

金属および酸化物の高温融体物性

溶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

平* 小 濹 俊

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,鋳造,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.

しかし溶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う(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、溶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、 $H_2 \approx CO$ 混合ガスなどの還元雰囲気が用いられた場合は、以下の $H_2O \approx CO_2$ 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_{0_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.

<u>(a) 温度範囲が狭い</u>



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.

$$\mathrm{H}_2 + \frac{1}{2} \mathrm{O}_2 \rightleftharpoons \mathrm{H}_2 \mathrm{O} \tag{1}$$

$$K_{\rm H_2O} = \frac{P_{\rm H_2O}}{P_{\rm H_2} \cdot P_{\rm O_2}^{1/2}} \tag{(2)}$$

$$\operatorname{CO} + \frac{1}{2} \operatorname{O}_2 \rightleftharpoons \operatorname{CO}_2$$
 (3)

* 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 P₀₂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.

$$K_{\rm CO_2} = \frac{P_{\rm CO_2}}{P_{\rm CO} \cdot P_{\rm O_2}^{1/2}} \tag{(4)}$$

高温において,試料が測定治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, 溶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*₀,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 遊溶融する.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_{0_2} 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溶融金属は、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.

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

$$z_0 = \frac{g}{8\pi^2 f_{\rm t}^2} \tag{6}$$

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

ここで*M*は試料質量, $f_{2,m}$ は l=2モードの $m=0, \pm 1, \pm 2$ 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 $m=0, \pm 1$ 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溶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、 $H_2 や$ COガスなどを混合した還元雰囲気では P_{O_2} 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,還元雰囲気で 測定されたFe融体の表面張力は,図5(b)-(d)に実線(一) 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_{0_2} 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_{0_2} 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、P₀₂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 還元雰囲気で測定された Ni 融体の表面張力と温度の関係⁽¹¹⁾⁽¹⁵⁾⁽²³⁾. P₀₂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.

特

では、 P_{0_z} 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、P₀₂やK_{ad}の温度依存を 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_{0_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Po2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P0,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 Po, 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, H₂-H₂O ガス平衡や H₂-CO₂ 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_{0_s} 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%H2ガス雰囲気での測定も行った.なおこの雰囲気 ではPo,が温度依存性を持つが、今回の測定温度範囲では $P_{0_2} < 10^{-14}$ atm になると計算された.

Ag 融体の表面張力は、Ar-He-10%H₂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、 $P_{O_2} \sim 0$ 値が大きい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

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, $P_{0_2} < 10^{-14}$ 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 混合ガス雰囲気で得られる $P_{0_2} < 10^{-14}$ 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_{0_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P0。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. $P_{0} < 10^{-16}$ 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, P₀, が大き くなるほど表面張力が低くなるが、Ag組成が20at%まで 増えると、表面張力は Po, の値に依らず同じになる. その結 果, $P_{0_2} \approx 10^{-8}$ 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、P₀₂が大きいほど酸素吸着によって低下する.この



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⁾.



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⁾.

状態から,表面張力の低い Ag の組成が増えると,その吸着 によって表面張力が低下する.ただし Ag 組成の増加は,吸 着していた酸素の脱離,すなわち「酸素吸着による表面活性 効果の消失」も同時に引き起こす.その結果,Ag 組成が 20 at%まで増えると酸素がほぼ脱離し,Cu-Ag 融体の表面張 力は P_{0_2} に依らず同じ値を示す. $P_{0_2} \approx 10^{-8}$ atm においては, Ag 組成を 10 at%から 20 at%に増やした際の酸素吸着量の 変化が相対的に大きいため,その影響が表面張力の上昇とし て顕著に表れる.

また, Ag 組成が 60 at%付近まで増えると,表面張力は Ag 融体のそれと非常に近くなる.これは Ag が表面偏析 し,融体表面の殆どを覆ったためである.

4. おわりに

溶融金属の表面張力が P_{0_2} に影響されることは、比較的古 くから報告されている.しかし、情報通信技術が現在ほど発 達していなかったためか、その報告以降も、 P_{0_2} の影響を考 慮しないまま測定されたデータが多く報告され、今もってハ ンドブックや教科書に掲載されている場合すらある.このよ うな状況から現在においても、溶融金属の表面張力における P_{0_2} 依存性は、広く一般に周知されているとは言い難い、金 属融体の表面張力データを引用される際には場合には、是非 これに留意されたい.

最後に、本稿で紹介した成果を得るに当たりご指導、ご協 力を賜りました日比谷孟俊教授(慶應義塾大),福山博之教授 (東北大),渡邊匡人教授(学習院大),塚田隆夫教授(東北大) に深く感謝の意を表する.また本稿で紹介した成果の一部は, JST 先端計測分析技術・機器開発事業,日本学術振興会科 学研究費助成,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.

文 献

- (1) 小澤俊平:金属, 81(2011), 473-480.
- (2) G. Bernard and C. H. P. Lupis: Metallurgical Transactions, 2 (1971), 555–559.
- (3) K. Mukai, Z. Yuan, K. Nogi and T. Hibiya: ISIJ International, **40**(2000), 148–152.

- (4) 袁 章福,向井楠宏,高木克彦,大高雅彦:日本金属学会誌, 65(2001),21-28.
- (5) I. Jimbo and C. Alan W.: ISIJ International, 32(1992), 26-35.
- (6) J. Lee, T. Tanaka, Y. Asano and S. Hara: Mater. Trans., 45 (2004), 2719–2722.
- (7) E. Ricci, E. Arato, A. Passerone and P. Costa: Adv. Colloid and Interface Sci., **117** (2005), 15–32.
- (8) S. Ozawa, K. Morohoshi, T. Hibiya and H. Fukuyama: J. Appl. Phys., **107** (2010), 014910.
- (9) S. Ozawa, S. Suzuki, T. Hibiya and H. Fukuyama: J. Appl. Phys., **109**(2011), 014902.
- (10) S. Ozawa, S. Takahashi, S. Suzuki, H. Sugawara and H. Fukuyama: Jap. J. Appl. Phys., 50(2011), 11RD05.
- (11) S. Ozawa, S. Takahashi, N. Watanabe and H. Fukuyama: Int. J. Thermophys, **35**(2014), 1705–1711.
- (12) IJASMA Ag.
- (13) S. Ozawa, N. Takenaga, T. Inoue, Y. Takei, T. Hibiya, A. Mizuno and M. Watanabe: Int. J. Microgravity Sci. Appl., 31 (2014), 11–16.
- (14) I. Egry, E. Ricci, R. Novakovic and S. Ozawa: Advances in Colloid and Interface Science, 159 (2010), 198–212.
- (15) J. Brillo and I. Egry: J. Mater. Sci., 40(2005), 2213-2216.
- (16) Y. Ohishi, T. Kondo, T. Ishikawa, J. Okada, Y. Watanabe, H. Muta, K. Kurosaki and S. Yamanaka: Int. J. Microgravity Sci. Appl., 35(2018), 350105.
- (17) L. Rayleigh: Proceedings of the Royal Society of London, 29 (1879), 71–97.
- (18) D. L. Cummings and D. A. Blackburn: Journal of Fluid Mechanics, 224 (1991), 395–416.
- (19) I. Egry, H. Giffard and S. Schneider: Meas. Sci. Technol., 16 (2005), 426–431.
- (20) S. Ozawa, T. Koda, M. Adachi, K. Morohoshi, M. Watanabe and T. Hibiya: J. Appl. Phys., **106** (2009), 034907 1–7.
- (21) G. Wille, F. Millot and J. Rifflet: Int. J. Thermophys., 23 (2002), 1197–1206.
- (22) H.-K. Lee, M. G. Frohberg and J. P. Hajra: Steel Res., 64 (1993), 191–196.
- (23) S. Sauerland, G. Lohofer and I. Egry: Thermochim. Acta, 218 (1993), 445–453.
- (24)小澤俊平,西村 大:第38回日本熱物性学会講演論文集 (2017), DVD.
- (25) 小澤俊平, 高橋 優, 武井悠翔: 第34回日本熱物性学会講演 論文集(2013), DVD.
- (26) S. Ozawa, K. Morohoshi and T. Hibiya: ISIJ international, 54 (2014), 2097–2103.



 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2002年 千葉工業大学大学院工学研究科博士後期課 程修了