

## 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

日比谷孟俊（慶大），小澤俊平，尺長憲昭，江田拓朗，諸星圭祐，田川俊夫（首都大），渡邊匡人，水野章敏，安達正芳，青柳智勇（学習院大），樋口健介（JAXA），塚田隆夫（阪府大），福山博之，小島秀和（東北大），安田秀幸（阪大），景山大郎（DAS）、ハンス-ユルゲン フェヒト，ライナー ヴンダリヒ（ウルム大学），エンリカ リッチ（国立研究協会・エネルギー界面研），エリザベッタ アラート（ジェノア大）

### Measurement of Oxygen Partial Pressure Dependence of Surface Tension for High Temperature Melts under Microgravity

Taketoshi Hibiya<sup>1</sup>, Shumpei Ozawa<sup>2</sup>, Noriaki Takenaga<sup>2</sup>, Takuro Koda<sup>2</sup>, Keisuke Morohoshi<sup>2</sup>, Toshio Tagawa<sup>2</sup>, Masahito Watanabe<sup>3</sup>, Toshiaki Mizuno<sup>3</sup>, Masayoshi Adachi<sup>3</sup>, Tomoo Aoyagi<sup>3</sup>, Kensuke Higuchi<sup>4</sup>, Takao Tsukada<sup>5</sup>, Hiroyuki Fukuyama<sup>6</sup>, Hidekazu Kobatake<sup>6</sup>, Hideyuki Yasuda<sup>7</sup>, Dairo Kageyama<sup>8</sup>, Hans-Jürgen Fecht<sup>9</sup>, Rainer Wunderlich<sup>9</sup>, Enrica Ricci<sup>10</sup>, Elizabetta Arato<sup>11</sup>  
Hiroyuki Fukuyama<sup>3</sup>, Hidekazu Kobatake<sup>3</sup>, Takao Tsukada<sup>4</sup>, Hideyuki Yasuda<sup>5</sup>, Dairo Kageyama<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Keio University, Mita, Minato-ku, Tokyo 108-8345

<sup>2</sup>Tokyo Metropolitan University, Asahigaoka, Hino, Tokyo 191-0065

<sup>3</sup>Gakushuin University, Mejiro, Toshima-ku, Tokyo 171-8588

<sup>4</sup>ISAS-JAXA, Sagami-hara, Kanagawa 229-8510

<sup>5</sup>Osaka Prefecture University, Naka-ku, Sakai, Osaka 599-8531

<sup>6</sup>Tohoku University, Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

<sup>7</sup>Osaka University, Yamada-oka, Suita, Osaka 565-0871

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

<sup>9</sup>Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 47, D-89081 Ulm, Germany

<sup>10</sup>IENI-Genova, Istituto per l'Energetica e le Interfasi – CNR, Via de Marini, 6, 16149 Genova

<sup>11</sup>Dipartimento di Ingegneria Ambientale, Università di Genova, 16145 Genova, Italy

E-Mail: t.hibiya@sdm.keio.ac.jp

**Abstract:** It is significant to measure surface tension and its temperature dependence under microgravity in an ambient atmosphere with various oxygen partial pressures as a function of temperature, from the view point of both industry application and science of high temperature melts.

Measurement will be carried out using the electromagnetic levitator on board the Gulfstream.

**Keywords:** Surface tension, oxygen partial pressure, electromagnetic levitator, Adsorption

#### 1. はじめに

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により解明し、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。金属や半導体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[1,2]。したがって、測定は、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行われなければならない。しかし、その例は少ない。また、測定値の「不確かさ」を低減するためには、測定温度を過冷却域に広げられることが望ましい。

この要件を満たす測定手段として、現状では、電磁浮遊法による液滴振動法が唯一の方法である。液

滴振動法は、液滴が真球とすれば  $l=2$  モードに着目すれば、Rayleigh の式で示すことができる[3]。

$$\sigma = \frac{3}{8} \pi \nu^2 M \quad (1)$$

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、測定の対象となる  $l=2$  モードの周波数は  $m=0$ ,  $m=\pm 1$  および  $m=\pm 2$  振動の 5 つに分裂する。このためには、Cummings と Blackburn が導出した補正式 (式 2) が必要となる[4]。この問題の解決には、液滴の平衡形が真球となる微小重力状態の利用が有効である。本報告の筆者の一人は、1994 年に NASA KC-135 の放物線飛行を利用して、シリコン融液の微小重力下での浮遊溶融に世界で最初に成功している[5]。

$$v_R^2 = \frac{1}{5} \sum_{m=2}^2 v_{2,m}^2 - v_i^2 \left\{ 1.9 - 1.2 \left( \frac{z_0}{a} \right)^2 \right\} \quad (2)$$

$$z_0 = \frac{g}{8\pi^2 v_i^2}, \quad a = \sqrt[3]{\frac{3M}{4\rho\pi}}$$

また、国際テーマ公募にヨーロッパの研究者らと共に応募し、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 を利用した半導体融体の熱物性測定の提案 SEMITHERM が、採用されている[6]. しかしながら、MSL-EM においては雰囲気酸素分圧の制御が不可能である[7]. 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 を航空機に搭載し実験に供することは、液滴の浮遊時間は 20 秒と少ないものの、貴重な機会を提供することになる.

本報告では、雰囲気酸素分圧を変化させて表面張力の測定を行う意義を、溶接プールを例に紹介し、当研究班ワーキンググループで行った地上での測定例を紹介する. 測定技術を開発するために実施された放物線飛行による Cu 融液における表面張力と粘

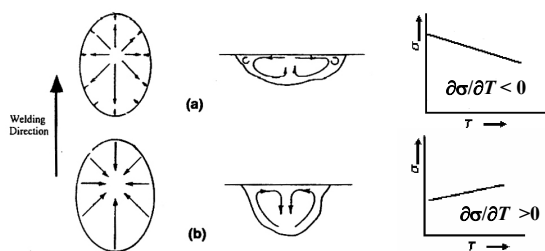


図 1 溶接プールにおけるマランゴニ対流, 形状 (溶接性) に及ぼす表面張力温度係数の効果: (a)  $\sigma/\partial T < 0$ , (b)  $\sigma/\partial T > 0$  [1].

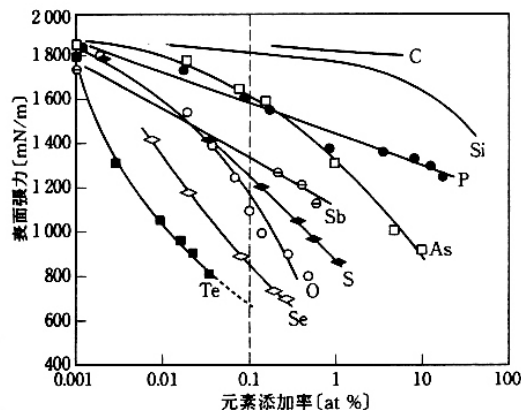


図 2 界面活性元素が Fe の表面張力に及ぼす効果.

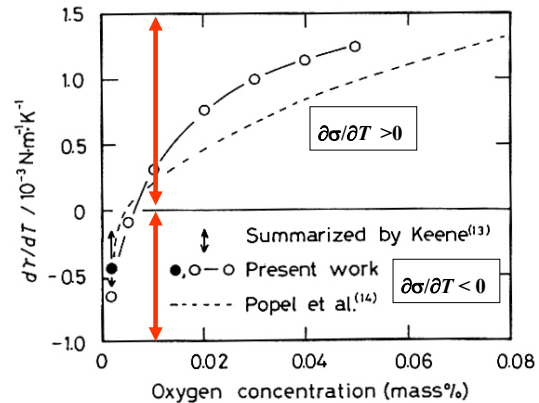


図 3 Fe の表面張力温度係数に及ぼす酸素濃度の効果 [8].

度の測定例に触れる. また、微小重力の代替手段として検討を行った、静磁場を重畳した電磁浮遊法による測定法の検討結果についても紹介する. 雰囲気酸素分圧の関数としての表面張力が、表面過剰酸素吸着量によって支配されるものであることを述べ、最後に、わが国で実施している放物線飛行が、外国のものとは比べ、研究に相応しい運用のされ方がされていることについてコメントする.

## 2. 溶接プールにおけるマランゴニ効果

図 1 に、溶接プールにおける、マランゴニ対流の方向およびプール形状 (溶接性) と表面張力温度係数との関係を示す[1]. この現象は、図 2 に示すように、金属性融体の表面張力が、酸素などの界面活性物質に極めて敏感であり、図 3 示すように、融液中の酸素量に応じて、温度係数が負から正へ変化するからである[8].

## 3. 地上における測定実験

図 4 に、本ワーキンググループ活動の一環として、熔融 Si 試料を用いて様々な雰囲気酸素分圧のもとで、電磁浮遊法により測定した表面張力の値を示す. 併せて、これまでに電磁浮遊法で測定された値[9]と、静滴法により、酸素分圧の関数として測定された値を示す[10]. 静滴法で測定した値と比べ、過冷却域を含む測定が可能となっていることが特徴である. 電磁浮遊法の場合には、測定可能な最低温度が、酸素分圧に依存している (図中★マークで示した). このことは、電磁浮遊法で測定されたシリコン融液が酸化される条件[11]と、傾向が一致しており、測定が不可能になることが、表面における酸化膜の生成によるものであると解釈できる.

図 5 は、SUS 304 ステンレス鋼融体の表面張力を、2 種類の酸素分圧のもとで、電磁浮遊法により測定した例である. 酸素分圧が  $P_{O_2} = 10^{-28}$  MPa の場合には、

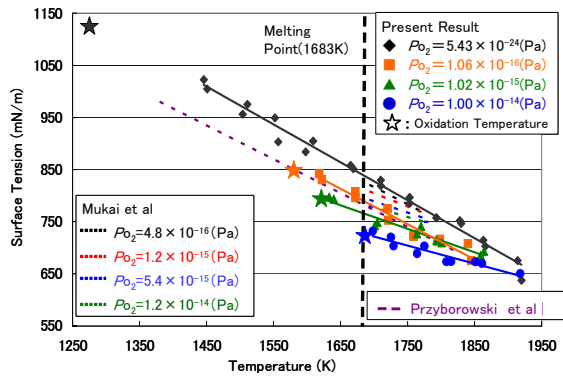


図4 電磁浮遊による液滴振動法により測定されたシリコン融液の表面張力。Przyborowski et al. [9] および Mukai et al [10]の報告値も併せて示す。

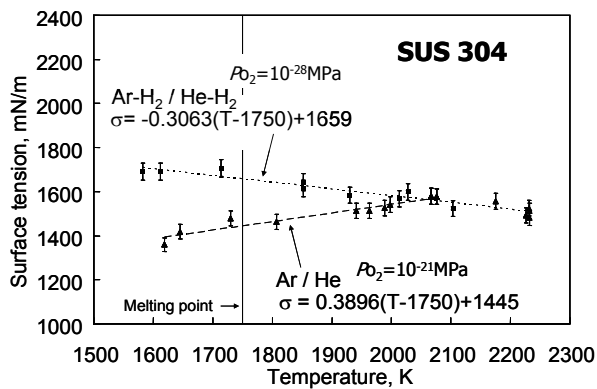


図5 溶融 SUS 304 ステンレス鋼における表面張力の酸素分圧依存性。10<sup>-21</sup>MPa の場合には、「へ」の字」型を示すことに注目されたい。

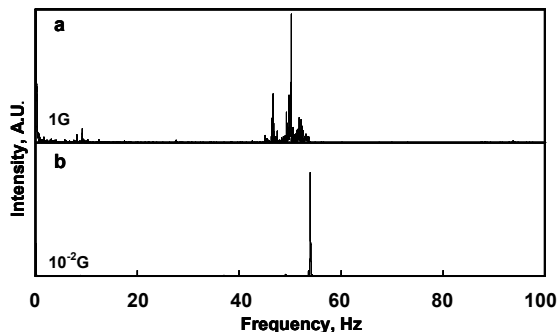


図6 溶融 Cu の液滴振動における周波数解析：(a) 地上，(b) 10<sup>-2</sup>G.

全測定温度範囲において表面張力温度係数は負 ( $\sigma/\partial T < 0$ ) であった。一方、 $P_{O_2}=10^{-21}$ MPa の場合には、低温では正 ( $\sigma/\partial T > 0$ ) であり、2070K 以上では負であった。このことは、低温の融液表面に吸着していた酸素が、温度の上昇と共に脱着してゆき、2070K 付近において融液表面には酸素吸着が存在しなくなることを示している。

#### 4. 融体表面の酸素吸着

融体表面の過剰酸素吸着  $\Gamma_0$  は、Gibbs の吸着等温式により記述できる (式3)。

$$\Gamma_0 = -2 (1/RT) (\sigma/\partial \ln P_{O_2}) \quad (3)$$

ここで  $R$  および  $T$  はガス定数と温度である。ところで、金属融体表面の過剰酸素吸着量は、金属の種類によらず、ほぼ、同じオーダーである。Si の場合は、 $\Gamma_0 = 2.1 \times 10^{-6}$  mole/m<sup>2</sup> であり、表面における Si と O とのモル比は SiO<sub>0.1</sub> と書ける[12]。この時の溶解酸素濃度は、 $C_0 = 0.001$  mass % 程度である。一方、Fe における酸素溶解度は 0.1 mass% 程度であり、Si の場合に比べて 100 倍ほど大きい。表面の過剰酸素吸着量は  $\Gamma_0 = 2.1 \times 10^{-5}$  mole/m<sup>2</sup> であり[8]、Si と比べた場合、10 倍であり、溶解度が高いからと言って必ずしも過剰吸着酸素量が多いわけではない。酸素溶解度が極めて高い Ag の場合でも、Ag と O との組成比は Ag<sub>3</sub>O と見積もられている[13]。表面吸着層の組成は、Yoshikawa et al. が指摘するように[14]、化合物における組成比に近いものと想像される。金属融体の表面張力を、様々な金属に対して測定することにより、表面過剰酸素吸着量と酸素溶解度との関係、さらに、表面での吸着のモデルの解明という科学的側面からも研究が進むであろう。

#### 5. 微小重力下での測定：表面張力および粘度

2007年9月において、学習院大学、首都大学東京、慶應大学の合同チームによって、Gulfstream II に搭載された電磁浮遊装置 PFLEX を用いて、Cu および Ag 融体の表面張力測定と粘度の測定が試みられた[15]。図5に示すように、微小重力環境下では、表面の振動は縮退し、1本の周波数が観測されたのに対し、地上では複数の周波数ピークが認められた。コイル入力小さくて済む微小重力環境下では、液滴の振動は減衰することが確認でき、これより、粘度の測定も可能となっている。

#### 6. わが国の航空機実験の特徴

2007年9月の航空機実験の初日において、2G のフェーズにおいて試料が落下することが生じ、浮遊を成功させることが殆どなかった。フライト終了後にビデオを丁寧に観察したところ、機種引上げ時の加

速度を 1.5G とすれば試料の落下が防げると予測された。briefing において機種引上げを 1.5G で行いたい旨、提案した。乗り合いの研究チーム（岐阜大高橋准教授）からの協力も得、機長ならびに副操縦士からも了解が得られたので、この条件での機種上げを実施し、データ取得に成功した。

国際トピカルチームの会合で、DAS の景山機長から報告があったように[16]、NASA や ESA の航空機実験の場合には、10 以上のチームが同時に乗り込み、パイロットによる実験準備確認のメッセージもなく、連続して複数回のダイブが行われる。一方、日本の場合には、機長による準備確認の合図によりスタートする、さらに、 $10^{-2}G$  以外にも、 $10^{-1}G$  なども作れる。まさに、重力加速度が可変となることを実感でき、利用できる。研究者とパイロットとのきめ細かな打ち合わせによる実験の実施は、外国にはない、わが国の航空機実験の特徴である。

## 7. 研究班ワーキンググループ会合

本年度の活動を総括し、来年度の方針を確認するために、2月29日に開催の予定である。表面張力の酸素分圧依存性測定から、表面の吸着モデルを議論するために、メンバーを増強する予定である。秋に予定されている航空機実験に関して、雰囲気制御用のガスの搭載を検討する。

2011年に国際宇宙ステーション・ヨーロッパ・モジュール Columbus で実施予定の SEMITHERM 計画について、実施時期の確認と日本側の体勢見直しについて議論する予定である。当初の計画に挙げられていた Si に代わって、SiGe を試料とすることがヨーロッパ側から提案された。この見直しの際にメンバーの交替も議論の対象となっているので、日本側メンバーの追加を申請中である。

## 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、「知的基盤創成・利用推進研究開発事業」制度の一環として、NEDO からダイフク・アルバック・ソフトウェアを通じて委託された「溶接設計支援システム用データベース構築の調査研究及び研究開発等」の成果である。また、一部は文部科学省科学研究費16360377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. C. A. Heiple and J. R. Roper: *Welding J.*, **61**, 975 (1982).
2. K. C. Mills, B. J. Keene, R. F. Brooks and A. Shirali: *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **356**, 911 (1998).
3. Lord Rayleigh: *Proc. Royal Soc. London*, **29**, 71 (1879).
4. D. L. Cummings and D. A. Blackburn: *J. Fluid Mech.* **224**, 395 (1991).
5. T. Hibiya and S. Nakamura: *Int. J. Thermophys.*, **17**, 1191 (1996).
6. K. Samwer, PROPOSAL APPLICATION in response to the International Announcement of Opportunity for Microgravity Research, "Investigation of thermophysical properties of liquid semiconductors in the melt and in the undercooled state under microgravity (SEMITHERM)".
7. Minutes for IAO Meeting, ESTEC, Nov. 2002.
8. N. Takiuchi, T. Taniguchi, Y. Tanaka, N. Shinozaki and K. Mukai: *J. Jpn. Inst. Metals*, **55**, 180 (1991). (in Japanese).
9. M. Przyborowski, T. Hibiya, M. Eguchi, I. Egrý: *J. Crystal Growth*, **151**, 60 (1995).
10. K. Mukai, Z. Yuan, K. Nogi and T. Hibiya: *ISIJ International*, **40**, S148 (2000).
11. T. Hibiya, S. Hokama, Y. Koike, M. Rinno, H. Kawamura, H. Fukuyama, K. Higuchi and M. Watanabe: *Scrip. Mat.*, **54** 695 (2006).
12. T. Hibiya, S. Nakamura, K. Mukai, Z.-G. Niu, N. Imaishi, S. Nishizawa, S. Yoda and M. Koyama: *Phil. Trans. Royal Soc. London, A*, **356**, 899 (1998).
13. R. Sangiorgi, M. L. Muolo and A. Passerone: *Acta Metall.*, **30**, 1597 (1982).
14. T. Yoshikawa, K. Yamamoto, T. Tanaka and K. Morita: *J. High Temp. Soc.*, **32**, 289 (2006). (in Japanese).
15. 渡辺匡人, 小澤俊平, 安達正芳, 尺長憲明, 青智勇, 水野章敏, 重政岳, 渋谷龍一, 大久保倫久, 樋口健介, 日比谷孟俊: 宇宙利用シンポジウム, 2008.1.17-18, 日本科学未来館.
16. D. Kageyama: 2nd ESA-JAXA International Topical Team Meeting: Thermophysical Properties of Liquids, Oct. 21, 2007, Nara.