

論 文

UDC 669.18.049.5 : 532.6

熔融純鉄による固体酸化物の濡れ性について*

荻野 和巳**・足立 彰**・野城 清***

The Wettability of Solid Oxides by Liquid Iron

Kazumi OGINO, Akira ADACHI, and Kiyoshi NOGI

Synopsis:

In order to obtain the basic data for interfacial phenomena between molten iron and solid oxides in the steelmaking process, the wettability of solid oxides by molten pure iron has been studied at 1 600°C in hydrogen atmosphere.

The results obtained were as follows:

- (1) The surface tension value of pure iron was $1\,710 \pm 30$ dyn/cm at 1 600°C.
- (2) The wettability of solid oxides by molten pure iron was controlled by dispersion force in hydrogen atmosphere. This results was explained by the analysis with EPMA.

(Received Feb. 27, 1973)

1. 緒 言

製鋼過程において溶鋼と固体酸化物間の界面性質は非金属介在物の分離、浮上あるいは耐火物の侵食などに重要な役割を演じている。

現在までも熔融金属と固体酸化物との界面性質については多くの研究者によって研究がなされてきた^{1)~5)}。しかし測定条件が異なるためにこれらの測定値を単純に比較することは問題があり、さらに高温で測定が行なわれるため、元素、とくに酸素などの表面活性元素、の影響が著しく、その信頼性にも問題点を多く含んでいる。

本研究においては、溶鋼と固体酸化物との相互作用を系統的に研究するため静滴法を用いて各種固体酸化物板上の熔融純鉄の表面張力、接触角を測定し、それにもとづいて界面での付着の仕事を求めた。さらに溶鉄-固体酸化物間の界面状態を凝固試料界面の光学顕微鏡およびEPMAによる観察より考察を行なった。

2. 実 験

実験は固体酸化物板上にある溶鉄滴の形状を観察するいわゆる静滴法によつて行なった。

一般に静滴法によつて表面張力、接触角を測定する場合、誤差として滴の形状に起因する板の水平、滴の対称性、大きさなどが考えられる。本研究においてはこのような誤差を除くために測定にあたって次のように留意し

た。

(i) 固体酸化物板の水平は昇温前に水準器を用いて調整した。

(ii) 回転対称性の確認は直角二方向から同時に滴の撮影を行なった。

(iii) 滴の重量は静滴法による場合の重力の影響とNAIDICHら⁶⁾が述べている x/z と誤差との関係を考慮して、BASHFORTH と ADAMS⁷⁾ の表にもとづく β の値が 1.6~1.8 となるように、2.0 g 前後にした。

その結果、同一試料、同一酸化物板を用いた測定で、測定誤差は ± 30 dyn/cm を越えないことを確認した。

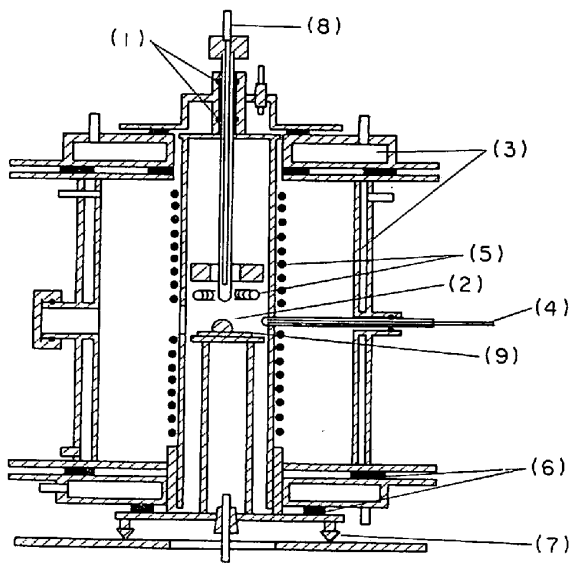
Fig. 1 は測定に用いた装置の概略図である。装置は側面に2つの観察窓を持つ小型モリブデン炉と液滴撮影のための望遠カメラからなっている。観察窓は滴の対称性の観察に便利のように互いに直交し同時に2方向よりの撮影が可能である。さらに装置は溶鉄滴と固体酸化物板とを所定の温度で接触させるため、保護管の先端の小孔(1.5 mm ϕ) から溶鉄試料を押し出す滴下装置を有している。

測定方法は、まず固体酸化物板を炉の中央の支持台上に置き水準器によつて表面が水平になるように調整す

* 昭和45年10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

*** 大阪大学大学院



- (1) O-ring
- (2) Metal drop
- (3) Water jacket
- (4) Pt-Pt-Rh (13%) Thermocouple
- (5) Mo-wire
- (6) Rubber packing
- (7) Level controller
- (8) Al₂O₃ and SiO₂-pipe
- (9) Solid oxide

Fig. 1. Apparatus for measurement.

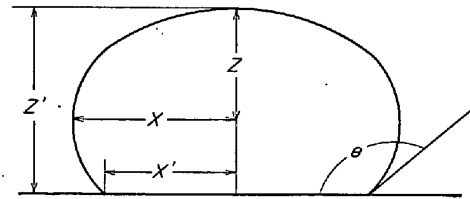


Fig. 2. Metal drop on the solid plate.

して石灰にするために高周波溶解炉を用い、黒鉛ルツボ中で、1000°C、1 hr の仮焼を行なった後、粉碎したものを1600°C で仮焼結を行ない、これをメノウ乳鉢中で細かく砕き、この粉末を1000 kg/cm² で板状にプレス成形し、それを酸素-アセチレンガス炉中で1800~2000°C、6 hr の焼結を行ない試料とした。

試料表面の研磨は、アルミナ、ジルコニア、ベリリアについては、まずダイヤモンド・ホイールを用い、さらにアランドムの粉末で研磨した。石灰、マグネシアについてはアランドムの粉末のみで研磨した。石英はその表面状態が良好であつたので、とくに研磨は行なわなかつた。このようにして得られた酸化物試料の表面粗さはTaly, Surf 製の測定機で触針法によつて測定した。その結果を Fig. 3 に示す。

3.2 鉄試料

本実験に用いた純鉄試料は、鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会の共通試料で、その組成を Table 2 に示す。

4. 結 果

4.1 種々の固体酸化物板上での1600°Cにおける純鉄の表面張力と接触角

1600°C における種々の酸化物板上の熔融純鉄の形状を Photo. 1 に示す。この溶鉄滴の形状から求めた表面張力、接触角の時間変化を Fig. 4 と Fig. 5 に示す。

Fig. 4 からあきらかなように、ベリリア、アルミナ、石英板上の純鉄の表面張力の値は時間に関係なくほぼ一定の値をとるが、マグネシア、ジルコニア、石灰板の場合にはやや減少の傾向がみられる。

接触角の値は Fig. 5 からわかるように、用いた酸化物の種類によつて相違が見られる。ベリリア上での接

る。炉内を水素ガスで置換後昇温し、測定温度に到達してから純鉄試料(約3g)を試料滴下装置に装入し、溶解後数分間保持してから、試料の一部(約2.0g)を酸化物板上に静かに滴下する。滴下直後から数分間隔で2台の望遠カメラによつてその形状を同時に撮影する。この写真から Fig. 2 に示すように X, Z, X', Z' を読み取り、BASHFORTH と ADAMS の表および関係式を用いて溶鉄の表面張力と溶鉄-固体酸化物間の接触角を求めた。

3. 試 料

3.1 固体酸化物試料

使用した固体酸化物は、アルミナ、マグネシア、ジルコニア、ベリリア、石英および石灰であり、石灰以外は市販の成品を使用した。これら酸化物の成分組成を Table 1 に示す。石灰板は次の手順により研究室において作成した。まず市販の特級炭酸石灰(CaCO₃)を分解

Table 1. Impurities in solid oxides.

MgO		SiO ₂		BeO		ZrO ₂		Al ₂ O ₃	
MgO (%)	98.93	SiO ₂ (%)	99.98	BeO (%)	98.5	ZrO ₂ (%)	94.0	Al ₂ O ₃ (%)	98.8
CaO	0.25	Al ₂ O ₃	0.008	SiO ₂	0.5	CaO	4.0	SiO ₂	0.3
Fe ₂ O ₃	0.12	Fe ₂ O ₃	0.005	Al ₂ O ₃	0.5	SiO ₂	0.8	Fe ₂ O ₃	0.8
Al ₂ O ₃	0.21	K ₂ O	0.001	MgO	0.3				
SiO ₂	0.18								

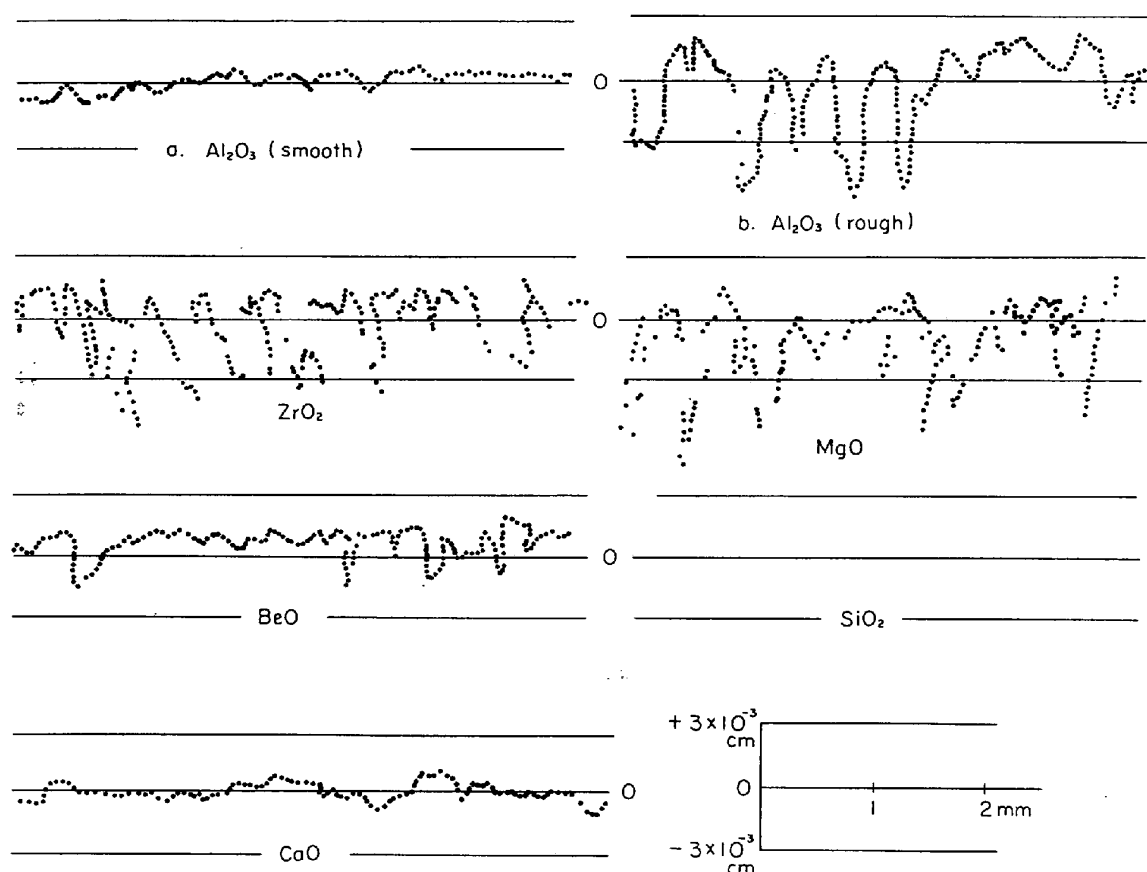


Fig. 3. Surface roughness of solid oxide.

Table 2. Impurities in 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%	

触角は他の酸化物板上の場合よりも大きく、時間の経過にともなう変化も他の場合よりも小さい。アルミナ板上と石英板上の接触角はほぼ同じような値をとり、時間経過による変化も同じ傾向を示し、15 min 後には変化は見られない。ジルコニア板と石英板上の接触角は、溶鉄滴滴下後、数分間で大きく変化し最終的にはほぼ同じ値をとることがわかる。マグネシア板上の場合は溶鉄滴滴下直後の値はジルコニア板上の場合とほぼ同じ値であるが、時間経過につれてその値は減少し約 20 min 後に一定値 96° に達し、ベリリア板上の場合の 131° と比較して著しく小さい。

4.2 接触角におよぼす表面粗さの影響

液滴と固体とが接触した場合の接触角は固体表面の粗

さと密接な関係があることはよく知られている。

実用耐火物の場合には平滑な表面を有するとは限らず種々の表面粗さを有するものと考えられる。そこで接触角におよぼす表面粗さの影響をみるために Fig. 3(a), (b) に示すような表面粗さの異なる 2 種類のアルミナ板を用いて溶鉄との接触角を測定した。その結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 からあきらかなように、この程度の粗さの違いでは接触角に相違は認められなかった。

5. 考 察

5.1 溶鉄の密度・表面張力

静滴法によつて表面張力を求める場合には、支持台として用いた固体酸化物の影響を受けない状態の値をとる

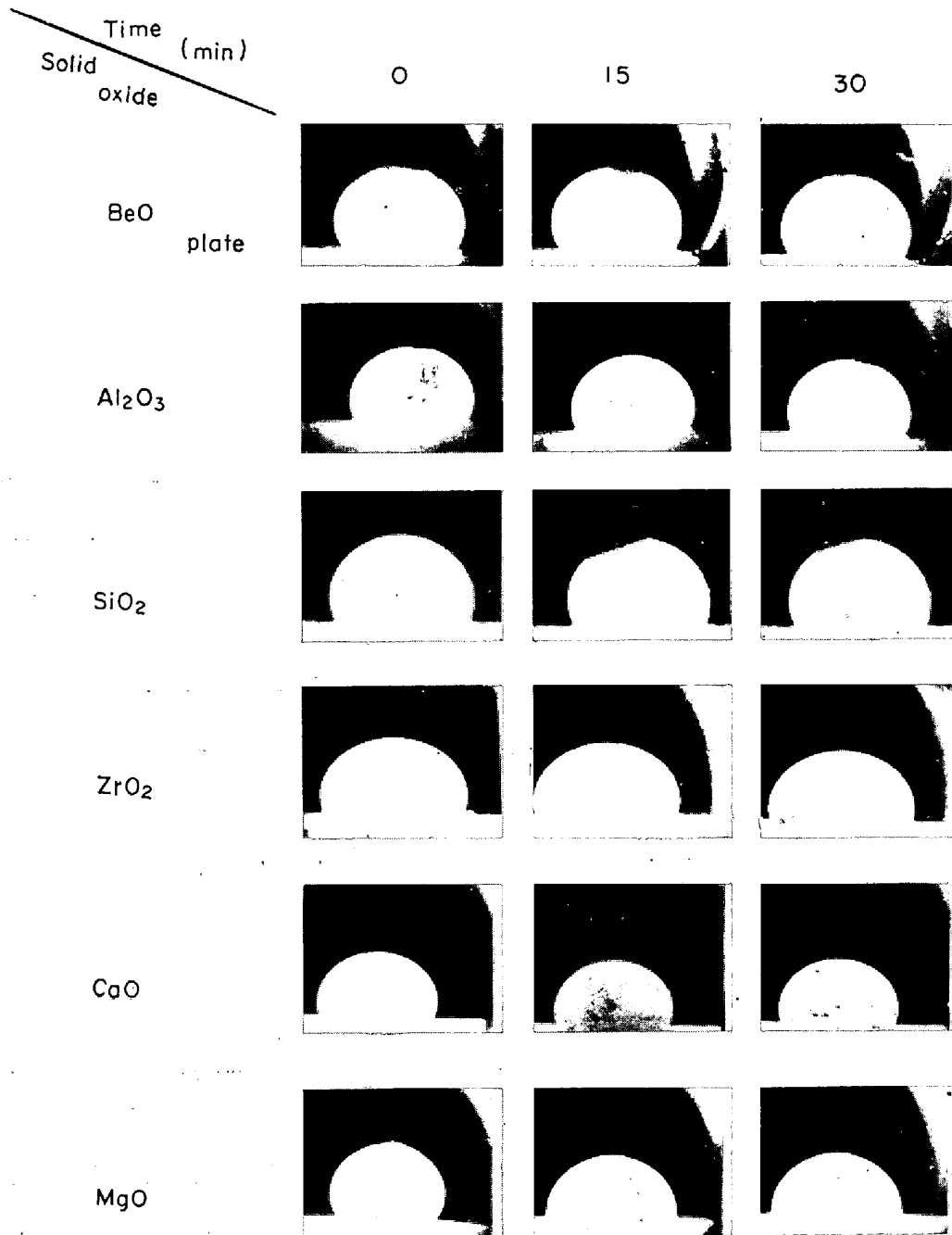


Photo. 1. Shape of iron drop on various solid oxides.

のが適当と考えられる。したがって本研究では溶鉄滴を固体酸化物板上に滴下した直後に撮影した写真から算出した表面張力の値をその溶鉄の表面張力の値とした。

このようにして求めた溶融純鉄の表面張力の値は水素雰囲気、1600°Cで 1710 dyn/cm であり、測定上の誤差を考慮すれば 1710 ± 30 dyn/cm となる。この値を従来の研究結果^{2), 3)}と比較すると、測定条件が相違するにもかかわらずかなり良好な一致を示している。同時に得られた密度の値については 7.17 ± 0.20 g/cm³ を得た。この値も従来の報告された値にほぼ一致している。

5.2 接触角

溶融純鉄と固体酸化物板との接触角の時間変化は、支持台として用いた固体酸化物板の種類によつてかなりの相違が見られる。この原因としては、固体酸化物を構成する金属-酸素間の結合力の違いから生ずる表面エネルギーの大きさの相違、結晶粒の大きさ、結晶構造の相違、焼結の程度、不純物の影響などが考えられる。

本研究においては Table 1 にも示したように酸化物板の純度も 94.0~99.98% の間にあり、また焼結度も同じであるとは言えないから固体酸化物板の種類を変えた

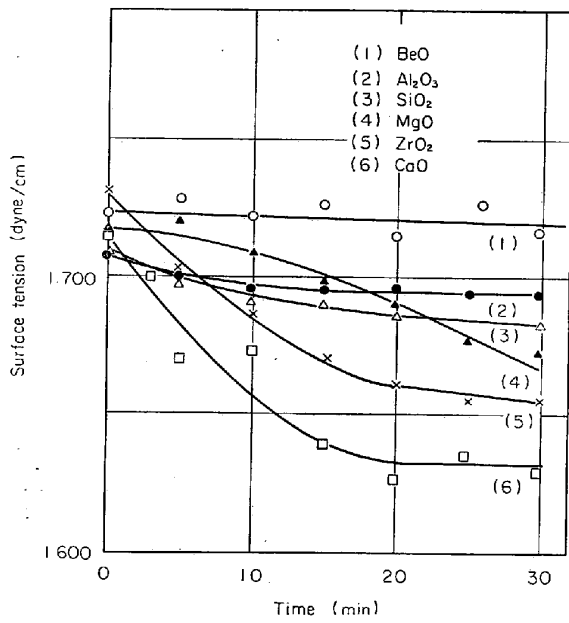


Fig. 4. Change in surface tension of pure Fe with time at 1600°C.

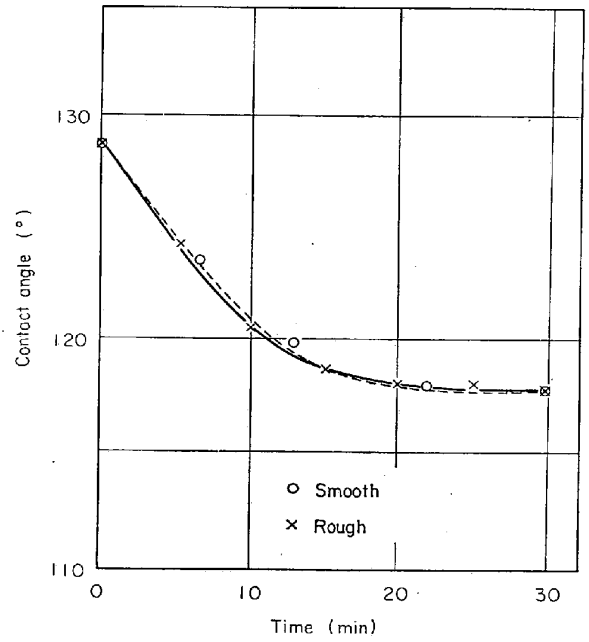


Fig. 6. Change in contact angle of Fe-Al₂O₃ with time at 1600°C.

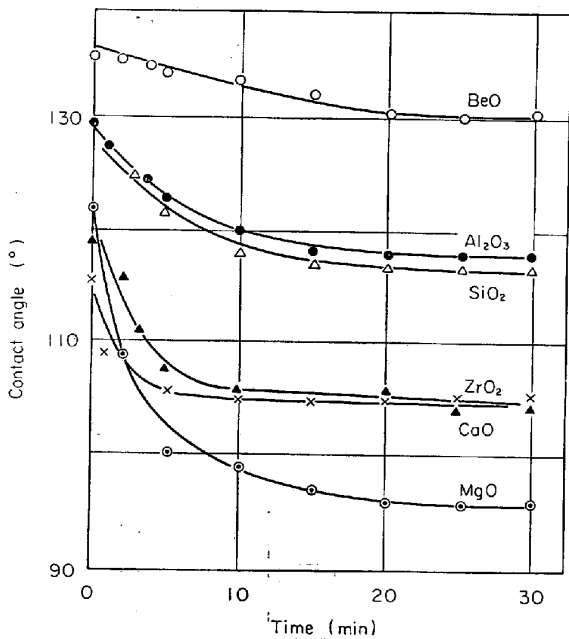


Fig. 5. Change in contact angle of molten iron on solid oxides with time at 1600°C.

場合の接触角の値や時間経過による変化を単純に固体酸化物の表面エネルギーや結晶構造と直接に結びつけて考えることはできない。しかし、いずれの場合も時間の経過に伴って接触角の値は減少するが、すべての系について接触角の値は常に 90° より大きいことから、これらの系の濡れは付着濡れ以外は起こらないと考えられる。

今、用いた固体酸化物板の表面エネルギーの値が不純物の吸着、表面拡散の影響を受けずに測定中は一定であ

ると仮定すると、溶鉄-固体酸化物間の界面エネルギー、 γ_{SL} は YOUNG の等式から(1)式のように表わすことができる。

$$\gamma_{SL} = \gamma_{Sg} - \gamma_{LV} \cos \theta \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 γ_{Sg} ; 固体酸化物の表面エネルギー、 γ_{LV} ; 溶鉄の表面エネルギー、 θ ; 固体酸化物板上の溶鉄滴の接触角

Fig. 4, Fig. 5 からあきらかなように、溶鉄の表面張力(表面エネルギー)は時間の経過につれて減少し、接触角の値も減少する。一方、固体酸化物板の表面エネルギーは不変であるから、(1)式による界面張力(界面エネルギー)の値は時間の経過につれて減少すると考えることができる。また上記の仮定が成立しない場合、つまり固体酸化物の表面に不純物の吸着あるいは物質の表面拡散がある場合には当然それにとりなつて固体酸化物の表面エネルギーの変化がある。しかしエネルギー的な見地から、このような場合には表面エネルギーが増加するとは考えられず、減少しなければならない。したがってこの場合にも(1)式から界面エネルギーは減少する。

接触角におよぼす固体(酸化物)の表面粗さについては WENZELL ら⁹⁾が(2)式を提案している。

$$\cos \theta' = r \cos \theta \dots\dots\dots (2)$$

ここで θ' ; 見かけの接触角、 θ ; 真の接触角、 r ; 固体の表面粗さ

本研究においては表面粗さの影響は実験誤差範囲内であると言えるが完全に平滑な面を持ったものと比較すれ

ば、当然表面粗さの影響がでてくると考えることができる。

5.3 付着の仕事

溶鉄と固体酸化物とを引き離すのに要する仕事, W_{ad} は(3)式であらわすことができる。

$$W_{ad} = \gamma_{LV} + \gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \dots\dots (3)$$

(3)式に溶鉄滴を滴下後、30 min 経過したときの溶鉄の表面張力の値、固体酸化物との接触角の値を代入し、付着の仕事, W_{ad} を求めた結果を Table 3 に示す。

この付着の仕事は固相-溶相界面での結合の強さをあらわすものであり、物理的な力(分散力)と化学的な力(イオン結合のエネルギー、共有結合のエネルギーなど)が含まれていると考えられる。

今、1モルの物質が原子(1分子)の厚さに拡がるときの表面自由エネルギーの変化を $W_{a \cdot mol}$ とすると、付着の仕事, W_{ad} との関係は(4)式で与えられる¹²⁾。

$$W_{a \cdot mol} = (M/\rho)^{2/3} \cdot N^{1/3} \cdot f \cdot W_{ad} / 4 \cdot 19 \times 10^7 \text{ (kcal/mol)} \dots\dots (4)$$

ここで M ; 分子量, ρ ; 密度, N ; アボガドロ数, f ; 充填係数(稠密構造については 1.09, 体心立方構造については 1.12)

Table 3. Values of W_{ad} .

Solid Oxide	Metal	W_{ad} (erg/cm ²)
Al ₂ O ₃	Pure iron	840
CaO		1 106
BeO		595
MgO		1 490
SiO ₂		860
ZrO ₂		1 140

Table 4. Values of molecular weight and density.

Solid oxide	Molecular weight (g/mol)	Density (g/cm ³)
CaO	56	3.37
Al ₂ O ₃	102	3.30
SiO ₂	60	2.32
BeO	25	3.02
ZrO ₂	123	5.40

Table 5. Values of $W_{a \cdot mol}$.

Solid oxide	Metal	$W_{a \cdot mol}$ (kcal/mol)
Al ₂ O ₃	Pure iron	15.8
CaO		14.5
BeO		4.9
MgO		14.8
SiO ₂		15.6
ZrO ₂		18.5

$f=1$ とし(4)式に Table 3, Table 4 の値を代入し、表面自由エネルギー変化, $W_{a \cdot mol}$ を求めた結果を Table 5 に示す。

分子間力による結合エネルギーが 5~10 kcal/mol¹⁰⁾、化学的な結合エネルギーが ~10² kcal/mol¹⁰⁾ であることを考慮すれば、Table 5 の値からわかるように、本研究のように水素雰囲気中の溶鉄-固体酸化物間の界面においては分子間力による結合が支配的であり、一部が化学的な相互作用によるものと思われる。

以上の結果をより詳細に検討するため、凝固試料について鉄-酸化物界面を光学顕微鏡および EPMA による観察をおこなった。凝固後、鉄試料はベリリア板以外は酸化物板に付着するのがみられたが、ベリリア板上の場合には鉄試料は凝固後も付着せず、板上の鉄試料の位置は確認できず界面状態の観察は不可能であった。

光学顕微鏡による観察からは界面での化学的相互作用についてはつきりと確認しえなかつたが、EPMA を用いた観察によつて界面エネルギーの基礎となる界面状態に関する若干の知識を得ることができた。

鉄試料が酸化物に付着した1例として Fe-Al₂O₃ 界面の X線像を Photo. 2A に、さらにこの界面に直角な方向に走査した X線強度曲線を Fig. 7 に示す。

Fe-Al₂O₃ 界面にアルミニウム、シリコンなどの鉄中の不純物の凝集は確認できなかつたがアルミナ中に鉄の若干の濃度勾配が観察された。この鉄のアルミナ中への拡散のために $W_{a \cdot mol}$ の値が分子間力のみの場合よりも大きくなっているものと思われる。

さらに水素-水蒸気中でおこなつた実験では表面自由エネルギー変化, $W_{a \cdot mol}$ は 27.5 kcal/mol を得た。こ

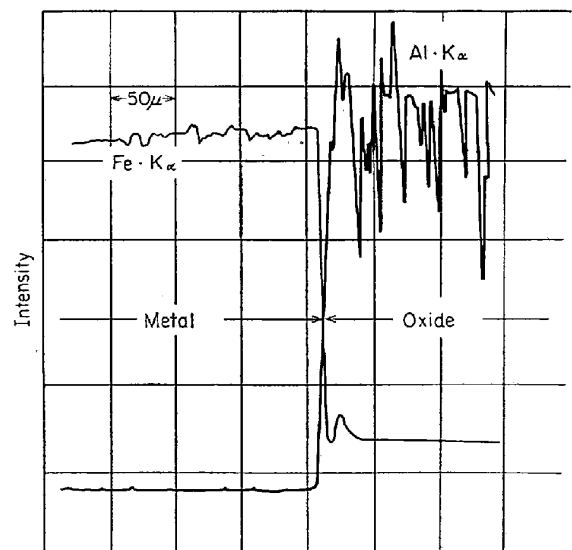
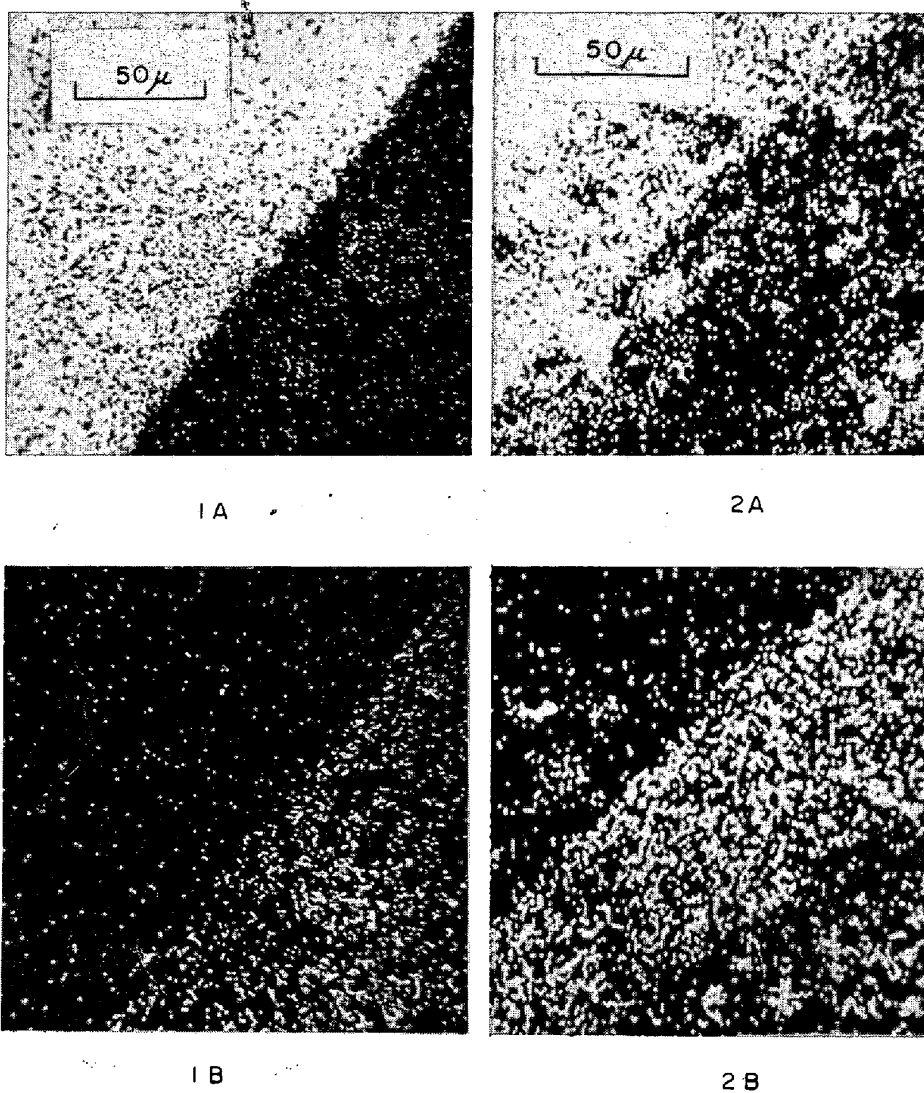


Fig. 7. Scanning profile of Fe-Al₂O₃ interface.



1) In H_2 atmosphere 2) In $H_2 \cdot H_2O$ atmosphere A) $Fe \cdot K_{\alpha}$ B) $Al \cdot K_{\alpha}$
 Photo. 2. X-ray image of $Fe \cdot K_{\alpha}$ and $Al \cdot K_{\alpha}$ at the $Fe-Al_2O_3$ interface.

の値は水素中でおこなつたすべての $W_{a \cdot mol}$ の値よりも大きく、その化学的相互作用も大きいものと思われる。この場合の EPMA による観察結果を Photo. 2B に示す。Photo. 2B からあきらかなように、水素雰囲気中 (Photo. 2A) と比較して、鉄-固体酸化物界面が明りようでない。これは鉄中へのアルミニウムの拡散とアルミナ中への鉄の拡散に起因していると考えられる。このような界面での原子の相互の拡散が表面自由エネルギー変化を大きくしているものと考ええる。

6. 結 論

静滴法により溶鉄による固体酸化物の濡れ性を測定した。

(1) 本実験条件下では、溶融純鉄の表面張力は 1710 ± 30 dyn/cm であり、密度は 7.17 ± 0.20 g/cm³ である。

(2) 固体酸化物の表面粗さは本実験程度の差では接触角に影響を与えない。

(3) 溶鉄中のアルミニウム、シリコンなどの不純物の界面への凝集は観察されなかつた。

(4) 水素雰囲気中での溶鉄による固体酸化物の濡れは付着濡れであり、その際の表面自由エネルギー変化は分子間力によるものが支配的であり、一部が化学的相互作用によるものである。

文 献

- 1) M. HUMENIK and W. D. KINGERY: J. Amer. Ceram. Soc., 37 (1954), p. 18
- 2) B. C. ALLEN and W. D. KINGERY: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959), p. 30
- 3) F. A. HALDEN and W. D. KINGERY: J. Phys. Chem., 59 (1955), p. 557
- 4) B. F. DYSON: Trans. Met. Soc. AIME, 227

-
- (1963), p. 1098
- 5) *W. D. KINGERY* and *M. HUMENIK*: *J. Phys. Chem.*, 57 (1953), p. 359
- 6) *Yu. V. NAIDICH* et al.: *The Role of Surface Phenomena in Metallurgy* (1963), p. 41 Consultants Bureau Enterprises
- 7) *F. BASHFORTH* and *S. C. ADAMS*: *An Attempt to Test the Theories of Capillarity*, (1883) Cambridge Univ. Press
- 8) *S. I. POPEL* et al.: *Izv. VUZov, Cher. Met.* (1960), p. 15
- 9) *R. N. WENZEL*: *Ind Eng. Chem.*, 28 (1936) 9, p. 988
- 10) たとえば, 藤代亮一訳: Δ - π 新物理化学 (1965) [東京化学同人] p. 753
V. NAIDICH: *Kontaktnye Iavleniia v Metallicheskih Rasplavakh.*, (1972) Akad. NAUK Ukra. SSP Naukova Dumka Kiev
-