

航空機による微小重力実験  
精製処理を施した材料と容器の  
濡れ挙動観察 (その2)

Effect of Refining Treatment on  
Sample/Container Wetting Behavior -Part 2-

依田 真一 <sup>(1)</sup>	石倉 精三 <sup>(2)</sup>	井村 貞治 <sup>(2)</sup>
Shinichi YODA	Seizo ISHIKURA	Sadaji IMURA
成田 健 <sup>(3)</sup>	北村 英男 <sup>(3)</sup>	佐平 健彰 <sup>(3)</sup>
Takeshi NARITA	Hideo KITAMURA	Kensho SAHTRA

- (1) 宇宙開発事業団  
National Space Development Agency of Japan
- (2) (財) 宇宙環境利用推進センター  
Japan Space Utilization Promotion Center
- (3) 三菱マテリアル (株)  
Mitsubishi Materials Corporation

ABSTRACT

A Sample/Container wettability is an important factor for material processing, especially in microgravity ( $\mu$ -g) environment, to get high purity and high quality materials. The effect of refining treatment of Sn, Ge and GaSb samples on wettability to SiO<sub>2</sub> container was investigated both in 1-g and  $\mu$ -g environment. The treatments were heating in vacuum, heating in H<sub>2</sub> gas and heating/melting in Cl<sub>2</sub> gas atmosphere. The Sample/Container wetting behavior was changed for each kind of refining treatments. (1) The heating/melting in Cl<sub>2</sub> gas atmosphere was effective to improve the wettability to SiO<sub>2</sub> container for Sn sample. (2) The Sample/Container wettability was related to the thickness of the surface oxide layers for Sn sample. (3) The heating in H<sub>2</sub> gas atmosphere was effective to improve the wettability for Ge and GaSb samples.

1. 緒言

宇宙ステーション等の微小重力環境下における材料実験では高品質結晶、均一組成合金および超高純度材料の製造等が期待されている。しかしながら、微小重力環境においては、濡れを代表とする材料と容器の界面現象がより顕在化するため、材料と容器の適合性を評価し、改善することが必要であることがこれまでの宇宙実験で明らかにされている。した

がって、材料と容器との物理的または化学的相互作用の少ない濡れ難い条件を検討し、把握することが、実験技術上重要な課題となっている。宇宙開発事業団では現在、JEMで行われる宇宙実験に資する事を目標とした共通実験技術の開発を行っている。この技術開発の中で材料と容器の適合性のうち、濡れ性の評価および改善（材料と容器を濡れ難くすること）技術の開発が進められている。本技術についてはこれまでに地上実験による濡れ性改善試験と航空機実験（その1）および（その2）による微小重力環境における精製処理を施した材料と容器の濡れ挙動観察を実施してきた。その結果、これまでに真空加熱処理、水素還元処理およびハロゲンガス処理といった精製処理を行うことによって材料と容器の濡れ挙動が変化することが明らかになった<sup>(1)(2)(3)(4)</sup>。これらの結果を踏まえ、濡れ性改善の最適条件を検討するための地上実験を行い、平成4年5月に航空機実験（その3）を実施した。本報では、この航空機による微小重力実験およびそのために行った地上実験の結果について報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験材料および容器

実験材料として低融点金属材料のSn、半導体材料のGeおよびGaSbを選んだ。これらの材料の純度は、Snについては5Nであり、GeとGaSbについては半導体グレードのものを使用した。これらの材料の中、Snは前回、前々回の航空機実験においても取り上げており、精製処理の違いによる濡れ挙動の違いも観察しているが、GeとGaSbは今までに精製処理の違いによる濡れ挙動の違いを系統的には観察していないことから選定した。容器としては石英管をアンプル状に加工したものをを用いた。使用した石英管は半導体用等に用いられる高純度品（東芝セラミックス製T-1030）である。

### 2.2 精製処理

材料と容器の濡れ性を改善するための精製処理として真空加熱処理、水素還元処理およびハロゲンガス処理を行った。これらの精製処理の手順は基本的には前報<sup>(2)</sup>と同一であるが、精製処理の最適条件を検討するためにガス分圧、処理時間等を変化させた試料も製作した。また、濡れ性改善効果を確認するための比較材として、精製処理を施さずに石英アンプル中に材料を真空封入した試料（無処理材）も製作した。表1に実験材料と施した精製処理条件を、図1に精製処理装置の模式図を示す。

### 2.3 材料と容器の濡れ挙動の観察

前項の手順により製作した試料の濡れ挙動を観察するために溶解凝固実験を行った。図2に地上および航空機実験に用いた溶解および観察、記録システムを示す。材料と容器の濡れ挙動は、電気炉内に挿入した実験試料を炉芯管の両端に設けた石英窓を通して水平方向から観察した。

本実験で用いた実験システムでは材料と容器の間の接触角の測定は困難である。そこで本研究では濡れ性の相対的な優劣の評価として図3に示したように材料融液の表面形状を半径Rの球体の一部と仮定し、石英アンプルの半径rと湯面の盛り上がりhとの比 $h/r$ の比較によって行った。

表1 実験材料と精製処理条件

Table 1 Materials used in this study and conditions of refining treatments.  
容器:石英

材料	精製処理	処理温度(°C)	ガス分圧(torr)	処理時間(min)	溶解温度(°C)
Sn	真空加熱	150	<10 <sup>-5</sup>	30	300
	水素還元	200	30、300	10~120	300
	ハロゲンガス	300	30、50、100、150	5~90	300
Ge	真空加熱	500	<10 <sup>-5</sup>	30	1000
	水素還元	600	300	30	1000
	ハロゲンガス	600	100	30	1000
GaSb	真空加熱	250、500	<10 <sup>-5</sup>	30、60	1000
	水素還元	600	30、300	10、60	1000
	ハロゲンガス	600	100	30	1000

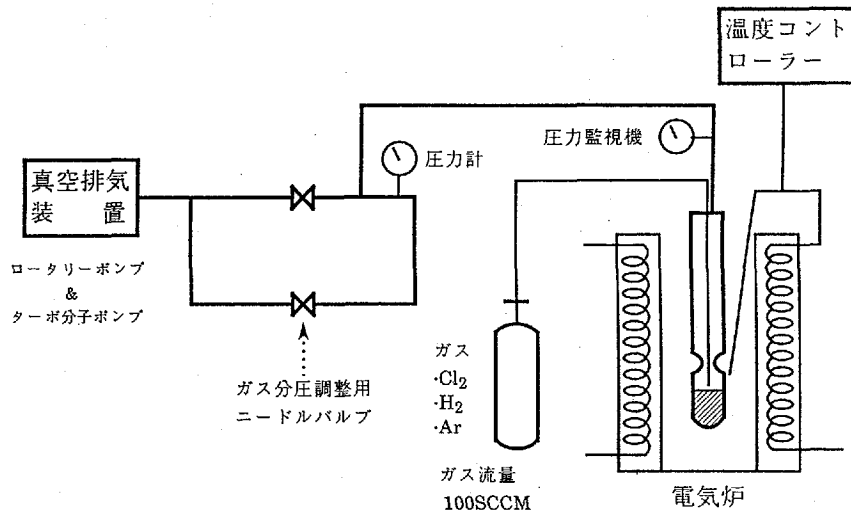


図1 精製処理装置の模式図

Fig. 1 Schematic diagram of refining treatment apparatus.

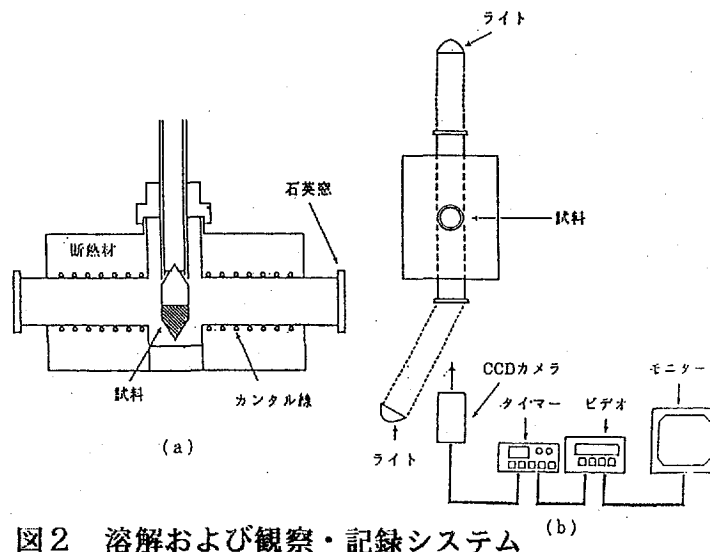
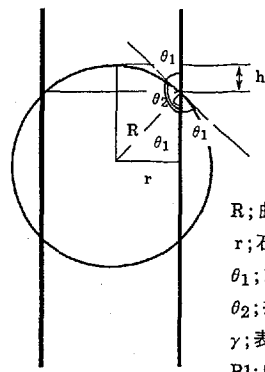


図2 溶解および観察・記録システム (b)

Fig. 2 Schematic diagram of recording system for investigation of wetting behavior.



実験試料モデル (断面)

- R; 曲率半径
- r; 石英アンブル半径
- $\theta_1$ ; 180-接触角
- $\theta_2$ ; 接触角
- $\gamma$ ; 表面張力
- P1; 内圧
- P2; 雰囲気圧力

微小重力下において、湯面の断面形状を円の一部と仮定する。

$$\begin{aligned} \cos \theta_1 &= r/R \\ \Delta P &= P1 - P2 \\ \Delta P &= 2\gamma/R \\ g &\text{が変わると} \Delta P \text{が変わるので見かけ上接触角が} \\ &\text{変わると考えられる。} \end{aligned}$$

また、 $h$ は $R(1 - \sin \theta_1)$ なので $h/r$ は以下の式で表される。

$$\begin{aligned} h/r &= (1 - \sin \theta_1) / \cos \theta_1 \\ &= (1 - \sin(180 - \theta_2)) / \cos(180 - \theta_2) \\ &= (1 - \sin \theta_2) / \cos \theta_2 \end{aligned}$$

よって $h/r$ と接触角 $\theta_2$ とは1対1に対応する。

図3 濡れ性評価方法

Fig. 1 The assessment for wettability.

### 3. 結果および考察

#### 3.1 Sn

図4にSnのハロゲンガス処理時のCl<sub>2</sub>ガス分圧および処理時間が石英容器に対する濡れ性 ( $h/r$ ) に与える効果を示す。無処理材の $h/r$ が $\sim 0.1$ と小さいのに対し、ハロゲンガス処理を施した試料はガス分圧の大小や処理時間の長短に関わり無く0.3以上の $h/r$ を示しており、濡れ性の改善効果が大きいことがわかる。一方、水素還元処理の場合は処理時のH<sub>2</sub>ガス分圧および時間を種々変化させてみた場合も、 $h/r$ の値は $\sim 0.1$ であり無処理材の場合とほとんど変わりがなかった。

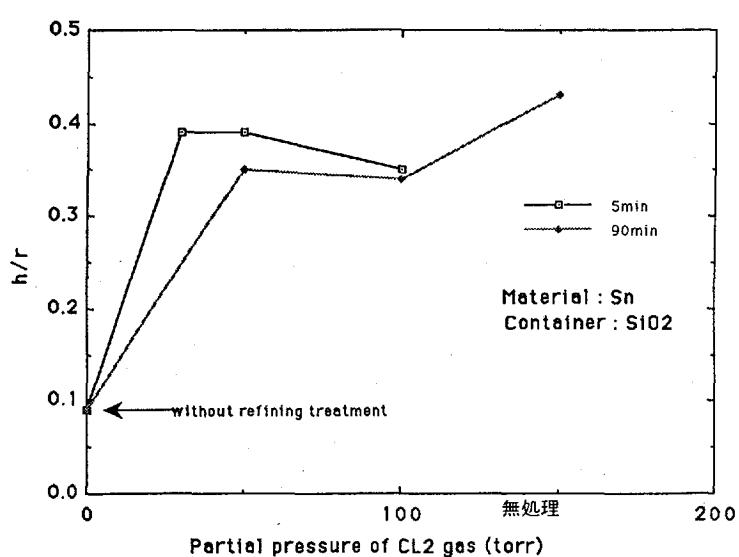


図4 Snのハロゲンガス処理時の分圧が $h/r$ に与える効果

Fig. 4 The Effects of Cl<sub>2</sub> gas pressure on  $h/r$  for Sn.

前報において、Snの石英容器に対する濡れ性は凝固後の試料表面に形成されている酸化膜の厚さと関係しており、酸化膜厚が薄いほど $h/r$ の値が大きく、濡れ性が改善される（濡れ難くなる）ことが示唆されている<sup>(3)・(4)</sup>。今回、精製処理条件を変化させて試料表面の酸化膜の厚さを变化させた試料を準備してオージェ分析により表面分析を行い、酸化膜厚と $h/r$ の関係を再度調べた。図5にその結果を示すが、酸化膜厚と $h/r$ の間にはよい対応がみられた。また、ハロゲンガス処理材は処理条件によらず非常に薄い酸化膜厚となっていた。以上のようにSnの濡れ性改善に対するハロゲンガス処理の有効性が再確認された。

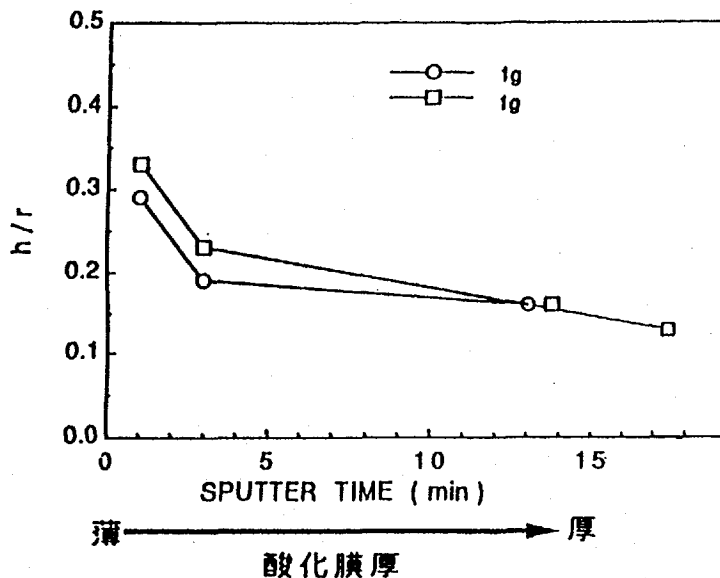


図5 Snの酸化膜厚にたいする濡れ挙動の変化

Fig. 5 The relationship between thickness of surface oxide film and  $h/r$  for Sn.

### 3.2 GaSb

図6にGaSbの水素還元処理条件が $h/r$ に与える効果を示す。水素還元処理を施すことにより $h/r$ の値は無処理材よりも大きくなっており、濡れ性が改善されることがわかる。また、処理ガスの分圧を高くし、処理時間を長くすることによって改善効果が大きくなることわかる。

水素還元処理による濡れ性改善効果を、他の精製処理によるそれと比較するために行った地上実験の結果を図7に示す。この図からGaSbにおいては、水素還元処理が最も濡れ性の改善効果が大きいことがわかる。

地上実験において得られた水素還元処理の濡れ性改善効果を確認するために、航空機実験により無処理材、真空加熱処理材および水素還元処理材の濡れ挙動の観察を行った。図8に航空機実験において観察されたGaSbの濡れ挙動から求めた $h/r$ の測定結果を示す。この図から、地上実験の場合と同様に水素還元処理材の $h/r$ が最も大きくなっており、濡れ性が改善されていることがわかる。

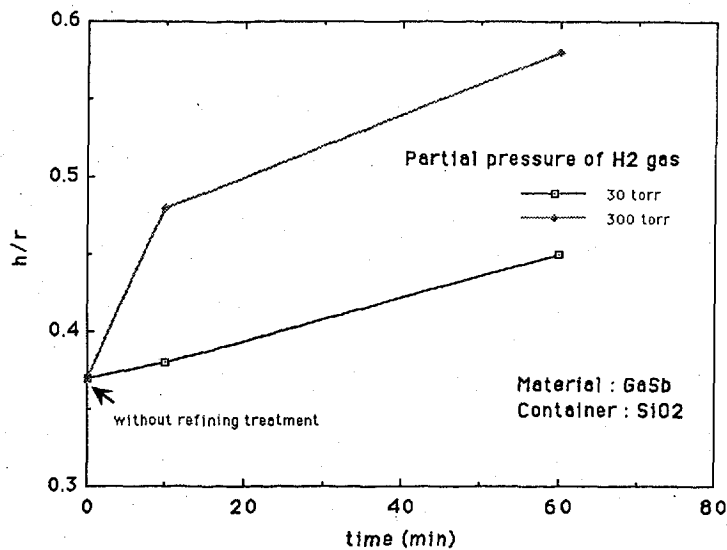


図6 GaSbの水素還元処理条件がh/rに与える効果  
 Fig. 6 Effect of H<sub>2</sub> gas pressure and treatment time on h/r for GaSb.

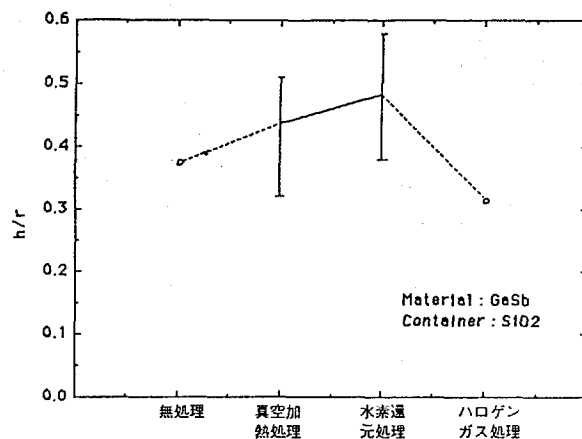


図7 地上実験における各精製処理がGaSbのh/rに与える効果  
 Fig. 7 Effect of refining treatments on h/r for GaSb in the ground experiment.

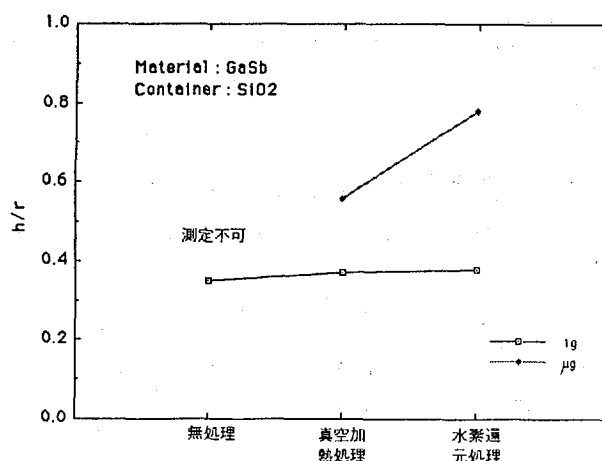


図8 航空機実験における各精製処理がGaSbのh/rに与える効果  
 Fig. 8 Effect of refining treatments on h/r for GaSb under microgravity environment.

### 3.3 Ge

前回の航空機実験において、Ge溶湯の1000~1100℃の温度範囲における濡れ性の温度依存性を調べたところ、温度の上昇にともなって $h/r$ が低下する現象が観察された。一方、温度を一定にした場合の濡れ性の経時変化は明確にはわからなかった<sup>(4)</sup>。そこで今回は真空加熱処理材、水素還元処理材およびハロゲンガス処理材の三種類の試料を用いてGe溶湯の保持時間が $h/r$ に与える影響を調べた。図9に航空機実験の微小重力環境下における $h/r$ の経時変化の測定結果を示す。精製処理の違いにより各試料の $h/r$ の大きさは異なるが、いずれの試料においても保持時間が10~15 min以下の初期において $h/r$ の値が低下し、その後はほぼ一定の値を示した。地上実験において同様の測定をした場合には、保持時間の初期における $h/r$ の低下は明瞭には観察されなかった。このことから、微小重力環境では界面現象が顕在化することがわかる。逆にいえば、界面現象の精密な観察、測定には航空機実験等を利用した微小重力環境が有力な手段となり得ることを示していると考えられる。

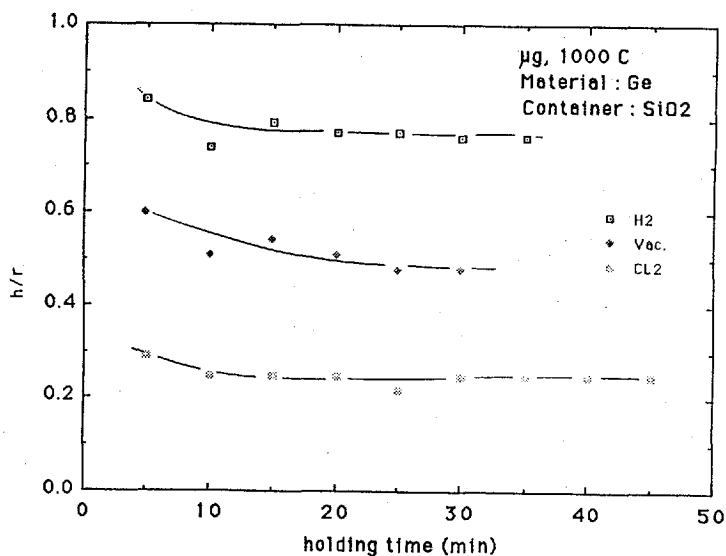


図9 微小重力下における各精製処理を施したGe溶湯の保持時間が $h/r$ に与える影響  
Fig. 9 Effect of holding time on  $h/r$  for Ge under microgravity environment.

つぎに各精製処理がGeの $h/r$ に与える効果を航空機実験により調べた結果を図10に示す。GaSbの場合と同様に、水素還元処理材が最も濡れ性の改善効果が大きく、ハロゲンガス処理材はむしろ濡れやすくなる傾向がみられた。

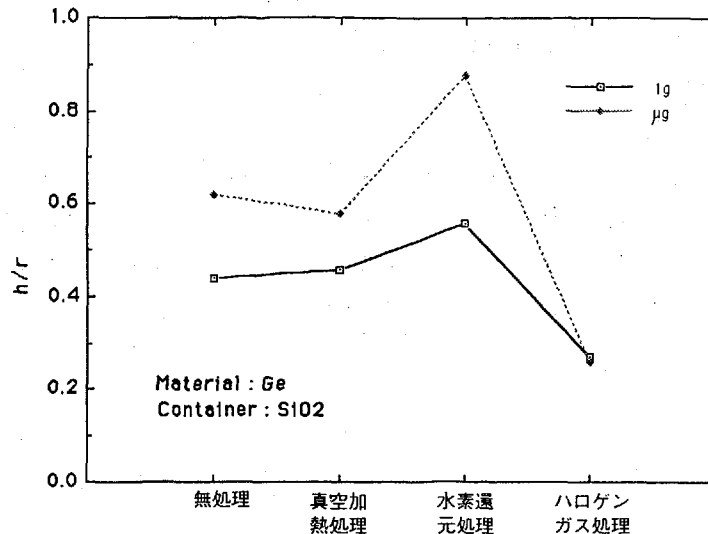


図10 航空機実験における各精製処理がGeの $h/r$ に与える効果

Fig. 10 The effect of refining treatments on  $h/r$  for Ge under microgravity environment.

#### 4. 結言

微小重力環境下における材料実験において重要な材料と容器の濡れ性を改善するために、真空加熱処理、水素還元処理およびハロゲンガス処理を施した材料と石英容器の組み合わせについて地上および航空機実験により濡れ挙動の観察を行った。本研究の結果をまとめると以下ようになる。

- ① 前回の航空機実験の結果と同様に、Snの濡れ性改善にはハロゲンガス処理が最も効果的であった。しかしながら、ハロゲンガス処理時のガス分圧や処理時間と濡れ性改善度の間には明確な関係は見いだせなかった。濡れ挙動の変化 ( $h/r$ の変化) は酸化膜の厚さに対応する傾向があった。
- ② GaSbの石英容器に対する濡れ性は水素還元処理>真空加熱処理>ハロゲンガス処理の順に改善効果が大きい傾向が認められた。
- ③ GaSbの石英容器に対する濡れ性は水素還元処理時の水素ガス分圧の増加および処理時間の増加に伴って改善される傾向を示した。
- ④ Geの石英容器に対する濡れ性は水素還元処理>真空加熱処理>ハロゲンガス処理の順に改善効果が大きい傾向が認められた。
- ⑤ Geの石英容器に対する濡れ性の経時変化を調べたところ、保持時間の初期 (10~15 min以下) の段階で $h/r$ の低下が認められ、その後はほぼ一定であった。この濡れ性の経時変化は微小重力環境下でより明瞭に観察された。

#### 謝辞

本研究を行うに当たり、有益なるご指導をいただいた早稲田大学教授中江秀雄教授に謝意を表します。また、航空機実験の運用を担当され、多大なご協力をいただいたダイヤモンド



ンドエアーサービス株式会社の皆様に深く感謝いたします。

参考文献

- (1) 北村ら、第34回宇宙科学技術連合講演会講演集(1990) pp324-325
- (2) 清水ら、パラボリック フライト VOL.1 No.1 (1991) pp40-48
- (3) 清水ら、第35回宇宙科学技術連合講演会講演集(1991) pp241-242
- (4) 清水ら、パラボリック フライト VOL.2 No.1 (1992) pp12-21