

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），塚田隆夫（東北大），杉岡健一（東北大），福山博之（東北大多元研），小嶋秀和（東北大多元研）
田中敏宏（大阪大），吉川健（大阪大），安田秀幸（大阪大），景山太郎（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. Arato（ジェノア大）

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

Masahito Watanabe¹⁾, Shumpei Ozawa²⁾, Akitoshi Mizuno¹⁾, Taketoshi Hibiya³⁾, Takehiko Ishikawa⁴⁾, Toshio Tagawa²⁾, Takao Tsukada⁵⁾, Kenichi Sugioaka⁵⁾, Hiroyuki Fukuyama⁶⁾, Hidekazu Kobatake⁶⁾, Toshihiro Tanaka⁷⁾, Ken Yoshikawa⁷⁾, Hideyuki Yasuda⁷⁾, Dairo Kageyama⁸⁾, Hans-Jürgen Fecht⁹⁾, Rainer Wunderlich⁹⁾, Enrica Ricci¹⁰⁾, Elisabetta Arato¹¹⁾

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

²⁾Department of Aerospace System Engineering, Tokyo Metropolitan University, Hino, Tokyo 191-0065

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

⁴⁾Japan Aerospace Exploration Agency (ISAS-JAXA), Tsukuba, Ibaraki, 305-8505

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

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

⁷⁾Graduate School of Engineering, Osaka University, Yamada-oka, Suita, Osaka 565-0871

⁸⁾Diamond Air Service (DAS), Toyoyama-cho, Nishikasugai, Aichi 480-0202

⁹⁾Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 47, D-89081 Ulm, Germany

¹⁰⁾ENI-Genova, Istituto per l'Energetica e le Interfasi – CNR, Via de Marini, 6, 16149 Genova

¹¹⁾Dipartimento di Ingegneria Ambientale, Università di Genova, 16145 Genova, Italy

E-Mail: 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 Si-Ge alloys using PFLEX on board flight experiments by G-II operated by DAS. The density of liquid Si-Ge was measured by using electromagnetic levitation with a static magnetic field. In these experiments, we obtained the density, the viscosity and the surface tension values. From these measurements, we discussed surface segregation in systems forming intermetallic compounds. The composition dependence of surface tension was expressed by a modified ideal solution model. On the basis of activity of our working group and European WG, we have been preparing the research of thermophysical properties measurement of high-temperature liquids under microgravity conditions in ISS from 2011-2012.

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、酸素やイオウ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依存性に関する情報の要求が非常に高い。このため、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測定を精密に測定するため、微小重力環境下において雰囲気酸素分圧を制御した下で測定する技術および解析方法の開発を進めてきた。この成果を基に、欧州の熱物性 WG と共同で国際宇宙ステーション (ISS) における高温融体熱物性計測の準備を進めている。2011 年後半から 2012 年にかけて予定されている ISS での電磁浮遊装置 MSL-EML (Material Science Laboratory -Electromagnetic Levitator) を用いた第 1 期実験 (bach-1, bach-2) で本 WG が参画している「半導体融体熱物性計測プロジェクト (SEMITHERM)」では、SiGe 融体の測定をおこなうことが決定している[1]。この測定に向けての準備も、地上実験と航空機による微小重力環境での実験をおこなっている。bach-1 と bach-2 では酸素分圧のモニタと制御がおこなえないが、2013 年以降の Bach-3 からは酸素分圧を制御した測定をおこなう計画が進んでいる。この酸素分圧制御環境での高温融体熱物性計測プロジェクト “ThermoLab-ISS” と “OXTHERM” が今年度の ESA-AO において採択され[1]、本 WG もこのプロジェクトに参画しており、プロジェクト遂行の準備として、航空機の放物飛行による短時間微小重力環境での酸素分圧制御下での測定技術を改良し、ISS 実験に備えた測定をおこなってきた。

本報告では、SEMITHERM プロジェクト準備のための SiGe 融体の熱物性計測実験と酸素分圧制御環境での表面張力測定の航空機実験の結果について報告する。さらに、SEMITHERM, ThermoLab-ISS および OXTHERM プロジェクト準備に関わる、国際電磁浮遊ワーキンググループ (IWG-EML) の活動と、11 月におこなわれた International Topical Team Meeting についても報告する。

2. SiGe 融体の密度および粘性計測

SiGe 結晶は組成により格子定数とバンドギャップを制御できる特徴があり、Si にかわる太陽電池材料としての期待が再び高まっている。このため、SEMITHERM プロジェクトでは Si にかわり SiGe 融体の熱物性計測に注力することとした。SiGe は全組成で完全に混合する系であるが、Si と Ge の密度差のため、地上では混合が難しい。このため、SiGe

融体の熱物性値測定も密度差の影響を受け、広い組成範囲にわたっての測定が系統的におこなわれておらず、融液熱物性値の組成変化を推定するモデルはなかった。このため、SEMITHERM プロジェクトでは、SiGe 融体の熱物性について $\text{Si}_{25}\text{Ge}_{75}$, $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$, $\text{Si}_{75}\text{Ge}_{25}$, Ge について MSL-EML で測定し、全組成範囲での熱物性を予測するモデルの構築を目指している。この予備実験として、地上において静磁場印加電磁浮遊装置[2]を用いて、密度の測定をおこなった。また、航空機による微小重力実験により粘性の計測を試みた。

本実験では静磁場印加電磁浮遊装置[1]を用いて SiGe 融体の密度測定をおこなった。半導体レーザーを併用しノンドープ SiGe 試料を予備加熱し、電磁浮遊と溶解をおこなった。試料の酸化を防ぐため、Ar に 5% H_2 を混合ガスを用い還元雰囲気中で試料を融解し、He ガスで試料温度を制御した。浮遊した試料側面から形状観察し体積を求め、別途測定した質量を使い密度を求めた。側面から液滴形状を取得する際、温度変化による自己発光強度が変化し体積算出に影響を及ぼしてしまう。このため、バックライト光学系を採用し、液滴の影から体積を取得し、自己発光強度に依存しない体積計測をおこなった。この結果得られた、SiGe 融液密度の各組成で温度依存性を Fig.1 に示す。この結果から、各温度での密度の組成依存性を求め、モル体積の組成依存性を算出した。この結果、SiGe 融液では余剰モル体積がほぼ 0 であり、混合の効果による体積変化がほとんどないことがわかった。

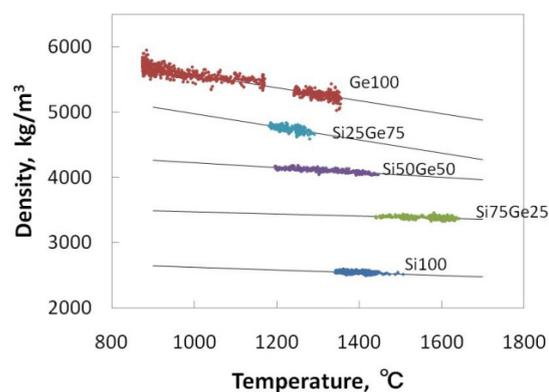


Fig.1 Temperature dependence of liquid SiGe densities with different compositions.

次に、SiGe 融体の粘性の結果について述べる。今年度おこなった航空機実験での微小重力環境下で得られた SiGe 表面振動の減衰は、一様に減衰せず、電磁力を解放しているにも関わらず表面振動が

増大する場合もあった。本実験では、微小重力開始直後に浮遊溶解させるが、溶解前の SiGe が状態によっては密度差により偏って固化している場合があり、微小重力状態になったときに混合するため、表面振動が時間とともに変化してしまうことが考えられる。また Si と Ge は金属融体に比べ粘性が小さいため、減衰時間が長く外場の変動を受けやすいことも、表面振動の減衰が時間的に変化してしまう原因として考えられる。いずれにせよ、SiGe 融体の粘性測定には、長時間微小重力環境が必要であり ISS での実験が必須と考える。しかし、密度は測定できており、この結果と熱力学データを用いて、粘性値の推定をおこない、ISS での測定結果と比較できるようにしていく。

3. 微小重力環境下での表面張力と粘性測定の最適条件

表面張力に対する雰囲気酸素分圧の影響は極めて大きく、これまでの WG で活動において、表面張力の温度依存性の酸素分圧による変化についての Ag 融体についての結果[3]を Fig.2 に示す。この図からわかるように表面張力が酸素分圧に影響を受けるため温度依存性が酸素分圧によって変化することがわかる。しかし、従来おこなわれていた表面の酸化防止のための Ar+H₂ ガスなどの還元雰囲気では、H₂+1/2O₂=H₂O の反応が温度依存性を持つため等温条件と等分圧条件が交わってしまっている。このため、得られる表面張力の温度依存性は、正しく物性を反映したものではない。これを解消する測定は、一定の酸素分圧下において表面張力の温度依存性を測定する必要がある。

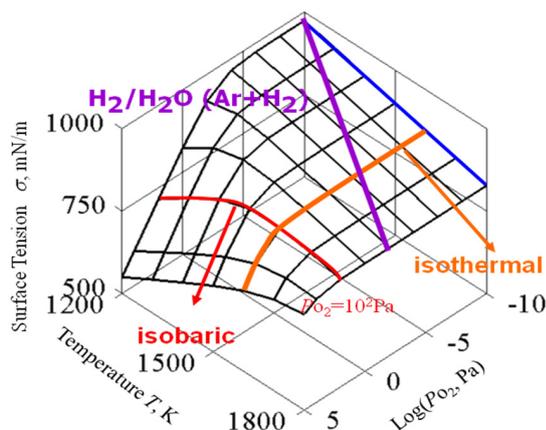


Fig. 2 Temperature dependence of surface tension of Ag melts under different oxygen partial pressure conditions.

このため固体電解質を用いた酸素ポンプによる酸素分圧制御の方法を検討し、航空機実験において酸素ポンプを使用した測定をおこなっている。しかし、雰囲気酸素分圧制御は可能となったが、微小重力下においても表面振動のスペクトルが分裂してしまう問題があった。これは、微小重力下においても電磁力が表面振動に影響を与えていることが予想される。そこで、減衰する表面振動を Fig.3 に示すように時間ごとに区切って解析をおこなった。この結果、表面振動の減衰初期の時間帯で周波数解析をおこなうと複数ピークとなってしまうが、減衰の後期の時間帯では単一のピークとなることがわかる。これは、減衰初期では溶解のための電磁力の影響で大きな表面振動が励起された影響で、液滴形状が真球からずれて振動してしまっているが、後半部分ではこの影響が弱くなり、真球の表面振動となり単一ピークとなったと考えられる。

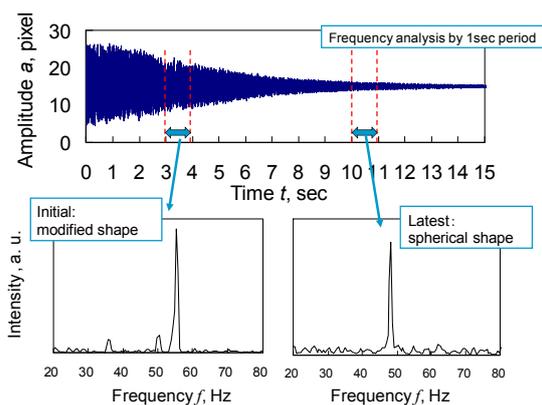


Fig.3 Surface oscillation of liquid Cu under microgravity conditions.

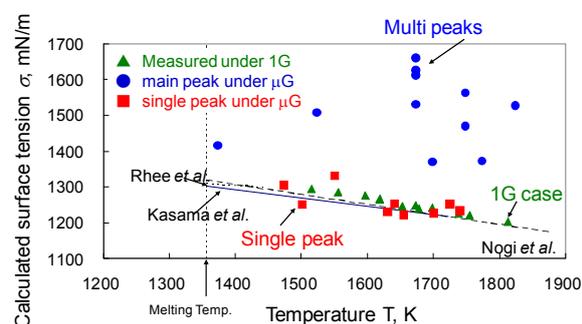


Fig.4 Surface tension of liquid Cu measured under microgravity conditions [4].

このような解析をおこなった結果得られた Cu 融体の表面張力の温度依存性の結果[4]を Fig.4 に示す。単一のピークとなる時間帯での周波数と、複数ピークとなる時間帯での周波数から得た表面張力値を

示しているが、単一ピークの周波数から得た表面張力の値は、過去の文献値[5,6,7]とほぼ一致していることがわかる。この時の酸素分圧は、 1×10^{-16} Pa であり、これは Lee ら[8]の Cu 融体表面張力の酸素分圧依存性の結果と一致している。以上から、電磁力の影響を受けない条件で液滴振動を計測し、表面張力の値を得ることが必要であることが確認された。表面振動に与える電磁力の大きさは、電磁力の大きさを変えて表面振動の減衰時間を測定した結果から推定することを検討している。

5. 国際WGによるISS利用実験計画

2011-2012 年度に予定している ISS における MSL-EML の実験にむけての準備状況について述べる。MSL-EML での実験条件や試料選定などの実際の実験の運用方法を決定していくため、International Working Group of Electromagnetic Levitation が 2009 年に発足した。(議長: Prof. I. Egry (DLR), 事務局: Dr. D. Voss (ESA/ESTEC))。2010 年度は第 3 回 IWG-EML ミーティングを、2010 年 11 月 17-18 日 ESA-ESTEC 会議室においておこなった。この会議では、MSL-EML 装置の ISS 搭載直後におこなわれる実験 Batch#1 試料組成の最終的な決定と、試料の毒性、蒸発レートに関する測定手順と搭載試料の作成手順について議論した。Batch#1 試料のリストを Table1 に示す。この会議に引き続き、2010 年 11 月 19 日に ESA-ESTEC 会議室において熱物性 International Topical Team Meeting をおこなった。各国の熱物性チームから進捗報告があった。日本からは、酸素分圧制御による表面張力測定に関して報告をおこなった。また、Batch#2 以降の研究内容についても討議をし、試料を選定していくこととした。また、本 WG と IWG-EML, International Topical Team のこれまでの成果について日本マイクログラビティー応用学会誌 Vol.27 (2010)に「国際宇宙ステーション時代の無容器材料プロセッシング」特集号としてまとめて発刊した。

Table 1 Sample for Batch#1 experiments on 2011-2012.

Proposed by	Sample Materials
NEQUISOL	Al-Ni (1), Al-Ni (2)
COOLCOP	Cu-Co (1), Cu-Co (2)
CCEMLCC	Fe-C
MAGNEPHAS	Fe-Co(1), Fe-Co(2)
THERMOLAB	Fe-Si-Mn-C-S, Fe-Cr-Ni Ni-Al-Cr-Co-Ta-W-Re-Mo-Hf Ni-Al-Cr-Co-Ti-W-Mo-Re-Ta-Hf Ti-Al-V, Zr-Cu-Ni-Al-Nb
METCOP	Ni-Ta + Ta-O(1), Ni-Ta + Ta-O(2)
SEMITHERM	Ge + dopant, Si-Ge + dopant

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活動として実施された。また、一部は、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)および「超高温熱物性計測システム支援ソフトウェアの開発」(代表者: 東北大学 塚田隆夫)の成果であり、関係各位に感謝いたします。

【参考文献】

- [1] 渡邊匡人ら, 日本マイクログラビティー応用学会誌 27(2010)143.
- [2] H. Fukuyama *et al.*, Meas. Sci. Technol., 18 (2007) 2059.
- [3] S. Ozawa *et al.*, J. Appl. Phys. 107 (2010) 014910.
- [4] S. Ozawa *et al.*, 日本マイクログラビティー応用学会誌, 27(2010)215.
- [5] S. K. Rhee, J. American Ceramic Soc., 53 (1970) 639.
- [6] K. Nogi *et al.*, J. Jpn. Inst. of Metals, 52 (1988) 72.
- [7] A. Kasama *et al.*, J. Jpn. Inst. of Metals, 16 (1976) 787.
- [8] J. Lee *et al.*, Materials transactions, 45 (2004) 2719.