MnO-Al₂O₃-SiO₂ 系 ス ラ グ の 表面張力と密度*

向井楠宏** 坂尾 弘*** 佐野幸吉***

Kusuhiro Mukai, Hiroshi Sakao and Kôkichi Sano: The Surface Tension and the Density of MnO-SiO₂-Al₂O₃ Slags at 1570°C. In order to find the optimum composition range of MnO-SiO₂-Al₂O₃ slags which has the most desirable physicochemical properties for their separation and removal from the molten steel as deoxidizing products, we determined the surface tension and the density of the slags in this system by the sessile drop method at 1570°C and also observed the melting behaviour of them.

The main results obtained are summarized as follows: (1) Both the surface tension and the density of the slags in this system increase considerably with increasing MnO content. (2) The surface tension varies approximately linearly with the slag composition, while the density does not vary linearly especially with SiO₂ content, which indicates that the silicate ions at the surface appear to exist in a different manner or from those in the bulk. (3) In the vicinity of mol% MnO/mol% SiO₂ = 1 of the slags in this system, the observed density appears to have the maximum of the positive deviations from the calculated one by assuming the ideal mixture of each slag component. (4) We estimated the optimum composition range of the slag in this system for their separation and removal from the molten steel as deoxidizing products on the basis of the data concerning the melting behaviour and the density obtained in the present work, and in addition, the viscosity and the interfacial tension against molten iron of the slags in this system obtained by other workers.

(Received February 6, 1967)

I. 結 言

非金属介在物の溶鋼中での挙動を解明し非金属介在物を除去するための対策を講ずるには、まずこの非金属介在物と溶鋼とを含む系に関する物理化学的諸性質をよく調べて

みる必要がある。製鋼過程で脱酸剤の投入により生ずる非金属介在物の主要成分は MnO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラグであると考えてよい。前報⁽¹⁾において著者らはその中の純粋な二つの酸化物 Al₂O₃ と SiO₂ について、溶鉄とそれらとの“ぬれ”が測定可能でかつ溶鉄からの浮上分離に重要な役割を果たす因子であると考えてこれについて調べ報告した。MnO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラグの場合には溶鋼からの浮上分離因子として、このスラグと溶鋼との間の界面張力、スラグおよび

(1) 向井, 坂尾, 佐野: 本誌, 31 (1967), 923.

** 名古屋大学 大学院 (Student of Graduate School, Nagoya University, Nagoya)

*** 名古屋大学 工学部 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

* 溶鉄の Si, Mn, Al による単独および複合脱酸の研究 (第2報)

溶鋼の粘性と密度、そして酸化物の熔融温度を考慮することが必要である。そしてこれらのものが明らかになればそれに基づいて非金属介在物の溶鋼からの浮上分離に、より適切なスラグの組成が推定できることになる。

本実験ではその一部としてこの系のスラグの熔融挙動、1570°Cでの表面張力と密度を、Si-MnあるいはAl-Si-Mnによる複合脱酸を考慮して Table 1 に示す組成の範囲で

Table 1 Chemical composition of the slags.

Slag No.	Chemical composition (wt%)		
	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
1	36.1	20.5	43.4
2	50.2	30.9	18.9
3	46.2	25.0	28.8
4	55.6	33.5	10.9
5	62.1	37.9	0
6	56.8	43.2	0
7	68.7	31.3	0
8	34.6	47.5	17.9
9	41.9	39.5	18.6
10	60.6	20.1	19.3

測定を行ない、その結果をもとにして、この系のスラグの構造の若干の考察と浮上分離に最適なスラグの組成範囲の推定を試みた。

II. 実験方法

密度と表面張力は前報⁽¹⁾に報告した静滴法により Bashforth らの表⁽²⁾をもとにして求め、そのための加熱炉および液滴の撮影装置として同じく前報⁽¹⁾に報告したライツ社製高温顕微鏡を使用した。ただ今回の測定ではスラグ滴の対称性を良くするために支持台として Fig.1 に示す円筒形の黒鉛ルツボを用いた。この場合液滴の体積は、静滴法で求められるルツボの外側の部分 V に、ルツボの内側

Fig.1 Sketch of sessile drop of molten slag and carbon crucible showing elements of measurement.

の体積 v を加えたものとなり、全体の液滴の体積は $(V+v)$ となる。Fig.1 から $v = (\pi h/3) \cdot (r^2 + lr + l^2)$ となり、 h および r は測定終了後のルツボをノギスで測定することによって求めた。 V を求めるのに必要な θ は、このルツボを使用すれば、液滴を撮影したネガフィルムを拡大投影した像を直接分度器で測定するだけで十分信頼できる値が得られるはずである。このようにして得られる表面張力と密度の測定値の最大測定誤差は、本実験のスラグ滴約 0.9 g では表面張力 $\pm 3\%$ 、密度 $\pm 3.5\%$ になる。スラグの熔融挙動の観察は 10°C/min の昇温速度のもとでの高温顕微鏡観察によるものである。

スラグの原料には、MnO として市販試薬特級の MnCO₃ を石英管内、アルゴン気流中 1000°C で 120 分間加熱分解して得た MnO、Al₂O₃ としてメルク社製ガスクロマトグラフィ用アルミナ、SiO₂ として市販の純度 99% 以上の沈降製無水珪酸を用いた。そしておのおの粉末にした酸化物を Table 1 の組成になるように配合、混和した後、大気中 1600°C 黒鉛ルツボ内で 15 分間黒鉛棒で攪拌しながら溶解し鋼鑄型に鑄込んで塊状のスラグを得た。

得られた塊状のスラグ約 0.9 g を Fig.1 に示す黒鉛ルツボにのせ、水平になるようにセットした後黒鉛ルツボを保護する意味で炉内にアルゴンガスを 300 cc/min の流量で 30 分間流してから 10°C/min の速度で昇温した。1300°C になつてからアルゴンガスをきり大気と炉内がガス入口を通して自由に接触する状態で昇温を続けた。この間酸化物の熔融挙動を顕微鏡観察し、熱電対の読みが 1570°C になれば液滴の写真をはじめ、約 20 分間この温度に保つて一連の撮影を行なつた後温度を下げる。撮影したネガフィルムの像からコンパレータで x, z, l を、分度器で θ をそれぞれ測定し、また凝固後のスラグの重量 w 、黒鉛ルツボから r, h をノギスで測定して表面張力 (σ) と密度 (d) を算出した。分析は測定後の凝固試料について化学分析を行なつた。分析誤差は $\pm 1\%$ である。

III. 実験結果

実験装置および実験方法の検討のための予備実験は、前報⁽¹⁾に述べたので省略する。

1. 酸化物の熔融挙動について

軟化温度—塊状の酸化物が昇温時 (10°C/min) に軟化し角ばつた部分が変形しはじめる温度を軟化温度 (T_s) と定義し、この温度とスラグ組成の関係を示したものが Fig.2 である。軟化温度の再現性はスラグ No.1 (Table 1 参照) を除き大略 $\pm 10^\circ\text{C}$ 以内であつた。Fig.2 から明らかなように Al₂O₃ が入つた組成のものではいずれも 1200°C 程度で軟化がはじまつているが、Al₂O₃ が入っていないものは 1300°C 近くにならないと軟化しない。

球滴形成温度—酸化物が溶融し、試料酸化物内に含まれている気泡がすべてなくなり、完全に滑らかな球滴を形成する温度を球滴形成温度 (T_d) と定義し、この温度を記録し

(2) F. Bashforth and S. C. Adams: *An Attempt to Test the Theories of Capillarity*, Cambridge Univ. P.ress, (1883).

Fig. 2 T_3 (°C) and T_4 (°C) of MnO-SiO₂-Al₂O₃ slags.
 T_3 : the temperature at which the slag begins to soft.
 T_4 : the temperature at which the slag melts down to form a drop.

たのが Fig. 2 の () 内の数字である。球滴形成温度の再現性は $\pm 15^\circ\text{C}$ 以内であつた。Fig. 2 よりいずれの組成も大略 1500°C 以下で球滴を形成することがわかる。Al₂O₃ が入っていない組成では軟化温度と球滴形成温度の差が小さく、顕微鏡観察によつてもこの組成の溶融挙動は他のものと明らかに異なり、軟化しはじめると同時に速やかに滑らかな球滴になることが認められた。

2. 表面張力

熱電対の温度の読みが 1570°C になつてからの経過時間と試料スラグの表面張力との関係をスラグ No. 1 について調べた。その結果 Fig. 3 に示すように、5 分以後の表面張

Fig. 3 Variation of the surface tension with holding time at 1570°C in the case of the slag, 1.

力は実験誤差範囲内で一定とみなしてさしつかえないことがわかつた。したがつて本実験では 1570°C になつてから 10 分以後に撮影した 3 枚の像の測定値の平均をとつてその組成の表面張力および密度とした。得られた結果を文献 (3)~(5) の測定値とともに示したのが Fig. 4 である。なお表面張力の測定値の再現性は $\pm 1\%$ 以内であつた。表面張力

は MnO が増すにしたがい急激に増大し、逆に SiO₂ が増加すると著しく減少するが Al₂O₃ はこの組成の範囲内では表面張力に大きな影響を与えない。

3. 密度

1570°C における密度の測定結果を Fig. 5 に示す。この測定値の再現性は $\pm 1.5\%$ 以内であつた。その変化の様子は、MnO とともに増大し、SiO₂, Al₂O₃ とともに減少するが、SiO₂ の方が Al₂O₃ より減少の割合が大きい。

IV. 考 察

1. 溶融挙動について

軟化温度はその定義からして厳密なものではなく酸化物の溶融状態をみる一つの目安とすべき性格のものである。比較的よく完成されている MnO-SiO₂ 系の状態図⁽⁶⁾の共晶点と、この組成に近いスラグ No. 5 の軟化温度を比較すると軟化温度の方が約 80°C 高くなつてゐる。

球滴形成温度も、状態図の液相線に一致する性格のものではないがかなりその影響をうけるはずである。この球滴形成温度はスラグの泡立ち、ことにその泡の安定性にも大

Fig. 4 The surface tensions of MnO-SiO₂-Al₂O₃ slags at 1570°C .

きく影響されるであろう。全般にスラグの液相線の温度が高くなるにしたがい球滴形成温度も高くなる傾向にある。しかし液相線の温度の低い高 SiO₂ 側のスラグ No. 8, 9 で球滴形成温度が相当高くなつてゐるのは、昇温時の観察でスラグに大きな泡立ちがみられたように、これらの組成では粘性が高く泡の安定性がよくなつてゐるためである。

以上の結果本実験範囲の組成のスラグは大略 1500°C 以

(6) F. P. Hall and H. Insley: J. Am. Ceram. Soc., **30** (1947), 152.

(3) T. B. King: J. Soc. Glass Technol. Trans., **35** (1951), 241.

(4) Sh. M. Mikiashvili, A. M. Samarin and L. M. Cylev: *Physikalisch-chemische Grundlagen der Stahlerzeugung*, Moskau, (1957), p. 423.

(5) M. Göhler: Freiburger Forschungsh., **B 93** (1963), 1.

Fig. 5 The densities of MnO-SiO₂-Al₂O₃ slags at 1570°C.

下で十分球滴になることがわかる。またこれらのスラグは熱間加工温度の上限に近い 1300°C 以下の温度で自重だけで変形しはじめるということが明らかになった。造塊過程での溶鋼温度を 1550~1600°C とすれば、生成する非金属介在物が本実験範囲のものであれば FeO 成分を考慮に入れなくとも、それら非金属介在物はほぼ液体状態に近く、したがってその合流粗大化は十分行なわれるはずである。また 900~1300°C 付近で熱間加工が行なわれる場合、かなり軟かい状態で変形をうける組成のスラグがいくつかあることは、鋼の凝固後の非金属介在物の挙動を追う上でみのがすことのできる事実である。

2. 表面張力

MnO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラグの表面張力の測定値については、従来三つの報告がなされている。King⁽³⁾は浸漬円筒法により白金ルツボを用いて 1570°C で測定を行ない Fig. 4 に示す値を得ているが本実験結果とよく一致している。Mikiashvili ら⁽⁴⁾は 1510~1540°C の温度で測定を行ない Fig. 4 に示すような等表面張力線を引いているが、彼らの測定値はばらつきが大きく、本実験結果により近い等表面張力線を引くこともできる。高 SiO₂ 側と高 MnO 側で絶対値が少し異なるがこれは彼らの測定温度が 1510~1540°C であり、本研究と異なることも一つの原因であろう。Göhler⁽⁵⁾は本実験と同じ静滴法により黒鉛支持台上において 1600°C で測定した。しかし密度の測定において θ のとり方に疑問があり、測定温度が高いこともあるが全般に低目の値が算出されている。また Göhler⁽⁵⁾の算出法によると表面張力は熔融スラグと黒鉛支持台との間の接触角の変化によつて異なる値が算出されることになって、原理的に不合理なものとなる。

本実験で得られた表面張力の各成分による変化はほぼ直線的である。Al₂O₃ 含有率を一定 (0 および 18 wt%) にした

Fig. 6 Relations between the surface tension, the density and SiO₂ (wt%) of MnO-SiO₂-Al₂O₃ slags in which Al₂O₃ content is zero and 18 wt% at 1570°C. Fig. 7 Relations between the surface tension, the density and Al₂O₃ (wt%) of MnO-SiO₂-Al₂O₃ slags in which MnO (wt%)/SiO₂ (wt%) = 1.7 at 1570°C.

場合の SiO₂ と MnO の含有率による変化を Fig. 6 に示すが、 $d\sigma/d \text{ SiO}_2 \text{ wt}\% \approx -4 \text{ dyne/cm wt}\% \text{ SiO}_2$ となる。wt% MnO/wt% SiO₂ = 1.7 にした場合の Al₂O₃ 含有量による変化は Fig. 7 に示すように $d\sigma/d \text{ wt}\% \text{ Al}_2\text{O}_3 \approx 0.8 \text{ dyne/cm} \cdot \text{wt}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ となる。

3. 密度

これに関する既報の文献は見当たらないが得られた測定値をもとに等密度線を引いたのが Fig. 8 である。表面張力の場合と同様 Al₂O₃ を一定 (0 と 18 wt%) にして SiO₂ と MnO の含有率による変化を示したのが Fig. 6 である。wt% MnO/wt% SiO₂ = 1.7 のもとで Al₂O₃ の含有率を増していくと Fig. 7 に示す結果となる。表面張力の場合これらの変化は実験誤差の範囲内ではほとんど直線的であつたのが密度では Fig. 6, 7 に示すように SiO₂ 30 wt% 付近で勾配にかなりの変化が認められる。塩基性領域で SiO₄⁴⁻ あるいはそれらが

Fig.8 $(d_0 - d_i)$ of MnO-SiO₂-Al₂O₃ slags at 1570°C.

結合してできた鎖状イオンの形で存在しているスラグ中のシリカはSiO₂が、大略35モル%を越える酸性領域に入ると、SiO₄⁻⁴イオンがリング状のイオンを形成しはじめると考えられている。本実験の密度の変化の様子はこのシリケートイオンの構造の変化に対応するものであろう。表面張力の変化がこの構造の変化に対応していないのは、SiO₂の表面への吸着による表面濃度と内部の濃度が異なることと、シリケートイオンの表面での状態が内部と異なり表面張力の変化に影響をおよぼさない形で存在していることの二つが考えられる。前者の場合、MnO-SiO₂系スラグの表面張力に関する本実験結果からSiO₂の内部濃度と表面濃度を計算してみると、SiO₂の内部の濃度が35.0~47.3モル%の範囲で、SiO₂の表面濃度は内部の濃度より約10モル%程度高くなっている。後者の場合二つのことが考えられ、一つに内部では形成されている会合したシリケートイオン重合体が表面では切れる傾向が強いかもしれないことと、もう一つは主にSiO₂35%モル%以上で形成されはじめる数個の珪素をもつリング状のシリケートイオン、あるいは鎖状のそれが表面で平面状に浮ぶために、これらのシリケートイオンの表面ポテンシャルはそれらの内に含まれる珪素と同数のSiO₄⁻⁴が単独に表面に浮んだ場合の表面ポテンシャルとほぼ同じになるのかもしれないということである。しかし実際にこの両者がどの程度ずつ影響しあつて表面張力の測定値にあらわれるのかは、本研究結果のみでは明らかにできない。

つぎに各成分が理想混合したとして計算される密度(d_i)と測定値(d_0)とを比較してみる。MnO, Al₂O₃, SiO₂の各酸化物が理想混合するとした場合次式をもとにして、スラグNo.1から10までの各組成における密度が計算される。

$$d_i = \sum N_i M_i / \sum N_i V_i \quad (1)$$

N_i , M_i , V_i はそれぞれ*i*成分のモル分率, 分子量, モル体

積である。 V_{SiO_2} , $V_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ については1570°Cの温度ではないが、その数値は報告されているのでその値 $V_{\text{SiO}_2}=27.03 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ⁽⁷⁾, $V_{\text{Al}_2\text{O}_3}=34.32 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ⁽⁸⁾を用い、 V_{MnO} は常温での固体の密度⁽⁹⁾から計算した $V_{\text{MnO}}=13.14 \text{ cm}^3/\text{mol}$ を用いれば(1)式より d_i が求められる。 $(d_0 - d_i)$ をFig.8に示す。点線は $(d_0 - d_i)$ の値が等しいと思われるところを推定して引いたものである。実験誤差を考慮する必要があるが、SiO₂40wt%付近で d_i の変化からのずれが著しく、このずれの極大はおおよそ(MnO·SiO₂)とAl₂O₃を結ぶ線の付近にあるものと推定される。

4. 溶鋼からの浮上分離に最適なスラグの組成範囲

Mikiashvili⁽¹⁰⁾はSi-Mn-Al複合脱酸により生成するMnO-Al₂O₃-SiO₂系のスラグが溶鋼から浮上分離するのに最適な組成範囲を、この系のスラグの粘性とスラグ溶鋼間の界面張力のデータをもとにして求めた。Fig.9に示す破線で囲まれた領域がそれである。しかし以下の考察で明らかにようにスラグの最適組成範囲を決めるには、そのほ

Fig.9 The area of the optimum composition of MnO-SiO₂-Al₂O₃ slags for their separation and removal from the molten steel as deoxidizing products.

かにさらにスラグの密度、軟化温度、球滴形成温度を含めた溶融挙動を考慮する必要がある。相互溶解しない液滴の液体中での沈降(浮上)速度uについてはレイノルズ数の範囲によりつぎの各式が知られている。

Re ≪ 1 のとき

$$u = 2(\rho' - \rho)gr^2/3\mu \cdot (\mu + \mu')/2\mu + 3\mu'$$

Рыб-ичский-Hadamard 式 (2)

(7) J.O'M. Bockris, J.W. Tomlinson and J.L. White: Trans. Farad. Soc., **52** (1956), 299.

(8) W.D. Kingery: J. Am. Cer. Soc., **42** (1959), 6.

(9) 井上, 小谷, 玉虫, 富山編: 理化学辞典, 岩波, (1963).

(10) Sh.M. Mikiashvili: Tr. Inst. Met. Akad. Nauk Gruz. SSR, **12** (1962), 55.

$$Re=1\sim 500 \text{ のとき } u=\{4/225\cdot g^2(\rho'-\rho)^2/\mu\rho\}^{1/3}\cdot 2r, \quad \text{Allen の式} \quad (3)$$

$$Re > 500 \text{ のとき } u=\sqrt{6rg(\rho-\rho')}/\sqrt{\rho} \quad \text{Newton 式} \quad (4)$$

ここで ρ, μ は液体の密度と粘性, ρ', μ', r はそれぞれ液滴の密度, 粘性, 半径, g は重力加速度である. 非金属介在物の浮上がいずれの式にしたがうにしても u が大になるために非金属介在物側に要求されるのは, 非金属介在物の半径が大きいこととその密度が小さいこと (厳密には溶鋼との密度差が大きいこと) である. この半径を大きくするためには, 液滴の粗大化を促進する因子, すなわち非金属介在物が液滴であること, その粘性が小さいことおよび非金属介在物と溶鋼との間の界面張力が大きいことの三つが主なものである. 溶鋼の側では, その密度を大きく粘性を小さくすることであるが, 実際操業での脱酸剤の添加程度でこれら密度, 粘性はほとんど変わらない⁽¹¹⁾ とすれば非金属介在物側の条件を考えるだけで十分である.

上述の密度, 粘性, 溶融挙動, 界面張力のデーターとして密度は本実験結果により, 溶融挙動は本実験結果と Göhler の研究⁽⁵⁾ および状態図⁽¹²⁾ を参照し, 粘性は Mikiashvili ら⁽¹³⁾ の測定値, 界面張力は Mikiashvili ら⁽⁴⁾ の値からとった. これらによれば密度と界面張力は高 SiO₂ 側によるほど望ましく粘性と溶融挙動は Al₂O₃ 15 wt%, SiO₂ 30 wt% の組成の周辺領域が望ましいことになる. しかし界面張力の値に大きな変化がないこと, 1600°C 程度での酸化物の溶融状態などを考慮すれば結局, 望ましい非金属介在物の組成領域は Fig. 9 の斜線の部分で示されるであろう. な

お非金属介在物の粘性がその合流速度にどれだけ影響するのか明らかでないが, これの寄与がわずかであるとするならば理想的にはさらに高 SiO₂ 側に寄るほうが望ましいがこの組成領域では酸化物が 1600°C 以下で液体である範囲がせまく固体領域の介在物を生じる危険が大きくなる. したがつて, FeO の影響および非金属介在物と溶鋼との相互反応を無視した場合, 上述の斜線領域が, 非金属介在物の溶鋼からの浮上分離にとつて最も望ましい組成領域であると考えられる.

V. 結 論

静滴法により MnO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラグの溶融挙動および 1570°C での表面張力と密度を測定した. これより 1570°C での表面張力の測定値は既報の文献値とおおよそ一致する結果を得た. 表面張力と密度はともに MnO 含有量の増加とともにかなり増大する. 表面張力はスラグ組成とともにほぼ直線的に変化するが, 密度は直線的に変化せず (とくに SiO₂ 含有量に対して), このことから表面でのシリケートイオンはスラグ内部のシリケートイオンとは異なる状態あるいは形で存在していることが予想される. 密度の測定値の, 計算値 (各成分酸化物の理想混合を仮定して計算) からの正へのずれの極大は, mol% MnO/mol% SiO₂=1 の組成付近にあると推定した. この系のスラグについて本実験から得た溶融挙動, 密度のデーターおよび他の研究者の粘性, 溶鉄に対する界面張力のデーターをもとにして, 脱酸生成物としてのそれらスラグを溶鋼から分離除去するのに最適なこの系のスラグの組成領域を推定した.

最後に本研究の遂行にあたり終始御協力下さった中野矩雄工学士に深く感謝します.

(11) 学振, 19 委, 8351, 中川, 鈴木, 百瀬.

(12) R. B. Snow: J. Am. Cer. Soc., **26** (1943), 15.

(13) Sh. M. Mikiashvili, A. M. Samarin and L. M. CyLev: Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Tekh. Nauk, **1** (1957), 115.