

溶鋼-酸化物間の反応濡れ性に及ぼす鋼組成の影響

鈴木 崇久*・小関 敏彦*²

Effect of Steel Compositions on Wettability between Steel Melt and Oxide Plates

Takahisa SUZUKI and Toshihiko KOSEKI

Synopsis : Effect of alloying elements of steel on the wettability between the steel melt and oxides was evaluated. Steels containing Ti, Nb, Mn and Al were melted on single-crystal and polycrystal plates of Al_2O_3 and MgO , and the contact angle between the melt and the oxide plate was measured. Titanium addition to steel was found to decrease the contact angle both on Al_2O_3 and MgO , but more titanium was needed to improve the wettability on MgO than on Al_2O_3 . The addition of other elements, Nb, Mn and Al, did not improve the wettability between the steel melt and oxide plates. At the interface between Ti added well-wetted steel melt and oxide plate, reaction layer was formed. The layer was identified as Ti_2O_3 for 1% Ti added steel and TiO for 5% Ti added steel. Thermodynamic calculation supported the formation of these reaction products. It was concluded that the improvement of the wettability was achieved by the formation of the Ti-oxide reaction layers immediately after the melting of the steel and that the contact angles decreased depending mainly on the materials of reaction layers.

Key words : interface; wettability; contact angle; reaction wetting; titanium oxide; Al_2O_3 ; MgO .

1. 緒言

鋼中の非金属介在物の多くは鋼の製造プロセスや品質の上で有害であるため、その除去や無害化が取り組まれてきた。特にAl脱酸で生成する Al_2O_3 は、クラスターを作りやすいために有害であること、このクラスター化は Al_2O_3 と溶鋼の間の濡れ性の悪さに起因することが指摘されている¹⁾。溶鋼に限らず熔融金属と酸化物の界面は一般に界面エネルギーが大きく濡れ性が悪い。その制御が可能になれば、溶鋼中の介在物制御にとどまらず、金属と酸化物の接合や金属-酸化物複合材料においても新たな展開が可能となる。また溶鋼と酸化物介在物間の濡れ性の制御は、介在物を積極的に活用するオキサイドメタラジーにとっても重要である。

溶鋼-酸化物間の濡れ性は溶鋼組成によって変化する。例えば溶鉄中の酸素量が Al_2O_3 との界面エネルギーに影響することはよく知られている²⁻⁴⁾。また溶鋼-スラグ間の界面エネルギーは溶鋼にOやSなどの元素を添加することで変化することが報告されている^{5,6)}。固体酸化物と熔融金属の濡れ性に関する研究では、熔融金属中の活性な元素と酸化物との反応が注目されている。長谷川ら⁷⁾は、溶鋼に酸化物粒子を分散させる際にNbなどの活性な元素を添加することで酸化物粒子の分散性が向上することを報告している。また鉄以外では、セラミックのロウ付けに使用されるCu-Ti合金について、Ti添加量や第三元素の添加による濡れ性の評価が行われており、界面の反応生成物と反応エネ

ルギーの観点から濡れ性向上のメカニズムが検討されている^{8,9)}。しかしながら、溶鋼と固体酸化物間の濡れ性に及ぼす溶鋼組成の影響に関する検討は多くはない。

そこで本研究では溶鋼への添加元素が溶鋼-酸化物間の濡れ性に及ぼす影響の評価及びそのメカニズムの検討を目的とした。本研究では溶鋼-酸化物間の濡れ性を、酸化物基板上で溶鋼が形成する接触角から評価した。このような固体-液体-気体の三重点における接触角 θ は、固液の界面エネルギー σ_{SL} 、固相表面エネルギー σ_{SV} 、液相表面エネルギー σ_{LV} の釣り合いから以下のYoungの式で与えられる。

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}}$$

これまで溶鋼組成が溶鋼の表面エネルギー σ_{LV} に及ぼす影響についての研究は数多く報告されている。しかし上式より明らかのように、接触角が 90° 以上のいわゆる「濡れない」状態と 90° 以下の「濡れる」状態の遷移には溶鋼表面エネルギーは関与せず、固体の表面エネルギー σ_{SV} と固液の界面エネルギー σ_{SL} の大小関係のみで決定される。 Al_2O_3 をはじめ多くの酸化物は溶鋼との界面エネルギー σ_{SL} が大きく、そのために上式の接触角の値は 90° 以上である⁶⁾。本研究では溶鋼組成が σ_{SL} に及ぼす影響を調査するとともに、接触角が 90° 以下の「濡れる」固液界面を達成する機構を検討する。

平成17年12月26日受付 平成18年3月2日受理 (Received on Dec. 26, 2005; Accepted on Mar. 2, 2006)

* 東京大学大学院生 (Graduate Student, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku Tokyo 113-8656)

*² 東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 (Department of Materials Engineering, The University of Tokyo)

2. 実験手法

酸化物基板上で試料鋼を熔融し、凝固後の試料鋼の形状から溶鋼-酸化物間の接触角を測定した。実験装置の概要をFig. 1に示す。高周波コイルの上部に厚さ2mmのモリブデンの円板(14mmφ)を置き、誘導加熱によってヒーターとした。このヒーターの上に酸化物基板を置き、その中央部で試料鋼を熔融した。酸化物基板としては Al_2O_3 及び MgO の、それぞれ多結晶と単結晶の板を使用した。多結晶板はいずれの酸化物も13mmφで厚さ1mmの円板であり、平均表面粗さは $3\mu\text{m}$ である。単結晶板は一辺10mmの角板で、厚さは Al_2O_3 が0.4mm、 MgO は0.5mm、表面粗さはいずれも1nm未満である。単結晶板の板面は Al_2O_3 が(0001)面、 MgO は(100)面である。

試料鋼はTable 1に示した組成のC-Mn鋼をベースとし、それにAl, Ti, Nb, MnをAr雰囲気アーク溶解で添加した鋼を作成し、約0.2gの立方体に加工して試供した。ただし、Ti添加量5%の試料は、Table 1のC-Mn鋼とTi片を重ねて酸化物基板上に置き、熔融時に合金化させた。

酸化物基板上での試料鋼の熔融はAr雰囲気下で行い、実験中には上方から単色放射温度計を用いて試料鋼の温度を測定するとともに、熔融の様子をCCDカメラで観察した。試料鋼は約1273Kに予熱後、1873Kまで約10K/sで加熱熔融し、熔融状態で120s保持した後に空冷して凝固させた。凝固後の試料の表面酸化は見られなかった。実験後の試料鋼の形状を水平二方向から撮影して、それぞれ両側の接触角 $\theta_1 \sim \theta_4$ を計測し、Youngの式に基づいて次式から平均値を求めた。

$$\theta = \arccos \left(\frac{\cos \theta_1 + \cos \theta_2 + \cos \theta_3 + \cos \theta_4}{4} \right)$$

凝固後の接触角は熔融時よりも $0 \sim 5^\circ$ 小さくなることが報告されているが¹⁰⁾、本研究の主目的である「濡れない」から「濡れる」への大きな変化については凝固後の接触角の測定で評価可能であると考えられる。

試料鋼-酸化物基板の界面状態と濡れ性の関係を探るため、試料を垂直方向に切断・研磨した後、SEM-EDS及びEPMAを用いて界面を観察・組成分析した。また酸化物基板と試料鋼の水平界面に対しXRDを用いて界面反応層の解析を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 接触角測定結果

各元素を添加した際の接触角の変化をFig. 2に示す。Fig. 2(a)に見られるように、溶鋼と Al_2O_3 との接触角は0.5%のTi添加により 90° 以下に減少し、5%まではTi添加量の増加に伴い接触角はさらに減少した。溶鋼が平衡の接

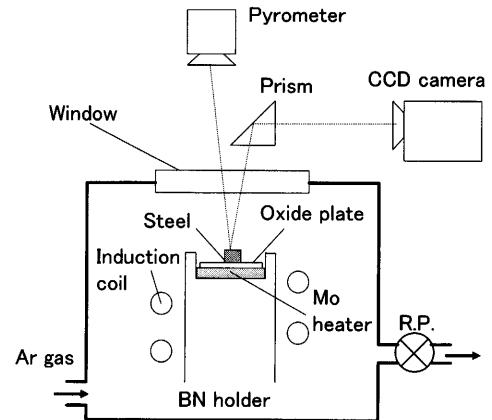


Fig. 1. Schematic view of experimental apparatus.

Table 1. Chemical composition of base C-Mn steel used.

C	Si	Mn	S	P	Al	N
0.16	0.08	0.78	0.009	0.023	0.02	0.0025

(mass%)

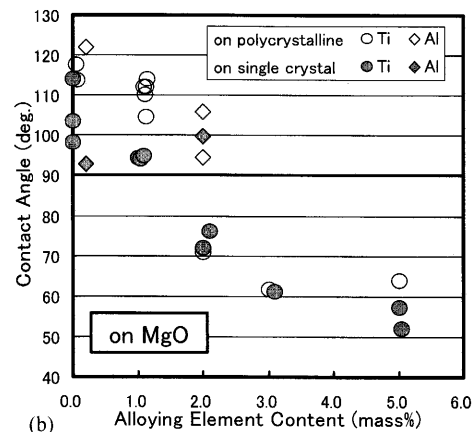
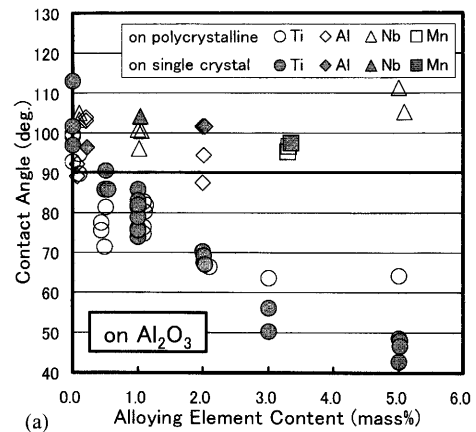


Fig. 2. Effect of alloying elements on the contact angle between steel melt and oxide plates (a) Al_2O_3 and (b) MgO .

触角に達するまでの時間は、多結晶 Al_2O_3 を使用した場合には最大約60s、単結晶 Al_2O_3 では約10sであることを確認した。実験終了後の試料鋼と Al_2O_3 の接着性は悪いが、接触角が 90° 以下になった試料鋼は Al_2O_3 と強固に接合していた。一方、Al, Nb, Mnの添加では接触角の大きな変化

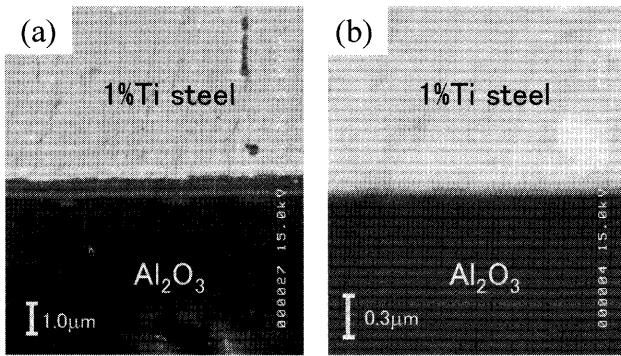


Fig. 3. SEM images of the cross section of 1% Ti steel on single crystal Al_2O_3 . (a) Center of specimen, and (b) near the triple point.

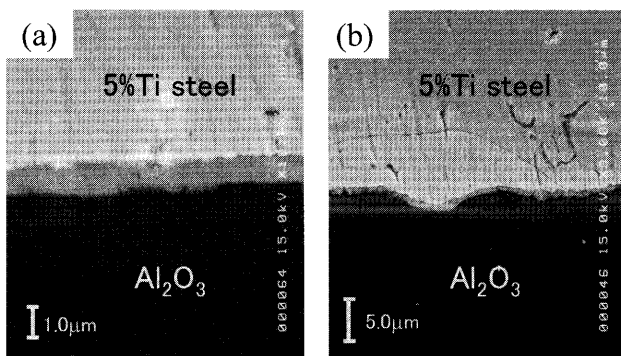


Fig. 4. SEM images of the cross section of 5% Ti steel on single crystal Al_2O_3 . (a) Center of specimen, and (b) near the triple point.

は見られなかった。

Fig. 2(b)にTi, Al添加が溶鋼とMgOの接触角に及ぼす影響を示す。Tiを2%以上添加した場合にはMgOにおいても接触角が 90° 以下に減少した。Ti添加量が2%と5%の場合、溶鋼-MgOの接触角は同量のTiを添加した溶鋼- Al_2O_3 間の接触角と同程度であった。溶鋼へのAlの添加では接触角は減少しなかった。

3.2 試料鋼-酸化物基板界面解析

Fig. 3は熔融状態に120s保持した1% Ti添加鋼-単結晶 Al_2O_3 界面の垂直断面のSEM像である。試料鋼と Al_2O_3 の界面全域に連続的に反応層が形成されており、EDS分析よりこの層はTi酸化物であることが判明した。層の厚さは試料中心部では約 $0.6\ \mu\text{m}$ であったが(Fig. 3(a)), 試料鋼の外周部では徐々に薄くなり三重点近傍では層の厚さは約 $0.1\ \mu\text{m}$ であった(Fig. 3(b))。この反応層は熔融後5sで冷却した鋼-酸化物界面でも既に形成されており、溶鋼と酸化物の界面で極めて短時間に生成すると考えられた。

Fig. 4は熔融後120s保持の5% Ti添加鋼-単結晶 Al_2O_3 界面の垂直断面のSEM像である。この界面にも反応層が形成されており、組成はTi酸化物であることがEDSにより確認された。層の厚さは中心近くで約 $1.2\ \mu\text{m}$ (Fig. 4(a)), 一番薄い三重点直下で $0.12\ \mu\text{m}$ 程度であり、1% Ti添加鋼

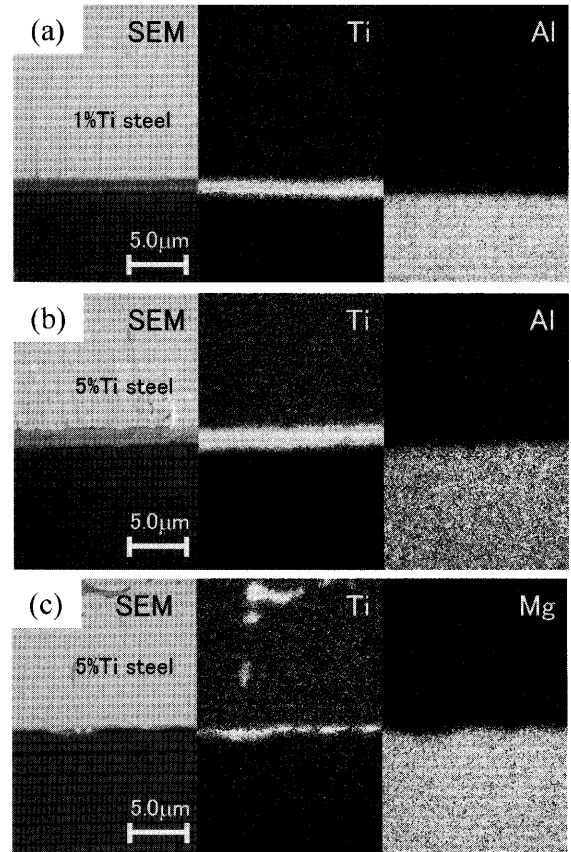


Fig. 5. Ti and Al or Mg profiles at interface by EPMA. (a) 1% Ti steel and single crystal Al_2O_3 , (b) 5% Ti steel and single crystal Al_2O_3 , and (c) 5% Ti steel and single crystal MgO.

と比較して層の厚さが増加していた。また三重点近傍の界面ではFig. 4(b)のように Al_2O_3 表面の侵食が見られ、その表面に沿って反応層が存在していることから、反応層は Al_2O_3 基板上への堆積ではなく、溶鋼と Al_2O_3 との反応によって生成したものと考えられた。

単結晶MgOを使用した場合でも、接触角の減少が見られた2% Ti添加鋼及び5% Ti添加鋼とMgOの界面では反応層が形成されており、EDSでTiの濃化が確認されたが、この反応層は鋼- Al_2O_3 界面に比べて薄く、厚さの不均一も Al_2O_3 を使用した場合より大きかった。一方、1% Ti添加鋼では界面での反応層の形成は見られなかった。

Fig. 5に1%Ti添加鋼-単結晶 Al_2O_3 , 5% Ti添加鋼-単結晶 Al_2O_3 , 5% Ti添加鋼-単結晶MgOの各界面におけるEPMAによるTi, Al, Mgのマッピングを示す。いずれの試料でも界面反応層においてTiの濃化が明瞭に見られる。1% Ti添加鋼と Al_2O_3 の界面では Al_2O_3 から反応層へのAlの拡散が認められるが、5% Ti添加鋼と Al_2O_3 の反応層中では不明瞭であった。5% Ti添加鋼とMgOの反応層でもMgとTiが共存しているように見える。また拡散によると見られるTiがMgO内部約 $10\ \mu\text{m}$ の深さまで見られるが、 Al_2O_3 内にはそのようなTiの拡散は認められなかった。

次にXRDにより、試料鋼と単結晶酸化物の水平界面に

対して反応層の解析を行った。C-Mn鋼と0.1% Ti添加鋼を単結晶Al₂O₃上で溶融した試料では界面に反応層と見られる物質は検出されなかった。SEMにより反応層が観察された1% Ti添加鋼-Al₂O₃の界面ではTi₂O₃のピークが検出され、5% Ti添加鋼ではTiOのピークが見られた。1% Ti添加鋼-Al₂O₃界面で生成したTi₂O₃は基板のAl₂O₃と同じ六方晶であり、Al₂O₃基板表面の(0001)面と整合性の高いTi₂O₃(0001)面が優先的に生成・成長していることが確認された。接触角減少の見られなかったAl₂O₃単結晶上の1% Nb, 3% Mn添加鋼では反応生成物の形成は確認されなかった。

単結晶MgO基板を使用した試料では、1% Ti添加鋼では反応生成物の形成は見られなかったが、5% Ti添加鋼ではTiO(200)面のピークが強く検出された。MgOとTiOはいずれもNaCl型の結晶構造を持ち、格子定数も近いため、基板のMgO(100)上にTiO(100)が整合に生成していると考えられる。接触角の減少が見られなかった2% Al添加鋼では界面反応生成物としてAl₂MgO₄が検出された。SEM-EDSで確認したところ、MgO基板中にAlが侵入していることが確認された。

3.3 界面反応の熱力学的考察

試料鋼へのTi添加により濡れ性が向上した試料においては、溶鋼-酸化物界面にTi酸化物の層が形成されており、またFig. 4(b)で示したように反応層は酸化物基板の表面に沿って形成されていることから、溶鋼に添加されたTiは酸化物基板と反応してTi酸化物を形成していると考えられる。そこで、Ti添加による酸化物生成反応の妥当性、及びAl, Nb, Mnを添加した場合の酸化物形成の有無を、熱力学計算によって検討した。

計算にはThermo-Calc ver.Pを使用した。鋼のデータベースであるTCFE3に各種酸化物のデータをSSUB3データベースから組み込んで使用した。Al₂O₃基板の場合にはFe-X-Al-Oの四元素とし、溶鋼への添加元素XとしてTi, Nb, Mnを検討した。MgO基板の場合にはFe-X-Mg-O, X=Ti, Alとした。添加元素Xから生成する酸化物としては、Nb, Mn, Al添加の場合にはそれぞれ最も安定な酸化物であるNbO₂, Al₂MnO₄, Al₂MgO₄を考慮し、Ti添加の場合には実験的に確認されたTi₂O₃とTiOの二相を考慮した。Table 2に計算に用いた添加元素と酸化物の組み合わせ、及び予想される反応式を示す。なお、スラグ中のTi活量のデータが無いため、今回はスラグの存在を考慮していない。平衡計算は実験と同じ1873Kで行なった。溶鋼と酸化物基板との反応を考えるため、投入のFe+XとAl+OまたはMg+Oは等量とし、Al及びMgとOのモル比はAl:O=2:3及びMg:O=1:1とした。ただし、Al₂O₃基板の計算時にはC-Mn鋼中のAlに相当する量だけAlをOとの量論よりも過剰とした。反応の有無は、溶鋼と固体酸化物基板の二相の平衡状態からX酸化物が生成する反応の、反応酸素1モルあ

Table 2. Reaction product considered in thermodynamic calculation using Thermo-Calc.

Oxide	Alloying Element	Reaction
Al ₂ O ₃	Ti	1/3Al ₂ O ₃ +2/3Ti=1/3Ti ₂ O ₃ +2/3Al
		1/3Al ₂ O ₃ +Ti=TiO+2/3Al
	Nb	1/3Al ₂ O ₃ +1/2Nb=1/2NbO ₂ +2/3Al
	Mn	4/3Al ₂ O ₃ +Mn=Al ₂ MnO ₄ +2/3Al
MgO	Ti	MgO+2/3Ti=1/3Ti ₂ O ₃ +Mg
		MgO+Ti=TiO+Mg
	Al	4/3MgO+2/3Al=1/3Al ₂ MgO ₄ +Mg

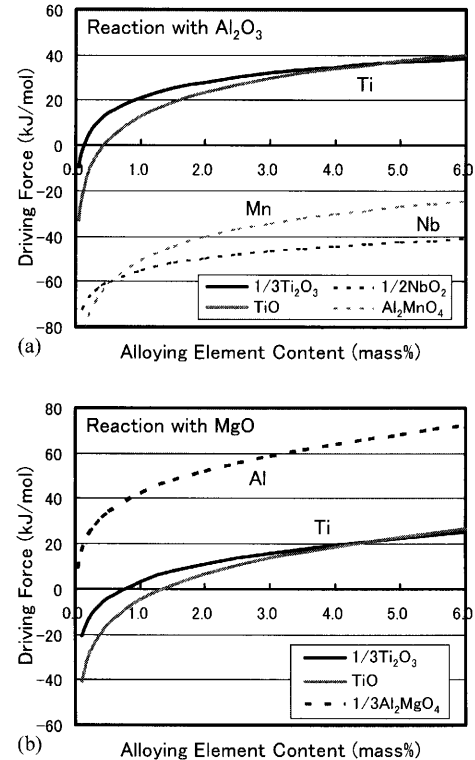


Fig. 6. Driving force of interfacial reaction per one mole of oxygen, (a) Fe-X-Al-O, and (b) Fe-X-Mg-O.

たりの駆動力で評価した。

Fig. 6(a)にAl₂O₃基板の場合の、(b)にはMgOの場合の、元素Xの添加量とX酸化物の生成反応駆動力の関係を示す。Fig. 6(a)より、溶鋼にTiを添加した場合にはTi酸化物が生成し、低Ti側ではTi₂O₃が、高Ti側ではTiOが熱力学的に優位であることがわかる。一方でNbやMnを添加してもこれらの酸化物は生成しないことが示された。

Fig. 6(b)より、MgO基板を使用した場合でもTi添加によりTi酸化物が生成すること、そのためにはAl₂O₃基板との反応よりも多量のTi添加が必要であることが示された。また、Al添加によっても反応によりAl₂MgO₄が生成することが示され、2%のAl添加でAl₂MgO₄が観察された結果と一致する。

これらの計算結果は実験おける界面反応層形成の有無、及びXRDによる反応層の解析結果と良く一致しており、接触角の減少が見られたTi添加鋼-酸化物基板界面では、溶鋼とAl₂O₃及びMgOとの反応によりTi酸化物が生成し

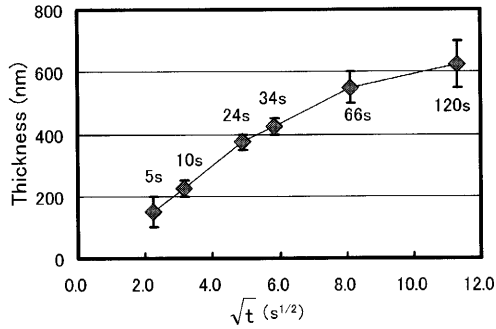


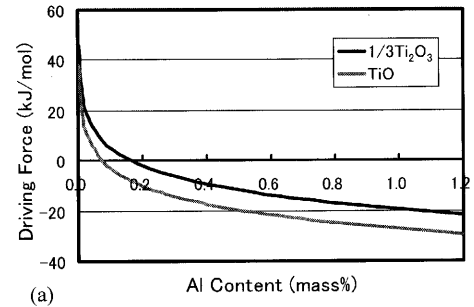
Fig. 7. Thickness of interfacial layer at the center between 1% Ti steel and single crystal Al_2O_3 plotted against square root of melting time.

うることが示された。

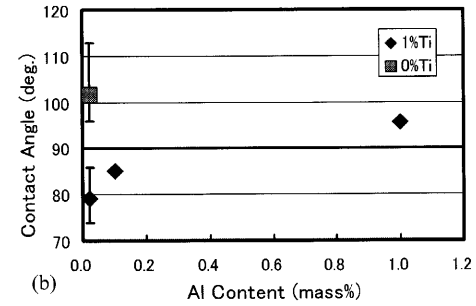
1% Ti添加鋼-単結晶 Al_2O_3 界面での Ti_2O_3 の生成は Al と Ti の置換反応によるものと考えられる。このことは Al_2O_3 (0001) 面と反応層の Ti_2O_3 (0001) 面が平行であること、EPMAにより反応層内に Al が認められることなどから示唆される。この反応層の厚さは溶融保持時間を変えた実験から短時間では $t^{1/2}$ にほぼ比例することが示されており (Fig. 7), Al, Ti の相互拡散によって成長すると考えられるが、 Al_2O_3 側の Ti_2O_3 の固溶度は高々 5% であるため¹¹⁾, EPMA では Al_2O_3 側の Ti は検出できなかったと考えられる。また 5% Ti 添加鋼-単結晶 MgO 界面における TiO の生成も Mg と Ti の置換反応によると考えられ、このことは MgO (100) と TiO (100) の平行関係及び MgO 側への Ti の拡散からも示唆される。一方、5% Ti 添加鋼-単結晶 Al_2O_3 界面での TiO 層の生成・成長は Ti_2O_3 の場合よりも速く、結晶的には Al_2O_3 (0001) 面に平行に TiO (111) 面が相対的に発達している多結晶である。したがって TiO の形成は、 Al_2O_3 - Ti_2O_3 の場合のように固相で進むか、あるいは TiO の融点が Ti_2O_3 よりも低く鋼の融点に近いことを考慮すれば、局所的に液相を介しているかは、更に検討が必要である。

3.4 濡れのメカニズムと支配因子の検討

溶鋼への Ti 添加は Ti 酸化物の形成によって固液界面を変化させるのみならず、溶鋼の表面エネルギーも変化させている可能性がある。酸化物基板上の溶鋼の接触角は界面エネルギーと表面エネルギーの釣り合いから決まるので、接触角が 90° を下回ってからの変化では、Ti 添加量が表面エネルギーに及ぼす影響も考慮する必要がある。単結晶 Al_2O_3 上で溶融した 1% Ti 添加鋼と 5% Ti 添加鋼はいずれも界面に反応層を形成しているが、1% Ti 添加鋼の接触角は約 80° 、5% Ti 添加鋼のそれは約 50° と大きな差があった。この接触角の差を溶鋼の表面エネルギー変化だけで達成するには、Young の式から計算すると、Ti 添加量が 1% から 5% に変化するに伴い溶鋼の表面エネルギーが 73% も減少する必要がある。表面活性元素である酸素でもこのような大幅な表面エネルギーの減少は引き起こさないことを考えると、Ti 添加量の増加による接触角の減少は溶鋼-酸化物



(a)



(b)

Fig. 8. (a) Driving force of interfacial reaction of Fe-1%Ti-Al with Al_2O_3 per one mole of oxygen atoms, and (b) effect of Al addition on contact angle between 1% Ti steel melt and single crystal Al_2O_3 plates.

間の界面エネルギーの寄与が主因と考えられる。

接触角の減少が反応層の形成によることを実験的に確認するため、Ti を 1% 添加した試料鋼に更に Al を添加することで、鋼中に Ti を含有し、かつ Ti 酸化物の反応層が形成されない条件での接触角を測定した。Fig. 8(a) は Thermo-Calc で計算した 1%Ti-Al 複合添加時の Ti 酸化物生成の反応駆動力であり、約 0.2% 以上の Al 添加によって Ti 酸化物の生成が反応が抑制されることが示された。Al を 0.1% 及び 1.0% 添加した 1% Ti 添加鋼を単結晶 Al_2O_3 上で溶融し接触角を測定した結果を Fig. 8(b) に示す。Al 添加量の増加とともに接触角が増加している。また 1%Ti-1%Al 添加鋼と Al_2O_3 の界面には Ti 酸化物が存在しないことが XRD によって確認された。この結果から、濡れ性の向上には溶鋼中の Ti の存在ではなく、界面での Ti 酸化物の生成が必要であることが示された。

界面での反応生成物の解析結果、及び Thermo-Calc による熱力学的な検討から、Ti 添加量の増加による接触角の減少は反応生成物の変化によるものであると考えられる。実験では、単結晶 Al_2O_3 と 1% Ti 添加鋼の界面には主に Ti_2O_3 が観察され、さらに接触角が減少した 5% Ti 添加鋼と単結晶 Al_2O_3 の界面では TiO のみが観察されている。したがって反応層が Ti_2O_3 から TiO に変化したことにより接触角が減少したと考えられる。

その確認のために、試料鋼を Ti_2O_3 及び TiO の基板上で溶融して接触角を測定した。純粋な Ti_2O_3 と TiO の試薬粉末 (粒径 $20\ \mu\text{m}$) を加圧力 500 MPa でプレスし、直径 12 mm、厚さ約 0.3 mm の円板状の基板を作成した。いずれ

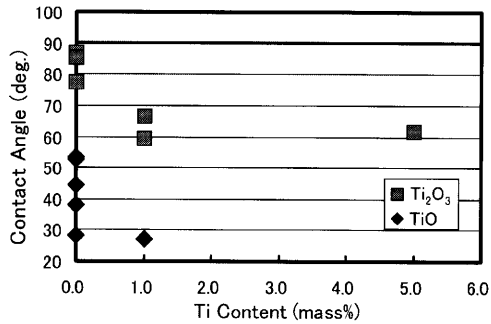


Fig. 9. Contact angles of base steel and Ti alloyed steels on Ti₂O₃ and TiO.

Table 3. Summary of experimental results on reaction products and relevant wetting angles.

Oxide plate	Steel	Reaction product	Contact angle
Al ₂ O ₃	1%Ti added	Ti ₂ O ₃	75~85°
	5%Ti added	TiO	40~50°
MgO	5%Ti added	TiO	50~60°
TiO	base		30~50°
Ti ₂ O ₃	base		85°
	5%Ti added	TiO	60°

の基板表面も試薬粒径と同程度の粗さであった。試料鋼としてはベースのC-Mn鋼及び1% Ti添加鋼、さらにTi₂O₃基板には5% Ti添加鋼も用いた。結果はFig. 9に示すように、Ti₂O₃上よりもTiO上の方がC-Mn鋼の接触角は小さく、その値はそれぞれ、界面にTi₂O₃の生成が観察された1%Ti添加鋼と単結晶Al₂O₃の接触角、及びTiOが観察された5%Ti添加鋼と単結晶Al₂O₃の接触角に近い。また、Ti₂O₃上で1% Ti及び5% Ti添加鋼を溶融した場合の接触角はC-Mn鋼をTiO上で溶融したときの値に近づき、このうち5% Ti添加鋼ではXRDにより試料鋼-基板界面にTiOが生成していることが確認された。

以上の結果をTable 3にまとめて示す。酸化物基板の種類によらず、界面反応層がTi₂O₃かTiOかによって接触角の値が収斂しており、反応生成層によって濡れ性が支配されていることが示された。従来の反応濡れの研究では、反応のエネルギー変化が濡れを駆動するという機構と、反応によって濡れ性の高い物質が生成するという機構が提案されているが、本研究から溶鋼-酸化物系では後者が支配的であることが支持される。すなわち、界面反応により溶鋼との濡れ性の良いTi酸化物が界面に速やかに生成することで溶鋼の濡れ性が改善したと考えられる。一方でMgO上でAl添加鋼を溶融した場合に形成されたAl₂MgO₄は濡

れ性を改善しない反応生成物であると推察される。

4. 結論

本研究では溶鋼に添加した合金元素が酸化物との濡れ性に及ぼす影響の評価、及び濡れ性変化のメカニズムの検討を目的として、Ti, Al, Nb, Mnを添加した試料鋼をAl₂O₃, MgO, Ti₂O₃, TiO上で溶融し、接触角を測定するとともに界面の観察・分析を行った。得られた知見は以下の通りである。

(1) 溶鋼へのTiの添加により、溶鋼とAl₂O₃及びMgOとの接触角は減少した。Al₂O₃とAl, Nb, Mn添加鋼、及びMgOとAl添加鋼の組み合わせでは、いずれも溶鋼-酸化物間濡れ性の向上は見られなかった。

(2) Ti添加により接触角の減少した溶鋼-酸化物界面にはTi酸化物の層が生成していた。1% Ti添加鋼-単結晶Al₂O₃界面の反応層はTi₂O₃、5% Ti添加鋼-単結晶Al₂O₃及びMgO界面の反応層はTiOであった。

(3) Ti添加による濡れ性の向上は鋼-酸化物界面における反応層の形成によるものであり、反応層は溶鋼中のTiがAl₂O₃及びMgOと反応・置換することで形成されると考えられた。

(4) Ti₂O₃及びTiOと溶鋼との接触角の測定より、Ti添加による溶鋼-酸化物間の濡れ性の改善は界面での反応生成物の種類に依存することが判明した。

本研究は、文部科学省科学研究費補助金基盤研究、及び日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興助成によるものであり、ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) H. Yin, H. Shibata, T. Emi and M. Suzuki: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 936.
- 2) K. Ogino, K. Nogi and Y. Koshida: *Tetsu-to-Hagané*, **59** (1973), 1380.
- 3) K. Nakashima, K. Takihira, K. Mori and N. Shinozaki: *J. Jpn. Inst. Met.*, **55** (1991), 1199.
- 4) S. Ueda, H. Shi, X. Jiang, H. Shibata and A. W. Cramb: *Metall. Mater. Trans. B*, **34** (2003), 503.
- 5) H. Gaye, L. D. Lucas, M. Olette and P. V. Riboud: *Can. Metall. Q.*, **23** (1984), 179.
- 6) A. W. Cramb and I. Jimbo: *Iron Steelmaker*, **16** (1989), 43.
- 7) M. Hasegawa and K. Takeshita: *Tetsu-to-Hagané*, **62** (1976), 201.
- 8) M. G. Nicholas, T. M. Valentine and M. J. Waite: *J. Mater. Sci.*, **15** (1980), 2197.
- 9) J. J. Stephans, F. M. Hosking, T. J. Headley, P. F. Hlava and F. G. Yost: *Metall. Mater. Trans. A*, **34** (2003), 2963.
- 10) N. Eustathopoulos, M. G. Nicholas and B. Drevet: *Wettability at High Temperature*, PERGAMON, Amsterdam, (1999), 125.
- 11) M. Ohta and K. Morita: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 474.