

氏名（本籍）	清宮 優作（千葉県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	甲第 266 号
学位授与の日付	令和 6 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	酸素の影響を考慮した金属性融体の表面張力に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 小澤 俊平 (副査) 教授 本保 元次郎 教授 齋藤 哲治 准教授 永井 崇 同志社大学 研究開発推進機構 教授 小畠 秀和

学位論文の要旨

酸素の影響を考慮した金属性融体の表面張力に関する研究

本論文は、容器からの試料汚染を回避すると同時に、雰囲気中や溶存した酸素の影響を考慮しながら、各種金属性融体の表面張力を正確に測定し、その結果を熱力学的観点から評価・考察することを目的とした。本論文は全 7 章で構成されている。以下に各章の概要を示す。

第 1 章は、序論であり、研究背景として各種高温融体プロセスと表面張力との関連について述べた。また、表面張力に及ぼす酸素吸着の影響について、Gibbs や Langmuir の吸着等温の観点から、熱力学的に述べた。さらに、酸素吸着の影響を考慮した金属性融体の表面張力に関する既往の研究における課題と、本論文の目的を述べた。

第 2 章では、本研究の目的を達成するために、容器からの試料汚染を回避できる無容器法である電磁浮遊法の利用を提案した。また、この手法の有効性について確認するために、化学的に安定であり酸素の影響がないプラチナ融体の表面張力を、静電浮遊法、ガスジェット浮遊法と共にラウンドロビン測定した。その結果、異なる 2 つの電磁浮遊法の結果が一致するとともに、静電浮遊法の結果とも一致することを明らかにした。この結果から、本研究の目的である酸素の影響を考慮した金属性融体の表面張力測定には、電磁浮遊法が最も適切であることを明らかにした。

第 3 章では、酸素溶解度の大きいチタン融体およびジルコニウム融体の表面張力に対する雰囲気酸素分圧(P_{O_2})の影響について述べた。 H_2 - CO_2 混合ガスのような P_{O_2} の変化を緩衝する雰囲気では、酸素が連続的に溶解し、それに応じて表面張力が低下することを明らかにした。一方、 P_{O_2} 変化に対する緩衝ガスを含まない Ar-He 雰囲気では、雰囲気ガス流量が酸素溶解の律速段階とな

るため、 P_{O_2} が比較的高い場合でも表面張力の時間依存性がないことを明らかにした。この結果を踏まえ、表面張力が時間依存しない Ar-He 雰囲気中で測定した Ti-O 合金と Zr-O 合金融体の表面張力から、Szyszkowski モデルを用いて、これら融体の表面張力を温度と酸素活量の関係を明らかにした。

第 4 章では、融体からの蒸発や揮発性の高い酸化物ガスの生成などの気相形成反応が、融体表面近傍の酸素分圧を低下させるとの報告に基づき、シリコン融体およびアルミニウム融体の表面張力に対する P_{O_2} の影響について述べた。シリコン融体では、Ratto らが理論的に説明した気相形成反応を考慮した表面酸素分圧($P_{O_2}^{sur}$)の計算式を導入した。この式を用いて、表面張力に対する温度と $P_{O_2}^{sur}$ の影響を明らかにした。アルミニウム融体では、雰囲気ガス流が表面張力に及ぼす影響について検証した。ガス流量が多い場合、ガス境界膜は十分に形成されず、酸素が融体表面に容易に吸着するため、表面張力が低下した。一方、流量が少ない場合、ガス境界膜によって表面が雰囲気酸素から保護されるため、温度上昇による蒸気圧の増加に伴って表面張力が増加することが明らかになった。これらの結果を元に、酸素吸着の影響を受けない純粋なアルミニウム融体の表面張力とその温度係数の推奨値を提案した。

第 5 章では、分離傾向の高い Fe-Cu 二元系合金融体の表面張力に対する酸素の影響について述べた。酸素の影響がない雰囲気中で測定した純粋な表面張力は、銅活量の温度依存に伴って曲線的な温度変化を示すことを明らかにした。また、 P_{O_2} を制御した場合、酸素の影響を受ける低温では、その結果が同じ雰囲気下で測定された純鉄の結果とよく一致することを明らかにした。この表面張力の一致は、Fe-Cu-O 三元系合金融体を考慮した場合、融体中の酸素濃度の増加に伴う銅活量の低下と鉄活量の増加により説明できることを明らかにした。

第 6 章では、酸素の影響を排除した雰囲気中で測定した銅の融体の表面張力に対する硫黄とリンの吸着の影響について述べた。銅融体中の硫黄濃度を制御した場合、低温では表面張力が低下するものの、温度上昇に伴って表面張力が増加する曲線的な温度係数を示すことを明らかにした。同様に、リン濃度を制御しながらの測定した銅融体の表面張力は、硫黄の吸着時に観察されるような、表面張力の急激な低下を示さなかった。これは、表面張力に対するリン添加の効果が、表面活性によるものではなく、むしろ合金成分として作用していることを示唆するものであった。

第 7 章では、上記の結果をまとめ、本論文の総括とした。

審査結果の要旨

近年の材料プロセスでは、製品の高性能化や高品質化は固より、開発期間の短縮、コスト削減、環境負荷の低減に対する高い要求に答えるべく、従来の実験検討に加え、数値計算を援用した現象理解および最適化が必須となっている。溶接、鋳造、積層造形のような自由表面を有する高温融体プロセスについて、信頼に足る数値計算結果を得るには、試料融体の表面形状、濡れ、マランゴニ対流による熱・物質送の影響を考慮するために、表面張力の正確な値が必要となるが、現

状ではそれが十分に整備されているとは言い難い。この理由として、金属性融体に対して強力な表面活性効果を有する酸素が不純物として試料中のみならず、雰囲気中にも存在することが考慮されていない場合が多いことが挙げられる。また静滴法に代表される従来の容器法では、特に高温において、試料融体と容器との化学反応が避けられないため、測定自体が困難となる。

本研究では、金属性融体の正確な表面張力測定のために、雰囲気制御が可能、かつ高温においても試料の容器からの汚染を完全に回避可能な電磁浮遊法の利用について検討した。またこの方法により、雰囲気酸素分圧の影響を考慮しながらいくつかの金属性融体の表面張力を測定し、それらの結果を物理化学の観点から評価および考察した。

第一章では、研究背景として各種高温融体プロセスと表面張力との関連について述べた。また表面張力の熱力学的意味や、Gibbs や Langmuir の吸着等温に基づいた表面活性元素の影響などの理論を説明した。さらに金属性融体の表面張力に関する従来の研究や測定結果についての課題を説明し、研究目的について述べた。

第二章では、金属性融体の表面張力を最も正確に測定するための手段として電磁浮遊炉を用いた液滴振動法提案し、その有効性を確認するために、化学的に安定で雰囲気からの酸素吸着の影響を排除できる白金を試料として、静電浮遊炉およびガスジェット浮遊炉も用いて、ラウンドロビン試験を行った結果について検討した。

その結果、電磁浮遊炉を用いた測定では、コイルやチャンバ形状が全く異なる2つの装置において、表面張力の温度依存性が良く一致することを示した。またその結果は、雰囲気は制御できないものの電磁浮遊法と同様に、容器からの汚染を完全に回避できる静電浮遊炉を用いた結果とも良く一致することを示した。さらにガスジェット浮遊炉を用いた場合は、ノズル形状などの実験条件によって、測定結果が大きくばらつくことを示した。これらの結果から、ISOによる測定の不確かさガイドに基づいた評価も踏まえて、本研究の目的を達成するには、電磁浮遊炉による液滴振動法の利用が最適であると結論づけた。

第三章では、酸素溶解量が他の金属と比べて非常に大きいジルコニウム融体およびチタン融体の表面張力について検討した。その結果、 H_2-H_2O ガス平衡下や H_2-CO_2 ガス平衡下のように、これらの融体よりも酸素ポテンシャルが低く、かつ酸素が連続的に供給されるような環境では、雰囲気から試料への酸素溶解量が平衡に達するまでに長時間を要することに起因して、表面張力が時間とともに低下するとの仮説を、実験的に明らかにした。また酸素と不活性ガスの単純気体混合下では、酸素分圧が比較高い場合であっても、融体への酸素溶解がガス流量によって律速され、表面張力の時間変化が殆ど起こらないことを示した。さらに表面張力、温度、酸素活量の関係が、Gibbs の吸着等温と Langmuir の吸着等温に基づいた Szyszkowski モデルで記述可能であることを明らかにした。

第四章では、気液界面において蒸気圧が高い酸化物が生成するシリコン融体およびアルミニウム融体の表面張力について検討した。その結果これらの融体では、気液界面で生成する酸化物の気相や試料蒸気による境膜が、雰囲気酸素分圧が比較的高い場合であっても雰囲気からの酸素吸着の障壁となり、表面張力の低下を抑制することを明らかにした。またシリコン融体においては、

Szyszkowski の式を用いて熱力学的観点から、酸素吸着反応の平衡定数やギブスエネルギーを明らかにするとともに、表面張力、温度、酸素活量の影響を明らかにした。さらにシリコン融体の表面張力における報告値のバラツキは、酸素吸着の影響のみならず、測定手法に由来して試料に混入した硼素の影響による可能性が高いことを示した。またアルミニウム融体については、酸素吸着の影響の無い純粋状態の表面張力と温度の関係を推算した。

第五章では、合金融体の表面張力に対する酸素吸着の影響を明らかにするために、分離傾向の強い Fe- Cu 合金融体をモデルとして、表面張力、組成、温度、雰囲気酸素分圧の関係を測定した。その結果、酸素吸着が無い場合は温度に関わらず、Cu 組成が大きくなるにつれて表面張力が低下することを明らかにした。またこの結果から、この合金融体の表面では表面張力が Fe よりも低い Cu が表面偏在することを示した。一方酸素吸着が起こる場合は、低温では表面張力が低下するものの、高温では酸素脱離のためにその影響が小さくなることを示した。また酸素吸着の影響は、Cu 組成が大きいかほど小さくなることを示した。さらに酸素吸着によって表面偏在元素が Cu よりも酸素吸着しやすい Fe へと変わることを初めて明らかにした。

第六章では、酸素吸着の影響を考慮して、銅融体の表面張力に対する硫黄およびリン添加の影響を独立的に検討した。その結果、これらの元素が銅融体の表面張力の温度依存性に及ぼす影響を、実験と物理化学の両観点から定量的に明らかにした。さらにリンは表面吸着物質ではないにも関わらず、低活量時にはそれが表面張力に及ぼす影響を Szyszkowski の式で比較的良好に記述できることを示した。

以上のように本論文は、金属性高温融体の表面張力に関して、工学および物理化学の観点から非常に重要な知見を得た価値のある集積である。したがって学位論文申請者の清宮優作は、博士（工学）の学位を得る資格があると認められる。