

論 文

減圧下における溶融鉄合金による固体酸化物
の濡れ性野城 清*・荻野 和巳*・倉智 哲馬*²

Wettability of Solid Oxides by Liquid Iron Alloys under Reduced Pressure

Kiyoshi NOGI, Kazumi OGINO and Tetsuma KURACHI

Synopsis:

Wettability of solid oxides by liquid iron alloys has been studied under reduced pressure. Measurements of surface tension and contact angle of liquid iron alloys on solid oxides (MgO, Al₂O₃) have been carried out with the sessile drop method.

1) Different values of surface tension and contact angle were obtained by different furnaces whose heating elements were molybdenum and graphite, respectively. This can be explained by a difference in partial pressure of oxygen in the furnaces.

2) The values of surface tension obtained by the furnace whose heating element was graphite was considerably higher than previous works. It should be caused by an extremely low oxygen pressure in this work compared with those in previous works.

3) The difference in the wetting of Al₂O₃ and MgO with liquid iron alloys can be attributed to the difference in solubilities of Al and Mg in liquid iron.

Key words: steelmaking; refractory; ceramics; wetting; wettability; liquid iron alloy; solid oxide; MgO; Al₂O₃; contact angle.

1. 緒 言

近年、鋼の品質に対する需要者側の高度な要求にともなつて溶鋼の真空処理あるいはESR処理などが広く行われている。特に、溶鋼の真空処理法は最近の十数年間に急速に発展し、高級鋼の製造は言うまでもなく、普通鋼の製造時にも多く採用されている。

実際の真空処理においては真空処理装置中での溶鋼と耐火物あるいは溶鋼と一次介在物との相互作用は溶鋼の汚染を考える上で非常に重要な問題である。溶鋼とこれら酸化物との反応は酸化物の種類により異なり、酸化物を構成する金属が溶鋼に溶解度を持つ場合と溶解度がきわめて小さくかつ蒸気圧が高い場合とでは、その反応の形態にいちじるしい相違がある。しかし、減圧下における溶鋼と酸化物との相互作用に関する研究はいまだ十分には行われていないのが現状である。

本研究においては、減圧下における溶鋼と固体酸化物との相互作用を濡れ性の観点から検討するために溶融鉄合金による種々の固体酸化物の濡れ性を減圧下で測定

し、凝固後の試料界面の状況のEPMAによる観察および化学分析の結果と比較検討を行った。

2. 試 料

2.1 鉄合金試料

測定に用いた鉄合金試料はFe-O, Fe-C, Fe-C-Al合金でその組成をTable 1に示す。

2.2 固体酸化物試料

固体酸化物試料は高純度のAl₂O₃, MgOの焼結体で、測定前にダイヤモンド・ホイール、ダイヤモンド・ペーस्टで入念に研磨後、1100°Cに加熱後、徐冷し、測定

Table 1. Chemical composition of metal sample.

	O (ppm)	C (wt%)	Al (wt%)
Fe-O	135	0.01	0.007
	440	0.01	0.005
	1500	0.01	0.008
Fe-C	49	0.22	0.004
	29	0.76	0.117
Fe-C-Al	32	0.26	0.210

* 昭和62年6月1日受付 (Received June 1, 1987)

* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

*² 大阪大学大学院 (現: 日本鉱業(株)) (Graduate School, Osaka University, Now Nippon Mining Company)

に供した。これら酸化物の組成を Table 2 に示す。

3. 測定装置および方法

3.1 装置

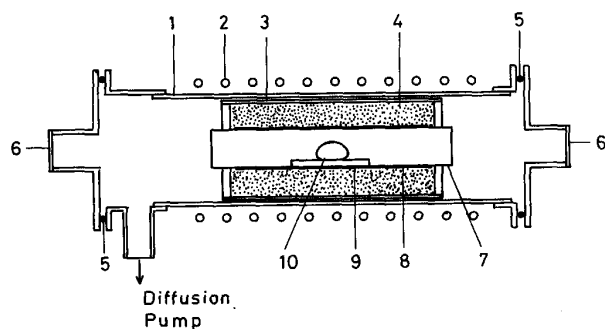
本研究において用いた炉は Mo 管を発熱体とする高周波炉 (10^{-5} mmHg \sim 10^{-2} mmHg) および黒鉛を発熱体とするタンマン炉 (1 \sim 10 mmHg) である。これらの炉の概略図を Fig. 1, Fig. 2 に示す。

3.2 方法

高周波炉による測定では、まずアルミナ管 (25 ϕ \times 22 ϕ \times 120 l) 内においた固体酸化物板 (18 l \times 30 l \times 2 d) 上に円筒状の鉄合金試料 (約 2 g) を置き、炉内を減圧する。

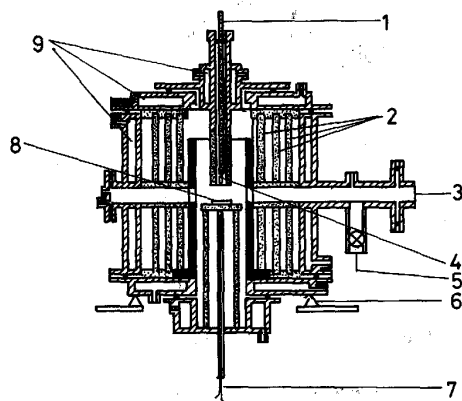
Table 2. Chemical composition of solid oxide (wt%).

	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
Al ₂ O ₃	99.2	—	—	0.1	0.4
MgO	—	98.9	0.3	0.1	0.2



- 1: Silica tube 2: Cu coil 3: Alumina pipe 4: Zirconia shots
- 5: O-ring 6: Observing window 7: Alumina pipe 8: Molybdenum heating element 9: Solid oxide plate 10: Iron alloy drop

Fig. 1. Apparatus for measurement.



- 1: Alumina rod 2: Alumina radiation shield 3: Observing window 4: Iron alloy 5: To vacuum pump 6: Leveller 7: Thermocouple 8: Solid oxide plate 9: Water jacket

Fig. 2. Apparatus for measurement under CO atmosphere.

あらかじめ、水平にセットした望遠レンズ (Takumar 105 mm) を装着したカメラを用いて、酸化物板を水平になるように調整した後、昇温を開始する。試料を 1400°C に約 10 min 保持した後、測定温度まで急速に加熱し、鉄合金試料を溶解する。その後、溶鉄合金滴の形状の変化を所定の時間間隔で撮影する。撮影後炉冷 (約 30 min で室温に到達する) し、試料を切断し凝固鉄合金滴と固体酸化物との界面の状況を EPMA を用いて、観察した。

一方、タンマン炉による測定では、まず固体酸化物板 (28 ϕ \times 4 d) を円型水準器を用いて水平にセットする。約 2 g の直方体状の鉄合金試料を純鉄線 (0.2 ϕ) で試料滴下装置に取りつける。炉内を減圧した後、浄化した Ar ガスを導入し、昇温を開始する。測定温度に到達後約 30 min 保持し、再度炉内を減圧した後、鉄合金試料を固体酸化物板上に置き、溶解後滴の形状の変化を所定の時間間隔で撮影する。凝固後の試料は EPMA による観察に供した。

溶鉄合金の表面張力、固体酸化物との接触角は撮影したフィルム上の滴の形状を万能投影機で 1/1000 mm の精度で読み取り、BASHFORTH と ADAMS の表を用いて算出した。また、付着の仕事は式 (1) に溶鉄の表面張力、溶鉄と固体酸化物間の接触角を代入することによって求めた。

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

ここで W_{ad} : 付着の仕事 (erg/cm²), γ_{LV} : 溶鉄合金の表面自由エネルギー (erg/cm²), θ : 溶鉄合金と固体酸化物との接触角 (°)

4. 結果と考察

4.1 高周波炉による測定

4.1.1 溶融 Fe-O 合金/アルミナ系

Fig. 3 に 1600°C, 4×10^{-5} mmHg の減圧下での溶融 Fe-440 ppmO 合金の表面張力、アルミナとの接触角および付着の仕事の時間変化を示す。表面張力、接触角は時間の経過とともに減少するのに対し、付着の仕事は 700 erg/cm² から 900 erg/cm² に増加後一定の値を示した。一定時間経過後、急冷凝固した試料の O 分析を行った結果、初期 O 量が 440 ppm であつたものが 10 min 後には 837 ppm, 30 min 後には 1113 ppm に増加していることがあきらかとなつた。表面張力、接触角の減少はこの O 量の増加に対応しているものと考えられる。1600°C における溶鉄中の飽和 O 量は 2400 ppm であり、その際の気相の平衡 O₂ 分圧は 6×10^{-9} atm (4.6×10^{-6} mmHg) であるとされている¹⁾。この O₂ 分圧は本

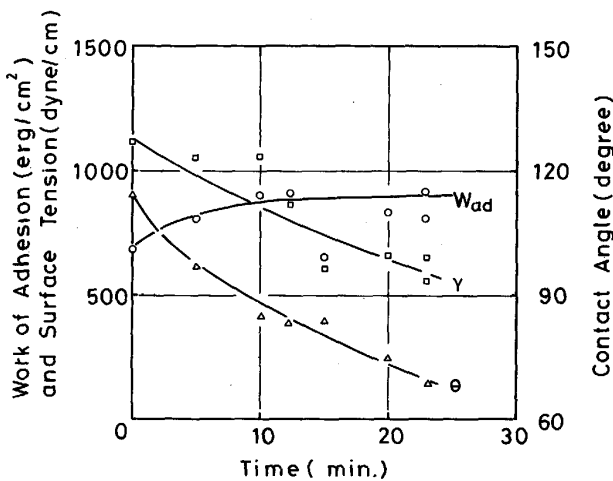
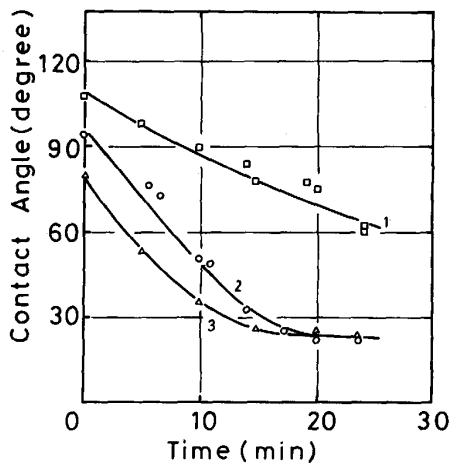


Fig. 3. Changes in surface tension, γ , of molten Fe-440 ppmO alloy, contact angle, θ , and work of adhesion, W_{ad} , between molten Fe-440 ppmO alloy and alumina with time at 1600°C.



1: 4×10^{-5} mmHg 2: 7×10^{-3} mmHg 3: 5×10^{-2} mmHg

Fig. 4. Change in contact angle of molten pure iron on alumina with time under various vacuum pressures at 1600°C.

実験の O₂ 分圧よりも低く、本研究における O 量の増加は気相中の O₂ の溶鉄中への溶解によるものと判断できる。

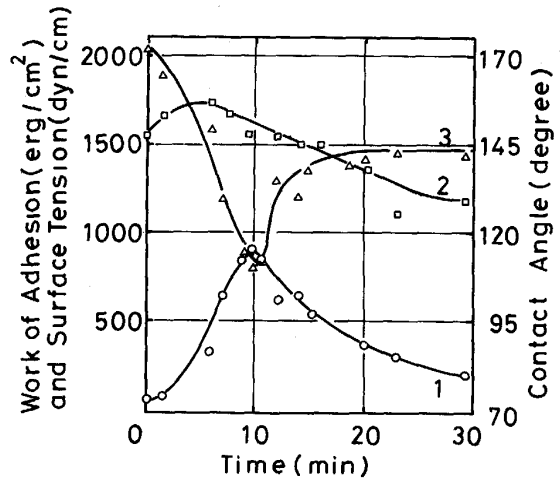
凝固後の試料断面を EPMA によつて観察した結果、鉄とアルミナとの界面において界面層 (X線回折によつてハースナイトであると確認されている) の形成がみられたが、これが付着の仕事の増大 (接触角の減少) の原因であると考えられる。このような界面層の形成による付着の仕事の増大 (接触角の減少) は著者らの一部が以前に報告²⁾ した大気圧下での溶融 Fe-O 合金/アルミナ系においても観察されている。

Fig. 4 に溶融 Fe-440 ppmO 合金とアルミナとの接触

Table 3. Variation of oxygen concentration in Fe-440 ppmO alloy on Al₂O₃ substrate (ppm)*.

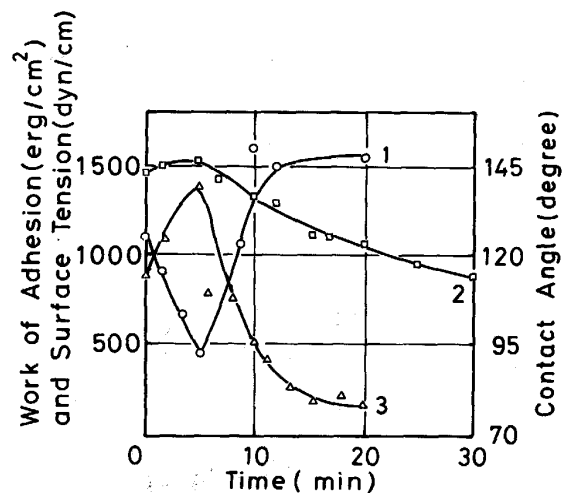
Start	10 min	20 min	30 min	
440	837	1028	1113	Under 4×10^{-5} mmHg
	1085	1385	1680	Under 4×10^{-3} mmHg
	1224	1476	1593	Under 4×10^{-2} mmHg

* Induction furnace was used



1: Work of adhesion between molten Fe-0.22%C alloy and alumina
2: Surface tension of molten Fe-0.22%C alloy
3: Contact angle of molten Fe-0.22%C alloy on alumina

Fig. 5. Changes in surface tension, γ , of molten Fe-0.22%C alloy, contact angle, θ , and work of adhesion, W_{ad} , between molten Fe-0.22%C alloy and alumina under 5×10^{-5} mmHg with time at 1600°C.



1: Work of adhesion between molten Fe-0.22%C alloy and magnesia
2: Surface tension of molten Fe-0.22%C alloy
3: Contact angle of molten Fe-0.22%C alloy on magnesia

Fig. 6. Changes in surface tension, γ , of molten Fe-0.22%C alloy, contact angle, θ , and work of adhesion, W_{ad} , between molten Fe-0.22%C alloy and magnesia under 7×10^{-5} mmHg with time at 1600°C.

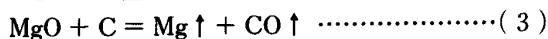
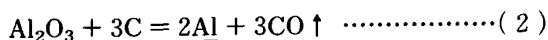
角におよぼす真空度の影響を示す。溶融 Fe-440 ppmO 合金とアルミナとの接触角は圧力の低下にともなつて高い値を示すことがわかる。Table 3 に 10 min, 20 min, 30 min の各時間で急冷凝固させた試料の O 分析の結果を示す。試料中の O 量は同一時間では圧力が高いほど、また同一圧力では時間の経過にともなつて増加していることがわかる。このように接触角の変化は溶鉄中の O 量に依存し、この結果も著者らの一部の以前の報告²⁾ 結果と定性的に良い一致を示している。

4.1.2 溶融 Fe-C 合金/アルミナ, マグネシア系

Fig. 5, Fig. 6 にそれぞれ 1600°C, 10^{-5} mmHg における溶融 Fe-0.22% C 合金の表面張力およびアルミナあるいはマグネシアとの接触角, 付着の仕事の時間変化を示す。

Fig. 5, Fig. 6 の比較からあきらかなように固体酸化物板としてアルミナ, マグネシアを用いた場合にはその傾向はいちじるしく異なっている。

表面張力の値はいずれの酸化物を用いた場合でも初期に増加する傾向がみられ, 5~7 min 後に極大値を示したのち減少するが, その減少は固体酸化物としてマグネシアを用いた場合の方がいちじるしい。Table 4 に所定時間経過後急冷凝固した試料中の酸素分析の結果を示す。溶鉄中の O 量はアルミナ, マグネシアのいずれの場合でも初期 O 量が 49 ppm から 8 min 後にはそれぞれ 24 ppm, 43 ppm に減少し以後増加している。この増加の傾向はマグネシアを用いた場合の方がいちじるしい。このように溶鉄中の O 量の時間変化が用いた酸化物板によつて相違がみられるのは減圧下では(2), (3)式に示す反応が溶融 Fe-C 合金と固体酸化物との間で生ずることによるものと考えられる。



(2), (3)式の反応において, 生成した Al は溶鉄中へ溶解するのに対し, Mg は Mg 蒸気として気相中へ離脱する。したがつて, アルミナ板を用いた場合には(2)式の反応により, 溶鉄中へ溶解した Al が O 量の増加を抑制するものと考えられる。

一方, 接触角, 付着の仕事の値はいずれもアルミナとマグネシアを用いた場合とではいちじるしい相違がみられる。アルミナを用いた場合には 10 min 後に接触角の

最小値および付着の仕事の最大値が観察され, 以後接触角は増大し, 付着の仕事は減少する。これは(2)式の反応が初期の段階で生じたことによるものと考えられる。Al の溶解にともなう接触角の減少については著者らの一部が以前に溶融 Ni/アルミナ系について報告している³⁾。本研究結果とは測定した系および実験条件は異なるが, アルミナの解離にともなつて接触角の減少がみられる点では矛盾しない。接触角の最小値, 付着の仕事の最大値を示したのち, 接触角の増大, 付着の仕事の減少が観察された点については, 溶鉄中の Al の増加にともなつて, (2)式の反応の進行は抑制され, 溶鉄とアルミナとの界面での相互作用が減少することに起因するものと考えられる。これを確認するために, 溶融 Fe-0.26 wt% C-0.21 wt% Al 合金とアルミナ系の測定を試みた。その結果, 表面張力, 接触角はそれぞれ測定時間 (30 min) 中, 1610~1640 dyn/cm, 136~138° とほとんど変化がみられず, 付着の仕事も 420~450 erg/cm² とほぼ一定であつた。また, 溶鉄中の O 量も測定中は 40 ppm と変化しなかつたことから確認された。

マグネシアを用いた場合には, 付着の仕事は初期に最小値を示したのち増加した。これは(3)式の反応によつて溶鉄中の C が消費され, Table 4 に示したような溶鉄中の O 量の変化に対応するものと考えられる。

このように用いた固体酸化物の種類によつて接触角, 付着の仕事のいずれもかなり異なつた挙動を示した。特に付着の仕事は固体酸化物としてアルミナを用いた場合には 20 min 後に 380 erg/cm², 30 min 後に 230 erg/cm² と低い値を示したのに対し, マグネシアを用いた場合には 20 min 後に 1540 erg/cm² となり, 30 min 後にはメタル-ガス-マグネシアの三相界面において肉眼でも明らかかな界面層の形成が観察され, 接触角の値は求められなかつた。減圧下におけるこのような界面層の形成は W. A. ARMSTRONG らによつても報告⁴⁾ されており, これが付着の仕事の増大に寄与しているものと考えられる。

4.2 タンマン炉による測定

タンマン炉による測定は Ar ガス雰囲気中で昇温後減圧にしたため, Ar ガス中の微量の O₂, 炉内耐火物の解離によつて生成した O₂ や炉の漏れによつて混入した O₂ が発熱体である黒鉛と反応し炉内の雰囲気は CO 雰囲気となつているものと思われる。

4.2.1 CO の減圧下における Fe-O 合金/アルミナ系

Photo. 1 に 6 mmHg CO の減圧下におけるアルミナ板上の溶融 Fe-O 合金滴の形状の時間変化を示す。溶鉄中の初期 O 量が 135 ppm よりも少ない試料では Photo. 1 に示したように滴が正常な形状をとらず表面張力, 接

Table 4. Oxygen content in Fe-0.22% C Alloy (ppm).

Oxide	Start	8 min	15 min	30min
Al ₂ O ₃	—	24	74	52
MgO	49	43	116	403

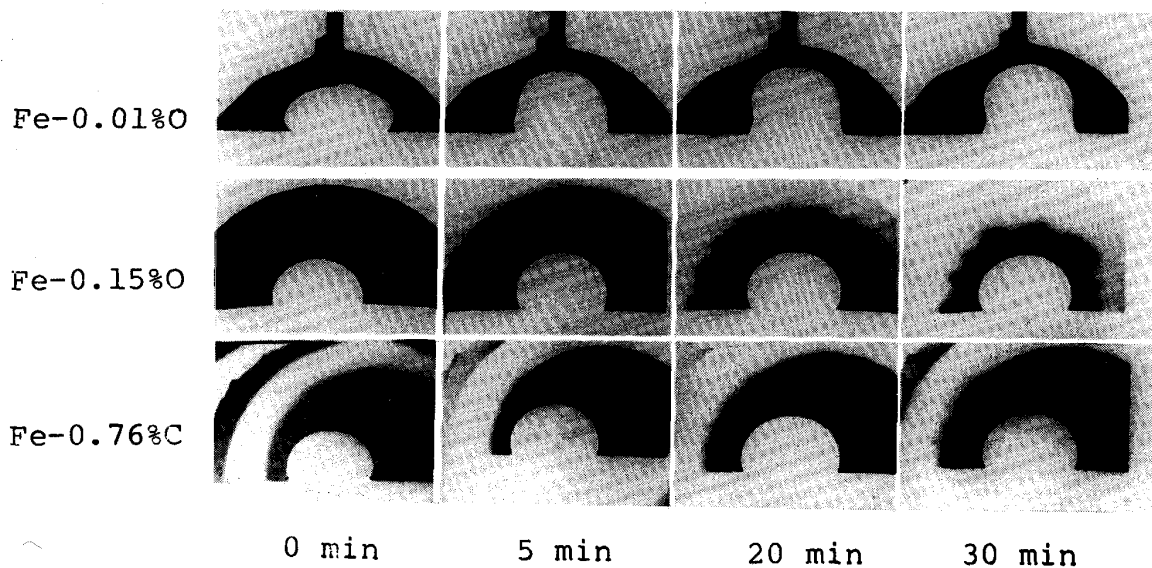


Photo. 1. Changes in shapes of molten Fe-O alloy drop with time at 1600°C.

Table 5. Variation of aluminum concentration in metal sample on Al₂O₃ substrate*.

Metal	Aluminum concentration (wt%)	
	Initial	Final (30 min)
Fe-135 ppmO	0.007	1.420
Fe-1500 ppmO	0.008	0.010
Fe-0.22%C	0.004	0.103
Fe-0.76%C	0.117	0.540
Fe-1.14%C	0.069	0.689

* Tammann furnace was used

触角の値を求めることはできなかつた。これは 6 mmHgCO に相当する雰囲気中の O₂ 分圧が 1600°C では 10⁻²⁰ atm と非常に低く、このような条件では支持台として用いたアルミナの急速な解離が生じ、Al が溶鉄中に溶解したことによるものと思われる。このことは凝固後の試料の Al 分析、および EPMA による観察結果から確認した。凝固後の試料の Al 分析の結果を Table 5 に示す。Table 5 から分かるように、Fe-135 ppmO 合金中の Al 量は測定前には 0.007% であつたものが、測定後には 1.420% に増加しているのに対し、Fe-1500 ppmO 合金中の Al については変化がみられなかつた。また Photo. 2 に示したメタル-ガス界面の EPMA による観察結果から Fe-135 ppmO 合金においてはメタル表面において約 50 μm の厚さで Al が濃化していることがあきらかであるが、一方、Fe-1500 ppmO 合金の表面では Al の濃化は観察されなかつた。

発熱体として用いた黒鉛と気相との平衡は (4)、(5) 式で示される。

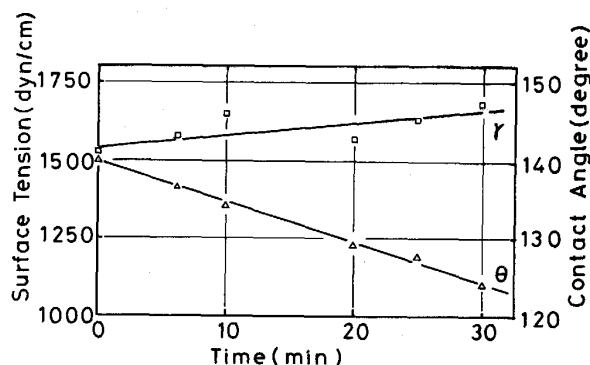
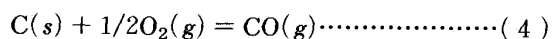


Fig. 7. Changes in surface tension, γ , of molten Fe-1500 ppmO alloy and contact angle, θ , of molten Fe-1500 ppmO alloy on alumina with time at 1600°C.

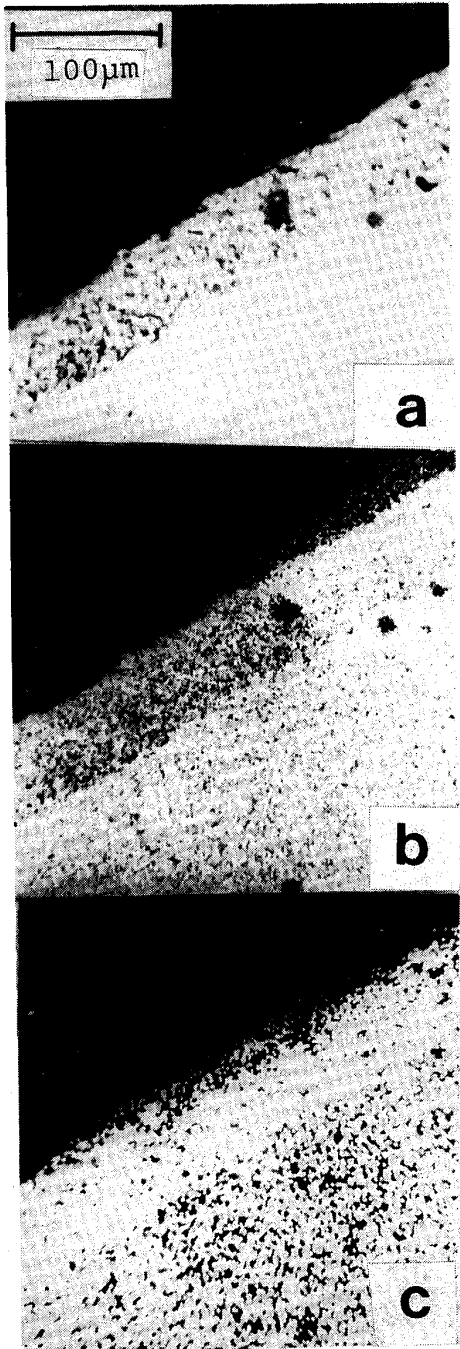
$$\Delta G^\circ = 26700 - 20.95 T^{1)} \dots \dots \dots (5)$$

今、 $P_{CO} = 6 \text{ mmHg} (7.9 \times 10^{-3} \text{ atm})$, $a_c = 1$ として P_{O_2} を求めると $P_{O_2} = 2.5 \times 10^{-20} \text{ atm}$ となる。この O₂ 分圧と平衡する溶鉄中の O 量は DUSTER, CHIPMAN の式⁵⁾ から $3.85 \times 10^{-8} \%$ と計算され、ほとんど零になる。したがつて本研究で用いた試料中の O 量はいずれも平衡 O 量よりも多く、測定時には溶鉄中から気相への O の移行が生ずる。

またアルミナの解離酸素分圧は 1600°C では $2.3 \times 10^{-20} \text{ atm}$ であり、溶鉄中の O 量の減少にともなつて溶鉄とアルミナとの界面でアルミナの解離が生ずる。このために Fe-135 ppmO 合金では Al の増加が観察されたのに対し、Fe-1500 ppmO 合金では測定時間内では溶鉄中の O 量が気相と平衡する濃度まで減少せずアルミナ

の解離が生じなかつたものと考えられる。Fig. 7 に減圧下における溶融 Fe-1500 ppmO 合金の表面張力、接触角の時間変化を示す。表面張力は滴下直後には 1530 dyn/cm であつたものが、30 min 後には 1680 dyn/cm に増加している。溶鉄の表面張力におよぼす O の影響については現在まで多くの研究者によつて測定され、その

程度に差異はあるがいずれの報告^{6)~13)}も O は溶鉄の表面張力を減少させる表面活性元素であるとしている。以前に著者らの一部が H₂/H₂O 雰囲気中で溶鉄の表面張力を測定した結果²⁾から 1530 dyn/cm, 1680 dyn/cm に対応する溶鉄中の O 量を算出するとそれぞれ、90 ppm, 43 ppm となり本研究の測定開始直後および 30 min 後の O 含有量の値、1500 ppm, 240 ppm と比較するといちじるしく低い値が得られる。ところで、GIBBS の吸着式から得られるように溶融 Fe-O 合金と気相とが平衡する場合には溶鉄表面における O 濃度は溶鉄内部の O 濃度よりもいちじるしく高くなる。しかし、気相の O₂ 分圧が溶鉄中の O と平衡する O₂ 分圧よりも低い場合には溶鉄表面から気相中への O の離脱が生ずる。この際に溶鉄表面での O の離脱速度が溶鉄中の O の界面への移動速度よりも速ければ本研究のような非平衡状態における溶鉄表面の O 濃度は平衡状態における表面 O 濃度よりも低くなり、表面張力は見掛け上高くなる。このことが溶鉄中の



a : Composition image
b : X-ray image of Fe(K_α) at the interface
c : X-ray image of Al(K_α) at the interface

Photo. 2. Composition image and X-ray images at Gas/Fe-135 ppmO interface after experiment.

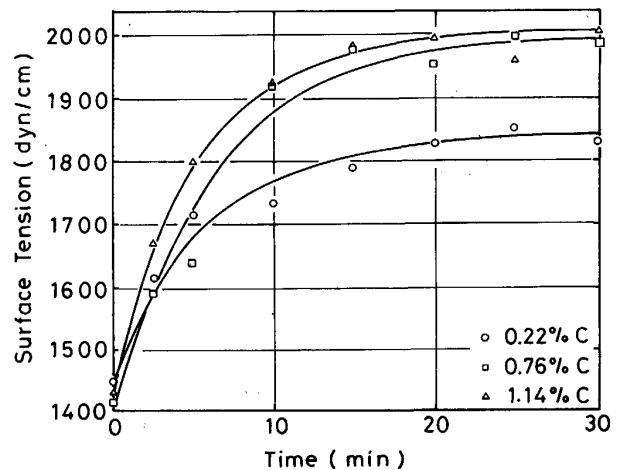


Fig. 8. Change in surface tension of molten Fe-C alloy with time at 1600°C.

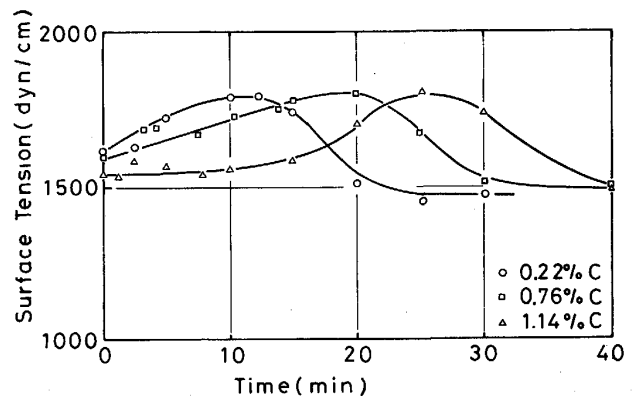


Fig. 9. Change in surface tension of molten Fe-C alloy on magnesia with time at 1600°C.

O濃度が高いにもかかわらず、高い表面張力が得られた理由であると考えられる。

4.2.2 CO 減圧下における溶融 Fe-C 合金/アルミナ, マグネシア系

1600°C, 6 mmHgCO 減圧下における溶融 Fe-C 合金の表面張力の時間変化を Fig. 8, Fig. 9 にしめす。Fig. 8 と Fig. 9 との比較からあきらかなように溶融 Fe-C 合金の表面張力の時間変化は用いた固体酸化物の種類によつていちじるしい相違がみられる。固体酸化物支持台としてアルミナを用いた場合には滴下直後の表面張力が 1430 dyn/cm 程度であつたものが時間の経過にともなつて上昇し 15 min 後にはほぼ一定の値となる。初期 C 量が 1.14% の試料ではその表面張力はほぼ 2000 dyn/cm にも達する。

本測定においては溶鉄合金滴と気相あるいは固体酸化物との反応により溶鉄合金の組成、特に C 量、の経時変化があることおよび減圧下での測定であるため蒸発による滴の重量の変化があるため正確な密度の決定が困難であつた。したがつて本研究においては表面張力の算出の際に必要な溶鉄合金の密度の値はいずれの試料についても以前に求めた溶融純鉄の密度の値¹⁴⁾, 7.17 g/cm³ を用いた。溶融 Fe-C 合金の密度については現在までに多くの研究者^{15)~20)} によつて報告されているがその相違は大きい。初期 C 量が 1.14% の試料の 30 min 経過後の C 量はアルミナを用いた場合には 0.60% であり、この C 量に対応する溶融 Fe-C 合金の密度は測定者によつて絶対値に相違はあるが、溶融純鉄の密度の値より約 1% 低く報告されている。さらに C 量の減少が(2)式によるものとして溶鉄中への Al の溶解を考慮してもこの結果生ずる密度の減少は約 1.3% 程度である。したがつて溶融 Fe-C 合金の表面張力の計算の際に溶融純鉄の密度の値を用いることによる影響はたかだか 2.3% 程度であり、2000 dyn/cm の表面張力の値を約 50 dyn/cm 程度下げることになる。この値、1950 dyn/cm, は測定誤差を考慮すれば著者らの一部が以前に報告した 1600°C における溶融純鉄の表面張力の推算値²¹⁾, 1910±30 dyn/cm, および浮揚溶解法による測定値²²⁾, 1945 dyn/cm, と良い対応を示している。

また Fig. 9 に示したように、固体酸化物としてマグネシアを用いた場合の溶融 Fe-C 合金の表面張力の値はいずれの C 量の試料についても極大値を示したのち、減少の傾向がみられた。この極大値をとるに到るまでに要する時間は C 量の少ない試料ほど短い。これは式(3)の反応によつて溶鉄中の C が消費され、その結果生じた Mg と CO が溶鉄の表面近傍に存在している間は表面近

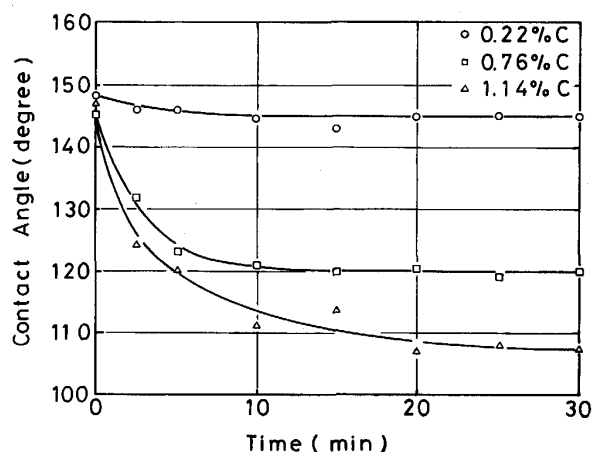


Fig. 10. Change in contact angle of molten Fe-C alloy on alumina with time at 1600°C.

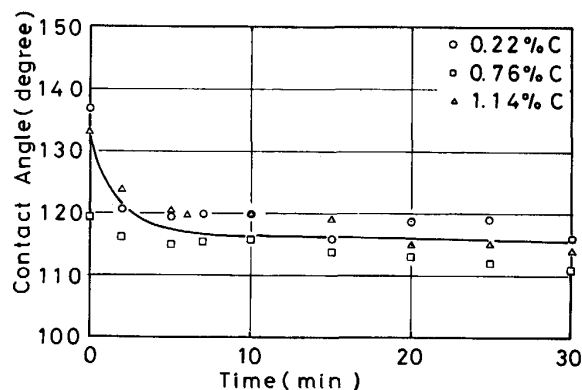


Fig. 11. Change in contact angle of molten Fe-C alloy on magnesia with time at 1600°C.

傍の O₂ 分圧は低く押さえられているが、溶鉄中の C が完全に消費されつくした後は溶鉄の表面近傍の O₂ 分圧の上昇があることによるものと考えられる。

一方、Fig. 10, Fig. 11 からあきらかなように溶融 Fe-C 合金と固体酸化物との接触角の時間変化も固体酸化物の種類によつて大きな相違がある。アルミナとの接触角は溶鉄中の C 量によつてその挙動は大きく異なるのに対し、マグネシアとの接触角は溶鉄中の C 量によらずその経時変化はほぼ同様な傾向を示す。このことは減圧下でかつ気相の O₂ 分圧が低い場合には溶鉄中の C の有無にかかわらず、マグネシアの解離が生ずるのに対し、アルミナの解離には溶鉄中の C が大きく寄与していることを示唆しているものと考えられる。凝固後の試料の化学分析の結果を Table 5 に示す。Table 5 からあきらかなように 30 min 後の試料中の Al 量の増加は初期 C 量の多い試料ほどいちじるしく、式(2)の反応を裏付けている。

5. 結 言

減圧下における溶融合金による固体酸化物(アルミナ, マグネシア)の濡れ性の測定を行った。

1) 同一の系であつてもモリブデンを発熱体とする炉と黒鉛を発熱体とする炉とではその表面張力あるいは接触角の時間変化は大きく異なる。これは黒鉛を発熱体とする炉では減圧下では雰囲気中の酸素と黒鉛との反応により CO 雰囲気になつていたためと考えられる。

2) 気相の酸素分圧がいちじるしく低いタンマン炉による測定では、溶鉄中の酸素量が高い場合でも得られる表面張力の値は従来の報告に比し、いちじるしく高い。これは本実験条件では溶鉄表面から気相への酸素の脱離速度は速く、その際の溶鉄の表面張力は溶鉄中の酸素量によつてのみ規制されるのではなく、気相の酸素分圧の影響も大きいことを示唆している。

3) 溶融鉄合金によるアルミナ, マグネシアの濡れ性の相違は解離した Al は溶鉄中へ溶解するのに対し, Mg は溶解度がほとんどなく, 高い蒸気圧を持つていることによる。

文 献

- 1) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **154** (1943), p. 228
- 2) 荻野和巳, 野城 清, 越田幸男: *鉄と鋼*, **59** (1973), p. 1380
- 3) 荻野和巳, 泰松 斉: *日本金属学会誌*, **43** (1979), p. 871
- 4) W. M. ARMSTRONG and D. J. ROSE: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **227** (1963), p. 1109
- 5) N. N. DUSTER and J. CHIPMAN: *J. Met.* (1951), p. 111
- 6) W. ESCHÉ and O. PETER: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **27** (1956), p. 335
- 7) F. A. HALDEN and W. D. KINGERY: *J. Phys. Chem.*, **59** (1955), p. 557
- 8) B. V. TSAREVSKII and S. I. POPEL: *Izv. VUZ. Chern. Metall.* (1960) **12**, p. 12
- 9) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: *Mém. Étud. Sci. Rev. Métall.*, **58** (1961), p. 517
- 10) G. S. ERSHOV and V. M. BYCHEV: *Russ. Metall.* (1975) **4**, p. 47
- 11) R. N. MURARKA, W.-K. LU and A. E. HAMIELEC: *Can. Metall. Quart.*, **14** (1975), p. 111
- 12) S. I. FILIPPOV and O. M. GONCHARENKO: *Izv. VUZ. Chern. Metall.* (1974) **9**, p. 10
- 13) D. Yu. POVOLOTSKII, A. I. STROGANOV and A. V. PUZUREZ: *Izv. AN SSSR Met.* (1971) **4**, p. 87
- 14) 荻野和巳, 野城 清, 足立 彰: *鉄と鋼*, **59** (1973), p. 1237
- 15) A. A. VERTMAN, S. I. FILIPPOV and A. M. SAMARIN: *Izv. VUZ. Chern. Metall.* (1964) **7**, p. 19
- 16) A. OLSSON: *Scand. J. Metall.*, **10** (1981), p. 263
- 17) L. D. LUCAS: *Mém. Étud. Sci. Rev. Métall.*, **61** (1964), p. 94
- 18) C. BENEDICKS, N. ERIKSSON and G. ERIKSSON: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **3** (1930), p. 473
- 19) E. WIDAWSKI and F. SAUERWALD: *Anorg. Allgem. Chem.*, **192** (1930), p. 145
- 20) 荻野和巳, 西脇 醇, 細谷陽三: *日本金属学会誌*, **48** (1984), p. 1004
- 21) 荻野和巳, 野城 清, 細井千秋: *鉄と鋼*, **69** (1983), p. 1989
- 22) K. NOGI, K. OGINO, A. MCLEAN and W. A. MILLER: *Metall. Trans. B*, **17** (1986), p. 163