

.....
論 文

UDC 669.18.046.515 : 620.192.45 : 532.613.2

溶鉄による固体酸化物の濡れ性におよぼす 酸素の影響について*

荻野 和巳**・野城 清***・越田 幸男****

Effect of Oxygen on the Wettability of Solid Oxide with Molten Iron

Kazumi OGINO, Kiyoshi NOGI, and Yukio KOSHIDA

Synopsis:

By using the sessile drop method, the wettability of solid oxide (sintered alumina and sapphire) with molten iron was measured at 1600°C in atmosphere which had various oxygen potentials. The solidified metal-oxide interface was observed with optical microscope and EPMA.

The main results are as follows;

- (1) The surface tension and contact angle of molten iron on alumina decrease with increasing of oxygen content in the metal.
- (2) The work of adhesion increases with increase of oxygen content.
- (3) Iron diffuses into the grain-boundary of sintered alumina.

(Received Feb. 27, 1973)

1. 結 言

製鋼過程において溶鋼と固体酸化物との界面が関与する現象は数多く存在する。なかでも非金属介在物の分離浮上あるいは耐火物の侵食などは重要な問題である。これらの現象を解明するためには溶鋼-固体酸化物間の界面張力、濡れ性などについての正確な情報を得る必要がある。

現在までに溶鋼による固体酸化物の濡れ性については多くの研究者によつて研究がなされてきた。しかし固体酸化物の濡れに著しい影響をもたらすと考えられる溶鉄中の種々の元素、とくに酸素の影響に関する研究はほとんどなされていない。

そこで本報では溶鉄中の酸素の濡れ性におよぼす影響を検討するために、種々の酸素分圧のもとでの溶鉄の表面張力、固体酸化物との接触角を静滴法によつて測定し、溶鉄-固体酸化物間の付着仕事および界面エネルギーを計算した。さらに凝固後の試料から鉄-酸化物界面の状況を光学顕微鏡およびEPMAを用いて観察し、界面状況と界面エネルギー、付着仕事との関係について考察を行なつた。

2. 試 料

2.1 鉄試料

鉄試料は鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会の標準試料 No. 1 を約 2 g の角柱状に切断して用いた。その組成を Table 1 に示す。

2.2 固体酸化物試料

固体酸化物試料は市販の焼結アルミナ (直径 30 mm, 厚さ 5 mm) を 1000°C で焼いた後、酸洗いしたものと単結晶アルミナ (直径 20 mm, 厚さ 2 mm, 切断面は C 軸に 90°) を用いた。その化学組成は Table 2 に示す。

3. 測定装置および方法

測定に用いた装置は Fig. 1 に示すようなモリブデン線 (1 mm φ) を発熱体とする横型水素炉で、発熱体の保護のために炉内雰囲気を制御できるようにした。用いた

* 昭和47年4月本会講演大会にて発表
昭和48年2月27日受付

** 大阪大学工学部 工博

*** 大阪大学工学部

**** ダイハツ工業(株)

固体酸化物板面の水平の調整が問題となるが、板上に置いた水準器を小さなプリズムを用いて観察することによ

Table 1. Impurities in pure iron (%).

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni
0.001	0.003	0.002	0.001	0.001	0.006	0.001
Cr	Ti	V	Al	Co	N	
0.001	0.005	0.001	0.002	0.007	0.002	

つておこなつた。メタル滴の滴下は Fig. 2 に示すような新しい型の装置によつておこなつた。この装置によつて測定温度に到達後、すみやかに溶鉄滴と固体酸化物板とを接触させることが可能である。温度の測定は Pt/Pt · 13%Rh 熱電対を用いておこない、また雰囲気中の酸素分圧は大気： H_2/H_2O あるいは大気： $Ar-O_2$ を両極とするジルコニアの酸素濃淡電池の起電力から計算により求めた。

実験方法はまず炉の均熱部分となる位置に焼結アルミナあるいは単結晶アルミナをセットし、板の水平を円型

Table 2. Composition and physical property of alumina.

Plate	Composition			Physical property	
	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)	Porosity (%)	Surface roughness (μ)
Sintered alumina	98.8~99.2	0.3~0.4	0.05~0.1	0.00	1.5
Sapphire	99.99 up			0.00	0.00

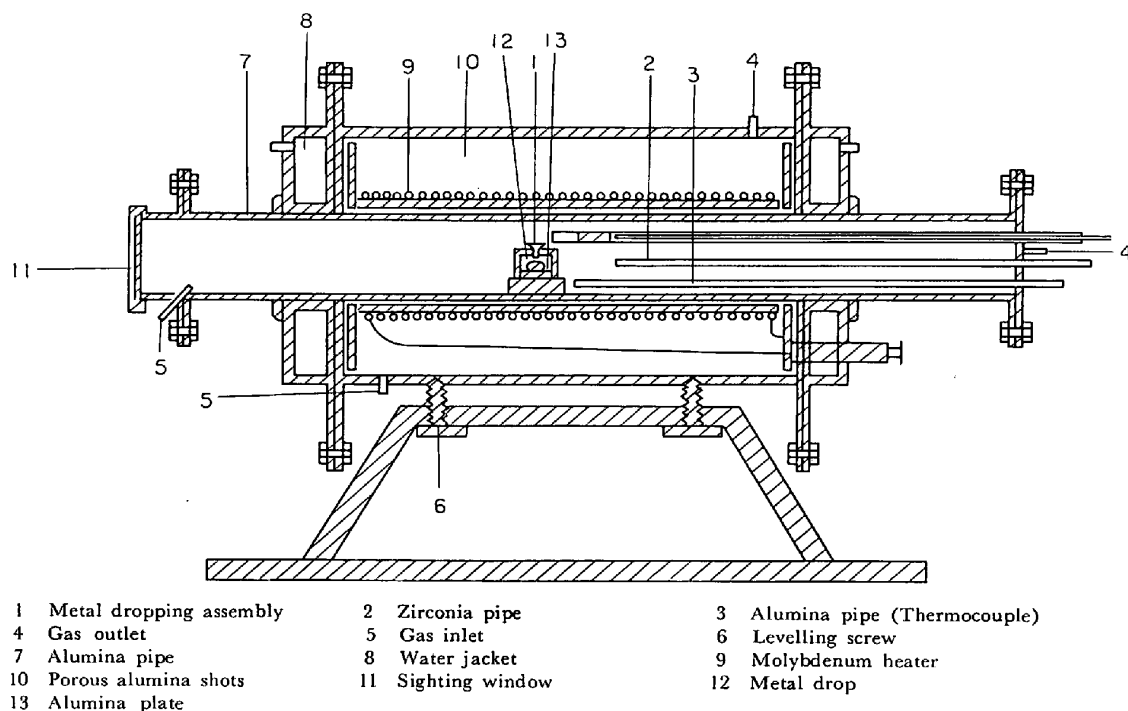


Fig. 1. Apparatus for measurement.

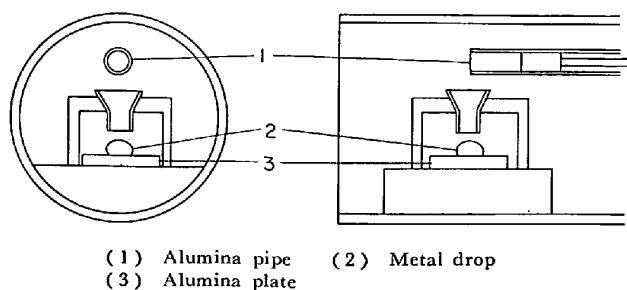


Fig. 2. Metal dropping apparatus.

水準器によつて調整した後、メタル滴滴下装置内に純鉄試料 (約 2 g) を入れ炉を密閉する。炉内を水素ガスあるいはアルゴンガスで置換後昇温し、測定温度に到達する 20~30 min 前に所定の酸素分圧をもつた H_2/H_2O あるいは Ar/O_2 ガスを燃焼管内に流し始める。測定温度に到達後、メタル滴滴下装置を固体酸化物板上にくるように移動し、その位置で 2~3 min 保持した後、固体酸化物板上に静かに滴下する。このときの滴の形状を観察窓から望遠レンズ (Takumer 105 mm) を装着したカメ

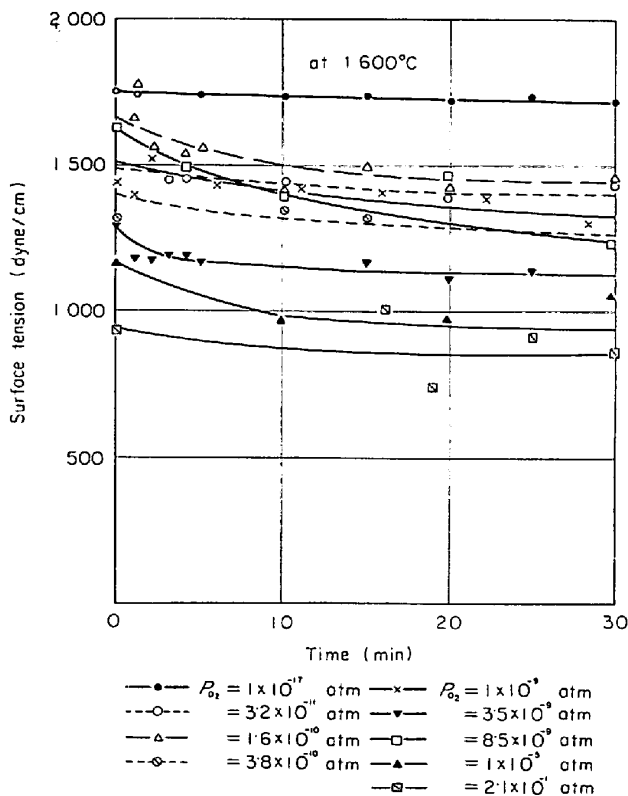


Fig. 3. Change in surface tension of molten iron with time.

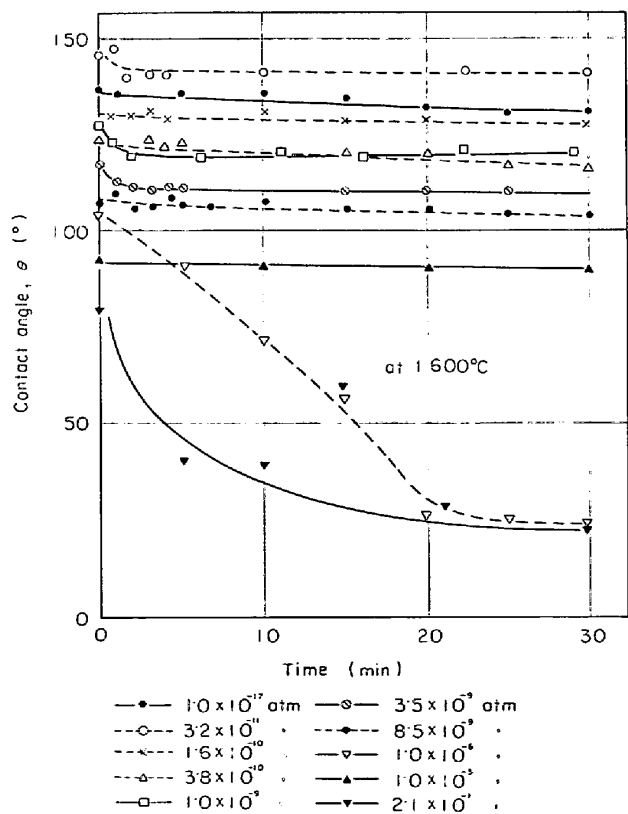


Fig. 4. Change in contact angle of molten iron on Al_2O_3 plate with time.

ラ (Asahi Pentax sP) で約 1.5 倍に拡大撮影し、フィルム面上の滴の形状を万能投影機 (Nikon V16) によつて読み取り BASHFORTH と ADAMS¹⁾ の表と式から溶鉄の表面張力および固体酸化物との接触角を計算した。

また凝固後の試料は樹脂に埋めこみ固体酸化物表面に垂直に切断し研磨した後、光学顕微鏡で界面の観察をおこなつた。さらに切断面に鋼の真空蒸着をおこない、E PMAで界面近傍の状況を観察した。

4. 結果および考察

Fig. 3, Fig. 4 に 1600°C, 種々の酸素分圧下における焼結アルミナ板上の溶鉄の表面張力および接触角の時間変化を示す。

Fig. 3 からあきらかなように表面張力は時間の経過とともに減少し、5~10 min 後から次第に一定値になる傾向を示し、30 min 後には雰囲気中の酸素分圧と平衡に達していると思われる。また接触角も表面張力の時間変化と同じような傾向を示すことが Fig. 4 からあきらかである。完全に平衡状態にあると考えられる 30 min 後の溶鉄の表面張力、接触角の値を凝固後の試料の酸素分析によつて得たメタル中の酸素濃度に対してプロットしてみると、Fig. 5, Fig. 6 のようになる。

Fig. 5 からあきらかなように、溶鉄の表面張力は酸素含有量の増加とともに急激に減少し、300ppm 以上ではほぼ一定の値、900 dyn/cm 前後、を示している。このことは Fig. 5 に併記した他の研究者²⁾³⁾⁴⁾の測定、とくに [3], [4] とよく似た傾向を示している。このような表面張力の急激な減少は溶鉄中の酸素が溶鉄の表面層に押しだされる、いわゆる表面活性現象の結果によるも

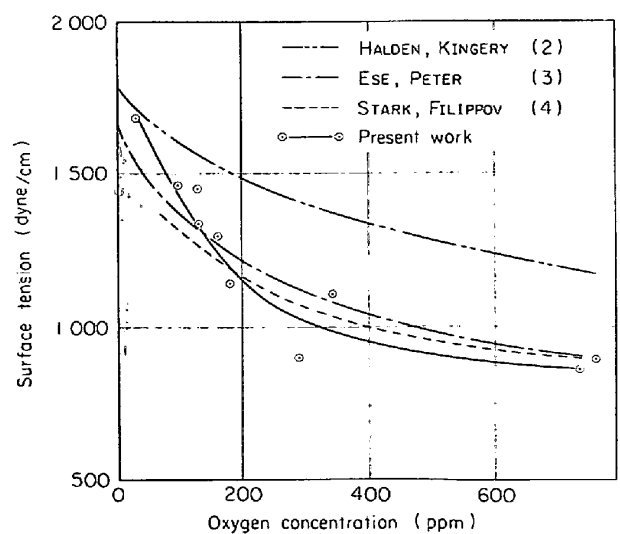


Fig. 5. Effect of oxygen on the surface tension of molten iron at 1600°C.

のと考えられる。つまり溶鉄中の酸素は今までも報告されているように表面活性元素として作用する。

また接触角についても同様に溶鉄中の酸素含有量の増加とともに減少する。しかし接触角の変化は表面張力の変化とは異なり、酸素含有量に対してほぼ直線的に減少する。

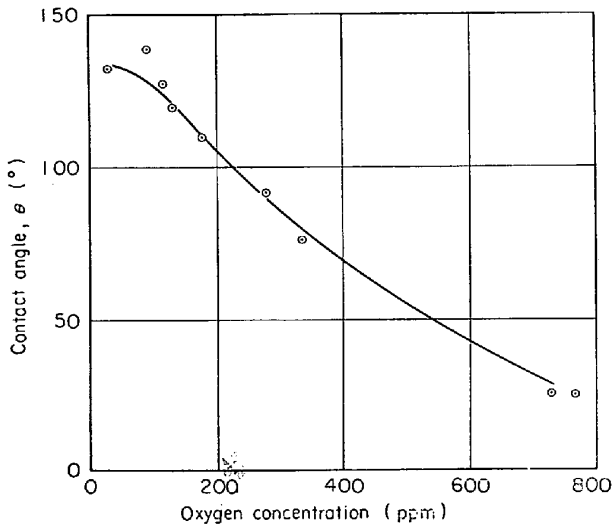


Fig. 6. Effect of oxygen in molten iron on the contact angle of molten iron on Al₂O₃ plate at 1600°C.

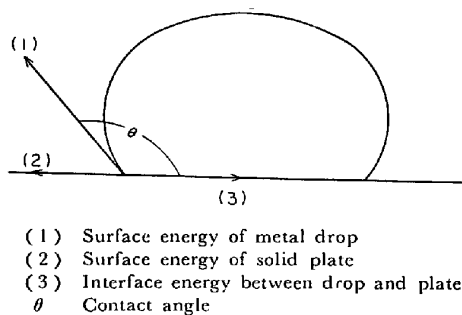


Fig. 7. Metal drop on the solid plate.

Fig. 7 に示すように固体板上の液滴に対しては YOUNG の式が成立する。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \dots\dots\dots (1)$$

ここで γ_{SV} : 固体の表面エネルギー, γ_{SL} : 液体-固体間の界面エネルギー, γ_{LV} : 液体の表面エネルギー, θ : 接触角

測定中に固体表面への液体の表面拡散や不純物の吸着などによる固体の表面エネルギー, γ_{SV} , の変化がないものとし, γ_{SV} が一定値(c)をとるものとし, 縦軸に界面エネルギー, γ_{SL} , 横軸に酸素含有量の値をプロットすると Fig. 8 の曲線(b)が得られる。直線(a)は固体酸化物(アルミナ)の表面エネルギーの値, 750 erg/cm², である。アルミナの表面エネルギーについては直接に測

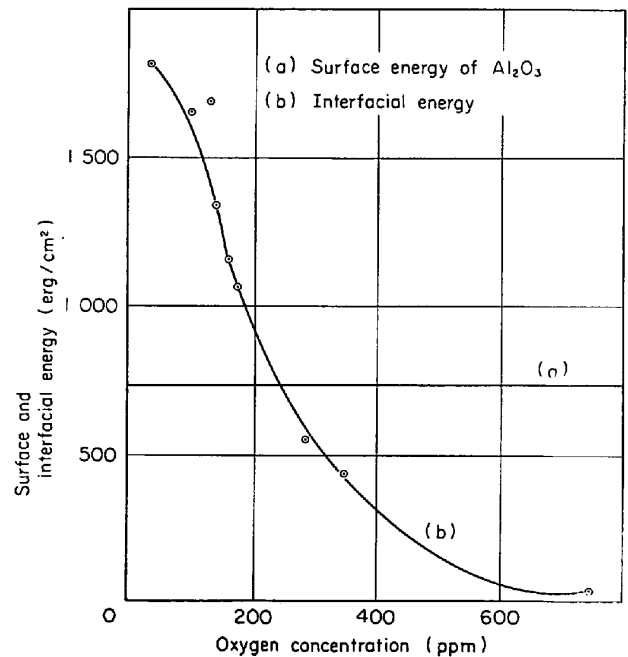


Fig. 8. Effect of oxygen on the interfacial energy at 1600°C.

Table 3. The surface energy of alumina reported by other investigators and calculated values by authors at 1600°C.

Investigator	Ref. No	Surface energy (erg/cm ²)	Calculated value by authors (erg/cm ²)
W. D. KINGERY	5	690 at m. p.	831
W. D. KINGERY	6	905 at 1600°C	905
S. K. RHEE	7	892-0.12T	666
U. K. SOKOLOV	8	700 at m. p.	812
J. J. RASMUSSEN	9	638±100 at m. p.	743±100
Von WARTENBERG	10	577 at m. p.	677
BARTLETT	11	551 at m. p.	648

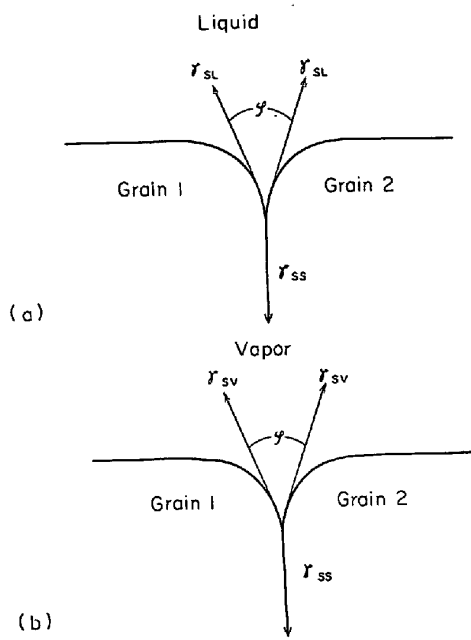


Fig. 9. Three-phase system with grain boundaries in the solid.

定は行なわなかつたが, Table 3 に示すように現在までに多くの研究者^{9)~11)} によつて種々の温度での測定あるいは計算が行なわれている. またアルミナの表面エネルギーの温度係数についても他の研究者¹³⁾¹⁴⁾ によつて約 $-0.1 \text{ erg/cm}^2\text{ }^\circ\text{C}$ が与えられ, さらに凝固時に約 10% の表面エネルギーの増加があるとされている¹²⁾. したがつて本研究においてはこれらのことを考慮した上で, ほかの研究者の値を 1600°C に外挿し, その平均値として 750 erg/cm^2 をアルミナの表面エネルギーとした.

Fig. 8 (b) からあきらかなように, 界面エネルギーの値は溶鉄中の酸素含有量の増加につれて急激な減少を示す. このような界面エネルギーの急激な減少はあきらかに界面状態の大きな変化によるものと考えられる.

以上の測定には高純度の焼結アルミナを用いているため, 界面を通じて焼結物質中へ液体が粒界拡散する場合について考えてみる.

平衡状態においては Fig. 9 (a) に示すように(2)式が成立する.

$$\gamma_{ss} = 2\gamma_{sl} \cos(\varphi/2) \dots\dots\dots (2)$$

ここで γ_{ss} : 粒界における界面エネルギー, γ_{sl} : 粒子と液体間の界面エネルギー

もし(3)式の関係が成立すると

$$\gamma_{sl} < \frac{1}{2} \gamma_{ss} \dots\dots\dots (3)$$

$\varphi = 0$ となり液相は深く粒界に侵入する.

一方, 粒子の表面エネルギー, γ_{sv} , と粒子間の界面エネルギー, γ_{ss} , との関係は Fig. 9 (b) に示すように

(4)式が成立する.

$$\gamma_{ss} = 2\gamma_{sv} \cos(\varphi/2) < 2\gamma_{sv} \dots\dots\dots (4)$$

(3), (4)式から粒界拡散が生じるためには(5)式が成り立たなければならない.

$$\gamma_{sl} < \frac{1}{2} \gamma_{ss} = \gamma_{sv} \cos(\varphi/2) < \gamma_{sv} \dots\dots\dots (5)$$

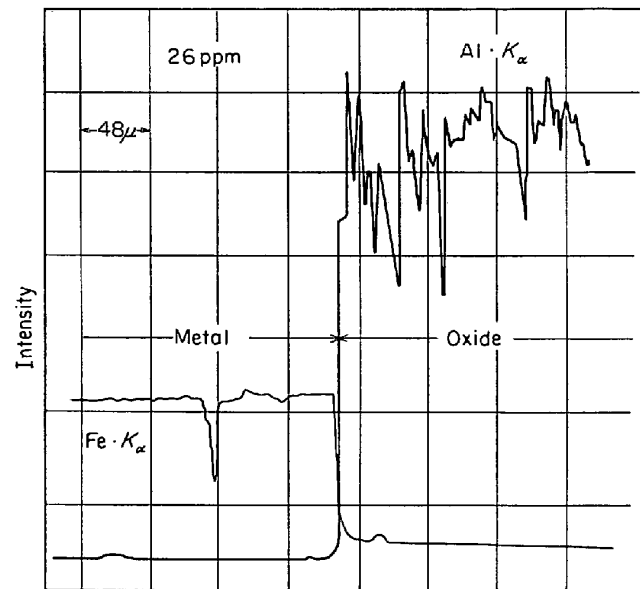


Fig. 10. Scanning profile of Fe-sintered alumina interface.

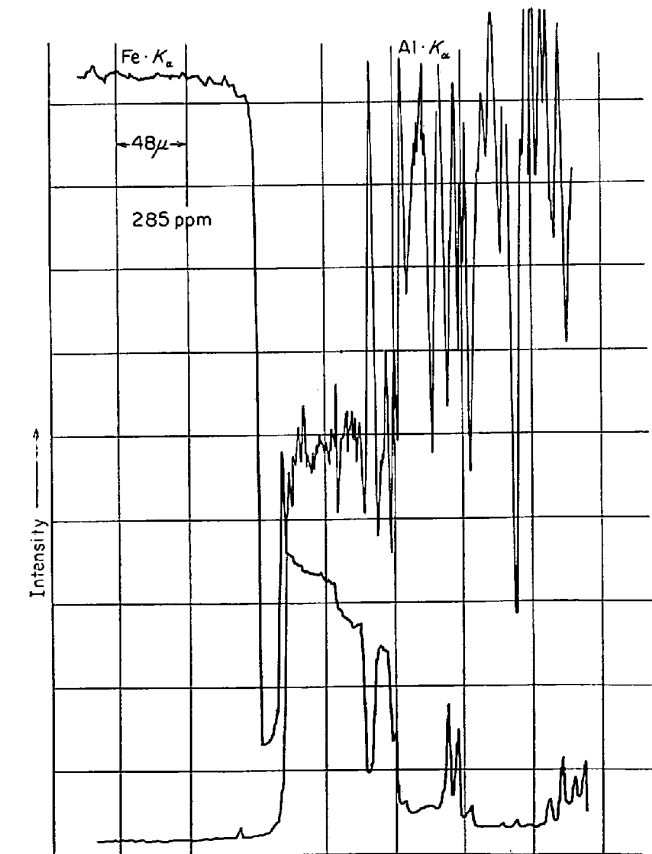
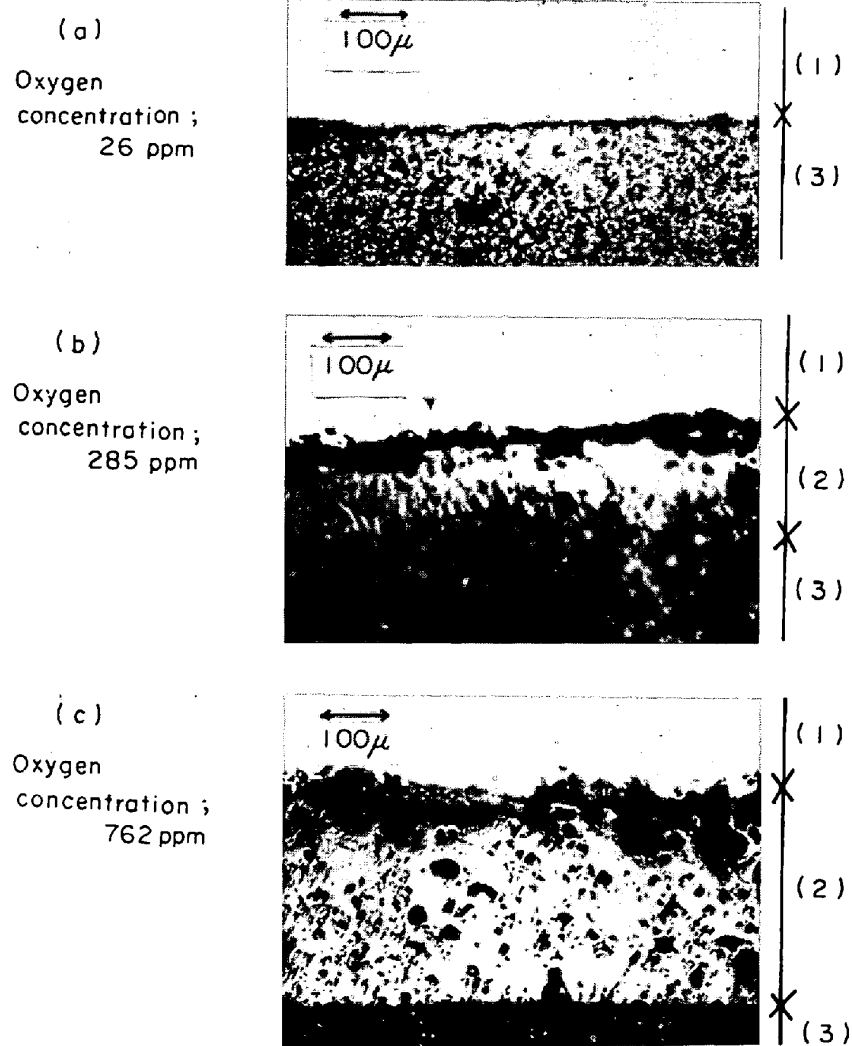


Fig. 11. Scanning profile of Fe-sintered alumina interface.



(1) Metal phase (2) Interface layer (3) Oxide phase
Photo. 1. Microstructure of Fe-Al₂O₃ interface.

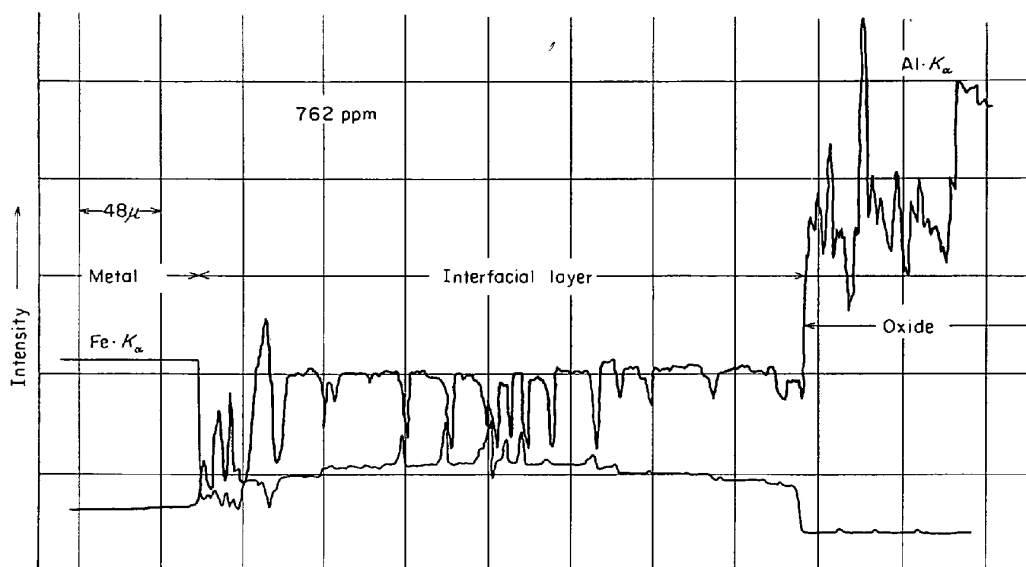


Fig. 12. Scanning profile of Fe-sintered alumina interface.

本研究においては Fig. 8 の直線(a)と曲線(b)との交点の酸素含有量 (240ppm) 以上で(6)式を満足するから、この条件の下では粒界拡散が生じている可能性が考えられる。

このような界面の状態の変化を光学顕微鏡およびE PMAを用いて観察した。Photo. 1に光学顕微鏡による写真を示す。Photo. 1からあきらかなように酸素量の増加に伴ない界面層の厚さは増大する。酸素含有量26ppmでは界面層は観察されないが、285ppmになると界面層の厚さは 200μ に近くなり、762ppmでは $350\sim 380\mu$ にも達している。光学顕微鏡による観察から溶鉄中の酸素量が増加するにつれて溶鉄-固体酸化物(焼結アルミナ)界面に新しい界面層が生じ、その厚さは酸素量の増加に比例して増加する。しかしこの観察から粒界拡散を論ずることは困難である。

つぎにこの界面に垂直な方向にE PMAを用いて観察をおこない、その結果を Fig. 10~Fig. 12 に示す。酸素含有量が 26ppm の場合(Fig. 10)には、鉄-酸化物界面は明確に識別でき、ごくわずかに酸化物中への鉄の侵入が認められるにすぎない。酸素含有量が 285 ppm の場合(Fig. 11)には、26 ppm の場合と比較して酸化物中へ鉄が侵入しているのがあきらかに確認でき、その侵入層の厚さは $190\sim 200\mu$ である。さらに侵入層において鉄の濃度勾配が生じている。つぎに Fig. 12 に酸素含有量 762 ppm の結果を示す。この場合、新しい界面層の厚さは約 350μ にも達し、その界面層の領域では $Al\cdot K_{\alpha}$ 線の強度曲線は周期的に極小値を示す。この極小値の周期はアルミナの粒子径(平均粒子径 28μ)に対応している。一方、 $Fe\cdot K_{\alpha}$ 線の強度曲線も周期的にピークがあらわれ、 $Al\cdot K_{\alpha}$ 線の強度曲線における極小値と対応している。すなわちアルミナの粒界と考えられる部分において $Al\cdot K_{\alpha}$ 線の強度の弱い位置と $Fe\cdot K_{\alpha}$ 線の強度のピークとがほぼ対応関係にあることがわかる。したがって溶鉄中の酸素量の増加はアルミナとの界面層の厚みを増大させ、溶鉄がアルミナ粒界中へ粒界拡散するのを助長する。このような粒界拡散の現象をさらに明確にするために、アルミナ単結晶板を用い酸化性雰囲気中において溶鉄との界面状態をE PMAによつて観察した。その場合の界面におけるX線強度曲線を Fig. 13 に示す。この場合の酸素含有量は 471ppm であり、Fig. 11 や Fig. 12、とくに Fig. 12 とはまったく異なり、 $Al\cdot K_{\alpha}$ 線、 $Fe\cdot K_{\alpha}$ 線の周期的な強度変化は観察されず、アルミナ単結晶中への鉄の濃度勾配が明りように観察される。

以上の界面におけるE PMAによる観察から、溶鉄中の酸素含有量が増加する場合、固体酸化物(焼結アルミ

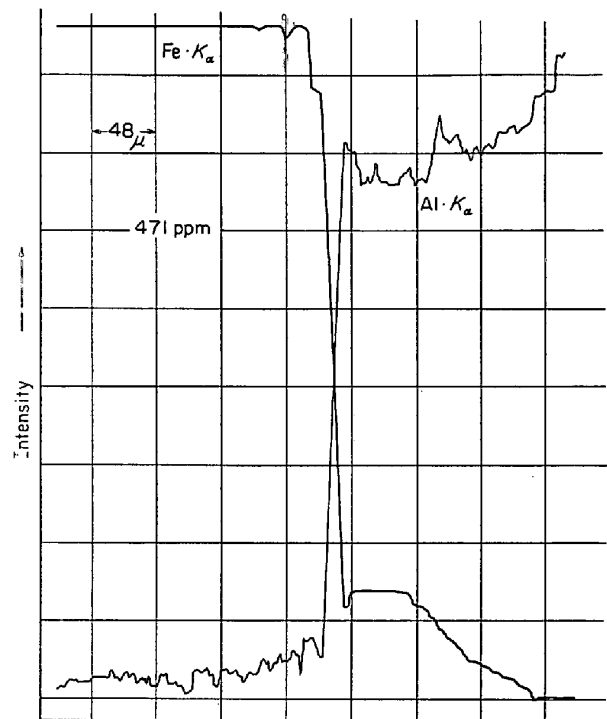


Fig. 13. Scanning profile of Fe-sapphire interface.

ナ) 中へ粒界拡散するのがあきらかにされた。

5. 結 論

溶鉄-固体酸化物(焼結アルミナ、単結晶アルミナ)間の濡れ性を、種々の酸素分圧のもとで 1600°C において静滴法によつて測定した結果、次のことがあきらかとなった。

- 1) 溶鉄の表面張力は酸素量の増加につれて減少し、酸素は溶鉄に対して表面活性元素として作用する。
- 2) 溶鉄-固体酸化物(焼結アルミナ)間の接触角および界面エネルギーは酸素量の増加につれて減少する。
- 3) 溶鉄-固体酸化物間の濡れ性は酸素量の増加につれて改善される。
- 4) 溶鉄は焼結アルミナ中へ粒界拡散し、酸素量の増加にともない溶鉄-焼結アルミナ界面の界面層の厚さは増大する。

文 献

- 1) F. BASHFORTH and J. C. ADAMS: An Attempt to Test the Theories of Capillary Action, (1883), Cambridge Univ. Press
- 2) F. A. HALDEN and W. D. KINGERY: J. Phys. Chem., 59(1955), p. 557
- 3) W. ESE and O. PETER: Arch. Eisenhüttenw., 27(1956), p. 355
- 4) B. V. STARK and S. I. FILIPPOV: Izv. Akad. Nauk SSSR, OTH., (1949), p. 413
- 5) W. D. KINGERY: J. Amer. Ceram. Soc., 42

-
- (1959), p. 6
- 6) *W. D. KINGERY*: J. Amer. Ceram. Soc., 37 (1954), p. 42
- 7) *S. K. RHEE*: J. Amer. Ceram. Soc., 55(1972), p. 300
- 8) *U. K. SOKOLOV*: Izv. Akad. Nauk SSSR Met. Georn. Delo., 4(1963), p. 59
- 9) *J. J. RASMUSSEN*, et al.: J. Amer. Ceram. Soc., 54(1971), p. 398
- 10) *Von WARTENBERG*, et al.: Phys. Kl, Fachgruppe, 2(1936), p. 65
- 11) *BARTLETT*, et al.: J. Amer. Ceram. Soc. Bull., 44(1965), p. 444
- 12) *A. S. SKAPSKI*: Acta Met., 4(1956), p. 576
- 13) *B. C. ALLEN*: Trans. Met. AIME, 236(1966), p. 903
- 14) *D. T. LIVEY*, et al.: J. Amer. Ceram. Soc., 39 (1956), p. 363
-