

銅融体の表面張力に対する不純物元素の影響 Influence of impurity elements on the surface tension of molten copper measured by electromagnetic levitation method (EML)

○吉武 直也(M2), 石黒涼太(B4), 永澤 元輝, 西村 大, 小澤俊平(千葉工大)
○Naoya YOSHITAKE, Ryota ISHIGURO, Motoki NAGASAWA, Masaru NISHIMURA, Shumpei OZAWA (Chiba Inst.Tech.)

はじめに

Cu表面張力の必要性

導電性, 機械的性質の制御に数値計算が利用される



©アイメックス

ヤングの式

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{\sigma_s - \sigma_{SL}}{\sigma_L} \right)$$

θ : 基板と融体の濡れ角
 σ_s : 基板の表面張力
 σ_{SL} : 基板と融体の界面張力
 σ_L : 融体の表面張力

マランゴニ数

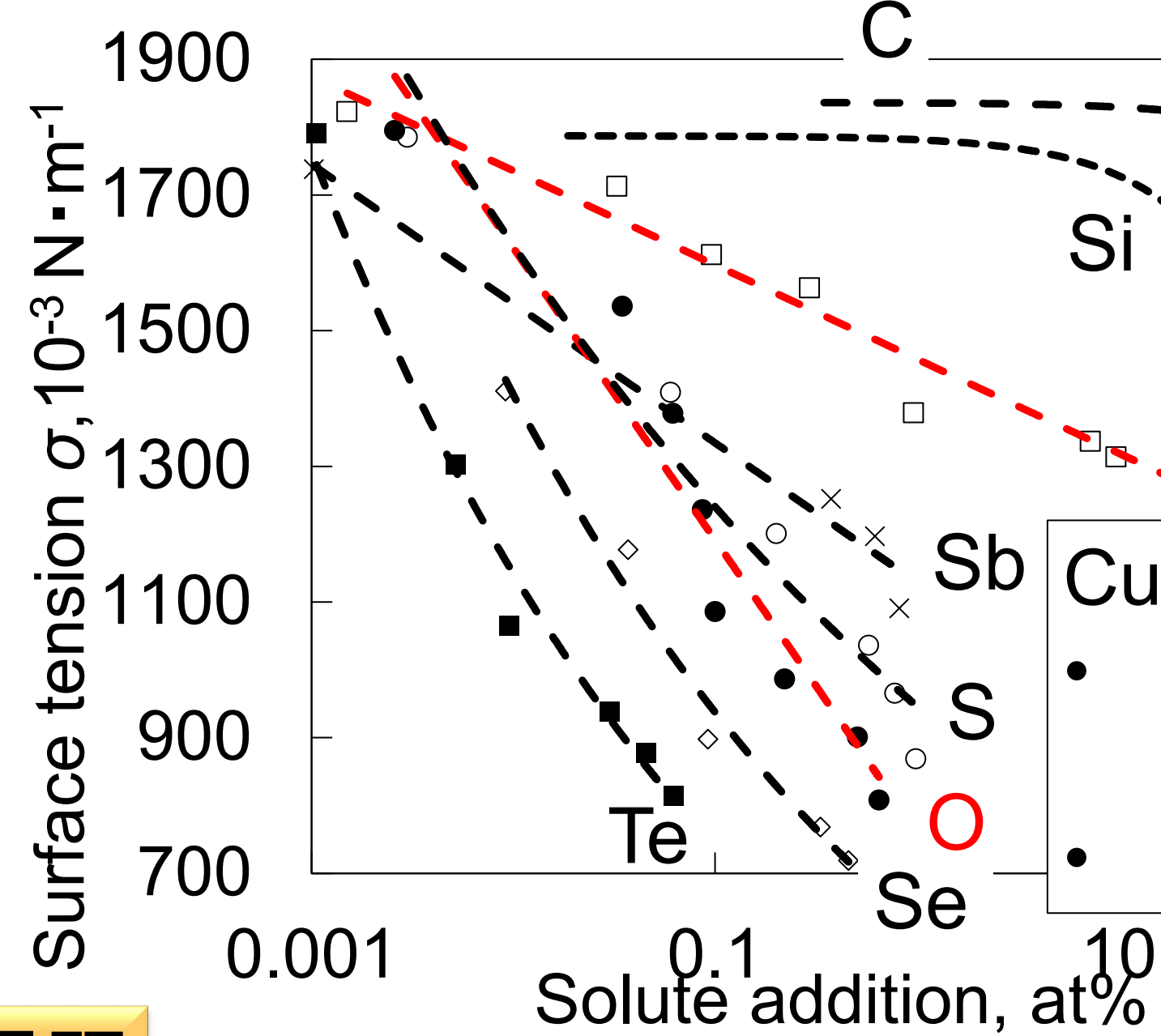
$$Ma = - \frac{d\sigma \Delta T L}{dT \mu \alpha}$$

σ : 表面張力 ΔT : 温度差
 L : 代表長さ μ : 粘性係数
 α : 温度拡散率

正確な表面張力の値が必須

表面張力に及ぼす不純物元素の影響

例) Fe融体の表面張力



- 0.1%以下で大幅に低下
- 不純物元素が強力な表面活性効果として働く

Cu製造プロセスに関わる重要元素
● P りん銅として脱酸材, ろう材に利用される(0.01~8%)
● O 主に気体中に存在

課題

- CuにおいてはPやOに関して精密に測定した報告がない

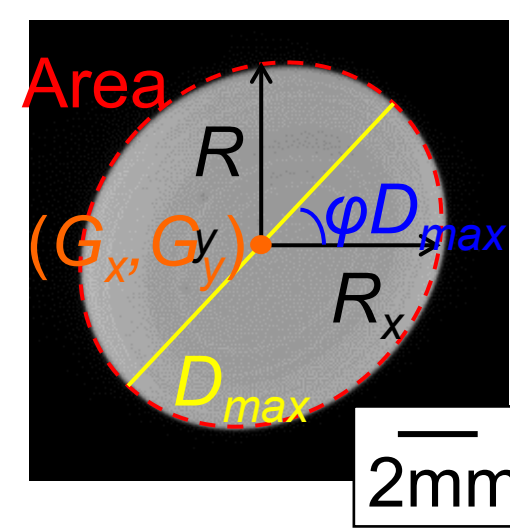
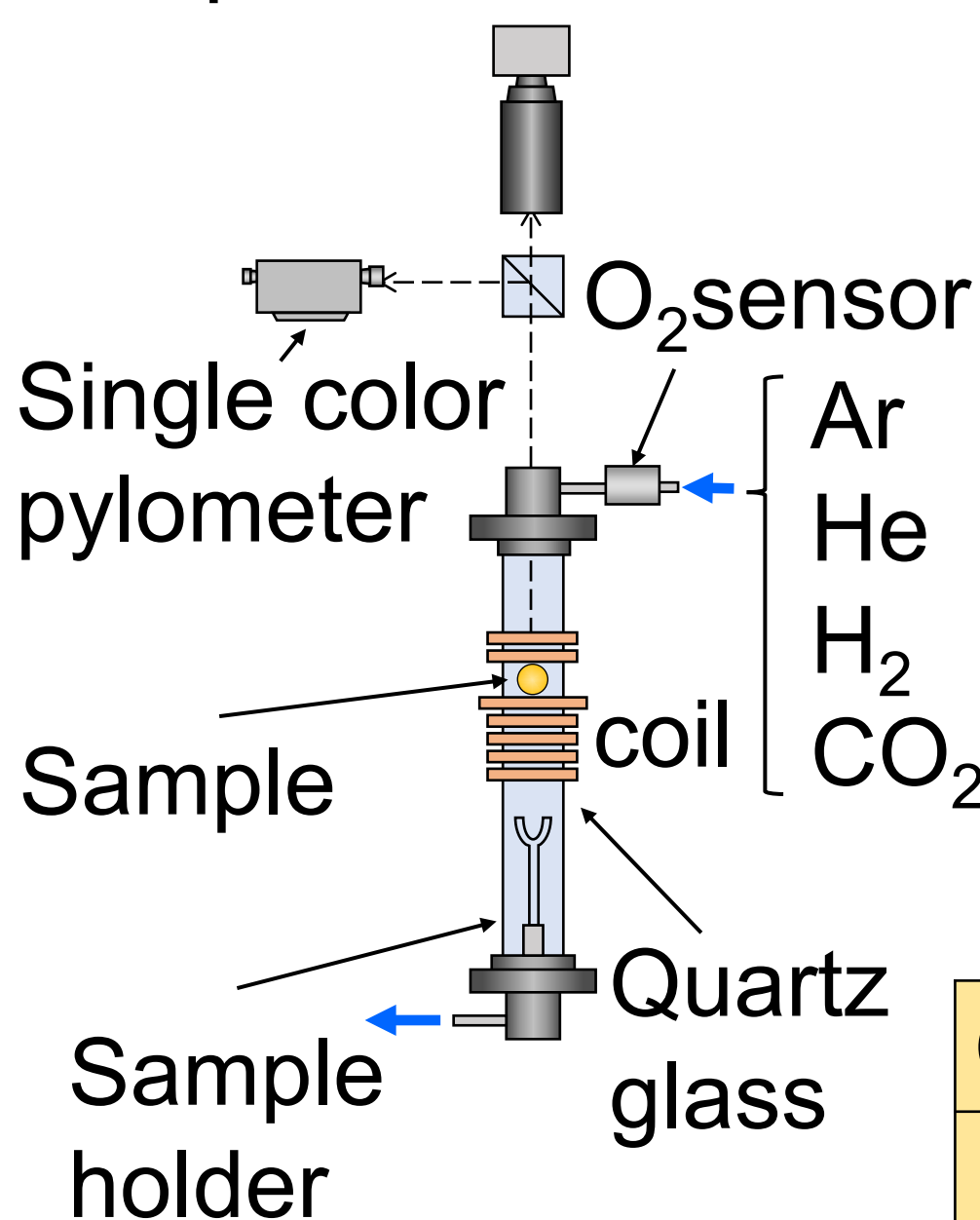
目的

電磁浮遊法を用いることで, Cu融体の精密な表面張力を測定し, 不純物元素であるOおよびPの影響を解明

実験方法

電磁浮遊法(EML)

High speed camera
500fps, 16sec



振動から表面張力を算出

Lord Rayleigh (1879)

Cummings & Blackburn (1991)

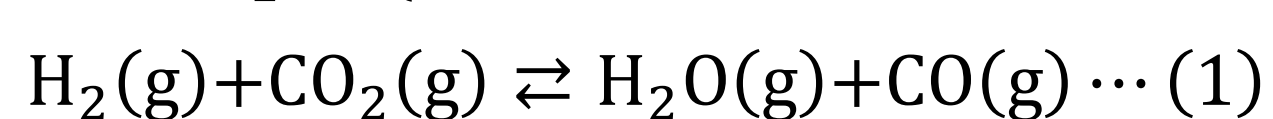
$$\sigma = \frac{3\pi M}{8} \left[\frac{1}{5} \sum_{m=-2}^2 v_{2,m}^2 - v_t^2 \right] \left\{ 1.9045 + 1.2038 \left(\frac{g}{8\pi^2 v_t^2 a} \right)^2 \right\}$$

Chemical composition of 7NCu sample (mass ppm)

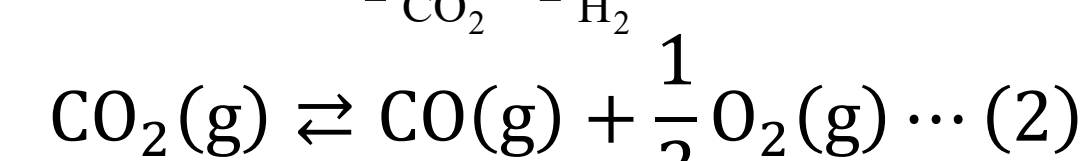
C	Ag	S	Fe	Pb	Al	Sn
1	0.005	0.005	0.001	0.001	0.001	0.005

H₂-CO₂ガス平衡によるP_{O₂}制御

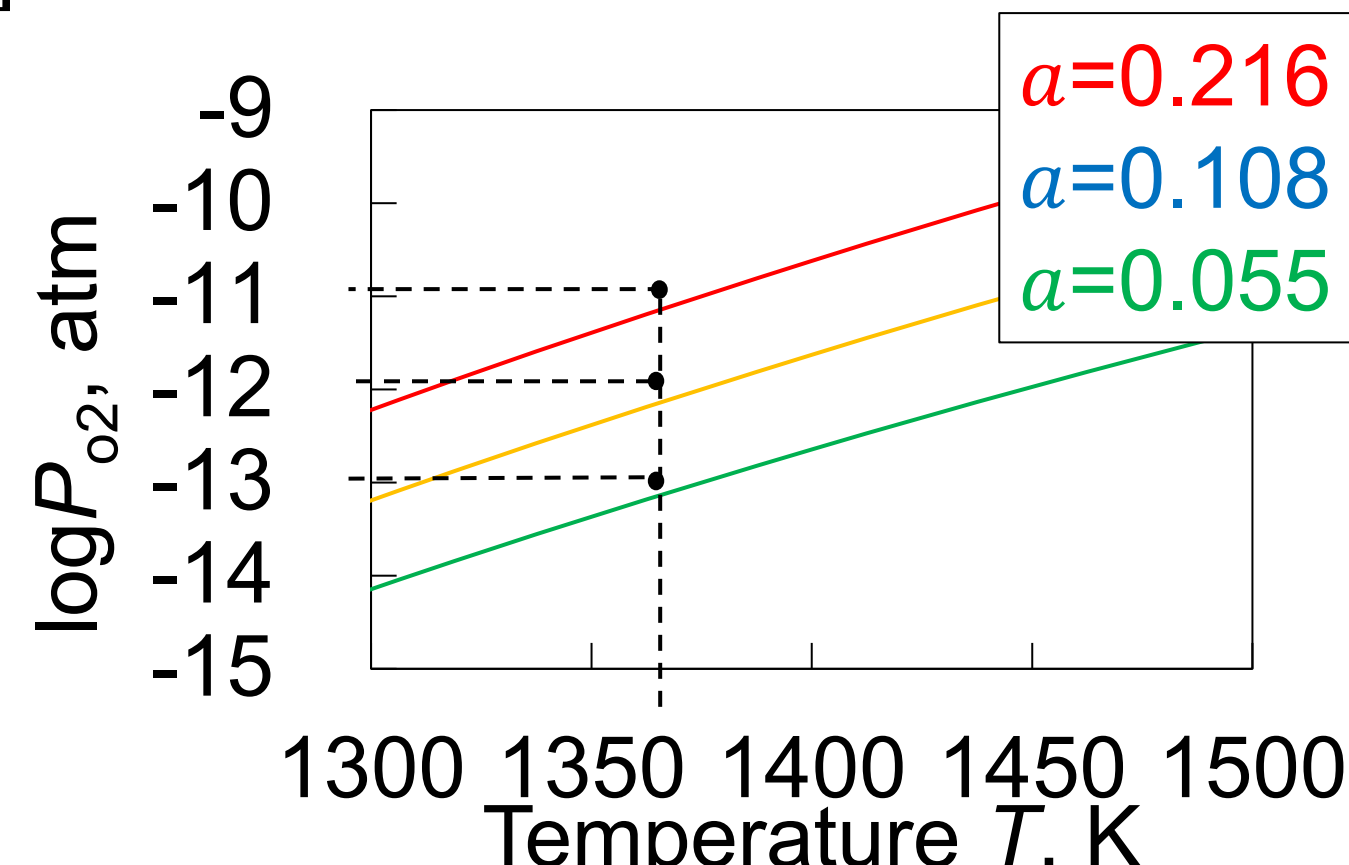
$$P_{O_2} = \left[\frac{K_2}{2} \left\{ (a-1) \pm \sqrt{(a-1)^2 + \frac{4}{K_1} a} \right\} \right]^2 \quad a = \frac{P_{CO_2}}{P_{H_2}}$$



$$K_{H_2+CO_2} = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}} = K_1$$

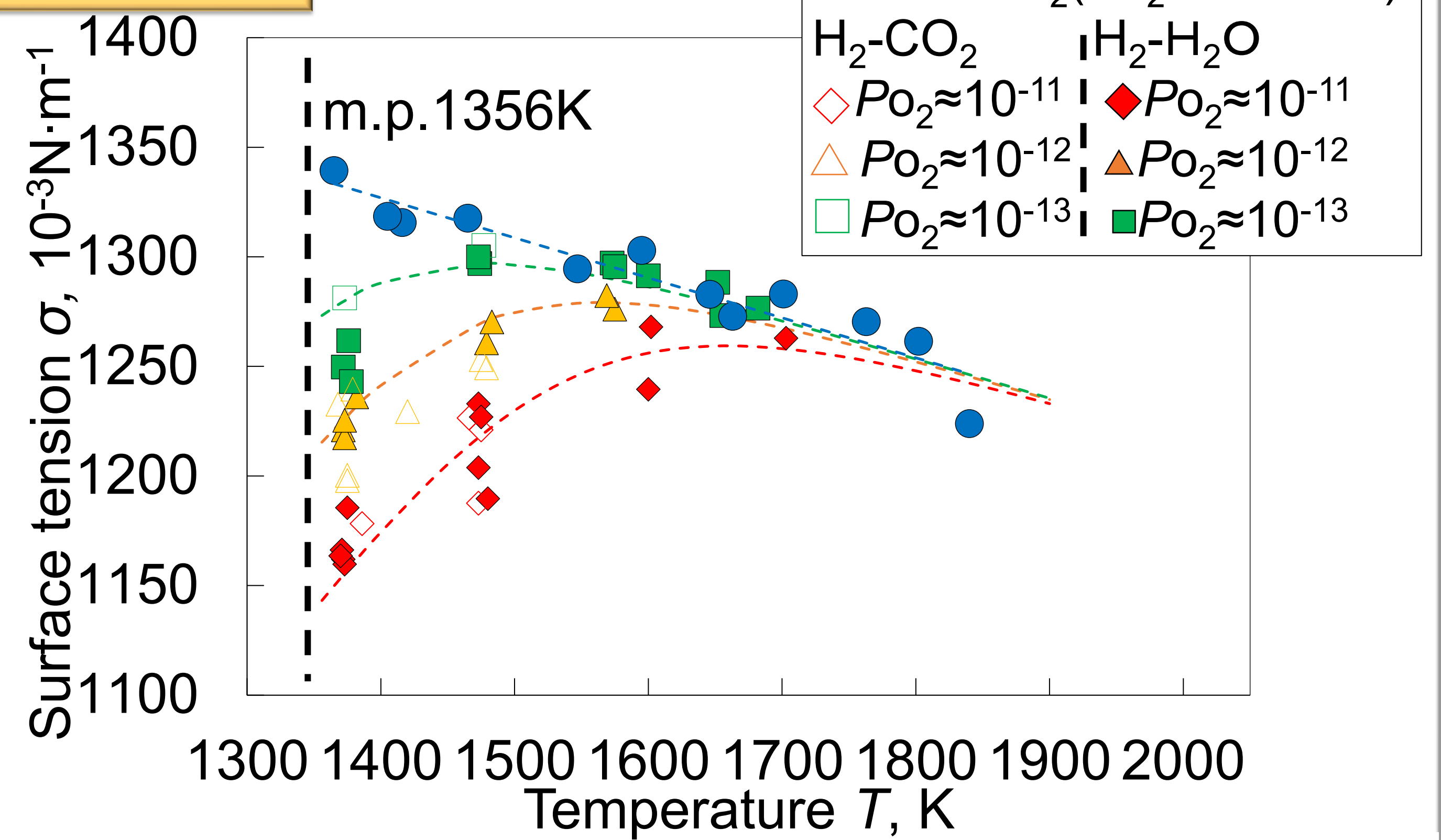


$$K_{CO_2} = \frac{P_{CO} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{CO_2}} = K_2$$



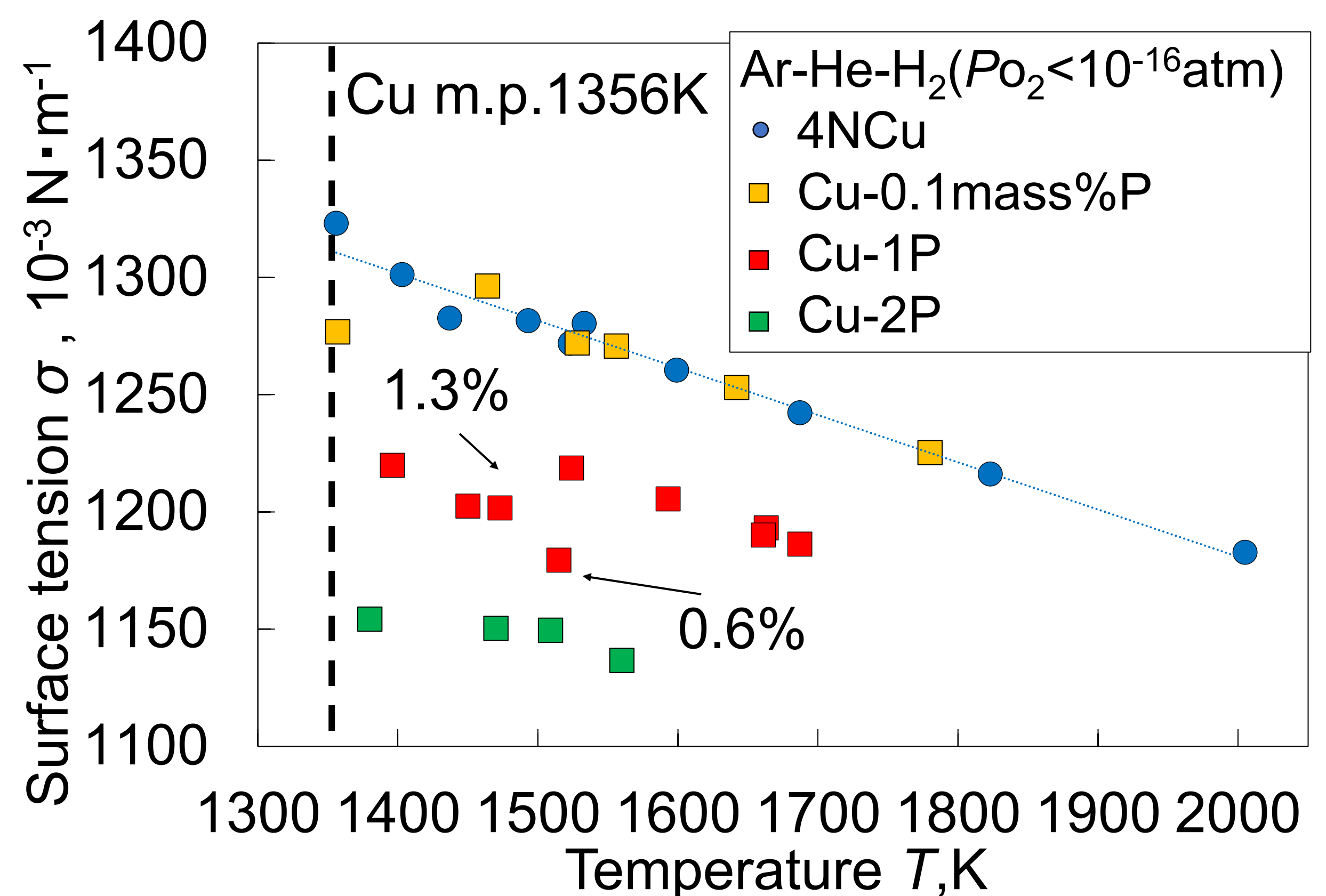
結果および考察

酸素の影響



低温側では, 酸素分圧を高く制御するほど, 表面張力の変化が顕著になった

Pの影響



Cuに対して, Pの組成を高くするほど, 表面張力が低下した

不純物元素による効果

□ Cu-雰囲気酸素分圧の影響

- 低温側では酸素吸着による表面張力の低下?
- 雰囲気酸素分圧が高いほど表面の酸素吸着量が変化?

□ Cuに対するP組成

- Pを少なくとも0.6%の添加で, 表面張力を低下させるほど, 融体全体のエネルギーが減少するほどの表面活性効果として働くと考えられる

まとめ

- Cu融体の表面張力は, 低温側ではP_{O₂}が高くなるほど低下した
- Cu融体に対してPを添加した場合, 0.1%では変化なし
- Pを1%以上の添加で, 組成を高くするほど, 著しく表面張力が低下
- PはCu融体に対しても強い表面活性効果を持つことがわかった