

Title	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
Author(s)	田中, 敏宏; 原, 茂太; 岡本, 雅司
Citation	鉄と鋼. 1998, 84(1), p. 25-30
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26371
rights	◎日本鉄鋼協会
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University



251

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*2

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-Ni¹⁾ならびにFe-Co²⁾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、メタルーセラミックス接合プロセス、溶媒金属か



Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

ら高圧下でダイアモンドを晶出させるプロセス、さらには 鉄鋳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 角に覆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

一 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 derermining 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³⁾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}		Surface Tension				
	Step(1)	Step(2)	Step(3)	Step(4)	Step(5)	/ mNm ⁻¹
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}		Surface Tension				
	Step(1)	Step(2)	Step(3)	Step(4)	Step(5)	/ mNm ⁻¹
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.

Ns		Surface Tension				
	Step(1)	Step(2)	Step(3)	Step(4)	Step(5)	/ mNm ⁻¹
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)), さらに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。Table1~3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)),固液界面を拡げたあ 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Wad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。

ここで, γ_{Lv}は液滴の表面張力, θ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





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4)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γLと黒鉛の表面張力γsおよび液 体合金-黒鉛基板間の界面張力 ysL 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y_L, y_s, y_{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ので、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 が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っ



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

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⁴⁰であり,前報¹¹ 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ω_c^(X)5,6)を用いて、炭素飽和溶解度の計算 を行った。

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⁵⁾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. 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^{7,8)}はButlerの式⁹⁾を 利用したSpeiserら¹⁰⁾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11ならびに熱力学デ ータ12,13)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-Sn2元系合金の表面張力の値^{14,15)}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"。本実験 では炭素飽和Fe合金を用いており、前述のように、ω^(X) (X=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Wad^(Fe)と溶融純Cuまたは純Snの付着仕 事W_{ad}^(X)(X=Cu or Sn)ならびにCuまたはSnの界面被覆率 Θ_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@xを求めた。

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



Fig. 8. Change in Surface Tension and Composi-(a), (b) tion 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.

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) Inrerface between Liquid Iron Alloy and Graphite Substrate with Composition of those Elements in the Bulk.

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



Fig. 10. Comparison of the 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.

あり,炭素飽和液体Fe合金の表面張力を低下させる。

文 献

- 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.
- A.S.Krylov, A.V.Vvedenskey, 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.
- F.Neumann, H.Schenck and W.Patterson: Giesserei, 23 (1959), 1217.
- 7) T.Tanaka and T.lida: 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.
- 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.