

ISSにおいて無容器凝固した酸化物の表面モルフォロジーと内部組織観察

羽染博道 (学習院大院・学), ○渡邊匡人 (学習院大), 坪田雅功 (学習院大), 石川毅彦 (JAXA)
小山千尋 (JAXA), 田丸晴香 (JAXA), 織田裕久 (JAXA), 猿渡英樹 (JAXA), 中村裕広 (JAXA)

Containerless solidification of molten oxides under microgravity by ELF in ISS

Hiromichi Hasome, ○Masahito Watanabe, Masakatsu Tsubota, Takehiko Ishikawa, Chihiro Koyama, Haruka Tamaru, Hirohisa Oda, Hideki Saruwatari, Hiroyuki Nakamura*

*Gakushuin Univ., Mejiro Toshima, Tokyo 171-8588

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

Abstract: We started to perform oscillating drop experiments for measurements of thermophysical properties of high-temperature molten oxides using electrostatic levitation furnace (ELF) in ISS. The experiment is a part of Interfacial Energy (IE) project to measure interfacial tension between iron melt and molten oxide by modified oscillating drop technique. Electrostatic levitation (ESL) experiments of molten oxide on ground condition is difficult from the evaporation problems. On ground conditions, ESL needs ultra-high vacuum in the chamber for avoiding electric charge spark at the electrodes by large electrical fields for sample levitation, therefore molten oxide easy to evaporate and to change its compositions. However, under microgravity ESL can be performed under normal pressure in any gas atmosphere with even small electrical fields to keep sample position without large levitation force. For this reason, we expect to be able perform precise measurement of thermophysical properties of molten oxides without evaporation problems by ESL under microgravity. In this report, we show the confirmation of avoiding evaporation problems of ESL under microgravity in ISS from the results of mass measurements and surface morphology observation of oxide samples returned from ISS after oscillating drop experiments. Also, we discuss about the effect of gas convection around the levitated droplet on evaporation from them by these observations.

Key words; International space station, Microgravity experiment, Electrostatic levitation, Molten oxide

1. はじめに

国際宇宙ステーション (ISS: International space station) の「きぼう棟 (KIBO)」に搭載された静電浮遊炉 (ELF: Electrostatic levitation furnace) を用いた熔融 Fe と酸化物融体の界面張力測定プロジェクト (Interfacial Energy, IE)¹⁾を進めている。熔融 Fe と酸化物融体界面は鉄鋼プロセスにおいて様々に現れ、それぞれの状況での制御に界面張力値を知ることが重要となっている。本研究プロジェクトでは、微小重力環境で熔融 Fe と酸化物融体による浮遊した二重液滴の表面振動数から界面張力を計測する計画である。ここで、界面張力の正確に求めるためには、酸化物融体の密度、表面張力、粘性も取得しておく必要がある。熔融 Fe については既にこれらの物性値は得られているが、酸化物融体では測定が困難であり測定値がえられていないものが多い。そこで、IE プロジェクトの初期実験では、酸化物融体の熱物性値計測を主体に実施している。特に、ISS-KIBO に搭載した ELF では放電の影響を回避できるので、ガス雰囲気中での計測実験が可能であり^{2,3)}、高温で蒸発の激しい酸化物融体試料の浮遊が可能であり、蒸発による体積と組成変化の影響を無視した熱物性計測が実施でき

ることを期待している。これまでに SiO₂-CaO-Mn₃O₄-TiO₂-Fe₂O₃系および SiO₂-CaO-Mn₃O₄-TiO₂系酸化物を ELF で熔融浮遊し、浮遊液滴形状観察と表面振動を励起し液滴振動の観察に成功した⁴⁾。本稿では、これらを実施した試料が地球に帰還したので、質量測定と表面の観察をおこない、微小重力下で静電浮遊した酸化物融体の蒸発について考察した。

2. ELF における酸化物熔融浮遊実験

ELF は 2015 年 12 月に ISS に設置され、2016 年よりテスト実験を開始した。ELF では、試料を一定位置に浮遊・保持し 4 つの半導体レーザーで加熱、熔融し、単色放射温度計で試料温度を計測する。また、2 次元光学検出器を用いて、限定した領域での光強度の時間変化から液滴振動周波数を計測できる。この液滴振動の計測結果を用いて、表面振動数から試料融体の表面張力、表面振動の減衰時間定数より粘性が得られる。我々の IE プロジェクトでは、2018 年 3 月より ELF を持いて、SiO₂-CaO-Mn₃O₄-TiO₂-Fe₂O₃系(組成比 25:7:20:18:30wt%)と SiO₂-CaO-Mn₃O₄-TiO₂ (組成比 24:3:9:64wt%)系酸化物を用いて、熔融、液滴形状観察および表面振動の計測をおこなっている⁴⁾。

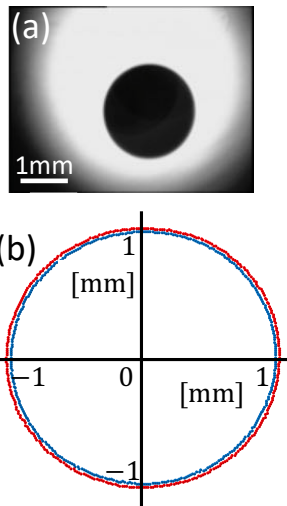


Fig.1 Drop shape of molten oxide (a) observation image and (b) fitting image by sampling outline of observation image shown in (a).

完全に熔融した後の $\text{SiO}_2\text{-CaO-Mn}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 系酸化物液滴の観察画像を Fig.1(a)に示す。この画像から外径を抽出し、重心からの半径を算出し鉛直軸からの角度ごとにプロットした結果が Fig.1(b)である。計測した形状の結果の内側に、一定半径（真球）の場合を併せて示している。重心からの角度ごとに計測で得られた形状と真球形状の差をとると、ほぼ一定値となり、微小重力下において静電浮遊した液滴が真球であることが確認できた。このため、熔融浮遊中の酸化物融体液滴の体積を半径から求めた浮遊時間に対してプロットした結果を Fig.2 に示す。温度一定の条件で約 10 分浮遊させ、後半の 5 分間で体積を求めた。（酸化物融体の放射率は測定値の報告例があまりなく、グラフに示した温度は放射率を 1 としてプロットしたものである。）この結果より、約 10 分間の熔融浮遊で体積変化がないことがわかる。

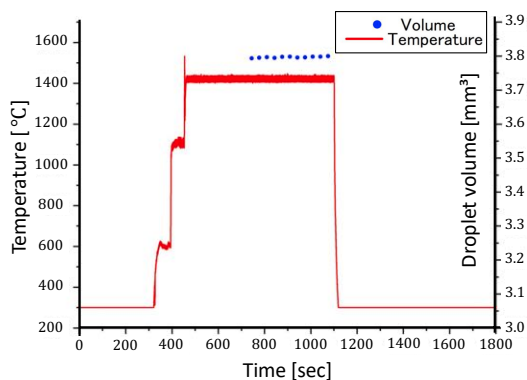


Fig.2 Temperature profile and drop volume during levitation experiment by ELF in ISS.

この体積と ISS 搭載前に測定した質量を用いて酸化物融体の密度を算出した結果は、地上においてガス浮遊法で浮遊させた酸化物融体の体積を計測し求めた密度と一致していた。しかし、画像の解像度 ($0.8 \mu\text{m}/\text{pixel}$) 内で変化が無いだけで、実際にどの程度の量が蒸発したかは回収した試料の質量変化を調べなければならない。しかし、ISS 実験では試料が地球上に帰還しなければ確かめることができなかった。仮にこの結果が正しければ、酸化物融体密度を微小重力環境での測定程度に、地上においてのガス浮遊法でも得ることができることを意味している。

3. 地球に帰還した酸化物試料の質量と表面モルフォロジー

上記実験を実施した試料が地上に帰還し 2019 年 7 月に我々の手元に届いた。ISS 内の微小重力環境下で熔融凝固した貴重な試料であり、直ちに破壊検査をせず非破壊で試料の様子を観察することにした。まず、前述した蒸発の影響を調べるために質量測定をおこなった。完全に熔融でき、実験の状況が確認できた $\text{SiO}_2\text{-CaO-Mn}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 系酸化物試料 3 個について各 10 回ずつ電子天秤で質量を測定した。ISS 搭載前は別の電子天秤ではあるが同様の測定をおこなっていた。測定した回収試料の実験前後の質量を Table 1 に示す。それぞれの試料で熔融時間が若干異なるため傾向は見られないが、最大で 0.19mg 程度減少していることがわかる。

Table 1 Mass of samples before lunching to ISS and after processing in ELF.

Sample No.	Before lunch	Returned
	[mg]	[mg]
$\text{SiO}_2\text{-CaO-Mn}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2\#17$	11.66 ± 0.01	11.61 ± 0.01
$\text{SiO}_2\text{-CaO-Mn}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2\#18$	12.05 ± 0.01	11.86 ± 0.01
$\text{SiO}_2\text{-CaO-Mn}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2\#19$	12.60 ± 0.01	12.51 ± 0.01

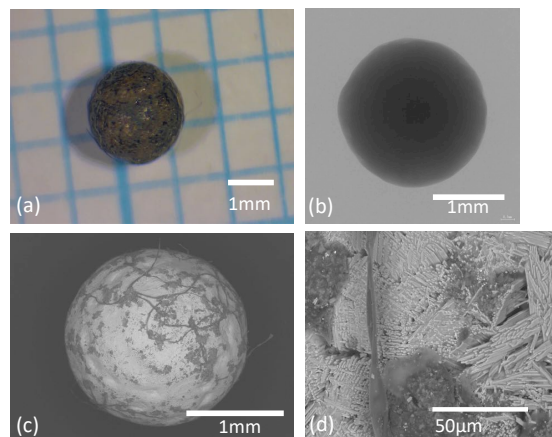


Fig.3 Photograph of returned samples from ISS to earth. (a)Optical image, (b)X-ray radiograph image, (c) SEM image (low magnification) and (d) SEM image (high magnification).

この程度の現象は密度算出にはあまり影響がないが、今後実験時間と相関を詳しく調べ、熱物性計測条件の検討をおこなっていく。これら回収試料について、X線透視法による内部観察と走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察による表面モルフォロジーを Fig.3 に示す。外観写真 (Fig.3(a)) から凝固後の試料表面が光沢が無く凹凸が見られることから結晶化していると判断できる。また、X線透視像 (Fig.3(b)) では内部に気泡やクラック等が無いことがわかるが、中心付近と端部でコントラストの違いがあり内部の組成の偏りが想像できる。今後、試料を破壊して内部観察をおこない組成分布や組織を観察していく。また、試料全体の SEM 像 (Fig.3(c)) では、表面にひげ状のものが存在していることがわかる。また、このひげ状のものの根本の部分拡大した Fig.3(d)には非常に細長い組織が見られる。Fig.3(c)のひげ状の部分の組成分析をおこなうと Ti が過剰に検出され、ひげ状のものは酸化チタンのウイスカー結晶であることが予想される。このようなウイスカー結晶は気相中で成長しやすく、系酸化物の熔融表面から Ti が揮発することが原因と考えられる。ISS の微小重力環境では、ELF で熔融浮遊した試料周りの温度差による対流が生じていない。このため、酸化物融体表面から揮発した Ti は試料周りに停滞し、高濃度層を形成し試料の冷却にともない酸素を含んだ気相中で酸化チタンウイスカー結晶が成長したと考えられる。また、試料表面では高濃度の気相が存在しており、この気相中の分子を原料にした結晶成長がおこり、Fig.3(d)のようなモルフォロジーになったと考えることができる。このため、Ti や他の元素が一度揮発しても試料周りの高濃度層に停滞し結晶化することで再度試料に戻るため、質量の変化がなかったことが予想される。これはあくまで推論の段階であるが、静電浮遊した熔融試料周りに対流が生じないことは明らかであり、このような高濃度気相場を使う新たな材料作成プロセスへ展開することも期待される。

4. まとめと今後の計画

ISS 内で静電浮遊した後に地上に帰還した酸化物試料について、質量測定、表面観察をおこない、試料の変化がほとんどないことを確認した。また、回収試料の表面モルフォロジーの観察から、微小重力環境で熔融浮遊した系酸化物試料周りには高濃度の気相が存在することが予想された。今後、回収試料の内部の組成と組織観察を詳しく調べていくとともに、表面に形成したものの構造と組成をより詳しく調べ、熔融試料周りの状況の推定をより詳細におこなっていく。また、Fig.2 に示した試料温度は 1400℃となっているが、放射率を 1 と設定して計測したものであり、正確な試料温度ではない。これは、酸化物融体の放射

率は測定例が少なく、測定に使用した酸化物の放射率が不明なためであり、酸化物融体の放射率測定を実施し、得られた放射率を用いて温度校正おこなっていく。

謝辞

ELF 実験と試料回収にご協力いただいた、(一財)日本宇宙フォーラム島岡太郎氏、永井正恵氏、(株)AES 渡邊勇基氏、仲田結衣氏に感謝いたします。

また本研究は、JSPS 科研費 JP18H01386 および文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 (平成 27 年度～平成 31 年度) の支援を受けたものであり、関係各位に感謝いたします。

参考文献

- 1) M. Watanabe *et al.*; Interfacial Phenomena and Thermophysical Properties of Molten Steel and Oxides - Fundamental Research of Steel Processing using Electrostatic Levitation Furnace (ELF)-, *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, 32 (2015) 320102.
- 2) H. Tamaru *et al.*; Overview of the Electrostatic Levitation Furnace (ELF) for the International Space Station (ISS), *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, 32 (2015) 320104.
- 3) H. Tamaru *et al.*; Status of the Electrostatic Levitation Furnace (ELF) in the ISS-KIBO, *Microgravity Sci. Technol.* 30(2018) 643.
- 4) 渡邊匡人, 羽染博道, 第 33 回宇宙環境利用シンポジウム, (2019) G-03.