

静磁場を用いた合金融体表面偏析層の観測

Observation of surface segregation on levitated liquid metal alloys in static magnetic fields

学習院大・理 渡邊匡人, 丹野浩光, 安達正芳, 河内大弥, 水野章敏,
首都大学東京 小澤俊平
東北大・多元研 福山博之, 小島英和, 諸星圭祐
東北大・金研 淡路智

M. Watanabe¹, H. Tanno¹, M. Adachi¹, A. Mizuno¹, S. Ozawa², H. Fukuyama³, H. Kobatake³, K. Morohoshi³ and S. Awaji⁴

¹ Department of Physics, Gakushuin University

² Dept. Aerospace Engineering, Tokyo Metropolitan University

³ Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

⁴ Institute of Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

本合金融体では表面自由エネルギーの違いにより、表面側に偏析しやすい元素が存在する。我々は、これまでに電磁浮遊法による液滴振動法により高温融体の熱物性計測をおこなってきたが¹⁾、浮遊した融体では表面の効果が顕著になり、この表面偏析元素の影響が大きくなり、液滴の表面振動が表面偏析元素の影響を受けて変化してしまう。合金融体の表面張力の組成依存性はまさしくこの現象を観測しており、浮遊法による液滴振動法による表面張力測定では容器を用いた方法に比べ表面析出の割合が大きいため感度の高い計測ができる。液滴振動法では液滴振動の減衰時間により融体の粘性も計測することができるが、表面偏析元素の影響により粘性が見かけ上変化してしまう。粘性はバルク融体の物性であり、液滴振動法による合金融体の粘性の計測ではこの表面近傍の性質を強く反映した粘性を計測することになり、バルク合金融体の粘性を計測していないことになる。そこで、表面析出元素が占める体積を知り、計測した表面近傍の影響を受けた粘性からとバルクの粘性を算出する必要がある。地上では試料は強い浮遊力をうけており常に表面振動が励起されており、表面振動の減衰時間を求めることが困難である。そこで、本研究では磁場中での電磁浮遊実験において、磁場強度を変化させる過程で合金融体の液滴振動が減衰する様子を観測し、その減衰時間と磁場強度から表面析出元素の占める体積を算出し、液滴表面に及ぼす表面偏析の影響を調べることを目的とし実験をおこなった。

2. 実験

2.1 液滴振動法による Ag-Cu 合金融体の表面張力測定

磁場を印加してしまうと金属液滴の表面振動が抑制されてしまうので、磁場印加無しで電磁浮遊法で

表面振動を観察し、Agの組成を0~20%変化させてAg-Cu合金融体の表面張力を測定した。試料はFig. 1に示すような電磁浮遊炉にセットし、無容器浮遊溶融させた。このとき、精密流量調整器を用いて、純度99.9999%のAr/Heガス(O₂含有量<0.1 ppm)とAr+3%O₂混合ガス混合して酸素分圧を変化させた場合と、ジルコニア酸素ポンプを用いて酸素分圧を変えて測定をおこなった。液滴の振動挙動および温度は、上方から高速度ビデオカメラ(500 fps, 16秒間)と、2色放射温度計を用いて記録した。得られた画像から、液滴の面積A、重心位置(G_x, G_y)、液滴のX軸とY軸方向への半径長さR_x, R_yの和R₊、と差R₋の時間変化を抽出した。これらを高速フーリエ変換(FFT)によって周波数解析し、m=0, ±1, ±2モードの周波数を同定した。以上の様にして同定した表面振動周波数を、以下のCummingsとBlackburnの式²⁾に適用し、表面張力値を算出した。密度は浮遊した融体の側面から形状を計測して体積を求め別途測定した質量を用いて算出した。

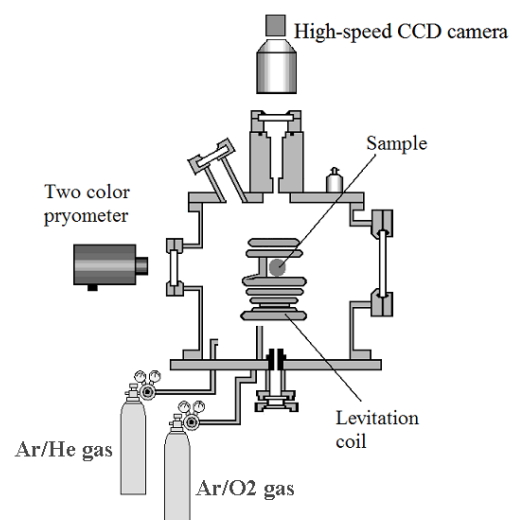


Fig.1 電磁浮遊装置

2.2 静磁場印加電磁浮遊による凝固実験

電磁浮遊法では浮遊させた Ag-Cu 合金融体に静磁場を印加し、対流を抑止した状態で固化させた。これは、固化後の表面の組織および組成を調べ、融体表面の状態を推測するためである。静磁場を試料に印加するため、電磁浮遊コイルを強磁場・超伝導材料研究センターの超伝導マグネット（6T-CSM）内に設置した。4T の静磁場を印加したまま電磁浮遊で熔融浮遊した融体試料に、He ガスを吹きつけて、浮遊した状態で冷却し固化した試料を回収した。実験は Fig.2 に示すように石英管内に試料を配置し、この管の下方から He ガスを浮遊している試料に直接吹きつけて冷却できるようにした。この石英管には試料形状が正確に測定できるように、平面窓が設置されており液滴形状を歪むことなく観察できるようにした。試料温度は 2 色放射温度計（測定波長 900nm,1350nm）を用いて試料の下方から測定した。

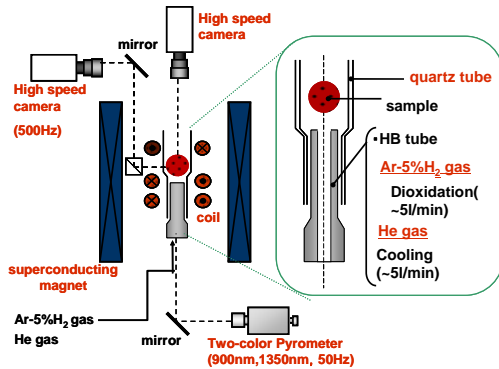


Fig.1 磁場印加電磁浮遊装置

3. 実験結果と考察

3.1 Ag-Cu 融体の表面張力

Fig.2 に Ag-Cu 合金融体の表面張力の組成依存性について、酸素分圧を変えて測定した結果を Lee による静滴法の結果³⁾と併せて示す。酸素分圧は、図中に示したように変化した。この結果より、Ag の組成が 20% 付近までは、表面張力が酸素分圧により大きく変化するが、それよりも Ag の組成が大きくなると表面張力の酸素分圧の依存性があまり見られなくなる。Ag 単体の表面張力は、酸素分圧が程度では酸素分圧依存性があまり見られないが、Cu は酸素分圧 程度でも表面張力の酸素分圧依存性は大きい。このことから、Ag 組成が 20% 程度までは、表面では Cu 濃度が高くなっている、20% 以上では表面の Ag 濃度が多くなっていると考えられる。

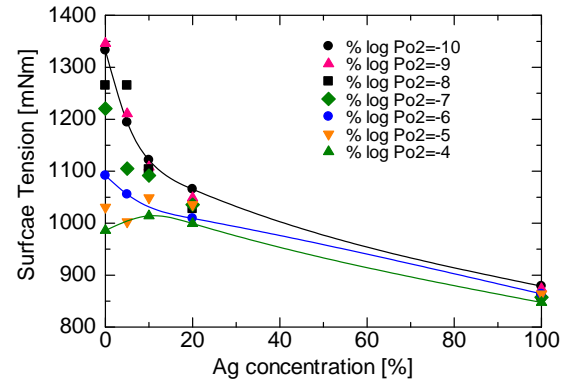


Fig.3 酸素分圧を変えた Ag-Cu 融体表面張力の組成依存性

3.2 固化後の Ag-Cu 表面の観察

静磁場印加した状態で浮遊したまま固化させ回収した Ag-Cu 試料の表面を SEM で観察した。Fig.3 に組成を Ag 組成を 10~40% まで変えた場合の結果を示す。固化実験の際は、酸素分圧を変化させることができず、H₂ を Ar ガスに混入した還元雰囲気でおこなった。このため、表面張力測定の結果のに対応していると考えられる。SEM 観察と同時に EDS で測定した表面の Ag と Cu の組成比を Table1 にまとめる。この結果より、Ag 組成が 20% 以下の小さい場合は、組成比がバルクの組成比からずれているが、20% 以上では表面においてもバルクと同じ組成比となっていることがわかる。特に Ag 組成が 10% の場合には、表面では 5% しか Ag が存在しておらず、ほとんど Cu で表面が覆われていると考えられる。一方、SEM 観察による表面の形態も Ag 組成 20% よりも小さい場合と大きい場合で様子が異なることがわかる。また、の場合は共晶組成であり写真からもわかるようにラメラ状の組織が形成されており、表面でも共晶組成になっていることが確認できる。このラメラ状の組織が均一になっているのは、4T の静磁場を印加しているためと考えられ、無容器浮遊状態での磁場印加した状態での凝固プロセスで、表面近傍の組織制御をバルク内部と変化させるようなことの可能性を示している。以上の結果は、表面張力の組成依存性の変化と対応した結果となっている。これは、静磁場印加による無容器浮遊試料の凝固により、表面偏析についての情報を得る可能性を示している。

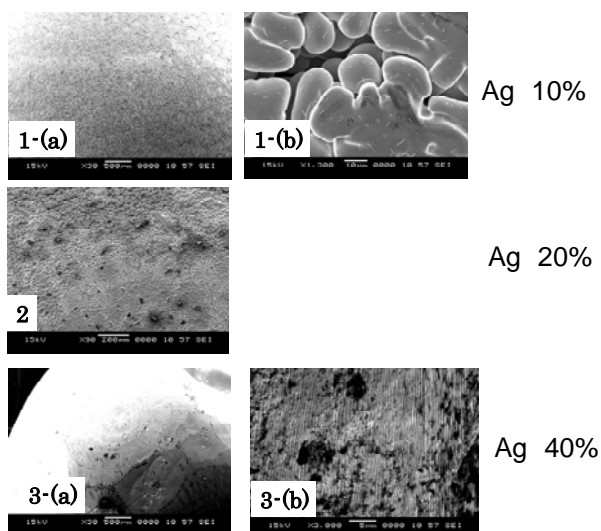


Fig.4 静磁場中で固化し各組成比の Ag-Cu 融体の凝固後の SEM による表面形態観察結果:それぞれの倍率は, 1(a)30 倍, 1(b) 1300 倍, 2 90 倍, 3(a)30 倍, 3(b)3000 倍.

Table1 各試料の仕込み組成比と SEM 観察時に EDS で測定した表面組成比

Ag-Cu 仕込み組成比 (バルク組成比)	表面での組成比
10:90	5:95
20:80	20:80
40:60	40:60

4. まとめ

無容器浮遊液滴の表面偏析について, Ag-Cu 合金を対象として表面張力測定と, 磁場中での凝固後の表面分析をおこなった. これらの結果より, Cu リッチの組成においては, バルクと表面の組成の差が大きく Ag20%以下の組成では, 表面は Cu 量が多い状態になっていると考えられる. 今回の実験の結果より, 浮遊液滴に静磁場を印加することで融体中の流れ抑止し, 融体表面の偏析現象を調べることが可能であることを確認できた.

謝辞

本研究の一部は, JST 先端計測分析技術・機器開発事業「高度ものづくり支援—超高温熱物性計測システムの開発—」および「超高温熱物性計測システム支援ソフトウェアの開発」の助成を受けたものであり感謝いたします.

参考文献

- 1) T. Hibiya, M. Watanabe, S. Ozawa, T. Tsukada, High Temperature Material Processes, 27(2008) 449.
- 2) D. L. Cummings and D. A. Blackburn, J. Fluid Mech. 224(1991) 395-.
- 3) J. Lee, T. Tanaka, Y. Asano, and S. Hara, Materials Transactions, 45 (2004) pp.2719.