Trans. B, 36 (2005), 591.
- 12) 渡辺圭児, 鈴木真, 中田正之: 材料とプロセス, 14 (2001), 2.

(2021年1月13日受付)