

固体酸化物の表面エネルギーの新規測定法の開発

研究代表者 大阪大学大学院工学研究科 助教 吉川 健
共同研究者 大阪大学大学院工学研究科 教授 田中敏宏

1. 緒言

昨今、鋼への要求性能が高まり、超清浄度鋼の製造比率が増加する中、製鋼過程における微小介在物の挙動の厳密な制御が重要課題として残っている。一方、介在物を鋼中で微細分散させることによる高強度鋼製造技術の開発も進んでいる。介在物の溶鋼内での生成やその分離、あるいは均質分散を行う際、介在物の挙動に対しては介在物-溶鋼-スラグ-ガス間の各界面が関与し、界面エネルギーが重要因子となる。代表例を挙げると、(1) 溶鋼中で脱酸生成物等が核生成する際には溶鋼 - 介在物間の界面エネルギーが、(2) 溶鋼への気泡吹き込み時の介在物の気泡中への分離挙動に対しては、介在物、溶鋼の表面エネルギーと溶鋼 - 介在物間の界面エネルギーが、それぞれ主たる支配因子となる。さらに介在物が鋼の凝固界面に捕捉される場合には固体鉄の寄与を考慮する必要が生じてくる。

上記に挙げた各界面エネルギーの中で、溶鋼やスラグの表面エネルギーについてはこれまで実験が数多く行われたため引用可能な実測値が蓄積され、それに基づいた比較的高精度の推算法が提案されているのに対し、介在物が関与する界面物性については、主に溶鋼あるいはスラグ液滴の酸化物介在物上の接触角に関する調査に留まる。溶鋼中での介在物の挙動を素過程より論じる上では、酸化物介在物の表面エネルギー及び溶鋼-介在物間の界面エネルギーなど各界面物性値こそが要求される場所である。

また、溶鋼と酸化物介在物間の界面エネルギーについては、組成が多岐にわたる溶鋼に対して実測により評価することは事実上不可能であるため、(1)式で示す Girifalco and Good の関係式による推算が一般的に行われる。すなわち溶鋼及び固体酸化物の表面エネルギーに基づき、パラメータ ϕ を決定することで溶鋼 - 介在物間の界面エネルギーを求めることができる。

$$\gamma_{Ox-Metal} = \gamma_{Ox} + \gamma_{Metal} - 2\phi\sqrt{\gamma_{Ox} \cdot \gamma_{Metal}} \quad (1)$$

$\gamma_{Ox-Metal}$: 溶鋼-固体酸化物間界面エネルギー γ_{Ox} : 固体酸化物の表面エネルギー

γ_{Metal} : 溶鋼の表面エネルギー

したがって Girifalco and Good の関係式による溶鋼 - 介在物間の界面エネルギーを決定する上でも酸化物介在物の表面エネルギーの精確なデータが要求される。したがって著者らは溶鋼中の介在物の挙動を解析する上で、固体酸化物の表面エネルギーの把握がキーであると考えている。これまで Al_2O_3 に代表される高融点固体酸化物の表面エネルギーについては複数の報告があるが、高温下で適用可能な表面エネルギー測定法は誤差を大きく伴うものが多く、報告データ間の不一致が著しく大きい。

よって本研究では溶鋼中介在物制御へ向け、介在物の関与する界面エネルギーの把握を行うため固体結晶の表面エネルギーに焦点を当て、イオン結晶の表面エネルギーの直接測定法の開発を行うことを目的とする。ここでは次項にて後述する「固体基板上にイオン性融体を溶融保持した際の三相界面形状の計測」を提案し、同法による固体 KCl の表面エネルギーの測定を行いその妥当性の検討を行った。

2. イオン結晶の表面エネルギーの測定原理

固体基板上にてイオン性融体を溶融保持する際、融体は保持温度で同固体の飽和組成に達するまで基板を溶解し、固体基板と融体は理想的には Figure 1 に示すような固液間の界面形状をとると考えられる。その際、図中の三相界面において平衡状態では角度 $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ は固体基板と液滴の表面エネルギーならびに固液間の界面エネルギーの均衡により決定され、正弦定理から (2) 式に示す Dupre の関係が得られる。

$$\frac{\gamma_{lv}}{\sin \theta_1} = \frac{\gamma_{sv}}{\sin \theta_2} = \frac{\gamma_{sl}}{\sin \theta_3} \quad (2)$$

γ_{lv} : 液滴の表面エネルギー

γ_{sv} : 固体基板の表面エネルギー

γ_{sl} : 固体基板-液滴間の界面エネルギー

すなわち上記 3 つの界面エネルギーのうちいずれかが既知である

場合、平衡角度を測定することで他の 2 つの界面エネルギーを決定することができる。ここで、イオン性融体の表面張力について、著者の一人は Butler の式を修正し導いた推算法を提案しており^[1]、20 種以上のハライド二成分系について実験結果の再現を可能としている。そのためここではイオン性融体の表面エネルギーは既知とすることができるため、実験により三相界面形状を測定することで固体基板の表面エネルギーならびに固液間の界面エネルギーを求めることができる。平衡角度 $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ は、溶融保持中の固体基板の上の融体の見かけの接触角 $(180 - \theta_3)$ の測定、ならびに溶融保持後に試料を速やかに冷却した後の切断面から $(180 - \theta_1)$ を測定し、決定する。

本実験では試料として、比較的潮解性が小さくまた融点の低い低温での実験が可能な KCl を基板材料に用い、KCl-AgCl 融体を液滴試料に選択した。同系融体を選択した理由は、基板上に液滴を溶融保持する際固体基板の表面エネルギーが液滴の表面エネルギーに対し十分に大きい場合に液滴が基板上を即座に濡れ広がり Figure 1 に示すような三相界面形状が得られないことが推測されたことによる。液体 AgCl は後に示すように液体 KCl よりも表面エネルギーが大きいため、KCl-AgCl 融体を用いることで固体の KCl の表面エネルギーと同等の液滴の表面エネルギーとなることが期待できる。

3. 実験手法

KCl, AgCl の混合粉末の計 30 - 50 mg を黒鉛坩堝に入れ、Ar 雰囲気中で均一溶解することにより、約 3mm ϕ 大の液滴用試料を作製した。これを電気抵抗炉中に設置した単結晶あるいは多結晶 KCl 基板上に設置し、1 - 4 °C/min の昇温速度にて 350 - 430°C まで昇温した。炉内雰囲気は、油拡散真空ポンプで 0.1 Pa 以下まで真空排気した後、シリカゲルと過塩素酸マグネシウムにより脱水処理を行った Ar ガスにより置換した不活性雰囲気とした。恒温保持中は液滴形状の経時変化を 4.0 M Pixel のデジタルビデオカメラにより撮影した。所定時間保持の後試料を炉冷し、光学顕微鏡による断面観察を行った。

4. 実験結果及び考察

4.1 液滴試料の組成に関する検討

KCl-AgCl 系状態図^[2]を Figure 2 に示す。本系は AgCl-30mol%KCl 付近に共晶組成を有し、306°C 以上

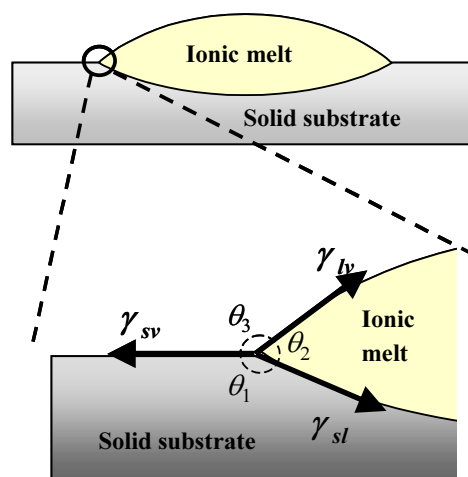


Figure 1 Equilibrium shape of the ionic melt droplet held on the solid substrate.

で液相を形成する。研究当初は、液滴が基板を十分に溶解し明確な固液界面形状が得られるよう、共晶組成あるいは亜共晶組成の液滴試料を実験に用いた。Figure 3 には共晶組成の液滴試料を用い、それぞれ 350°C、430°C で保持を行い得られた試料の断面を示す。試料基板はそれぞれ融液への溶解により、凹面形状を示しているが三相界面付近の対称性は得られていない。試料の各両端の部位では、三相界面の位置から液滴内部に向けて水平な界面をとり、より内部にて溶解による凹面形状を有していることが認められる。本手法における三相界面での界面エネルギーの均衡という観点からは、このような形状をとった場合、(2)式で表した Dupre の関係により界面エネルギーの決定を行うためには不適当な形状である。共晶組成の液滴を用い保持温度を変化させた場合、液滴試料を亜共晶組成とした場合ともに、このような界面形状を取る傾向が見られた。

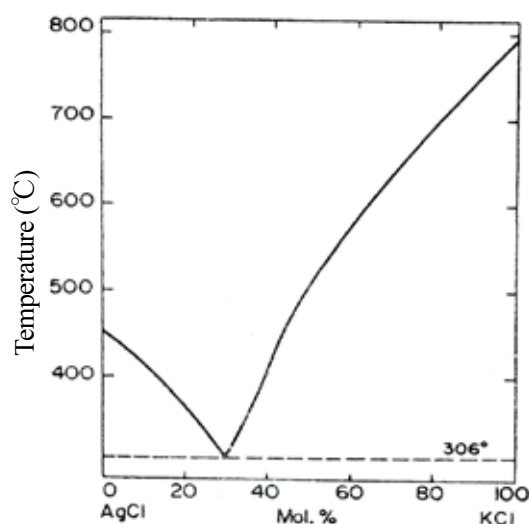


Figure 2 KCl-AgCl phase diagram [2].

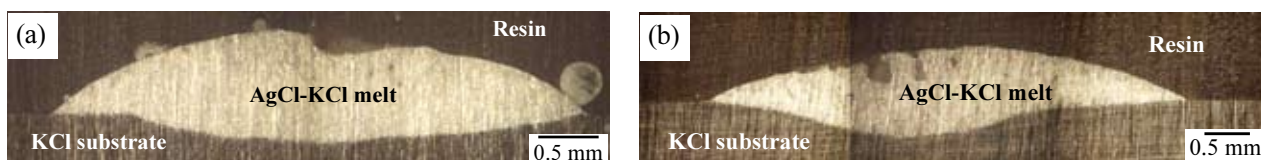


Figure 3 Cross section of the sample after melting the eutectic AgCl-KCl melt on the KCl substrate ; holding at (a) 350°C and (b) 430°C.

一方、液滴試料を過共晶組成とした場合、Figure 4 に示すように試料の固液界面形状は三相界面の位置より連続して下に凸の形状をとることが確認された。このような形状が得られた試料のみについて、次項にて固体 KCl の表面エネルギーならびに固体 KCl-AgCl-KCl 融体間の界面エネルギーを求めた。

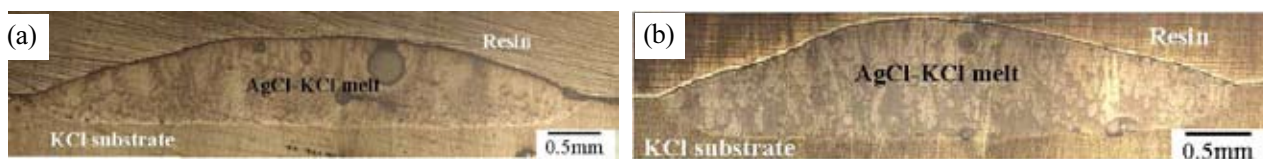


Figure 4 Cross section of the sample after melting the hyper-eutectic AgCl-KCl melt on the KCl substrate ; (a) AgCl-32mol%KCl, holding at 450°C (b) AgCl-37mol%KCl, holding at 500°C

固液界面について、三相界面より連続して凹面形状が得られる条件に関しては、著者らは以下のように推測している。液滴試料を亜共晶組成とした場合、共晶温度以上での熔融直後より KCl 基板を溶解することになる。一般的に、溶解反応を伴う際固液界面近傍では液相中平衡組成が維持されないことから Reactive wetting を生じ、平衡接触角より小さな接触角を示す。したがって KCl の過度な溶解下で液滴が基板上で大きく濡れ広がり、三相界面近傍において基板の溶解が追いつかず、不連続な固液界面形状とな

ったことが予測される。液滴試料を共晶組成とした場合については、液滴の溶解開始時に融液中で濃度分布があることを仮定すると、亜共晶組成と同様に基板の溶解が瞬時に生じ濡れ広がりが増進したと考えられる。一方過共晶組成の場合、液滴は常に KCl 飽和組成が維持されるため、温度上昇により液相線組成が変化する際、界面近傍では固液の平衡組成を維持した状態で基板の溶解が増進し、より安定した固液界面形状が得られたことが推察される。したがって、本手法により三相界面での平衡形状を得るうえで、基板に対し過共晶組成となる液滴試料を用いることが好適であることが明らかとなった。

4.2 固体 KCl の表面エネルギーならびに固体 KCl–AgCl–KCl 融体間の界面エネルギー

三相界面の平衡形状の測定における実験条件、ならびに得られた各平衡角度を Table 1 に示す。基板上の液滴の見かけの接触角($180 - \theta_3$)は各温度で保持時間に依らずほぼ同等な値が得られており、高温時に基板上で液滴を平衡状態で保持できたものと考えられる。一方、基板が融液へ溶解したことで形成した接触角($180 - \theta_1$)には試料間で差異が生じた。これは主に試料の冷却時に固液界面付近で融液より KCl 結晶が析出し、固液界面位置の視認を困難としているためである。冷却速度を上げること、あるいは冷却時に試料上部よりガスを高速に吹き付けるなどにより界面形状の維持に改善は得られるが、高温時の固液界面形状をより精確に捉えるため、凝固過程の更なる制御が必要である。

ここで AgCl–KCl 融体の表面エネルギーに基づき、(2)式の関係から固体 KCl の表面エネルギーならびに固体 KCl – AgCl–KCl 融体間の界面エネルギーを求めた。AgCl–KCl 融体の表面エネルギーは次のように算出した。

Tanaka^[1]らはイオン性融体の表面張力を推算するにあたり、Butler の式^[3]の修正式を提案した。それは(3)式において、Butler の式の組成項 M_i に(4)式のようにイオン液体を構成するカチオン–アニオンのイオン半径比の効果を加味したものである。

$$\sigma = \sigma_{AgCl}^{\circ} + \frac{RT}{S_{AgCl}} \ln \frac{M_{AgCl}^{surface}}{M_{AgCl}^{bulk}} = \sigma_{KCl}^{\circ} + \frac{RT}{S_{KCl}} \ln \frac{M_{KCl}^{surface}}{M_{KCl}^{bulk}} \quad (3)$$

$$M_i^{bulk} = \frac{\left(\frac{r_{i,cation}}{r_{i,cation}} \right) X_i^{bulk}}{\left(\frac{r_{i,cation}}{r_{i,cation}} \right) X_i^{bulk} + \left(\frac{r_{j,cation}}{r_{j,cation}} \right) X_j^{bulk}}, \quad M_i^{surface} = \frac{\left(\frac{r_{i,cation}}{r_{i,cation}} \right) X_i^{surface}}{\left(\frac{r_{i,cation}}{r_{i,cation}} \right) X_i^{surface} + \left(\frac{r_{j,cation}}{r_{j,cation}} \right) X_j^{surface}} \quad (4)$$

ここで σ , σ° はそれぞれ二元系融体と純粋液体の表面張力、 S_i , r_i , X_i , M_i はそれぞれ成分 i のモル表面積、イオン半径、モル分率、修正モル分率を表す。モル表面積は次式の関係から導いた。

$$S_i = 1.091 N_{AV}^{1/3} V_i^{2/3} \quad (5)$$

ここで V_i , N_{AV} はそれぞれ成分 i のモル体積、アボガドロ数である。KCl, AgCl の表面張力ならびにモル体積は下記の値を用いた^[4]。

$$\begin{cases} \sigma_{AgCl}^{\circ} = 216.4 - 0.052 T \quad (\text{mN/m}) \\ \sigma_{KCl}^{\circ} = 175.57 - 0.07321 T \quad (\text{mN/m}) \\ V_{AgCl} = 143.3212 / (5.505 - 0.00087 T) \times 10^{-6} \quad (\text{m}^3/\text{mol}) \\ V_{KCl} = 74.543 / (2.1359 - 0.0005831 T) \times 10^{-6} \quad (\text{m}^3/\text{mol}) \end{cases}$$

Table 1 Experimental condition and results after the equilibrium between KCl substrate and AgCl-KCl melt.

No.	KCl content of droplet (mol%)	Temp. (°C)	Time (min)	Surface tension of droplet (mN/m)	$180 - \theta_3$ (°)	$180 - \theta_1$ (°)	Surface tension of solid KCl (mN/m)	Interfacial tension between KCl and melt (mN/m)
1	30	430	1560	145	25.6 ±0.7	64.4 ±0.7	161 ±1	69.6 ±2
2	32	450	120	142	25.4 ±0.7	51.5 ±1.8	177 ±6	77.9 ±4
3	35	450	120	142	26.3 ±0.9	54.3 ±2.1	173 ±6	77.5 ±5
4	35	450	10	142	26.7 ±0.9	59.7 ±2.3	164 ±4	73.8 ±4
5	34	500	120	137	28.3 ±0.5	63.4 ±1.4	153 ±2	72.7 ±2
6	37	500	120	137	24.1 ±0.9	56.0 ±3.6	163 ±9	67.4 ±6
7	40	500	10	137	23.5 ±2.2	60.1 ±3.2	157 ±6	63.1 ±8
8	34	600	90	123	22.1 ±1.2	67.4 ±4.1	133 ±4	50.1 ±4
9	37	600	60	123	23.5 ±1.1	55.9 ±3.1	146 ±7	59.2 ±5
10	40	600	10	123	21.0 ±1.0	71.4 ±1.6	130 ±1	46.5 ±3

測定により得られた固体 KCl の表面張力を Figure 5 に示す。温度の上昇に伴い KCl の表面張力は低下する傾向を示した。既報にてへき開法により 25°Cでの固体 KCl の表面エネルギーが測定されているが^[5]、同測定値の 110 mN/m と比較すると本測定結果はいずれも高い値を示している。

純金属系の場合、次式で示すように固体結晶の表面エネルギーは液体の表面エネルギーの 1.1~1.3 倍の値を呈することが知られている^[6]。

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_L} = \lambda = 1.1 \sim 1.3 \quad (6)$$

上式の関係性を KCl 系に適用し、先に示した液体 KCl の表面エネルギーに基づき $\lambda = 1.1, 1.3$ の場合について、固体 KCl の表面エネルギーを推算した結果を、Figure 5 中にそれぞれ点線、実線で示した。本実験により得られた固体 KCl の表面エネルギーは 450°Cでは(6)式での予想値よりやや高い値を示しているものの、比較的良好的な一致が得られた。よって、本手法によりイオン結晶の表面張力を測定できることが明らかとなった。

一方、固体 KCl - AgCl-KCl 融体間の界面エネルギーとして 46 - 95 mN/m が得られている。ここでは固液間の界面エネルギーの組成依存性について論じる。Euthathopolous ら^[7]は A-B 二元系合金において、固体結晶 A と、A-B 二元系融液が平衡する際の固液間界面エネルギーについて、固体結晶の A 原子と融液中成分間の相互作用を考慮した固液界面エネルギーの推算方法を提案している。同推算について、固液間の界面エネルギーの温度依存性の寄与が小さいとした場合、合金系の固液間界面エネルギーは次式の形に帰着する。

$$\sigma_{SL} = \sigma_{SL(A)} + \frac{m \Omega_{A-B} X_{B \text{ in melt}}^2}{S_A} \quad (7)$$

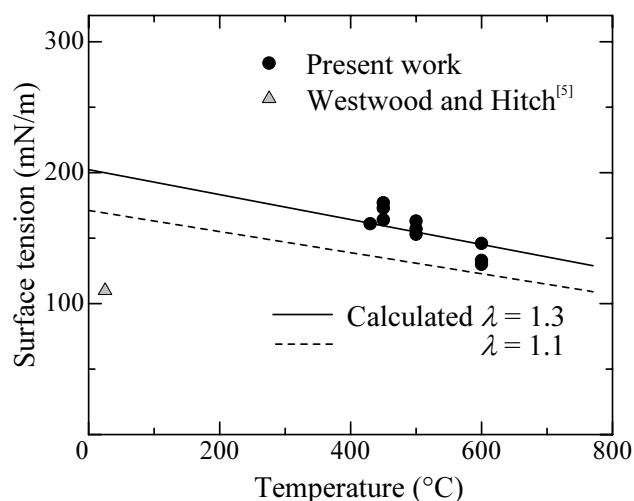


Figure 5 Surface tension of solid KCl obtained in the present work.

ここで m , Ω_{A-B} はそれぞれ界面における原子の異相結合の割合、正則溶体パラメータである。(7)式は二成分系の固液間界面エネルギーが融液中第二成分のモル分率の二乗に対し変化することを意味する。そこで本実験で得られた KCl-AgCl 系の固液間界面エネルギーを $X_{AgCl\ in\ melt}^2$ について整理すると Figure 6 の関係が得られる。固液間界面エネルギーと $X_{AgCl\ in\ melt}^2$ の間に線形関係が得られることから、合金系に対し提案された(7)式がイオン性融体系においても適用できる可能性を見出した。またこの整理にて、切片、すなわち $X_{AgCl\ in\ melt}^2 = 0$ において、純粋 KCl の固液界面エネルギーを予測することができる。Figure 6 の関係より、KCl の固液間界面エネルギーとして 37 (mN/m) が見積もられた。このように、固体の表面エネルギーのみならず、種々の組成の融体と固体間の固液間の界面エネルギーを評価することができることも本界面エネルギー測定法の利点に挙げられる。

以上よりイオン性の固体基板上にイオン性融体を溶融保持した際の三相界面形状を観察することで、イオン結晶の表面エネルギーの測定が可能であることが明らかとなった。同手法は固体酸化物基板に対しても適用可能であると予測され、溶鋼中で制御対象とされる酸化物介在物系に対して本手法を応用し表面エネルギーの測定を行う予定である。

5. 結言

需要の高まる物性値である固体酸化物の表面エネルギーについて、固体基板上にイオン性融体を溶融保持した際の三相界面形状を計測することでの新規測定法を開発するにあたり、低温での実験が可能な KCl-AgCl 系において本法による固体 KCl の表面エネルギーの測定を行った。本法で三相界面形状を平衡状態に到達させるためには、基板結晶に対し過共晶組成となる液滴試料を用いることが必須条件であることを明らかにした。また実験により 450~600°Cにおける固体 KCl の表面張力として 129~199 mN/m が得られ、これを液体 KCl の表面張力と比較した際妥当な値が得られた。したがって、本法がイオン結晶の表面エネルギーを測定するにあたり有用な手法であることを確認した。さらに同測定によりイオン性融体と固体間の界面エネルギーの評価も可能であることを見出した。

参考文献

- [1] T. Tanaka, T. Kitamura and I.A. Back, ISIJ International, 46 (2006), 400.
- [2] Phase Diagram for Ceramists, ed. by E.M. Levin, C.R. Robbins and H.F. McMurdie, The American Ceramic Society, 1964, 368.
- [3] J.A.V. Butler, Proceedings of Royal Society A, 135 (1932), 348.
- [4] Nist Standard References 27, Nist Properties of Molten Salt Database, ver. 2.0.
- [5] A.R.C. Westwood and T.H. Hitch, Journal of Applied Physics, 30 (1962), 51.
- [6] Interfaces in Materials: Atomic Structure, Thermodynamics and Kinetics of Solid-Vapor, Solid-Liquid and

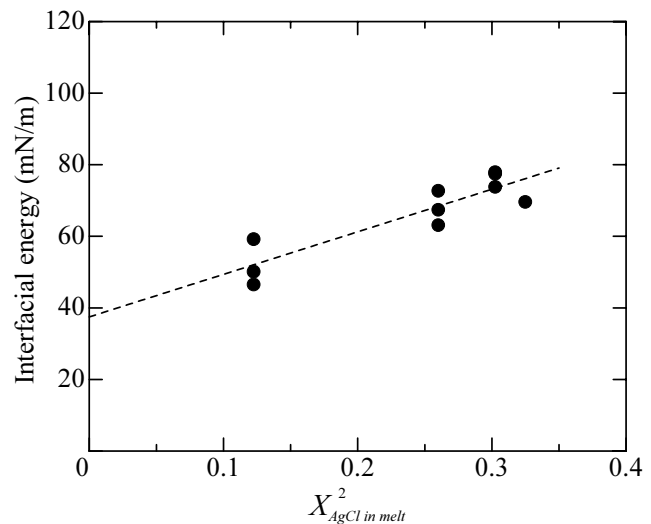


Figure 6 Interfacial tension between solid KCl and AgCl-KCl melt

Solid-Solid Interfaces, New York, Wiley, 1997.

[7] N. Eustathopoulos, *International Metals Reviews*, 28 (1983), 189.