

Ni 基耐熱鋳造合金の表面張力の測定

大阪大学・接合科学研究所 松本大平、藤井英俊、野城 清
肖 鋒、泉谷 瞬

1. はじめに

ニッケル基超合金はジェットエンジンや発電設備などのガスタービン機関の動翼、静翼、ディスク、燃焼器などの高温部材に用いられている。タービン動翼のように遠心力によって一方向に応力が作用するものは一方向（柱状晶）凝固をさせて応力と垂直方向の結晶粒界を除去することにより、長手方向の強度を大幅に向上させることができる。このような特徴を持つ一方向凝固合金の一つに CM247LC が挙げられる。また単結晶凝固合金である CMSX-4 は、現在実用化されている超合金の中で最強のものであり、その高温強度の高い特性を生かして、ジェットエンジンのタービン動翼として実用化されている。これらの部品は高度に制御された鋳造技術によって製造されているが、さらなる品質、製造効率の向上を実現するためにシミュレーション技術の導入が急速に進んでいる。高精度のシミュレーションを実施するためには信頼性の高いシミュレーションプログラムと信頼性の高い物性値が必要であり、プログラムの開発、物性値の取得とともに急務である。先にあげた CM247LC, CMSX-4 は表 1 に示すように Ni をベースとして Co, Cr, Mo, W, Al, Ti, Ta, Re など 10 元素以上を合金化した多元合金であり、物性値の測定例は過去に存在しない。

本研究ではこれらの Ni 基耐熱合金の表面張力を測定することを目的とする。

表 1 Ni 基耐熱合金の組成

(mass%)	Ni	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	C	Ta	Hf	Re	B	Zr
CM247LC	61.5	9	8	0.5	10	5.6	0.7	0.07	3.2	1.4		0.015	0.01
CMSX4	61.7	9	6.5	0.6	6	5.6	1		6.5	0.1	3.0		

2. 微小重力環境下での液滴振動法による表面張力測定

2-1 測定原理

浮遊液滴振動法は高温融体の熱物性を測定するのに非常に適した方法である。この方法では被測定試料を空中に浮遊させ、その表面振動から測定を行うので、基板や坩堝からの不純物の混入がない清浄な状態で測定を行うことができる。基板や坩堝等と接触していないことは核生成の起点がないことを意味し、容易に過冷却状態を実現することもできる。この方法では Rayleigh が提案した次の式⁽¹⁾を用いて表面張力を算出する。

$$\gamma = \frac{3}{8} \pi M v^2, \quad (1)$$

ここで γ は表面張力、 M は質量、 v は表面振動の周波数である。これらの式は外部から力がかからない、理想的な状態を想定して導出された式である。しかし実際に実験を行う場合には、電磁浮遊法、静電浮遊法、音波浮遊法等の方法で試料を浮遊させるので、試料には各方法特有の力がかかり、Rayleigh が想定したような状態とは異なった環境にな

る。このような環境下で測定を行うと表面振動は理想的な単一の振動モードにはならず、複数の振動モードの合成になる。これまでに複数の振動モードの振動周波数を使って物性を計算するための式が提出されているが^(2,3)、まったく力のかからない状態で測定することができればそれが最良の方法である事は明らかである。本研究では微小重力環境を利用して液滴に外力の働かない状態を実現し、液滴振動法で Ni 基合金の表面張力を測定した。

2-2 実験装置

本研究では微小重力環境を得るために株式会社地下無重力実験センター（JAMIC）の落下型微小重力実験施設を利用した。図 1 に JAMIC の概要⁽⁴⁾を示す。JAMIC は炭鉱の縦坑跡を利用した施設で、カプセルが 490m を落下する 10 秒間、微小重力環境を得ることができる。実験装置は 2 重構造のカプセルの中に組み込んで落下させる。落下中、内カプセルと外カプセルは切り離されて、2 つのカプセルの間は真空状態に保たれるので、外乱による加速度の変化は装置本体にはほとんど及ばないようになっている。さらに、カプセル上部から圧縮空気を噴出して加速することによって、空気抵抗による減速を補い、微小重力の品質を向上している。これらの工夫により、JAMIC では 10⁻⁵G という非常に高品質な微小重力環境を実現している。落下終了時の制動加速度は空気抵抗を利用したブレーキと機械的なブレーキの 2 種類のブレーキを使用して、10²G 程度に抑えられているので、装置は繰り返し使用することが可能である。

10 秒間という短時間で測定を終了させるために試料は電磁浮遊装置を使用してあらかじめ溶融した状態で浮遊させ

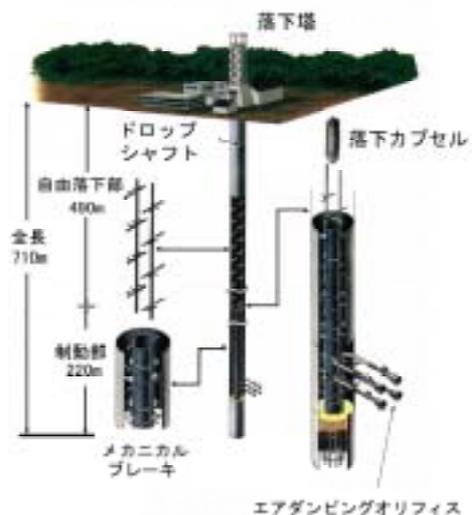


図 1 地下無重力実験センター概略

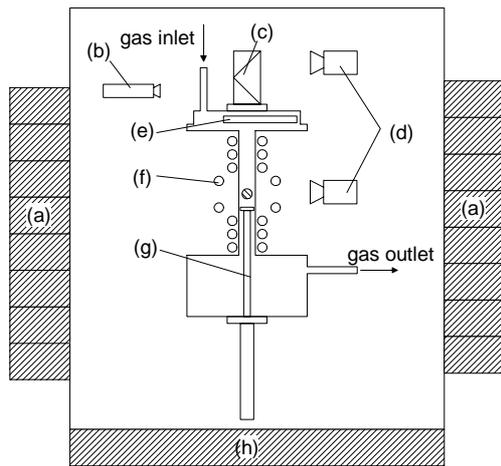


図2
微小重力環境用電磁浮遊炉概略 (a)バッテリー、(b)放射温度計
(c)プリズム、(d)高速度ビデオ、(e)曇り防止回転硝子、(f)コイル、
(g)試料台、(h)冷却水タンク

ておき、浮遊させたまま微小重力環境に移行して測定を行う。JAMICではカプセル内に装置を搭載する必要があるため、装置の大きさは縦横高さとも約1m以内に収める必要がある。また、カプセルから供給される電力はそれほど大きくないので、不足分を補うためにバッテリーを搭載する必要がある。さらに、カプセルは落下前に電磁石で吊り下げられるので、約500kgという重量の制限もある。これらの制限を満たす形で製作された微小重力実験用電磁浮遊装置の概略を図2に示す。装置はコイル、電源、2色放射温度計、高速度ビデオ等から構成される。コイルは浮遊コイルと加熱コイルの2つのコイルから構成されている。微小重力環境では浮遊コイルが発生するカスプ型磁場の中心で電磁力が最小になり、ここが安定位置になるが、同時に加熱能力も最低になる。この問題を解決するためにソレノイド型の加熱コイルを設けて微小重力環境でも加熱できるようにしている。それぞれのコイルに電力を供給するために2つの高周波電源を搭載しており、浮遊コイル用が12kW、400kHz、加熱コイル用が2kW、1MHzの電源である。また、コイル形状は鉛直方向にまっすぐ軸がとおるように地上で±0.5mmの精度で調整した。利用可能な空間を有効に利用するために冷却水タンクは装置底面に2重底のように設置してある。また、バッテリーはコアサ製の13.6V、NiZn電池を24個直列につないだものをさらに4つ並列に接続してあり、瞬間的に大電流を放出することが可能になっている。これらは装置の重心を中心に調節するためにバッテリーは左と右に分割して搭載してある。液滴の振動は上と横の2方向から高速度ビデオで記録し、得られた画像を解析して振動の周波数を測定した。使用した高速度ビデオカメラは毎秒200コマの速度で録画することが可能である。試料の温度は2色放射温度計(CHINO製IR-FBQ)を使用して測定した。温度及び形状測定用の上部のぞき窓の前には、蒸気による曇りを防ぐために回転するガラス円盤を設置しており、さらに雰囲気ガスをのぞき窓から試料へと向かう向きに流すことで曇りを防止している。

雰囲気ガスは過塩素酸マグネシウムと白金アスベストを通して脱酸、脱水した $Ar+3\%H_2$ と $He+3\%H_2$ の混合ガスを使用した。ガスの流量は200cc/minとし、ガスの混合比は試料の温度を調整するために適宜変化させた。試料は高純度ニ

ッケル(4N)、ニッケル合金であるCM247LC、CMSX-4を使用した。

2 - 3 振動制御

落下開始と同時に試料は地上での釣り合い位置から微小重力環境での釣り合い位置へと移動を開始し、微小重力環境での安定位置を中心として大きく重力方向に振動を始める。横方向からのカメラはコイルの隙間から試料を観察しているため、横からの観察を可能にするためには、この縦の振動をコイルの隙間に収まる程度まで減衰させる必要がある。この装置ではサーチコイルで試料の位置を検出し、浮遊コイル電流をフィードバック制御することで試料の縦方向の振動を減衰させることが可能である。サーチコイルには浮遊コイルと加熱コイルが発生する磁場によって誘導電流が流れており、試料位置が変化するとインピーダンスが変化するので誘導電流も変化する。このことを利用して、上下2つのサーチコイルに流れる誘導電流の差を測定することで試料の位置を検出している。制振制御の結果を図3に示す。浮遊コイル電流をフィードバック制御することによって液滴の並進運動を4秒以内に2mm幅まで減衰させることに成功している。

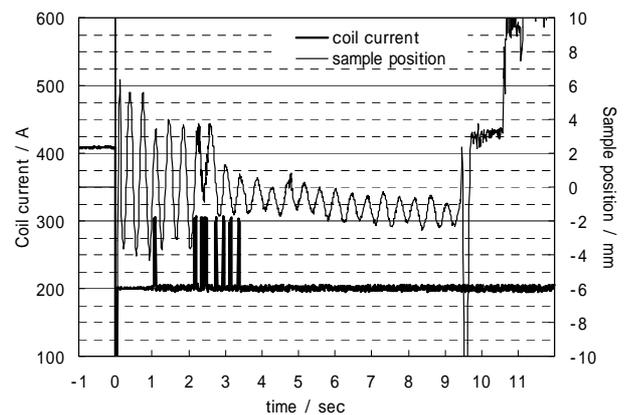


図3
液滴の初期並進運動の制御

3. 静滴法による表面張力測定

3 - 1 測定原理

静滴法は高温液体の表面張力測定法として最も一般的に使用されている方法である。この方法では水平な基板の上で試料を溶融させて液滴を形成し、液滴の形状と密度から表面張力を算出する⁽⁵⁾。試料と基板の反応が避けられないため、試料の組成が時間とともに変化する事が多いが、試料との反応性の低い基板、または反応しても表面張力に及ぼす影響の少ない基板を選択することによって精度良く測定を行うことも可能である。本研究では液滴振動法と比較するために、静滴法で純Niの表面張力測定をおこなった。

3 - 2 実験装置

装置概略を図4に示す。試料形状は水平の2方向から観察可能で、液滴形状の対称性を確認できる仕様となっている。温度はW Re熱電対を用いて試料近傍において測定し、測定温度に近い融点をもつ純金属を用いて温度補正をした。滴下管の素材は Al_2O_3 を用い、管の大きさは試料の大きさに

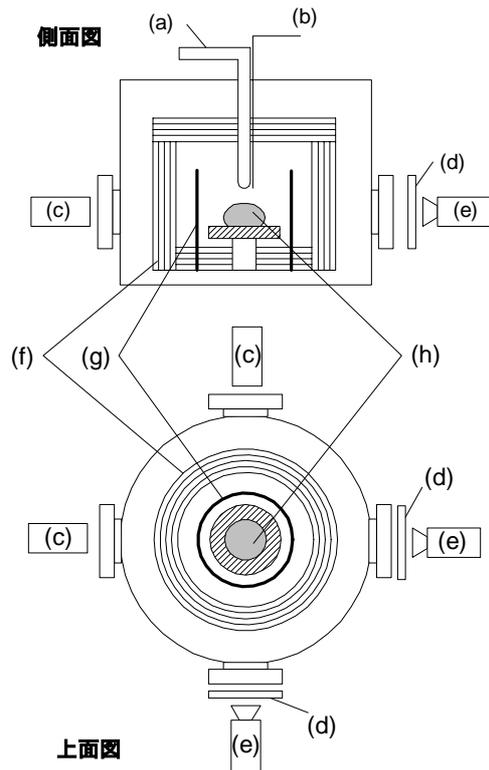


図4 静滴法装置概略 (a)滴下管、(b)熱電対、(c)He-Neレーザー、(d)バンドパスフィルター、(e)デジタルカメラ、(f)リフレクター、(g)ヒーター、(h)試料

よって直径 1/4 インチと 3/8 インチのものを使い分けした。ヒーターにはタンタル板を直径 50mm の円筒状に加工したものをを用いて、その外側と上下にモリブデンを重ね合わせたリフレクターを配している。

高融点の試料を測定する場合には測定中に液滴自身が発光するため正確に測定することが難しくなる。そこで、カメラと覗き窓の間に狭帯域バンドパスフィルター (Edomond Scientific 社製) を設置し、レーザーの 632nm の波長のみを透過できるようにすることで液滴の輪郭のよどみを軽減した。図 5 (a) に自発光のみで撮った場合 (b) にレーザーとバンドパスフィルターを用いて撮った場合の液滴像を示す。また本研究では、液滴形状観察および記録装置としてデジタルカメラ (NICON 製、D1H) を用いた。CCD は 15.6 × 23.7mm の大きさを有し、その解像度は 2000 × 1312 ピクセルである。

3 - 3 実験方法

静滴法を用いて物性値測定を行う場合には、試料と基板の反応性が低く、濡れ性が悪いことが要求される。本研究ではこのような観点から多結晶アルミナ (高純度化学研究所製、99.99% up) を用いた。1/4 μm のダイヤモンドペーストで研磨し、アセトン中で 3 分間の超音波洗浄を 3 回行い、ドライヤーで乾燥させアセトンを完全に飛ばした後、計量した。試料は高純度ニッケル (4N) を測定に適した大きさに切り、研磨で形を整え、最後に 2000 番の研磨紙で表面を磨いた。この試料に対し、アセトンで 3 分間の超音波洗浄を 3 回行い、ドライヤーで乾燥させアセトンを完全に飛ばした後、計量し、実験に供した。試料重量は約 1.6 g とした。

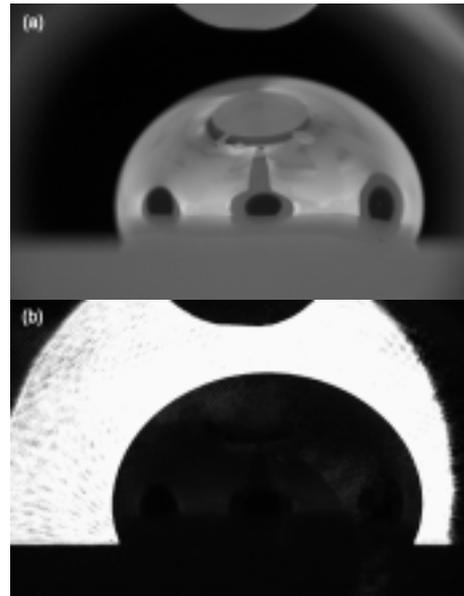


図5 液滴の写真 (a)自発光、(b)レーザー背面照明とバンドパスフィルターの組み合わせ

始めに、ヒーター中心のステージの上に水準器を用いて基板を水平に設置する。試料は昇温時に基板と反応するのを防ぐため、装置上部のガラスチューブの中に設置しておく。10⁻⁵Pa 台の真空度に達するまで真空引きした後、1000 /min まで 20 /min で昇温する。基盤表面の不純物を除去するため測定温度 + 50 まで 10 /min で昇温した後、30 分間保持した。その後 20 /min で一度 1200 まで下げ、7 回ガス置換と真引きを繰り返した後、Ar+3% H₂ を 200ml/min でガスフローした。再昇温は 10 /min でガスをフローさせた状態で行った。目的温度に達した後、ガスの出口を閉め 200ml/min で 20 秒ガスを入れた後、ガスの入り口を閉めることで液滴の滴下に必要な圧力を加えた。試料をアルミナの滴下管の中へ落とし、一分後にガスの出口を開け、炉内の気圧を下げる。この時、試料は滴下管最下部で溶解し、滴下管の穴を防ぐことを利用して炉内と滴下管の気圧差を生じさせることで、試料を基板の上に滴下することができる。また温度補正は補正用の試料の融点まで昇温し、試料の状態を観察しながら、試料が融解した時点の温度を融点とし、文献値の融点と比較して補正を行った。測定後は 1000 /min まで 50 /min で下げ、室温まで 30 /min で下げた。

4 . 結果及び考察

図 6 に静滴法で 1773K で測定した純 Ni の表面張力の測定値の時間変化を、図 7 に接触角の時間変化を示す。滴下直後の 10 秒間、液滴が振動して表面張力の測定値は大きくばらつく。また、約 120 秒までは濡れが進行するため液滴が振動し、表面張力にばらつきがみられる。次第に振動が安定していくにつれて方向 1 と方向 2 の差も小さくなっていく。しかしながら、約 465 秒後には、ニッケルの液滴が多結晶のアルミナ基板の上で動き始め再びばらつき始めた。よって 1773K の場合、表面張力が安定している 185 ~ 465 秒の間を約 6 回測定し、それを平均して測定値とした。また各温度の表面張力が安定している時間帯を表 2 に示す。温度が高くなるにつれて接触角が安定する時間帯が小さくなり、1873K においては反応開始が早いいため接触角が安定して

いる期間を確認できなかった。そこで、この場合は 2 方向から測定した値に近いものを選択し平均することで値を得た。図 8 に静滴法で測定した値と液滴振動法で測定した純 Ni の表面張力値を示す。静滴法のばらつきは約 ± 3 % 以内で誤差範囲内である。データを平均しない場合は約 ± 5 % 以内の測定誤差となる。液滴振動法の場合のばらつきは ± 2% 以内であり、融点以下 330K もの過冷却状態から、高温域まで幅広い温度範囲で測定できた。静滴法と液滴振動法の測定結果は良い一致を示しており、液滴振動法でもこれまで一般的に用いられてきた静滴法と同様に表面張力を測定できることがわかる。測定精度については、静滴法の場合は精度を高めるために複数回の測定を行って平均する必要があるが、液滴振動法では各温度 1 回の測定で静滴法以上の測定精度を達成する事ができる。さらに、液滴振動法は測定温度範囲において静滴法を大きく上回る事がわかる。図 9 に液滴振動法で測定した CM247LC、CMSX4 の表面張力値を示す。実験回数の制限上、測定点数は少ないが、純 Ni 同様、高精度で測定する事ができた。

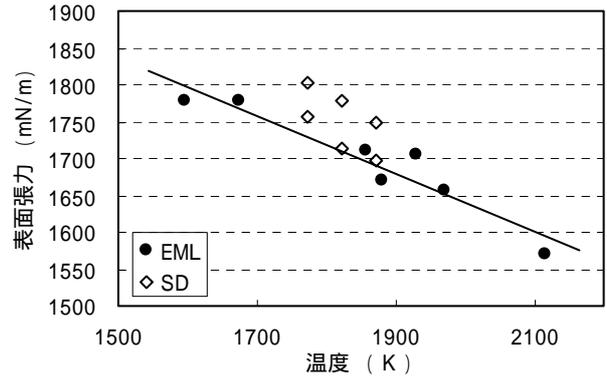


図 8 純 Ni の表面張力

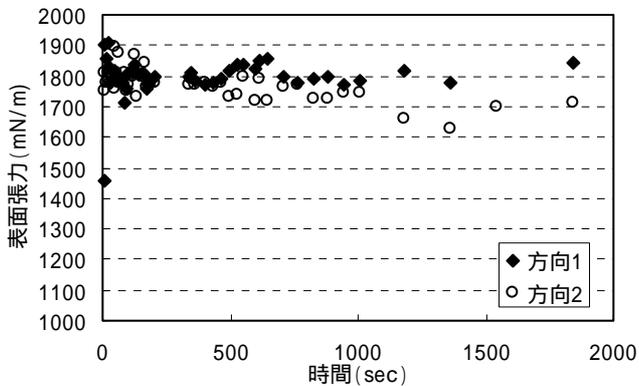


図 6 1773K における純 Ni の表面張力の時間変化

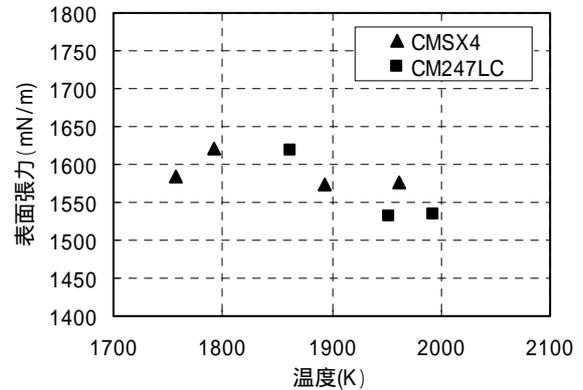


図 9 Ni 基耐熱合金の表面張力

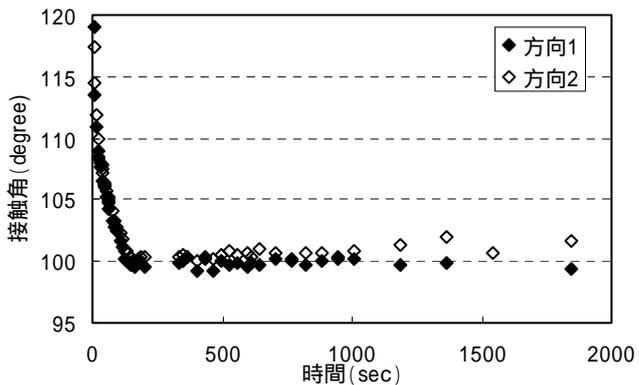


図 7 1773K における多結晶アルミナ上の純 Ni の接触角の時間変化

表 2 接触角の安定期間の温度による変化

	1773K	1823K	1873K
Start of stable phase (sec)	185	120	
End of stable phase (sec)	465	185	< 100

5. 終わりに

Ni 基耐熱合金の CM247LC、CMSX4 の表面張力を測定する事ができた。微小重力環境を利用した液滴振動法は高温融体の表面張力測定に非常に有効な手段である事が確認できたが、静滴法の測定精度も近年向上しており、精度だけを考えると二つの方法はほぼ同等である。液滴振動法には多くの利点があるが、微小重力環境を利用する限り、高いコストと実験回数の制限により、利点を活かす事ができない。現在、微小重力環境を利用しない液滴振動法による高精度測定技術の開発を進めており⁽⁶⁾、重力環境でも液滴振動法によるデータの取得を行っていく予定である。

6. 文献

- (1) Lord Rayleigh, Prec. Royal Society London, 29 (1879) 71.
- (2) D.L. Cummings and D.A. Blackburn, J. Fluid Mech., 224 (1991) 395.
- (3) P. V. R. Suryanarayana, and Y. Bayazitoglu, Physics Fluids A, 3 (1991) 967.
- (4) JAMIC ユーザーズガイド
- (5) P.S. Laplace, Mecanique Celeste, Suppl., to vol. X, Paris, (1806)
- (6) T. Matsumoto, T. Nakano, H. Fujii and K. Nogi, Phys. Rev. E, 65 (2002) 031201.

