

電磁浮遊炉による雰囲気酸素分圧依存性を考慮した金属性高温融体の表面張力

小澤 俊平* 諸 星 圭 祐**
日比谷 孟 俊*** 福 山 博 之****

1. はじめに

半導体シリコンの単結晶成長や、ジェットエンジンのタービン翼に用いられる耐熱合金の精密鋳造、原子炉容器の高信頼性溶接等に代表される高付加価値高温融体プロセスは、流体、熱移動、凝固等の現象が入り組んだ非常に複雑なものである。従来、これらのプロセスは、作業者の経験や勘によって最適化されてきたが、それに代わって現在では、開発コストの削減や、開発期間短縮の観点から、数値計算が大きな役割を担うようになってきた。特に、近年の計算機における演算能力の向上や、優れた解析コードおよびソフトウェアの開発が、これを可能にしている。この数値計算を精度良く行い、信頼に足る結果予測や解析を行うためには、正確な熱物性値が必要不可欠である。特に系が自由表面を有するプロセスにおいては、マランゴニ効果⁽¹⁾を考慮するために、表面張力とその温度係数が重要となる。

金属性高温融体の表面張力とその温度係数は、温度だけでなく融体の成分濃度や表面吸着物質濃度によって変化する。特に、硫黄や酸素は強力な表面活性元素で、その影響が非常に大きい⁽²⁾⁻⁽⁹⁾。さらに酸素は、常温でも気相状態で存在するため、融体が接する雰囲気からも吸着する。したがって、表面張力とその温度係数は、雰囲気酸素分圧(P_{O_2})依存性を持つ⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾。 P_{O_2} が非常に低く、その影響が小さい場合、純粋な金属性融体の表面張力値は、図1(a)に示すように負の

温度係数を持ち、高温になるほど表面張力が小さくなる。この場合アーク溶接を例にとると、温度差マランゴニ対流は、アークの当たる高温の溶接池中心部から、低温の辺縁部へ向かって流れるために、広く浅い溶接池形状となる⁽¹⁴⁾。

融体表面に酸素が吸着すると、表面張力が低下し、かつその温度係数の絶対値が小さくなっていく。その結果、比較的高い P_{O_2} においても融体が酸化しない場合には、図1(b)のように最終的に表面張力温度係数が正の値を示す。これは、酸素吸着は一般的に発熱反応であるため、高温になるほど酸素が脱離し、吸着の影響が無い本来の表面張力へと近づいていくためである。この場合、溶接池表面の温度差マランゴニ対流は、辺縁部から中央へと流れ、その形状は狭く深い形状

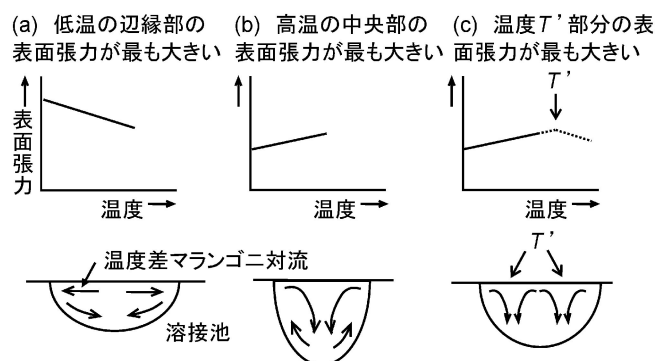


図1 溶接池における温度差マランゴニ対流の向きと表面張力温度係数の関係。

* 首都大学東京助教；システムデザイン学部航空宇宙システム工学コース(〒191-0065 東京都日野市旭が丘6-6)

** 東北大学大学院環境科学研究科博士後期課程 *** 慶應義塾大学教授；大学院システムデザインマネジメント研究科

**** 東北大学教授；多元物質科学研究所

Effect of Oxygen Partial Pressure of Ambient Atmosphere on Surface Tension of High Temperature Molten Metals Measured by Electromagnetic Levitation Furnace; Shumpei Ozawa*, Keisuke Morohoshi**, Taketoshi Hibiya*** and Hiroyuki Fukuyama****

(*Department of Aerospace Engineering, Tokyo Metropolitan University, Tokyo. **Graduate School of Tohoku University, Sendai.

Graduate School of System Design and Management, Keio University, Yokohama. *Institute of Multidisciplinary Research for

Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, Sendai)

Keywords: surface tension, high temperature melt, oxygen partial pressure, oxygen adsorption, electromagnetic levitation

2010年9月6日受理

となる．さらに温度が上昇していくと，酸素吸着平衡定数 K_{ad} が 0 になり，酸素が融体表面から完全に脱離するため，表面張力温度係数が，正から負の値へと変化する“ブーメラン形”の挙動を示す^{(13)(15)–(17)}．この場合，温度差マランゴニ対流は，低温および高温域から，表面張力が最も大きくなる温度領域 T に向かって流れる事となる．

この様に，表面張力とその温度係数は，高温融体プロセスの自由表面におけるマランゴニ対流の把握と制御のために重要である．また，高温融体の表面張力に関する研究では，試料組成や不純物濃度，温度等を明確にするだけでなく，測定中の P_{O_2} の制御と評価が必要不可欠である．しかし，表面張力に及ぼす P_{O_2} の影響は，比較的古くから報告されて来たにもかかわらず^(例えば10)，思いの外周知されていない．高温融体の表面張力測定に関する研究においてさえ， P_{O_2} の影響を考慮していないものも多くある．また，従来の高温融体の表面張力測定に関する殆どの研究では静滴法，最大飽圧法，懸滴法などが用いられており，測定治具と試料の反応を避けるべく，多くの場合，測定が比較的低温の狭い温度範囲に限られてきた．

金属性高温融体の正確な表面張力測定を実現するための方法の一つとして，電磁浮遊炉を用いた液滴振動法がある．この方法は，電磁浮遊液滴の表面振動数から，表面張力を計算するもので，以下の様な大きな利点がある．

- (1) 容器からの汚染を完全に回避できる
- (2) 容器と試料の反応無しに，高温までの測定が行える
- (3) 異質核生成抑制により，過冷却状態で測定が出来る
- (4) 雰囲気制御が可能である

また，過冷却から高温までの広い温度範囲が達成されることにより，表面張力温度係数の測定の不確かさを低減できる利点もある．さらに最近，電磁浮遊液滴の見かけの回転が発見されたことによって，液滴振動周波数解析に改良が加えられ，表面張力測定精度が向上した．

本稿では，電磁浮遊炉を用いた液滴振動法について説明するとともに，この手法による P_{O_2} 依存性を考慮した金属性融体の表面張力に関する，最近の研究結果について紹介する．

2. 電磁浮遊炉での液滴振動法による表面張力測定

(1) 電磁浮遊の原理

図 2 に電磁浮遊法の概略を示す．電磁浮遊法では，四極子コイルに高周波交流電流を流し，カusp形の交流磁場を発生させる．この時，交流磁場中の導電性試料表面では渦電流が発生し，これを積分することによる実効的なループ電流が流れる．これと交流磁場との相互作用から，フレミング左手の法則に従ってローレンツ力が生じる結果，下側のコイルによって試料が浮遊する．また上側のコイルでは，下向きのローレンツ力が生じることで，試料の飛び出しが抑制される．さらに，試料は渦電流とその電気抵抗のために，浮遊と同時にジュール加熱される．我々が用いた電磁浮遊装置(図 2(b))では，浮遊コイル内に石英ガラスチャンバを通し，その導入

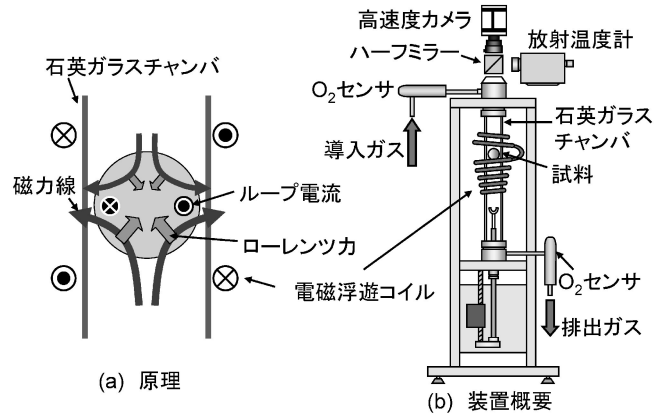


図 2 電磁浮遊法の概略．

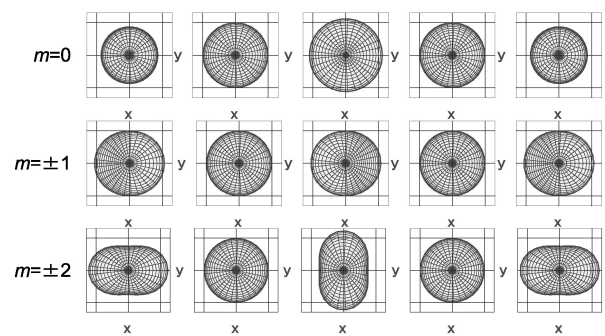


図 3 上方から観察した液滴の $m=0, \pm 1, \pm 2$ 振動．

ガスの種類や P_{O_2} を制御しながら，試料を無容器浮遊熔融できる．また，導入ガスおよび排出ガスの P_{O_2} は，900～1000 K に制御したジルコニア式酸素センサを利用して測定した．

(2) 液滴振動法

浮遊液滴に外力が作用せず，その表面張力のみが復元力として働く場合，液滴の表面振動周波数と表面張力の関係は，以下の Rayleigh の式⁽¹⁸⁾によって表される．

$$\sigma = \frac{3}{8} \pi M v_R^2 \quad (1)$$

ここで， M は試料質量， v_R は $l=2$ モード (Rayleigh 振動) の表面振動数である．しかし地上での電磁浮遊法では，重力と電磁力が外力として存在し，液滴が真球から卵形に変形する．Cummings と Blackburn⁽¹⁹⁾ は，これによって Rayleigh 振動の縮退が解け，それを構成する $m=0, \pm 1, \pm 2$ 振動(図 3)が異なる周波数となることを理論的に示した．また，これらと Rayleigh 周波数の関係について，以下の補正式を示した．

$$v_R^2 = v_{2,0}^2 - v_l^2 \{3.832 - 0.1714 (Z_0/a)^2\} \quad (2)$$

$$v_R^2 = v_{2,\pm 1}^2 - v_l^2 \{3.775 - 0.5143 (Z_0/a)^2\} \quad (3)$$

$$v_R^2 = v_{2,\pm 2}^2 - v_l^2 \{-0.9297 + 2.571 (Z_0/a)^2\} \quad (4)$$

$$a = \sqrt[3]{\frac{3M}{8\rho\pi}} \quad (5)$$

$$Z_0 = \frac{g}{8\pi^2 v_l^2} \quad (6)$$

$$v_{f0}^2 = \frac{1}{3} \sum_{m=-1}^1 v_{f,m}^2 \quad (7)$$

ここで、 v_{f0}^2 , $v_{f,\pm 1}^2$, $v_{f,\pm 2}^2$ は、 $m=0, \pm 1, \pm 2$ 振動周波数 [Hz], v_f^2 は液滴の並進運動周波数 [Hz], a は液滴が真球になったときの半径 [m], ρ は液滴の密度 [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$], g は重力加速度 [$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$] である. この表面振動数に関する補正式は、地上および微小重力環境での表面張力測定実験の比較により、その妥当性が実験的にも確認されている⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾.

(3) 表面振動周波数の同定方法

電磁浮遊液滴の表面張力計算に必要な、 $m=0, \pm 1, \pm 2$ 周波数および、並進運動周波数を求めるために、一般的には、高速度カメラによって、液滴の上方投影画像の時間変化が解析される⁽²³⁾⁽²⁴⁾. 液滴の並進運動周波数は、その質量中心 (G_x, G_y) と、面積変化を周波数解析することで、式(7)から求まる. また、 $m=0, \pm 1, \pm 2$ 周波数は、その幾何学的形状から、基本的には表1の同定ルールによって求めることが出来る⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾. ここで、 A は液滴の面積の時間変化を、 R^+ および R^- は、質量重心を原点とした静止座標における x, y 軸長さ (R_x, R_y) の和 ($R^+ = R_x + R_y$) と差 ($R^- = R_x - R_y$) を示している (図4). つまり、面積の経時変化には、 $m=0$ および ± 1 振動が現れる. 同様に、 R^+ の時間変化には、 $m=0$ および ± 1 振動が、 R^- の時間変化には、 $m=\pm 1$ および ± 2 振動が現れる. したがって、これらの時系列データを、周波数解析することで、 $m=0, \pm 1, \pm 2$ 周波数を同定する事が出来る. この典型的な解析結果例を図5に示す.

ただしこの時、液滴の回転の影響に注意することが非常に重要であることが、最近分かってきた⁽²³⁾⁽²⁴⁾⁽²⁶⁾. 電磁浮遊法では、重力や浮遊コイルの非対称性のために、液滴が回転することがある. また、 $m=+2$ および -2 振動の間に時間的位相差 ($\Delta\Psi$) がある場合、図6に示すように、液滴の見か

表1 $m=0, \pm 1, \pm 2$ 振動の同定ルール. A は液滴の面積変化を、 R^+ および R^- は、重心からの x, y 軸長さ (R_x, R_y) の和 ($R^+ = R_x + R_y$) と差 ($R^- = R_x - R_y$) である. また Yes がその振動が含まれることを示す.

	$m=0$	$m=\pm 1$	$m=\pm 2$	Rotation
A	Yes	Yes	No	No
R^+	Yes	Yes	No	No
R^-	No	Yes	Yes	Yes

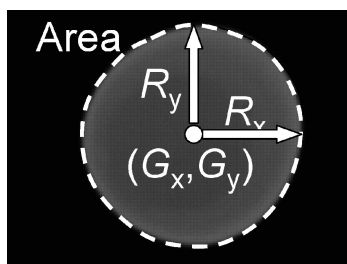


図4 浮遊液滴の上方投影画像の解析パラメータ.

けの回転が発生する事が発見された⁽²⁴⁾. この見かけの回転が、真の回転と同時に発生する場合、周波数解析結果において、 $m=\pm 2$ 周波数ピークが、幾何学的問題によって、図7の様に見かけ上二つに分裂する⁽²³⁾⁽²⁴⁾. さらに、それらの相対強度比が、時間的位相差によって変化し、分裂した一方の周波数ピークが全く観察されなくなる場合もある. この時、万が一、残存した一方の周波数ピークを、真の $m=\pm 2$ 周波数ピークと誤認した場合、表面張力の計算結果は、意味の無いものとなり、計算結果の大きなバラツキを引き起こすこととなる. したがって、このような液滴の二つの回転を考慮し、特に周波数ピークが一つしか観察されない場合には、それが真の $m=\pm 2$ 周波数であるかを十分に注意して解析することが重要である. この現象の発見によって、液滴振動法による表面張力の精度が飛躍的に向上し、バラツキを大きく減らすことが出来るようになった.

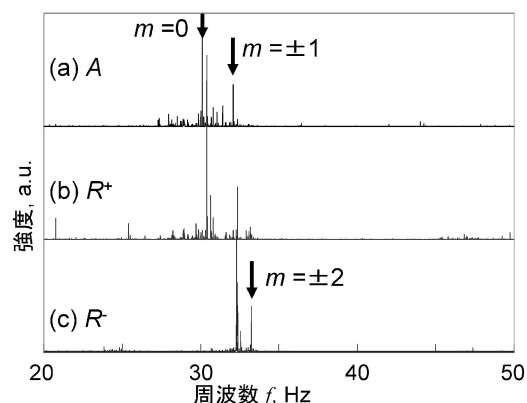


図5 典型的な表面振動解析の結果. 表1の対応から、 A と R^+ に現れるピークが $m=0$ 周波数、 A , R^+ , R^- に現れるピークが $m=\pm 1$ 周波数、 R^+ と R^- に現れるピークが $m=\pm 2$ 周波数である.

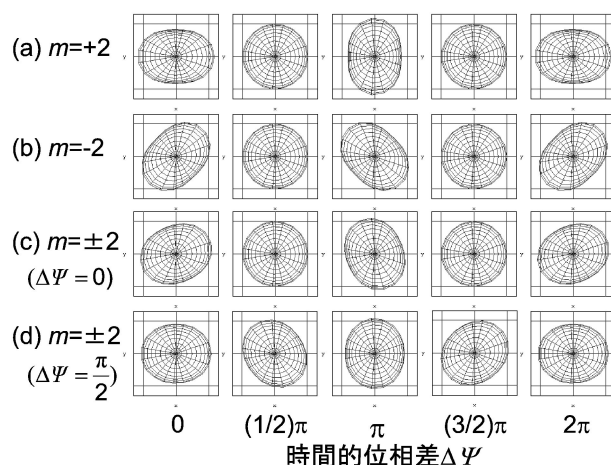


図6 上方から観察 $m=+2$ および -2 振動とそれらの合成像. (a) $m=+2$ 振動, (b) $m=-2$ 振動, (c) $m=+2$ と -2 振動に位相差 $\Delta\Psi$ が無い時の合成像, (d) $m=+2$ と -2 振動に位相差がある時の合成像. 位相差により見かけの回転が発生する.

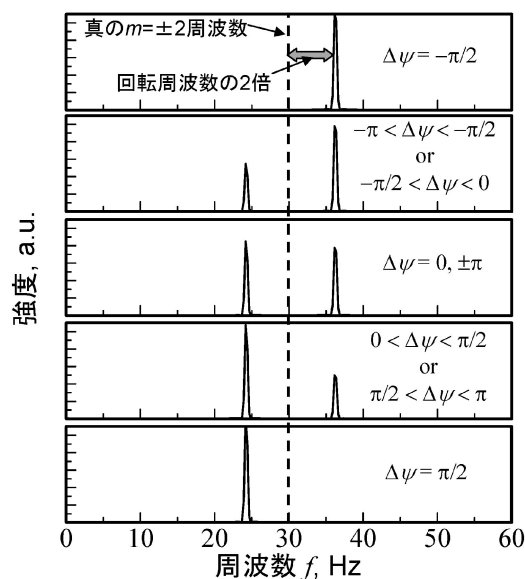


図7 真の回転と見かけの回転(位相差 $\Delta\psi$)がある場合の $m = \pm 2$ 周波数解析結果の例. 位相差の大きさによって, 周波数ピークの相対強度比が変化する.

3. 雰囲気酸素分圧依存性を考慮した金属性高温融体の表面張力測定例

(1) シリコン融体の表面張力測定結果

次に, 電磁浮遊炉を用いた液滴振動法による表面張力の測定例を示す. シリコンは重要な半導体材料であるため, 比較的多くの表面張力が報告されているが, そのバラツキが非常に大きく, 温度係数に至っては, 一桁以上異なる場合もある. これは表面張力測定中の P_{O_2} が殆ど考慮されていないためと考えられる. 図8は, 電磁浮遊炉によって, P_{O_2} 依存性を考慮して測定した, シリコン融体の表面張力と温度の関係⁽²⁷⁾である. シリコン融体の場合, それと雰囲気中の酸素との反応によって, 蒸気圧の高いSiOが生成し, その蒸発のために融体表面の酸素分圧($P_{O_2}^{surface}$)が小さくなるのが, Rattoら⁽²⁸⁾によって報告されている. そこでこの報告に基づき, $P_{O_2}^{surface}$ を制御した. $P_{O_2}^{surface}$ を 5.43×10^{-24} Paに制御した場合, 融点以下に約250 K過冷却した1450 Kから, 1920 Kの高温までの測定に成功し, 表面張力温度係数は負の値を示した. この様な非常に広い温度範囲での測定は, 先に述べた無容器浮遊によってもたらされたものである. またそれによって, 温度係数の不確かさも大きく低減される.

$P_{O_2}^{surface}$ を大きくしていくと, 表面活性元素である酸素の吸着によって表面張力が小さくなり, さらにその温度係数の絶対値も徐々に小さくなっていった. さらに $P_{O_2}^{surface}$ を大きくすると, 試料表面に酸化皮膜が生成するため, シリコン融体では, 表面張力温度係数が正の値を示すことは無かった. この傾向は値が若干異なるものの, P_{O_2} を制御して測定された, 向井らのグループによる結果⁽¹²⁾と同様であった.

なお, $P_{O_2}^{surface}$ を大きくするほど, 融体の過冷却度が小さくなり, 表面張力の測定温度範囲が狭くなる現象が見られた.

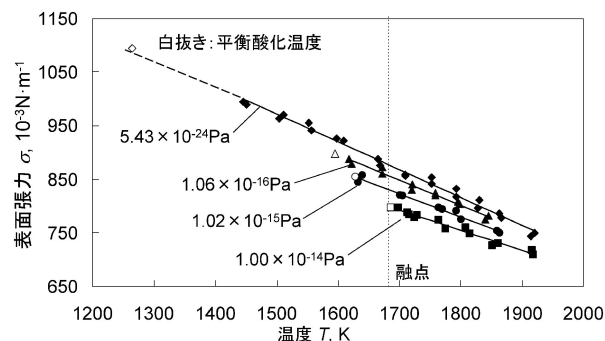


図8 電磁浮遊炉を用いた液滴振動法で測定したシリコン融体の表面張力.

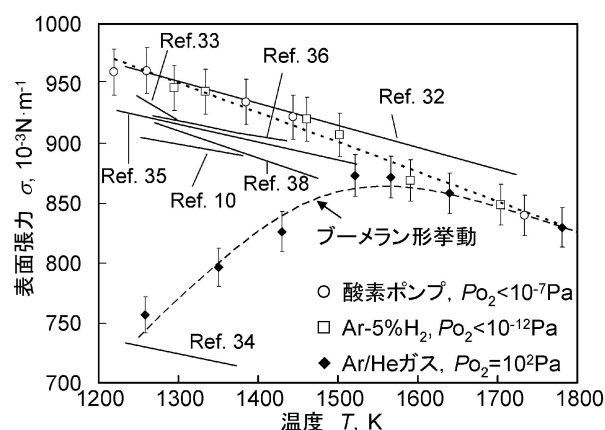


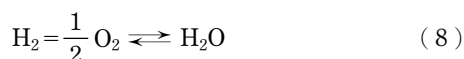
図9 電磁浮遊炉を用いた液滴振動法で測定した銀融体の表面張力.

この理由は, $P_{O_2}^{surface}$ が大きくなる程 SiO_2 - O_2 の平衡温度が上昇し, SiO_2 が酸化皮膜として生成するためである. 図中の白抜きのプロットは, 各 $P_{O_2}^{surface}$ における SiO_2 の平衡生成温度を熱力学データから計算した結果で, $P_{O_2}^{surface}$ が 5.43×10^{-24} Pa 以外の結果では, 表面張力の最低測定温度と良く一致している. $P_{O_2}^{surface}$ が 5.43×10^{-24} Pa の場合は, 既に250 Kも過冷却しており, 一般的に考えて, これ以上の過冷却を得ることは容易ではないと思われる.

(2) 銀融体の表面張力測定結果

P_{O_2} の増大によって, 表面張力温度係数が正の値を示す例として, 図9に電磁浮遊炉で測定した銀融体の表面張力を示す⁽¹³⁾. その不確かさは『計測における不確かさの表現のガイド』(GUM)⁽²⁹⁾に沿って計算した. 銀には蒸気圧の高い準安定酸化物が存在しないため, シリコン融体の場合と異なり, 表面酸素分圧はバルクガスの酸素分圧と同様($P_{O_2}^{surface} = P_{O_2}$)となる⁽³⁰⁾. そこでAr-He- O_2 ガスによって, $P_{O_2} = 10^{-2}$ Paに制御した. また, 酸素ポンプ(キャノンマシナリー, ULOCE-530)を利用して, Ar/Heガスの P_{O_2} を, その作動温度(約873 K)において 10^{-21} Paに制御した. さらに, Ar/He-5% H_2 ガス(水分含有量: 2.66 ppm)を用いた還元雰囲気での測定も行った. 酸素ポンプによって, 873 Kで $P_{O_2} = 10^{-21}$ PaのAr/Heガスを得たとしても, このガスには不純

物として水素や水蒸気が含まれる。したがって液滴近傍では、 P_{O_2} が以下の反応のために、温度によって変化する。



この P_{O_2} の温度依存性は、当然 Ar-5% H_2 ガスを用いた場合にも観察される。そこで熱力学データを利用して、この反応の平衡酸素解離圧から、これらのガス温度と P_{O_2} の関係を計算によって求めた。その結果を図10に示す。いずれの場合でも P_{O_2} は、温度が高くなるほど大きくなる事が分かる。

銀融体では、雰囲気に関係なく、およそ 500 K の広い温度範囲で表面張力が測定できた。酸素ポンプを用いた場合と、Ar-5% H_2 ガスを用いた場合では、表面張力の温度依存性がほぼ同じになり、負の温度係数を示した。図10の結果を考慮すると、このことは本測定の温度範囲においては、 P_{O_2} が少なくとも 10^{-7} Pa 程度以下であれば、銀融体の表面張力がその影響を受けないことを示唆しており、Lee らの結果⁽³¹⁾ と矛盾しない。なおこれらの測定値が、従来の殆どの報告値⁽¹⁰⁾⁽³¹⁾⁻⁽³⁶⁾ よりも大きくなった理由として、原料の高純度化や、無容器測定によって試料の汚染が完全に抑制された事などが考えられる。

$P_{O_2} = 10^2$ Pa の Ar-He- O_2 混合ガス中では、約 1600 K で最大値を示すブーメラン形の温度依存性を示した。また、1600 K 以上では、酸素ポンプや Ar-5% H_2 ガスを用いた場合と同様の表面張力を示した。これは先に述べたとおり、 P_{O_2} が大きい場合は、酸素吸着によって表面張力が低下するものの、酸素吸着平衡定数 K_{ad} は温度上昇によって小さくなるので、高温では P_{O_2} の影響が無くなるためである。つまり、約 1600 K 以上では、酸素が全て脱離し、銀融体の純粋な表面張力が得られたと言える。この様な高温金属融体の表面張力におけるブーメラン形の温度依存性は、 P_{O_2} 制御と高温までの測定が、実現できたために観察されたものである。

(3) 鉄融体の表面張力測定結果

酸素ポンプや Ar-5% H_2 ガスを用いた場合、反応(8)の化学平衡のために、 P_{O_2} は、温度が高くなるほど大きくなる(図10)。銀融体の場合は、表面張力が P_{O_2} の影響を比較的受けにくいため⁽¹⁰⁾⁽¹³⁾⁽³⁴⁾⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾、これらの方法によって得られる P_{O_2} が、表面張力に影響を及ぼさないほど既に十分低く、

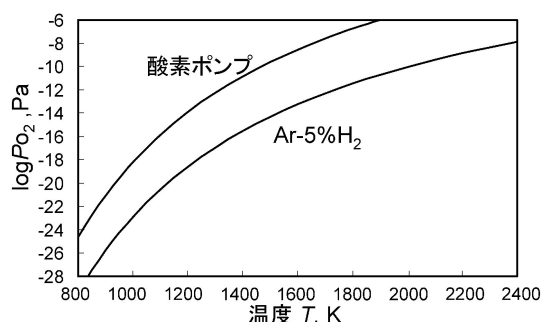


図10 本研究で用いた酸素ポンプおよび Ar-5% H_2 ガスによる雰囲気酸素分圧と温度の関係。

純粋な表面張力を測定する事が出来た。しかし一般的に、高温金属融体の表面張力は、銀融体よりも P_{O_2} に対して敏感であるため、 P_{O_2} が温度依存性を持つ場合には、それが表面張力測定にも影響を及ぼす。その例として、図11に溶鉄の表面張力測定結果⁽¹⁷⁾を示す。鉄融体でも、表面酸素分圧はバルクガスの酸素分圧と同様($P_{O_2}^{surface} = P_{O_2}$)となる⁽³⁰⁾。この測定は、 $P_{O_2} = 10^{-2}$ Pa の Ar/He ガス雰囲気および Ar-5% H_2 ガス雰囲気で行った。いずれの場合も、融点以下に約 250 K 過冷却した 1560 K から 2360 K の高温までの、非常に広い温度範囲(800 K)での測定に成功した。

Ar/He ガスによって、 $P_{O_2} = 10^{-2}$ Pa に一定保持した場合、酸素吸着の影響によって、表面張力はおよそ 2100 K で最大値を示すブーメラン形の温度依存性を示した。溶鉄の表面張力が、 P_{O_2} の影響によってブーメラン形の温度依存性を示すことは、理論的には予想されていたが⁽³⁹⁾、それを実験的に観察したのは、これが初めてである。この時、表面張力温度係数が、正の値から負の値へと変化したのは、酸素の脱離によるためであるから、この負の温度係数より、純粋な表面張力の温度依存性を破線の様に推測できる。

こうして予測した純粋な表面張力は、Ar-5% H_2 ガス雰囲気中の約 2000 K 以上で測定されたものと良く一致した。しかしこの温度以下では、表面張力は予想した純粋な表面張力よりも小さくなり、約 1800 K 付近で、温度依存性のくびれが観察された。このくびれの存在は、Ar-5% H_2 ガスにおける P_{O_2} の温度依存性によるものである。図10より、Ar-5% H_2 ガスの P_{O_2} は、 H_2O の解離による酸素の放出のために、温度が上昇するほど大きくなる。また、既に何度か述べたように、温度上昇が酸素吸着平衡定数 K_{ad} の減少も同時に引き起こす事に注意しなくてはならない。つまり Ar- H_2 ガス中では、温度が高くなるほど P_{O_2} が大きくなるものの、同時に酸素の脱離も進むため、これらの競争によって酸素吸着量が決定される。1580 K~1810 K の比較的低温の場合は、 K_{ad} が大きいため、温度上昇によって P_{O_2} が大きくなると、酸素吸着量も増していくと考えられる。その結果、表面張力は純粋なものとの差が大きくなっていき、図11の①に示されるように、温度勾配がより急になったと思われる。さらに温度が高くなり、 K_{ad} が小さくなると、たいてい、 P_{O_2} が大きくなったとしても、 K_{ad} の低下のために酸素吸着量は減少するこ

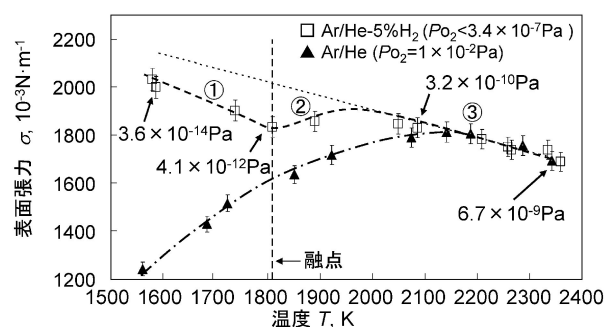


図11 電磁浮遊炉を用いた液滴振動法で測定した溶鉄の表面張力。

とになる．この場合，②に示すように，表面張力は純粋な値に近づくために一旦大きくなる．その後， K_{ad} がゼロに近づく，③に示すように，表面張力は純粋な値を示すようになる．なお，各測定点における不確かさから判断して，この表面張力の温度依存性におけるくびれ挙動は，単なる測定のバラツキの為では無いことが分かる．

従来の金属性高温融体の表面張力測定では，融体の酸化を抑制するために，しばしば水素ガスや，一酸化炭素ガスによる還元雰囲気を用いられてきたが， P_{O_2} の温度依存性の影響を考慮したものは殆ど無く，また，測定温度範囲が狭いこともあってか，表面張力は温度に対して負の傾きを持つ一次近似式として表されてきた．しかし本研究のように， P_{O_2} の影響を考慮しつつ，非常に広い温度範囲での測定が実現出来るようになったことで，表面張力の温度依存性におけるくびれ挙動が明らかとなったことから，今後のこの種の研究では，この現象を考慮に入れつつ，測定中の P_{O_2} と温度範囲の明記が必要であると考えます．

4. Szyszkowski モデルによる表面張力の推算

ここまでは， P_{O_2} の影響を考慮した，金属性高温融体の表面張力の測定結果を紹介してきた．Szyszkowski モデル⁽⁴⁰⁾を利用すると，これらの測定データから，表面張力に及ぼす P_{O_2} の影響を推算することが可能となる．そこで次に，銀融体の表面張力測定結果をこのモデルに適用した結果について紹介する．von Szyszkowski は，希薄溶液の表面張力に及ぼす表面活性元素の影響について，経験的に以下の式を導いた．

$$\sigma = \sigma^b - RT\Gamma_0^{\text{sat}} \ln(1 + K_{ad}a_0) \quad (9)$$

ここで， σ は表面張力 [$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$]， σ^b は純粋な表面張力 [$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$]， R は気体定数 [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]， T は温度 [K]， Γ_0^{sat} は飽和酸素吸着量 [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$]， K_{ad} は酸素吸着平衡定数， a_0 は酸素活量である．この式は，March と Tosi⁽⁴¹⁾によって，Langmuir の吸着等温式と Gibbs の吸着等温式から，理論的にも導かれている．また，Belton⁽⁴²⁾が Fe-S 系融体を用いて，金属融体にも適用できることを示した．

このモデルを銀融体の表面張力測定結果に適用する場合，図9のデータの他に， Γ_0^{sat} が必要となる．これは， P_{O_2} をパラメータとして等温測定を行うことで，Gibbs の吸着等温式から求められるが，過去の報告値⁽¹⁰⁾⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾が殆ど同じであるため，今回はその平均値 ($\Gamma_0^{\text{sat}} = 4.94 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$) を用いることとした．また， $P^\circ = 10^5 \text{ Pa}$ を標準状態として， a_0 は P_{O_2} を用いて以下のように定義した．

$$a_0 = \sqrt{P_{O_2}/P^\circ} \quad (10)$$

その結果，式(9)と図9の表面張力測定データから，測定温度範囲における $\ln K_{ad}$ と $1/T$ の関係を，図12の様な直線関係で表すことができる．またこの結果を式(9)と組み合わせることで，表面張力に及ぼす温度と P_{O_2} の関係を，図13のように三次元的に推算することが出来る．この結果は， P_{O_2} を考慮して測定された過去の報告値⁽¹⁰⁾⁽³⁴⁾⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾とも良く一致した．また，表面張力のブーメラン型の温度依存性も再

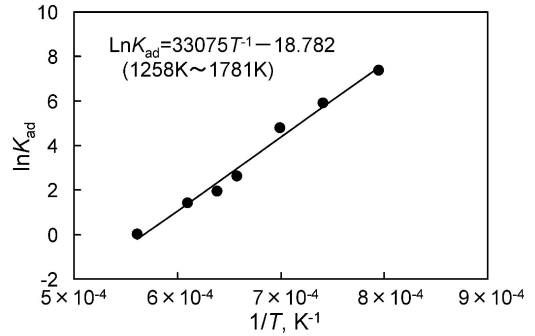


図12 式(9)と図9の表面張力から計算した $\ln K_{ad}$ と $1/T$ の関係．

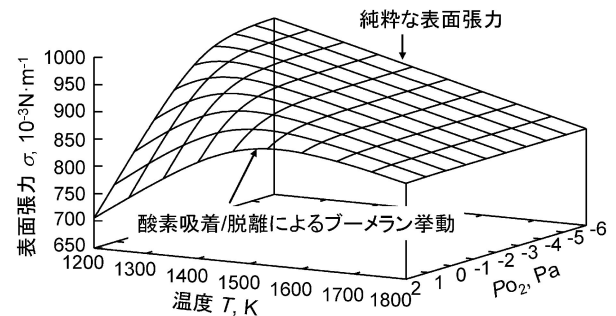


図13 Szyszkowski モデルによって計算された銀融体の表面張力-温度-雰囲気酸素分圧 P_{O_2} の関係．

現されている．したがって，限られた測定データから金属性高温融体の表面張力に及ぼす温度と P_{O_2} を求めることができ，とても有用であると思われる．

5. ま と め

電磁浮遊炉を用いた液滴振動法によって，雰囲気酸素分圧依存性を考慮した，シリコン，銀，鉄融体の表面張力測定を行い，以下の結果を得た．

(1) 電磁浮遊炉を用いた液滴振動法によって，雰囲気酸素分圧を制御しながら，大過冷却域から 2000 K 以上の高温までの非常に広い温度範囲において表面張力が測定できる．

(2) 金属性高温融体の表面張力は，雰囲気中からの酸素吸着によって，大きく低下する．

(3) 雰囲気酸素分圧が大きくなるほど，表面張力温度係数の絶対値が小さくなり，試料が酸化しない場合は，最終的に正の値を示す．

(4) たとい雰囲気酸素分圧が大きい場合でも，高温では酸素吸着平衡定数の減少によって吸着量が減少し，純粋な表面張力を示すため，ブーメラン形の温度依存性を示す．

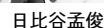
(5) H_2 混合ガス中の様な還元雰囲気における表面張力測定では，雰囲気酸素分圧と酸素吸着平衡定数の温度依存性の競争によって酸素吸着量が決まる．その結果，純粋な表面が得られない場合は，表面張力の温度依存性が，くびれを示すことがある．

表面張力は、自由表面を有するプロセスにおいて、マランゴニ効果を考慮するために必要な熱物性値である。しかしながら、それが雰囲気酸素分圧を持つことはあまり知られておらず、その影響を考慮しないまま測定されたデータも多くある。近年は特に計算機が発達し、優秀な数値解析コードが開発されたことによって、熱物性値の正確さが、数値シミュレーションの精度を左右するようになってきた。今後は上記のような表面張力の雰囲気酸素分圧依存性を取り入れた解析や制御が行われる事を期待するとともに、本稿がこの種の研究分野の発展の一助となれば幸いである。

最後に本稿で紹介した研究成果は、JST 先端計測分析技術・機器開発事業、NEDO 知的基盤創成・利用推進研究開発事業、笹川科学研究助成、JST シーズ発掘試験の援助によるものである。また研究遂行にご協力頂いた、首都大学東京の江田拓朗君、鈴木翔治君、高橋優君に感謝の意を表す。また多くのご指導を頂いた、学習院大学の渡邊巨人教授、東北大学大学院の塚田隆夫教授に深く感謝の意を表す。

- (1) C. Marangoni: *Il Nuovo Cimento* Series 3, **3** (1878), 97-115.
- (2) M. McNallan and T. Debroy: *Metall. Mater. Trans. B*, **22** (1991), 557-560.
- (3) K. C. Mills and R. F. Brooks: *Mater. Sci. Eng. A*, **178** (1994), 77-81.
- (4) R. Brooks and P. Quedstedt: *J. Mater. Sci.*, **40** (2005), 2233-2238.
- (5) 門間改三, 須藤 一: *日本金属学会誌*, **24** (1960), 374-377.
- (6) B. Gallois and C. H. P. Lupis: *Metall. Trans. B*, **12** (1981), 549-557.
- (7) 向井楠宏, 渡辺美樹雄, 山田龍浩, 滝内直祐, 篠崎信也: *日本金属学会誌*, **55** (1991), 36-43.
- (8) I. Jimbo and C. Alan W.: *ISIJ Int.*, **32** (1992), 26-35.
- (9) J. Lee, K. Yamamoto and K. Morita: *Metall. Mater. Trans. B*, **36** (2005), 241-246.
- (10) G. Bernard and C. H. P. Lupis: *Metall. Trans.*, **2** (1971), 555-559.
- (11) K. Mukai, Z. Yuan, K. Nogi and T. Hibiya: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 148-152.
- (12) 袁章福, 向井楠宏, 高木克彦, 大高雅彦章: *日本金属学会誌*, **65** (2001), 21-28.
- (13) S. Ozawa, K. Morohoshi, T. Hibiya and H. Fukuyama: *J. Appl. Phys.*, **107** (2010), 014910 1-7.
- (14) C. R. Heiple and J. R. Roper: *Weld. J. (Miami, Fla)*, **61** (1982), 97-117.
- (15) I. Egry, E. Ricci, R. Novakovic and S. Ozawa: *Adv. Colloid Interf. Sci.*, in Press.
- (16) E. Ricci, E. Arato, A. Passerone and P. Costa: *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **117** (2005), 15-32.
- (17) S. Ozawa, S. Suzuki, S. Takahashi, H. Sugawara, T. Hibiya and H. Fukuyama: *J. Appl. Phys.*, accepted (2010).
- (18) Lord Rayleigh: *Proc. Royal Society of London*, **29** (1879), 71-97.
- (19) D. L. Cummings and D. A. Blackburn: *J. Fluid Mech.*, **224** (1991), 395-416.

- (20) I. Egly, G. Lohöfer, E. Gorges and G. Jacobs: J. Phys. Condens. Matter, **8**(1996), 9363–9368.
- (21) S. Sauerland, R. F. Brooks, I. Egly and K. C. Mills: Proc. TMS Annual Conference, Containerless Processing: Techniques and Applications, ed. by W. Hofmeister and R. Schiffrman, TMS, Warrendale, PA (1993), 65–69.
- (22) S. Ozawa, M. Watanabe, Y. Kiyamura, K. Morohoshi, T. Aoyagi, H. Tanno, T. Matsumoto, M. Adachi, A. Mizuno, H. Fujii and T. Hibiya: J. Jpn. Soc. Microgravity Appl., **27**(2010), 215–221.
- (23) I. Egly, H. Giffard and S. Schneider: Measurement Sci. Technol., **16**(2005), 426–431.
- (24) S. Ozawa, T. Koda, M. Adachi, K. Morohoshi, M. Watanabe and T. Hibiya: J. Appl. Phys., **106**(2009), 034907 1–7.
- (25) M. Przyborowski: Magisterial Thesis, University of Cologne, (1994).
- (26) 樋口健介, 渡辺匡人, R. K. Wunderlich, H.-J. Fecht : 日本マイクロ重力ビティ応用学会誌, **24**(2007), 169–175.
- (27) T. Hibiya, M. Watanabe, S. Ozawa and T. Tsukada: High Temperature Mater. Process., **27**(2008), 449–460.
- (28) M. Ratto, E. Ricci and E. Arato: J. Crystal Growth, **217**(2000), 233–249.
- (29) Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISO, (1995).
- (30) E. Ricci: D. Gioranno, E. Arato, P. Costa: Mater. Sci. Eng. A, **495**(2008), 27–31.
- (31) J. Lee, A. Kiyose, S. Nakatsuka, M. Nakamoto and T. Tanaka: ISIJ Int., **44**(2004), 1793–1799.
- (32) 笠間昭夫, 飯田孝道, 森田善一郎 : 日本金属学会誌, **40**(1976), 1030–1038.
- (33) W. D. Kingery and M. Humenik Jr: J. Phys. Chem., **57**(1953), 359–363.
- (34) R. Sangiorgi, M. L. Muolo and A. Passerone: Acta Metall., **30**(1982), 1597–1604.
- (35) M. Brunet, J. C. Joud, N. Eustathopoulos and P. Desre: J. Less-Common Metals, **51**(1977), 69–77.
- (36) W. von Krause, F. Sauerwald and M. Michalke: Z. Anorg. Chem., **18**(1929), 353–371.
- (37) 泰松 斉, 阿部倫比古, 中谷文忠, 荻野和己 : 日本金属学会誌, **49**(1985), 523–528.
- (38) J. Lee, T. Tanaka, Y. Asano and S. Hara: Mater. Trans., **45**(2004), 2719–2722.
- (39) T. Debroj and S. A. David: Rev. Modern Phys., **67**(1995), 85–112.
- (40) B. von Szyszkowski: Z. Phys. Chem., **64**(1908), 385–414.
- (41) N. H. March and M. P. Tosi: Atomic Dynamics in Liquids MacMillan, London, (1976), 271–275.
- (42) G. R. Belton: Metall. Trans. B, **7B**(1976), 35–42.



★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

2002年 千葉工業大学大学院工学研究科博士後期課程修了
宇宙航空研究開発機構ポスドク

2004年 ドイツ航空宇宙センター客員研究員

2005年 現職

専門分野：材料科学

◎高温融体の熱物性測定や、新機能的な材料開発に関する研究に従事。