

(100)

Al₂O₃-Cr₂O₃系固溶体と熔融金属との濡れ

東北大学 非水研 玉井康勝
川崎製鉄 技研 ○新谷宏隆

1 結言 固体酸化物と熔融金属とのぬれ性についてはこれまで数多くの報告がなされているが、酸化物の組成と熔融金属のぬれ性との関係についてはあまり研究されていない。本研究では鉄鋼用耐火物の成分として重要であり、また両成分の間で組成が連続的に変えられるAl₂O₃とCr₂O₃の固溶体を取り上げ、熔融遷移金属すなわち熔融Fe、CoおよびNiとのぬれ性を検討した。

2 実験法 静滴法により接触角θおよび液滴の表面張力γを求めた。固溶体は硝酸アルミニウムと硝酸クロムの所定比の混合溶液から水酸化物の共沈をつくり、分解、仮焼、成形、焼成の過程を経て作成した。焼結体は理論密度の85~88%に焼結しており、X線回折から焼結体は完全に固溶体になっていることが確認された。固溶体の組成は20% 間隔で固溶体の全域にわたって検討した。また測定温度はFeでは1550°C、Coでは1520°C、Niでは1500°Cとし、雰囲気はArとした。

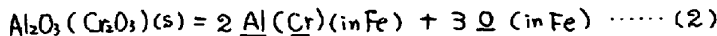
3 結果 いづれの金属についても接触角は固溶体中のCr₂O₃含有量の増大とともに低下する。Feについての結果を図1に示した。また各試料材の接触角と表面張力とから付着仕事W_{ad}を求めた。

一例としてFeについての結果を図2に示したが、CoおよびNiについても類似の傾向が認められた。

4 考察 付着仕事に關与する力として分散力によるものと化学的相互作用によるものに分けて考察する。まず分散力は隣接するイオンまたは原子の分極率(α, α'), イオン化ポテンシャル(I, I')および平衡距離(R)とから次式により求められる:

$$E = (-3/2)(\alpha \cdot \alpha' / R^6)(I \cdot I' / (I + I')) \dots (1)$$

酸化物の表面が酸素の密充填面であると仮定し、(1)式に単位面積当りの結合の数を乗じてW_{ad}の分散力成分を求めた(図2の点線)。つぎに化学的相互作用の容与に關して次式を考察する:



測定温度における(2)式の平衡定数およびFe中のAlまたはCrの濃度から計算すると、Al₂O₃からFe中への酸素の移行はほとんどなく、他方Cr₂O₃からは相当量の酸素の溶解が予想される。溶鉄中の酸素は界面活性であるため界面に吸着して界面自由エネルギーを低下させる。付着仕事は $W_{ad} = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_i$ (γ_s, γ_l はそれぞれ固体および界面の自由エネルギー)で与えられるが、酸素の吸着による界面自由エネルギー変化が γ_s および γ_l の変化($\Delta\gamma_s$ および $\Delta\gamma_l$)に等しいと考えれば、 γ_s は一定であるからW_{ad}の変化(ΔW_{ad})は $\Delta W_{ad} = \Delta\gamma_l - \Delta\gamma_i$ で与えられる。いま $\Delta\gamma_l$ および $\Delta\gamma_i$ を近似的に溶鉄中の酸素の表面および界面への吸着によるFeOの生成の自由エネルギー変化に等しいと仮定し、酸素の表面過剰量をKingeryの文献から引用して ΔW_{ad} を計算した。この化学的相互作用と前述の分散力成分との和が全付着仕事に等しいとすれば図2の実線が得られ実測値とよく一致する。

CoおよびNiについてもFeと同じ挙動をするとして計算すると実測値とよく一致した。

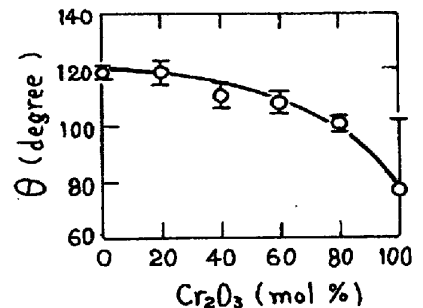


図1. (Al₂O₃-Cr₂O₃)-Fe系における接触角(1550°C in Ar)

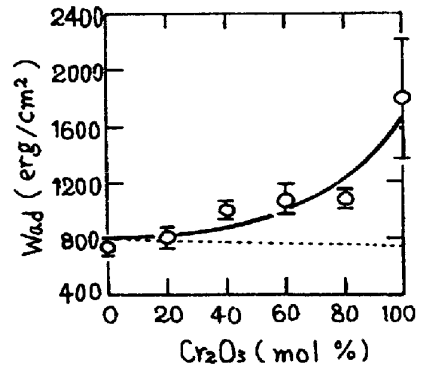


図2. (Al₂O₃-Cr₂O₃)-Fe系における付着仕事の実測値(90%信頼限界)と計算値(実線)。点線は分散力成分の計算値。