溶鉄の表面張力およびアルミナとのぬれ性におよぼす酸素の影響*

瀧内 直 祐** 谷 口 貴 之**
篠 崎 信 也*** 向 井 楠 宏***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 55, No. 1 (1991), pp. 44-49

Effects of Oxygen on the Surface Tension of Liquid Iron and the Wettability of Alumina by Liquid Iron*

Naosuke Takiuchi**, Takayuki Taniguchi**,
Nobuya Shinozaki*** and Kusuhiro Mukai***

The surface tension and the contact angle of liquid iron on the alumina substrate were measured at 1823 K over a wide range of oxygen concentration in the iron by the sessile drop method under the condition of oxygen transfer from the gas phase to liquid iron (3.8×10^{-6} mol/m² s).

It was presumed from the considerations of time-dependence of surface tension and the increasing rate of oxygen in liquid iron that the adsorption reaction at the liquid iron surface should be nearly in equilibrium with oxygen in liquid iron under the rate of oxygen transfer in the present study.

From the Gibbs adsorption isotherm, the excess quantities for oxygen at the liquid iron surface and the interface between liquid iron and alumina substrate were calculated as 2.1×10^{-5} mol/m² and 2.4×10^{-5} mol/m², respectively. The excess quantity for oxygen at the liquid iron surface is in good agreement with those obtained by previous investigators under the assumption of adsorption equilibrium of oxygen at the surface.

The relation between the surface tension, γ_{lg} (N/m), and the oxygen activity in the liquid iron is given by the following equation:

$$\gamma_{lg} = 1.97 - 0.318 \ln(1 + 200 a_o).$$

The contact angle of liquid iron on the alumina substrates decreases with increasing oxygen content in the iron. The work of adhesion increases with increasing oxygen content up to 0.03 mass%, while above 0.03 mass%, it increases very gradually with increasing oxygen content. FeO·Al₂O₃ was detected at the interface for the high oxygen level.

(Received August 14, 1990)

Keywords: surface tension, wettability, contact angle, work of adhesion, liquid iron, alumina, sessile drop method, excess quantity for oxygen

I. 緒 言

鉄鋼製錬プロセスでは、溶鉄の表面または界面が関与した現象が多く見られ、溶鉄の表面張力、ぬれ性などが反応速度や介在物の分離、吹き込みガスのメタル中での分散挙動などに関係する、あるいはその可能性のあることが知られている。さらに、溶接プロセスでもアーク中心直下とメタル周辺部との間の大きな温度差に基づく表面張力差によって誘起されるマランゴニ流が、溶融池の形状を支配する重要な因子であることが指摘されている⁽¹⁾。このような表面張力やぬれ性の関係する諸現象を理解するためには、各

種現象の生起条件下での溶鉄の表面張力やぬれ性に関するデータが必要である。例えば、上記のアルゴンガスシールド下のアーク溶接、あるいはメタルへのアルゴンガス吹き込みによる気泡の発生時には、気相に含まれる微量酸素がメタル中へ移行する状態にあると予想される。

Fe-O 系融体の表面張力に関する測定例は多い⁽²⁾⁻⁽⁸⁾が、野城ら⁽⁹⁾の結果以外このような酸素の移行方向を明確にした状態での表面張力の測定例は、著者らの知る限り見当たらない。野城ら⁽⁹⁾は CO 雰囲気下の減圧下で酸素がメタルから気相へと離脱する状態における Fe-O 系融体の表面張力をアルミナ板上で測定し、溶鉄の表面張力が大きくなることを報告している。

* 1990年6月日本金属学会九州支部第71回同学術講演大会に発表

** 九州工業大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

*** 九州工業大学工学部物質工学科 (Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

そこで、本研究は、静滴法を用いて、アルゴン雰囲気のもと、気相からメタルへ酸素が移行する条件下での溶鉄の表面張力を、1823 K において広い酸素濃度範囲にわたって行った。そして、このような条件下での測定結果を、平衡状態に近いとみなせる従来の他の測定者の結果と比較検討した。同時に溶鉄によるアルミナとの接触角を測定し、ぬれ性に関する同様の検討を行った。

II. 実験装置および方法

1. 実験装置

Fig. 1 に装置の概略を示す。ランタンクロマイト発熱体 (LaCrO_3) を用い、炉内温度は試料の支持台直下で 20 : 40 Pt-Rh 熱電対を用いて测温した。アルミナブロックを試料後方に設置することにより、試料周辺の均熱帯を広げることができた。高純度アルミナの炉芯管(内径 30 mm, 長さ 500 mm)の両端はステンレス製の水冷キャップで密閉し、炉内雰囲気を調整した。支持台は、平滑に研磨した市販のアルミナ基板(長さ 26 mm, 幅 26 mm, 厚さ 3 mm)を使用した。その化学組成は、 Al_2O_3 99.5 mass%, SiO_2 0.1 mass% である。

1. Window	6. Alumina support
2. Water cooled cap	7. Alumina brick
3. Heater	8. Thermocouple
4. Metal drop	9. Gas inlet
5. Alumina substrate	10. Gas outlet

Fig. 1 Apparatus for measurement.

2. 実験方法

市販の電解鉄 ($\text{C} < 0.0022$ mass%, $\text{O} < 0.05$ mass%, $\text{S} < 0.0034$ mass%) を円柱状(外径 8 mm, 3×10^{-3} kg)に加工し、約 1773 K でアルゴン-水素混合雰囲気により脱酸を行い測定用試料とした。脱酸後の鉄試料の酸素濃度は 0.005 mass% 以下であった。それ以上の酸素濃度を目標とした実験においては、鉄試料に穴をあけ所定量の Fe_2O_3 を添加し、酸素濃度を調整した。

実験手順としては、まず鉄試料を支持台にのせ、水準器によって水平調整した後、炉を密閉する。炉内を真空にし

た後、精製アルゴンを約 4 Nml/s 流しながら昇温を行う。アルゴンは市販の精製アルゴン装置と銅網を入れた炉を組み合わせて精製した。測定温度(1823 K)にした後、一定温度に保持しながら液滴の形状を一定時間間隔で、観察窓から望遠レンズおよびペローズを組み合わせたカメラで撮影した。写真撮影終了後、ただちに降温した。昇降温速度はともに 0.1 K/s で行った。

実験後の鉄試料については He ガスキャリアー型酸素分析装置を用いて酸素分析を行った。なお、0.005 mass% より低い酸素濃度を目標とした実験の場合、アルゴン雰囲気中に含まれる微量の酸素が溶鉄中に溶解し、酸素濃度が測定中に 0.005 mass% 以上となることが予測されたため、精製アルゴン雰囲気に水素を混合した雰囲気中で液滴の写真撮影を行った。

3. 表面張力およびぬれの測定法

従来、静滴法による表面張力測定においては Bashforth, Adams の表⁽¹⁰⁾が用いられてきたが、液滴と支持台との接触角が 90° 付近あるいはそれ以下の小さい場合には表面張力を求めることが困難になる。そこで、Utigard, Toguri ら⁽¹¹⁾が開発した方法を用いて、中村ら⁽¹²⁾と同様に、液滴の形状をデジタイザーで数値化し、コンピューター解析することによって表面張力の値を求めた。溶鉄の密度も表面張力と同時に求めたが、それらの平均値は 1823 K で $(7.03 \pm 0.27) \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ であった。他の多くの研究者のもの比べて妥当な値であると判断し、各実験ごとに得られた密度値を表面張力の算出に利用した。デジタイザーを用いたコンピューター解析による最大測定誤差は表面張力約 $\pm 2\%$ 、接触角約 $\pm 0.5^\circ$ であった。

III. 実験結果および考察

1. 予備実験

アルゴン雰囲気から溶鉄滴への酸素の移行速度を 1823 K において初酸素濃度 0.0005 mass%, 0.05 mass% の試料を用いて調べた。初酸素濃度、質量 (3×10^{-3} kg) を同じにした 1 対のメタル試料を用い、昇降温速度一定 (0.1 K/s) のもとで、1823 K での保持時間のみを変化させた。凝固後のそれぞれのメタル滴の酸素濃度の差から、保持時間内での平均の酸素の移行速度を求めた。その結果、1823 K における酸素の移行速度は、滴の単位表面積あたり $(3.8 \pm 0.6) \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ となった。これは、 3×10^{-3} kg のメタル滴の場合、毎分 0.0001 mass% 弱の酸素濃度の増加量に相当する。また、表面張力測定時の酸素濃度は、この結果を用いて、実験後の試料の酸素濃度から補正することにより求めた。

表面張力、接触角の経時変化の一例を、Fig. 2 に示す。○印は表面張力 γ_{lg} 、●印は接触角 θ の値を示す。図より、表面張力および接触角は 1.8 ks 付近で、ほぼ一定となっ

Fig. 2 Changes in surface tension and contact angle of liquid iron on the alumina substrate with time at 1823 K.

た。そこで、表面張力および接触角の測定値としては、1.8 ks 付近の平均の値を用いた。

2. Fe-O 系融体の表面張力

(1) 溶鉄の表面張力におよぼす酸素の影響

表面張力と酸素濃度との関係を Fig. 3 に示す。○印は支持台としてアルミナ基板、●印はジルコニア基板を用いて測定した結果を示す。本研究で得られたアルゴン-水素混合雰囲気(Ar+5% H_2)における溶鉄(酸素濃度 0.0011 mass%, 硫黄濃度 0.0034 mass%)の表面張力の平均値は、1.875 N/m(密度 7.20×10^3 kg/m³)であった。この値は Halden ら(1.717 N/m, 7.13×10^3 kg/m³, 酸素濃度 0.0006 mass%, 硫黄濃度 0.005 mass%, 1843 K)⁽²⁾, Kozakevitch ら(1.835 N/m, 7.2×10^3 kg/m³, 酸素濃度 0.0008 mass%, 1823 K)⁽³⁾, 荻野ら(1.720 N/m, 7.17×10^3 kg/m³, 酸素濃度 0.0025 mass%, 硫黄濃度 0.001 mass%, 1873 K)⁽⁴⁾の静滴法によって求めた値に比べて多少高い。

Fig. 3 Effect of oxygen on the surface tension of liquid iron at 1823 K.

浮揚溶解法を用いた Murarka ら⁽⁶⁾, Keene ら⁽⁷⁾, Kasama ら⁽⁸⁾および Nogi ら⁽¹⁵⁾の溶鉄の表面張力の値はそれぞれ 2.100 N/m(1833 K), 1.980 N/m(1823 K), 1.918 N/m(1811 K), 1.945 N/m(1873 K)である。特に Murarka ら⁽⁶⁾の測定した溶鉄は表面活性元素である硫黄が 0.005 mass% 含まれているが、静滴法による値に比べて非常に高い値となっている。浮揚溶解法は静滴法の静的状態での測定法に対して、動的状態での測定法とみなすことができ、このように動的状態での溶鉄の表面張力値が高めの値になっているのは、興味深い。

本実験においてアルゴン-水素混合雰囲気の場合、気相の酸素分圧が低いため、アルミナの解離が起こることも考えられる。実験終了後のアルミナ基板の滴周辺部分が平滑でなかったのは、そのためと思われる。そこで、アルミナよりも安定なジルコニア基板を用いて比較実験を行ったが、図より分かるようにジルコニア基板を用いた場合でも表面張力の値はほぼ同程度であった。したがって、もしアルミナの解離反応が起こっていたとしても表面張力の値に直接の影響はないと考えられる。

図中の曲線は、後述の Szyszkowski⁽¹⁶⁾の式によって本実験結果を整理した実験式を示す。溶鉄の表面張力と酸素濃度との関係については多数の報告例があり、酸素が表面活性元素として作用し、溶鉄の表面張力を著しく減少させることが報告されている。本研究でも同様な結果が得られ、Halden と Kingery⁽²⁾, Kozakevitch と Urbain⁽³⁾および向井ら⁽⁴⁾の結果とはほぼ一致している。

(2) 溶鉄-ガス界面における酸素の移行

本実験では酸素が気相から溶鉄中へ溶解して増加する過程、すなわち飽和には非平衡状態で測定を行っている。しかし、酸素濃度の増加速度は1分間に 0.0001 mass% 程度であるので、測定中の酸素濃度の増加に伴う溶鉄の表面張力値の低下は測定誤差範囲内にある。実験結果においても Fig. 2 の表面張力および接触角の経時変化より分かるように、1.8 ks 付近においてそれらの値はほぼ一定になっている。

一般に、高温では融体表面に到達した表面活性成分がその表面に吸着する反応過程は速いことが知られている。そこで、溶鉄の境膜を通しての酸素の拡散が酸素の移行反応全体を律速すると仮定すれば、酸素の流速 N_0 (mol/m²·s) は式(1)で表わされる。

$$N_0 = k(C_0^* - C_0) \quad (1)$$

k は溶鉄中での酸素の物質移動係数(m/s), C_0^* は表面における酸素濃度(mol/m³), C_0 は溶鉄本体中における酸素濃度(mol/m³)である。式(1)を質量濃度の形に変換すると、式(2)となる。

$$N_0 = (k\rho/100 M_O) \cdot ([\text{mass}\%O]^* - [\text{mass}\%O]) \quad (2)$$

ρ は溶鉄の密度(kg/m³), M_O は酸素の原子量(=16)である。 k については森ら⁽¹⁷⁾が 1873 K で 2×10^{-4} m/s という値を報告している。本研究の温度とは多少異なるが、こ

の値をそのまま用い、密度の値として本研究で得られた平均値 $7.03 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ を用いる。[mass%O]*は雰囲気中の酸素分圧と平衡する酸素濃度であるが、1823 K での飽和濃度 0.185 mass%⁽¹⁸⁾ に等しいとして、酸素の流束 N_O を見積もった。その結果、溶鉄本体の酸素濃度が 0.005 mass% の場合、酸素の増加速度は約 $1.6 \times 10^{-1} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ となり、[mass%O]*=0.1 としても約 $8.3 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ となった。これらの値は実測の酸素の増加速度より 4 桁～5 桁大きい。このことから、溶鉄境膜内での酸素の拡散が、酸素の移行反応全体を律速するとは考えられない。気相中での酸素の拡散速度が酸素の移行反応を律速していると思われる。篠崎ら⁽¹⁹⁾は、溶鉄-スラグ間で酸素の移行反応が起こっている時の界面張力を調べ、スラグからメタルへの酸素の移行速度が $2 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ 以上になると溶鉄相中の酸素の拡散が律速するようになり、この状態での界面張力は平衡状態での界面張力より低くなることを指摘した。本研究の酸素移行速度、 $(3.8 \pm 0.6) \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ という小さな値での表面張力が、Fig. 3 に示すように平衡状態に近いとみなされる測定条件のもとでの従来の他の測定者による結果とほぼ一致することは、スラグ相と気相の違いはあるが、篠崎ら⁽¹⁹⁾の結果とも対応すると考えることができ、興味深い。本研究では気相中における酸素の拡散が律速であると考えられるので、溶鉄表面に吸着した酸素と溶鉄中の酸素とは平衡状態にあるものと推測され、本研究の酸素濃度と表面張力との関係を平衡論的に検討しうる可能性を示している。

アーク溶接等においては、気相から溶融池への酸素の移行速度が本研究での値程度であれば、本研究結果を含めて、従来の平衡状態に近いとみなせる測定条件下での表面張力の値を溶融池の形状を検討する際のデータとして使用することができるものと考えられる。

(3) 溶鉄表面の酸素の過剰量

上記(2)の考察をもとに、溶鉄中の酸素が溶鉄表面の酸素と吸着平衡にあるとして、Gibbs の等温吸着式より酸素の表面過剰量 Γ_O を求めた。

$$\Gamma_O = (-1/RT) \cdot (\partial \gamma_{lg} / \partial \ln a_O) \quad (3)$$

ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度、 γ_{lg} は表面張力である。 a_O は酸素の活量で、学振の推奨値⁽¹⁸⁾を用いて算出した。

表面張力と酸素の活量の対数との関係を Fig. 4 に示す。図より、約 0.02 mass% 以上の酸素濃度領域では傾きがほぼ一定となった。その傾きより溶鉄表面における酸素の飽和表面過剰量を求めたところ、 $2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ が得られた。これは酸素 1 個あたりの占有面積 $7.9 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ に相当する。この飽和過剰量の値は、荻野ら⁽¹⁴⁾による 1873 K での $2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 、Halden ら⁽²⁾による 1843 K での $2.2 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ 、向井ら⁽⁴⁾による 1843 K での $2.4 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ と同程度である。Pauling のイオン半径によれば食塩型構造である酸素の最密充填面(すなわち

Fig. 4 Relation between surface tension of liquid iron and natural logarithm of oxygen activity.

(111)面)では酸素イオン 1 個あたりの占有面積は $8.0 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ であり、本実験結果とよく一致することから溶鉄-ガス表面は FeO の単分子量からなると考えることができる。

(4) 表面張力と酸素との関係式の導出

水溶液系の表面張力と吸着との関係は Szyszkowski⁽¹⁶⁾の式(4)によって表わされることが知られている。この式は、荻野ら⁽¹⁴⁾、Belton⁽²⁰⁾や他の研究者によって溶鉄系にも適用されている。

$$\gamma^p - \gamma = RT\Gamma_i \ln(1 + K a_i) \quad (4)$$

ここで、 K は吸着係数、 γ^p は純溶媒の表面張力、 Γ_i は吸着物質 i の飽和過剰量である。

酸素を吸着物質として上式を用いて測定データより実験式を求めた。 γ^p は測定データを酸素濃度ゼロまで外挿することにより求めた値、 1.97 N/m を用いた。 Γ_O は先に求めた酸素の飽和過剰量の値を使用した。吸着係数 K をパラメーターとして適当な値を代入し、本実験結果をもっともよく表わす K の値を求めた。このようにして溶鉄の酸素濃度が 0.11 mass% 以下の測定結果について実験式(5)が得られた。

$$\gamma_{lg} = 1.97 - 0.318 \ln(1 + 200 a_O) \quad (5)$$

式(5)による酸素の活量と表面張力の関係を Fig. 3 に実線で示す。本研究で得られた吸着係数は 200 となり、図中に示す Kozakevitch ら⁽³⁾のデータをもとに Belton⁽²⁰⁾によって求められた吸着係数 220、および荻野ら⁽¹⁴⁾の吸着係数 210 に近い。

3. Fe-O 系融体とアルミナとのぬれ

(1) 溶鉄とアルミナ基板との接触角および付着仕事におよぼす酸素の影響

1823 K における溶鉄とアルミナ基板との接触角の結果を Fig. 5 に示す。○印はアルゴン雰囲気、●印はアルゴン-水素混合雰囲気における測定結果である。

図より、酸素濃度の増加とともに、接触角は低下している。これら荻野ら⁽⁵⁾の結果と同様な傾向である。本研究で

Fig. 5 Effect of oxygen in liquid iron on the contact angle of liquid iron on the alumina substrate at 1823 K.

は、 $[\text{mass}\%]\geq 0.08$ の高酸素濃度領域において、接触角はほぼ 90° の一定値を示した。

1823 Kにおける溶鉄とアルミナ基板との付着仕事をFig. 6に示す。○印はアルゴン雰囲気、●印はアルゴン-水素混合雰囲気での測定値である。付着仕事 W_{ad} は次式より求めた。

$$W_{ad} = \gamma_{lg}(1 + \cos \theta) \quad (6)$$

ここで、 γ_{lg} は溶鉄の表面張力で、 θ は溶鉄とアルミナの接触角(degree)である。アルゴン-水素雰囲気での付着仕事は低い酸素濃度(0.0011 mass%)にもかかわらず、比較的大きな値を示し、アルゴン雰囲気下での酸素濃度約0.02 mass%の付着仕事に等しい。この原因としては、荻野ら⁽²¹⁾の溶融Ni-アルミナ系の場合と同様にアルゴン-水素混合雰囲気ではアルミナの解離反応による影響が考えられる。

アルゴン雰囲気下の付着仕事は、酸素濃度の増加とともに増大するが、0.03 mass%から0.11 mass%の範囲では付着仕事の増加割合は小さく、ほぼ一定である。向井ら⁽⁴⁾は、溶鉄の表面張力と溶鉄-(CaO-Al₂O₃)スラグ間の界面

Fig. 6 Effect of oxygen on the work of adhesion between liquid iron and alumina substrate at 1823 K.

張力の測定を行い、溶鉄の表面張力と界面張力との差と溶鉄中の酸素濃度との関係を求めた。その結果、0.04 mass%付近までは溶鉄中の酸素濃度の増加とともに、表面張力と界面張力との差は増大したが、0.04 mass%以上ではその差は、酸素濃度が増加してもほとんど一定の値となることをみだした。本研究の基板の表面張力を γ_{sg} 、溶鉄-基板間の界面張力を γ_{ls} とすれば、付着仕事 W_{ad} は次式で定義される。

$$W_{ad} = \gamma_{lg} + \gamma_{sg} - \gamma_{ls} \quad (7)$$

式(7)を変形すれば、式(8)となる。

$$W_{ad} = (\gamma_{lg} - \gamma_{ls}) + \gamma_{sg} \quad (8)$$

後述のように、本研究では、酸素濃度0.03 mass%以上での γ_{sg} はハースナイトの表面張力とみなすことができ、これを一定とすれば、Fig. 6の結果より $(\gamma_{lg} - \gamma_{ls})$ はほぼ一定となる。この傾向は溶鉄-スラグ系での向井ら⁽⁴⁾の結果とよく対応している。

比較的高酸素濃度の高い溶鉄とアルミナ基板の界面ではハースナイト($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)が生成することが荻野ら⁽²²⁾によって報告されている。McLeanとWard⁽²³⁾のハースナイトとアルミナとが共存する場合における1823 Kでの溶鉄中の酸素濃度は、約0.045 mass%である。本研究において、付着仕事の値が一定になり始める酸素濃度0.03~0.04 mass%とおおよそ対応している。実験後のアルミナ基板をX線回折によって調べた結果、高酸素濃度領域では、アルミナ以外にハースナイトが生成していることが確認された。酸素濃度の増加にともなってハースナイトと思われる反応層の厚さが増していた。また、鉄試料の凝固収縮を考慮しても、滴とアルミナ基板との界面だけでなく、それよりも広い範囲にわたってその反応層が存在していた。それゆえ、酸素を含む溶鉄とアルミナとのぬれには、溶鉄とアルミナ界面に生成するハースナイトの関与を考慮する必要がある。

(2) 溶鉄とアルミナ基板の界面における酸素の過剰量

溶鉄-アルミナ界面の酸素の界面過剰量を考察した。ガス-溶鉄滴-アルミナ基板の3相境界にYoungの式(9)を適用する。

$$\gamma_{ls} = \gamma_{sg} - \gamma_{lg} \cos \theta \quad (9)$$

式(9)の両辺を $\ln a_0$ で微分すれば、式(10)となる。

$$\frac{d\gamma_{ls}}{d(\ln a_0)} = \frac{d\gamma_{sg}}{d(\ln a_0)} - \frac{d(\gamma_{lg} \cos \theta)}{d(\ln a_0)} \quad (10)$$

前述のように、高酸素濃度領域では、溶鉄滴-アルミナ基板の界面にハースナイトが生成しており、この領域において、式(9)のハースナイトの表面張力 γ_{sg} を一定とすれば、式(10)は式(11)となる。

$$\frac{d\gamma_{ls}}{d(\ln a_0)} = -\frac{d(\gamma_{lg} \cos \theta)}{d(\ln a_0)} \quad (11)$$

それゆえ、 $\gamma_{lg} \cos \theta$ と $\ln a_0$ の関係より、式(11)を用いて、酸素の界面過剰量を求めることができる。

界面にハースナイトが生成していると思われる酸素濃度範囲における $-\gamma_{lg} \cos \theta$ と $\ln a_0$ との関係をFig. 7に示

Fig. 7 Relation between $(-\gamma_g \cos \theta)$ and natural logarithm of oxygen activity.

す。図中の実線の傾きから算出した酸素の界面過剰量は、 $2.4 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ であった。ハースナイトは正スピネル型に属し、 O^{2-} イオンはほぼ面心立方格子を形成して最密構造であるといわれている。その間隙を Fe あるいは Al が部分的に占めている。Pauling のイオン半径を用いて計算すると、酸素の最密充填面の理論濃度は $2.4 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ になる。このように、酸素の界面過剰量はハースナイトの最密充填面での酸素濃度と一致した。

IV. 結 言

Fe-O 系融体の表面張力およびアルミナ基板との接触角を、気相から溶鉄へ酸素が移行する条件のもと、1823 K において静滴法により測定した。その結果、次のことが明らかとなった。

(1) 気相から溶鉄中の酸素の移行速度は $(3.8 \pm 0.6) \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ であった。この移行速度のもとでの Fe-O 系融体の表面張力は、従来の静滴法による測定結果とはほぼ一致し、また、溶鉄表面での酸素の吸着反応もほぼ平衡に達しているものと考察された。

(2) 溶鉄表面および溶鉄とアルミナ基板との界面の酸素の過剰量は、それぞれ $2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$, $2.4 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ であった。これらの値は、溶鉄表面は FeO 単分子層からなり、溶鉄-アルミナ界面は生成したハースナイト ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) の酸素の最密充填面からなるとした場合の酸素濃度によく対応する。溶鉄表面での飽和過剰量の値 $2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ は、酸素の吸着平衡を仮定して得られた従来の研究者の値ともよく一致した。

(3) 溶鉄の酸素の活量 a_o と表面張力 $\gamma_g (\text{N/m})$ との関係式として次式が得られた。

$$\gamma_g = 1.97 - 0.318 \ln (1 + 200a_o)$$

(4) 溶鉄-アルミナ間の接触角は酸素濃度の増加にともなって減少した。逆に付着仕事は酸素濃度が増加するにしたがって著しく増大した。0.03 mass% 以上での付着仕事の増加割合は小さく、この高酸素濃度範囲では、ハースナイトが検出された。

終わりに、本研究の一部は平成 1, 2 年度文部省科学研究費(一般研究 B)で行われたことを記するとともに、実験に協力いただいた末松雅彦君と田中泰邦君、また、表面張力の解析の際にご指導いただいた中村 崇助教授、寺島英俊君に感謝の意を表します。

文 献

- (1) C. R. Heiple and J. R. Roper: *Welding Journal*, **61**(1982), 97-s.
- (2) F. A. Halden and W. D. Kingery: *J. Phys. Chem.*, **59**(1955), 557.
- (3) P. Kozakevitch and G. Urbain: *Mem. Sci. Rev. Met.*, **58**(1961), 517.
- (4) 向井楠宏, 加藤時夫, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **59**(1973), 55.
- (5) 荻野和巳, 野城 清, 越田幸男: 鉄と鋼, **59**(1973), 1380.
- (6) R. N. Murarka, W. K. Lu and A. E. Hamielec: *Canad. Metall. Quart.*, **14**(1975), 111.
- (7) B. J. Keene, K. C. Mills, J. W. Bryant and E. D. Hondros: *Canad. Metall. Quart.*, **21**(1982), 393.
- (8) A. Kasama, A. McLean, W. A. Miller, Z. Morita and M. J. Ward: *Canad. Metall. Quart.*, **22**(1983), 9.
- (9) 野城 清, 荻野和巳, 倉智哲馬: 鉄と鋼, **74**(1988), 648.
- (10) F. Bashforth and S. C. Adams: *An Attempt to Test the Theories of Capillarity*. Cambridge Univ. Press. London, (1833).
- (11) T. Utigard and J. M. Toguri: *Met. Trans.*, **16B**(1985), 333.
- (12) 中村 崇, 野口文男, 植田安昭, 中條 聡: 日本鉱業会誌, **104**(1988), 463.
- (13) P. Kozakevitch and G. Urbain: *J. Iron Steel Inst.*, **186**(1957), 167.
- (14) 荻野和巳, 野城 清, 細井千秋: 鉄と鋼, **69**(1983), 1989.
- (15) K. Nogi, K. Ogino, A. McLean and W. A. Miller: *Met. Trans.*, **17B**(1986), 163.
- (16) B. von Szyszkowski: *Z. phys. Chem.*, **64**(1908), 385.
- (17) 森 克巳, 日和佐章一, 川合保治: 日本金属学会誌, **44**(1980), 1282.
- (18) 製鋼反応の推定平衡値, 日本学術振興会, (1984).
- (19) 篠崎信也, 倉重哲成, 森 克巳, 川合保治: 日本金属学会誌, **46**(1982), 60.
- (20) G. B. Belton: *Met. Trans.*, **7B**(1976), 35.
- (21) 荻野和巳, 泰松 斉: 日本金属学会誌, **43**(1979), 871.
- (22) 荻野和巳, 野城 清, 山瀬 治: 鉄と鋼, **66**(1980), 179.
- (23) A. McLean and R. G. Ward: *J. Metals*, **17**(1965), 526.