

熔融金属の表面張力における温度および 雰囲気酸素分圧依存性

小澤俊平*

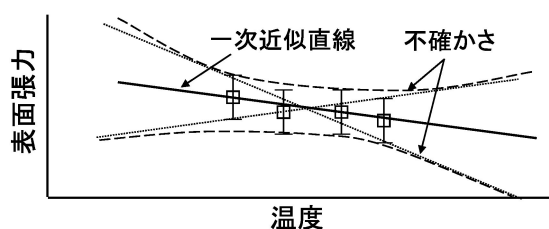
1. はじめに

近年の材料プロセスは、製品の高性能化や高品質化は固より、その開発期間短縮やコスト削減、環境負荷への配慮等に対する高い要求から、高度化・複雑化の一途を辿っている。このような背景から近年では、計算機の演算能力向上や、優れた解析コード・ソフトウェアの開発も相俟って、従来の実験検討だけでなく、数値シミュレーションによる現象理解および最適化が多く行われている。その際、溶接、铸造、結晶成長などの自由表面を有する高温融体プロセスでは、融体の表面形状やマランゴニ対流による熱・物質輸送を考慮するために、正確な表面張力データが重要となる。

しかし熔融金属の表面張力やその温度係数についての報告値は、測定者によってばらついていることが多い。この理由として、従来多く用いられてきた静滴法などの容器法では、高温において試料が基板などの測定治具と反応してしまう可能性がある。またそれを避けるべく、測定が低温に限定された場合には、測定温度範囲が狭いほど、温度係数の不確かさが大きくなってしまふ(図1)ことも考慮しなければならない⁽¹⁾。

さらに別の理由として、熔融金属に対して非常に強力な表面活性効果を有する酸素が、測定雰囲気中に気相として存在する⁽²⁾⁻⁽¹²⁾ことを考慮していない場合が多いことも挙げられる。特に融体表面の酸化抑制のために、 H_2 や CO 混合ガスなどの還元雰囲気が用いられた場合は、以下の H_2O や CO_2 の生成反応の平衡定数が温度依存性を持つことから、雰囲気酸素分圧(P_{O_2})も温度によって変化する(図2)ことにも注意する必要がある。

(a) 温度範囲が狭い



(b) 温度範囲が広い

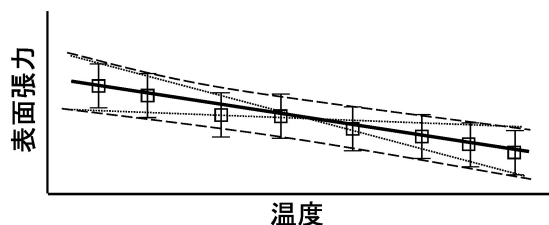
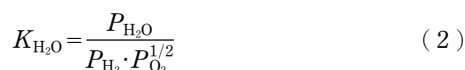
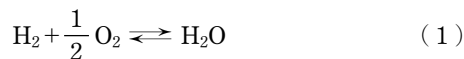


図1 表面張力の測定温度範囲と温度係数の不確かさの関係。表面張力の温度依存性を測定プロットの最小二乗近似から求める場合、(a) 測定温度範囲が狭いと、それは点線で示すように傾きが逆転するほど大きな不確かさを持ちうる。(b) 測定温度範囲が広くなるほど、温度係数の不確かさは小さくなる。



* 千葉工業大学工学部先端材料工学科；教授(〒275-0016 習志野市津田沼 2-17-1)

Influences of Temperature and Oxygen Partial Pressure of Atmospheric Gas on Surface Tension of Metallic Melt; Shumpei Ozawa (Department of Advanced Materials Science and Engineering, Chiba Institute of Technology, Narashino)

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

2019年7月1日受理[doi:10.2320/materia.58.662]

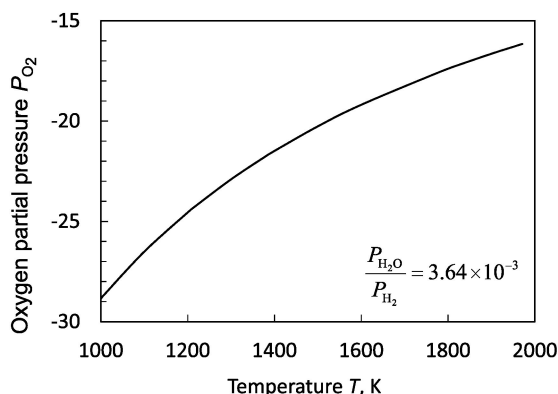


図2 H₂還元ガス雰囲気におけるP_{O₂}の温度依存性の例. この例では, H₂OとH₂の混合比を3.64×10⁻³とした.

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (4)$$

高温において, 試料が測定器具との化学反応によって汚染する影響を完全に排除するために, 近年, 試料を空中浮揚できる静電浮遊法や電磁浮遊法などの, いわゆる無容器プロセスを利用した表面張力測定が精力的に行われるようになってきた⁽⁸⁾⁻⁽¹⁶⁾. またこの方法では, 凝固時に異質核生成サイトとなる容器壁が存在しないため, 過冷却状態での測定も行える. 中でも電磁浮遊炉を用いた方法は, 使用できる試料が導電性試料に限られるものの, 雰囲気制御が可能であるため, 熔融金属の表面張力に対する雰囲気の影響も調べることができる.

本稿では, 電磁浮遊炉を用いた液滴振動法によって測定した表面張力に対するP_{O₂}の影響について紹介する.

2. 電磁浮遊法による表面張力測定

図3に, 電磁浮遊装置の概略を示す. 電磁浮遊コイルに高周波交流電流を流すと交流磁場が発生し, その中心に置かれた導電性試料には, ループ電流が流れる. このとき下側のコイルにより, 試料には交流磁場とループ電流の相互作用から上向きのローレンツ力が発生し, 重力に打ち勝って浮遊する. 上側コイルは逆向きとなっており, 下向きに発生した弱いローレンツ力が, 試料のコイル外への飛び出しを抑制する. また, 浮遊と同時に試料はジュール加熱され, 無容器浮遊熔融する. さらに今回使用した装置では, 一層の高温加熱に対応する為に, 上部からレーザー加熱も可能である. また, 表面張力測定中のP_{O₂}を制御しやすくするために, 電磁浮遊コイル内側に容積の小さい高密閉の石英ガラスチャンバを設置し, その中で試料を浮遊させた.

地上で電磁浮遊した熔融金属は, 重力と電磁力の影響によって卵形に変形すると同時に, 表面張力が復元力として作用する. このとき浮遊液滴の表面張力σは, Rayleighの式⁽¹⁷⁾とCummings & Blackburnによる重力の影響についての補

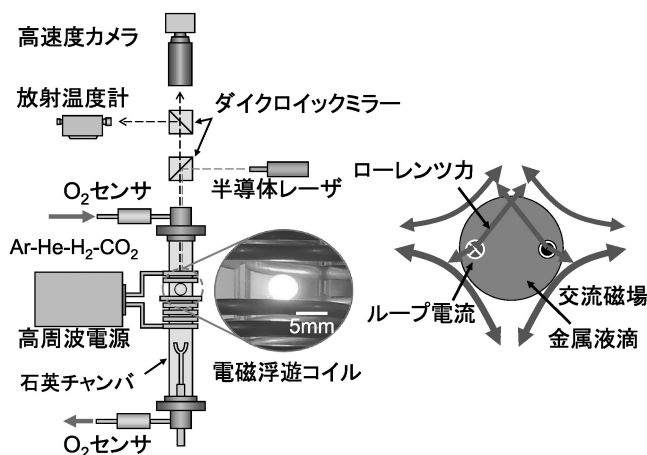


図3 電磁浮遊法の概略.

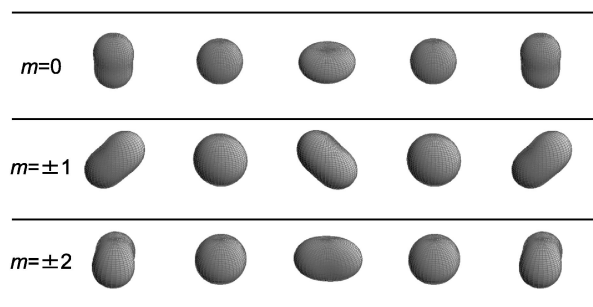


図4 電磁浮遊液滴のm=0, ±1, ±2振動.

正式⁽¹⁸⁾から, 以下のように表される.

$$\sigma = \frac{3\pi M}{8} \left[\frac{1}{5} \sum_{m=-2}^2 f_{2,m}^2 - f_t^2 \left\{ 1.905 - 1.204 \left(\frac{z_0}{a} \right)^2 \right\} \right] \quad (5)$$

$$z_0 = \frac{g}{8\pi^2 f_t^2} \quad (6)$$

$$f_t^2 = \frac{1}{3} \sum_{m=-1}^1 f_{1,m}^2 \quad (7)$$

ここでMは試料質量, f_{2,m}はl=2モードのm=0, ±1, ±2振動周波数(図4), f_tは液滴の並進運動周波数, f_{1,m}はl=1モードのm=0, ±1振動周波数, gは重力加速度, aは液滴が真球時の半径である. なおf_{1,m}およびf_{2,m}は, 上部から観察した液滴形状の時間変化から求めることができる⁽¹⁴⁾⁽¹⁷⁾⁻⁽²⁰⁾.

3. 結 果

(1) 表面張力に対する還元ガス雰囲気の影響

従来報告されてきた熔融金属についての表面張力の温度依存性は, 多くの場合, 測定プロットの最小二乗近似により温度の一次関数として表されてきた⁽¹⁵⁾⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾. しかし, H₂やCOガスなどを混合した還元雰囲気ではP_{O₂}も温度依存性を持つため, それらの報告値の中には, その影響も同時に含まれている可能性があることに注意しなくてはならない. その

ような例として、図5に還元雰囲気中で測定されたFe融体の表面張力と温度の関係について示す⁽⁹⁾。従来、還元雰囲気中で測定されたFe融体の表面張力は、図5(b)–(d)に実線(—)で示されるように、温度上昇に伴って直線的に低下するとされてきた⁽¹⁵⁾⁽²¹⁾⁽²²⁾。しかし、著者らが電磁浮遊炉を用いてH₂混合ガス雰囲気中で測定した結果(図5(a)の□)プロットを注意深く見てみると、表面張力は破線(---)で示したように、温度上昇に伴って低下した後、一旦上昇し、再び低下しているように見える。この表面張力の温度依存性で見られる

クニックは、「還元ガス雰囲気におけるP_{O₂}の温度依存性」と、「酸素吸着反応の平衡定数(K_{ad})の温度依存性」を考慮することで次のように説明できる。純粋状態にある溶融金属の表面張力は、通常、温度が高くなるほど低下する。その際、温度上昇は還元ガス雰囲気のP_{O₂}増大も同時に引き起こすため(図2)、低温の1580 K~1810 Kの範囲(I)では、酸素吸着による表面活性効果によって、表面張力が一層低下する。

ただし、酸素吸着は発熱反応であるため、温度上昇はK_{ad}の低下をも引き起こす。その結果、温度が1810 K以上(II)

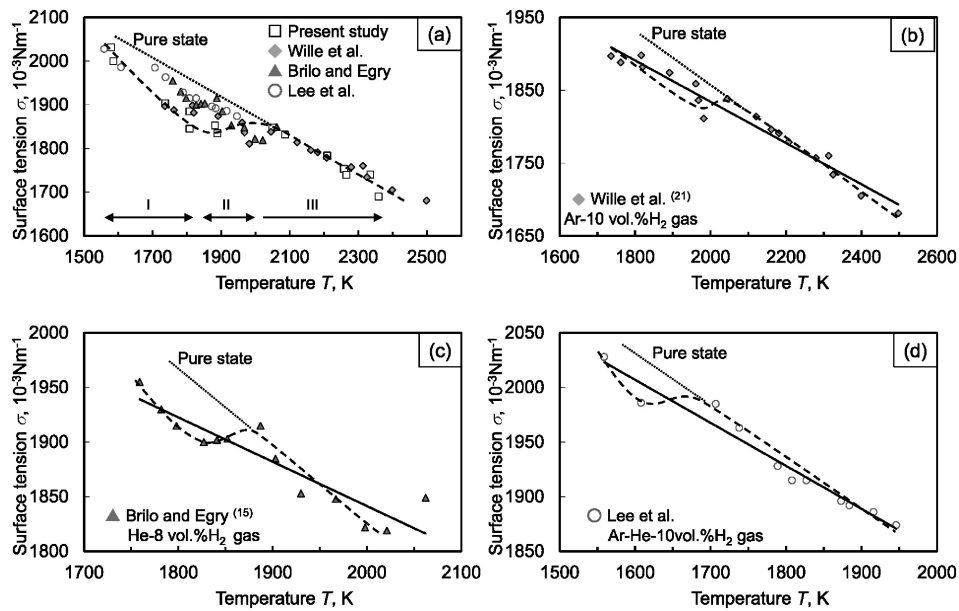


図5 還元雰囲気中で測定されたFe融体の表面張力と温度の関係⁽⁹⁾⁽¹⁵⁾⁽²¹⁾⁽²²⁾。電磁浮遊炉で測定した表面張力の温度依存性((a)の□)は、P_{O₂}の温度依存性と酸素吸着反応の平衡定数の温度依存性の競争によってクニック(破線)を示す。表面張力を温度の一次式((b)–(d)の実線)とした報告⁽¹⁵⁾⁽²¹⁾⁽²²⁾においても、この競争を考慮すれば、同様のクニックが見つかる。

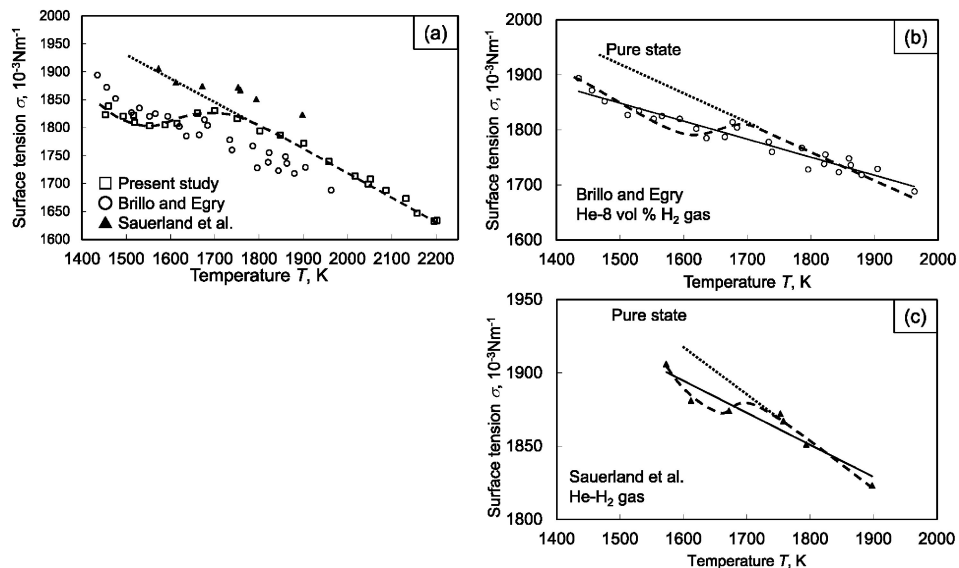


図6 還元雰囲気中で測定されたNi融体の表面張力と温度の関係⁽¹¹⁾⁽¹⁵⁾⁽²³⁾。P_{O₂}の温度依存性と酸素吸着反応の平衡定数の温度依存性の競争を考慮すれば、表面張力の温度依存性におけるクニックが見つかる。

では、 P_{O_2} がより大きくなるが、 K_{ad} の低下によって酸素吸着量が減少するので、表面張力は酸素吸着の無い純粋状態の値へ近づこうとして上昇する。最終的に酸素が全て脱離すると、表面張力は再び低下するようになる(III)。

なお、この還元雰囲気中で測定された表面張力の温度依存性で見られるクニックは、Fe や Ni 融体の表面張力に関する従来の報告⁽¹¹⁾⁽¹⁵⁾⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾においても、 P_{O_2} や K_{ad} の温度依存性を考慮して再検討すると、確かに存在しているように見える(図5(b)-(d)、図6(b),(c))。

(2) 金属融体の表面張力に対する酸素分圧

これまでに述べたように、正確な表面張力測定のためには、温度だけでなく、測定中の P_{O_2} を制御・把握することが重要である。電磁浮遊法により、温度と P_{O_2} を同時に制御して測定した金属融体の表面張力の例として、図7に Ag および Cu 融体の表面張力、温度、酸素分圧の関係を示す⁽⁸⁾⁽¹²⁾⁽²⁴⁾。なお、Ag 融体の表面張力は P_{O_2} に対して鈍感であるため、それを比較的高い値に制御できるよう、不活性ガスと酸素ガスによる単純気体混合法を用いた。一方、Cu 融体の表面張力は、Ag 融体の場合と比べて遙かに P_{O_2} に対して敏感であるため、それを温度に依らず低い値に一定制御できるよう、 H_2-H_2O ガス平衡や H_2-CO_2 ガス平衡を利用した緩衝気体混合法を用いた。また比較として、できるだけ P_{O_2} を低い値とするために、 H_2O を積極的に混合しない Ar-He-10% H_2 ガス雰囲気での測定も行った。なおこの雰囲気では P_{O_2} が温度依存性を持つが、今回の測定温度範囲では $P_{O_2} < 10^{-14}$ atm になると計算された。

Ag 融体の表面張力は、Ar-He-10% H_2 ガス雰囲気を用いた $P_{O_2} < 10^{-14}$ atm においては、温度上昇に伴って低下する。それに対して $P_{O_2} \approx 10^{-5} \sim 10^{-3}$ atm の場合、1200~1500 K の低温では、 P_{O_2} の値が大きいくほど酸素吸着量が増えることで表面張力が低下するが、高温になるにつれて酸素脱離がおこるため一旦上昇する。最終的に高温で酸素が殆ど脱離した後は、表面張力は P_{O_2} の値に依らず同じ値に収束し、温度上昇に伴って低下するため、ブーメラン形の温度依存性となる。裏を返せば、低温では P_{O_2} の増加によって表面

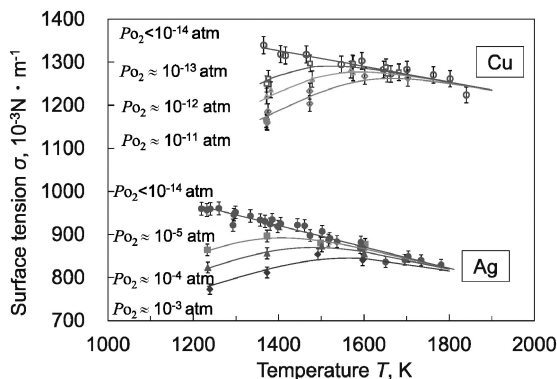


図7 電磁浮遊法で測定した Ag および Cu 融体の表面張力-温度-酸素分圧の関係⁽⁸⁾⁽¹²⁾⁽²⁴⁾。

張力が低下しているにもかかわらず、それが高温において同じ値に収束して、ブーメラン形の温度依存性を示す(温度係数が正の値から負の値に変わる場合)なら、高温で測定された値は酸素吸着の無い純粋状態の値であると言える。

また、高温で得られた純粋状態の表面張力の温度依存性を低温まで外挿すると、 $P_{O_2} < 10^{-14}$ atm で測定された表面張力と良く一致している。このことから、今回の測定温度範囲では、 H_2 混合ガス雰囲気中で得られる $P_{O_2} < 10^{-14}$ atm の値が、Ag 融体の表面張力に影響しないほど十分に低い値であった(この雰囲気中で測定された表面張力が純粋状態の値であった)ことが、この段階で初めて分かる。

溶融金属の表面張力は、Cu 融体の表面張力のように、一般的に Ag 融体の場合より遙かに低い P_{O_2} で低下する。また、酸素の吸着・脱着に伴う表面張力のブーメラン形の温度依存性は、鉄、ニッケル、スズ、ステンレス融体などでも、実測されている⁽¹⁰⁾⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾。

(3) 合金融体の表面張力に対する酸素分圧

Ag や Cu 融体の例で示したように、金属融体においては、通常、元素によって表面張力やその温度依存性はもちろんのこと P_{O_2} 依存性も異なり、それが合金融体の表面張力を特徴付ける因子の一つとなる。その例として、図8に電磁浮遊炉を用いて ≈ 1373 K で測定した Ag-Cu 合金融体の表面張力、組成、酸素分圧の関係を示す⁽²⁴⁾。また比較のため、Lee ら⁽⁶⁾によって報告された値も示す。 $P_{O_2} < 10^{-16}$ atm の場合、Cu-Ag 融体の表面張力は、Ag 組成の増加に伴って単調に低下する。Ag 組成が 0~10 at% の範囲では、 P_{O_2} が大きくなるほど表面張力が低くなるが、Ag 組成が 20 at% まで増えると、表面張力は P_{O_2} の値に依らず同じになる。その結果、 $P_{O_2} \approx 10^{-8}$ atm においては、Ag 組成が 10 at%~20 at% に増えるにつれて、表面張力が一旦上昇する。これは、Ag 融体の表面張力が Cu 融体のものよりも低く、かつ、酸素は Ag 融体に対して吸着しにくい(図7参照)ために見られる現象である。これが測定された 1373 K では、Cu 融体の表面張力は、 P_{O_2} が大きいくほど酸素吸着によって低下する。この

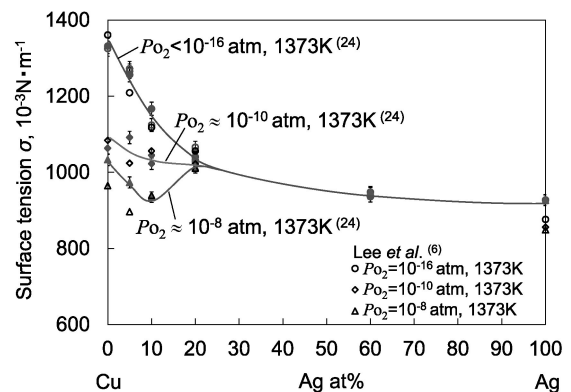


図8 電磁浮遊法で測定した Cu-Ag 融体の表面張力に対する組成と酸素分圧の関係⁽⁶⁾⁽²⁴⁾。

