

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

Effect of Refining Treatment on
Sample/Container Wetting Behavior

清水 盛生 ⁽¹⁾	木村 秀夫 (現 金材研) ⁽¹⁾	石倉 精三 ⁽²⁾	井村 貞治 ⁽²⁾
Morio Shimizu	Hideo Kimura	Seizo Ishikura	Sadaji Imura
成田 健 ⁽³⁾	北村 英男 ⁽³⁾	佐平 健彰 ⁽³⁾	
Takeshi Narita	Hideo Kitamura	Kensho Sahira	

(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 (μ -g) environment, to get high purity and high quality materials. The effect of refining treatment of Sn, Bi and Ge samples on wettability to SiO₂ container was investigated both in 1-g and μ -g environment. The treatments were conducted in vacuum, in H₂ gas, and in Cl₂ gas atmosphere including pretreatment of raw materials by acid (HCl).

The Sample/Container wetting behavior was changed for each kind of refining treatments. (1) The Sample/Container wettability was related to the thickness of the surface oxide layers for Sn and Bi samples. (2) The pretreatment of raw materials was effective to improve the wettability. (3) The wetting behavior of Ge sample in Cl₂ gas atmosphere was depended on the temperature (1280K - 1370 K) especially in a μ -g environment. For the experiments in space, it is important to screen the most suitable refining treatment for improvement of wettability for each combination of sample and container by aircraft experiments.

1. 緒言

宇宙開発事業団では現在、スペースシャトルや宇宙ステーションを利用した材料等の分野の宇宙実験を行うために必要な共通実験技術の開発を行っている。超高純度材料および完全結晶の製造等が期待される微小重力環境下では、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。なかでも材料と容器の濡れ性は、材料の合成、結晶成長等の材料実験において重要な影響を与える。例えば高温度で熔融状態の材料の濡れ性が高い場合、容器から材料中への不純物汚染が起り、高純度化を阻害することとなる。また、結晶化終了後に容器からの力学的拘束を受けて欠陥が導入されやすく、高品質な結晶が得られない。

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把握することが、高品質な素材の開発に必要不可欠である。

著者らは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）を目的として実験を行い、その結果、定性的にはあるが地上において材料の精製処理が濡れ性を改善させる傾向があることを報告した⁽¹⁾。本研究は、その成果を踏まえて引き続き精製処理条件を変化させた材料の濡れ挙動を観察することにより濡れ性改善の最適条件を検討することを目的とした。また宇宙空間における材料実験に資するために平成2年9・10月および平成3年5月に航空機実験を実施して微小重力下における濡れ性データの取得および濡れ性改善効果の確認を行った。本報告は、平成3年5月に実施した航空機実験の結果についてまとめたものである。

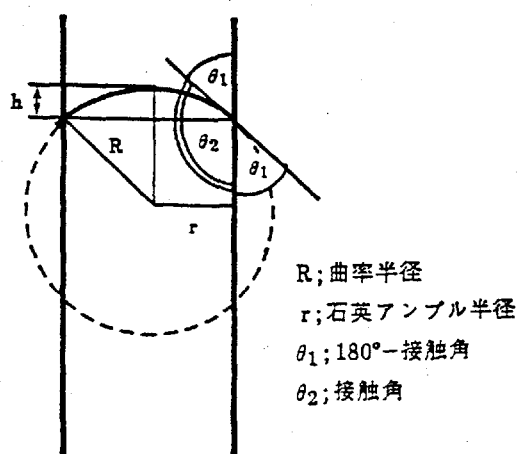
2. 実験方法

材料として低融点合金材料のSn、Biおよび半導体材料のGeを、容器として石英アンプルを選び、前報⁽³⁾で報告した手順により精製処理条件（時間、温度等）を変化させた試料を作製した。これらの試料を地上において溶解・凝固試験に供して溶湯挙動および凝固後の試料形状の観察を行い、濡れ性改善効果を評価した。SnおよびBiに関しては濡れ挙動におよぼす各精製処理方法および材料酸洗の有無の影響を評価し、Geに関しては微小重力下における濡れ挙動の経時変化（真空加熱処理）ならびに温度変化（ハロゲンガス処理）を観察した。

さらに材料を酸洗した後に各精製処理を施した試料も作製し、同様の実験を行った。酸洗条件は5% HCl水溶液中5 min攪拌とした。

地上実験終了後に微小重力下における濡れ性データの取得および地上実験結果の確認のために航空機実験を実施し、融液と容器の濡れ挙動のその場観察を行った。

図1に濡れ性評価方法の模式図を示す。融液の表面形状を半径Rの球体の一部と仮定すると、融液と容器の接触角 θ_2 と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 とは1対1に対応している。従って接触角の測定が困難な本研究では濡れ性の相対的な優劣の評価は h/r の比較によって行った。



実験試料モデル（断面）

湯面の断面形状を円の一部分と仮定する。

h は $R(1-\sin\theta_1)$ なので $\frac{h}{r}$ 比は以下の式で表される。

$$\begin{aligned} \left| \frac{h}{r} \right| &= \frac{1-\sin\theta_1}{\cos\theta_1} \\ &= \frac{1-\sin(180^\circ-\theta_2)}{\cos(180^\circ-\theta_2)} \\ &= \frac{1-\sin\theta_2}{\cos\theta_2} \end{aligned}$$

よって $\frac{h}{r}$ 比と接触角 θ_2 とは1対1に対応する。

図1. 濡れ性評価方法

Fig. 1 The assessment for wettability.

地上および航空機実験終了後、精製処理の違いや酸洗の有無による材料と容器の濡れ挙動変化の原因を考察するために凝固後の試料についてオージェ分析、EPMA等による解析を行った。

3. 結果および考察

3.1 Sn

図2に地上実験におけるSnの凝固後の断面形状を示す。材料を酸洗せずに真空加熱処理を施した試料の場合、容器との接触面がほぼ直角に近い形状を示しているのに対して、ハロゲンガス処理、水素還元処理した試料の場合は容器との接触面が丸まっているのが観察された。また、真空加熱処理した試料は、他の2つの処理を施した試料に比べて材料の酸洗による濡れ性改善の傾向が顕著に表れている。この形状の違いは、溶湯状態における湯面の盛り上がりの形状に対応している。したがってこの図から酸洗の有無にかかわらず、精製処理の違いによってSnの濡れ挙動が変化することがわかる。

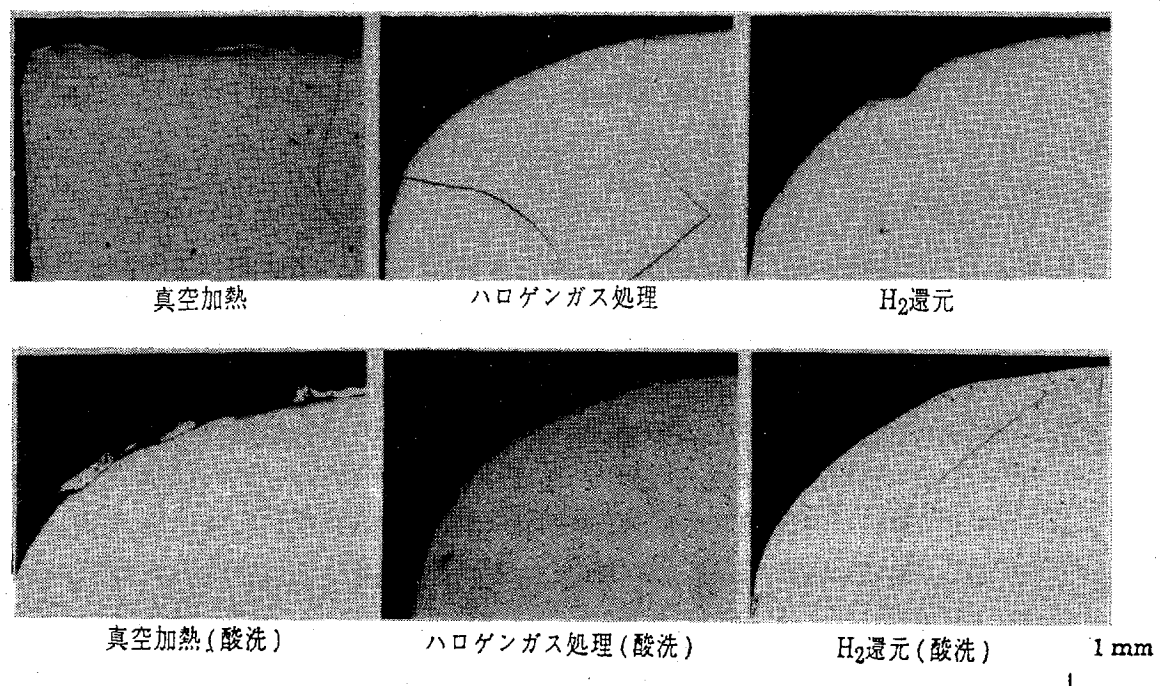


図2. Snの凝固後の断面形状

Fig. 2 The photomicrographs of the cross sections of Sn/SiO₂.

図3に地上(1-g)および航空機実験(μ -g \sim 2-g)において観察された各試料の h/r より評価した石英容器に対するSnの濡れ性改善効果を示す。この図から、全般的な傾向としてハロゲンガス処理した試料の h/r が最も大きく、続いて水素還元処理、真空加熱処理の順になっていることが確認できる。また、全ての試料において、重力の増大に伴い、 h/r が小さくなっている。

さらに、ハロゲンガス処理、水素還元処理した試料では、材料の酸洗による濡れ性改善

の効果はそれほど大きくないのに対して真空加熱処理した試料では、材料の酸洗による濡れ性改善の効果が大きいことが確認できる。

また、地上実験においても航空機実験においても溶湯表面に皮膜状のものが生成しているのが観察された。上述のように真空加熱処理した試料においては、他の2つの処理を施した試料と比較して酸洗の有無による溶湯表面の状態の変化が大きく、 h/r の差も大きかった。これらの h/r の差は溶湯表面に形成された皮膜の影響を受けていると考えられたため、凝固後の試料表面についてオージェ分析を行い、皮膜の組成および厚さを調べた。

凝固後の各精製処理を施したSn試料表面の定性分析の結果、酸素が最も多く検出された。このことから溶解実験中にSn表面に形成された皮膜はSn酸化物であると考えられる。さらに酸化膜が各試料の濡れ挙動に及ぼす影響を調べるためにSnおよび酸素について深さ方向の分析を行った。スパッタリング開始から酸素が検出されなくなるまでがSn酸化物層であるとした。

スパッタ条件は SiO_2 のスパッタ速度が $140 \text{ \AA}/\text{min}$ となる条件とした。Sn表面に形成した酸化物層のスパッタ速度は各精製処理および酸洗の有無に関わらず一定と考えられるため、スパッタリング開始から酸素が検出されなくなるまでのスパッタ時間は酸化物層の厚みに対応する。したがってこの時間を調べることによって各精製処理を施した試料の酸化膜厚の比較を行った。

図4に真空加熱処理を施したSnの深さ方向のオージェ分析結果を示す(上;酸洗、下;酸洗なし)。上の線がSn、下の線が酸素の各プロファイルで、縦軸はピーク強度、横軸はスパッタ時間である。

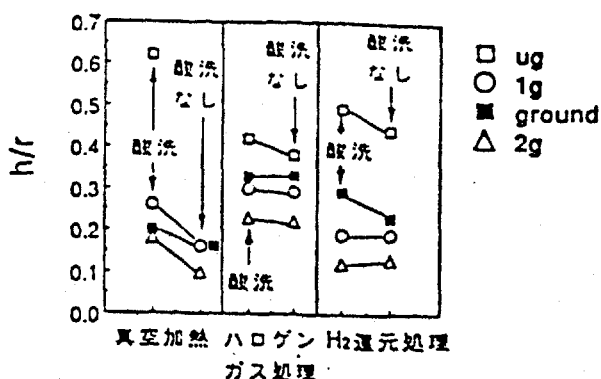


図3. 石英容器に対するSnの酸洗による濡れ性改善効果

Fig. 3 The effects of pretreatments by acid for Sn/SiO₂ wettability.

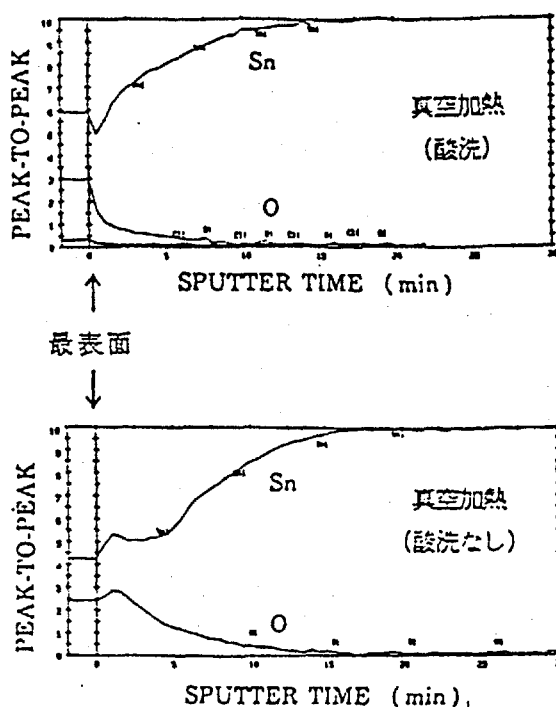


図4. Snのオージェ分析結果
Fig. 4 The Auger depth profiles of Sn samples.

酸洗した試料では最表面からスパッタリング開始後、約8minで酸素のピーク強度が0になっているのに対して、酸洗していない試料では約13minでピーク強度が0になっている。この時間の違いから、真空加熱処理を施したSnに関しては、酸洗によって酸化膜厚が減少することが確認された。また、酸洗していないSnの表面に形成された酸化膜厚は数千Åのオーダーであった。

また、精製処理の違いによる酸化膜厚の変化を知るために、深さ方向のオージェ分析を行い、地上および航空機実験実施後のSnの各試料（酸洗なし）の酸化膜厚に対する濡れ挙動の変化を調べた。分析結果を図5に示す。縦軸は h/r 、横軸はスパッタ時間である。この図におけるスパッタ時間とは、スパッタリング開始から酸素のピーク強度が0になるまでの時間である。したがってスパッタ時間の増加にともない、酸化膜厚も増大することになる。

精製処理の違いによって各試料の表面に形成される酸化膜の厚さが異なっており、最も酸化膜厚が薄くなっているハロゲンガス処理を施した試料において大きな h/r が得られていること、酸化膜厚の増大に伴って h/r が小さくなっている、すなわちよく濡れていることがわかる。

ただし、航空機実験を実施した結果、微小重力環境下では地上実験で得られた結果とは異なり、酸化膜が厚くなっている水素還元処理を施した試料の h/r の方が、ハロゲンガス処理を施した試料の h/r よりも大きくなる現象が観察された。

3.2 Bi

図6に地上実験におけるBiの凝固後の断面形状を示す。

Snの場合とは異なり、各精製処理による濡れ性改善の効果は小さく、真空加熱処理、ハロゲンガス処理を施した試料ではともに容器との接触面がほぼ直角に近い形状を示しているのに対して、水素還元処理を施した試料においてわずかに容器との接触面が丸まった形状を示しているのが観察された。

凝固界面の形状は、Snの場合、真空加熱処理を施した試料でわずかな凹凸がある以外、ハロゲンガス処理、水素還元処理を施した他の2つの処理を施した試料が滑らかな形状であるのに対して、Biの場合は各精製処理を施した試料全てが激しい凹凸を示しているのが観察された。このことから、Bi表面に形成された皮膜はSn表面に形成された皮膜と比較して膜厚が厚いと考えられる。

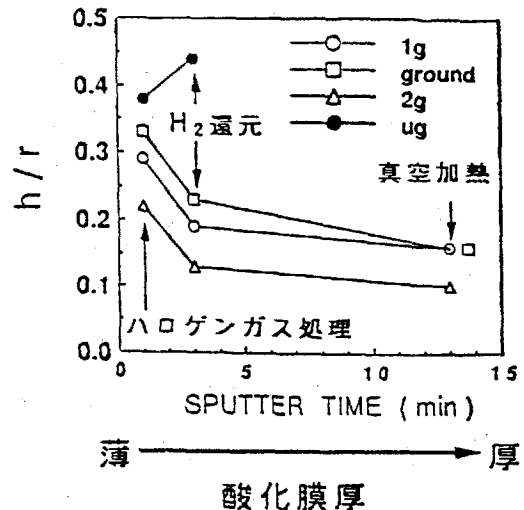


図5. Snの酸化膜厚に対する濡れ挙動の変化
Fig.5 The relationship between thickness of surface oxide film and h/r for Sn/SiO₂.

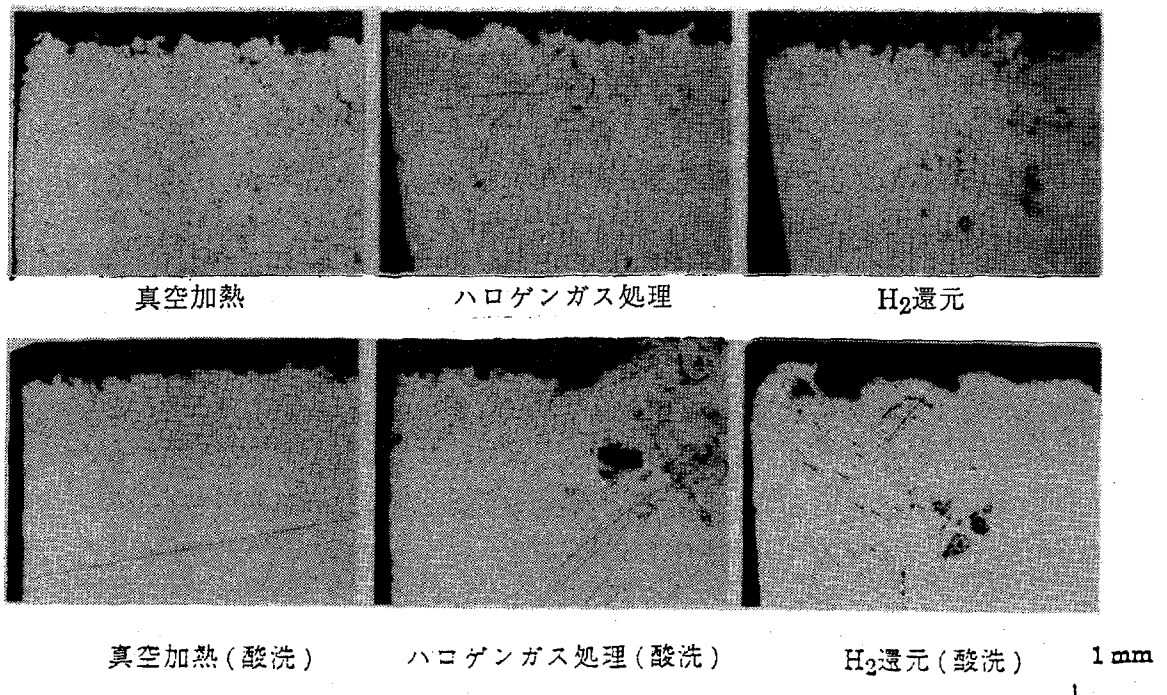


図6. Biの凝固後の断面形状

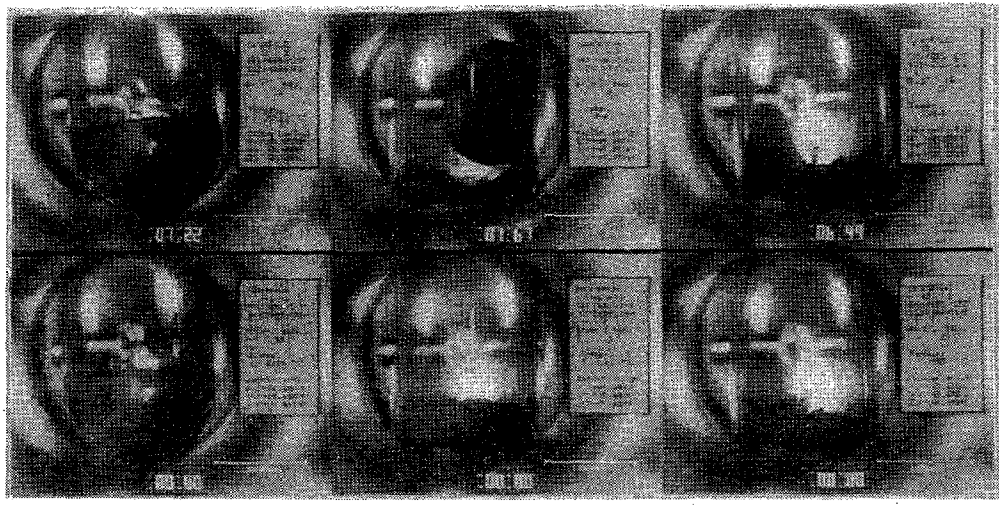
Fig. 6 The photomicrographs of the cross sections of Bi/SiO₂.

また、各精製処理を施した試料全てにおいて、材料の酸洗の有無によるBi溶湯の濡れ挙動の明確な変化は観察されなかった。

図7に航空機実験における1-g時および微小重力時のBi溶湯の挙動を示す。真空加熱処理および水素還元処理を施した試料は石英容器への付着物のため濡れ挙動はよく観察できなかったが、1-g時の溶湯挙動から、ハロゲンガス処理を施した試料はよく濡れているのが観察された。また、各精製処理を施した試料全てにおいてSnの場合と同様に、Bi溶湯表面に皮膜状のものが形成されているのが観察された。各精製処理によって溶湯表面の状態が異なっていたので、凝固後の試料のEPMA分析によって皮膜の組成および膜厚を測定した。その結果、皮膜は酸化物または塩化物よりなることが判明した。また、膜厚は全ての精製処理において μm オーダーであり、Snの膜厚が数百Åオーダーであるのと比較してかなり厚くなっており、各精製処理によって膜厚が異なっていることがわかった。

また、図7に示すように、微小重力下においてはハロゲンガス処理を施した試料の浮遊や、水素還元処理を施した試料の石英アンブルへの激しい付着という、地上実験とは異なった溶湯挙動を示すのが観察された。

Biと石英容器の組み合わせの場合には、 h の測定が不可能な試料が多かったため、 h/r の比較による濡れ性改善の定量的な評価は困難であったが、定性的には精製処理による濡れ性改善の効果はあまり大きくなく、強いていえば水素還元処理が濡れ性をわずかに改善する傾向のあることがわかった。また、全ての精製処理において材料の酸洗による濡れ性改善の効果も大きくないと考えられる。



- I ; 真空加熱 (0.00 g)
- II ; ハロゲンガス処理 (0.01 g)
- III ; H₂還元 (0.02 g)
- IV ; 真空加熱 (1.02 g)
- V ; ハロゲンガス処理 (1.00 g)
- VI ; H₂還元 (1.00 g)

I	II	III
IV	V	VI

図7. 航空機実験におけるBiの濡れ挙動
 Fig. 7 The wetting behavior of Bi in 1-g and microgravity in aircraft tests.

3. 3 Ge

石英容器に対するGe (真空加熱処理) の濡れ性の経時変化を調べるために温度一定 (1300K) に保持して航空機実験を行い、 h/r を求めた。その結果を図8に示す。この図から、 h/r は時間によって変化しないことがわかる。このことから1300Kにおいては、真空加熱処理したGeと石英容器の組み合わせにおいて、濡れ性の経時変化は小さいと考えられる。次に、濡れ性の温度依存性を調べるためにハロゲンガス処理を施したGeを、1280K~1370Kまで温度を連続的に変化させて航空機実験を実施した。図9に各温度における微小重力下での溶湯挙動を示す。

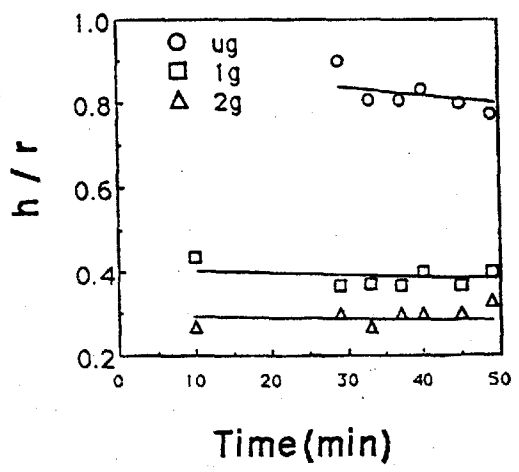


図8. 航空機実験におけるGe (真空加熱処理) の濡れ挙動の経時変化
 Fig. 8 The effect of holding time on h/r for Ge / SiO₂. (refining treatment : heating in vacuum)



Geハロゲンガス処理

I	II	I ; 1286 K
III	IV	II ; 1310 K
		III ; 1334 K
		IV ; 1371 K

図9. 航空機実験におけるGe(ハロゲンガス処理)の濡れ挙動
 Fig. 9 The wetting behaviors of Ge/SiO₂ in aircraft testing.
 (refining treatment: melting in Cl₂ atmosphere)

この図から1280 K~1370 Kの温度範囲内で溶湯の湯面形状の変化が観察された。

図10に航空機実験におけるGe溶湯(ハロゲンガス処理)のh/rの温度変化を示す。

この図から全般的な傾向として温度の上昇にともなってh/rが小さくなっていることがわかる。微小重力時にはその傾向が最も顕著に表れ、1-g時には変化が緩やかになり、2-g時には大きな変化は認められなかった。

また、航空機実験における溶湯挙動の観察から溶湯表面に白色のスラグ状のもの(ここでは白色スラグという)が観察され、温度の上昇とともに量が増えていくのが認められた。この白色

スラグがGe溶湯の湯面形状の温度変化に影響を及ぼしていると考えられるので、凝固後のGeの表面についてEPMA分析を行い、白色スラグの定性分析を行った。その結果、白色スラグはSiとGeの反応生成物であることがわかった。

以上のことから石英の軟化点を越えた温度域においては、Geと石英の反応物が生成し、それがGeと石英容器との濡れ性改善を阻害するものと考えられる。

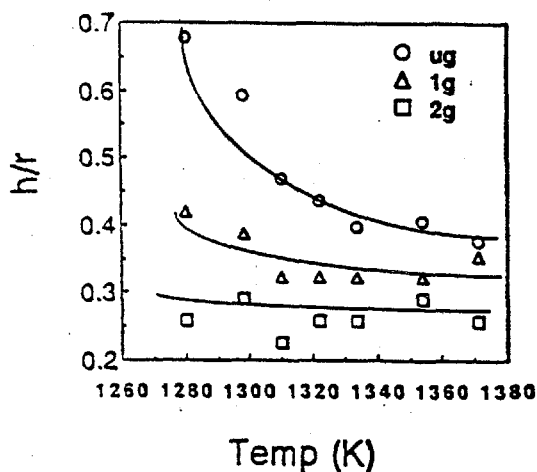


図10. 航空機実験におけるGe(ハロゲンガス処理)の濡れ挙動の温度変化

Fig. 10 The effect of temperature on h/r for Ge/SiO₂.
 (refining treatment: melting in Cl₂ atmosphere)

4. 結言

本研究の結果をまとめると以下ようになる。

- ① 精製処理の違いによる材料と容器の濡れ挙動の違いが観察された。地上実験においてSnはハロゲンガス処理が最も濡れ性改善効果があり、続いて水素還元処理、真空加熱処理の順に濡れ性が改善される傾向があった。
- ② Snに関しては、ハロゲンガス処理、水素還元処理の場合、材料の酸洗による濡れ性改善の効果はそれほど大きくないのに対し、真空加熱処理した試料においては、材料の酸洗による濡れ性改善の効果が大きいことが確認された。
- ③ Snに関しては実験後の試料の分析から、精製処理の違いによって試料表面に形成される酸化膜厚が異なり、酸化膜厚が薄いものほど濡れ性が改善されていることが判明した。
- ④ Snに関しては航空機実験において、微小重力下では地上とは異なり、酸化膜厚の厚い水素還元処理した試料の h/r の方がハロゲンガス処理した試料の h/r よりも大きくなる現象が観察された。
- ⑤ Biと石英容器の組み合わせに関しては、精製処理による濡れ性改善効果はほとんどなかったが、水素還元処理がわずかに濡れ性を改善させる傾向があった。また、全ての精製処理において材料の酸洗による濡れ挙動の明確な変化は観察されなかった。
- ⑥ Biと石英容器の組み合わせにおける濡れ性は、溶湯表面に形成された酸化膜または塩化膜により損なわれることが判明した。
- ⑦ Geと石英容器の組み合わせにおいては、ハロゲンガス処理を施した試料において1280K以上の温度域で温度の上昇にともなって濡れ性が損なわれる現象が観察された。この現象は石英とGeの反応生成物に依存すると考えられる。

以上のように微小重力下における各種材料への各精製処理の濡れ性改善効果には、Snのように期待した結果が得られた場合と、Biのように期待した結果が得られない場合とがあった。その原因として、精製処理の効果についての未知の部分と、現行の精製処理法に不十分な点が含まれていることが考えられる。そのため残された課題としては、精製処理法・条件をさらに詳細に検討して各種材料と容器の組み合わせにおける濡れ性改善に対する最適精製処理方法および条件を検討することと、微小重力下において地上と異なった挙動が観察された原因を考察することが挙げられる。

また、本研究の結果を実際の宇宙実験に応用するためには、材料によって各精製処理の濡れ挙動におよぼす影響が異なることから、材料と精製処理の組み合わせにおいて、濡れ性改善に有効なものと有効でないものを選別することが重要である。また、同じ精製処理でも温度によって濡れ挙動が変化する材料と精製処理の組み合わせもあることから、個々に予備実験を実施して、微小重力下における濡れ性データを収集する必要がある。

謝辞

本研究に際し、有益なるご指導をいただいた早稲田大学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たダイヤモンドエアサービス社の皆様に感謝いたします。

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) 324-325

(3) 清水ら, パラボリック フライト VOL.1 NO.1 (1991) 40-48