

高温融体の界面物性

中本将嗣* 鈴木賢紀¹⁾* 田中敏宏²⁾*

1. はじめに

鉄鋼製造に代表される高温での金属生産プロセスにおいて、複合酸化物融体である熔融スラグ・フラックスは多くの場合製造される熔融金属と伴に存在する⁽¹⁾⁻⁽³⁾。例えば、鉄鋼製造プロセスでは、製錬工程である高炉において鉄鉱石に含まれるSiO₂, CaO, Al₂O₃などの脈石成分から熔融スラグが生じ、溶銑と比重分離して排出される。溶銑中の珪素、リン、硫黄などの不純物は精錬工程において熔融スラグに吸収・除去され、溶鋼が生成される。次工程の連続铸造では溶鋼からスラブ(鋼の铸造片)の製造において、潤滑剤としてモールドフラックスが用いられる。そのため、各種プロセスの効率化を目指し、熔融金属やスラグ・フラックスの物性(例えば、粘度、濡れ性など)と各工程で生じる現象との関連性が従来から議論されており、様々な文献でまとめられている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。その中において溶鉄-熔融スラグ・フラックス間に代表される高温の液体-液体間の界面物性に関する研究は測定や観察の困難さのために知見が少なく、近年においても界面で生じる様々な現象を正しく理解することが高温の素材製造プロセスの検討、解明のために極めて重要であると位置付けられている。液-液間の界面張力の測定は、原理的には静滴法など表面張力の測定法が適応可能であり、室温における液-液間の界面張力は高い精度での測定がなされている。一方、高温においてはX線透過法を用いるなど種々の工夫があってはじめて測定が実現している。高温での液体-液体間の界面張力の測定に関しては種々のレビュー⁽²⁾⁽⁴⁾⁻⁽⁸⁾があり、それらを是非ご一読いただきたい。

著者らの研究室では界面制御工学領域の名の下に、高温で

の金属生産プロセスにおける熔融金属-熔融スラグ・フラックス間などで生じる界面現象、および、その根源となる界面物性を解明する研究に挑んでいる。本稿では、著者らが取り組んでいる内容として、浮遊レンズ法を使用した「溶鉄-熔融スラグ間の界面張力の動的変化に及ぼす化学反応の影響」、 「国際宇宙ステーションでの液滴振動法による界面張力測定用試料作製のための溶鉄への熔融スラグ・フラックスの被覆性の検討」について紹介したいと思う。

2. 溶鉄-熔融スラグ間の界面張力の動的変化に及ぼす化学反応の影響

鉄鋼を初めとする金属製造プロセスにおいて、溶鉄-熔融スラグ間の界面張力は重要な現象を支配する物性といえる。一般に、溶鉄-熔融スラグ間の界面張力が大きい場合、界面形状が平滑になり、揺らぎ等に対して界面形状が乱れ難いため、熔融スラグ滴が溶鋼側に巻き込まれにくい。逆に界面張力が小さい場合は、界面の形状は乱れ易く、溶鉄と熔融スラグは界面で互いに混ざり易い。したがって、溶鉄-熔融スラグ間の界面張力を適切に制御すれば、目的に応じた界面形状を設定できると考えられる。しかし一方で、溶鉄-熔融スラグ間の界面で化学反応が生じると、界面張力が自発的に低下することが報告され⁽⁹⁾、界面張力の動的変化の機構を解明しようと様々な研究が行われてきたが、詳細な機構は明らかになっていなかった。

過去の研究では、溶鉄に対して数%程度のAlを添加した合金とSiO₂系の熔融スラグを接触させた場合について、界面張力の動的変化が取り扱われてきた⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。これに対して、著者らは微量のAlを添加した溶鉄と熔融スラグの組み

* 大阪大学低温センター；助教

** 大阪大学大学院工学研究科；1)准教授 2)教授(〒565-0871 吹田市山田丘 2-1)

Interfacial Properties of High Temperature Melts; Masashi Nakamoto*, Masanori Suzuki** and Toshihiro Tanaka** (*Low Temperature Center, Osaka University, Suita.**Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita)

Keywords: high temperature, interfacial property, dynamic interfacial tension, Fe, slag

2019年7月10日受理[doi:10.2320/materia.58.669]

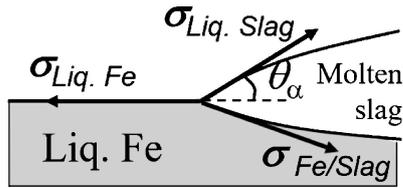


図1 溶鉄の表面張力，熔融スラグの表面張力，2相間の界面張力の3重点における釣合い⁽¹²⁾．

合わせについても，上記のような界面張力の動的変化が生じるか，実験による検討を行った．また，得られた界面張力の経時変化に基づいて，動的変化機構を説明するための考察を行った．

著者ら⁽¹²⁾は浮遊レンズ法を用いて，溶鉄-熔融スラグ間の界面張力の測定を行った．まず，熔融金属を適当な大きさの皿状容器に保持すると，熔融金属は平坦な自由表面を形成する．溶鉄上へ熔融スラグを静かに滴下すると，レンズ状の液滴形状が形成される．図1に示す溶鉄-熔融スラグ-気相の3相界面において，溶鉄の表面張力 $\sigma_{\text{Liq. Fe}}$ ，熔融スラグの表面張力 $\sigma_{\text{Liq. Slag}}$ ，溶鉄-熔融スラグ間の界面張力 $\sigma_{\text{Fe/Slag}}$ による水平方向および垂直方向の釣り合いを考えると，溶鉄-熔融スラグ間の界面張力を式(1)によって求めることができる．

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

ここで， θ_{α} は溶鉄上における熔融スラグの見かけの接触角を表す．界面張力の算出には溶鉄の表面張力と熔融スラグの表面張力の情報が必要であるが，本研究では推算式⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾による計算値を使用した．実験は黒鉛発熱体を内装したタンマン炉内を1823 K，Ar雰囲気とし，Alを微小濃度含む溶鉄をAl₂O₃製の皿状容器に保持した．溶鉄上へSiO₂系の熔融スラグを滴下し，Mo製の支持棒で溶鉄上の熔融スラグ滴の水平位置を固定しながら，熔融スラグ滴の形状を所定時間までの間，炉側面に設置したカメラで撮影し，見かけの接触角 θ_{α} の経時変化の観察を行った．

実験結果について，図2の中央にはAlを0.01 mass%含む溶鉄へSiO₂系の熔融スラグを接触させた場合の，溶鉄-熔融スラグ間の界面張力の経時変化の一例を三角の点で示した．溶鉄と熔融スラグが接触した直後に，界面張力は初期値から減少し，極小値を示した後，緩やかに増加し，最終的にはある一定値へ到達した．したがって，微小濃度のAlを含む溶鉄を用いた場合にも，溶鉄-熔融スラグ間の界面張力が動的に変化する挙動を捉えることができた．

界面張力の動的変化の機構について，著者らは溶鉄-熔融スラグ界面への酸素の吸着に基づくモデルを提案した．酸素は界面活性元素の一つであり，溶鉄中の酸素濃度が高いほど溶鉄-熔融スラグ間の界面張力が小さいことが知られている⁽¹⁵⁾．これは酸素が溶鉄-熔融スラグ間の界面に吸着するために生じると考えられる．界面は2次元に広がった欠陥であり，酸素が界面へ過剰に吸着すれば，界面張力の一時的な減少が生じる可能性がある．

図2では本研究で提案した溶鉄-熔融スラグ界面への酸素

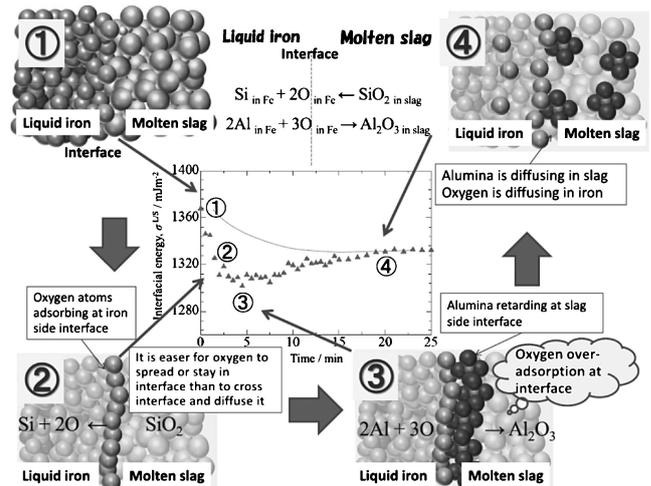
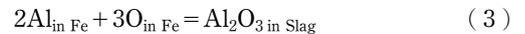


図2 溶鉄と熔融スラグ間の界面張力の動的変化機構の模式図⁽¹²⁾．

吸着量に基づいて，界面張力の動的変化を定性的に表している．まず，熔融スラグと接触する前の溶鉄はAl₂O₃製の容器と接触し，また微小濃度のAlが添加されているために，溶鉄中Alと固体Al₂O₃の平衡関係によって決まる微小の酸素濃度で飽和している(①)．溶鉄と熔融スラグが接触すると，溶鉄中Alとスラグ中SiO₂による酸化還元反応が生じるが，以下の式(2)，(3)に示す素反応に分けることができる．



溶鉄と熔融スラグを接触させた直後に，界面では式(2)の素反応が起こり，Siと酸素が生成する．ここで，界面で生成した酸素は界面に吸着するが，界面に吸着した酸素濃度と溶鉄バルク中の酸素濃度の間で平衡状態を保ちながら，溶鉄-熔融スラグ界面の酸素吸着量が式(2)の反応の進行とともに増加すると仮定した場合の界面張力の経時変化を図2中央の図中に破線で示す．一方，酸素は溶鉄中へ拡散するよりも界面に留まり易いと考え，界面への酸素の蓄積が過剰に生じて，界面張力は破線で示した場合よりも一時的に減少する(②)．また，界面では式(3)の素反応も同時に起こるが，生成したAl₂O₃がスラグ側の界面付近で飽和するために反応が右へ進み難いと考えられる．その後，Al₂O₃がスラグ中へ徐々に拡散し，また界面に蓄積していた酸素が溶鉄中へ拡散すると，界面では酸素濃度が減少し始めるので，界面張力は極小値を示し(③)，次いで最終平衡値へ至るまで増加し続けると考えられる(④)．ここで界面張力の最終平衡値は，溶鉄中に拡散したSiとスラグ中SiO₂との平衡関係を満たす溶鉄中酸素濃度によって決まると考えられる．

さらに著者らは，溶鉄-熔融スラグ間の界面張力の動的変化に及ぼす熔融スラグの粘性の影響についても実験による調査を行い，熔融スラグの粘性が低い場合は，溶鉄-熔融スラグの界面張力の減少量が大きく，極小値を取った後に長時間にわたって上昇することを見出している⁽¹²⁾．この場合，熔融スラグ中から溶鉄-熔融スラグ間の界面へSiO₂の供給が進

み易く、式(2)の素反応が進んで、多量の酸素が界面へ供給されるために、界面張力が大きく減少すると考えられる。以上のように、溶鉄-溶融スラグ間の界面における酸素の吸着を考慮することによって、様々な溶鉄と溶融スラグの組み合わせに対して、界面張力の動的変化を説明できることがわかった。

現在、著者らは上記の界面酸素吸着の考え方に基づいて、溶鉄-溶融スラグ間の界面張力の動的変化を定量的に予測するモデルの構築を進めている⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾。

3. 国際宇宙ステーションでの液滴振動法による界面張力測定用試料作製のための溶鉄への溶融スラグ・フラックスの被覆性の検討

著者らは現在、学習院大学の渡邊教授とともに JAXA のご支援のもと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(溶融酸化物に内包された溶融金属試料)を利用し、液滴振動法による溶鉄-溶融スラグ・フラックス間の界面張力の測定を進めている⁽¹⁹⁾。同研究により、地上では制約のあった溶鉄-酸化物間における界面張力の測定範囲が拡大し、界面で生じる様々な現象の理解が飛躍的に進むものと期待されている。この測定の実現に向けて、測定時、高温で溶融した際に酸化物を主成分とするスラグ・フラックスが溶鉄を完全に覆う図3に示すような溶鉄-溶融スラグ・フラックスのコア-シェル型の2重層液滴試料の形成が必要不可欠である。そこで、著者ら⁽²⁰⁾は種々のスラグ・フラックスの溶鉄への被覆性について調査し、液滴振動法による界面張力測定に必要な2重層液滴試料の形成条件について検討した。

実験として、電解鉄粉とスラグ(高炉スラグ(BF slag)粉末、もしくは、溶接系フラックス(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))粉末を混合した圧粉体をアーク溶解炉で完全に溶融させた。すべての試料は溶融後、鉄とスラグ・フラックスに速やかに分離したが、図4のように異なる挙動を示した。BF slag は溶融時からスラグが鉄を完全に包むことなくスラグが鉄表面を半分ほど覆っている。3つの溶接系フラックスは溶融時に完全に鉄を包んだ一方、凝固



図3 国際宇宙ステーション(ISS)における液滴振動法による溶鉄-溶融スラグ・フラックス間の界面張力測定用コア-シェル型の2重層液滴試料。

後に違いがあった。IL flux が溶融時の鉄を包んだ状態を維持しているのに対し、LT flux が冷却過程において凝固したフラックスが割れ、LH flux が結晶化し、部分的に鉄が露出した。これらの結果から、本実験で使用した溶接系フラックスは溶融時に2重層液滴を形成することからISSでの液滴振動法による界面張力測定に適することを見出した。また、冷却後もその状態を維持しているIL flux が最も適当であることが明らかとなった。

スラグ・フラックスの鉄への被覆性に関して、ある液体が混ざらない別の液体の表面にあって、広がろうとする傾向を表す拡張係数 $S^{(21)(22)}$ による評価を試みている。溶融スラグ・フラックスが溶鉄を広がる場合の拡張係数 $S_{\text{slag-flux}}$ は以下ようになる。

$$S_{\text{slag-flux}} = \gamma_{\text{Fe}} - (\gamma_{\text{slag-flux}} + \gamma_{\text{Fe/slag-flux}}) \quad (4)$$

γ_{Fe} , $\gamma_{\text{slag-flux}}$, $\gamma_{\text{Fe/slag-flux}}$ はそれぞれ溶鉄の表面張力、溶融スラグ・フラックスの表面張力、溶鉄-溶融スラグ・フラックス間の界面張力である。式(4)で $S_{\text{slag-flux}}$ の値が正、つまり、溶鉄の表面張力が溶融スラグ・フラックスの表面張力、溶鉄-溶融スラグ・フラックス間の界面張力の和よりも大きい場合に溶融スラグ・フラックスが溶鉄を完全に広がる拡張濡れが生じるとされる。つまり、表面張力(mN/m)が表面自由エネルギー(mJ/m²)であることを考えると、溶鉄の表面よりも溶融スラグ・フラックスの表面と溶鉄-溶融スラグ・フラックスの界面が形成されるほうがエネルギー的に安定な場合、溶融スラグ・フラックスが溶鉄を完全に覆うことが予想される。そこで $S_{\text{slag-flux}}$ を指標として溶鉄、溶融スラグ間の合体挙動の解析を“Surface Evolver”⁽²³⁾により実施した。実用的なスラグ・フラックスに関連する γ_{Fe} , $\gamma_{\text{slag-flux}}$,

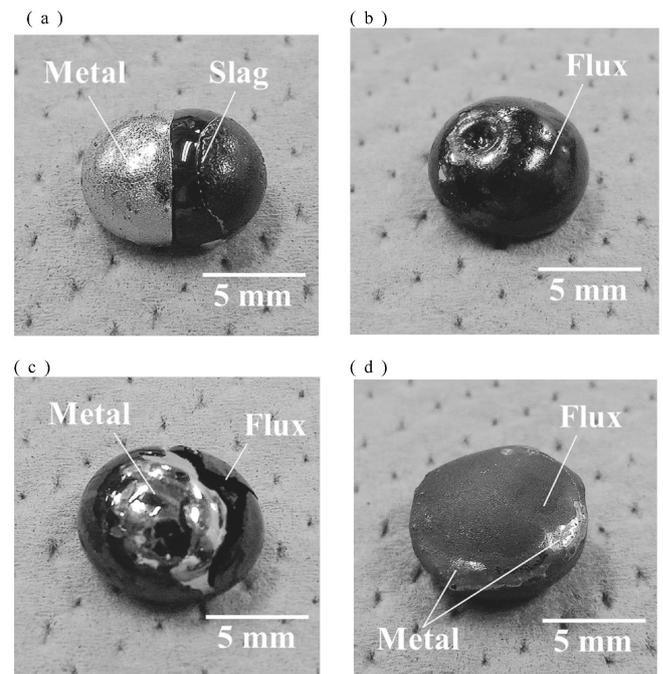


図4 アーク溶解後の試料の外観。(a) BF slag, (b) IL flux, (c) LT flux, (d) LX flux.⁽²⁰⁾

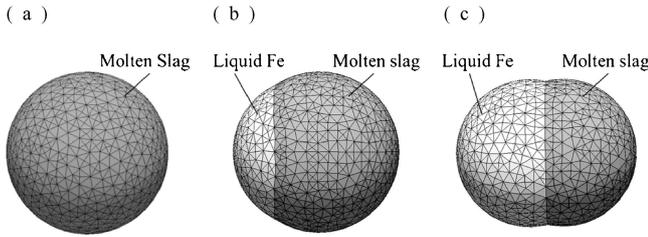


図5 溶鉄と熔融スラグ・フラックス2液滴の合体挙動への液体Fe中酸素濃度[mass%O] (= (a) 10⁻³, (b) 10^{-2.3} or (c) 10⁻²)の影響⁽²⁰⁾.

$\gamma_{Fe/slag-flux}$ のデータはごく限られた系でしか存在していないため、界面物性の報告例の多い 40 mass% SiO₂-40 mass% CaO-20 mass% Al₂O₃ 系のスラグのデータを用いた^{(2) (24)}.

図5は溶鉄と熔融 40 mass% SiO₂-40 mass% CaO-20 mass% Al₂O₃ 系スラグの2液滴の合体挙動のシミュレーションの結果である。S_{slag-flux} の値が110, -7, -69である溶鉄中酸素濃度[mass%O]がそれぞれ-3, -2.3, -2で計算を実施した。S_{slag-flux} > 0 の(a) Log [mass%O] = -3 の酸素濃度では熔融スラグが溶鉄表面をすべて覆う2重液滴となり、S_{slag-flux} = 0 の(b) Log [mass%O] = -2.3でわずかに溶鉄の表面が露出し、S_{slag-flux} < 0 の(c) Log [mass%O] = -2では溶鉄表面と熔融スラグが半分ずつに分かれた状態となった。これらの結果から拡張濡れの基準となる S_{slag-flux} により2重液滴の形成能が評価できることを明らかにした。

本プロジェクトは航空機実験、実験試料の決定プロセス⁽²⁵⁾を得て、現在、国際宇宙ステーション(ISS)における液滴振動法による界面張力の測定が進められている。

4. おわりに

本稿では、著者らが進めている界面物性に関わる研究内容の一端をご紹介した。上述のように鉄鋼製造プロセスなどで生じる界面現象は高温環境下であるため装置、接触材料などの問題から実験での制約が多く、加えて界面を高精度で直接観察することは困難であり、高温での界面現象における研究はまだ未解明の課題も多く残されている。逆に言うと、高温界面現象、その根源となる界面物性が解明されることにより高温材料プロセスの発展に大きく貢献できると言える。研究においては装置・技術の進歩を最大限活用するのは勿論のこと、新しい視点・発想を基に展開し、今後も高温における界面現象・物性の解明に挑戦していきたい。

文 献

- (1) 徳光直樹：高温学会誌, **19**(1993), 97-104.
- (2) 荻野和己：高温界面化学(上), アグネ技術センター, (2008), 228-252.

- (3) 荻野和己：高温界面化学(下), アグネ技術センター, (2008), 3-287.
- (4) Ed. R.A. Ropp: Physicochemical measurement in metals research, part 2, John Wiley and Sons, (1970), 308-326.
- (5) L. E. Murr: Interfacial Phenomena in metal and alloys, Addison Awesely Pub. Co, (1975), 90-100.
- (6) 日本金属学会編：金属の化学的測定法 I, 3.界面性質の測定, 日本金属学会, (1976), 125-133.
- (7) B. J. Keene: NPL Report Chem., **99**(1979), 4-15.
- (8) M. Korenko and F. Simko: J. Chem. Eng. Data, **55**(2010), 4561-4573.
- (9) P. Kozakevitch, G. Urbain and M. Sage: Rev. Metall., **2**(1955), 161-172.
- (10) P. V. Riboud and L. D. Lucas: Can. Metall. Quart., **20**(1981), 199-208.
- (11) H. Gaye, L. D. Lucas, M. Ollette and P. V. Riboud: Can. Metall. Quart., **23**(1984), 179-191.
- (12) T. Tanaka, H. Goto, M. Nakamoto, M. Suzuki, M. Hanao, M. Zeze, H. Yamamura and T. Yoshikawa: ISIJ Int., **56**(2016), 943-951.
- (13) 荻野和己, 野城 清, 細井千秋：鉄と鋼, **69**(1983), 1989-1994.
- (14) T. Tanaka, T. Kitamura and I. Back: ISIJ Int., **46**(2006), 400-406.
- (15) T. Tanaka and S. Hara: Z. Metallkd., **90**(1999), 348-354.
- (16) P. Ni, T. Tanaka, M. Suzuki, M. Nakamoto and P. G. Jonsson, ISIJ Int., **58**(2018), 1979-1988.
- (17) P. Ni, T. Tanaka, M. Suzuki, M. Nakamoto and P. G. Jönsson, ISIJ Int., **59**(2019), 737-748.
- (18) P. Ni, T. Tanaka, M. Suzuki, M. Nakamoto and P. G. Jönsson, ISIJ Int., **59**(2019), 2024-2035.
- (19) 渡邊匡人, 水野章敏, 田中敏宏, 塚田隆夫, 石川毅彦：CAMP-ISIJ, **27**(2014), 651.
- (20) 中本将嗣, 後藤弘樹, 鈴木賢紀, 田中敏宏：Int. J. Microgravity Sci. Application, **32**(2015), 320103-1-8.
- (21) S. Torza and S. G. Mason: Science, **163**(1969), 813-814.
- (22) J. Guzowski, P. M. Korczyk, S. Jakiela and P. Garstecki: Soft Matter, **8**(2012), 7269-7278.
- (23) K. A. Brakke: Experimental Mathematics, **1**(1992), 141-165.
- (24) Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Editor): SLAG ATLAS 2nd Edition, Verlag Stahleisen GmbH, (1995), 463-511.
- (25) 渡邊匡人, 小野寺健太, 田中健大, 田口正二郎, 芹澤留依, 袴田信也, 中村藍莉, 後藤弘樹, 田中敏宏, 中本将嗣, 上野翔也, 塚田隆夫, 石川毅彦, 田丸晴香：Space Utiliz. Res., **30**(2016), 1-4.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
中本将嗣

2005年 大阪大学大学院工学研究科博士課程修了
主な略歴 2005年フィンランドヘルシンキ工科大学研究員, 2007年大阪大学
大学院工学研究科特任助教

2016年2月-現職
専門分野：材料物理化学, 高温物性, リサイクル
◎高温材料プロセスにおける現象のメカニズムの解明や融体物性の高精度測定・推算手法の確立などを行っている。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



中本将嗣



鈴木賢紀



田中敏宏