

論 文

UDC 669.18.046.58 : 532.69 : 669.776 : 669.777

溶鉄の表面張力および固体酸化物の濡れ性におよぼす Se, Te の影響*

荻野 和巳**・野城 清***・山瀬 治****

The Effect of Selenium and Tellurium on the Surface Tension of Molten Iron and Wettability of Solid Oxide

Kazumi OGINO, Kiyoshi NOGI, and Osamu YAMASE

Synopsis:

Effect of alloying elements (oxygen, sulfur, selenium and tellurium) on the surface tension of molten iron and contact angle of molten iron on solid oxide (sintered alumina) were investigated with sessile drop method at 1600°C. The surface tension of molten iron decreased with addition of these elements and tellurium was highest surface active element in this work ($Te > Se > S > O$). The contact angle of molten iron on alumina decreased with increasing of oxygen content in molten iron but increased with increasing of selenium or tellurium content in molten iron. The sulfur content did not have effect on the contact angle. The work of adhesion and interfacial energy between molten iron and alumina were calculated by using the experimental values of surface tension and contact angle.

1. 緒 言

溶鋼による固体酸化物の濡れ性の研究は製鋼過程における脱酸生成物の浮上・分離、溶鋼による耐火物の侵食などの界面現象を理解するために欠くことのできないものである。現在までに溶鋼による固体酸化物の濡れ性に関する研究はかなり報告されているが、系統的な研究はほとんどみられない。我々は現在までに溶鋼による固体酸化物の濡れ性に関する一連の報告を行ってきた^{1)~6)}。

本研究においては表面活性元素としてよく知られている酸素、硫黄と周期律表では同じⅥ族に属し、現在までに正確な測定がほとんどなされていないセレン (Se)、テルル (Te) に注目し、これら元素が溶鉄の表面張力および固体酸化物の濡れ性におよぼす影響についてすでに報告した酸素、硫黄の影響とともに比較検討した。

2. 試 料

2.1 鉄合金試料

測定に用いた Fe-Se, Fe-Te 合金試料は、電解鉄

(0.035 wt%O) と炭素飽和鉄とを真空溶解し脱酸したのち H₂ 雰囲気中で所定量の Se あるいは Te 粒を添加し凝固後切断研磨したものをを用いた。各試料の O, N 量を Table 1 に示す。

2.2 固体酸化物試料

測定に用いた固体酸化物板は高純度焼結アルミナ (25 $\phi \times 5$ d) で測定前に SiC および Al₂O₃ 粉末で表面を入念に研磨したのち、1100°C に昇温し不純物を除去し、硝酸で酸洗いしさらに 1100°C で空焼したものである。アルミナ板の組成は 98.8%Al₂O₃, 0.3%SiO₂, 0.8%Fe₂O₃, 表面粗さは 0.1~0.3 μ , 気孔率は 0 であった。

3. 装置および方法

3.1 水素雰囲気下での測定

測定装置は Fig. 1 に示すような滴の形状観察のために 2 つの観察窓をもつ管状モリブデン板 (40 $\phi \times 180$ l $\times 0.2$ d) 発熱体を有する炉および撮影装置よりなっている。

* 昭和 50 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 6 月 11 日 (Received June 11, 1979)

** 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University)

*** 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University, Yamadakami Suita 565)

**** 大阪大学大学院 (現: 日本鋼管) (Graduate School, Osaka University, Now Nippon Kokan K. K.)

Table 1. Oxygen and nitrogen content in Fe-Se and Fe-Te alloys.

Alloy	Se or Te content (wt%)	Oxygen content (ppm)	Nitrogen content (ppm)
Fe-Se	0.000	16	3
	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

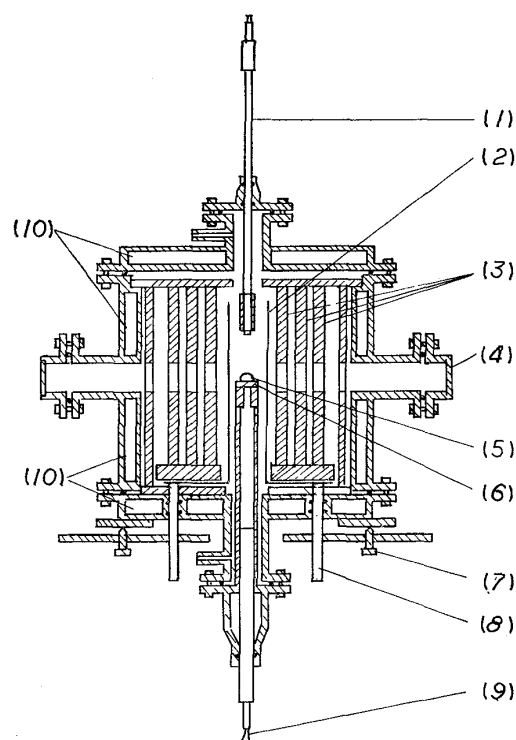


Fig. 1. Apparatus measurement of surface tension of molten iron alloy and contact angle on alumina. (1) Metal dropping assembly (2) Molybdenum heater (3) Alumina pipe (4) Observing window (5) Metal drop (6) Alumina plate (7) Leveller (8) Electrode (9) Thermocouple (10) Water jacket.

測定はあらかじめよく研磨したアルミナ板を炉の均熱部に相当する位置に置き、丸型水準器を用いてアルミナ板の水平を調整したのち、炉内を 10^{-2} ~ 10^{-3} mmHg に減圧する。所定の真空度に到達後浄化した H_2 ガスを導入し、1 h H_2 ガスを流したのち昇温をはじめる。測定温度に達するとメタル試料滴下装置を用いてアルミナ板上に静かに溶鉄を滴下し、滴下直後から溶鉄滴の形状を

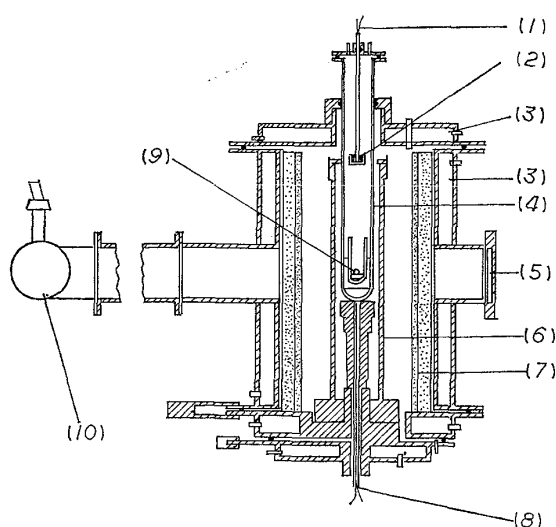


Fig. 2. Apparatus for measurement of surface tension of molten iron alloy (1) Thermocouple (2) Se or Te shots (3) Water jacket (4) Alumina reaction tube (5) X-ray film (6) Carbon heater (7) Alumina pipe (8) Thermocouple (9) Metal drop (10) X-ray source.

観察窓を通して写真撮影する。なお温度の測定はアルミナ板直下の W・5 Re—W・26 Re 熱電対によつて行つた。

3.2 Se および Te 蒸気を含む Ar 雰囲気中における測定

Se あるいは Te のような高温で蒸気圧の高い元素を含む溶鉄の表面張力の測定では溶鉄中の Se, Te 濃度と気相とが平衡に達しているかどうかが問題となる。そのために本研究では Se あるいは Te 粒を適当な温度に保つことによつて雰囲気中に所定の Se, Te 蒸気のポテンシャルを与えることができるような、高純度焼結アルミナ一端閉管 ($50\phi \times 40\phi \times 600$ l) 中の溶鉄滴の形状より表面張力を測定した。この場合管中の溶鉄滴の形状は透過 X 線によつて撮影した。装置の概略を Fig. 2 に示す。測定はまずアルミナ板を水平に置きその上に約 2 g の純鉄試料を置く。ついで粒状の Se, Te を管内上部にあるアルミナの皿の中に入れたのち Ar ガスで約 3 h 炉内雰囲気の置換を行う。置換後昇温を開始し、測定温度に到達後溶鉄滴と Se あるいは Te 蒸気とが平衡に達するように 30~40 min 間保持したのち、滴の形状を X 線撮影する。

なお管内気相中の Se あるいは Te の蒸気圧は Se, Te 粒子を入れたアルミナの皿を上下に移動し、Se, Te の温度を変化させることによつて調整した。Se, Te 粒の温度はアルメル・クロメル熱電対で、また溶鉄滴の温度は W・5 Re—W・26 Re の熱電対で測定した。

このようにして求めた滴の形状から BASHFORTH と

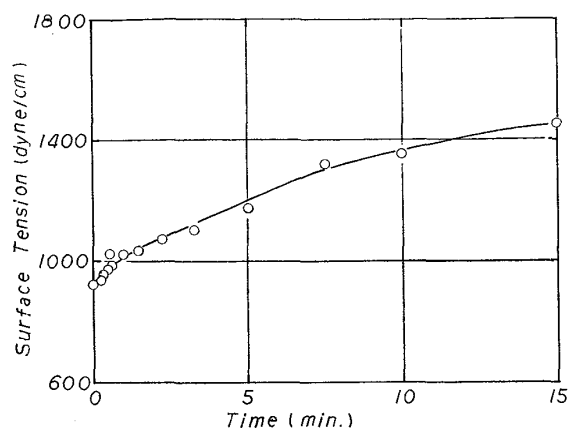


Fig. 3. Change in surface tension of molten Fe-0.247wt%Se alloy with time at 1600°C.

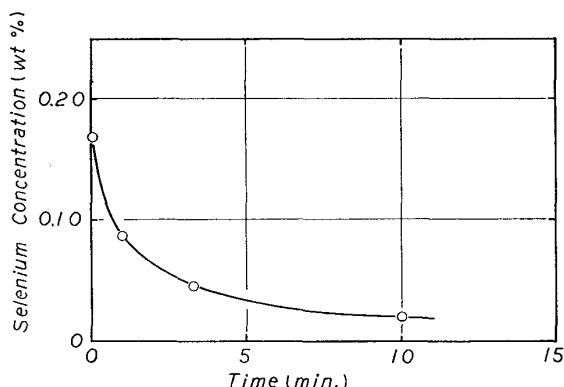


Fig. 4. Change in selenium concentration of molten Fe-0.247wt%Se alloy with time at 1600°C.

ADAMS の表を用い溶鉄の表面張力, 溶鉄-アルミナ間の接触角を算出した。

4. 結果と考察

H₂ 雰囲気中で行った測定結果の 1 例を Fig. 3 に示す。Fig. 3 から明らかなように溶融 Fe-0.247 wt%Se 合金の表面張力は時間の経過とともに急激に増大していることがわかる。この表面張力の急激な増大は溶鉄中の Se 濃度の減少に対応するものと思われる。そのため種々の時間で試料を急冷し Se の濃度を分析した結果を Fig. 4 に示す。Se の初期濃度 0.247 wt% は滴下直後に 0.176 wt% に減少し、5 min 後には 0.043 wt% になる。このように表面張力は時間の経過すなわち Se 濃度に大きく依存していることから、H₂ 雰囲気中の各試料の表面張力についていずれの値を採用するかが問題となるが、本研究においては滴下直後の表面張力、接触角の値を急冷凝固後の試料中の Se あるいは Te 濃度に対応する値として採用した。なお表面張力、接触角の測定誤差はそれぞれ ± 25 dyn/cm, $\pm 1.5^\circ$ の範囲にあ

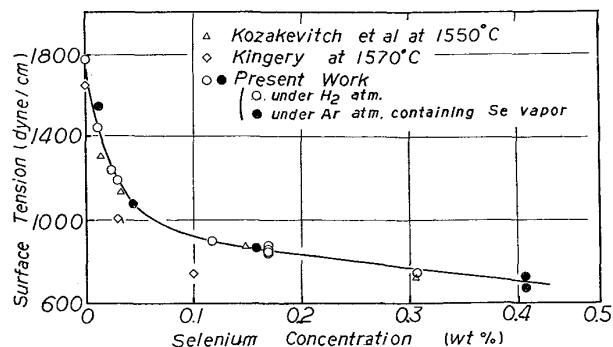


Fig. 5. Effect of selenium on the surface tension of molten iron at 1600°C.

った。

また X 線透過法による測定においては、表面張力の誤差は ± 50 dyn/cm であり、接触角については、用いたアルミナ板の形状が滴を安定させるため凹面状のものであったために求めることができなかった。

4.1 溶融 Fe-Se, Fe-Te 合金の表面張力

Fig. 5 に溶鉄の表面張力におよぼす Se の影響を示す。溶鉄の表面張力は Se の添加によつて 0.1 wt% Se までは急激に減少し、その後はゆるやかな減少を示す。Fig. 5 に示した本研究結果のうちで、○印は H₂ 雰囲気中でアルミナ板上に溶融 Fe-Se 合金試料を滴下した直後に得た結果から求めた値であり、●印は Se 蒸気を含んだ Ar 雰囲気中で溶解した純鉄試料が気相の Se 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、H₂ 雰囲気中で得られた表面張力の値もメタル中の Se 量に対応していると考えることができる。

溶融 Fe-Se 合金の表面張力については KOZAKEVITCH⁷⁾, KINGERY⁸⁾ らの報告があり、いずれの報告も Se は溶鉄に対して表面活性な性質を示すとされているが、本研究の結果も同様に Se は溶鉄の表面張力をいちじるしく減少させ、表面活性元素であることがあきらかとなった。

溶鉄の表面張力におよぼす Te の影響を Fig. 6 に示す。Fig. 6 からあきらかなように Te の添加によつて溶鉄の表面張力は急激に減少し、その影響は同一濃度 (wt%) では Se よりも大きい。また Se の場合と同様に、H₂ 雰囲気中の測定と Te 蒸気を含む Ar 雰囲気中の測定とは誤差範囲内で同一曲線上にあり、H₂ 雰囲気中の測定もその組成の表面張力を正當にあらわしていると考えることができる。溶鉄の表面張力におよぼす Te の影響については以前に KINGERY⁸⁾, KOZAKEVITCH⁷⁾ らによつて報告されている。KINGERY の報告では Te の添加による溶鉄の表面張力の低下は少なく、また KOZA-

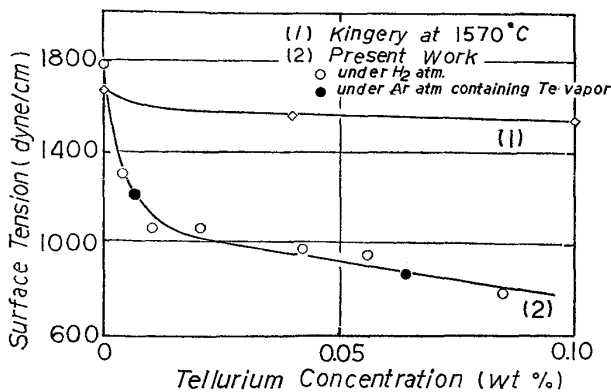


Fig. 6. Effect of tellurium on the surface tension of molten iron at 1600°C.

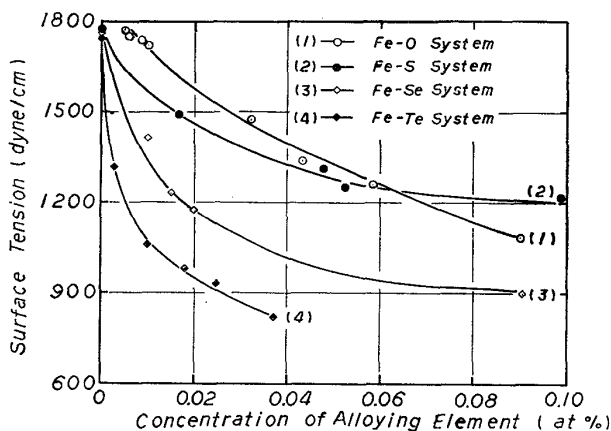


Fig. 7. Effect of alloying element on the surface tension of molten iron at 1600°C.

KEVITCH は Te 濃度が 0.254 wt% のみの測定結果にもとづき Te は溶鉄に対して表面活性元素として作用しているが、変化の傾向はあきらかでない。しかし従来溶融金属の表面張力におよぼす Te の影響は Sn⁹⁾, Cu¹⁰⁾, Co¹¹⁾ などの金属について報告されているが、いずれの場合も Te の表面活性元素としての作用が認められている。したがって溶鉄中の Te は本測定結果のごとく、溶鉄の表面張力をいちじるしく減少させ、表面活性元素として作用すると思われる。

本研究で得た溶融 Fe-Se 合金および溶融 Fe-Te 合金の表面張力の結果と、以前に報告した溶融 Fe-O 合金、溶融 Fe-S 合金の表面張力の結果とを Fig. 7 にまとめて示す。Fig. 7 からあきらかなように、溶鉄の表面張力は周期律表第 VI 族元素である O, S, Se, Te の添加によつていちじるしく減少しその影響は元素の原子番号の順に増加している。同様の傾向は溶銅の表面張力についても報告されている¹⁰⁾。

Fig. 7 の結果に GIBBS の吸着式を適用して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 2 に示す。Table 2 からあきらかなように、表面

Table 2. Excess surface concentration of alloying element and area per atom absorbed at metal surface.

System	Area per atom absorbed ($\text{\AA}^2$)	Excess concentration ($\text{mol}/\text{cm}^2 \times 10^{10}$)
Fe-O	7.2	23.0
Fe-S	11.2	14.9
Fe-Se	12.9	12.8
Fe-Te	15.0	10.4

における吸着占有面積は O の $7.2 \text{\AA}^2$ から Te の $15.0 \text{\AA}^2$ 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 O, S, Se, Te についてそれぞれ $1.1 \text{\AA}^2$, $3.4 \text{\AA}^2$, $4.3 \text{\AA}^2$, $5.9 \text{\AA}^2$ 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 $6.0 \text{\AA}^2$, $10.6 \text{\AA}^2$, $12.3 \text{\AA}^2$, $15.3 \text{\AA}^2$ となる。また表面層がそれぞれ Fe-O, Fe-S, Fe-Se, Fe-Te 構造の稠密面で形成されたとすれば、 $8.2 \text{\AA}^2$, $11.8 \text{\AA}^2$, $13.0 \text{\AA}^2$, $16.0 \text{\AA}^2$ となる。本研究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基に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 (本実験では $\pm 25 \text{ dyn/cm}$)、添加元素の分析精度等によつて大きな影響を受けると考えられるから、単純な陰イオンとして表面層を形成しているのか、あるいは Fe-O, Fe-S, Fe-Se, Fe-Te のような構造の稠密面が表面層を形成しているのかは本研究結果からだけではあきらかにすることはできない。

4.2 溶融 Fe-Se, Fe-Te 合金と固体酸化物との接触角、界面エネルギー

Fig. 8, Fig. 9 に溶融 Fe-Se, Fe-Te 合金とアルミナ間の接触角の値を示す。溶鉄とアルミナとの接触角は Se, Te の少量の添加によつて急激に増大し、その影響は Te の方がいちじるしい。Fig. 5, Fig. 6 の表面張力の値と Fig. 8, Fig. 9 の接触角の値とから YOUNG の式 (1) を用いて溶鉄とアルミナとの間の界面エネルギーが算出できる。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

ここで γ_{SV} : アルミナの表面エネルギー (750 erg/cm^2)²⁾, γ_{LV} : 溶鉄の表面エネルギー (erg/cm^2), γ_{SL} : 溶鉄とアルミナとの間の界面エネルギー (erg/cm^2), θ : 溶鉄とアルミナ間の接触角 (degree)

(1) 式によつて求めた界面エネルギーの値を以前に報告した溶融 Fe-O²⁾, Fe-S⁴⁾ 合金とアルミナとの界面エネ

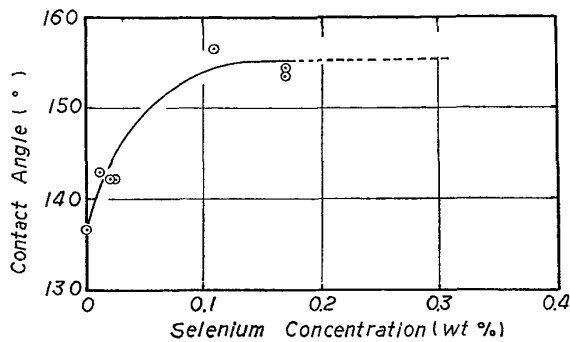


Fig. 8. Effect of selenium on the contact angle of molten iron on alumina at 1600°C.

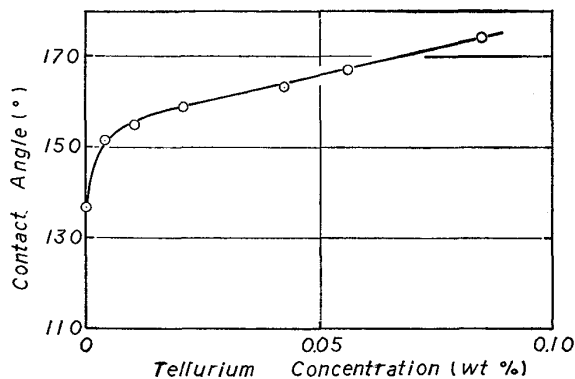


Fig. 9. Effect of tellurium on the contact of molten iron on alumina at 1600°C.

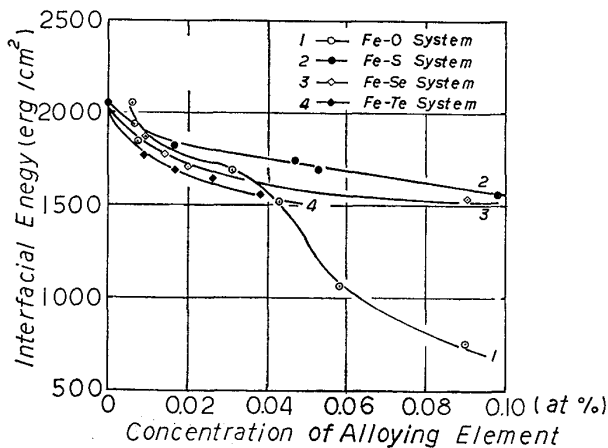


Fig. 10. Effect of alloying element on the interfacial energy between molten iron and alumina at 1600°C.

ルギの結果とともに Fig. 10 に示す。溶鉄とアルミナとの間の界面エネルギーは溶鉄中への Se, Te の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 Se よりも Te の方が大きい、表面張力への影響はどいちじるしくはない。各々の合金元素の影響は溶融 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 O 量の増加により、

Table 3. Excess interface concentration of alloying element and area per atom absorbed at metal/oxide interface.

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

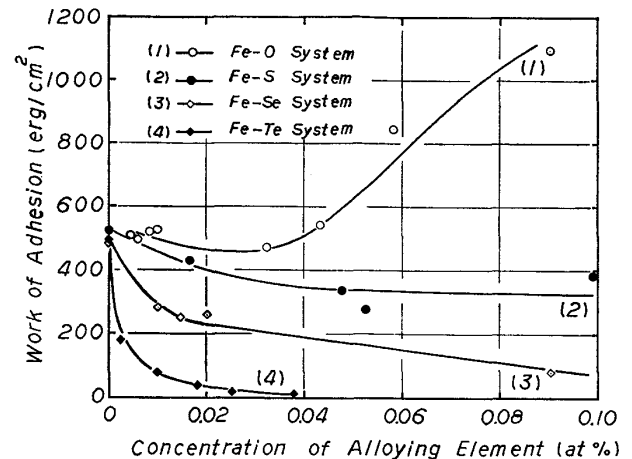
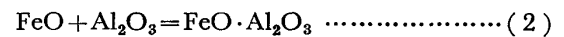


Fig. 11. Effect of alloying element on the work of adhesion between molten iron and alumina at 1600°C.

(2) 式の反応が生じ、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界なつた挙動を示すものと思われる。



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

今、Fig. 10 の界面エネルギーの値に GIBBS の吸着式を適用してそれぞれの界面過剰量、界面における占有面積を求めた結果を Table 3 に示す。溶融 Fe-O 合金/アルミナ系については (2) 式の反応が生じ、単分子層の吸着という条件を満足しないために GIBBS の吸着式の適用はせず計算は行わなかつた。Table 2 と Table 3 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。

一方、溶鉄合金とアルミナとの付着の仕事は (3) 式で表すことができる。

$$W_{\text{ad}} = \gamma_{\text{LV}} (1 + \cos \theta) \dots\dots\dots (3)$$

ここで W_{ad} : 溶鉄とアルミナとの付着の仕事 (erg/cm^2), γ_{LV} : 溶鉄の表面エネルギー (erg/cm^2), θ : 溶鉄とアルミナとの接触角 (degree)

(3)式に本研究で得た表面張力, 接触角の値を代入し, 付着の仕事求めた結果を Fig. 11 に示す. Fig. 11 からあきらかなように, 溶鉄とアルミナとの付着の仕事, W_{ad} , は溶鉄中に Se, Te を添加することによって急激に減少し, 特に Te 量が 0.086 wt% に達すると付着の仕事は 7 erg/cm² にまで減少する. また溶鉄中への O の添加は付着の仕事を増大させ, S はほとんど影響しない.

一般に酸化物 (アルミナ) の表面は酸素イオンで覆われていると考えられており¹²⁾, このような酸化物表面と溶融 Fe-X (S, Se, Te) 合金とが接触すれば接触界面は微視的には [Al-O]-Fe あるいは [Al-O]-X となっているものと思われる. Fig. 10 および Table 3 からわかるように, 溶鉄中の S, Se, Te のいずれも溶鉄とアルミナとの界面エネルギーを減少させ, 界面活性な性質をもつ. したがって溶鉄中の S, Se, Te の濃度が増加するにつれて溶鉄とアルミナとの界面は [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. 溶鉄中の S, Se, Te のいずれについても界面過剰量が表面過剰量よりも小さな値をとる. これは(4), (5), (6), (7)式の反応の生成自由エネルギー変化, ΔG (kcal/mol), を比較すればわかるように, FeO の ΔG が最も大きい負の値をとり次いで SO, SeO, TeO の順になつており, S, Se, Te のいずれよりも Fe が最も安定な酸化物を形成するために溶融 Fe-X (S, Se, Te) 合金とアルミナとの界面では S, Se, Te が界面活性であるにもかかわらず一部 Fe が存在することによるものと考えられる.

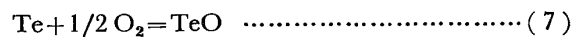


$$\Delta G_{\text{FeO}} = -34.0 (\text{kcal/mol}) \text{ at } 1600^\circ\text{C}^{14)} \dots (4)'$$



$$\Delta G_{\text{SO}} = -27.0 (\text{kcal/mol}) \text{ at } 1600^\circ\text{C}^{14)} \dots (6)$$

$$\Delta G_{\text{SeO}} = -18.5 (\text{kcal/mol}) \text{ at } 1600^\circ\text{C}^{14)} \dots (6)'$$



$$\Delta G_{\text{TeO}} = -15.4 (\text{kcal/mol}) \text{ at } 1600^\circ\text{C}^{14)} \dots (7)'$$

EBERHART ら¹³⁾は溶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, (8)式に示すような直線関係を得た.

$$W_{ad} = -a\Delta G + b \dots \dots \dots (8)$$

ここで a, b : 正の定数

本研究の測定は溶融 Fe-X 二元合金と酸化物 (アルミナ) との付着の仕事であり, EBERHART ら¹³⁾の報告は溶融純金属とアルミナ付着の仕事であること, および飽和状態であつても界面が完全には界面活性元素で占められているとはいえないために問題点もあるとは考えられるが

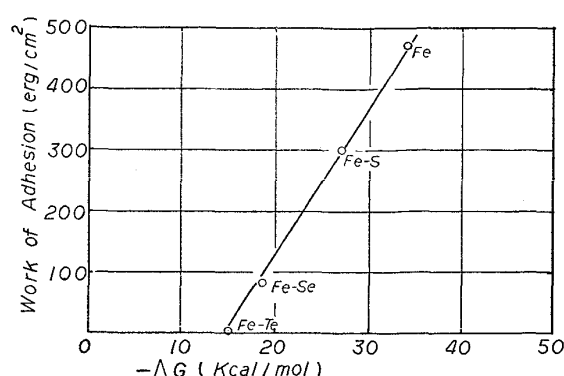


Fig. 12. Relation between work of adhesion between molten iron alloy and sintered alumina and standard free energy of oxide formation.

溶融純鉄とアルミナとの付着の仕事, 470 erg/cm², と界面が S, Se, Te では飽和していると考えられる時の付着の仕事, 300 erg/cm², 80 erg/cm², 7 erg/cm² とを(4)', (5)', (6)', (7)'式の生成自由エネルギー変化の値に対してプロットすると, Fig. 12 に示す直線関係が得られる. 本研究で得られた溶融純鉄とアルミナとの付着の仕事の値 (470 erg/cm²) は EBERHART らが用いた値 (661 erg/cm², 691 erg/cm² at 1550°C) よりも小さいが, すでに述べたように付着の仕事に対しては溶鉄中の O 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 (純度, 表面粗さなど) も影響をおよぼすために, 本研究結果と彼らの結果とを単純には比較できないが同一の条件でおこなつた本研究結果は直線関係となり, S, Se, Te 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. 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 Se, Te の影響を静滴法によつて 1600°C, 水素雰囲気中で測定した.

1) 溶鉄の表面張力は Se, Te のいずれの添加によつてもいちじるしく減少し, Se, Te は界面活性元素として作用する. 同一の at% で比較すると界面活性の程度は $\text{Te} > \text{Se} (> \text{S} > \text{O})$ の順になる.

2) 溶鉄とアルミナとの接触角は Se, Te のいずれの添加によつても増大し, その影響は Te の方が大きい. 一方 S は接触角の値にはほとんど影響せず O は接触角を減少させる.

3) 溶鉄とアルミナとの付着の仕事は S, Se, Te の添加によつて減少し同一 at% では $\text{Te} > \text{Se} > \text{S}$ の順になる. 一方 O は付着の仕事を増大させる.

文 献

- 1) 萩野和巳, 足立 彰, 野城 清: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1237
- 2) 萩野和巳, 野城 清, 越田幸男: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1380
- 3) 萩野和巳, 野城 清, 木梨貞夫: 鉄と鋼, 投稿中
- 4) 萩野和巳, 野城 清, 中川大隆: 鉄と鋼, 61 (1975), S 490
- 5) 萩野和巳, 野城 清: 鉄と鋼, 59(1973) S 112, S 113
- 6) K. OGINO, A. NISHIWAKI, K. NOGI, and T. KURACHI: Proc. of the fourth international conference on vacuum metallurgy p. 47
- 7) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: Mem. Sci. Rev. Met., 58 (1961) p. 517
- 8) W. D. KINGERY: J. Phys. Chem., 62 (1958) p. 878
- 9) P. A. POKROVSKI: Ukr. Fiz. Zh., 9 (1962) p. 845
- 10) K. MONMA and H. SUTO: Trans. JIM, 2(1961) p. 148
- 11) Yu. V. SVESHKOV et al: "Fizicheskaya Khimiya Granits Razdela Kontaktiruyushikh Faz", Naukova Dumka Kiev (1976), p. 71
- 12) たとえば P. KOZAKEVITCH: "Surface Phenomena of Metals", Society of Chemical. Ind. Monog. 28 (1968) p. 223
- 13) J. E. McDONALD and J. G. EBERHART: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965) p. 512
- 14) I. BARIN and O. KNACKE: "Thermochemical properties of inorganic substances," springer-verlag Berlin Heidelberg New York (1973)