固体鉄の関わる界面自由エネルギーの実験的評価

花尾 方史^{1)*}

Experimental Evaluation of Interfacial Free Energies of Solid Iron

Masahito HANAO

Synopsis : Interfacial free energy of solid iron was experimentally evaluated for solid/liquid interface and grain boundary of austenite phase in solid Fe/liquid FeO-SiO₂ system. Multi-phase equilibrium method was adopted and two kinds of angles such as dihedral angle between solid/liquid interface and grain boundary, and contact angle of sessile drop of molten oxide on solid iron were measured. On the basis of experimental results and literature data of activity of FeO, surface tension of liquid FeO-SiO₂ oxide and solid Fe, interfacial tension (interfacial free energy) of solid/liquid interface and grain boundary of γ -Fe were evaluated. Oxygen partial pressure in the experimental atmosphere was evaluated as $1 \times 10^{-12} \sim 10^{-11}$ atm. Under this condition, solid/liquid interfacial free energy was evaluated as 1440-1500 mJ/m² and grain boundary free energy of γ -Fe as 860-940 mJ/m² at 1350°C. The evaluated value for the grain boundary was agreed well with the data of previous works.

Key words : interfacial tension; interfacial free energy; solid/liquid interface; grain boundary; dihedral angle; contact angle; γ -Fe; FeO-SiO₂.

1. 緒言

固相鉄の関わる界面自由エネルギーには、固相鉄と溶鉄間の固液界面自由エネルギー、 δ 相および γ 相の各相中、あるいは両相間の結晶粒界における界面自由エネルギー、更には、固体鉄と溶融酸化鉄あるいは溶融酸化物間の界面自由エネルギー等があるが、これらは、鋼の連続鋳造プロセスにおいて、鋳型内の初期凝固直後に生じる δ 相/ γ 相間の変態、二次冷却帯の鋳片表面上のスケール生成や剥離の各現象を考察する上で、重要な界面物性値となる。

しかしながら、固体鉄の関わる界面自由エネルギーについて評価した研究は必ずしも豊富にあるわけではなく、特に、連続鋳造プロセスの高温における実測例は少ない¹⁻³⁾。

ここでは、固相鉄とSiO₂を含む溶融酸化鉄との界面を取り上げ、多相平衡法^{4,5)}により、界面自由エネルギー（界面張力）の実験的な評価を試みた。

2. 方法

2.1 測定原理

多相平衡法の概略をFig.1に示す。固相、液相および気相が存在する中で、気相と接する固相および液相の表面、固液界面、固相内の粒界といった各界面が生じる。2種類以上の異なる界面が接する場合、その接線において各界面の張力が釣り合う。その釣り合いは以下の様に表される。

$$\sigma_S = \sigma_{SL} + \sigma_L \cos \theta \quad \text{..... (1)}$$

$$\sigma_{GB} = 2\sigma_{SL} \cos \left(\frac{\alpha}{2} \right) \quad \text{..... (2)}$$

ここで、 σ は張力、 θ は固相上に存在する液相（静滴）の接触角、 α は、液相あるいは気相と接する固相の二面角であり、添え字のS, L, SLおよびGBはそれぞれ固相表面、液相表面、固液界面あるいは粒界を示す。

式 (1)～(2) を解き直すと、式 (3)～(4) のようになる。

$$\sigma_{SL} = \sigma_S - \sigma_L \cos \theta \quad \text{..... (3)}$$

$$\sigma_{GB} = 2 \left(\cos \frac{\alpha}{2} \right) \cdot (\sigma_S - \sigma_L \cos \theta) \quad \text{..... (4)}$$

Fig. 1. Multi-phase equilibrium among solid Fe, liquid oxide and gas.

2018年12月6日受付 2019年2月12日受理 (Received on Dec. 6, 2018; Accepted on Feb. 12, 2019)

1) 日本製鉄 (株) 技術開発本部君津技術研究部 (Research & Development Laboratories, Nippon Steel Corporation, 1 Kimitsu Kimitsu Chiba 299-1141)

* Corresponding author : E-mail : hanao.8cr.masahito@jp.nipponsteel.com

DOI : <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2018-163>

従って、表面張力および、角度 θ および α の各値が既知であれば、固液および粒界の各界面張力が求まる。

本来は、固相の関わる界面張力は、界面自由エネルギーと厳密には一致しないが、本研究では、固相表面や結晶粒界の方位関係に対する界面自由エネルギーの平均値が界面張力と等しいと考えて、最終的には、評価された界面張力を界面自由エネルギーと同等に扱うことにする。

2・2 実験条件

試料組成を Table 1 および Table 2 に示す。固体鉄として、一般的な組成の極低炭素鋼を用いた。また、熔融酸化物の組成を FeO-SiO₂ 系として、SiO₂ 濃度を 10, 20, 30 mass% の 3 条件とした。

Table 1. Contents of alloying elements in iron.

C	Si	Mn	P	S	Nb	Ti	Al
0.002	0.006	0.17	0.014	0.003	0.007	0.027	0.04

Table 2. Compositions of molten oxides.

FeO	SiO ₂
90	10
80	20
70	30

Fig. 2. Schematic view of dihedral angle method.

Fig. 3. Schematic view of sessile drop method.

接触角 θ 、二面角 α を求めるための実験方法を Fig.2 に示す。固液界面の二面角 α は、以下に示す方法で測定した。即ち、鋼の坩堝内で酸化物試料を熔融させて所定温度に保持した後、坩堝を水中への浸漬により急冷した。その坩堝を切断し、光学顕微鏡で観察された固液界面を撮影して、その写真上で二面角 α を測定した。

接触角 θ は、静滴法により測定した (Fig.3)。酸化物の粉末試料を圧縮成型し、鋼の基板上に静置した後、加熱により熔融させて静滴へ変化させた。静滴の輪郭を撮影して、その写真上で接触角 θ を測定した。

何れの実験にも、カーボンを発熱体とした電気抵抗炉を用いており、温度は 1350°C、雰囲気は Ar とし、保持時間を 4 時間とした。ただし、二面角 α を測定する試料の作製においては、1450°C で 2 時間保持した後、1 時間掛けて 1350°C へ温度を低下させ、その温度で 2 時間保持した。

3. 結果

(1) 固液界面の二面角 α

試料断面を光学顕微鏡により観察した像を Fig.4 に示す。各図に共通して、円より外側の白色部分が坩堝の鋼であり、円の内部が熔融酸化物の凝固組織である。いずれの場

合も (Fig.4 (a)～(c)), 酸化物の凝固組織はFeO-SiO₂系組成の相中に、デンドライト状のFeO相および粒状の金属Fe相が存在した。

粒状の金属Fe相を除いた範囲で組成をSEM-EDXにより分析した結果をTable 3に示す。いずれの試料においても、SiO₂濃度は、配合上の初期濃度に対して、5～7%程度上昇した。

二面角の一例をFig.5に示す。 γ 粒の隣り合わせた固液界面において、典型的な二面角を観察することができた。

二面角の測定値に関する頻度と累積曲線をFig.6に示す。測定数が必ずしも十分ではなく、累積曲線は歪な輪郭を示したが、累積が50%となる値(中央値)において、その頻度は最大となっており、各条件の測定結果の代表として中央値を用いることに問題ないと考えられる⁶⁾。この、二面角の平均値を評価すると、いずれも酸化物組成の場合も約145°となった (Fig.7)。

(2) 接触角 θ

鋼の固相上に存在するFeO-SiO₂系溶融酸化物の静滴について、一例をFig.8に示す。鋼はFeO-SiO₂系の溶融酸化物

により非常に良く濡れた。その状態は、酸化物の溶融後の時間に関係なく一定した。

溶融酸化物中SiO₂濃度と接触角との関係をFig.9に示す。SiO₂濃度の上昇とともに、接触角は若干増大する傾向を示したが、いずれも3～6°の範囲内であり、大差はなかった。

4. 考察

(1) 固液界面の酸素分圧

Fig.4に示した様に、溶融酸化物中に金属Feが存在していたことから、固液界面における酸素分圧は式(5)の様な

Fig. 5. Typical example of dihedral angle on the interface between solid Fe and liquid oxide of FeO-20 mass%SiO₂.

Table 3. Analytical results of SiO₂ content in molten oxides.

Initial	Analytical result
90	16.1
80	25.5
70	36.7

Fig. 4. Section of quenched oxide in Fe crucible.

FeOの還元反応 (Feの酸化反応) により決まっていると考えられることができる。

式 (6) および式 (8) の反応の標準自由エネルギー変化はそれぞれ式 (7) および式 (9) で与えられるので、その組み合わせとして、式 (5) の標準自由エネルギー変化は式 (10) のようになる。ここで、 δ 相から γ 相への変態反応は無視した。

$$\Delta G^\circ = 256100 - 53.68T \quad (J) \quad (7)^7$$

$$\Delta G^\circ = 13807 - 7.615T \quad (J) \quad (9)^8$$

$$\therefore \Delta G^\circ = 242300 - 46.07T \quad (J) \quad (10)$$

式 (5) の反応の平衡定数は式 (11) で与えられる。

Fig. 6. Frequency and cumulative curve of dihedral angle between solid Fe and liquid oxide.

Fig. 7. Dihedral angle between solid Fe and liquid oxide as a function of SiO₂ content in liquid oxide.

Fig. 8. An example of sessile drop of liquid oxide on solid Fe substrate.

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \frac{a_{Fe} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{FeO}} \quad (11)$$

$$P_{O_2} = (K \cdot a_{FeO})^2 \quad \because a_{Fe} = 1 \quad (12)$$

FeOの活量として、Fig.10に示すFeO-SiO₂系の文献値⁸⁾を用いると、固液界面の酸素分圧を推算することができる。

計算結果をFig.11に示す。固液界面の酸素分圧として、1

Fig. 9. Influence of SiO₂ content in liquid oxide of FeO-SiO₂ system to contact angle between it and solid steel.

Fig. 10. Activity of FeO in FeO-SiO₂ system⁸⁾.

Fig. 11. Oxygen potential as a function of FeO activity.

$\times 10^{-12} \sim 10^{-11}$ atm程度を見積もることができる。

(2) 固体鉄の表面張力

固体鉄の表面張力について、Hondros⁹⁾あるいはPrice¹⁰⁾により測定値が報告されている。

δ 相に関して、Hondrosにより、酸素分圧の影響を考慮した貴重な測定値が報告されている (Fig.12)。 $1 \times 10^{-12} \sim 10^{-11}$ atmの酸素分圧における δ 相の表面張力として、1720 mN/mを読みとることができるので、ここではこの値を基本におくことにする。

Price¹⁰⁾の測定によると、 γ 相の表面張力は2150 mN/mであり、 δ 相の1950 mN/mに対して200 mN/m程高い。この測定はAr雰囲気下で行われたが、そのArガスから850°CでCu-Cu₂O、更には650°CでCaを用いた酸素除去を施されており、酸素分圧の低い状態での測定と考えられる。

Price¹⁰⁾の測定による δ 相と γ 相との表面張力差200 mN/mを仮定して、ここでは、酸素分圧 $1 \times 10^{-12} \sim 10^{-11}$ atmの範囲における γ 相の表面張力を、1920 mN/mと見積もる。

(3) 溶融酸化物の表面張力

各試料の液相中SiO₂濃度に相当する、FeO-SiO₂系溶融酸化物の表面張力をFig.13¹¹⁾から読みとり、Table 4の様に見積もった。

Fig. 12. Surface tension of solid Fe as a function of oxygen partial pressure.

Fig. 13. Surface tension of liquid FeO-SiO₂¹¹⁾.

Table 4. Surface tension of liquid FeO-SiO₂ for each SiO₂ content.

SiO ₂ content (mass%)	Surface tension (mN/m)
16.1	480
25.5	450
36.7	420

Fig. 14. Interfacial tension between solid iron and liquid FeO-SiO₂ as a function of FeO content in the oxide. Fig. 15. Grain boundary free energy of γ phase in Fe as a function of temperature^{10,13,14}.

(4) 固液界面張力 (固液界面自由エネルギー)

固液界面張力を Fig.14 に示す。固体鉄 (γ 相) と FeO-SiO₂ 系溶融酸化物との間の界面張力として、1440~1500 mN/m の値を得た。

同図に藤池等による CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の測定値¹²⁾ を合わせて示す。固相鉄 (鋼) と溶融酸化物との間の固液界面張力は、溶融酸化物中 FeO 濃度の上昇と共に低下する、という一つの傾向が得られる。

(5) γ 相中の結晶粒界自由エネルギー

前述では、液相または固相の表面張力、固液間の界面張力を扱ってきた。二面角の関係から見積もられる物性値は粒界の張力であるが、この張力を、粒界で接する結晶粒間の方位関係に対する結晶粒界自由エネルギーの平均値とみなし、以下、結晶粒界自由エネルギーとする。

今回得られた粒界自由エネルギーを従来の文献値^{10,13,14)} と比較して Fig.15 に示す。今回得られた値は 860~940 (900

Fig. 16. Grain boundary free energy of steel as a function of oxygen pressure.

±40) mJ/m² の範囲であり、既往の文献値に矛盾しない。今回、酸素分圧を伴う形で粒界自由エネルギーを評価できたが (Fig.16)、既往の文献値においてはいずれも、S あるいは O の影響は明らかでなく、その議論は今後の課題である。

5. 結言

多相平衡法により、固体鉄と FeO-SiO₂ 系溶融酸化物 (SiO₂ 濃度 16~37 mass%) との固液界面張力 (界面自由エネルギー)、 γ 相における結晶粒界自由エネルギーの実験的な評価が可能であった。

温度 1350 °C、酸素分圧 $1 \times 10^{-11} \sim 10^{-12}$ atm における固液界面張力 (界面自由エネルギー) として 1440~1500 mN/m (mJ/m²) の値を得た。また、固体鉄 (γ 相) 中の粒界自由エネルギーとして、860~940 mJ/m² 程度の値を得た。

文 献

- 1) D.Turnbull: *J. Appl. Phys.*, **21**(1950), 1022.
- 2) A.T.Prince, H.A.Holl and A.P.Greenough: *Acta Metall.*, **12**(1964), 49.
- 3) H.Yin, T.Emi and H.Shibata: *ISIJ Int.*, **38**(1998), 794.
- 4) N.Eustathopoulos: *Int. Met. Rev.*, **28**(1983), 189.
- 5) Y.Muramatsu, K.Halada, T.Dan and Y.Isoda: *J. Jpn. Inst. Met.*, **54**(1990), 679 (in Japanese).
- 6) D.Harker and E.Parker: *Trans. Am. Soc. Met.*, **34**(1945), 156.
- 7) D.R.Stull and H.Prophet: JANAF Thermo-chemical Tables, NSRDS-NBS37, U.S. Dept. Commerce, National Bureau of Standards, Washington, D.C., (1971).
- 8) R.Hultgren, P.D.Desai, D.T.Hawkins, M.Gleiser, K.K.Kelly and D.D.Wagman: Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements, American Society for Metals, Metals Park, OH, (1973).
- 9) E.Hondros: *Acta Metall.*, **16**(1968), 1377.
- 10) A.T.Price, H.A.Holl and A.P.Greenough: *Acta Metall.*, **12**(1964), 49.
- 11) Slag Atlas, 2nd ed., ed. by VDEh, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, (1995), 421.
- 12) K.Fujiike, N.Kawai, S.Shinozaki, K.Mori and Y.Kawai: *Tetsu-to-Hagané*, **72**(1986), S929 (in Japanese).
- 13) L.H.Van Vlack: *Trans. AIME*, **191**(1951), 251.
- 14) M.C.Inman and H.R.Tipler: *Metall. Rev.*, **8**(1963), 105.