

# Ar熱プラズマ溶解した金属ボタンからの 蒸気発生と浴内対流

何 国偉\*・石井 邦宜\*<sup>2</sup>・佐々木 康\*<sup>2</sup>・柏谷 悦章\*<sup>2</sup>・松浦 清隆\*<sup>2</sup>

Relationship between Region of Preferential Vaporization and Bath Convection in Ar Arc Plasma Melting

GuoWei HE, Kuniyoshi ISHII, Yasushi SASAKI, Yoshiaki KASHIWAYA and Kiyotaka MATSUURA

**Synopsis :** In Ar arc plasma melting of metal button, metal vapor mainly generates at outer region of anode spot. To make clear the relationship between the vaporization and the convection flow in bath, spectroscopic measurements were performed for determining the space distribution of vapor pressure of metal. Then the convection flow in bath was determined by motion of  $Y_2O_3$  particles added to bath surface and EPMA analysis of cross sectional area.

There were two flows with different direction of motion in bath. They collided at about 7mm from central axis that is at the same position of maximum vapor pressure.  $Y_2O_3$  particles were observed in the periphery owing to the outward flow. In the center of bath, it is considered that the inward flow is driven by electro-magnetic force. This flow carried the melt with high Ar content to the vaporization spot, and then an enhanced vaporization was operated due to transition of the Ar in melt to gas phase.

**Key words :** Ar arc plasma melting ; enhanced vaporization ; convection ; EPMA.

## 1. 緒言

熱プラズマで金属を加熱するとき、プラズマと熔融金属界面で金属の蒸発が起こる。この現象をうまく利用すれば、金属微粒子の製造<sup>1,2)</sup>や溶鉄中の有害な元素を選択的に蒸発除去<sup>3)</sup>することが可能となる。一方、熱プラズマ柱に混入した金属蒸気はプラズマの電圧-電流特性、温度特性などを変化させ、プラズマの加熱出力が低下するなどを招く恐れがある<sup>4,5)</sup>。したがって、金属のプラズマ溶解における金属蒸気発生メカニズムの解明はプラズマ冶金プロセスにとって重要である。

熱プラズマの高温、高エネルギー、電磁気特性などの物理的性質、および、熱プラズマ中の活性種と熔融金属の化学反応などが関係して、プラズマ/熔融金属界面での金属蒸気発生メカニズムは複雑である。宇田<sup>6)</sup>は、Ar- $H_2$ プラズマについて、 $H_2$ の解離と再結合を媒介とした金属の強制蒸発機構を考えた。前報<sup>7)</sup>で述べたように、Ar熱プラズマ溶解において、熔融金属表面で金属蒸気の優先的蒸発を示す分布が観察された。プラズマ中の $H_2$ ガスの挙動と異なり、単原子のArガスは解離と再結合過程がなく、さらに、金属との化学反応がほとんどないため、Arプラズマでの金属蒸発の現象は最も基本的な過程と考えられる。したがって、この

ような金属蒸発の素過程を明確にすることが、プラズマでの金属蒸気発生メカニズムの解明には欠かせないことと考えられる。本研究は、プラズマ気体/熔融金属の界面および熔融金属相に着目し、熔融金属表面直上の金属蒸気圧分布に基づき、金属の熱プラズマ溶解における金属蒸気の発生現象と熔融金属ボタン内の対流について検討を行った。

## 2. 実験方法

金属試料の溶解には、移行式直流アークプラズマ溶解炉を用いた。炉はステンレス製の円筒容器で、中央に水冷銅製のルツボがあり、上からプラズマトーチで加熱するようになっている。Fig. 1にトーチおよびルツボの模式図を示す。直径4mmのタングステン陰極を先端尖角45°の円錐形に加工した。トーチの陽極銅ノズルは径6mmである。トーチの端面と試料表面の距離は30mmに保持する。高純度Arをプラズマ作動ガスとして、流量は $8000 \pm 10 \text{ cm}^3/\text{min}$ 一定とした。プラズマ電流は120Aである。金属試料を溶解するとき、アークにおけるプラズマ気流は層流、軸対称である<sup>8)</sup>。溶解試料は高純度電解鉄と別途溶製したFe-5mass%Mn合金であり、化学成分をTable 1に示す。熔融金属ボタン内の対流が金属蒸気の発生とその空間分布に対する影響を明らかに

平成9年7月8日受付 平成9年9月11日受理 (Received on July 8, 1997; Accepted on Sep. 11, 1997)

\* 北海道大学エネルギー先端工学研究センター (Center for Advanced Research of Energy Technology, Hokkaido University, Kita 13-jo Nishi 8-chome Kita-ku Sapporo 060)

\* 2 北海道大学工学部 (Faculty of Engineering, Hokkaido University)

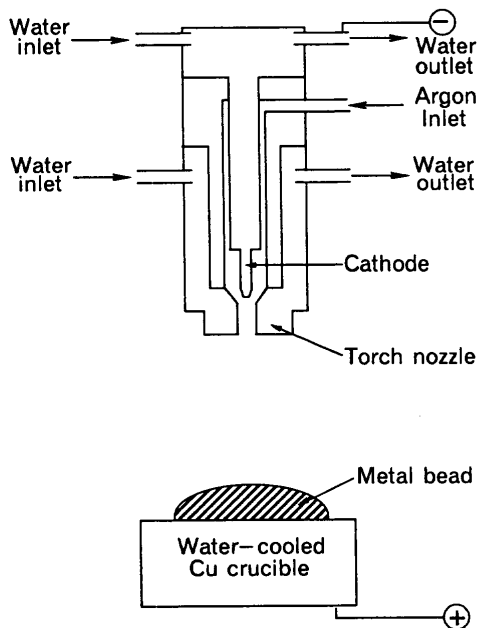


Fig. 1. Schematic diagram of torch and crucible.

Table 1. Chemical analysis of samples.

	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Oppm
Pure iron	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	
Fe-5mass%Mn	<0.003	0.03	5.34	0.003	<0.003	79

するために、表面活性化元素Sを試料重量の0.1と0.4mass%で試料に添加して、Ar熱プラズマの溶解実験を行った。

溶融金属表面直上の金属蒸気圧分布は、発光分光測定法により決定した<sup>7)</sup>。溶融金属ボタン内の流れパターンを確認するため以下の実験を行った。

(1) 酸化イットリウム(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 融点2400°C)粒子を溶融金属ボタン表面に散布し、粒子の動きをその場観察およびビデオカメラで記録した。

(2) Fe-Mn合金をAr熱プラズマで溶解した後、ボタンの断面の濃度分布をEPMAで測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 金属蒸気の強制発生

Fig. 2は溶融FeおよびFe-Mn合金試料の表面近傍における金属蒸気圧の実測例である<sup>7)</sup>。溶解試料の組成および平衡蒸気圧が異なる二つ試料とも、溶融金属表面において、蒸気圧の最大値は陽極点ではなく、陽極点より半径約6~7mm離れた周辺部で測定された。溶融金属表面では急激な温度勾配があり、プラズマ炎が直接照射されている部分は最大温度(約2200°K)となり、離れた溶融部の大半の温度は融点近傍ではほぼ一定である<sup>9)</sup>。本研究の結果から、陽極点に比べて約300°K低い温度のところ、陽極点の金属蒸気圧より約3倍高い蒸気圧が存在することが確認された。この原因

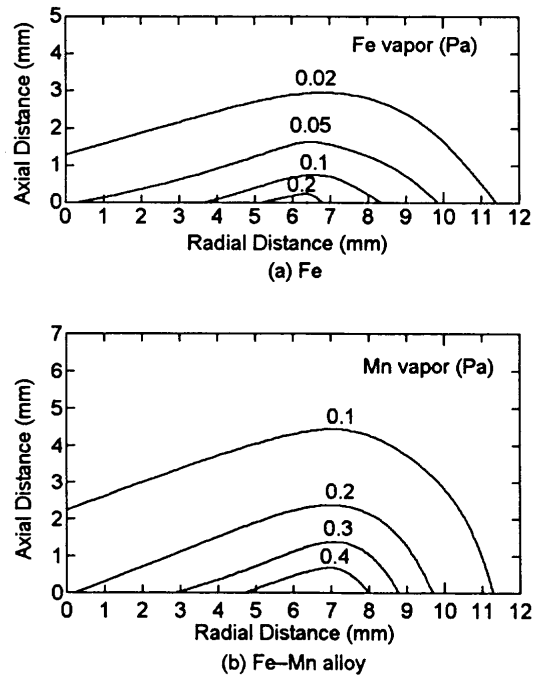


Fig. 2. Distributions of metallic vapor pressure in plasma melting of Fe and Fe-Mn alloy.

としては次の二つがあげられる。一つ目は、溶融金属表面直上に流れるプラズマ気流により生じたものであり、二つ目は、溶融金属の強制蒸発によって生じた現象である。

溶融金属表面に流れるプラズマ気流が層流の場合では、蒸発した金属蒸気は流れによって外周へ運び出され、金属蒸気があるところに集中して分布する可能性がないが、プラズマ気流が乱流の場合では、金属蒸気は溶融金属相とガス相の境界層に乱れを生じ、不均一分布となる。プラズマ気流の分類は次式で与えられたReynolds数(Re)の値より決められる。

$$Re = \frac{L \cdot v}{\nu} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、L:代表長さ(流体の進行方向)、v:流れ速度、ν:ガスの動粘性係数である。溶融金属ボタン中心から周辺への距離は約L=1.5cmである。また、溶融金属表面でのArプラズマガスの流速は約10000cm/s<sup>10)</sup>、10000°KにおけるArガスの動粘性係数は50cm<sup>2</sup>/sと計算される<sup>11)</sup>。これらの値を式(1)に代入すると、Reは300と得られる。物体表面に沿う流れは、層流から乱流へ移り変わる臨界Reynolds数が5×10<sup>5</sup>となる<sup>12)</sup>。プラズマ気流のReynolds数は臨界Reynoldsより小さいので、ボタン表面に沿って流れるプラズマ気流は層流であると考えられる。

溶融金属が平衡蒸発する場合、金属蒸気圧は溶融金属の温度とともに増加する。陽極点ではプラズマ炎が直接溶融金属と接触するため、他の領域に比べて温度は最も高い。すなわち、プラズマ溶解時の蒸発が平衡蒸発であるとすれば、蒸気圧の最大値は陽極点にあるはずである。しかし、

実際の金属蒸気圧の最大値は陽極点より外周部、すなわち、溶融金属の温度が陽極点より低いところに存在した。このことは、Ar熱プラズマで加熱した溶融金属ボタンが特異な蒸発機構を持つことを示唆している。この特異な蒸発機構はFig. 3に示したように考察される。Ar熱プラズマ陽光柱では、Arの温度は約10000°Kであり、そのとき約1%のAr原子が電離し、残りの多くのAr原子は電子との衝突により励起され、活性状態となる。プラズマと溶融金属が接触する陽極点では、一部のAr原子が溶融金属に溶解する。一方、金属ボタン試料は水冷銅製ルツボ上に置かれ、溶融金属ボタンの底部から表面へ、溶融金属ボタンの中心から周辺へ大きな温度勾配が存在する。このため、陽極点でArを溶解した溶融金属は対流によって周辺の低温部に運ばれたとき、温度低下するため溶融金属中のArが過飽和となり、溶融金属ボタン表面から脱離する。この際、表面部の溶融金属がArの脱離エネルギーを得て金属原子が強制蒸発される。したがって、この金属強制蒸発の仮定が成立するとすれば、溶融金属中のAr吸収と脱離、また、溶融池内の対流が存在しているはずである。この二点は次の3・2節と3・3節で検討する。

### 3・2 溶融金属におけるArの溶解

溶融金属中への稀ガスの溶解度測定に関する研究はいくつかあるが、測定法によって大きくばらつく<sup>13,14)</sup>。石井ら<sup>15)</sup>は、高感度四重極質量分析計と吸脱着界面分離型セル法を組み合わせた方法によって溶鉄中Arの溶解度の測定を行った。1580°CにおけるAr溶解度は、溶鉄100g当たり $1.10 \times 10^{-5} \text{cm}^3$ 程度と求められている。溶鉄へのAr溶解は吸熱反応であり、溶解熱 $\Delta H^0$ は8.6kcal/molである<sup>16)</sup>。熱力学データ<sup>17)</sup>から、FeおよびMnの2200°Kにおける蒸発熱はそれぞれ86および54kcal/mol程度と見積もられる。溶融金属表面からの蒸発フラックスは表面直上の金属蒸気圧に比例するため、金属蒸気圧分布を用いて溶融ボタン表面中心部と最大蒸気圧が分布している同心円( $r = 5 \sim 9 \text{mm}$ )での蒸発フラックスが計算できる<sup>7)</sup>。ここで、これらの蒸発フラックス差から、最大蒸気圧が分布している同心円における強制蒸発量を求めた。FeとFe-Mn合金場合での強制蒸発速度はそれぞれ、 $5 \times 10^{-6}$ と $1.4 \times 10^{-5} \text{g/s}$ と得られた。すなわち、エネ

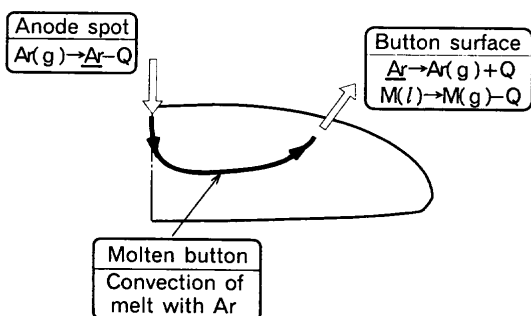


Fig. 3. An assumed mechanism of enhanced vaporization in Ar plasma button melting.

ルギー伝達が100%の効率で行われるとすれば、本実験条件下で、溶鉄におけるArの透過量(吸収脱離量)は約 $2 \text{cm}^3/\text{min}$ 必要である。Ar熱プラズマの気流中では、溶融金属の表面張力低下<sup>18)</sup>、Arの活性化および先に述べたAr溶解度、などから考えて、溶鉄中を $2 \text{cm}^3/\text{min}$ のArが透過することは可能であると考えられる。

### 3・3 溶融金属ボタン内の流れ

#### (1) 表面流のその場観察

高温で安定に存在する金属酸化物の粒子を溶融ボタン表面に添加すると、粒子は表面上に浮遊する。この粒子の動きは溶融ボタン内の対流と密接に関連する。本実験では、溶融金属表面に添加した $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粒子の動きをその場観察した。ビデオカメラに記録した溶融ボタンの様子および粒子の浮遊軌跡をFig. 4に示す。Arアークは輝度が大きいので、陽極点付近での粒子の動きは観察しがたい。しかし、溶融ボタンの周辺よりやや内側に $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粒子が集まっているのは見える。この粒子が常に溶融金属ボタン周辺にあり、周辺部表面で半径方向外向きに流れが存在することを示唆している。

#### (2) 溶解後のFe-Mn合金ボタン試料断面の濃度分析

Mnを含む溶鉄からMnとFeの蒸発速度 $J$ の比を次式で表すことができる。

$$\frac{J_{\text{Mn}}}{J_{\text{Fe}}} = \beta \frac{N_{\text{Mn}}}{N_{\text{Fe}}} \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 $N$ は濃度で、 $\beta$ は比例定数である。Fe-Mn合金における $\beta$ の計算値と測定値はそれぞれ900と150<sup>19)</sup>であり、MnとFeの蒸発速度の比はFe-Mn合金試料のMnとFeの濃度比より大きい。MnとFeの蒸発速度の差によって、溶融金属ボタン表面のMn濃度が低下し、溶融金属の表面から内部へMn濃度勾配ができる。一方、溶融金属ボタン内に対流があれば、その攪拌効果により対流ループ内の濃度勾配は少なくなるので、Fe-Mn合金試料の組成に比べ低いMn濃度領域が形成される。そのとき、低いMn領域と高いMn領域の境

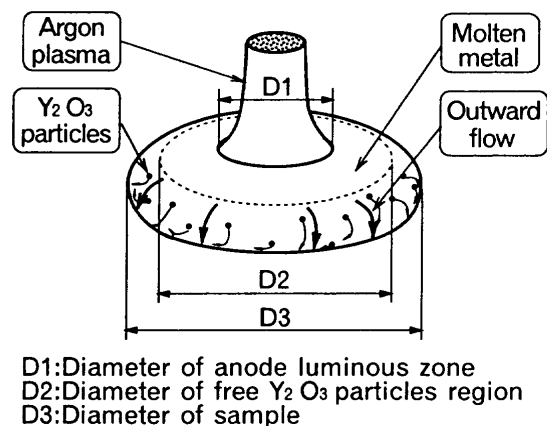


Fig. 4. Illustrative sketch of the  $\text{Y}_2\text{O}_3$  particles movement.

界線は、溶融金属ボタン内の対流ループの大きさとその形状を表す。ここでは、この高低Mn濃度領域の境界線はArプラズマで溶解した後の金属ボタン試料断面におけるMn濃度分析により決定した。

Fe-Mn合金試料を溶解した後に金属ボタンの中心を通過して、2等分に切断した。その断面で試料の底部から表面にかけて、MnをEPMAで線分析した結果をFig. 5に示す。溶融金属上部に、Mn濃度のほぼ均一化している領域が存在する。これは、対流の攪拌効果によるものと推測される。均一領域の直下2mmの間では、Mn濃度が0.6mass%Mn/mmの勾配で減少している。この濃度勾配は、固相内拡散によって生じるMn濃度勾配の100倍以上に相当する。よって、下の部分のMn濃度勾配は、液相中の拡散あるいは緩い対流によって生じたものと考えられる。

Fe-Mn合金を30分間溶解した後の試料断面におけるMn濃度のEPMA測定結果をFig. 6に示す。試料断面には、Mnの濃度が高い領域と低い領域がある。上述したように、Mn濃度の低い領域には強い対流が存在すると考えられる。Mn濃度が低い領域と高い領域の境界線はその対流が下方に及ぶ境界を表している。この形状を見ると、ボタンの中心軸と外周との間に境界線が盛り上がり山のように見える部分がある。この部分で下方の高濃度Mnの部分が張り出している。この“山”はいずれの実験でも例外なく観測出来、かつ、分光測定で優先蒸発が生じている半径位置と一致する。さらに、この部分は、上述したY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の浮遊の様子から溶融金属ボタンの周辺部で外側向きの流れが始まる場所とも一致する。山を有するMn濃度高低2領域境界線の形状は、溶融金属ボタン内部に二つの流れが存在し、“高Mn濃度の

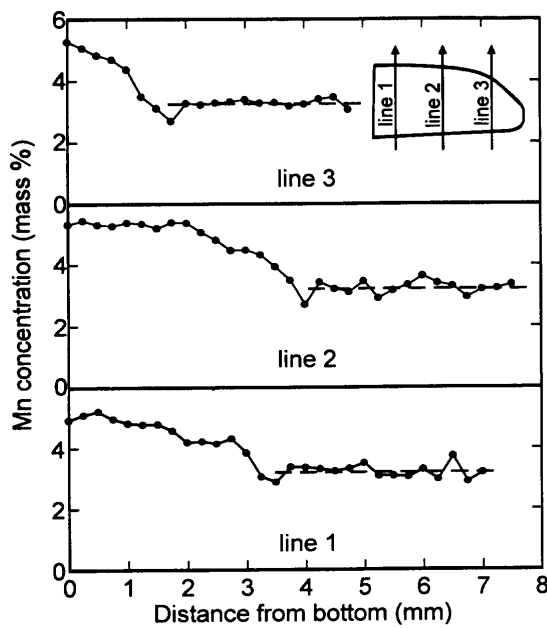


Fig. 5. Variations of Mn concentration at line 1, 2 and 3 in cross section of Fe-Mn alloy sample after 30 minutes melting.

山”の位置で二つの流れが衝突合流することを示唆している。  
3・4 強制蒸発場所と溶融金属ボタン内対流の関係

溶融池内で発生する流動の駆動力は、①電磁力(E)、②浮力(B)、③表面差圧(マランゴニ応力)(S)、および④プラズマ気流による摩擦力(A)など4つの力<sup>20)</sup>によるものと考えられる。これらの駆動力により溶融池内に発生する流れの状況をFig. 7に模式的に示す。この内、電磁力と浮力は溶融金属ボタン内部に作用する力である。表面差圧とプラズマ気流による摩擦力は溶融金属表面に作用する。溶融金属ボタン内部に作用する浮力と電磁力の比Rは次式で表される。

$$R = \frac{g \cdot \Delta\rho}{\mu_0 I^2 / \pi^2 a^3} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、gは重力加速度、 $\Delta\rho$ は密度の変化、Iはプラズマ電流、 $\mu_0$ は溶融金属の透磁率、aは陽極領域の半径である。

溶鉄の透磁率は約 $1.258 \times 10^{-6}$ H/mである。本研究では、

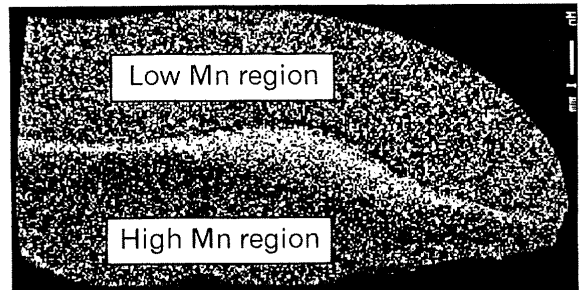
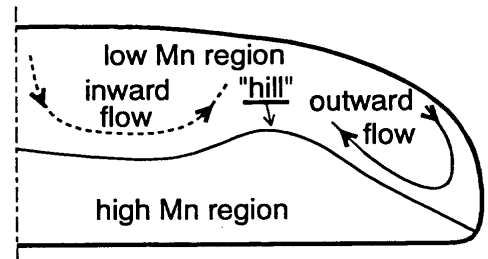


Fig. 6. Distribution of Mn concentration in cross section of Fe-Mn alloy sample after 30 minutes melting.

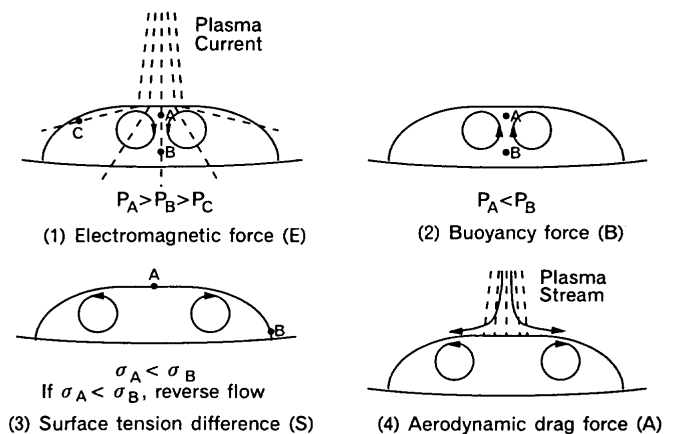


Fig. 7. Driving forces of melt flow in plasma button melting.

溶融Feボタン表面と底部の温度差は約500°Cであり、 $\Delta\rho$ は330kgm<sup>-3</sup>となり<sup>21)</sup>、また、陽極領域の半径は陽光柱の半径と同じ2.5mmであると見なせるので、式(3)を用い、溶融ボタン内の浮力と電磁力の比Rは0.027となる。したがって、溶融池中心部では電磁力の寄与は浮力よりはるかに大きい。Fig. 8の破線で示したように、溶融池の中心軸付近では電磁力は下向きの流れを生じるように働く。

溶鉄とFe-Mn合金の表面張力と溶融金属温度との関係をFig. 9<sup>22)</sup>に示す。溶融FeおよびFe-Mn合金の表面張力は溶融金属表面温度の上昇に従い減少する( $d\delta/dT < 0$ )。したがって、熱プラズマで加熱した金属ボタン試料表面では、表面張力差はボタン中心から周辺へ外向きの力を生じる。この外向きの力は、ボタン表面に働くプラズマ気流による摩擦力の方向と同じであり、Fig. 8の実線で示す外向きの流れを発生させる。しかし、溶湯中心部では、中心軸上の下向流が極めて大きく、結果としてその表面部では外側に向かう流れよりも内側に向かう流れが優勢となる。一方、周辺では、界面張力差およびプラズマ気流の摩擦力が対流の主駆動力となるため、表面では外向きの流れとなる。

中心部で溶解したArは対流する溶融金属塊とともに輸送され、過飽和度が最大の場所で最大の放出を示す。したがって、このArの脱離により生じる優先蒸発の位置は高温(中

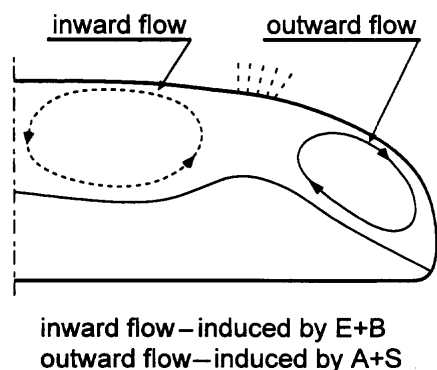


Fig. 8. Schematic illustration of direction of melt flow induced by four forces in plasma button melting.

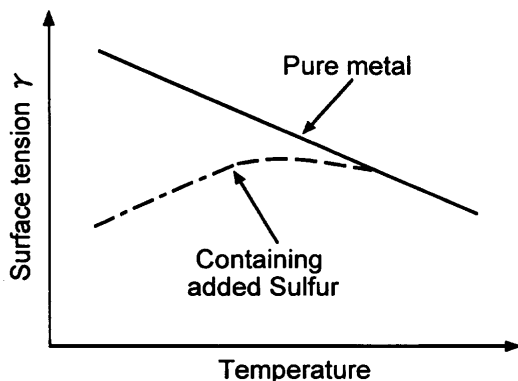
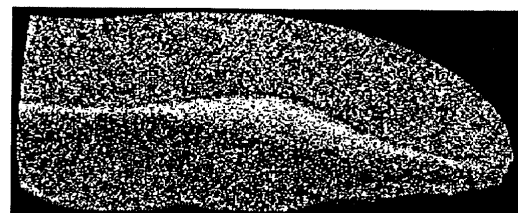


Fig. 9. Schematic surface tension-temperature behavior for iron.

心)と低温(周辺)二つの対流が合一する場所になるものと推測される。前述した4つの駆動力がこの二つの流れのサイズ、および衝突位置を決める。そこで、表面活性化元素SをFe-Mn合金試料に添加して表面張力の温度係数 $d\delta/dT$ を変え、界面差圧の大きさを変化させて、金属蒸気の優先蒸発位置および溶融金属ボタン内流れの衝突位置がどのように影響を受けるか調べた。Fig.10に示したのは、0.1と0.4 mass%のSを添加してプラズマ溶解した後のFe-Mn合金断面におけるMn濃度のEPMA分析結果である。Sが無添加の場合に比較して、Sを添加した試料の中央部では深い谷ができて下降流がより発達したことを示している。また、流れの衝突位置と見られる“高Mnの山”の位置も外側に移動していることがわかる。この傾向はSの添加量の増加につれ増大する。

すなわち、Fig. 9に示したように、S添加によってFe-Mn合金の表面張力の温度係数が $d\delta/dT > 0$ に変わる。そのとき、Fig.11に示すように、表面張力差による力の方向は逆転し、プラズマ気流の摩擦力は変化しないと考えられるから、合力としての表面における外向きの駆動力は減少する。そのため、中心流が発達し、外周部の外向き流れが減退して二つ流れの衝突位置は外周へ移動する。

Fig.12はFe-Mn合金試料中のS添加量と、分光測定によるMn蒸気圧の最大値位置および試料断面上“高濃度Mnの山”の位置の関係を示している。図に示したように、金属蒸



without S



with 0.1mass% S



with 0.4mass% S

Fig. 10. Distributions of Mn concentration in the cases of Fe-Mn alloy with S and without S.

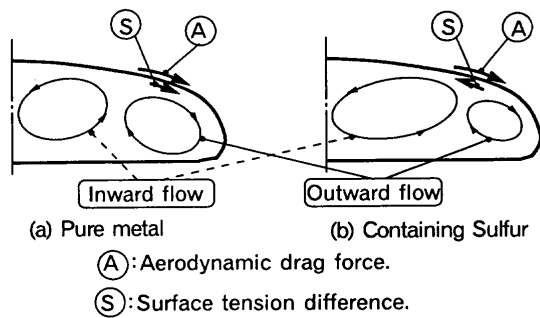


Fig. 11. The effects of aerodynamic drag force and surface tension difference on the size of outward flow.

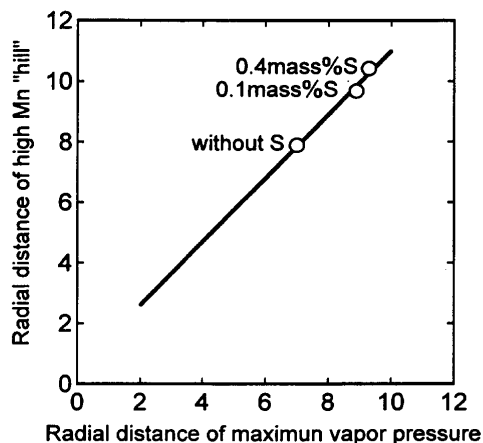


Fig. 12. Relationship between position of maximum metal vapor pressure and high Mn "hill" in Fe-Mn alloy with different S content.

気の優先蒸発位置と溶融池内の二つ対流の衝突位置がほぼ一致する。さらに、Sの添加によって、溶融池中心から周辺への対流が大きくなるため、金属優先蒸発点も外周へ寄ることになる。

#### 4. 結論

本研究では、FeとFe-Mn合金のAr熱プラズマ溶解実験を

行い、金属蒸発圧の空間分布と溶融池内の対流について考察した。その結果は以下のようにまとめられる。

金属をAr熱プラズマで溶解した時、溶融金属ボタン内に反対方向に回転する2つの対流が存在する。これらの対流の衝突点は、金属の強制蒸発が発生する場所と一致する。陽極点から下降流とともに周辺へ向かう流れは、Ar過飽和の溶融金属を強制蒸発点に運ぶ。これが周辺からのより温度の低い対流と衝突して過飽和のArが放出される。このとき、Arの溶解熱(脱離熱)をFeまたはMnが受け取って優先蒸発するものと思われる。

#### 文 献

- 1) N.Wada: Jpn. J.Appl. Phys., 8 (1969), 551.
- 2) 原田俊哉, 吉田豊信, 小関敏夫, 明石和夫: 日本金属学会会報, 45 (1981), 1138.
- 3) 松尾 亨: 鉄と鋼, 71 (1985), S136.
- 4) 何 国偉, 石井邦宜, 佐々木康, 柏谷悦章, 高橋平七郎: 鉄と鋼, 82 (1996), 959.
- 5) J.J.Gonzalez, M.Bouaziz, M.Razafinimanana and A.Gleizes: Plasma Sources Sci. Technol. 6 (1997), 20.
- 6) 宇田雅広: 日本金属学会会報, 22 (1983), 412.
- 7) 何 国偉, 石井邦宜, 佐々木康, 柏谷悦章: 鉄と鋼, 83 (1997), 838.
- 8) A.M.Fudolig, H.Nogami, J.Yagi, K.Mimura and M.Isshiki: ISIJ Int., 37 (1997), 623.
- 9) 富田晃生, 須佐匡裕, 永田和宏: 鉄と鋼, 79 (1993), 1329.
- 10) 西口公之, 松山欽一: 溶接学会論文集, 11 (1993), 353.
- 11) R.B.Bird, W.E.Stewart and E.N.Lightfoot: Transport Phenomena, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1960), 15.
- 12) 白倉昌明, 大橋秀雄: 機械工学全書12流体力学, コロナ社, 東京, (1982), 63.
- 13) G.W.Johnson, R.Shuttleworth: Philos. Mag., 4 (1959), 957.
- 14) J.Dietriches and G.H.Frishchat: J.Mater. Sci., 21 (1986), 2535.
- 15) 鋼中非金属介在物研究の最近の展開, 日本学術振興会製鋼第19委員会鋼中非金属介在物小委員会, (1994), 131.
- 16) 石井邦宜, 佐藤修治, 柏谷悦章, 中畑拓治: 鋼中介在物小委員会資料(介在-32), 日本学術振興会製鋼第19委員会, (1991).
- 17) 沢村 宏: 鉄鋼化学熱力学, 誠文堂新光社, 東京, (1973), 278.
- 18) P.Sahoo and T.Debroy: Metall. Trans.B, 18B (1987), 597.
- 19) M.Olette: Mem. Sci. Rev. met., 57 (1960), 467.
- 20) 松縄 朗: まてりあ, 34 (1995), 412.
- 21) A.D.Kirshenbaum and J.A.Cahill: Trans. Metall. Soc. AIME, 224 (1962), 816.
- 22) A.Matsunawa: Proc. of Int. Conf. on International Trends in Welding Science and Technology, ASM, Gatlinburg, (1992), 3.