

IIII ISS 静電浮遊炉 IIIII
(原著論文)

2 重液滴試料作製のための溶鉄-熔融スラグ・フラックス被覆性評価

中本将嗣・後藤弘樹・鈴木賢紀・田中敏宏

Evaluation of Engulfment of Molten Iron by Molten Slag/Flux for Preparation of their Core-shell Droplet

Masashi NAKAMOTO, Hiroki GOTO, Masanori SUZUKI and Toshihiro TANAKA

Abstract

Preparation of steel-slag core-shell droplet sample is necessary for the measurement of interfacial tension between molten steel and slag/flux by the oscillating droplet technique in international space station (ISS). In the present work, the engulfment of molten iron by molten slag/flux was investigated by melting the iron and slag/flux mixed powder compact with arc melting. The slag/flux used are blast furnace (BF) slag, ilmenite (IL)/lime titania (LT)/low hydrogen (LH) type coating fluxes. We found that molten iron was entirely encapsulated by molten IL flux at high temperature and the iron/flux core-shell structure was maintained after cooling, which means IL flux is a favorable material for the interfacial measurement in ISS. In addition, the engulfment of molten iron by simulated molten BF slag was discussed based on spreading coefficient and a numerical simulation of coalescence of two droplets.

Keyword(s): Interfacial tension, Steel, Slag, Flux, Core-shell droplet

Received 31 Oct. 2014, accepted 6 Jan. 2015, published 31 Jan. 2015

1. 緒言

多くの新素材が開発され、広く使用されるようになった現在においても、鉄は地殻での構成比が高い、金属にする際のエネルギーが少ない、リサイクル性に優れる、機械的特性が優れる、磁性をもつなど元素としての特徴から多様な用途に大量に用いられている¹⁾。特に構造材料としては非常に広範囲な強度レベルを実現できることから建築、鉄道、船舶、自動車などのための、我々の生活には無くてはならない主要な素材となっている。また、鉄はコバルト、ニッケルとともに、地球上で存在する元素の中で常温で磁性を持つ希少な元素の一つであり、高性能磁石として知られる希土類磁石の主成分として使われ発電機やモーターの小型化・効率化を実現している²⁾。さらに高透磁性をもつ電磁鋼板は、発電機やモーターでの電気エネルギーロスを低減させる鉄心材料として不可欠なものとなっており³⁾、省・創エネルギー分野で貢献する最先端機能材料としても様々な場面で活用されている。このような鉄鋼製品を生産

する鉄鋼製造プロセスや鉄鋼製品を扱い最終製品を生産するプロセスにおいて、複合酸化物融体である熔融スラグ・フラックスは常に共存し、鉄鋼製品、最終製品の質の良し悪しと密接に関連する^{4,6)}。鉄鋼製造プロセス⁷⁾では、まず製錬工程である高炉において鉄鉱石、石灰石、コークスを反応させ、鉄鉱石中の酸化鉄を還元することにより熔融鉄を得る。その際、鉄鉱石中に含まれる不純物が、石灰石とともに熔融した SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 などの脈石成分から構成される熔融スラグも生成し、熔融鉄と比重分離して排出される。高炉から出てきた溶鉄には炭素や珪素、リン、硫黄などの不純物が含まれるため転炉などの精錬工程においてそれらを除去する。ここでは精錬材料として石灰石を主体とするスラグを加え、酸素の吹き込みにより不純物を酸化させる。それを比重が小さく上部に浮遊するスラグに吸収させることで除去し、不純物の少ない溶鋼を作る。効率的な精錬には攪拌が重要で、例えば、スラグが溶鋼に巻き込まれるエマルジョン化が効果的である。その際、スラグと溶鋼間の界面張力が小さい程エマルジョン化が

大阪大学大学院工学研究科 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1
Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan
(E-mail: nakamoto@mat.eng.osaka-u.ac.jp)

促進されるとの報告がある⁵⁾。溶鋼は次工程の連続铸造工程で取鍋から下部の鋳型に連続的に流し込まれ、冷却されスラブ（鋼の鋳造片）が作られる。連続铸造工程では、モールドフラックスと呼ばれる酸化物材料が熔融して鋳型と鋳片との潤滑、介在物の捕捉ならびに溶鋼表面の保温などの役割を果たす。一方、精錬工程と同じ巻き込み現象が連続铸造内で起こると、鋼中の非金属介在物の原因になるので好ましくない。そこで、モールドフラックスの巻き込みに関する多くの研究がなされており、溶鋼-モールドフラックス間の界面物性の関与が報告されている^{8,9)}。その後、スラブは熱処理・圧延工程において組織制御・成形され、メッキ・塗装工程などを得て鉄鋼製品となる。また加工、溶接、組立を通して部品や最終製品である自動車、船舶、鉄鋼構造物等が生産される。溶接工程においても、アーク溶接などではフラックスが使用されており、安定したアークの持続、熔融池の大気からの保護、化学反応による熔融池の精錬および機械的性能の確保という役割がある⁶⁾。

以上のように溶銑、溶鋼、熔融池（以降、溶鉄と表記）と熔融スラグ・フラックスは各工程で共存し、それらの間の巻き込みや反応などの界面現象がプロセスに大きく影響する。近年の鉄鋼業においては、環境への対応も含めた操業技術の最適化が望まれており、これまで明確にされてこなかった界面現象を理解することへの要求が増している。しかしながら、溶鉄-熔融スラグ・フラックス間の界面の性質（界面張力）に関する研究は、測定技術の困難さのために、熔融鉄合金あるいは熔融スラグ・フラックスの表面張力に比して研究が少ない。また得られた結果にも大きな相違が見られ、溶鉄-熔融スラグ・フラックス界面での様々な現象の理解は進んでいない^{4,6,10)}。特に実操業に関連する溶鉄、熔融スラグ・フラックスは、多種多様な成分を含み反応性が高いため、従来のX線透過を組み合わせた静滴法において適切な接触材料が存在しないことから、ほとんど知見がないのが現状である。

我々は、国際宇宙ステーション（ISS）において静電浮遊させた2重液滴試料（熔融酸化物に内包された熔融金属試料）を用いて、液滴振動法により界面張力を測定することを計画している¹¹⁾。これを成功させるためには、試料サイズ、Feとスラグ・フラックスの割合、打ち上げ時の耐衝撃性など測定手法上または宇宙環境下で実験を行う都合上満たさなければならない条件が存在する。また、最も重要なものとして実験における加熱熔融の際にスラグ・フラックスが完全にメタルを覆うことが必須となる。そこで、本研究では実高炉スラグ、3種類の溶接フラックスに関して、熔融Feへの被覆性を明らかにする事を目的とした。

2. 実験

メタル試料として電解Fe粉、スラグ・フラックス試料として実高炉スラグ（BF slag）、市販の被覆系溶接棒から回収した各種被覆材（溶接フラックス）を使用した。高炉スラグは鉄鋼製造プロセスで最も量が多く代表的なスラグであり、溶接フラックスは溶接時にフラックスがメタルを覆う様子が観察されており⁶⁾、2重液滴になる可能性が高いと考えられることから試料として選択した。溶接フラックスの種類は、一般的な溶接棒で用いられているイルミナイト系フラックス（IL flux）、ライムチタニヤ系フラックス（LT flux）、低水素系フラックス（LH flux）である。各溶接フラックスの構成成分の例¹²⁾をTable 1に示す。IL fluxはイルミナイト（FeTiO₃）を主成分とし、カリ長石（KAlSi₃O₈）、Fe-Mn合金、珪砂（SiO₂）等を含む。LT fluxもIL fluxと同様にTiの酸化物を多く含有するフラックスであり、Rutile（TiO₂）が主成分でその他にドロマイトCaMg(CO₃)₂、珪砂、長石（(Na,K,Ca,Ba)(Si,Al)₄O₈）などから構成されている。LH fluxは他の2つとは異なり石灰石が全体の約半分を占め、蛍石CaF₂、Fe-Si等を含有する。一方、BF slagは主としてSiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃系で表される複合酸化物である。

電解Fe粉1.5gと粉末状にしたスラグ・フラックス0.5gをメノウ乳鉢で混合し、圧粉体を作製した。10mmφの

Table 1 An example of constituents of coating fluxes used in the present experiment (mass%).

IL flux	Ilmenite	Orthoclase	Fe-Mn	Quartz
	35	16	15	10
	Talc	Lime stone	MnO ₂	Starch
	8	6	5	5
LT flux	Rutile	Dolomite	Quartz	Feldspar
	34	32	10	10
	Fe-Mn	Mica	Starch	
	10	6	4	
LH flux	Lime stone	Fluorite	Fe-Si	Fe powder
	50	20	10	10
	Mica	Fe-Mn		
	7	2		

IL flux: ilmenite type coating flux, LT flux: lime titania type coating flux, LH flux: low hydrogen type coating flux, Ilmenite: FeTiO₃, orthoclase: KAlSi₃O₈, quartz: SiO₂, talc: Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂, lime stone: CaCO₃, starch: (C₆H₁₀O₅)_n, rutile: TiO₂, dolomite: CaMg(CO₃)₂, feldspar: (Na,K,Ca,Ba)(Si,Al)₄O₈, mica: (K,Na,Ca)(Al,Mg,Fe,Li,Ti)₂₋₃□₁₋₀(Si,Al,Fe³⁺)₄O₁₀(OH,F)₂ (□: vacancy), fluorite: CaF₂

ダイスを用い、**Fig. 1**に示す圧力履歴で138 sで10 MPaになるように加圧し、その後速やかに圧力解放した。作製した圧粉体の外観の一例として電解Fe粉とBF slagを混合した圧粉体のものを**Fig. 2**に示す。7 mm程度の高さであり、他のフラックスを用いた場合でもほぼ同様の形状であった。作製した圧粉体を加熱溶解するため、アーク溶解炉を使用した。圧粉体を炉内に配置した後、真空排気-Arガス置換を行い、最終的に炉内をArガス0.02 MPaの負圧雰囲気とした。また、圧粉体溶解前に炉内に配置した金属Zrを加熱溶解させることで、炉内雰囲気を脱酸した。圧粉体加熱時の放電時間は30 sであり、一度加熱した後、試料を反転し、再度30 s間放電した。1回目の加熱ではアークがあたっている圧粉体上面側のみ溶解し、試料を保持している水冷Cu板と接触している下面側は圧粉体の形状をそのまま維持している。一方2回目の加熱により試料全体が完全に溶解したのを確認している。

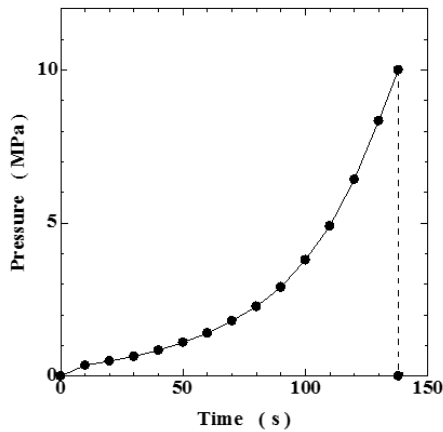


Fig. 1 Relationship between applied pressure and time under compacting.

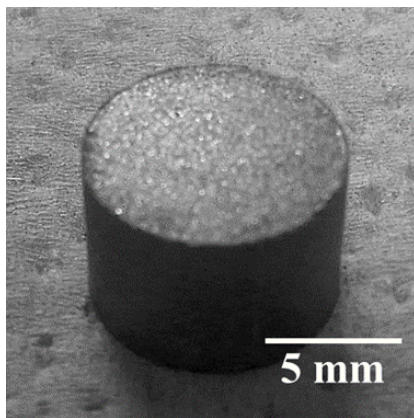


Fig. 2 Appearance of compact prepared by pressing the mixture of electrolytic Fe powder and BF slag powder.

3. 結果

各試料はアーク溶解後、メタル Fe とスラグ・フラックスに速やかに分離した。アーク溶解後の冷却した試料の外観を**Fig. 3**に示す。**Figure 3 (a)**に示すBF slag 試料は、ガラス光沢のスラグがメタル表面を半分弱ほど覆っている。この試料は1回目の加熱後、溶融したスラグは試料側面に移動し、上面側はメタルが剥き出しであった。2回目でも同様にスラグは側面に移動するとともに凝集し**Fig. 3 (a)**に示す状態となった。このようにBF slag 試料は、溶解時からスラグがメタルを完全に包むことはなかった。また、同様の傾向を2回の追実験により確認している。溶接フラックスを用いた3種類の試料はそれぞれ異なる結果となった。IL flux 試料は溶解時、冷却後も**Fig. 3 (b)**に示すような形で、フラックスが完全にメタル Fe を覆っていた。冷却後のフラックスはガラス光沢を示していた。一方LT flux 試料では、溶解時にメタル Fe がフラックスに完全に覆われていたが、冷却過程において凝固したフラックスが薄れ、**Fig. 3 (c)**に示すようにメタル Fe が露出した。冷却後のフラックスはIL flux 試料と同様にガラス光沢を示した。**Figure 3 (d)**に示すLH flux 試料は凝固したフラックスにガラス光沢がなく結晶化している。また、フラックスがメタル Fe を完全に覆うことなく、それが部分的に露出している。以上の結果から、本実験で使用したスラグ・フラックスの中では、溶解時にフラックスが完全にメタル Fe を覆い、また冷却後もその状態を維持していたIL flux 試料が2重液滴を作製するものとして最も適していることが分かった。

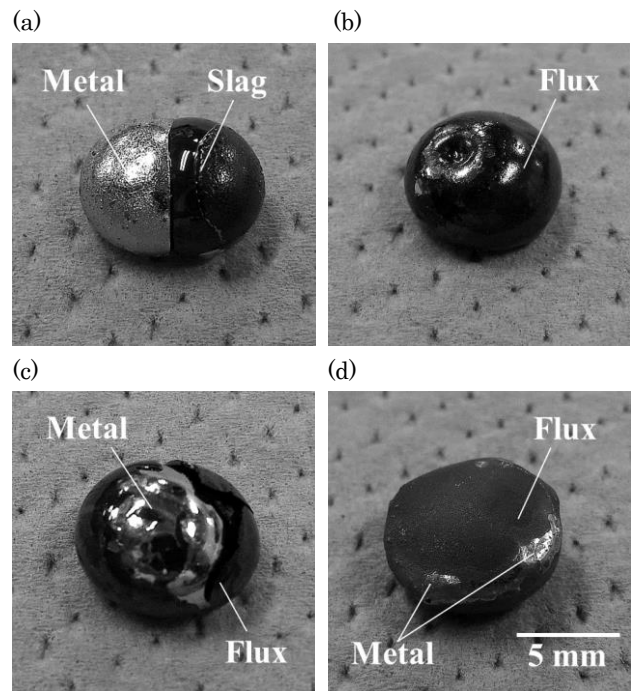


Fig. 3 Appearance of samples after arc melting. (a) BF slag sample, (b) IL flux sample, (c) LT flux sample and (d) LH flux sample.

アーク溶解後の各試料のスラグ・フラックスを金属 Fe から分離し、粉末 X 線回折をした結果を Figs.4~7 に示す。

ターゲットには Cu を用い、電圧 40 kV、電流 200 mA の条件で実施した。Figure 4 に示す BF slag 試料のスラグで

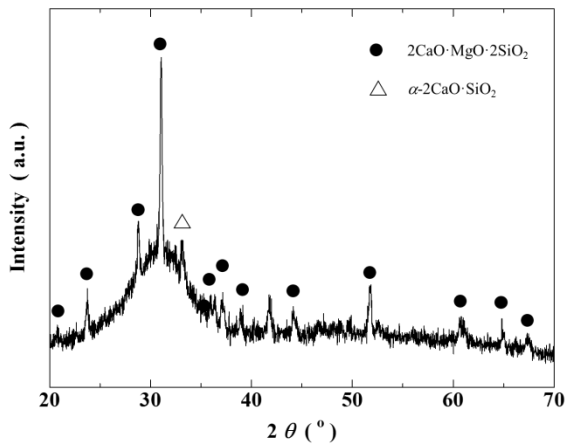


Fig. 4 X-ray diffraction pattern of BF slag powder after arc melting.

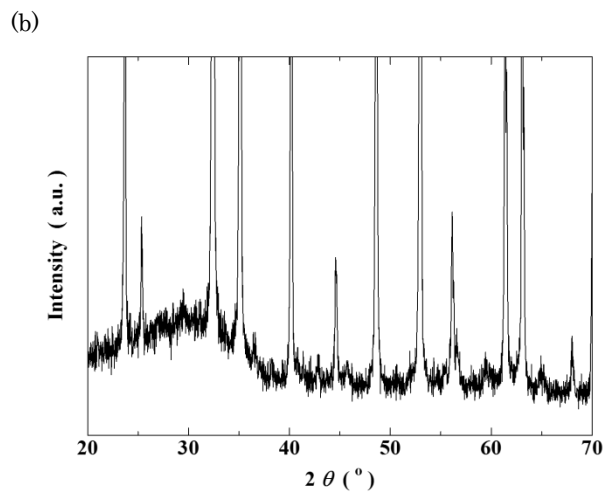
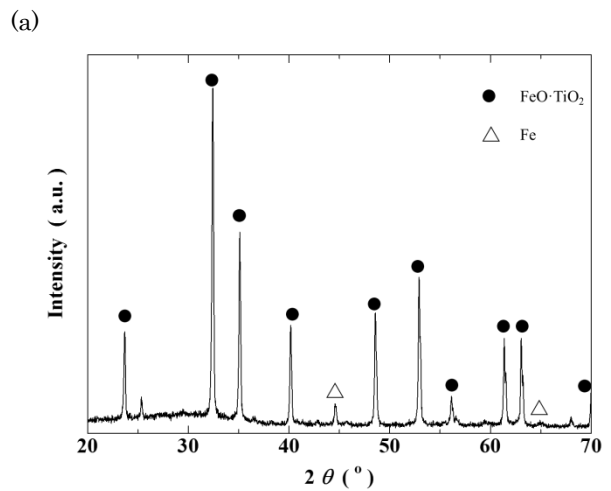


Fig. 6 (a) X-ray diffraction pattern of LT flux powder after arc melting and (b) its magnified image in low intensity region.

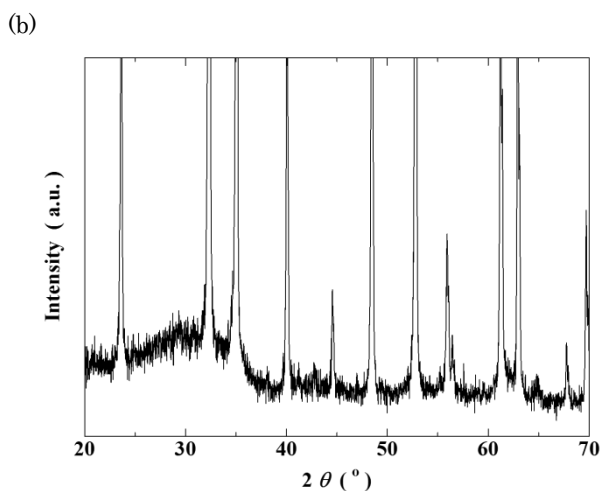
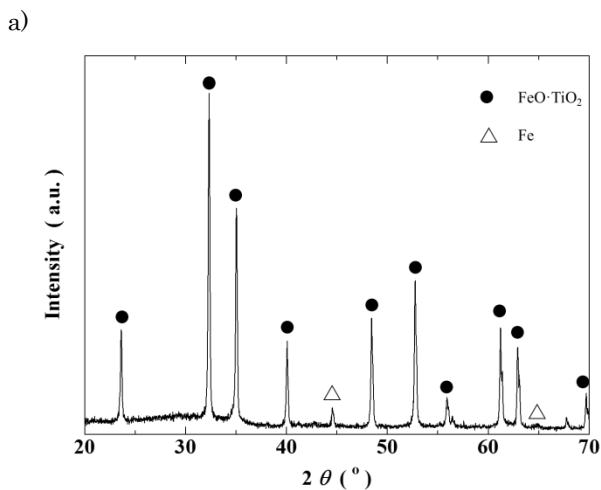


Fig. 5 (a) X-ray diffraction pattern of IL flux powder after arc melting and (b) its magnified image in low intensity region.

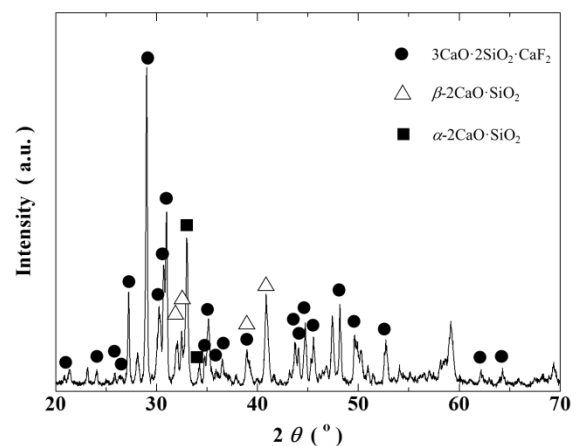


Fig. 7 X-ray diffraction pattern of LH flux powder after arc melting.

は、ガラスのブロードのピークを示し概ねガラス相であったが、 $2\text{MgO}\cdot\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ や $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ などのピークも確認され、結晶相も一部存在していることがわかった。IL flux 試料と LT flux 試料のフラックス (Fig. 5 (a), Fig. 6 (a)) では、ほぼ同じ回折パターンを示した。両試料のフラックスとも、主として $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ の結晶相のピークが存在し、また金属 Fe のピークも確認された。それぞれの試料の回折パターンを拡大したものが Fig. 5 (b)と Fig. 6 (b)である。拡大前には確認できなかったブロードのピークが見られ、ガラス相もある程度存在していることがわかった。LH flux 試料のフラックス (Fig. 7) では、拡大してもブロードピークは見られず $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot\text{CaF}_2$, $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の結晶ピークが同定された。これらの結果から本実験で使用したスラグ・フラックスの中で LH flux 試料が最も結晶化し易い試料であることがわかった。これはフラックス中の CaF_2 の存在により溶融時の粘度が他と比較して低かった¹³⁾ためと考えられる。

Table 2 は各スラグ・フラックスの組成をエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) により分析した結果である。表では Ti, Mn, Fe の酸化物の形態や金属の存在, F の配位形態など EDX の情報では確認できないことからそれぞれの元素の mass%値を示している。酸化鉄を含むイルミナイトや雲母を構成成分とする IL flux 試料と LT flux 試料だけでなく、BF slag 試料, LH flux 試料のスラグ・フラックス中にも Fe の存在が確認できる。これらは電解 Fe 粉を巻き込んだものである可能性が一つ考えられる。あるいは電解 Fe 粉の表面が酸化していることから、Fe の酸化物としてスラグ・フラックス中に取り込まれたものであると推察される。X 線回折パターンから、IL flux 試料と LT flux 試料については金属 Fe, $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ の存在が確認できており (Fig. 5 (a), Fig. 6 (a)), 金属, 酸化物両方の形態で Fe

が存在しているものと考えられる。一方、BF slag や LH flux については、X 線回折パターンで Fe の第 1 ピークの位置 (44~45°付近) に他の物質のピークが重なっており、Fe が金属として存在しているかを厳密に判断できない。Fe を除けば BF slag 試料のスラグは主に $\text{SiO}_2\text{-CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ に MgO が含まれる組成である。IL flux 試料と LT flux 試料のフラックスはほぼ同じような組成を示しているが、前者のフラックスが後者のものよりも高い Mn 濃度となっている。Mn は一般的に Fe よりも酸化しやすい物質であるため¹⁴⁾、両方の試料において Fe が酸化物 ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$) となっていることを考慮すると、Mn の大部分は酸化物として存在していると推測できる。ここで、この Mn の酸化物が IL flux 試料と LT flux 試料のフラックスの割れやすさの違いの原因となっているのではないかと考え、それについて検討した。ガラスの熱衝撃による割れは、一般的に熱膨張係数の大きい方が起こりやすいとされている。固体のガラスではないが、多元系の複合酸化物の融体において MnO の増加により熱膨張係数が減少する¹⁵⁾、また、他の酸化物と比較して、MnO の熱膨張係数が小さいとの報告がある¹⁶⁾。これらのことから、MnO の存在は、ガラスの熱膨張係数を小さくすると予測され、MnO 濃度の増加はガラスを割れ難くすると言える。したがって、LT flux 試料のフラックスが冷却過程において割れたのは、IL flux 試料のフラックスよりも MnO 濃度の低いことが原因ではないかと考えられる。

4. 考察

本実験で使用した 4 種類のスラグ・フラックスにおいて、金属 Fe への被覆性に違いが見られた。溶融スラグ・フラックスが溶融金属上を広がる能力の目安として、一般的に知られている拡張係数^{17, 18)}を利用し、以下のように定義した。

$$S_{\text{Slag-Flux}} = \gamma_{\text{Metal}} - (\gamma_{\text{Slag-Flux}} + \gamma_{\text{Metal/Slag-Flux}}) \quad (1)$$

$S_{\text{Slag-Flux}}$ はスラグ・フラックスに関する拡張係数である。また、 γ_{Metal} , $\gamma_{\text{Slag-Flux}}$, $\gamma_{\text{Metal/Slag-Flux}}$ はそれぞれ金属の表面張力、スラグ・フラックスの表面張力、メタル-スラグ・フラックス間の界面張力である。ここで、 $S_{\text{Slag-Flux}}$ の値が正の場合、溶融スラグ・フラックスが溶融金属上を完全に広がる拡張濡れが生じるとされている。この拡張係数を基に Torza *et al.*¹⁷⁾ は液体中の不混和の 2 液滴の合体挙動を評価した。彼らは、拡張係数の値により 2 重液滴が形成される条件、部分的に液滴が重なる条件等を示し、水-油-油系において実験的に拡張係数による評価が妥当であることを示している。Guzowski *et al.*¹⁸⁾ も同様の観点から、

Table 2 Elemental analysis of slag and fluxes after arc melting by energy dispersive X-ray spectroscopy (mass%).

	O	F	Ca	Si	Al	Mg
BF slag	33.6		25.0	13.8	7.1	4.0
IL flux	27.9		6.2	11.4	2.3	2.1
LT flux	31.0		5.7	12.9	2.1	3.7
LH flux	27.9	5.8	40.9	12.3		
	Na	K	Ti	Mn	Fe	
			1.3	1.4	13.8	
	1.0	1.0	18.3	13.0	16.8	
	1.0	1.2	19.4	8.4	14.6	
			4.6	4.6	3.9	

液体中の不混和の 2 液滴の合体挙動を数値計算で再現し、2 種類の(液体/液滴間の界面張力)/(2 液滴間の界面張力)の値を指標として 2 液滴の安定形態領域を示している。これらの研究において、注目する液滴に対する拡張係数が正であれば、その液滴が他の液滴を包み 2 重液滴が形成するとされている。

そこで、本研究ではメタルスラグ・フラックス系で拡張係数による被覆性の評価を試みた。必要なデータは γ_{Metal} , $\gamma_{\text{Slag-Flux}}$, $\gamma_{\text{Metal-Slag-Flux}}$ であるが、本実験で使用した実用的なスラグ・フラックスに関連するものは極限られた系でしか存在していない^{4, 6, 10}。そこである程度蓄積のある高炉スラグに近い組成の 40mass%SiO₂-40mass%CaO-20mass%Al₂O₃ 系のスラグを模擬高炉スラグとして選択し、BF slag 試料における溶融メタル Fe、溶融スラグ間の合体挙動について検討した。溶融純 Fe の表面張力については、従来から多々測定がなされており、その推奨値も報告されている^{19, 20}。また、溶融 40mass%SiO₂-40mass%CaO-20mass%Al₂O₃ 系スラグの表面張力についても複数の測定が行われている^{21, 24}とともに、溶融 Fe-溶融 40mass%SiO₂-40mass%CaO-20mass%Al₂O₃ 系スラグ間の界面張力も報告例^{25, 26}がある。一方で本研究の BF slag 試料に関して、上述のようにスラグ中に Fe が含まれているが、その存在形態については厳密には確認できず、金属、酸化物両方の形態での存在の可能性がある。ここで、Fe が酸化物の形態で存在している場合について考える。荻野⁴は、スラグ中 FeO の存在は溶融 Fe 中の O 濃度の増加につながり、その結果、溶融 Fe の表面張力が低下することから、溶融 Fe-溶融スラグ間の界面張力が低下すると報告している。したがって、本検討においても溶融 Fe 中の O 濃度を考慮に入れた解析が必要であると言える。荻野ら²⁷は溶融 Fe 中の O 濃度[mass%O], S 濃度[mass%S]が 1873 K における溶融 Fe の表面張力(N/m)に与える影響を以下のように定式化している。

$$\gamma_{\text{Fe}} = 1.910 - 0.825 \text{Log} (1 + 210 [\text{mass}\%O]) - 0.540 \text{Log} (1 + 185 [\text{mass}\%S]) \quad (2)$$

また荻野ら²⁸は、溶融 Fe-溶融 40mass%SiO₂-40mass%CaO-20mass%Al₂O₃ 系スラグ間の界面張力への酸素の影響を 1853 K において測定しており、Fig. 8 のような結果を得ている。解析における簡便化のため、溶融 Fe-溶融 40mass%SiO₂-40mass%CaO-20mass%Al₂O₃ 系スラグ間の界面張力(N/m)への酸素の影響が、溶融 Fe の表面張力に対するものと同じ形で表されるとし、Fig. 8 のデータを上記 Eq. (2)と同じ形でフィッティングすることで、以下の式を得た。

$$\gamma_{\text{Fe/Slag}} = 1.281 - 3.413 \text{Log} (1 + 12.7 [\text{mass}\%O]) \quad (3)$$

Figure 8 より Eq. (3)は実験値を上手く再現していることが分かる。したがって、溶融 Fe の表面張力、溶融 Fe-溶融 40mass%SiO₂-40mass%CaO-20mass%Al₂O₃ 系スラグ間の界面張力として、それぞれ Eq. (2), (3)を解析に用いた。溶融 40mass%SiO₂-40mass%CaO-20mass%Al₂O₃ 系スラグの表面張力については、過去の測定値^{21, 24}の傾向から 470×10^{-3} N/m を代表値として使用し、溶融鉄中の酸素濃度による変化はないものとした。

Table 3 に各酸素濃度 Log [mass%O] = -3, -2.3, -2 における γ_{Metal} , γ_{Slag} , $\gamma_{\text{Metal/Slag}}$, また、それらの値から得られる $S_{\text{Slag-Flux}}$ を示す。選択した酸素濃度は、後述する”Surface Evolver”でのメタルスラグの合体挙動シミュレーションにおいて幾つかの酸素濃度において計算した際に、合体挙動の違いが大きく見られた値を選んでいる。 $S_{\text{Slag-Flux}}$ は Log [mass%O] = -3 で正であり、Log [mass%O] = -2.3 で

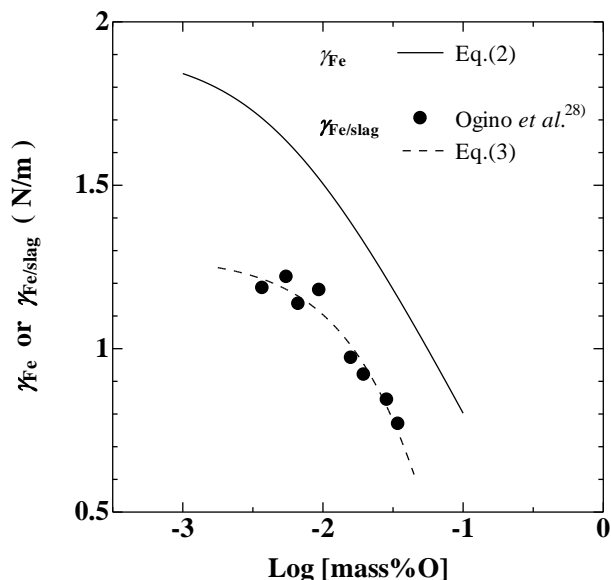


Fig. 8 Effect of oxygen content in liquid Fe on the surface tension of liquid Fe and the interfacial tension between liquid Fe and molten slag. The slag system is 40mass%SiO₂-40mass%CaO-20mass%Al₂O₃.

Table 3 Surface tension of molten Fe, interfacial tension between molten Fe and molten slag, surface tension of molten slag and spreading coefficient of molten slag on molten Fe.

Log [mass%O]	-3	-2.3	-2
γ_{Fe} (mN/m)	1842	1652	1505
$\gamma_{\text{Fe/Slag}}$ (mN/m)	1262	1189	1104
γ_{Slag} (mN/m)	470	470	470
$S_{\text{Slag-Flux}}$	110	-7	-69

わずかに負となり、 $\text{Log} [\text{mass}\% \text{O}] = -2$ では大きく負となっている。ここから予測される溶融 Fe、溶融 $40\text{mass}\% \text{SiO}_2\text{-}40\text{mass}\% \text{CaO}\text{-}20\text{mass}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグの挙動は、表面張力や界面張力が酸素濃度に影響を受けないような溶鉄中の酸素濃度が低い領域で2重液滴となり、酸素濃度が高い領域では部分的に覆う形態である。つまり、酸素濃度により形態が変化することが予想される。

ここで、Guzowski *et al.*¹⁸⁾が2液滴の合体挙動の予測で使用した”Surface Evolver”^{29, 30)}を使い溶融 Fe と溶融 $40\text{mass}\% \text{SiO}_2\text{-}40\text{mass}\% \text{CaO}\text{-}20\text{mass}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグの合体挙動を溶融 Fe 中の酸素濃度を変化させて検討した。参考文献30)中の Fig. 9.19の解析に用いられているソースコードを基に、計算格子として fine mesh を用いて計算を実施した。重力の無い状態で溶融 Fe と溶融 $40\text{mass}\% \text{SiO}_2\text{-}40\text{mass}\% \text{CaO}\text{-}20\text{mass}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグの体積比を1:1とし、Table 3に示した $\text{Log} [\text{mass}\% \text{O}]$, γ_{Metal} , γ_{Slag} , $\gamma_{\text{Metal/Slag}}$ のデータを用いた。計算により求めた溶融 Fe と溶融 $40\text{mass}\% \text{SiO}_2\text{-}40\text{mass}\% \text{CaO}\text{-}20\text{mass}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグの形態を Fig. 9 に示す。 $\text{Log} [\text{mass}\% \text{O}] = -3$ では溶融スラグが溶融 Fe 表面をすべて覆っているが、 $\text{Log} [\text{mass}\% \text{O}] = -2.3$ で部分的に溶融 Fe 表面が露出し、 $\text{Log} [\text{mass}\% \text{O}] = -2$ では溶融 Fe 表面が半分しか覆われていない結果となった。また、本考察で得られた計算結果はあく

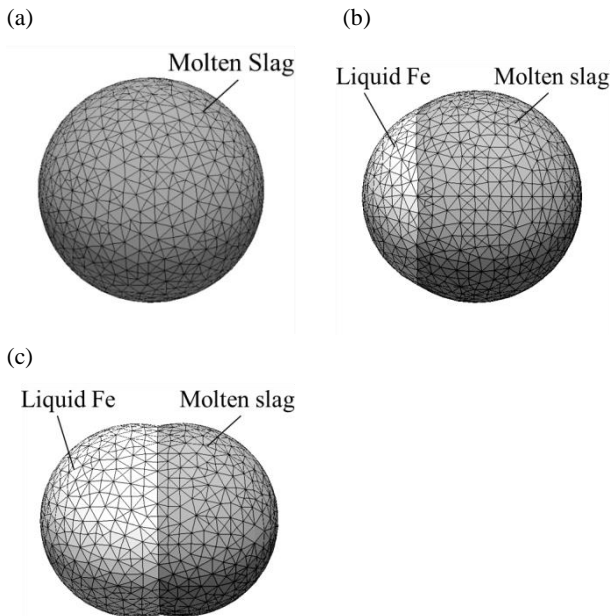


Fig. 9 Calculated morphologies of a double droplet of liquid Fe and molten slag at the different oxygen content in liquid Fe. The logarithm of oxygen content in liquid Fe, $\text{log} [\text{mass}\% \text{O}]$, are (a) -3, (b) -2.3 and (c) -2. The snapshots are from the numerical surface energy minimization performed with a free software “Surface Evolver”^{29, 30)}.

まで模擬高炉スラグとしての $40\text{mass}\% \text{SiO}_2\text{-}40\text{mass}\% \text{CaO}\text{-}20\text{mass}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグの結果であるが、 $\text{Log} [\text{mass}\% \text{O}] = -2$ で得られた溶融 Fe の半分が溶融スラグにより覆われた形態は、本実験で得られた BF slag 試料での結果とほぼ同じであることから、BF slag 試料のスラグ中には酸化物である Fe が存在し、溶融 Fe 中にある程度の O が溶解していると推察される。

5. 結論

本研究は溶融スラグ・フラックスの溶融 Fe への被覆性を明らかにすることを目的とし、Fe 試料として電解 Fe 粉とスラグ・フラックス試料として実高炉スラグ、3種類の実溶接フラックスの粉末を用い、Fe とスラグ・フラックスの混合圧粉体を溶解する実験を実施した。加えて、溶融 Fe と模擬溶融高炉スラグにおいて拡張係数による被覆性の評価ならびに2液体の合体挙動のシミュレーションを実施した。以下に本研究により得た知見を示す。

1. 実高炉スラグ、3種類の実溶接フラックスとも溶解により溶融 Fe と速やかに分離するが、スラグ・フラックスの Fe への被覆性に違いがあった。その中でもイルメナイト系の溶接フラックスは Fe を完全に被覆し、本実験で使ったスラグ・フラックスの中では2重液滴試料として最も適していることが分かった。
2. 拡張係数による評価、シミュレーション結果から溶融 Fe-模擬溶融高炉スラグ間の被覆性は溶融 Fe 中の O 濃度により変化する可能性があり、低い O 濃度領域では完全に被覆し、O 濃度が高くなるにつれて被覆領域が減少する傾向になることが分かった。また、実高炉スラグを用いた被覆性を調べる実験の結果はシミュレーションにおける溶融 Fe 中の O 濃度が高い結果と同様となった。

参考文献

- 1) H. Yada: Bull. Iron Steel Inst. Jpn., **1** (1996) 3 (in Japanese).
- 2) S. Ozawa: Sci. & Technol. Trends (2010) 10 (in Japanese).
- 3) Nippon Steel Corp. (Editor): Tetsu no Mirai ga Mieru Hon, Nippon Jitsugyo Publishing, Tokyo, 2007 (in Japanese).
- 4) K. Ogino: Tetsu-to-Hagane, **61** (1975) 2118 (in Japanese).
- 5) N. Tokumitsu: J. High Temp. Soc., **19** (1983) 97 (in Japanese).
- 6) K. Ogino: Kouon Kaimen Kagaku, Agne Gijutsu Center Inc., Tokyo, 2008 (in Japanese).
- 7) Nippon Steel Corp. (Editor): Tetsu to Tekkou ga Wakaru Hon, Nippon Jitsugyo Publishing, Tokyo, 2004 (in Japanese).
- 8) H. Tanaka, H. Kuwatori and H. Miyamura: CAMP-ISIJ, **1** (1988) 1260 (in Japanese).
- 9) R. Nishihara, R. Hisatomi, S. Imamura, T. Terada, M. Okimori, A. Kusano, Y. Minagawa and M. Sato: CAMP-ISIJ, **3** (1990) 184 (in Japanese).
- 10) Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Editor): LAG ATLAS 2nd Edition, Verlag Stahleisen GmbH, Dusseldorf, 1995.

- 11) M. Watanabe, A. Mizuno, T. Tanaka, T. Tsukada and T. Ishikawa: *CAMP-ISIJ*, **27** (2014) 651 (in Japanese).
- 12) Japan Small and Medium Enterprise Corp. (Editor): *Hifuku a-ku yosetsu jitsugi to sono pointo*, Japan Small and Medium Enterprise Corp., Tokyo, 2011 (in Japanese).
- 13) K.C. Mills and B.J. Keene: *Int. Met. Rev.*, **26** (1981) 21.
- 14) C.H.P. Lupis: *Chemical Thermodynamics of Materials*, Elsevier Science Publishing Co. Inc., New York, 1983.
- 15) K.C. Mills and B.J. Keene: *Int. Mat. Rev.*, **32** (1987) 1.
- 16) T.J. Ahrens (Editor): *Mineral physics & crystallography: a handbook of physical constants*, American Geophysical Union, Washington. D.C., 1995.
- 17) S. Torza and S. G. Mason: *Science*, **163** (1969) 813.
- 18) J. Guzowski, P.M. Korczyk, S. Jakiela and P. Garstecki: *Soft Matter*, **8** (2012) 7269.
- 19) T. Iida and R.I.L. Guthrie: *The Physical Properties of Liquid Metals*, Clarendon press, Oxford, 1998.
- 20) B. J. Keene: *Int. Mat. Rev.*, **38** (1993) 157.
- 21) S.I. Popel and O.A. Esin: *Zhur. Neorgan. Khim.*, **2** (1957) 632 (in Russian).
- 22) L.R. Barrett and A.G. Thomas: *J. Soc. Glass Technol.*, **43** (1959) 179T.
- 23) K. Gunji and T. Dan: *Trans. ISIJ*, **14** (1974) 162.
- 24) K. Mukai and T. Ishikawa: *J. Jpn. Inst. Metals*, **45** (1981) 147 (in Japanese).
- 25) H. Ooi and T. Nozaki: *Tetsu-to-Hagane*, **58** (1972) 830 (in Japanese).
- 26) V.G. Baryshnikov, A.A. Deryabin, S.I. Popel and A.M. Panfilov: *Russ. J. Phys. Chem.*, **46** (1972) 1057.
- 27) K. Ogino, K. Nogi and C. Hosoi: *Tetsu-to-Hagane*, **69** (1983) 1989 (in Japanese).
- 28) K. Ogino, S. Hara, T. Miwa and S. Kimoto: *Tetsu-to-Hagane*, **65** (1979) 2012 (in Japanese).
- 29) K.A. Brakke: *Experimental Mathematics*, **1** (1992) 141.
- 30) J. Berthier and K.A. Brakke: *The Physics of Microdroplets*, Scrivener Publishing, Massachusetts, 2012.