

電磁浮遊法による雰囲気酸素分圧依存性を考慮した高温融体の表面張力測定

小澤俊平¹, 諸星圭祐¹, 日比谷孟俊²

1 首都大学東京, 2 慶應義塾大学大学院

Surface tension measurement of high temperature melts in consideration of oxygen partial pressure of ambient atmosphere using electromagnetic levitation method

Shumpei Ozawa¹, Keisuke Morohoshi¹, and Taketoshi Hibiya²

¹Tokyo Metropolitan University, 6-6 Asahigaoka, Hino, Tokyo 191-0065

²Keio University, 1-1 Hiyoshi, Kohhoku, Yokohama, Kanagawa 223-8526

E-Mail: shumpei.ozawa@tmu.ac.jp

Abstract: Surface tension of molten silicon and molten SUS304 stainless steel was measured by oscillating droplet method using electromagnetic levitation method in consideration of oxygen partial pressure (P_{O_2}) of ambient atmosphere. Surface tension of the molten silicon decreased when P_{O_2} increased. Furthermore, undercooling level of molten silicon became small with increasing P_{O_2} . Surface tension-temperature coefficient of molten SUS304 stainless steel showed a negative value under Ar/He- H_2 gas flow condition. Although the surface tension became a positive value under Ar/He atmosphere below 2080K, the coefficient was changed from a positive value to a negative value above 2080K due to desorption of oxygen.

Key words; surface tension, oxygen partial pressure, electromagnetic levitation, thermophysical property.

1. はじめに

半導体シリコンの単結晶成長や、航空機用ジェットエンジンタービブレードの精密鋳造などの、高付加価値高温融体プロセスの最適化や、製品の高性能化のために、現在ではコンピュータシミュレーションによる結果予測や、現象解明が必須となっている。このコンピュータシミュレーションによって信頼に足る予測結果を得るためには、高温融体の正確な熱物性値が必要である。しかしながら、表面張力データに付いては、それが十分整備されているとは言い難く、特にマランゴニ対流を記述するための温度係数に関しては、比較的多くのデータが報告されているシリコン融体に置いてさえ、1桁以上のばらつきがある[1]。これは、高温融体の表面張力値は、雰囲気酸素分圧依存性を持つにもかかわらず、それを考慮した研究が殆ど行われてこなかったためである。

測定中の雰囲気酸素分圧が非常に小さい場合、高温融体の表面張力値は負の温度係数を持つ。この場合、表面張力値は高温部で最も小さくなり、低温部で最も大きくなる。その結果、マランゴニ対流は、高温部から低温部へと流れることとなる[2]。

一方、雰囲気酸素分圧が大きくなると、表面張力-温度係数は、正の値へと変化する。これは、融体表面に表面活性元素である酸素が吸着することで、融点近傍の表面張力値を低下させるものの、温度が上昇するにつれてそれが脱離していくためである。この場合は、マランゴニ対流は、低温部から高温部

へと流れる。

さらに温度が高くなると、表面吸着した酸素が完全に脱離し、温度係数は再び負の値となることが理論的に予想されている。しかしながら、測定中の雰囲気酸素分圧に依存した、このような表面張力値のブーメラン型挙動は、高温での測定自体が困難だけでなく、融体と容器の反応が問題となるために、実験的にはまだ観察されていない。このような理由から、高温融体の表面張力測定に関する研究では、雰囲気酸素分圧の考慮や、従来よりも高温までの測定が非常に強く求められている。

そこで本研究では、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、従来よりも高温までの高温融体の表面張力測定を目的とした。この方法は、金属性試料を無容器浮遊できるため、従来よりも高温や、過冷却状態での測定が実現できる。さらに、雰囲気制御が比較的容易であることから、高温融体の正確な表面張力測定に、最も適した方法の1つであると言える。

2. 実験方法

融解時の直径が4-6mm程度の金属試料を、電磁浮遊炉を用いて無容器浮遊溶解させた。この時の雰囲気は、酸素含有量が0.1ppm以下のArおよびHeガス（酸素分圧 P_{O_2} : 10^{-2} Pa以下）ガスフロー、または水分含有量が2.60ppmのAr-5% H_2 ガスおよびHe-5% H_2 ガスフローとし、雰囲気酸素分圧は、ガス出口に設置したおよそ1000Kのジルコニア式

酸素センサによって測定した。液滴の振動挙動および温度は、上方から高速ビデオカメラと放射温度計を用いて記録した。得られた画像から、浮遊液滴の $m=0, \pm 1, \pm 2$ 周波数を同定し、Cummings と Blackburn の式[3]を用いて、表面張力値を計算した。

3. 結果および考察

Figure 1 に、様々な雰囲気酸素分圧で測定した、シリコン融体の表面張力値を示す。この時の雰囲気酸素分圧は、融体表面で定義された $P_{O_2}^{surface}$ であり、入口酸素分圧から Ratto の式を用いて算出した[4]。 $P_{O_2}^{surface}$ が 5.26×10^{-24} Pa の時、およそ 200K の過冷却域を含む、500K 以上の非常に広い温度範囲において、表面張力測定に成功した。 $P_{O_2}^{surface}$ が大きくなるにつれて、表面張力値は小さくなり、その温度係数は、大きくなった。この傾向や、表面張力-温度係数は、Mukai ら[5]の静滴法による結果と良く一致した。 $P_{O_2}^{surface}$ が 1.0×10^{-14} Pa より大きくなると、表面に酸化膜が生成するために、測定できなかった。

また、融体の過冷却度は、 $P_{O_2}^{surface}$ が大きくなるにしたがって、小さくなるのが分かった。各 $P_{O_2}^{surface}$ における平衡酸化温度と、過冷却した温度が非常に近い値であることから、各 $P_{O_2}^{surface}$ において、表面に SiO_2 が生成し、それが凝固の核生成サイトとなったことが考えられる。

Figure 2 に、Ar/He ガスフロー雰囲気 ($P_{O_2}: 10^{-2}$ Pa) および、Ar/He- H_2 混合ガスフロー雰囲気 ($P_{O_2}: 10^{-9} - 10^{-15}$ Pa) で測定した、SUS304 融体の表面張力値を示す。Ar/He-5% H_2 ガスフロー雰囲気では、融点以下に 100K 過冷却した約 1580K から 2080K までの、非常に広い温度範囲での測定に成功し、表面張力温度係数は負の値を示した。

一方、Ar/He ガスフロー雰囲気では、融点以下の 1619K から 2250K までの測定に成功した。約 1620K から 2070K の範囲において、表面張力値は、Ar/He-5% H_2 ガスフロー雰囲気よりも小さくなり、温度係数が正の値となった。液滴温度が 2070K 以上になると、表面張力値は Ar/He- H_2 ガスフロー雰囲気のものと同様になった。これは、この温度以上では、融体表面への酸素吸着量が、Ar/He- H_2 ガスフロー雰囲気と同程度になるためと考えられる。本手法では従来よりも非常に高温までの測定に成功した。これにより、このような雰囲気酸素分圧に依存した、表面張力温度係数が正から負の値へと変化する、いわゆるブーメラン型挙動を、高融点材料において、世界で初めて観察できたと思われる。

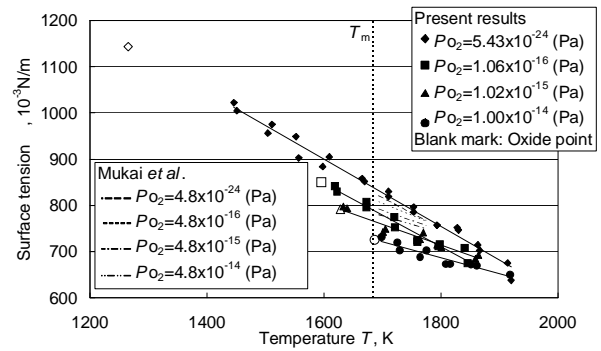


Fig. 1 Surface tension of molten silicon

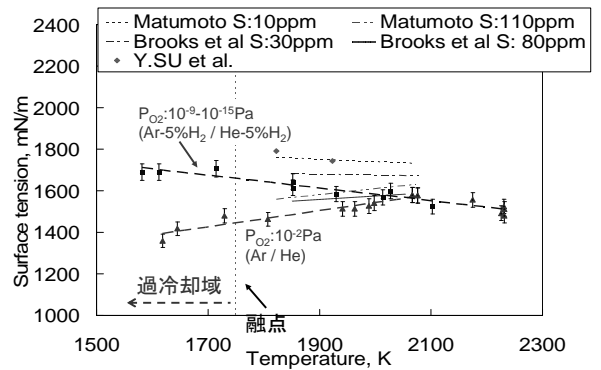


Fig. 2 Surface tension of molten SUS304 stainless steel

謝辞

本研究テーマは、「微小重力下での酸素分圧制御による金属性融体の表面張力測定 WG」（代表：渡邊匡人（学習院大））に属し、研究活動・議論を行っていることを記す。なお、本研究の一部は、JST から東北大学を通じて委託された、「高度ものづくり支援—超高温熱物性計測システムの開発」の成果である。

参考文献

- 1) 塚田隆夫、水戸光将、宝沢光紀、You-Rong Li、今石 宣之、日本結晶成長学会誌, **30**, (2003) 357-363.
- 2) C. A. Heiple, and J. R. Roper, *Welding J*, **61**, (1982) 97s-102s,
- 3) D. L. Cummings, D. A. Blackburn, *J. Fluid Mech.*, **224**, (1991) 395-416.
- 4) M. Ratto, E. Ricci and E. Arato, *J. Crystal Growth*, **217** (2000), 233-249
- 5) K. Mukai, Z. Yuan, K. Nogi, and T. Hibiya, *ISIJ International*, **40** (2000), 148-152.