

炭素飽和溶融ニッケル-黒鉛間の界面自由エネルギーの測定

篠崎信也, 佐藤奈翁也*, 篠崎 洋*, 和才京子, 恵良秀則

九州工業大学工学部 〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町1-1

Measurement of Interfacial Free Energy
between Carbon Saturated Molten Nickel and Graphite

Nobuya Shinozaki, Naoya Satoh*, Hiroshi Shinozaki*, Kyoko Wasai, Hidenori Era

Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology

1-1, Sensui-cho, Tobata-ku, Kita-Kyushu 804-8550

Abstract : The present study demonstrates that the sine rule is useful for examining the interfacial free energies at solid-liquid-gas interface, when the dissolution reaction from solid ceramic to molten metal has occurred and reached equilibrium. The mean value of the interfacial free energy between carbon saturated molten nickel and graphite obtained is $1.89 \pm 0.05 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, and one of the surface free energy of graphite is $0.75 \pm 0.10 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$.

Key words : interfacial free energy, surface free energy, molten nickel, graphite, sign rule

要 旨 : 本研究では、固体セラミックスから溶融金属への溶解反応が平衡に達しているとき、固体-液体-気体界面で界面自由エネルギーを測定するために正弦則の適用が有用であることを示した。得られた炭素飽和溶融ニッケル-黒鉛間の界面自由エネルギーの平均値は $1.89 \pm 0.05 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 、黒鉛の表面自由エネルギーは $0.75 \pm 0.10 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ であった。

キーワード : 界面自由エネルギー, 表面自由エネルギー, 溶融ニッケル, 黒鉛, 正弦則

1 緒言

溶融金属-セラミックス間の界面自由エネルギーは、金属製錬時の溶融金属と耐火物のぬれに直接関係する熱力学因子であり、溶融金属と耐火物の反応性、ひいては耐火物の寿命に大きな影響を及ぼすものである。他にも、溶融金属中の非金属介在物の生成と分離、鑄鉄からの球状黒鉛の生成、金属とセラミックスの接合など、幅広い分野に関係する重要な因子のひとつである。

その界面自由エネルギーは一般にヤングの式から求められている。すなわち、溶融金属の表面自由エネルギー、固体セラミックスの表面自由エネルギーおよび接触角がわかれば、ヤングの式から界面自由エネルギーを求めることができる。しかしながら、固体の表面張力はしばしばヤング率などから間接的に見積もられているので、その値を使って界面自由エネルギーを求めるには精度上問題がある。我々はこれまでに、溶融金属-固体セラミックス間の界面自由エネルギーと固体セラミックスの表面自由エネルギーを同時に求める方法を提案し、これを炭

素飽和溶鉄-黒鉛系に適用した¹⁾。本研究ではこの手法を炭素飽和溶融ニッケル-黒鉛系に適用し、溶融ニッケル-黒鉛間の界面自由エネルギーと黒鉛の表面自由エネルギーを同時に求めたので報告する。

2 実験方法

2.1 測定原理

図1(a)に示すように平滑な面を持つ固体の上に液体が載っているとき、3つの界面自由エネルギーの間の関係はヤングの式(1)によって表される。

$$\gamma_s = \gamma_{LS} + \gamma_L \cos \theta \quad (1)$$

γ_L , γ_S および γ_{LS} は、それぞれ液体の表面自由エネルギー、固体の表面自由エネルギー、固体-液体間の界面自由エネルギーである。この式から界面自由エネルギーを求めるには、液体の表面自由エネルギー、固体の表面自由エネルギーおよび接触角の値が必要となる。一方、固

*九州工業大学大学院生, 現在: 日立金属(株)
平成19年5月14日受付, 平成19年10月26日受理

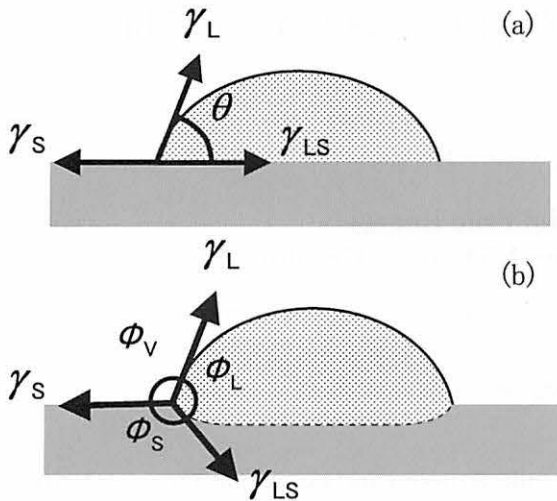


Fig. 1 Schematic drawing showing the equilibrium shape of sessile drop on solid substrate : (a) liquid does not dissolve substrate; and (b) liquid partially dissolves substrate.

体成分が液体中に溶解し、平衡状態において界面が図1 (b) のように平滑ではないとき、3つの界面自由エネルギーの関係はヤングの式ではなく正弦則(2)に依存する。

$$\frac{\gamma_L}{\sin\phi_S} = \frac{\gamma_S}{\sin\phi_L} = \frac{\gamma_{LS}}{\sin\phi_V} \quad (2)$$

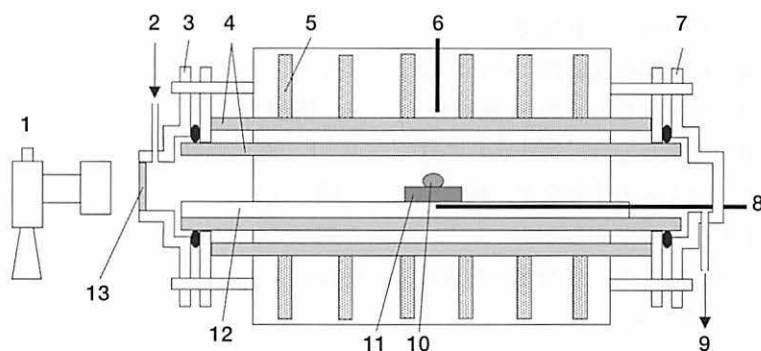
正弦則を用いた方法の長所は、たとえば γ_L および3つの角度、 ϕ_V 、 ϕ_L 、 ϕ_S がわかれば、 γ_S と同時に γ_{LS} を得

ることができることである。Leviら²⁾はこの方法をもとに、アルミナ上のミクロンサイズの熔融アルミの形状から、熔融アルミ-アルミナ間の界面自由エネルギーを測定できることを報告している。彼らに引き続き、著者ら¹⁾も同様にしてマクロな炭素飽和溶鉄-黒鉛間の界面自由エネルギーの測定を行った。今回さらに本方法の信頼性を確認するために、炭素飽和熔融ニッケル-黒鉛間の界面自由エネルギーの測定に正弦則を適用した。

2.2 試料および手順

実験試料として、イオウ含有量1 mass ppm未満の高純度ニッケルおよび鏡面研磨された純度99.99mass%、密度 $1.90 \times 10^6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ の多結晶黒鉛基板を使用した。

使用した実験装置を図2に示す。反応管としてアルミナ製の二重管を使用することで、外気をできるだけ遮断して高い気密性を確保することができる。まず黒鉛基板の上に0.7~7gの円柱状ニッケルを載せ、黒鉛基板の水平を保ちながら、それらをアルミナ反応管内に設置した。その管内にマグネシウム脱酸炉を通したアルゴンガスを連続的に供給しながら $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ で加熱昇温し、ニッケル-炭素合金の共晶温度よりわずかに高い温度である1623Kに1時間または2時間保持した。保持時間中に、黒鉛基板の上の熔融ニッケルの写真を10分間隔で撮影した。その後 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ で降温した。前報¹⁾の溶鉄-黒鉛系では溶鉄試料を2~3gと狭い質量範囲で実験したが、本研究では界面自由エネルギー測定に正弦則を適用



- | | |
|------------------------------|--------------------------|
| 1: Camera | 8: Thermocouple (inside) |
| 2: Gas inlet | 9: Gas outlet |
| 3: Water-cooling cap | 10: Metal droplet |
| 4: Alumina tube | 11: Graphite substrate |
| 5: Lanthanum-chromite heater | 12: Alumina support |
| 6: Thermocouple (outside) | 13: Silica glass |
| 7: Water-cooling cap | |

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus.

することの妥当性確認のために、ニッケル試料の質量範囲を大きく変化させることにした。

3 結果および考察

3・1 黒鉛から溶融ニッケルへの炭素の溶解反応

本実験では、当然のことながら黒鉛基板から溶融ニッケルへ炭素の溶解反応が起こる。炭素の溶解は3相境界での3つの角度 ϕ_V , ϕ_L , ϕ_S に影響するので、この反応の平衡到達をあらかじめ確認しておく必要がある。

1623Kに2時間保持している間の溶融ニッケルの見かけの高さ H および幅 W の経時変化の一例を図3に示す。図3と同じ実験において、横方向からの写真をもとに測定した見かけの接触角 θ_A を図4に示す。高さ、幅および見かけの接触角は20分ほどで一定の値となっている。さらに実験後凝固したニッケルの炭素濃度を分析したところ、1623Kに1時間あるいは2時間と異なる時間保持しても2.0から2.1mass%でほぼ一定であった。この濃度

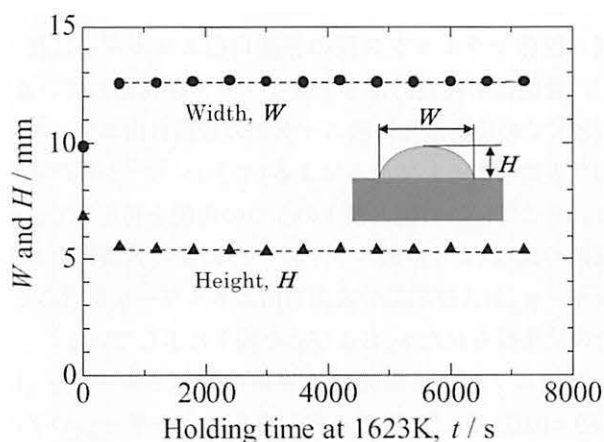


Fig. 3 Changes of width and height of iron droplet with holding time.

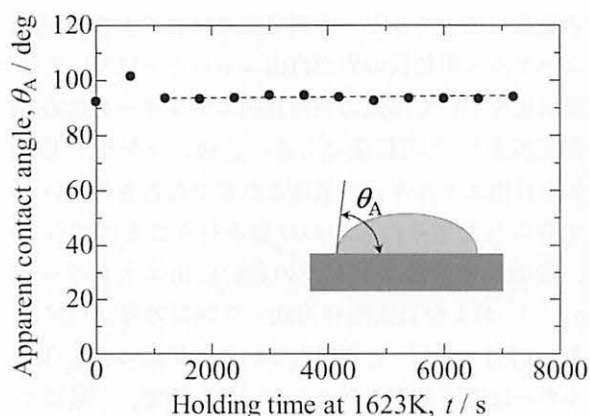


Fig. 4 Change of apparent contact angle with holding time.

は、1623Kにおける溶融ニッケル中での飽和炭素濃度とよく一致しており、共晶炭素濃度とも類似している³⁾。以上の結果から、黒鉛基板から溶融ニッケルへの炭素の溶解反応は1623Kに達してから1時間以内に平衡に達することが分かった。

3・2 黒鉛の表面自由エネルギーと溶融ニッケル-黒鉛の界面自由エネルギー

正弦則を利用するに当たり、3つの角度 ϕ_V , ϕ_L , ϕ_S を測定する方法を図5に示す。角度 ϕ_V は1623Kでの溶融ニッケルと黒鉛基板との写真から測定した(図5(a)参照)。図4からわかるように、この角度は $180 - \theta_A$ に相当する。角度 ϕ_S は、図5(b)に示すように加熱実験後に凝固したニッケルと黒鉛の断面写真から測定した。このとき、ニッケルの凝固収縮に注意して3相境界を判断した。 ϕ_L は360degから ϕ_V と ϕ_S の値を差し引くことにより求めた。このようにして測定した角度 ϕ_V , ϕ_L , ϕ_S を実験ごとに表1にまとめて示す。図6に、1623Kでの保持時間およびニッケル試料質量を変化させたときの溶融ニッケル液滴の写真を例示する。表1に示しているように

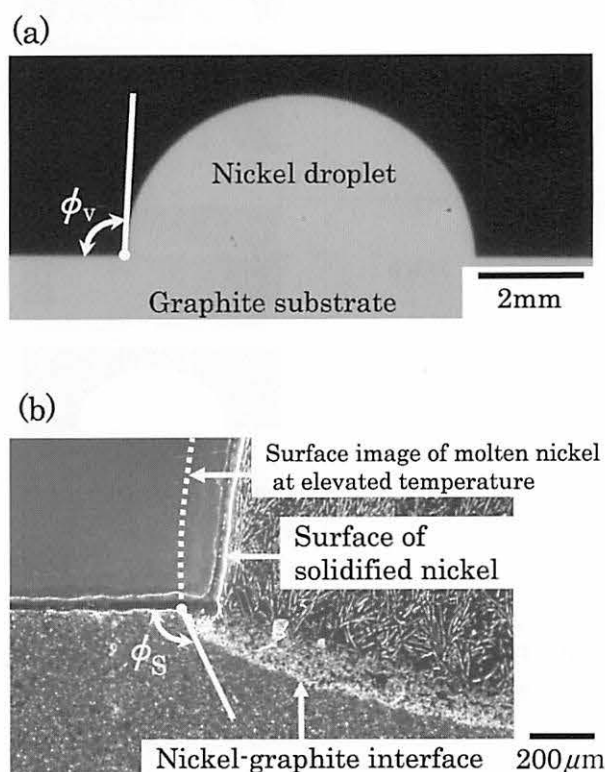


Fig. 5 Estimation of ϕ_V and ϕ_S (a) photograph of nickel droplet on graphite substrate at 1623K ; and (b) cross section of solidified nickel and graphite substrate after heating test.

Table 1 Compilation of angles at three phase boundary and free energy results

Holding time / h	Weight of nickel / g	ϕ_v / deg	ϕ_s / deg	ϕ_L / deg (= 360 - ϕ_v - ϕ_s)	γ_{LS} / J·m ⁻²	γ_S / J·m ⁻²
1	0.6	91.9	113.2	154.9	1.87	0.79
		91.3	118.0	150.7	1.95	0.95
		91.0	113.5	155.5	1.78	0.78
	0.7	94.2	109.8	156.0	1.82	0.74
		88.1	110.9	161.0	1.84	0.60
		91.5	111.7	156.8	1.85	0.73
	3.1	90.2	116.8	153.0	1.93	0.88
90.4		113.3	156.3	1.87	0.75	
92.0		109.1	158.9	1.82	0.66	
6.9	86.4	115.8	157.8	1.91	0.72	
	3.8	78.2	120.8	161.0	1.96	0.65
	7.0	89.2	112.0	158.8	1.86	0.67
84.2		119.1	156.7	1.96	0.78	
Average		89.1 ± 4.2	114.2 ± 3.7	156.7 ± 2.9	1.89 ± 0.05	0.75 ± 0.10

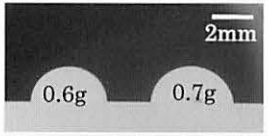
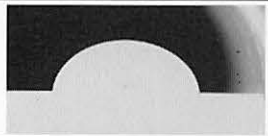

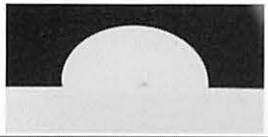

Holding time / h	Weight of nickel / g	Photo of nickel droplet on graphite
1	0.6, 0.7	
	3.3	
	6.9	
2	3.8	
	7.0	

Fig. 6 Photographs of nickel droplet on graphite substrate under various experimental conditions.

ϕ_v の値はいずれの実験条件下でも90deg前後で安定しているが、これらの写真からもそのことがわかる。

熔融金属の表面自由エネルギー（表面張力）については純金属や様々な組成の合金など数多くの報告例があ

り、固体セラミックスの表面自由エネルギーや熔融金属-固体セラミックス間の界面自由エネルギーに比べて、量的にも精度的にも十分なデータが得られている。1623Kでの炭素飽和熔融ニッケルの表面自由エネルギーの代表的な値として原らによる $1.72\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ⁴⁾が挙げられる。そこで、この値と表1の3つの角度を利用して、正弦則の式(2)より熔融ニッケル-黒鉛間の界面自由エネルギー γ_{LS} および黒鉛の表面自由エネルギー γ_S を求めた。その結果得られた γ_{LS} および γ_S を表1に示している。

熔融ニッケル-黒鉛間の界面自由エネルギー γ_{LS} は $1.89\pm 0.05\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ 、黒鉛の表面自由エネルギー γ_S の平均値は $0.75\pm 0.10\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ となった。 γ_{LS} 、 γ_S いずれの値も1623Kでの保持時間あるいはニッケル試料の質量の違いに関係なく、安定して測定されていることが分かる。黒鉛の表面自由エネルギーの測定誤差は若干大きいですが、熔融ニッケル-黒鉛間の界面自由エネルギーについては通常静滴法を用いて溶鉄の表面自由エネルギーを求める際の測定誤差⁵⁾と同程度である。熔融ニッケル-黒鉛間の界面自由エネルギーの値はこれまで報告されていないので得られた値そのものの評価を行うことはできないが、炭素飽和熔融ニッケルの表面自由エネルギー $1.72\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ⁴⁾および炭素飽和溶鉄-黒鉛間の界面自由エネルギー $1.71\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ¹⁾と類似している。黒鉛の表面自由エネルギーは直接測定することが困難なので、一般にヤング率、結合エネルギーあるいはその他の方法から間接的に求められている。その値は結晶面に依存し、六方晶構

造の基底面の表面自由エネルギーは $0.027\sim 0.98\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ 、プリズム面では $1.1\sim 4.3\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ と報告されている⁶⁾⁻⁸⁾。本研究で得られた表面自由エネルギーの値はこれらの報告例の中間値であり、多結晶の黒鉛を使用したのでこの結果は妥当であろう。

3.3 接触角と付着仕事

本研究で得られた黒鉛の表面自由エネルギー、熔融ニッケル-黒鉛間の界面自由エネルギーの値および原ら⁴⁾による炭素飽和熔融ニッケルの表面自由エネルギーの値 $1.72\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ を用いて、炭素飽和熔融ニッケルと黒鉛とが図1(a)に示すように界面が平坦であると仮定した場合の接触角 θ をYoungの式(1)から算出することができる。その結果、 131.5deg という値が得られ、炭素飽和ニッケルと黒鉛とはぬれにくい関係にあることがわかった。

この接触角の値および原ら⁴⁾による炭素飽和熔融ニッケルの表面自由エネルギーの値を使ってYoung-Dupréの式(3)から炭素飽和熔融ニッケルと黒鉛との付着仕事 W_a を算出すると $0.58\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ となった。

$$W_a = (1 + \cos\theta)\gamma_L \quad (3)$$

さらに、式(4)より界面に存在する炭素原子1モル当りの付着仕事 $W_{a,\text{mol}}$ を算出することができる⁹⁾。

$$W_{a,\text{mol}} = (M/\rho)^{2/3} N^{1/3} f W_a \quad (4)$$

ここで、 M は基板の分子量、 ρ は基板の密度、 N はアボガドロ数、 f は充填係数を表す。充填係数 f は結晶の方位によって異なるが、等方性である多結晶基板の場合1とおける。この $W_{a,\text{mol}}$ の値は固体-液体界面での結合エネルギーに相当しており、化学結合であれば数百 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、分子間力による結合であればそれより小さく数十 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以下であるとされている。本研究の炭素飽和熔融ニッケル-黒鉛間での $W_{a,\text{mol}}$ は式(4)より $17\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ となり、炭素飽和熔融ニッケル-黒鉛界面は強力な結合状態ではなく、分子間力による弱い結合が支配的であると推察される。

4 結言

黒鉛基板上でニッケルを融解し、黒鉛-熔融ニッケル-気相の3界面に正弦則を適用して、 1623K における炭素飽和熔融ニッケル-黒鉛の界面自由エネルギーおよび黒鉛の表面自由エネルギーを求めた。

黒鉛基板上の熔融ニッケルの形状およびニッケル中の炭素濃度を調べ、黒鉛から熔融ニッケルへの炭素の溶解反応は1時間以内に平衡に達することがわかった。

炭素溶解反応が平衡に達したあとの熔融ニッケル-黒鉛間の界面自由エネルギーは $1.89\pm 0.05\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ 、黒鉛の表面自由エネルギーは $0.75\pm 0.10\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ となった。いずれも反応時間あるいはニッケル試料の質量を変化させても関係なく安定して求めることができた。本研究結果は、前報¹⁾の溶鉄-黒鉛系での結果と合わせて、固体セラミックスから液体金属への溶解反応が起こりその反応が平衡に達しているとき、固体-液体-気体界面での界面自由エネルギーを調べるために正弦則の適用が妥当であることを示すものである。

なお、熔融ニッケル-黒鉛界面では分子間力による結合が支配的であると推察された。

文献

- 1) 篠崎信也, 佐藤奈翁也, 篠崎 洋, 和才京子, 恵良秀則: 日本金属学会誌, 70 [12] 950-955 (2006).
- 2) G. Levi and W. D. Kaplan: Acta Materialia, 51 [10] 2793-2802 (2003).
- 3) T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett, and H. Baker: Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, Ohio (1986) pp.578-580.
- 4) 原 茂太, 渡辺雅信, 野城 清, 萩野和己: 日本金属学会誌, 58 [3] 330-336 (1994).
- 5) 瀧内直祐, 谷口貴之, 篠崎信也, 向井楠宏: 日本金属学会誌, 55 [1] 44-49 (1994).
- 6) D. H. Buckley: Surface Effect in Adhesion, Friction, Wear, and Lubrication, Tribology Series 5, Elsevier, Amsterdam (1981) pp.245-249.
- 7) W. Patterson and D. Amman: Giesserei techn.-wiss. Beihefte, 13 [2] 65-70 (1961).
- 8) S. K. Rhee: J. Amer. Ceram. Soc., 55 [6] 300-304 (1973).
- 9) V. N. Elemenko: The Role of Surface Phenomena in Metallurgy, Consultants Bureau Enterprise, Inc., New York (1963) p.1.