

液体金属の大変形挙動に与える熱・物質拡散の動的影響評価

九州大学大学院 工学研究院 航空宇宙工学部門 准教授 井上 智博

1. 序論

従来の機械加工では難しい複雑形状を実現することで、高い付加価値を有した製品を設計製造できる金属積層造形技術の適用が、ものづくり分野で急速に拡大している[1,2]。それに伴い、原料に用いられる球形かつ小粒径な金属粉末の需要が高まっている。物理的・化学的に優れた特性を有する金属粉末を高効率に製造できる技術を獲得することは、将来的にも高い競争力に繋がる。

金属粉末は、バルクの液体金属に、高速の水噴霧または不活性ガスを吹き付けることで、微細な金属液滴へと分裂・固化させて製造することが多い[3]。一連の液体金属アトマイズ過程で現れる、液体金属の大変形・分裂・酸化（物質拡散）・凝固（熱拡散）を通じて、大きな熱拡散率と高い化学的活性が根本的な原因となって、液体金属の変形挙動は、表面張力のみに支配される水や油などの挙動とは決定的に異なる。例えば、ガリウムインジウム共晶の表面が酸化すると、粘性係数が 100 倍にも大きくなり[4]、変形に強く影響する。

このように、液体金属が備える特異な気液界面の特性によって、大変形する液体金属は熱流体的に興味深い振る舞いを見せることが知られている。しかし、特異な界面特性が、いつ・どのように・どの程度、液体金属の分裂プロセスを変えるか、その詳細は未解明である[5,6]。球形・小型な金属粉末を効率的に製造し、界面物性を制御した粉末までも実現するためには、熱拡散・物質拡散・表面張力が連成した、液体金属の特異かつ複雑な熱流動現象を深く理解し、予測することが不可欠である。

そこで本研究では、液体分裂過程の普遍的素過程が単一の液糸（リガメント）の分裂であることに着想し、熔融スズのリガメントを様々な雰囲気中で分裂させる。分裂時のくびれに着目し、くびれ径の時間変化と、くびれ位置における温度変化を定量的に計測するとともに、それらを物理的に記述する数理モデルを構築する。その結果、液体金属の大変形挙動に与える雰囲気との熱・物質輸送の動的影響を、実験と理論の両面から明らかにする。

2. 実験方法

図 1 に実験装置の模式図を示す。まず、ヒーターの上に設置した金属皿に入れたスズを加熱して、熔融スズのプールを作る。直径 9mm の平頭リベットを熔融スズ中に挿入し、リベットを一定加速度 (8m/s^2) で引き抜くことで、高い形状再現性を有する単一リガメントを実現する。この方法は、リベットを接続したロッド棒の片側に重りを吊り下げ、重りを滑らかに自由落下させている。空気・窒素・アルゴン置換した雰囲気を封入した密閉容器内で、リガメントが伸長する。容器内の酸素濃度を酸素濃度計 (M252M-1400-WP-120JA) で計測した。

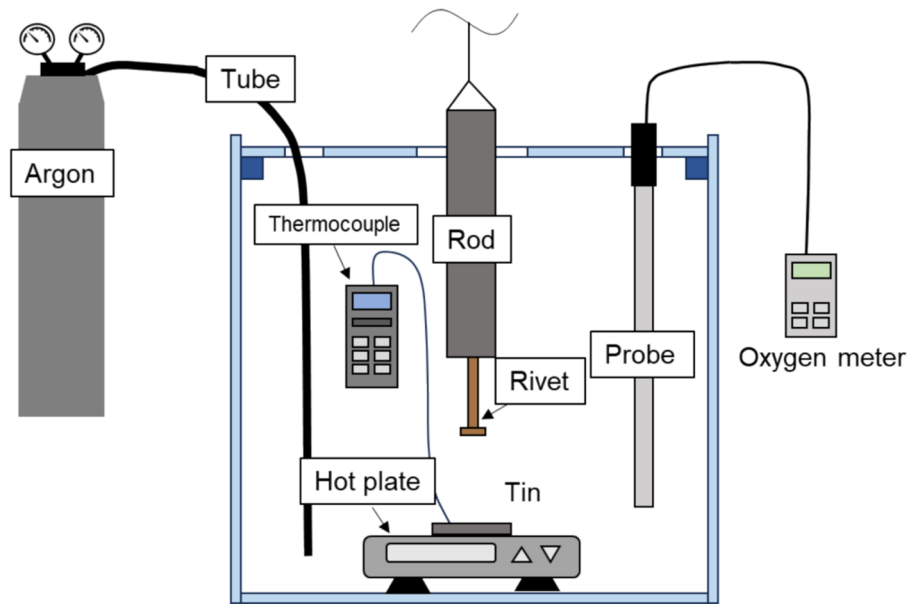


図 1 実験装置の模式図

リガメントが伸長すると、やがてくびれが形成されて分裂する．このときのくびれ径の時間変化を，高速度カメラ（Photron AX100）を用いて最大 10,000Hz で撮影した．あわせて，高速赤外線カメラ（FLIR X6981）を用いて，くびれ位置における表面温度を 3,000Hz で計測した．

溶融スズの物性値を，表 1 に示す．融点は約 230℃である．多少の温度依存性を有するものの，密度 $\rho \approx 7000\text{kg/m}^3$ ，表面張力係数 $\sigma \approx 0.6\text{N/m}$ ，粘性係数 $\mu \approx 1\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，熱伝導率 $\kappa \approx 30\text{W/m}\cdot\text{K}$ であり，以降の解析ではこの値を用いる．

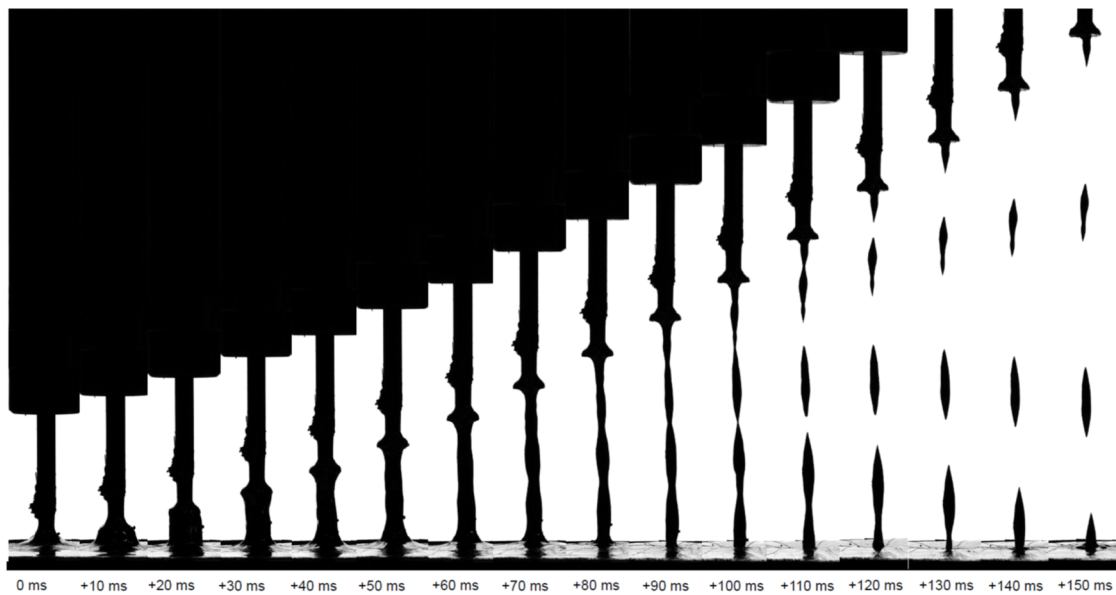
表 1 スズの物性値と輸送係数[7,8]

	ρ [kg/m^3]	σ [N/m]	μ [$\text{mPa}\cdot\text{s}$]	κ [$\text{W/m}\cdot\text{K}$]
Tin @232 °C	6978	0.57	1.86	29.6
Tin @250 °C	6970	0.568	1.78	30.3
Tin @303 °C	6942	0.561	1.50	33.3
Tin @401 °C	6870	0.557	1.27	34.3
Tin @450 °C	6821	0.553	1.20	34.8

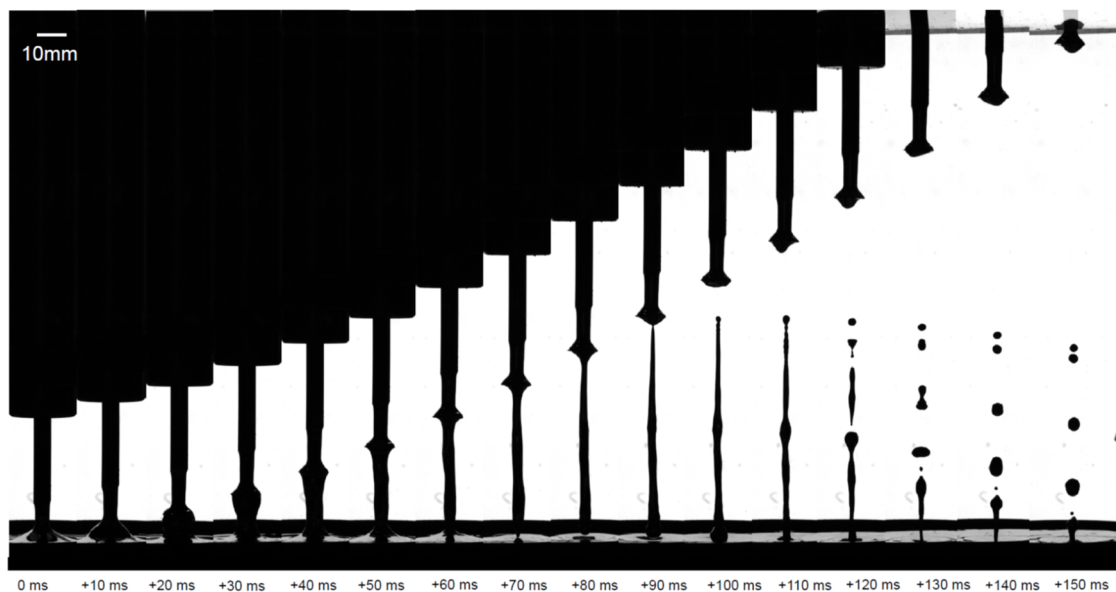
3. 結果と考察

3. 1. 液体金属の分裂プロセス

初期温度 300°C におけるスズリガメントを、空気中とアルゴン中で伸長・分裂させた時の可視化結果を、図 2 に示す。空気中 (図 2(a)) では、リベットの上昇に合わせて、 $t=0\text{ms}$ から下部のスズプールを根元にリガメントが伸長を開始し、 $t=50\text{ms}$ 頃からくびれが出現する。その後、 $t=100\text{ms}$ にかけて、くびれはさらに細くなり、 $t=110\text{ms}$ には分裂する。分裂後の液滴は、上下が尖った非球形である点が特徴的である。一方、アルゴン中 (図 2(b)) では、くびれが出来て分裂すると、球形な液滴が形成される。空気中の液滴数よりも、ア



(a) 空気雰囲気



(b) アルゴン雰囲気

図 2 単一のスズリガメントの分裂過程の全体像
(初期温度 300°C , 10ms 毎の可視化結果)

ルゴン中の液滴数が多い．このように，雰囲気酸素の有無によって，液体金属の分裂プロセスが顕著に変化することが明らかになった．

くびれ位置を拡大して撮影した結果を，図 3 に示す．空气中（図 3(a)）では，くびれが細くなって分裂した後も，先端が丸くならない．表面が酸化したスズの表面張力係数は，純スズの表面張力係数よりも約 10% 小さくなるに過ぎず[9]，このことが尖った液滴先端を形成する理由にはならない．他方，アルゴン中（図 3(b)）では，分裂後のリガメント先端が表面張力によって丸くなり，同時に，液滴が振動的に変形する様子を認めることができる．

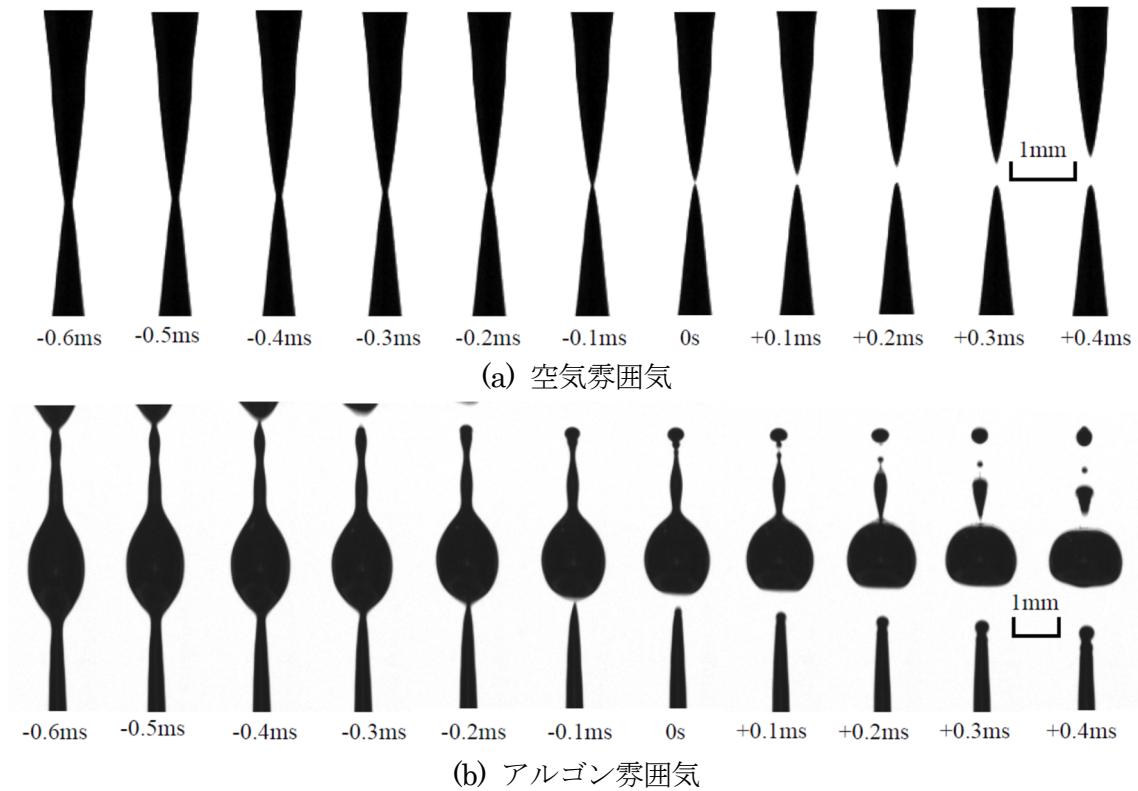


図 3 単一のスズリガメントの分裂プロセスの拡大図
(初期温度 300℃, 0.1ms 毎の可視化結果)

次に，リガメントの変形に現れる軸方向の波長 λ と初期リガメント径 R_0 の関係を計測した結果を，図 4 に示す．一般に， λ と R_0 は次の関係を有する[10,11]．

$$\lambda = 2\pi(2 + 3\sqrt{2}Oh)^{0.5} R_0 \quad \text{式(1)}$$

ここで，粘性と表面張力の比を表すオーネズルゲ数は，

$$Oh = \frac{\mu}{\sqrt{\rho\sigma r}} \quad \text{式(2)}$$

で定義される．瞬時のリガメント径を r で表す．図 4 において，アルゴン中の波長は，非粘性の極限 $\lambda = 2\pi\sqrt{2}R_0$ ($Oh \rightarrow 0$) に従う．他方，空气中の波長は，粘性係数を純スズの

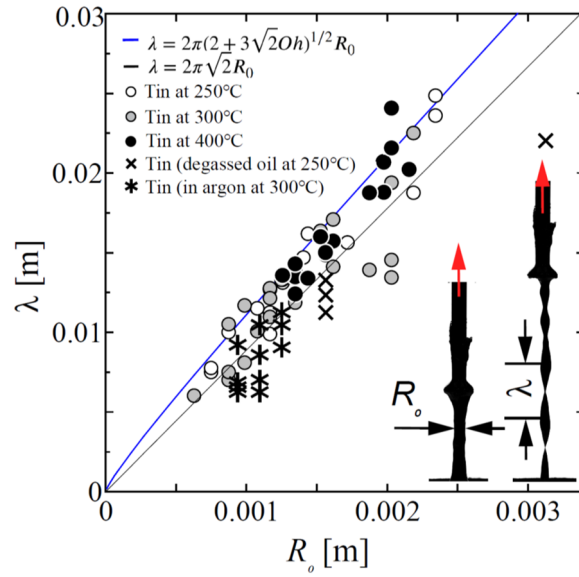


図4 リガメントに形成される波長

300 倍とした Oh のラインとよく一致する．このことから，空气中で伸長するリガメントは，次第に表面が酸化し，粘性係数が極端に大きくなることが分かった．以下では，表面が酸化したスズの粘性係数を $\mu_o \approx 300\mu$ とする．

くびれの分裂時刻を $t=t_b$ ，表面張力の時定数を $t_\sigma = \sqrt{\rho R_0^3 / \sigma}$ として，くびれ径 r が表面張力によって細くなる時，次式に従う．

$$\frac{r}{R_0} \sim \left(\frac{t_b - t}{t_\sigma} \right)^{2/3} \quad \text{式(3)}$$

他方，粘性の影響が強く現れると，くびれ径は次式に従って細くなる．

$$\frac{r}{R_0} \sim Oh^{-1} \left(\frac{t_b - t}{t_\sigma} \right)^1 \quad \text{式(4)}$$

以下では，無次元くびれ径 $r^* = r / R_0$ と無次元時間 $t^* = (t_b - t) / t_\sigma$ を用いる．図5に， r^* と t^* の関係について，実験と理論の結果を示す．空气中（図5(a)）の実験結果は，リガメント伸長初期 $t^* > 10^0$ において，くびれ径は粘性とは無関係に式(3)に従うことから，表面張力によってのみ細くなることが分かる．しかしその後，遷移領域を経て，後半 $t^* < 10^{-1}$ になると粘性の影響が強く出現して，式(4)に従ってくびれが細くなることから，表面酸化の影響が次第に顕在化することが示唆される．対してアルゴン中（図5(b)）では，始終表面張力のみ影響で分裂に至る．このことから，酸化時の特徴的な分裂は，固化の影響や酸化に伴う表面張力係数のわずかな低下の影響ではなく，表面酸化による粘性係数の飛躍的な増加が原因であることが明らかになった．

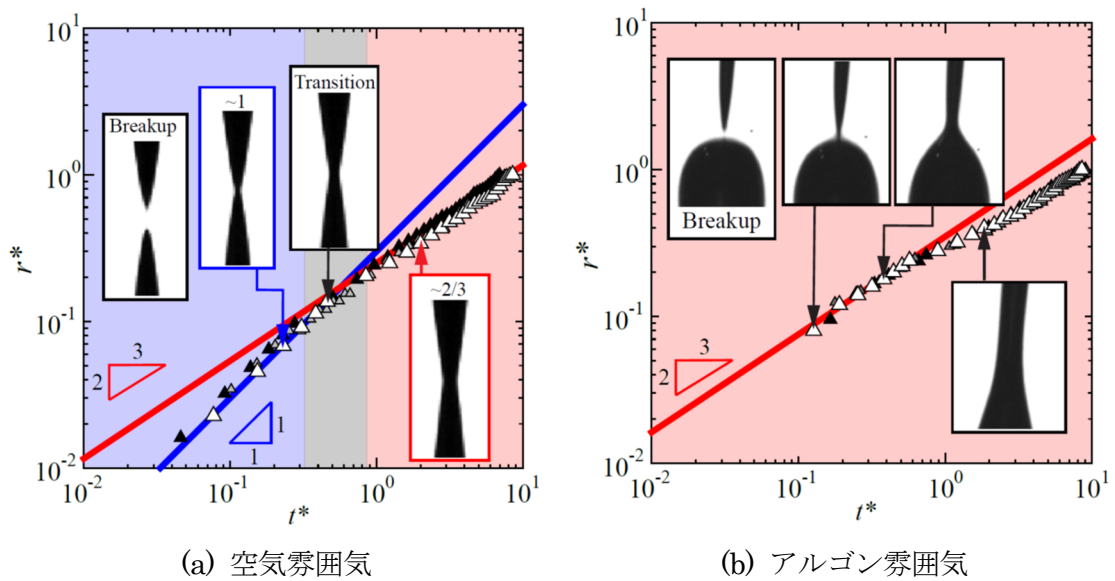


図 5 くびれの時間変化
(時間は横軸の右から左に進行)

3. 2. くびれの温度変化

高速赤外線カメラを利用して、空気中のスズリガメントの温度を計測した結果を、図 6 に示す。300℃のスズプールから伸長したリガメントにくびれが出現すると、くびれの温度が低下し、分裂後の液滴においても尖った上下で温度が低下しやすい。

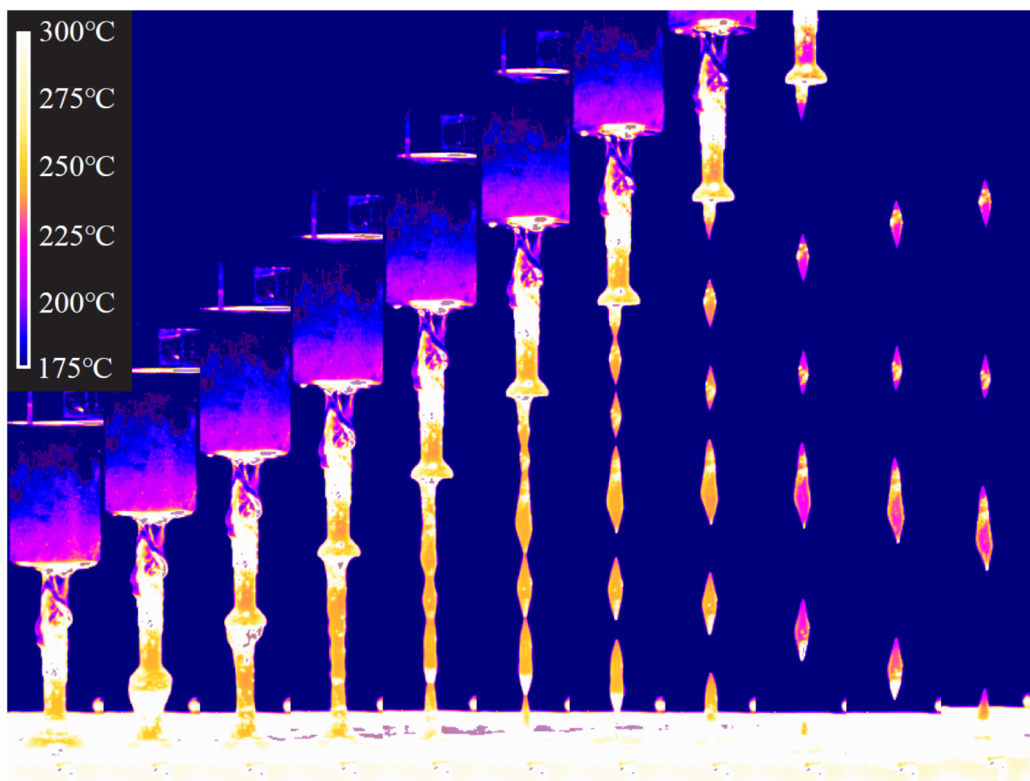


図 6 時系列の温度計測結果の全体像 (初期温度 300℃, 空気雰囲気)

空気中のスズリガメントは、はじめ表面張力によってのみ細くなり、その後、粘性の影響を強く受けて細くなる。雰囲気温度 T_∞ との温度差を $\hat{T} = T - T_\infty$ として、くびれ位置に関する熱伝導方程式と式(4)を連成すると、分裂直前から分裂 ($t/t_b=1$) に至るまでのくびれの温度変化を与える式を導出できる。

$$\frac{\hat{T}}{\hat{T}_0} \sim \exp \left[\frac{\kappa_{\text{air}}}{\rho c r_c} \left(\frac{\rho t_b}{\sigma} \right) \left\{ \left(1 - \frac{t}{t_b} \right)^{1/3} - 1 \right\} \right] \quad \text{式(5)}$$

ここで r_c は、式(3)(4)が等しくなる臨界半径を表す。図 7 に、実験から求めたくびれ位置の温度変化と式(5)の結果を併せて示す。式(5)によって実験結果をよく再現しており、表面張力と粘性によって細くなる液体スズ動的挙動と、気液界面を跨いで起こる酸化（物質拡散）および冷却（熱拡散）とを連成して定式化することに成功した。

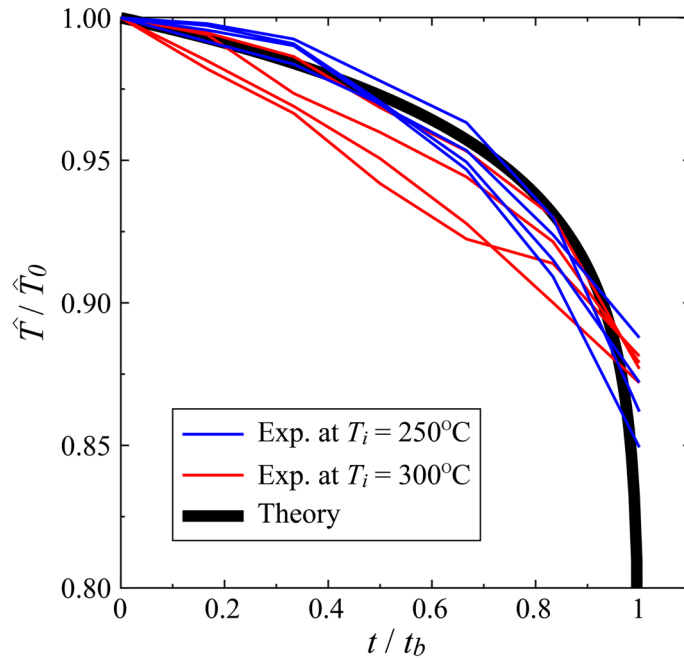


図 7 分裂 2ms 前から分裂までのくびれ温度の変化（空气中）

4. 結論

本研究では、気液界面の熱物質拡散を伴いながら、表面張力と粘性の影響を強く受けて大変形する液体金属の特徴的な分裂プロセスを明らかにすることを目的として、高速度可視化と赤外線温度計測を実施した。新しい理論解析と合わせることで、現象を明らかにすることに成功した。空気雰囲気とアルゴン雰囲気における熔融スズの単一リガメントの分裂過程を比較すると、空気中では表面酸化によって、表面張力支配から粘性支配へと遷移する。対して、表面が酸化しないアルゴン中では、分裂プロセスは常に表面支配である。

最後に図 8 に、表面酸化（物質拡散）を伴う液体金属リガメントの分裂プロセスをまと

める．気液界面を通じた物質拡散層の厚さを δ_D とする．伸長してくびれが出来ると，はじめは δ_D はリガメント径より十分小さいため，酸化層は分裂プロセスに影響せず，くびれは表面張力のみに従って細くなる．その後，時間とともに δ_D が成長し，同時にくびれ径が細くなると，くびれ径に対して δ_D が無視できなくなる．すると， δ_D における粘性係数が数 100 倍に大きいため，次第に粘性の影響が現れながらくびれが細くなる．最終的に，くびれ径と δ_D が同等になり，分裂に至る．くびれ位置は細く，熱容量が小さいため，くびれの温度が選択的に低下する．

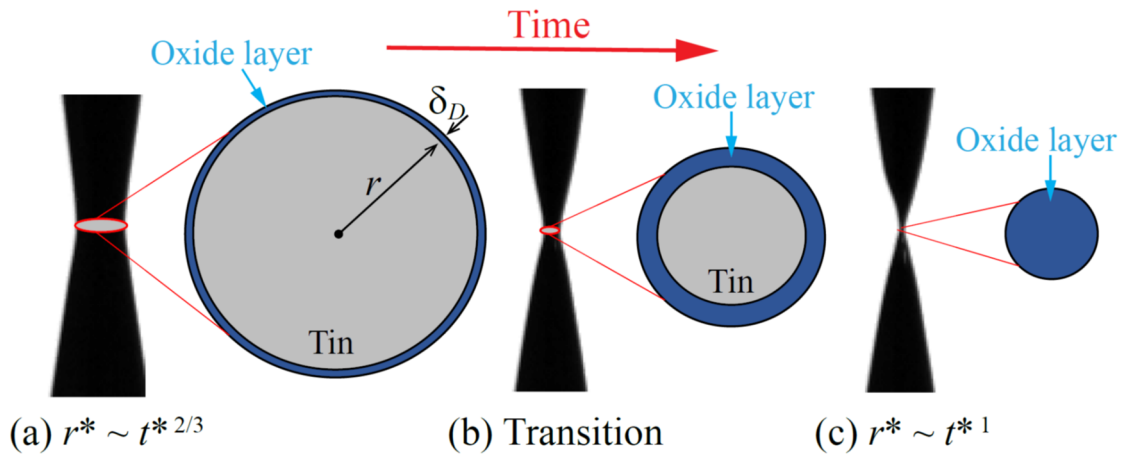


図 8 熱物質拡散を伴う液体金属リガメントの分裂プロセス

謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団の支援を受けて実施されました．関係各位に謝意を示します．

参考文献

- [1] A. Bandyopadhyay, I. Mitra, S. Goodman, M. Kumar, S. Bose, “Improving biocompatibility for next generation of metallic implants”, Progress in materials science, 133, 101053, (2023).
- [2] P. Gradl, “Metal additive manufacturing for propulsion applications”, AIAA, 2023.
- [3] P. Moghimian, T. Poirié, M. Habibnejad-Korayem, J.A. Zavala, J. Kroeger, F. Marion, F. Larouche, “Metal powders in additive manufacturing: A review on reusability and recyclability of common titanium, nickel and aluminum alloys”, Additive Manufacturing, 43, 102017 (2021).
- [4] E.S. Elton, T.C. Reeve, L.E. Thornley, I.D. Joshipura, P.H. Paul, A.J. Pascall, J.R. Jeffries, “Dramatic effect of oxide on measured liquid metal rheology”, Journal of Rheology, 64 (1), 119–128 (2020).

- [5] M. Ren, H. Yasuhara, Z. Wang, C. Inoue, “Viscous-capillary thinning of molten metal ligament stimulated by surface oxidation”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 233, 126043 (2024).
- [6] T. Tanimoto, N. Uchida, M. Ren, Z. Wang, C. Inoue, J. Horiuchi, T. Takashita, K. Yamada, N. Yodoshi, “Direct imaging of gas atomization process accompanying surface oxidation of tin droplets”, *Materials & Design*, 247, 113413 (2024).
- [7] H. Taimatsu, R. Sangiorgi, “Surface tension and adsorption in liquid tin-oxygen system”, *Surface Science*, 261 (1–3) 375–381 (1992).
- [8] M.J. Assael, A.E. Kalyva, K.D. Antoniadis, R. Michael Banish, I. Egry, J. Wu, E. Kaschnitz, W.A. Wakeham, “Reference data for the density and viscosity of liquid copper and liquid tin”, *J. Physical Chemistry Reference Data* 39 (3) (2010).
- [9] B. Keene, “The surface tension of tin and its alloys with particular reference to solders”, 1993.
- [10] J. Eggers, E. Villermaux, “Physics of liquid jets”, *Reports on Progress in Physics*, 71 (3) 036601 (2008).
- [11] V. Thiévenaz, A. Sauret, “Fragmentation of viscous compound liquid ligaments”, *Physical Review Fluids*, 7 (11) 110501 (2022).