

液体金属中の酸化物粒子の焼結



研究ノート

中本将嗣*

Sintering of oxide particles in liquid metal

Key Words : Sintering, Oxide, Liquid metal, In-situ observation

1. はじめに

新しい素材が日々開発されている現在においても、Feはその存在量の多さ、金属にする際のエネルギーの少なさ、リサイクル性に優れる、機械的特性が優れる、磁性をもつなどの特徴から多種多様な製品に用いられている代表的な素材の一つである。鉄鋼製品を生産する鉄鋼製造プロセスや鉄鋼製品を扱い最終製品を生産するプロセスにおいて、鉄と酸化物は様々な状態（固体、液体）で常に共存し、プロセスの効率、鉄鋼製品の良し悪し等と密接に関連する¹⁻³⁾。このように各工程で共存する鉄と酸化物との間で生じる界面現象がプロセスに大きく影響する。近年の鉄鋼業においては、カーボンニュートラルを目指した革新的製鉄技術の開発とともに、既存技術の更なる高効率化を含めた操業技術の最適化が望まれており、これまで高温環境下ゆえの実験的困難さから明確にされてこなかった高温界面現象を理解することへの要求が増している。著者らは、鉄鋼プロセスにかかわる様々な高温界面現象の解明に挑んできた⁴⁻⁸⁾。本稿ではその一例として液体金属中の焼結現象の解明^{4,8)}に関する内容について紹介する。高温で溶けた鋼（溶鋼）を鋳型で冷やして固め、固まった部分を徐々に引き抜くことで長くつながった鋼材を作り出す鋳造法である連続鋳造において溶鋼中の Al_2O_3 系介在物などがノズル内壁へと付着、

凝集、堆積することによって生じるノズル閉塞は、操業白体を阻害するとともに、集積した介在物クラスタの剥離・凝固シェル内混入による鋼品質の低下を招いてしまうため問題となっている⁹⁾。(Fig. 1)

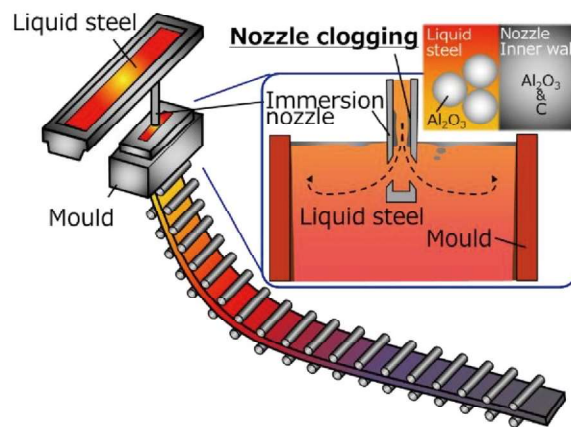


Fig. 1 Nozzle clogging in continuous casting process.

そのため、ノズル閉塞を防止するための方法の開発とともに、溶鋼中 Al_2O_3 介在物の付着、凝集、堆積のメカニズムの研究が継続して進められている。従来から凝集に関して介在物—溶鉄間の界面エネルギーや濡れ性による評価が多くなされてきたが、動力学解析への適用が困難とされてきた。著者ら^{4,8)}は、溶鉄中アルミナ粒子の焼結と気相中焼結との違いを実験的に明らかにするとともに界面物性の影響を考慮した焼結モデルを構築し、界面物性の焼結への効果を明確にした。加えて、液体金属中で酸化物粒子/サファイア基板間の焼結において可視光透過性のサファイア基板を通して焼結界面をその場観察する手法を新たに考案し、液体金属中の焼結のその場観察を実現したのでその内容について説明する。



* Masashi NAKAMOTO

1977年5月生まれ
 大阪大学大学院 工学研究科 マテリアル
 応用工学専攻 博士後期課程
 (2005年)
 現在、大阪大学大学院 工学研究科
 マテリアル生産科学専攻
 准教授 博士(工学)
 TEL : 06-6879-7468
 FAX : 06-6879-7468

2. 溶鉄中アルミナ粒子の焼結機構⁴⁾

本研究では、溶鉄中アルミナ粒子の焼結と気相中焼結との違いを実験的に明らかにするとともに界面物性の影響を考慮した焼結モデルを構築し、界面物性の焼結への効果を明確にした。気相中実験では Ar 雰囲気、1500 °C で 10、24、50 h 保持後の粒子を観察した。溶鉄中実験では、1500 °C、液体 Fe-0.47mass%C 中でアルミナ粒子を 10、24 h 保持した。実験後、試料全体を塩酸で溶解し、残ったアルミナ粒子を観察した。

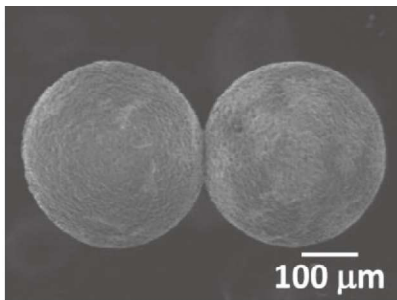


Fig. 2 Appearance of sintered alumina particles.

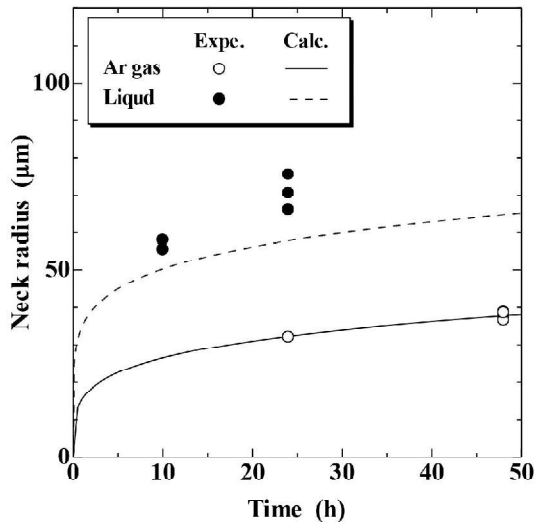


Fig. 3 Change of neck radius with time.

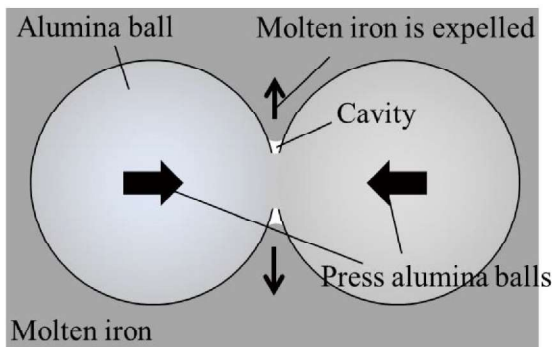


Fig. 4 Schematic diagram of contacted alumina balls in molten iron.

溶鉄中で 10 h 保持したアルミナ粒子の SEM 像を Fig. 2 に示す。2つの粒子が焼結しており、粒子間に半径 50 μm 程度のネックが形成している。Fig. 3 にネック半径の時間変化を示す。気相中、溶鉄中とも時間の経過とともにネック半径が増加しており、焼結が進行していることがわかる。一方、溶鉄中のネック半径は気相中より大きく、溶鉄中において焼結の進行が速いことが明らかとなった。これは、溶鉄とアルミナ粒子が濡れないために、粒子間の接点部付近の狭い隙間から溶鉄が排除される傾向にあり(毛細管現象)、この現象が粒子同士を押し付ける作用として働くことに起因するものと考えられる。ここでは、同作用の効果を確認するため、モデル計算を実施した。粒子の焼結におけるネック半径 x の時間 (t) 変化は一般に (1) 式で与えられる。¹⁰⁾

$$x = K' \cdot t^n \quad K' = (K\gamma_S V_0 D a^2 / RT)^n \quad (1)$$

K : 係数、 γ_S : 固体の表面張力、 V_0 : 粒子のモル体積、 D : 自己拡散係数、 a : 粒子半径、 R : 期待定数、 T : 温度。気体中の実験結果に上式をフィットすることにより $n = 0.228$ が得られ、焼結が体積拡散機構 ($n = 0.2 \sim 0.25$) であることがわかった。一方で、溶鉄中の焼結式として、(1) 式を基に毛管現象による粒子同士が引き合う効果を新規に導入し (2) 式を導いた。

$$x = K' \cdot \left\{ 1 + \left(-\frac{4a\gamma_L \cos\theta}{x^2} \right) \cdot \frac{a}{\pi\gamma_S} \right\}^n \cdot t^n \quad (2)$$

γ_L : 液体の表面張力、 θ : 固体と液体の接触角である。(2) 式を用いて計算した溶鉄中のネック半径の時間変化を Fig. 3 に示す。気相中の焼結に対する溶鉄中の焼結速度の増加を良く再現している。以上より、気相中の焼結と比較して、溶鉄中の焼結はアルミナ粒子と溶鉄との濡れ性が悪いことによって促進されることが分かった。加えて、その効果は毛細管力により評価できることが明らかとなった。

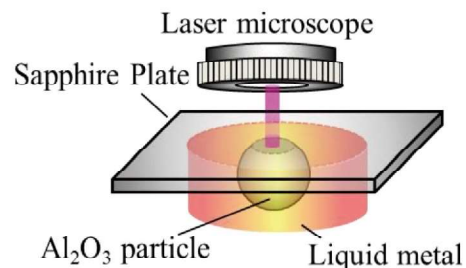


Fig. 5 Schematic diagram of in-situ observation for sintering interface.

3. 液体金属中酸化粒子とサファイア板との焼結界面のその場観察の試み⁸⁾

焼結界面観察の模式図を Fig. 5 に示す。酸化粒子と可視光透過性を有するサファイア基板との焼結界面をサファイア基板を通してレーザー顕微鏡により直視し、焼結挙動を観察する。液体 Ag 中でのアルミナ粒子/サファイア基板間の焼結界面の直接観察を 1000 ~ 1100 °C で試みた。

液体 Ag 中におけるアルミナ粒子/サファイア基板間の焼結界面のその場観察を試みた結果を Fig. 6 に示す。液体 Ag 中で付着したアルミナ粒子とサファイア基板の焼結界面が黒い領域として観察され時間とともに増加していく挙動を確認した。加えて、濡れ性の悪いことにより形成される空隙を高温下において初めて観察した。以上より、サファイア基板を通して、金属液体中のアルミナ粒子/サファイア基板間の焼結界面を直視し、焼結挙動をリアルタイムで観察できることが明らかとなった。

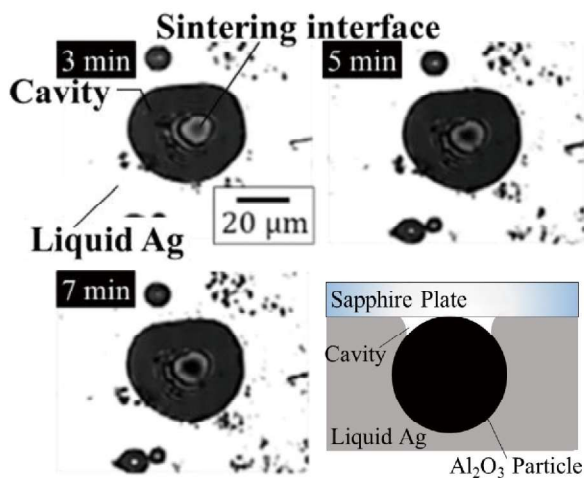


Fig. 6 Observation result of sintering interface between alumina particle and sapphire plate by laser microscope in liquid Ag.

4. おわりに

本稿では、高温下での界面現象の解明の一例として、鉄鋼プロセスにおけるノズル閉塞にかかわる液

体金属中における Al₂O₃ 粒子の焼結挙動に関する研究について紹介した。上述のように鉄鋼製造プロセスなどで生じる界面現象は高温環境下であるため実験での制約が多く、また、界面を高精度で直接観察することは困難であり、高温での界面現象における研究は未解明の課題も多く残されている。裏を返せば、高温界面現象が解明されることにより鉄鋼プロセスに代表される高温材料プロセスの発展に大きく貢献できると考えている。新しい視点・発想を基に展開し、今後も高温における界面現象の解明に挑んでいきたい。

参考文献

- 1) 荻野和己: 鉄と鋼, 61 (1975), 2118-2132.
- 2) 徳光直樹: 高温学会誌, 19 (1983) 97-104.
- 3) 荻野和己: 高温界面化学, アグネ技術センター, 東京 (2008).
- 4) M. Nakamoto, T. Tanaka, M. Suzuki, K. Taguchi, Y. Tsukaguchi and T. Yamamoto: *ISIJ Int.*, 54 (2014), 1195-1203.
- 5) T. Tanaka, H. Goto, M. Nakamoto, M. Suzuki, M. Hanao, M. Zeze, H. Yamamura and T. Yoshikawa: *ISIJ Int.*, 56 (2016), 943-951.
- 6) 中本将嗣, 鈴木賢紀, 田中敏宏: まてりあ, 58 (2019), 669-672.
- 7) M. Suzuki, M. Nakamoto, T. Tanaka, Y. Tsukaguchi, K. Mishima and M. Hanao: *ISIJ Int.* 60 (2020), 2332-2338.
- 8) M. Suzuki and M. Nakamoto: *ISIJ Int.*, 62 (2022), 1334-1340.
- 9) 中本将嗣, 田中敏宏: 鉄と鋼, 109 (2023), 847-856.
- 10) 山村英明: 鉄鋼便覧. 第1巻 (製鉄・製鋼) 第5版, 日本鉄鋼協会, 東京 (2014), 409.
- 11) H. Ichinose and G.C. Kuczynski: *Acta Metall.*, 10 (1962), 209-213.