

# 溶鉄/アルミナ界面における酸素偏析に及ぼす面異方性の影響

研究代表者 大阪大学大学院工学研究科 助手 李俊昊

## 1. はじめに

溶鉄と酸化物の界面張力は、介在物の生成、耐火物及びノズル選択など実用的に重要なプロセスを支配する因子である。実際のプロセスでは、表面活性元素である酸素が溶鋼中に存在するため、酸素の表面および界面偏析により表面および界面張力が減少すると考えられる。従って、溶鉄と酸化物の界面における酸素の偏析を調べることは重要な意味がある。一般に、熔融金属と固体酸化物の界面張力は、(a) 静滴法により測定した接触角および (b) 金属の表面張力、(c) 固体酸化物の表面張力を用いて、三相界面における界面張力の釣り合いを考慮したヤング式に代入し求める。現在、溶鉄と酸化物の接触角の測定例は多結晶のものが多く、酸化物の面異方性の影響についてはほとんど検討されていない。また、溶鉄の表面張力に関する報告例は多いものの、固体酸化物 (特に単結晶) の表面張力に関する情報は少ない。本研究では、代表的な酸化物であるアルミナ単結晶を用いて、制御された酸素分圧下における溶鉄とアルミナの接触角を測定することにより、界面における酸素の偏析挙動について定量的に評価することを目的とした。

## 2. アルミナ単結晶の表面張力評価

まず、溶鉄と固体アルミナの界面張力の評価に必要である固体アルミナ単結晶の表面張力の評価方法について報告する。固体酸化物の表面張力の評価方法としては、多相平衡法が多く用いられている。しかし、この方法で得られた結果は平均値であり、面方位の影響は考慮されていない。近年、分子動力学により固体酸化物の特定面方位における表面張力の計算が多くなされているが、研究者によるばらつきが大きいばかりではなく、実験値 (平均値) に比べ 2~5 倍大きく、信頼性は低い。固体酸化物の面方位依存性を測定するためには、Rhee によって提案された種々の熔融金属との接触角の温度依存性から求める方法が最も有効であると考えられる。一般に熔融金属の表面張力ならびに熔融金属と固体酸化物の接触角は温度に対して直線的に変化することが知られている。その温度依存性を外挿し、接触角が 0 になる時、界面張力が 0 になると仮定する。すなわち、この温度 (臨界温度) では、熔融金属と固体酸化物の表面張力が等しくなる。二つ以上の金属に対して臨界温度を決定すると、固体酸化物の表面張力の温度依存性が得られる。本研究では、表面張力に及ぼす実験誤差の影響について調べた。

### 2.1 実験方法

実験装置の概略図を Fig.1 に示す。測定温度において炉内で水平に設置した固体基板上に金属液滴を作製し、レーザーを光源に用いてつくった液滴のシルエットを CCD カメラでコンピュータに取り込み、その形状から接触角を求めた。固体基板には、表面粗さが 1 Å 以下になるように鏡面研磨した単結晶アルミナ (0001)、金属には純度 99.99% の Ag を用いた。実験雰

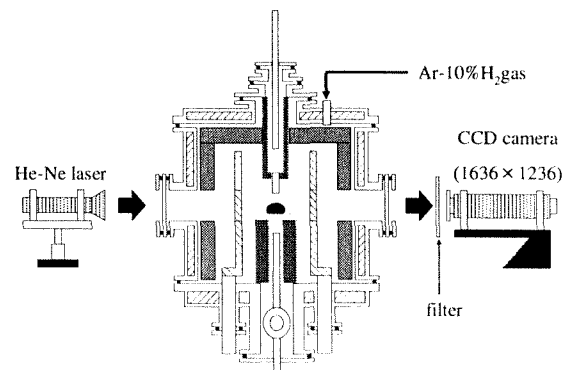


Fig.1 Experimental apparatus to determine the solid surface tension of alumina single crystals.

雰囲気は Ar-10%H<sub>2</sub>、温度範囲は 1253~1473K であった。接触角の測定は、試料を溶解後、酸素分圧を連続的に制御して行った。

## 2.2 実験結果および考察

Fig.2 に Ag と単結晶アルミナ(0001)面の接触角の測定結果を示す。本研究では(A)基板上に固体棒を設置し温度上昇させ試料を融解する方法と(B)熔融金属を基板上に滴下する方法で実験を行った。(B)方法による実験の方が(A)方法より高い接触角を示した。一方、Al とアルミナ(0001)面の接触角の温度依存性は文献値を用いた。近年報告されている Shen らによる(B)方法の結果は、以前 Champion らによる(A)方法の結果より高い値を示した。一般的には、同一系においては、接触角の高い方が平衡接触角に近いと思われるが、このことについては更なる検討が必要である。それぞれの臨界温度および臨界表面張力から得た単結晶アルミナ(0001)面の表面張力の温度依存性が次式で表せる。

$$\sigma_{(0001)Al_2O_3} (mN/m) = 1085 - 0.195 \times T(K) \quad (1)$$

Fig.3 には単結晶アルミナ(0001)面の表面張力の温度依存性を多結晶アルミナの表面張力の報告値とともに示す。今回の実験結果は Rhee の結果よりやや高い温度依存性を示している。しかし、Fig.3 に示すように、Rhee の結果を本研究で用いた金属表面張力を用いて再計算を行うと本実験結果とほぼ同様な結果が得られた。すなわち、固体基板の表面張力を評価する時には、接触角のばらつきより液体金属の表面張力の精度が重要であることが分かった。

一方、Choi らは、1873K でアルミナの Wulf-shape から各面方位における表面張力の相対値 ((0001)面基準) を報告している。そこで、本研究から得られた 1873K におけるアルミナ(0001)面の表面張力 (720mN/m) を用いると、アルミナ(1012)、(1120)面の表面張力としてそれぞれ 756、806 mN/m が得られる。

## 3. 任意の酸素分圧における溶鉄/アルミナ界面での酸素偏析に及ぼす面異方性の影響

表面活性元素である酸素は溶鉄の表面で吸着し、酸化物が生成するまで表面張力を下げることが知られている。一般的にはギブスの吸着式によって酸素の表面吸着が求められる。同様に、溶鉄と酸化物の界面における酸素の偏析は界面に新たな相が生成するまで酸素吸着によって減少することが予測される。溶鉄とアルミナ基板の接触角を測定すると、三相界面における界面張力の釣り合いを考慮したヤング式から界面張力が求められ、ギブスの吸着式から酸素の界面偏析が求められる。本研究

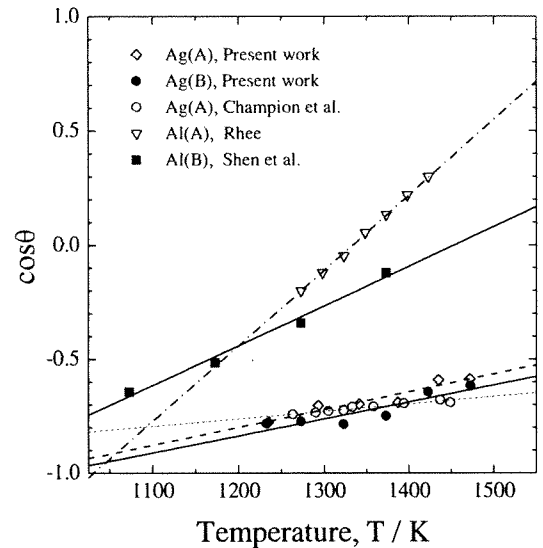


Fig.2 Contact angle between molten Al or Ag and alumina single crystals.

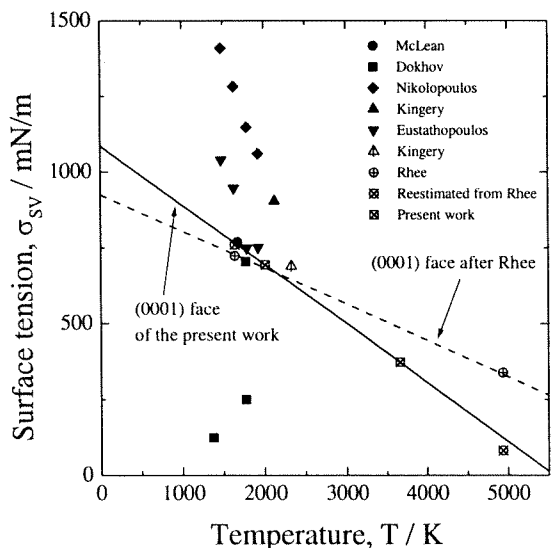


Fig.3 Surface tension of the alumina single crystal of (0001) face.

では、任意の酸素分圧において溶鉄と単結晶アルミナの接触角を測定し、上記の一連の計算から酸素の界面吸着を求めた。

### 3.1 実験方法

実験装置図を Fig.4 に示す。約 0.06g の半球状の試料をアルミナ基板に載せ炉の中央部に設置した後、Ar-10% $H_2$  雰囲気中で加熱し 1873K で接触角を測定した。また、 $CO_2$ - $H_2$ -Ar 混合ガスを流し、制御された任意の酸素分圧下における接触角を測定した。

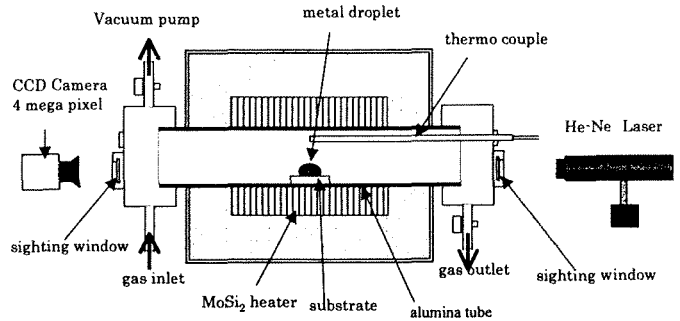


Fig.4 Experimental apparatus to determine the contact angle between molten iron and alumina single crystals under different oxygen partial pressure.

### 3.2 結果および考察

任意の酸素分圧下における接触角の測定結果を Fig.5 に示す。多結晶アルミナ基板の実験では、酸素の活量が 0.05 程度まで接触角が  $119^\circ$  の一定の値を示すが、その後著しく減少した。(その原因は界面相 (hercynite) の生成であることが EMPA で確認された。) 今回の結果は酸素の活量が 0.004~0.005 の間で最大の接触角 ( $128^\circ$ ) を示す Nakajima らの結果とは異なる。その原因については検討中である。一方、単結晶アルミナを用いた実験では、接触角が  $99\sim 104^\circ$  の値を示した。接触角は (多結晶) > (0001) >  $(1\bar{1}20)$  >  $(\bar{1}012)$  の順であった。

Fig.6 にはヤングの式から求めた界面張力の酸素活量依存性を示す。すべての観察面に対して、界面張力の酸素活量依存性は緩やかである。Fig.6 には熱力学モデルから求めた溶鉄の表面張力をも示す。酸素活量の増加とともに表面張力が著しく減少し、酸素の表面吸着が大きくなっていることが分かる。ギブス式に代入すると、 $a_o=0.05$  における酸素の吸着および偏析量は、溶鉄表面、(0001) C、 $(\bar{1}012)$  R、 $(1\bar{1}20)$  A 面に対してそれぞれ  $13.6, 3.0, 2.1, 2.4 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$  であった。すなわち、界面での酸素の吸着は表面の  $15\sim 22\%$  程度であり、酸素の界面吸着は (0001) >  $(1\bar{1}20)$  >  $(\bar{1}012)$  の順であることが分かった。

### 3.3 結論

代表的な酸化物であるアルミナ単結晶を用いて、制

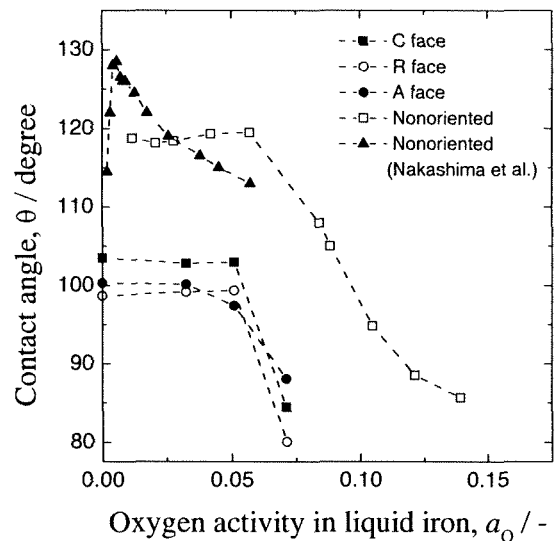


Fig.5 The contact angle between molten Fe and solid alumina as a function of oxygen activity.

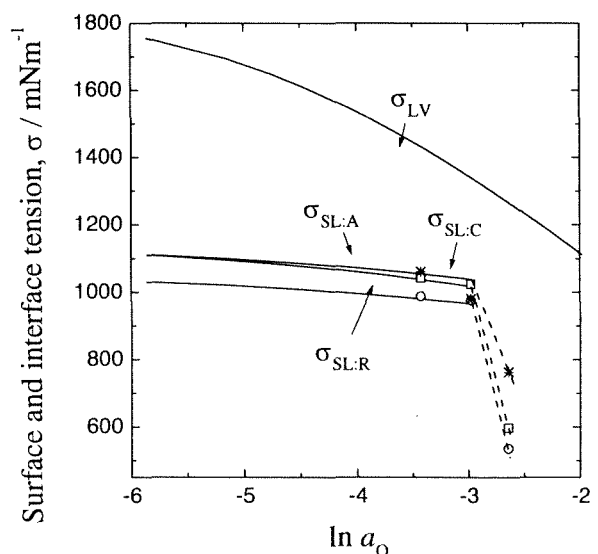


Fig.6 Interfacial tension between molten iron and alumina single crystals of three different faces. (C, R, A)

御された酸素分圧における溶鉄とアルミナの接触角を測定することにより、界面における酸素の偏析挙動について定量的に評価した。溶鉄とアルミナ単結晶基板の界面における酸素偏析は表面吸着に比べ低いことが分かった。

#### 3.4 発表論文等

- (1) Masayuki Tanaka, Joonho Lee, Toshihiro Tanaka, “Attempts to measure the surface energy of solid alumina”, The 36<sup>th</sup> Symposium on Molten Salt Chemistry, Kyoto, 2003. Nov. 25~26. pp.3~4.
- (2) Joonho Lee, Masayuki Tanaka, Atsushi Tazuke, Toshihiro Tanaka, “Effect of surface orientation of alumina single crystals on the interfacial tension between molten iron and solid alumina under different oxygen partial pressure”, CAMP-ISIJ, 2004, Yokohama, to be published.
- (3) Joonho Lee, Toshihiro Tanaka, “Interfacial Tension Between Liquid Iron and Alumina Single Crystals”, ICS 2005, 3<sup>rd</sup> international congress on the science and technology of steelmaking, to be published.
- (4) Joonho Lee, Kazuki Morita, “Interfacial Reaction of Nitrogen with Molten Iron: A Theoretical Study”, Scan. J. Metall., to be published.