

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. 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 Sugioka⁵⁾, 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⁾ IENI-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-Cu alloys 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. From these measurements, we discussed surface segregation in systems forming intermetallic compounds. We found the effect of clusters in both density and surface tension experimental data. 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 proposed the research of thermophysical properties measurement of high-temperature liquids under microgravity conditions to ESA/JAXA-AO as ISS utilization program.

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、表面張力を含めた高温融体の熱物性を微小重力環境下において雰囲気酸素分圧を制御して計測することが、測定する立場からと物性値を使用する立場の両方において重要かつ必要である結論を導いた。この議論に基づき、この結果、微小重力環境下において雰囲気酸素分圧を変化させて高温融体の表面張力を含めた熱物性値を計測する手法を検討し、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をおこなう準備を開始し、ISS 利用第 2 期後半利用テーマ公募へ、欧州からと日本の WG から、“J-Thermo プロジェクト” (日本側) と “ThermoLab-ISS” と “OXTHERM” (欧州) を申請した。また、これまでに WG 活動において開発してきた航空機の放物飛行による短時間微小重力環境での測定技術を改良し、ISS 実験に備えた測定を実際におこなった。

高温融体の熱物性計測の必要性は、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製造など、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。特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なことが知られているが、その測定例が少なく、溶接の分野において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。そこで、本 WG で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表面張力の測定をおこなうために、電磁浮遊法を用いた液滴振動法による測定を地上実験と航空機による短時間微小重力環境実験により検討してきた。これまでの航空機による短時間微小重力実験では、電磁浮遊装置の動作や酸素分圧制御の方法を検討するため、比較的实验の容易な単組成の純金属 (Cu, Ag) を用いてきた[1,2]。しかし、上記に示した産業界からの要請は、実用材料である合金融体の熱物性が必要であり、ISS における実験においても、2 元素から 3 元素以上の多元系合金融体の熱物性測定をおこなう計画である。このため、航空機による短時間微小重力環境下での実験も合金融体を対象にして測定する必要がある。そこで、本年度の航空機実験では、Fe 系合金と Si-Cu

合金融体の表面張力と粘性測定を還元雰囲気中でおこなった。

本報告では、この航空機実験の速報と ISS 第 2 期後半利用テーマ公募に申請した、日本側は本 WG を母体とした国際 WG による研究計画について、この研究計画に申請の準備と、現在計画が進行して 2011 年開始予定の ISS 第 2 期利用の電磁浮遊実験の進捗状況についても述べる。

2. 電磁浮遊実験における雰囲気酸素分圧制御

前年度の WG 活動において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、実際に航空機実験においても酸素ポンプを使用した測定をおこなった。Fig. 1 に固体電解 (ZrO を YO で安定化させた YSZ) を用いた酸素ポンプの原理を示す。この酸素ポンプでは、YSZ 管を酸素を含んだガスが通り抜ける際に、ガス中の酸素を YSZ を通して交換する。このため、YSZ の大きさとガスを流す流量により、設定した時間の範囲で到達できる酸素分圧が規定されてしまう。このため、航空機実験で用いる電磁浮遊装置 (PFLEX) は、試料交管機構と電磁浮遊させる部分が 1 つのチャンバ内に設置されている構造であり、約 50L の大きな容積のチャンバ内の酸素分圧を制御しなくてはならない。また、航空機実験では、時間の制約があり長時間のガスフローにより酸素分圧を下げることは困難である。そこで、今回の実験では H₂を用いた還元雰囲気による酸素分圧制御により測定をおこなった。純度 6N の Ar ガス (O₂ 含有量 < 0.1ppm) および Ar-3%O₂ 混合ガスによって、測定中の雰囲気酸素分圧を 1×10^2 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-3%H₂ ガスを利用した。還元雰囲気での酸素分圧は、 $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ の平衡によって決定されるため、温度によって雰囲気酸素分圧が変化する。

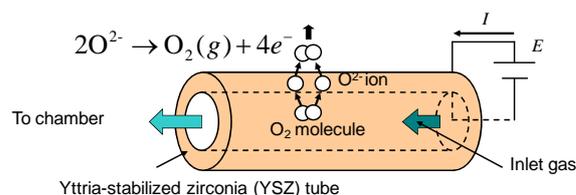


Fig.1 Control of oxygen partial pressure in the atmospheric gas conditions by yttria stabilized

zirconia (YSZ).

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。実験に用いた Ar-3% 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は Fig. 2 のようになる[2]。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、計算した酸素分圧と良い一致を示した。

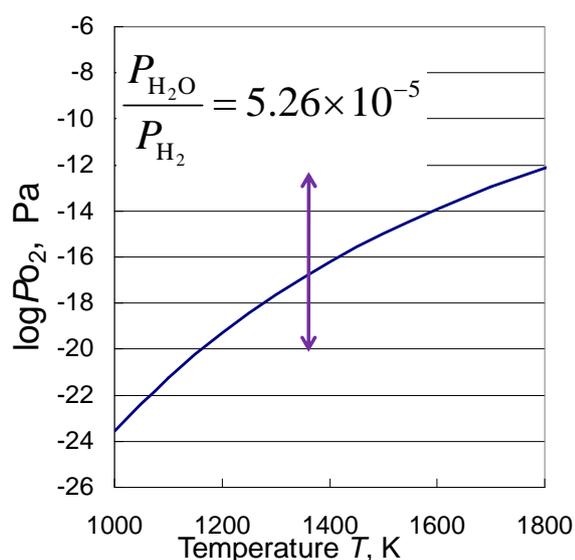
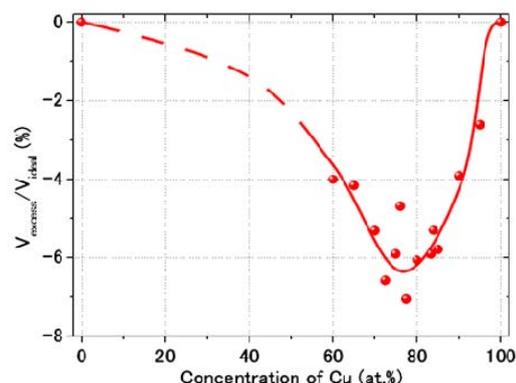


Fig.2 Temperature variations of oxygen partial pressure in 6N-Ar gas by Ar+3% H_2 gas.

3. Si-Cu 合金融体の密度と表面張力 [3]

今回航空機実験では、Si-Cu 合金融体について粘性と表面張力の測定をおこなった。Si-Cu は状態図上において Cu rich 側の組成でいくつかの金属間化合物を形成する合金である。このような金属間化合物を形成する合金の融体の物性が、組成とともにどのように変化するかを、我々は地上での電磁浮遊法を用いて既に調べ、化合物形成組成近傍で融体物性も変化することを見出している[3]。Fig.3 に Si-Cu 融体の密度計測から得られた余剰体積の組成依存性を示す。この結果より、 η -SiCu₃ が一致溶解する組成 (Si25at%-Cu75at%) において、余剰体積が最小となることがわかる。これは、この組成において融体中で Si-Cu 間の相関が強くなり、融体中において密度揺らぎが生じていると考えられる。 η -SiCu₃ は、六方最密充填構造であり、この結晶構造に近い短距離秩序が融体内に部分的に形成され、ランダム



配置の場合に比べ体積が収縮すると考えられる。

Fig.3 Excess volume of Si-Cu liquids with various concentrations.

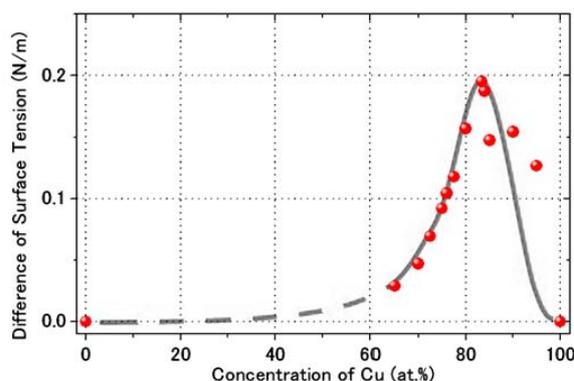


Fig.4 Difference of surface tension between experimental results and ideal solution model.

次に、表面張力の測定から得られた結果について、原子間の相互作用を無視したモデル式から得られた表面張力の値との差を Fig.4 に示す。この結果より、密度に比べ測定そのものに不確かさがあるため、ばらつきが大きいですが、Cu80-85%付近でピークを示すことがわかる。このピークも密度と同様に Cu-rich 側に存在する金属間化合物の影響であると考えられるが、ピーク位置が η -SiCu₃ が一致溶解する組成よりも、さらに Cu-rich 側にずれている。現在このような化合物を形成するような合金融体の表面張力のモデルは成功していないが、今回の結果では、バルク組成と表面組成の違いが原因であるとされる。つまり、バルクでは Si-25at.% になっている組成の融体でも、表面ではそのそれぞれの元素の表面張力の違いから、表面張力が小さい Si が 25at.% よりも多く表面に析出したため、ピークが Cu-rich 側にずれたのではないかと考えられる。

4. 微小重力環境下で測定した Si-Cu 融体の粘性

地上における Si-Cu 融体の密度と粘性の測定結果より、金属間化合物を形成する組成付近で、融体内の原子相関が強くなり結晶構造に近い短距離秩序構造が形成されている可能性が示された。このような融体構造の変化は、バルクの性質である粘性にも顕著に現れると考えられる。これまでに、Si-Cu の粘性計測の報告例は我々が検索した限りでは見当たらず、粘性を実測し前述した金属間化合物形成組成付近での融体構造の変化を議論する必要がある。これまでの航空機実験の結果より、粘性計測が可能であることは実証してきたが、粘性値の絶対値測定には課題が残っていることも明らかとしている。しかし、実験条件を揃えて相対的な粘性の変化の検出は現状でも可能である。粘性も液滴振動を用いて測定するため、表面振動の変化が影響する可能性があり、雰囲気酸素分圧を制御した測定が必要である。このため、前記した H₂ による還元雰囲気を用いて測定をおこなった。Fig.5 に Si25at%-Cu75at% 融体の表面振動の減衰の様子を示す。この表面振動の減衰を $A_0 \exp(-t/\tau)$ でフィットして減衰率 τ から、 $\eta = \rho r^2 / 5\tau$ (η :粘性, r :液滴半径, ρ :密度) によって粘性を求めた。Fig.5 の結果から、1500±50K における粘度は 5.3mPa·sec であり、Cu (3.0mPa·sec [4]) と Si (0.6~0.8mPa·sec [5]) の粘度に比べ粘性が大きくなっている。また、に比べこの組成の他の組成の組成依存性を示す。今回測定できた組成は、であり粘性の組成依存性を議論するのに十分なデータではないが、の組成付近の粘性が増加しており、この付近で原子相関が強くなっている可能性がある。

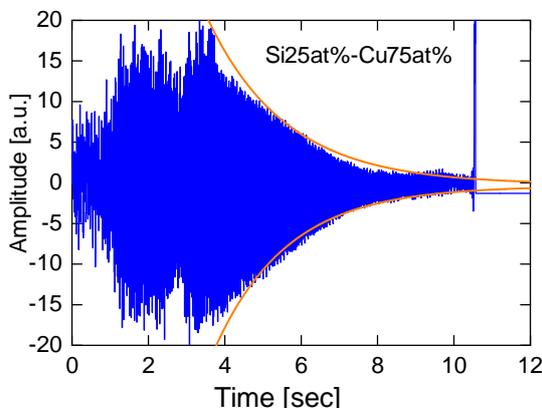


Fig.4 Surface oscillation dumping of Si25at%-Cu75at% melts in Ar-3%H₂ gas atmosphere

measured under microgravity conditions on board by G-II airplane.

5. 国際 WG による ISS 利用第 2 期後半テーマ申請

今夏欧州熱物性 WG グループと共同で、ThermoLab-ISS (PI ; H.J.Fecht, CI ; M.Watanabe, CI ; D. Matson)プロジェクトと OXTherm (PI;J.Brillo, CI; M. Watanabe) プロジェクトを日本側は本 WG を母体としたメンバーで申請した。日本側としては、“微小重力下での酸素分圧制御による高温融体の熱物性測定 (J-Thermo)” を本 WG から申請した。この申

請に際し、下記のような国際 WG による会合、および International Working Group of MSL-EML (IWG-MSL-EML)が発足し、実験の準備を既に開始し始めた。以下の会議での議論をもとに、2011 年 11 月に第 1 回目の MSL-EML を使った高温融体熱物性測定実験を開始する計画となっている。

【208-2009 年度の国際 WG 会合】

2009 年 12 月 16-17 日 第 2 回 IWG-EML 会議 (ESTEC)

2009 年 7 月 2- 3 日 第 1 回 IWG-EML 会議 (ESTEC)

2009 年 6 月 16-17 日 Oxygen Sensing and Control (Goslar 市)

2009 年 4 月 16-17 日 ThermoLab-ISS プロジェクト会議 (EADS Astrium)

2008 年 12 月 9-10 日 熱物性 International Topical Team Meeting (ESTEC)

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。

【参考文献】

- [1] M. Watanabe, *et al.*, Proc. 27th ISTS (July 2009, Tsukuba).
- [2] S. Ozawa *et al.*, J. Appl. Phys. 107 (2010) 014910.
- [3] M. Adachi *et al.*, J Mater Sci. 45 (2010) in press.
- [4] T. Iida and R.I.T. Guthrie, “The Physical Properties of Liquid Metals”, (Clarendon Press, Oxford, 1988).
- [5] H.Sasaki *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 3432.