



若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

金属融体の表面張力測定から学んだ研究に対する姿勢

Attitude to Research Learned through Surface Tension Measurements of Molten Metals

小澤俊平

Shumpei Ozawa

千葉工業大学

工学部 機械サイエンス学科

准教授

1 はじめに

多様化、複雑化が進む材料プロセスでは、その開発期間の短縮や開発コスト削減の要求に応えるべく、近年では実験だけでなく、数値計算による最適化と現象解明が図られています。高精度の数値計算を行うためには、計算機の演算能力の向上や優れた解析コードの開発だけでなく、パラメータとして利用するための正確な熱物性値が必要となります。溶接、結晶成長、鋳造などの自由表面において温度差が存在する場合、そこで発生するマランゴニ対流の効果を考慮することが重要であるため、正確な表面張力とその温度係数が不可欠であります。しかし金属融体の表面張力は、高温で測定しなければならないことに加えて、表面活性元素による僅かな汚染に大きく影響を受けるため、測定が容易ではありません。また金属融体に対して強力な表面活性効果を有する酸素は、雰囲気中にも気相として存在しますが、それを考慮した研究が殆どない問題があります。

筆者は、電磁浮遊炉を用いた液滴振動法によって、各種金属融体の表面張力測定に及ぼす雰囲気酸素分圧の影響に関して研究を行ってきました¹⁻⁴⁾。この方法の利点は、雰囲気制御が可能であることはもちろんの事、金属試料を浮遊させた状態で溶融できるため、試料の容器からの汚染を完全に回避し、従来よりも高温までの測定や、過冷却状態での測定が可能となることにあります。本稿では、筆者がこの方法で得た最近の表面張力測定結果について紹介します。

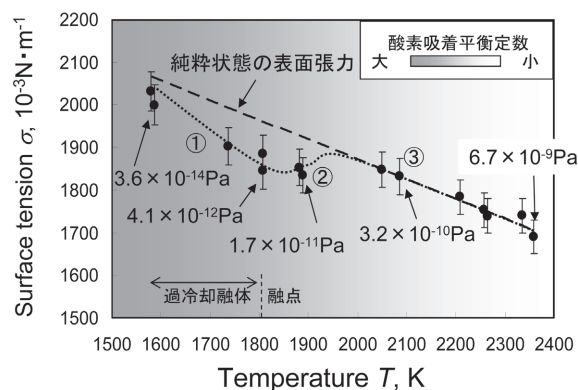
2 表面張力測定結果の紹介

2.1 還元ガス雰囲気での表面張力の温度依存性におけるねじれ挙動

従来の金属融体の表面張力データでは、試料の酸化を抑制するために、水素などの還元ガス中で測定されたものが多く報告されています。この場合、 H_2O の生成反応 ($\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$) を利用して酸素分圧が低減されますが、この反応の平衡定数が温度依存性を持つため、雰囲気酸素分圧は温度上昇に伴って大

きくなります。しかし表面張力測定において、これを定量的に考慮した測定は殆どありません。

還元ガス中で測定した金属融体の一例として、図1に本研究で測定したAr-He-5vol.% H_2 雰囲気中における溶鉄の表面張力と温度の関係を示します²⁾。この図では、測定温度に対応する還元ガスの酸素分圧も、いくつか示しています。またこの図の背景色の濃淡は、酸素吸着反応平衡定数の大きさを定性的に表しており、色が薄いほどその値が低いことを示しています。従来、還元ガス中で測定された鉄を含む多くの金属融体の表面張力は、温度上昇に対して線形に低下することが報告されてきました⁵⁻⁸⁾。しかし本研究では、表面張力が温度上昇につれて低下した後(図1①)、一旦わずかに増加し(図1②)、その後再び低下していく(図1③)挙動が初めて観察されました。この表面張力の温度依存性におけるねじれ挙動は、エラーバーで示された測定の不確かさ⁹⁾(包含係数 $k_p=2$)の範囲を超えているため、単なる測定のバラツキではなく、水素混合ガスにおける酸素分圧の温度依存性と、酸素吸着反応の温度依存性を考慮する事でうまく説明できます。通常、純粋状態の金属融体の表面張力は、温度が高くなるほど小さな値となります。それに加えて比較的低温が低い場合は、酸素吸着反応の平衡定数が大きいため、温度上昇によって水素混合ガスの酸素分圧が大きくなるほど、酸素吸着量も増加すると思われます。この場合、表面活性効果に

図1 Ar-He-5vol.% H_2 雰囲気中で測定した溶鉄の表面張力

よって表面張力の低下が起こります (図1①)。

しかし、温度の上昇は酸素分圧を増加させるだけでなく、酸素吸着反応の平衡定数を減少させるため、たとえ酸素分圧が大きくなっても、酸素吸着量が減少していきます。この場合、表面張力は酸素吸着の無い純粋状態の値へと近づくため、一旦上昇します (図1②)。最終的に、高温で酸素吸着反応の平衡定数が非常に小さくなると、表面張力が雰囲気酸素分圧の影響を受けなくなるため、表面張力は純粋状態の値を示すようになります。その結果、再び温度に対して負の温度依存性を示します (図1③)。

同様の表面張力のねじれ形の温度依存性は、ニッケル融体の表面張力でも観察されました¹⁰⁾。また本研究と同様に、酸素分圧の温度依存性と、酸素吸着反応の平衡定数の温度依存性の競争を考慮することで、過去に報告されている溶鉄や溶融ニッケルの表面張力データにおいても確認することができます^{2,10)}。

2.2 酸素吸着の影響による表面張力の温度依存性におけるブーメラン形挙動

前節では、水素混合ガスを用いた還元雰囲気において、金属融体の表面張力が酸素分圧と酸素吸着平衡定数の温度依存性の影響から、温度の一次関数とならず、ねじれ型の温度依存性を示す場合があることを紹介しました。しかし金属融体の種類によっては、水素混合ガスで得られる酸素分圧が、表面張力に影響しないほど十分に低い場合もあります。この場合はもちろん、表面張力が温度上昇に対して線形に低下していきます。また、雰囲気酸素分圧が温度によらず一定であったとしても、表面張力が温度に対して線形に変化しない場合があります。ここではこれらの例として、銀融体の表面張力測定結果¹⁾を図2に示します。この測定では、還元雰囲気としてAr-He-5vol.%H₂ガスを利用した他、ジルコニア式酸素ポンプ (キャノンマシナリー製、ULOCE-530) で、酸素分圧を873Kにおいて10⁻²¹Paに制御したAr-He混合ガスも利用しました。また、Ar-He-O₂混合ガスを用いて、酸素分圧を10²Paの比較的高い値に一定保持した測定を行いました。

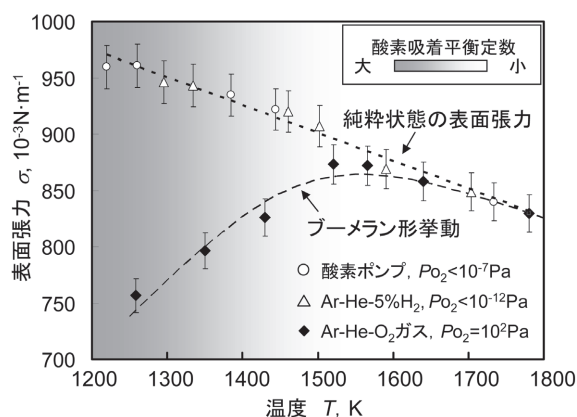


図2 銀融体の表面張力に対する温度と酸素分圧の関係

前述したとおり水素混合ガスを用いた場合は、H₂Oの生成反応のために、雰囲気酸素分圧が温度依存性を持ちます。またジルコニア式酸素ポンプを用いて、高純度ガスの酸素分圧を低減したとしても、それには不純物として微量の水蒸気が含まれるため、低酸素分圧下では、酸素分圧が温度依存性を示す事になります¹¹⁾。そこで熱力学データを利用して、H₂Oの生成反応平衡から、これらの雰囲気における酸素分圧の温度依存性を計算しました。その結果、本測定の最高温度である1800K以下では、Ar-He-5vol.%H₂ガスの酸素分圧が10⁻⁷Pa以下に、酸素ポンプを用いた場合は10⁻¹²Pa以下になることが分かりました。これらの値は、銀融体の表面張力に影響しないほど、十分に低いことが報告されています¹²⁾。したがって、Ar-He-5vol.%H₂ガスおよび酸素ポンプを用いた還元雰囲気での表面張力は、いずれも温度に依らず純粋状態での値となり、温度上昇に対して線形に低下する同じ傾向を示しています。

一方Ar-He-O₂混合ガスを用いて、雰囲気酸素分圧を10²Paの比較的高い値に制御した場合、低温では酸素吸着によって表面張力が著しく低下します。しかし先述したとおり、高温になるほど酸素吸着反応の平衡定数が小さくなるので、酸素吸着量が減少していきます。その結果、表面張力は純粋状態の値へと近づいていくため、温度係数が正の値となります。最終的に、高温によって表面張力が純粋な値になると、その温度係数が負の値に変化します。このような表面張力のブーメラン型の温度依存性は、比較的高い酸素分圧においても酸化しない金属融体で見られるもので、鉄鋼材料融体やニッケル融体などにおいても観察されています⁴⁾。

以上の結果から、金属融体の表面張力測定では、温度だけでなく雰囲気酸素分圧の考慮が欠かせないということをご理解いただけたと思います。特に還元ガス中では、酸素分圧と酸素吸着反応平衡定数のそれぞれの温度依存性に注意することが必要です。またこれらのことは、表面張力が関連する高温融体プロセス自体において、雰囲気制御が必要となる可能性があることも示唆しています。

ここで紹介させていただいた表面張力の温度依存性におけるねじれ挙動やブーメラン型挙動の観察は、電磁浮遊技術による高温測定と、雰囲気酸素分圧の考慮が同時に達成されたことによります。ただし、電磁浮遊技術を用いた表面張力測定に関しては、ユーザビリティの向上などの課題が残っています。また、表面張力に対する雰囲気酸素分圧の影響は、純金属融体においては明らかとなりつつありますが、合金融体においてはそれを考慮した測定自体が殆ど無く、まだまだ不明な点が多く残っております。最初にも述べましたが、多様化する高温融体プロセスの最適化のためには、正確な熱物性データが不可欠であるため、現在はこれらについて研究を進めているところであります。さらには、表面張力を積極的に制御した、新しい材料プロセスについても検討しているところです。

3 これまでの研究を振り返って

本稿で紹介した研究では、新しい成果が得られただけでなく、研究に対する取り組み方について学ぶことができ、現在の私の貴重な財産となっています。私が金属融体の表面張力測定に関する研究に着手したのは、2005年に首都大学東京にいらした日比谷孟俊先生の下に助教として赴任してからです。ここで最初に参画させていただいたプロジェクトは、NEDOの「知的基盤創成・利用推進研究開発事業 溶接設計支援システム用データベース構築の調査研究及び研究開発等（委員長：阪大名誉教授 黄地尚義先生）」でした。このプロジェクトの何回目かの定例報告会直前に、ようやく装置の基礎が組み上がり、鉄鋼融体の表面張力データが数点得られました。それがブーメラン形の温度依存性を示していたのですが、環境とテーマを変えたばかりの私は、装置の立ち上げに手一杯で、圧倒的に勉強が不足していたため、「表面張力がそんな温度依存性を示すのだろうか?」、「きっとまだ装置や測定法に問題があるのだろう」と、根拠も無く思い込んでいました。満足に考察する時間も無いまま、他に発表できるデータも得られていなかったため、私は不承不承その結果を発表したところ、思いがけずプロジェクトの委員長であった黄地尚義先生から、溶接分野ではそういう現象が理論的に予想されている事を教えて頂きました。また、鉄鋼材料融体でそれが実測されたことは無いように思うので、ぜひ学会で発表しなさい」とのアドバイスも頂きました。成果を出すことに焦り、目先のデータ取得ばかりを考えていたことや、根拠のない思い込みをしていたことを恥じ、研究者としての姿勢に問題があったことを痛感した瞬間でした。

表面張力のねじれ挙動を発見したのは、その後JSTに採択された「先端計測分析技術・機器開発 高度ものづくり支援一超高温熱物性計測システムの開発（代表：東北大学教授 福山博之先生）」において、溶鉄の表面張力を測定した時でした。還元ガス中で測定された表面張力の従来の報告値は、いずれも温度に対して線形に低下していくものであり、私もそれに全く疑問を持っていませんでした。一度は従来の報告と同様に、温度上昇に対して表面張力が線形に低下していくと結論づけた論文をほぼ書き終えていましたが、文章を書くことに疲れて休憩した際、ふと何も考えずに測定結果をぼんやりと眺めていたら、なぜだか理由は分かりませんが、直感的にねじれ挙動が見えました。そんな挙動はどの論文でも見たことが無く、単なる偶然か測定上のバラツキだろうと思い込みかけましたが、先の経験がそれに警鐘を鳴らしました。結果として、表面張力のねじれ形の温度依存性は、本稿で述べたように、酸素吸着反応と酸素分圧の観点から上手く説明でき、それを見つけたときにはとても興奮したのを覚えています。

私は表面張力測定に関する研究を始める前は、学生時代も含めて、凝固に関する研究を行っていました。高温材料を扱うと

いう点では共通していましたが、高温融体熱物性に関しては全くの素人で、勉強不足も相俟って、その重要性についても殆ど認識していなかったように思います。それにもかかわらず、比較的短期間で幾つかの論文を発表し、現在の研究の基礎となる成果を得られたことは、様々な研究プロジェクトや、鉄鋼協会の高熱物性値フォーラム（高温プロセス部会）等の研究会に参画する機会を与えて頂き、多くの先生方や企業の方々に御指導、ご鞭撻を頂けたことによるところが大きいと感じています。これは、若い私にとって非常に恵まれた環境であり、かけがえないものでありました。また、多くの学生諸氏が協力してくれたことも欠かせません。先の直感もただの偶然では無く、これらの結果として、閃いたのだらうと思います。

私は、未熟な若手であることを理由にして、これまで多くの方々に甘えてきましたが、いよいよ来年は不惑の年となります。甘えてばかりもいられません。あと1年で惑わないと言えるほどの実力を身につけることは難しいでしょうが、少しでも後輩達や学生達の規範となるよう、精一杯努力し研鑽したいと思います。今後も叱咤激励、愛の鞭をお願いいたします。

参考文献

- 1) S.Ozawa, K.Morohoshi, T.Hibiya and H.Fukuyama : J. Appl. Phys., 107 (2010) 014910.
- 2) S.Ozawa, S.Suzuki, T.Hibiya and H.Fukuyama : J. Appl. Phys., 109 (2010) , 014902.
- 3) S.Ozawa, M.Watanabe, Y.Kiyamura, K.Morohoshi, T.Aoyagi, M.Tanno, T.Matsumoto, M.Adachi, A.Mizuno, H.Fujii and T.Hibiya : J. Jpn. Soc. Microgravity Appl., 27 (2010) , 215.
- 4) S.Ozawa, S.Takahashi, S.Suzuki, H.Sugawara and H.Fukuyama : Jap. J. Appl. Phys, 50 (2011) 11RD05.
- 5) B.J.Keene : Int. Mater. Rev. 38, (1993) 157.
- 6) G.Wille, F.Millot and J.Rifflet : Int. J. Thermophysics 23, (2002) 1197.
- 7) J.Brillo and I.Egry : J. Mater. Sci. 40, (2005) 2213.
- 8) H.-K.Lee, M.G.Frohberg and J.P.Hajra : Steel Research, 64 (1993) 191.
- 9) Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISO, (1995)
- 10) S.Ozawa, S.Takahashi, N.Watanabe and H.Fukuyama : Int. J. Thermophysics, submitted, (2012)
- 11) 小澤俊平, 諸星圭祐, 日比谷孟俊, 福山博之 : まてりあ, 50 (2011) 63.
- 12) J.Lee, A.Kiyose, S.Nakatsuka, M.Nakamoto and T.Tanaka : ISIJ Int., 44 (2004) , 1793.

(2013年5月7日受付)

先輩研究者・技術者からのエール

東北大学 多元物質科学研究所 教授

福山 博之

本欄を埋めるにあたり、小澤さんとどのように知り合ったのかを思い返してみたが、定かではないほど自然で長いおつきあいをさせていただいている。2004年のトロントでの国際会議で仲睦まじく奥様と一緒に参加されていたのを思い出すが、その頃が多分知り合った初期のころであったのだろう。その後、日比谷孟俊先生の下で助手になられたのをきっかけに、熱物性関係のプロジェクトで急速に深いおつきあいをさせていただくようになった。小澤さんは、表面張力測定では、今や世界の第一人者であるが、もともと冶金屋で（電気炉、熱電対、静滴法）から表面張力に関わった私は、小澤さんの得意とする（電磁浮遊、放射温度計、液滴振動法）という世界はどうも馴染めないものと思っていた。金属融体の表面張力は微小な酸素分圧によって大きく左右されるので、当時のいわゆる“不活性ガス”雰囲気で行われている多くの測定を数ある測定の一つくらいにしか思っていなかった。プロジェクトを通じて表面張力について議論を重ねるうち、実験技術も進み、酸素の吸着平衡を定量的に扱えるようになった。小澤さんの優れた業績の一つに液滴の回転を考慮した表面振動ピークの同定に関する考察がある。重力と電磁力の影響で変形した液滴の振動ピークは5つに分裂するが、この周

波数同定が素人には難しい。小澤さんは、液滴の回転と見かけの回転を考慮に入れて振動周波数を解析し、ピーク同定に客観的な基準を導入した。この意義は極めて高く、これにより、ヒューマンエラーが格段に減少した。また、表面張力の温度依存性に変曲点（くびれ）が生じる現象を酸素の吸着平衡と水素／水蒸気平衡という2つの平衡反応の競合関係で見事に解明して見せた手法は鮮やかで国際会議でも高い評価を得ている。一見データのばらつきと見過ごしてしまいそうな温度依存性にくびれの曲線を見出し、合理的な解釈を試みる。小澤さんの講演が終わると聴衆は自分のデータを振り返り「ああ俺のもくびれている」と嘆きながら感心していたのを思い出す。以上のように、小澤さんは、液滴振動法による表面張力測定を通じて研究者の蒙を啓き、熱物性界に新風を吹き込んだ。いつもストレートに発言する小澤さんは、決して聞き分けのいいいわゆる“いい子”ではないが、常識にとらわれない小澤さんとの議論はいつも刺激にあふれ、新たな視点を投げかけてくれる。来年不惑を迎えられる小澤さんにエールを贈ると同時に、こちらも負けずに天命を知る準備をしたいと思います。

キヤノンマシナリー株式会社 研究開発センター 先端材料開発マネージャー

長澤 亨

私が、初めて小澤先生と出会ったのは2008年暮れでしたから、既に4年を越えるお付き合いになります。その中で、ある時はお客様として、ある時は理論を教示頂く先生として、そしてある時は実験を評価頂くアドバイザーとして、多方面でお世話になっております。

小澤先生について、常々魅力に感じるのが、「目の前で起きた事実を正確に理解する冷静さ」です。私事を引合いに出して恐縮ですが、小澤先生と出会うきっかけは、当時、世間では未だ認知が薄かった「極低酸素分圧制御装置」のお引合いを頂いたことでした。同技術は、従来技術から見ると、いささか趣きの異なる概念です。更に、我々も理論的な説明を完遂できるバックデータが揃っておらず、往々にして紹介活動に出掛けた先で厳しいご意見を多く頂きました。ある時は、我々の説明に対し「詐欺師」との形容をされて、困り果てたことすらあります。ですから、小澤先生からお引合いを頂いた時も、今度はどのように論破されるのかと、ビクビクしながら出掛けたものです。

ところが、お会いした小澤先生には、私達の拙い説明を丹念に聞いて頂いた上で、私達が見落としていた挙動や理解の浅い部分についてご指摘を頂き、議論させて頂く機会まで頂

きました。世間では、「知識・経験が多くなるほど、その成功体験の内側しか見えなくなる」と申します。しかし、小澤先生には、予断を排して現実を冷静に解析する実践を見せて頂き、これが研究界で自分を信じて進むに必須の能力と感じた次第です。

更に、いつも驚かされるのが「行動の速さ」です。素早く決断して直ぐに行動する。そして、出て来た結果に対し素早く新たな決断をして、解決の方向へ進み続ける姿勢を継続されています。企業活動においても「PDCA (Plan-Do-Check-Action) サイクルを回す」と表現して、一つの結果を次の計画に反映することを奨めています。ですから、ここでも小澤流を少しでもマスターしたいと考えているところです。

とまあ、ここまで偉そうなこと申し上げました。実は、小澤先生へのエールということで、深く考えもせずに引き受けました。冷静に考えれば、私が小澤先生に勝るのは齢の数だけというのが実情で、本来の趣向と差異がありましたらご容赦下さい。

間もなく不惑の境地に達せられるとの小澤先生ですが、研究活動についてはいつまでも「少年の心」を失わず、より高いステージで末永く活躍されることを期待致します。