



Title	熔融鉄合金による固体酸化物の濡れ性と溶鋼の脱酸過程の界面化学的研究
Author(s)	野城, 清
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/946
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

熔融鉄合金による固体酸化物の濡れ性 と溶鋼の脱酸過程の界面化学的研究

昭和 5 8 年

野 城 清

目次

第1章	序論	1
1-1	緒言	1
1-2	”濡れ”の一般的概念	1
1-3	濡れの測定原理	4
1-4	従来の研究の概要	6
	文献	10
第2章	熔融純金属による固体酸化物の濡れ性	12
2-1	緒言	12
2-2	実験	12
2-2-1	試料	12
2-2-2	装置および方法	13
2-3	結果	14
2-3-1	熔融純金属の密度	15
2-3-2	熔融純金属の表面張力	17
2-3-3	熔融純金属と固体酸化物との接触角	19
2-3-4	熔融純金属と固体酸化物との付着の仕事	21
2-4	考察	23
2-4-1	熔融純金属の密度	23
2-4-2	熔融純金属の表面張力	24
2-4-3	熔融純金属と固体酸化物との接触角	25
2-4-4	熔融純金属と固体酸化物との付着の仕事	27
2-5	結言	30
	文献	31

第3章	熔融純鉄による固体酸化物の濡れ性	33
3-1	緒言	33
3-2	実験	34
3-2-1	試料	34
3-2-2	装置および方法	34
3-3	結果	35
3-3-1	熔融純鉄による固体酸化物の濡れ性におよぼす表面粗さの影響	35
3-3-2	熔融純鉄による固体酸化物の濡れ性におよぼす温度の影響	36
3-3-3	熔融純鉄と種々の固体酸化物との接触角	38
3-3-4	熔融純鉄と種々の固体酸化物との付着の仕事	38
3-4	考察	39
3-4-1	熔融純鉄による固体酸化物の濡れ性におよぼす表面粗さの影響	39
3-4-2	熔融純鉄による固体酸化物の濡れ性におよぼす温度の影響	42
3-4-3	熔融純鉄と種々の固体酸化物との接触角	44
3-4-4	熔融純鉄と種々の固体酸化物との付着の仕事	44
3-5	結言	47
	文献	48
第4章	熔融鉄合金による固体酸化物の濡れ性	50
4-1	緒言	50
4-2	実験	50

4-2-1	試料	50
4-2-2	装置および方法	51
4-3	結果	51
4-3-1	溶鉄の表面張力におよぼすマンガン、シリコンの影響	51
4-3-2	溶鉄と固体酸化物との接触角におよぼすマンガン、シリコンの影響	53
4-3-3	溶鉄と固体酸化物との界面自由エネルギー、付着の仕事におよぼすマンガン、シリコンの影響	53
4-4	考察	57
4-4-1	溶鉄の表面張力におよぼすマンガン、シリコンの影響	57
4-4-2	溶鉄と固体酸化物との接触角におよぼすマンガン、シリコンの影響	60
4-4-3	溶鉄と固体酸化物との界面自由エネルギー、付着の仕事におよぼすマンガン、シリコンの影響	60
4-5	結言	66
	文献	67
第5章	溶鉄による固体酸化物の濡れ性におよぼすVI-b族元素の影響	68
5-1	緒言	68
5-2	実験	68
5-2-1	試料	68
5-2-2	装置および方法	69
5-3	結果	71
5-3-1	溶鉄の表面張力におよぼす酸素、硫黄、セレン、テルルの影響	71

5-3-2	溶鉄の表面張力におよぼす酸素、硫黄共存の影響	72
5-3-3	溶鉄と固体酸化物との接触角におよぼす酸素、硫黄、セレン、テルルの影響	73
5-3-4	溶鉄と固体酸化物との付着の仕事、界面自由エネルギーにおよぼす酸素、硫黄、セレン、テルルの影響	75
5-4	考察	77
5-4-1	溶鉄の表面張力におよぼすの影響	77
5-4-2	溶鉄の表面張力におよぼす酸素、硫黄共存の影響	80
5-4-3	溶鉄と固体酸化物との接触角におよぼすの影響	87
5-4-4	溶鉄と固体酸化物との付着の仕事、界面自由エネルギーにおよぼす酸素、硫黄、セレン、テルルの影響	88
5-5	結言	93
	文献	94
第6章	減圧下における熔融鉄合金による固体酸化物の濡れ性	96
6-1	緒言	96
6-2	実験	96
6-2-1	試料	96
6-2-2	装置および方法	97
6-3	結果	99
6-3-1	高周波炉による測定	99
6-3-2	タンマン炉による測定	101
6-4	考察	104
6-4-1	高周波炉による測定	104
6-4-2	タンマン炉による測定	106

6-5	結言	112
	文献	114
第7章	溶鋼の脱酸過程における界面現象の役割	115
7-1	結言	115
7-2	実験	116
7-2-1	試料	116
7-2-2	装置および方法	116
7-3	結果	118
7-4	考察	124
7-4-1	脱酸生成物の核生成	125
7-4-2	核の成長と凝集	127
7-4-3	脱酸生成物の浮上	130
7-4-4	脱酸生成物の溶鋼からの分離	133
7-5	結言	134
	文献	135
第8章	総括	136

第 1 章 序論

1-1 緒言

冶金学の分野において熔融金属と固体酸化物との界面が関与する現象は数多く存在する。たとえば複合材料の開発、金属と固体酸化物との接合、製鋼時の脱酸現象などはいずれも熔融金属と固体酸化物との界面が重要な役割を演じている。

また熔融金属と固体酸化物とはそれぞれの結合様式がまったく異なったものであり、これら界面の性質を把握することは界面化学的にも非常に興味がありまた重要であると考えられる。しかしこの分野における研究で系統的に行なわれたものは著者の知る限りでは皆無である。これは1つには熔融金属と固体酸化物との界面性質を表わす尺度として考えられる接触角、付着の仕事、界面エネルギー等には固体酸化物の表面性質あるいは熔融金属や固体酸化物中の不純物が著しい影響を与えることまた気相の酸素分圧によって接触角、付着の仕事、界面エネルギー等の濡れの諸量がおおきく変化することによる測定の困難さ、さらにはこのような界面性質の測定の重要性の軽視などによるものと考えられる。

本研究においては溶鋼による固体酸化物の濡れ性におよぼす種々の因子たとえば、固体酸化物の表面粗さ、組成、合金元素等について測定・検討を行なうとともに実際に溶鋼の脱酸を行ない脱酸過程における界面性質（濡れ性）の重要性についても検討を行なう。

1-2 “濡れ”の一般的概念

固体と液体とが接触すると濡れの現象が生ずる。我々は日常生活においてもこの現象を身近に経験している。たとえば洗浄、染色、接着、印刷などの分野においてはその基礎的な現象として重要である。さらに冶金学、金属学の分野においても製鋼プロセスにおける脱酸現象、複合材料の開発、研究等にも濡れの現象は密接な関係を持っている。

また固体と液体との相互作用の現象が濡れであり、このような分子間相互作用を考えることは界面化学的にも興味のある問題である。

一般に濡れは Fig. 1・1 に示すように3つの型に大別される〔1〕。

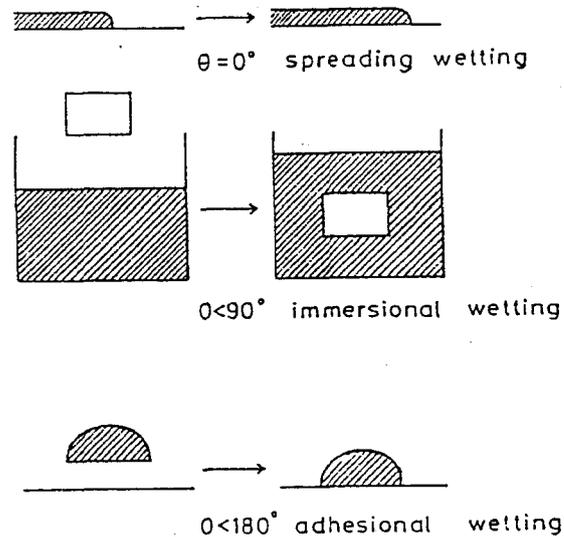


Fig. 1・1 3 Types of Wetting

接着、印刷、水蒸気の結露などに関係する濡れが付着濡れである。またろ紙や繊維などを液体が浸透していく時あるいは粉末などを液体中に浸漬したりする時の濡れは浸漬濡れであり、またハンダ付け、金属鍍金、塗装、コーティングなどの濡れは拡張濡れである。このような濡れの現象がみられる場合には系の自由エネルギーの減少が生ずる。いま濡れによる自由エネルギーの変化、 W 、を濡れの型によって単位面積当たりの付着を W_{ad} 、拡張仕事を W_{sp} 、浸漬仕事を W_{im} とすると

$$W_{ad} = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \quad (1 \cdot 1)$$

$$W_{sp} = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \quad (1 \cdot 2)$$

$$W_{im} = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (1 \cdot 3)$$

と書くことができる。ただし γ_{sv} , γ_{lv} はそれぞれ固体および液体の表面自由エネルギー、 γ_{sl} は固体と液体との間の界面自由エネルギーである。

一方、濡れの現象に関連する重要な量に接触角、 θ 、がある。たとえば

Fig. 1・2の θ がそれで γ_{sv} , γ_{lv} , γ_{sl} と θ の間にはYoung-Dupreの式(1・4)が成り立つ。

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (1 \cdot 4)$$

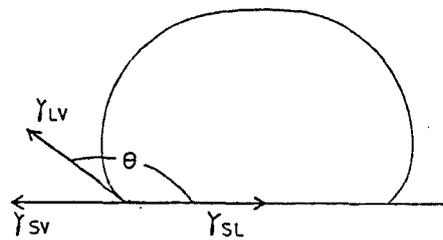


Fig. 1・2 Sessile Drop on Solid Plane

一般に固体の表面自由エネルギー、 γ_{sv} 、の測定の精度は悪く信頼性も高くない。従って式(1・4)を式(1・1)、(1・2)、(1・3)に代入し、それぞれの自由エネルギー変化を液体の表面張力と液体と固体との接触角で表わしている。

$$W_{ad} = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) \quad (1 \cdot 5)$$

$$W_{sp} = \gamma_{lv} (\cos \theta - 1) \quad (1 \cdot 6)$$

$$W_{im} = \gamma_{lv} \cos \theta \quad (1 \cdot 7)$$

本論文の対象となる濡れは主として付着濡れであり、本論文における濡れの尺度としては付着の仕事の値を用いる。

1-3 濡れの測定原理

1-2節でも述べたように、どのような型の濡れにおいても対象となる液体の表面張力、液体と固体との接触角が得られてはじめて液体と固体面との親和力すなわち付着の仕事が求められる。

表面張力の測定法は古くから数多く知られており代表的なものとしては次のような方法があげられる。

1. 毛管法
2. 懸滴法
3. 静滴法
4. 最大泡圧法
5. 液滴法
6. 輪環法

一方、接触角の測定についても以下のものがあげられる。

1. 静滴法
2. 傾板法
3. 回転円筒法
4. 毛管法
5. 圧力変位法
6. 浸透速度法

これらの測定法のうち高温の測定で表面張力、接触角を同時に精度よく求められる方法は静滴法が唯一のものである。静滴法は水平な支持台上に静止している液滴の形状から表面張力、接触角を求める方法でありその形状を連続的に測定することにより表面張力、接触角の時間変化の測定も可能である。

固体支持台上の液滴の形状は一般にFig. 1・3に示すようにZ軸に対して回転対称形をなす。

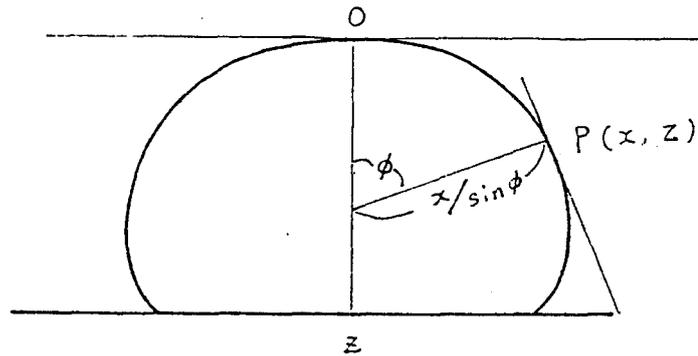


Fig. 1・3 Sessile Drop on Solid Plane

Fig. 1・3において任意の点 (x, z) における主曲率半径を R （径線方向）、および $x/\sin\phi$ （ R に対して垂直な方向）とすると、Young-Laplaceの式から式（1・8）が得られる。

$$\gamma (1/R_1 + 1/R_2) = \rho g z + C \quad (1 \cdot 8)$$

ここで ρ ：液体の密度（ g/cm^3 ）、 g ：重力加速度（ 980 cm/sec^2 ）

$R_1 = R$ 、 $R_2 = x/\sin\phi$ であるから式（1・8）は式（1・9）に書き換えることができる。

$$1/R + \sin\phi/x = (\rho g z + C) / \gamma \quad (1 \cdot 9)$$

滴の頂点 O 、すなわち $\phi = 0^\circ$ （ $x = z = 0$ ）、においては式（1・9）は式（1・10）で表わされる。

$$2/\gamma = 2/b \quad (1 \cdot 10)$$

ここで b ： $x = z = 0$ における主曲率半径

式（1・10）を式（1・9）に代入すれば式（1・11）が得られる。

$$1/R + \sin\phi/x = 2/b + \rho g z / \gamma \quad (1 \cdot 11)$$

BashforthとAdamsは1つの無次元量を導入することによって、式（1・11）をさらに展開した。この無次元量は式（1・12）で表わされる。

$$\beta = \rho g b^2 / \gamma \quad (1 \cdot 12)$$

式(1・11)と式(1・12)から式(1・13)が得られる。

$$1 / (R/b) + \sin \phi / (x/b) = 2 + \beta (z/b) \quad (1 \cdot 13)$$

BashforthとAdams〔2〕は数値計算によって種々の β と ϕ に対する (x/b) 、 (z/b) の値を表にした。本論文では彼らの表を用いて液体の表面張力および接触角を算出した。また液体の密度についても彼らの表を用いることによって同時に求めた。

Photo. 1・1に固体酸化物板(アルミナ)上の溶鉄滴の形状の一例を示す。

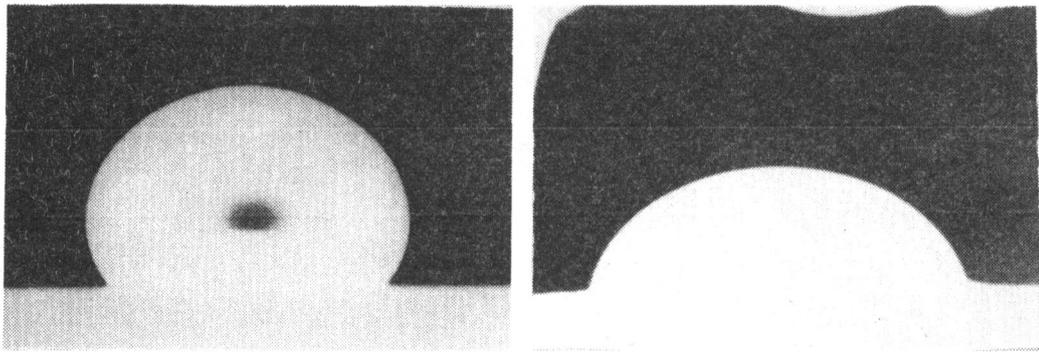


Photo 1・1 Shapes of Iron Drops on Solid Oxides

左の写真のような形状をとる場合には濡れない系、右の写真のような形状をとる場合には濡れる系と呼ばれている。

1-4 従来の研究の概要

現在までに溶鉄、溶鉄合金と固体酸化物との接触角、付着の仕事などについて多くの研究者によって報告されてきた〔3～24〕。

Table 1・1に現在までに報告されている溶鉄と種々の固体酸化物との付着の仕事を示す。

Table 1 • 1 Values of Work of Adhesion between Molten Iron and Solid Oxide

Oxide	Wad (erg / cm ²)	Atmosphere	Ref.
Al ₂ O ₃	696	H ₂	3
	540	He	3
	1290	0.5atm. He	4
	225	He	4
	485	Ar	4
	660	He	5
	150	H ₂ , Ar	6
	380	Ar	7
	670	He	8
MgO	460	He	3
	780	$5 \cdot 10^{-5}$ mmHg	9
ZrO ₂	890	H ₂	3
	1020	He	3
ThO ₂	900	H ₂	3
	1080	He	3
BeO	190	H ₂	3
	505	He	3
	805	H ₂	10
TiO ₂	900	H ₂	3
	700	He	3
SiO ₂	1480	He	8

Table 1・1からわかるように同一の系においても測定者が異なれば付着の仕事の値にいちじるしい相違がみられる。この原因としては溶鉄中の表面活性元素、特に酸素や硫黄、の影響、雰囲気中の酸素分圧の影響、固体酸化物の表面の清浄あるいは純度の影響などが考えられる。このうちで溶鉄中の酸素が接触角、付着の仕事におよぼす影響についてはPopelら〔11〕による溶鉄／アルミナ系の測定、およびMikiaschibiliら〔12〕による熔融純鉄、溶鉄（0.023%O）／アルミナ、シリカ系の測定があるが、いずれの測定においても溶鉄中のOはその表面張力を減少させるのみではなく溶鉄／固体酸化物間の接触角、界面張力をも減少させると報告されている。

またTable 1・2に示すように溶鉄とアルミナとの接触角についても多くの研究者によって報告されているがその差異は大きい。

Table 1・2 Contact Angle of Molten Iron on Alumina

Temperature(°C)	Atm.	Contact Angle(°)	Ref.
1550	Vac.	141	3
	H ₂	124.4	
	He	128.7	
1550	He	128	15
1550	Ar	141	13
1600	He	130	14
1600	He	132	15
1550	Ar	118	16

溶鉄／アルミナ系以外では溶鉄とベリリア、ライム、マグネシア、ジルコニア、クロマイトとの接触角の報告がある〔17～19〕。

一方、熔融純鉄と2元系酸化物との接触角の測定は前述の測定の他に

Eremenkoら〔20〕、新谷ら〔21〕による溶鉄とアルミナ-クロマイ
ト系との接触角の測定がある。

また溶融鉄合金による固体酸化物の濡れ性についてはKingery〔4〕に
よる溶融Fe-Si合金とアルミナとの接触角の測定、Filippovら
〔22〕による溶融Fe-C合金とジルコニア、ベリリア、アルミナとの接触角
の測定、Popelら〔11〕による溶融Fe-(C, Si, Mn, Ni)合金
とアルミナとの濡れ性の測定がある。

以上の測定以外にもEfimovら〔23〕による溶鉄とアルミナ、シリカと
の濡れ性の測定などがあるが溶鉄あるいは溶鉄合金による固体酸化物の濡れ性の
研究のうちで濡れ性と凝固後の試料の界面状況の観察とを関連づけた報告はわず
かにArmstrongら〔24〕による溶鉄とマグネシアとの測定以外には2
3の報告がみられるのみである。

第1章の文献

- 1) たとえば佐々木 恒孝 他: "表面工学講座 3 界面現象の基礎", (1973) 朝倉書店 p.204
- 2) F.Bashforth & J.C.Adams: "an Attempt to Test the Theories of Capillary Action", (1883) Cambridge Univ. Press
- 3) M.Humenik & W.D.Kingery : J.Amer.Ceram.Soc.,37 (1954) p .18
- 4) F.A.Halden & W.D.Kingery : J.Phys.Chem.,59 (1955) p.557
- 5) B.C.Allen & W.D.Kingery : Trans.Met.Soc.AIME 215 (1959) p.30
- 6) P.Kozakevitch & G.Urbain : Mem.Sci.Rev.Met.,58 (1961) p.401,517
- 7) B.V.Tsarevskii & S.I.Popel: Izv.VUZ.Chem.Met., (1960 No.8 p.15
- 8) A.M.Samarin et al : Izv.Akad.Nauk.SSSR, (1962) No.5 p.69
- 9) W.M.Armstrong & D.J.Rose : Trans.Met.Soc.AIME, 227 (1963) p.1109
- 10) V.N.Eremenko et al : Izv.Akad.Nauk.SSSR, (1958) No.7 p.1
- 11) S.I.Popel et al : "The Role of Surface Phenomena in Metallurgy", ed. by V.N.Eremenko Consultation Bureau, (1963) ,New York p.96
- 12) Yu.M.Goliberidge et al : "Fiziko Khimicheskie Osnov Proizvodstva Stali ", Nauk, (1968) ,Moskva p.26
- 13) B.V.Tsarevski & S.I.Popel : "The Role of Surface Phenomena in Metallurgy" ed. by V.N.Eremenko , Consultation Bureau, (1963) ,New York p.61
- 14) S.E.Volkov et al : Doklad.Akad.Nauk SSSR ,149 (1963) p.1131
- 15) V.F.Ukov et al : "Physical Chemistry of Interfacial Phenomena at High Temperature" Naukova Dumka,Kiev (1971) p.162
- 16) V.I.Nizhenko et al : Porosch.Met.,12 (1972) p.57
- 17) G.E.Economous & W.D.Kingery : J .Amer.Ceram.Soc., 36 (1953) p.403

- 18) A.M. Lead : in " Kontaktnie Iableniia v Metallicheskikh Rasplabakh " Akad.Nauk.Ukra.SSSR,Naukova Dumka, (1972) , Kiev.p.66
- 19) P.V.Gelid : in " Kontaktnie Iableniia v Metallicheskikh Rasplavakh " Akad.Nauk.Ukra.SSSR,Naukova Dumka, (1972) , Kiev.p.66
- 20) V.N.Eremenko et al : in " Kontaktnie Iableniia v Metallicheskikh Rasplavakh " Akad.Nauk.Ukra.SSSR,Naukova Dumka, (1972) Kiev p65
- 21) 新谷宏隆, 玉井康勝 : " Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic-Metal Systems " ed. by J.Pask & A.Evans, Materials Science Research, Vol.14 p.433
- 22) Filippov A.A.Kuprianov & S.I.Popel : Izv.VUZ Cher.Met., (1969) No.9 p.14
- 23) Efimov et al : Izv.Akad.Nauk SSSR Metali, (1971) No.5 p.13
- 24) W.M.Armstrong & D.J.Rose : Trans.Met.Soc.AIME,227 (1963) p.1109

第2章 熔融純金属による固体酸化物 の濡れ性

2-1 緒言

現在までに熔融金属による固体酸化物の濡れ性の研究は多くの研究者によってなされてきたが測定条件が異なるために単純にこれらの測定値を比較することはできず、また測定自体に問題を含んでいる報告もみられる。したがって熔融金属による固体酸化物の濡れ性を界面化学的に検討するためには系統的な精度のよい研究が必要である。

本章での研究においては熔融純金属としてPb, Sn, Ag, Au, Cu, 固体酸化物としてアルミナ、マグネシア、ライム、シリカ、ジルコニアを用い、各金属の融点近傍から固体酸化物との反応が生じないと思われる温度範囲で測定を行なった。

得られた結果より濡れ性と固体酸化物の生成自由エネルギー変化との関係について考察を行なった。

2-2 実験

2-2-1 試料

本章における研究に用いた金属試料のうちAg, Auについては、99.99%のものを用い、Snについては試料中の不純物量がPb<0.01%, Cu<0.005%, Fe<0.005%, Sb<0.01%, B<0.0003%, As<0.001%のものを用いた。Cuについては電解銅を黒鉛ルツボ中で真空解したものを用いた。一方、固体酸化物試料の不純物についてはTable 2・1にまとめて示す。各々の固体酸化物試料は表面を入念に研磨後測定に供した。

Table 2-1 Composition of Solid Oxide

(wt%)

M g O		S i O ₂		B e O	
MgO	98.93	SiO ₂	99.98	BeO	98.5
CaO	0.25	Al ₂ O ₃	0.008	SiO ₂	0.5
Fe ₂ O ₃	0.12	Fe ₂ O ₃	0.005	Al ₂ O ₃	0.5
Al ₂ O ₃	0.21	K ₂ O	0.001	MgO	0.3
SiO ₂	0.18				
Z r O ₂		A l ₂ O ₃			
ZrO ₂	94.0	Al ₂ O ₃	98.8		
CaO	4.0	SiO ₂	0.3		
SiO ₂	0.8	Fe ₂ O ₃	0.8		

2-2-2 装置および方法

本章における測定に用いた炉はFig. 2・1に示すようなMo円筒(38φ, 120ℓ)を発熱体とし熔融金属滴の形状撮影のための観察窓を有している。炉の熱効率向上のために発熱体の外部にはMoのシールドおよびアルミナ製の円筒を置き、発熱体の上部にもMoの円板を設置した。固体酸化物板はアルミナ製の支持台によって炉の均熱部に保持される。温度の測定は固体酸化物板直下のW・5Re/W・26Re熱電対によって行なう。一方、金属試料は測定温度に到達前に固体酸化物板と接触し反応することを避けるために、Fig. 2・1に示す滴下装置に装入し炉の低温部に保持する。

測定はまずあらかじめ表面を研磨した固体酸化物板をアルミナ支持台上にセットし水準器によって板の水平を調整する。金属試料は滴下装置に装入後炉の上部にセットする。ついで炉内を排気し10⁻³mmHg以下に到達したことを確認後浄化したH₂ガスを導入する。H₂ガス導入後約1時間経過してから昇温を開始する。所定温度に到達後滴下装置を固体酸化物板直上まで降ろし約5分間保持する。

金属滴を滴下後所定の時間間隔で滴の形状を撮影する。撮影後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〔1〕の表と式から表面張力、接触角の値を求める。なお表面張力の算出の際に必要な試料の密度の値は測定終了後の試料の重量とフィルム上の滴の体積とから求めた。

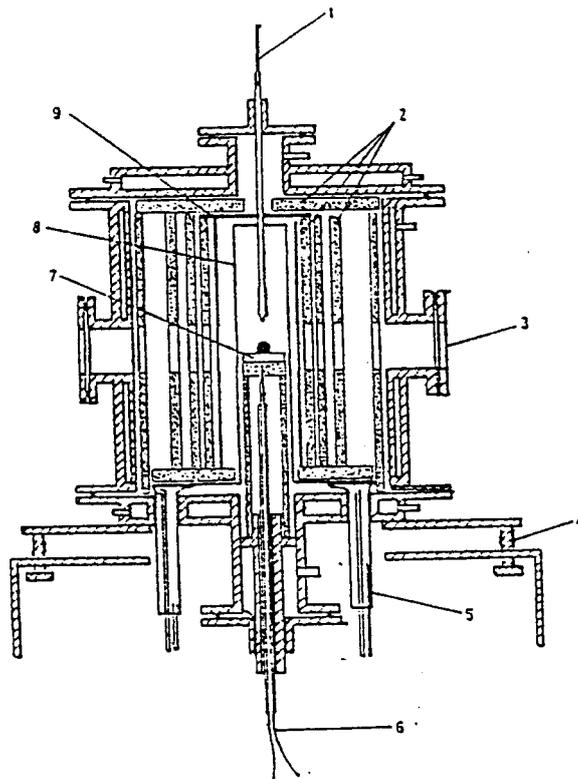


Fig. 2・1 Apparatus for Measurement

- 1) Metal Dropping Assembly 2) Alumina Radiation Shield
- 3) Window 4) Leveller 5) Electrode 6) Thermocouple
- 7) Oxide Plate 8) Mo Heater 9) Mo Radiation Shield

2-3-1 溶融純金属の密度

Fig. 2・2～Fig. 2・6にそれぞれ溶融Pb, 溶融Sn, 溶融Ag, 溶融Au, 溶融Cuの密度の測定結果を従来の結果とともに示す。

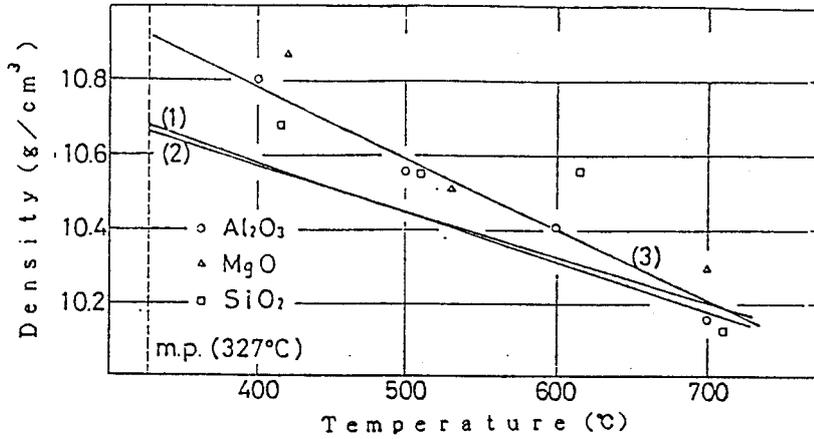


Fig. 2・2 Density of Molten Pure Lead

1) Kirshenbaum et al (2) 2) Thresh et al (3) 3) Present Work

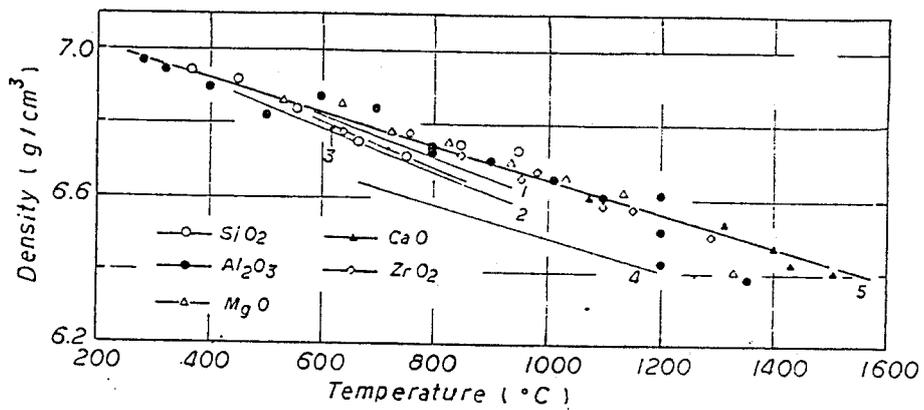


Fig. 2・3 Density of Molten Pure Tin

1) Gebhardt et al (4) 2) Froberg et al (5)
3) Serpan et al (6) 4) Present Work

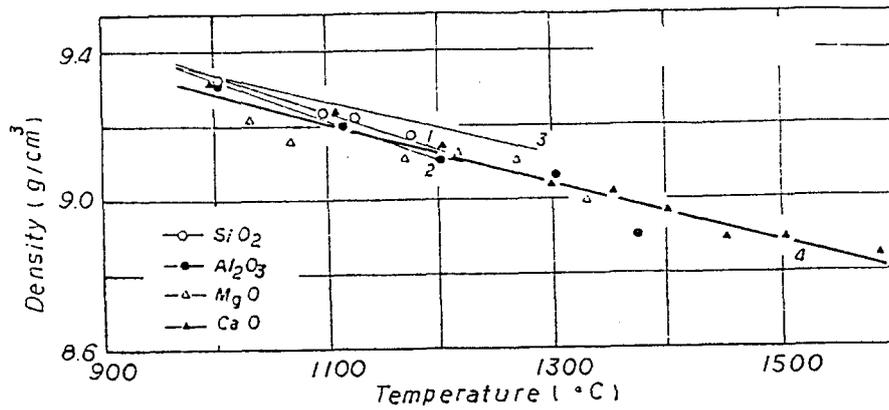


Fig. 2·4 Density of Molten Pure Silver

- 1) Lucas et al [8] 2) Matsuyama et al [10]
- 3) Kirschenbaum et al [9] 4) Present Work

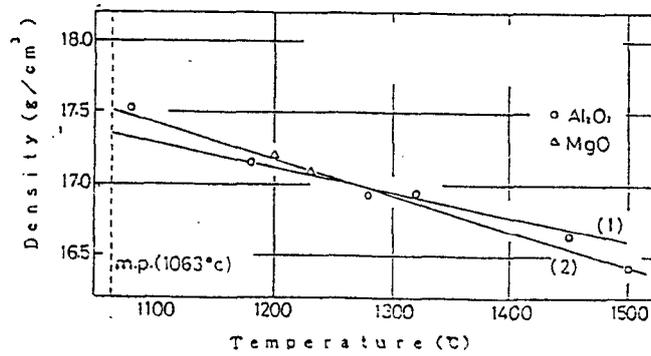


Fig. 2·5 Density of Molten Pure Gold

- 1) Gebhardt et al [11] 2) Present Work

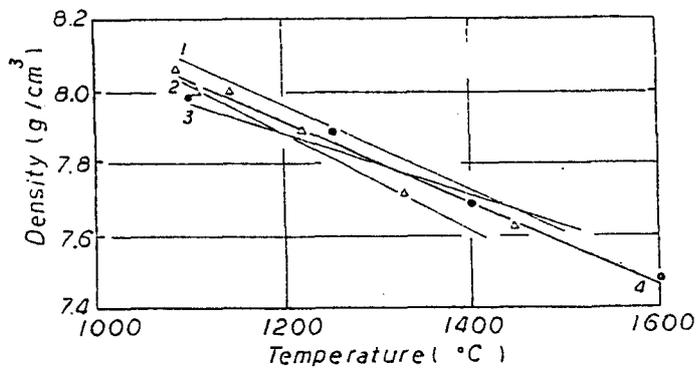


Fig. 2·6 Density of Molten Pure Copper

- 1) EL-Mehairy [12] 2) Kawai et al [13]
- 3) Kirschenbaum et al [2] 4) Present Work

本章における実験で得られた密度の測定値には若干のばらつきがみられるが測定誤差を考慮すればいずれの金属についても密度の値は温度の上昇とともに直線的に減少しているといえる。そこで最小二乗法によって測定結果を処理し、以下に示すような密度と温度との関係が得られた。

$$\rho_{Pb} = 10.92 - 1.88 \times 10^{-3} [t (\text{°C}) - 327] \quad (\text{g/cm}^3) \quad (2 \cdot 1)$$

$$\rho_{Sn} = 6.99 - 4.57 \times 10^{-4} [t (\text{°C}) - 232] \quad (\text{g/cm}^3) \quad (2 \cdot 2)$$

$$\rho_{As} = 9.31 - 7.80 \times 10^{-4} [t (\text{°C}) - 960] \quad (\text{g/cm}^3) \quad (2 \cdot 3)$$

$$\rho_{Au} = 17.52 - 2.49 \times 10^{-3} [t (\text{°C}) - 1063] \quad (\text{g/cm}^3) \quad (2 \cdot 4)$$

$$\rho_{Cu} = 8.05 - 1.14 \times 10^{-4} [t (\text{°C}) - 1083] \quad (\text{g/cm}^3) \quad (2 \cdot 5)$$

2-3-2 熔融純金属の表面張力

式(2・1)～式(2・5)の密度の値を用いて各金属の表面張力の値を求めた結果を従来の結果とともにFig. 2・7～Fig. 2・11に示す。

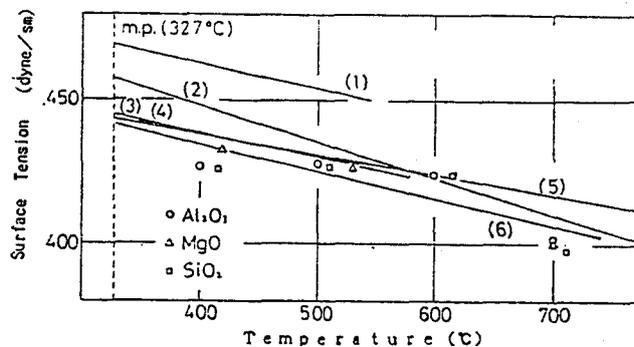


Fig. 2・7 Surface Tension of Molten Pure Lead

- 1) Mukai et al [14] 2) Kasama et al [14] 3) White [16]
 4) Hogness [17] 5) Bircumshaw [18] 6) Present Work

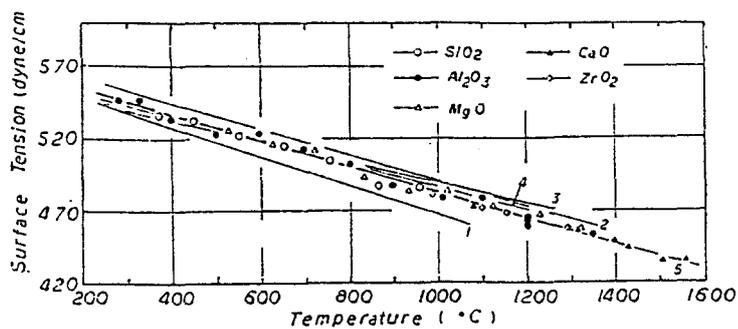


Fig. 2·8 Surface Tension of Molten Pure Tin

- 1) Kaufmann et al [19] 2) Kasama et al [15]
 3) Lauermann et al [20] 4) White [16] 5) Present Work

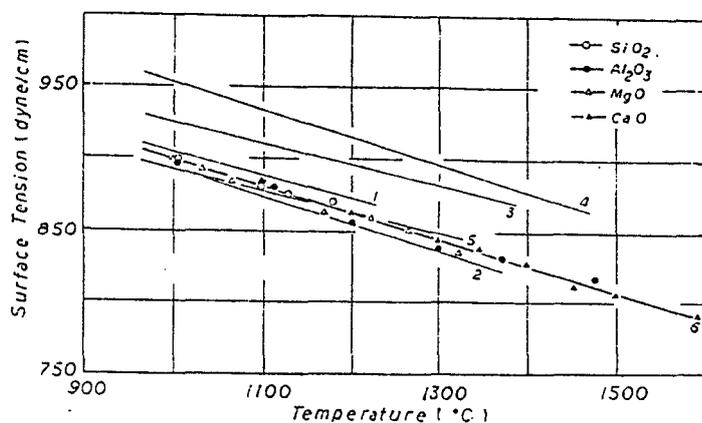


Fig. 2·9 Surface Tension of Molten Pure Silver

- 1) Gebhardt et al [21] 2) Lauermann et al [19] 3) Kraus [22]
 4) Kasama et al [15] 5) Metzger et al [23] 6) Present Work

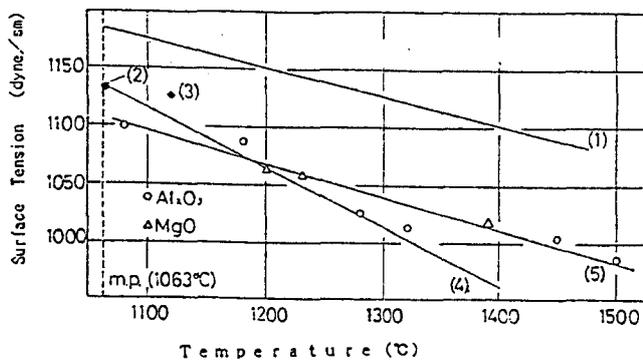


Fig. 2·10 Surface Tension of Molten Pure Gold

- 1) Kasama et al [15] 2) Bondi 3) Kraus et al [22]
 4) Kaufmann et al [19] 5) Present Work

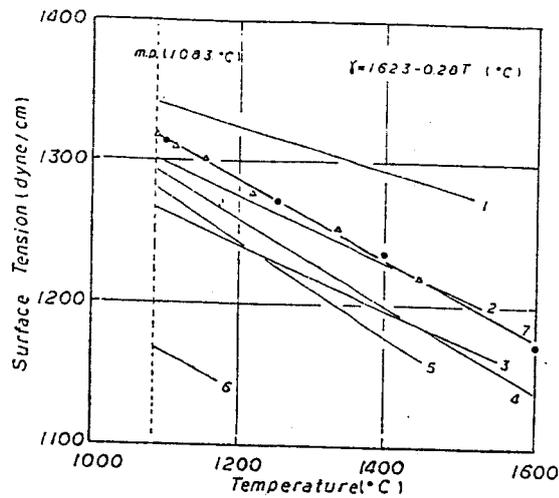


Fig. 2・11 Surface Tension of Molten Pure Copper

- 1) Naidich et al [23] 2) Kasama et al [15] 3) Gans [24]
 4) Allen [25] 5) Borrel [26] 6) Rhee [27] 7) Present Work

溶融純金属の表面張力の値は若干のばらつきはみられるがそれぞれの図からあきらかなように溶融純金属の表面張力は温度の上昇にともない直線的に減少している。そこで本章の研究で得られた測定値を最小二乗法により処理した結果、以下に示す値が得られた。

$$\gamma_{\text{Pb}} = 441 - 0.10 \times [t (\text{°C}) - 327] \quad (\text{dyne/cm}) \quad (2 \cdot 6)$$

$$\gamma_{\text{Sn}} = 551 - 0.09 \times [t (\text{°C}) - 232] \quad (\text{dyne/cm}) \quad (2 \cdot 7)$$

$$\gamma_{\text{As}} = 910 - 0.17 \times [t (\text{°C}) - 961] \quad (\text{dyne/cm}) \quad (2 \cdot 8)$$

$$\gamma_{\text{Au}} = 1105 - 0.28 \times [t (\text{°C}) - 1063] \quad (\text{dyne/cm}) \quad (2 \cdot 9)$$

$$\gamma_{\text{Cu}} = 1320 - 0.28 \times [t (\text{°C}) - 1083] \quad (\text{dyne/cm}) \quad (2 \cdot 10)$$

2-3-3 溶融純金属と固体酸化物との接触角

Fig. 2・12～Fig. 2・16に溶融純金属と種々の固体酸化物との接触角と温度との関係を従来の結果とともに示す。

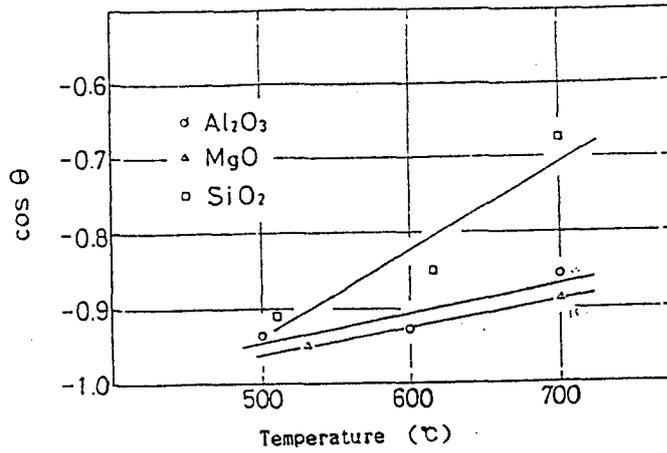


Fig. 2·12 Contact Angle of Molten Pure Lead on Solid Oxide

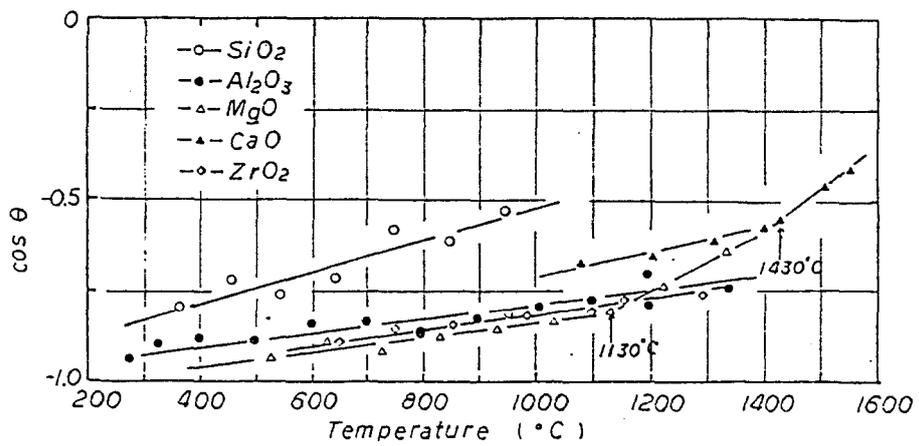


Fig. 2·13 Contact Angle of Molten Pure Tin on Solid Oxide

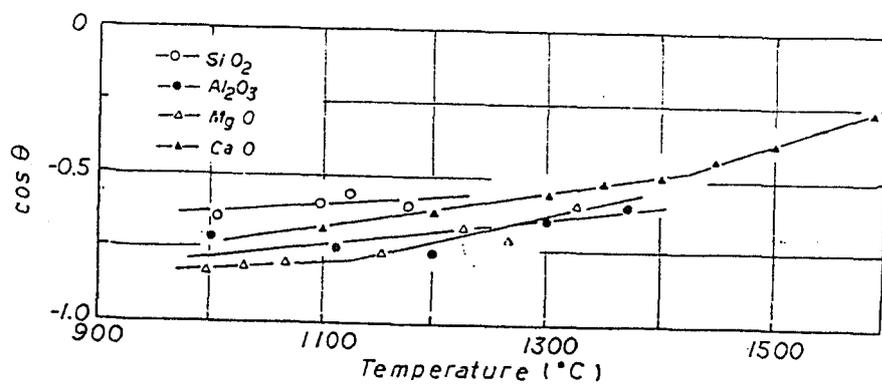


Fig. 2·14 Contact Angle of Molten Pure Silver on Solid Oxide

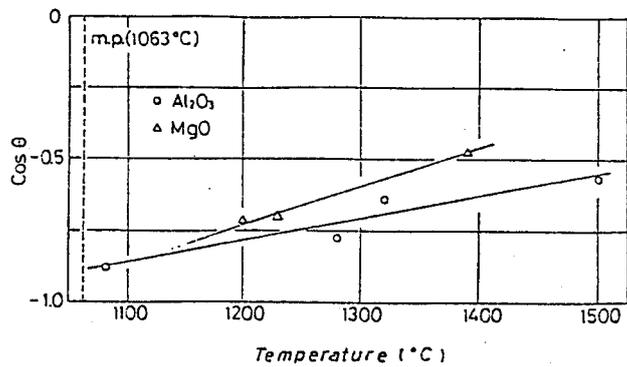


Fig. 2-15 Contact Angle of Molten Pure Gold on Solid Oxide

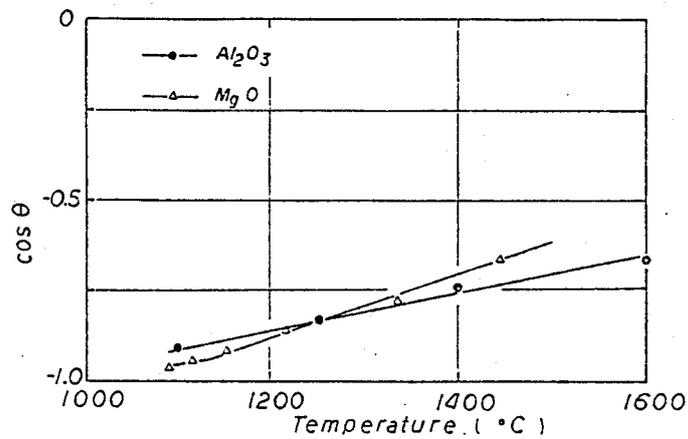


Fig. 2-16 Contact Angle of Molten Pure Copper on Solid Oxide

2-3-4 溶融純金属と固体酸化物との付着の仕事

溶融純金属の表面張力および固体酸化物との接触角が既知であれば付着の仕事、 W_{ad} 、は式(1-5)を用いることによって求めることができる。式(1-5)を用いて付着の仕事、 W_{ad} 、を求めた結果をFig. 2-17 ~ Fig. 2-21に示す。

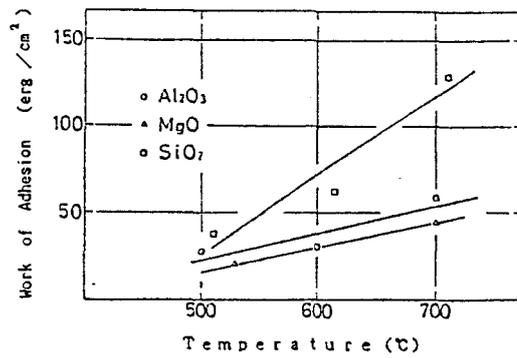


Fig. 2 · 17 Work of Adhesion between Molten Pure Lead and Solid Oxide

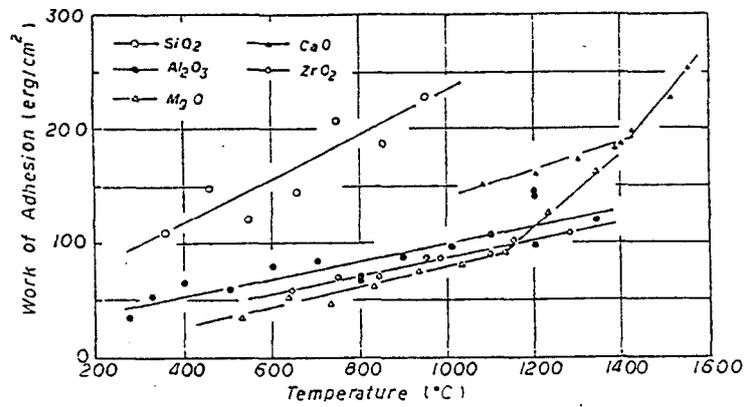


Fig. 2 · 18 Work of Adhesion between Molten Pure Tin and Solid Oxide

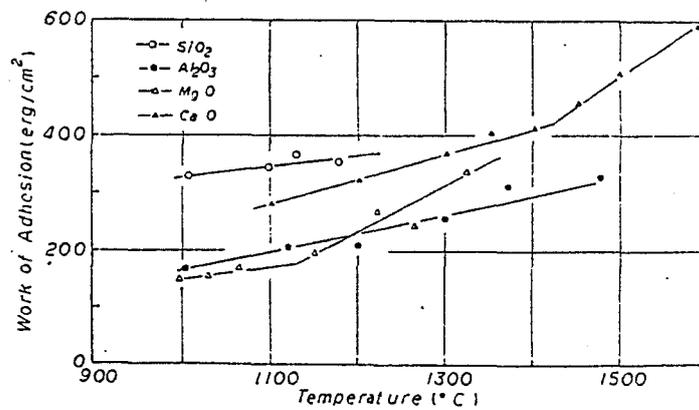


Fig. 2 · 19 Work of Adhesion between Molten Pure Silver and Solid Oxide

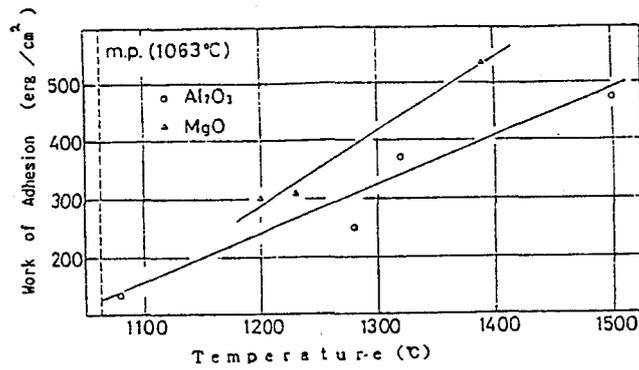


Fig. 2・20 Work of Adhesion between Molten Pure Gold and Solid Oxide

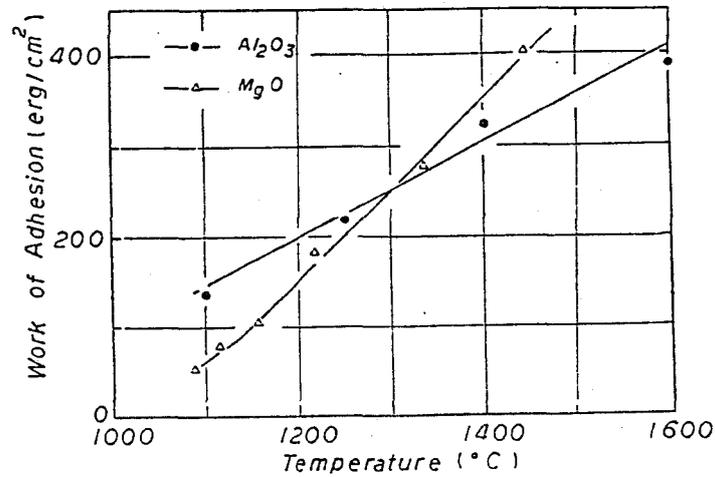


Fig. 2・21 Work of Adhesion between Molten Pure Copper and Solid Oxide

溶融純金属と固体酸化物との付着の仕事は温度の上昇にともなって増大しいずれの金属に対しても固体酸化物板がシリカの場合が最も大きい付着の仕事を示した。

2-4 考察

2・4・1 溶融純金属の密度

静滴法や最大泡圧法などによって表面張力を求める際に必要な密度の値を他の測定者の値を用いている報告が多くみられるが、このような処理は非常に重大な問題を含んでいる。本来静滴法や最大泡圧法は表面張力の測定法としてだけではなく密度の測定法としても確立された方法でもある。もちろん表面張力、密度の測定における最適条件（たとえば静滴法における滴の大きさ、最大泡圧法における吹込管の径あるいは深さ）に相異はあるが、対象とする金属の特性（表面張力、密度の値の大小、支持台、吹込管との濡れ性）を十分に考慮することによって同一の測定で表面張力、密度を同時に求めることができる。またこのようにして求められた密度の値を用いることによって静滴法によって生ずる誤差のうちで最も表面張力に大きな影響をおよぼす滴の拡大率による誤差を少なくすることが可能である。さらに得られた密度の値を他の文献値と比較することによって滴の回転対称性をも考慮することも可能である。

このような理由から本章で対象とする熔融金属の表面張力の算出にあたっては2・3・1項で得られた密度の値を用いた。

本章で求められた熔融金属の密度の値はいずれの金属についても従来の報告と良い一致を示していることがわかる。

2・4・2 熔融純金属の表面張力

本章における研究の対象とした熔融純金属（Pb, Sn, Ag, Au, Cu）の表面張力は現在までに多くの研究者によって測定されており、本研究結果のうちCu以外の金属の表面張力は従来の測定結果のいずれともかなり良い一致を示している。

図中に示した各測定点はそれぞれ独立の実験から得られたものである。一般に表面張力の温度係数を求めるにあたっては一回の測定で温度を適宜変えて求めているが、そのようにして表面張力の温度係数を求めようとすれば他の測定者の密度の値を用いることは避けられずそれだけに誤差を多く含む可能性がある。例え

ば融点が低く、蒸気圧も小さく比較的密度を精度よく求めることができると思われるSnの密度においてすら、800℃における測定値〔1～4〕は6.58～6.71の間にあり2%もの相異がある。このような密度の値の相異はそのまま表面張力の値に反映し、Snの表面張力にも絶対値に対して2%の誤差を与えることになる。ところが大部分の測定者は低融点金属の表面張力の測定における測定誤差は±1～2%の範囲内にあるとしており、これに密度の値の相異を考慮すると報告されている表面張力の値の信頼性はさらに低くなる。このように表面張力や粘性のように密度の値がそのままそれらの値の信頼性に反映される場合にはより以上の注意を払う必要があると考えられる。

本章における表面張力の温度係数の算出は測定回数が多くなり確かに面倒ではあるが、少なくともそれぞれの温度における密度の値も同時に求めることができるためその信頼性も高いといえよう。

2-4-3 熔融純金属と固体酸化物との接触角

Fig. 2・12～Fig. 2・16からあきらかなように熔融純金属と固体酸化物との接触角の余弦($\cos\theta$)はいずれの系についても温度の上昇にともなって大きくなる(すなわち接触角は小さくなる)。また温度が一定の下では測定したすべての金属についてシリカとの接触角が最も小さく、一般的な傾向としては低温域(1300℃以下)ではシリカ、アルミナ、(ジルコニア)、マグネシアの順に大きくなる。高温域(1300℃以上)ではアルミナとの接触角の方がマグネシアとのそれよりも大きくなる。また熔融純金属とマグネシア、ライムとの接触角の余弦は温度に対して直線的に変化するのではなく、マグネシアについては1130℃前後、ライムについては1430℃前後で屈曲点をもつ。

Fig. 2・22に酸化物の標準生成自由エネルギー変化と温度との関係を示す。Fig. 2・12～Fig. 2・16の結果とFig. 2・22とを比較すればあきらかなように酸化物が安定であるほど熔融純金属との接触角は大きくな

る。

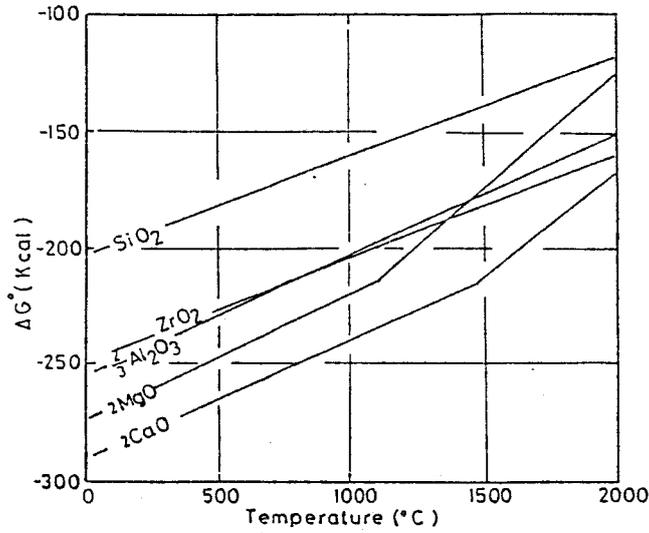


Fig. 2・22 Standard Free Energy of Formation of Various Oxides from Elements as a Function of Temperature (28)

Yu. V. Naïdich [29] は熔融純金属と固体酸化物との接触角に関する従来の報告を整理し、熔融純金属の酸化物の標準生成自由エネルギー、 $\Delta G'$ 、と固体酸化物の標準生成自由エネルギー、 $\Delta G''$ 、の差、 ΔG 、と接触角との関係を得た。その結果を本章で求めた結果とともに Fig. 2・23 に示す。

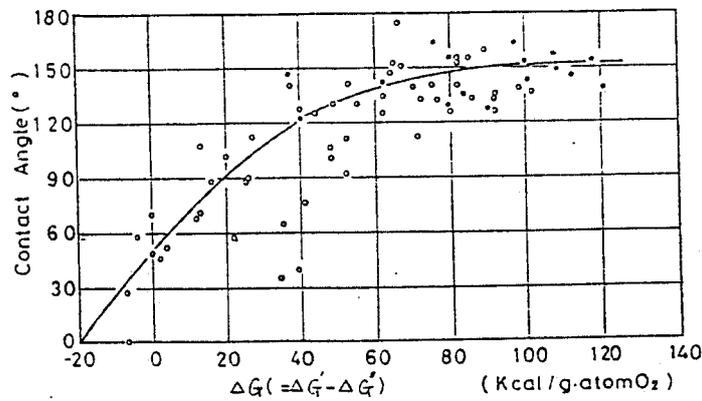


Fig. 2・23 Relation between Contact Angle and Surface Free Energy Change

図中で○は他の研究者によって測定された値を示し、●は本章で求められた値を示している。Fig. 2・23からあきらかなように大まかな傾向として ΔG が大きくなれば接触角も大きい値をとることがわかる。しかし本章で求められた値はいずれも 120° よりも大きく全般的な傾向について述べるためには接触角が 90° 以下になるような系の測定も行なう必要がある。またこのような整理の仕方では固体酸化物の結晶構造の違いなどについての考慮がなされておらずこの点についても問題を含んでいる。

これらの点を解決するには今後さらに多くの測定を行なってデータの蓄積を必要とするであろう。

2-4-4 熔融純金属と固体酸化物との付着の仕事

Fig. 2・17~Fig. 2・21からあきらかなようにいずれの系についても熔融純金属と固体酸化物との付着の仕事は温度の上昇にともない増加の傾向を示す。

第4章、第5章でも述べているが一般には酸化物の表面はFig. 2・24に示すように酸素で覆われていると考えられている〔30〕。

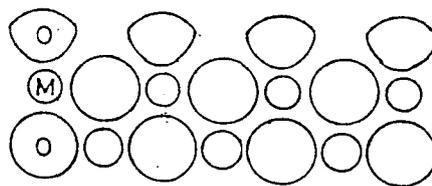


Fig. 2・24. Illustration of Surface of Solid Oxide

このような表面と熔融金属とが接触した場合には熔融金属と表面の酸素との親和力が濡れ性を左右すると考えられる。熔融金属と酸素との親和力は熔融金属と固体酸化物との界面での結合の強さをあらわす尺度として評価され、これには物理的な力と化学的な力が含まれていると考えられる。

今、1モルの物質が原子(分子)の厚さに拡がるときの表面自由エネルギー変化を $W_{a, mol}$ とすると、付着の仕事との関係は式(2・11)で与えられる(29)。

$$W_{a, mol} = (M / \rho)^{2/3} \cdot N^{1/3} \cdot f \cdot W_{ad} / 4.19 \times 10^{10} \text{ (Kcal/mol)} \quad (2 \cdot 11)$$

ここで M : 分子量 (g/mol)、 ρ : 密度 (g/cm³)、 N : アボガドロ数 (6×10^{23} /mol)、 f : 充填係数

式(2・11)を本研究結果に適用する際に f の値をどのように評価するかが問題となってくる。この f の値は当然結晶構造、結晶の方位によってことになるが本研究で用いたいずれの固体酸化物も焼結体であるため表面における結晶の方位の同定はできない。したがってここでは f の値を1と仮定し式(2・11)から表面自由エネルギー変化の値を求めた結果のうちSn、AgについてFig. 2・25に示す。他の金属についても同様の傾向を示したが測定の対象とした固体酸化物の種類が少なくここでは省略する。

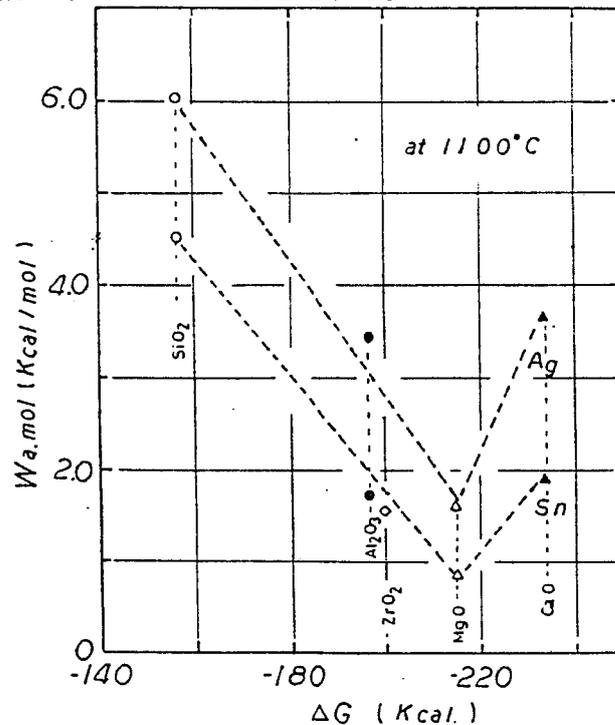


Fig. 2・25 Relation between ΔG and W

Fig. 2・25からあきらかなようにSn、Agとも同様の傾向を示しており、ライムを除いては酸化物の標準生成自由エネルギーの負の値が大きいほど、すなわち酸化物が安定であるほど表面自由エネルギー変化は小さく、熔融金属と固体酸化物との間では弱い結合力を示すことがわかる。

ライムについては例外であり、これは次のように考えられる。

一般に、酸化物はFig. 2・24に示すように結晶表面には酸素イオン（アニオン）が露出し、金属イオン（カチオン）は酸素イオンより内部に存在している。一般的にアニオンはカチオンよりイオン半径は大きく、したがってアニオンはカチオンより分極されやすい。この分極作用のためアニオンの外側（酸化物の表面）では電子が内部に移動して電場は弱まる。この分極の程度はカチオンのイオン半径に依存し、カチオンのイオン半径が小さいほど分極の程度は大きくなると考えられている。本章で用いた酸化物を構成する金属イオンのイオン半径はTable 2-2に示すようにかなりの相異がある。

Table 2・2 Ionic Radius of Metallic Ion and Oxygen Ion

Ion	Radius (Å)	Ion	Radius (Å)
Si	0.41	Al	0.50
Mg	0.65	Zr	0.80
Ca	0.99	O	1.40

Table 2・2からあきらかなようにCaのイオン半径が最も大きく、ライム表面の酸素イオンが最も分極作用が小さい。その結果ライムの表面のイオン性は最も大きいと考えられる。したがってそのような酸化物の表面に熔融金属が接触した場合には熔融金属と酸化物の界面では熔融金属原子の電子が酸化物表面の酸素イオンによって強くひきつけられる。その結果、結合力が大きくなり付着の

仕事（表面自由エネルギー変化）も大きくなると考えられる。

このように熔融金属と酸化物との付着の仕事は単に酸化物の標準生成自由エネルギー変化に依存するだけではなく、酸化物表面のイオン性（酸化物を構成する金属のイオン半径）にも依存すると言える。

2-5 結 言

熔融純金属の表面張力および固体酸化物との接触角をm. p. から広い温度範囲にわたって測定した。

1) 熔融純金属の表面張力は以下の式で表すことができる。

$$\gamma_{Cu} = 1320 - 0.28 (T (^\circ C) - 1083) \quad (\text{dyne/cm})$$

$$\gamma_{Ag} = 910 - 0.17 (T (^\circ C) - 961) \quad (\text{dyne/cm})$$

$$\gamma_{Sn} = 551 - 0.09 (T (^\circ C) - 232) \quad (\text{dyne/cm})$$

$$\gamma_{Au} = 1105 - 0.28 (T (^\circ C) - 1063) \quad (\text{dyne/cm})$$

$$\gamma_{Pb} = 441 - 0.10 (T (^\circ C) - 327) \quad (\text{dyne/cm})$$

2) 熔融純金属と固体酸化物との接触角、付着の仕事は酸化物の標準生成自由エネルギーと密接な関係を持ち、一部の系で温度変化に対して屈曲点を持つが、その温度は酸化物の標準生成自由エネルギーの屈曲点に対応する。

3) 熔融純金属と固体酸化物との付着の仕事をより良く理解するためには酸化物の標準生成自由エネルギーのみではなく、酸化物を構成する金属元素のイオン半径をも考慮する必要がある。

第2章の文献

- 1) F. Bashforth & S.C. Adams : " An Attempt to Test the Theories of Capillary Action " , (1883) Cambridge Univ. Press
- 2) A.D. Kirshenbaum et al : J. Inorg. Nucl. Chem., 22 (1961) p.33
- 3) H.R. Thresh , A.S. Crawley & D.W.G. White : Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968) p.819
- 4) E. Gebhardt & S. Dorner : Z. Metallkde., 43 (1952) p.292
- 5) G. Froberg et al : Arch. Eisenhuttenw., 35 (1964) p.877
- 6) A. Serpan : Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961) p.
- 7) 渡辺 俊六、齊藤 恒三 : 日本金属学会誌 35 (1971) p.554
- 8) L.D. Lucas : Mem. Sci. Rev. Met., 61 (1964) p.1
- 9) A.D. Kirshenbaum et al : J. Inorg. Nucl. Chem., 24 (1962) p .33
- 10) Y. Matsuyama : Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., 20 (1937) p.8
- 11) E. Gebhardt & S. Dorner : Z. Metallk., 42 (1951) , p.353
- 12) EL-Mehairy & R.G. Ward : Trans. Met. Soc. AIME 227 (1967) p.1226
- 13) 川合 保治ら : 日本金属学会誌, 40 (1976) , p.634
- 14) 向井 楠宏 : 日本金属学会誌, 37 (1973) p.482
- 15) 笠間 昭男、飯田 孝道、森田 善一郎 : 日本金属学会誌, 40 (1976) p.1030
- 16) D.W.G. White : Met. Trans., 2 (1971) p.367
- 17) T.R. Hogness : J. Amer. Chem. Soc., 43 (1921) p.1621
- 18) L.L. Bircumshaw : Phil. Mag., 17 (1934) p.181
- 19) S.M. Kaufmann & T.J. Whalen : Acta. Met., 13 (1965) p.797
- 20) I. Lauer mann et al : Z. Phys. Chem., 216 (1961) p.43
- 21) G. Bernard & C.H.P. Lupis : Met. Trans., 2 (1971) p.555

- 22) W.Kraus ,F.Sauerwald & M.Michalce : Z.Anorg.Chem.,18 (1929) p.353
- 23) Y.V.Naidich & V.E.Eremenko : Fiz. Met. Metallov.,11 (1961) , p.62
- 24) W.Gans, F.Pawlek & A.Ropenack : Z. Metallk.,54 (1963) , p.147
- 25) B.C.Allen & W.D.Kingery: Trans. AIME,215 (1959) , p.30
- 26) J.P.Borel : Compt. Rend.,275 (C) (1972) p.845
- 27) S.K.Rhee: J.Amer.Ceram.Soc.,53 (1970) , p.639
- 28) O.Kubaschewskii & G.B.Alcock : "Metallurgical Thermochemistry "
5th ed., Pergamon Press, (1979) , Oxford
- 29) Y.V.Naidich: in " Kontaktnie Iablenia v Metallicheskih Rasplavakh "
Akad. Nauk. Ukra. SSSR, Naukova Dumka, (1972) ,Kiev
- 30) たとえば Y.V.Naidich: in " Kontaktnie Iablenia v Metallicheskih
Rasplavakh " Akad. Nauk. Ukra. SSSR, Naukova Dumka, (1972) ,Kiev

第3章 熔融純鉄による固体酸化物の濡れ性

3・1 緒言

低融点金属や酸素との親和力の小さい金属による固体酸化物の濡れは金属と固体酸化物との間に働く力が分子間力のみであり化学的な相互作用を考慮する必要はほとんどないといえる。

しかし鉄のように融点が高くしかも酸素との親和力の大きい金属による固体酸化物の濡れ性は分子間力のみではなく化学的な相互作用の程度によっても大きく影響されるためその濡れ挙動を解明することは界面化学的にも興味がある。

さらに実操業においても溶鉄と脱酸生成物との相互作用に関する研究は脱酸生成物の生成、浮上、分離の問題を解明するためにも重要である。

このような観点から溶鉄による固体酸化物の濡れ性は多くの研究者によって研究されている〔1～12〕。しかし高温での測定の困難さにくわえて微量の不純物あるいは固体酸化物の表面粗さなどが濡れ性に大きく影響するために、これら測定値間には大きな相違がみられる。また同一の研究者による系統的な研究もほとんど行なわれていない。

本章においては、溶鉄と固体酸化物との相互作用に関する情報を得るため、静滴法を用いてまず種々の表面粗さをもったアルミナ板上の溶鉄の接触角を測定し

接触角におよぼす固体酸化物の表面粗さの影響をもとめた。さらに各種固体酸化物板上の熔融純鉄の表面張力、接触角を測定し界面での付着の仕事を求め、溶鉄と固体酸化物との界面状況を凝固試料界面の光学顕微鏡およびEPMAによる観察より考察を行なった。

3-2 実験

3-2-1 試料

本章での実験に用いた純鉄試料は、鉄鋼基礎協同研究会溶鋼溶滓部会の共通試料でその組成をTable 3・1に示す。

Table 3-1 Impurities in Iron

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni
0.001%	0.003%	0.002%	0.001%	0.001%	0.006%	0.001%
Cr	Ti	V	Al	Co	N	
0.001%	<0.005%	<0.001%	0.002%	0.007%	0.002%	

また使用した固体酸化物はアルミナ、マグネシア、ジルコニア、シリカおよびライムで、ライム以外は市販の成品で、これら酸化物の組成はTable 2・1に示している。

ライムについては次の手順により作成した。まず市販の特級炭酸石灰 (CaCO_3) を黒鉛ルツボ中で1000℃、1hrの仮焼を行なったのち粉碎し、1600℃で仮焼結を行なった。これをメノウ乳鉢中で細かく砕き、1000kg/cm²で板状にプレス成形した後酸素-アセチレンガス炉中で1800~2000℃、6hrの焼結を行ない、試料板とした。

3-2-2 装置および方法

測定はFig. 3・1に示すようなMo線(1.2mmφ)を発熱体とする縦型水素炉を用いて行なった。この炉は滴の対称性の確認が可能なように互いに直交し同時に2方向からの滴の形状撮影が可能な2個の観察窓を有している。さらに溶鉄滴と固体酸化物板とが測定開始前に反応するのを避けるため保護管の先端の小孔(1.5mmφ)から溶鉄試料を押し出すことが可能な滴下装置を備えている。

測定操作としてはまず固体酸化物を炉の中央の支持台に置き水準器によって表面が水平になるように調整する。炉内を水素ガスで置換後昇温し、測定温度に到

達してから純鉄試料（約3g）を試料滴下装置に装入し、溶解後数分間保持してから、試料の一部（約2.0g）を酸化物板上に静かに滴下する。滴下直後から数分間隔でその形状を撮影する。

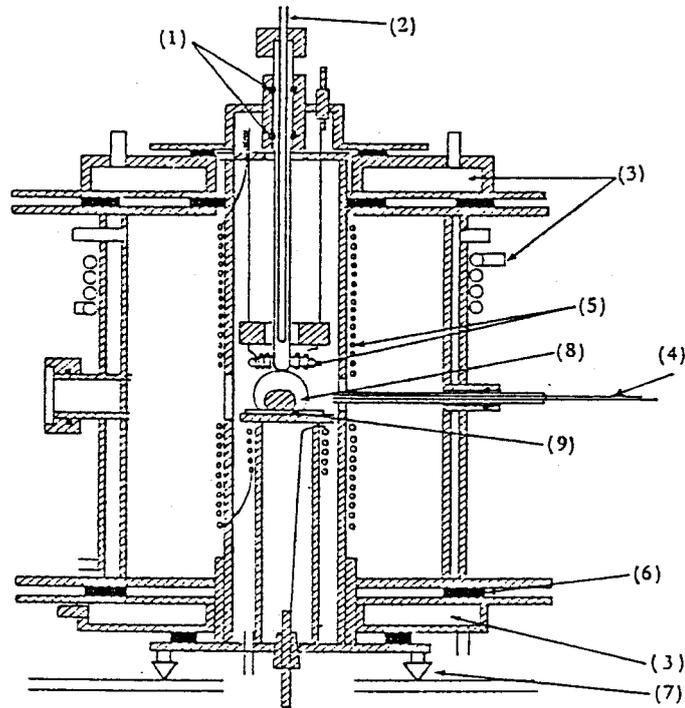


Fig. 3・1 Apparatus for Measurement

- 1) O-Ring 2) Al_2O_3 Pipe & SiO_2 Pipe 3) Water Jacket
 4) Pt/Pt-Rh Thermocouple 5) Mo-Wire
 6) Rubber Packing 7) Leveller 8) Metal Drop 9) Solid Oxide

3-3 結果

3-3-1 熔融純鉄による固体酸化物の濡れ性におよぼす表面粗さの影響

Fig. 3・2に1600℃、 H_2 雰囲気中の種々の表面粗さをもったアルミナ板上の溶鉄の接触角と表面粗さとの関係を示す。

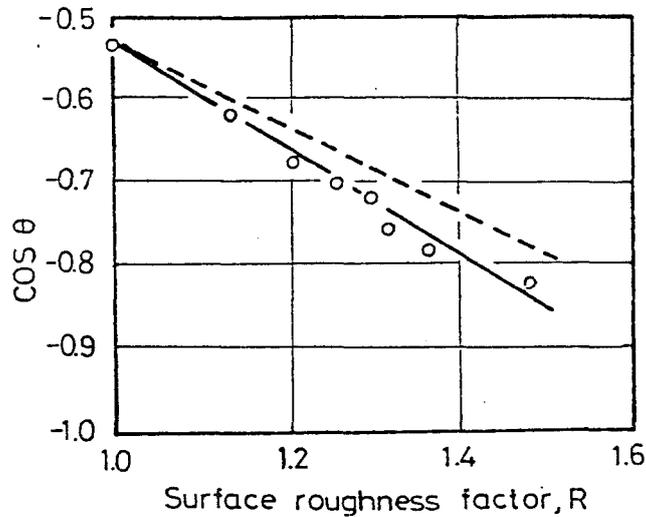


Fig. 3.2 Relation between $\cos \theta$ and Surface Roughness Factor, R, of Alumina

Fig. 3.2からあきらかなように、溶鉄とアルミナとの接触角は表面の粗さが大きくなるほど大きくなる。ここで用いた表面粗さ係数は立体的な幾何学的モデルをもとにアルミナの表面の粗度を直接に触針法によって求めた結果から算出した。この詳細については(3-4)節で検討を行なっている。

3-3-2 溶融純鉄による固体酸化物の濡れ性におよぼす温度の影響

Fig. 3.3, Fig. 3.4にそれぞれAr-H₂雰囲気中における溶鉄の表面張力および単結晶アルミナとの接触角におよぼす温度の影響を示す。溶鉄表面張力は温度の上昇にともない減少の傾向を示し、式(3.1)で表わすことができる。

$$\gamma = 1718 - 0.29(T(^{\circ}\text{C}) - 1534) \pm 30 \text{ (dyne/cm)} \quad (3.1)$$

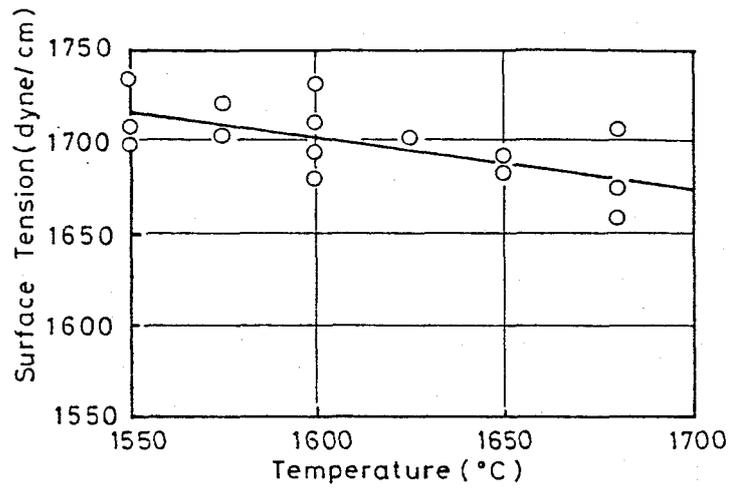


Fig. 3.3 Temperature Dependence of Molten Pure Iron

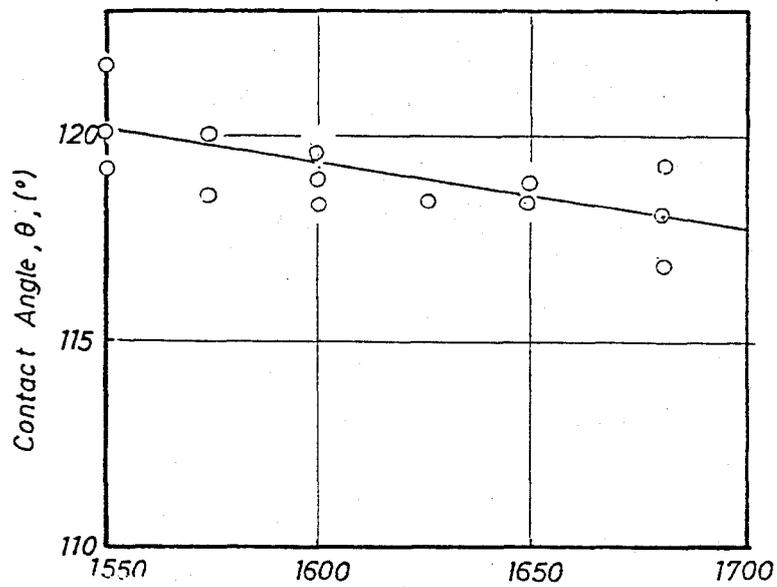


Fig. 3.4 Temperature Dependence of Contact Angle of Molten Pure Iron on Alumina (Single Crystal)

一方 Fig. 3.4 からあきらかなように溶鉄と単結晶アルミナとの接触角は温度の上昇にともないほぼ直線的に減少する。接触角と温度との関係は式(3.2)で表わすことができる。

$$\theta = 121 - 0.023 (T (^\circ\text{C}) - 1534) \pm 1.5 \text{ (degree)} \quad (3 \cdot 2)$$

3-3-3 熔融純鉄と種々の固体酸化物との接触角

Fig. 3・5に1600℃、H₂ 雰囲気中における溶鉄純鉄と種々の固体酸化物との接触角の時間変化を示す。溶鉄純鉄と固体酸化物との接触角は用いた固体酸化物の種類によってその変化の傾向は異なるが、いずれの場合においても溶鉄滴を固体酸化物板上に滴下後30分後にはほぼ一定の値となる。

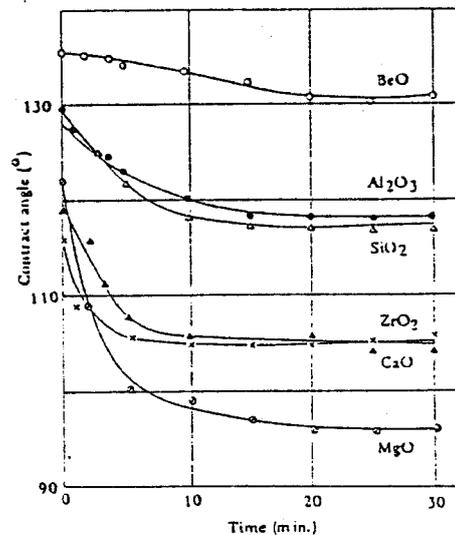


Fig. 3・5 Change in Contact Angle of Molten Pure Iron on Solid Oxides with Time at 1600 °C

3-3-4 熔融純鉄と固体酸化物との付着の仕事

Table 3・2に式(2・5)を用いて熔融純鉄と種々の固体酸化物との付着の仕事を計算した結果を示す。付着の仕事の算出に必要な表面張力、接触角の値は、溶鉄滴を滴下後30分経過したときの値を採用した。

Table 3・2からあきらかなように熔融純鉄と固体酸化物との付着の仕事

は固体酸化物の種類によって大きく異なっている。

Table 3-2 Values of Wad

Solid oxide	Metal	Wad (erg / cm ²)
Al ₂ O ₃	Pure iron	840
CaO		1106
BeO		595
MgO		1400
SiO ₂		860
ZrO ₂		1140

3-4 考察

3-4-1 熔融純鉄による固体酸化物の濡れ性におよぼす表面粗さの影響

接触角と固体の表面粗さとの関係についてはWenzelの式が成立するとされている。

$$\cos \theta' = R \cos \theta \quad (3 \cdot 3)$$

ここで R : 表面粗さ係数 (粗い表面をもった試料の表面積 / 平滑な表面をもった試料の表面積)、 θ : 真の接触角、 θ' : 見掛けの接触角

固体表面の形状から表面粗さ係数を求める方法については以下のように行なった。

表面の形状がFig. 3-6に示すように水平面と α をなす角度であり、さらに等方的であるとすると

$$\begin{aligned} R &= S_r / S_s = 1 / (\cos \alpha) \\ &= \{ (AH)^2 + (BH)^2 \}^{1/2} / (AH) \quad (3 \cdot 4) \end{aligned}$$

ここで S_r : 粗い表面をもった試料の表面積 (cm²)、 S_s : 平滑な表面をもった試料の表面積 (cm²)

となりFig. 3-6の(b)と(c)の表面粗さ係数は等しい値となる。

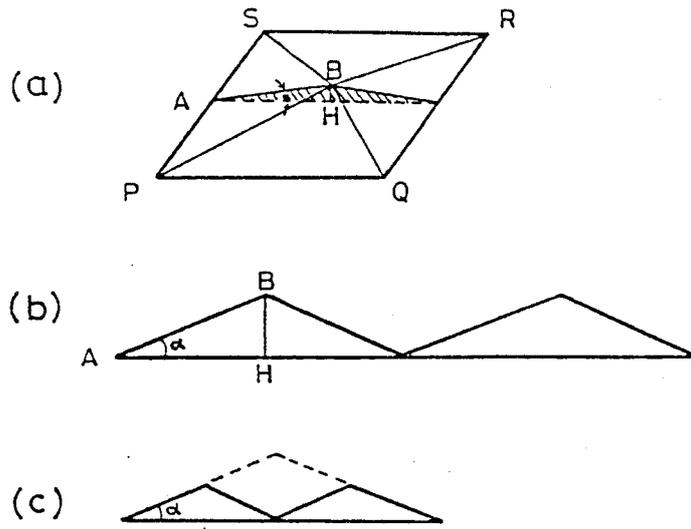


Fig. 3.6 Relation between Roughness Factor and Angle of Slope

一般には Fig. 3.7, Fig. 3.8 に示すように水平面となす角度が一定ではなく A_i と A_j は同一面上にはない。Fig. 3.7 に示すような形状についての表面粗さ係数は式 (3.5) で表わすことができる。

$$R = A_1 H_1 / L \cdot \left[(A_1 B_1) / (A_1 H_1) \right] + H_1 A_2 / L \cdot \left[(B_1 A_2) / (H_1 A_2) \right] + \dots \quad (3.5)$$

ここで L : 測定した水平距離 (cm)

Fig. 3.8 の場合についても同様に式 (3.6) で表わすことができる。

$$R = L^{-1} \left[(A_1 B_1) + (B_1 C_1) + (C_1 B_2) + \dots + (B_6 A_7) \right] \quad (3.6)$$

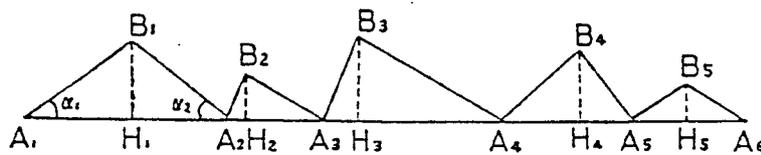


Fig. 3.7 Relation between Roughness Factor and Angle of Slope

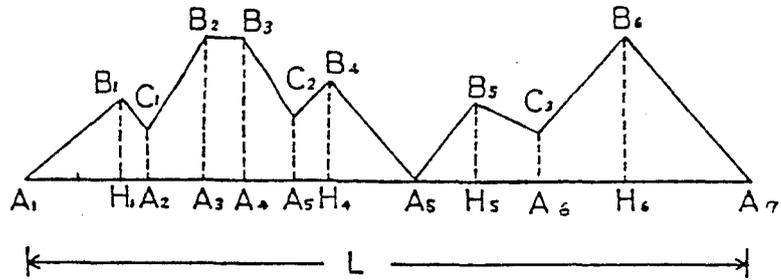


Fig. 3·8 Relation between Roughness Factor and Angle of Slope

Fig. 3·9に1例として本章で用いた固体酸化物の表面粗さを触針法で測定した結果を示す。

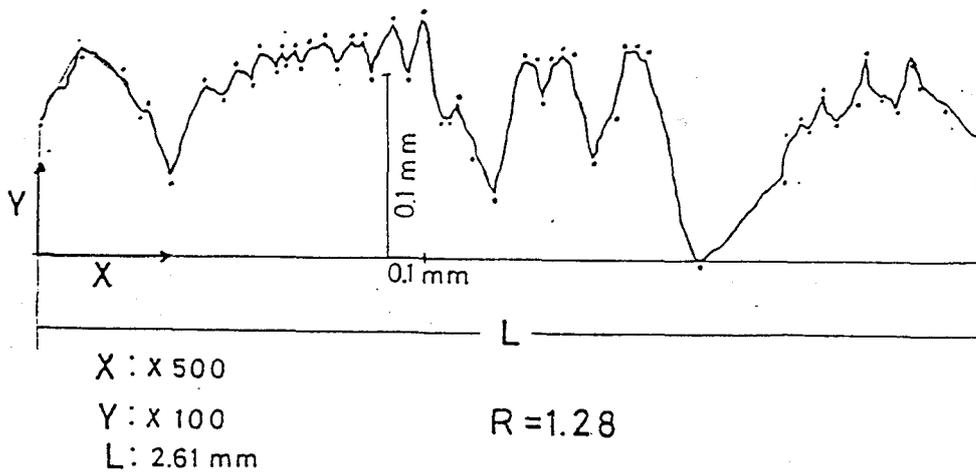


Fig. 3·9 Shape of Alumina Surface

図中に示した・印は式(3·6)を適用する際の $B_1 : C_1$ の各点を表わして

いる。式(3・6)を用いてFig. 3・9から表面粗さ係数をもとめると $R = 1.28$ となる。

このようにして求めた表面粗さ係数、 R 、と接触角、 θ 、との関係を求めたのがFig. 3・2である。Fig. 3・2の実線は測定点を最小自乗法で処理して求めたものであり、点線は式(3・3)によって求めたものである。

Fig. 3・2からもあきらかなように本章で算出した表面粗さ係数の値は接触角の測定値とかなり良い直線性を示し、定性的にはWenzelの考え方の妥当性を支持できる。またWenzelの式から得られる接触角の値よりも測定によって求めた接触角の方が大きい値を示している。これは本章でのように融針法で表面の粗さを測定した場合、用いた針の径(3 μ)よりも小さい凹部は測定できないため固体酸化物表面の粗さが実際よりも低く見積られたことによるものと思われる。高温での接触角と表面粗さとの関係をあきらかにした報告は見当たらず比較はできないが、今後表面粗さの測定の精度を向上させることによってさらに適確な情報が得られるものと考えられる。

3・4・2 溶融純鉄の表面張力におよぼす温度の影響

Fig. 3・3からあきらかなように溶鉄の表面張力は温度の上昇とともに減少の傾向を示す。溶鉄の表面張力の温度依存性については現在までに多くの研究者によって報告されている〔10, 14~18〕。Fig. 3・10にこれら研究者による値を本章で得られた結果とともに示す。

溶鉄の表面張力の温度係数については鉄の融点が高く広い温度範囲にわたる測定が困難なこともありかなりの相異がみられる。Fig. 3・10の結果から表面張力の値が低い測定ではその温度係数は小さく、表面張力の値が高い測定ではその温度係数は大きい傾向にあることがわかる。

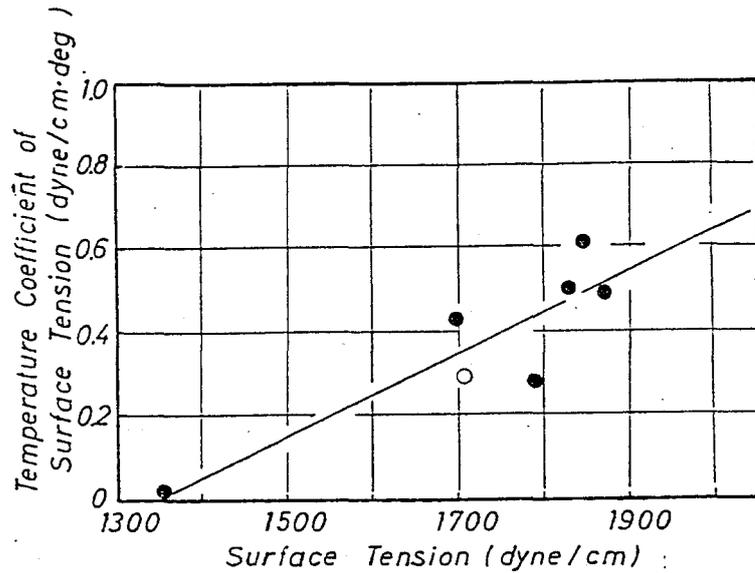


Fig. 3.10 Relation between Temperature Dependence of Surface Tension

● Other Investigators (10,14 ~18) ○ Present Work

熔融純金属に第2成分（不純物）が含まれる場合の表面張力の温度係数は式（3.7）で表すことができるとされている。

$$-d\gamma/dT = \left[(S^s/A) - \Gamma_1^s S_1 - \Gamma_2^s S_1 \right] + \left[\Gamma_2^s - (N_2 \Gamma_1^s / N_1) \right] \partial \mu_2 / \partial N_2 \cdot \partial N_2 / \partial T \quad (3.7)$$

ここで γ : 表面張力 (dyne/cm)、 S : 表面エントロピー (erg cm⁻² deg)、 A : 表面積 (cm²)、 Γ_i : i 成分の吸着量 (mol/cm²)、 N_i : i 成分のモル分率、 μ_i : i 成分の化学ポテンシャル、 T : 絶対温度 (K)

通常の表面活性な物質についてはD. McLean [19] がエントロピー項にくらべて μ 項は無視できることを示した。しかし表面活性性の高い物質については負の μ 項が適用されるために式（3.7）によって表される表面張力の温度係数、 $-d\gamma/dT$ 、は小さくなり極端な場合には正の温度係数をもとめる。

すなわちFig. 3.10に示されている表面張力の低い測定では溶鉄中に酸素、硫黄などの表面活性元素が存在することが考えられ、その場合には当然その温度係数は小さくなる。

本章で用いた鉄試料の測定後の酸素量は0.0035wt%, 硫黄量は0.001wt%であり、その表面張力の温度係数、 $-0.29 \text{ dyne/cm}^\circ\text{C}$ 、は他の測定者の値と比較しても妥当な値であると考えられる。

Fig. 3・4からあきらかなように、溶鉄と固体酸化物との接触角は温度の上昇にともなって減少する。

3-4-3 溶融純鉄と種々の固体酸化物との接触角

Fig. 3・5からあきらかなように溶融純鉄と固体酸化物板との接触角の時間変化は支持台として用いた固体酸化物板の種類によってかなりの相異がみられる。この原因としては、固体酸化物を構成する金属-酸素間の結合力の違いから生ずる表面エネルギーの相違、結晶粒の大きさの相違、結晶構造の相違、焼結の程度の相違、不純物の影響などが考えられる。

本章の研究においてはTable 2・1にも示したように酸化物板の純度も94.0~99.98%の間にあり、また焼結度も同じであるとはいえないから固体酸化物板の種類を変えた場合の接触角の値や時間経過による変化を単純に固体酸化物の表面エネルギーや結晶構造と直接に結びつけて考えることはできないがいずれの場合も時間の経過にともなって接触角の値は減少するが、すべての系について接触角の値はつねに 90° より大きいことから、これらの系の濡れは付着濡れ以外は起こらないと考えられる。

3-4-4 溶融純鉄と固体酸化物との付着の仕事

今、1モルの物質が原子(分子)の厚さに拡がるときの表面自由エネルギーの変化、 $W_{a \text{ mol}}$ と付着の仕事、 W_{ad} との関係は式(2・11)で与えられている〔20、21〕。

本章の研究においては $f=1$ とし式(2・11)にTable 3・2から表面自由エネルギー変化の値、 $W_{a \text{ mol}}$ 、を求めた結果をTable 3・3に示す。

Table 3.3 Values of $W_{a, mol}$

Solid oxide	Metal	$W_{a, mol}$ (Kcal/mol.)
Al_2O_3	Pure iron	15.8
CaO		14.5
BeO		4.9
MgO		14.8
SiO_2		15.6
ZrO_2		18.5

分子間力による結合エネルギーが5~10Kcal/mol〔22〕、化学的な結合エネルギーが~100Kcal/mol〔22〕であることを考えるとTable 3.4の値からあきらかなように、本章の実験条件下では溶鉄/固体酸化物の界面においては分子間力による結合が支配的であり、一部が化学的相互作用によるものと思われる。

以上の結果をより詳細に検討するため凝固後の試料について鉄/酸化物界面の光学顕微鏡およびEPMAによる観察を行なった。

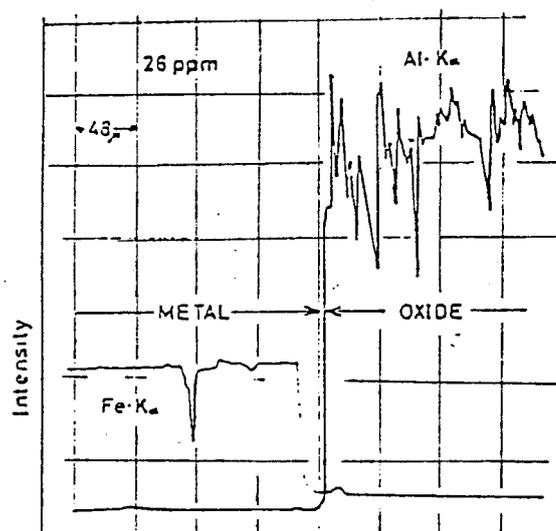


Fig. 3.11 X-ray Intensity Curves at Interface between Molten Pure Iron and Alumina (0 : 26ppm)

光学顕微鏡による観察からは界面での化学的相互作用についてははっきりとは確認しえなかったがEPMAによる観察によって界面状況に関する若干の情報が得られた。

Fig. 3・11に鉄/アルミナ界面に直角な方向に走査したX線強度曲線をしめす。

Fig. 3・11からあきらかなようにアルミナ中に鉄の若干の濃度勾配がみられる。この鉄が金属鉄の状態で存在するのか酸化鉄として存在するのかについての情報は得られなかったが、この鉄のアルミナ中への拡散のために $W_{a\ mol}$ の値が分子間力のみの場合よりも大きくなっているものと思われる。比較のためにFig. 3・12に $H_2 / H_2 O$ 雰囲気で行なった試料の凝固後のEPMAによる観察結果をしめす。

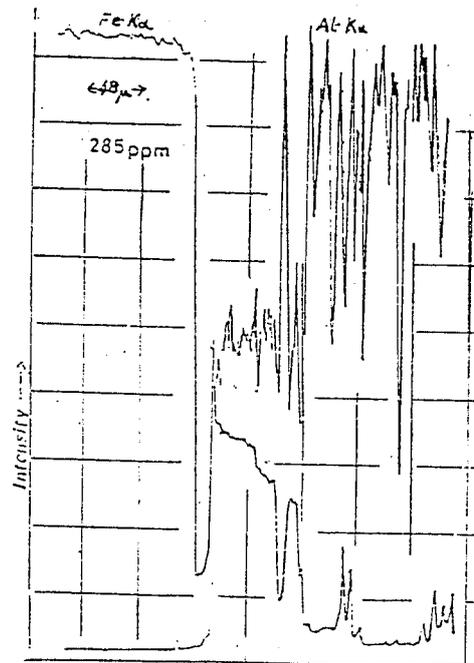


Fig. 3・12 X-ray Intensity Curves at Interface between Molten Pure Iron and Alumina (0 : 285 ppm)

溶鉄中の酸素量の増大にともない付着の仕事の値は大きくなり（この点に関しては第5章で述べている。）、Fig. 3・12の場合の溶鉄中の酸素量は285 ppm、付着の仕事は1250 erg/cm²、表面自由エネルギー変化の値は27.5 Kcal/molであった。この値はH₂ガス雰囲気中で行なった測定結果のいずれよりも大きい。

Fig. 3・12からあきらかなように鉄とアルミナとの界面はH₂中での結果とはいちじるしい相異を示している。Fig. 3・12ではアルミナ中へ鉄が侵入しているのがあきらかに確認でき、その侵入層の厚さは190~200μである。さらに侵入層においては鉄の濃度勾配が生じている。この層はX線回折の結果、ハーシナイト(FeO・Al₂O₃)であることが確認された。これが溶鉄とアルミナとの界面において表面自由エネルギー変化を大きくしているものと思われる。

3-5 結 言

熔融純鉄による固体酸化物の濡れ性におよぼす表面粗さ、温度の影響について検討を行なうとともに種々の固体酸化物の濡れ性を測定した。

1) 熔融純鉄と固体酸化物との接触角におよぼす表面粗さの影響は定性的にはWenzelの考え方の妥当性を支持した。

2) Ar-H₂雰囲気中での熔融純鉄の表面張力および固体酸化物(単結晶アルミナ)との接触角はそれぞれ以下の式で表すことができる。

$$\gamma = 1718 - 0.29(T(^{\circ}\text{C}) - 1534) \quad (\text{dyne/cm})$$

$$\theta = 121 - 0.023(T(^{\circ}\text{C}) - 1534) \quad (\text{degree})$$

3) H₂雰囲気中での熔融純鉄による種々の固体酸化物の濡れは付着濡れであり、溶鉄と固体酸化物との界面における結合は分子間力によるものが支配的であり、一部が化学的相互作用によるものと思われる。

第3章の文献

- 1) M.Humenik & W.D.Kingery : J.Amer.Ceram.Soc.,37 (1954) p .18
- 2) F.A.Halden & W.D.Kingery : J.Phys.Chem.,59 (1955) p.557
- 3) B.C.Allen & W.D.Kingery : Trans.Met.Soc.AIME 215 (1959) p.30
- 4) P.Kozakevitch & G.Urbain : Mem.Sci.Rev.Met.,58 (1961) p.401,517
- 5) B.V.Tsarevskii & S.I.Popel : Izv.VUZ.Cher.Met., (1960 No.6 p.15
- 6) A.M.Samarin et al : Izv.Akad.Nauk.SSSR, (1962) No.5 p.69
- 7) W.M.Armstrong & W.J.Rose : Trans.Met.Soc.AIME, 227 (1963) p.1109
- 8) V.N.Eremenko et al : Izv.Akad.Nauk.SSSR, (1958) No.7 p.1
- 9) B.V.Tsarevski & S.I.Popel : " The Role of Surface Phenomena in Metallurgy " ed. by V.N.Eremenko Consulation Bureau, (1963) ,New York p.61
- 10) S.E.Volkov et al : Doklad.Akad.Nauk SSSR ,149 (1953) p.1131
- 11) V.F.Ukov et al : " Physical Chemistry of Interfacial Phenomena at High Temperature " Naukova Dumka, (1971) , Kiev, p.162
- 12) V.I.Nizhenko & L.J.Floka : Porosch.Met.,12 (1972) p.57
- 13) R.N.Wenzel : Ind.Eng.Chem.,28 (1936) No.9 p .15
- 14) G.Becker et al : Arch. Eisenhüttenw.,20 (1949) p.363
- 15) Van Tszin-Tan ,F.Hardes & F.Kornfeld : Russ. Met. and Fuels (English Transl.) ,1 (1960) p.21, 2 (1960) p.49
- 16) P.P.Pugachevitch & V.L.Yashikichev : " The Role of Surface Phenomena in Metallurgy " ed. by V.N.Eremenko Consulation Bureau, (1963) ,New York p.49
- 17) V.N.Eremenko ,Y.V.Naidich : " The Role of Surface Phenomena in Metallurgy " ed. by V.N.Eremenko Consulation Bureau, (1963) New York p37

- 18) A.A.Kupriyanov & S.I.Popel : Izv.VUZ Cher.Met., (1969) No.9 p.14
- 19) D.Mclean: "Grain Boundaries in Metals" Clarendon Press, Chaps3,3,5
(1957)
- 20) V.N.Eremenko: "The Role of Surface Phenomena in Metallurgy" ed. by
V.N.Eremenko Consulation Bureau, (1963), New York p.1
- 21) A.I.Bachinskii: "Izv.Fizicheskogo Instituta pri Moskovskhom
Nauchnom Institute", 11 (1922) p.60
- 22) たとえば藤代亮一訳: "ムーア新物理化学" (1965) 東京化学同人 p.753
- 23) V.Naidich : in "Kontaktne Iableniia v Metallicheskih Rasplavakh"
Akad.Nauk.Ukra.SSSR,Naukova Dumka,Kiev (1972)

第4章 熔融鉄合金による固体酸化物 の濡れ性

4-1 緒言

鋼中のマンガン、シリコンは鋼の合金元素として重要であるだけでなく、溶鋼の脱酸剤としても広く用いられているがいずれの元素も炉壁の耐火物を侵食することがよく知られている。

これらマンガン、シリコンを含む溶鉄による固体酸化物の濡れ性の研究は脱酸機構の解明や溶鋼による耐火物の侵食機構の解明のための基礎的なデータを与えるにもかかわらずほとんど行なわれていないのが現状である。これは1つには高温における物性測定の高難さにくわえて、マンガン、シリコンは酸素との親和力が強く気相の酸素分圧の影響を受けやすく再現性の良い測定を行なうのが困難であることによると考えられる。

本章においてはマンガン、シリコンを含む溶鉄による固体酸化物（アルミナ、ムライト）の濡れ性を異なる酸素分圧のもとで測定し、さらに凝固後の試料界面をEPMAによって観察するとともに試料の化学分析を行ない検討を加えた。

4-2 実験

4-2-1 試料

本章で用いた鉄合金試料は電解鉄、炭素飽和鉄、電解マンガン、シリコンを所定量配合し真空溶解して作成した。各試料中の炭素量はFe-Mn合金については0.1wt%前後、Fe-Si合金については0.005wt%前後であった。

また固体酸化物として用いたアルミナは第2章に示したものとおなじ組成のものであり、ムライトについてはTable 4・1に示す組成の焼結体である。

Table 4・1 Comoposition of mullite (wt%)

Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
55.1	41.3	0.2	0.5	0.7	0.5	1.5

4-2-2 装置および方法

熔融Fe-Mn合金/固体酸化物系の測定には第3章で用いた横型の水素炉を使用し、また熔融Fe-Si合金/固体酸化物系の測定には第2章で用いた縦型の水素炉を使用した。それぞれの炉の特性については第2章、第3章で述べている。測定はArあるいはH₂ガス雰囲気中で、1600℃で行なった。

4-3 結果

4-3-1 溶鉄の表面張力におよぼすマンガン、シリコンの影響

静滴法による表面張力の測定では滴の形状と重量とから密度の値も精度よく求めることができるが、熔融Fe-Mn系では凝固鉄合金試料が酸化物と反応付着するケースが多く試料重量の正確な測定が困難であった。したがって熔融Fe-Mn合金の密度の値はDzhemilevの値〔1〕を採用して表面張力を算出した。熔融Fe-Si系については本章の測定で得られた密度の値を用いて表面張力を算出した。本章で得られた熔融Fe-Si合金の密度の値を従来の報告値〔2、3〕とともにFig. 4・1に示す。

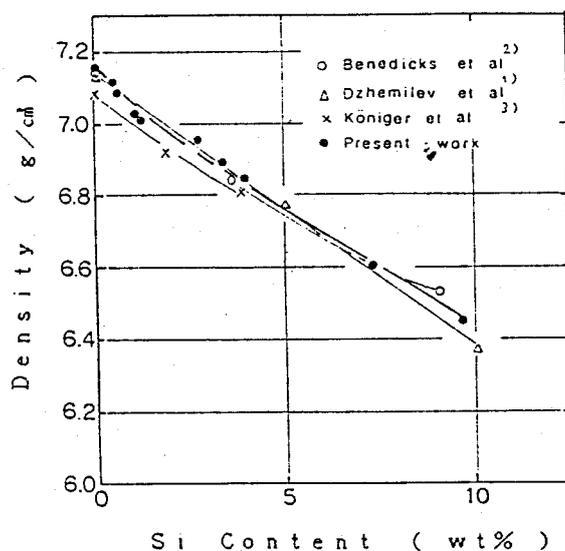


Fig. 4・1 Effect of Silicon Content on Density of Molten Iron

Fig. 4・2に1600℃における熔融Fe-Mn合金の表面張力の結果を従来の報告値〔4、5〕とともに示す。熔融Fe-Mn合金の表面張力は溶鉄中のMn含有量の増加にともない減少の傾向を示す。またH₂ガス雰囲気中での値の方がArガス雰囲気中での値よりも全体的に高い値を示している。

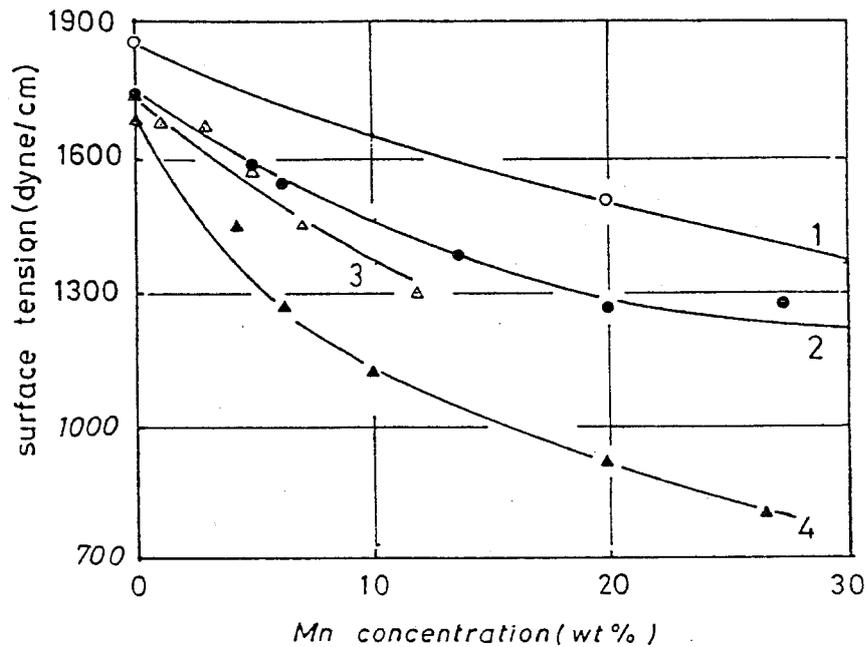


Fig. 4・2 Effect of Manganese on Surface Tension of Molten Iron

- 1) Tsarevskii [4] 2) Present Work (in H₂ atm)
 3) Rudenko [5] 4) Present Work (in Ar atm)

Fig. 4・3に1600℃における熔融Fe-Si合金の表面張力の結果を従来の報告値〔6、7〕とともに示す。熔融Fe-Si合金の表面張力はいずれの結果も溶鉄中のシリコン含有量の増加にともない減少の傾向を示す。

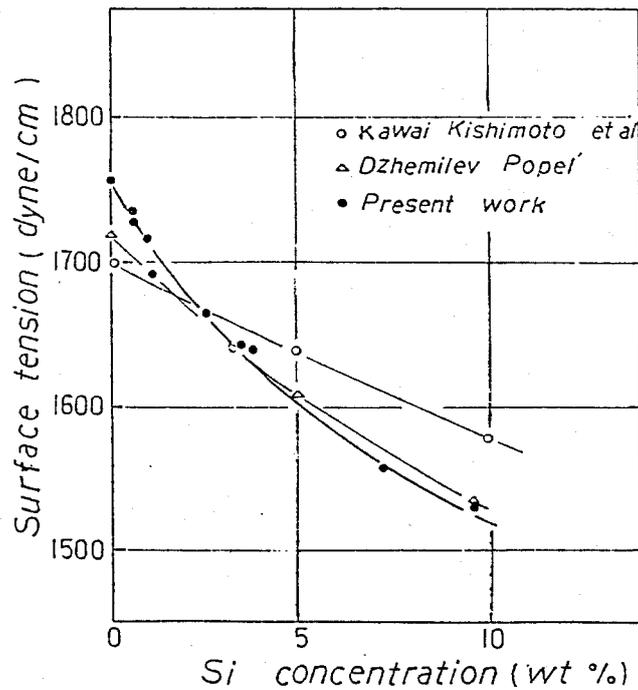


Fig. 4-3 Effect of Silicon on Surface Tension of Molten Iron

○: Kawai et al [6] △: Dzhemilev et al [7]
●: Present Work

4-3-2 溶鉄と固体酸化物との接触角におよぼすマンガン、シリコンの影響

Fig. 4-4、Fig. 4-5にそれぞれ溶鉄と固体酸化物との接触角におよぼすマンガン、シリコンの影響を従来の報告値とともに示す。

Fig. 4-4からあきらかなように熔融Fe-Mn合金と固体酸化物との接触角は固体酸化物としてアルミナを用いた場合の方がムライトを用いた場合よりも大きい値を示す。この傾向はH₂ガス雰囲気、Arガス雰囲気の内いずれにおいてもおなじである。Fig. 4-5に示した熔融Fe-Si合金とアルミナとの接触角は熔融Fe-Mn/固体酸化物系とは異なり、単調な減少を示さずシリコン含有量が0.6 wt %近傍で極小値を示した。

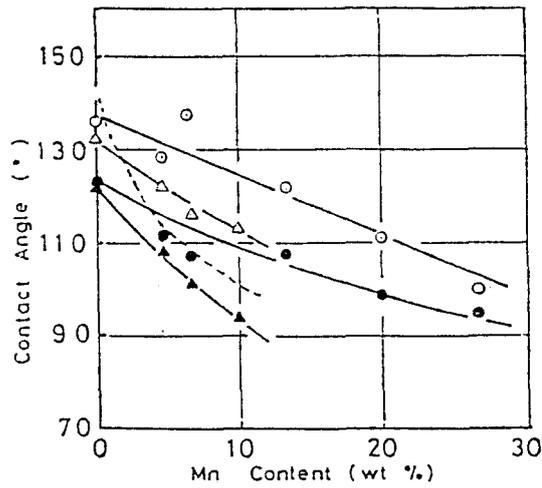


Fig. 4-4 Change in Contact Angle of Molten Iron on Solid Oxide with Manganese Content in Molten Iron

○ : on Alumina, in H₂ atm. ● : on Mullite, in H₂ atm.
 △ : on Alumina, in Ar atm. ▲ : on Mullite, in Ar atm.
 --- : Tsarevskii et al [8]

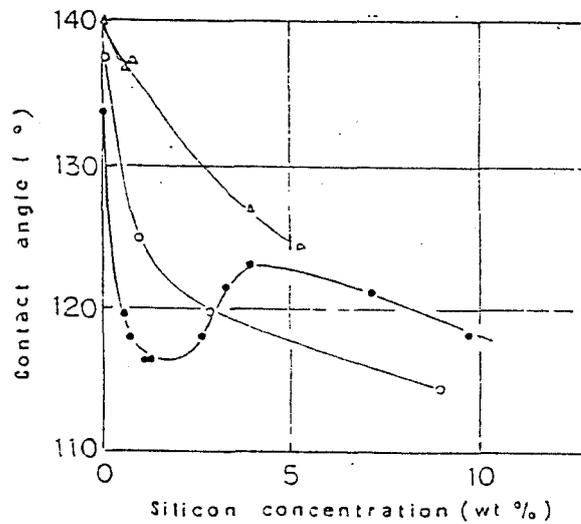


Fig. 4-5 Change in Contact Angle of Molten Iron on Alumina with Concentration of Silicon in Molten Iron

△ : Tsarevskii [8] ○ : Kingery [9] ● : Present Work

4-3-3 溶鉄と固体酸化物との界面自由エネルギー、付着の仕事におよぼすシリコン、マンガンの影響

Fig. 4-2~Fig. 4-5の結果をもとに式(2-4)を用いて界面自由エネルギーの値を求めた結果をFig. 4-6、Fig. 4-7に示す。

また式(2-5)を用いて付着の仕事の値を求めた結果をFig. 4-8、Fig. 4-9に示す。

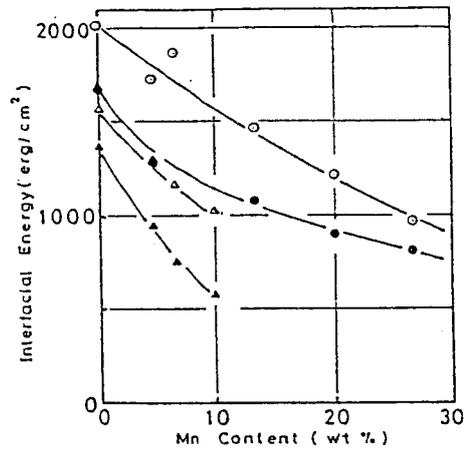


Fig. 4.6 Change in Interfacial Energy between Molten Fe-Mn Alloy and Solid Oxide with Mn Content
 ○ : on Alumina, in H₂ atm ● : on Mullite, in H₂ atm
 △ : on Alumina, in Ar atm ▲ : on Mullite, in Ar atm

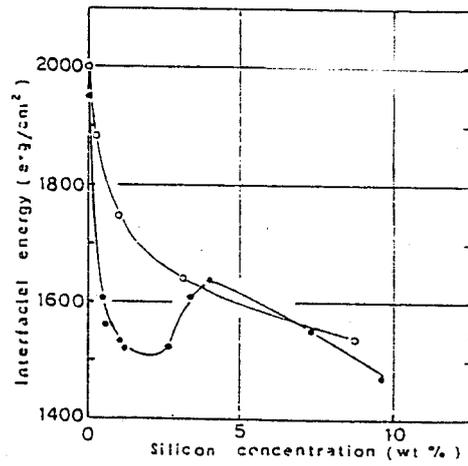


Fig. 4.7 Change in Interfacial Energy between Molten Iron and Alumina with Si Content
 ○ : Kingery [9] ● : Present Work

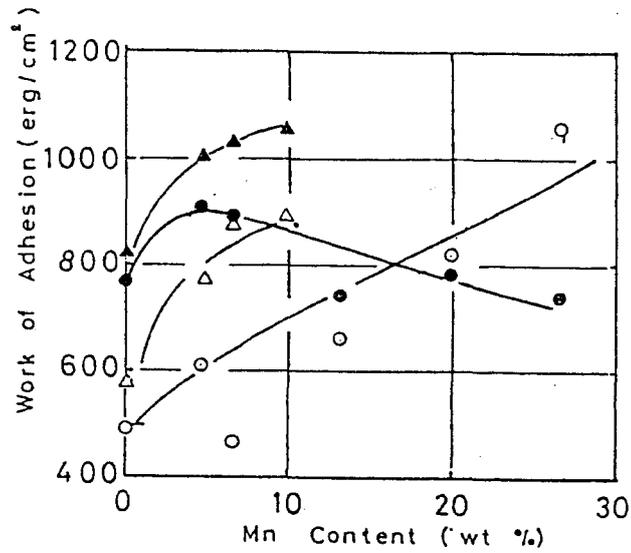


Fig. 4-8 Change in Work of Adhesion with Mn Content in Molten Iron
 ○ : on Alumina, in H₂ atm ● : on Mullite, in H₂ atm
 △ : on Alumina, in Ar atm ▲ : on Mullite, in Ar atm

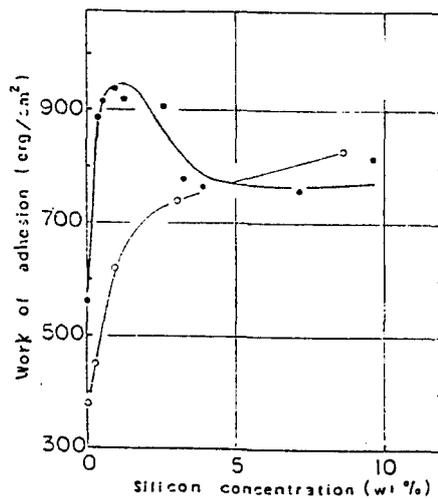


Fig. 4-9 Change in Work of Adhesion with Si Content in Molten Iron

○ : Kingery [9] ● : Present Work

界面自由エネルギーを算出する際に必要なアルミナ、ムライトの表面自由エネルギーの値はそれぞれ750 erg/cm²、500 erg/cm²を用いた。

4-4 考 察

4-4-1 溶鉄の表面張力におよぼすマンガン、シリコンの影響

Fig. 4・2からあきらかなように溶鉄の表面張力は H_2 ガス雰囲気中、 Ar ガス雰囲気中のいずれにおいてもマンガン含有量の増加にともない減少する。また H_2 ガス雰囲気中での値の方が Ar ガス雰囲気中での値よりも全体に高い値を示している。これは H_2 ガス雰囲気の酸素分圧が 2.6×10^{-11} atmであるのに対し、 Ar ガス雰囲気の酸素分圧が 1.7×10^{-12} atmと高くこの影響がたまたまものと考えられる。酸素の影響が少ない H_2 ガス雰囲気中での熔融 $Fe-Mn$ 合金の表面張力の値を従来の結果と比較すると、本章での結果はB. V. Tsarevskiiら〔4〕の $1550^\circ C$ での結果と類似の傾向を示した。

またFig. 4・3からあきらかなようにシリコンも溶鉄の表面張力を減少させる。本章で得られた結果は従来の結果と比較するとややシリコンの影響が大きいようである。

このように溶鉄中のマンガン、シリコンは酸素や硫黄ほどいちじるしくはないが溶鉄の表面張力を減少させる。これは定性的には以下のように考えることができる。

純マンガン、シリコンの表面張力 ($Mn: 1090 \text{ dyne/cm at m.p. } [10]$ 、 $Si: 865 \text{ dyne/cm at m.p. } [11]$) が溶鉄の表面張力 ($1720 \text{ dyne/cm at } 1600^\circ C$) よりも低く、溶鉄中のマンガン、シリコンはバルク中に存在するよりも表面に存在する方が系の全体のエネルギーを下げることになり系は安定になることによる。

さて融体の表面張力に関してはこれまでに熱力学的あるいは統計熱力学的な観点から種々の理論的検討がなされている。とくにGibbs〔12〕、Guggenheim〔13〕、Belton〔14〕らの研究がよく知られて

いる。ここでは2成分融体の表面張力を統計熱力学的な観点から考察した G u g g e n h e i m の式をもとに熔融 Fe-Mn、Fe-Si合金の表面張力について検討を行なう。

G u g g e n h e i m は 2 元 系 理 想 融 体 の 表 面 張 力 は 式 (4 ・ 1) 、 2 元 系 正 則 融 体 の 表 面 張 力 は 式 (4 ・ 2) で 表 さ れ る こ と を 示 し た 。

$$\begin{aligned} \exp(-\gamma A/RT) &= X_i \exp(-\gamma_i A/RT) \\ &+ X_j \exp(-\gamma_j A/RT) \quad (4 \cdot 1) \end{aligned}$$

ここで γ : 2 元 融 体 の 表 面 張 力 (dyne / cm) 、 A : 融 体 1 モ ル を 同 一 平 面 上 に 広 げ た 時 に 占 め る 面 積 (cm²) 、 X_i 、 X_j : 成 分 i , j の モ ル 分 率

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma_i + RT/A \cdot \ln X_i^s / X_i - m WX_i^2 / A + lW (X_i^s - X_i)^2 / A \\ &= \gamma_j + RT/A \cdot \ln X_j^s / X_j - m WX_j^2 / A + lW (X_j^s - X_j)^2 / A \quad (4 \cdot 2) \end{aligned}$$

ここで l, m : 配位数に関する定数、W : 混合のエネルギー

式 (4 ・ 2) に お け る l , m お よ び X_i , X_j に つ い て は そ の 評 価 が 難 し く こ れ ら の 値 の 取 り 方 次 第 で 求 め ら れ る 表 面 張 力 の 値 は 大 き く 異 な る 。 本 章 で 対 象 と し て い る 溶 融 Fe-Mn 、 Fe-Si 系 の い ず れ も (特 に Fe-Si 系) が 理 想 融 体 と し て み な す こ と は で き な い こ と は 混 合 熱 の 測 定 か ら あ き ら か に な っ て い る が 上 述 の よ う に 式 (4 ・ 2) に お け る l , m , X_i , X_j の 評 価 が 困 難 で あ る た め 式 (4 ・ 1) を 用 い て 測 定 値 と の 比 較 を 行 な っ た 。

F i g . 4 ・ 1 0 、 F i g . 4 ・ 1 1 に そ の 結 果 を 示 す 。

計 算 に 必 要 な 溶 融 純 マ ン ガ ン 、 シ リ コ ン の 1 6 0 0 ℃ に お け る 表 面 張 力 の 値 は 文 献 の 値 を 用 い た [1 0 、 1 2] 。

F i g . 4 ・ 1 0 か ら あ き ら か な よ う に 溶 融 Fe-Mn 系 の 表 面 張 力 の 測 定 値 は G u g g e n h e i m の 理 想 融 体 に 関 す る 式 (4 ・ 1) か ら 求 め た 曲 線 と 可 な り 良 い 一 致 を 示 し て い る こ と が わ か る 。 一 方 、 F i g . 4 ・ 1 1 か ら あ き ら か な よ う に 溶 融 Fe-Si 系 の 表 面 張 力 の 測 定 値 は 式 (4 ・ 1) か ら 求 め た 曲 線 か ら は 可 な り 隔 た っ て い る 。

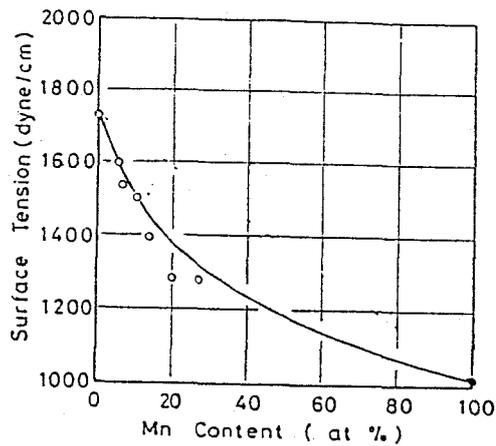


Fig. 4-10 Surface Tension of Molten Fe-Mn Alloy
 — : Calculated by eq. (4-1)

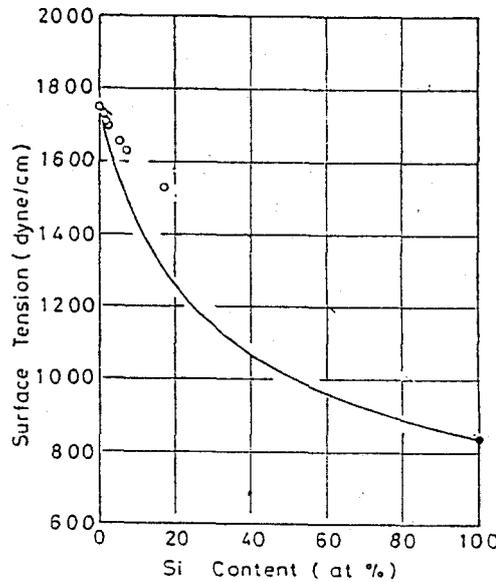


Fig. 4-11 Surface Tension of Molten Fe-Si Alloy
 — : Calculated by eq. (4-1)

混合熱の測定から熔融 Fe-Mn 系はほぼ理想融体として挙動するが、熔融 Fe-Si 系は理想融体のみか正則融体からもちじりしくはずれていることがあきらかにされており、Guggenheim の理想融体の表面張力に対する式 (4-1) が正しいとすればこれら融体の性質は本測定結果からも裏付けることができる。

4-4-2 溶鉄と固体酸化物との接触角におよぼすマンガン、シリコンの影響

Fig. 4・4からあきらかなように溶鉄と固体酸化物との接触角におよぼすマンガンの影響は雰囲気、固体酸化物の種類によって異なる。固体酸化物としてムライトを用いた場合にはマンガン濃度が10%より高いと溶鉄/ムライト間の反応がいちじるしく表面張力、接触角の測定はできなかった。これはムライト中のシリカと溶鉄中のマンガンの間に式(4・3)の反応が生じたことによるものと考えられる。

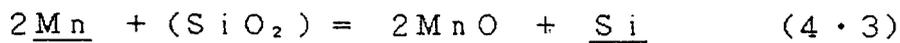


Fig. 4・5からあきらかなように溶鉄と固体酸化物との接触角におよぼすSiの影響はMnの場合とはいちじるしく異なっている。熔融Fe-Mn合金とアルミナ、ムライトとの接触角はいずれの雰囲気中においても単調に減少するのに対し、熔融Fe-Si合金とアルミナとの接触角はシリコン濃度が0.6wt%付近で極小値をとる。熔融Fe-Si合金とアルミナとの接触角は以前にKingeryら〔9〕によって測定されているが、溶鉄とアルミナとの接触角はシリコン濃度の増加にともない単調に減少するとしている。第1章でも述べたように溶鉄と固体酸化物との接触角は測定者による相異が大きく、彼らの測定条件が詳細にはわからないので本章で得られた結果と彼らの結果とを単純には比較できないが、4-4-3項でも検討するが、本研究においては気相の酸素分圧が低く支持台として用いたアルミナの解離の影響によることも考えられる。この点に関しては以下の項でさらに検討する。

4-4-3 溶鉄と固体酸化物との界面自由エネルギー、付着の仕事におよぼすマンガン、シリコンの影響

熔融Fe-Mn合金と固体酸化物との界面自由エネルギー、付着の仕事は測定雰囲気、固体酸化物の種類によりかなりの相異がみられ、界面の状況も異なって

いるものと思われる。

Fig. 4・12、Fig. 4・13に凝固後の試料界面をEPMAによって観察した結果を示す。

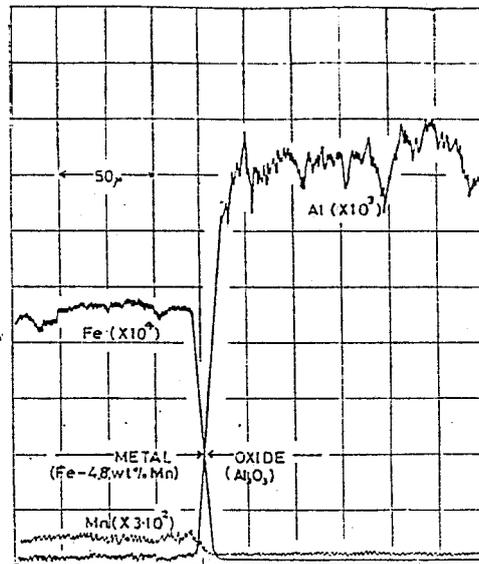


Fig. 4・12 X-ray Scanning Profile at Interface (in H₂)

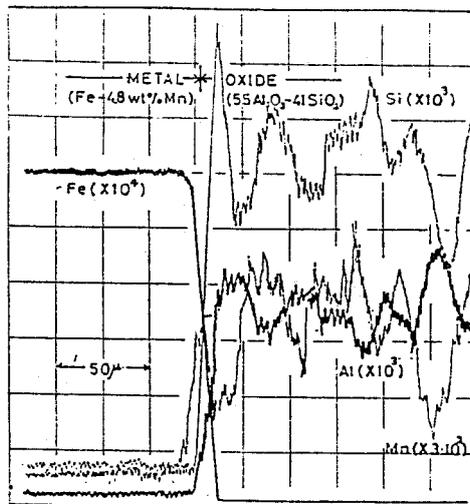


Fig. 4・13 X-ray Scanning Profile at Interface (in H₂)

Fig. 4・12はH₂ 雰囲気中で測定したFe-4.8wt%Mn合金とアルミナとの界面におけるX線強度曲線である。酸化物がアルミナである場合には界面は明瞭に区別できることはあきらかである。Fig. 4・13はH₂ 雰囲気中で測定したFe-4.8wt%Mnとムライトとの界面におけるX線強度曲線である。Fig. 4・12のアルミナの場合とは異なり酸化物（ムライト）中にかなりのマンガンの存在が認められ、また鉄中にはシリコンの存在が認められる。

Fig. 4・13を詳細に検討すると酸化物中ではMnのK α 線とSiのK α 線の極大値はAlのK α 線の極小値とほぼ対応し、MnのK α 線とSiのK α 線の極小値はAlのK α 線の極大値とほぼ対応していることがわかる。

これは本章で用いたムライト試料がTable 4・1に示したようにアルミナとシリカがそれぞれ55wt%、41wt%である焼結体であるために酸化物中においてアルミナ粒子とシリカ粒子が未反応のまま存在し、このシリカ粒子と溶鉄中のマンガンとが反応したことを示していると考えられる。

Table 4・2にH₂ およびArガス雰囲気中でムライトを用いて行なった測定の凝固後のFe-Mn合金中のシリコン含有量を分析した結果を示す。

Table 4・2 Silicon Content in Fe-Mn Alloy after Experiment

	Silicon (wt%)	
	in Ar	in H ₂
Fe-4.8wt%Mn	0.03	0.21
Fe-6.2wt%Mn	0.03	0.36
Fe-13.6wt %Mn	0.09	0.55
Fe-27.0wt %Mn	1.10	3.80

Table 4・2からあきらかなようにFe-Mn合金中のシリコン量は、

H₂ ガス雰囲気、Ar ガス雰囲気のいずれの場合にもマンガン含有量の増加につれて増大している。また同一マンガン濃度の試料ではH₂ ガス雰囲気ですべて測定した試料の方がAr ガス雰囲気の場合よりも多くのシリコンが含まれていることがわかる。これは前にも述べたようにH₂ ガス雰囲気の酸素分圧はAr ガス雰囲気のそれよりもかなり低く、そのために熔融Fe-Mn合金中のマンガンは雰囲気によってほとんど酸化されず式(4・1)によるシリカとの置換反応によって酸化され、その結果生じたシリコンが熔融Fe-Mn合金中へ溶解する。一方、Ar ガス雰囲気中では式(4・1)の反応よりもむしろ雰囲気中の酸素によるマンガンの酸化が優先し、メタル中のシリコンの増加が少なかったものと思われる。

ところでFig. 4・7、Fig. 4・9からあきらかなように熔融Fe-Si合金とアルミナとの界面自由エネルギー、付着の仕事は熔融Fe-Mn合金とアルミナ、ムライトの場合とは異なった挙動を示した。また本章で得られた界面自由エネルギーの結果はKingeryらの結果〔9〕ともかなり異なっている。Kingeryらはこのような結果をもとにGibbsの式を適用して溶鉄とアルミナとの界面におけるSiの界面過剰量をもとめている。しかし、Gibbsの吸着式の適用に際しては以下の点に注意を払う必要がある。

- 1) 界面において平衡が成り立っていること
- 2) 吸着は単分子層であること
- 3) 界面において吸着している成分が確認できていること

本研究においては上記3) に関しての確認が現時点では不可能である。もちろん、通常の系においても固体/液体の界面に吸着している吸着種を直接に確認する方法はいまだないが界面張力の変化からそれを予想することはできる。しかし熔融Fe-Si/アルミナ系については溶鉄の表面においてはともかくとして溶鉄とアルミナとの界面においてシリコンが吸着しているとは考え難い。Fig. 4・14に凝固後の試料中のアルミニウムと酸素の分析結果と接触角、付着の

仕事、界面自由エネルギーの値とをまとめて示す。

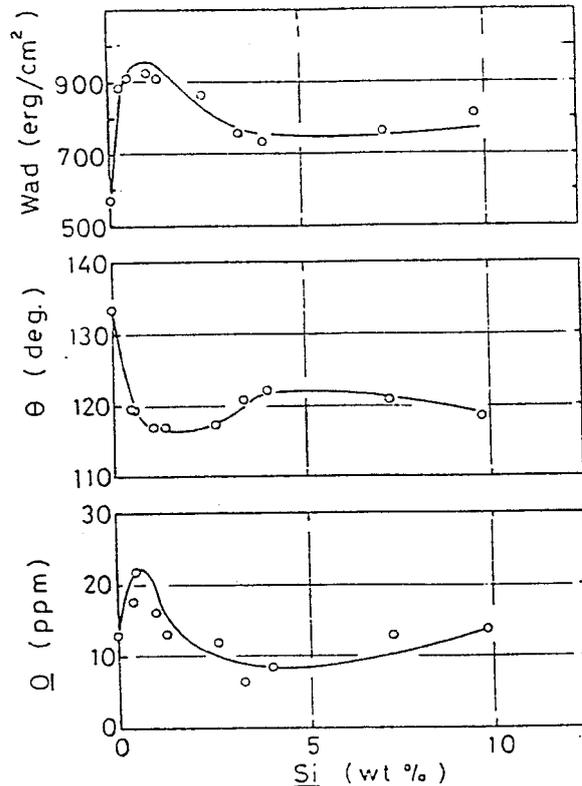


Fig. 4・14 Effect of Silicon on Wad, θ , and O

Fig. 4・14からあきらかなようにアルミニウムと酸素の分析結果、特に酸素の分析結果と付着の仕事の値とは明確な対応を示していると考えられる。

熔融Fe-Si合金とアルミナとが接触した場合のシリコン濃度と酸素あるいはアルミニウム濃度との関係は以前にA. McLeanら〔15〕によっても報告されており、その結果をFig. 4・15に示す。彼らの結果も本章で得られた結果と同様にシリコン濃度が0.6 wt %付近で酸素濃度の最大値が現れており、測定温度が異なるにもかかわらず良い一致を示している。またアルミニウム濃度の変化も類似の傾向を示している。

第5章でも述べているが、一般に酸化物の表面は酸素で覆われていると考えら

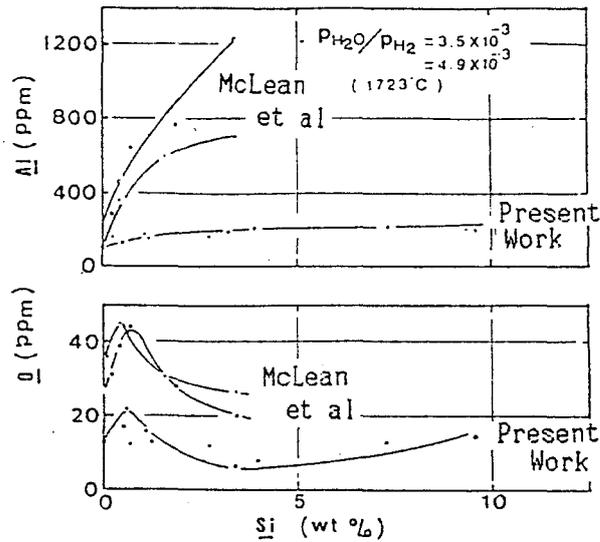


Fig. 4.15 Comparison of $\underline{\text{Al}}$ and $\underline{\text{O}}$ with Reported Values [15]

れておりそのような表面が溶融合金と接触した際には表面の酸素と最も親和力の大きい合金元素が界面に集まると考えることは熱力学的にも妥当であると考えられる。鉄、シリコンおよびアルミナの解離によって溶解したアルミニウムのうちで酸素との親和力の最も大きいのはアルミニウムであり、アルミナがある程度還元されるような条件下では溶融 Fe-Si 合金とアルミナとの界面には Kingery らが考えているようにシリコンが吸着するのではなくアルミニウムが吸着すると考えられるが、このことをあきらかにするためにはさらに多くのデータの蓄積が必要であろう。また凝固後の試料界面の EPMA による観察からは溶融 Fe-Si 合金とアルミナとの界面における反応に関する情報は得られなかったが、これは界面において反応が生じなかったのではなく反応層が溶融 Fe-Mn 合金/ムライト系のように厚いものではなく極めて薄いために EPMA では確認できなかったのであろう。

溶鉄による固体酸化物の濡れ性におよぼすマンガン、シリコンの影響について検討を行なった。

1) 熔融Fe-Mn、Fe-Si合金の表面張力はマンガン、シリコンの添加によって減少する。熔融Fe-Mn合金の表面張力の測定値はGuggenheimの理想融体に関する式をほぼ満足するが、熔融Fe-Si合金の場合にはかなりずれていることから、熔融Fe-Mn系はほぼ理想融体としてみなすことができるが熔融Fe-Si系は正則融体ないしは実存融体であると考えられる。

2) 溶鉄と固体酸化物(アルミナ、ムライト)との接触角、付着の仕事、界面自由エネルギーにおよぼすマンガンの影響は雰囲気によって異なり、気相の酸素分圧が重大な影響をあたえる。シリコンの影響については以前の報告とはかなり異なったが、酸素分析の結果とは良い対応を示しこの場合も気相の酸素分圧が重大な影響をあたえているものと考えられる。

3) 凝固後の試料のEPMAによる分析の結果熔融Fe-Mn合金と固体酸化物(ムライト)との界面ではムライト中のシリカとマンガンの置換反応が観察され、これが接触角、界面自由エネルギーの値がアルミナの場合よりも小さい値となる原因であると考えられる。また熔融Fe-Si合金と固体酸化物(アルミナ)との界面での反応についての情報は得られなかったが、両者の間において反応がなかったからではなく反応が界面近傍の微小部に限られていたことによると思われる。このことは凝固後の試料のアルミニウム分析の結果からも予想される。

第4章の文献

- 1) N.K.Dzhemilev, S.I.Popel & B.V.Tsarevskii : Fiz.Metal. Metalloved.,
18 (1964) p.468
- 2) C.Benedics, N.Ericsson & G.Ericsson : Arch.Eisenhuttenw., 3 (1930)
p.403
- 3) A.Koniger et al : Giesserei, 13 (1961) p.57
- 4) B.V.Tsarevskii & S.I.Popel : Izv.VUZ.Chern.Met., (1960) No.12, p12
- 5) V.A.Rudenko & N.V.Talstguzov : Izv.VUZ.Chern.Met., (1968) No.12,
p.64
- 6) 川合 保治、岸本 誠、下田 敏彦 : 溶鋼溶滓部会第5分科会、(1970)
5月14日
- 7) N.K.Dzhemilev, S.I.Popel & B.V.Tsarevskii : Fiz.Metal. Metalloved.
18 (1964) p.83
- 8) B.V.Tsarevskii & S.I.Popel : Izv.VUZ.Chern.Met. (1960) No.8, p.15
- 9) M.Humenik & W.D.Kingery : J.Amer.Ceram.Soc., 37 (1954) p.18
- 10) M.E.Nicholas : J.Phys.Chem., 65 (1961) p.1373
- 11) A.V.Grosse : J.Inorg.Chem., 30 (1968) p.1169
- 12) J.W.Gibbs : Collect.Works.1 (1873) p.219
- 13) E.A.Guggenheim : Trans. Farad.Soc., 41 (1945) p.150
- 14) J.W.Belton & M.G.Evans : Trans. Farad.Soc., 41 (1945) p.1
- 15) A.McLean & H.B.Bell : JISI., (1965) p.123

第5章 溶鉄による固体酸化物の濡れ性 におよぼすVI—b族元素の影響

5-1 緒言

液体による固体の濡れは、液体の表面張力によって大きく左右されることはよく知られている〔1〕。

周期律表のVI—b族元素である酸素、硫黄、セレン、テルルは多くの金属、たとえばPb, Cuに対して表面活性元素として作用することが報告されている〔2〕。しかし溶鉄の表面張力に対するこれら元素の影響については熔融Fe—O系あるいは熔融Fe—S系についての報告は多くみられるが、熔融Fe—Se系ではわずかにKingery〔3〕, Kozakevitchら〔4〕, Schveschkov〔5〕の報告があるのみであり、Fe—Te系についてはさらに少なくKingery〔3〕, Kozakevitch〔4〕らの報告のみである。

またこれら表面活性元素の2種類が溶鉄中に存在する際の表面張力についてはPopelら〔6〕による報告が唯一のものである。

さらにこれら表面活性元素が溶鉄による固体酸化物の濡れ性におよぼす影響については現在までに報告されているのはわずかに酸素についてのみであり、他の元素の影響についての報告はいまだみられない。

本章においては溶鉄の表面張力および固体酸化物の濡れ性におよぼすの影響を測定し検討をおこなった。

5-2 実験

5-2-1 試料

本章で用いた鉄合金試料は、Fe—O, Fe—S, Fe—O—S合金については純鉄を所定の雰囲気中で溶解し、気相と平衡させた状態で測定した。Fe—

Se, Fe-Te合金については純鉄とFe-Se, Fe-Te母合金を所定の割合で配合したものを高周波炉で溶解したものを測定に供した。各試料の組成は、Table 5・1に示す。

Table 5・1 Oxygen and Nitrogen Content in Pure Iron, Fe-Se and Fe-Te Alloys

Alloy	Se or Te content (wt %)	Oxygen content (ppm)	Nitrogen content (ppm)
	0.000	16	3
Fe-Se	0.013	16	4
	0.022	29	5
	0.029	19	4
	0.120	13	4
	0.247	17	6
	0.410	59	12
Fe-Te	0.005	17	8
	0.012	17	7
	0.021	19	6
	0.043	18	10
	0.060	16	7
	0.099	16	10

5-2-2 装置および方法

熔融Fe-O, Fe-S, Fe-O-S系の測定はそれぞれAr-H₂-H₂O, Ar-H₂-H₂O, Ar-H₂-H₂O-H₂S雰囲気中で行なったため測定は雰囲気のコントロールが可能な横型のMo巻線抵抗炉を用いた。これは第3章の実験に用いたものと同一でありその詳細については先に述べた。

熔融Fe-Se, Fe-Te系の測定は、試料の急冷が可能なMoの円筒(35φ×130ℓ×0.15d)を発熱体とする縦型炉を用いて行なった。この炉の詳細については第4章において述べた。さらにこれらの系についてはセレンおよびテルルが非常に蒸発しやすい元素であるため、溶鉄中のこれら元素の濃度と気相とが平衡に達しているかどうか問題となる。そのためセレンあるいはテルル粒を適当な温度に保つことによって雰囲気中に所定のセレン、テルル蒸気に分

圧を与えることができるような炉を用いて実験を行なった。この炉の概略を Fig. 5・1 に示す。

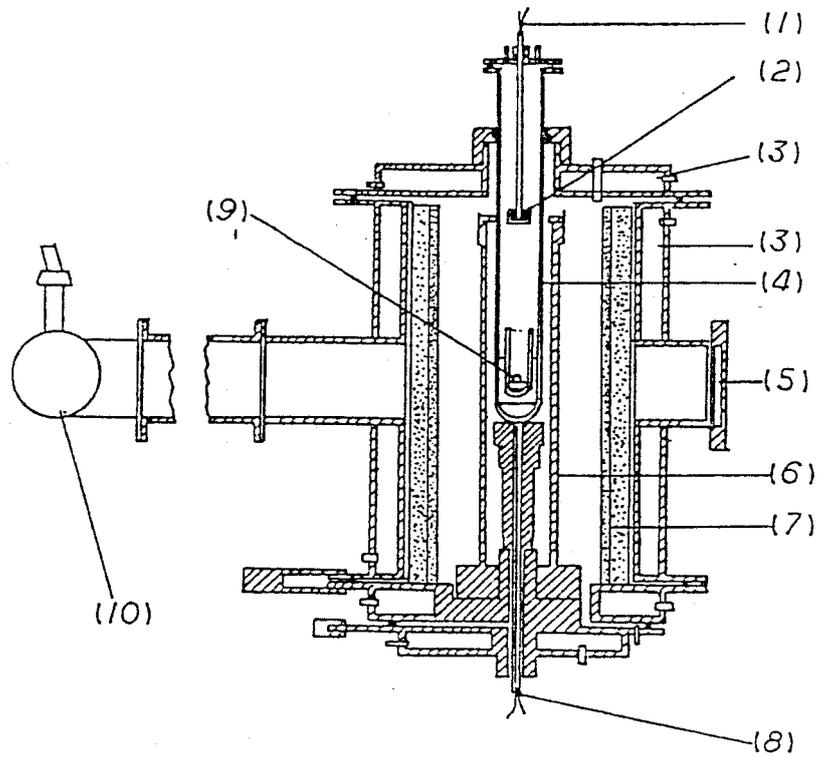


Fig. 5・1 Apparatus for Measurement

- 1) Thermocouple 2) Se or Te Shots 3) Water Jacket 4) Alumina Reaction Tube 5) X-ray Film 6) Carbon Heater 7) Alumina Pipe 8) Thermocouple 9) Metal Drop 10) X-ray Source

測定はまずアルミナ板を水平に置き、その上に約2gの純鉄試料を置く。ついでセレンあるいはテルル粒を管内上部にあるアルミナ製の皿の中に入れた後、Arガスで約3hr炉内雰囲気置換を行なう。置換後昇温を開始し、測定温度に到達後溶鉄滴とセレンあるいはテルル蒸気とが平衡に達するように30~40min間保持したのち、滴の形状をX線撮影する。

気相中のセレンあるいはテルルの蒸気圧はセレン、テルル粒を入れたアルミナの皿を上下に移動しセレン、テルルの温度を変化させることによって調整した。

5-3

結果

5-3-1 溶鉄の表面張力におよぼす酸素、硫黄、セレン、テルルの影響

Fig. 5・2～Fig. 5・5にそれぞれ溶鉄の表面張力におよぼす酸素、硫黄、セレン、テルルの影響を測定した結果を示す。

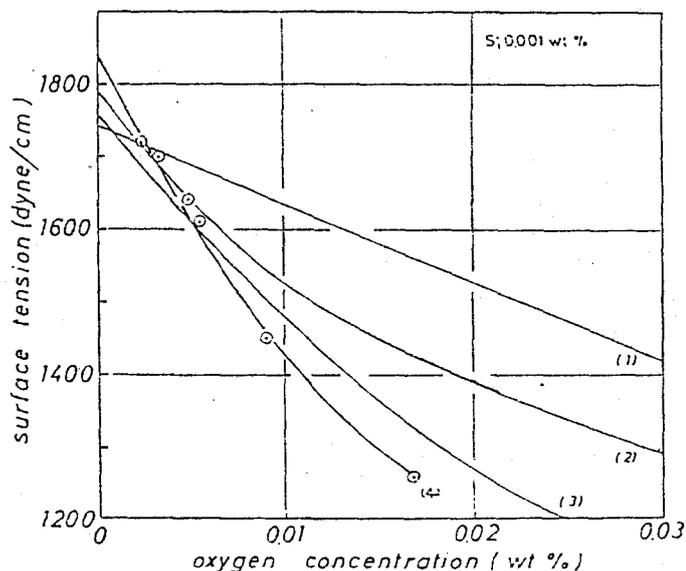


Fig. 5・2 Effect of Oxygen on Surface Tension of Molten Iron
 1) Halden et al [8] 2) Kozakevitch et al [11]
 3) Esche et al [10] 4) Present Work

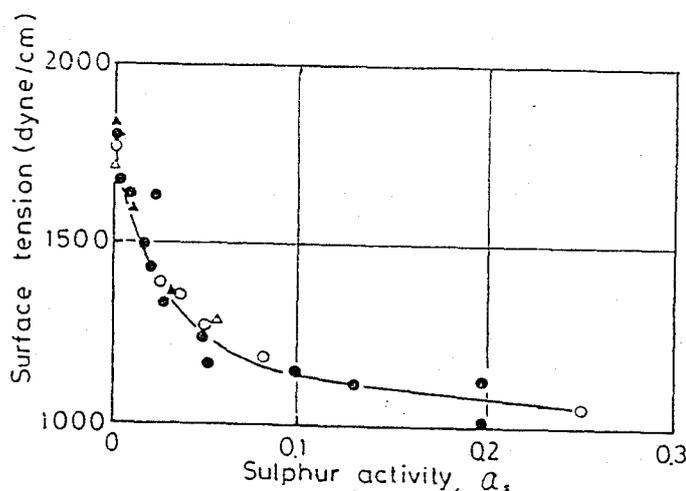


Fig. 5・3 Effect of Sulphur on Surface Tension of Molten Iron
 ○: Halden et al (1570 °C) [8] △: Kozakevitch (1550 °C) [11]
 ▲: Dyson (1550 °C) [16] ●: Present Work (1600 °C)

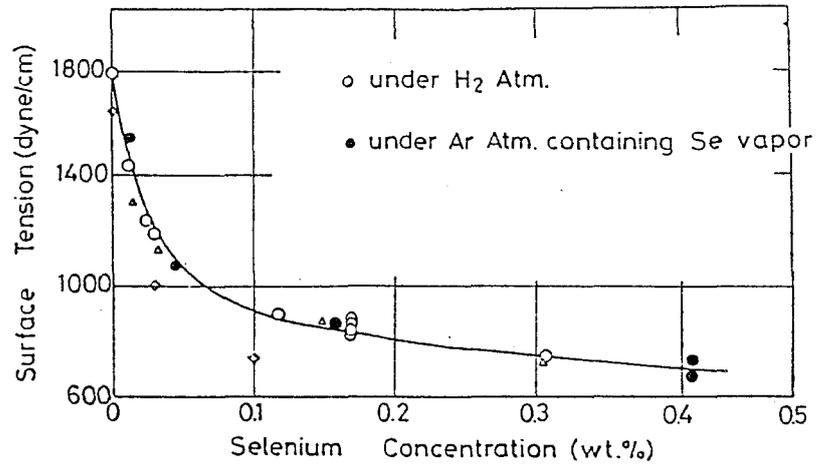


Fig. 5.4 Effect of Selenium on Surface Tension of Molten Iron
 Δ : Kozakevitch (1550°C) [4] \diamond : Kingery (1570°C) [3]
 \circ , \bullet : Present Work (1600°C)

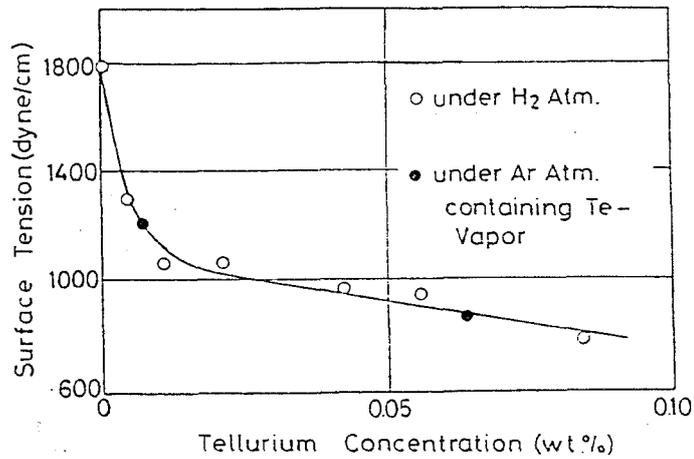


Fig. 5.5 Effect of Tellurium on Surface Tension of Molten Iron

5-3-2 溶鉄の表面張力におよぼす酸素、硫黄共存の影響

Table 5.2に溶融Fe-O-S合金の表面張力を測定した結果をまとめて示す。

Table 5·2 Surface Tension of Molten Fe-O-S Alloy

Concentration (wt%)		Surface tension (dyne/cm)
oxygen	sulphur	
0.0025	0.001	1720
0.0035	0.001	1700
0.0050	0.001	1640
0.0034	0.003	1610
0.0022	0.008	1560
0.0030	0.008	1510
0.0025	0.011	1500
0.0053	0.006	1480
0.0092	0.001	1450
0.0027	0.012	1450
0.0100	0.002	1380
0.0085	0.006	1360
0.0058	0.015	1320
0.0169	0.001	1260
0.0034	0.032	1240

5-3-3 溶鉄と固体酸化物との接触角におよぼす酸素、硫黄、セレン、テルルの影響

Fig. 5·6～Fig. 5·9に溶鉄とアルミナとの接触角におよぼす酸素、硫黄、セレン、テルルの影響を示す。Fig. 5·10に熔融Fe-S合金とアルミナ、ライムとの接触角におよぼすSの影響を、Fig. 5·11に熔融Fe-Te合金と種々の固体酸化物との接触角を示す。

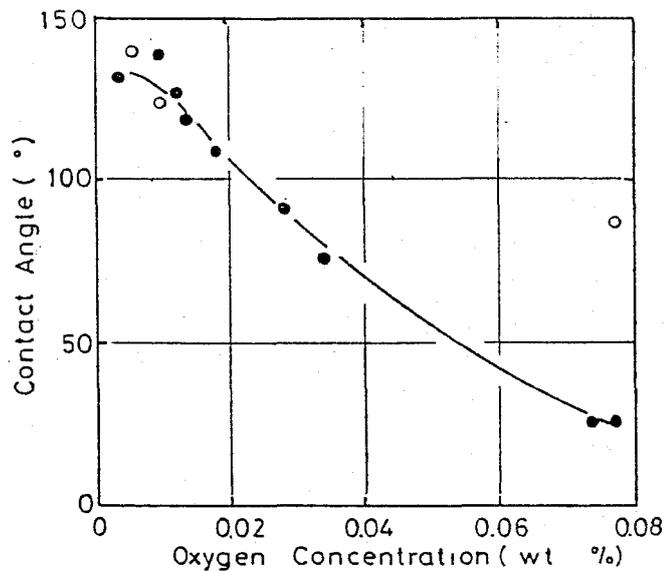


Fig. 5·6 Effect of Oxygen on Contact Angle of Molten Iron on Alumina

○ : Tsarevskii (7) ● : Present Work

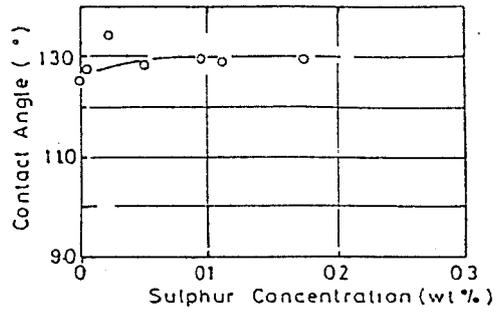


Fig. 5-7 Effect of Sulphur on Contact Angle of Molten Iron on Alumina

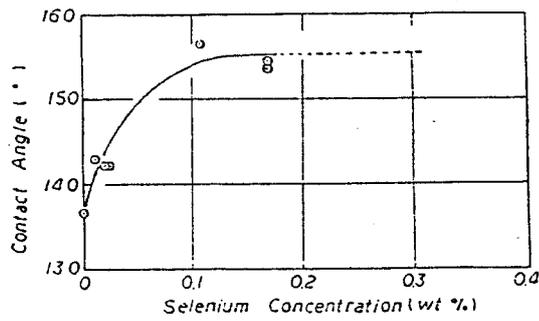


Fig. 5-8 Effect of Selenium on Contact Angle of Molten Iron on Alumina

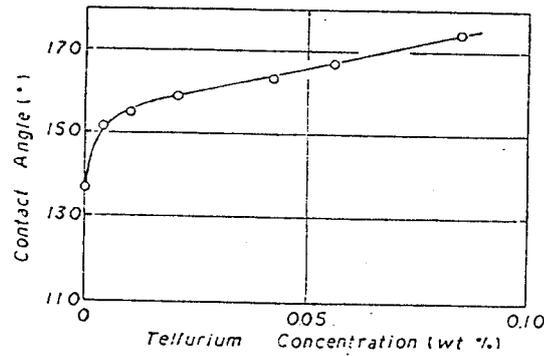


Fig. 5-9 Effect of Tellurium on Contact Angle of Molten Iron on Alumina

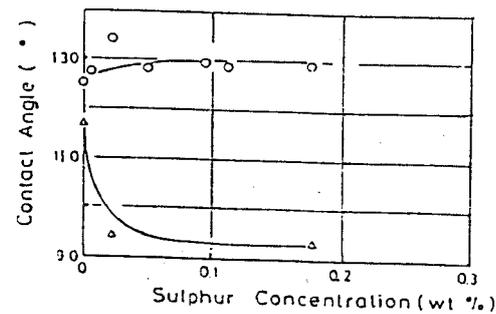


Fig. 5-10 Effect of Sulphur on Contact Angle of Molten Iron on Solid Oxides

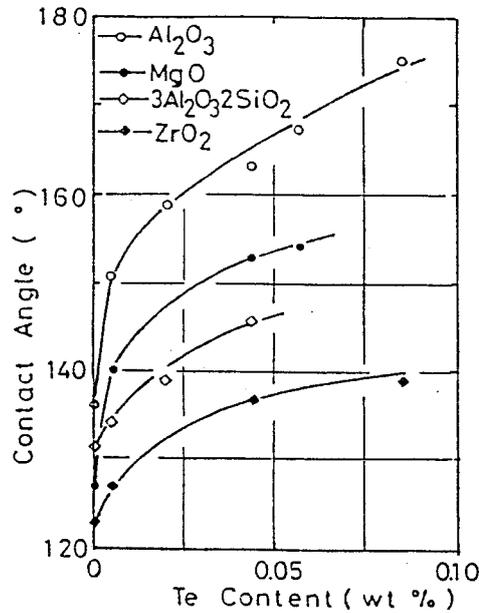


Fig. 5.11 Effect of Tellurium on Contact Angle of Molten Iron on Solid Oxides

5-3-4 溶鉄と固体酸化物との付着の仕事、界面自由エネルギーにおよぼす
酸素、硫黄、セレン、テルルの影響

Fig. 5.2~Fig. 5.11の値をもとに式(1.5)を用いて付着の仕事を求めた結果をFig. 5.12、Fig. 5.13に示す。また式(1.4)を用いて界面自由エネルギーを求めた結果をFig. 5.14、Fig. 5.15に示す。界面自由エネルギーを算出する際に必要な固体酸化物の表面自由エネルギーの値はアルミナ、ムライト、マグネシア、ジルコニアについてそれぞれ750 erg./cm², 500 erg./cm², 710 erg./cm², 620 erg./cm²を用いた。

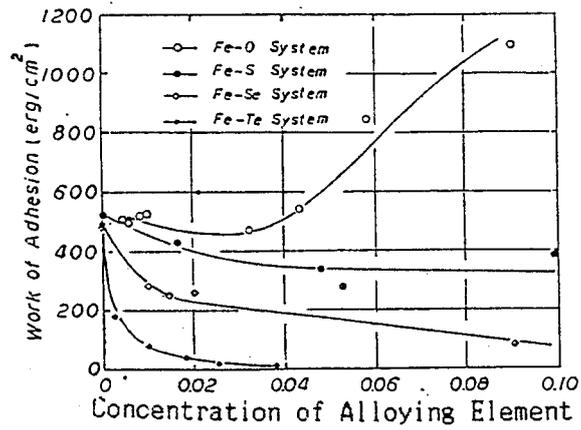


Fig. 5 · 12 Effect of Alloying Elements on Work of Adhesion between Molten Iron and Alumina at 1600 °C

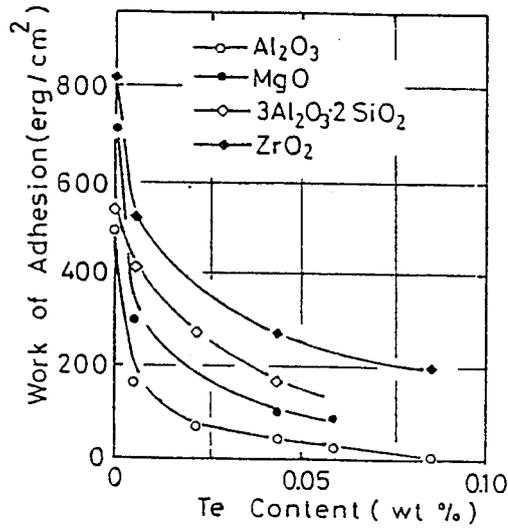


Fig. 5 · 13 Effect of Tellurium on Work of Adhesion between Molten Iron and Solid Oxides at 1600 °C

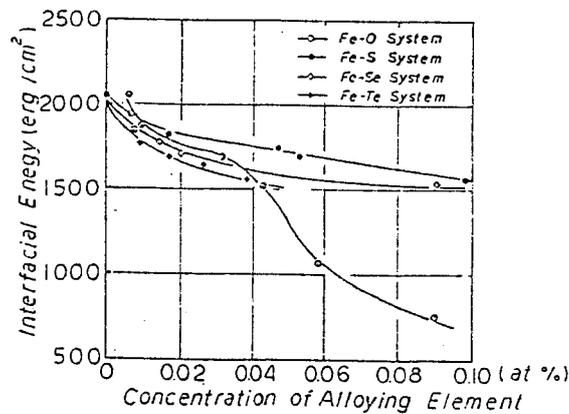


Fig. 5 · 14 Effect of Alloying Element on Interfacial Free Energy between Molten Iron and Alumina at 1600 °C

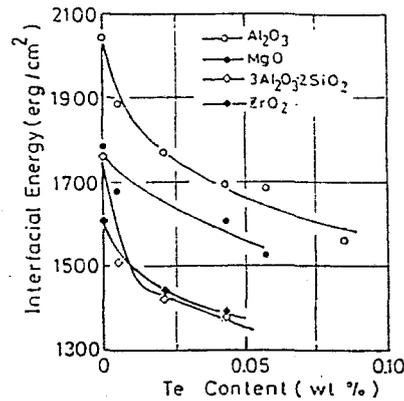


Fig. 5.15 Effect of Tellurium on Interfacial Free Energy between Molten Iron and Solid Oxides at 1600 °C

5-4 考 察

5-4-1 溶鉄の表面張力におよぼす酸素、硫黄、セレン、テルルの影響

Fig. 5.2, Fig. 5.3からあきらかなように溶融Fe-O系の表面張力の方が溶融Fe-S系の表面張力よりも測定者による相違が大きい。これは、溶融Fe-O系の方が雰囲気などの測定条件による影響を受けやすいことが原因の一つとして考えられる。

溶融Fe-O系の表面張力はFig. 5.2に示した以外にも多くの研究者によって報告されているが、F. A. Haldenら〔8〕

P. Kozakevitchら〔4〕の結果は多くの文献で引用されており、その信頼性も評価されているようである。本章で求めた結果は彼らの報告よりも酸素の影響が大きく、特に酸素濃度の高い領域での相違がいちじるしい。このような相違がみられる原因としては主に次の2点が考えられる。

- 1) 雰囲気中の酸素分圧と溶鉄中の酸素量との間の平衡が達成されていない。
- 2) 凝固試料の酸素分析値が溶鉄中の酸素量を適切に表わしていない。

F. A. Haldenら〔8〕は浄化した不活性ガス雰囲気中でしかも0.5 atm. の減圧下で測定を行なったために溶鉄内部から表面に吸着した酸素が離脱

していく過程で表面張力を求めた可能性が考えられる。この場合に得られる表面張力の値は平衡状態におけるよりも高くなる。(この点に関しては第7章で詳細に検討している) また Kozakevitchら〔4〕は不活性ガス雰囲気中、 H_2 / H_2O 雰囲気中のいずれにおいても測定を行ない両者の間に相違はみられなかったとしているが、彼らのデータを見る限りにおいては H_2 / H_2O 雰囲気中での値の方が不活性ガス雰囲気中での値より低い傾向にある。

本章で行なった測定では上記 1)、2) に起因する誤差を可能な限り除去するために測定は H_2 / H_2O 雰囲気中で行ない、測定終了後は炉の降温を迅速に行ない凝固試料の酸素分析を行なった。

Fig. 5・4, Fig. 5・5の熔融Fe-Se, Fe-Te系の表面張力を求めた結果のうち○印は H_2 雰囲気中でアルミナ板上に熔融Fe-Se, Fe-Te合金試料を滴化した直後に得た結果から求めた値であり、●印はセレンあるいはテルル蒸気を含んだAr雰囲気中で溶解した純鉄試料が気相のセレンあるいはテルル蒸気と平衡したものについて得られた値である。いずれの値も同一曲線上にあることから、 H_2 雰囲気中で得られた表面張力の値も溶鉄中のセレンあるいはテルル量に対応していると考えられる。

Fig. 5・16に本章で得られた表面張力の結果をまとめて示す。

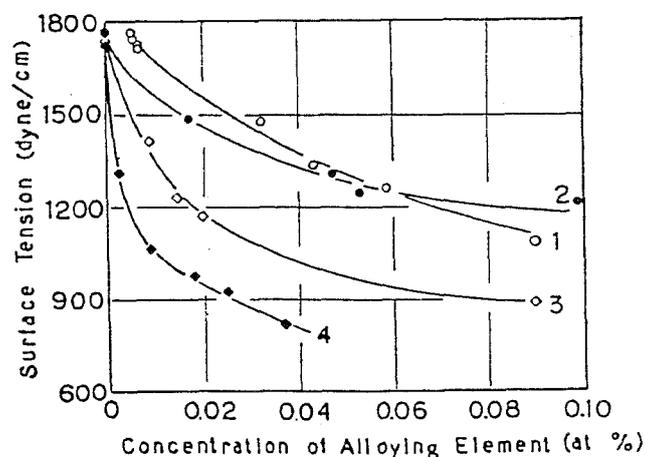


Fig. 5・16 Effect of Alloying Element on Surface Tension of Molten Iron at 1600°C

1 ○ Fe-O System 2 ● Fe-S System
3 ○ Fe-Se System 4 ● Fe-Te System

Fig. 5・16からあきらかなように同一の at %では酸素の影響が最も小さくその影響は原子番号の順に大きくなる。(O < S < Se < Te)

Fig. 5・2~Fig. 5・5の結果に、Gibbsの吸着式(5・1)を適用して各添加元素の表面過剰量、表面における占有面積を求めた結果を

Table 5・3に示す。

$$\Gamma_i = -1/RT \cdot d\gamma/d \ln a_i \quad (5 \cdot 1)$$

ここで、 Γ_i : 表面活性元素 i の表面過剰量 (mol / cm²)、 γ : 表面張力 (dyne/cm)、 a_i : i の活量

Table 5・3 Excess Surface Concentration of Alloying Element and Area Per Atom Adsorbed at Metal Surface

System	Excess concentration (mol/cm ² × 10 ¹⁰)	Area per atom (Å ²)	Calculated area (Å ²)
Fe-O	23.0	7.2	6.0 closed packing of O ²⁻ 8.2 plane(111) of FeO
Fe-S	14.9	11.2	10.6 closed packing of S ²⁻ 10.3 plane(010) of Fe-S
Fe-Se	12.8	12.9	12.6 closed packing of Se ²⁻ 11.5 plane(010) of Fe-Se
Fe-Te	10.4	15.0	15.4 closed packing of Te ²⁻ 12.6 plane(010) of Fe-Te

Table 5・3からあきらかなように、表面における吸着占有面積は酸素の7.2 Åからテルルの15.0 Åまで順次増加している。溶鉄表面において、これら元素が中性原子の形で吸着していると仮定して計算した結果は酸素、硫黄、セレン、テルルについてそれぞれ1.1 Å, 3.4 Å, 4.3 Å, 5.9 Åとなる。一方、これら元素が陰イオンとして表面に吸着しているとすれば、それぞれ6.0 Å, 10.6 Å, 12.6 Å, 15.4 Åとなる。また表面層がそれぞれFe-O, Fe-S, Fe-Se, Fe-Te構造の緻密面で形成されているとすれば、8.2 Å

10.3 Å, 11.5 Å, 12.6 Åとなる。本章で求めた結果とこれらの計算値とを比較すると溶鉄の表面ではこれら添加元素が中性原子として存在していると考えられるよりはむしろイオンとして存在していると考えられることができる。しかしこれらの占有面積を計算するもとなる表面過剰量の算出の際の誤差はかなり大きく、たとえば表面張力の値の精度 (± 2.5 dyne/cm), 添加元素の分析精度等によって大きな影響を受けると考えられるから断言はできない。

5-4-2 溶鉄の表面張力におよぼす酸素、硫黄共存の影響

単一の表面活性成分を含む溶鉄の表面張力の低下は、式(5・2)で表わされる〔9〕。

$$\gamma^P - \gamma_c = RT \Gamma_c \log(1 + k_c a_c) \quad (5 \cdot 2)$$

ここで γ^P : 熔融純鉄の表面張力 (dyne/cm)、 γ_c : 表面活性成分 c を含む溶鉄の表面張力 (dyne/cm)、 Γ_c : 成分 c の溶鉄表面における飽和吸着量 (mol/cm²)、 k_c : 成分 c の吸着係数、 a_c : 溶鉄中の成分 c の活量

式(5・2)は S z y s z k o w s k i の式として表面活性物質の希薄水溶液の表面張力をよく記述することが知られており、近年多くの研究者〔10〕によって熔融鉄合金系にも適用され、その表面張力をよく表わすことがあきらかにされている。

酸素および硫黄の飽和吸着量は Table 5・3 からそれぞれ 23.0×10^{-10} mole/cm², 14.9×10^{-10} mole/cm² である。 $a_c = \text{wt}\%_c$ とし、 Fig. 5・2、Fig. 5・3 の結果から式(5・2)における γ^P , k_c の値を求めると熔融 Fe-O系については式(5・3)、熔融 Fe-S系については式(5・4)で表わされる。

$$\gamma = 1870 - 825 \log(1 + 210 \text{wt}\%O) \quad (\text{dyne/cm}) \quad (5 \cdot 3)$$

$$\gamma = 1760 - 540 \log(1 + 185 \text{wt}\%S) \quad (\text{dyne/cm}) \quad (5 \cdot 4)$$

式(5・3)、式(5・4)からあきらかなように熔融 Fe-O系から求めら

れた熔融純鉄の表面張力の値と熔融Fe-S系から求められた熔融純鉄の表面張力の値には相違がみられる。これは式(5・3)で示されるFe-O合金中にはいずれの酸素濃度の試料中にも0.001wt%の硫黄が不純物として含まれ、式(5・4)で示されるFe-S合金中には0.0025~0.0034wt%の酸素が不純物として含まれていたことによる。

式(5・1)は単一の表面活性成分*i*を含む場合の表面張力を表す式であり複数の表面活性成分*i, j*を含む溶液の表面張力を満足に表わす式は現在のところ与えられていない。

今、2種類の表面活性成分*i, j*を含む場合の表面張力は式(5・5)で表わされると仮定する。

$$\gamma = \gamma^p - RT \Gamma_i \log(1 + k_i a_i) - RT \Gamma_j \log(1 + k_j a_j) \quad (\text{dyne/cm}) \quad (5 \cdot 5)$$

熔融Fe-O-S系の γ^p の値はFe-O合金中に含まれるS(0.001wt%)、Fe-S合金中に含まれるO(0.0025~0.0034wt%)の溶鉄の表面張力への寄与を式(5・5)によってそれぞれ40 dyne/cm, 150~190 dyne/cm と見積もると硫黄を含まないFe-O合金から求めた熔融純鉄の表面張力は式(5・2)の γ^p に40 dyne/cm を加算した1910 dyne/cm、酸素を含まないFe-S合金から求めた熔融純鉄の表面張力は式(5・3)の γ^p に150~190 dyne/cm を加算した1910~1950 dyne/cmとなる。したがって酸素、硫黄を含まない熔融純鉄の表面張力の値として1910 dyne/cmを採用すると熔融Fe-O-S系の表面張力は式(5・6)で表わすことができる。

$$\gamma = 1910 - 825 \log(1 + 210 \text{wt}\% \text{O}) - 540 \log(1 + 185 \text{wt}\% \text{S}) \quad (\text{dyne/cm}) \quad (5 \cdot 6)$$

表面層がたとえば酸素で飽和しているとすると硫黄が添加されたとしても硫黄

の表面層への吸着は不可能である。硫黄が表面に吸着するためにはそれに対応する量の酸素がバルク中へ戻らなければならない。したがって式(5・6)は表面が酸素と硫黄の両者で飽和するまでの濃度で成立する。すなわち

$0 \leq (\text{酸素の吸着率}) + (\text{硫黄の吸着率}) \leq 1$ (ただし吸着率=吸着量/飽和吸着量) が式(5・6)の適用範囲と考えられる。バルク濃度と吸着量とがほぼ直線関係を満足するのは酸素、硫黄濃度がそれぞれ0.0160wt%, 0.0300wt%までであったので溶鉄中の酸素、硫黄濃度の関数として式(5・6)の適用範囲を考えると式(5・7)で表わすのが妥当であろう。

$$0 \leq \text{wt}\% \text{O} / 0.0160 + \text{wt}\% \text{S} / 0.0300 \leq 1 \quad (5 \cdot 7)$$

式(5・6)を用いて各々の酸素、硫黄濃度に対応する表面張力を計算した結果をTable 5・4, Fig. 5・17に示す。本章で測定した表面張力の誤差が±30 dyne/cmであることを考慮すると、式(5・6)による計算値は実測値をよく表わしていると考えられる。

Table 5・4 Surface Tension of Molten Fe-O-S Alloy

Concentration (wt%)		Surface tension(dyne/cm)	
oxygen	sulphur	experimental	calculation
0.0025	0.001	1720	1719
0.0035	0.001	1700	1673
0.0050	0.001	1640	1613
0.0034	0.003	1610	1613
0.0056	0.001	1610	1592
0.0022	0.008	1560	1561
0.0030	0.008	1510	1522
0.0025	0.011	1500	1499
0.0053	0.006	1480	1467
0.0092	0.001	1450	1485
0.0027	0.012	1450	1475
0.0100	0.002	1380	1431
0.0085	0.006	1360	1368
0.0058	0.015	1320	1314
0.0169	0.001	1260	1328
0.0034	0.032	1240	1264

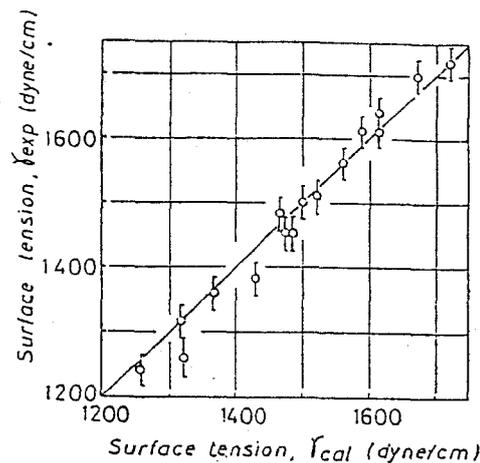


Fig. 5.17 Comparison of Experimental Values with Calculated Values of Surface Tension of Molten Fe-O-S Alloy

本章で測定した表面張力の誤差が ± 30 dyne/cmであることを考慮すると、式(5.6)による計算値は実測値をよく表わしていると考えられる。

式(5.6)の妥当性を確かめるために他の研究者による報告値に対して適用を試みた。

熔融純鉄の表面張力については現在までに多くの研究者によって報告されているが、報告されている値の差異は大きい。Table 5.5に現在までに報告されている熔融純鉄の表面張力の値のうち試料中の酸素、硫黄濃度が与えられているものについて式(5.6)を適用した結果を示す。

Table 5.5に示した測定の多くは 1550°C で行なわれており、式(5.6)は 1600°C における表面張力を表わす式であるが、溶鉄の表面張力の温度係数は $-0.02 \sim 0.50$ dyne/cm $^{\circ}\text{C}$ であるとされており、 50°C の温度差は表面張力の値に $1 \sim 25$ dyne/cmの相違を生ずるのみである。したがって W. Escheら [11], S. I. Popelら [14]の結果を除けば、Table 5.5の測定値と式(5.6)から求めた計算値とは良い一致を示し

ている。

Table 5・5 Surface Tension of Molten Pure Iron

Investigator	Year	Temp. (°C)	Oxygen (wt%)	Sulphur (wt%)	$\gamma_{exp.}$ (dyne/cm)	γ_{cal} (dyne/cm)	Ref.
F.A.Halden et al	1955	1550	0.0006	0.005	1717	1714	8
W. Esche et al	1956	1550	0.007	0.004	1591	1456	11
P. Kozakevitch et al	1957	1550	0.0008	tr.	1835	1854	12
L. Bogdandy et al	1958	1550	0.001	0.005	1670	1688	13
S. I. Popel et al	1961	1600	0.0042	0.004	1710	1553	14
B. C. Allen	1963	1534	0.00006	tr.	1880	1910	15
V. N. Eremenko et al	1963	1550	0.0008	0.002	1830	1781	16
B. F. Dyson	1963	1600	0.001	0.001	1754	1764	17
K. Mukai et al	1967	1560	0.0014 0.0024	0.001	1680	1724 1778	18
M. E. Fraser et al	1971	1600	<0.001	<0.001	1813	1801	19
K. Mori et al	1975	1600	<0.001	<0.001	1735	1801	20
Present Work	1979	1600	0.0025	0.001	1720	1719	

W. Escheら [11], S. I. Popelら [14] の値と本章で求めた値との相違の原因としては酸素、硫黄の分析精度が考えられる。

P. Kozakevitch [21] はこれら元素の分析誤差は20%にも達するとしている。今、W. Escheらの分析値 (O : 0.07wt%, S : 0.004wt%) が20%高く評価されているとすると、1600℃における表面張力の計算値は1530 dyne/cm (O : 0.0056wt%, S : 0.0032wt%) となる。表面張力の温度係数を考慮すれば、1550℃における表面張力は1531~1555 dyne/cmとなり、測定値1591 dyne/cmとは測定誤差を考慮すれば良い一致を示していると考えることができる。またS. I. Popelらの分析は測定前の試料についてなされたものであり、分析誤差以外に測定時における酸素、硫黄量の変化をも考慮しなければならず、ここでは評価できない。

このように溶鉄中の酸素、硫黄量の正確な値が与えられたならば、溶鉄の表面張力は式(5・6)で表わすことが可能である。ただし溶鉄中の酸素、硫黄量に

については式(5・6)では wt %を濃度規準として採用しているが他の元素、特に鉄中に通常含まれる炭素の硫黄の活量におよぼす影響は大きく、その表面張力も炭素量によって大きく変化する。したがってこのような場合には式(5・6)は酸素、硫黄の活量で表わさなければならないことは言うまでもない。

さて、熔融 Fe-O-S系の表面張力については以前に S. I. Popelら〔6〕によって報告されている。彼らは酸素濃度(at%)と硫黄濃度(at%)の和が一定の条件では溶鉄の表面張力は O/(O+S)の濃度比に対して曲線的に変化し、O/(O+S)=0.5、すなわち O/S=1、において表面張力の極小値が存在することを見出している。

Table 5・6に彼らの結果のうち式(5・6)の適用範囲を満足するものについて表面張力を算出した結果を示す。

Table 5・6 Surface Tension of Molten Fe-O-S Alloy

Oxygen (wt%)	Sulphur (wt%)	Surface tension (dyne/cm)		
		γ_{exp}	γ_{cal}^*	γ_{cal}^{**}
0.0017	0.0020	1810	1750	1727
0.0059	0.0130	1360	1340	1334
0.0050	0.0200	1350	1375	1290
0.0082	0.0110	1260	1300	1290

* : Calculated by Popel

** : Calculated by eq (5-6)

式(5・6)による結果は彼らの測定結果ともかなり良い一致を示していることがわかる。

Fig. 5・18に式(5・6)を用いて求めた等表面張力曲線と本章で測定した結果とをまとめて示す。

Fig. 5・18において wt %S / wt %O = 0.5を表わしている。

Fig. 5・18からあきらかなように溶鉄の表面張力は wt %S + wt %Oが一定であれば wt %S / wt %O = 0.5で極小値をとることがわかる。これは表

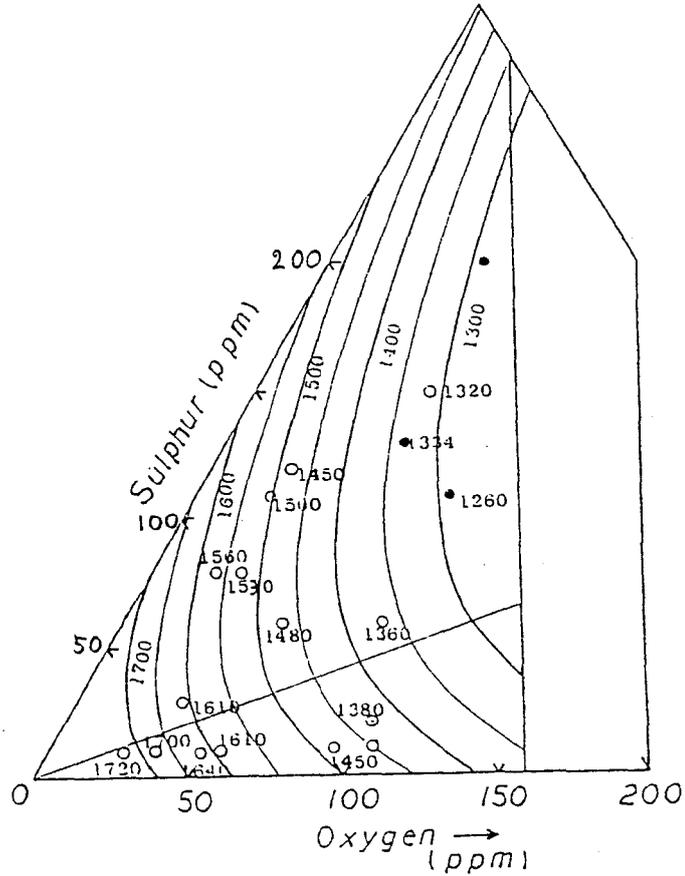


Fig. 5・18 Iso-Surface Tension Curves of Molten Fe-O-S System

面層におけるSとOとの相互作用を示唆しているとも考えられる。

式(5・6)を適用して $S/O = \text{一定}$ のもとでの吸着量と占有面積を求めた結果をFig. 5・19に示す。ただし式(5・6)は表面層が酸素と硫黄で飽和するまで成立する式であるので式(5・6)の適用限界における $d\gamma/d \ln C$ から得られる吸着量を飽和吸着量として占有面積を求めた。実際の飽和吸着量はここで求めた値よりも幾分大きく、したがってその占有面積もここで求めた値よりも小さくなると考えられるがその傾向はかわらない。

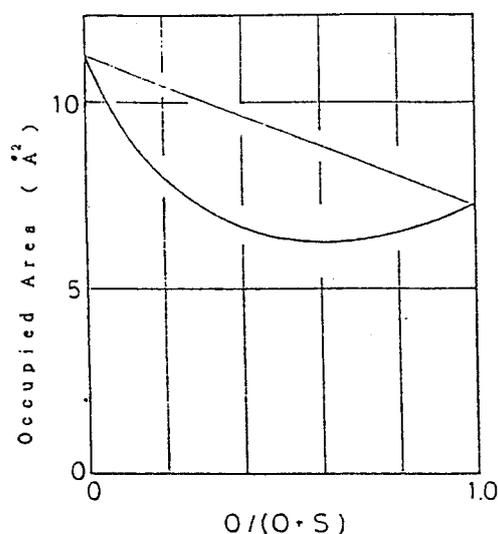


Fig. 5.19 Calculated Curves of Occupied Area of Surface Active Element (O,S) at $S/O = \text{constant}$

Fig. 5.19からあきらかなようにFe-O-S系の占有面積は下に凸な傾向を示している。表面層において酸素と硫黄が占有している割合についてはあきらかではないが、両者が共存する際の占有面積は酸素と硫黄が単独に存在する際の占有面積よりも小さい値であることは酸素と硫黄との間の相互作用があることを示しているものと考えられる。

5-4-3 溶鉄と固体酸化物との接触角におよぼす酸素、硫黄、セレン、テルルの影響

Fig. 5-20に溶鉄とアルミナとの接触角におよぼす酸素、硫黄、セレン、テルルの影響をまとめて示す。

Fig. 5.20からあきらかなように溶鉄とアルミナとの接触角は溶鉄中に酸素を添加した場合を除き、硫黄、セレン、テルルのいずれの添加によっても増加の傾向を示す。特にテルルを0.04 at%するだけで接触角は 136° から

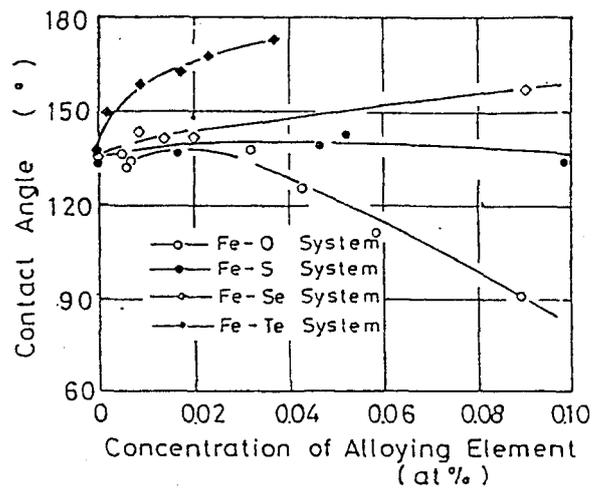


Fig. 5-20 Effect of Alloying Element on Contact Angle of Molten Iron on Alumina

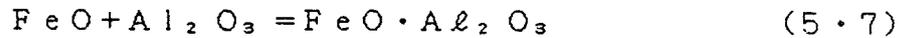
173°にまで増大する。硫黄、セレン、テルルのいずれの添加によっても凝固後の鉄合金とアルミナとの界面は明瞭に区別でき二相間の反応は観察されなかった。一方、酸素の添加による接触角の減少は溶鉄とアルミナとの界面での反応を示していると考えられる。この点に関しては、5-4-4項でさらに検討を行なう。

溶融Fe-Te合金と種々の固体酸化物との接触角はFig. 5-11に示すように用いた固体酸化物の種類によらず増加の傾向を示した。

5-4-4 溶鉄と固体酸化物間の界面自由エネルギー、付着の仕事におよぼす酸素、硫黄セレン、テルルの影響

Fig. 5-14からあきらかなように溶鉄とアルミナとの界面自由エネルギーは溶鉄中への酸素、硫黄、セレン、テルルいずれの添加によっても減少し、その影響は同一濃度(at%)では溶融Fe-O合金/アルミナ系を別にすれば、表面張力の場合と同様に $S < Se < Te$ の順に大きくなっている。溶融Fe-O合

金／アルミナ系については溶鉄中の酸素量の増加により、式(5・7)の反応が生じ、溶鉄とアルミナとの界面でハースナイト($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)が生成するため他の系とは異なった挙動を示すものと思われる。



このことは熔融Fe-O合金／アルミナ系の凝固後の試料界面をX線回析によって調べた結果、ハースナイトが確認されたことからあきらかである。

Fig. 5・14の界面自由エネルギーの値にGibbsの吸着式(5・1)を適用してそれぞれの最大の界面過剰量、界面における占有面積を求めた結果をTable 5・7に示す。

Table 5・7 Excess Interface Concentration of Alloying Element and Area Per Atom Adsorbed at Metal /Alumina Interface

System	Area per atom adsorbed (\AA^2)	Excess concentration ($\text{mol} / \text{cm}^2 \times 10^{10}$)
Fe-S	12.1	13.7
Fe-Se	18.0	9.3
Fe-Te	23.2	7.2

熔融Fe-O合金／アルミナ系については式(5・7)の反応が生じ、Gibbsの吸着式の適用条件を満足しないため計算は行なわなかった。Table 5・3とTable 5・7との比較からあきらかなように過剰量は界面におけるよりも表面の方が大きく、また1原子当たりの占有面積は界面におけるよりも表面における方が小さい。

一般に酸化物の表面はFig. 2・24に示したように酸素イオンで覆われていると考えられており、本章における吸着種である硫黄、セレン、テルルも陰イオンになりやすい元素であるため、界面においてはこれら吸着種と表面酸素イオ

ンとの間に斥力が働くことが考えられる。このことが界面過剰量の方が表面過剰量よりも小さい値をとる原因とも考えられるが詳細な検討を行なうためにはさらに多くのデータの蓄積が必要である。

一方、溶鉄合金とアルミナとの付着の仕事は Fig. 5・12 からあきらかなように Fe-O 合金/アルミナ系を除いては溶鉄中の硫黄、セレン、テルル量の増加にともなって減少する。特にテルル量が 0.086 wt% に達すると付着の仕事は 7 erg/cm^2 にまで減少する。

酸化物と熔融 Fe-X (X; S, Se, Te) 合金とが接触すれば接触界面の構造は [Al-O]-Fe あるいは [Al-O]-X となっているものと思われる。Fig. 5・14 からあきらかなように溶鉄中の硫黄、セレン、テルルのいずれも溶鉄とアルミナとの界面自由エネルギーを減少させ界面活性な性質をもつ。したがって溶鉄とアルミナとの界面は溶鉄中の硫黄、セレン、テルル濃度の増加にともない、[Al-O]-Fe から [Al-O]-X へと急激に変化していくものと思われる。

Eberhart ら [22] は熔融純金属とアルミナとの付着の仕事と酸化物の生成自由エネルギー変化との関係を求め、式 (5・8) に示すような直線関係を得た。

$$W = -a \Delta G^\circ + b \quad (5 \cdot 8)$$

ここで a, b は正の定数

本章での測定は熔融 Fe-X 二元合金とアルミナとの付着の仕事であり、Eberhart らの報告は熔融純金属とアルミナとの付着の仕事の関係を求めたものであるために直接には彼らの報告を本章での結果には適用できない。

鉄、硫黄、セレン、テルルの酸化物の生成自由エネルギー変化は式 (5・9) ~ 式 (5・12) で表わされる。



$$\Delta G_{FeO}^{\circ} = -35.3 \quad (\text{Kcal/mol}) \text{ at } 1600^{\circ}\text{C} \quad (5 \cdot 9')$$



$$\Delta G_{SO}^{\circ} = -28.8 \quad (\text{Kcal/mol}) \text{ at } 1600^{\circ}\text{C} \quad (5 \cdot 10')$$



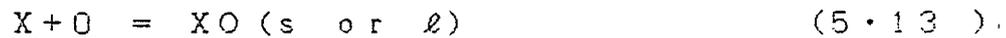
$$\Delta G_{SeO}^{\circ} = -19.5 \quad (\text{Kcal/mol}) \text{ at } 1600^{\circ}\text{C} \quad (5 \cdot 11')$$



$$\Delta G_{TeO}^{\circ} = -11.9 \quad (\text{Kcal/mol}) \text{ at } 1600^{\circ}\text{C} \quad (5 \cdot 12')$$

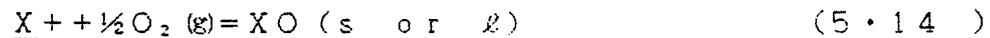
(ここで採用した ΔG° の値は〔23、24、25〕によった。)

本章においては系は平衡状態であるとかんがえられるので界面活性元素X (X: S, Se, Te) は界面と液相とで平衡している、すなわちXの化学ポテンシャルは界面と液相内部でひとしく、この際のXOの生成反応の自由エネルギー変化は式(5・13')で表わすことができる。



$$\Delta G_{XO}^{\circ} = \mu_{XO} - (\mu_X + \mu_O) \quad (5 \cdot 13')$$

今、 ΔG° の相対的な比較のために $\underline{O} = \frac{1}{2}O_2(g)$ と置き換えると式(5・13)と式(5・13')は以下のように表わすことができる。



$$\Delta G_{XO}^{\circ} = \mu_{XO} - (\mu_X + \frac{1}{2}\mu_{O_2}) \quad (5 \cdot 14')$$

一方、 μ_X と純液体Xの化学ポテンシャル $\mu_{X(l)}^{\circ}$ とはその成分ごとに相違の程度が異なる。式(5・9')～式(5・12')の ΔG_{XO}° の値は式(5・15')で表わされる。

$$\Delta G_{XO}^{\circ} = \mu_{XO(i,g)}^{\circ} - (\mu_{X(i,g)}^{\circ} + \frac{1}{2}\mu_{O_2(g)}^{\circ}) \quad (5 \cdot 15')$$

ここで μ_i° は成分iの標準状態での化学ポテンシャル

本章では $X \leq 0.4 \text{ wt}\%$ でありヘンリーの法則が成立すると仮定するとこの際の自由エネルギー変化は次式で表わすことができる。

$$\begin{aligned}
 \Delta G^{\circ*} &= \mu_{xO(l,g)} - \left(\mu_X^{\circ*} + \frac{1}{2} \mu_{O_2(g)} \right) \\
 &= \mu_{xO(l,g)} - \left(\mu_X^{\circ} + \frac{1}{2} \mu_{O_2(g)} \right) - RT \ln \gamma_X^{\circ} \\
 &= \Delta G^{\circ} - RT \ln \gamma_X^{\circ} \quad (5 \cdot 16)
 \end{aligned}$$

ここで γ° は無限希薄状態での成分 X の活量係数
 たとえば 1600℃ においては $\gamma_X^{\circ} = 0.1$ とすると $RT \ln \gamma_X^{\circ}$ は -8.6
 (Kcal/mol) にもなる。しかも本章で対象となる酸化物で液体状態での
 ΔG° が与えられているのは FeO のみであり他の酸化物、SO, SeO,
 TeO はこの温度では気体状態である。したがって液体と気体状態との自由エネ
 ルギーの相違についても考慮されていないことになるが、式 (5・9') ~ 式 (5・12')
 の値をそのまま用いると酸化物生成自由エネルギー変化と付着の仕事との関係は Fig. 5・21
 で与えられる。

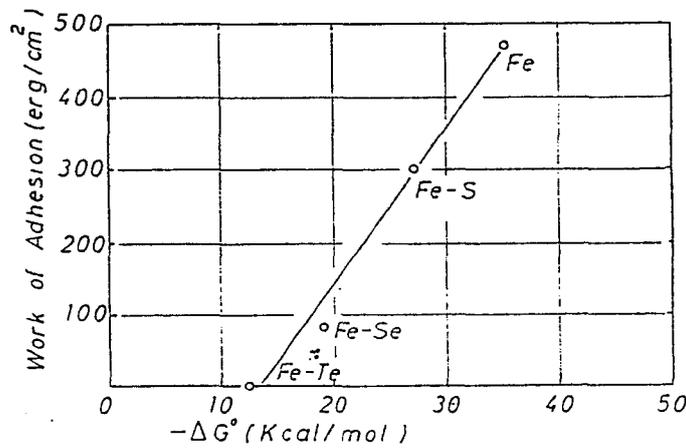


Fig. 5·21 Relation between Work of Adhesion and Standard Free Energy of Oxide Formation

酸化物生成自由エネルギー変化の算出に際して前述のような問題点があるために厳密なことはいえないが Fig. 5・21 はほぼ直線関係を満足しているといえる。

すでに述べたように付着の仕事に対しては溶鉄中の酸素がいちじるしい影響をおよぼし、さらに用いたアルミナの性質も影響するために本章で求めた結果と

Eberhartらの結果とを単純には比較できないが硫黄、セレン、テルルの添加による付着の仕事の減少を定性的に説明することができる。

5-5 結 言

溶鉄の表面張力および固体酸化物の濡れ性におよぼすVI-b族元素(O, S, Se, Te)の影響を測定した。

1) 溶鉄の表面張力は酸素、硫黄、セレン、テルルのいずれの添加によってもいちじるしく減少し、同一at%で比較すると $Te > Se > S > O$ の順になる。

2) 溶融Fe-O-S系の表面張力は次式で表わすことができる。

$$\gamma = 1910 - 825 \log(1 + 210 \text{ wt}\%O) - 540 \log(1 + 185 \text{ wt}\%S) \quad (\text{dyne/cm})$$

$$\text{ただし } 0 < \text{wt}\%O / 0.0160 + \text{wt}\%S / 0.0300 \leq 1$$

3) 溶鉄とアルミナとの接触角はセレン、テルルのいずれの添加によっても増大しその影響はテルルのほうが大きい。一方、硫黄はわずかに接触角を増大させるが酸素は接触角を減少させる。

4) 溶鉄中のテルルは本章で用いたいずれの固体酸化物との接触角も増大させる。

5) 溶鉄とアルミナとの付着の仕事は硫黄、セレン、テルルの添加によって減少し、同一at%では $Te > Se > S$ の順になる。一方、酸素は付着の仕事を増大させる。

5 章 の 文 献

- 1) たとえば原崎勇次: "コーティングの基礎科学" 槇書店、(1977)
- 2) 門間改三 須藤一: 金属学会誌,25 (1961) p.65
- 3) W.D.Kingery : J.Phys.Chem.,62 (1958) p.878
- 4) P.Kozakevitch & G.Urbain : Mem.Sci.Rev.Met.,58 (1961) p.517
- 5) Yu.V.Schveskov & V.A.Kalmikov & B.P.Alferov : Fizicheskaya Khimiya
Granits Razdela Kotaktinuyushikh Faz", Naukova Dymka Kiev
(1976) p.71
- 6) S.I.Popel et al : Metalli (1975) No.4 p.54
- 7) B.V.Tsarevski & S.I.Popel : "The Role of Surface Phenomena in
Metallurgy", ed. by V.N.Eremenko Consultation Bureau, (1963) ,
New York p.96
- 8) F.A.Halden & W.D.Kingery : J.Phys.Chem.,59 (1955) p.557
- 9) Szyszkowskii : Z.Phys.Chem.,64 (1908) p.385
- 10) G.R.Belton : Met.Trans.,7B (1976) ,P.35
- 11) W.Esche & O.Oeter : Arch.Eisenhüttenw.,27 (1956) p.355
- 12) P.Kozakevitch & G.Urbain : JISI,186 (1957) P.167
- 13) L.Bogdandy,K.Schmolke & G.Winzer : Arch. Eisenhüttenw.,29 (1958)
p.231
- 14) B.V.Tsarevskii et al : Fiziko-Khimicheskie Osnov Proizvodstva Stali,
(1961) Moskva,p.97
- 15) B.C.Allen : Trans.Met.Soc.AIME,227 (1963) p.1175
- 16) V.N.Eremenko, Yu.N.Ivashchenko & B.B.Bogatyrenko : "The Role of
Surface Phenomena in Metallurgy", ed. by V.N.Eremenko
Consultation Bureau, (1963) ,New York p.37
- 17) B.F.Dyson : Trans.Met.Soc.AIME,227 (1963) p.1098

- 18) 向井楠宏 坂尾 弘 : 金属学会誌, 31 (1967) p.923
- 19) M.E.Fraser et al : Met. Trans. AIME 2 (1971) P.817
- 20) 森克己 et al : 金属学会誌, 39 (1975) p.1301
- 21) P.Kozakevitch : " Surface Phenomena of Metals ", ed. by J.B.Cotton,
Society of Chemical Industry, London (1968) p.223
- 22) J.E.McDonald & J.G.Eberhart : Trans.Met.Soc.AIME,233 (1965) p.512
- 23) O.Kubaschewski & G.B.Alcock : " Metallurgical Thermochemistry (5
th ed.) " International Series on Materials Science and
technology Vol.24,Pergamon Press , (1979)
- 24) I.Barin & O.Knacke : " Thermochemical Properties of Inorganic
Substances ", Springer-Verlag,Berlin,Heiderberg,New York (1973)
- 25) I.Barin & O.Knacke : " Supplement of Thermochemical Properties of I
norganic Substances ", Springer-Verlag,Berlin,Heiderberg,New
York (1977)

第6章 減圧下における熔融鉄合金 による固体酸化物の濡れ性

6-1 緒言

溶鋼の真空処理は最近の十数年間に急速に発展し高級鋼の製造時にはもちろん普通鋼の製造時にも採用されてきている。実際の真空処理の際には溶鋼への耐火物あるいは一次介在物からの酸素の供給を考慮しなければならず、減圧下における酸化物の挙動を知る必要がある。溶鋼と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もつ場合と溶解度が極めて小さくかつ蒸気圧が大きい場合とでその反応の形態にいちじるしい相異がある。また実際の真空処理の場合溶鋼の炭素減少量から計算される酸素の減少量よりも実際の溶鋼中の酸素の減少量のほうが小さいことも認められている〔1〕。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少なく、いまだ十分な説明がなされていない。

本章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熔融Fe-C合金による種々の固体酸化物の濡れ性を減圧下において測定し、さらに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を行なって検討を行なった。

6-2 実験

6-2-1 試料

測定に用いた鉄合金試料はFe-O、Fe-C合金でその組成をTable 6-1に示す。

固体酸化物試料は高純度のアルミナ、マグネシア、ジルコニアを用いた。これらの酸化物の組成は第2、3章に示した。

Table 6・1 Chemical Composition of Sample

	O(ppm)	C(wt%)	Al(wt%)
Fe-O alloy	135	0.01	0.007
	440	0.01	0.005
	1500	0.01	0.008
Fe-C alloy	49	0.22	0.004
	29	0.76	0.117
	20	1.14	0.069

6-2-2 装置および方法

本章の測定において用い炉はMo管を発熱体とする高周波炉 (10^{-5} mmHg ~ 10^{-2} mmHg) および黒鉛を発熱体とするタンマン炉 (1~10 mmHg) である。それぞれの炉の概略をFig. 6・1、Fig. 6・2に示す。

高周波炉による測定ではまずアルミナ管 (25φ×22φ×120ℓ) 内においた固体酸化物板 (18ℓ×30ℓ×2d) 上に円筒状の鉄合金試料 (約2g) を置き炉内を減圧しながら、あらかじめ水平にセットした望遠レンズ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昇温する。試料を1400℃に約10分間保持した後測定温度まで急速に昇温する。測定温度に到達後溶鉄合金滴の形状を所定の時間間隔で撮影する。撮影後急冷 (約30分で室温になる) し凝固後試料を切断し界面の状況をEPMAによって観察した。

一方、タンマン炉による測定は固体酸化物 (25φ×4d) を水準器を用いて水平にセットした後約2gの鉄合金試料を純鉄線 (0.2φ) で試料滴下装置にとりつける。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分間保持し再度炉内を減圧した後鉄合金試料を酸化物板上に置き溶解後の滴の形状の変化を所定の時間間隔で撮影する。

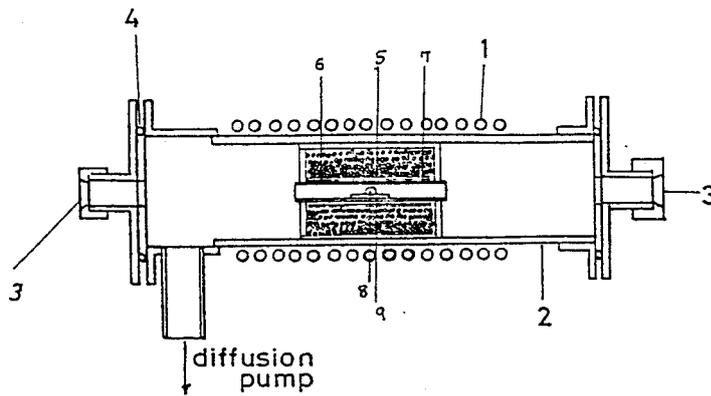


Fig. 6-1 Apparatus for Measurement

- 1 Cu Coil 2 SiO₂ 3 Sighting Window 4 O Ring
- 5 ZrO₂ S pots 6 Mo Heater 7 Al₂O₃ 8 Metal Drop
- 9 Solid Oxide

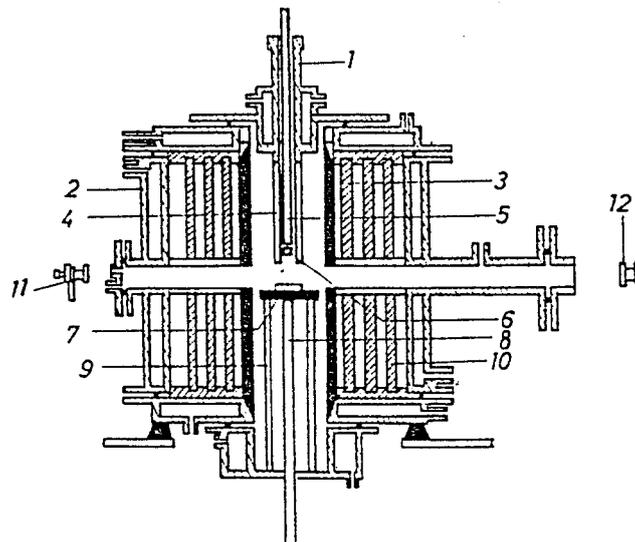


Fig. 6-2 Apparatus for Measurement under CO Atmosphere

- 1 Metal dropping assembly 2 Furnace body 3 Graphite heating element 4 Metal dropping guide 5 Piston rod
- 6 Sample 7 Oxide plate 8 Pt-Pt-Rh13% thermocouple
- 9 Alumina tube 10 Alumina radiation shield
- 11 Optical pyrometer 12 Camera

6-3 結果

6-3-1 高周波炉による測定

Fig. 6・3に⁻⁵1600℃、 4×10 mmHgの減圧下での熔融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。

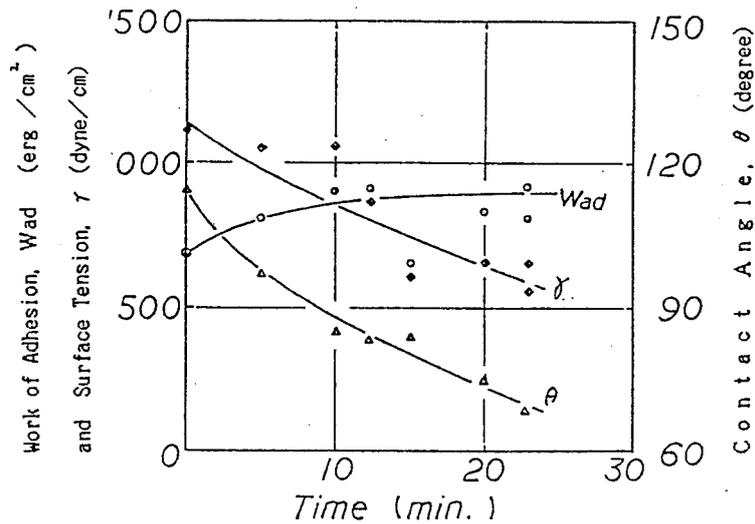


Fig. 6・3 Change in Surface Tension, Contact Angle, and Work of Adhesion with Time

Fig. 6・4に熔融Fe-440 ppmO合金とアルミナとの接触角におよぼす真空度の影響を示す。

Fig. 6・5、Fig. 6・6にそれぞれ1600℃、 10^{-5} mmHgのもとでの熔融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。

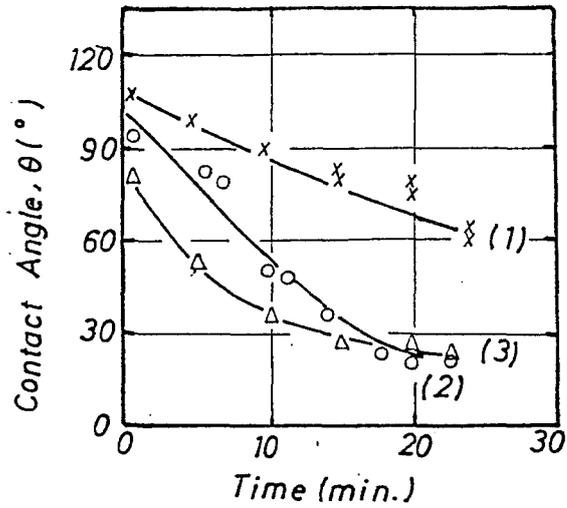


Fig. 6.4 Change in Contact Angle of Pure Iron on Alumina with Time at 1600 °C

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

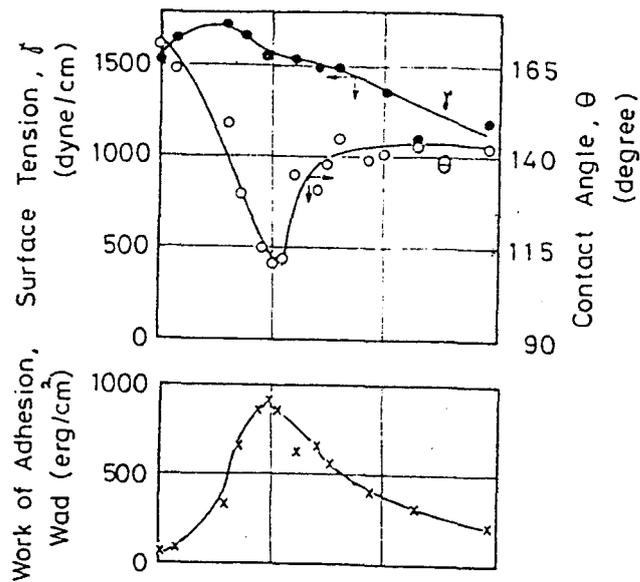


Fig. 6.5 Change in Contact Angle, Surface Tension of Molten Fe-C Alloy on Alumina and Work of Adhesion under 5×10 mmHg

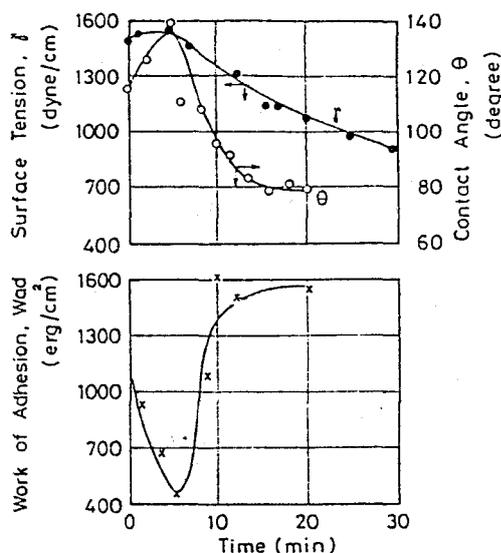


Fig. 6.6 Change in Contact Angle, Surface Tension of molten Fe-C Alloy on MgO and Adhesion Work between Molten Fe-C Alloy and MgO under 7×10^{-5} mmHg at 1600°C

Fig. 6.5、Fig. 6.6の比較からあきらかなように固体酸化物としてアルミナとマグネシアを用いた場合とで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の場合でも初期に増加する傾向がみられ、5～7分後に極大値を示したのち減少するがその減少量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。また接触角、付着の仕事のいずれもアルミナとマグネシアとではいちじるしい相異がみられる。アルミナの場合には10分後に接触角の最小値および付着の仕事の最大値がみられ、以後接触角は増大し付着の仕事は減少する。マグネシアの場合には付着の仕事は初期に最小値をとり以後増加する。接触角は最大値を示した後減少する。

6-3-2 タンマン炉による測定

Photo. 6.1に6mmHgの減圧下でのアルミナ板上での熔融Fe-O合金滴の形状の経時変化を示す。

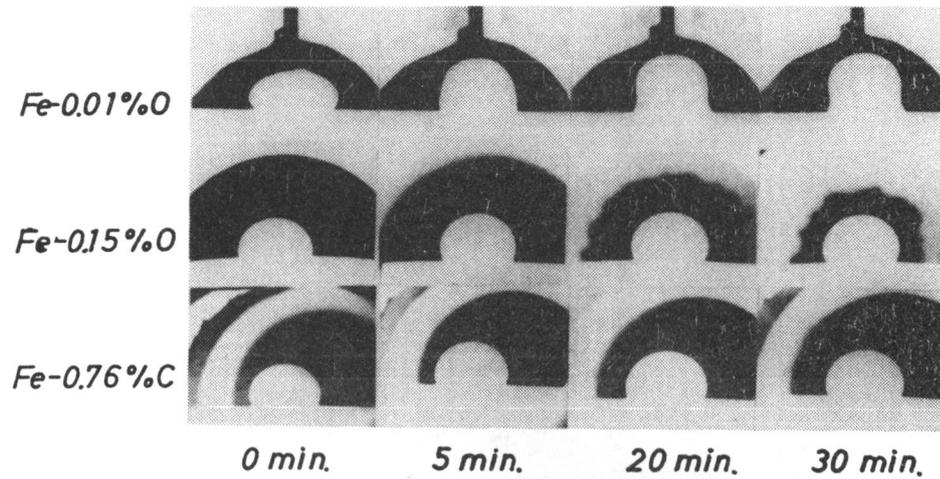


Photo. 6・1 Shape of Molten Iron Drop on Alumina at 1600°C under CO of 6mmHg

溶鉄中の酸素量が135ppmよりも少ない試料では滴が正常な形状をとらず表面張力、接触角の値を求めることはできなかった。

Fig. 6・7に溶融Fe-1500ppmO合金の表面張力の時間変化を示す。表面張力は滴下直後には1530dyne/cmであったものが30分後には1680dyne/cmに増加した。

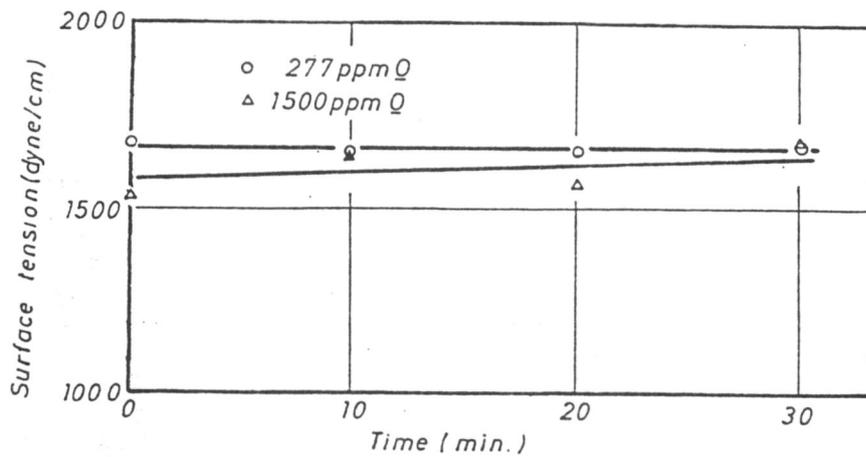


Fig. 6・7 Change in Surface Tension of Molten Fe-O Alloy with Time

Fig. 6・8、Fig. 6・9に6mmHgの減圧下における熔融Fe-C合金の表面張力の時間変化を示す。固体酸化物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 dyne/cmであったものが時間の経過につれて増加し、15分後にはほぼ一定の値となった。また固体酸化物としてマグネシアを用いた場合の表面張力はいずれの炭素量の試料についても極大値を示した後減少した。

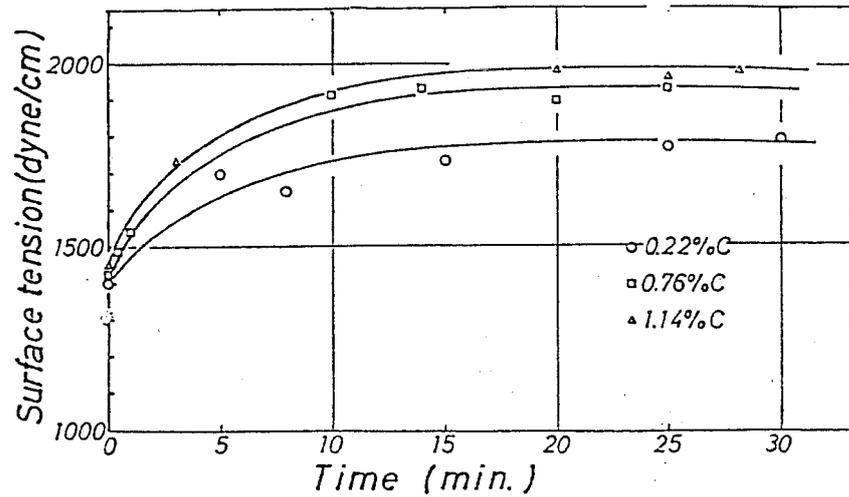


Fig. 6・8 Variation in Surface Tension of Molten Fe-C Alloy on Alumina with Time at 1600 °C under CO of 6mmHg

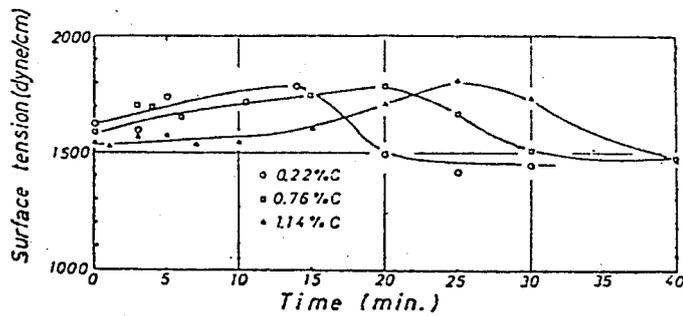


Fig. 6・9 Variation in Surface Tension of Molten Fe-C Alloy on Magnesia with Time at 1600 °C under CO of 6mmHgCO

6-4 考 察

6-4-1 高周波炉による測定

Fig. 6・3における表面張力、接触角の減少および付着の仕事の増加はいずれも溶鉄中の酸素量の変化に対応していると考えられる。所定の時間経過後に急冷凝固させた試料中の酸素量は10分後では837 ppm、30分後では1113 ppmと増加の傾向を示した。第5章ですでに述べたように溶鉄中の酸素は溶鉄の表面張力、アルミナとの接触角のいずれをも減少させる。Fig. 6・3の測定は平衡状態におけるものではなく、一方、第5章の測定は平衡状態のものであるため厳密な比較は困難であるが、定性的には第5章の結果と矛盾しない。

凝固後の試料界面をEPMAによって観察した結果をFig. 6・10に示す。

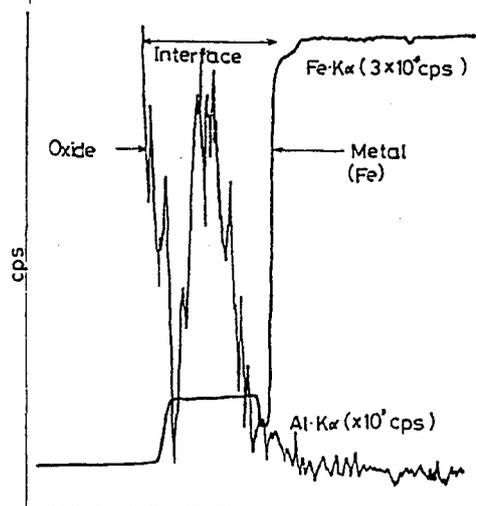


Fig. 6・10 Scanning Profile at Interface between Iron and Alumina

Fig. 6・10からあきらかなように鉄／アルミナ界面において界面層の形成がみられ、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。

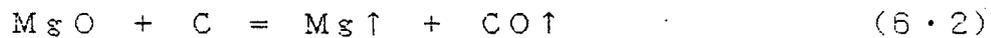
Fig. 6・4からあきらかなように熔融Fe-440ppmO合金とアルミナとの接触角は圧力の低下にともなって減少の傾向をしめす。

Table 6・2に所定の時間毎に急冷凝固させた試料中の酸素量を示す。溶鉄中の酸素量は同一時間では圧力が低いほど、また同一圧力では時間の経過ともない増加しているのがわかる。このことも定性的には第5章の結果と矛盾しない。

Table 6・2 Variation of Oxygen Content in Fe-440ppmO Alloy (ppm)

Start	10 min.	20 min.	30 min.	
440	837	1028	1113	under 4×10^{-5} mmHg
	1085	1385	1680	under 7×10^{-3} mmHg
	1224	1476	1593	under 5×10^{-2} mmHg

Fig. 6・5、Fig. 6・6に示したように熔融Fe-C合金の表面張力、固体酸化物との接触角、付着の仕事は用いた固体酸化物の種類によっていちじるしい相異があった。このような相異は式(6・1)、式(6・2)の反応が熔融Fe-C合金と固体酸化物との間で生じたことによると考えられる。



式(6・1)、式(6・2)の反応の結果生じたアルミニウムとマグネシウムは、アルミニウムが溶鉄中に溶解するのに対し、マグネシウムはほとんど溶鉄中に溶解しない。したがってアルミナを固体酸化物として用いた場合には溶鉄中に溶解したアルミニウムによって溶鉄中への酸素の溶解が妨げられる。Table 6・3に所定時間経過後急冷凝固させた試料の酸素分析の結果を示す。

Table 6・3 Oxygen Content in Fe-0.2 %C Alloy (ppm)

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

溶鉄中の酸素量はアルミナ、マグネシアのいずれの場合でも初期酸素量が49 ppm から8分後にはそれぞれ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の方がいちじるしい。Table 6・3の酸素分析の結果はFig. 6・5、Fig. 6・6の表面張力、接触角、付着の仕事の変化の傾向を良くあらわしている。

このように用いた固体酸化物によって接触角、付着の仕事のいずれもかなり異なった挙動を示す。特に付着の仕事はアルミナの場合には20分後に380 erg/cm²、30分後には230 erg/cm²と低い値を示すのに対しマグネシアの場合には20分後に1540 erg/cm²となり30分後には溶鉄/気相/酸化物の3相界面にいちじるしい界面層が形成された。このような界面層の形成はW. A. Armstrongら〔2〕によっても報告されている。

凝固後の試料界面をEPMAによって観察した結果、溶鉄/アルミナ界面では界面層の形成は確認されなかったが、溶鉄/マグネシア界面では界面層の形成がみられた。このような界面層の形成の有無が付着の仕事の大小を決定しているものと思われる。

6-4-2 タンマン炉による測定

タンマン炉による測定はAr雰囲気中で昇温後減圧したため、Arガス中の微量の酸素や炉内耐火物の解離による酸素が発熱体である炭素と反応し、炉内の雰囲気はCOの減圧になっているものと思われる。

Photo. 6・1に示したように初期酸素量の低い試料では滴の形状がいび

つであった。これは6mmHg COに相当する雰囲気中の酸素分圧は1600℃では 10^{-20} atmと非常に低く、支持台として用いたアルミナの急速な解離が生じ、アルミニウムが溶鋼中に溶解することによるものと思われる。このことは凝固後の試料のアルミニウム分析およびEPMAによる観察から確認できる。凝固後の試料のアルミニウム分析の結果をTable 6・4に示す。

Table 6・4 Aluminum Content in Sample

Alloy	Al Content (wt%)	
	initial	final (30min)
Fe-135ppmO	0.007	1.420
Fe-1500ppmO	0.008	0.010

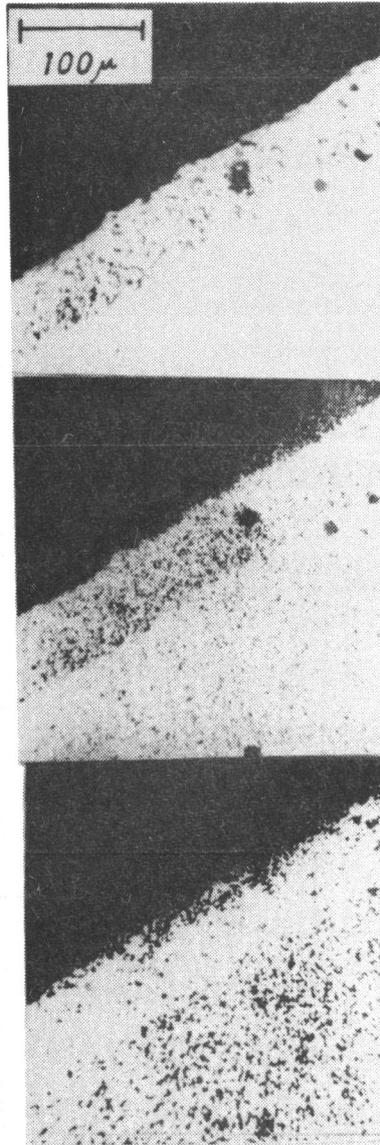
Table 6・4からあきらかなようにFe-135ppmO合金中のアルミニウム量は測定前0.007%であったものが測定後には1.420%に増加しているのに対し、Fe-1500ppmO合金中のアルミニウム量は測定前後でほとんど変化がみられなかった。またPhoto. 6・2に示すように凝固後の鉄/ガス界面において約50μの厚さでアルミニウムの濃化しているのが観察され、このことが正常な形状の滴を形成しなかった理由であると思われる。一方、アルミニウムの分析結果からも予想されるように、Fe-1500ppm合金の表面のEPMAによる観察ではアルミニウムの濃化は確認されなかった。

今、発熱体として用いた黒鉛と気相との平衡を考えると式(6・3)が成り立つ。



$$\Delta G^\circ = 26700 - 20.95T \text{ (Kcal/mol)} \quad (6 \cdot 3')$$

$P_{CO} = 6 \text{ mmHg}$ ($7.9 \times 10^{-2} \text{ atm.}$)、 $a_C = 1$ として P_{O_2} を求めると $P_{O_2} = 2.5 \times 10^{-20} \text{ atm.}$ となる(3)。この酸素分圧に相当する溶鉄中の酸素量は1600℃で $3.85 \times 10^{-9} \%$ と計算されほとんど零になる。し



Composition Image

*X-ray Image of Fe(K α)
in Interface*

*X-ray Image of Al(K α)
in Interface*

Photo. 6・2 Composition Image and X-ray Image at Surface of
Fe-135ppm0 Alloy

たがってこのような条件の下では本章で用いた試料中の酸素量はいずれも平衡酸素量よりも多く測定時においては溶鉄中から気相中への酸素の移行が考えられる。またアルミナの解離酸素圧は1600℃では 2.3×10^{-20} atm. であり溶鉄中の酸素量の減少にともなって溶鉄/アルミナ界面でアルミナの解離が生ずるも

のと思われる。

Fig. 6・7からあきらかなように熔融Fe-1500ppmO合金の表面張力は滴下直後には1530 dyne/cmであったものが、30分後には1680 dyne/cmに増加した。第5章でも述べたように溶鉄の表面張力におよぼす酸素の影響については現在までに多くの研究者によって測定され、その程度に差異はあるがいずれも酸素は溶鉄の表面張力を減少させる表面活性元素であることがあきらかになっている。第5章の測定結果から本章で得られた値、1530 dyne/cm、1680 dyne/cmに対応する溶鉄中の酸素量はそれぞれ75 ppm、34 ppmとなり、初期酸素量(1500 ppm)とはいちじるしい差がある。Gibbsの吸着式(5・1)から求められるように熔融Fe-O合金と気相とが平衡している場合の溶鉄表面の酸素濃度は溶鉄内部の酸素濃度よりもいちじるしく高くなる。しかし気相の酸素分圧が溶鉄との平衡酸素分圧よりも低い場合には溶鉄表面から気相中への酸素の離脱が生ずる。このさいに溶鉄中の酸素の移動速度よりも溶鉄表面での酸素の離脱速度の方が速ければ溶鉄の表面酸素濃度は平衡状態での表面酸素濃度よりも低くなり、その結果表面張力は高くなる。このことが溶鉄中の酸素量が1500 ppmであるにもかかわらず高い表面張力の値(1530~1680 dyne/cm)を示す理由であると考えられる。このことは測定後の試料の酸素濃度が240 ppmに減少していることからあきらかである。

またFig. 6・8、Fig. 6・9に示した熔融Fe-C合金の表面張力の経時変化も支持台として用いた固体酸化物の種類によっていちじるしい相異がみられる。アルミナを用いた場合には滴下直後の値が1430 dyne/cm程度であったものが時間の経過にともなって増大し15分経過後にはほぼ一定の値となる。初期炭素量が1.14%の試料ではその表面張力はほぼ2000 dyne/cmにも達する。本章での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第3章で求めた熔融純鉄の密度の値、7.17 g/cm³、を

用いた。これ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、特に炭素量、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に正確な密度の決定が困難であったことによる。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によって報告されているがその相異は大きい。初期炭素量が 1.14% の試料の 30 分経過後の炭素量はアルミナを用いた場合には 0.60% であり、この炭素量に対応する溶融 Fe-C 合金の密度は測定者によって絶対値に相異はあるが、溶融純鉄の密度の値より約 1% 程度低いとされている。さらに炭素量の減少が式 (6・1) によるものとして溶鉄中へのアルミニウム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。したがって溶融 Fe-C 合金の表面張力の計算の際に溶融純鉄の密度を用いることによる影響はたかだか 2.3% 程度であり 2000 dyne/cm の表面張力の値を約 50 dyne/cm 下げることになる。この値、1950 dyne/cm、は測定誤差を考慮すれば第 5 章で求めた溶融純鉄の表面張力の値、1910 dyne/cm、と良い対応を示していると考えられる。

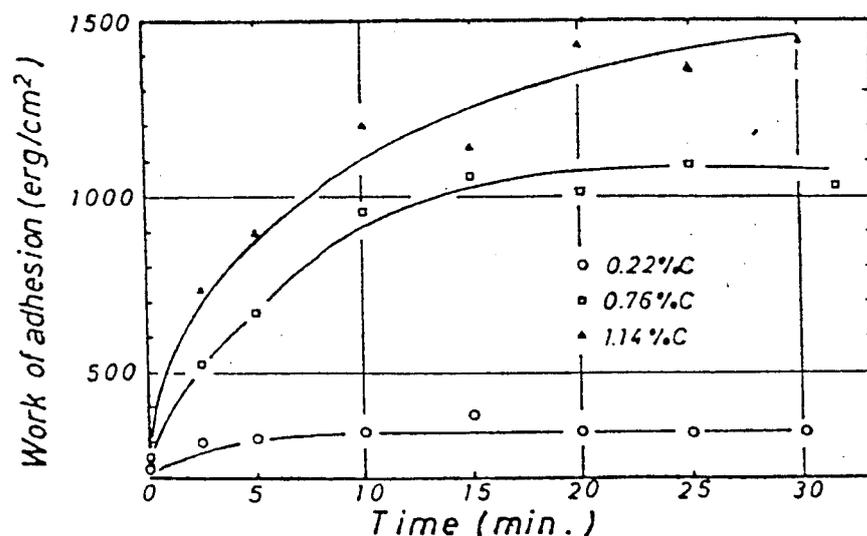


Fig. 6-11 Change in Work of Adhesion between Molten Fe-C Alloy and Alumina with Time under CO of 6mmHg

一方、熔融Fe-C合金とアルミナとの付着の仕事はFig. 6・11からあきらかなように溶鉄中の炭素量の増加にともない増大している。とくに炭素量が1.14%の試料では30分後にはほぼ1500erg/cm²にも達しており、これは式(2・11)から求められる表面自由エネルギー変化の値に換算するとほぼ28Kcal/molに相当し化学的な相互作用がかなり関与していると考えられる。凝固後の試料の化学分析の結果をTable 6・5に示す。

Table. 6・5 Aluminum Content in Solidified Sample

Metal	Aluminum concentration (wt%)	
	Initial	Final(30 min.)
Fe-0.22%C	0.004	0.103
Fe-0.76%C	0.117	0.540
Fe-1.14%C	0.069	0.689

Table 6・5からあきらかなように30分後の試料中のアルミニウム量の増加は初期炭素量の多い試料ほどいちじるしく、式(6・1)の反応を裏付けているものと考えられる。第4章でも述べているように、このようなアルミニウムの溶解がある場合には溶鉄とアルミナとの界面にはアルミニウムが吸着し、その結果付着の仕事の増大があるものと思われるがこの点に関しては今後さらに検討する余地があろう。

またFig. 6・6に示したように、固体酸化物としてマグネシアをもちいた場合の熔融Fe-C合金の表面張力の値はいずれの炭素量の試料についても極大値を示した後減少の傾向がある。この極大値をとるにいたるまでの時間は溶鉄中の炭素量によってことなり、炭素量の少ない試料ほど短時間で極大値に到達する。このことは式(6・2)の反応によって溶鉄中の炭素が消費され、その結果生じたマグネシウムとCOが溶鉄の表面近傍に存在している間は表面近傍の酸素分圧は低く押さえられているが、溶鉄中の炭素が完全に消費されつくした後は溶

鉄の表面近傍の酸素分圧の上昇があることによると考えられる。

熔融Fe-C合金とマグネシアとの付着の仕事はいずれの炭素量についてもアルミナとの付着の仕事よりも小さく、30分経過後の付着の仕事の値から計算される表面自由エネルギー変化の値も最も大きい0.76% Cの場合ですら9.7 Kcal/molでありアルミナの場合の約1/3程度であり、このことからだけでは化学的な相互作用もほとんどないものと考えられる。しかし実際には溶鉄中の炭素の減少量はアルミナの場合よりも大きく、いずれの炭素量の場合も測定後の試料中には炭素はほとんど含まれておらず熔融Fe-C合金とマグネシアとの反応はかなり大きいはずである。それにもかかわらず付着の仕事の値がアルミナの場合よりも小さいのは溶鉄中に炭素が存在している限り式(6・2)の反応が生じ、常に界面においてCOの生成があるために溶鉄とマグネシアとの接触が妨げられることによると考えられる。炭素が消費された後(多分、Fig. 6・9の極大値に対応すると思われる)は表面張力の値がほぼ一定であることから溶鉄の組成にもほとんど変化がなくマグネシアとの相互作用も少なくなっているものと考えられる。

6・5 結 言

減圧下における熔融鉄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なった。

1) 同一の系であっ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った。これはモリブデンを発熱体とする炉では測定圧力がそのままほぼ酸素分圧に対応していたのに対し、黒鉛を発熱体とする炉ではCO分圧に対応していたことによる。

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炭素量が高い場合でも得られる表面張力の値は非常に高いことから本章の実験条件

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って規制されるのではなく気相の酸素分圧によって規制されているものと考えられる。

3) 溶融鉄合金によるアルミナ、マグネシアの濡れ性の相異は解離したアルミニウムは溶鉄中へ溶解するのに対し、マグネシウムは溶解度がほとんどないことによる。

第6章の文献

- 1) たとえば G.H.Bennett : JISI, 195 (1960) p.174
- 2) W.M.Armstrong & D.J.Rose : Trans. Met. Soc. AIME,227 (1963) p.1109
- 3) G.J.M.Kinsman : JISI,204 (1969) p.1463

第7章 溶鋼の脱酸過程における 界面現象の役割

7-1 緒言

溶鋼の脱酸は製鋼過程において不可欠なプロセスであり、その可否が最終的な製品の品質を左右すると言っても過言ではない。したがって溶鋼の脱酸に関する研究は古くから行なわれてきており脱酸生成物の生成、浮上、分離の問題についても現象的にはかなり解明されてきているが、その機構が十分解明されたとは言いがたい。溶鋼の脱酸過程は溶鋼と固相あるいは液相の介在物との異相間現象であり、当然界面化学的な現象として取り上げることができるが現在この立場からの検討はほとんどなされていない。

溶鋼の脱酸の効果を左右するのは主として脱酸剤の添加によって生成する脱酸生成物がいかに速やかに溶鋼中から分離除去されるかにかかっている。この脱酸生成物の分離速度を求めるために古くはF. Hartmann [1], G. Rangué [2] らによってStokes則によるとりあつかいが導入された。しかしStokesの法則による限り脱酸生成物の浮上速度は r と Δd (r : 脱酸生成物の半径, Δd : 溶鋼と脱酸生成物の密度差) に比例し、脱酸生成物の大きさが同じであれば密度差の大きい、すなわち脱酸生成物の密度が小さい、ほど浮上しやすいことになる。しかしE. Plockingerら [3] は種々の脱酸剤を用いて溶鋼の脱酸を行ない、アルミニウムによる脱酸とシリコンおよびCa-Si合金による脱酸との比較を行なった結果、生成した脱酸生成物の大きさはほぼひとしく、アルミナの比重がシリカあるいは珪酸塩の比重よりも大きいにもかかわらずアルミナの方があきらかに浮上・分離しやすいとしている。彼らはこのような結果は溶鋼とアルミナ、シリカあるいは珪酸塩との濡れの相異によるとしているがこのような考え方は現在のところかならずしも支持されているとはいえない。

またアルミニウム脱酸の際に溶鋼中にテルルを添加することによって脱酸生成物の排出が助長されるという報告〔4～6〕もあるがその理由については何ら明確な説明はなされていない。

本章では溶鉄の表面張力をいちじるしく減少させ固体酸化物との接触角を大きくするテルルに注目し、アルミニウム、Al-Si合金、ジルコニウムによる脱酸の際にテルルを添加し鋼塊の清浄度と濡れの諸量との関係について検討を行なった。

7-2 実 験

7-2-1 試料

脱酸剤として用いたアルミニウム、シリコン、ジルコニウムの純度はそれぞれ99.99%、99.999%、99.8%であり、鉄試料としてはTable 7・1に示す組成の電解鉄を用いた。

Table 7・1 Chemical Composition of Electrolytic Iron (wt%)

C	Si	Mn	P	O
0.008	0.007	0.002	0.003	0.0350

7-2-2 装置および方法

本章で用いた炉の概略をFig. 7・1に示す。

炉は黒鉛の円筒(70φ×80φ×200ℓ)を発熱体とする高周波炉である。測定は浄化したArガス雰囲気中、1600℃で行なった。

実験はまず電解鉄800gを高純度アルミナルツボ(63φ×55φ×100ℓ)中に装入し、脱酸剤およびテルル試料は鉄製の容器(約20g)中に入れ炉の上部にセットした。

脱酸剤はアルミニウムによる脱酸の場合、電解鉄試料の0.2wt%、ジルコニウムによる脱酸の場合、0.4wt%、Al-Si合金による脱酸の場合、Si:0.8

wt%, Al : 0.02 wt%とし、テルルの添加量はいずれの場合も0.02 wt%となるように配合した。

炉内を浄化したArガスで約5時間置換した後昇温を開始し所定の温度に到達後約5分間保持した後酸素分析に供するため内径3mmの石英管で溶鉄約5gを吸引採取する。その後ただちに脱酸剤およびテルル試料を装入した鉄製の容器を溶鉄中心部に挿入する。所定時間保持した後、Heガスを溶鉄の自由表面に吹きつけて鉄試料を急冷凝固した。

急凝固試料はまずその上部表面の状況を肉眼で観察したのち、内部の脱酸生成物の分布、形態、大きさ等を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡で観察した。また酸素分析も同時に行なった。Fig 7・2にその際の分析位置をしめす。

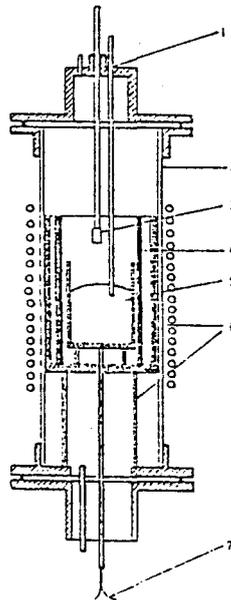


Fig. 7・1 Apparatus for Deoxidation Measurement

- 1) sampling hole
- 2) silica tube
- 3) deoxidizer
- 4) carbon heater
- 5) molten iron
- 6) refractory
- 7) thermocouple

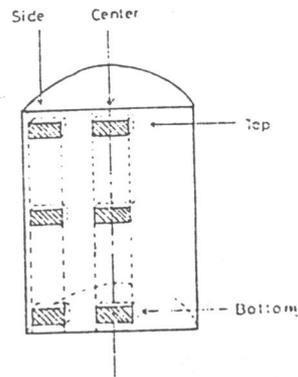


Fig. 7·2 Location of Analysis for Ingot

7-3 結果

Photo. 7·1に溶鉄をアルミニウムで脱酸した試料の凝固後の上部表面の状況を示す。

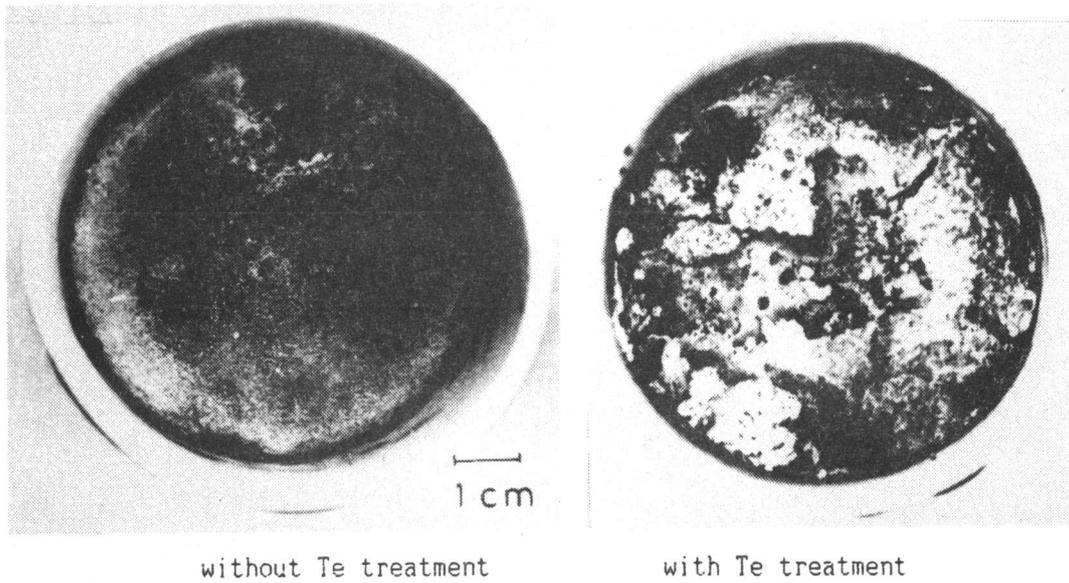


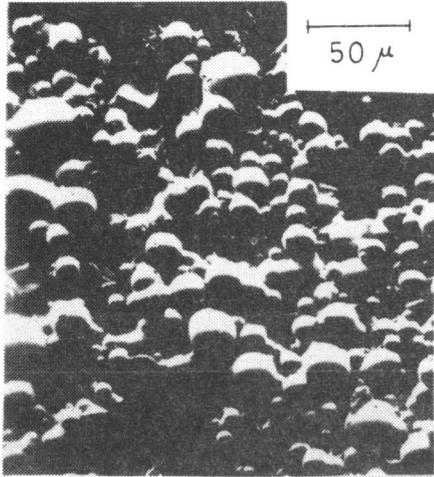
Photo. 7·1 Appearance of Surface of Ingot at 5min. after Al addition

溶鉄にテルルを添加した場合、肉眼観察の結果鋼塊の表面は白色の粉末で覆われていることが確認された。この白色粉末は鋼塊とは完全に分離しており静かに息を吹きかけるだけで飛散した。この白色粉末はX線回折によって同定した結果 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であることが確認された。排出された $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の量は約0.3gで初期酸素量の約60%が除去されたことになる。一方、テルル無添加の試料表面についてはテルル添加の際に観察された $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ はみられなかった。表面を電解研磨後走査型電顕によって観察した結果、テルル無添加の鋼塊表面近傍は板状の大きなクラスターで覆われていたのに対し、テルル添加の鋼塊表面にはほとんど介在物は存在しなかった。ジルコニウムによる脱酸の結果もテルルの影響についてはアルミニウムによる脱酸の場合と類似の傾向を示し、テルル添加の際にはアルミニウムによる脱酸の場合よりも少ないが鋼塊表面にかなりの量の脱酸生成物の排出が観察された。アルミニウムによる脱酸と異なる点はジルコニウムによる脱酸ではテルルの添加により鋼塊の側面部（ルツボとの界面）にも相当量の脱酸生成物の排出がみられたことである。

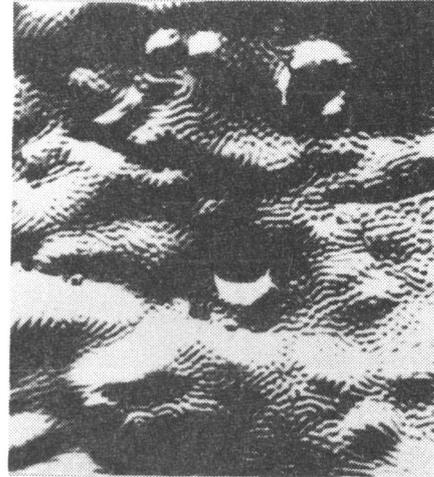
Si-Al合金による脱酸の際にもその表面状況はアルミニウムによる脱酸やジルコニウムによる脱酸ほどいちじるしくはなかったが、テルルを添加した試料では表面に薄い透明な脱酸生成物が排出されこれはX線回折の結果ムライト（*mulite*）であることが確認された。

Photo. 7・2にSi-Al合金による脱酸を行なった鋼塊表面近傍を走査型電子顕微鏡で観察した結果を示す。

テルルを添加した試料では鋼塊表面から脱酸生成物が排出されたため表面近傍にはほとんど脱酸生成物は観察されないがテルル無添加の試料では多量の脱酸生成物が排出されずに残存しているのがわかる。



without Te treatment



with Te treatment

Photo 7·2 Scanning Electron Micrograph at Immediate Vicinity of Surface of Ingot Deoxidized with Al-Si

Fig. 7·3～Fig. 7·6に脱酸剤としてアルミニウムを添加後それぞれ5分、10分後に急冷凝固した鋼塊中央部および鋼塊側面部における脱酸生成物の面積百分率と酸素分析の結果を示す。

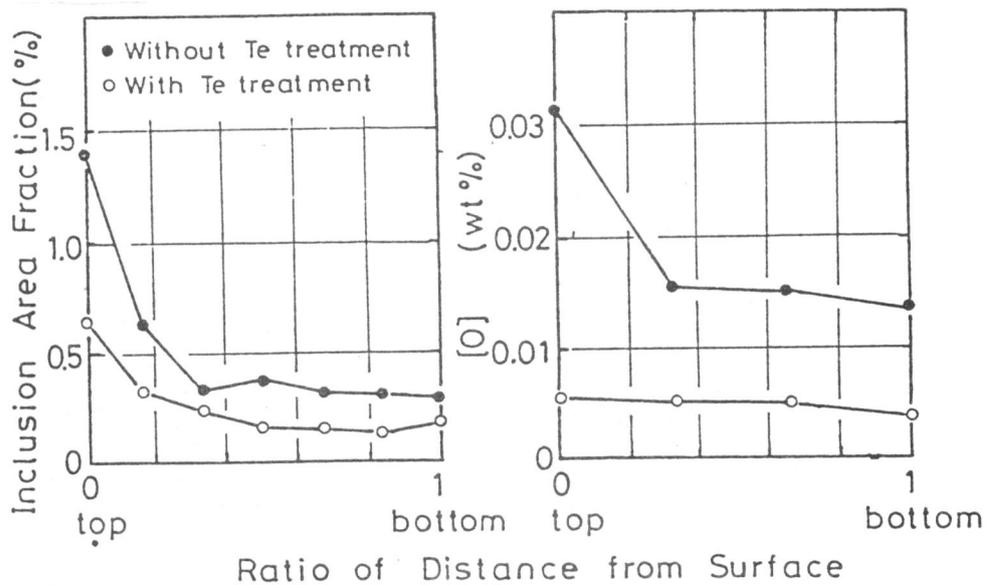


Fig. 7·3 Distribution of Inclusion in Center of Ingot at 5min after Al Addition

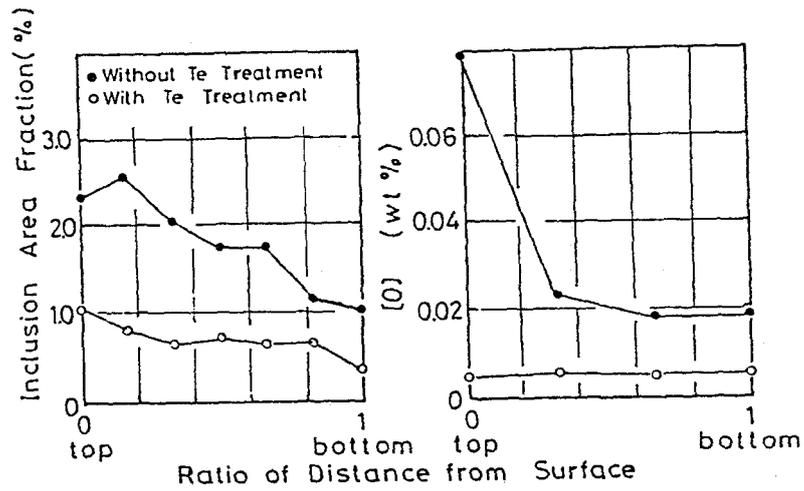


Fig. 7.14 Distribution of Inclusion in the surface zone of ingot (ingot /crucible interface) at 5min. after Al addition

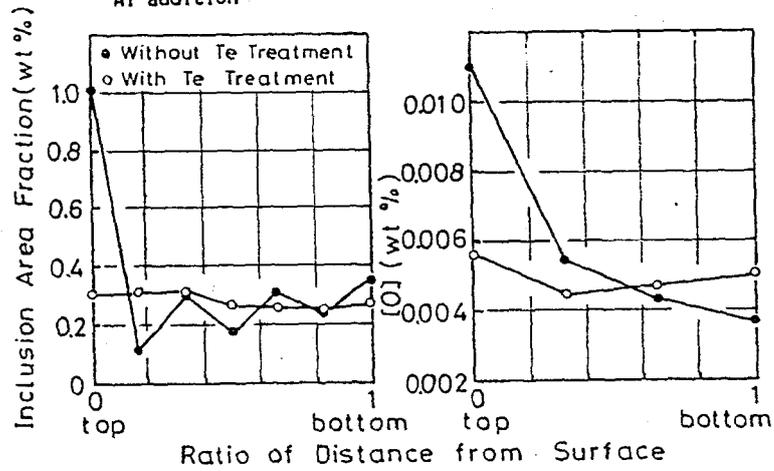


Fig. 7.15 Distribution of Inclusion in the center of ingot at 10min. after Al addition

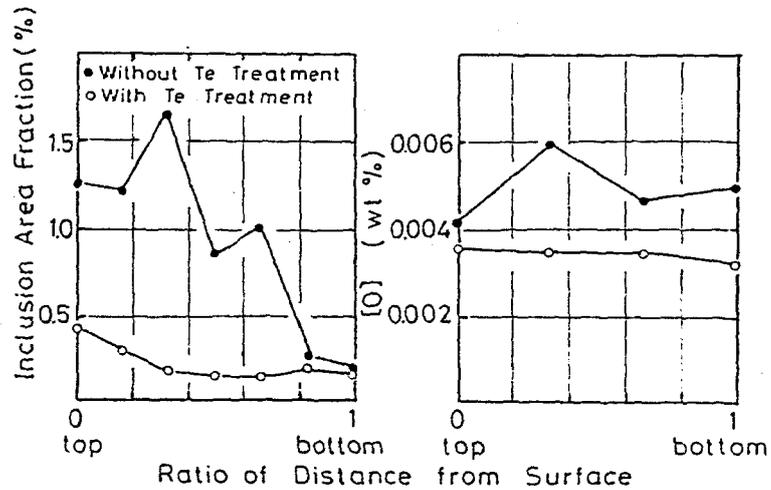


Fig. 7.16 Distribution of Inclusion in the surface zone of ingot (ingot /crucible interface) at 10 min. after Al addition

脱酸生成物の面積百分率は J I S G 0 5 5 5 に定められた格子を用い、400 倍の倍率で 30 視野観察した結果を算術平均し求めた。酸素分析については同一の部位を各 2 回分析した結果を平均した。

Fig. 7・3 と Fig. 7・4 に示すように 5 分後に急冷凝固させた試料の脱酸生成物の面積百分率は鋼塊頂部から底部にいたるまでテルルを添加した鋼塊の方が小さい。またこの傾向は頂部においていちじるしい。この結果は先に述べた鋼塊表面の肉眼観察および表面直下の走査型電顕による観察結果と矛盾しない。また鋼塊中央部と側面部とでは中央部の方が脱酸生成物の総量は少ない。

Fig. 7・5 と Fig. 7・6 のアルミニウム添加後 10 分の試料では Fig. 7・3 と Fig. 7・4 の 5 分後の試料ほどテルルの効果は顕著ではないが頂部においては明瞭な差がみられる。

Fig. 7・7 と Fig. 7・8 に Zr 脱酸を行なった試料の脱酸生成物の面積百分率と酸素分析の結果を示す。

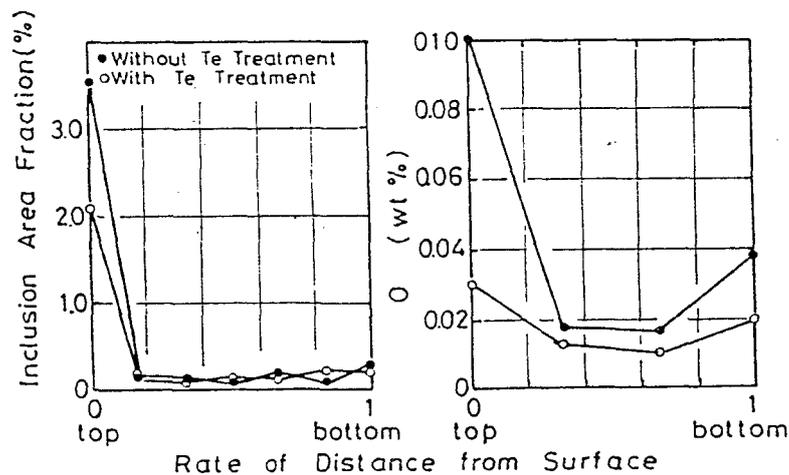


Fig. 7・7 Distribution of Inclusion in Center of Ingot at 5min after Zr Addition

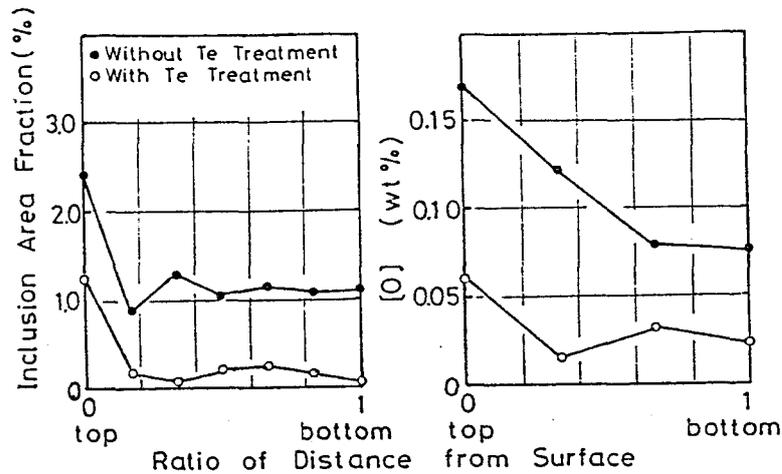


Fig. 7.8 Distribution of Inclusion in Surface Zone of Ingot (Ingot /Crucible Interface) at 5min after Zr Addition

ジルコニウムによる脱酸の場合もアルミニウムによる脱酸と同様にテルルを添加した鋼塊の方が中央部、側面部のいずれにおいても脱酸生成物の量は少ない。Fig. 7.3とFig. 7.4のアルミニウムによる脱酸と異なる点はジルコニウムによる脱酸では鋼塊中央部より鋼塊側面部の方が脱酸生成物の量が少ないことであり、このことはジルコニウムによる脱酸ではテルルを添加した際に鋼塊側面部において多量の脱酸生成物の排出がみられたことに対応する。

Fig. 7.9とFig. 7.10にSi-A1合金によって脱酸を行なった試料の脱酸生成物の面積百分率と酸素分析の結果を示す。

Si-A1合金による脱酸におけるテルルの効果はアルミニウムによる脱酸やジルコニウムによる脱酸の場合ほど顕著なものではなく、Si-A1合金を添加後6分経過した試料ではテルルの効果はほとんどみられなかった。3分後の試料ではFig. 7.9とFig. 7.10からわかるように鋼塊中央部の頂部および鋼塊の側面部においてテルル添加の効果がみられた。

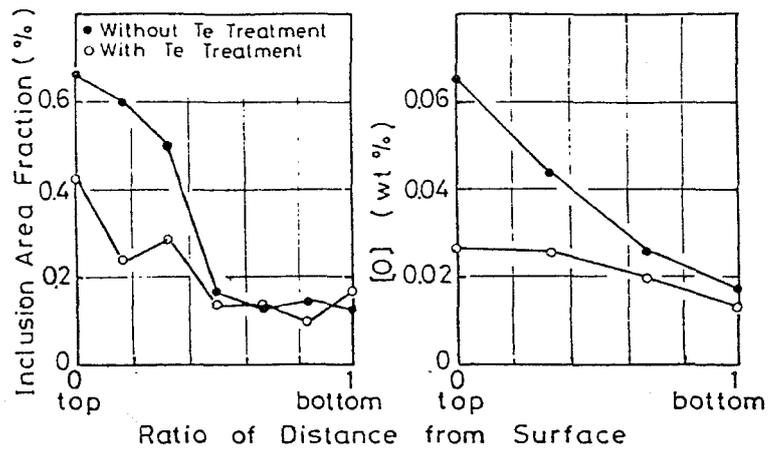


Fig. 7.9 Distribution of Inclusion in Center of Ingot at 5min after Si-Al Addition

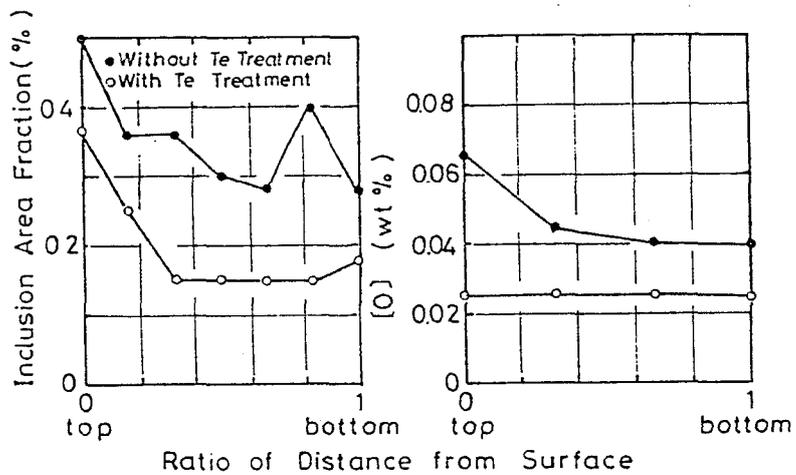


Fig. 7.10 Distribution of Inclusion in Surface Zone of Ingot (Ingot /Crucible Interface) at 5min after Si-Al Addition

7-4 考察

本章で行なったいずれの脱酸においてもテルルの添加は程度の差はあるが効果的でありこの点に関して界面化学的な立場から検討を行う。

溶鋼の脱酸過程を速度論的な観点から考えると脱酸機構は次のような素過程に

分けることができる〔7〕。

- 1) 脱酸元素の溶鋼中への溶解と酸素との反応
- 2) 脱酸生成物の核生成
- 3) 核の成長と凝集
- 4) 脱酸生成物の浮上
- 5) 脱酸生成物の溶鋼からの分離

実際の脱酸過程は上記の各素過程が段階的に生ずるのではなく、

Lindburgら〔7〕が述べているように各素過程が並行して生じていると考えられる。溶鋼と固体酸化物との間の界面自由エネルギー、付着の仕事、接触角の値が影響をおよぼす素過程は2), 3), 4), 5)であり、ここでは第5章で得られたこれらの値をもとにこれら素過程について検討を行なう。

7-4-1 脱酸生成物の核生成

均質核生成の理論によれば、半径 r (cm) の球形の脱酸生成物が生成する場合の熱力学的自由エネルギー変化 ΔG (erg / nucleus) は溶鉄と酸化物との間で界面を形成するのに必要なエネルギーと酸化物の生成による自由エネルギー変化の項で表わされる。

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - 4/3 \cdot \pi r^3 \Delta G_v \quad (7 \cdot 1)$$

ここで r : 酸化物粒子の半径 (cm), γ : 溶鉄と酸化物との間の界面自由エネルギー (erg / cm²), ΔG_v : 酸化物の生成による体積自由エネルギー変化 (erg / cm³)

生成した核が安定に存在しうるためにはその半径がある臨界半径 r^* (cm) よりも大きくなることが必要であり、 r^* は式 (7・2) で表される。

$$r^* = -2\gamma / \Delta G \quad (7 \cdot 2)$$

したがって臨界核の生成に要するエネルギーは式 (7・3) で表わされる。

$$\Delta G^* = 16\pi\gamma / 3 (\Delta G_v)^2 \quad (7.3)$$

核生成が生ずる溶鋼中の過飽和度 S は式 (7.4) で表わされる。

$$S = K_s / K_e \quad (7.4)$$

ここで K_s : 過飽和溶鋼中の酸化物の溶解度積, K_e : 析出反応の平衡定数

過飽和度 S と脱酸生成物の生成による体積自由エネルギー変化 ΔG_v との間には式 (7.5) が成立する。

$$S = \exp(\Delta G_v \cdot V / RT) \quad (7.5)$$

ここで V : 脱酸生成物のモル体積 (cm^3/mol)

したがって式 (7.4), (7.5) より次の Gibbs-Thomson の式を得ることができる。

$$r^* = 2\gamma V / RT \ln S \quad (7.6)$$

式 (7.6) より臨界半径 r^* は過飽和度が大きく界面自由エネルギーが小さいほど小さくなる。

一方、脱酸生成物の核生成速度 I は式 (7.7) で表わされる。

$$I = A \exp(-\Delta G^* / KT) \quad (7.7)$$

ここで I : 核生成速度 ($\text{nuclei}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$), K : ボルツマン定数 ($1.381 \times 10^{-16} \text{ erg}/^\circ\text{C}$), A : 頻度因子

式 (7.7) における頻度因子 A は式 (7.8) で与えられる。

$$A = n^* (a\gamma / 9\pi KT) \cdot n (KT/h) \quad (7.8)$$

式 (7.7) において ΔG^* の値が通常 $10^{25} \sim 10^{29}$ であり (8)、 I の値を 1 としても 10^3 としても核生成の過飽和度の値にはほとんど影響しない (8) ためここでは $I = 1$ として式 (7.7) に式 (7.3) を代入することによって式 (7.9) が得られる。

$$\Delta G_v = 2.7 (\gamma^3 / KT \log A)^{1/2} \quad (7.9)$$

したがって $I = 1$ に対応する臨界過飽和度 S は、式 (7.9) を式 (7.4)

に代入することによって得られる。

$$S^* = \exp \left[\frac{2.7 V}{RT} \cdot \left(\frac{r^3}{k T \log A} \right)^{1/3} \right] \quad (7 \cdot 10)$$

式(7・10)を用いて、テルルを添加した場合とテルル無添加の場合の臨界過飽和度を比較した結果をTable(7・2)に示す。Table(7・2)からあきらかなように溶鉄中にテルルを添加することによって $\ln S^* / \ln S_{Te}^*$ の値はいずれの酸化物についても1.27~1.37の範囲にあり、テルルは核生成が生ずる臨界過飽和度を大きく減少させることが予想される。

Table 7・2 Critical Supersaturation for Homogeneous Nucleation

oxide	$\ln S^* / \ln S_{Te}^*$
Al ₂ O ₃	1.27
3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	1.37
ZrO ₂	1.30

7-4-2 核の成長と凝集

脱酸生成物の成長については比較的単純な仮定にもとづいた考え方が多く提出されているが、実際の脱酸生成物の成長は種々の機構によって生ずると考えられる。現在までに報告されている脱酸生成物の成長に関する理論には以下のようなものがある。

- 1) ブラウン運動による凝集成長〔9〕
- 2) 拡散による成長〔10〕
- 3) 粒子間の相互作用による成長〔7〕
- 4) 浮上途上での凝集と成長〔11〕

この他にも2)と4)とが組合わさったとする考え方〔11〕や強制的なかくはん下での凝集と成長〔12〕などがある。

本章においてはこれらのうちで溶鋼と脱酸生成物との界面の性質がその成長に

かなり鋭敏な影響を与えると考えられる3)、4)について検討を加える。

Lindburg, Torsseiは脱酸生成物の成長速度は式(7・11)で表すことができることを示した〔7〕。

$$dr/dt = 2\gamma_{SL}V_m C_o D / RT (C_p - C_o) / r^2 (r/r_{cr} - 1)$$

ここで γ_{SL} : 溶鋼と脱酸生成物との間の界面自由エネルギー (erg/cm²)、 V_m : 脱酸生成物のモル容積 (cm³/mol)、 C_o : 溶鋼と脱酸生成物との界面における溶鋼中の脱酸生成物の構成成分の濃度、 C_p : 脱酸生成物中の構成成分の濃度、 D : 溶鋼中における脱酸生成物の構成成分の拡散係数

また r_{cr} は脱酸生成物の平均半径であり式(7・12)で表すことができる。

$$r_{cr}^3 = 4/9 \cdot 2\gamma_{SL}V_m C_o D / RT (C_p - C_o)t \quad (7 \cdot 12)$$

式(7・12)からあきらかなように脱酸生成物の大きさは溶鋼と脱酸生成物との界面自由エネルギーの値が大きいほど大きくなることがわかる。

Fig. 5・15からあきらかなように溶鉄中にテルルを添加することによって溶鉄と固体酸化物(脱酸生成物)との界面自由エネルギーはいちじるしく減少しTeを添加しない場合には溶鉄/アルミナ、溶鉄/ジルコニア、溶鉄/ムライトの界面自由エネルギーはそれぞれ2030erg/cm²、1610erg/cm²、1740erg/cm²であったのに対し、0.05%のテルルの添加によってそれぞれの界面自由エネルギーは1650erg/cm²、1370erg/cm²、1340erg/cm²にまで減少する。

式(7・12)において界面自由エネルギーの値以外の定数(C_o 、 C_p 、 D)はテルルの添加によって影響を受けないと考えられるのでテルルの添加の有無による脱酸生成物の半径の比は式(7・13)で表わされる。

$$(r_{cr}/r_{crTe})^3 = \gamma_{SL}/\gamma_{SLTe} \quad (7 \cdot 13)$$

式(7・13)に各々の界面自由エネルギーの値を代入することによってアルミナ、ムライト、ジルコニアの r_{cr}/r_{crTe} はそれぞれ1.07、1.06、

1.09となる。一方、走査型電子顕微鏡による観察から得られた結果によればアルミナ、ジルコニアの比はそれぞれ1.75、2.00となりいずれもテルルの添加によって粒子径は小さくなり式(7・13)の結果と定性的には一致するもののその差異はおおきい。この原因の一つとして7・4・1項で述べたようにテルルの添加による臨界過飽和度の減少が考えられるが現時点では定量的な解釈はできない。

一方、溶鋼中の脱酸生成物の凝集が浮上途上における体積拡散による焼結に要する時間 t は式(7・14)で表わされる〔12〕。

$$t = X^3 RT / r^2 K \gamma_{SL} V D \quad (7 \cdot 14)$$

ここで X ：粒子結合部の半径 (cm)， r ：粒子の半径 (cm)， K ：幾何学的形状因子 (10～100)， γ_{SL} ：溶鉄と脱酸生成物との界面自由エネルギー
 V ：脱酸生成物の分子容 (cm³/mol)、 D ：体積拡散係数 (cm²/sec)

塩原は式(7・14)を用いて2 μ の脱酸生成物の焼結に要する時間 t を求めた結果15.8秒を得た〔13〕。彼の実験条件下ではアルミナ系脱酸生成物は浮上途上で凝集焼結できると述べている。本章の研究結果では溶鉄内部の脱酸生成物の平均粒子径はムライトの場合を除き、アルミナ、ジルコニアのいずれも2 μ よりも小さくまたテルルを添加した場合の方がテルル無添加の場合よりも小さい。

今、式(7-14)の界面自由エネルギーの値としてFig. (5・15)の値を用い、 D_v についてはKuczyńskiの値〔14〕、 4.4×10^{-12} cm²/secを採用し、また走査型電子顕微鏡による観察結果から粒子径としてアルミナについては0.7 μ (テルル無添加)、0.4 μ (テルル添加)を、ジルコニアについては1.0 μ (テルル無添加)、0.5 μ (テルル添加)とし $X = r/3$ と仮定することによって t の値を求めるとアルミナについては7.8 sec (テルル無添加) 1.7 sec (テルル添加)、ジルコニアについては38.0 sec (テルル

無添加) 8.5 sec (テルル添加) となる。したがっていずれの脱酸においてもテルルを添加することによって凝集焼結の進行が容易になると考えられる。

一方、溶鉄中の脱酸生成物の凝集にともなう自由エネルギー変化、 ΔG_{coh} は式 (7・15) で表わされる (15)。

$$\Delta G_{coh} = 2 (\gamma_{ss} - \gamma_{sl}) \quad (7 \cdot 15)$$

ここで γ_{ss} : 脱酸生成物間の界面自由エネルギー (erg / cm²)

一般に、 $\gamma_{ss} \leq \gamma_{sv}$ であるが、 $\gamma_{ss} \approx \gamma_{sv}$ とおくことによって式 (7・16) が得られる。

$$\Delta G_{coh} = 2 \gamma_{LV} \cos \theta \quad (7 \cdot 16)$$

式 (7・16) に Fig. 5・5 , Fig. 5・11 の γ_l , θ の値を代入することによってそれぞれの ΔG_{coh} を求めた結果を Table 7・3 に示す。

Table 7・3 Values of ΔG_{coh}

oxide	ΔG_{coh} (erg / cm ²)	
	without Te tr.	with Te tr.
Al ₂ O ₃	-2600	-2000
ZrO ₂	-1950	-1450

Table 7・3 からあきらかなように熱力学的には Te 無添加の方が脱酸生成物の凝集には有利である。しかし現実にはテルルを添加することによって凝集が進行している。これは Table 7・2 に示したようにテルルの添加によって核生成の段階で臨界過飽和度が小さな値をとることおよび凝集焼結が短時間で進行することによるものと考えられる。

7-4-3 脱酸生成物の浮上

静止浴中の脱酸生成物は溶鋼と脱酸生成物との密度差によって浮上し、その際

の浮上速度は Stokes 則にもとづいて式 (7・17) によって与えられるとされている [15]。

$$V = 2 g r^2 \cdot \Delta d / 9 \eta \quad (7 \cdot 17)$$

ここで V : 脱酸生成物の浮上速度 (cm/sec), g : 重力加速度 (980 cm/sec²), η : 溶鉄の粘性 (poise), Δd : 溶鉄と脱酸生成物との密度差 (g/cm³)

式 (7・17) が成立するためには以下の条件を満足しなければならない。

- (1) 溶鉄は無限に拡がった非圧縮性流体である。
- (2) 脱酸生成物は球状である。
- (3) 溶鉄と脱酸生成物との間にはすべりが無い。
- (4) Reynolds 数は 1 以下である。

宮下ら [8] は静止状態に保った溶鉄中の酸化物粒子の浮上速度を求めた結果、1 次脱酸生成物の浮上速度は式 (7・17) から計算される値の 1~1.5 倍であると報告している。

式 (7・17) に溶鉄と脱酸生成物との界面性質の寄与を考慮すると脱酸生成物の浮上速度は式 (7・17) に式 (7・18) に相当する係数を乗じた式 (7・19) で表される。

$$k = (3 \eta + \beta r) / (2 \eta + \beta r) \quad (7 \cdot 18)$$

ここで β : 摩擦抵抗係数 ($0 \leq \beta \leq \infty$)

$$V = 2 g r^2 / 9 \eta \cdot (3 \eta + \beta r) / (2 \eta + \beta r) \quad (7 \cdot 19)$$

宮下らの報告による 1.5 倍という値は式 (7・19) において $\beta = 0$ 、すなわち完全に滑る場合 (濡れない)、に相当する。

また Prokhorenko は溶鋼と脱酸生成物との濡れ性が静止浴中での浮上速度におよぼす影響を考慮し式 (7・20) を導いた [17]。

$$V = 2 / 3 \eta^{-1} \{ r^2 g \Delta d / 3 - (W_{ad} - 2 \gamma_{sv}) / \pi \} \quad (7 \cdot 20)$$

式(7・20)のもつ物理的意味に疑問はあるがアルミナが浮上する場合を考え、 $\eta = 5.3$ (c. p.) [18], $\Delta d = 3.13$ (g/cm³), $\gamma_{sv} = 750$ (erg/cm²), $r = 10^{-3}$ (cm) とするとテルルの添加によって浮上速度は1.42倍となる。ここで η 、 Δd 、 r の値としてどのような測定値を採用しても結果には大差はない。

式(7・19)、式(7・20)からわかるように溶鉄にテルルを添加することによって脱酸生成物の浮上は促進される。

ところで凝固後の鋼塊内部の脱酸生成物の走査型電子顕微鏡による観察結果からいずれの脱酸においてもクラスター状の脱酸生成物が観察され、この傾向は同一の脱酸剤による脱酸ではテルルを添加した場合においてより顕著であった。

脱酸生成物がクラスター状であればその見掛けの半径は大きくなり、この場合には式(7・17)からあきらかなように浮上速度は大きくなる。

このようなクラスター状の脱酸生成物の浮上に関しては以前にKnuppelら[19]によって報告されている。彼らによれば溶鋼との濡れが悪い固体の脱酸生成物(アルミナ)同志が接触した際にはその接触点の周囲に空隙が生じ、この空隙が生ずることによって脱酸生成物の見掛け密度が減少し、浮上速度の増大がもたらされるとしている。

このように本章の結果からあきらかなようにテルルの添加によってより大きなクラスター状の脱酸生成物が生成された場合には見掛けの半径が増大するのみでなく見掛けの密度の減少も考えられ、その浮上速度はテルルを添加しない場合よりもいちじるしく大きくなることが期待できる。

しかし本研究においては高周波炉を用いたため溶湯が激しく誘導かくはんされ、脱酸生成物の浮上速度にはこの影響の方が大きく、テルル添加の効果についてははっきりと判断できないと考えるのが妥当であると思われる。

7-4-4 脱酸生成物の溶鋼からの分離

Photo. 7・1に示したようにテルル添加の効果が最も顕著であったのはこの過程であるが、この過程に関して速度論的に取り扱った報告は皆無でありわずかに熱力学的に検討したKozakevitchら〔14〕、統計力学的モデルを用いて解析したMathewら〔20〕の報告があるにすぎない。

Kozakevitchら〔14〕によれば溶鉄表面から脱酸生成物が排出される際の自由エネルギー変化、 ΔG_{rem} 、は式(7・21)で表わされる。

$$\Delta G_{rem} = 2\gamma_{sv} + \gamma_{LV} - (\gamma_{sv} + \gamma_{SL}) = W_{ad} \quad (7 \cdot 21)$$

したがって脱酸生成物がアルミナの場合の ΔG_{rem} は500 erg/cm² (テルル無添加)、80 erg/cm² (テルル添加)、ジルコニアの場合は820 erg/cm²

(テルル無添加)、380 erg/cm² (テルル添加)となり、テルルの添加によって著しく減少する。しかしテルルの添加によっても $\Delta G_{rem} > 0$ であり熱力学的には排出が生ずることはない。実際にはいずれの脱酸においても排出効果がみられ、この原因としては次のことが考えられる。

- 1) 溶鉄の対流による
- 2) 溶鉄表面の脱酸生成物があとから浮上してきた脱酸生成物によって押しあげられる

Mathewら〔20〕によれば溶鋼に循環流があり、脱酸生成物が活発に運動している場合には濡れにくい介在物ほど小さい活性化エネルギーで循環流の外側つまりルツボ壁、溶鋼の表面への移行が可能になるとしている。

本章での研究では高周波の誘導かくはんによる溶鉄の激しい対流があり溶鉄表面に浮上した脱酸生成物が再度溶鉄中へ巻き込まれる可能性があるが、溶鉄と脱酸生成物の付着の仕事が小さい場合には溶鉄表面に脱酸生成物がとりのこされるものと思われる。

脱酸生成物の順次の押し上げ効果については時間の経過にともなって排出され

る脱酸生成物の量は多くなりこれを押し上げるほどのエネルギーをあとから浮上してきた脱酸生成物が有しているとは考えられないためこの効果はほとんど期待できない。

7・5 結 言

アルミニウム、Si-Al合金、ジルコニウムによる溶鉄の脱酸を行ない界面化学的な立場から検討を加えた。

- 1) いずれの脱酸においてもテルルを添加することによって鋼の清浄度の向上がみられる。
- 2) 脱酸機構の素過程において特に5) の溶鋼からの脱酸生成物の分離の過程が鋼の清浄度を左右し、脱酸生成物の分離性はテルルの添加による付着の仕事の減少で説明できる。

第7章の文献

- 1) F.Hartmann: Stahl u. Eisen, 65 (1945) p.29
- 2) G.Rangue: Stahl u. Eisen, 64 (1949) p.459,473
- 3) E.Plockinger,R.Rosegger : Stahl u. Eisen, 80 (1960) ,p.659
- 4) 堀籠、新名、佐藤、若林:鉄と鋼,59 (1973) P.816
- 5) 向井,J.E.Elliott:鉄と鋼,60 (1974) s.45
- 6) 沢, 渋谷, 池田:日特技報,11 (1976) p.1
- 7) U.Lindburg & K.Torsell: Trans.Met.Soc.AIME,242 (1968) p.94
- 8) M.L.Turpin & J.F.Elliott: JISI,201 (1966) p.217
- 9) 宮下芳雄:日本鋼管技報、4 (1965) p.41
- 10) E.T.Turkdorgan: JISI、 (1966) p.914
- 11) 松下、佐野、塩見:鉄と鋼、51 (1965) p.19
- 12) W.D.Kingery & M.Berg : J.Appl.Phys.,26 (1955) p.1205
- 13) 塩原 融:早稲田大学学位論文"溶鉄のAl系脱酸剤による脱酸の速度論的研究" (1979)
- 14) G.C.Kuczynski : Trans.Met.Soc.AIME,185 (1949) p.169
- 15) P.Kozakevitch : Mem.Sci.Rev.Met.,68 (1971) p.636
- 16) たとえば 成田 貴一: "溶鋼の脱酸"鉄鋼製錬の基礎、日本鉄鋼協会編, (1968)
- 17) K.K.Prokhorenko et al : "Voprosy Proizvodstva Stali" ,Naukova Dumka, (1965)
- 18) H.Schenck,M.G.Frohberg & K.Hoffmann : Arch. Eisenhuttenw.,34 (1963) p.93
- 19) H.Knuppel, K.Brotzmann & N.W.Forster: Stahl und Eisen, 85 (1965) , p.675
- 20) P.M.Mathew, M.G.Frohberg & M.L.Kapoor : Arch. Eisenhuttenw., 46 (1975) ,p.371

第8章 総括

本論文は冶金反応において重要な役割を演じている界面、特に気-液、固-液界面、の性質をあきらかにするため溶鋼の表面張力および溶鋼による固体酸化物の濡れ性について測定し考察を行なった。

本論文によって得られた結果の概要は次の通りである。

第1章は序論で、高温冶金プロセスにおける濡れ性の測定の重要性を述べるとともにその測定の原理、従来の研究の概要および問題点を指摘した。

第2章では熔融純金属による固体酸化物の濡れ性を測定し、これら両者の間に反応がない場合には濡れ性は酸化物の標準生成自由エネルギーと固体酸化物を構成する金属のイオン半径によって概ね決定されることを示した。

第3章では熔融純鉄による固体酸化物の濡れ性を測定し、濡れ性におよぼす固体酸化物の表面の粗さ、測定温度の影響を求め、さらに熔融純鉄と固体酸化物との間には一部化学的な相互作用が働いていることをあきらかにした。

第4章では溶鉄による固体酸化物の濡れ性におよぼす合金元素（マンガン、シリコン）の影響を測定し、これら元素を含む場合の濡れ性を考える際には気相の酸素分圧が重要な因子となることを示した。

第5章では熔融金属に対して表面活性元素として作用するVI-b族元素（O, S, Se, Te）に注目し、溶鉄の表面張力および固体酸化物の濡れ性におよぼすこれら元素の影響について測定し、溶鉄の表面張力におよぼすこれら元素の影響は周期律表の原子番号の順に大きくなることをあきらかにするとともに溶鉄にセレン、テルルを添加することによって固体酸化物は濡れ難くなることをあきらかにした。

さらに界面化学的に興味があるだけでなく実操業においても重要であると考えられる複数の表面活性元素を含む場合の溶鉄の表面張力について検討するために熔融Fe-O-S系の表面張力を測定し、その表面張力は次式で表すことができ

ることを示した。

$$\gamma = 1910 - 825 \log(1 + 210 \text{ wt}\%O) - 540 \log(1 + 185 \text{ wt}\%S)$$

$$\text{ただし } 0 < \text{wt}\%O / 0.016 + \text{wt}\%S / 0.0300 \leq 1 \quad (\text{at } 1600 \text{ }^\circ\text{C})$$

またこの式を用いることにより従来の熔融純鉄の表面張力における測定の大きな相異は試料中の不純物としての酸素、硫黄によるものであることをあきらかにした。

第6章では減圧下での操業において問題となる耐火物の安定性を検討するため熔融鉄合金による固体酸化物の濡れ性を減圧下で測定し、その挙動が大気圧下とは大きく異なることをあきらかにした。

第7章では製鋼反応において最も重要なプロセスである脱酸過程に本研究の結果を適用し、従来明白な説明がなされていなかったアルミナクラスターの排出におよぼすテルルの効果についてその原因を解明するとともに、テルルがアルミニウムによる脱酸以外のAl-Si合金による脱酸、ジルコニウムによる脱酸にも有効に作用することを見出し、これら現象が溶鋼による固体酸化物の濡れ性で説明できることを示した。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、常に適切な御指導を賜りました大阪大学教授萩野和巳先生に心より御礼申し上げます。また本研究の初期において御指導を賜りました大阪大学名誉教授足立彰先生に厚く御礼申し上げます。

本論文を作成するにあたり、有益なる御助言と御教示を賜りました大阪大学教授岩本信也先生、幸塚善作先生、森田善一郎先生に深く感謝いたします。

また本研究の計画、実行にあたり日頃から御援助を戴いた大阪大学助手西脇醇先生、原茂太先生、また技術的な御援助を戴いた同技官中井正雄氏に厚く御礼申し上げます。

さらに共同研究者として研究にあたり多大なる御協力を頂いた大阪大学工学部冶金学教室萩野研究室の卒業生、在学生の皆様にも心より御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、大阪大学工学部冶金工学科・金属材料工学科の教職員の皆様には日頃より御指導、御鞭達戴きました。ここに厚く御礼申し上げます。

本研究の費用の一部は文部省科学研究費によるものであり、ここに記して感謝の意を表します。

発表論文

本論文に関する発表論文は次の通りである。

- 1) 熔融純鉄による固体酸化物の濡れ性
鉄と鋼 59 (1973) p.1237
- 2) 溶鉄による固体酸化物の濡れ性におよぼす酸素の影響
鉄と鋼 59 (1973) p.1380
- 3) 溶鉄の表面張力および固体酸化物の濡れ性におよぼすS e、T eの影響
鉄と鋼 66 (1980) p.179
- 4) 熔融F e - O - S系の表面張力
鉄と鋼 (投稿中 昭和57年11月11日受理)
- 5) Role of Interfacial Phenomena in Deoxidation Process of Molten Iron
Intern. Sympo. on the Role of Interface in
Metallurgical Reactions, Hamilton, Canada (1981)
(Canad. Met. Q. ; 22 (1983) No.1 (in press))
- 6) The Effect of Selenium and Tellurium on the Surface Tension of
Molten Iron and Wettability of Solid Oxide
ISIJ 23 (1983) No.3 (in press)
- 7) Wettability of Solid Oxides by Liquid Iron
Technol. Rept. of Osaka Univ.20 (1970) p.509
- 8) Surface Chemical Study on Molten Iron -Solid Oxide System under
Vacuum
Proceedings of the 4th International Conference on
Vacuum Metallurgy p.47
- 9) Wettability of Alumina by Iron Alloys and Dissolution of Alumina in
Slag
The 6th Japan-USSR Joint Symp. on Phys. Chem. of
Metallurgical Process (1977) Tokyo Japan p.1
- 10) 溶鉄合金による固体酸化物の濡れ性
学振19委 製鋼反応協議会 昭和50年 9月
- 11) 溶鉄の脱酸におよぼすT eの影響
学振19委 製鋼反応協議会 昭和54年 5月
- 12) 減圧下における熔融鉄合金による固体酸化物の濡れ性
鉄と鋼 (投稿予定)