

酸素分圧制御下での無容器法による高温融体熱物性測定

渡邊 匡人 (学習院大), 内田 光輔 (学習院大・院), 小澤 俊平 (千葉工大), Jürgen Brillo (DLR)

Thermophysical Property Measurement of High-Temperature Liquids under Oxygen Partial Pressure Controlled Atmosphere using Containerless Technique

Masahito Watanabe^{*1)}, Kosuke Uchida¹⁾, Shumpei Ozawa²⁾, Juergen Brillo³⁾

¹⁾ Department of Physics, Gakushuin University, Mejiro, Tokyo 171-8588

²⁾ Chiba Institute of Technology, Tsudanuma, Narashino 275-8588

³⁾ DLR, Köln, Germany

E-Mail: masahito.watanabe@gakushuin.ac.jp

Abstract: In industrial manufacturing process of metals, it is very important understanding surface tension of liquid-metals with influence of oxygen, because welding processes are performed in the air conditions. For this requirement, we organize international research project to understand the effect of oxygen on the surface tension of alloys' liquid-metals. In our project, we have been planning to use the electromagnetic levitation device (MSL-EML) developed by DLR/ESA combined with the Oxygen Sensing and Control device (OSC) installed in Columbus module of ISS. For preparations of ISS experiments, we have been clarified from ground-based measurements the effect of oxygen on the surface tension of pure liquid -metals from the surface tension measurements under oxygen partial pressure (P_{O_2}) controlled atmosphere condition from 10^{-18} Pa to 10^{-3} Pa using the OSC device, which is based on the ZrO_2 solid-state electrolyte. However, for the surface tension of alloys' liquid-metals it is difficult to understand the effect of oxygen on the surface tension. This is caused that the surface segregation affected by the density differences on the ground. For this reason, we need microgravity condition for precise measurement of surface tension of liquid alloys under P_{O_2} controlled atmosphere. We report the present status of the surface tension measurements with influence of oxygen on ground-based experiments.

Key words; Surface Tension, Oxygen Partial Pressure, Viscosity, Electromagnetic Levitator

1. はじめに

高温融体の表面張力およびその温度係数は、酸素などの界面活性物質に敏感であり、高温材料プロセス、特に溶接プロセスではこの表面張力の酸素分圧 (P_{O_2}) 依存性に関する理解が必要とされている。このため、高温融体の表面張力測定を微小重力環境下において雰囲気酸素分圧を制御した環境で測定する技術および解析方法の開発を進めてきた¹⁾。これまでに、地上において電磁浮遊法を用いて Ag, Ni, Fe 等の純金属の表面張力の酸素分圧依存性の測定を実施してきた。この結果、純金属の表面張力に及ぼす P_{O_2} の影響を以下の Belton モデル²⁾で表せることを明らかにした³⁾。

$$\sigma = \sigma^P - RTI_o^s \ln(1 + K_{ad}a_o) \quad (1)$$

(I_o^s :飽和酸素過剰量, R :気体定数, T :温度, a_o :酸素活量, σ^P :酸素吸着の無い純粋な表面張力, K_{ad} :吸着反応の平衡定数)

本研究プロジェクトでは、国際宇宙ステーションに

搭載した電磁浮遊装置 MSL-EML (Material Science Laboratory Electromagnetic Levitator)⁴⁾に酸素分圧制御装置 (Oxygen Sensing and Control System, OSC) を搭載し、合金融体の表面張力の酸素分圧依存性を測定し、酸素分圧依存性を考慮した合金融体の表面張力推定モデルを構築することを目指している。本稿では、OSCを使用したMSL-EMLによる酸素分圧制御下での合金融体の表面張力測定実験の計画と現在までの準備状況について述べる。

2. 合金融体の表面張力

多成分系合金の場合には系全体の自由エネルギーを下げ安定になるため、表面自由エネルギー下げのため液滴表面の組成は表面張力を小さくするようにバルク組成とは異なる、いわゆる表面偏析が生じる。表面自由エネルギーを最小化するように表面層の組成が決まると、合金系全体の自由エネルギーを最小化するようにバルク組成も決まってくる。この

計算には Butler が提案した合金融体の表面張力モデル式⁵⁾

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_A^P + \frac{RT}{S_A} \ln \frac{N_A^{\text{surf}}}{N_A^{\text{bulk}}} \\ &+ \frac{1}{S_A} [\Delta G_A^{\text{surf}}(T, N_B^{\text{surf}}) - \Delta G_A^{\text{bulk}}(T, N_B^{\text{bulk}})] \\ &= \sigma_B^P + \frac{RT}{S_B} \ln \frac{N_B^{\text{surf}}}{N_B^{\text{bulk}}} \\ &+ \frac{1}{S_B} [\Delta G_B^{\text{surf}}(T, N_B^{\text{surf}}) - \Delta G_B^{\text{bulk}}(T, N_B^{\text{bulk}})] \quad (2) \end{aligned}$$

(σ_i^P : 純液体成分 i の表面張力, S_i : 純液体成分 i のモル表面積, N_i^{surf} , N_i^{bulk} : i 成分の表面モル分率とバルクモル分率, ΔG_i^{surf} , ΔG_i^{bulk} : i 成分の表面での部分モル過剰自由エネルギーとバルクにおける部分モル過剰自由エネルギー)

により, 合金系全体の自由エネルギーを最小にするようにして合金融体の表面張力が得られる。(2)式において, バルクの部分モル過剰自由エネルギーは, これまでの実験や熱力学計算によりデータベース化されているので容易にわかるが, 表面モル分率と表面での部分モル過剰自由エネルギーは, 実際にはわからない。このため, いくつかの仮定をしたモデルから推定することしかできない。このモデルの推定の検証には, 現在のところ実際に測定した表面張力の値と(2)式で得られた値を比較して検討するしかない。しかし, 地上での表面張力測定では, 密度差による沈降が生じバルク内でも組成の均一性が保証できない。バルク内の組成が変われば表面層の組成も変わってしまい, 測定した表面張力値が正確なものであるかの判断ができない。そこで微小重力環境を利用し, 密度差の影響を受けない測定をおこなえば, 正しい合金融体の表面張力が得られ, (2)式との比較ができ, 表面モル分率推定のモデルを確立できるはずである。しかし, 酸素の影響により純金属液体の表面張力が変化することを述べたが, 酸素分圧の影響を(2)式に取り込んで合金融体の表面張力の酸素分圧依存性を推定することはまだできていない。このため, 最初に述べたように合金融体の表面張力の酸素分圧依存性を測定し, 酸素分圧依存性を考慮した合金融体の表面張力モデルの構築が必要である。

3. 軌道上実験にむけた準備状況

ISS での実験に向けて, 電磁浮遊装置を用いて地上と

航空機による短時間微小重力環境で合金融体の表面張力を測定を実施した⁶⁾。Fig.1 に AuAl の測定結果を示す。Al の組成を変えて測定した結果に(2)式の Butler のモデル式で推定した表面張力の組成変化を併せて示している。Butler モデルを改良した Chatain のモデル式⁷⁾による推測値も示している。地上での測定結果(1-g)は, Al 濃度が低い領域では Butler モデルの値に近い変化を示しており, Al 濃度が高くなると Chatain モデルに近い変化を示している。AuAl の場合, Au の表面張力はあまり酸素分圧に依存しないため, Al の濃度が高くなると表面張力が酸素の影響を受けて, このような変化となることが予想される。一方, 微小重力下での測定結果(μ -g)は, 測定した組成が少なく, 1-g の結果との比較を明確にはできないが, 傾向がやや異なるように見える。今回の結果では, 酸素分圧が制御できていない状況であり, 今後航空機実験に OSC を搭載し, 酸素分圧を制御し, かつ広い組成範囲での測定を実施する計画である。OSC の準備状況は, Fig.2 に示すようなガス経路で固体電解質(安定化ジルコニア)で酸素分圧を調整しておこなうシステムを作成中である。ISS ではガスの使用に制限があるため, 浮遊溶解チャンバを通したガスを純化して再使用するシステムとなっている。Fig.2 中の OSL で酸素分圧を制御したガスをチャンバに送りこみ, チャンバを通して排気されたガスの酸素分圧を SS1 で測定した後, フィルターを通して純化し OSL に再度送りこみ酸素分圧を設定値にする。仕様上では, 酸素分圧を 10^{-13} Pa から 10^4 Pa まで変化できるようになっている。

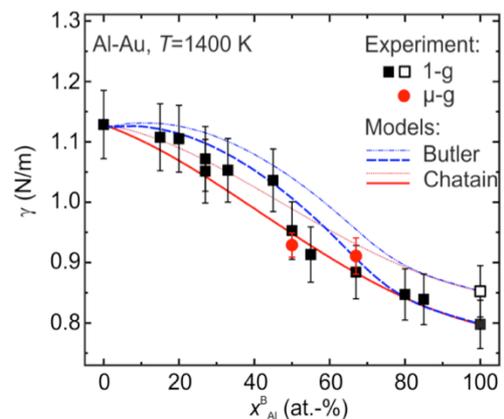


Fig.1 Compositional change of surface tension of AuAl melt at 1400K. Both results of on ground (1-g) and under microgravity by parabolic flight (μ -g) are shown.

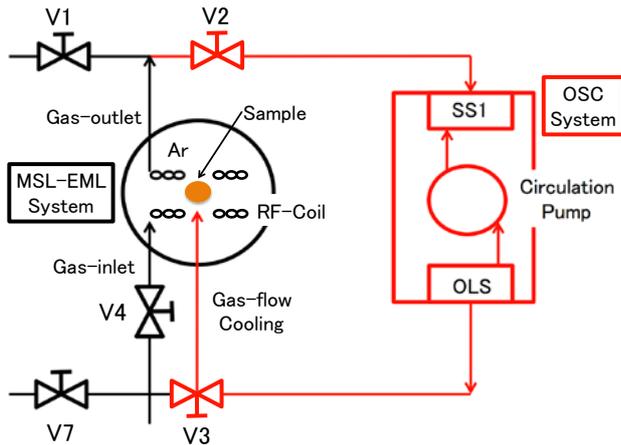


Fig.2 Schematic of gas flow configuration of OSC system, which will be installed into MSL-EML.

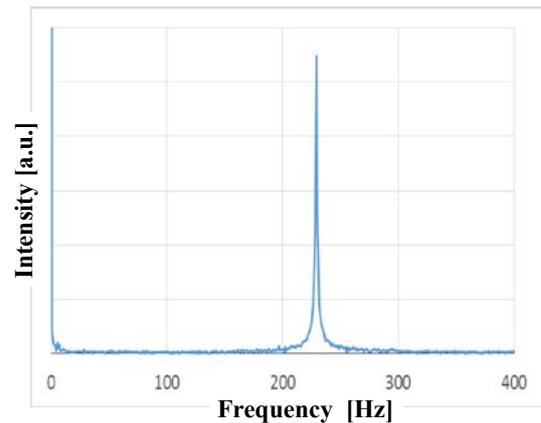


Fig.3 Fourier transfer results of surface oscillation of aerodynamically levitated Fe melt

2016年10月にESAの軌道上実験計画のPhase-Bに移行し、現在フライトモデルの制作をおこなっている。2018年中には制作が完了し、航空機実験を実施し、ISSへの搭載に問題がないかを検証する。その後、2019年までにISSへの搭載が予定されている。2019年に予定されているBatch-#4の測定試料を用いて、ISS内のMSL-EMLを用いて酸素分圧制御下での表面張力測定をおこなう予定となっている。

ISSでの微小重力環境での表面張力測定は、液滴の表面振動を計測しておこなうが、微小重力下では浮遊に必要な電磁力が必要なくなるため、電磁浮遊した液滴でも真球となり、液滴は表面張力による固有振動数で表面振動する。このため、単一の振動数を使って表面張力を求めることができるので、不確かさの小さな表面張力測定ができる。しかし、地上での電磁浮遊法では、試料浮遊に必要な電磁力が大きく液滴が真球から変形してしまう。このため、液滴の表面振動の固有周波数が振動モードにより分裂し、さらに余分な振動も発生し、わずかな振動数の変化を計測しなくてはならない合金融体の表面張力の酸素分圧依存性には不利である。地上での静電浮遊法では、液滴表面振動の固有振動のみを計測できるが、高真空が必要であり合金融体の場合には組成変化の問題があり不向きである。そこで、我々はガスジェット浮遊法による液滴表面振動計測を用いた表面張力測定技術の開発を進めている^{8,9)}。これまでガスジェット浮遊法は、浮遊液滴に表面振動を励起できなかったために、表面張力測定には適応されてこなかった。最

近、ガスジェットに音波を印加して浮遊液滴に吹き付けることで、浮遊液滴に表面振動を励起できることがわかり、この手法を用いた表面張力と粘性の測定がおこなわれ始めている。Fig.3にガスジェット浮遊法で計測したFe液滴の表面振動をフーリエ変換した結果を示す。単一の鋭いピークが観察され、液滴が固有振動数で表面振動していることが確認できる。この測定方法でFe融体の表面張力を測定し、電磁浮遊法で測定した結果と一致した結果を得ている。今後のこの方法で合金融体の表面張力測定をおこない、酸素分圧依存性を地上で確認し、測定条件等を決めて、ISSでの測定の準備を進めていく。

参考文献

- 1) S. Ozawa *et al.*, J. Appl. Phys., 109 (2010) 014902.
- 2) G.R. Belton, Metall. Trans.B, 7B (1976) 35.
- 3) S. Ozawa *et al.*, Int. J. Microgravity Sci. Appl., 33(2016)330214.
- 4) D. Matson *et al.*, Int. J. Microgravity Sci. Appl., 33(2016)330206.
- 5) J.A.V. Butler, Proc. Roy. Soc. A. 135 (1932) 348.
- 6) J. Brillo and H. Kolland, J. Materials Sci., 51 (2016) 4888.
- 7) C. Antion and D. Chatain, Surf. Sci., 10 (2007) 2232.
- 8) S. Hakamada *et al.*, Int. J. Microgravity Sci. Appl., 34 (2017) 340403.
- 9) A. Nakamura *et al.*, Int. J. Microgravity Sci. Appl., 34 (2017) 340404.