

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：32503

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760617

研究課題名(和文) 雰囲気酸素分圧と活量の影響を考慮した合金融体の表面張力挙動

研究課題名(英文) surface tension of molten alloys inconsideration of influence of oxygen activity

研究代表者

小澤 俊平(Ozawa, Shumpei)

千葉工業大学・工学部・准教授

研究者番号：80404937

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：電磁浮遊炉を用いて、酸素活量を考慮した純金属融体および合金融体の表面張力を、従来よりも広い温度範囲で測定した。その結果、一定濃度のH₂混合ガス中では、純金属融体の表面張力がくびれ型の温度依存性を示す場合がある事を発見した。また酸素活量が比較的大きいと、ブーメラン型の温度依存性を示す事を、高融点金属で初めて実測した。さらに表面張力を温度と酸素活量の関数として記述した。また二元合金では、表面張力が低い元素が表面偏析し、系全体の表面張力を低下させると思われたが、Fe-Si合金融体では、表面張力の低いSiの添加量が多い方が、表面張力が高くなることを示した。これはSiの脱酸効果の為である事が示唆された。

研究成果の概要(英文)：Surface tension of molten metals and alloys were measured by the electromagnetic levitation technique over wide temperature range in consideration of influence of oxygen activity. When oxygen activity was fixed at comparatively high value, boomerang shape temperature dependence of surface tension was observed for molten iron, nickel, and copper. When the H₂-containing gas with a constant concentration was used as an atmosphere for the measurement, a peculiar kink was discovered in the temperature dependence of surface tension for molten iron and nickel. It was explained by considering the competition between the temperature dependence of oxygen activity and that of the equilibrium constant of oxygen adsorption. Since surface tension of molten silicon is lower than that of molten iron, it was expected that the surface tension of molten Fe-Si alloy is decreased with increasing silicon concentration. However increases of silicon concentration induced higher surface tension of molten sample.

研究分野：高温融体熱物性

キーワード：表面張力 高温融体 酸素活量 金属融体 電磁浮遊法

1. 研究開始当初の背景

半導体材料の結晶成長、自動車ボディーの高品位溶接、超耐熱合金を用いたジェットタービン翼の精密製造などの、高付加価値高温融体プロセスの最適化において、近年では開発期間の短縮や研究コスト削減の観点から、実験だけでなく数値シミュレーションを組み合わせたプロセス設計が主流となっている。この数値シミュレーションを精度良く行うためには、パラメータとなる正確な熱物性値が必要で、近年その重要性がますます高くなってきている。

しかし表面張力に関しては、測定者によって報告値に非常に大きなバラツキがあり、温度係数に至っては、一桁以上違うものさえある。この主な原因として、強力な表面活性元素である酸素が、試料中に不純物として存在するだけでなく、雰囲気中にも気相として存在するにもかかわらず、それを考慮した測定が非常に限られていることが挙げられる。特に、合金融体の表面張力に関する研究において、雰囲気中の酸素活量を考慮した測定は、極めて少ない。

また従来の測定の殆どが、静滴法やペンダントドロップ法などの容器法を用いていることから、データが試料と容器の化学反応が起こらない比較的低温に限られているという問題もある。したがって、雰囲気中の酸素活量を十分に考慮した、金属および合金融体の正確な表面張力データの整備が強く求められている。

2. 研究の目的

元素によって表面張力の温度係数が異なることから、ある温度でこれらの表面張力の大小が逆転する。一般に、表面張力が低い元素が表面偏析するため、二元合金融体では、この温度を境にそれが入れ替わり、表面張力挙動が変化する可能性が考えられる。また、合金融体の表面活性元素は、その酸素親和性や雰囲気酸素分圧の値によっても影響を受ける事が考えられる。

そこで本研究では、表面張力の大小が入れ替わる元素や、酸素親和性が異なる元素で構成される二元合金融体について、表面張力測定を広い温度範囲で行い、その挙動について明らかにする事を試みた。

3. 研究の方法

本研究では、金属融体の表面張力を広い温度範囲で測定でき、かつ雰囲気制御が可能な電磁浮遊法を用いた。まず溶融時の直径が5 mm となるように切断した角形試料を、石英ガラスチャンバ内にセットし、電磁浮遊コイルによって無容器加熱した。この時、雰囲気酸素分圧は H_2-H_2O ガス平衡や、600 に保持したジルコニア式酸素ポンプ等によって制御した。またその値は、ジルコニア式酸素センサを用いて確認した。

試料温度は、雰囲気ガス中の Ar と He ガス

の流量比を変えることで制御するとともに、高融点材料においては、上部からの半導体レーザー照射による補助加熱も併用した。

試料が溶融して温度が一定となった後の液滴形状を上部から高速度ビデオカメラ (500fps, 16 秒) を用いて記録した。また、その経時変化を解析し、高速フーリエ変換および最大エントロピー法を用いて、液滴の並進運動周波数と $m=0, \pm 1, \pm 2$ 振動周波数を同定した。これらの周波数から、Rayleigh の式および Cummings と Blackburn の補正式を用いて、表面張力を計算した。

3. 研究成果

(1) 純金属融体の表面張力

これまでに報告されている各元素の表面張力データを参考に、高温でその大小が入れ替わる可能性がある二元合金の組み合わせについて検討した。その結果、Ni, Fe, Ti においては、表面張力の絶対値が近く、またその温度係数が異なるであろうことから、組み合わせの候補として挙げられた。またこれらの元素と比べ、表面張力の絶対値は低いものの、表面張力温度係数の絶対値が比較的小さいと予想された Cu との組み合わせも、候補となり得る可能性があると思われた。

この予想を確認する為に、これらの元素について、雰囲気酸素分圧を考慮し、かつ広い温度で正確な表面張力データの取得を試みた。

Fe 融体の表面張力

図 1 に Fe 融体の表面張力測定結果を示す。この測定は、酸素分圧が $10^{-2}Pa$ の Ar-He 雰囲気および、Ar-He-5vol. % H_2 雰囲気で行った。いずれの雰囲気においても、およそ 1550K ~ 2350K の非常に広い温度範囲 (約 800K) において、表面張力を測定できた。

Ar-He ガスによって、酸素分圧を $10^{-2}Pa$ に一定保持した場合、Fe 融体の表面張力は、およそ 2100K で最大値を示すブーメラン型の温度依存性を示した。これは、低温では酸素が吸着することによって表面張力が低下するものの、高温では酸素吸着反応の平衡定数が小さくなり、酸素が脱離していくためである。したがって、高温での負の温度勾配から、酸素吸着の無い純粋状態の表面張力を点線の様に見積もることが出来た。

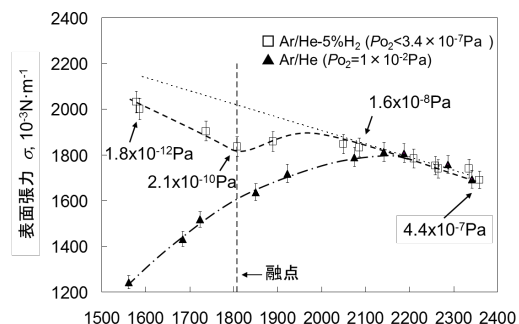


図 1 Fe 融体の表面張力測定結果

一方, Ar-He-5Vol. %H₂ ガス雰囲気では, 温度が高くなるにつれて表面張力が低下した後, 1800K 付近で一旦上昇し, その後再び低下していく “くびれ型の温度依存性” を発見した. この特異な挙動は, Ar-He-5Vol. %H₂ ガスの酸素分圧が H₂O の生成平衡のために, 温度上昇に伴って大きくなる事を考慮すると説明できる. 1580K ~ 1810K の比較的低温では, 酸素吸着反応の平衡定数が比較的大きいため, 温度上昇によって酸素分圧が高くなると, 酸素吸着によって表面張力が低下する. しかし, さらに温度が高くなると酸素吸着反応の平衡定数が小さくなるため, たとい酸素分圧が高くても, その吸着量が減少する. この場合, 表面張力は純粋な値に近づこうとして, 一旦上昇する. さらに温度が高くなり, 酸素吸着量が非常に少なくなると, 最終的に純粋状態の表面張力となり, 表面張力は低下していくこととなる.

このような, 表面張力の温度依存性における同様のくびれ挙動は, ニッケル融体においても観察された. また, H₂ や CO 混合ガス雰囲気中で測定された従来の表面張力の報告値は, 単に温度の一次関数として記述されてきたが, 雰囲気酸素分圧の温度依存性を考慮して再検討すると, 本研究と同様なくびれ型の温度依存性が観察されることが分かった.

Ni 融体の表面張力

図 2 に Ni 融体の表面張力測定結果を示す. この測定では, H₂-H₂O ガス平衡を利用して, 雰囲気酸素分圧を 10⁻³ ~ 10⁻⁶Pa に一定とした測定を試みた. また比較のため, Ar-He-5Vol. %H₂ ガス雰囲気中の高温で得られた純粋状態の表面張力も示す. この測定では, 約 1700K ~ 2200K までの測定を達成した. 雰囲気酸素分圧を 10⁻³ ~ 10⁻⁶Pa に一定とした場合, 表面張力はブーメラン型の温度依存性を示した. また高温では純粋状態の値となり, いずれの雰囲気においてもほぼ同じ表面張力が測定された.

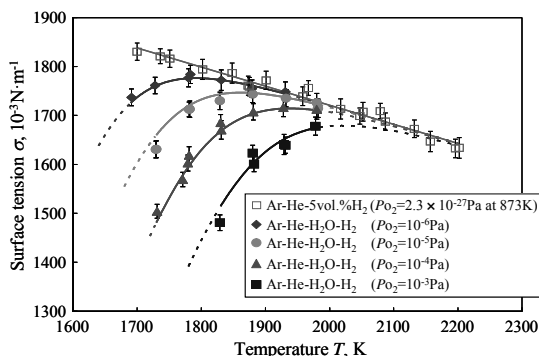


図 2 Ni 融体の表面張力測定結果

Ti 融体の表面張力

図 3 に Ti 融体の表面張力測定結果を示す. この測定では, 酸素分圧が 10⁻²Pa の Ar-He ガスと Ar-He-10vol. %H₂ 雰囲気での測定を行った. その結果, 約 1900K ~ 2100K までの測定

を達成した. Fe や Ni 融体では, 雰囲気酸素分圧によって表面張力に顕著な差が見られたが, Ti 融体では雰囲気によらずほぼ同じ表面張力となり, 雰囲気依存性が非常に小さいことが分かった.

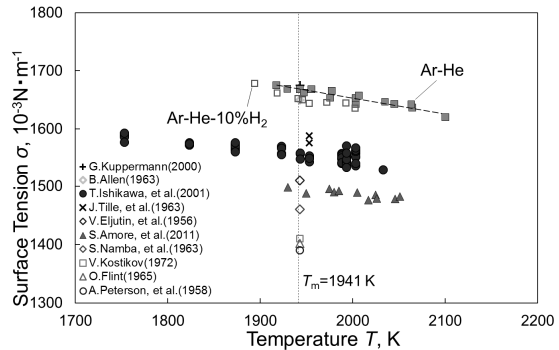


図 3 Ti 融体の表面張力測定結果

Cu 融体の表面張力

図 4 に Cu 融体の表面張力測定結果を示す. この測定では, H₂-H₂O ガス平衡により, 雰囲気酸素分圧を 10⁻⁶ ~ 10⁻⁸Pa に一定とした. また銅融体においては, H₂ 混合ガス雰囲気中で, 表面張力が純粋状態の値となる事が報告されている. そこで, Ar-He-10Vol. %H₂ ガス雰囲気での測定も行った. その結果, およそ 1400K ~ 1800K の温度範囲でデータを取得できた. 雰囲気酸素分圧を一定とした測定では, Ni 融体の場合と同様に, 表面張力がブーメラン型の温度依存性を示し, 高温でほぼ同じ値に収束する傾向が見られた. またその値は, Ar-He-10Vol. %H₂ ガス雰囲気での測定結果と一致した. このことから, Ar-He-10Vol. %H₂ ガス雰囲気中で測定された表面張力が, 純粋状態の値である事が確認された.

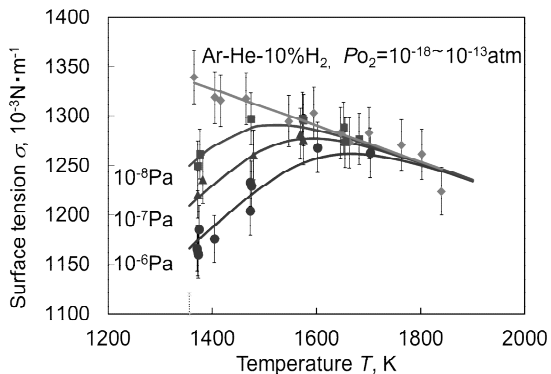


図 4 Cu 融体の表面張力測定結果

表面張力に対する温度と酸素活量の影響

上述したように, Fe, Ni, Cu に関しては, 表面張力に対して雰囲気酸素分圧が少なからず影響していることが明らかとなった. そこで, 以下に示す Szyszkowski モデルを利用して, 表面張力を温度と酸素活量の関数として記述する事を試みた.

$$\sigma^p - \sigma = RT \ln(1 - K_{ad} a)$$

ここで, σ^p は純粋状態の表面張力, σ は表面活性元素の影響を受けた表面張力, R は気体

定数, T は絶対温度, σ_0^{sat} は表面活性元素の飽和吸着量, K_{ad} は表面吸着反応の平衡定数, a は酸素活量である.

本研究で得られた測定結果に, このモデルを適用した結果, 表面張力 - 温度 - 酸素活量の関係を, 三次元的に表すことが出来た. その例として, 図 5 にニッケルの結果を示す. この図では, プーメラン型の温度依存性などの実験結果を良く再現できている事が分かった.

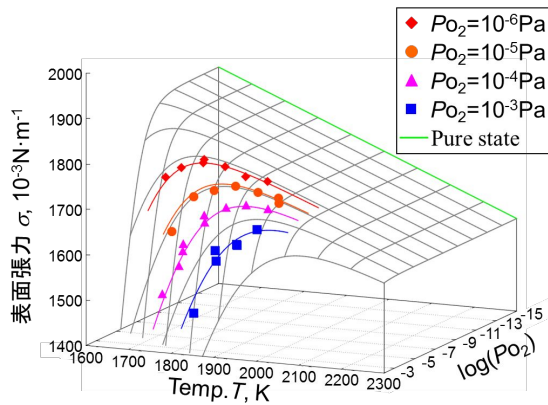


図 5 ニッケル融体の表面張力-温度-酸素分圧の関係

(2) 二元合金融体の表面張力

上記の研究で得られた純金属融体の表面張力データを元に, 二元合金融体の選定および測定を試みた.

構成元素の表面張力の大小が入れ替わる二元系合金

図 6 に本研究で得られた各元素の純粋状態の表面張力と温度の関係を示す. また参考として, いくつかの元素に関する表面張力の報告値も示す. この図から, 本研究で対象とした Ni, Fe, Ti の組み合わせでは, 最低でも 2500K 以上まで加熱しなければならない事が分かった.

そこで, 電磁浮遊加熱とレーザー加熱の併用により, このような高温加熱を試みた. その結果, 高温では試料蒸発量の増大に起因した試料質量の急激な減少が発生し, 現状の電磁浮遊コイルでは, 安定浮遊させることが困難となる事がわかった. また試料の減少が, 測定の不確かさを増大させてしまい, 測定が非常に困難であった. これらの問題を解決するためには, コイル形状の改良およびガス流量の最適化, 加圧チャンバの使用が必要であることが明らかとなった.

なお Cr に関しては, 表面張力の温度係数の絶対値が小さいため, Ti や Ni とは比較的低温の約 2000K または 2300K で表面張力を入れ替わると予想されたが, その酸化性が高いため, 低温においても表面張力測定自体が不可能であった.

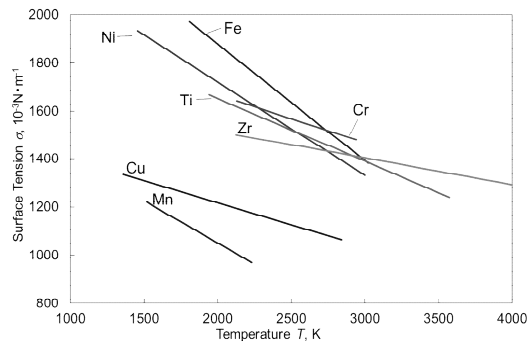


図 6 各元素の表面張力および温度係数

Fe-Si 二元合金融体の表面張力

Fe-Si 二元合金では, Si 融体の方が Fe 融体よりも表面張力が低いため, シリコンが表面偏析し, 系全体の表面張力を下げると予想された. また, シリコンは酸素との親和性が高いことから, 酸素吸着による表面活性効果にも影響を及ぼす可能性が考えられた. そこで, 鉄鋼溶接材料に対する脱酸剤シリコンの添加を念頭に置いて, 溶融鉄の表面張力に及ぼすシリコン添加量と, 雰囲気酸素分圧の影響について検討した.

図 7 に Si 添加量の異なる Fe-Si 合金融体の表面張力測定結果を示す. この測定では, Si 添加量を 0.02% (LowSi 試料) および 1.2% (HighSi 試料) とした. また, 酸素吸着について調べるために Ar-He-0.1vol.%O₂ および, Ar-He-1.25vol.ppmO₂ 混合ガスフロー雰囲気を用いた.

HighSi 試料の表面張力を Ar-He-1.25vol.ppmO₂ 雰囲気()で測定した場合, 表面張力は温度に関係無く, ほぼ一定となった. それに対して, 同じ雰囲気中で測定した LowSi 試料の表面張力は, HighSi 試料融体のものよりも小さくなった(). また, 表面張力は温度が高くなるほど大きくなり, 試料温度が約 2200K 以上になると, HighSi 試料融体のものと, 殆ど同じになった.

HighSi 試料融体の表面張力を, Ar-He-0.1vol.%O₂ ガスフロー雰囲気中で測定した場合, それは Ar-He-1.25vol.ppmO₂ フロー雰囲気中で測定した結果よりも, 僅かに小さな値を示したものの, 依然として温度に寄らず殆ど一定の値を示した(). ただし, 浮

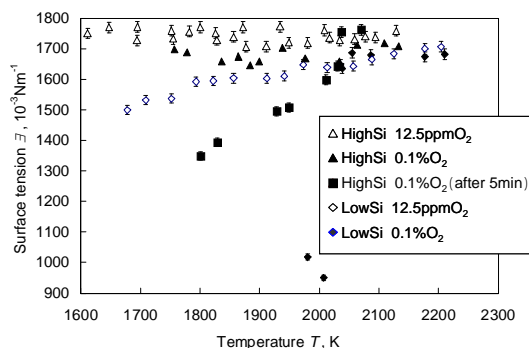


図 7 Fe-Si 合金の表面張力測定結果

遊加熱 5 分後の測定では、低温で表面張力の著しい低下が観察され、表面張力の温度係数が正の値を示した()。このことから、測定した表面張力は平衡状態の値ではない事が分かる。

また、LowSi 試料の表面張力を Ar-He-0.1vol.%O₂ ガス雰囲気中で測定した場合、2035K~2055K の温度において、約 1.65 Nm⁻¹ となった。しかしこの温度以下になると、表面に酸化物が生成し、測定値が急激に低下した。

二元系合金融体では、表面張力が小さい元素が表面偏析する事で、系全体の表面張力を低くする傾向があることから、表面張力が Fe 融体よりも小さい Si の含有量が多いほど、表面張力が低くなると予想した。しかしながら、Ar-He-0.1vol.%O₂ 雰囲気中で測定した表面張力では、Si 含有量の多い HighSi 試料の表面張力が、LowSi 試料よりも大きくなった。また、加熱時間を 1 分から 5 分に長くした場合、HighSi 試料融体の表面張力が著しく低下した。これらの現象は、Si の脱酸効果に関連していると予想した Si 含有量の多い HighSi 試料では、脱酸効果によって、比較的酸素が多い Ar-He-0.1vol.%O₂ 雰囲気においても、酸素吸着が抑制されたと思われる。それに対して LowSi 試料では、Si による脱酸効果が小さいため、HighSi 試料よりも酸素吸着が起り、表面張力が低下した事が考えられる。今回は、雰囲気ガスをフローした状態で表面張力を測定したため、常に酸素が供給されている状態であった。したがって、HighSi 試料であっても、時間と共に Si が脱酸剤として消費されていくと、酸素吸着が発生し、浮遊加熱 5 分後の表面張力が著しく低下したものと思われる。この仮説を検証するためには、実験後試料の Si や酸素含有量の組成分析、表面張力の加熱時間による変化について、今後より詳細に調べることが必要である。

4. 研究成果

二元合金融体の表面張力に関して、構成元素の表面張力の大小が入れ替わることによる、温度依存性の変化は、測定の困難さから明らかにする事が出来なかった。しかし、この研究を進める過程で、Fe, Ni, Cu 等の各種純金属融体に関して、表面張力に対する酸素吸着に影響を明らかにし、従来よりも正確な表面張力データを得た。また、酸素吸着に起因した表面張力のブーメラン型の温度依存性を、世界で初めて実測するだけでなく、還元雰囲気中で測定した表面張力が、ねじれ型の温度依存性を有する場合がある事を新たに発見した。さらに、従来の表面張力は単に温度の一次関数として記述されてきたが、本研究では測定結果に Szyszkowski モデルを適用することで、温度と雰囲気酸素分圧(酸素活量)の関数として記述した。これらの成果は、金属融体の表面張力を、今後は本研究に倣って記載すべきであることを意味しており、国内

外におけるインパクトは非常に大きい。

また、従来は表面張力が小さい元素が表面偏析し、系全体の表面張力を低下させると考えられてきたが、Fe-Si 合金の表面張力測定結果により、酸素吸着が関連する場合は、それとは逆の傾向が見られる可能性がある事が示唆された。これにより、合金融体の表面張力に関する考察が活発になると思われる。

本研究において、純金属融体についての表面張力測定技術および研究指針が確立された事から、今後はこれを利用して従来の報告値の多くがアップデートされると思われる。またそれを利用して、合金融体の表面張力測定および値の予測に関するモデルの向上が期待される。さらに、得られた表面張力データは、溶接やロウ付などの、自由表面を有する高温融体プロセスの最適化に利用される事が確実である。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計6件)

S. Ozawa, S. Takahashi, N. Watanabe, and H. Fukuyama, "Influence of Oxygen Adsorption on Surface Tension of Molten Nickel Measured under Reducing Gas Atmosphere", International Journal of Thermophysics, 35, (2014), PP. 1705-1711. 査読有り

DOI: 10.1007/s10765-014-1674-5

S. Ozawa, K. Morohoshi, and T. Hibiya, "Influence of Oxygen Partial Pressure on Surface Tension of Molten Type 304 and 316 Stainless Steels Measured by Oscillating Droplet Method using Electromagnetic Levitation", ISIJ International, 54, (2014), PP. 2097-2103, 査読有り

DOI: http://doi.org/10.2355/isijinternational.54.2097

J. Choe, H. G. Kim, Y. Jeon, H. J. Park, Y. Kang, S. Ozawa, J. Lee, "Surface Tension Measurements of the 430 Stainless Steel", ISIJ International, 54, (2014), PP. 2104-2108, 査読有り

DOI: http://doi.org/10.2355/isijinternational.54.2104

S. Ozawa, N. Takenaga, T. Inoue, Y. Takei, T. Hibiya, A. Mizuno, and M. Watanabe, "Measurement of Surface Tension of Molten Metal under Reducing Gas Atmosphere in Microgravity Condition during Parabolic Flight — Attempt to control oxygen partial pressure —", International Journal of Microgravity Sci. Appl., 31, (2014), PP. 11-16., 査読有り, http://www.jasma.info/journal/wp-content/uploads/sites/2/2014/01/2014_p011.pdf

高橋優, 小澤俊平, 福山博之, 渡辺直行, "溶鉄の表面張力測定に及ぼす試料蒸発の影響"熱物性, 27, (2013), PP. 115-122.,

査読有り

DOI: <http://doi.org/10.2963/jjtp.27.115>

T. Hibiya and S. Ozawa, “Effect of oxygen partial pressure on the marangoni flow of molten metals”, Crystal Research and Technology, 48, (2013), PP. 208-213., 査読有り

DOI : 10.1002/crat.201200514

〔学会発表〕(計 15 件)

小澤俊平, 長坂拓実, 西谷克樹, 山吉知樹, 柳川裕, “溶融アルミニウムろう材の表面張力”, 鉄鋼協会 2014 年秋季講演大会, 2014 年 9 月 24 日, 名古屋大学(愛知県名古屋市)

S. Ozawa, Y. Takei, T. Inoue, S. Takahashi, and H. Fukuyama, “Influence of oxygen partial pressure of measurement atmosphere on surface tension of molten copper”, 20th European conference on thermophysical properties, 2014 年 9 月 3 日, Porto(ポルトガル)

S. Ozawa, S. Takahashi, and Y. Takei, “Surface tension of high temperature metallic melts measured by oscillating droplet method using electromagnetic levitation”, International symposium on interfacial joining and surface technology, 2013 年 11 月 29 日, 大阪大学(大阪府吹田市)

S. Ozawa, S. Takahashi, Y. Takei, and H. Fukuyama, “Surface Tension of Molten Nickel Measured under Gas Phase Equilibrium of Ar-He-H₂-H₂O Mixtures”, The 10th Asia Thermophysical Properties Conference, 2013 年 9 月 30 日, Jeju (韓国)

S. Ozawa, S. Takahashi, Y. Takei, and H. Fukuyama, “Surface Tension of Molten Nickel Measured by Oscillating Droplet Method using Electromagnetic Levitation under Well Controlled Oxygen Partial Pressure”, Symposium on European Low Gravity Research Association, 2013 年 9 月 13 日, Vatican City (バチカン)

小澤俊平, 高橋優, 武井悠翔, “ニッケル融体の表面張力に対する雰囲気酸素分圧の影響”, 第 34 回熱物性シンポジウム, 2013 年 11 月 21 日, 富山県民会館(富山県富山市)

小澤俊平, 高橋優, 児玉真二, 石田欽也, “電磁浮遊法による Fe-Si 合金融体の表面張力”, 第 33 回熱物性シンポジウム, 2012 年 10 月 4 日, 大阪市立大学(大阪府大阪市)

S. Ozawa, S. Takahashi, N. Watanabe, H. Fukuyama, and M. Watanabe, “The Influence of a Reducing Gas Atmosphere on the Temperature Dependence of Surface Tension for Molten Metals”, 18th

symposium on thermophysical properties, 2012 年 7 月 29 日, Boulder (アメリカ)

6. 研究組織

(1)研究代表者

小澤 俊平 (Ozawa Shumpei)

千葉工業大学・工学部機械サイエンス学科・准教授

研究者番号 : 80404937