

ガスジェット浮遊法で実現する 超高熔融金属のシステムティック粘性モデル

同志社大学 研究開発推進機構
教授 小畠 秀和
(2019 年度 一般研究開発助成 AF-2019219-B3)

キーワード：熔融金属，ガスジェット浮遊装置，熱物性値

1. 研究の目的と背景

我が国の重要な製造業を支え、牽引しているのが、鋳造・溶接技術や近年目覚ましく発展している積層造形等のレーザー加工技術である。これらのプロセスでは高温の熔融状態を経て材料・素材が製造される。このような融体を経由する材料プロセスを理解・制御し、さらなる革新的な技術開発を通じて国際的な競争力を高めていくためには、プロセス中の広い温度範囲での物質移動現象を支配する高温融体の熱物性値のデータが不可欠である。

例えばレーザーを使った切断、溶接、積層造形では、加熱部付近で熔融した金属の温度の分布を適切に制御しなくてはならない。そのためには、熱伝導・移流(流動)・ふく射による熱移動をつかさどる熱物性値(熱伝導率・粘性・放射率など)の正確な値が重要となる。これらのプロセスでは、融解・凝固に伴い合金の温度や組成が刻々と変化するだけでなく、レーザーが照射された箇所と周囲に 2000K を超えるような温度勾配が出現する。こうした極限状態におけるプロセスを正確にシミュレーションするためには、融点近傍の純金属の融体の熱物性データだけでなく、組成や広い温度範囲に応じて融体の物性値がどのように変化するかを予測できる系統的なモデルの構築が不可欠である。

一般に熔融金属および合金の粘性、 η は融点近傍で大きく変化するアレニウス型の温度依存性、

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad (1)$$

を示すことが知られている。ここで η_0 は高温での粘性の漸近値、 E_A は活性化エネルギーである。しかし、金属融体の粘性については報告値に 20%以上のばらつきがある[1]。これは高温で熔融状態にある金属や合金は非常に化学活性なため容器と反応し、正確な値を計測することが難しいためである。また、溶融合金では、純金属に比べて大きく融点異なり、測定温度範囲が一致しない。そのためモデルの評価が行えない。このような測定の難しさから、その重要性にも関わらず多成分系の粘性を表せるシステムティックなモデルは未だに構築されていない。

この問題を解決し、高温金属融体のシステムティックな粘性モデルを構築するためには、試料と容器との反応を防いだ広い温度範囲での熔融金属の粘性測定と、正確な粘性

の活性化エネルギーと高温での粘性の漸近値の決定が必要である。そこで本研究では、雰囲気制御型ガスジェット法を用いた粘性測定を試みた。通常のガスジェット浮遊では大気中で試料が酸化するが、密閉型のガスジェット浮遊では酸素を除去した不活性ガス雰囲気で測定できるため試料の酸化を防いだ実験を行う事ができる。この方法により溶融合金の蒸発を抑え、2000°Cを超える高温から過冷却状態までの広い温度範囲での測定が可能となる。さらに、申請者が別途開発している 2 波長反射率比法による放射率を必要としない非接触温度計測により、超高温でも放射率に依存しない正確な温度測定が可能となる。これらの手法により、粘性の活性化エネルギーと高温での粘性の漸近値を精度よく決定できるようになると考えられる。

2. 実験方法

2.1. 液滴振動法

熔融状態で空中に液滴を浮遊させると、液滴はその表面張力により真球の形状を保つことができる。この液滴にパルス状の振動を加えてその表面振動を励起させると、液滴はその表面張力に応じた振動数で表面振動を開始する。その表面振動周波数は Rayleigh の式[2]によって

$$\sigma = \frac{3}{8} \pi f_R^2 M \quad (2)$$

と表される。ここで $\sigma(\text{Nm}^{-1})$ は表面張力、 $f_R(\text{Hz})$ はレイリー表面振動周波数、 $M(\text{kg})$ は試料の重量である。

また、励起された表面振動は時間とともに減衰していく。この減衰時間 $\tau(\text{s})$ を用いてその融体の粘性 η は

$$\eta = \frac{R^2 \rho}{5\tau} \quad (3)$$

と表される[3]。ここで $R(\text{m})$ は液滴の半径、 $\rho(\text{kg m}^{-3})$ は液滴の密度である。これらの関係式を用いて液滴表面振動の表面振動周波数と減衰時間を正確に計測することで、表面張力および粘性を決定できる。

電磁浮遊を用いた液滴振動法では、重力に打ち勝つ浮遊力を生み出す必要性から電磁攪拌が促進され、振動が減衰しないため地上では粘性を測定できない。そのため航空機の放物線飛行や国際宇宙ステーションでの微小重力環境で測定が行われるが、実験回数が制限されるため粘性の温度依存性を決定することは難しい。一方、静電浮遊装置で

粘性測定を行っているが、地上測定では試料を浮遊させるために巨大な電場が必要であり、この電場による放電を防ぐために測定は超高真空中で行われる。真空中では試料の蒸発が促進されるため合金組成が変化し合金の粘性測定は難しい。本研究で行った密閉型ガスジェット浮遊法はこれらの問題を克服できると考えられる。

2・2 実験装置の概要

そこで本研究では不活性または還元ガス環境中で浮遊させることで試料の蒸発と参加を防いだ地上での粘性計測を試みた。本研究に用いた実験装置の概略図を図1に示す。本装置ではステンレス製のチャンバー内にガスジェットノズルを設置している。実験に先立ちチャンバー内のガスを Ar-H₂ 混合ガスで置換することで、不活性または還元雰囲気下で実験を行うことが可能である。

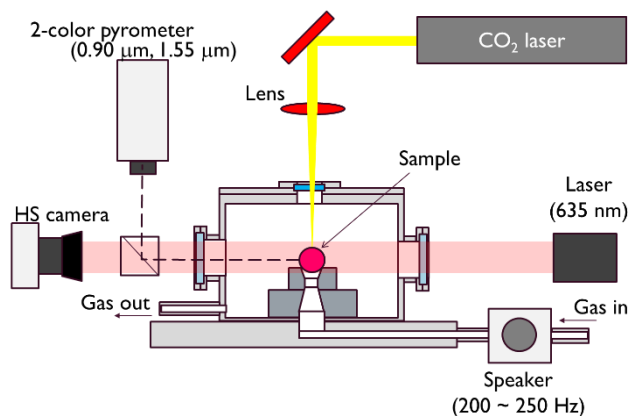


図1. 本研究で使用した密閉型ガスジェット浮遊炉

チャンバー内のガスを置換した後、ガスノズル先端に設置した試料に向けてガスを流して試料を浮遊させた。試料の浮遊後、チャンバー上部に設置した NaCl 製の窓を通して CO₂ レーザーを照射することで試料を融解させ、その時の温度を、放射温度計を用いて測定した。

試料背面からビームエキスパンダーでビーム系を広げた波長約 630 nm のレーザーをバックライトとして照射し、試料の投影画像を取得した。試料を安定に浮遊・融解させた後、試料を浮遊させているガス流に音波振動を加えることで、試料の表面振動を励起させた。表面振動している試料形状は、1000 fps の高速度カメラで撮影して取得した。本装置を用いて浮遊融解させた銅試料の写真を図2に示す。従来の開放型のガスジェット浮遊を行った場合、実験には Ar-H₂ 混合ガスを用いていたにもかかわらず試料は高温で酸素と反応し、表面に酸化物のスケールを形成していることが分かる。一方、本研究で開発した装置を用いて密閉状態で酸素の混入を防ぎ浮遊・融解させた場合には表面に酸化スケールは形成されていなかった。このことから、密閉型ガスジェット浮遊装置を用いることで試料の酸化を防いだ熔融金属の物性を測定できることが分かった。

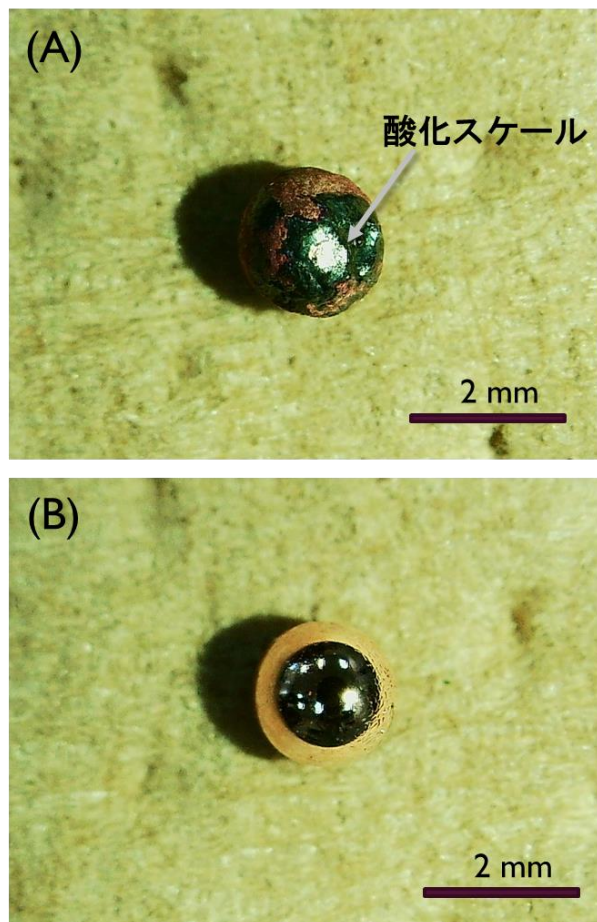


図2. ガスジェット浮遊装置を利用して浮遊・融解させた Cu 試料(A)開放型ガスジェット浮遊装置で作製、(B) 密閉型ガスジェット浮遊装置で作製

3. 実験結果

3・1 浮遊・溶融実験

図3に Ni 試料を浮遊・融解させ、液滴振動法により粘性および表面張力測定を行った時の温度履歴を示す。また図中には表面振動を励起させるために音波振動を加えたときの信号も示している。浮遊した Ni 試料に対して炭酸ガスレーザーを照射することで、加熱・融解させた。温度上昇時にその勾配が緩やかに変化する温度が存在するが、これは試料が融解するために生じたプラトーである。この温度を利用して放射温度計を校正し温度測定を行った。

完全に試料が融解し、浮遊状態および温度が安定した後、音波信号を与え、試料の表面振動を励起させた。その時の映像を高速度カメラで取得した。液滴の振動の映像を取得した後、レーザーの出力を下げることで温度を低下させた。再度温度が安定した後、音波信号を与え表面振動の映像を取得した。この一連の実験を行うことで、試料の粘性および表面張力の温度依存性を取得した。

一連の測定が終わった後、レーザーによる照射を中止し試料を冷却した。冷却時において、急な温度上昇が見られたが、これは過冷却状態に達した試料が凝固する際に凝固潜熱を放出する復熱過程(リカレンス)によるもの

である。

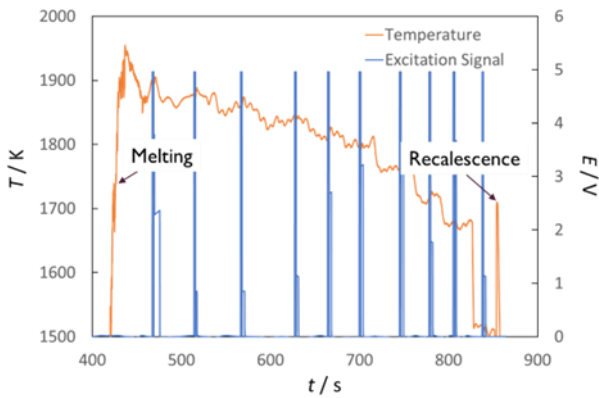


図 3. 液滴振動時の溶融 Ni の温度履歴. 完全に試料を溶融させた後, レーザーの出力を制御して温度を下げながら音波による液滴の表面振動を励起させた.

3・2 液滴表面振動の解析

ガスジェット浮遊させた溶融 Ni の投影画像の一例を図 4 に示す. 液滴に表面振動を励起させることで, 水平方向の試料半径が変化する. 本研究により, 溶融金属のように高い表面張力を持つ物質に対しても音波振動を加えることで液滴の表面振動を励起できることが分かった. この試料径の時間変化をとらえることで, 表面振動周波数を求めることができる. 本研究では高速度カメラで取得した試料画像の水平方向での試料直径を解析した.

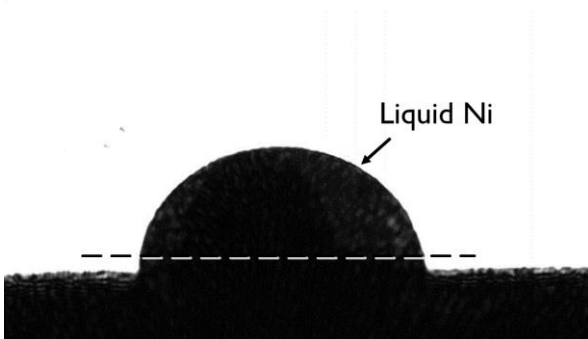


図 4. ガスジェット浮遊させた溶融 Ni の投影画像

画像解析の結果得られた液滴振動の振幅の時間変化を図 5(A)に示す. 図は液滴振動を励起させた後の減衰過程を示している. 液滴の表面振動の振幅は指数関数的に単調に減少しており, 0.4 秒程度時間が経過するとほぼ振動は停止していることが分かる. この指数関数的減衰の最大値に接するように指数関数をフィッティングさせることで減衰の緩和時間を求めた.

また, 式(2)で示したように, 表面振動の振動周波数から液滴の表面張力を求めることができる. 図 5(A)で得られた表面振動の信号に対して FFT 解析を行うことで, 図 5(B)に示すように表面振動周波数を求めた. 得られた表面振動周波数のピークは 226 Hz に鋭いピークを持っており, 液滴の表面振動数を精度良く決定できる.

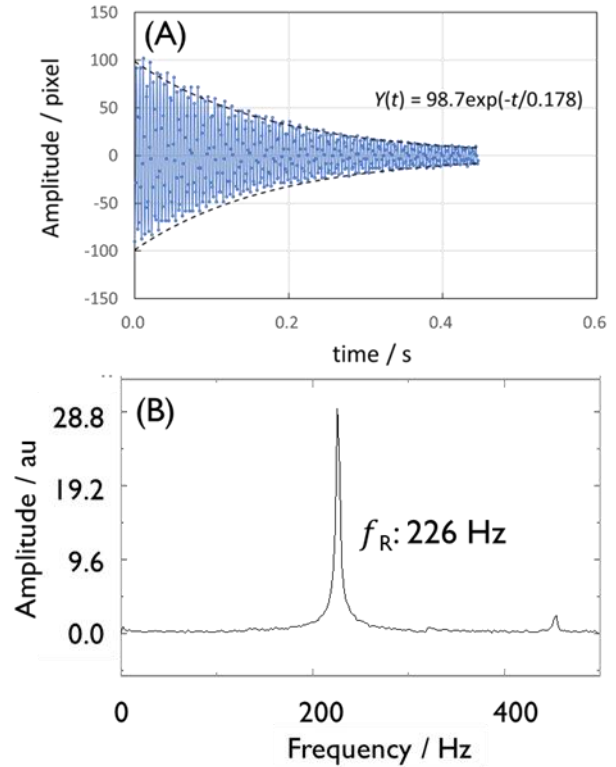


図 5. (A) 液滴の表面振動の振幅の時間変化. (B) 表面振動のデータを FFT 解析することで得られた表面振動周波数のピーク.

3・3 溶融 Fe および Ni の表面張力

本装置を用いて測定した溶融 Fe および溶融 Ni の表面張力の温度依存性を図 6 に示す. また図中には電磁浮遊法による液滴振動によって測定された溶融 Fe, Ni の表面張力の文献値を合わせて示している. 本研究では溶融 Fe および Ni の表面張力を 1650 K から 2000 K という広い温度範囲で測定することができた. 本研究で測定された金属融体の表面張力は Fe, Ni ともに文献値[4,5]よりも 10%程度低い値が得られた. 表面張力の温度依存性はともに負の温度勾配を示している.

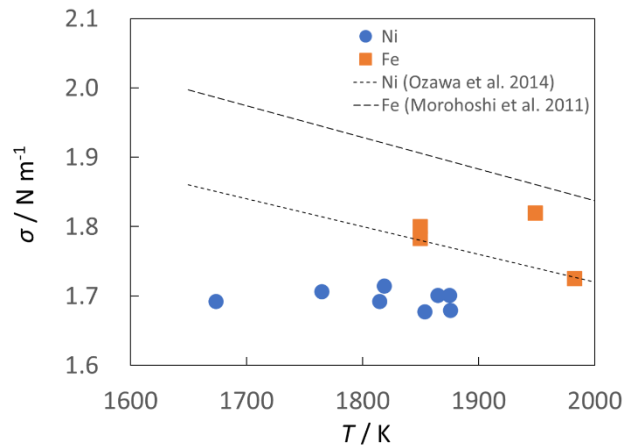


図 6. 本研究で測定した溶融 Ni および Fe の表面張力の温度依存性.

熔融金属の微量な表面活性元素が存在するとその影響を受けることが知られている[4]. 酸素のような表面活性元素が雰囲気中に微量に含まれている場合、熔融金属の表面張力が大きく低下することが知られている。また熔融金属の表面に酸素などの表面活性元素が吸着している場合、温度が高くなるに従い表面活性元素が表面から脱離することから、表面張力は正の温度依存性または、負の弱い温度依存性を持つことが報告されている[4]。よって今回測定された表面張力の値は Fe, Ni とともにガス中に含まれる微量の酸素の影響を受けて低下したものであると考えられる。今後、ガスジェット浮遊装置を用いた表面張力測定において、試料に吹き付けるガスの酸素分圧を計測することで、熔融金属の酸素分圧依存性に関する新しいデータが取得できると期待できる。

3・4 熔融 Fe および Ni の粘性

本研究によって得られた熔融 Fe および Ni の粘性の温度依存性を図 7 に示す。回転振動法によって測定された熔融 Fe および Ni の文献値の値[6]も示す。本研究で測定された粘性は熔融 Fe および Ni とともに温度上昇に伴い低下していることが分かる。しかし、本研究で測定された値は文献値に比べ 50%程度高い値を示すことが分かった。

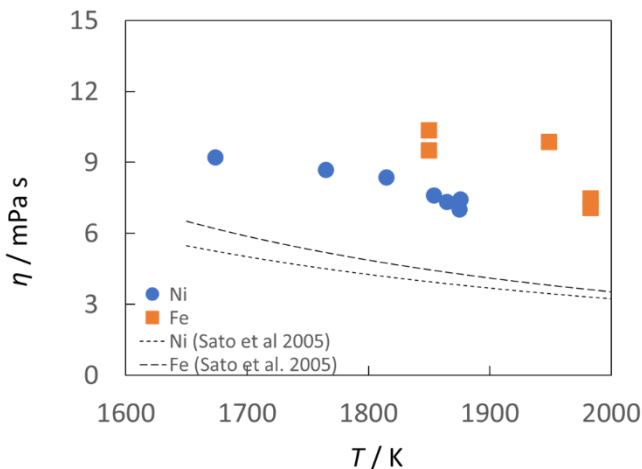


図 7. 本研究で測定した熔融 Ni および Fe の粘性の温度依存性。

今回の実験でデータを解析する際に用いた Lamb[3] の式では振動が微小であることと、液滴の平衡時の形状が真球であることが仮定されているとともに、液滴内の流れの影響は考慮されていない。このような仮定に対し、実際のガスジェット浮遊法での粘性測定には、振動を画像でとらえるためにある程度の強度を有する振幅が必要である。また一方向から試料にガスを吹き付けていることから熔融金属中に流れが生じるといった現象が解析結果に影響を与えている可能性がある。そこで、ガスジェット浮遊での測定時にノズルから試料に吹き付けられるガスの流量を変化させることで間接的に熔融金属内の流れを制御した

条件での粘性測定を行った。

図 8 に本手法で測定した熔融 Ni の粘性と回転振動法で測定された熔融 Ni の文献値との差を示す。ガス流量が大きくなるとともに、測定した粘性は文献値に近づいていく傾向があることが分かった。ガス流量が小さい場合には試料の浮遊位置が低くなるためガスノズルと試料の隙間が小さくなり液滴周辺のガス流速が増大する(図 9 左図)。

一方、ガス流量が大きい場合はガスノズルと試料の隙間が大きくなるため相対的に液滴周辺を流れるガス流速が小さくなる(図 9 右図)。その結果、ガス流による液滴内の流動が抑制され、Lamb のモデルで考えられているように液滴内の流れを無視できるような条件に近づいたため粘性が文献値に近づいたと考えられる。これら新たに得られた知見を元に、液滴振動法による粘性測定のモデル式が今後改良されていくと考えられる。

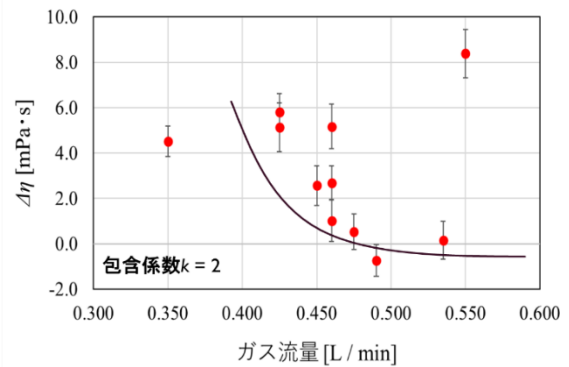


図 8. ガスの流速を変化させた時に測定される見掛けの粘性の変化。

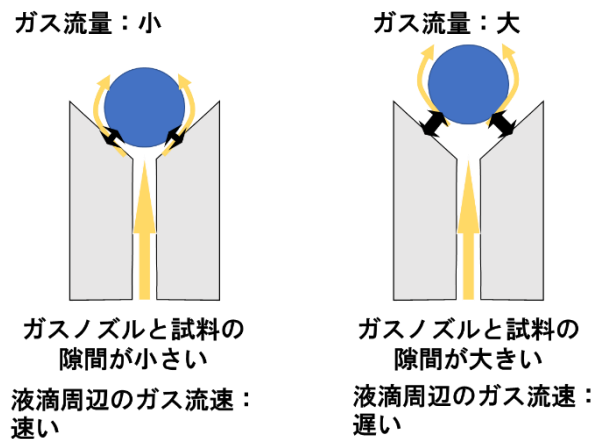


図 9. 粘性測定におけるガスの流速の影響のモデル。

4. まとめ

本研究では、新たに密閉型のガスジェット浮遊装置を製作し、当該装置を用いた熔融金属の粘性測定を試みた。本装置を用いることで、金属の酸化を防いだ物性計測が可能であることが示された。また開発当初には想定していなかった熔融金属の表面張力も本装置を用いることで測定できることが分かった。

密閉型ガスジェット浮遊装置で測定した表面張力は文献値よりも 10%程度低い値をとり、粘性は高い値がでることが分かった。表面張力が低く測定される原因としては、ガス中に含まれる表面活性元素による酸素の影響が出ているものと思われる。今後浮遊に使用するガスの酸素分圧を測定することで、表面張力の酸素分圧依存性に関する新たな知見が得られると期待できる。また見かけの粘性が高く計測された要因についてはガス流による浮遊液滴内の流動の励起によるものであると考えられる。

謝 辞

本研究の成果は 2019 度、天田財団研究助成を受けたものであり、ここに謝意を表します。天田財団の支援の下、新たな密閉型ガスジェット浮遊装置を開発し、非接触での熔融合金の地上での粘性測定に挑戦することができました。この研究・開発を通じ、測定データの解析方法について新しい知見を得ることができました。今後の技術開発の発展にご支援いただきましたことに改めて感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Brillo J.; Thermophysical Properties of Multicomponent Liquid Alloys, De Gruyter Oldenbourg; (2016)
- 2) Rayleigh L.; On the capillary phenomena of jets., Proc R Soc London 29 (1879) 71–97.
- 3) Lamb H.; Hydrodynamics, 6th ed., Cambridge University Press, (1932).
- 4) Ozawa S., Takahashi S., Watanabe N., Fukuyama H.; International Journal of Thermophysics, 35 (2014) 1705–1711.
- 5) Morohoshi K., Uchikoshi M., Isshiki M., Fukuyama H.; Surface tension of liquid iron as functions of oxygen activity and temperature, ISIJ International, 51 (2011) 1580–1586.
- 6) Sato Y., Sugisawa K., Aoki D., Yamamura T.; Viscosities of Fe–Ni, Fe–Co and Ni–Co binary melts, Meas. Sci. Technol. 16 (2005) 363.