

液滴法による鑄鉄溶湯と黒鉛の接触角測定

藤川貴朗* 村川 悟* 金森陽一*

Wetting Properties between Molten Cast Iron and Graphite

by Takao FUJIKAWA, Satoru MURAKAWA, and Yoichi KANAMORI

The wettabilities of molten cast iron and graphite were studied by the contact angle measurement of the sessile drop method. The measurement experiments were done at 1473 K in the vacuum atmosphere (10^{-3} Pa). The effects of the addition of Sulfur, Titanium, Aluminum and spheroidizing (Mg) on the contact angle were examined. Polycrystal graphite and Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) were used. Sulfur, titanium decreased the contact angle. On the other hand, aluminum and spheroidizing increased that, and also it made a difference with the values of Polycrystal graphite and HOPG graphite small.

Key Words: contact angle, molten cast iron, Polycrystal graphite, Highly Oriented Pyrolytic Graphite

1. はじめに

鑄鉄溶湯と黒鉛の界面張力は、鑄鉄の凝固現象に大きな影響を及ぼす重要な因子である。黒鉛の核生成にとっては、均質核生成、不均質核生成のいずれの場合であっても、核生成の臨界核の大きさに直接影響を及ぼす¹⁾。その後の成長においては、球状黒鉛や片状黒鉛などの黒鉛形態を決める因子でもあり²⁾、片状黒鉛のような共晶組織の形成理論³⁾にも黒鉛とオーステナイトおよび溶湯間の接触角が式中に現れる。また、鑄鉄中のピンホールなどの欠陥の生成にも本質的に重要⁴⁾であろうし、型砂との接触により鑄肌の状態を左右することもある⁵⁾。しかし、界面張力は、このように重要な因子であるものの、その測定は実際にはなかなか困難であり、研究者によって測定値は大きくばらついて報告されている。測定原理には様々な方法⁶⁾があるが、いずれにしても方法そのものに起因する測定の実際上の問題があることもその理由であろう。さらに鑄鉄は複雑な組成の合金で

あることや、溶湯処理などの界面張力を変化させる要因があるので、いっそう測定が難しい。そこで、本実験では液滴法を用いて、鑄鉄溶湯と黒鉛の接触角測定を試みた。具体的には、この接触角測定に際して、測定時の保持時間、保持温度などの実験上の要因を調べて測定条件を確立し、溶湯の表面張力に大きな影響を及ぼす硫黄とチタンおよびマグネシウムによる球状化処理の効果を確認することとした。

2. 実験方法

2. 1 実験装置

図1に接触角測定実験に用いた装置の概観を示す。装置は真空ベルジャーと制御系からなっている。真空ベルジャー内は、円筒形の黒鉛製発熱体を3重のタンタル保護板で取り囲んだ構造になっており、円筒の両端が開放されているので両端から水平方向のランプとビデオカメラにより熔融液滴の形状を測定できる。また、プラチナヒータを有する試料ホルダを使って、懸滴法による実験が出来る構造を持っているが、本実験では使用しな

* 金属研究室研究グループ

かった。図2の詳細に示すように、黒鉛製保持台の上に黒鉛基板を置き、試料はさらにその上に置いた状態で溶融される

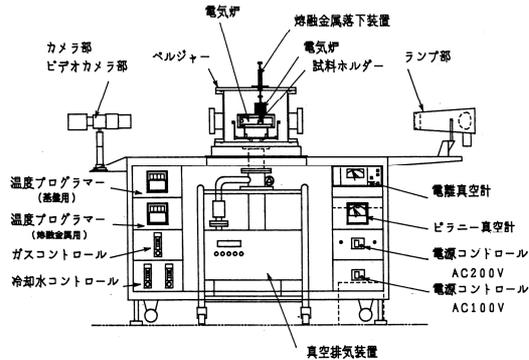


図1 実験に用いた装置の概観

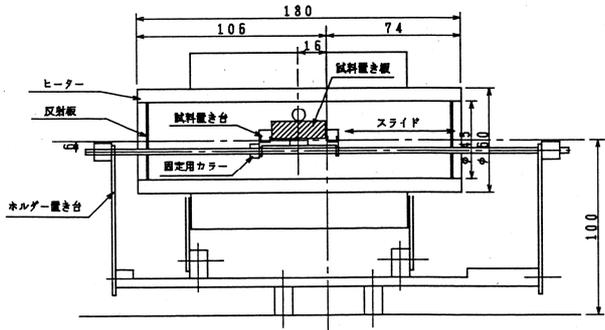


図2 測定部詳細

制御系は、黒鉛製発熱体とプラチナヒータの温度制御装置、ガスコントロール装置（ベルジャー

内の Ar ガス置換に用いる)、冷却水コントロール装置（ベルジャー外部と発熱体指示部、油拡散ポンプの冷却の2系統)、真空排気装置からなる。真空度の測定は、メインバルブ直前の電離真空計によってベルジャー内部の真空度測定と、ロータリーポンプ直後のピラニー真空計の2つで行った。油拡散ポンプ系統は本体に宙づり構造になっており、ロータリーポンプは本体部から独立して接続されているので振動は測定部に伝わらない。

2. 2 試料の溶製

本実験に用いた試料は、トランプエレメントが鉄の铸造特性に及ぼす影響を調べた実験で溶製した鉄試料の引張試験片から切り出したものである。原材料として、高純度鉄、高張力鋼板、フェロシリコン、フェロマンガ、フェロホスホルを用いて溶製し、フェロサルファーあるいはフェロチタンを添加した。球状化処理は 4%Mg 合金で行い、一部フェロアルミニウムを添加した。それぞれの原材料組成は、前報告⁷⁾を参照された。

ねずみ鉄は、アルミナるつぼを用いた高周波溶解炉で、40kg の溶湯を溶解し、溶湯温度が 1723K に到達した時点で所定量のフェロサルファーあるいはフェロチタンを添加し、10 min 保持したあと出湯して、1623K で横型の径 30 mm の丸棒に铸込んだ。

球状黒鉛鉄は同量の溶湯を 1753K で 10min 保持後サンドイッチ法で球状化処理し、1623K でシェル鑄型製のノックオフ試験片に铸込んだ。

表1 試料の化学組成 (mass%) (O, N のみ ppm)

No.	C	Si	Mn	P	S	Mg	Ti	Al	O	N
MC1N	3.59	2.05	0.27	0.025	0.021	-	-	-	8.4	41.0
MC5N	3.54	2.20	0.26	0.024	0.10	-	-	-	10.1	44.5
MD1N	3.58	2.05	0.27	0.018	0.020	-	0.027	-	9.3	45.1
MD3N	3.55	2.10	0.25	0.018	0.021	-	0.105	-	19.7	54.5
DA1	3.89	2.71	0.33	0.014	0.002	0.034	-	0.023	(1 ~ 2) * 26.5	
DA4	3.89	2.80	0.33	0.016	0.002	0.032	-	0.16	(1 ~ 2) * 21.4	

*実験上問題を含むので参考値

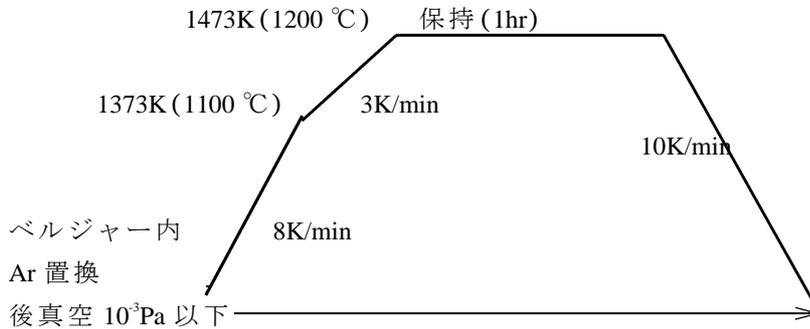


図3 溶解プログラム

それぞれ引張試験を行った後、試験片チャック部を縦方向に4分割に切断し、それぞれから径5mmの丸棒に切削加工し、さらに高さ5mmに切断したものを測定に供した。これは試料の切り出し位置による化学組成のばらつきを避けるためである。試料重量は0.6gである。

黒鉛基板は15mm角2tの多結晶黒鉛基板と、12mm角2tの熱分解黒鉛基板を用いた。多結晶基板は結晶方向不定である。熱分解黒鉛を高温で圧縮して基底面を整理させたHOPG黒鉛基板は、黒鉛の基底面が基板表面となす角度 $1.2^\circ \pm 0.2$ のモノクロメータグレードのものとした。試料の化学組成を表1に示す。

2. 3 接触角測定実験の溶解プログラム

図3に接触角測定実験の溶解プログラムを示す。これは、後に述べる実験条件の検討により、採用したものである。

試料を黒鉛基板上にセットし、ベルジャー内をいったん真空粗引きしたあとArガスで置換した。再び真空引きし、 10^3Pa 以下になった時点から加熱を開始した。1323Kまで8K/minで昇温し、その後3K/minで1473Kまで昇温し、温度保持しながら接触角を測定した。試料は1443K(1170°C)付近で溶融する。炉温制御は、黒鉛基板の直下の保護管中のR熱電対により直接制御した。

2. 4 接触角測定

試料は、CCDカメラによって図4のようにデジタル画像化されてパソコンに記録される。試料溶融直後から1minおきに測定を開始し、試料温度が1443Kに到達したあとも測定の間隔を適時延ばしながら続けて記録した。保持時間は、溶融直後から1620sまでとした。ただし予備の実験として、4620sまで保持を続けて時間の影響を

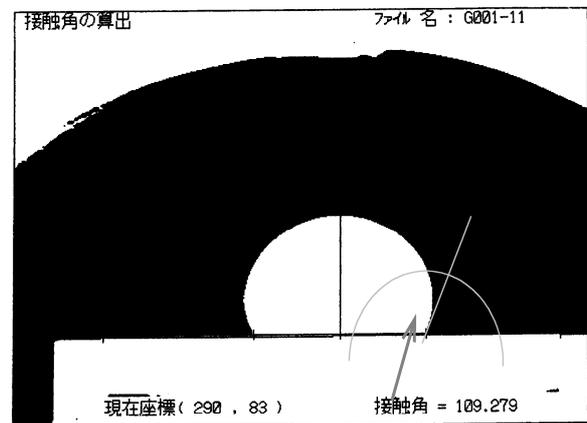


図4 試料のデジタル画像

調べた実験と、3K/minの昇温速度で1533K(1260°C)まで昇温した実験を行った。溶湯と黒鉛基板の接触角 θ は明珍らの方法(1)式⁹⁾に従って、パソコン上で計測した。ここで h は液滴の高さ、 α は液滴の黒鉛基板との接触長さである。

$$\theta = 2\text{tan}^{-1}(2h/\alpha) \dots (1)$$

測定回数は各試料あたり3回行い、その平均値をもって最終的な接触角として示した。

3. 実験結果および考察

3. 1 接触角測定における温度保持時間および保持温度の影響

図5,6にMCIN試料、基板が多結晶黒鉛の場合において、接触角に及ぼす保持時間と温度の影響を示す。接触角は溶融直後1447Kでは 120° と大きい、その後急速に縮小して、 $96 \sim 97^\circ$ 付近となった。溶融後360sで最小値を示すが、このとき温度はまだ1473Kに達していない。そして、600s後に温度は1473Kに達した。接触角は、その後保持時間を延長してもほとんど変化し

ないか若干の拡大であるので、600 s あるいは次の測定点である 720 s をもって代表値とした。試料の熔融前径が 5 mm であり、測定時点の液滴基

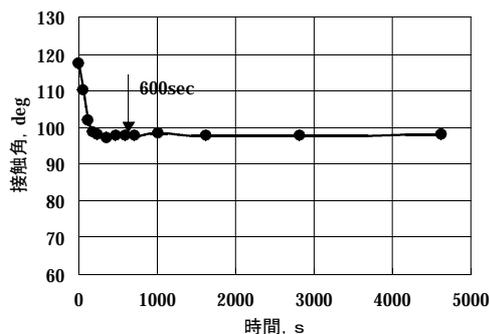


図5 接触角の測定結果に及ぼす保持時間の影響 (MC1N)

板との接触径はそれより大きいので、本測定の場合はやや前進接触角となっていると考えられる。

図6に MC1N 試料において接触角に及ぼす温度の影響を示す。接触角は、熔融直後の急速な縮小のあとはほぼ一定で、1533K まで測定した本実験の範囲で変化しなかった。通常鉄の液滴の表面張力の温度係数はマイナスであるので、温度上昇と共に表面張力が小さくなり、接触角が 90° 以上の場合、その釣り合いを保つためには接触角はわずかに微少に拡大しなければならない。本実験では、他の要因の影響の方が大きく、この効果は確認できないのであろうと考えられる。

また、試料は熔融直後からガスを放出しているのが確認できた。酸素、硫黄、窒素等のガス放出

は、試料の純度を向上させるので、液滴の表面張力は増す傾向にあるはずである。しかし、これら

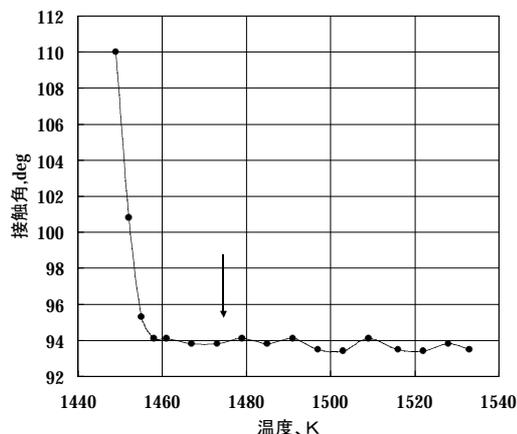


図6 接触角の測定結果に及ぼす温度の影響が測定結果に現れることは、本実験では確認できなかった。

このことにより酸素、窒素などの成分の変動があることが予想されるが、保持によって接触角がそれほど変動しないことから、測定結果への影響は小さいと見られる。

3. 2 接触角に及ぼす硫黄、チタンの影響

表2に、多結晶黒鉛と HOPG 黒鉛（基底面）との液滴の接触角に及ぼす硫黄、チタンの影響、球状化処理の影響、Al の影響をまとめて示す。代表値は熔融直後から 600 s あるいは 720 s の接触角の3回の測定の平均値である

表2 接触角の測定結果(1473K, 10^3 Pa)

試料番号	添加成分 (mass%)	接触角 θ ($^\circ$)	
		多結晶黒鉛	HOPG 黒鉛
MC1N	硫黄 0.02	93.8	113.6
MC5N	硫黄 0.1	87.8	100.9
MD1N	Ti 0.027	87.5	114.6
MD3N	Ti 0.105	84.6	107.2
DA1	球状化処理のみ	123	123.4
DA4	Al 0.16	123.7	-

3. 2. 1 硫黄の影響

硫黄は表面活性元素であり、液滴の表面、黒鉛と液滴の界面に吸着してその界面エネルギーを下げる。そのため、硫黄が添加された場合に液滴と黒鉛基板の接触角は縮小する。多結晶黒鉛の接触角より HOPG 黒鉛の接触角が大きいことは、黒鉛と液滴の界面の界面張力は HOPG 黒鉛の方が大きいことを示している。黒鉛表面の界面エネルギーは、Lee⁹⁾らの測定によると、基底面 980erg/cm^2 、プリズム面 1100erg/cm^2 、多結晶黒鉛ではその中間の 1040erg/cm^2 程度である。黒鉛のプリズム面には硫黄などの表面活性元素が吸着して、その界面エネルギーを下げる。多結晶黒鉛では表面にプリズム面が露出する確率が高いため、硫黄などの吸着が多くなり、本実験の結果のように接触角が小さくなったと理解できる。このことは滝田¹⁰⁾の測定、McSwain¹¹⁾らなどと同じであるが、硫黄がさらに添加された場合傾向が逆転する場合もあり、黒鉛への硫黄吸着現象だけを考慮して説明できるかは不明確な点がある。一方、本試料の溶湯の熱分析による黒鉛化度の値は、MC1N で 52%、MC5N で 67%であった。黒鉛化の傾向を示すと考えられるこの指標は、黒鉛の核生成の指標でもあると考えられるので、硫黄によって黒鉛表面の界面エネルギーが低下することは鑄鉄溶湯の黒鉛化にとって有利であると理解できる。

このような接触角の測定時には液滴と基板の反応が起こり、それが結果に影響することを中江¹²⁾は指摘しているので、本実験の試料を測定後切断して SEM により界面の状況を調べた。多結晶黒鉛では、図7のように黒鉛側が溶解して、界面に鉄が浸透していることが判った。炭素飽和の溶湯であっても、このような現象がおこる。このため液滴は基板に強固に固着して容易に剥がすことが出来ない。しかし、HOPG 黒鉛では反応が少なく、液滴は容易に基板から離れるし、基板の溶損もほとんど識別出来ないほど少ない。測定後の試料の表面には、球面を基底面で覆い尽くすように黒鉛の薄い皮膜が生じ、その直下は黒鉛が存在しない鉄基地の層が見られる。黒鉛と溶湯の界面に着しているであろう硫黄は、今回は、EPMA によっても検出されなかった。

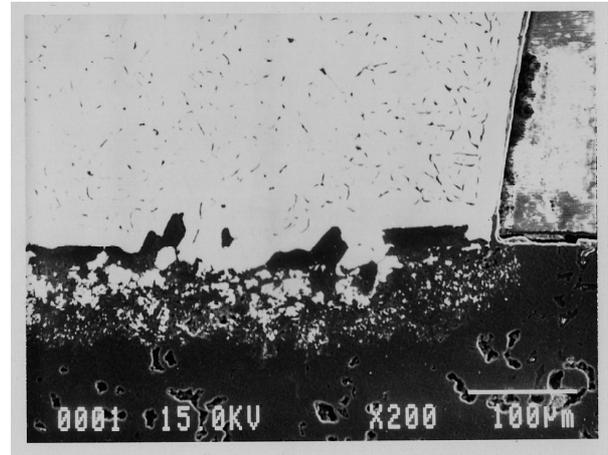


図7 多結晶黒鉛の浸食

3. 2. 2 チタンの影響

チタンは強力な脱酸、脱硫元素である。ゆえにその添加によって液滴中の酸素、硫黄などを奪い、酸素、硫黄の表面活性元素としての性質を押さえ込むと考えれば、液滴の表面張力を上げると理解できる。しかし、酸素、硫黄等を含まない鉄の場合は、チタンの微量の添加によってもほとんどその表面張力は変化しない。一方で、水素気流中の実験では、その接触角を小さくするという（従って表面張力を下げる）報告¹³⁾もある。鑄鉄に添加された場合は、最大気泡圧力法によると、チタンは溶湯の表面張力を低下させると報告³⁾されている。本実験でも多結晶黒鉛、HOPG 解黒鉛とも接触角がチタン量の増加とともに減少した。これは、チタンによる脱硫効果よりも、チタン酸化物などが液滴の表面に吸着した効果、あるいはチタンそのものが持っている表面活性元素の性質が現れたものと考えられる。実験後の液滴表面はいずれの場合も清浄で金属光沢があった。しかし、黒鉛化度の指標で見ると、この溶湯は MD1N で 59%、MD3N で 45%となるので、チタンが黒鉛化には悪影響を及ぼすことは明らかである。

3. 2. 3 球状化処理の影響・Alの影響

Mg による黒鉛球状化処理は、強力な脱酸、脱硫処理である。したがって黒鉛表面の表面活性元素の吸着を少なくし、その界面張力が大きくなることによって、接触角が大きくなり、多結晶黒鉛と、熱分解黒鉛での結果の差が小さくなるという本実験の結果は当然と言える。同様に脱酸元素で

ある Al では接触角は大きくなったが、本実験では熱分解黒鉛でのデータが採取されていない。

この両者は液滴表面の酸化物が多く、金属光沢がなかった。したがって酸化物による液滴表面の表面張力を小さくする効果も大きいと考えられる。

3. 3 今後の実験計画

本実験結果では、接触角が 90° 付近であることが多く、液滴形状から、液滴の表面の張力を測定するには高精度の形状測定が必要である。しかし、今回の結果から算出された表面張力値は精度の面から検討に値しないばらつきをともなった。液滴量や、計測方法、表面張力の算出方法についてさらに今後検討したい。

4. まとめと今後の方向

液滴法を用いて鑄鉄溶湯の黒鉛基板との接触角測定を行った結果は以下のようにまとめられる。

1) 基礎実験の結果、1473K での測定値として、溶融後 720s の接触角を代表させることが出来る。本実験の条件下では、保持時間、保持温度の影響はわずかである。

2) 硫黄は接触角を減少させた。従来報告と同様な界面活性元素としての効果が確認出来た。

3) チタンは接触角を減少させた。そのメカニズムについてはさらに検討を要する。

4) 球状化処理、Al の添加は接触角を大きくした。また、多結晶黒鉛と熱分解黒鉛の結果の差を小さくした。

5) 今後、接触角測定と同時に溶湯の界面張力、溶湯黒鉛間の界面張力などを算出して核生成への寄与や黒鉛組織形態への各種元素の効果を調査検討したい。

文献

- 1) B. Chalmers: 岡本平訳. "金属の凝固". 丸善. p.59(1971)
- 2) A. Hellawell: Proc. Royal Society **A269**, p.519 (1962)
- 3) W. Tiller: "Polyphase solidification". Liquid Metals and Solidification (ASM). p.276(1958)
- 4) B. Hernandez et al.: AFS research, **87**, p.335(1979)
- 5) 中江秀雄: "鑄造工学". 産業図書. p.161(1995)

6) 金属学会: "金属の化学的測定法". p.125 (1976)

7) 藤川貴朗ほか: "球状黒鉛鑄鉄の鑄造特性に及ぼすトランプエレメントの影響". 三重科学技術振興センター研究報告, **25**, p.105(2001)

8) 明珍宗孝ほか: "溶融金属の接触角測定実験". 動燃技報, **62(6)**, p.90(1987)

9) S.K.Lee: J. Amer. Ceram. Soc., **55**, p.300(1972)

10) 滝田光晴: 博士論文(名大)(1972).

11) R.H.McSwain: "Surface and interfacial energy relationships controlling graphite formation in cast iron". AFS Cast Met. Res. J., **10(4)**, p.181(1974)

12) 中江秀雄: "鉄鋼精錬プロセスにおける界面物理化学の基礎と応用平衡論の基礎と応用". 日本鉄鋼協会, p.7(1996)

13) 岸本誠: "水素雰囲気下における溶融 Fe-Ti および Fe-C-Ti 系合金の表面張力". 日本金属学会誌, **48(4)**, p.413(1984)