

# 炭素飽和Fe-Cu, Fe-Snならびに Fe-S液体合金による黒鉛の濡れ性

田中 敏宏\*・原 茂太\*・岡本 雅司\*<sup>2</sup>

The Wettabilities of Graphite by Liquid Carbon-saturated Fe-Cu, Fe-Sn and Fe-S Alloys

Toshihiro TANAKA, Shigeta HARA and Masashi OKAMOTO

**Synopsis :** The wettabilities of carbon-saturated Fe-Cu, Fe-Sn and Fe-S melts to graphite were measured by the sessile drop method. The works of adhesion of those alloys with graphite are dependent upon the solubility of carbon in those alloys. With an increase in the content of the above alloying elements in liquid alloys, the solubility of carbon and the work of adhesion decrease. This is why the surface-active elements, Cu, Sn and S, are considered to segregate at the interface between the liquid alloys and the graphite as well as at the surface of the liquid alloys. Those segregation phenomena may interfere the wettability of the liquid alloys to the graphite.

**Key words :** wettability ; surface ; interface ; liquid Fe-C-Cu alloy ; liquid Fe-C-Sn alloy ; liquid Fe-C-S alloy ; works of adhesion.

## 1. 緒言

著者らはこれまでに液体Fe-Ni<sup>1)</sup>ならびにFe-Co<sup>2)</sup>合金と黒鉛との濡れ性に関する研究を進めてきた。これらの液体Fe合金と黒鉛との濡れ性に関する情報は、例えば、複合材料の製造や、メタル-セラミックス接合プロセス、溶媒金属か

ら高圧下でダイヤモンドを晶出させるプロセス、さらには鉄鑄物の凝固時の黒鉛の析出過程などを検討する上できわめて重要である。上記の液体Fe-NiならびにFe-Co合金の場合には、Fe高濃度側から合金成分の高濃度側までの全濃度域にわたって炭素が液体合金中に溶解するため固液界面で反応が生じ、その濡れ現象は複雑なものとなる。これまでの研究から、黒鉛基板上で炭素飽和合金を溶解して得られる接触角は必ずしも真の平衡値を与えない、すなわち接触角に履歴現象が認められることなどがわかった。このような反応を伴う界面現象をさらに明らかにするため、本研究では炭素溶解度が高いFeと炭素溶解度をほとんどもたないCu, Sn, Sからなる炭素飽和Fe-Cu, Fe-SnならびにFe-S液体合金の黒鉛への濡れ性を実験的に調べた。特に、Cu, Sn, SはFeに対し表面活性であるため、黒鉛との反応がないこれらの表面活性元素が黒鉛-溶融Fe合金界面でどのような働きをするかについても検討した。

## 2. 実験

### 2・1 炭素飽和合金の黒鉛基板上への滴下実験

実験は静滴法により行い、接触角および表面張力を測定した。実験装置の概略図をFig. 1に示す。炉の発熱体は黒鉛製である。黒鉛基板は鏡面研磨後、アセトン中で超音波洗浄したものを用いた。黒鉛るつぼはFig. 2に示す形状をしており、1)るつぼ、2)試料を滴下する漏斗、3)試料を上から押さえ付ける基板の役割を果たしている。炉内の雰囲気

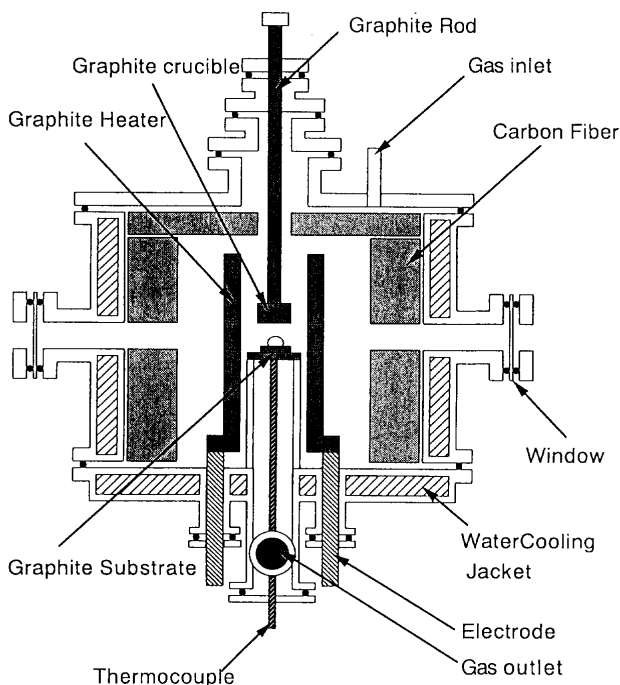


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

平成9年3月21日受付 平成9年7月15日受理 (Received on Mar. 21, 1997; Accepted on July 15, 1997)

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

\* 2 大阪大学大学院生 (現: 石川島播磨重工業(株)) (Graduate Student, Osaka University, now Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd)

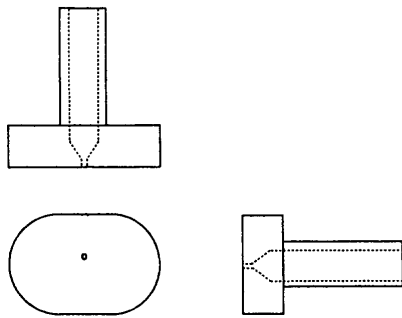


Fig. 2. Shape of Graphite Crucible.

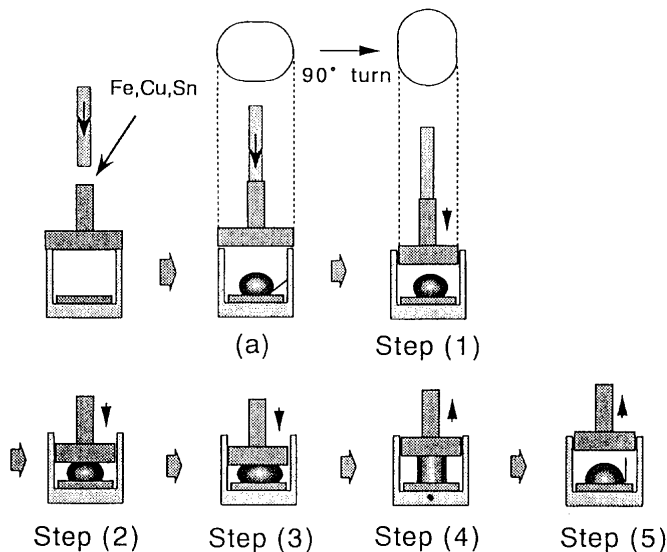


Fig. 3. Procedures determining Advanced Contact Angle and Receding Contact Angle.

は脱水、脱酸したアルゴンガスである。試料の形状の観察は炉の側面の石英ガラス窓から接写レンズを取り付けたカメラにより行った。

炉を1823Kまで昇温し、30分後、黒鉛製押し棒を押し込むことにより試料をるつぼから基板の上に静かに滴下した。液滴が静止したのを確認したのち直ちに側面の窓から試料形状を写真撮影した。現像したフィルムから滴の輪郭を読み取り、Laplaceの式を数値計算によって解き表面張力を求めた。その際、滴の輪郭の座標点から表面張力を算出できるKrylovらのプログラム<sup>3)</sup>を用いた。フィルム上の試料の大きさは試料測定と同じ条件でスケールを撮影し決定した。さらに、滴の左右の接触角を測り、平均の角度を接触角の測定値とした。

## 2・2 炭素飽和Fe合金の黒鉛基板上での前進・後退接触角測定

Fig. 3に前進・後退接触角の測定手順を示す。試料を基板上に滴下した後、黒鉛るつぼを90°回転する(Step(1))。その後、るつぼ底部で液滴をわずかに押さえ、上部接触角が前進接触角となる状態(Step(2))、さらに液滴を押さえ下部の接触角が前進接触角となる状態(Step(3))、るつぼを持ち上げて上部および下部の接触角が後退接触角となる状

Table 1. Experimental results of contact angles at Steps(1)~(5) and surface tension in liquid Fe-Cu-C saturated alloys.

$N_{Cu}$	Contact Angle / deg					Surface Tension / $mNm^{-1}$
	Step(1)	Step(2)	Step(3)	Step(4)	Step(5)	
0	149	—	164	64	92	1603
0.05	161	165	168	88	110	1391
0.1	169	166	168	—	100	1269
0.1	171	161	162	63	96	1269
0.2	172	171	170	151	154	1239
0.2	169	168	169	134	140	1239
0.4	168	171	175	129	152	1132
0.6	166	168	168	96	140	1248
0.6	157	164	167	99	144	1248
0.8	158	166	169	147	142	1190
0.9	145	167	166	162	146	1120
0.95	151	155	165	147	148	1221
1	162	162	165	159	162	1237
1	167	168	170	170	170	1237

Table 2. Experimental results of contact angles at Steps(1)~(5) and surface tension in liquid Fe-Sn-C saturated alloys.

$N_{Sn}$	Contact Angle / deg					Surface Tension / $mNm^{-1}$
	Step(1)	Step(2)	Step(3)	Step(4)	Step(5)	
0	149	—	164	64	92	1603
0.01	125	—	128	—	98	1083
0.02	131	133	134	63	94	896
0.05	127	—	143	—	120	725
0.1	142	151	146	147	142	523
1	160	167	175	171	162	422

Table 3. Experimental results of contact angles at Steps(1)~(5) and surface tension in liquid Fe-S-C saturated alloys.

$N_S$	Contact Angle / deg					Surface Tension / $mNm^{-1}$
	Step(1)	Step(2)	Step(3)	Step(4)	Step(5)	
0.00014	149	—	164	64	92	1603
0.00023	132	149	161	73	85	1489
0.00023	143	133	149	—	96	1489
0.0010	147	155	145	44	75	1482
0.0013	116	126	144	47	75	1322
0.0047	119	134	148	86	115	1291
0.010	128	139	124	90	114	1069
0.023	126	125	126	93	119	984
0.023	115	123	121	83	121	984

態(Step(4))、さらなるつぼを引きあげ液滴上部がるつぼから完全に離れた状態(Step(5))を写真撮影し接触角を測定した。なお、本実験ではStep(1)~Step(5)において観察できる黒鉛基板と液滴下部との間の接触角を測定した。また、以下の文中で述べるStep(1)~Step(5)は全てFig. 3に示す状態を表わしている。

## 3. 実験結果

### 3・1 接触角

炭素飽和Fe-Cu, Fe-Sn, Fe-S液体合金の接触角の測定結果をそれぞれTable 1~3に示す。また、Step(1)~

Step(5)に対する液滴の形状の代表的な写真をFig. 4に示す。Table 1～3に示すように、炭素飽和液体Fe合金と黒鉛基板の間には滴下時の接触角(Step(1)), 前進接触角(Step(3)), 後退接触角(Step(4)), 固液界面を上げたあとの接触角(Step(5))のそれぞれに対し、特に合金元素の濃度が低い領域において違いが見られ、履歴現象が認められる。しかしながら、純液体Cu, 純液体Snと黒鉛の間にはStep(1)～(5)で接触角の変化が見られず履歴現象が生じていないことがわかる。

### 3・2 表面張力ならびに付着仕事

炭素飽和Fe-Cu, Fe-Sn, Fe-S液体合金の表面張力の測定結果をTable 1～3に示す。

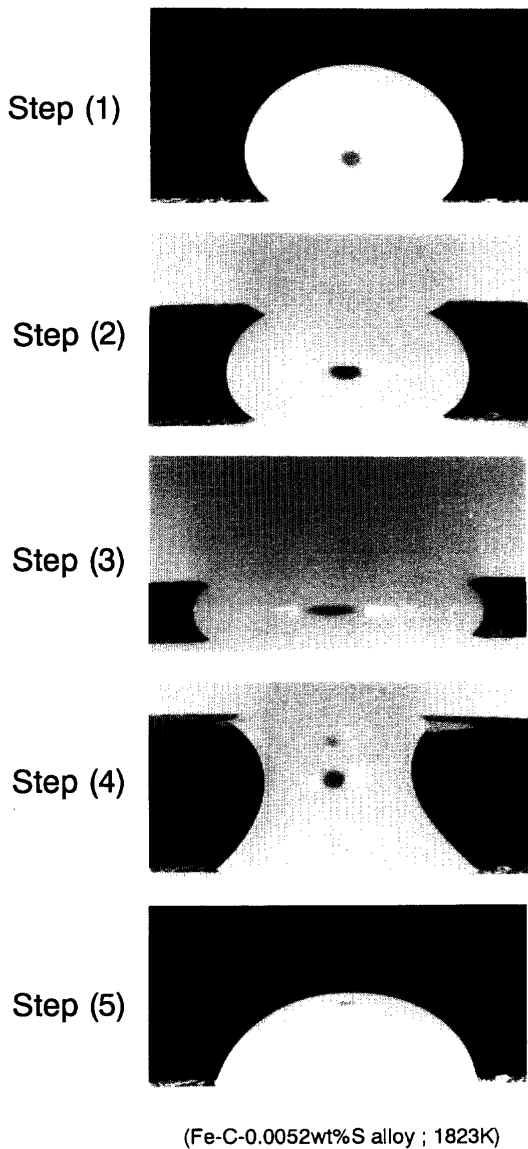
これらの液体合金と黒鉛基板との濡れ性の比較を行う際に、表面張力, 界面張力がそれぞれ異なる系であるため単純に接触角を比較するだけではその濡れ性の差を明確にす

ることはできない。そこで付着仕事の値から合金系による濡れ性の比較を行った。付着仕事 $W_{ad}$ は実験で得られた表面張力および接触角から次のYoung-Dupreの式を用い計算した。

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

ここで、 $\gamma_{lv}$ は液滴の表面張力、 $\theta$ は接触角である。

炭素飽和Fe-Cu, Fe-Sn, Fe-S液体合金の黒鉛基板とのStep(3)とStep(5)に対する付着仕事を求めた結果をFig. 5 (a), (b), (c)に示す。同図から、炭素飽和Fe液体合金の黒鉛基板に対するStep(3)の付着仕事はStep(5)の付着仕事に比べてかなり小さい。またStep(5)の接触角から計算した付着仕事はどの合金系についても液体Fe合金中の合金元素の濃度が増加すると減少し、合金成分の高濃度測ではほとんどStep(3)とStep(5)による付着仕事の差はなく



(Fe-C-0.0052wt%S alloy ; 1823K)

Fig. 4. Typical Shapes of A Liquid Drop at Steps(1)～(5).

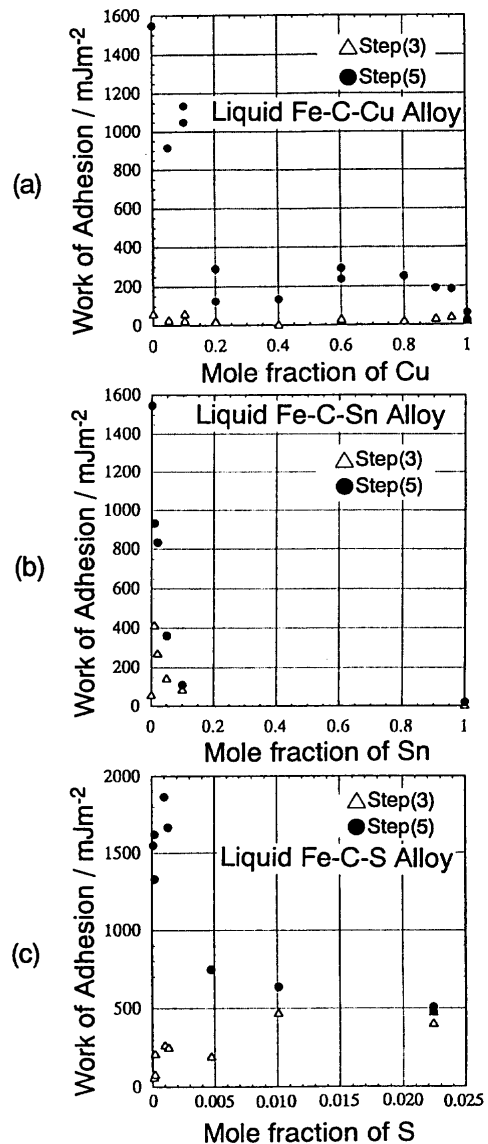


Fig. 5. Change in Work of Adhesions at Steps (3) and (5) with Compositions of Alloying Elements (=Cu, Sn and S) in Liquid Fe-C saturated Alloys.

なることがわかる。

## 4. 考察

### 4.1 接触角の履歴について

本実験では炭素飽和Fe-Cu, Fe-Sn, Fe-S液体合金についてFe高濃度側では接触角に履歴現象が観察された。Table 1～3に示すように液滴の滴下時(Step(1))の接触角と液滴前進状態(Step(3))の接触角はほぼ同じ値を示している。これはFig. 6に示すAksayらのモデル<sup>4)</sup>を用いて次のように考えることができる。Step(1)の状態(Fig. 6の(a))では接触角は液体合金の表面張力 $\gamma_L$ と黒鉛の表面張力 $\gamma_S$ および液体合金-黒鉛基板間の界面張力 $\gamma_{SL}$ との釣り合いから決まる。この滴をStep(3)のように上方から押さえ液滴を前進させた状態(Fig. 6の(b))でも前述の $\gamma_L$ ,  $\gamma_S$ ,  $\gamma_{SL}$ の値は変わらず、その結果接触角も変化しない。したがって、液滴を滴下した状態(Step(1))と前進の状態(Step(3))では観察される接触角が近い値を示すと考えられる。これに対し、Table 1～3ならびにFig. 5(a), (b), (c)に示すように、Step(3)とStep(5)に対する接触角は特にFeの高濃度側で大きく異なっている。炭素飽和液体鉄合金と黒鉛基板との濡れに関しては、液体鉄合金は炭素で飽和しているため、マクロな観点からは黒鉛は液滴に溶解しない。しかしながら、表面に関わる現象は数原子層程度の厚さの界面層における現象がマクロな表面現象を支配しており、平衡状態に対する微視的観点からは、炭素原子は基板と液滴の間で相互移動し、この原子の相互移動の大小が付着仕事の大小という形で観察されると考えられる。そのため、液滴と接した基板の表面(界面)と、液滴とは直接接していない基板表面とは厳密には異なっていると考えられる。そのため、一度固液界面を拡げたあとの状態(Step(5), Fig. 6の(c))では液体の表面張力、液体合金-黒鉛基板間の界面張力はFig. 6の(a), (b)の状態と変わらないが、黒鉛基板表面は液体合金によつ

て飽和されることから表面エネルギーが変化し、Fig. 6(b)(Step(3))とFig. 6(c)(Step(5))では、これらの表面張力、界面張力の釣合の関係は、その力の起点となる液滴の周辺部と基板表面との接点において違いが生じると考えられる。この現象は黒鉛基板上で溶解している液滴の接触角(特にStep(1)からStep(3)の状態)は、時間と共に平衡値に向かうことを意味するが、固体黒鉛内の合金成分の拡散が遅いので実験時間内では変化は認められない。以上が、Aksayらによる接触角の履歴現象に対するモデル<sup>4)</sup>であり、前報<sup>1)</sup>のFe-C-Ni系合金の場合と同様に、本合金系に対しても実験結果をこのモデルを用いて説明できる。

接触角に履歴現象がある場合、平衡接触角は前進接触角と後退接触角の平均値として与えられる。Table 1～3に示すように、いずれの合金系においてもStep(5)の接触角が前進接触角(Step(3))と後退接触角(Step(4))のほぼ中間の値を示している。このことからStep(5)の接触角が平衡接触角を表わしていると考えられる。

### 4.2 炭素飽和Fe-Cu, Fe-Sn, Fe-S液体合金と黒鉛の濡れ性を支配する因子

前節で述べたように、炭素飽和液体鉄合金と黒鉛基板との付着仕事は界面近傍の炭素原子の平衡状態におけるミクロな相互移動現象が基本になっていると考えられる。その際、液滴中のCu, Sn, Sは表面吸着成分であるため、液滴と黒鉛基板間における炭素原子の相互移動を阻害すると考えられ、また、後述のようにこれらの溶質成分の濃度が高いほど、炭素飽和溶解度は低下し、表面を覆う炭素原子の量も減少する。Fig. 5(a), (b), (c)に示すように、Cu, Sn, Sの濃度が増加すると平衡接触角であると考えられるStep(5)に対する付着仕事は急激に減少するが、S, Sn, Cuの順に添加量に対し付着仕事を減少させる割合が大きいことがわかる。これはFeと黒鉛の相互作用に影響する程度がS>Sn>Cuの順に小さくなっていることと対応している。そこで、次式に示す液体Fe-X-C系における炭素飽和状態のC-X間の相互作用係数 $\omega_c^{(X)}$ <sup>(5,6)</sup>を用いて、炭素飽和溶解度の計算を行った。

$$\omega_c^{(X)} = - \left( \frac{\partial \ln N_c}{\partial N_X} \right)_{a_c=1} \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 $N_c$ は炭素の飽和溶解度、 $N_X$ は合金成分Xの濃度である。相互作用係数 $\omega_c^{(X)}$ の値はSchenckら<sup>5)</sup>によれば、 $\omega_c^{(S)} = 4.96$ ,  $\omega_c^{(Sn)} = 3.47$ ,  $\omega_c^{(Cu)} = 1.55$ である。 $\omega_c^{(X)}$ の値が正で、その絶対値が大きいほど合金成分Xの濃度上昇に伴って炭素飽和溶解度が減少する。これらの相互作用係数 $\omega_c^{(X)}$ の値と上式を用いて、本実験で用いた試料中のCu, Sn, Sの濃度に対する炭素飽和溶解度をそれぞれの系について計算した。

上で求めた炭素飽和溶解度と付着仕事の関係をFig. 7に示す。炭素飽和Fe-Cu系, Fe-Sn系, Fe-S系のいずれの場合

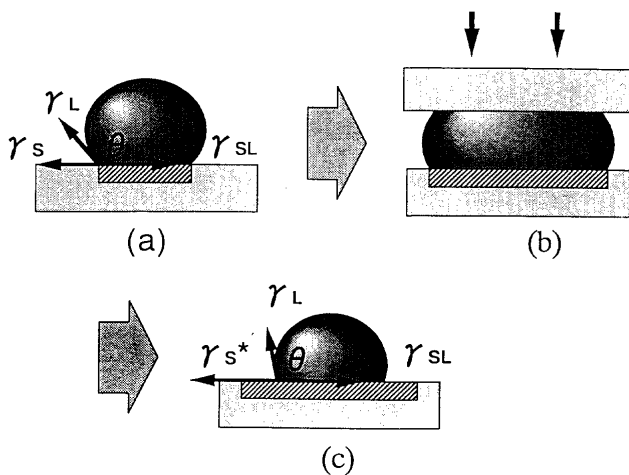


Fig. 6. Explanatory Figure of Wetting by Aksay's Model.

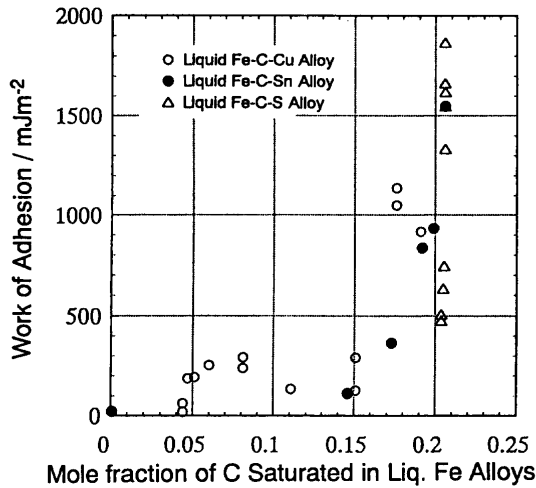


Fig. 7. Change in Work of Adhesion at Step (5) with Saturated Composition of Carbon in Liquid Fe-C saturated Alloys.

もほぼ同じ曲線上で付着仕事を炭素飽和溶解度を用いて整理できることがわかった。しかしながら、Cu, Sn, Sなどの合金成分の濃度が高く  $N_c = 0.15$  程度までの炭素飽和溶解度が低い領域では付着仕事は低い値を示す。この理由をCu, Sn, SがFe液体合金に対し表面活性であり、表面偏析することと対応させて検討した。Tanakaら<sup>7,8)</sup>はButlerの式<sup>9)</sup>を利用したSpeiserら<sup>10)</sup>のモデルに基づいて様々な2元系液体合金の表面張力ならびに表面単原子層中の合金成分の濃度を純成分のモル体積および表面張力の値<sup>11)</sup>ならびに熱力学データ<sup>12,13)</sup>から計算しており、その計算方法を用いてFe-Cu系、Fe-Sn系の表面張力および表面層中のCu, Snの濃度を計算した。その結果をこれまでに報告されている液体Fe-Cu, Fe-Sn 2元系合金の表面張力の値<sup>14,15)</sup>とともにFig. 8 (a), (b)に示す。同図に示すように、液体Fe中にわずかにCu, Snが存在するだけでその表面Cu, Sn濃度はきわめて高くなる。これはCu, Snの表面張力がFeに比べ低く、Fe中におけるCu, Snの活量が高いためであると考えられる<sup>7)</sup>。本実験では炭素飽和Fe合金を用いており、前述のように、 $\omega_c^{(X)}$  ( $X = \text{Cu, Sn, S}$ )の値が正であることから、Cu, Sn, Sの活量が炭素によって上昇するため、Fe-Cu2元系、Fe-Sn2元系、Fe-S2元系の場合よりもCu, Sn, Sの表面濃度がさらに高くなっていると考えられる。このように、Cu, Sn, Sなどの合金成分の表面偏析が液体合金-黒鉛基板間で生じ、界面にCu, Snが存在すれば液体Fe合金と黒鉛基板との接触が妨げられ、付着仕事を低下させていると考えられる。そこで、溶融純Feの付着仕事  $W_{ad}^{(Fe)}$  と溶融純Cuまたは純Snの付着仕事  $W_{ad}^{(X)}$  ( $X = \text{Cu or Sn}$ ) ならびにCuまたはSnの界面被覆率  $\Theta_x$  を用いて溶融合金の付着仕事  $W_{ad}^{(alloy)}$  を次式に示すように定義し、 $W_{ad}^{(Fe)}$ ,  $W_{ad}^{(X)}$ ,  $W_{ad}^{(alloy)}$  の実験結果から、溶融合金と黒鉛基板間の界面における界面被覆率  $\Theta_x$  を求めた。

$$W_{ad}^{(alloy)} = (1 - \Theta_x) W_{ad}^{(Fe)} + \Theta_x W_{ad}^{(X)} \dots\dots\dots (3)$$

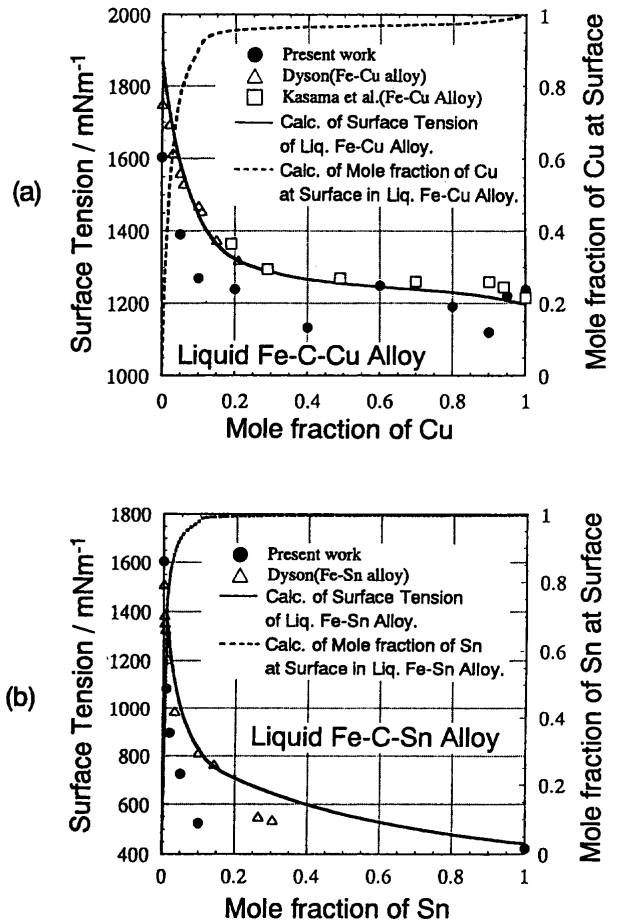


Fig. 8. Change in Surface Tension and Composition of Alloying Elements (=Cu (a) and Sn (b)) at Surface Monolayer in Liquid Fe-C-Cu, Fe-Cu, Fe-C-Sn and Fe-Sn Alloys with Composition of those Elements in the Bulk.

$$\Theta_x = \frac{W_{ad}^{(alloy)} - W_{ad}^{(Fe)}}{W_{ad}^{(X)} - W_{ad}^{(Fe)}} \dots\dots\dots (4)$$

得られた結果をFig. 9 (a), (b)に示す。同図に示すように、Cu, Snの濃度が高い領域では、表面同様、界面もこれらの溶質元素で被覆されていることがわかる。ここで、これらの溶質元素の濃度が低い領域における界面の被覆状況をさらに検討するために、Fig. 8 (a), (b)に示す表面被覆率とFig. 9 (a), (b)の界面被覆率を比較した結果をFig.10(a), (b)に示す。同図に示すように、同じバルクのCuまたはSn濃度に対して、表面被覆率を比べると界面におけるこれらの溶質元素の被覆率が低いことがわかる。これは、バルクのCuまたはSn濃度が低い領域では、表面および界面において相対的にFeの被覆率が増加するが、特に界面においては基板である炭素とFeとの相互作用の影響で、CuやSnの界面偏析が幾分疎外され、表面被覆率に比べて界面被覆率が低下しているためと考えられる。

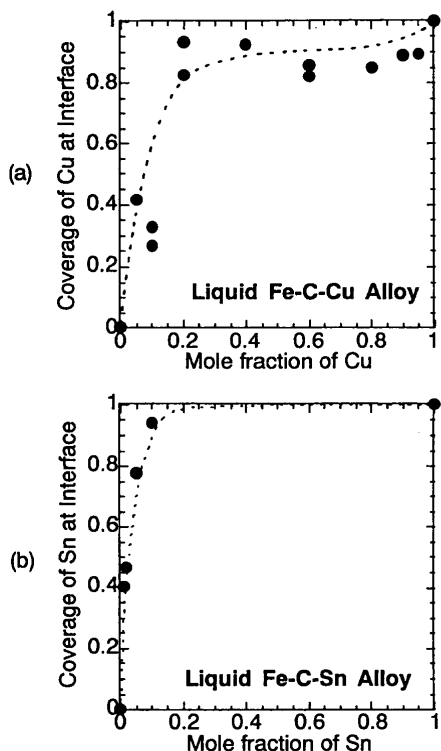


Fig. 9. Change in the Coverage of Cu or Sn at the (a),(b) Interface between Liquid Iron Alloy and Graphite Substrate with Composition of those Elements in the Bulk.

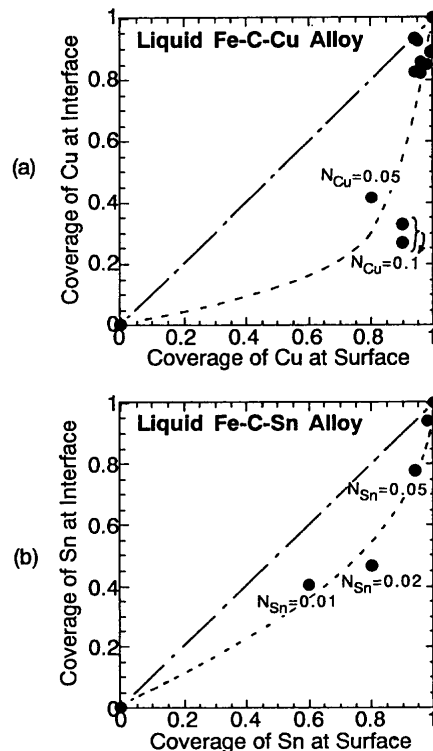


Fig. 10. Comparison of the Coverage of Cu or (a),(b) Sn at the Interface between Liquid Iron Alloy and Graphite Substrate with that at the Surface of Liquid Iron Alloy.

## 5. 結言

本研究では、炭素飽和Fe-Cu、Fe-SnおよびFe-S液体合金による黒鉛の濡れ性について、1823Kにおいて接触角ならびに表面張力の測定を静滴法を用いて行った。得られた結果をまとめると以下の通りである。

(1)炭素飽和Fe-Cu、Fe-SnおよびFe-S液体合金の黒鉛に対する接触角は前進と後退では大きく異なり、接触角には履歴現象が認められる。

(2)炭素飽和Fe-Cu、Fe-SnおよびFe-S液体合金による黒鉛の付着仕事は液体合金の炭素飽和溶解度を用いて整理でき、炭素飽和濃度が増加するほど、付着仕事が減少する。

(3)炭素飽和液体Fe合金に対し表面活性であるCu、Sn、Sは、液体合金の表面に偏析するだけでなく、液滴-黒鉛基板界面にも過剰に偏析し、これらの成分の高濃度域では液体合金と黒鉛の濡れが妨げられると考えられる。

(4)バルクのCuまたはSn濃度が低い領域では、表面および界面において相対的にFeの被覆率が増加し、特に界面においては基板である炭素とFeとの相互作用の影響で、CuやSnの界面偏析が幾分疎外され、表面被覆率に比べて界面被覆率が低下していると考えられる。

(5)Cu、Sn、Sは炭素飽和液体Fe合金に対し表面活性で

あり、炭素飽和液体Fe合金の表面張力を低下させる。

## 文 献

- 1) 原 茂太, 渡辺雅信, 野城 清, 荻野和己: 日本金属学会誌, 58 (1994), 330.
- 2) S.Hara, K.Nogi and K.Ogino: Proc. Intern. Conf. HIGH TEMPERATURE CAPILLARITY, Smolenice Castle, ed. N. Eustathopoulos, (1994), 43.
- 3) A.S.Krylov, A.V.Vvedensky, A.M.Katsnelson and A.E. Tugovikov: J.Non-Cryst. Solids, 156-158 (1993), 845.
- 4) I.A.Aksay, C.E.Hoge and J.A.Pask: J.Phys. Chem., 78 (1974), 1178.
- 5) V.H.Schenck, M.G.Frohberg and E.Steinmetz: Arch.Eisenhüttenwes., 30 (1959), 477.
- 6) F.Neumann, H.Schenck and W.Patterson: Giesserei, 23 (1959), 1217.
- 7) T.Tanaka and T.Iida: Steel Res., 65 (1994), 21.
- 8) T.Tanaka, K.Hack, T.Iida and S.Hara: Z.Metallkd., 87 (1996), 380.
- 9) J.A.Butler: Proc. R. Soc. (London) A, 135A (1932), 348.
- 10) K.S.Yeum, R.Speiser and D.R. Poirier: Metall. Trans.B, 20B (1989), 693.
- 11) T.Iida and R.I.L. Guthrie: The Physical Properties of Liquid Metals, Clarendon Press, Oxford, (1988), 71; 134.
- 12) L.Kaufman: Calphad, 2 (1978), 117.
- 13) H.D.Nuessler, O. von Goldbeck and P.J. Spencer: Calphad, 3 (1979), 19.
- 14) 笠間昭夫, 乾 隆信, 森田善一郎: 日本金属学会誌, 42 (1978), 1206.
- 15) B.F.Dyson: Trans. Metall. Soc. AIME, 227 (1963), 1098.