

雰囲気制御下での電磁浮遊法による高温融体の高精度表面張力計測

小澤俊平¹, 高橋優¹, 福山博之², 渡邊匡人³

1 首都大学東京, 2 東北大学, 学習院大学

Precision measurement of surface tension of high temperature melt under well controlled ambient atmosphere using electromagnetic levitation method

Shumpei Ozawa¹, Suguru Takahashi¹, Hiroyuki Fukuyama, and Masahito Watanabe²

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

²Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

²Gakushuin University, 1-5-1 Mejiro, Toshima-ku, Tokyo 980-8577

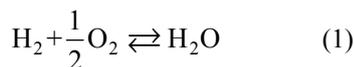
E-Mail: shumpei.ozawa@tmu.ac.jp

Abstract: Surface tension of molten iron was measured by oscillating droplet method using electromagnetic levitation method in consideration of oxygen partial pressure (P_{O_2}) of ambient atmosphere. We successfully measured surface tension of molten iron within a very wide temperature range of over 750K under a well controlled P_{O_2} atmosphere. When the P_{O_2} is controlled at 10^{-2} Pa, the “boomerang shape” temperature dependence of surface tension was experimentally observed; surface tension was increased and then decreased with increasing temperature. The pure surface tension was measured at the P_{O_2} of 10^{-2} Pa above 2150K. The temperature dependence of the surface tension did not show liner relationship against temperatures under reducing atmosphere of mixture gas of Ar-He-5% H_2 due to the competition between temperature dependence of the P_{O_2} and equilibrium constant of oxygen adsorption.

Key words; surface tension, oxygen partial pressure, electromagnetic levitation,

1. はじめに

溶接などの自由表面を有する高温融体プロセスを、数値計算によって最適化するためには、マランゴニ対流による熱物質輸送の考慮が必須である。したがって、その駆動力となる高温融体の正確な表面張力を測定する必要がある。金属性高温融体の表面張力は、雰囲気酸素分圧 (P_{O_2}) の影響を受けるが、従来報告されてきた研究では、それが殆ど考慮されていない問題がある。特に、試料の酸化を抑制するために、水素などの還元ガス雰囲気下で測定が行われた場合には、以下の化学反応の平衡定数 (K_{H_2O}) が温度依存性を持つため、試料温度が高くなる程、 P_{O_2} も大きくなるがその影響を定量的に議論した例は一つも無い。



$$K_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \sqrt{P_{O_2}}} \quad (2)$$

(P_{H_2O} : 水蒸気分圧, P_{H_2} : 水素分圧)

つまり、従来報告された還元ガス雰囲気中で測定された表面張力の温度依存性には、温度だけでなく P_{O_2} の影響も含まれていると考えられる。さらに従来の測定は、高温での試料と測定治具との化学反応を避けるために、融点近傍の比較低温に限られている問題もある。

本研究では、電磁浮遊炉を用いた液滴振動法によって、溶鉄の高精度表面張力測定を試みた。この方法では、試料を無容器浮遊溶融できるため、従来よりも高温までの測定が期待されることや、雰囲気制御が可能であるなどの利点がある。本研究の目的は、従来よりも高温で、かつ雰囲気酸素分圧依存性を考慮した、正確な表面張力測定を行うと共に、還元ガス中での表面張力の温度依存性について検討することであった。

2. 実験方法

600–850mg の電解鉄 (純度 99.99%) を $P_{O_2}=10^{-2}$ Pa に制御した Ar-He ガスおよび、水分含有量が 2.66ppm の Ar-He-5% H_2 ガス中で、無容器浮遊溶融させた。この時導入ガスの P_{O_2} は、チャンバのガス導入口に設置した 1000K のジルコニア式酸素センサによって測定した。

浮遊液滴の表面振動挙動と温度は、上部から高速カメラ (500fps, 16sec) と放射温度計を用いて記録した。得られた画像の経時変化をコンピュータによって解析し、 $l=2$ モードの $m=0, \pm 1, \pm 2$ 周波数と重心移動周波数を同定した。またこれらの周波数から、Cummings と Blackburn の式から重力と電磁力の影響を補正した Rayleigh の式を用いて、表面張力値を計算した。

3. 結果および考察

水素混合ガスを用いた場合、水の解離平衡（反応式(1)）から、温度が高いほど P_{O_2} が大きくなる。そこで、約 1000K に保持した酸素センサで測定した P_{O_2} を元に、熱力学データを利用して、 P_{O_2} と温度の関係を計算した。その結果を Fig. 1 に示す。

Fig. 2 に、Ar-He ガス雰囲気および Ar-He-5% H_2 ガスフロー雰囲気中で測定した溶鉄の表面張力を示す。この測定では、雰囲気に関係なく、約 250K の過冷却域を含む、2360K までの約 800K に及ぶ非常に広い温度範囲での測定に成功した。

Ar-He ガスによって P_{O_2} を 10^{-2} Pa に保持した場合、溶鉄の表面張力は、約 1550K で約 $1200\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ となり、温度が 2150K まで上昇するのに伴って大きくなった。しかし温度がこれ以上になると、表面張力温度係数が負の値となり、表面張力は温度上昇につれて小さくなった。この表面張力の“ブーメラン型”の温度依存性は、 10^{-2} Pa の比較的高い P_{O_2} では、酸素が低温で多く吸着するものの、温度が上昇すると酸素吸着平衡定数が小さくなるため、酸素が表面から脱離していき、最終的に高温でその影響が無くなる結果である。したがって、この負の温度係数から、溶鉄の純粋な表面張力 σ^p が次式のように推算され、それは図中の点線で表される。

$$\sigma^p = 2029.3 - 0.6193(T - 1808) \quad \text{mN}\cdot\text{m}^{-1} \quad (3)$$

Ar-He-5% H_2 混合ガス中では、Ar-He ガス中よりも P_{O_2} が小さい為、表面張力はおよそ 1550K において、約 $2050\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ まで大きくなった。また温度が上昇すると、表面張力は小さくなっていったが、それは単純な線形とはならず、約 1800K で一旦僅かに上昇し、その後再び減少する“くびれ”挙動が観察された。図 1 から、Ar-He-5% H_2 混合ガス雰囲気では、温度が高くなるにつれて P_{O_2} が大きくなることから、温度が約 1550K から 1800K に上昇する間は酸素吸着量が増加し、表面張力が低下していったと思われる。さらに温度上昇は同時に、酸素吸着平衡定数の低下による酸素の脱離も引き起こす。その結果、1800K 以上では、たとえ P_{O_2} が大きくなったとしても、酸素吸着量が少なくなり、表面張力が純粋な値に近づいたことによって、“くびれ”挙動が観察されたと考えるのが妥当である。つまり、 H_2 ガス中では温度上昇によって、“ P_{O_2} の増加（酸素吸着量増加）”と“酸素吸着平衡定数の低下（酸素の脱離）”が同時に起こり、これらの競争によって、表面張力値が決まると言える。したがって、組成が一定の H_2 混合ガス雰囲気では、 P_{O_2} が十分に低く、高温融体の純粋な表面張力が得られることが保証されない限り、表面張力値は温度に対して線形的に示すべきではないと考える。

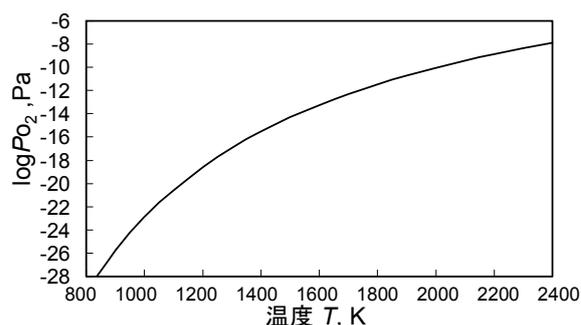


Fig. 1 Temperature dependence of oxygen partial pressure, P_{O_2} , of Ar-He-5% H_2 gas calculated using the standard energy of formation of H_2O .

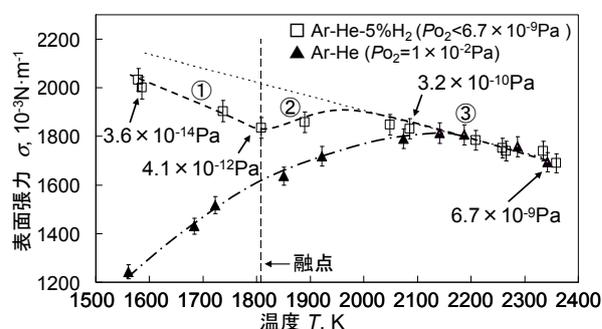


Fig. 2 Surface tension of molten iron

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) K. Mukai, Z. Yuan, K. Nogi, and T. Hibiya, ISIJ International, 40, (2000), 148-152.
- 2) S. Ozawa, K. Morohoshi, T. Hibiya and H. Fukuyama, J. Appl. Phys., 107, (2010), 014910 1-7.
- 3) D. L. Cummings and D. A. Blackburn, J. Fluid Mech. 224, (1991), 395-416
- 4) Lord Rayleigh, Proceedings of the Royal Society of London, 29, (1879), 71-97.