

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO系, ZrO<sub>2</sub>-CaO系およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO系基板と溶鉄とのぬれ性

篠崎 信也\*・越田 暢夫\*<sup>2</sup>・向井 楠宏\*・高橋 芳朗\*<sup>3</sup>・田中 泰邦\*<sup>4</sup>

Wettability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, ZrO<sub>2</sub>-CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO Substrates with Molten Iron

Nobuya SHINOZAKI, Nobuo ECHIDA, Kusuhiro MUKAI, Yoshiroh TAKAHASHI and Yasukuni TANAKA

**Synopsis** : An attempt to clarify the clogging mechanism of immersion nozzle from the standpoint of wettability has carried out by preparing the following substrates: substrates of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>-CaO, which are main components of nozzle materials, substrates of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, main components of inclusions, and substrate of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO, reaction product by contact of inclusion with ZrO<sub>2</sub>-CaO nozzle. Contact angles between these substrates containing CaO or MgO lower than 20mass% and liquid irons were measured at 1873K.

In the cases using irons containing the same level of oxygen as molten steel for continuous casting, the following relations are obtained by comparing the values of contact angle obtained for each substrate ;

Contact angle : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO > ZrO<sub>2</sub>-CaO ≧ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO.

These results indicate qualitatively that the use of ZrO<sub>2</sub>-CaO refractory instead of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> refractory as immersion nozzle may lead to a retardation of adhesion of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inclusions to the refractory, though decrease in force of adhesion due to the observed changes in wettability is only about 30%.

**Key words** : wettability ; contact angle ; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO ; ZrO<sub>2</sub>-CaO ; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO ; inclusion ; liquid iron ; nozzle clogging ; adhesion.

## 1. 緒言

浸漬ノズルの閉塞現象について多くの研究がなされているが、それらの大部分は閉塞の原因となる非金属介在物の生成起源に関するものであり、閉塞現象の根本的な解明は十分であるとはいえない。そこで、浸漬ノズル内壁面への介在物の付着機構をノズル壁と溶鋼および介在物と溶鋼のぬれ性の観点から検討するための基礎研究として、溶鉄と数種類の酸化物系基板との接触角の測定を行った。

アルミニウム脱酸時の介在物の主成分はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であるが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と溶鉄との接触角についてはすでに多くの報告例<sup>1)~3)</sup>があるので、それらとの比較のために2, 3測定するにとどめた。そして、主に2種類の酸化物から成る基板と溶鉄との接触角を測定した。まず、RH, DHなどの脱ガス処理炉にMgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系耐火物が使用されている場合、脱酸剤として添加されたAlとの反応によりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やMgOを主成分とするスピネル系介在物が生成する<sup>4)</sup>ことから、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO系基板と溶鉄とのぬれ性に着目し、その接触角を測定した。次に、最近、浸漬ノズル内壁材にZrO<sub>2</sub>-CaO系の耐火物を使用したところノズル閉塞が抑制されたという報告<sup>5)6)</sup>がある

ので、ZrO<sub>2</sub>-CaO系基板と溶鉄との接触角を測定した。さらに、ZrO<sub>2</sub>-CaO系耐火物によるノズル閉塞抑制の理由として、耐火物とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>介在物との反応により低融点のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-ZrO<sub>2</sub>を生じるためであるとされており<sup>7)~10)</sup>、その際、一旦固体のカルシウムアルミネート (CaO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が中間物質として生成するという報告<sup>10)</sup>や、耐火物と低融点反応層の間にCaOを含む固体Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒の存在が観察されたという報告<sup>9)</sup>があることから、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO系基板と溶鉄との接触角を測定した。それぞれ主成分をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>あるいはZrO<sub>2</sub>として、MgOやCaOの含有量を変化させたときの接触角への影響を調べる。

## 2. 実験方法

### 2・1 試料の作製

鉄試料は、市販の電解鉄(約0.04mass%の酸素を含む)を8mm径、2.5gに加工して作製した。実験の目的によっては、それを脱酸したものも用意した。脱酸処理は、加工後の電解鉄をアルゴン-10%水素混合気流中で1500°Cに90min保持することにより行った。脱酸後の鉄中の酸素濃度は0.002

平成6年2月9日受付 平成6年7月8日受理 (Received on Feb. 9, 1994; Accepted on July 8, 1994)

\* 九州工業大学工学部 (Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology, 1-1 Sensui-cho Tobata-ku Kitakyushu 804)

\* 2 九州工業大学大学院生 (現:三菱自動車工業(株)) (Graduate Student, Kyushu Institute of Technology, now Mitsubishi Motors Corp.)

\* 3 九州工業大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu Institute of Technology)

\* 4 九州工業大学大学院生 (現:黒崎窯業(株)) (Graduate Student, Kyushu Institute of Technology, now Krosaki Corp.)

mass%程度であった。

基板試料については、粉末のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(純度99.99mass%以上), MgO(同99.0mass%以上), ZrO<sub>2</sub>(同99.8mass%以上), CaCO<sub>3</sub>(同99.0mass%以上)を目的組成に配合し、エタノールとともに攪拌後、乾燥、粉碎、プレス成形したものをAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO系の場合1873Kで、ZrO<sub>2</sub>-CaO系およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO系の場合1773Kで120min保持して焼結し、表面をJIS規格の仕上げ記号で▽▽▽まで研磨した。

## 2.2 装置

測定装置として前報<sup>2)</sup>と同じものを用いた。ランタンクロマイト発熱体を加熱源とする横型の電気抵抗炉であり、アルミナ炉芯管の両端はステンレス性の水冷フランジで密閉しており、炉内雰囲気制御することができる。

## 2.3 方法

実験手順は以下の通りである。まず鉄試料を基板の上に置き、それらを炉内中央に水平にセットする。炉内を真空にした後、雰囲気ガスを約4 cm<sup>3</sup>/s流しながら昇温する。測定温度(1873K)に達したら、一定温度に保持しながら液滴の形状を2.5min間隔で30minの間写真撮影する。昇温・降温速度はいずれも0.1K/sで行った。実験後、撮影した液滴の形状から、Utigardら<sup>1)</sup>が開発したプログラムによるコンピュータ解析により溶鉄と基板との接触角、溶鉄の表面張力を求めた。このときの読み取りによる誤差は、接触角において±0.5%、表面張力において±2%である。

実験はふたつの異なる条件下で行った。その概略をFig. 1に示す。条件1の低い酸素分圧を目的とした実験では、脱酸した鉄試料を用いてアルゴン-3%水素混合ガスを流し

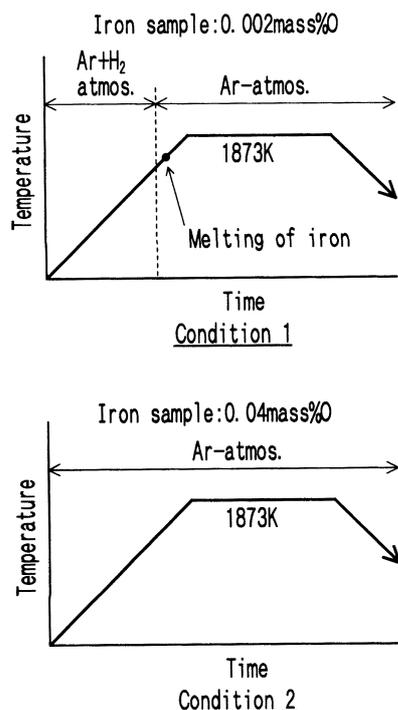


Fig. 1. Scheme of two types of experimental conditions.

ながら昇温し、鉄試料の溶解前に水素ガスの供給を止め、アルゴンガスのみを流しながら溶鉄滴の形状の写真撮影を行った。条件2では、未脱酸の鉄試料を用いて実験開始から終了まですべてアルゴン気流中で行った。

## 3. 結果および考察

1873Kにおける30minの測定終了時の全結果をTable 1に示す。W<sub>ad</sub>は、接触角と表面張力の値から(1)式により算出される基板と溶鉄の付着仕事である。

Table 1. Experimental results at 1873K.

Substrate	MO/mass%	Ex.Cond.	$\theta$ /deg	$\gamma$ /N·m <sup>-1</sup>	W <sub>ad</sub> /J·m <sup>-2</sup>	O/mass%		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1	135.4	1.740	0.502	0.0016		
		1	138.1	1.665	0.425	0.0013		
		2	101.6	1.214	0.970	0.0639		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	MgO 5	1	127.7	1.768	0.688	0.0017		
		2	119.9	1.359	0.683	0.0277		
		10	139.6	1.589	0.379	0.0016		
		10	127.4	1.417	0.556	0.0229		
		15	137.9	1.592	0.410	0.0014		
		15	132.1	1.412	0.465	0.0205		
		20	134.1	1.688	0.512	0.0022		
		20	139.7	1.457	0.346	0.0133		
		ZrO <sub>2</sub> -CaO	CaO 2	1	128.6	1.681	0.633	0.0090
				1	122.5	1.595	0.739	0.0095
2	104.1			1.287	0.974	0.0453		
5	120.2			1.772	0.880	0.0005		
5	123.2			1.549	0.700	0.0085		
5	103.2			1.339	1.034	0.0390		
7.4	114.2			1.860	1.098	0.0042		
7.4	117.3			1.655	0.897	0.0030		
7.4	118.4			1.646	0.864	0.0064		
7.4	2			105.9	1.406	1.020	0.0383	
10	117.2			1.803	0.978	0.0017		
10	113.1			1.660	1.008	0.0039		
10	2			111.8	1.244	0.783	0.0407	
15	118.2			1.787	0.942	0.0022		
15	119.5			1.900	0.965	0.0026		
15	2			108.0	1.275	0.880	0.0379	
20	131.8			1.779	0.594	0.0044		
20	136.7			1.702	0.464	0.0087		
20	2	120.6	1.209	0.593	0.0317			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO	CaO 5	1	123.4	1.672	0.751	0.0065		
		5	128.8	1.405	0.525	0.0322		
		10	115.2	1.706	0.979	0.0036		
		10	2	127.2	1.326	0.524	0.0269	
		15	112.7	1.704	1.046	0.0031		
		15	2	129.9	1.327	0.476	0.0311	
		20	112.7	1.704	1.046	0.0031		
		20	1	120.0	1.854	0.928	0.0000	

$$W_{ad} = \gamma(1 + \cos\theta) \dots\dots\dots (1)$$

表中には、実験終了後の鉄試料の酸素濃度も示す。

この結果をもとに、各種基板と溶鉄とのぬれ性について検討する。

### 3・1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO系基板と溶鉄のぬれ性

前述のように基板は自製のものであるので、ぬれ性の測定に使用する前にX線回折により結晶構造を同定した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉のみを焼結して作成した基板は、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>構造を有していることがわかった。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉に5, 10, 15mass%のMgO粉を混合すると焼結後 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量は減少し、かわりにスピネル構造のMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の量が増大した。そして、20mass% (39 mol%)のMgOの添加により焼結後に $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はほとんど検出されなくなり、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のみとなった。

1873Kでの30minの測定の間、条件1および条件2のいずれの場合にも接触角の値に変化はほとんど見られなかった。MgOを添加していないAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のみの基板の場合も同様であった。

接触角と基板のMgO含有量の関係をFig. 2に示す。低酸素分圧の条件1の場合、ばらつきはあるものの接触角へのMgO含有量の違いによる影響は見られない。なおこの場合、図中に示しているように測定終了後の鉄試料の酸素濃度は0.002mass%程度で、測定前の酸素濃度と比べて変化はない。一方条件2では、基板のMgO含有量が増すにつれて接触角は増大しており、測定後の鉄試料の酸素濃度は実験前よりもむしろ低下し、その低下量はMgO含有量が多いほど大きい。このように、接触角は基板の組成の影響を直接受けるというより、基板の組成の違いに起因する鉄中の酸素濃度の影響を受ける可能性があるため、接触角と鉄中の酸素濃度の関係を調べる必要がある。

接触角と鉄中の酸素濃度の関係をFig. 3に示す。鉄中の酸素濃度が0.002~0.003mass%と低い領域では、基板のMgO含有量に関係なく接触角は市販のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板の場合<sup>2)</sup>とよく一致している。また、酸素濃度0.01mass%以上の範囲では

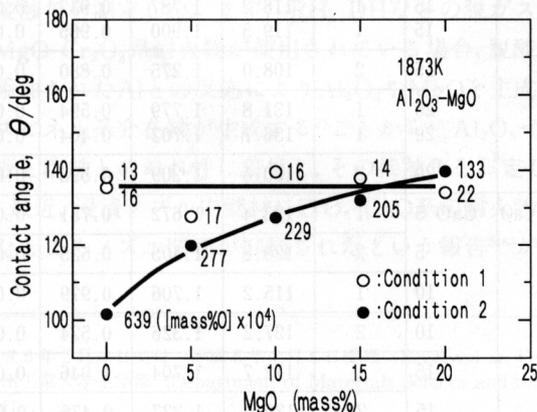


Fig. 2. Relation between contact angle and MgO content of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO substrates.

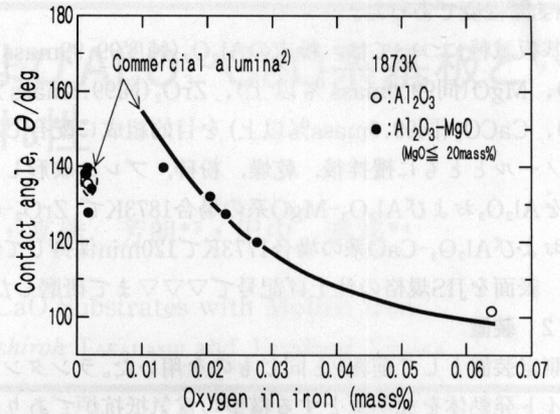


Fig. 3. Relation between contact angle and oxygen content of iron in cases using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO substrates.

酸素濃度の増加にともなって接触角は減少しており、これも市販のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板の場合<sup>2)</sup>とよく一致している。このことから、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO系基板は一括して溶鉄とのぬれ性を評価でき、その際鉄中の酸素濃度が重要な因子であることがわかる。

条件2でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO系基板を用いた場合に溶鉄の酸素濃度が低くなった原因を明らかにするために以下の実験と検討を行った。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10mass%MgO基板と溶鉄とを150min接触させた後の基板断面の反射電子線像および同じ場所のEPMA分析結果をFig. 4に示す。実験前には、基板は $\alpha$ -

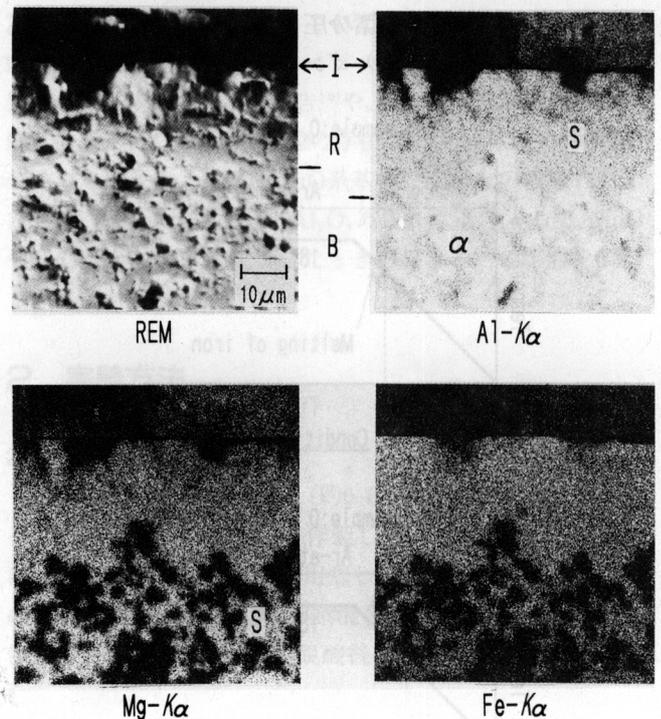


Fig. 4. Reflected electron and X-ray images of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10mass%MgO substrate after contact with liquid iron containing oxygen about 0.04mass% under argon atmosphere. I: interface, R: reaction layer, B: bulk of substrate, S: spinel,  $\alpha$ :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネルの粒子から成っているが、この図からわかるように実験後には鉄との界面全域にFe, MgおよびAlを含む反応層(X線回折から(Fe, Mg)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネルと判断される)が生成しており、それ以外に基板内部のMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネル粒内にもFeが確認される。溶鉄から基板内部のMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネル粒内へFeが拡散したものとと思われる。Feとともに溶鉄中の酸素が基板内部へ拡散したために、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO系基板を用いた場合の実験後の鉄試料の酸素濃度はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板の場合よりも低くなったことが考えられる。そして、基板のMgO量が増すほど溶鉄中の酸素濃度が低い理由として、Feと酸素とが拡散侵入しやすいMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>粒の割合が多いことによると考えられる。さらに追加実験を行ったところ、溶鉄中の酸素濃度の低下は1873Kに達するまでの間に起こっていることが確認され、接触角の測定中溶鉄の酸素濃度に大きな変化は生じていないことがわかった。このことは、30min間の測定中に接触角の値に変化がなかったこととよく対応している。

### 3・2 ZrO<sub>2</sub>-CaO系基板と溶鉄のぬれ性

ZrO<sub>2</sub>-CaO系基板を用いた場合、条件1での測定中に接触角の値が10deg前後低下した。従来研究<sup>12)</sup>においてもこの現象が見られるが、その原因については明らかにされていない。今回、凝固後の鉄試料を分離したあとの基板表面に薄く変色した領域が見られたのでX線回折およびEPMA分析により調べたところ、実験前後の結晶構造の変化や明らかな反応層の生成などは認められなかった。しかしながら、界面から基板内部のマトリックス中へFeの拡散が起こっており、現在接触角の経時変化との関係について検討中である。現時点では、測定末期にはほぼ一定となった接触角の値をもとに考察を進める。

Fig. 5は基板のCaO含有量と接触角との関係であり、接触角に対して基板のCaO含有量の違いによる影響が見られる。X線回折によると2mass%CaOの基板は単斜晶と立方晶のZrO<sub>2</sub>、5, 7.4, 10mass%CaOの基板は立方晶ZrO<sub>2</sub>、15, 20mass%CaOの基板は立方晶ZrO<sub>2</sub>とCaZrO<sub>3</sub>から成っており、

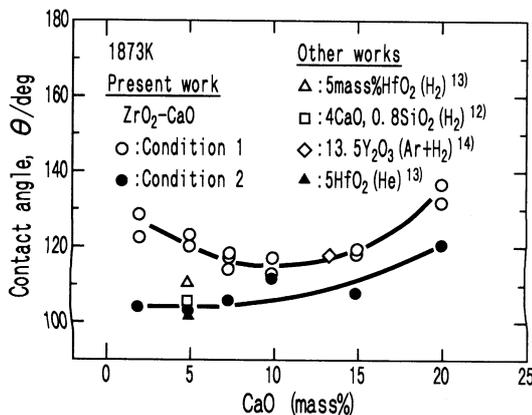


Fig. 5. Relation between contact angle and CaO content of ZrO<sub>2</sub>-CaO substrates.

実験後でもこの結晶の構成に変化は見られなかった。溶鉄の酸素濃度が0.01mass%以下の場合(条件1)、10mass%CaOの基板、すなわち立方晶ZrO<sub>2</sub>の基板において溶鉄とのぬれ性がよいことがわかる。図中に、5mass%のHfO<sub>2</sub>を含むZrO<sub>2</sub>と溶融アームコ鉄との水素雰囲気中での接触角<sup>13)</sup>、および4mass%CaO, 0.8mass%SiO<sub>2</sub>を含む94mass%ZrO<sub>2</sub>と溶鉄との水素雰囲気中での接触角<sup>12)</sup>を併記する。溶鉄の組成、特に酸素濃度が明らかでないので直接の比較はできないが、本研究結果よりも低い接触角となっている。前報<sup>14)</sup>の13.5mass%のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で安定化した市販のZrO<sub>2</sub>と約0.005mass%の酸素濃度の溶鉄との接触角は、本研究結果とよく一致している。

一方、溶鉄の酸素濃度が0.03~0.04mass%の場合(条件2)、基板にCaZrO<sub>3</sub>が存在すると接触角は増大する。Humenikら<sup>13)</sup>の5mass%のHfO<sub>2</sub>を含むZrO<sub>2</sub>と溶融アームコ鉄とのヘリウム雰囲気中での接触角の値は、本研究結果とよく一致している。

以上より、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO系基板の場合と異なり、ZrO<sub>2</sub>-CaO系では接触角に対して溶鉄中の酸素濃度だけではなく基板組成そのものも影響する。

### 3・3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO系基板と溶鉄のぬれ性

1873Kでの30minの測定の間、条件1および条件2のいずれの場合にも、接触角の値に変化はほとんど見られなかった。

基板のCaO含有量と接触角との関係をFig. 6に示す。溶鉄の酸素濃度が低い条件1の場合、基板へのCaO添加により接触角は低下する。X線回折によると、5mass%CaOの基板はα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCaO・6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の2種類の結晶から、10, 15, 20mass%CaO基板はCaO・6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCaO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から成っており、α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒がCaO・6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やCaO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にとって代わるにより、溶鉄とのぬれ性が向上することになる。

溶鉄の酸素濃度が約0.03mass%と高い条件2の場合、基板にCaOを添加しても接触角に影響は見られない。図中0mass%CaOのデータとして、0.03mass%の酸素を含有する

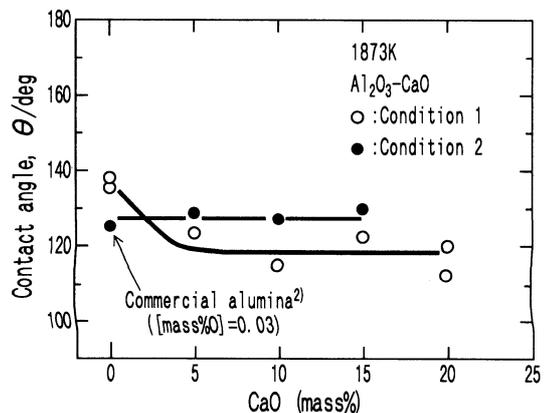


Fig. 6. Relation between contact angle and CaO content of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO substrates.

溶鉄と市販 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板との接触角<sup>2)</sup>を引用している。実験後、0, 5, 10, 15mass%CaOの場合とも界面に反応層が見られたので、X線回折、EPMAにより分析を行った。その結果、反応層はCaをわずかに含むハーシナイト( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ )であることを確認した。溶鉄と接触している面がハーシナイトであったため、基板へのCaO含有量の違いにもかかわらずほぼ同じ接触角の値が得られたものと推察される。

### 3・4 めれ性とノズル閉塞の関係

以上の3種類の基板と溶鉄との接触角の測定結果をまとめてFig. 7に示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -溶融金属間において、金属の酸素濃度が0.005~0.01mass%へ増加するにつれ接触角は一旦増大し、さらに酸素が増すと接触角は低下するといういくつかの報告<sup>3)15)</sup>がある。高酸素濃度での接触角の低下は酸素が表面活性であることに起因し、低酸素濃度での低い接触角の値は $\text{Al}_2\text{O}_3$ の解離によるものと推定されている。そこで本測定結果を溶鉄の酸素濃度0.01mass%でふたつの領域に分離して比較検討する。

溶鉄の酸素濃度が0.01mass%以下の低酸素の領域では、基板によって接触角に差が見られる。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO系基板( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板含む)の場合に接触角はもっとも大きく、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO系基板の場合にもっとも小さい。 $\text{ZrO}_2$ -20mass%CaOのデータを除けば接触角の大小関係は $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO系基板( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板含む) >  $\text{ZrO}_2$ -CaO系基板  $\cong$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO系基板の順である。

溶鉄の酸素濃度が0.01mass%以上の領域では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO系基板市販の接触角が他の基板に比べて若干高い値を示しているが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板を用いた場合の接触角<sup>2)</sup>と溶鉄の酸素濃度の関係を表す線に3種類の基板の結果ともほぼ一致している。自製の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO系基板、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO系基板の場合にはいずれも界面に $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ あるいは $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ といったFeを含むスピネル構造が反応層として生成しており、市販 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板の場合<sup>2)</sup>にも界面に $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ が存在していたことから、市販 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板と同程度の接触角が得られたことは妥当である。

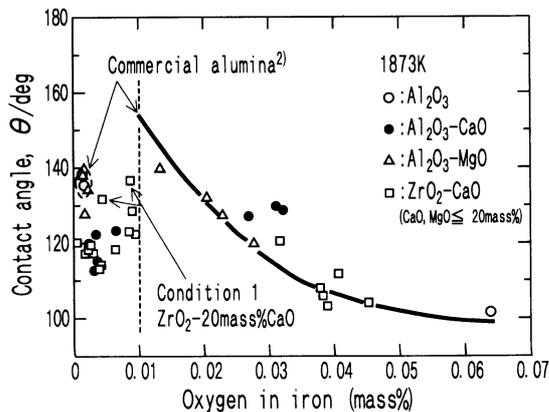


Fig. 7. Comparison of contact angles obtained for various substrates.

$\text{ZrO}_2$ -CaO系基板の場合には界面反応の有無など不明な点が残されており、他の基板と一律に比較することはできない。一般に、酸化物の表面には酸素イオンが存在し、内部の金属イオンと強く結合していると考えられている。金属イオン半径が大きい場合には表面の酸素イオンを酸化物内部に向かって引きつける力が弱く、このような表面においては溶融金属との相互作用は大きくなる。 $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ に比べてイオン半径が大きい $\text{Ca}^{2+}$ で構成されるCaOは金属との相互作用が大きく、付着の仕事も大きい<sup>16)</sup>。条件1において $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO系基板で低い接触角が得られたこと、また条件2の $\text{ZrO}_2$ -CaO系基板においても界面反応層の生成した他の基板と同程度の低い接触角が得られたことの原因として、これらの基板には大きな金属イオン $\text{Ca}^{2+}$ が存在していることが考えられる。

Singh<sup>17)</sup>は介在物と溶鋼とのめれ性に着目して介在物の堆積機構を提唱している。最近では内村ら<sup>8)</sup>が、鋼中に懸濁したアルミナ介在物と溶鋼のめれ性が介在物のノズル内壁付着に関与すると発表している。彼らの考え方を参考にして、めれ性とノズル内壁への介在物付着の関係を表す概略図をFig. 8に示す。考察を単純化するためにノズル内壁の表面は平滑であり、介在物は球状であると仮定する。ガス相は多孔質の内壁の凹部に大気を取り残されること、ノズル成分と介在物とのガス生成反応、介在物の付着の際表面張力によるノズル壁-介在物間隙からの溶鋼の後退などに起因する。 $\theta$ はノズルと溶鋼との接触角、 $\theta'$ は介在物と溶鋼との接触角である。

Fig. 8で、 $\theta$ や $\theta'$ が小さいほど溶鋼はノズルと介在物あるいは介在物と介在物との間に浸入しやすくなる。 casting時の溶鋼の酸素は低レベルであるので、Fig. 7の0.01mass%以下の酸素濃度範囲で検討すると、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO系のものより接触角の小さい $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO系や $\text{ZrO}_2$ -CaO系の方がこの条件をより満足している。このことから、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系浸漬ノズルに代わって $\text{ZrO}_2$ -CaO系ノズルを使用すれば $\text{Al}_2\text{O}_3$ や

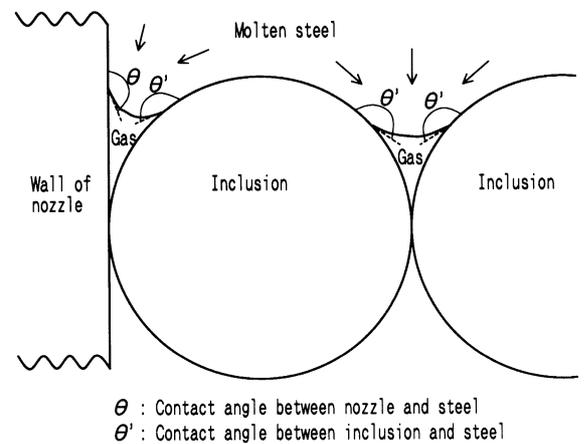


Fig. 8. Scheme of adhesion mechanism of inclusions to immersion nozzle.

MgOから成るAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系介在物のノズルへの付着や焼結を抑制することができる。ZrO<sub>2</sub>-CaO系ノズルとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系介在物との反応により生成すると考えられるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO系物質<sup>9)10)</sup>はほぼ球形の固体である<sup>9)</sup>とされており、この場合にもFig. 8のモデルを適用することができる。この反応生成物はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系介在物よりも溶鉄とぬれやすいためノズルとの間に溶鉄が流入しやすく、ノズルから分離される可能性が増すことになる。同様にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO粒同士あるいはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系介在物との凝集も抑制される。

松本ら<sup>18)</sup>は、浸漬ノズル耐火物への介在物付着機構に関わるいくつかの要因について検討している。彼らもひとつの要因としてぬれ性を挙げており、モデル計算により $\theta$ や $\theta'$ の低下が付着力(介在物が溶鉄の表面張力によって耐火物側に押しつけられる力)の軽減に有利であることを証明している。しかしながら、松本らのモデル計算を参考にすると、 $\theta$ や $\theta'$ が本研究結果のようにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO系の場合の約135 degから、ZrO<sub>2</sub>-CaO系やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO系の120deg程度へ低下しても、付着力は $2.3 \times 10^{-5}$ Nから $1.6 \times 10^{-5}$ Nへと30%程度低下するだけで大幅な減少は期待できないようである。

以上のことから、ZrO<sub>2</sub>-CaO系ノズルを使用することによる介在物付着の抑制効果については、ぬれ性の観点から定性的な説明が可能であるものの、ぬれ性の改善が介在物の付着抑制に対して絶対的な要因であるか否かについては、なお今後の研究を待たなければならない。

#### 4. 結言

浸漬ノズルの閉塞現象をぬれ性の観点から検討するために、溶鉄とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO系, ZrO<sub>2</sub>-CaO系, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO系基板との接触角を1873Kで測定した。基板のMgOあるいはCaOの含有量は20mass%以下とした。得られた結果を以下に示す。

(1) 溶鉄とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO系基板との接触角は、鉄中の酸素濃度が約0.002mass%と低いとき基板のMgO含有量の影響を受けずほぼ一定である。鉄中の初期酸素濃度が約0.04mass%と高いとき、溶鉄中の酸素がFeとともに基板中へ拡散し、溶鉄の酸素濃度が低下する。その結果、溶鉄とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO系基板との接触角は基板のMgO含有量によらず溶鉄の酸素濃度によって整理でき、酸素濃度が増すほど接触角の値は低下する。

(2) 溶鉄とZrO<sub>2</sub>-CaO系基板との接触角は、溶鉄の酸素濃度が約0.01mass%以下のとき、基板のCaO含有量が10mass%程度まで増すにつれ接触角の値は一旦低下し、さらにCaO含有量が増すと増大する。溶鉄の酸素濃度が約0.04mass%と

高いとき、接触角の値はCaO含有量が15mass%まではほぼ一定であるが、20mass%含有することにより増大する。

(3) 溶鉄とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO系基板との接触角の値は、鉄中の酸素濃度が約0.002mass%と低いとき、基板にCaOが5mass%でも含有されることによりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板の場合より小さくなり、それ以上CaOが含有されてもほぼ一定である。溶鉄の酸素濃度が約0.03mass%と高いとき、CaO含有量が5~20mass%の範囲で接触角の値はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板と同程度である。

(4) 溶鉄と各種基板との接触角を溶鉄の酸素濃度が0.01mass%以下の範囲で比較すると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO系>ZrO<sub>2</sub>-CaO系 $\cong$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO系となる。この結果より、浸漬ノズル内壁材としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系に代えてZrO<sub>2</sub>-CaO系耐火物を使用することにより介在物の付着が抑制されるという現象を、ぬれ性の観点から定性的に説明することができる。しかしながら、接触角の低下による付着力の減少の割合は30%程度と見積もられ、ぬれ性の改善が介在物の付着抑制に対する主要因であるか否かについては今後の検討課題である。

終わりに、本研究は恵良秀則氏、和才京子氏(九州工業大学)、増田竜彦氏(黒崎窯業)、坂元明彦氏(大光炉材)、学生の高橋伸行君、佐藤洋一君、小川俊文君ほか多くの方々のご協力のもとに行われたことを記し、感謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) 荻野和巳, 野城 清, 越田幸男: 鉄と鋼, **59** (1973), p.1380
- 2) 田中泰邦, 篠崎信也, 向井楠宏: 耐火物, **44** (1992), p.58
- 3) K.Nakashima, K.Takihira, K.Mori and N.Shinozaki: Mater. Trans. JIM, **33** (1992), p.918
- 4) 鎌取英宏, 大河平和男, 土田宗弘: 材料とプロセス, **3** (1990), p.1215
- 5) 関野一人, 布袋屋道則, 高橋 明, 浜名孝年, 阪根武良, 笠井宣文: 材料とプロセス, **4** (1991), p.218
- 6) 田中和明, 丸木保雄, 三原寛信, 荻林成章, 内村光雄: 材料とプロセス, **4** (1991), p.220
- 7) 村上 洋, 鈴木幹雄, 宮原 忍, 高杉英登, 森 孝志: 材料とプロセス, **3** (1990), p.1217
- 8) 内村光雄, 荻林成章, 山口紘一, 本間博行, 山口福吉: 材料とプロセス, **4** (1991), p.219
- 9) 内村光雄, 荻林成章, 清瀬明人, 水越大二郎: 材料とプロセス, **4** (1991), p.1231
- 10) 横山洋一, 西川正美, 坂本良一: 耐火物, **44** (1992), p.436
- 11) T.Utigard and J.M.Toguri: Met. Trans., **16B** (1985), p.333
- 12) 荻野和巳, 足立 彰, 野城 清: 鉄と鋼, **59** (1973), p.1237
- 13) M.Humenik and W.D.Kingery: J. Amer. Ceram. Soc., **37** (1954), p.18
- 14) 瀧内直祐, 谷口貴之, 田中泰邦, 篠崎信也, 向井楠宏: 日本金属学会誌, **55** (1991), p.180
- 15) 荻野和巳, 泰松 齊: 日本金属学会誌, **43** (1979), p.871
- 16) 野城 清, 岩本信也, 荻野和巳: 日本金属学会会報, **31** (1992), p.278
- 17) S.N.Singh: Metall. Trans., **5** (1974), p.1974
- 18) 松本 洋, 植村健一郎, 高橋正光: 日本学術振興会19委鋼中非金属介在物小委員会資料76, (平成4年)