

熔融金属の多孔質酸化物への浸透挙動

松下 泰志*・向井 楠宏*

Penetration Behavior of Molten Metal into Porous Oxides

Taishi MATSUSHITA and Kusuhiko MUKAI

Synopsis : This paper reviews recent developments on experimental methods and results of molten metal penetration into porous media and its theoretical achievements. Several selected topics are focused on, including experimental procedure, threshold pressure, penetration behavior, time dependence of penetration height, etc. studied by authors. And several interesting results of some researcher, including spontaneous penetration, influence of atmosphere or surface treatment on the penetration behavior are also highlighted. On the experimental method, authors have recently developed a new observation method of penetration of molten metal into porous refractory. The penetration behavior was observed by using X-ray radiographic apparatus. On the theoretical achievements, the data for penetration height were analyzed based on a capillary model in which a labyrinth (or tortuosity) factor was introduced, that is, a modified capillary model. The penetration behavior of molten metal was predictable based on penetration behavior of mercury. And some countermeasures to suppress or accelerate the penetration of molten metal into porous media was suggested.

Key words : penetration; infiltration; molten metal; porous oxide refractory; capillary model; labyrinth factor; steel refining; metal matrix composite.

1. はじめに

液体の多孔質体への浸透現象は濡れ性が良い系（多孔質体と浸透液体の接触角が 90° 以下）、濡れない系（接触角が 90° 以上）の場合のいずれにおいても、工学的な問題に深く関わっている。濡れ性が良い系に関して言えば、土壤水の挙動に見られるような自然界における浸透現象、鉄鋼製錬に関して言えば、耐火物中への溶融スラグの浸透などが挙げられる。材料プロセスにおける濡れない系の浸透現象に関して言えば、耐火物中への溶融金属の浸透が挙げられる。例えば、アルミニウム製錬の際のAlの耐火物中への浸透は、Alの損失、歩留まりの低下につながる。また、二次精錬において取鍋内の溶鋼へのガス吹込みのために使用するポーラスプラグ用れんがへの溶鋼の浸透はポーラスプラグの寿命を短くする一因となる。そのため、通気率を保った上で、溶鋼の浸透を抑える必要がある。この他、ポーラスれんがのモールドを用いた鋳造の場合も、溶融金属のモールドへの浸透の抑制、湯を注いだときに取り込まれたガスの排出（通気率の確保）の必要がある。また、逆に、セラミックスと金属の複合材料であるMetal Matrix Composite (MMC)の作製などの場合は、溶融金属ができるだけ気孔部分に浸透することが望ましい。このように、浸透現象は多くの事象に関わる、重要な問題である。

これらの問題を理論的に扱う際に注意しなければならないことは、同じ浸透現象でも濡れ性が良い系と濡れない系

では取り扱いが異なるということである。濡れ性が良い系においては毛管現象により自発的に浸透が起こるのに対し、濡れない系の場合は、圧力を印加しなければ浸透が起こらない。そのため、浸透に関する理論的取り扱いも異なってくる。これまでに、濡れ性が良い系に関しては多くの研究がなされてきたが、濡れない系における系統的な取り扱い、理論的な説明というものはあまり為されていない。これまでに論じられてきた濡れない系における浸透現象の解析は、濡れやすい系における場合の理論をそのまま取り入れたものが多い。これは、濡れない系の扱いは濡れ性が良い場合に比べ取り扱いが難しくなるため、濡れやすい系の場合の理論をそのまま近似的に適用しているものと思われる。

また、解析の難しさに加え、溶融金属を取り扱う場合は、高温において圧力を印加する必要があるなど、実験自体も難しくなるためか、研究の数が少ない。特に定量的に取り扱ったものは著者らの研究を含めても数件しか見当たらない。冒頭に記したように、濡れない系における浸透現象を取り扱うことが多いにもかかわらず、十分に研究が為されているとは言い難い。しかし、近年いくつかの興味深い報告が為されているので、これらをもとに、拙稿では濡れない系における浸透現象について整理してみることにする。

2. 実験方法

先に述べたように、濡れない系における浸透実験の場合、液体に圧力を印加しなければ浸透が起らないため、実験が難しく、各研究者とも実験方法に工夫を凝らしている。

実験の一例として、セラミックス球をパックした多孔質体中への溶融金属の浸透を取り扱った一連の研究がある¹⁻⁸⁾。これらの研究は、基本的には金属とセラミックスの複合材料である MMC の作製プロセスの改善を目的としている。そのため、浸透を促進する方法、また、浸透させるために必要な印加圧力を小さくすることを目的としている。従来の研究では、浸透させる溶融金属として、Al, Al-Pb 合金, Ag を用いている。また、多孔質サンプルには SiC, TiC, Al₂O₃ (α -アルミナ) 球を石英管に詰めたものを用いている。これらの金属、多孔質体とガスチャンバーを用いて、ガス圧を高くすることによって溶融金属をポーラスサンプル中へ浸透させている。一定時間（浸透時間）、圧力を保持し、溶融金属を浸透させ、その後圧力を大気圧に戻し、サンプルを冷却後、浸透深さを測定した。

また、浸透現象に影響を与える因子として (1) 粒子 (大きさ, 形, 体積), (2) 浸透させる溶融金属 (表面張力, 粘度), (3) 固/液界面 (接触角), (4) 実験条件 (印加圧力, 印加時間, 温度, 雰囲気) を考慮に入れている。実験においてこれらの条件を変え、それぞれの影響を調べている。しかし、上記の実験方法では、解析が可能なデータを得るために印加圧力あるいは浸透時間を一定にする必要がある。また、冷却後にサンプルを解析するため、溶融金属の浸透高さが、大気圧に戻してから金属が凝固するまでの間に低くなっている可能性があるなどの問題点が挙げられる。

これに対して、著者らが行った X 線透過装置を用いた方法⁹⁻¹⁵⁾ は実験条件の自由度が高く、浸透現象を直接観察できるため、これまでに得る事が困難であった情報も得ることができる。著者らは二次精錬において取鍋にガスを吹き込むためのポーラスプラグのれんが部分への溶鋼浸透の抑制を最終的な目標として、浸透を抑制するための指針を与えることを試みた。

著者らは溶融金属として、水銀、銀、銅を用いた。また多孔質サンプルとして Al₂O₃ 系の、3 種類のポーラスれんが、および直線状キャピラリーを有するサンプル (3 種類の径) を用いた。れんが中への溶融金属の浸透現象の観察は X 線透過装置を用いて行った。その概略図を Fig. 1 に示す。

銀、銅を用いた浸透実験の場合、炉内に Ar ガスを 180~200 mL/min 流した。実験温度は水銀、銀、銅の場合、それぞれ室温 (298K), 1273K, 1843K とした。浸透させる金属を大きなつぼにセットし、大きなつぼの内側にこれとは別の底に円柱状の貫通孔 ($\phi 8$ mm) を有した小さなつ

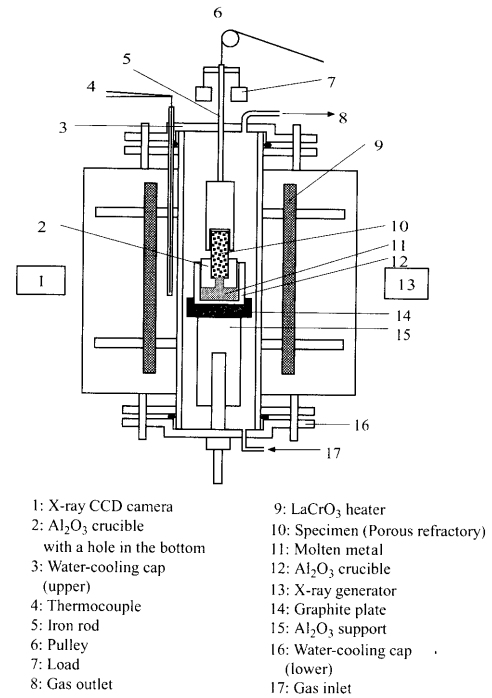


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for directly observing the penetration of molten metal into porous brick.

ぼを組合わせた。さらにその小さなつぼの中に耐火物サンプルをセットした。実験温度に到達後、おもりによって溶融金属に圧力をかけ、大きなつぼ内にセットされた溶融金属は小さなつぼの底の貫通孔を通して小さなつぼの中にセットされた耐火物の底に接触、多孔質れんがサンプル内部に浸透させた。溶融金属のサンプル中への浸透挙動を X 線透過装置を用いて直接観察し、浸透状況をビデオテープに録画した。また、録画した映像をビデオプリンタで印刷し、溶融金属の浸透高さを測定した。

この実験方法の特徴は、浸透挙動を連続的に、直接、その場観察できるところにある。本研究以前は、印加圧力を一定にして、浸透時間を変化させるか、浸透時間を一定として、印加圧力を変化させるしか方法がなかった。また、サンプルを冷却後切断し、浸透高さを測定する方法をとっていた。そのため、実際に実験時の温度、印加圧力において浸透したものなのか否か、判断しかねる状態であった。X 線透過装置を用いた実験方法では、浸透の様子を詳しく観察することができるうえ、実験温度における浸透をその場観察でき、しかも印加圧力、浸透時間とも自由に変化させることができる。

3. 臨界圧力 ($\theta > 90^\circ$ の場合)

濡れない系の場合、すなわちポーラスれんがと溶融金属のように多孔質体とそれに浸透する液体の接触角 θ が 90° より大きい場合、浸透させる液体に対して圧力を印加しな

Table 1. Average diameter of particles and results of the infiltration experiments at 750°C⁵⁾.

Particulates	Sample	Average diameter of particulate [μm]	Metal	Threshold pressure ΔP _c [10 ⁵ Pa]
SiC	A	7.5	Al	21.70
	B	13		12.35
	C	26		6.90
	D	30		6.50
	E	44		4.80
	F	51		4.05
	F	51		Al-1wt%Pb
	G	156	Al	1.95
Al ₂ O ₃	H	20	Al	10.50
TiC	I	31	Al	5.50
	I	31	Al-1wt%Pb	3.90

ければ浸透は起こらない。そのため、どの程度圧力を印加すれば浸透が始まるのかという点に興味をもたれる。濡れ性が悪い系において液体を浸透させるために必要な最低の印加圧力のことを臨界圧力 (Threshold pressureあるいはCritical pressure) と呼ばれている。

浸透させる金属としてAl (純度99.98%以上) およびAl-Pb合金を、多孔質サンプルとして石英管にSiC, TiC, Al₂O₃ (α-アルミナ) 球を詰めたサンプルを用いた系⁵⁾における臨界圧力を Table 1 に示す。Table 1 からわかるように、臨界圧力ΔP_cは、粒子の径が大きくなるほど低い。

浸透実験の結果は流体力学の観点から解釈されることが多い。その一例を以下に示す⁵⁾。

見かけの浸透速度 v_0 , 多孔質体固有の通気率 k , 浸透させる液体の粘度 η , 圧力勾配 dP/dx を用いると、次式の関係が成り立つ (Darcy の式)。

$$v_0 = -\frac{k}{\eta} \frac{dP}{dx} \dots\dots\dots (1)$$

また、真の浸透速度 dx/dt と粒の体積占有率 V_p を用いると、

$$v_0 = (1-V_p) \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (2)$$

と表せる。よって求められる浸透高さ h と浸透時間 t (あるいは印加圧力 ΔP_0) との関係は、

$$h = \left[\frac{2kt\Delta P_0}{\eta(1-V_p)} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (3)$$

となる。この式から、印加圧力一定のもとで実験を行えば、浸透高さは時間の1/2乗に比例し、浸透時間を一定にし、印加圧力を変化させた場合は、浸透高さは印加圧力の1/2乗に比例することがわかる。多くの研究者が浸透速度の解析を行う際この関係を使用している¹⁶⁻²²⁾。

Alonso ら⁵⁾は臨界圧力を求めるために、(3)式を用いて、すなわち $\Delta P_0 = ah^2 + b$ の形で結果を整理している。ここで

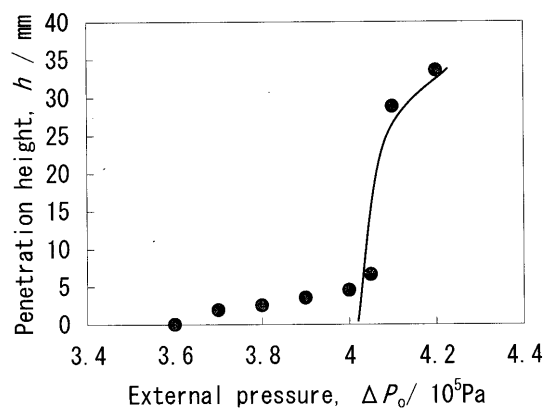


Fig. 2. Infiltration height as a function of applied pressure (infiltration time:120 s; T=750°C) for SiC particles, infiltrated with pure aluminum 99.98 wt%⁵⁾.

a, b は定数で、 b が臨界圧力になる。低圧における浸透高さがこの曲線にのらない場合は、高压側 (浸透高さ変化の圧力依存性が大きな部分) だけのデータを用い、それを $h=0$ まで外挿し、臨界圧力を求めている (Fig. 2)。

また、臨界圧力 ΔP_c の解析には次式を用いている。

$$\Delta P_c = 6\lambda\sigma \cos\theta \frac{V_p}{(1-V_p)D} \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 D : 平均粒子径、 λ : 多孔質体の形状係数、 σ : 浸透させた溶融金属の表面張力、 θ : 浸透させた溶融金属と多孔質体の接触角である。臨界圧力の実験値から形状係数 λ を求め、臨界圧力の実験式を求めた。逆に、(4)式から臨界圧力を予測するためには λ の値を知らなければならない。一般的に、特にポーラスレンがのような気孔が不均一なものの場合、 λ の正確な値を知ることは困難であり、(4)式から ΔP_c を求めることは現実的ではない。

臨界圧力は、(4)式とは別の形として、多孔質体の気孔を円筒状の毛細管と見なし、毛細管半径のかわりに気孔半径を用いると、次のようにも表すことができる^{9,10)}。

$$\Delta P_c = |2\sigma \cos \theta / r_{\max}| \dots \dots \dots (5)$$

ここで、 r_{\max} は多孔質体の最大気孔径である。球をパッキングした多孔質体の場合、この r_{\max} の値を求めることが困難であるため、Alonsoら⁵⁾ は、(4) 式によって評価しているが、著者らはまず、X線透過装置を用いて、熔融銀を用いた場合の浸透挙動を観察し、 ΔP_c の実験値を求め、 r_{\max} の値を求めた。その後、その径を用いて、その他の金属の場合の臨界圧力を計算した^{12,13)}。(5) 式を用いて算出した臨界圧力と実測値とは比較的良好一致が見られた。(5) 式は、式中使用されるパラメータが得られやすい事から使いやすい式であることが利点としてあげられる。(4) 式、(5) 式から、浸透させた熔融金属および多孔質体の材質が同一の場合、多孔質体を構成する粒子の径が大きくなるほど、あるいは最大気孔径が大きいほど（粒子径が大きくなるほど最大気孔径も大きい）、浸透が起こりやすくなることがわかり、Table 1 に示した臨界圧力に関する実験結果を理論的に説明することができる。

また、金属の種類（金属の密度、表面張力などの物性値、多孔質体との接触角など）を変化させた場合の影響を見るために、Al の他に Al-1wt%Pb を用いた浸透実験が行われた⁵⁾。Table 1 からわかるように、Al-1wt%Pb 合金の場合、臨界圧力が30%ほど減少した。これは、Al 合金の場合、Pbを添加することによって表面張力 σ が低下するため、濡れ性が良くなり、浸透が促進されるためであると思われる（(4) 式、(5) 式参照）。

また、浸透挙動に影響を与える因子として、Narcisoら⁷⁾ は、雰囲気の影響を考慮した。雰囲気として空気（大気）、人工空気、Ar、Ar/5% H_2 、 N_2 /5% H_2 を用いてその影響を調べ、空気の場合は他の3種類の雰囲気と比べて、臨界圧力が6~11%低いという結果を得た。また、空気以外の3種類の雰囲気の中でもAr/5% H_2 の場合が最も臨界圧力が低くなった。このことについて、理論的な考察は為されていないが、雰囲気も浸透現象に影響を与えることを示唆する興味深い結果といえる。

4. 自発的浸透 ($\theta < 90^\circ$)

前の節では、濡れない系の場合にのみ観察される臨界圧力について述べた。一般的に、気孔を毛細管と見なせる場合、接触角が 90° より小さければ、浸透が自発的に起こるとされている。そのため、接触角が 90° より小さい場合、臨界圧力は存在しない。しかし、球を密にパッキングして作製した多孔質体の場合、浸透が自発的に起こるか、起こらないかを隔てる接触角は 90° ではなく、 50.7° であると示す説がKaptayら²³⁾によって提唱されている。このことについては、まだ、実験的に証明されておらず、定説になっているとは言い難いが、後に Trumble²⁴⁾によっても追認さ

れており、興味深い。

このことをふまえれば、多孔質体が球から構成されているのか、繊維から構成されているのか、あるいは、その混合体なのかによって、浸透が自発的に起こるための接触角は異なってくる。MMC の作製などを目的とする場合、濡れ性を良くすることによって、自発的に浸透を起こさせることが望まれる。濡れ性と浸透のしやすさに関する立場からの研究が行われている^{1,25-31)}。Shiら^{25,26)}は浸透性を良くするため、多孔体（プリフォーム）中に適量の金属粉末を添加、あるいは浸透させる熔融金属を適当な合金にすることにより、自発的浸透が起こることを見出した。それによれば、熔融MgあるいはMg-Al合金は Al_2O_3 繊維プリフォーム中に自発的に浸透できないが、Mgの場合はプリフォーム中にMg粉末 ($100 \times Mg / (Mg + Al_2O_3) > 11.1\%$) を、Mg-Al合金の場合はプリフォーム中にAl粉末を添加することにより、自発的浸透が起こる。また、純 Al_2O_3 繊維多孔体に自発的に熔融金属を浸透させるためにはMgあるいはMg-Al合金にZnを添加することが有効であるとしている。

5. 浸透高さの経時変化

次に浸透高さの経時変化について見てみる。印加圧力を一定にして、浸透時間（圧力を印加する時間）を変化させた場合の浸透深さの結果を Fig. 3 に示す⁵⁾。Alonso らは(3) 式に基づき、 h を $t^{1/2}$ に比例する形でデータを整理した。

彼らの実験方法では1度の実験で1つの条件しか測定できないため、ロットが異なるサンプルを用いて、複数の実験を行わなければならない。そのため、データにばらつきが生じる。そのことを考慮に入れば h は $t^{1/2}$ に比例する

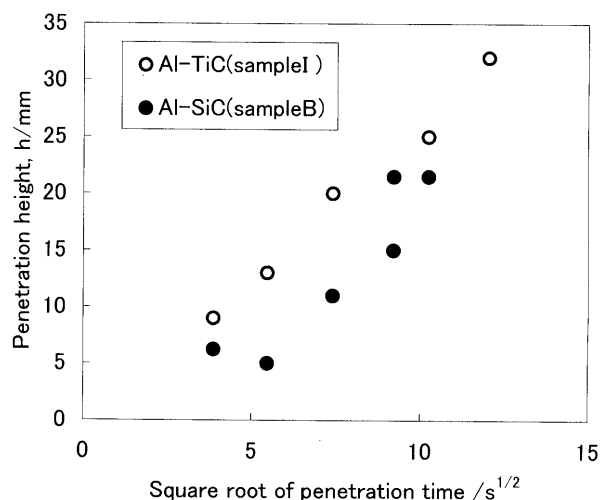


Fig. 3. Infiltrated height as a function of the square root of the infiltration time. SiC particle B of Table 1, $\Delta P_o = 13.05 \times 10^5$ Pa, and TiC particle I of Table 1, $\Delta P_o = 5.90 \times 10^5$ Pa. Infiltrating medium is aluminum 99.98%; $T = 750^\circ C$ ⁵⁾.

と見なせる。しかし、より細かな議論をするにはこれらの結果では不十分である。(3)式の通気率 k がわかれば、浸透速度を算出することが可能であるが、浸透速度の実験結果から逆に通気率 k を求めるにとどまっており、浸透速度、浸透高さを予測するには至っていない。

これに対して、著者ら^{9,10)}は溶融銀を用いた浸透速度の実験結果を詳しく解析した。実験の面でも同一のサンプルへの浸透をX線透過装置を用いて連続的に観察できる利点がある。それによれば、毛細管モデルを基に導いた浸透速度 V の式は、

$$V = \frac{r^2}{8\eta h_c} \left[\left(\Delta P_o + \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \right) \xi - \rho g h_c \right] \dots\dots\dots (6)$$

で表される。ここで、 r : 気孔径、 η : 浸透させた溶融金属の粘度、 h_c : 浸透高さ、 ΔP_o : 印加圧力、 σ : 溶融金属の表面張力、 θ : 浸透させた溶融金属と多孔質体の接触角、 ρ : 浸透させた溶融金属の密度、 g : 重力加速度である。また、 ξ (迷路係数) は浸透経路の屈曲や気孔径の変化などの影響を補正するための、補正係数であり、多孔質体の気孔率のみの関数となっている。浸透高さの計算値 h_c と浸透時間の関係は、(6)式を時間 $t=0, h_c=0$ から時間 t での h_c まで積分し、物理化学特性($\sigma, \theta, \rho, \eta$ など)が一定と仮定すると、(7)式で表すことができる^{9,10)}。

$$-h_c - h_{m,c} \ln \left(1 - \frac{h_c}{h_{m,c}} \right) = \frac{\rho g r^2}{8\eta} t \dots\dots\dots (7)$$

(7)中の最高浸透高さ $h_{m,c}$ の値は次式を用いて求められる。

$$h_{m,c} = \frac{\Delta P_o}{\rho g} + \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g r_{max}} \xi \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 $h_{m,c}$: 溶融金属の最高浸透高さ、 r_{max} は最大気孔半径である。(8)式で導入された迷路係数 ξ は、(7)式の中では $h_{m,c}$ の中に含まれることになる。(7)式から浸透速度を

予測することができる。この式を使って、Alonsoらの実験結果を整理してみるとFig. 4のようになる。なお、Alonsoらの実験における最高(平衡)浸透高さ $h_{m,c}$ の値は正確な迷路係数の値がわからないため、(8)式で迷路係数を導入せず(すなわち $\xi=1$)、 r_{max} の値は臨界圧力から(9)式を用いて計算した値を用いて計算し、 $h_{m,c}=3.36$ mを得た。

$$r_{max} = \frac{|2\sigma_{Al} \cos \theta_{Al}|}{\Delta P_c} \dots\dots\dots (9)$$

Fig. 4からわかるように、実験値の方が(7)式から求めた計算値に比べ、浸透速度が遅くなっているが、これは、1) 解析する際に浸透経路の屈曲、太さの変化などを補正するための迷路係数を考慮にいれていないため、2) 最高浸透高さ $h_{m,c}$ の見積もりの精度が影響している、3) 浸透実験を行った際、圧力を大気圧に戻してから金属が凝固するまでの間に浸透高さが下がってしまった、といった事が考えられる。適切な迷路係数を用い、(例えばX線透過装置を用いた水銀の浸透挙動から求める)、また、 $h_{m,c}$ に正確な最高浸透高さを用いれば、計算値は、より実測値に近づくと思われる。

一方、Fig. 5(a), (b)に示した溶融銀の浸透速度¹⁰⁾は、迷

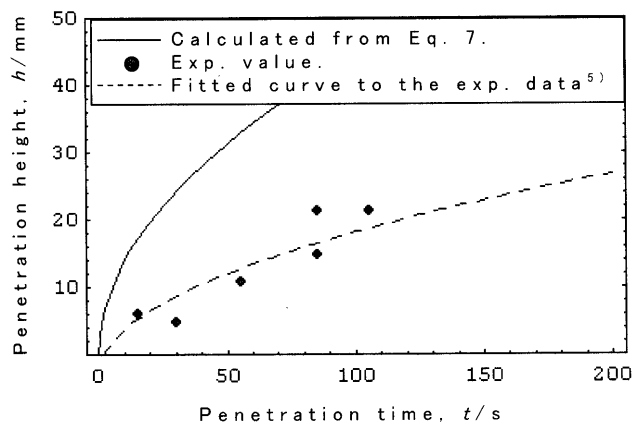


Fig. 4. Relationship between penetration height and penetration time. SiC particle, $\Delta P_o = 13.05 \times 10^5$ Pa. Infiltrating medium is aluminum 99.98%; $T = 750^\circ\text{C}$ ⁵⁾ and its calculated value from Eq. (7)^{9,10)}.

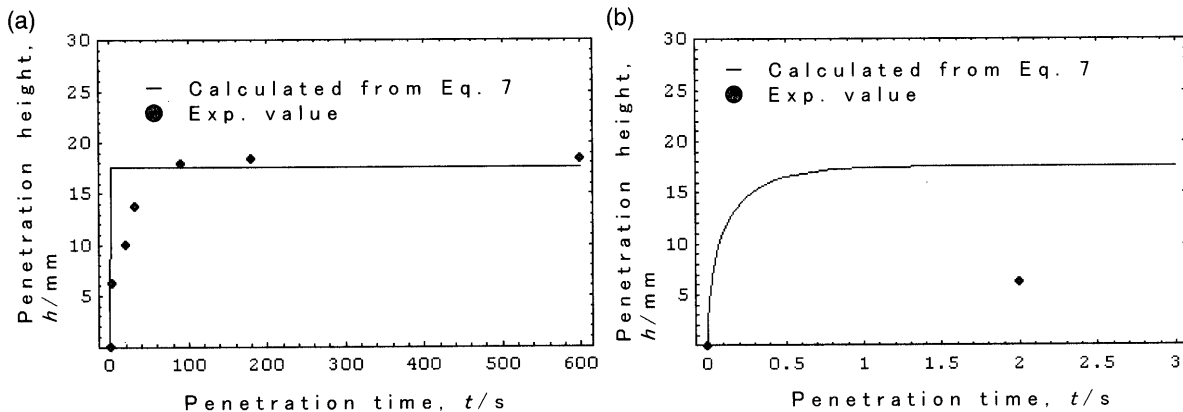


Fig. 5. Relationship between penetration height and penetration time. Sample B, $\Delta P_o = 0.30 \times 10^5$ Pa. Infiltrating medium is silver; $T = 1000^\circ\text{C}$; (a) $t = 0 \sim 600$ s¹⁰⁾, (b) $t = 0 \sim 3$ s.

路係数を考慮に入れ、(7)式を用いて浸透速度を求めたものである。Fig. 5(b)はFig. 5(a) (浸透時間0~600s)の、浸透時間0~3sの部分拡大したものである。Fig. 5(b)に示したように浸透時間初期の浸透速度は非常に速く、測定が難しいため誤差が大きい。Fig. 5(a)に示した浸透時間0~600sの結果からわかるように、比較的良く計算値と実測値が一致する。これらのことから迷路係数の重要性がわかる。

迷路係数に関しては、Slichter³²⁾によって行われた考察があるが、一般的にはCarman³³⁾をもって嚆矢とすることができる。耐火物系やその他の分野でも迷路係数を導入した例はいくつかある^{21,22,32-53)}。しかし、これまでに迷路係数が的確に導入された例は少ない。しかも著者らの知る限り、濡れ性が悪い系に対して迷路係数を導入した例は、著者らが報告したもの⁹⁻¹⁵⁾以外にない。なお、濡れやすい系ではあるが、高温における浸透実験で迷路係数をとり上げた例としては横田ら⁴⁶⁻⁵¹⁾の報告があり、浸透速度について詳しく検討している。

著者らは水銀、溶融銀に加え、溶鋼の場合についても、浸透実験を行い、その挙動を調べた。溶鋼の場合、水銀、溶融銀では見られなかった浸透挙動が観察された。水銀と溶融銀の場合、浸透速度は速く、それぞれ約10sから100sの短い時間で最高浸透高さに達するのに対し、溶鋼が浸透する場合、浸透高さが浸透時間に対して階段状の変化を示した。このような現象はポーラスレンガへの浸透の場合だけではなく、円筒状の毛細管への浸透の場合でも観察された。円筒状の毛細管への溶鋼の浸透高さの経時変化の一例をFig. 6に示す。

このような変化が観察される理由として接触角の時間変化が考えられる。(8)式に示したように、濡れない系の場合、浸透高さは、接触角の減少と共に増加する。一般的に酸化物-溶融金属系の場合の接触角は時間と共に減少する⁵⁴⁾。本研究の場合でも、耐火物と浸透させた溶融金属との反応などによって接触角が時間と共に減少していると考えられ、接触角の減少と共に浸透高さが高くなったと思われる。これに対して、溶融銀の場合は多孔質体との反応が起こらないため、接触角の変化とそれに伴う浸透高さの経時変化は鋼に比べ小さかったものと思われる。

このことから、材質面から浸透挙動を制御することが考えられる。すなわち、多孔質体と浸透させた溶融金属の間に何らかの反応がある場合、接触角が変化する可能性がある。接触角は時間と共に減少することが多いが、時間変化をなくす、あるいは少なくすることによって浸透速度を抑制することができると思われる。逆に浸透の促進を望む場合には、接触角の減少速度が速い材質を用いることが効果的であると思われる。荻野ら⁵⁵⁾は各種酸化物とFeとの接触角の時間変化を調べた。それによると、BeO-Fe系の場合、もともとの接触角も大きく、時間による接触角の減少

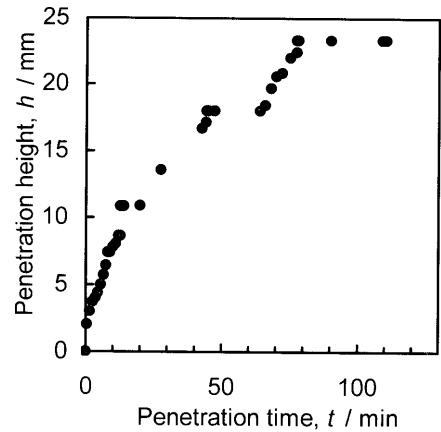


Fig. 6. Relationship between penetration height of molten steel (S45C) into the straight capillary ($\phi=0.51$ mm) and time at 1843K. Pressure: 0.121×10^5 Pa.

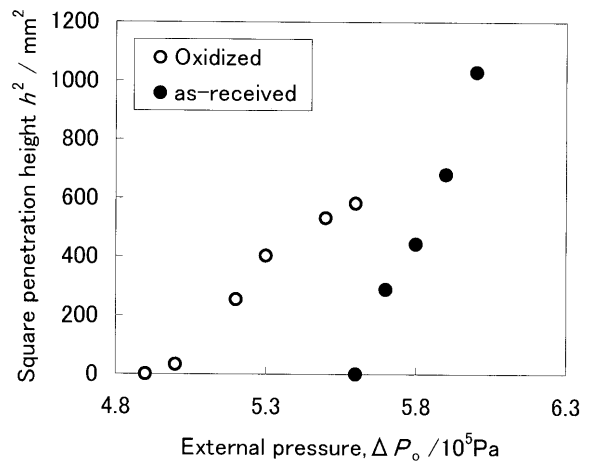


Fig. 7. Infiltration height as a function of applied pressure for pure aluminum and SiC particles, without heat treatment, and oxidized at 1000°C for 18 h⁷⁾.

も少ない。浸透を抑制するためには、このように高い接触角を保つような系が望ましい。また、MgO-Feの場合は、本来の接触角もそれ程大きくなく、かつ接触角の減少幅が非常に大きい。このような系の場合は、浸透が促進されると思われる。

また、Narcisoら⁷⁾も材質面からのアプローチを試みており、多孔質体を構成するSiC粒の酸化が浸透高さに及ぼす影響について調べている (Fig. 7)。酸化した粒を用いて作製した多孔質体への浸透の方が臨界圧力が約10%低くなった。この原因として、彼らは、1) アルミニウムとシリカの反応 (溶融金属表面を覆っている酸化膜によって反応が起こりにくくなっている)、2) 比表面積の変化 (減少) が酸化によって促進された (酸化された粒の表面粗さによる比表面積は酸化されていないものに比べ小さい)、ということを挙げているが、この他に酸化による接触角の変化の影響が大きいと思われる。接触角についての詳しい考察は行われておらず、SiCを酸化させても、Alによって直ぐに還元されてしまう^{56,57)}とする考察について

は、静滴法による実験結果からの結論に過ぎず、浸透現象のように動的で接触時間が短い場合、そのような考えは当てはまらないとした。このことは、浸透速度の実験結果によっても裏付けられているように思う。彼らは、浸透時間を一定 (120s) にして浸透実験を行ったので、Fig. 7 の傾き ($h-\Delta P$ 、図に書き直した場合の傾き) が異なることは、熔融金属の浸透速度が異なっていることを意味している。(6) 式で表される浸透速度が異なることから、酸化されたものとそうでないものとは接触角 (少なくとも動的な状態における接触角) が異なるといえる。(6) 式中の接触角 θ は熔融金属-酸化物系の場合一般的に $90^\circ < \theta < 180^\circ$ であり、 $\cos \theta$ の値は負となる。酸化された粒によって構成される多孔質体の場合の方が浸透速度が遅いため、この系の方がもう一方の系に比べ熔融金属との接触角が大きいといえる。

また、彼らは表面の状態が浸透に及ぼす影響を見るため、粒子表面に有機物が残っている場合とそうでない場合の浸透実験結果の比較を行っている⁷⁾。その中で、粒子表面に有機物が残っている場合、残っていない場合に比べ、実験結果のばらつきが大きいという結果を見出した。これは有機物が残っているところと残っていないところがあるため

浸透高さに差が出たと解釈している。そして、粒子が酸化されているか否か、あるいは有機物が残っているか否かによって浸透高さが異なることから、多孔質体の組織だけでなく、粒子表面の状態も浸透挙動に影響を及ぼすことを指摘した。

6. 最高 (平衡) 浸透高さ

次に熔融金属の多孔質体中への最高 (平衡) 浸透高さと同圧力との関係について見てみる。著者らが行った実験で、X線透過装置を用いて熔融金属の耐火物中への浸透現象を観察した一例を Fig. 8 に示す。この写真のように、比較的低い印加圧力では、熔融金属は通りやすい経路 (気孔) を通り部分的に浸透しても、ある浸透高さで停止する現象が観察される。この写真は浸透させる熔融金属として水銀を用いた場合のものであるが、浸透させる熔融金属として溶融銀や溶鋼を用いた場合も同様の挙動が観察された。

Fig. 8 で示したような比較的低い印加圧力範囲におけるこのような部分的浸透は、Alonso らの浸透実験結果からも見いだすことができる (Fig. 2)。彼らの実験においては、浸透時間 (圧力を印加する時間) を 120s としているため、浸透高さが平衡に達していない事が考えられるが、平衡に達した浸透高さを測定した場合でも同様に、低い印加圧力範囲においては印加圧力の増加に対する最高浸透高さの増加割合が高い印加圧力範囲の場合に比べ小さくなっている¹⁴⁾。

Alonso らは、比較的低い印加圧力でこのような挙動が観察されるのは、比較的大きな粒子の場合に見られ、粒子のパッキングの不十分さに起因するものとしてしている。また、臨界圧力の解析の際にはこの領域を無視しており、考察も実験結果をもとに、パッキングの不十分さを見積もっている程度で、低い印加圧力範囲におけるデータに関する詳しい解析は行っていない。

これに対し、著者ら¹⁴⁾ は、低い印加圧力範囲での浸透と高い印加圧力範囲での浸透の2つに分けて解析を行った。この実験と解析について以下に述べることにする。浸透実験に用いた多孔質体 (ポーラスレンガ) サンプルは

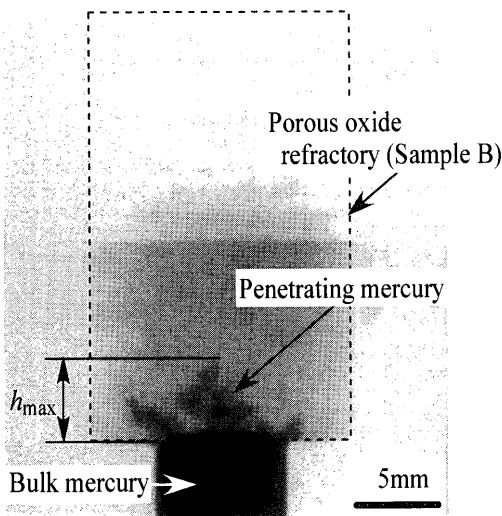


Fig. 8. The characteristic X-ray image of a penetrated sample. Metal: mercury, Temperature: R.T.

Table 2. Chemical composition and physical properties of the porous refractory specimens¹⁴⁾.

Material	A	B	C
Al ₂ O ₃ content [mass %]	91	90	91
SiO ₂ content [mass %]	3.2	7	3
Apparent porosity [%]	17.5	30.1	33.0
Permeability [C. G. S]	1.0	1.2	3.1
Pore size distribution (≤ 75 μm radius) [%]	40	68	30

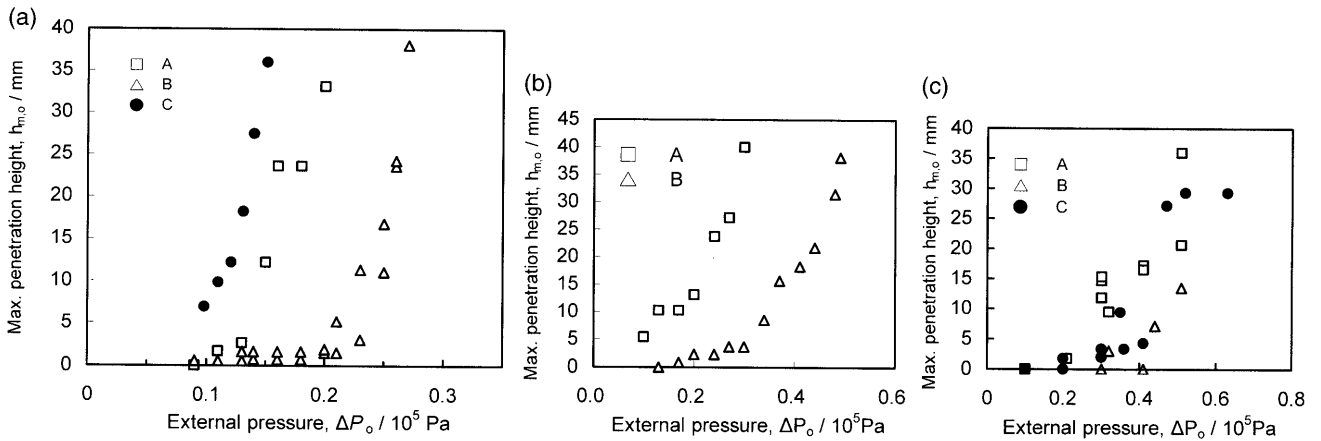


Fig. 9. Variation of penetration height of molten metal into porous refractory with external pressure. (a) Metal: Hg (298K). (b) Metal: Ag (1273K). (c) Metal: Steel (1843K).

Table 2 に示した A, B, C の3種類である。サンプル A, B, C への水銀, 溶融銀, 溶鋼の浸透実験結果を Fig. 9(a)~(c) に示す。特に, Fig. 9(a), (b) からわかるように, $h_{m,c}$ と ΔP_o の関係は2つのステージに分けることができる。すなわち, Fig.10 に示した概略図のように, 印加圧力の増加に対する最高浸透高さの増加割合が小さい(傾きが小さい低印加圧力側の部分) Stage I および, 最高浸透高さの変化に対する印加圧力依存性が高い(傾きが大きい高印加圧力側の部分) Stage II である。

Stage I では, 最高浸透高さが印加圧力の増加に対して, 直線的に増加するわけではない。耐火物の気孔が不均一なことに加えて, Fig.11 に示したように, 溶融金属はまずある気孔 ($2r_1$) に浸透し, しばらくは浸透が進むが (Fig.11 i~ii), 次にさらに小さな気孔が来る場合 (Fig.11 ii~iii) は浸透が抑制され (Fig.10 A~B)。また, 大きな気孔が次に来る場合 (Fig.11 ii~iii') は浸透が進む (Fig.10 B~C)。このように浸透の抑制の過程と促進の過程があることから, 最高浸透高さと印加圧力の関係は直線的にはならない。しかし, 簡単のため Stage I における浸透高さの変化を直線で近似し, 印加圧力 ΔP_o と最高浸透高さ $h_{m,M}$ の関係を, (10) 式で表した。

$$h_{m,M} = \frac{\Delta P_o}{\rho_M g} + \frac{2\sigma_M \cos \theta_M}{\rho_M g r_{max}} \langle \xi_M \rangle \dots \dots \dots (10)$$

ただし,

$$\langle \xi_M \rangle = \frac{h_m}{h_m + \frac{\sigma_M \cos \theta_M}{\rho_M g \cdot \sigma_{Hg} \cos \theta_{Hg}} \cdot (\Delta P_{o,Hg} - \rho_{Hg} g h_m - \Delta P_{c,Hg})} \dots \dots \dots (11)$$

(10) 式は前述の (8) 式を改良したものであり, $\langle \xi_M \rangle$ は著者らが導入した濡れない系における迷路係数である。また, h_m : 溶融金属の浸透高さ, ρ : 浸透させる溶融金属の密

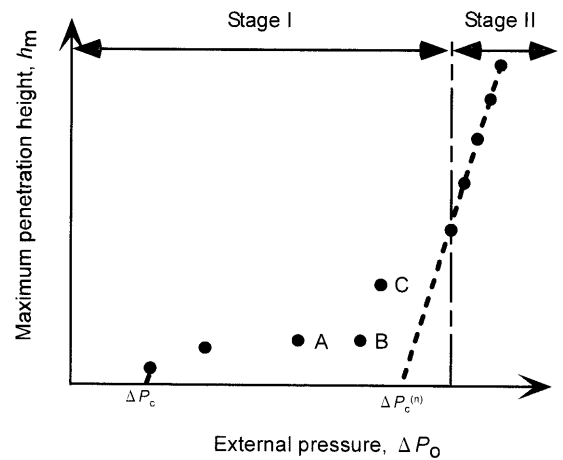


Fig. 10. Schematic illustration of relationship between maximum penetration height and external pressure.

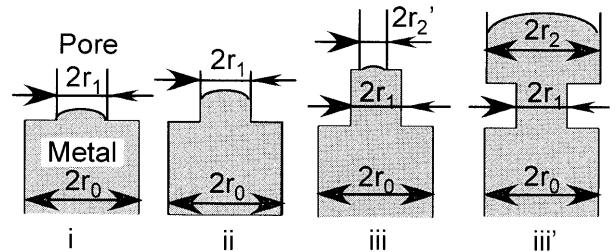


Fig. 11. Schematic illustration of penetration behavior.

度, g : 重力加速度, $\Delta P_{o,Hg}$: 水銀を高さ h_m まで浸透させるために必要な印加圧力, $\Delta P_{c,Hg}$: その計算値, 下付の M は浸透させる溶融金属の種類である。よって, 浸透させる液体の物性値が既知であれば, 実験が比較的容易な水銀を用いた浸透実験結果から $\langle \xi_M \rangle$ の値を求めることができる。ここでは, 水銀を用いたが, 水銀以外の金属あるいは接触角が 90° 以上となるような液体であれば, 金属以外の, より扱いが容易なものを用いても値を求めることができる。

また, (11) 式から $\langle \xi_M \rangle$ はポーラスレンがの組織だけでなく浸透させる溶融金属の物性値にも依存することがわか

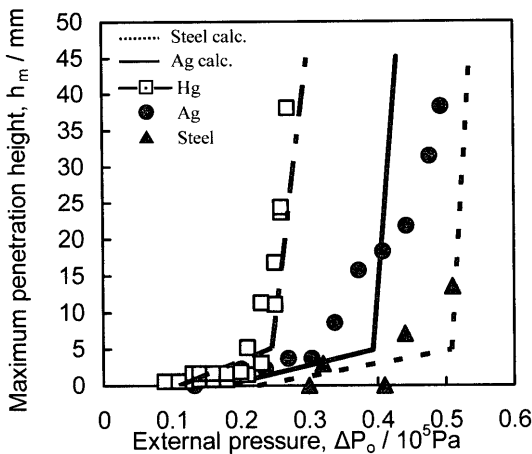


Fig. 12. Variation of penetration height of mercury, silver and steel into sample B with ΔP_o .

る。最近、Kaptayら⁵⁸⁾はこのStage Iを“pre-penetration”と名付け、いくつかのモデルをもとに理論的に修正を加え、より正確に浸透高さを表すことを試みている。

Stage IIは溶融金属が浸透できる経路がサンプルの端から端までつながった状態である。すなわち、小さな気孔によって浸透が止められる事はなくなる。この場合、 $\Delta P_o \leq \Delta P_c^{(m)}$ (Fig.10)では、印加圧力 $\Delta P_c^{(m)}$ が臨界圧力となるような、気孔半径 r_n の円筒状の毛細管への浸透と同じ挙動になる。すなわち、Stage IIでは、 $\langle \xi_M \rangle = 1$ となるので、 $h_{m,M}$ と ΔP_o の関係は次式のようにになる。

$$h_{m,M} = \frac{\Delta P_o}{\rho_M g} + \frac{2\sigma_M \cos \theta_M}{\rho_M g} \dots\dots\dots(12)$$

なお、(12)式中の組織のみに依存している臨界気孔径 r_n は(13)式によって求められる。

$$r_n = \frac{|2\sigma_{Hg} \cos \theta_{Hg}|}{\Delta P_{c,Hg}^{(n)}} \dots\dots\dots(13)$$

ここで、 $\Delta P_{c,Hg}^{(n)}$ は水銀を用いた浸透実験から得られる。すなわち、Fig.10中の $\Delta P_c^{(n)}$ が得られる。

サンプルBの場合を例にとると、(11)式から得られる $\langle \xi_M \rangle$ の値は、水銀、溶融銀、溶鋼に関してそれぞれ、0.050、0.020、0.012であった。(10)~(13)式を使って計算した結果をFig.12に示す。最高浸透高さの計算値は実験結果と比較的良く一致している。このように、水銀とは異なる種類(異なる物性値を持つ)の金属の $\langle \xi_M \rangle$ を水銀の浸透挙動から評価することができ、それぞれの金属のStage I, IIにおける最高浸透高さを予測することができる。

7. まとめ

浸透現象は古くから関心が持たれている現象であり、これまで、長い間研究が行われてきた。また、その成果が各

研究分野に応用されてきた。しかし、拙稿で取り上げたような濡れない系に関する浸透現象が取り扱われだしたのは最近になってからであり、ここ数年でにわかに発展してきた分野である。本稿で記したごとく、X線透過装置による直接・連続観察に見られるような実験方法の改良、浸透挙動(最高(平衡)浸透高さ、臨界圧力、浸透速度など)をある程度定量的に解析することが可能になったことなどの成果が見られる。また、まだ完全には明らかになっていないものとして、溶融金属表面への酸素の吸着、浸透させた溶融金属と酸化物の反応による生成物、雰囲気、多孔質体の表面状態などが浸透した溶融金属と多孔質体との接触角および溶融金属の浸透挙動に及ぼす影響などが挙げられる。今後は、これらの点をより詳細に検討すると共に、多孔質体の組織写真、あるいは水銀圧入法による気孔分布図などから浸透挙動をより簡単に予測することができるようになることが望まれる。また、多孔質体への液体の浸透挙動を評価することは、多孔質体の気孔の評価にもつながり、これまで水銀圧入法などの限定的な評価方法しかなかった気孔の評価方法に新たな評価方法を取り入れる可能性が充分考えられる。

浸透が起こることを期待する場合にも、浸透の抑制を期待する場合にも、浸透現象を正しく理解することはそれぞれの目標を達成する上で、重要になってくる。現象そのものの興味と共に、幅広い分野におけるさまざまな面からの興味も大きく、今後、さらにこの分野の研究が盛んになることを期待したい。

文 献

- 1) C.Garcia-Cordovilla, E.Louis and J.Narciso: *Acta Mater.*, **47** (1999), 4461.
- 2) J.Narciso, C.Garcia-Cordovilla and E.Louis: *Acta. Mater.*, **45** (1997), 5111.
- 3) A.Alonso, C.Garcia-Cordovilla, E.Louis, J.Narciso and A.Pamies: *J. Mater. Sci.*, **29** (1994), 4729.
- 4) J.Narciso, C.Garcia-Cordovilla and E.Louis: *J. Mater. Sci.*, **14** (1995), 1144.
- 5) A.Alonso, A.Pamies, J.Narciso, C.Garcia-Cordovilla and E.Louis: *Metall. Trans. A*, **24A** (1993), 1423.
- 6) A.Alonso, J.Narciso, A.Pamies, C.Garcia-Cordovilla and E.Louis: *Scr. Metall. Mater.*, **29** (1993), 1559.
- 7) J.Narciso, A.Alonso, A.Pamies, C.Garcia-Cordovilla and E.Louis: *Metall. Mater. Trans. A*, **26A** (1995), 983.
- 8) J.Narciso, C.Garcia-Cordovilla and E.Louis: *Scr. Mater.*, **36** (1997), 363.
- 9) Z.Li, K.Mukai, Z.Tao, T.Ouchi, I.Sasaka and S.Iitsuka: *Refractories (Taikabutsu)*, **53** (2001), 577.
- 10) Z.Li, K.Mukai, Z.Tao, T.Ouchi, I.Sasaka and S.Iitsuka: *Taikabutsu Overseas*, **26** (2001), 65.
- 11) T.Matsushita and T.Ouchi: *Refractories (Taikabutsu)*, **54** (2002), 221.
- 12) T.Matsushita, T.Ouchi, K.Mukai, I.Sasaka and J.Yoshitomi: *Refractories (Taikabutsu)*, **54** (2002), 242.
- 13) T.Matsushita, T.Ouchi, K.Mukai, I.Sasaka and J.Yoshitomi: *Taikabutsu Overseas*, **23** (2003), 15.
- 14) T.Matsushita, K.Mukai, T.Ouchi, I.Sasaka and J.Yoshitomi: *Refractories (Taikabutsu)*, **55** (2003), 120.
- 15) T.Matsushita and T.Ouchi: *Taikabutsu Overseas*, **23** (2003), 127.
- 16) K.A.Semlak and F.N.Rhines: *Trans. AIME*, **212** (1958), 325.

- 17) K.Mukai, Z.Tao, K.Goto, Z.Li and T.Takashima: *Refractories (Taikabutsu)*, **53** (2001), 390.
- 18) K.Mukai, Z.Tao, K.Goto, Z.Li and T.Takashima: *Taikabutsu Overseas*, **21** (2001), 3.
- 19) Z.Yu, K.Mukai, K.Kawasaki and I.Furusato: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101** (1993), 533.
- 20) Z.Yu, K.Mukai, K.Kawasaki and I.Furusato: *J. Ceram. Soc. Jpn., Int. Ed.*, **101** (1993), 521.
- 21) M.Nakagaki and K.Osagawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **32** (1959), 344.
- 22) H.Kaizuma and I.Yamakita: *Nippon Kagaku Kaishi*, **7** (1974), 1356.
- 23) G.Kaptay and D.M.Stefanescu: *AFS Trans.*, **213** (1992), 707.
- 24) K.P.Trumble: *Acta. Mater.*, **46** (1998), 2363.
- 25) W.Shi, M.Kobashi and T.Choh: *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **49** (1999), 291.
- 26) W.Shi, M.Kobashi and T.Choh: *Z. Metallkd.*, **90** (1999), 294.
- 27) G.Kaptay: *Mater. Sci. Forum*, **414-415** (2003), 419.
- 28) F.Delannay, L.Froyen and A.Deruyttere: *J. Mater. Sci.*, **22** (1987), 1.
- 29) S.-Y.Oh, J.A.Cornie and K.C.Russell: *Metall. Trans. A*, **20A** (1989), 527.
- 30) R.Asthana, P.K.Rohatgi and S.N.Tewari: *Proc. Advanced Mater.*, **2** (1992), 1.
- 31) A.Mortensen and I.Jin: *Int. Mater. Rev.*, **37** (1992), 101.
- 32) C.S.Slichter: *Annu. Rep. U.S. Geological Survey*, **2** (1897-8), 301.
- 33) P.C.Carman: *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **15** (1937), 150.
- 34) R.K.Schofield and C.Dakshinamurti: *Discuss. Faraday Soc.*, **3** (1948), 56.
- 35) T.Uno and K.Okuda: Proc. 28th Ann. Conf. the Japan Society of Civil Engineers III, JSCE, Tokyo, (1973), 3.
- 36) R.G.Olsson and W.M.McKewan: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **236** (1966), 1518.
- 37) S.Yokoyama, Y.Wanibe and H.Sakao: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 305.
- 38) R.Kondo, M.Daimon and S.Ohsawa: *Sekkou-to-Sekkai*, **112** (1971), 92.
- 39) E.Manegold und K.Solf: *Kolloid-Zeitschrift*, **81** (1937), 36.
- 40) J.A.Drennan: *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **63** (1964), 373.
- 41) K.Torkar: *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **31** (1954), 148.
- 42) L.Zagar: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **26** (1955), 561.
- 43) L.Zagar: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **27** (1956), 657.
- 44) E.E.Petersen: *Chemical Reaction Analysis*, Prentice-Hall, New Jersey, (1965), 116.
- 45) 于景坤: MgO-C れんがの耐食性評価技術, 日本鉄鋼協会, 東京, (2001), 78.
- 46) M.Yokota, N.Moto-oka, A.Hara and H.Mitani: *J. Jpn. Inst. Met.*, **43** (1979), 804.
- 47) M.Yokota, M.Ohata and H.Mitani: *J. Jpn. Inst. Met.*, **45** (1981), 776.
- 48) M.Yokota, A.Hara, M.Ohata and H.Mitani: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **26** (1979), 283.
- 49) M.Yokota, M.Ohata and H.Mitani: *J. Jpn. Inst. Met.*, **44** (1980), 191.
- 50) M.Yokota, N.Moto-oka, A.Hara and H.Mitani: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **21** (1980), 645.
- 51) M.Yokota, A.Hara, M.Ohata and H.Mitani: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **21** (1980), 652.
- 52) M.Spearing and G.Peter Matthews: *Transport in Porous Media*, **6** (1991), 71-90.
- 53) Y.Watanabe and Y.Nakashima: *J. Groundwater Hydrology*, **43** (2001), 13.
- 54) K.Ogino, K.Nogi and Y.Koshida: *Tetsu-to-Hagané*, **59** (1973), 1380.
- 55) K.Ogino, A.Adachi and K.Nogi: *Tetsu-to-Hagané*, **59** (1973), 1237.
- 56) V.Laurent, D.Chatain and N.Eustathopoulos: *J. Mater. Sci.*, **22** (1987), 244.
- 57) V.Laurent, D.Chatain and N.Eustathopoulos: *Mater. Sci. Eng. A*, **A135** (1991), 89.
- 58) G.Kaptay, T.Matsushita, K.Mukai and T.Ouchi: "On Different Modifications of the Capillary Model of Penetration of Inert Liquid Metals into Porous Refractories and their Connection to the Pore Size Distribution of the Refractories", to appear in *Metall. Mater. Trans. B*.