

## ISSにおける高精度表面張力測定のための酸素ポンプを用いた雰囲気制御

小澤 俊平, 高橋優 (首都大東京), 日比谷孟俊, 西村秀和 (慶大), 渡邊匡人 (学習院大)

## Control of Oxygen Partial Pressure of Atmospheric Gas for High Accuracy Measurement of Surface Tension at International Space Station (ISS).

Shumpei Ozawa \*, Suguru Takahashi, Taketoshi Hibiya, Hidekazu Nishimura, and Masahito Watanabe

\*Tokyo Metropolitan University, Hino, Tokyo 191-0065.

E-Mail: shumpei.ozawa@tmu.ac.jp

Abstract: Zirconia oxygen pump and sensor were applied to control oxygen partial pressure of atmospheric gas during surface tension measurement of molten nickel. The temperature dependence of the surface tension exhibited a kink due to competition between the temperature dependence of oxygen partial pressure and that of the oxygen adsorption equilibrium constant as in the case of the surface tension measured under reducing gas atmosphere of Ar-He-5 vol. %H<sub>2</sub>. The result of surface tension measurement implied that the influence of dissociation of H<sub>2</sub>O should be considered for accurate evaluation of oxygen partial pressure of atmospheric gas prepared by oxygen pump

Key words; Surface tension, oxygen partial pressure, electromagnetic levitation

## 1. はじめに

溶接や鋳造などの自由表面を有する高温融体プロセスの最適化や現象解明のためには、マランゴニ対流の影響を考慮する事が必要である。近年では、コンピュータ技術の発達によって、これらのプロセスが容易かつ正確に数値シミュレーション出来るようになってきたことから、その精度を左右する熱物性値が学術的にだけでなく、産業界においても重要視されている。従来、金属融体の表面張力は、静滴法などの容器法によって測定されてきた。しかし高温では、試料と基板、測定治具などとの化学反応が避けられない問題がある。特に酸化物を基板に用いた場合、酸素は強力な表面活性元素であるため<sup>1,2)</sup>、特段の注意が必要となる。

金属性融体の正確な表面張力を測定するための最も有効な方法の一つとして、電磁浮遊炉 (EML) を用いた液滴振動法がある<sup>3-6)</sup>。この方法では、浮遊液滴の表面振動数から表面張力を計算することが可能で<sup>3)</sup>、従来よりも高温までの測定が行える。また、凝固時の異質核生成サイトとなる容器壁が無い場合、大過冷却状態での測定も可能である。さらに、金属融体の表面張力に影響を及ぼす雰囲気制御も容易である。

これを地上で用いた場合、重力と電磁力の影響によって表面振動数が、単振動 (レイリー振動) から、 $m=0, \pm 1, \pm 2$  振動の5つに分裂するため、Cummings と Blackburn の補正が必要となる<sup>4)</sup>。この補正式は理論的に導かれたものであるため、実験的検証を目的として、国際宇宙ステーション (ISS) での日欧米共同の微小重力実験が計画されている。この実験を成功させるためには、金属液滴の表面張力に影響を及

ぼす雰囲気酸素分圧の精密制御と測定が必要となるものの、当初計画ではそれが考慮されていない問題がある。また ISS では、危険性のある水素などの還元ガスの使用が禁止されており、現状では低酸素分圧を実現することが困難な問題もある。

雰囲気酸素分圧を制御する方法の一つとして、安定化ジルコニアを用いた酸素ポンプがある。この装置を ISS で使用する事が出来れば、酸素分圧を任意に制御出来るだけでなく、安全な希ガスにおいても低雰囲気酸素分圧が実現出来る事が考えられる。

本研究では、EML を用いた高温金属融体の表面張力測定において、安定化ジルコニアを用いた酸素ポンプの有用性について検討し、ISS で計画されている高温融体熱物性の微小重力実験に対する基礎データの取得を試みる。

## 2. 実験方法

本研究で用いた高純度ニッケル (住友金属鉱山株式会社) の化学組成を Table 1 に示す。なお、ここにはない元素の含有量は 1ppm 以下であった。電磁浮遊炉を用いて、600-900mg のニッケル試料を Ar-He 混合ガスフロー雰囲気中で無容器溶融させた。また、この時の酸素分圧は、873K に保持したジルコニア式酸素センサおよび酸素ポンプ (キャノンマシナリー、

Table 1 chemical composition of nickel (ppm)

C	N	H	O	Al	Fe	Co
40.0	0.5	0.3	0.3	0.1	2.8	1.3
Cu	Si	S	Ti	Ru	Sn	Ni
0.3	0.1	0.3	0.2	<0.2	0.2	Bal

ULOCE-530) によって  $3.8 \times 10^{-19}$  Pa に制御した。また比較のため、水分含有量が 2.66ppm の Ar-He-5% $H_2$  ガス雰囲気での実験も行った。

液滴の振動挙動および温度を上方から高速度カメラと放射温度計で測定した。得られた画像から、浮遊液滴の  $m=0, \pm 1, \pm 2$  振動および並進運動数をコンピュータによる画像解析から同定し、Rayleigh の式と Cummings と Blackburn の補正式を用いて、表面張力を計算した<sup>3-6)</sup>。

### 3. 結果および考察

酸素ポンプを利用して、873K で雰囲気酸素分圧を制御したとしても、このガスには不純物として水素や水蒸気が含まれる。この場合、以下の反応の平衡定数が温度依存性を持つため、液滴近傍の雰囲気酸素分圧は温度によって変化することが予想できる。



これは、Ar-He-5 vol.% $H_2$  ガスを用いた場合も同様である。しかし、酸素センサはその作動原理から 873K に保持したため、試料温度での雰囲気酸素分圧を直接測定できない。そこで、873K で測定した酸素分圧から、 $H_2O$  の生成ギブスエネルギーを用いて、それと平衡する  $H_2O$  分圧と  $H_2$  分圧の比 ( $P_{H_2O}/P_{H_2}$ ) を求め、この値が温度によらず一定であると仮定して、雰囲気酸素分圧の温度依存性を推測した。この結果を Fig. 1 に示す。この図から、高温ほど雰囲気酸素分圧が大きくなるのが分かる。また酸素ポンプを使った場合、Ar-He-5vol.% $H_2$  ガスを用いた場合よりも、雰囲気酸素分圧が高いことが分かる。

図 2 に、これらの雰囲気において、電磁浮遊炉で測定したニッケル融体の表面張力と温度の関係を示す。本研究では、過冷却状態の約 1450K から 2200K までの非常に広い温度範囲 ( $\approx 750$ K) での測定に成功した。Ar-He-5vol.% $H_2$  混合ガス雰囲気中で測定した表面張力は、温度が 1450K から 1550K まで上昇するにつれて低くなったが、その後一旦高くなり、再び低くなっていく様子が観察された。この表面張力のくびれ形の温度依存性は、鉄融体の測定でも観察されており<sup>7,8)</sup>、酸素吸着反応の平衡定数と雰囲気酸素分圧の温度依存性の競争によるものと考えられている。つまり、1450K ~ 1550K の低温では、酸素吸着反応の平衡定数が比較的大きいため、温度上昇によって雰囲気酸素分圧が大きくなると、酸素吸着量が増し、その表面活性効果によって、表面張力が低い値を示す。それより温度が高くなると、酸素吸着反応の平衡定数が小さくなり、たとえ雰囲気酸素分圧が大きくなったとしても、酸素吸着量は減少する。この場合、表面張力は純粋状態の値に近づくために一旦大きくなり、最終的には、酸素吸着の影響は殆ど無くなり、純粋表面状態の値を示すようになると

考えられる。

Fig. 1 に示したように、 $P_{H_2O}/P_{H_2}$  を温度によらず一定と仮定すると、酸素ポンプを用いた場合の雰囲気酸素分圧は、Ar-He-5vol.% $H_2$  混合ガスのものよりも高くなる。この場合、表面張力の絶対値は、低温では Ar-He-5vol.% $H_2$  混合ガスのものより低くなり、“くびれ”の観察される温度が高くなると予想された。1600K 以上ではこの予想通りであったが、温度がそれより低い場合は、酸素ポンプを用いた場合と、Ar-He-5vol.% $H_2$  混合ガスを用いた場合の表面張力が一致する矛盾が見られた。このことは、雰囲気酸素分圧がこれらの二つの雰囲気中で、ほぼ同じであることを示唆している。この矛盾の理由として、 $P_{H_2O}/P_{H_2}$  を一定と仮定した雰囲気酸素分圧の見積もりが正しくない可能性が考えられる。温度が高いと、反応(1)に示したとおり  $H_2O$  の解離が生じ、 $H_2$  と  $O_2$  が生成する。 $H_2$  含有量が最初から比較的多い Ar-He-5vol.% $H_2$  混合ガスでは、この解離の影響が小さく、 $P_{H_2O}/P_{H_2}$  を一定と仮定して、雰囲気酸素分圧を計算することに問題がないように思われる。それに対して酸素ポンプを用いた場合は、高純度の Ar-He

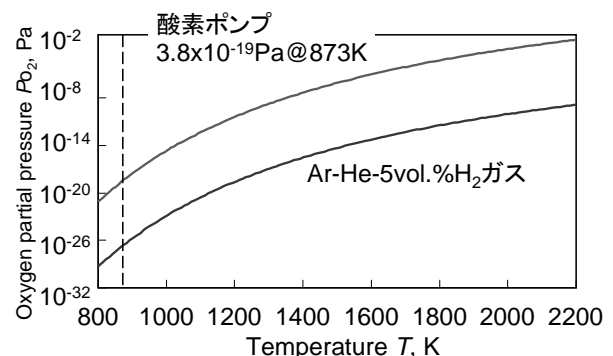


Fig. 1 Temperature dependence of oxygen partial pressure of atmospheric gas evaluated through the Gibbs energy of formation of  $H_2O$

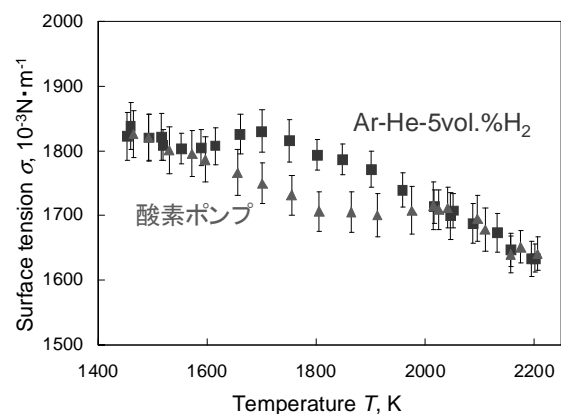


Fig. 2 Surface tension of molten nickel measured under Ar-He gas and Ar-He-5% $H_2$  gas. Oxygen partial pressure of Ar-He gas was controlled to  $3.8 \times 10^{-19}$  Pa at 873K through the zirconia oxygen pump.

混合ガスを利用しているため、 $H_2$  は不純物としてほんのわずか (0.1ppm 程度) 含まれるだけである。この場合、僅かな  $H_2O$  の解離と  $H_2$  量の増加でさえも、 $P_{H_2O}/P_{H_2}$  に敏感に影響し、その値を一定と仮定できなくなると考えられる。

表面張力の測定結果から判断する限り、酸素ポンプを用いることで、Ar-He 混合ガスの雰囲気酸素分圧は、Ar-He-5vol.% $H_2$  混合ガスに匹敵するほど低くなっていることが予想できる。ただし先に述べたとおり、ジルコニア式酸素センサを用いる限り、その作動温度以外で雰囲気酸素分圧を直接測定することが出来ない。また  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  を一定とした仮定がなり立たない場合、雰囲気酸素分圧を計算から予測する事も困難である。したがって今後は、酸素ポンプを用いた場合の、実際の雰囲気酸素分圧と温度の関係を、純金属の酸化還元と温度に関する熱力学データを利用して、実験的に調べる必要があると考える。このデータが得られれば、酸素ポンプは ISS において、雰囲気酸素分圧を任意に制御するための強力なツールとなると思われる。

#### 4. まとめ

本研究では、ニッケル融体の表面張力測定において、安定化ジルコニア式酸素ポンプを用いた雰囲気酸素分圧制御の有効性について検討した。その結果は以下の通りである。

- (1) Ar-He-5 vol.% $H_2$  ガス雰囲気中でニッケル融体の表面張力を測定すると、雰囲気酸素分圧と酸素吸着反応の平衡定数の温度依存性の競争によると考えられる表面張力のくびれ型の温度依存性が観察された。
- (2) 安定化ジルコニア式酸素ポンプによって、Ar-He ガスの雰囲気酸素分圧を 873K で  $3.8 \times 10^{-19}$ Pa に制御した場合も同様のくびれ挙動が観察されたが、その温度は高温側へ移動した
- (3)  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  が温度によらず一定と仮定することで、酸素ポンプを用いた場合の雰囲気酸素分圧を予測したが、 $H_2O$  の解離の影響があるため、この予測は正しくない可能性があることが、表面張力測定結果から示唆された。

#### 謝辞

本研究テーマは、「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 WG」に属し、研究活動・議論を行っている。また本研究の一部は、JST から東北大学を通じて委託された「高度ものづくり支援 超高温熱物性計測システムの開発」の成果である。また一部は、日本科学協会笹川研究助成の援助によるものである。また一部は、慶慮義塾大学グローバル COE プログラム「環境共生・安全システムデザインの先導拠点」の一環として実施された。

なお、本研究で使用した高純度ニッケルは、住友金属鉱山株式会社からご提供頂いた。お礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 滝内直祐, 谷口貴之, 篠崎信也, 向井楠宏; 日本金属学会誌, 55, 44-49, (1991).
- 2) 門間改三, 須藤一; 日本金属学会誌, 24, 374-377 (1960).
- 3) Load Rayleigh; Proceedings of the Royal Society of London, 29, 71-97, (1879).
- 4) D. L. Cummings and D. A. Blackburn; J. Fluid Mechanics, 224, 395-416, (1991).
- 5) I. Egry, H. Giffard and S. Schneider: Measurement Science and Technology, 16, 426-431, (2005).
- 6) S. Ozawa, T. Koda, M. Adachi, K. Morohoshi, M. Watanabe and T. Hibiya; J. Appl. Phys., 106, 034907, (2009).
- 7) S. Ozawa, S. Takahashi, S. Suzuki, T. Hibiya, H. Fukuyama; Proceedings of the 2nd International symposium on thermal design and thermophysical property for electronics and energy, 119-121, (2010).
- 8) S. Ozawa, S. Suzuki, T. Hibiya, and H. Fukuyama: J. Appl Phys., 109, 014902, (2010).