

## WG 活動報告

### 微小重力下での酸素分圧制御による金属性融体の表面張力測定

渡邊匡人（学習院大），小澤俊平（首都大），水野章敏（学習院大），日比谷孟俊（慶大），  
田川俊夫（首都大），樋口健介（JAXA），塚田隆夫（東北大）福山博之，小嶋秀和（東北大），  
田中敏宏（阪大），安田秀幸（阪大），景山大郎（DAS）石川毅彦（JAXA），H. J. Fecht, R. Wunderlich  
（ウルム大），E. Ricci（国立研究協会・エネルギー界面研），E. Arto（ジェノア大）

### WG activity report: Measurement of Oxygen Partial Pressure Dependence of Surface Tension for High Temperature

Masahito Watanabe<sup>1)</sup>, Shumpei Ozawa<sup>2)</sup>, Akitoshi Mizuno<sup>1)</sup>, Taketoshi Hibiya<sup>3)</sup>, Toshio Tagawa<sup>2)</sup>, Kensuke Higuchi<sup>4)</sup>, Takao Tsukada<sup>5)</sup>, Hiroyuki Fukuyama<sup>6)</sup>, Hidekazu Kobatake<sup>6)</sup>, Toshihiro Tanaka<sup>7)</sup>, Hideyuki Yasuda<sup>7)</sup>, Dairo Kageyama<sup>8)</sup>, Takehiko Ishikawa<sup>9)</sup>, Hans-Jürgen Fecht<sup>10)</sup>, Rainer Wunderlich<sup>10)</sup>, Enrica Ricci<sup>11)</sup>, Elisabetta Arato<sup>12)</sup>

<sup>1)</sup>Department of Physics, Gakushuin University, Mejiro, Tokyo 171-8588

<sup>2)</sup>Department of Aerospace System Engineering, Tokyo Metropolitan University, Hino, Tokyo 191-0065

<sup>3)</sup>Graduate School of System Design and Management, Keio University, Hiyoshi, Yokohama 223-8526

<sup>4)</sup>Japan Aerospace Exploration Agency (ISAS-JAXA), Sagami-hara, Kanagawa, 229-8510

<sup>5)</sup>Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, 980-8579

<sup>6)</sup>Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

<sup>7)</sup>Graduate School of Engineering, Osaka University, Yamada-oka, Suita, Osaka 565-0871

<sup>8)</sup>Diamond Air Service (DAS), Toyoyama-cho, Nishikasugai, Aichi 480-0202

<sup>9)</sup>Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), Tsukuba, Ibaraki, 305-8505

<sup>10)</sup>Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 47, D-89081 Ulm, Germany

<sup>11)</sup>INI-Genova, Istituto per l'Energetica e le Interfasi – CNR, Via de Marini, 6, 16149 Genova

<sup>12)</sup>Dipartimento di Ingegneria Ambientale, Università di Genova, 16145 Genova, Italy

E-Mail: [masahito.watanabe@gakushuin.ac.jp](mailto:masahito.watanabe@gakushuin.ac.jp)

Abstract: Microgravity conditions have advantages of measurement of surface tension and viscosity of metallic liquids by the oscillating drop method with an electromagnetic levitation (EML) device. Recently, it has been identified that dependence of surface tension on oxygen partial pressure ( $P_{O_2}$ ) must be considered for industrial application of surface tension values. Effect of  $P_{O_2}$  on surface tension would apparently change viscosity. Therefore, surface tension and viscosity must be measured simultaneously in the same atmospheric conditions. Moreover, effect of the electromagnetic force (EMF) on the surface oscillations must be clarified to obtain the ideal surface oscillation because the EMF works as the external damping force to the oscillating liquid droplets, so extensive EMF makes apparently the viscosity values large. In our working group (WG), using the parabolic flight levitation experimental facilities (PFLEX) the effects of  $P_{O_2}$  and external EMF on surface oscillation of levitated liquid droplets are systematically investigated for the precise measurements of surface tension and viscosity of high temperature liquids. In this year we performed the observation of surface oscillations of levitated liquid Cu and Ag using PFLEX on board flight experiments by G-II operated by DAS. These observations were performed under the controlled  $P_{O_2}$  conditions. In these experiments, we obtained the density, the viscosity and the surface tension values as same as reported data, and also obtained the difference of surface oscillations with the change of the  $P_{O_2}$ . On the basis of present experimental results, we discussed with European WG member in ESA-ESTEC at this December about the effect of  $P_{O_2}$  on the surface of high-temperature liquids. We agreed to make a proposal of measurement of thermophysical properties of high-temperature liquid in controlled  $P_{O_2}$  conditions for next ESA/JAXA-AO.

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

## 1. はじめに

本研究班ワーキンググループ (WG) では、これまでに金属や半導体融体などの高温融体の表面張力の測定について雰囲気酸素分圧を変化させて行う意義を、地上での測定に基づき議論してきた。この議論を基に、本年度は微小重力下において酸素分圧を制御して高温融体の表面張力を計測する方法を検討し、航空機の放物飛行による微小重力環境での測定技術を開発し実際に測定をおこなった。

高温融体の表面張力および温度係数は、結晶成長、溶接、ガスジェットエンジン用タービンプレードの精密鋳造など、自由表面を有する高温融体プロセスの熱物質輸送を数値モデリング解析により制御し、製品の品質の向上、および開発プロセスの短縮を図る上で必須である。この高温融体の表面張力および温度係数は、酸素やイオウなどの界面活性物質に敏感なことが知られているが、その測定例は少ない。そこで、汚染源から試料を遮断できる無容器方式を採用し、さらに、酸素分圧の関数として表面張力の測定をおこなうために本 WG では、電磁浮遊法を用いた液滴振動法による測定を地上実験により検討してきた。しかしながら、地上でこの方法を適用する場合には、重力とコイルからの磁気力により液滴が変形し、Cummings と Blackburn が導出した補正式[1]が必要となる。表面張力を酸素分圧を変化させながら測定する場合、補正式を使用して表面張力を算出する際に液滴形状の変形があるとモード特定が困難となり、液滴形が真球となる微小重力環境の利用が必須であることが WG 内での議論で結論された[2]。しかし、ヨーロッパ宇宙機関 (ESA) が国際宇宙ステーションで運用する電磁浮遊装置 MSL-EML (Materials Science Laboratories Electromagnetic Levitator) においては雰囲気酸素分圧の制御が現状では不可能である。そこで、酸素分圧を制御しつつ微小重力状態を利用する表面張力測定の手段として、JAXA が開発した、電磁浮遊炉 PFLEX (Parabolic Flight Levitation Experimental Facilities) を航空機に搭載し、微小重力下において液滴振動法により表面張力、粘性、密度の計測をおこなえるようにした[3]。さらに、雰囲気酸素分圧を制御できるように、ガスボンベからチャンバへのガス経路の整備とチャンバからの排気ガス経路中に酸素濃度計を設置した。また、低酸素分圧環境を得るために還元雰囲気中で測定するため、3% $\text{H}_2$ ガスを混入した Ar ガスを航空機へ搭載した。このガスの搭載のため、Ar+3% $\text{H}_2$ ガスの燃焼試験をおこない、Ar+3% $\text{H}_2$ ガスが可燃性ガスに該当しないことを確認し、還元雰囲気中での液滴振動測定がおこ

なえるよう準備をし、微小重力下において酸素分圧を制御した液滴振動計測実験をおこなうことに成功した。微小重力環境下において雰囲気酸素分圧制御の下で液滴振動計測した例はなく、今回初めて測定結果を得ることができた。

本報告では、還元ガスによる雰囲気酸素分圧制御の方法と、雰囲気酸素分圧を変化させて地上において測定した Ag 融体の表面張力の結果を紹介する。さらに、航空機の放物線飛行による微小重力環境下における酸素分圧制御条件で測定した Cu と Ag 融体の表面張力と粘度の測定例についても紹介する。それぞれの研究の詳細は、小澤らの別稿 [5,6] にて報告する。最後に、2008 年 12 月にオランダ Noordwijk, ESA-ESTEC において開催された International Topical Team Meeting において、本 WG の成果を紹介し、今後 ISS での MSL-EML での実験においても雰囲気酸素分圧制御あるいは酸素分圧モニターの重要かつ必要性を議論した。この Meeting での議論の内容と今後の展開についてコメントする。

## 2. 還元ガスによる雰囲気酸素分圧制御

本研究では、純度 6N の Ar/He ガス( $\text{O}_2$  含有量  $< 0.1\text{ppm}$ )および Ar-3% $\text{O}_2$  混合ガスによって、測定中の雰囲気酸素分圧を  $1 \times 10^2$  Pa に制御するとともに、雰囲気酸素分圧を出来るだけ小さくするために、Ar-5% $\text{H}_2$  ガスおよび He-5% $\text{H}_2$  を利用した。還元ガスを用いた場合、雰囲気酸素分圧は以下の化学平衡によって決定されるため、試料温度によって雰囲気酸素分圧が変化する。また当然、ガス中に含まれる水分量によっても、雰囲気酸素分圧が変化する。用いた Ar-5% $\text{H}_2$  ガスおよび He-5% $\text{H}_2$  ガスによって達成される、雰囲気酸素分圧と温度の関係を先に明らかにする必要がある。本研究で用いた Ar-5% $\text{H}_2$  ガスおよび He-5% $\text{H}_2$  中に含まれる  $\text{H}_2\text{O}$  は 2.6 ppm であった。流れによって供給されるガス中に含まれる  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  の量が常に一定であると仮定して計算すると、液滴表面における酸素分圧と温度の関係は Fig. 1 のようになる。本研究では、還元ガス雰囲気において、およそ 1220 K から 1750 K での測定を行ったが、これらの測定では、雰囲気酸素分圧がおおよそ  $10^{-19}$  Pa から  $10^{-12}$  Pa まで変化することが分かった。なお、ガス出口に設置された酸素センサはおおよそ 1000K に保持されており、それによって測定した還元ガスの酸素分圧は、およそ  $10^{-23}$  Pa で、理論計算と良い一致を示した。

### 3. 液滴振動法により測定した Ag 融体の表面張力の酸素分圧依存性

Fig. 1 に  $1 \times 10^2$  Pa の雰囲気酸素分圧および Ar-5% H<sub>2</sub>, He-5% H<sub>2</sub> ガス中で測定した Ag 融体の表面張力値を示す [4]. 各測定点のエラーバーは GUM (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement) に基づいて決定した測定の不確かさである. 還元雰囲気中では, 融点以下に過冷却したおよそ 1219 K から 1734 K の 500 K 以上の広い温度範囲で測定することに成功した. この場合の表面張力値の温度依存性  $\sigma(T)$ は,

$$\sigma(T) = 984 - 0.298 \times (T - 1234) \quad \text{mN/m}$$

であった. この融点での表面張力値は, これまでに報告された値よりも, 高い値を示している. 表面張力測定に関する研究では, 新しいデータほど報告値が高くなる傾向がしばしば見られ, これは材料の純度の向上や, 不純物混入についての考慮がされてきているためと考えられる. 本研究で用いた電磁浮遊法では, 液滴の基板からの不純物混入が完全に回避されており, 従来よりも銀融体本来の表面張力値に近づいていると考えられる. 一方, 雰囲気酸素分圧が  $1 \times 10^2$  Pa の場合, 1350 K から 1521 K までの測定を行う事が出来た. この場合, 表面張力値の温度依存性  $\sigma(T)$ は,

$$\sigma(T) = 698 + 0.546 \times (T - 1234) \quad \text{mN/m}$$

であった. 融点での表面張力値を比べると, 雰囲気酸素分圧が,  $1 \times 10^2$  Pa では, 還元ガス雰囲気のものに比べて, およそ 200mN/m 程度小さくなっていることがわかる. また表面張力・温度係数が, 正の値から負の値に変化した. このような, 雰囲気酸素分圧の増加に伴う, 表面張力値の低下や, その温度係数の減少傾向は, Ag 融体だけでなく SUS304 などの高温融体においても観測できている.

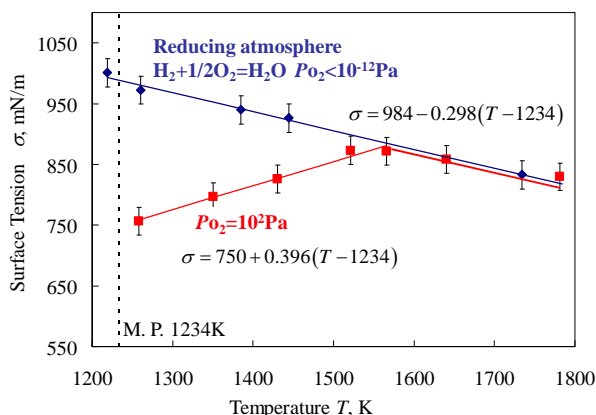


Fig.1 Temperature dependence of surface tension of Ag melt with different  $P_{O_2}$ .

このように高温融体の表面張力は, 温度とともに酸素分圧にも大きく依存するため, Fig.2 に示すような温度と酸素分圧に対して測定をおこなわなければならないことを改めて明らかにすることができた. このような測定値が, 溶接やキャスティングの現場での数値シミュレーションに役立つわけであり, 今後他の物質の融体についても測定をおこなっていく必要がある. しかし, 前述したように地上では浮遊のための強い電磁力が印加されており, Cummings と Blackburn が導出した補正式[1]を用いて表面張力値を算出する必要がある. しかし, 液滴変形と補正式の関係が不明であるため, 微小重力環境において真球形状での測定をおこない, 地上の計測値の検討をおこなわなければならない.

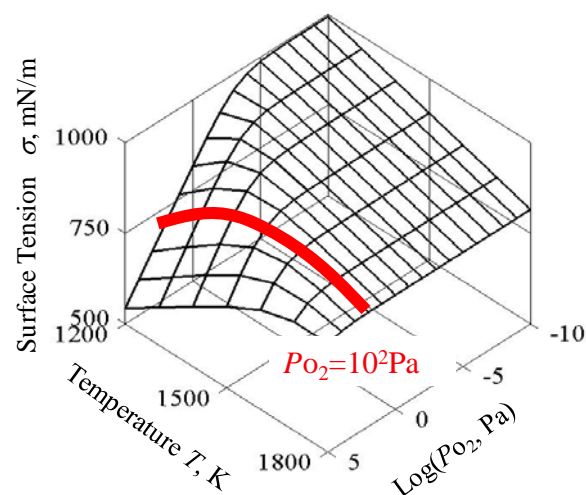
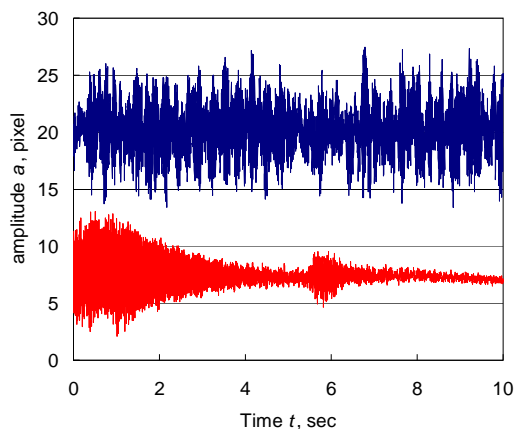


Fig.2 3D plot of temperature and  $P_{O_2}$  dependence of surface tension of Ag melts.

### 4. 微小重力環境下で測定した Cu 融体の表面振動の酸素分圧依存性

航空機(G-II)に Ar-3% H<sub>2</sub> と純 Ar ガスを搭載し, PFLEX を用いて Cu と Ag 融体の表面振動計測をおこなった. Cu 融体について, 微小重力下で Ar-3% H<sub>2</sub> 雰囲気中で計測した液滴表面振動の様子を, 地上で計測した結果と併せて Fig.2 に示す. これから, 微小重力下において表面振動が減衰することと, パルス電流を加えることで液滴振動を励起できることが確認された. この表面振動の減衰から求めた Cu 融体の 1650K での粘度は 3.3mPa・s で文献値と同程度の値が得られた. これから, 微小重力下での粘性計測が可能であることが確認された. さらに, 今回 Ar 雰囲気中で Cu 融体の表面振動の減衰を計測すると, Ar-3% H<sub>2</sub> の場合と比べると同じ温度でも約 1.5-1.8 大きく粘度が算出されることもわかった. これは, 酸素分圧の高い状況では表面張

力が変化するため、見かけ上粘度が酸素分圧依存を示すようになってしまうと考えられる。従って、今後は粘性計測においても雰囲気酸素分圧を制御した環境で測定する必要があることを明らかにした。

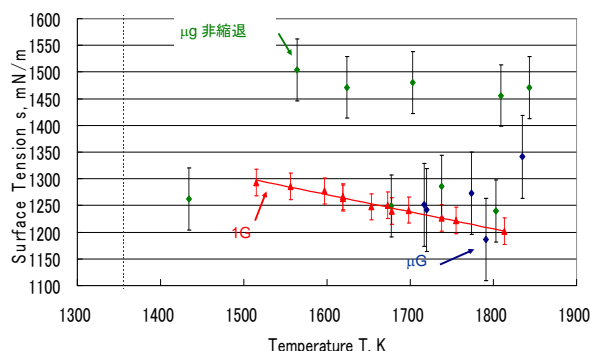


**Fig.3 Surface oscillations Cu melts under microgravity and terrestrial conditions.**

最後に、この表面振動から得た表面張力の温度依存性を Fig.3 に示す。これから、地上での雰囲気中で計測した値とほぼ同じ表面張力の温度依存性となっていることがわかる。微小重力下での結果のばらつきが大きいことと、エラーバーが大きいことは、PFLEX では試料の回収ができておらず試料の質量変化が考慮できていないためである。この微小重力で計測した表面張力値は、Fig.2 に示した表面振動をフーリエ変換した際に単一の振動数ピークが得られた場合について求めた結果である。一方、微小重力下においても単一の振動数ピークとならず複数のピークが現れる場合があり、この場合に表面張力を求めると、地上で計測した場合と異なることもわかった。この複数ピークが現れる原因はいくつか考えられるが、今回の場合には液滴の変形が主な原因として考えられ、高周波コイルの形状の改良や浮遊位置の調整などが今後必要であると考えられる。

## 7. 研究班ワーキンググループ会合

本年度の地上と微小重力環境下での酸素分圧制御下での表面張力測定と液滴振動計測をおこなった結果を、12月10日に ESA-ESTEC において International Topical Team Meeting において報告し、本 WG のヨーロッパメンバーおよび ESA, DLR のメンバーと議論した。この結果、MSL-EML における液滴振動法での熱物性計測において、雰囲気酸素分圧制御または酸素分圧モニターが重要であることを共通に認識した。



**Fig.4 Temperature dependence of surface tension of Cu melts under terrestrial and microgravity conditions in Ar-3% $H_2$  atmosphere ( $P_{O_2} < 10^{-12}$  Pa).**

この議論をもとに、次回 ESA/JAXA-AO に向けて MSL-EML における酸素分圧モニターの方法を検討し、ISS での測定を提案することとした。また、国内の WG 会合を 2009 年 2 月中旬に 2 回行い、今後の ISS での計測実験へ向けて日本側の準備を進めていく。

## 謝辞

本研究は、宇宙環境利用科学委員会研究班ワーキンググループの活動として実施されたものである。一部のデータは、JST 先端計測分析技術・機器開発事業「高度ものづくり支援—超高温熱物性計測システムの開発」（代表者：東北大学 福山博之教授）の成果である。また、一部は文部科学省科学研究費 19560747 によって補助されており、ここに感謝の意を表します。

## 【参考文献】

- [1] D. L. Cummings and D. A. Blackburn: J. Fluid Mech. 224(1991)395-416. L. Rayleigh, Proc. R. Soc. 29 (1879) 71-97.
- [2] 日比谷ら, 宇宙利用シンポジウム (第 24 回) プロシーディングス 24 (2008)17-20.
- [3] 渡邊ら, 宇宙利用シンポジウム (第 24 回) プロシーディングス 24(2008)43-46.
- [4] 諸星ら, 日本金属学会誌, 72(2008)708-713.
- [5] 小澤ら, 宇宙利用シンポジウム (第 25 回) 講演 M13 “微小重力環境下における雰囲気酸素分圧依存性を考慮した表面張力測定技術の開発”.
- [6] 小澤ら, 宇宙利用シンポジウム (第 25 回) 講演 M14 “電磁浮遊法による雰囲気酸素分圧依存性を考慮した高温融体の表面張力測定”.