

平成 18 年度

学習院大学審査学位論文 (博士)

微小重力環境下における液滴振動法を用いた Ti-Al  
および Ni-Al 合金融液の表面張力と粘度の測定

Surface Tension and Viscosity Measurements of  
Ti-Al and Ni-Al Alloys by the Oscillating Drop Method  
in a Microgravity Condition

学習院大学 自然科学研究科 物理学専攻

樋口健介

平成 18 年度 学習院大学審査学位論文 (博士)

微小重力環境下における液滴振動法を用いた Ti-Al  
および Ni-Al 合金融液の表面張力と粘度の測定

Surface Tension and Viscosity Measurements of  
Ti-Al and Ni-Al Alloys by the Oscillating Drop Method  
in a Microgravity Condition

学習院大学 自然科学研究科 物理学専攻

樋口健介

# 目次

## 第一章 序論

1. 研究背景と目的 .....	4
2. 実験手法および測定原理 .....	7
2-1. 従来の測定方法と問題点 .....	7
2-2. 無容器法 .....	8
2-3. 液滴振動法 .....	11
2-4. 微小重力環境の利用 .....	13
2-5. 表面張力と粘度の物理 .....	16

## 第二章 微小重力環境下での電磁浮遊法を用いた

### 高温融体の表面張力および粘度の測定

3. 実験 .....	25
3-1. 試料の選定と準備 .....	25
3-2. 実験装置 .....	26
3-3. 実験方法 .....	31
3-4. 温度測定 .....	34
3-5. 画像解析 .....	36

### 第三章 回転する液滴の表面張力振動

4. 試料回転の問題と改善	41
4-1. 試料回転の問題	41
4-2. 試料回転に関するシミュレーション	46
4-2-1. 試料回転の影響の解析的な説明	46
4-2-2. 3D モデルを用いた液滴振動のシミュレーション	47
4-2-3. シミュレーションの結果	50
4-2-4. 考察	68
4-2-5. まとめ	71
4-3. 周波数空間における粘度の決定	72
4-3-1. 半値幅法による減衰時間の決定	72
4-3-2. 最大エントロピー法の適用	75
4-3-3. 試料回転中における粘度の決定法	79
4-4. 実験データへの適用	81
4-4-1. 最大エントロピー法を用いた回転スペクトル分離	81
4-4-2. 径の振動パラメータ選択による 試料回転効果のキャンセル	84
4-4-3. 最大エントロピー法を使った半値幅法の適用	86
4-5. 考察	91
4-6. まとめと結論	93

## 第四章 Ti-Al およびNi-Al 合金融体の表面張力と粘度

5. 実験結果と考察	95
5-1. 試料回転を考慮した表面張力と粘度の評価	95
5-2. Ti-Al およびNi-Al 合金融液の表面張力の温度依存性	96
5-3. Ni-Al 合金融液の表面張力の組成依存性	103
5-4. Ti-Al およびNi-Al 合金融液の粘度の温度依存性	105
5-5. Ni-Al 合金融液の粘度の組成依存性	110

## 第五章 結言

6. まとめと結論	114
謝辞	115
付録	
1. Ti-Al の相図	119
2. Ni-Al の相図	120
3. 液滴の3つの振動モード	121
4. 最大エントロピー法	122
5. 試料回転中における液滴径の振動の解析的な導出	124
参考文献	128
業績リスト	133

# 第一章 序論

## 1.背景と研究目的

Ni-Al を基本組成とする Ni 基超合金は、耐熱性・耐食性・耐酸化性に優れ、ジェット機やロケットのエンジン部材やタービンプレードとして広く使われている。近年では、Ni 基超合金の代替として、より比重の小さい耐熱材料である Ti-Al 系の合金が注目されている。とくに $\gamma$ 相（付録 1 の相図を参照）を単結晶化した $\gamma$ -TiAl は次世代のタービンプレード材料として期待されている。これらの合金の製品は鋳造によって成型されるが、近年では鋳造過程を計算機上でシミュレーションすることにより、コスト削減を図り、より材料特性の高い製品を製造することが重要となっている[1]。しかしながら、Ni-Al, Ti-Al 合金はともに高融点の材料であり、融液状態では容器との反応性が極めて高いため、従来の測定法ではシミュレーションにおいて必要となる熱物性値の測定が困難であった。とくに融液の熱物性値のうち表面張力と粘度は、鋳型の中における熱と質量の移動に影響するため、鋳造では重要な物性値となっているが、これまで広い温度領域においての信頼性の高い値は得られていなかった。また、基本組成である Ti-Al および Ni-Al の二元系における表面張力・粘度の組成依存性も不明であり、背景にある物理を理解することも不可能であった。

そこで、本研究では、1. 試料への汚染をなくした新たな実験手法—微小重力環境を利用することにより容器なしで行う実験手法—を開発し、開発した手法により、2. Ti-Al および Ni-Al 合金融液の表面張力と粘度を測定し、その温度依存性と組成依存性を明らかにすることを目的とした。

従来行われていた容器を用いた高温融液の実験は高温域で容器と試料が反応してしまう問題がある。このため、80年代後半からは試料を浮遊させて無容器で保持する実験手法が開発されてきた[2]。中でも電磁浮遊法は、不活性ガス中で安定な浮遊が行え、試料内の均熱性が高いため、高融点金属性融液の物性値の測定や凝固の観察等、融液の構造解析等に広く用いられている[3][4][5]。浮遊法を用いれば、容器からの汚染がなくなるため、高融点の材料の熱物性値を広い温度領域で測定できる。さらに、容器壁との接触による結晶核生成が起らないため、過冷却温度領域の測定も可能である。急冷凝固して強度を増す鑄造においては過冷却温度領域の物性値が重要となるため、この点においても浮遊法は有効である。

浮遊法を用いた表面張力と粘度の測定方法は、現在のところ液滴振動法[2]しか存在しない。液滴振動法では、浮遊した液滴に表面張力振動を励起し、その振動周波数から表面張力、振動振幅の減衰時間から粘度を決定する。液滴振動法を用いた表面張力と粘度測定は、地上浮遊炉を用いて開発されてきた。ところが、地上浮遊炉においては、重力と試料保持力の影響が大きく、得られる値の信頼性に問題が残されている。電磁浮遊法においては、表面張力振動のスペクトルが振動モードによって異なるためスペクトルの分裂が起こり[6]、表面張力振動数の決定と補正が困難である。また電磁攪乱によって試料内部に発生する乱流のため振動振幅の減衰の観測は難しく、地上電磁浮遊炉での粘度の測定は現在のところ成功していない。

このため本研究では、微小重力環境を利用して、重力と試料の保持力を小さくした理想的環境下において、液滴振動法による表面張力と粘度の測定方法を開発した。微小重力下では、表面張力振動のスペクトルは分裂せず高精度に表面張力が測定でき、また、試料内の対流が抑えられるため、振動振幅の減衰が

観測できるため、地上では不可能であった粘度の測定が可能となる。しかしながら、一般に微小重力実験はコストがかかり、実験機会の少なさと実験の利便性が問題となる。このため本研究では、宇宙へ出るよりもコストが低くより多くの実験機会が得られる、航空機の放物線飛行を利用した短時間微小重力環境下での測定法を開発した (2. 実験手法および測定原理および 3. 実験)。

航空機実験においては、当初から微小重力環境における特有の問題があった。液滴試料を表面張力振動させて表面張力と粘度を測定している間に、試料が剛体球回転する問題である。従来の液滴振動法の測定理論では、試料が剛体球回転する影響が考慮されていないため、試料回転中には表面張力と粘度の測定精度が極端に悪くなってしまう。このように液滴回転が表面張力および粘度の測定に及ぼす影響は、古くから指摘されていたが、公に議論されたのは I. Egry らの一報のみであり [7]、微小重力環境下で表面張力と粘度を測定するためには試料回転の問題を解決する必要があるがあった。このため本研究では、シミュレーションを用いて試料回転が測定へどのような影響を及ぼすかを明らかにし、またデータ解析方法を改善することにより試料回転中においても表面張力と粘度の測定を可能とした (4. 試料回転の問題と改善, および [8])。

本研究では、以上のように航空機を利用した短時間微小重力下で液滴振動実験を開発し、そこで起こる試料回転の問題を解決することにより、Ti-Al と Ni-Al 合金融液の表面張力と粘度を高精度に測定することに成功した。この結果として、5. 実験結果と考察に示すように、過冷却域を含む広い温度領域で合金融液の表面張力と粘度の温度依存性を世界で初めて明らかにし、さらに組成を変えて測定を行った Ni-Al 合金においては、表面張力および粘度の組成依存性について議論を行った。

## 2. 実験手法と測定原理

本項では、従来の容器内における実験の問題点を明らかにし、本研究で用いた電磁浮遊法と、表面張力と粘度の測定手法である液滴振動法について記す。また微小重力実験の背景と特性について解説し、航空機実験の利点についても述べる。

### 2-1. 従来の測定法の問題点

表面張力の測定にはさまざまな手法が用いられている[9]が、表面張力が大きい高温金属融液には静滴法がよく用いられている。静滴法は基盤の上に置いた液滴の形状から表面張力を決める方法で、試料と基板の接点が比較的少ないため基板との反応による試料の汚染を小さくできるという利点がある。ただし、静滴法では、試料と基板の濡れ性が低い必要があるため、基板材料の選定が難しく、また広い温度領域での信頼性のある測定が困難であるという問題もある。近年では静滴法を用いた実験により、表面張力の雰囲気酸素分圧依存性も議論されている[10] (2-5. 表面張力と粘度の物理を参照)。容器を用いて測定する従来の方法では、報告により表面張力の温度依存性の測定結果に 10%以上の差が見られていた[9]が、これは容器からの汚染の影響と、測定温度範囲の狭さ、および測定中の雰囲気酸素分圧の差が要因となっていると考えられる。

粘度は融液内の流速を均一にするように働く力の強さを示す値であり、測定には融液を混ぜる等の動的な操作が必要となる。このため高温の融液の粘度は、

精度の高い値を得ることがとくに難しい熱物性値である。粘度の測定方法は多種ある[11]が、得られた粘度には測定方法により 10～20%の開きがある[9]。しかし近年では、一般的に水などと比べて低粘度を示す高融点金属において、容器回転法による粘度測定が成功を収めている[12]。容器回転法は、試料を満たした容器を吊るして回転させ、その回転のトルクから粘度を決定する方法で、装置が単純で測定時間も短くでき、試料も少なくすむという利点がある。

しかし、いずれにせよ従来の測定方法では、基板や容器との反応による試料汚染が問題となり、測定に大きな誤差が生じる要因となっている。また容器内では広い温度領域にわたって測定するのは困難であるため、表面張力や粘度の温度依存性はほとんど明らかになっていない。このほか、地上での合金の熱物性値測定では、密度の差により成分が相分離してしまうことも問題となっており、とくに 1500K 以上の高温の合金融液では組成依存性については測定報告がほとんどないのが現状である。

## 2-2. 無容器法

前項で述べた容器と試料との接触という問題背景から、近年では、試料を浮遊させて無容器で保持し、非接触で熱物性値の測定を行う方法が開発されている[2]。とくに Ti-Al や Ni-Al といった高融点材料は融液状態で化学的な活性が高く、容器との反応によって試料が汚染される問題がある。また高温かつ化学反応に耐性のある容器を探すこと自体が困難である。このため試料を浮遊させて無容器で保持する実験手法は、高温融液の測定には必須となる。

浮遊法には、電磁浮遊法、静電浮遊法、ガスジェット浮遊法、音波浮遊法、

磁気浮遊法などさまざまなものが開発されている。中でも熱物性値測定には、高温融液の安定した浮遊と、均熱性のよい加熱が行える電磁浮遊法や静電浮遊法が用いられている。静電浮遊法は、高電圧をかけた電極間に帯電した粒子を浮遊させる方法で、金属・非金属に限らず 1-3mm 程度の試料を安定に浮遊保持することができ、近年、高温融液の熱物性値測定に大きな成果を上げている[13]。ただし、静電浮遊法を開発しているグループはまだ少なく、また静電浮遊法は、ガス中では放電の問題があるため真空中での実験が基本となる。一方、電磁浮遊法は 5~10mm 程度の金属融液を手軽に安定浮遊保持する手法として広く使われている。静電浮遊法とは異なり、ガス中での安定浮遊が可能なため、蒸気圧の高い試料も扱えるという特長がある。本研究では、蒸気圧が高い Ti-Al や Ni-Al 試料を扱うため、試料を浮遊保持の方法として電磁浮遊法を用いた。

電磁浮遊の原理は、図 2-1 に示すように、高周波電流の流れたコイルに金属試料を近づけると試料に誘導電流が発生し、ローレンツ力によってコイルと反発する力が得られることを利用している。図 2-2 に示したのは、一般的な地上電磁浮遊用のコイルである。コイルは上下逆巻きとなっており、巻き数の多い下のコイルの作る磁場により浮遊力を得る。また、上部のコイルと下部コイルは磁場の重ね合わせにより、四重極磁場を形成する。四重極磁場は上下コイルの中心（ギャップ）にポテンシャルの底を作り、試料をギャップ位置に保持する役目を果たす。さらに、電磁浮遊法では、試料に電流が流れるため、浮遊と同時に試料の発生するジュール熱による加熱融解が行えるのが特徴である。

なお、微小重力環境では、重力に対抗する浮遊力は必要とせず、試料を保持するために電磁浮遊法を用いる。微小重力環境で使用する電磁浮遊コイルについては 3-2. 実験装置の項において説明する。

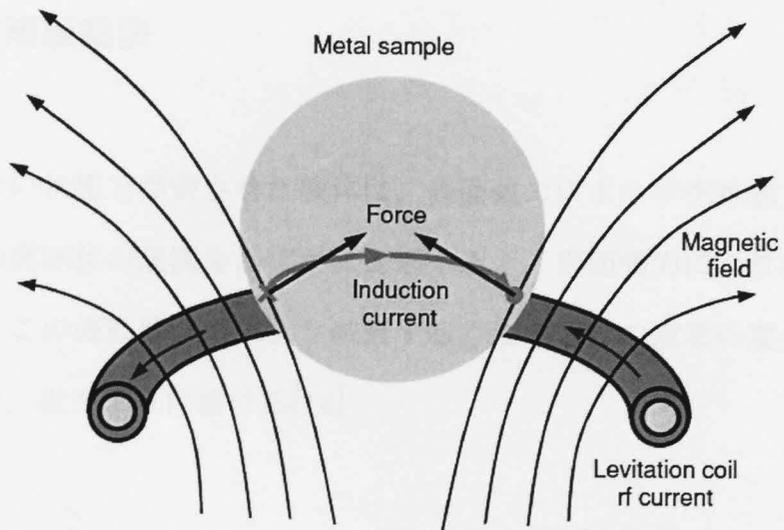


図 2-1：電磁浮遊の原理



図 2-2：地上用電磁浮遊コイル。上下のコイル間のギャップ部分で白熱しているのが電磁浮遊中の金属液滴である。

### 2-3. 液滴振動法

外力のない状態で浮遊させた液体は、表面張力により平衡状態では真球状になる。この真球状の液滴をわずかに変形すると、表面張力により液滴の表面が振動する。この振動は粘度により減衰する。このときの液滴の重心から表面までの距離は、次のように書ける[14]

$$r(\theta, \phi, t) = R_0 + \sum_{l,m} \Delta r_{l,m} \sin(\omega_l t) Y_l^m(\theta, \phi) \exp\left(-\frac{t}{\tau_l}\right) \quad (\text{式 2-1})$$

ここで、 $R_0$ は表面の変形がない真球状態の液滴の半径、 $\omega$ は表面張力振動数、 $\tau$ は減衰時間、 $Y$ は球面調和関数、 $l$ は整数、 $m$ は $|m| \leq l$ を満たす整数である。なお  $l=1$  は重心の移動を表す項であるため省略した。このときの表面張力振動数 $\omega$ と減衰時間 $\tau$ は、次のように書ける[14]

$$\omega_l^2 = l(l-1)(l+2) \frac{4\pi}{3} \frac{\gamma}{M} \quad (\text{式 2-2a})$$

$$\frac{1}{\tau_l} = (l-1)(2l+1) \frac{4\pi}{3} \frac{R_0}{M} \eta \quad (\text{式 2-2b})$$

ここで、 $\gamma$ は表面張力、 $\eta$ は粘度、 $M$ は液滴の質量である。この式から、液滴を表面張力振動させたときの振動数と減衰時間を測定することにより、表面張力と粘度が決定できることがわかる。このような表面張力と粘度の測定方法を液滴振動法と呼ぶ。

なお、式 2-1 における 3 次以上の高次項は、2 次の項と比べて減衰が速いため、ほとんど無視できる。したがって、式 2-2a と式 2-2b の二次の項だけ抜き出すと、

$$r(\theta, \phi, t) = R_0 + \sum_{|m| < 2} \Delta r_m \sin(\omega_s t) Y_{l=2}^m(\theta, \phi) \exp\left(-\frac{t}{\tau_l}\right) \quad (\text{式 2-3})$$

$$\omega_s^2 = \frac{32\pi}{3} \frac{\gamma}{M} \quad (\text{式 2-4a})$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{20\pi}{3} \frac{R_0}{M} \eta \quad (\text{式 2-4b})$$

と書ける。通常はこの式 2-3 および式 2-4 を用いて、表面張力と粘度を評価して問題ない。なお、この  $l=2$  モードの式には  $|m|$  について 3 つのモードが存在する。これは液滴に 3 つの振動モードが存在することを示している。外力がない場合には、液滴の振動モードによらず表面張力と粘度が決定できるが、後の議論のため、付録 3 に 3 つの振動モードおのおのについて、液滴形状の時間変化を示しておく。

以上で説明したのは、外力のない理想的な環境下における表面張力振動についてであるが、実際には試料保持力と地上実験ではさらに重力による補正が必要となる。Cummings と Blackburn は、重力下の四重極磁場中で、電磁浮遊する液滴について、表面張力補正式を計算した[15]。この結果、表面張力振動数は、振動モードに依存し、次のように表せる。

$$\omega_{2,0}^2 = \omega_s^2 + 3.832 \omega_t^2 + f_{2,0}(g) \quad (\text{式 2-5a})$$

$$\omega_{2,\pm 1}^2 = \omega_s^2 + 3.775 \omega_t^2 + f_{2,\pm 1}(g) \quad (\text{式 2-5b})$$

$$\omega_{2,\pm 2}^2 = \omega_s^2 - 0.9297 \omega_t^2 + f_{2,\pm 2}(g) \quad (\text{式 2-5c})$$

添え字は左から 1, m モードを表す。 $\omega_t$  は重心の振動数、 $f(g)$  は重力に関する補正項である。観測される振動数が振動モードに依存しているのは、おのこの振動モードに対して、外力（磁場と重力）の影響が幾何学的に異なるからである。また磁場の強さは、重心の振動数に反映されている。本研究では、微小重力下による実験を行ったため、重力の項は無視できる。これは微小重力環境を利用することによる明瞭な利点であり、表面張力の測定精度の向上に繋がっている。ただし、試料保持力による表面張力振動周波数の補正はわずかに必要である。この補正值は、表面張力値に対して約 2% で、15% ほどの補正が必要な地上実験[16]と比べてはるかに小さい値である。

一方、粘度測定に外力の与える影響については、液滴振動振幅の減衰時間に関して A. Bartz らが同様の計算を行っている[17]。この結果、粘度に関しての外力を考慮した補正は必要ないという結論が得られている。

## 2-4. 微小重力環境の利用

式 2-5 からわかるように、地上電磁浮遊法では、表面張力振動周波数に重力と保持力の補正がかかるため、スペクトルが変位・分離して観測される。図 2-3 に地上電磁浮遊装置で得られた表面張力スペクトル[6]を示す。このような

外力に起因するスペクトルの変位は無視できず、また装置に依存した不確定な要素もあるため、地上電磁浮遊炉を用いた実験では表面張力の決定が困難である。粘度については、式 2-3 から理論的には振動振幅が指数関数的に減衰するはずであるが、実際には試料内に重力と電磁攪乱による乱流が発生しているおり、これによって振動が励起されるため、振動振幅の減衰が観測できない。また乱流状態においては、粘度が乱れの状態によって変化するため、粘度が定義できない。

以上のことから、測定を改善するためには、試料を浮遊保持する電磁気力と重力をできるだけ小さくすることが重要となる。また電磁場の対称性を良くし、液滴の振動モードによるスペクトルの分裂を最小限に抑えることが重要となる。そこで、試料の浮遊力をなくし、試料位置を保持するのにわずかな力だけで十分な微小重力環境の利用が効果的となる。また微小重力環境では、密度差と重力に起因する合金成分の偏析が起らないため、地上における（試料攪乱の少ない条件下での）容器内の実験方法に比べて合金が均質に混合されるという利点もある。とくに Ni-Al は密度差が大きいため、微小重力環境における均質混合の利点は大きい。

微小重力環境を得るため、過去にはシャトルを用いた宇宙実験も行われている[12][18][19]。しかしながら、微小重力環境を得るために宇宙で実験を行うためには多大なコストが必要となる。このため、落下塔、無人ロケット、航空機などを利用して得られる短時間の微小重力環境下における実験が行われている[20][21]。落下塔実験では、塔の上から落下させることにより、約 6 秒程度の微小重力環境が得られる。地上で行うため何度でも実験を行えるが、微小重力時間が短い点と装置を落下させた場合の装置の破損等が問題となる。無人ロケットを使用した実験では、装置をロケットに載せ、放物線飛行することにより微

小重力環境を得る。約6分間という長い時間、重力の揺らぎの少ない質の高い微小重力環境が得られるのが特長である一方、すべての操作をリモートで行う必要があり、実験は一回で成功させなくてはならないという欠点がある。航空機を使用した実験では、航空機に実験装置を搭載し、放物線飛行することにより約20秒間の微小重力環境が得られる。航空機実験では、ロケット実験に対し、実験オペレーターが乗り込んで操作でき、ある程度大きな実験装置も搭載できるという利点がある。また一回のフライトで数十回の放物線飛行が行えるため、無人ロケットに比べて実験回数を稼げるというのも利点である。液滴振動法を用いて表面張力および粘度の測定するためにかかる時間は数秒程度で十分なため、本研究では航空機を使用した微小重力実験を行った。

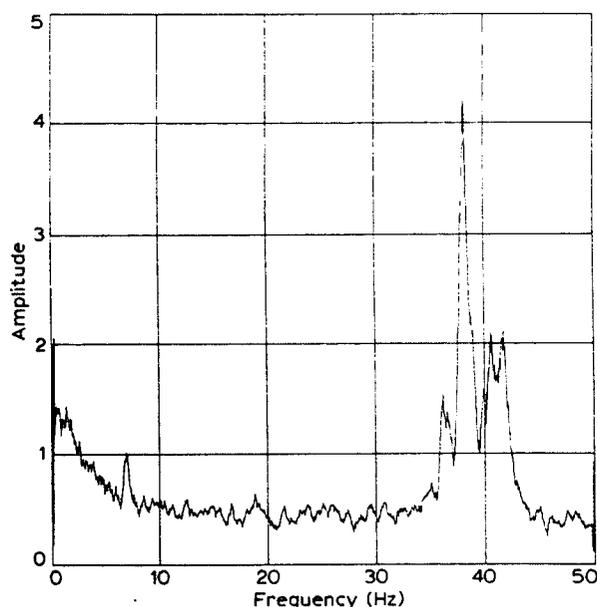


図 2-3 : 地上電磁浮遊炉において液滴振動法によって得た周波数スペクトル[6].

## 2-5. 表面張力と粘度の物理

### 表面張力の温度依存性と組成依存性

表面張力は液体の表面を単位面積引き延ばすのに必要な仕事（単位面積あたりのヘルムホルツの自由エネルギー $f_s$ ）と定義される。単位は N/m である。また、この操作に必要な単位面積あたりの表面エネルギー $u_s$ （内部エネルギーの表面過剰）は、表面張力を $\gamma$ として、

$$u_s = f_s - T \frac{\partial f_s}{\partial T} = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT} \quad (\text{式 2-6})$$

と書ける。表面張力の温度による微分は、表面のエントロピーを表す項である。

表面張力の温度依存性は、エートベッシュによって実験値から求めた式が提案されている。

$$\gamma(T) = \frac{k_\gamma}{V^{\frac{2}{3}}} (T_0 - T) \quad (\text{式 2-7})$$

$$k_\gamma = 6.4 \times 10^{-8} \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-\frac{2}{3}}$$

$T_0$ は臨界温度、 $V$ はモル体積、 $k_\gamma$ はすべての単体の金属融液において共通に成立する定数である。通常の金属融解液におけるモル体積の温度依存性（熱膨

張率) は正であるため、表面張力の温度依存性は、負の傾きを持つ一次関数で書けることを示している。この式 2-7 の計算結果は、Kasama らによって金属融液の表面張力の実験値と比較され、計算値と実測値がよく合うことがわかっている[36]。

近年では実験上および産業利用上の問題として、表面張力値およびその温度依存性が雰囲気中の酸素量に依存することが議論されている。表面が酸化した場合はもちろんであるが、飽和酸素分圧以下においても液体表面で酸素の吸着が起こることにより、表面張力が下がるのである。

飽和酸素分圧以下においても液体表面で酸素の吸着が起こることにより、表面張力が下がるのである。融解液中の酸素量と気層の酸素量が表面で平衡しているとすると、Mark らによって導かれた表面張力と表面吸着の関係式[37]で書ける。

$$\gamma^0 - \gamma = RT\Gamma_s^0 \ln(1 + K_s a_0) \quad (\text{式 2-8})$$

$\gamma_0$  は吸着がない場合の表面張力、 $K_s$  は吸着の平衡係数、 $a_0$  は融液中の酸素の活量、 $\Gamma_s^0$  は酸素の飽和表面過剰量で、ギブスの等温式

$$\Gamma_s^0 = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_0} \quad (\text{式 2-9})$$

により表される。向井らは、気相と表面の酸素量の平衡を考え、これらの酸素吸着の式を用いて Si の表面張力の雰囲気酸素分圧の測定値と比較している[10]。一方、同様に、Seyhan らは Ni 合金の金属融液の表面張力の酸素分圧依存性を

調べたが、雰囲気酸素と表面近傍の酸素量を関連付けられず、酸素吸着式を用いた定量的な解析は行えていない[38]。酸素活性が高い金属融液においては、表面張力の酸素分圧依存性はまだ明らかになっていないのが現状である。本研究では、雰囲気ガス中の酸素濃度を十分下げて（1ppb 以下）実験を行ったため、ほぼ吸着酸素の影響がない状態で表面張力が測定できていると考えられる。

合金の表面張力は、バルクの混合溶液の化学ポテンシャルと同様に表面の化学ポテンシャル考え、Butler[39]によって次の式が導かれた。

$$\begin{aligned}\gamma &= \gamma_1 + \frac{RT}{A_1} \ln \frac{a_1^s}{a_1} \\ &= \gamma_2 + \frac{RT}{A_2} \ln \frac{a_2^s}{a_2}\end{aligned}\quad (\text{式 2-10})$$

$\gamma_1, \gamma_2$  はそれぞれの単体での表面張力、 $a_1, a_2$  はバルクの活量、 $a_1^s, a_2^s$  は表面での活量である。 $A_1, A_2$  は表面への各成分の偏析量を表すモル表面積で、

$$A = f v^{2/3} N_A^{1/3} \quad (\text{式 2-11})$$

と書ける。ここで  $v$  はモル体積、 $N_A$  アボガドロ数、 $f$  は融液の構造・配位数から決定される定数である。

理想溶液を仮定すると、式 2-10 は次のように書き表される。

$$\begin{aligned}\gamma &= \gamma_1 + \frac{RT}{A_1} \ln \frac{x_1^s}{x_1} \\ &= \gamma_2 + \frac{RT}{A_2} \ln \frac{x_2^s}{x_2}\end{aligned}\quad (\text{式 2-12})$$

$$x_1 + x_2 = 1 \quad x_1^s + x_2^s = 1$$

$x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_1^s$ ,  $x_2^s$  はそれぞれバルクと表面のモル分率である. 式 2-12 を  $\gamma_1 < \gamma_2$ ,  $A_1 = A_2 = A$  として書き直すと,

$$\gamma = x_1^s \gamma_1 + x_2^s \gamma_2$$

$$x_1^s = \frac{x_1}{x_1 + x_2/S_{12}} \quad x_2^s = \frac{x_2}{x_2 + x_1/S_{12}}$$

$$S_{12} = \exp\left\{\frac{A}{RT}(\gamma_2 - \gamma_1)\right\} \quad (\text{式 2-13})$$

式 2-13 は, 組成に対して下に凸の傾向があり, 表面エネルギーを下げるため表面張力が小さい成分が表面に偏析することを示している.  $S$  は表面偏析の度合いを示す項である.

**Guggenheim** は表面に格子状に並ぶ原子を考え (格子モデル), 式 2-10 を正則溶液として近似した式を統計力学的に導いた[40]. この正則溶液モデルは複数の研究者により改良されている[9].

しかしながら, 正則溶液モデルでは, 共晶系や金属間化合物を作る融液に見られる上に凸の表面張力の組成依存性を説明できなかった. そこで合金融液中に金属間化合物クラスターが存在すること仮定したモデルが考えられた. **Singh** らは, 組成のゆらぎ  $S_{cc}(0)$  を表面の熱力学と関連付け正則溶液近似を用いた **Quasi Chemical Model (QCM)** を提案した[41]. **QCM** は最近, **Sb-Sn** 系, **In-Sn** 系に適用され, 組成依存性をよく再現できている[42]. また, **Bahtia** らは組成

ゆらぎによって形成される金属間クラスターを準格子モデル的に扱った Complex Forming Model (CFM) を提案した[43]. Novakovic らは CFM と QCM を Au-Sn 系に用い, それぞれのモデルについて適用性について議論している[44].

QCM と CFM の成功により, 融解液中における金属間化合物クラスターの存在が明らかになってきた. しかしながら QCM や CFM を用いるのに必要な熱物性値の組成依存性は, 高温度の合金融液については測定報告が少ない. このため Egry は, 理想溶解モデル (式 2-13) に, QCM と CFM に則った金属間化合物クラスターの単純な項を加えたモデルを提案した[31]. このモデルでは, A と B の合金の融液表面において,  $A_mB_n$  という金属間化合物が形成されていると仮定して, 式 2-13 中の  $S$  を次のように表す.

$$S_{AB} = \exp \left[ \frac{1}{RT} \left\{ A(\gamma_B - \gamma_A) - f(m+n)x_A^m x_B^n \right\} \right] \quad (\text{式 2-14})$$

指数関数内の最初の項は理想溶液を仮定した場合の表面偏析を表し, 後の項が金属間化合物クラスターによる表面張力への影響を表している.  $f$  は金属間の結合エネルギー,  $n+m$  が金属間化合物クラスターの大きさ (クラスター内の原子数) を表している.  $x_A^m x_B^n$  は, その組成において金属間化合物クラスターが見出される確率であり,  $x_A = m/(m+n)$  すなわち丁度  $A_mB_n$  の組成のときに金属間化合物クラスターの数是最多となり, その影響を強く受けて表面張力が大きくなる. 本研究ではこの Egry モデルを用いて組成依存性の実験結果を議論した.

## 粘度の温度依存性と組成依存性

流体の速度が異なる点がある場合、流れを均一化しようと速度の勾配に比例する接線応力が現われる。この比例定数を粘度  $\eta$  と定義する。単位は  $\text{Pa} \cdot \text{sec}$ 。

金属の粘度の温度依存性は、経験的にアレニウス型関数

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (\text{式 2-15})$$

でよく表せることがわかっている。近年の研究においても、ほとんどの単体金属融液[45]および実験データのある一部の合金融液[12]においては、融点以上の領域ではアレニウス型の温度依存性を示している。ただし、ガラス転移するような物質の過冷却領域では、ガラス転移点以下のある温度  $T_0$  を用いて、

$$\eta = \eta_0 \exp\left\{\frac{\Delta E}{k_B (T - T_0)}\right\} \quad (\text{式 2-16})$$

という Vogel-Fulcher の式[46]でよくフィットできる。

アレニウス型の関数は、熱励起により活性化エネルギー  $\Delta E$  を超えるという頻度理論で説明される。Andrade は結晶的なモデルを用いて、原子の振動による運動量の輸送により融点における粘度を求め、さらにアレニウス型関数による温度依存性を提案した[47]。Andrade のアプローチは Grosse や Iida らの研究を経て[9]、近年では、Hirai が温度依存性の実験データから単原子金属における次の推奨式を導出している。

$$\eta(T) = \eta(T_m) \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT_m}\right) \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

$$\eta(T_m) = 1.7 \times 10^{-7} \rho^{\frac{2}{3}} T_m^{\frac{1}{2}} M^{-\frac{1}{6}}$$

$$\Delta E = 2.65 T_m^{1.27} \quad (\text{式 2-17})$$

頻度理論を用いた粘度の温度依存性の研究は、このほかさまざまな研究が行われている。同様の結晶型のモデルとしては、Setharaman のモデルが、未知の合金の粘度を予測する方法として成功している（後述）。最近では Morioka が気体モデルと剛体球モデルを組み合わせた **Gas-like model** を提案している [48]。ただし、これらのモデルはいずれも第一原理から求められたものではなく、とくに  $\Delta E$  をあらわに表す式はない。理論的に導出されたモデルとして、Eyring らの粘度を気体的の振る舞いをする項と、固体的な振る舞いをする項の和で表すモデルがある [49]。このモデルでは  $\Delta E$  は昇華のエンタルピーと配位数を使って表している。しかし、この計算結果は実験値とは合わなかった。

これに対し、微視的な観点からは、動径分布関数と原子間ポテンシャルを用いて粘度を表した **Born-Green** の式 [50] がある。Morioka は **Born-Green** の式に  $g(\mathbf{r})$  の実験値と剛体球ポテンシャルを用いた計算結果と、**Gas-like model** によるアレニウス型関数の温度依存性を比較し、活性化エネルギーと原子間ポテンシャルの関係を議論している [51]。一方、Iida らは、Andrade のアプローチを詳細に検討して、動径分布関数を用いた融点における粘度の式を提案した [9]。Iida らの式は実測値とよく合っている。ただし、現在のところ、アレニウス型関数の活性化エネルギーを微視的観点から理論的に導出した式は提案されてい

ない。

合金の粘度については、**Moelwyn-Huges** の混合のエントルピー $H^E$  を用いた式

$$\eta = (x_1\eta_1 + x_2\eta_2) + \eta^E$$
$$\eta^E = -2(x_1\eta_1 + x_2\eta_2) \frac{H^E}{RT} \quad (\text{式 2-18})$$

がある[52]。ここで  $x_1$ ,  $x_2$  はモル分率,  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  が単体の粘度である。さらに **Iida** らは式 2-18 を改良して,

$$\eta^E = (x_1\eta_1 + x_2\eta_2) (\eta_d^E + \eta_m^E + \eta_s^E) \quad (\text{式 2-19})$$

という, 原子半径と原子の質量を考慮した式を提案した[9]。それぞれ  $\eta_d^E$  は合金を構成する原子の原子半径の差,  $\eta_m^E$  は原子の質量差,  $\eta_s^E$  は摩擦を表す項である。この式は固溶体を形成する多くの合金でよく合うが, 共晶や金属間化合物を作る組成では合わない場合が多い。

一方, **Seetharaman** らは, **Eyring** らの熱励起のプロセスとしてひとつの原子が活性化エネルギーを超えて近接する空孔に動くとき単純な粘性流モデル[53]を拡張して, 合金の粘度を表した[54]。このモデルは, 活性化エネルギーを温度  $T$  で展開した式を使うことにより, 単体の粘度から多元系の粘度を予測するためのモデルであり, 金属間化合物や共晶系の合金の粘度も熱力学な観点から評価可能である。モデルの仮定から, 粘度は次のように書ける。

$$\eta = \frac{hN_A\rho}{M} \exp\left(\frac{\Delta G^*}{k_b T}\right) \quad (\text{式 2-20})$$

ここで  $h$  はプランク定数,  $N_A$  はアボガドロ数,  $\rho$  は密度,  $M$  は分子量である。まず単体の粘度の測定値から, 次の式を使って活性化エネルギーの温度依存性を決定する。

$$\Delta G_i^* = a + bT + c \ln T + \dots \quad (\text{式 2-21})$$

ここで  $a$ ,  $b$ ,  $c$  は実験値から決定される定数である。二元合金の活性化エネルギーは次のように書ける。

$$\Delta G^* = (x_1 \Delta G_1^* + x_2 \Delta G_2^*) + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + x_1 x_2 \{A + B(x_1 - x_2) + Cx_1 x_2\} \quad (\text{式 2-22})$$

第二項は理想溶液の混合のエントロピー, 第三項は原子間の相互作用 (二次まで展開) を示している。  $A$ ,  $B$ ,  $C$  は相互作用の強さを表すフィッティングパラメータである。

第一項を含む指数関数項は組成に対して下に凸の関数であり, 第二項含む指数関数項はわずかに上に凸な関数である。実際の合金では, 第三項の影響は少なく, 第一項と第二項で表せる下に凸傾向の粘度の組成依存性を示すものが多い。

## 第二章 微小重力環境下での電磁浮遊法を用いた 高温融体の表面張力および粘度の測定

### 3. 実験

本項では、まず試料の準備と、航空機に搭載した電磁浮遊装置の説明を行う。続いて航空機の飛行過程と、実験の操作を解説し、実験の温度プロファイルを示す。温度測定法と温度計の校正方法にも触れる。最後に実験で得られたデータ（動画）の解析過程を説明し、表面張力と粘度を評価する方法を示す。

#### 3-1. 試料の選定と準備

Ti-Al 合金は、目標とするタービンプレードに $\gamma$ 相が用いられるため、実際に casting で使われる組成比（原子数比）1:1 のものを測定対象とした。Ni-Al 合金は、Ni リッチ側の組成が超合金として耐熱用途に利用されるのを中心に、広範の相にわたり産業利用されている。このため純 Ni、Ni-Al50:50、Ni-Al 31.5:68.5 の組成のものを測定し、表面張力と粘度の組成依存性を解明することを目的とした。また Ni-Al の組成比が約 80:20 の Ni 基超合金 CMSX-4 の測定[22]も行ったので参考として議論に加える。CMSX-4 は Ni と Al を主成分として、ほかに Cr 等が混ざった耐熱超合金である。

Ni-Al 合金試料の作製はアーク炉を用いた。Ni および Al を組成比に合わせて秤量したのち、高純度 Ar 雰囲気下でアーク放電により融解混合した。凝固し

た後、取り出した球状の試料は、直径 6.5 φ の真球に近い形状になるようにやすりで磨いた。尚、微小重力下での浮遊実験においては、試料内の気泡のため液滴が破裂する問題が起こった。これは、地上では密度差と対流によって気泡が試料外に押し出されるが、微小重力下では試料内部に留まってしまうという、微小重力実験特有の問題である。このため、アーク炉による試料作製時に融解と凝固を何度か繰り返し、気泡を取り除いた。

なお、Ti-Al（組成比 1 : 1）試料は企業から提供を受けた。

### 3-2. 実験装置

実験は、電磁浮遊炉と測定系および操作系一式を航空機 Airbus300 に搭載して行った。

図 3-1 は、Airbus300 内の写真である。向かって右の装置が電磁浮遊炉本体であり、左がその制御装置および電源一式である。制御装置では、リモートで試料交換が行い、浮遊試料の撮影画像、温度プロファイル、雰囲気ガスの圧力のモニターおよびデータ取得を行った。

電磁浮遊炉は超高真空チャンバーとなっており、中心に浮遊コイルが設置され外部の電源につながっている。コイル下には試料が 8 つまで装填できる回転するテーブルを備え付け、リモートでの試料交換を行った。

実験中、チャンバー内の雰囲気は超高純度（6Nup）Ar と He の混合ガスで、これらは酸素吸着フィルターを通してチャンバー内に導入した。ガス中の酸素濃度は 1ppb 以下に抑えた。表面張力は雰囲気中の酸素量に依存する[10]ことが言われているため、本実験で得た表面張力は雰囲気酸素量 1ppb における値とな

る。ただし、この条件で試料の酸化は確認されなかった。実験中はガス導入と同時に、ロータリーポンプで曳き、チャンバー内の圧力は0.01MPa一定に保った。

図3-2は、試料を含めた電磁浮遊回路の模式図である。コイルは試料位置保持用のものと、ジュール加熱用のものが上下対称の形状で重ねて巻いた。試料位置保持用のコイルは、上下逆巻きになっており、850W、150kHzの高周波電源に繋げた。このコイルを上下逆方向に流れる交流電流により、四重極の交流磁場が発生し、ローレンツ力により試料コイルの中心位置に保持する。一方、試料の加熱用のコイルは、1150W、350kHzの高周波電源につなげ、上下同方向に電流が流れ双極磁場を形成する。加熱用コイルを用いて、試料内に誘導電流を発生させ試料を加熱する。なお、コイル自体のジュール熱による発熱を冷却するため、コイル内には冷却水を流した。

本実験で用いたコイルの形状には、地上電磁浮遊用のコイルに対し、2つの利点がある。1. 位置保持用と加熱用にコイルを分けたため、温度コントロールが容易である。2. 発生する磁場の対称性が高く、表面張力振動数のモードごとの表面張力振動数シフト差が小さい(2-4. 微小重力環境の利用の項を参照)。また、浮遊には微小重力を活用するため、試料保持力を小さくでき、外力が無視できる理想的な表面張力振動を励起できる。同時に電源容量が地上よりも小型で済むのも利点である。

図3-3は電磁浮遊炉内と、測定系の模式図である。試料はコイルとの接触を避けるためケージの中に封入してある。図3-4にケージの形状(3Dモデルによるデザイン)を示した。ケージは、耐熱性と耐食性を考慮してアルミナで作られており、カメラを使って試料を観察するため外側からの試料の視認性が高いフレーム状構造になっている。

試料の観察は、鉛直方向と水平方向に 2 台のカメラを設置し行う。水平方向に設置した CCD カメラは 100Hz で浮遊試料の観察用、鉛直方向に設置された CCD カメラは 150Hz で主に表面張力と粘度測定用に用いた。鉛直方向には、ミラーを設置し、前記した CCD カメラ用と放射温度計用に光を 2 つに分けた。温度計は波長 1380nm に感度を持つ単色温度計で、応答速度は 100Hz である。試料から放射温度計への経路には絞りを設置し、反射等の迷光を排除した。放射温度計自体の測定誤差は 0.05%以内である。

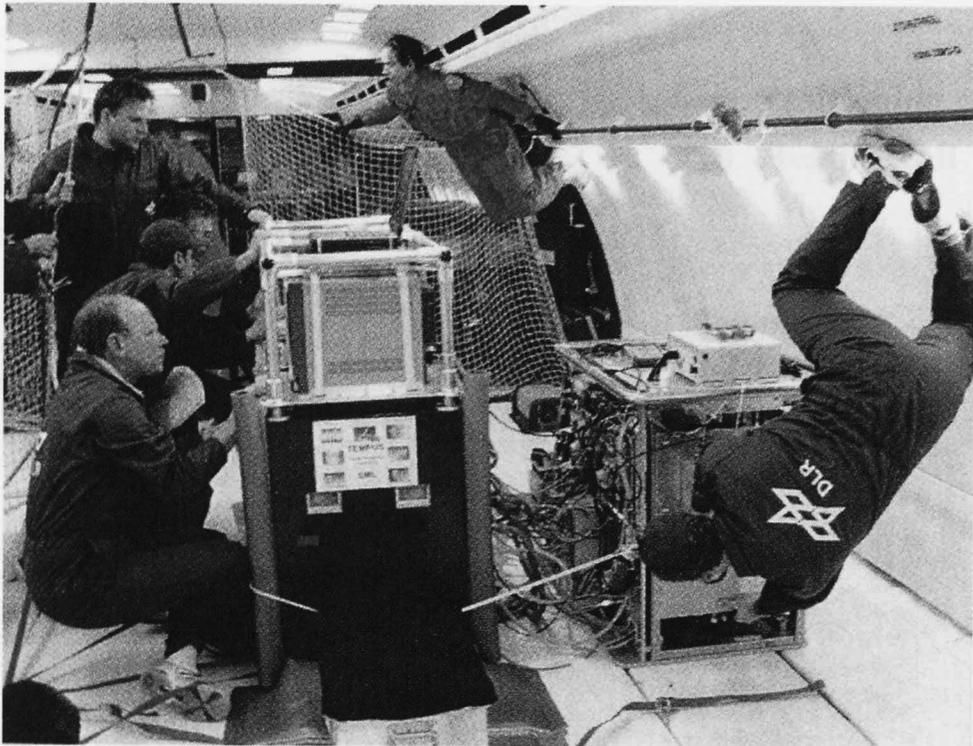


図 3-1 : Airbus 内に設置された電磁浮遊炉。右の装置が電磁浮遊炉本体, 左が制御装置および電源である。

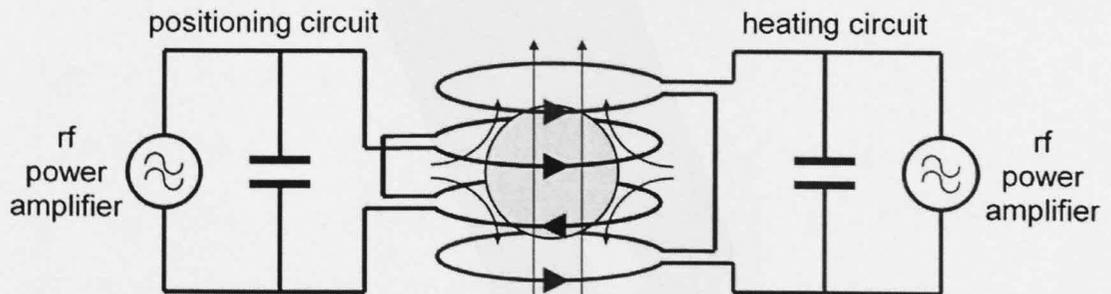


図 3-2 : 電磁浮遊回路の模式図。黄色い円が試料である。

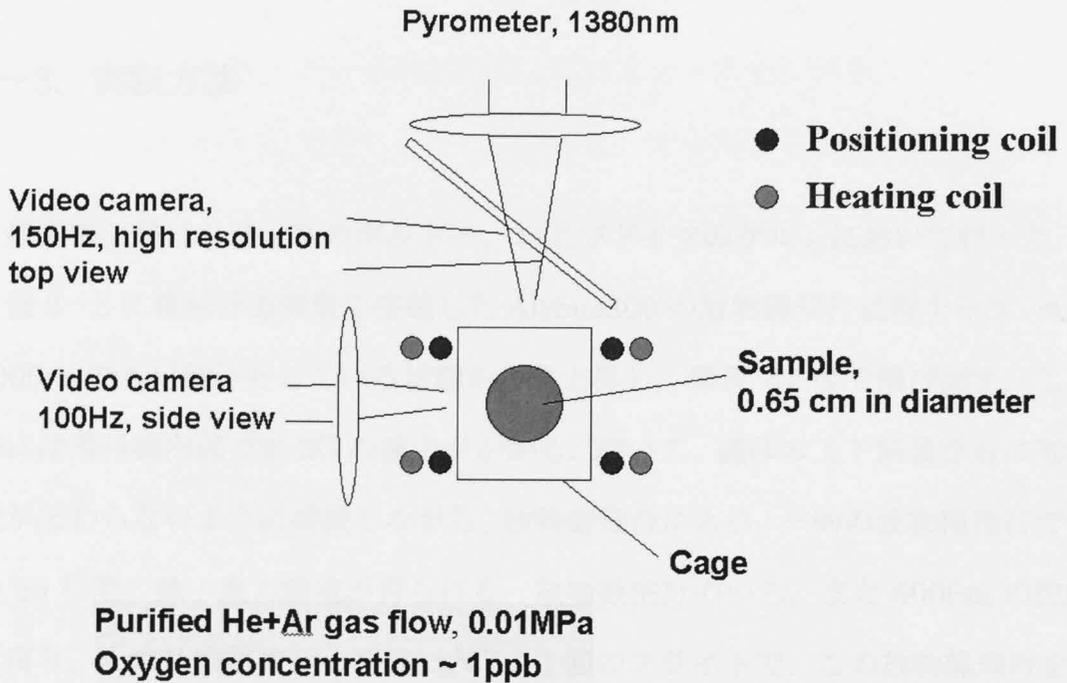


図 3-3 : 電磁浮遊装置と測定系の模式図.



図 3-4 : 試料とコイルとの接触を防ぐケージ (3D モデルによるデザイン図)

### 3-3. 実験方法

航空機実験はフランスのボルドー，およびドイツのケルンにおいて行った。

図 3-5 に電磁浮遊装置を搭載した Airbus300 の放物線飛行過程を示す。高度 6000m で水平飛行をしている状態から急上昇し，仰角 47 度で飛び出す。この際には飛行機内部で約 2G の重力がかかる。続いて，機体の上下前後左右に加速度が加わらないように操縦しながら，放物線飛行に入る。一回の放物線飛行で，約 20 秒間の微小重力環境が得られる。放物線飛行ののち，また 6000m の位置に戻り，次の放物線飛行の準備に入る。1 回のフライトで，この放物線飛行を 1 分のインターバルで 30 回行った。Ti-Al, Ni-Al 試料の測定に与えられた放物線飛行の総数は 50 回であった。このうち浮遊から融解，表面張力と粘度の測定まで行えた実験の成功率は 80%程度であった。

測定は，放物線飛行を行っている 20 秒の間に行う。ただし，放物線飛行終了時に溶融した状態であるとケージに付着してしまい，同じ試料での連続した実験および試料の回収ができなくなる。このため，20 秒間の間に，浮遊している試料の加熱→融解→測定→凝固までを行う必要があった。3-6 図に示した航空機実験における試料の典型的な温度履歴を使用して，実験の手順を説明する。

1. 放物線飛行に入る前のインターバル中に，ケージ内の底面に試料を乗せた状態のまま試料を約 1300K 程度（固体状態）で保持し，微小重力になったところで，ケージを少し下げてコイルの中心位置で浮遊させる。
2. 加熱コイルの電流を増加して，浮遊状態の試料を融解，さらに加熱を続ける。
3. 加熱コイルの電流量をゼロにし，保持コイルの電流量を試料の位置が保持できる限界（7~8A）まで下げる。試料は，保持力以外の外力が働かない状態で，30K/sec 程度の速度

で冷却していく。4. 冷却中に 1~2 回, 加熱コイルの電流をパルスで入れて, 表面張力振動を励起する。振動の振幅は粘性により次第に減衰していく。この表面張力振動している液滴をカメラで撮影し, その動画を解析することにより表面張力と粘度を決定する。5. 試料は過冷却域まで冷却されたのち, 最後は凝固が起り, 凝固潜熱の放出により試料温度が急上昇する。6. 放物線飛行終了。試料の交換が必要な場合は, チャンバー内の回転テーブルを回してリモート操作でまわして, 試料交換を行う。以上の 1~6 の操作を繰り返し行った。なお, 実験開始から何秒で電流値が何 A に移行する等, コイルに流れる電流量は事前にプログラミングしてあり, 実験中はコイルに流れる電流は自動的に変化するようにになっている。

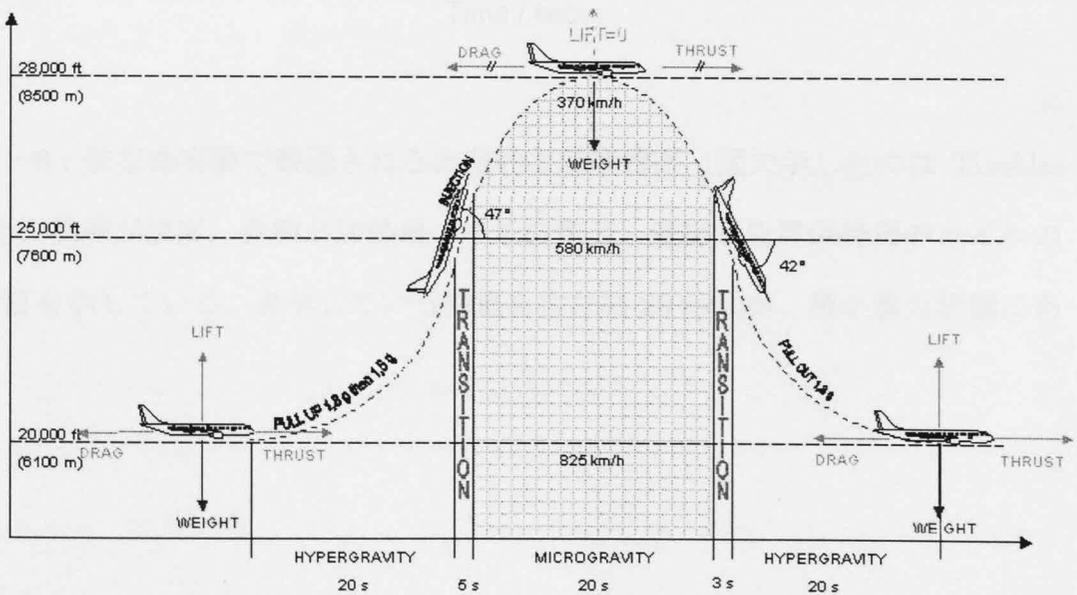


図 3-5 : 放物線飛行の過程。

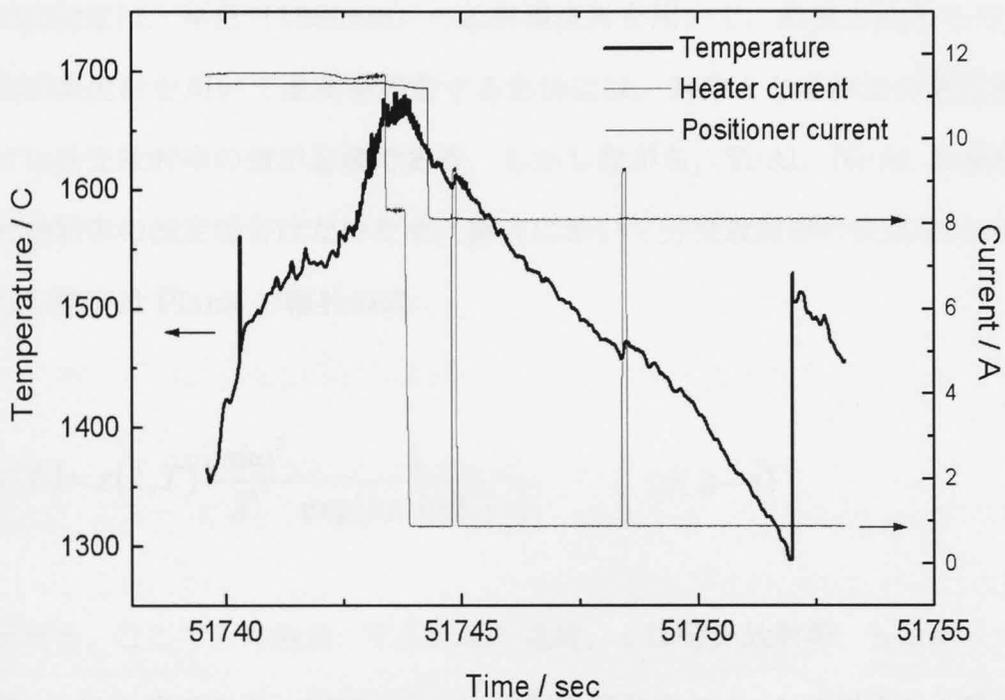


図 3-6：航空機実験で観測される典型的な温度履歴（図で示したのは  $Ti_{50}Al_{50}$  の例）。黒線が温度，赤線が加熱用コイルの電流，青線が位置保持用のコイルの電流値を示している。表示している曲線を含む約 20 秒間が，微小重力状態にある。

### 3-4. 温度測定

温度測定は、単色（1380nm）の放射温度計を用いて、鉛直方向から行った。

放射温度計を用いて温度を測定するためには、対象となる試料の測定波長における分光放射率の値が必要である。しかしながら、Ti-Al, Ni-Al 合金融液の分光放射率の測定報告はないため、融点において分光放射率の決定を行った。

輻射の強度は Plank の輻射の式

$$I(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T) \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc/k\lambda T) - 1} \quad (\text{式 3-1})$$

で表せる。ここで $\lambda$ は波長、 $T$ は対象の温度、 $\varepsilon$ は分光放射率、 $h$ はボルツマン定数、 $c$ は光速である。放射強度は、放射温度計内で1:1に対応した電流値に変換されて出力されるため、分光放射率がわかれば温度が決定できる。融点（液相線温度）は相図から知ることができる。一方、実験の温度履歴の中では、昇温時に観測される温度プラトーが融点となる。求める液相の分光放射率は、固相と分光放射率の差を考慮して、溶けきる直前の温度を液相の分光放射率を用いた場合の融点（液相線温度）であるとして決定した。またリカレッセンス直後は凝固エンタルピーの放出により融点まで復温するため、こちらの温度も合わせて参照し確認した。ただし、実際には融解時凝固時ともに固相側の組成がわからないため、合金の液相線温度を正確に見積もることは難しい。このため、一致融解を示す組成である Ni<sub>50</sub>Al<sub>50</sub>を除き、20K程度の液相線温度の読み取り誤差が存在する。

以上の融点による較正により得られた分光放射率は、

$$\varepsilon_{Ti_{50}Al_{50}} = 0.26$$

$$\varepsilon_{Ni_{31.5}Al_{68.5}} = 0.15$$

$$\varepsilon_{Ni_{50}Al_{50}} = 0.26$$

となった。いずれも金属融液としては妥当な値である。

分光放射率は温度に依存する量であるが、本実験では融点での値しか決められないため、分光放射率を温度によらず一定として解析を行った。一般に金属融液においては、分光放射率は温度によってあまり変化しないため、この仮定は必ずしも悪くない。

最後に温度の測定誤差について考える。電磁浮遊した液滴内の温度分布と流れのシミュレーションによると[23]、測定中の試料内の温度差は最大で 10K 程度であることがわかっている。放射温度計自体の測定誤差は、測定温度に対して 0.05%以内である。また試料が並進運動することにより放射温度計の視界中心から外れることによる見かけの温度の変化（振動）が約±10K 程度ある。ただし見かけの温度は、真の温度を中心に振動しているため、試料の並進運動に対する温度測定誤差は±5K 以内と見積もれる。以上のことから温度測定の誤差は±10K 以内と見積もった。このほか 5-1. 試料回転を考慮した表面張力と粘度の評価で記す表面張力および粘度評価時における温度変化分のエラーバーが考慮される。

### 3-5. 画像解析

本項では、実験で得られた表面張力振動する液滴の画像（動画）を解析して、従来からの液滴振動法で行われている径の振動シグナルを導く過程と、そこから表面張力と粘度を決定する方法について記す。実験で得られた表面張力振動する液滴の画像は、次の手順により解析を行った。

1. 動画から試料と外形（試料と背景との境界）および画像上における液滴の重心を抽出する。
2. 試料径の振動のパラメータ  $X$ ,  $Y$ ,  $X+Y$ ,  $X-Y$ , Area の時間変化を観測する
3. フーリエフィルターを使用して径の振動パラメータの時間変化から振動成分を抽出する。
4. 径の時間変化の包絡線を指数関数でフィッティングして、減衰時間を得る。
5. 径の時間変化をフーリエ変換して、表面張力周波数を得る。
6. 得られた減衰時間と表面張力振動数から粘度と表面張力を得る

試料外形の抽出は、画像の輝度情報をもとに行った。図 3-7 は、外形抽出の様子である。画像の中の白い部分が輻射により発光している液滴であり、背景との境界を赤線で抽出している。液滴にかかる黒い影のようなものは、試料を囲んでいるケージである。重心は境界線上の各ピクセルの位置情報  $(x_i, y_i)$  における各成分の相加平均から求めた。

式 2-4, 式 2-5 で示したように、表面張力と粘度を求めるためには、液滴径の振動の時間変化の情報が必要である。しかしながら、実験で得られるのは液滴をカメラで撮影した二次元の画像、つまり液滴の射影である（この射影の影

響は、4. 試料回転の問題と改善のシミュレーションで明らかになる)。そこで径の振動の時間変化に対応するパラメータとして、重心に固定した座標で画像上の水平方向、重心から境界までの距離を  $X$ 、同じく垂直方向の重心から境界までの距離  $Y$  を測定し、その時間変化を評価した。

なお、観測するパラメータとして  $X+Y$ ,  $X-Y$ , さらに画像上の液滴の面積  $AREA$  を用いることにより、幾何学的な観点から液滴の振動モードを特定することができる。振動モードごとの液滴の振動を比較した図（付録 3）のうち、 $XY$  面における液滴の形状変化を注目すると、 $X+Y$  は  $|m|=2$  モードにおいて時間に依存せず常に一定。  $X-Y$  は  $|m|=0$  においてゼロ、  $|m|=2$  モードにおいて一定。  $Area$  は  $Z$  軸周りの回転の影響を受けない等の特徴がある。この特徴を利用することで、液滴の振動モードが特定でき、実際に地上における表面張力測定において用いられている[16]。

本実験もこれにならい  $X+Y$ ,  $X-Y$ ,  $AREA$  といったパラメータも観測した。ただし、このモード判別法はコイルの流れる電流が作る磁場の対称性から、カメラが撮影しているの図 3-7 で示した液滴  $XY$  面であることを仮定しているが、微小重力実験における液滴の振動軸は必ずしもそうになっていない。また、このモード判別法には後述する液滴の回転が考慮されていないため、微小重力実験において液滴の振動モードを判別する用途では使えない。これらのパラメータの効能については、4-2. 試料回転に関するシミュレーションの項で説明する。

次にフーリエフィルターを使って、径の振動パラメータの振動成分のみを抽出する。得られた径の振動振幅の絶対値と、取り除いた低周波成分の一例を図 3-8 に示した。径の振動振幅の絶対値には、 $Z$  軸方向（奥行き方向）の重心の移動の影響や熱膨張による径の変化の影響、および実験のノイズが入っているため、指数関数を用いた減衰時間の決定法が適用できない。このためフーリエフ

フィルターを使ってこれらの低周波数成分を取り除き，表面張力振動の振動成分のみを取り出す操作が必要となる．

最後に，以上のようにして得た液滴径の振動振幅の時間変化を指数関数でフィットして，振動振幅の減衰時間を決定する．この減衰時間を使用して式 2-4b から粘度が求まる．また，径の振動の時間変化の周波数スペクトルから表面張力振動数がわかる．得られた表面張力振動数を式 2-4a へ代入すると，表面張力が求まる．

ただし，微小重力実験では液滴が剛体球回転する影響で，液滴径の振動の時間変化はうなりのような振動（図 4-1 参照）を示し，減衰時間および表面張力振動数の評価ができないという問題が存在する．この試料回転の問題と解決法については 4. 試料回転の問題と改善の項で詳説する．

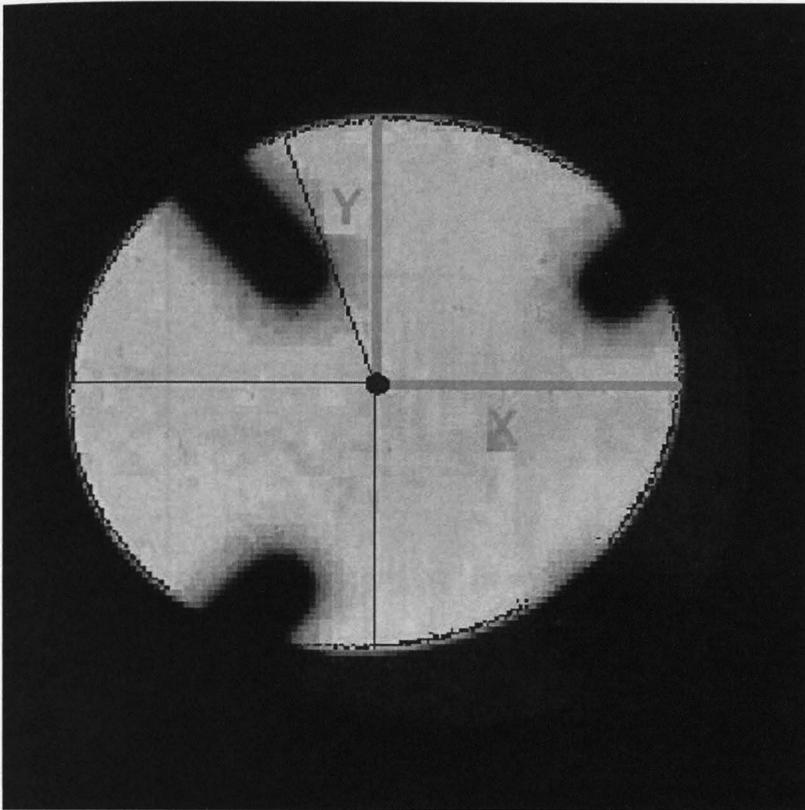


図 3-7: 撮影した液滴の静止画像. 白い部分が液滴, それを囲む赤線が検出した液滴の外形, 中心付近にある赤点が検出した重心である. 重心から水平方向に液滴の端まで延ばした緑線の長さをパラメータ  $X$ , 同じく垂直方向に延ばした緑線の長さをパラメータ  $Y$ , 液滴 (赤い線で囲まれた白い部分) の面積をパラメータ  $Area$  とした.

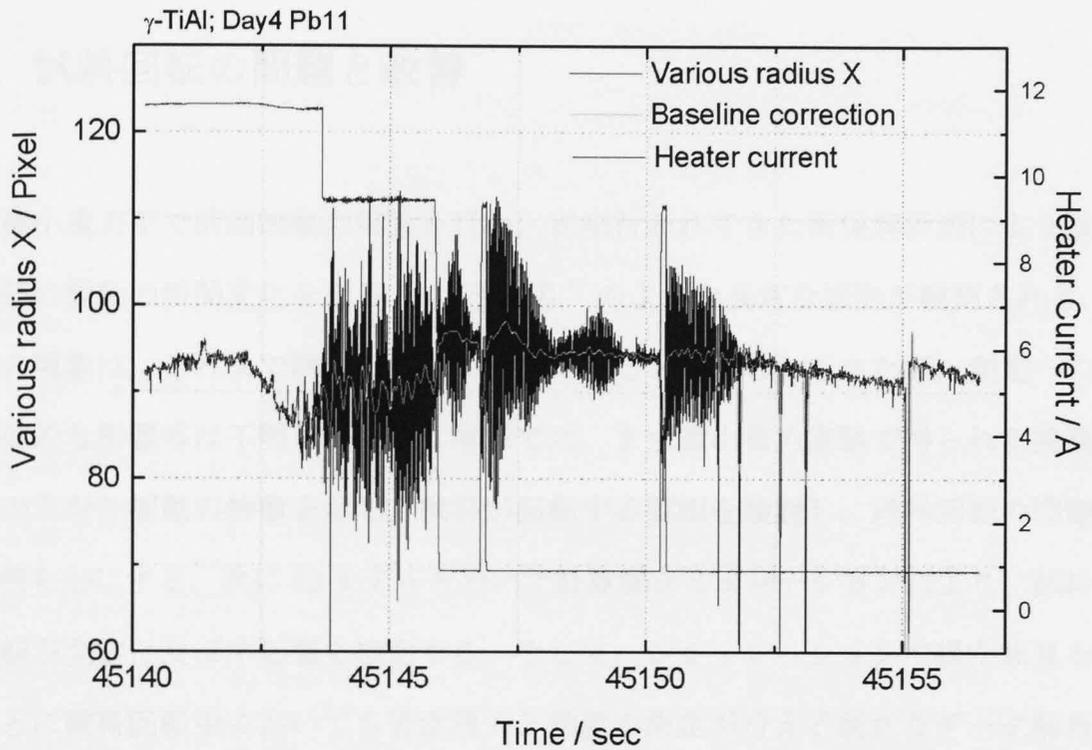


図 3-8 : 液滴径の振動パラメータ X の全実験時間にあたる時間変化. 黒線が液滴の径の振動, 緑線が径の振動の低周波成分, 赤線が加熱コイルの電流値.

#### 4-1 資料用紙の用意

資料用紙は、実験装置の設置やデータ収集の際に必要となる。この資料用紙は、実験の進行に合わせて変更される。また、実験の終了後は、資料用紙を適切に保管する必要がある。資料用紙の管理は、実験の効率化とデータの信頼性を確保するために重要である。

## 第三章 回転する液滴の表面張力振動

### 4. 試料回転の問題と改善

微小重力下で液滴振動の実験を行い、従来行われてきた画像解析法により液滴径の振動の時間変化を得ると、“うなり”のような異常な振動が観測される。この現象は、これまで試料の回転の影響であると考えられてきたが、測定への具体的な影響等は不明であった。本章では、まず微小重力実験で得られた液滴径のうなり振動の特徴を示し、試料が回転する要因を検討し、試料回転の問題を明らかにする。次に3Dモデルを用いた計算機シミュレーションにより、試料回転が測定に及ぼす影響を検討する。そして、シミュレーションで得た知見をもとに試料回転中においても表面張力と粘度の決定が行える新たなデータ解析方法を提案する。最後に開発した解析法を実験の実験データに適用する。

#### 4-1. 試料回転の問題

微小重力実験で得た液滴振動の動画を解析すると、図4-1に示したような、うなりのような液滴径の振動が頻繁に観測される。単純なうなり振動だけではなく、振動振幅が異常に増幅するケースさえある。また、表面張力を評価するために、図4-1のうなり振動をフーリエ変換すると、図4-2のようなピークが分裂したスペクトルが得られる。微小重力下では表面張力振動のピークが一本だけ観測されるはずであるが、実験で得られたうなり振動をフーリエ変換

すると2本に分裂,あるいは3本,4本…と多数に分裂したピークが観測される。こういったうなり振動やスペクトルの分裂が観測される場合には,表面張力と粘度の測定精度が著しく落ちるため,測定上重大な問題となっている。これらの現象は微小重力実験の初期から観測されており,試料の回転が原因であると考えられてきたが,ほとんど議論されることはなく実験的な改善も行われなかった。

試料の回転は,コイルが作る磁場の中心軸のズレや放物線飛行による重力のゆらぎを原因として起こると考えられる。またシミュレーションにおいて,試料の温度を変化させる等の操作により,試料内の対流の形状が変化し,この対流の変化の際に試料の回転が起こることが報告されている[24]。

J. Priedeら[25]は,高周波磁場中で固体の球形試料について,回転が起こった際の回転速度の変化(回転の安定性)を球体のトルクから解析的に計算した。この結果,高周波磁場の周波数が小さいときには,試料の回転を止める方向に力が働くが,ある周波数を超えると回転を促進する力が働くことがわかった。この解析においては,高周波磁場の周波数のほか,試料の大きさや電気伝導度も試料の回転と関係しているが,いずれも実験的に回転を止めるように操作できるパラメータではない。このため,現状の航空機搭載用電磁浮遊炉では回転を止めるための有効な手段は存在しない。また,微小重力下の測定では,試料保持力を低減するため,試料回転を抑制する力も弱くなっていると考えられる。したがって微小重力環境下では,液滴の回転はさまざまな方向に不規則に起こっていると捉えなければならない。

さらに液滴の回転現象の解析を難しくしている問題として,実験的に試料の回転方向とその速さが判別できないことが挙げられる。このことは,実験中の試料は白熱しているので動画像上では白色の塊としてしか捉えられないことと,

回転と同時に表面張力振動が起こっていることに原因がある。浮遊体の回転速度を非接触で調べる研究も行われている[26]が、いずれも表面に付着した異物を追跡する方法であり、表面が清浄な状態で測定しなくてはならない表面張力測定には適用することができない。

このほか試料の回転以外にも、うなり振動が起こる要因として、並進運動した試料が保持力により中心位置に押し戻された際に表面張力振動が励起される等が考えられる。いずれにせよ異常なうなり振動状態では、表面張力と粘度の測定が困難であるため、原因を明らかにして測定を改善する必要がある。

本研究では、まず計算機シミュレーションを用いて、うなり振動現象の原因として有力な試料の回転が観測される振動振幅および周波数スペクトルにどのような影響を及ぼすのか調べた。

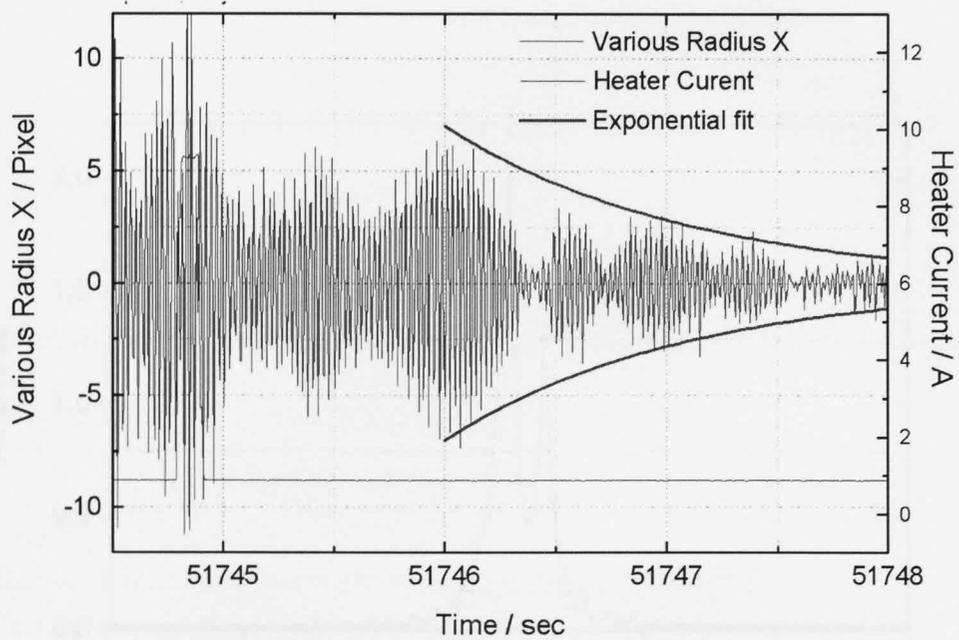


図 4-1：微小重力実験で観測される典型的な振動径の時間変化。うなりのような振動振幅の時間変化が現れている。縦軸はパラメータ X. 赤線は加熱コイルの電流値. 51744.7sec 付近でコイルにパルス電流を送り, 液滴振動を励起している. 51745~51746sec では振動振幅が増幅する異常な現象が見られる. ピンク線は振動振幅の減衰を指数関数で評価したもの.

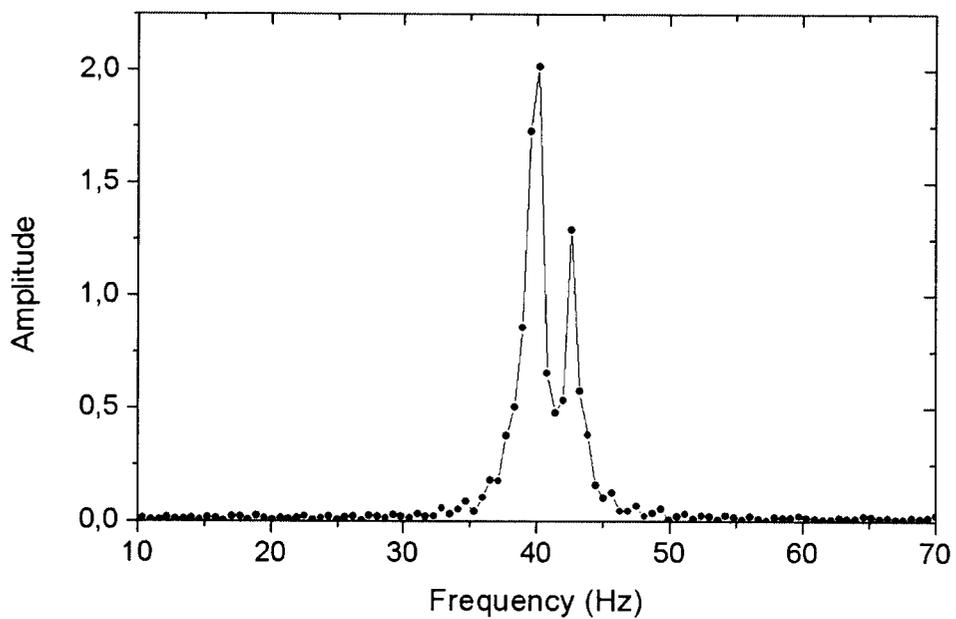


図 4-2 : 図 4-1 をフーリエ変換した周波数スペクトル. 表面張力周波数ピークが二つに分裂している.

## 4-2. 試料回転に関するシミュレーション

本項では、実験で観測された“うなり”のような振動が試料回転を原因とすることを、3D モデルを用いた計算機シミュレーションにより明らかにする。またシミュレーションで得た結果から、試料回転時に観測される径のうなり振動において回転の効果をキャンセルして減衰時間を評価する方法と、試料回転に起因する周波数スペクトルの分裂のルールを提案する。

### 4-2-1. 試料回転の影響の解析的な説明

4-1. 試料回転の問題の項で述べたように、液滴の浮遊実験において液滴の剛体回転が起こることは知られており、そのメカニズムについての研究は過去にわずかながら報告があった。しかしながら、液滴振動法を用いた表面張力と粘度の測定において、試料の回転の影響を議論した論文は、これまでに I. Egry らによる一編[7]しか存在しない。

Egry らは、付録 5 に記したように、表面張力振動する液滴径の時間変化の式 2-3 を回転する座標に乗って記述し直し、回転した液滴の径の振動を解析的に表現した。この結果、実験で観測される“うなり”のような振動が再現され、また周波数スペクトルの分裂も確認された。しかしながら、計算式が煩雑になるということもあり、Egry らは鉛直軸 (Z 軸) 回りの回転に対してしか検証を行っていない。実際の微小重力下における液滴振動実験では、さまざまな方向に回転することが撮影した動画から確認されている。また実験では、液滴をカメラで撮影した画像、つまり液滴の射影像から径の振動を解析するため、Egry

らの径の振動を直接見ている方法では実際に得られる径の振動シグナルが異なっている可能性がある。

以降では、実際に実験で起こっている複雑な液滴の回転とその射影像の解析を行うために、コンピュータ上で回転しながら表面張力振動する 3D の液滴を生成し、その様子を実験と同様の画像解析を行うことにより、測定への回転の影響を調べた。

#### 4-2-2. 3D モデルを用いた液滴振動のシミュレーション

航空機を利用した微小重力環境下における液滴振動の実験では、重力および試料の保持力（電磁気力）といった外力を小さくできるため、その表面張力振動する液滴径の時間変化は、外力のない理想的な状態における式 2-3 でよく表すことができる。そこで式 2-3 を用いて表面振動する液滴を、scilab[27]のグラフィック機能を用いてコンピュータ上に生成した。さらに式 2-3 に回転（および並進移動）の座標変換を行う 4 次 4 列のオイラー行列を作用させることにより、表面振動する液滴に剛体球回転運動を付与した。

シミュレーションでは、 $|m|=0, 1, 2$  の 3 つの表面張力振動モード（付録 3 参照）の各々と、その重ね合わせの液滴振動に対し、幾何学的な対称性を考えた各々の方向に回転を与えた。さらに実験でよく見られる才差運動と、才差運動の軸が振動する章動についてもシミュレーションを行った。すべての動画は時間分解能 200Hz で 3 秒間生成した。入力した実験条件は、次の通りである。なお、入力周波数は、FFT による擬似ピークが発生しないように選択した。

## 周波数

表面張力振動周波数  $\omega_s$  : 43 Hz

回転の周波数  $\omega_r$  : 2 Hz

才差運動: 1 Hz

章動: 3 Hz

才差運動の軸の角度:  $30^\circ$       章動の振れ角:  $15^\circ$

振動振幅の減衰時間  $\tau$  : 0.8 sec

一例として、図 4-3 に例  $m=0$  モードで表面張力振動振動している液滴を Y 軸回りに回転させた場合の連続画像を示す。観察方向は鉛直 (Z 軸) 方向である。

次に、このようにして得た 3D モデル液滴の連続画像に対して、3-5. 画像解析で記した実験で用いるのと同様の画像解析を行った。液滴の観察方向は航空機実験と同じく鉛直 (Z 軸) 方向である。カメラのサンプリングレートは動画の時間分解能と同じく 200Hz である。この方法により、理論的に記述された液滴径の時間変化である式 2-3 に対し、実験で観察される液滴径の二次元面への射影の時間変化がどのような振る舞いをするか明らかにすることができる。

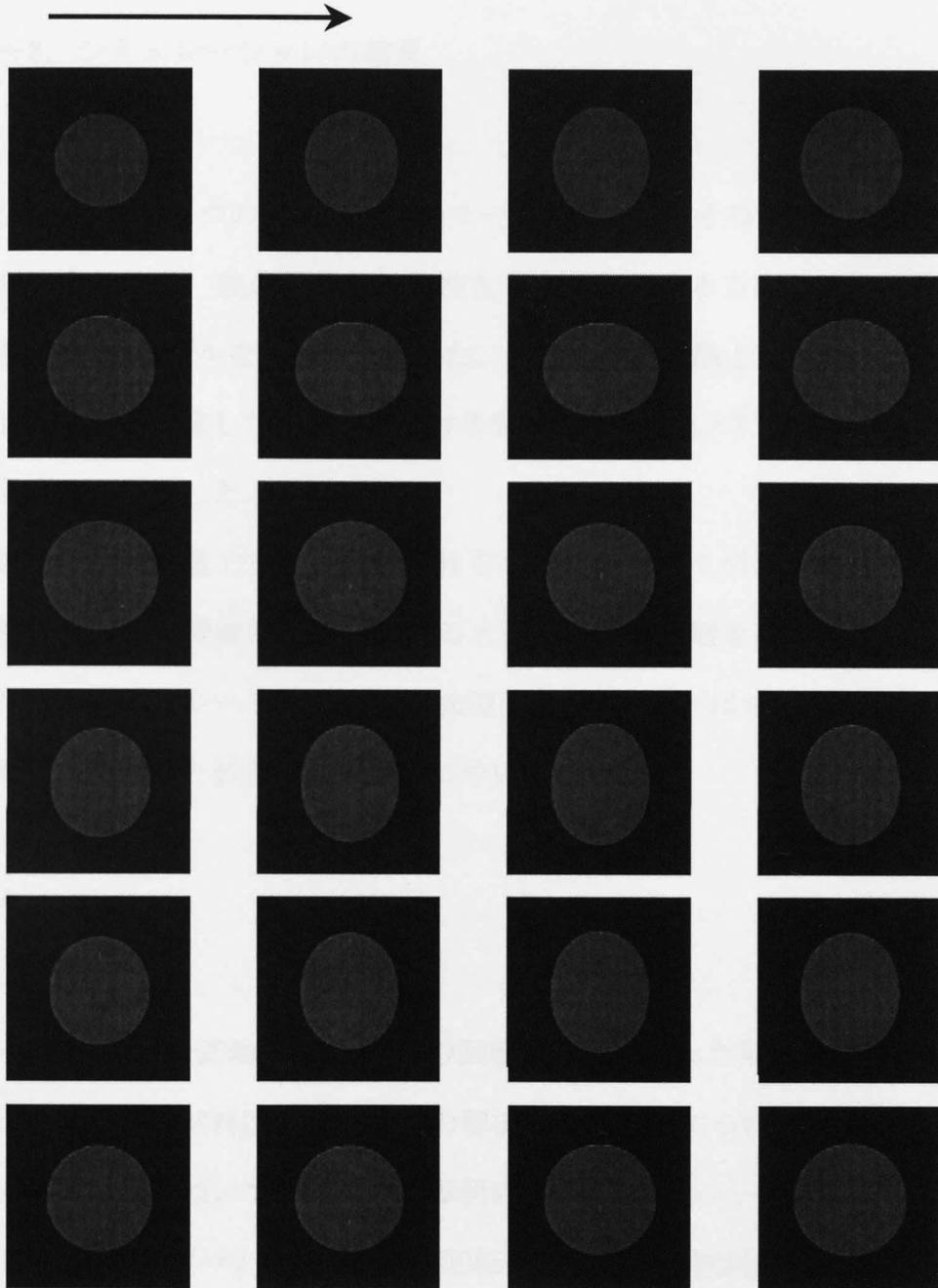


図 4-3 : 3D モデリングで作った液滴の振動の時間変化.  $|m|=0$  振動モード, Y 軸周り回転 (手前から上奥に向かって縦方向に回転) の場合. 左上から時間経過順に並んでいる. 画像の時間間隔は 0.025 秒.

### 4-2-3. シミュレーションの結果

$|m|=0, 1, 2$  の3つの表面張力振動モードの各々と、その重ね合わせの液滴振動と組み合わせた、幾何学的な対称性を考えたあらゆる方向の回転、才差、章動の運動を3Dモデルを用いて再現した。その画像を実験と同様の手法によって解析し、重心に固定した座標径における試料径  $X, Y, X+Y, X-Y$ 、さらに Area の時間変化を観測した。

この結果、微小重力実験で観測されるシグナルとよく似た液滴径の異常なうなり様振動および周波数空間におけるスペクトルの分離を再現できた。以下では、行ったシミュレーションの内、典型的な例をいくつか抜き出して、得られたシグナルの特徴と試料回転の影響について述べる。

#### 単純な回転

まず Egry らが鉛直軸 ( $Z$  軸) 回りの回転に関して行った解析的な計算[7]結果との比較を行う。試料回転についての解析的な計算法については付録 5 を、液滴の振動モードについては付録 3 を参照のこと。

図 4-4a は、 $|m|=2$  モード、 $Z$  軸回転運動における試料径の振動振幅の時間変化を示している。パラメータ  $X, Y, X-Y$  については、標準的なうなり振動が観測された。これらのパラメータにおける振幅の減衰時間は、うなり振動の振幅の頂点を通るように指数関数の減衰曲線を描く (赤線) ことにより、入力した減衰時間 (0.8sec) と同じ値が得られる。パラメータ AREA については、減衰時間が二倍速いシグナルが得られている。パラメータ  $X+Y$  は、3-5. 画像解析

で示したように液滴振動の幾何学的性質から、振動は常にゼロでありノイズのみが観測された。一方、図 4-4b は、図 4-4a のシグナルをフーリエ変換したスペクトルである。パラメータ  $X$ ,  $Y$ ,  $X-Y$  についてのスペクトルは、表面張力周波数 (43Hz) を中心に対称に分裂し、ふたつのピークが観測された。分裂したピーク位置は 39Hz と 47Hz である。パラメータ Area については表面張力周波数の二倍の位置に単一のピークが観測された。

$X$ ,  $Y$ ,  $X-Y$  については時間空間と周波数空間共に、解析的な計算と一致する結果が得られた。分裂した周波数ピークの位置も、表面張力周波数位置から  $|m|=2$  倍離れた 39Hz と 47Hz であり、解析的に計算した結果と厳密に一致している。パラメータ Area において二倍の位置に周波数スペクトルが現れるのは、 $|m|=2$  モードの液滴振動の幾何を考えれば理解できる。すなわち  $|m|=2$  モードは、液滴の径が一周期の間に、観測している液滴の  $X-Y$  面への射影の面積は二周期経過するためである。また Area の時間変化は、 $Z$  軸周りの液滴の回転に依存しないため、スペクトルの分裂は起こっていない。また、Area の振動振幅の減衰時間が二倍になることは、面積は半径に対して直径を見ていることと同等であることから、同様の  $|m|=2$  モードの幾何により説明できる。

図 4-5a と図 4-5b は、それぞれ  $|m|=0$  モード、 $Y$  軸周りの回転における試料径の振動振幅の時間変化とその周波数スペクトルである。 $Y$  軸周りの回転に関しては、Egry らは報告していないが、このケースは同様の解析的方法により容易に計算できる (付録 5 を参照)。

$|m|=0$  モード、 $Y$  軸周り回転の場合は、スペクトルの分裂を示すが、中心の表面張力周波数のピークは消えずに残っているのが特徴である。分離したピークの位置は、 $|m|=2$  モード、 $Z$  軸回転の場合と同じく、表面張力振動数回転のピ

ークから回転の周期の 2 倍分離れた位置に出現している。時間空間における液滴の径の時間変化は、標準的なうなり振動を示している  $X-Y$  に対して、 $Y$ 、 $X+Y$  および Area において、うなり振動の中に周期的に異常な振幅の増加が観察された。また、シミュレーションに用いた減衰時間 0.8sec 使用して、指数関数による減衰曲線を同じ図の中に描くと、大きな振動成分の頂点を結ぶように減衰曲線が描けることがわかった。なお、 $X$  は回転とは関係のない成分であるため、回転がない状態と同じ、うなりのない理想的な振動径の減衰が観測されている。

なぜスペクトルが 3 つに分離するかについては、解析的な計算結果を見れば明らかである（付録 5 を参照）。径の振動振幅を展開した式 Ap. 5-5 において、分離した周波数に加えて、表面張力周波数の項が残っていることがわかる。分離したピークが表面張力振動数の 2 倍離れたところに立つことも解析式 Ap. 5-5 によって説明できる。

分裂したピークが現れる位置については、定性的には、注目するパラメータに対して、 $|m|=0$  モードの液滴振動と  $Y$  軸周りの回転が幾何学的に 2 回対称となっている、さらに言えば液滴の重心に対して液滴の形状は常に点対称になっている、と説明できる。また、 $|m|=0$  モード  $Y$  軸周り回転の解析式 Ap. 5-4 に数値を入れて描くと図 Ap. 5-1 のようになり、異常な振幅の増幅が起こる場合があることも示される。 $|m|=0$  モード、 $Y$  軸周りの回転は、 $Z$  軸周りの回転に次いでよく観察されるが、このようなシンプルな回転運動においても異常な振幅の増幅が起こり、減衰時間が決定できないというよい例である。

図 4-6a と図 4-6b は、それぞれ  $|m|=1$  モード、 $Z$  軸回転運動における試料径の振動振幅の時間変化とその周波数スペクトルである。このケースは、解析的に容易に計算できる（付録 5 参照）が、解析計算の結果とシミュレーションの

結果が大きく異なる。

このケースでは、すべてのパラメータにおいて、周波数スペクトルが表面張力振動周波数の 2 倍位置周辺に現れている。このことは、 $|m|=1$  モードの振動では、径の振動に対してその射影である観測する径のパラメータが見かけ上 2 倍の周期で振動しているということである。幾何学的には、鉛直方向から  $|m|=1$  モードの液滴振動を観測した際に、振動の射影を見ている関係上、変形した液滴の手前側と奥側を区別せずに径の振動を観測しているとうことにほかならない。時間空間における径の振動振幅も、同様の幾何学的理由により 2 倍の減衰時間になっている。

回転によって分裂したスペクトルは、中心のピーク（表面張力周波数の 2 倍の位置）から回転周波数の 2 倍分だけ周波数が離れたところに位置している。この結果は、分裂したピークは回転周波数の  $|m|=1$  倍分だけ離れたところに出現するという解析的計算と異なっている。これも原因は、シミュレーションおよび実験においては液滴の真の径ではなく射影像を観測しているためである。つまり、回転周波数の 2 倍離れた位置にスペクトルが出現するのは、液滴の射影像が射影上の重心=回転軸（Z 軸）に対して点対称（2 回回転対称）であることが要因である。

$|m|=1$  振動モードと Z 軸回転運動の組み合わせに近い運動は、撮影した動画で観測する限り実験においてよく観測される。ただし、実際には才差運動や章動になることが多く、完全に表面張力周波数がゼロになるようなケースは実験では観測されず、表面張力周波数とその 2 倍振動位置の双方に周波数スペクトルが出現する。

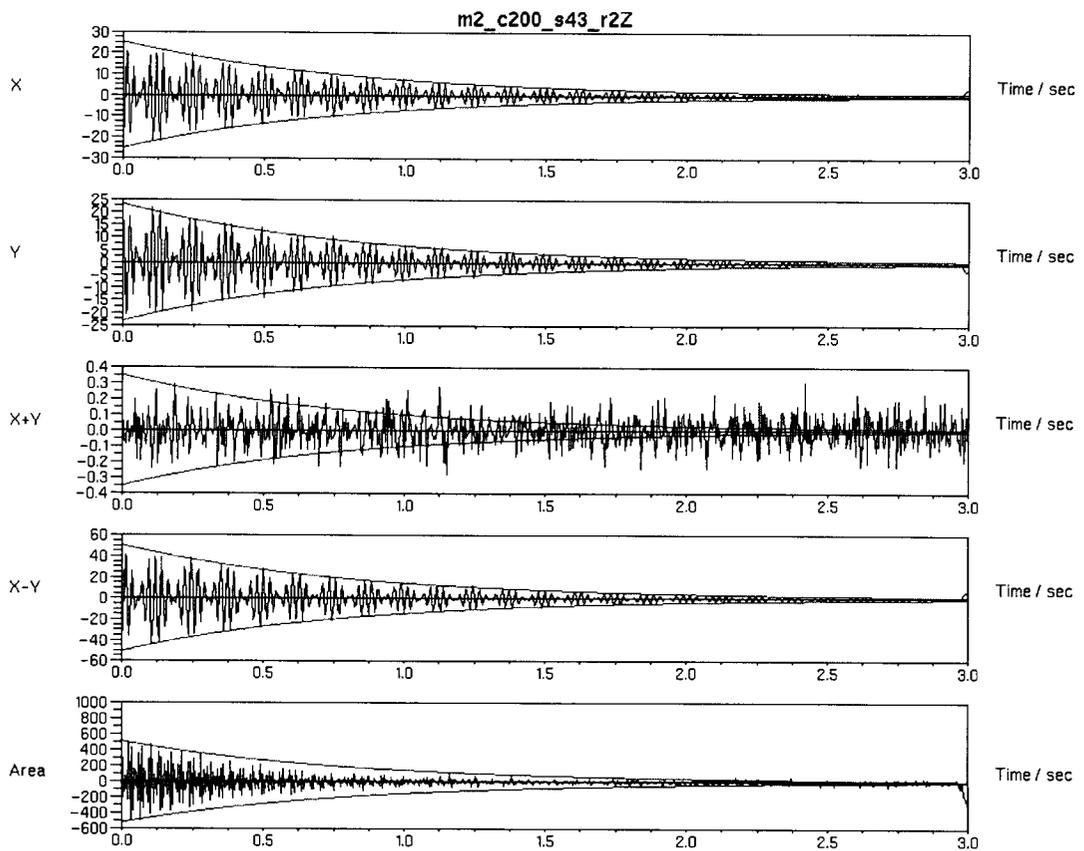


図 4-4a :  $|m|=2$  モード, Z 軸回転運動における試料径の振動振幅の時間変化.  
 なお, X+Y はノイズである.

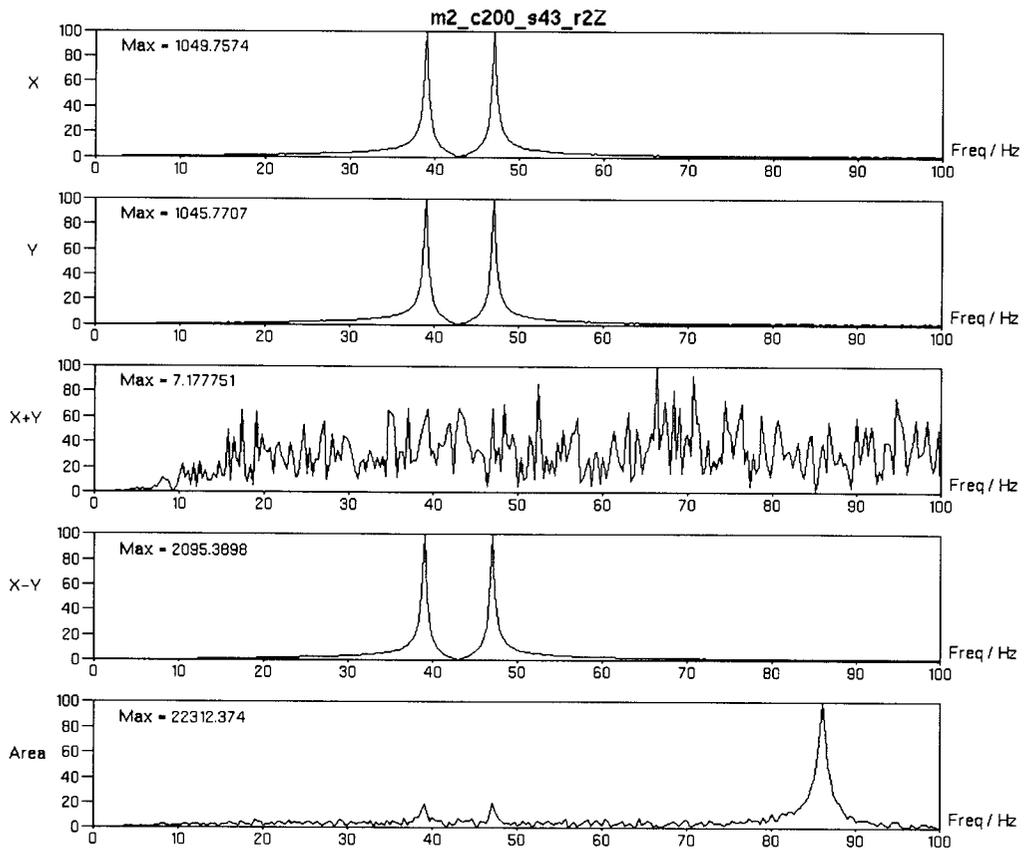


図 4-4b :  $|m|=2$  モード, Z 軸周りの回転運動における周波数スペクトル. 縦軸は規格化したパワー (最大値は図中に MAX として表示した). X+Y はノイズである.

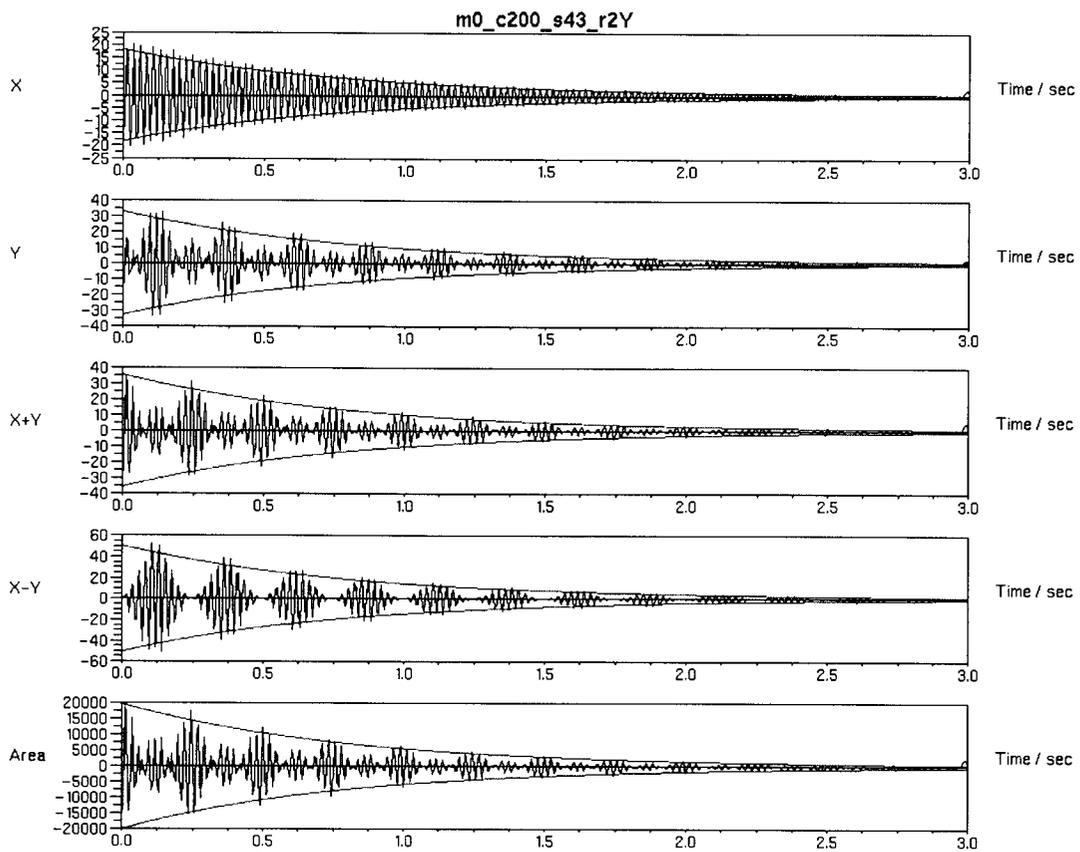


図 4-5a :  $|m|=0$  モード, Z 軸回転運動における試料径の振動振幅の時間変化.

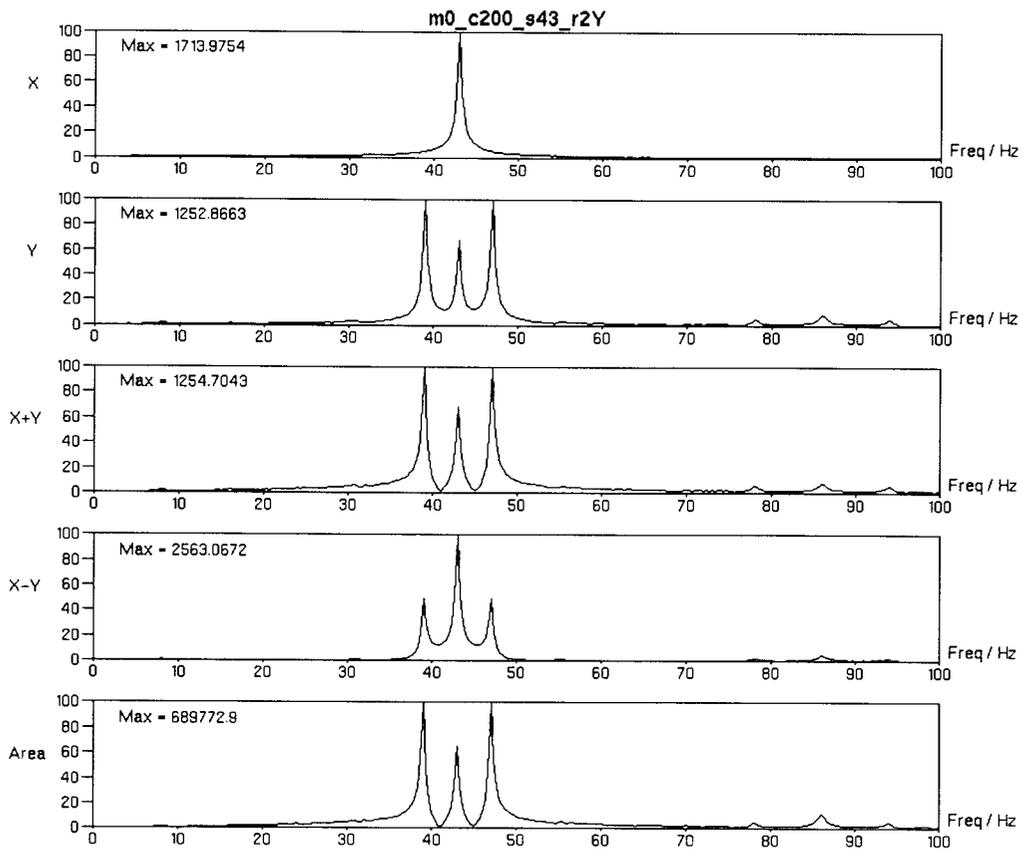


図 4-5b :  $|m|=0$  モード, Z 軸周りの回転運動における周波数スペクトル.

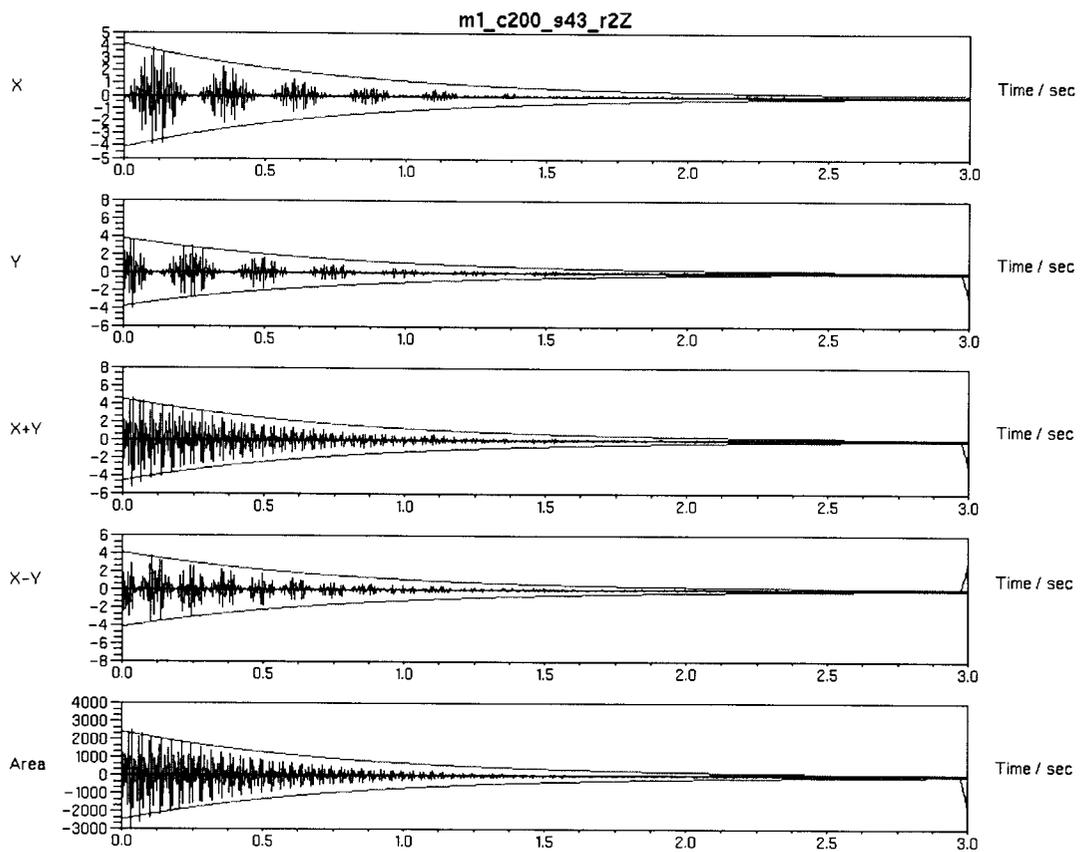


図 4-6a :  $|m|=1$  モード, Z 軸回転運動における試料径の振動振幅の時間変化.

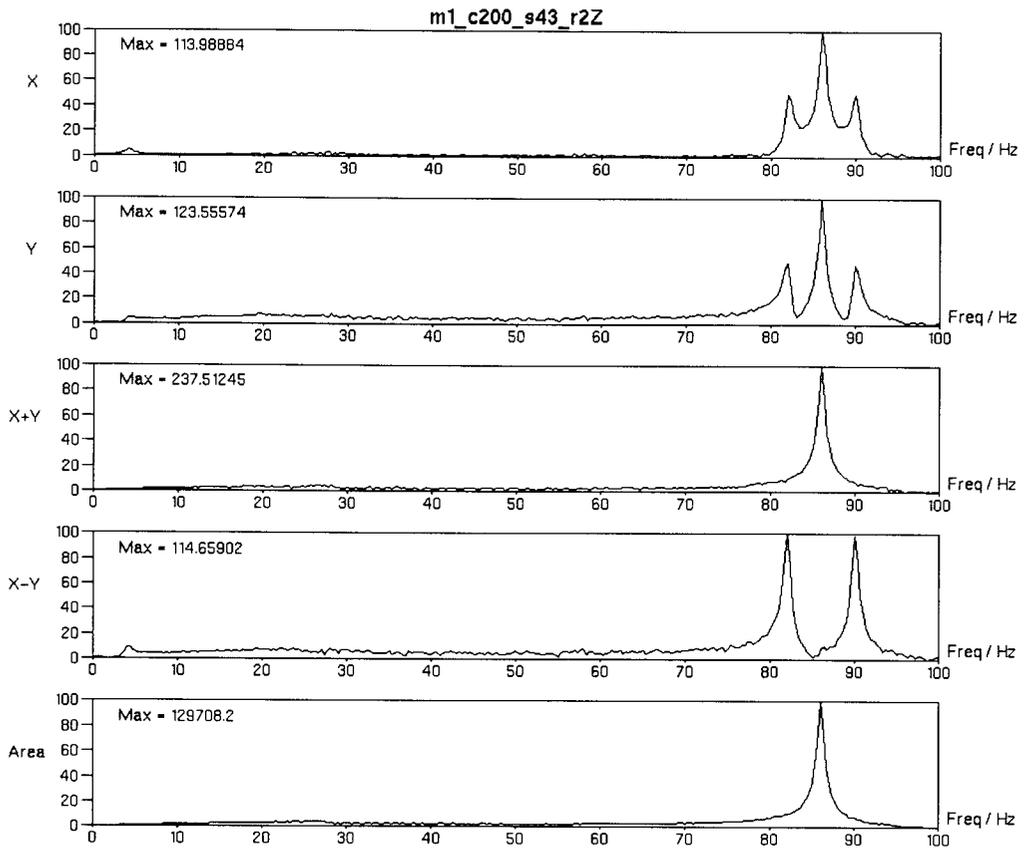


図 4-6b :  $|m|=1$  モード, Z 軸周りの回転運動における周波数スペクトル.

## 才差運動

次に、液滴が表面張力振動と同時に才差運動をしている場合に得られるシグナルについて調べる。ここでシミュレートした才差運動は、液滴が Z 軸から  $30^\circ$  傾いた軸周りに回転しながら、Z 軸周りに軸が首振り回転運動する運動である。才差運動のケースでは、解析的な計算により結果を予測することは困難であることはもちろん、シミュレーションの結果として得られる各々のスペクトルが液滴の軸周りの回転に対応しているのか、才差運動の軸の回転に対応しているのか判別することも難しい。ここでは分裂したスペクトルの対応が判別し易く説明に都合のよい、 $|m|=0$  および 1 モードの液滴振動が重なって励起され、かつ才差運動しているというケースを取り上げる。シミュレーションの結果は、図 4-7a および図 4-7b に示した。

まず図 4-7b に示した周波数スペクトルを見ると、表面張力振動の位置 43Hz を中心に、41Hz および 45Hz、39Hz および 47Hz の最大 5 つのピークが現れている。ここで 5 つのピークが現れているパラメータ Y のシグナルを拡大して、図 4-7c に示す。周波数を変えてシミュレーションした結果、メインスペクトルのうち、内側の 41Hz および 45Hz のスペクトルが才差運動に由来するもの、外側の 39Hz および 47Hz スペクトルが軸周りの回転に由来するものであることがわかった。さらに表面張力振動周波数の位置である中心のピークは  $|m|=0$  の振動を重ねず  $|m|=1$  の振動のみの場合には存在せず、 $|m|=0$  振動を重ねた場合に現れるため、 $|m|=0$  の液滴振動に由来するピークであると考えられる。

才差運動に対応する 41Hz および 45Hz のピークは才差運動の軸回転周期 1Hz の 2 倍、回転に対応する 39Hz および 47Hz のピークは回転周期 2Hz の 2 倍、それぞれ表面張力周波数ピークから離れた位置に出現している。これは、単純な

液滴回転のケースで説明したような液滴振動と才差運動の幾何学的な 2 回回転対称性に起因していると考えられる。また、単純回転と同様な幾何学的理由により 2 倍振動も現れている。

スペクトルの由来について考察しようとする、以上のように複雑な検証が必要となってくる。しかしながら、ここで強調したいのは、回転により分裂したスペクトルは、メインの表面張力振動周波数の位置に対して常に対称に出現するという点である。この法則は次項で示すように章動などの複雑な回転のケースでも成立する。

次に、図 4-7c に示した時間空間に着目すると、液滴が単純な回転運動をしている場合よりも、複雑な径の振動の時間変化が現れている。振幅の異常増幅も現れており、実験から得たシグナルと非常によく似た振動が得られている。このケースでは、指数関数を用いた振動径の減衰時間の決定は難しいが、回転周波数と才差周波数に対して、十分長い時間における振動振幅の情報が得られれば指数関数のフィッティングによる減衰時間の決定も可能である。また、 $X$  や  $X-Y$  においては、振動振幅が正の領域と負の領域でやや非対称になっている。これは射影像を観測している影響であり、指数関数を用いた減衰時間の決定にわずかな誤差を生じさせる。また、 $X+Y$  および Area は、ほかの 3 つのパラメータと比べて、うなり振動が単純化されており、異常な振幅の増幅は消失していることがわかる。この振動の単純化は、 $X+Y$  および Area のスペクトルがほかの 3 つのパラメータに比べてピークの数が減っていることからわかるように、異常な振幅の増幅を担っている振動項が幾何学的な理由によりキャンセルされ 0 になっていることが原因で起こっている。こういったケースでは、振動が単純化されたシグナル  $X+Y$  および Area に着目すれば、指数関数による減衰時間の決定精度を上げることができる。

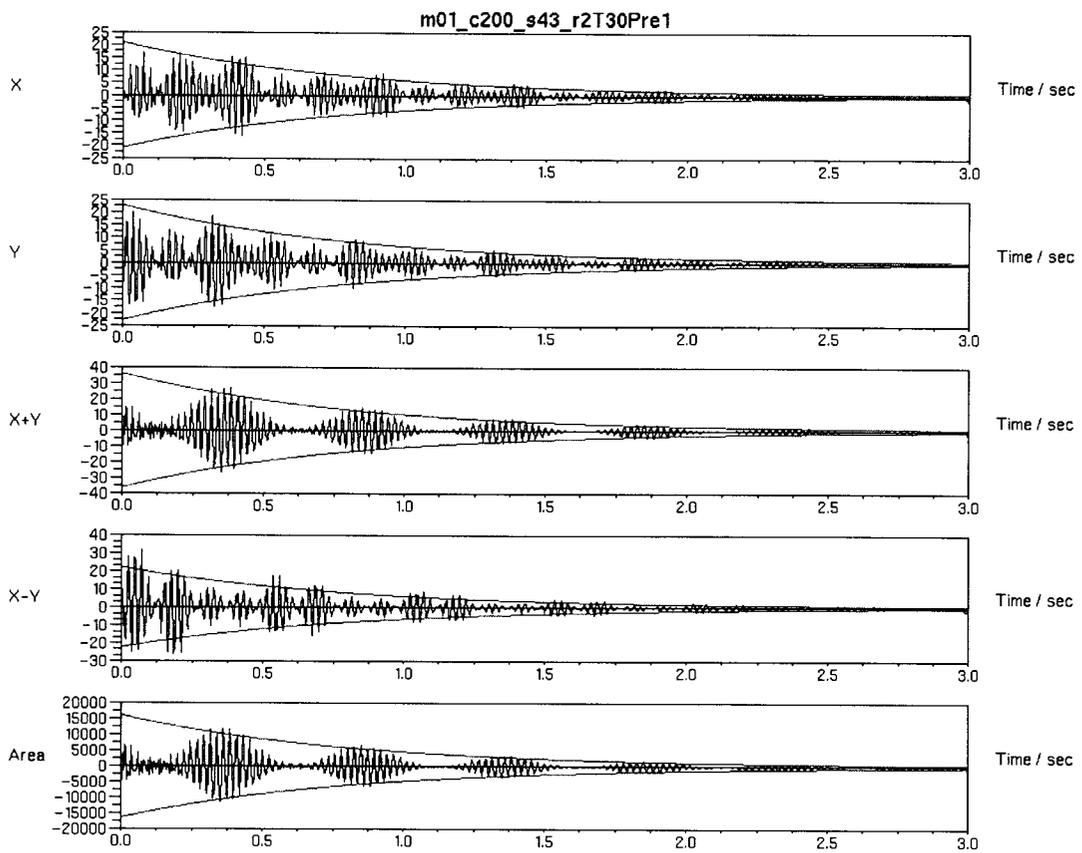


図 4-7a :  $|m|=0+1$  モード+才差運動における径の振動パラメータの時間変化

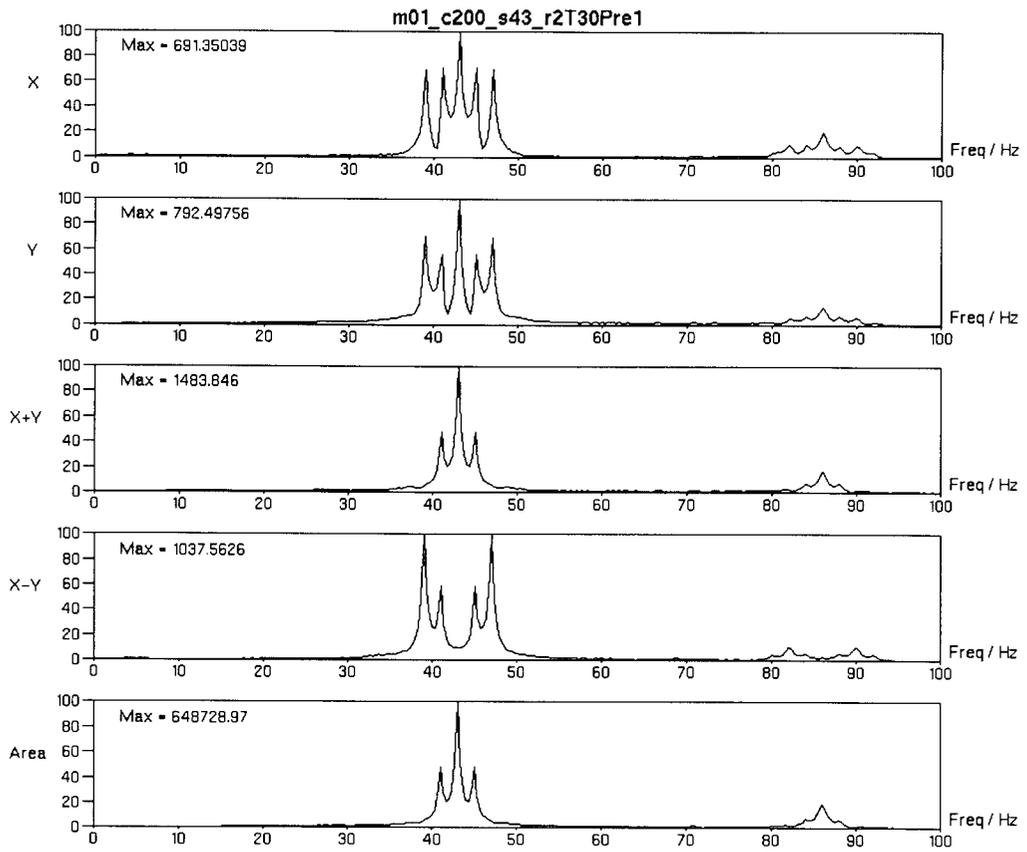
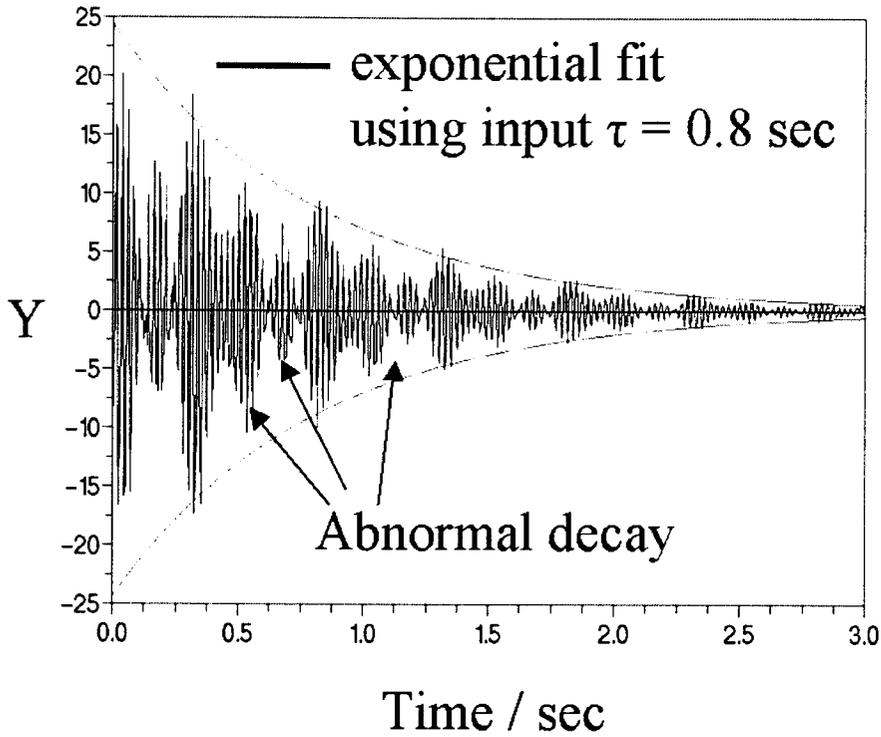


図 4-7b :  $|m|=0+1$  モード+才差運動における周波数スペクトル



Normalized power

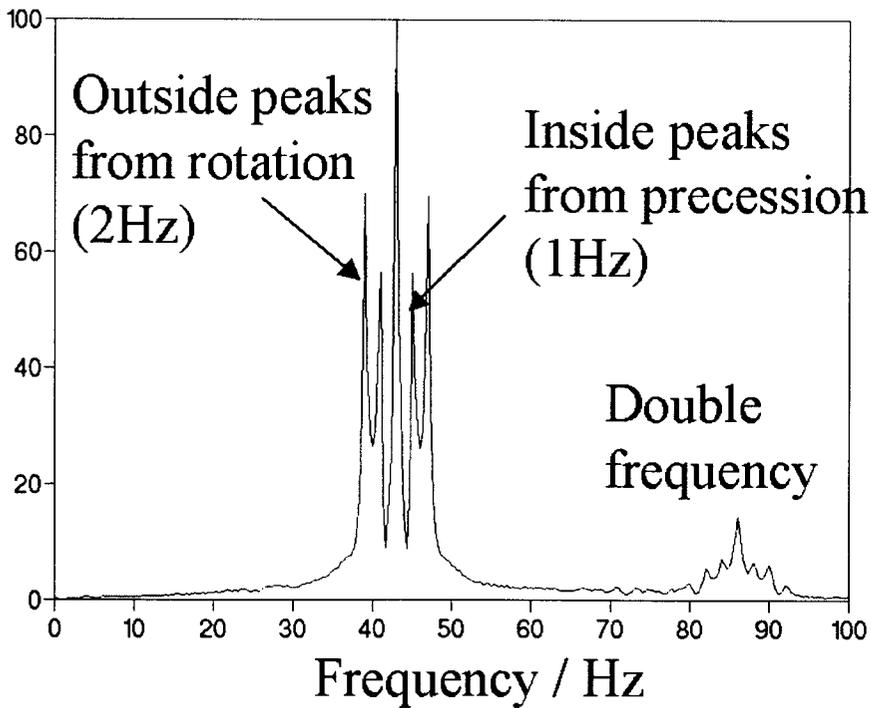


図 4-7c :  $|m|=0+1$  モード + 才差運動における, 径のパラメータ Y の時間変化と  
その周波数スペクトル

## 章動およびその他複雑な回転

図 4-8a と図 4-8b, 前記した  $|m|=0$  と 1 のモード重ね合わせ液滴振動の才差運動に, 試料の回転軸と Z 軸との角度が単振動する「章動」を加えたシミュレーションの結果である. メインのスペクトルは才差運動と同様の位置に現れているが, そのまわりに小さなスペクトルが多数出現している. この小さなスペクトルが章動に起因するものと考えられる. 章動の振幅を小さく設定しているので, このような小さなスペクトルが観測されたと推察される. 一方, 径の振動振幅の時間依存性は, 才差運動よりもさらに複雑になっており, このケースでは指数関数を用いた減衰時間の決定は困難である. ただし, 才差運動の際に示されたような, シグナルの単純化はここでも観測されている.

ここまで説明が容易なケースとして  $|m|=0$  と 1 のモード重ね合わせ液滴振動について述べたが, 例えば  $|m|=1$  と 2 の重ね合わせ振動の才差運動などはスペクトルの数が増えてもう少し複雑になる. 複雑にスペクトルが分裂するようなケースでは, どの位置にスペクトルが現れるかを説明するのは簡単なことではない. しかしながら, シミュレーションの結果から, 液滴振動のモード, 回転, 才差, 章動のすべてのケースについて共通して言えることがある. 回転や才差, 章動によって分裂するスペクトルは, すべて表面張力振動周波数を中心に, 低周波数側と高周波数側で位置と強度について対称に現れるということである.

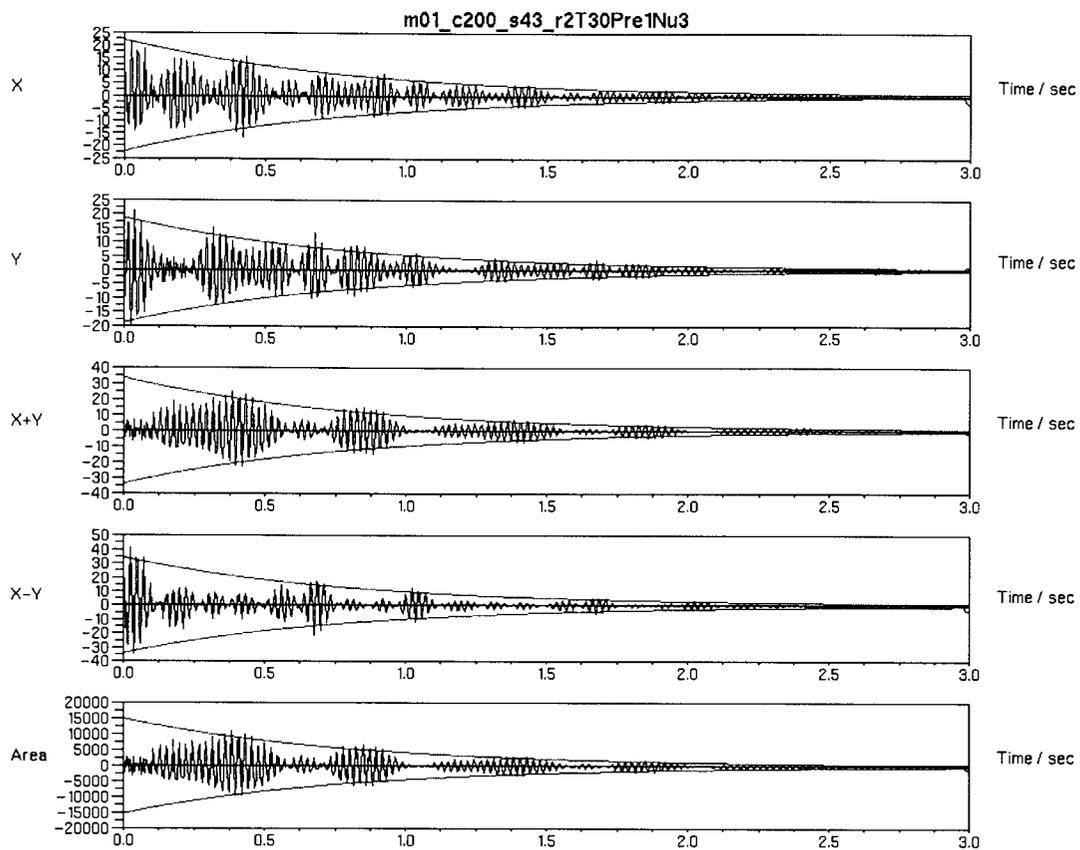


図 4-8a :  $|m|=0+1$  モード+章動における液滴径の振動パラメータ

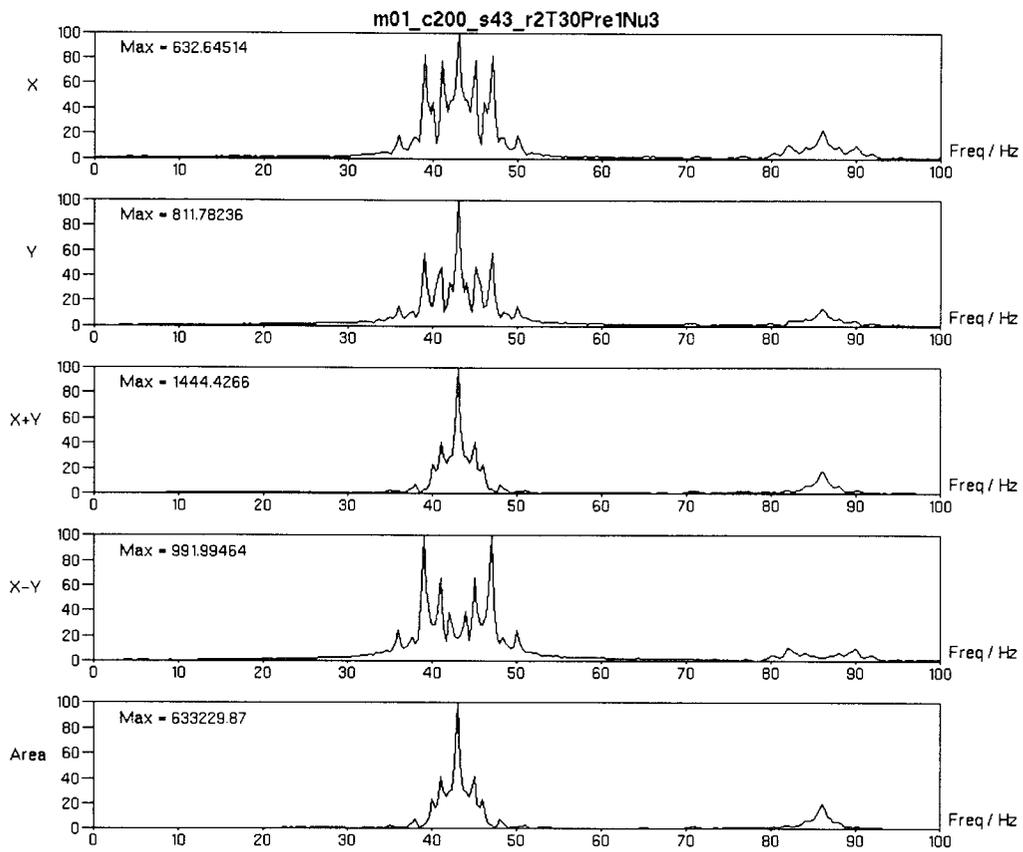


図 4-8b :  $|m|=0+1$  モード+章動における周波数スペクトル

#### 4-3-4. 考察

3D モデルを用いたシミュレーションの結果うち、表面張力振動する液滴に対して、一方向に回転する単純な回転から複雑な章動まで、回転運動を加えた場合に得られる径の振動シグナルをいくつか取り上げて説明した。ここで取り上げたケース以外にも、単純な回転について回転軸と液滴の振動軸がズレている場合など、幾何学的対称性を考慮したすべてのケースについてシミュレーションを行った。しかし、いずれの結果についても、周波数スペクトルは真の表面張力周波数位置に関して対称に分裂することがわかった。逆に、この性質を用いれば、回転により複雑にスペクトルが分裂した場合でも、分裂したすべてのピーク位置を平均した値が真の表面張力振動周波数であることがわかる。

なぜ回転によりスペクトルが対称に分裂するかについては、定性的には、液滴を観測している動画（厳密には着目しているパラメータ）からはその回転方向の正負が区別できないからであると説明できる。

分裂したピークの位置については、単純な回転運動の場合、すべての振動モードにおいて中心周波数から回転周波数の 2 倍離れたところに出現することがわかった。この結果は Egry らが解析的な計算によって得られた結果[7]と異なっている。その理由として、Z 軸回転の場合は、射影として観測される液滴の振動の幾何学的形状が回転軸に対して 2 回回転対称（点対称）であるためであり、そのほかの回転の場合については、液滴の振動形状が重心に対して常に点対称であるからと説明できる。この法則は、才差運動や章動においては当てはまらないケースもあるが、中心周波数から回転周波数の 2 倍離れたところに周波数スペクトルが現れる場合が多い。

また、表面張力振動数の 2 倍の振動数のまわりにもピークが出現する場合が

あった。図 4-6c に微小重力実験で得られた典型的なスペクトルを示す。実際のスペクトルにおいても正確に 2 倍振動の位置にピークが現れていることがわかる。この 2 倍振動スペクトルは、以前は FFT を行った際に現れる擬似スペクトルか、カメラのサンプリングレートに起因するスペクトルか、あるいは 3 次の表面張力振動のスペクトルではないかと考えられていた。しかし本シミュレーションの結果から試料回転の影響で現れているということが明らかになった。ただし、シミュレーションでは、中心周波数のまわりが完全にゼロになり二倍振動だけが現れるケースが存在するが、実験ではそのような特殊な例は観測されていない。

液滴径の振動の時間変化は、うなり振動をしながらも、注意深く振動振幅の頂点をフィッティングしていけば、指数関数的な減衰をしていることがわかる。ただし、振動振幅の正と負の領域でわずかに対称でないケースもあり、その分が減衰時間の見積もり誤差となる。また回転周波数が低い場合には、うなり振動の周期も長くなるため、指数関数フィットによる得られる減衰時間を大きく見積もってしまう可能性が高い。実際、シミュレーションで用いた回転周波数 3Hz よりも、本実験で使用した電磁浮遊炉においては 0.5Hz 以下の低周波数で試料が回転している場合が多く、うなり振動に対して指数関数を用いて正しい減衰時間を求めるのは難しいと言える。

しかしながら、液滴径の振動パラメータを適切に選ぶことによって、幾何学的な理由から回転の影響をキャンセルできるケースがあることもわかった。液滴振動のパラメータとして  $X+Y$ ,  $X-Y$ , Area を観測すれば、回転の方向と振動モードの兼ね合いによってはうなり振動が消失し、径の振動振幅を指数関数でフィットすることにより正確に減衰時間が評価できる。

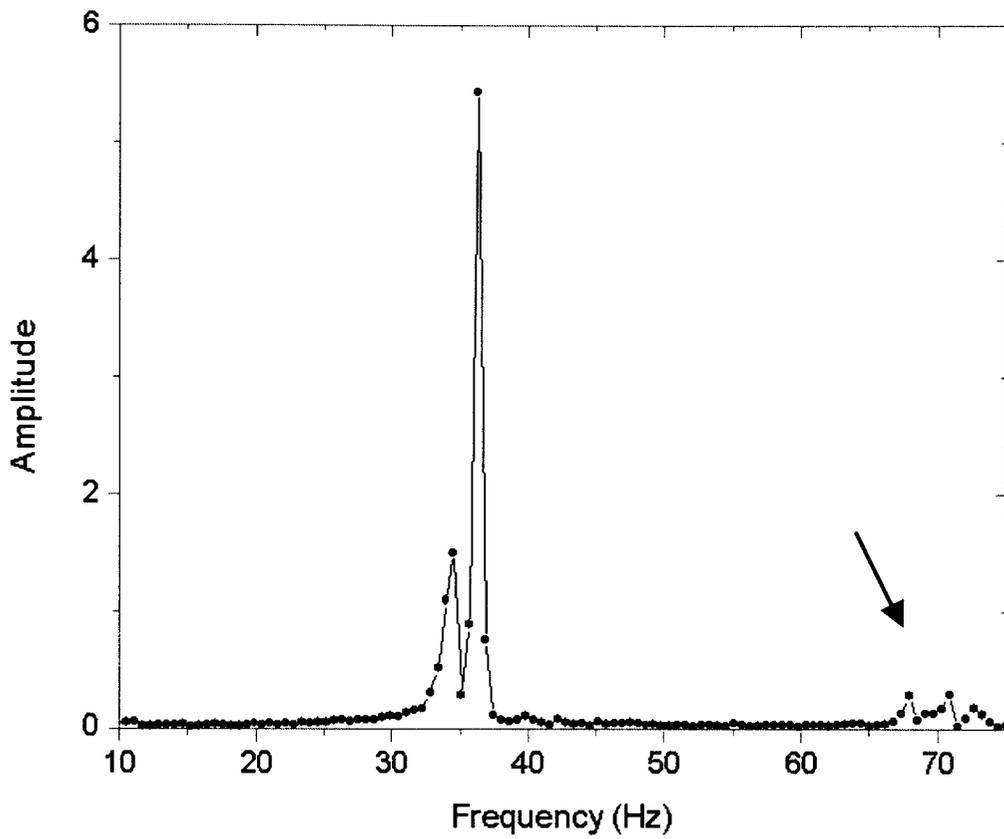


図 4-9：微小重力実験で得られた典型的な液滴の径の振動スペクトル。メインのスペクトルに対し，正確に二倍の周波数位置にもピークが観測される。

#### 4-2-5. まとめ

3D モデルを用いて表面張力振動しながら回転する液滴を生成し、実験と同様の画像解析を行うことにより、液滴振動の時間変化に対する試料回転の影響を明らかにした。この結果、

1. 実験で観測される試料径のうなり振動（異常な振動振幅の増加を含む）、および周波数スペクトルの分裂を、シミュレーションにおいて再現できた。このことから、液滴径のうなり振動は試料回転の影響で見かけ上起こっていることが証明された。
2. 回転に起因する周波数スペクトル分裂は、真の表面張力周波数を中心に対称に分裂することがわかった。従って、分離したピーク位置の相加平均を取ることで、真の表面張力周波数を得ることができる。なお、このルールはどのような回転に対しても成立する。
3. 分裂したスペクトルは、単純な回転な場合、表面張力の振動モードによらず表面張力周波数から2倍の回転周波数分離れた位置に現れる。
4. 液滴振動のパラメータとして  $X+Y$ ,  $X-Y$ , Area を採用すれば、回転の影響をキャンセルできる場合がある。この際には試料回転中においても指数関数フィッティングによる減衰時間の評価が可能である。

ということを明らかにした。

### 4-3. 周波数空間における粘度の決定

4-1. 試料回転の問題の項で述べたように、実験で得られた液滴の振動径の時間変化は、時間とともに指数関数的に減衰するという理論的予測と異なり、“うなり”のような挙動を示し、ときに振幅が減衰から異常な上昇へ転じることがあることが確認された。4-2. で行った 3D モデルを用いたシミュレーションの結果、この現象は、試料回転によるものであることがわかった。しかしながら、このような試料が回転しているケースでは、従来行われていた指数関数による液滴径の振動のフィットが難しく、粘度決定のための減衰時間の決定に精度を著しく損なう。そこで本項では、液滴の周波数スペクトルの半値幅から減衰時間を決定し、回転の影響を回避して粘度を決定する新たな解析方法を提案する。

#### 4-3-1. 半値幅法による減衰時間の決定

粘度は、式 2-4b から液滴の振動振幅の減衰時間から求められるので、以下では減衰時間の決定法について検討していく。

液滴の振動振幅の時間変化を、次のような単純な減衰関数

$$r(t) = \cos(\omega_s t) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{式 4-1a})$$

で書けると仮定する。ここで、 $\tau$ は減衰時間、 $\omega_s$ は表面張力振動数である。(式4-1a)のフーリエ変換は解析的に求められて、ローレンツ関数

$$R(\omega_{surf}) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_{surf})^2 + \Gamma^2} \quad (\text{式 4-1b})$$

で書ける。ここで、減衰時間 $\tau$ と半値幅 $\Gamma$ の間には、

$$\tau = \frac{1}{\pi \Gamma} \quad (\text{式 4-1c})$$

の関係がある。この式4-10cを用いることにより、周波数スペクトルの半値幅から減衰時間が決定できることがわかる。なお式4-1c中の係数 $1/\pi$ はフーリエ変換およびローレンツ関数の定義によって決まる値であり、ここでは私が使用した環境による値を用いた。この半値幅法を用いると、振動振幅に関係なく減衰時間を求められるため、試料回転による振動振幅の“うなり”現象を回避できると考えられる。

しかしながら、この半値幅法を航空機実験に適用するには十分長い測定時間が得られないため、周波数分解能が低く、十分な精度の減衰時間を得ることができないという報告がある[7]。図4-10に、半値幅法による減衰時間の精度について、高速フーリエ変換(FFT)を用いた場合のデータ数依存性を示す。この結果から約10%の精度で減衰時間を決定するためには、40秒=(データ数4000)/(サンプリングレート100Hz)程度の測定時間が必要であることがわかる。航

空機による微小重力環境は 20 秒程度であるため、半値幅法は航空機実験には適用できない。

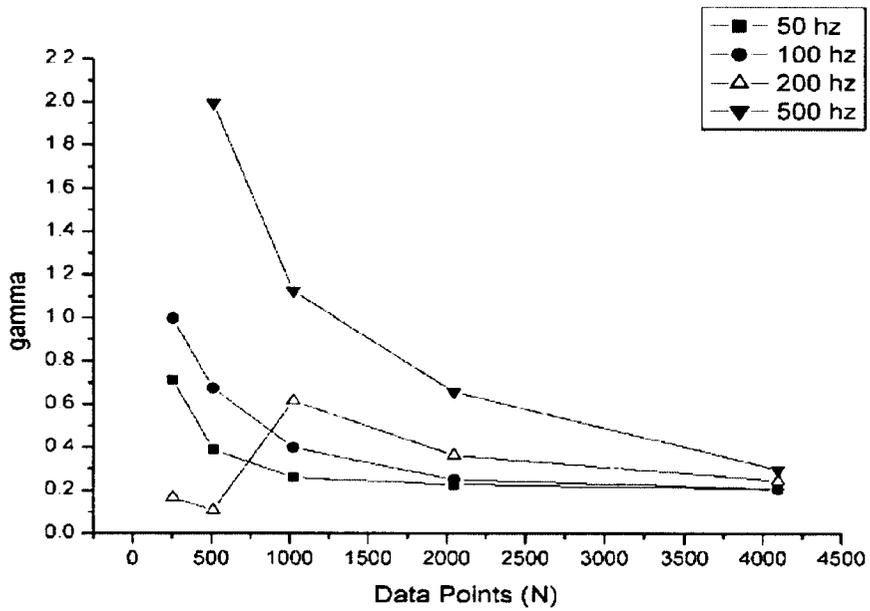


図 4-10 : 入力値  $\tau^{-1} = 0.2 \text{ sec}^{-1}$  として, FFT を使った半値幅法によって得られた減衰定数 ( $\text{gamma} = \tau^{-1}$ ) のデータ数依存性[7]

### 4-3-2. 最大エントロピー法の適用

FFT を用いた半値幅法において、減衰時間の精度を上げるためにはデータ数の不足が問題となった。これはフーリエ変換の不確定性

$$T\Delta f \geq \frac{1}{2} \quad (\text{式 4-2})$$

に起因する問題である。ここで、 $T$  は測定時間幅（フーリエ変換において注目している範囲）、 $\Delta f$  [Hz] は周波数分解能である。そこで本研究では、この不確定性の制限を超えるため、フーリエ変換のかわりに最大エントロピー法を用いることを検討した。なお、最大エントロピー法の説明は付録 4 に記した。

ここでは、Egry らがフーリエ変換を使って検証したのと同様に、20% のランダムノイズを付加した単純な減衰関数を使用して、最大エントロピー法を用いたピークの半値幅から減衰時間を求める際の精度を検討した。図 4-11 は、入力した減衰時間と半値幅法で求めた減衰時間の比、すなわち相対測定誤差

$$\frac{\tau_{input} - \tau_{output}}{\tau_{input}} \times 100 \quad (\text{式 4-3})$$

の測定時間幅  $T$  に対する依存性である。この結果、測定時間幅  $T$  が短くなるにつれ、急激に測定誤差が大きくなることがわかった。一方、図 4-12 は相対誤差の減衰時間依存性である。この結果から、入力する減衰時間が小さいほど精度が上がるということがわかった。なお、検証はサンプリングレートを 150Hz に固定

して行った。これは測定精度のサンプリングレートへの顕著な依存性が確認されなかったことと、実験で使用しているカメラのサンプリングレートが 150Hz であるためである。

以上のような半値幅法により得た減衰時間の測定時間への依存性は、時間空間から周波数空間へ変換する際の最大エントロピー過程における不確定性に起因しているのは明らかである。半値幅法で求めた値は、いずれの結果も真の値よりも小さい値となっているが、これは不確定性により周波数スペクトルがぼやけるため、半値幅を広く見積もってしまっていることに起因している。

以上の精度検討の結果、最大エントロピー法を用いた半値幅法によって、減衰時間が 0.8sec 程度の試料（例えば粘度が 8.0mPas、密度 4000kg/m<sup>3</sup> の直径 8 φ の試料）の場合ならば、3 秒間の測定時間で、5%の精度で減衰時間が決定できることがわかった。典型的な金属融液の粘度は融点付近で 1-10mPa 程度であるため、20 秒という短時間微小重力環境下で行う航空機実験においても最大エントロピー法を用いた半値幅法によって粘度の測定は十分可能である。以上の結果から、最大エントロピー法を用いた半値幅法により、航空機実験において典型的な金属の粘度が決定できることが示された。

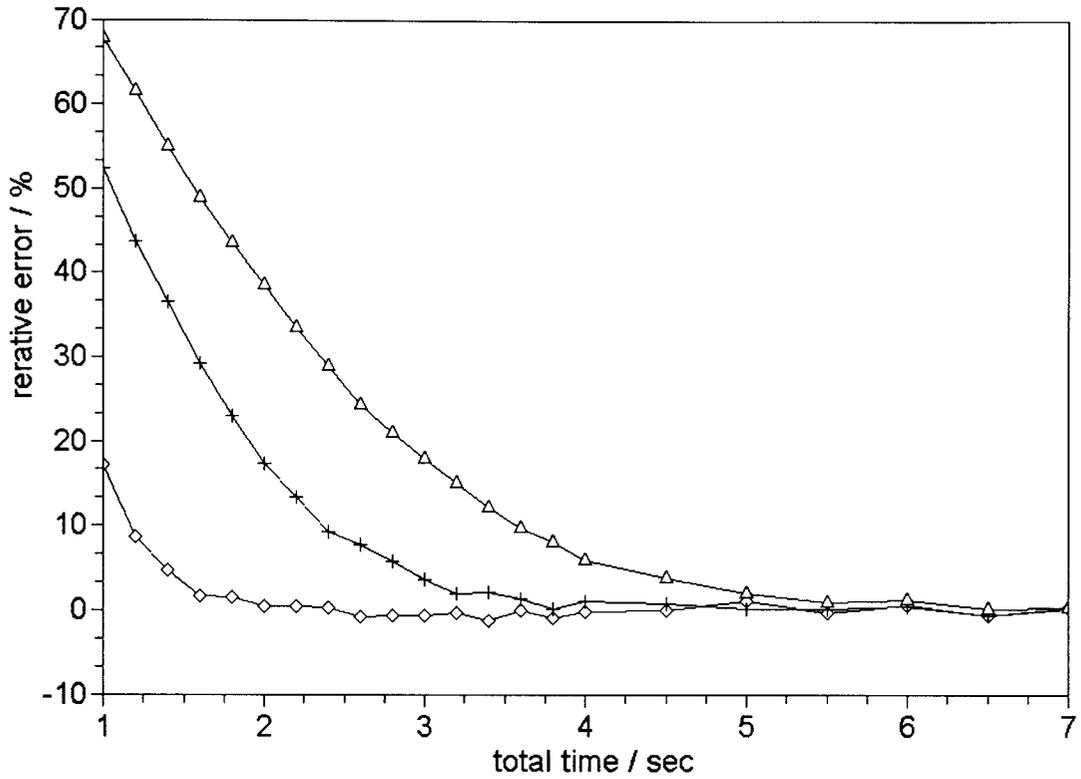


図 4-11: 最大エントロピー法を用いた半値幅法によって得られた値の相対誤差の測定時間幅依存性.  $\triangle$ は入力した  $\tau = 1.2$  sec の場合,  $+$ は  $\tau = 0.8$  sec の場合,  $\diamond$ は  $\tau = 0.4$  sec の場合.

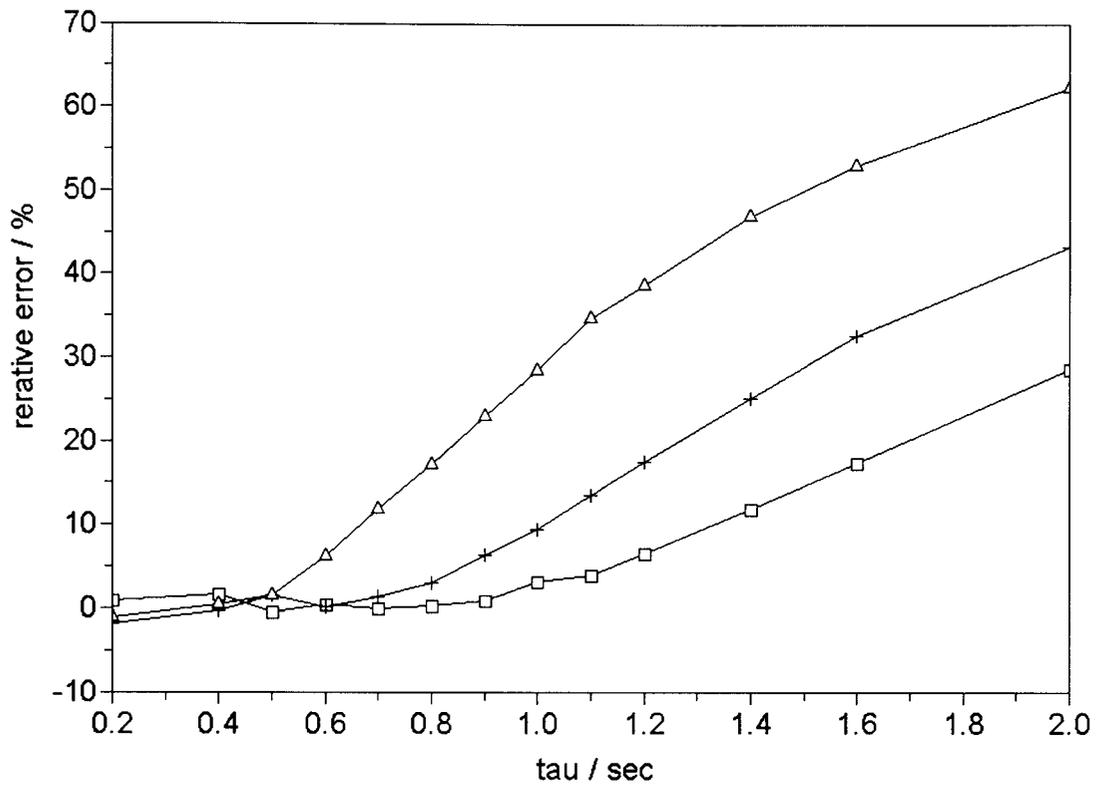


図 4-12: 最大エントロピー法を用いた半値幅法によって得られた値の相対誤差の減衰時間 (入力値) 依存性.  $\Delta$ は 測定時間幅  $T=2.0$  sec の場合,  $+$ は  $T=3.0$  sec の場合,  $\square$ は  $T=4.0$  sec の場合.

### 4-3-3. 試料回転中における粘度の決定法

ここでは、4-2. の3Dモデルを用いた回転に関するシミュレーションの結果を考慮して、試料がさまざまな方向に回転している場合の実験データに対し、どのように半値幅法を適用すればよいかを整理する。

回転に関するシミュレーションの結果から、振動スペクトルはどのような回転に対しても、真の表面張力振動ピークを中心にその位置と強度に関して対称に分裂することがわかった。このことから、分裂した各々の振動ピークの包絡線がローレンツ関数で書けると仮定すると、試料が回転している場合のスペクトルおよびは、次のように書ける。

$$R(\omega_n) = \sum_n A_n \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_n)^2 + \Gamma^2} \quad (\text{式 4-4a})$$

$$r(t) \approx \sum_n a_n \cos(\omega_n t) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{式 4-4b})$$

$$\tau = \frac{1}{\pi\Gamma} \quad (\text{式 4-4c})$$

$$\omega_0 = \omega_s \quad \omega_k \leq \omega_{k+1} \quad \omega_k = \omega_{-k} \quad A_k = A_{-k} \quad (\text{式 4-4d})$$

$$\omega_s = \frac{1}{N} \sum_n \omega_n \quad (\text{式 4-4e})$$

ここで、 $\omega_n$ は観測された周波数スペクトルの位置、 $\omega_s = \omega_0$ は表面張力周波

数,  $N$  はスペクトルの数,  $a_n$  と  $A_n$  はそれぞれ振動振幅とスペクトル強度に対応する定数である. 式 4-4b は式 4-4a のフーリエ逆変換であり, 時間空間では単純な減衰関数の和になっている. これらの式は, 解析的に液滴の  $Z$  軸周りの回転を検証した Egry らの式 (付録 5) を, あらゆる回転方向に対応できるように拡張した形になっている. なお, 式 4-4d 式と式 4-4e とはスペクトルの分裂が表面張力振動ピーク中心に対称的に起こることを表している.

粘度を算出する手順は次の通りである. 1. 実験で得られた径の振幅の時間変化から, 最大エントロピー法を用いて周波数スペクトルを得る. 2. 周波数スペクトルを式 4-4a を用いてフィッティングすることにより, 半値幅を得る. 3. 式 4-4c の半値幅と減衰時間の関係を利用することにより減衰時間を算出する. 4. 式 2-4b から粘度が得られる.

この改良半値幅法は, 時間空間では式 4-4a の各項の振動振幅を実験データから決定するのが困難であることに対し, 周波数空間で周波数ピークが対称に分裂することと, ローレンツ関数の半値幅が振動振幅と無関係であることを活用することにより, 液滴回転中においても精度よく振動振幅が決定できるのが利点である.

## 4-4. 実験データへの適用

本項では試料回転している場合に得られる液滴振動の実験データを用いて、3D モデルを用いたシミュレーションで得られた結果と、最大エントロピー法を用いた半値幅法による粘度の決定が実際に適用可能かどうかを検証する。

### 4-4-1. 最大エントロピー法を用いた回転スペクトル分離

3D モデルを用いたシミュレーションにおいて、試料液滴が表面張力振動しながら回転することにより、周波数スペクトルが表面張力周波数を中心に対称的に分裂することがわかった。また、分裂したピークの位置は、典型的に中心周波数から回転周波数の 2 倍離れた位置に現れることもわかった。そこでこの項では、実験においてこのような回転スペクトルの分離現象を観測し、回転を考慮した表面張力の決定方法について検討する。

4-1. 試料回転の問題で示した航空機実験で得られたスペクトル図 4-2 を見てみよう。周波数分解能が悪いためピーク高さが異なり対称性が崩れて見えるが、スペクトルはふたつに分離している。これは試料の回転に起因するピークの分離であると考えられる。ピーク位置はそれぞれ 40.5Hz と 42.5Hz である。表面張力の分裂ルールに従うと、このピーク位置の平均値 41.5Hz が表面張力振動数である。また、回転の周波数は、0.5Hz であると考えられる。このように、シミュレーションの結果を利用すれば、スペクトルが分裂した場合でも表面張力周波数の決定が行え、表面張力の正確な評価が可能となる。

ただし、本実験で用いた電磁浮遊炉では、微小重力下において試料は 0.5Hz 以

下の低速な回転をしているケースが多い。この場合には、フーリエ変換の周波数分解能が問題となる。フーリエ変換の時間幅と周波数分解能の関係は、フーリエ変換の不確定性の式 4-2 で表せる。航空機実験では常に温度が減少している状態で測定を行うため、表面張力の温度依存性を考慮すると、フーリエ変換の時間幅は 1~2 秒以内でしか取れない。また、時間幅を長く取った場合、その間に回転方向や振動モードが変化してしまい、シミュレーションの前提条件が成立しない状況が考えられる。このため、式 4-2 より見積もると、航空機実験ではフーリエ変換によって 0.5Hz~程度の周波数分解能しか得られないことがわかる。

ここで、低速の回転スペクトルを分離するために、フーリエ変換の代わりに最大エントロピー法 (MEM) を導入する。MEM は、時間幅が狭いことによる不安定性はあるにせよ、原理的に時間幅によらず周波数分解能を無限に取ることが可能であり、低速回転のスペクトルを分離できる。なお、MEM の説明は付録 4 を参照のこと。

図 4-13 は、航空機実験で得られたスペクトルである。フーリエ変換によって得られたスペクトルでは、単一のピークであるが、MEM によって得られたスペクトルは 2 つに分裂している。ここでフーリエ変換および MEM の時間幅は 1.2sec である。MEM によって分裂したスペクトルは、パワーは均しく中心の周波数に対し対称に分裂していることが見てとれる。これは液滴の回転に起因したスペクトル分裂であると考えられる。この際、周波数分解能が低いフーリエ変換で得られたピーク中心 40.9Hz であったが、MEM によって回転を考慮した結果、真の表面張力振動周波数は 40.5Hz となった。また分裂したピーク間の周波数差から液滴の回転周波数は 0.2Hz と見積もれる。なお、分裂した 2 つのピークの裾にある小さなピーク位置も中心周波数に対して対称に分かれている。これは、メインの

回転に加えて、才差運動のような2次的な回転がわずかに起こっていたと考えられる。

以上のように、液滴が回転中においても実験データから表面張力振動周波数が求められ、表面張力の評価ができることが確認された。

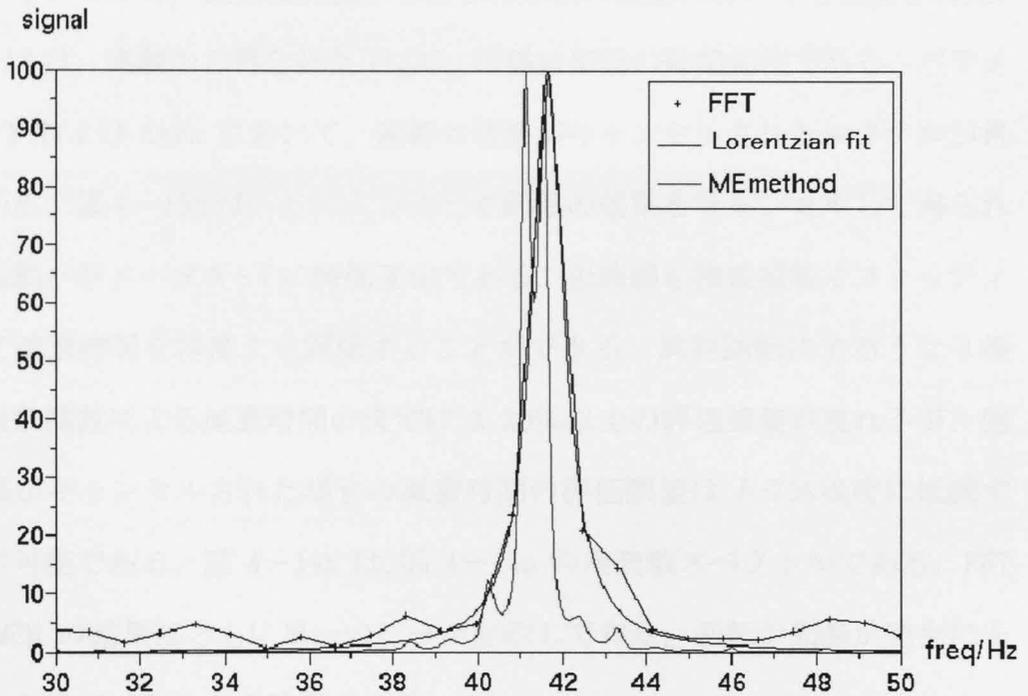


図4-13:航空機実験で得られたTi50Al50のスペクトル。縦軸は規格化したパワーシグナル。黒線はFFTによるスペクトル。青線はFFTのスペクトルのローレンツ関数によるフィッティング。赤線はMEMにより得られたスペクトル。FFTおよびMEMの時間幅は1.2secである。

#### 4-4-2. 径の振動パラメータ選択による試料回転効果のキャンセル

3D モデルを用いたシミュレーションにおいて、観測する径の振動パラメータとして  $X+Y$ ,  $X-Y$ , Area を採用すると、回転と液滴の振動モードによる幾何学対称性によって回転の効果がキャンセルされ、径の振動の包絡線が理想的な指数関数型の減衰を描くようになる場合があることを示した。このような回転の効果のキャンセルは、航空機実験から得られた径の振動においても観測された。

図 4-14 は、実験から得られた  $Ti_{50}Al_{50}$  の径の振動の時間変化である。パラメータ  $X+Y$  および Area において、回転の効果がキャンセルされたシグナルが得られている。図 4-15a は、このようにして回転の効果をキャンセルして得られた径の振動パラメータ  $X+Y$  の時間変化である。包絡線を指数関数でフィッティングして減衰時間を精度よく評価することができる。試料回転によるうなり振動時の指数関数による減衰時間の決定には 20%以上の評価誤差が現れるが、回転の効果がキャンセルされた場合の減衰時間の評価誤差は 5-7%程度に低減することが可能である。図 4-14b は、図 4-14a の周波数スペクトルである。FFT および MEM の結果はともに単一のピークを示しており、回転の効果が完全にキャンセルされていることが確認できる。

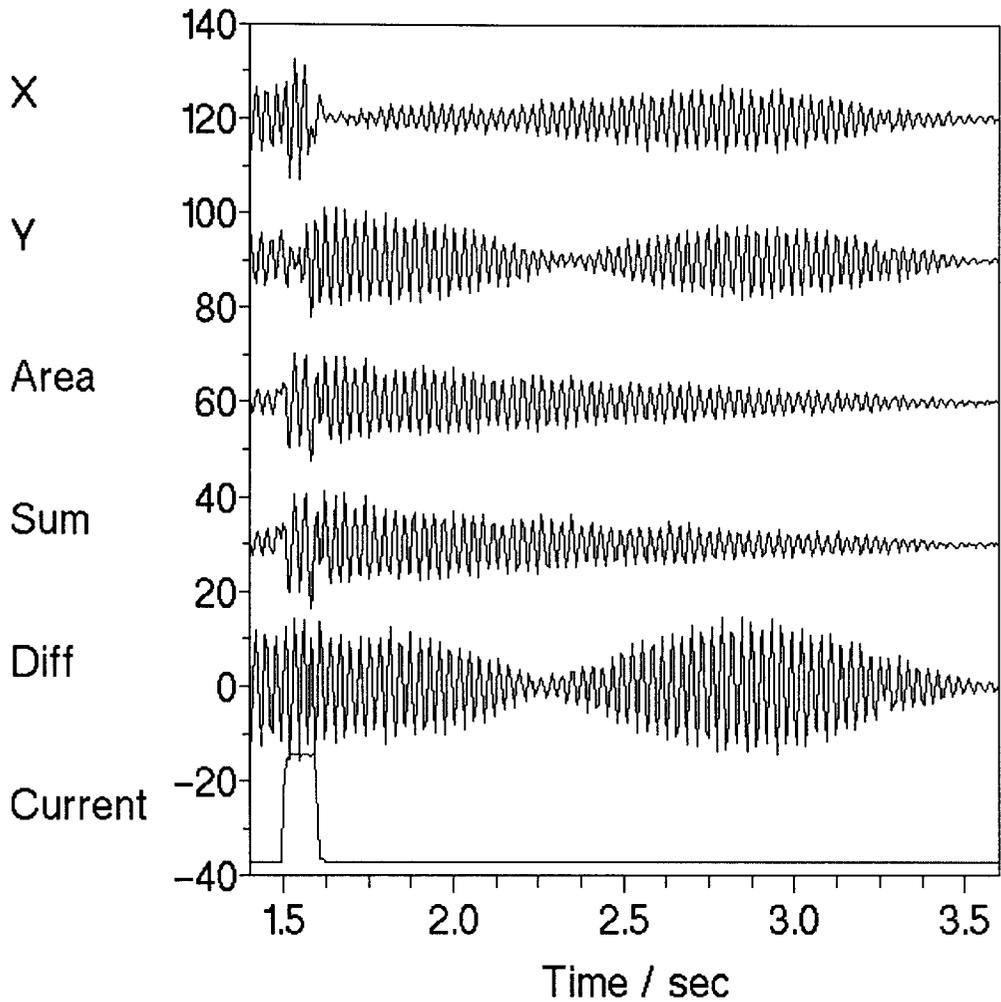


図 4-14：航空機実験で得られた  $Ti_{50}Al_{50}$  液滴の径の振動の時間変化（縦軸は規格化してある）。Area および  $X+Y$  では，回転の効果がキャンセルされて指数関数型の減衰が観測されている。

#### 4-4-3. 最大エントロピー法を使った半値幅法の適用

最大エントロピー法 (MEM) を組み合わせた半値幅法を実際の実験データへ適用する。はじめに、試料が回転していない場合すなわち時間空間で指数関数フィットによって精度良く減衰率が決定できる場合に、その周波数空間で半値幅法を適用して、MEM が機能しているか確認する。図 4-15a は実験で得られた試料が回転していない（厳密には回転の効果がキャンセルされた）場合の、試料径の振動振幅の時間変化である。包絡線を指数関数によってフィットした結果、減衰時間は  $0.52 \pm 0.04 \text{ sec}$  となった。一方、図 4-15b は、図 4-15a の周波数スペクトルである。ここで時間幅  $T$  は 2.93 秒で変換を行ったが、FFT の結果よりも MEM の結果のほうが、周波数分解能が高く半値幅が狭まっていることがわかる。この最大エントロピー法で得たスペクトルをローレンツ関数でフィットし、半値幅を求め、式 4-4c を用いて減衰時間を決定した。この結果、半値幅法で求めた減衰時間は  $0.48 \pm 0.01 \text{ sec}$  となり、指数関数フィットにより求めた値とよく合うことが確認された。

次に、試料が回転している場合に半値幅法を適用する。図 4-16a はうなり振動が観測されている微小重力実験で得られたデータである。ノイズが多いこともあり、指数関数による減衰時間の決定は精度が悪くなるが、 $0.95 \pm 0.15 \text{ sec}$  という値が得られた。図 4-16b は図 4-16a の周波数スペクトルである。回転の影響でスペクトルはふたつに分裂しており、MEM の結果を見るとピーク高さも等しい。この MEM のスペクトルをふたつのローレンツ関数の和でフィットして、その半値幅から減衰時間を求めると、 $0.85 \pm 0.025 \text{ sec}$  となった。この結果は時間空間で指数関数のフィッティングによって得た値に近い。また半値幅法から求めた値の誤差は、4-3-2. 最大エントロピー法の適用の項で行った結果を適用

すると5%未満であり、指数関数のフィッティングによって得た減衰時間の誤差よりも小さい。

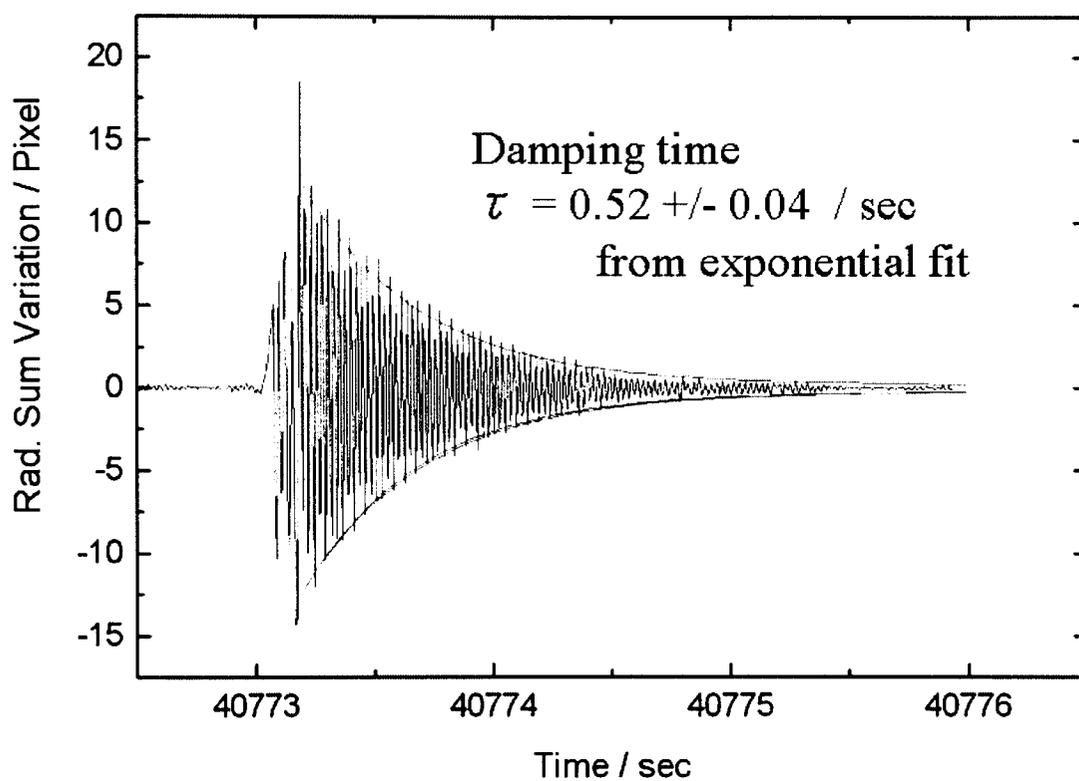


図 4-15a : 径の振動パラメータ X+Y の減衰. 指数関数でフィットした結果, 減衰時間  $0.52 \pm 0.04$ sec が得られた.

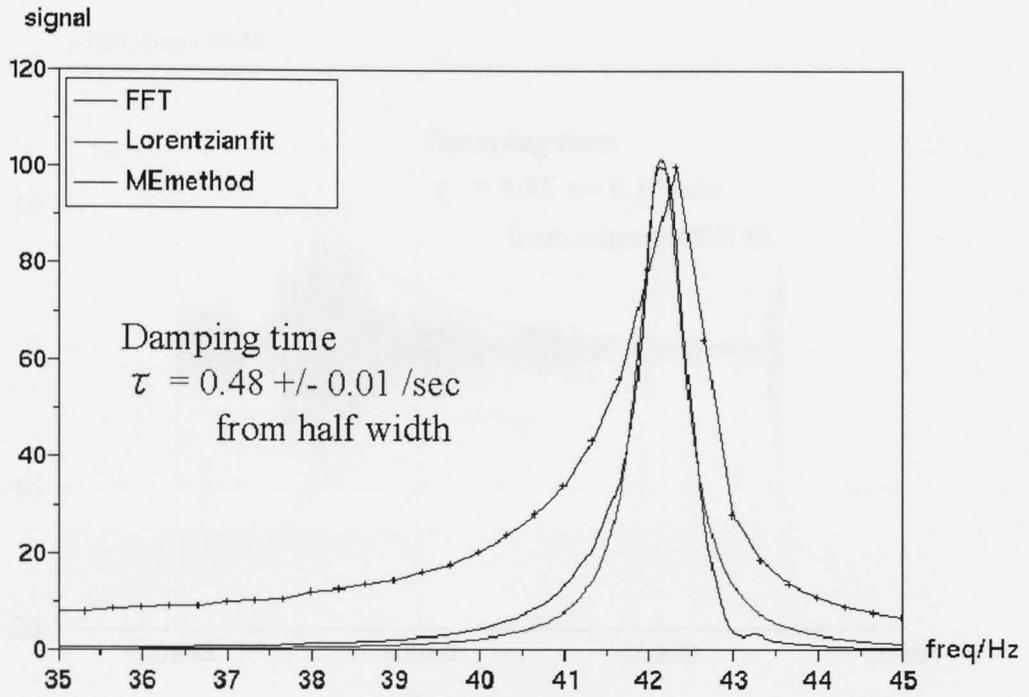


図 4-15b : 4-15a 図の周波数スペクトル. 縦軸は規格化したパワー. FFT および MEM とともに単一のピークが得られている. FFT および MEM の時間幅は 2.93 秒である. 半値幅法から減衰時間  $0.48 \pm 0.01 \text{ sec}$  が得られた (半値幅法の適用については 4-4-3 を参照) .

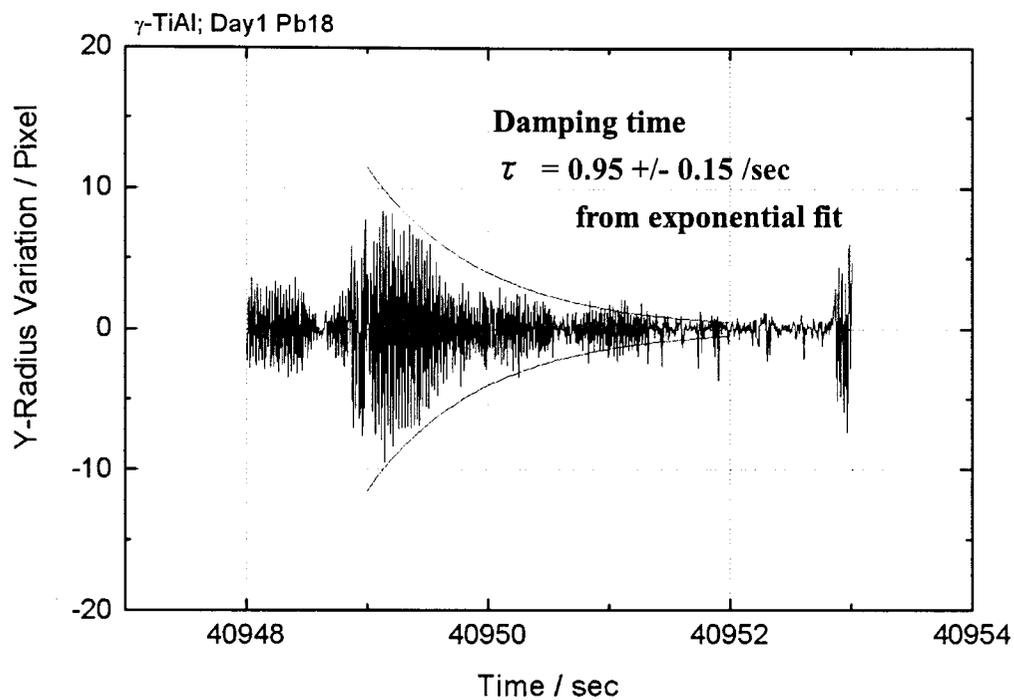


図 4-16a: 試料が回転している場合の試料径の振動振幅の時間変化. 指数関数を用いた推定から, 減衰時間は  $0.95 \pm 0.15 \text{sec}$  となった.

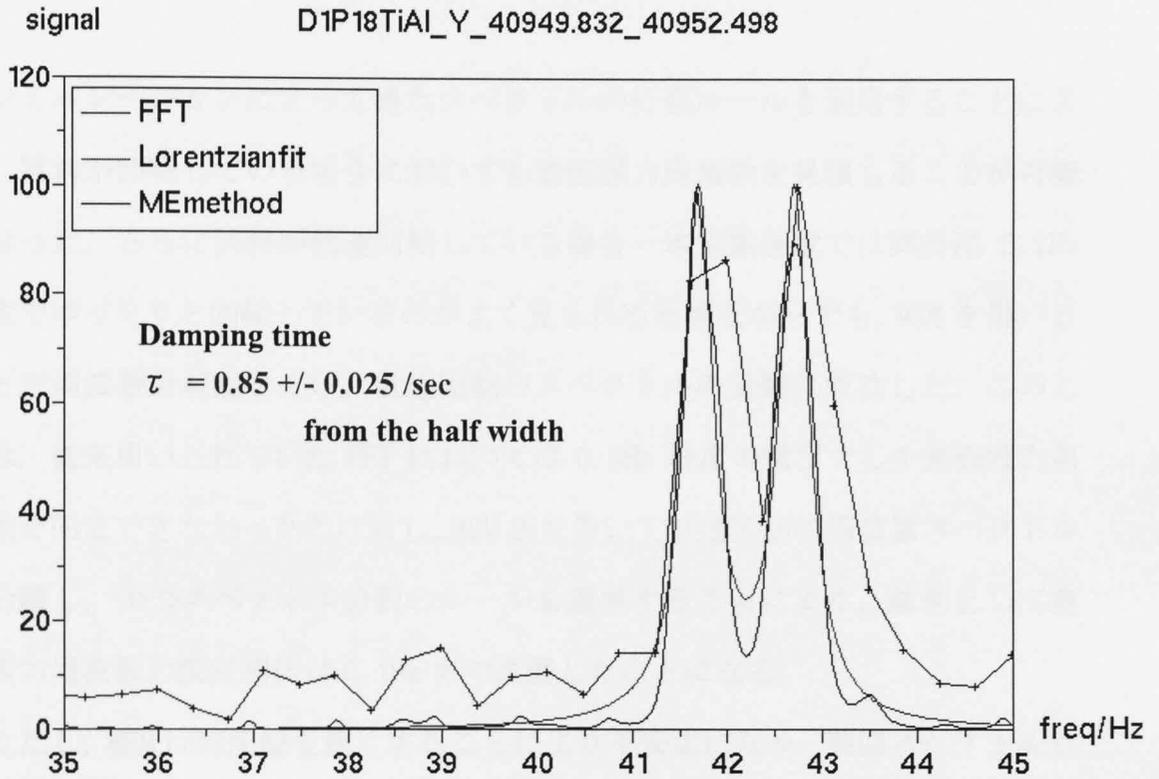


図 4-16b : 図 4-16a に示した振動の周波数スペクトル. +および青線がフーリエ変換, 黒線が MEM で得られた結果. 強度は規格化している. それぞれ時間幅は 2.68 秒である. 赤線は MEM で得られたスペクトルをふたつのローレンツ関数の和でフィットした結果である. その半値幅から減衰時間を計算すると  $0.85 \pm 0.025 \text{sec}$  という値が得られた.

## 4-5. 考察

シミュレーションによって得たスペクトルの分裂ルールを適用することにより、試料が回転している場合においても表面張力周波数を見積もることが可能となった。さらに試料が低速回転している場合一本実験装置では試料は 0.1Hz 程度でゆっくりと回転しているのがよく見られる状態だが一でも、MEM を用いることで周波数分解能を上げ、低速回転のスペクトルの分離に成功した。このことは、従来用いられていた FFT においては 0.5Hz 程度の精度でしか表面張力周波数を同定できなかったのに対し、MEM 法を用いて低速回転の周波数スペクトルを分離し、かつスペクトル分裂のルールを適用することにより、結果として表面張力周波数の測定精度は 0.1Hz まで改善したことになる。

ただし、MEM は時間幅を狭くすることにより不安定になり、擬似スペクトルが現れる場合がある。この際は、試料が回転している場合は、スペクトルは対称に分裂することがわかっているので、逆にスペクトルが対称に分裂していない場合は、MEM による擬似スペクトルか、もしくは回転速度や回転方向が変化している（後述）等の理由で現れるスペクトルであると考えられる。このような場合には、時間幅を変えて MEM をやり直して、周波数スペクトルを再検討する必要がある。

半値幅法を用いた減衰時間の決定法においては、周波数スペクトルの包絡線がローレンツ関数で書けるかどうか不確かな部分である。試料回転に関するシミュレーションの結果の一部において、包絡線がわずかに非対称にローレンツ関数型からズレた周波数スペクトルや、正負の領域で非対称な液滴の振動振幅も観測されている。実際、実験においても非対称な振動が観測されることがある。このような場合の半値幅法の正確な誤差を見積もるのは難しいが、シミ

シミュレーションの結果に半値幅法を用いる限り、誤差は、うなり振動を指数関数でフィッティングして減衰時間を直接求めた場合の誤差 15%以上よりも小さい。

また、液滴振動のシミュレーションおよび半値幅法のいずれにも、試料の回転速度と回転方向が一定であるという仮定が入っている。しかし実験では、試料の回転速度と回転方向は、着目している時間の変化してしまう場合がある。半値幅法はスペクトルの包絡線の形状に敏感であるため、試料の回転速度と回転方向が途中で変われば大きな誤差要因となる。ただし、回転方向が変わる場合は、実験で得られた液滴の動画を見ていればある程度判別でき、周波数スペクトルも非対称となるため、こういったケースは省くことは可能である。

いずれにしても時間空間で決めた減衰時間と周波数空間で決めた減衰時間を比較確認する必要がある。またそうすることにより測定の確度を上げることができる。なお、誤差に関して、MEM を使うことにはもうひとつ利点がある。MEM は実験で発生するノイズを除去する効果があるため、ノイズによる誤差が低減されていると考えられる。

## 4-6. まとめと結論

3D モデルを用いた液滴振動のシミュレーションを行った。シミュレーションでは、液滴の表面張力振動にさまざまな方向の回転、才差運動、章動を加えて、実験と同様の画像解析に液滴の径の振動を観測した。この結果、微小重力実験で観測される、うなりのような径の振動は試料が回転するために起こることが明らかになった。また、試料の回転により表面張力振動スペクトルは分裂するが、シミュレーションの結果から液滴がどのように回転していても、分裂したスペクトルは真の表面張力振動ピークを中心に対称に現れることがわかった。さらに、減衰時間の評価については、着目する径の振動パラメータとして  $X+Y$ ,  $X-Y$ , Area を取ることにより、回転の効果がキャンセルされ、指数関数によるフィッティングを用いて試料回転中でも減衰時間が得られ粘度が決定できることがわかった。

さらに、最大エントロピー法を用い、試料に回転に関するピーク分裂ルールを考慮することにより、周波数ピークの半値幅から減衰時間を求める新たな粘度評価方法を開発した。本方法の実験データへの具体的な適用手順は 4-3-3. 試料回転中における粘度の決定法の項に記してある。これにより、試料が回転している場合（試料回転を原因とする異常な振幅増加状態を含む）においても、減衰時間すなわち粘度を決定することが可能となった。また、精度に関する考察を行って、半値幅法を用いることにより航空機実験のような短い測定時間においても典型金属の粘度が測定可能であることを示した。

最後に、微小重力実験で得られた実験データを用いて、シミュレーションによって得られた試料回転についてのルールを適用し、また半値幅法による減衰時間の決定を試行し、試料回転中においても表面張力と粘度が測定できること、

かつ測定が高精度化されていることを確認した。

## 第四章 Ti-Al および Ni-Al 合金融体の表面張力と粘度

### 5. 実験結果と考察

ここでは Ti-Al および Ni-Al 合金融液の表面張力と粘度の測定結果を示す。まず、航空機実験で得られたデータから表面張力と粘度を得るまでの解析過程を説明し、同時に誤差の評価を行う。次に表面張力と温度依存性の結果を示し、Ni-Al については組成依存性についても議論する。同様に、粘度の温度依存性と組成依存性について結果を示し議論を行う。

#### 5-1. 試料回転を考慮した表面張力と粘度の評価

液滴の径の振動周波数と、径の振動振幅の減衰時間から、液滴振動の径の時間変化を表す式 2-4 を用いて表面張力と粘度がそれぞれ求められる。理想的な環境では、径の振動のスペクトルは単一ピークが現れるため表面張力振動周波数が容易に決定できる。また、径の振動振幅の包絡線を指数関数でフィットすることにより減衰時間が得られる。しかしながら、試料が回転している際には、うなりのような振動が観測されスペクトルの分裂が起こるため、これら従来の方法による評価が困難となる。このため、試料が回転している際には、4. 試料回転の問題と改善（とくに 4-4. 実験データへの適用）で説明したような、回転によるスペクトルの分裂法則を適用して振動周波数を、半値幅法によって減衰時間を決定した。また、3. 実験で説明したように、航空機実験の性質上、測

定中は温度が約 20K/sec の割合で低下していることに注意して解析を行った。

まず表面張力振動周波数の評価過程について説明する。径の振動のスペクトルを調べるために、径の振動の時間変化を表すパラメータ  $X$ ,  $Y$ ,  $X+Y$ ,  $X-Y$ ,  $Area$  のそれぞれを、時間方向に“窓”を移動させながら高速フーリエ変換 (FFT) を行った (このような手法は短時間高速フーリエ変換 (SFT) と呼ばれる)。この際、測定中の温度変化を考慮して、窓の幅は 0.8sec~1.2sec とした。したがって、表面張力の測定結果一点における温度のエラーバーは  $\pm 10K$  である。なお測定一点に対する温度は測定時間幅の平均値を取った。また、試料の低速回転を検出するために、SFT と同時に最大エントロピー法 (MEM, 付録 4 を参照のこと) によるスペクトル観測も行った。4. 試料回転の問題と改善の中で図 4-12 に示したのは、SFT により得られた結果のうちのある実験時間  $t$  におけるスペクトルである。得られたスペクトルの包絡線を、単一のローレンツ関数によりフィッティングを行うことにより、振動周波数のピーク値を得た。ただし、回転が起こっている場合は、スペクトルが分裂するため、単一のローレンツ関数ではフィッティングできない。また、FFT の窓の端点の影響や、実験的なノイズのためスペクトルが乱れる場合がある。このため正しい振動周波数を得るため、フィッティング時の偏差および半値幅を閾値として単一のローレンツ関数で正しくフィッティングできているかを判別した。閾値により除外されたスペクトルのうち、回転によるスペクトルの分裂傾向が明らかなものについては、回転スペクトルの分離則 (4-2-5. 試料回転に関するシミュレーションのまとめ参照) を用いて表面張力振動周波数を決定した。

なお、従来は以上のような FFT によるスペクトルの取得操作を一点一点手動で行っており、解析に多大な時間を要していた。このため本研究では、スペクトル取得過程を自動処理するプログラムを作成した。具体的には、SFT および

MEM、ローレンツ関数によるスペクトルのフィッティングまでを計算機上で自動処理し、回転した場合のスペクトルの判定は手動で行った。自動処理を行うことにより、解析時間を短縮化し、また測定点が増えることにより、温度依存性について統計精度を上げることに成功した。

表面張力振動周波数から表面張力を算出する前に、Cummings and Blackburnの式 2-5 を用いて、電磁保持力が表面張力振動周波数に及ぼす影響を補正した。式 2-5 の中で、重力に関する項は本研究ではほぼゼロとなるため無視できる、液滴の重心の振動は、画像解析から求めた。本実験の条件下（試料位置固定用コイルの電流値 = 7~8A）では、どの試料のどの実験においてもほぼ同じで、重心の振動周波数は約 2.8Hz であった。式 2-5 は、振動モードによって補正值が異なっているが、振動モードの実験的な判別は困難である。このため、振動モードが判別できないときには、すべての補正を、式 2-5b 式を用いて補正した。補正の後には、 $m=0$  および  $|m|=1$  モードの振動のときで、約 2%ほど表面張力値が下がる。ただし、式 2-5 は液滴の回転を考慮していないため、この補正は厳密には正しくない。したがって表面張力値には、電磁保持力の補正に関して 2%程度の誤差が含まれている。このほか、実験中の蒸発による質量の変化は無視できるほど小さく、表面張力振動ピークを中心値の読み取り誤差を含めて、表面張力の全測定誤差は 3%以内である。

次に減衰時間の評価について記す。回転によって生じるうなりのような径の振動は、4. 試料回転の問題と改善で示したように振動のパラメータとして  $X+Y$  や  $X-Y$ , Area を選ぶことにより、回転の影響をキャンセルできる場合がある。このような場合は、振動径の包絡線を指数関数でフィッティングして、減衰時間を得た。パラメータの選び方により回転の影響がキャンセルできない場合には、4. 試料回転の問題と改善で説明した半値幅法を使用して減衰時間を求めた。

ある温度における減衰時間一点を得るために、指数関数法および半値幅法ともに時間幅を約 3 秒取った。この間、温度は約 90K 程度変化するため、粘度測定時の温度のエラーバーは±45K ほどである。なお、測定一点に対する温度は、測定時間幅の平均値を取った。

粘度の評価には、試料の径も必要となる。しかしながら、融液状態の信頼できる密度のデータが存在しないため、実験前の球状固体の径を評価に用いた。ただし、融液と固体時の密度差、および温度変化に伴う熱膨張による試料径の変化は 0.5% 以下と無視できるほど小さい。これに対し、包絡線を指数関数でフィッティングする際に 5~15%、半値幅法を用いた場合には 5~10% の減衰時間の評価に誤差が生じるため、この値が粘度の測定誤差となる。

なお、温度の測定誤差は、このほか 3-4. 温度測定に記した試料の並進運動の影響などが加わる。

## 5-2. Ti-Al および Ni-Al 合金融液の表面張力の温度依存性

図 5-1 は  $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$  の表面張力の測定結果である。4 つの測定系列は 2 回の放物線飛行において異なる液滴の振動パラメータを観測して得た表面張力値を比べたものである。測定値はひとつの直線上に集まっている。このことから実験には再現性があり、また観測したパラメータの依存性が少ないことからスペクトルのフィッティング閾値を用いた測定値の選別が正しく行われていることがわかる。

図 5-2 と図 5-3 は、同様にして得た Ni-Al の表面張力の測定結果である。 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$  と  $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$  に関しては、過冷却領域を含む 300K の温度範囲で測定すること

ができた。また  $Ni_{31.5}Al_{68.5}$  は過冷却温度領域こそ測定できなかったものの 200K 以上の広い温度領域で測定できた。それぞれの測定結果を一次関数でフィットした結果を以下に示す。

$$\begin{aligned}\sigma_{Ti_{50}Al_{50}} &= 1.24 - 2.92 \times 10^{-4} (T - 1842K) \quad N/m \\ \sigma_{Ni_{31.5}Al_{68.5}} &= 0.98 - 1.22 \times 10^{-3} (T - 1609K) \quad N/m \\ \sigma_{Ni_{50}Al_{50}} &= 1.32 - 1.09 \times 10^{-3} (T - 1912K) \quad N/m \\ \sigma_{CMSX4} &= 1.79 - 9.09 \times 10^{-4} (T - 1654K) \quad N/m\end{aligned} \quad (\text{式 5-1})$$

CMSX4 は  $Ni_{80}Al_{20}$  に近い組成の超合金であり、同様の航空機実験で得た結果を参考値として併記した。Ni については、融点付近で表面張力 1.7 N/m という結果が得られた。ただし、測定中に表面酸化の傾向が見られ、精度の高い値とは言えないので、参考値として示しておく。

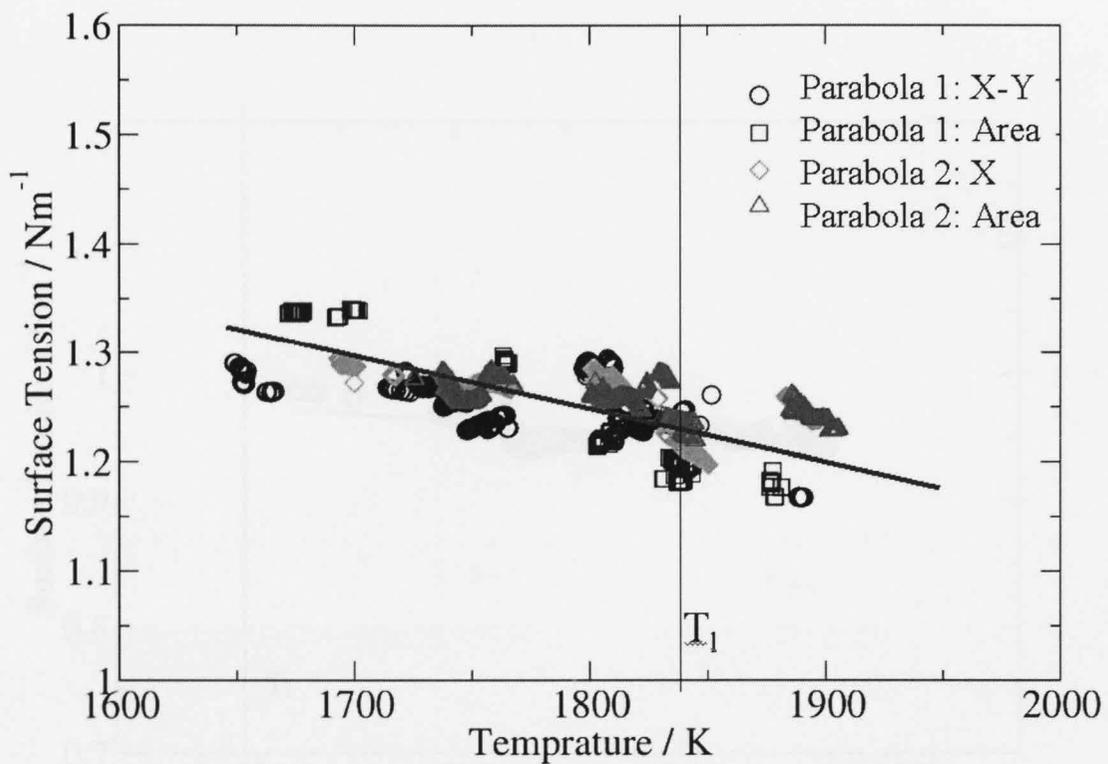


図 5-1 :  $Ti_{50}Al_{50}$  における表面張力の温度依存性. 2 つの放物線飛行と, 異なる径のパラメータで解析した結果.

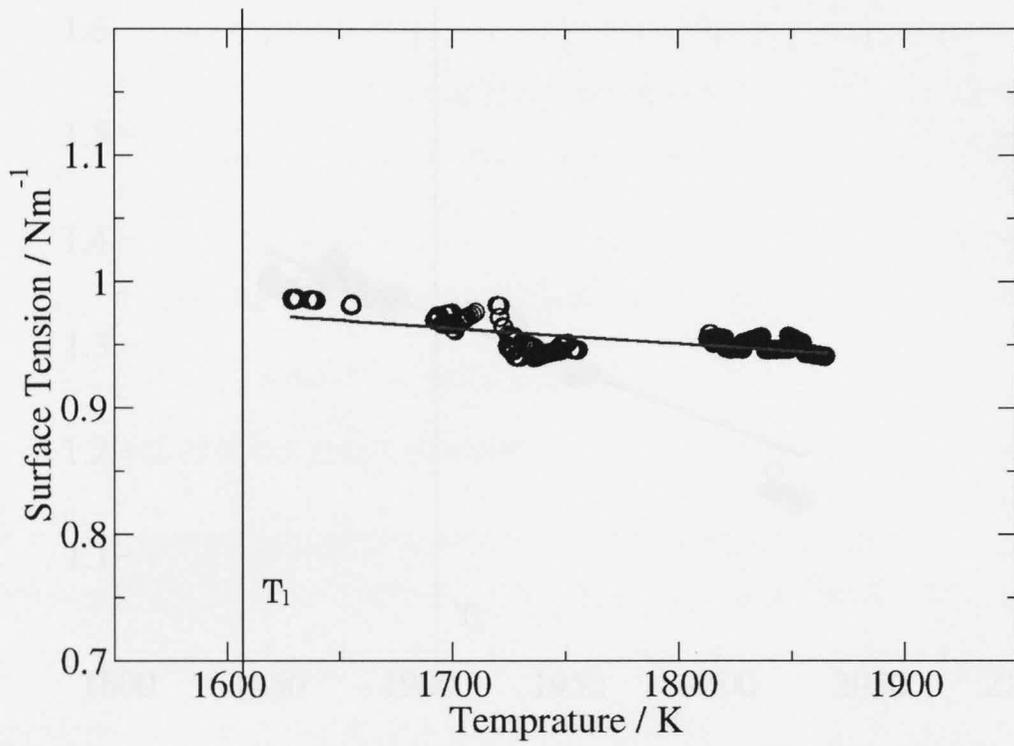


図 5-2 :  $\text{Ni}_{31.5}\text{Al}_{68.5}$  における表面張力の温度依存性.

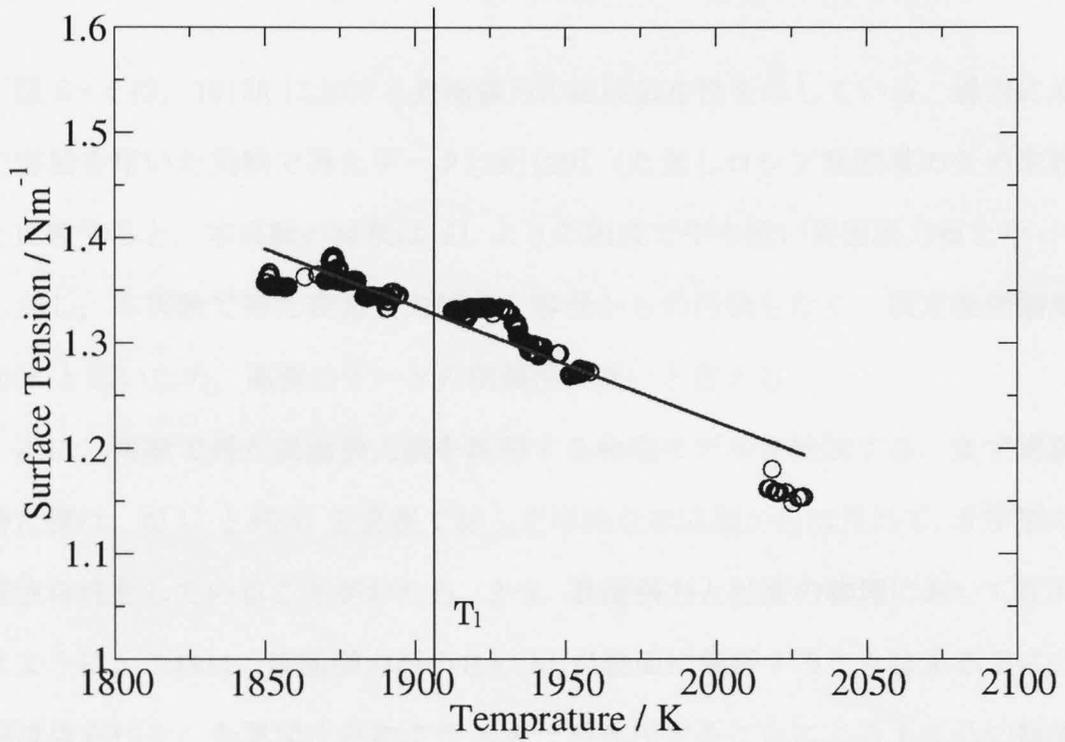


図 5-3 : Ni<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> における表面張力の温度依存性.

### 5-3. Ni-Al 合金融液の表面張力の組成依存性

図 5-4 は、1913K における表面張力の組成依存性を示している。過去に地上で容器を用いた実験で得たデータ [28][29] (ただしロシア語原著のため未読) と比較すると、本実験の結果は Al よりの組成でやや低い表面張力値となった。しかし、本実験で得た表面張力値は、容器からの汚染もなく、測定温度領域が 300K と広いため、高温のデータの信頼性は高いと言える。

次に、実験で得た表面張力値を説明する物理モデルを検討する。まず実験で得た値は、純 Al と純 Ni を直線で結んだ単純な加成則からは外れて、S 字型の組成依存性をしていることがわかる。2-5. 表面張力と粘度の物理において説明したように、これは、表面張力が小さい Al が表面に偏析することによる下に凸の組成依存性と、金属間化合物クラスターが存在することによる上に凸の組成依存性が組み合わさっていると考えられる。ここでは Egry のモデル (式 2-14) を使って議論する。

Ni-Al 融液中では、相図 (付録 2) から融点を考慮して、もっとも結合エネルギーが高いと考えられる  $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$  ( $m=n=1$ ) の金属間化合物クラスターが存在していると推定される。そこで、モル表面積  $A$ 、金属間結合エネルギー  $f$  および  $\gamma_{\text{Al}}$ 、 $\gamma_{\text{Ni}}$  をパラメータとしてと実験値のフィッティングを試みた。ところが、本研究で得られた結果は、 $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$  金属間化合物クラスターを仮定した場合はうまくフィッティングできなかった。ただし、過去のデータについては  $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$  金属間化合物クラスターでよくフィッティングできている [31] (図 5-4 中の青点線)。整数  $m$  と  $n$  を適当に変えて、もっともよくフィッティングできたのは  $\text{Ni}_2\text{Al}$  金属間化合物クラスターを仮定した場合である (図 5-4 中に赤線で示した)。このときのモル表面積  $A$  は  $2.7 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{mol}$ 、結合エネルギーは  $f = 8.4 \times 10^4 \text{J/mol}$

であった。ただし、Ni-Al 合金の固層には  $\text{Ni}_2\text{Al}$  という金属間化合物は存在しない。今後、CFM や QCM を適用して詳細な表面張力の組成依存性を検証し、同時に融液の構造解析実験等から融液中（正確には表面）に  $\text{Ni}_2\text{Al}$  クラスタが存在するかどうかを調べる必要がある。

いずれにせよ、Ni-Al 合金融液の表面張力の組成依存性は、表面偏析だけでは説明できないことはたしかである。Ni-Al 合金融液では表面張力の低い Al が表面に偏析するとともに、表面において何らかの金属間結合で形成されたクラスタが存在していると考えられる。

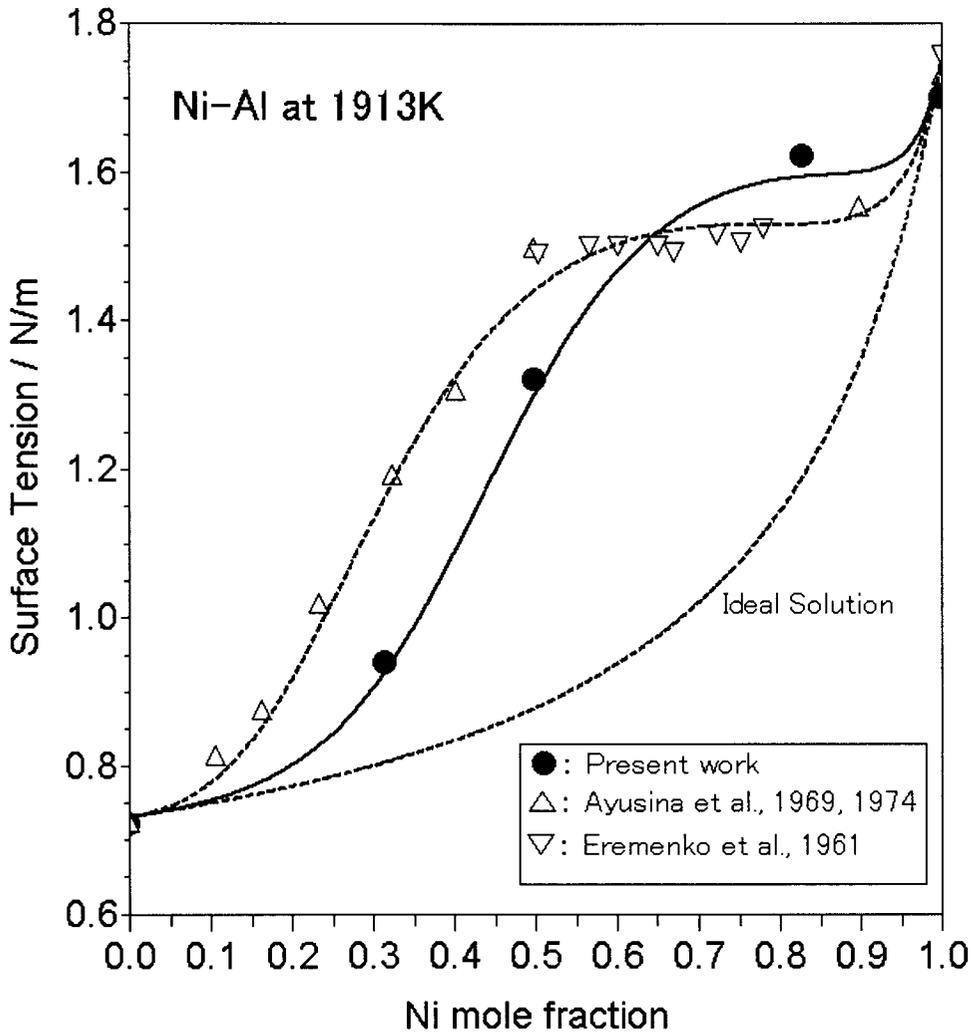


図5-4: 1913KにおけるNi-Al合金融液の組成依存性. 黒点は本実験の測定結果. △および▽は過去の測定報告. いずれの実験値も温度依存性を線形フィットしたものを, 高温に外挿したデータである. 黒の点線は, 理想融液モデルによる表面偏析を考慮した表面張力の組成依存性. 赤線および青線は金属間化合物を考慮した Egry のモデル[31]を用いて実験値をフィットした曲線. ただし, 青線は表面に NiAl クラスターが存在しているとした場合, 赤線は表面に Ni<sub>2</sub>Al クラスターが存在しているとした場合である.

#### 5-4. Ti-Al および Ni-Al 合金融液の粘度の温度依存性

図 5-5～図 5-7 に  $Ti_{50}Al_{50}$ ,  $Ni_{31.5}Al_{68.5}$ ,  $Ni_{50}Al_{50}$  粘度の測定結果を示す。この図では、測定に成功したすべての放物線飛行の値をまとめて表示している。また径の振動パラメータの違いによって、測定結果に顕著な違いが見られなかったため、観測した径の振動パラメータによらずこちらもすべてまとめて表示した。粘度の温度依存性をアレニウス型関数 (式 2-15) でフィッティングした結果を表 5-1 に示す。

$Ni_{31.5}Al_{68.5}$  に関しては過冷却域の粘度は得られなかったが、そのほかの  $Ti_{50}Al_{50}$ ,  $Ni_{50}Al_{50}$ , CMSX4 ( $Ni_{80}Al_{20}$ ) については、過冷却域を含む 250K-300K という広い温度域において粘度の得られた。純 Ni は、酸化傾向が認められたため、融点付近で得られた値 7.0mPas を参考として提示しておく。また  $Ti_{50}Al_{50}$  においては、過冷却中の低温度領域で単純なアレニウス型の温度変化で表せない粘度の急上昇が観測された。式 2-15 の代りにガラス化する物質の温度依存性を表す Vogel-Fulcher の式を用いれば、全温度領域に対してよくフィッティングできるが、 $Ti_{50}Al_{50}$  合金でガラスが得られたという報告はなく本実験においてもガラス化はしていない。しかし本実験の結果から、冷却速度を上げれば  $Ti_{50}Al_{50}$  のガラス得られる可能性がある。

Ti-Al および Ni-Al 合金の粘度は過去に報告されたデータがないため比較は出来ないが、単原子金属一般に成り立つ粘度の式 2-17 で見積もった値とはよく合っている。Ni 単体については多数の報告がある。地上で容器を用いて測定した値は文献で 4.5～6.5mPas と報告されている [9] が、地上静電浮遊炉を用いて液滴振動法により測定した値は融点 (1723K) で 7.5mPas [32] であり、本実験

の結果よりも若干高い値となっているが、ほぼ合っている。ただし、地上における容器回転法による実験では、容器からの汚染があり、また地上静電浮遊法では試料保持力の影響で粘度が高目に見積もられている可能性がある。このため、微小重力環境下で得られた本実験の結果は、地上における従来の実験で得られた値よりも信頼性が高いと考えられる。

表 5-1：実験値をアレニウス型関数によってフィッティングした結果

	$\eta_0$ [mPas]	$\Delta E_a$ [eV/atm]	温度域 [K]
Ti <sub>50</sub> Al <sub>50</sub>	0.15	0.61	1650-1950
Ni <sub>31.5</sub> Al <sub>68.5</sub>	0.44	0.35	1650-1850
Ni <sub>50</sub> Al <sub>50</sub>	0.49	0.37	1875-2000
CMSX4 (Ni <sub>80</sub> Al <sub>20</sub> )	0.31	0.42	1560-1873

### Viscosity of TiAl5050

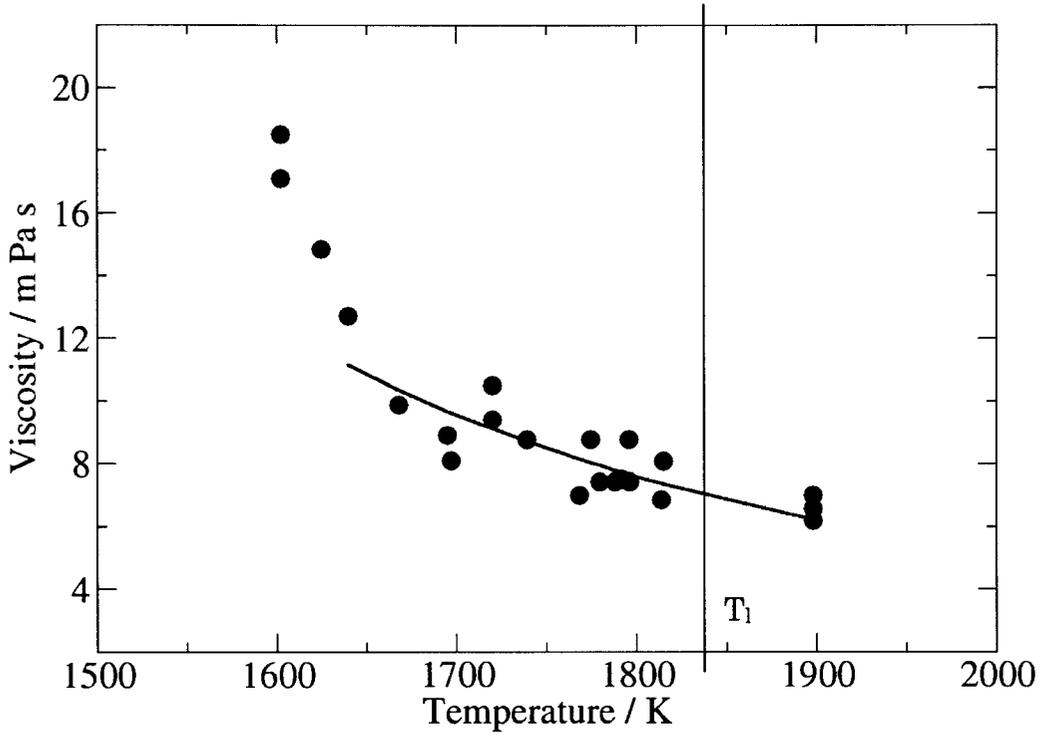


図 5-5 :  $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$  における粘度の温度依存性. 赤線はアレニウス型関数によるフィティング結果. 高温域のアレニウス型関数の延長では, 低温域の値はフィットできなかった.

### Viscosity of NiAl3

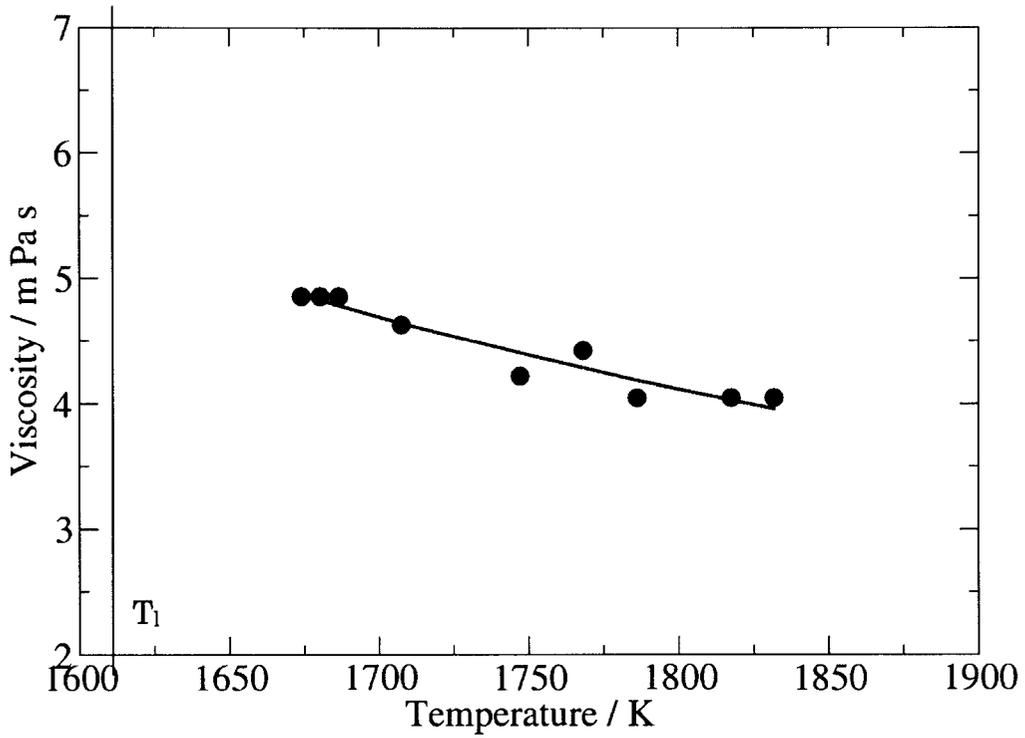


図 5-6 : NiAl<sub>3</sub> における粘度の温度依存性. 赤線はアレニウス型関数によるフィッティング結果.

### Viscosity of NiAl5050

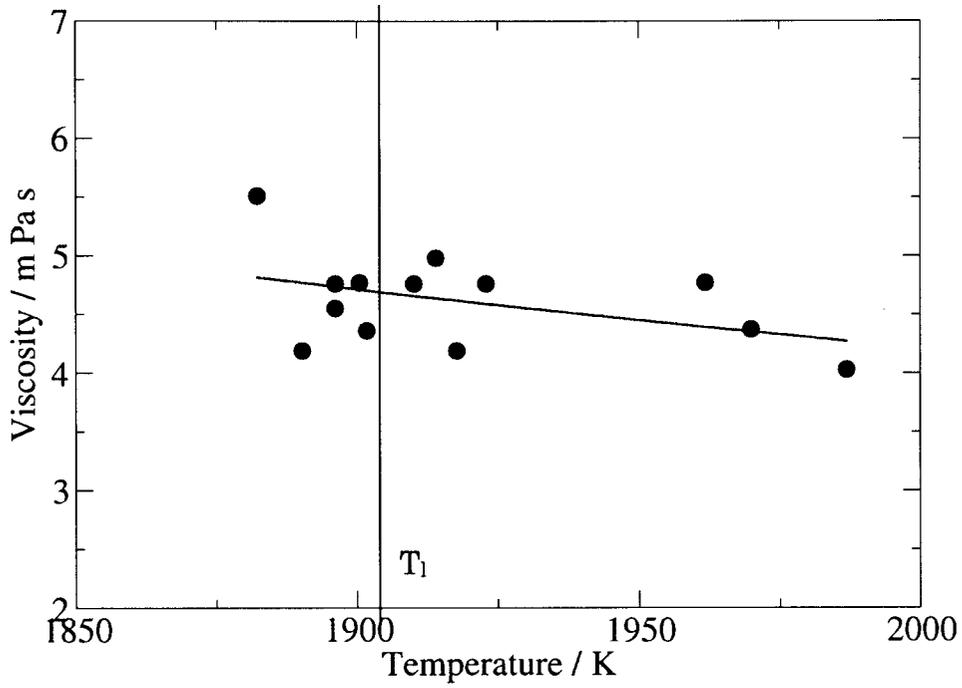


図 5-7 :  $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$  における粘度の温度依存性. 赤線はアレニウス型関数によるフィッティング結果.

## 5-5. Ni-Al 合金融液の粘度の組成依存性

図 5-8 に 1913K における Ni-Al 合金融液の粘度の組成依存性を示した。図中には地上静電浮遊装炉で液滴振動法を用いて得られた石川ら[32]による純 Ni のデータと、Al の粘度の文献値[9]も併載した。

Ni-Al 合金は、融点が組成によって大きく異なるが、Ni<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> の融点直上である 1913K は実際に測定を行った温度範囲から大きくは外れておらず、実験から得たアレニウス型の温度依存性関数を外挿しても問題はない温度である。また本実験ではとくに Ni<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> において粘度の測定結果の分散が大きい。これらの点を考慮して、粘度のエラーバーは 10%以内で見積もった。また、前述したように地上静電浮遊炉で測定した純 Ni の粘度はやや高い傾向がある。Al の粘度の測定は、液滴振動法では報告がなく、容器内の実験は値が大きく分散していることに加え、高温域のデータは存在しない。このため信頼度は低い、文献値から推定した値を使用した。

以上の結果、相図（付録 1 を参照）の液相線とよく似た傾向の組成依存性が得られた。定性的には、液相線温度が原子間の結合力の強さを反映していると考えれば、このような傾向は納得できる。金属間化合物を作る融液の粘度の組成依存性を説明する有効なモデルはまだないが、ここでは Iida モデル（式 2-19）と Seetharaman モデル（式 2-20~22）を用いて、本実験の結果を議論する。

文献値から引用した原子半径（Al : 1.43 Å, Ni : 1.25 Å）[55]を用いて、Iida モデルを評価すると、Ni-Al 合金の場合、原子半径の差による項  $\eta_d^E$  とは原子の質量差による  $\eta_m^E$  は互いにバランスし合っ、粘度の組成依存性はほぼ加成則となる。このため実験で得られた上に凸の組成依存性は、Iida モデルにおける

摩擦を表す項  $\eta s^E$  (活量の関数) と, 金属間化合物クラスターによる影響によって現れていると考えられる.

Seetharaman モデルを用いて実験値をフィットすると, 式 2-22 の Ni-Al 合金では第三項の原子間相互作用の影響が大きいことがわかった. とくに  $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$  の組成で粘度が高くなるのは原子間相互作用の一次項の係数  $A$  で決まり,  $\text{Ni}_{80}\text{Al}_{20}$  で下に凸になる傾向は二次の項の係数  $B$  が効いている. フィッティングパラメータ  $A, B$  が原子間化合物クラスターとどのような関係にあるかわからないが, Iida モデルによる考察も総合すると Ni-Al 合金の粘度の組成依存性は, 融液内の金属間化合物クラスターの存在が大きく影響していると推察される. 今後は, 金属間化合物クラスターを考慮した粘度の組成依存性モデルの構築と, 構造解析実験による金属間化合物クラスターの検出が課題となる.

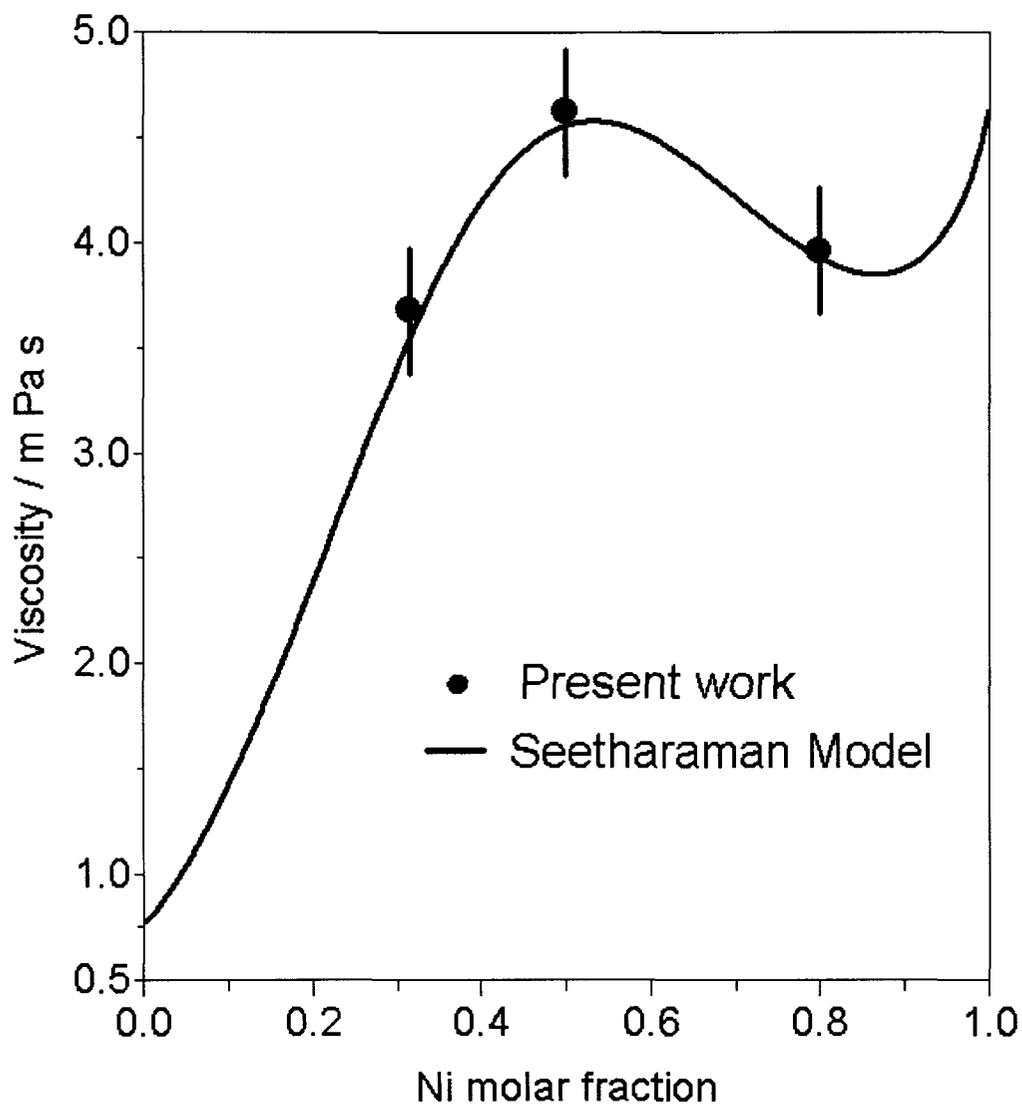


図 5-8 : 1913K における Ni-Al 合金融液の粘度の組成依存性. Al 単体[9], Ni 単体[32]の粘度は文献値を引用した.

## 第五章 結言

### 6. まとめと結論

高温金属融液の表面張力と粘度の測定は容器の中では難しく、これまで地上浮遊炉を用いて行われてきたが、重力と試料保持力の影響により高精度の測定が行えないという問題があった。この問題を解決するためには、微小重力環境を利用して、試料に及ぼす外力を小さくした状態において、液滴振動法による表面張力と粘度の測定が有効である。そこで本研究では、航空機に電磁浮遊炉を搭載し、放物線飛行による短時間の微小重力環境を利用した表面張力と粘度の測定方法を開発した。

微小重力環境における液滴振動の実験では、試料が回転する影響により、表面張力と粘度の評価が困難になるという問題が発生した。このため、試料の回転による測定に対する影響を、3Dモデルを用いたシミュレーションによって明らかにした。さらにシミュレーションで得た知見をもとに、回転による表面張力スペクトルの分裂ルールを定め、また半値幅法による粘度測定法を改良し、試料回転中においても従来よりも精度よく表面張力と粘度を評価する方法を開発した。

以上の改善を経て、航空機の放物線飛行を利用した微小重力下において、液滴振動法により  $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$ 、 $\text{Ni}_{31.5}\text{Al}_{68.5}$ 、 $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$ 、CMSX-4 ( $\text{Ni}_{80}\text{Al}_{20}$ ) の表面張力と粘度を、過冷却領域を含む約 300K という広い温度範囲で測定に成功した。とくに  $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$  の粘度においては、過冷却域でアレニウス型の温度依存性から外れて急速な粘度の増加が観測された。この結果は、 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$  は急冷することによ

りガラス化する可能性があることを示唆している。

Ni-Al 合金融液については、組成依存性についても検討した。実験の結果から、Ni-Al 合金融液の表面張力は、理想混合を仮定し表面偏析を考慮した下に凸傾向の表面張力の組成依存性では説明できない、S 字型の組成依存性を示すことが明らかになった。これは表面偏析だけでなく、融液表面に金属間化合物クラスターが存在している影響であると考えられる。Egry のモデルを用いた解析の結果、液滴表面に予想された NiAl 金属間化合物クラスターではなく、Ni<sub>2</sub>Al 金属間化合物クラスターが存在することが示唆された。融液表面にどのようなクラスター存在しているかについては、金属間化合物クラスターを厳密に扱った CFM や QCM を用いて詳しく検討する必要がある。

一方、Ni-Al 合金融液の粘度については、相図の液相線の形状とよく似た組成依存性が得られた。この傾向は、液相線温度が原子間の結合エネルギーの強さを示していると考えれば、定性的には説明できる。原子半径と原子質量を考慮した Iida モデルと、熱力学的な取り扱いを拡張した Seetharaman のモデルを用いて議論した結果、Ni-Al 合金の粘度の組成依存性は金属間化合物クラスターの寄与が大きいことが推察された。今後は、粘度の組成依存性について金属間化合物クラスターを考慮したモデルの構築が課題である。

Ti-Al、Ni-Al 合金融液において、過冷却域を含む広い温度域で、表面張力と粘度の温度依存性と組成依存性を高精度に決定したのは本研究が世界初となる。本研究の成果は、鑄造のシミュレーションに用いられ、より材料特性の高い耐熱部品の開発に貢献し、新たな超合金を創製するための基礎データにもなる。また、開発した微小重力環境下における無容器実験は、1500K 以上の合金融液の表面張力および粘度を測定する手法として有効であることが示された。微小重力実験で得られる高精度な測定値は、地上浮遊実験のリファレンスデー

タとしても貴重であり，今後，さまざまな高温融液の熱物性値測定に本研究の手法が用いられるだろう．

## 謝辞

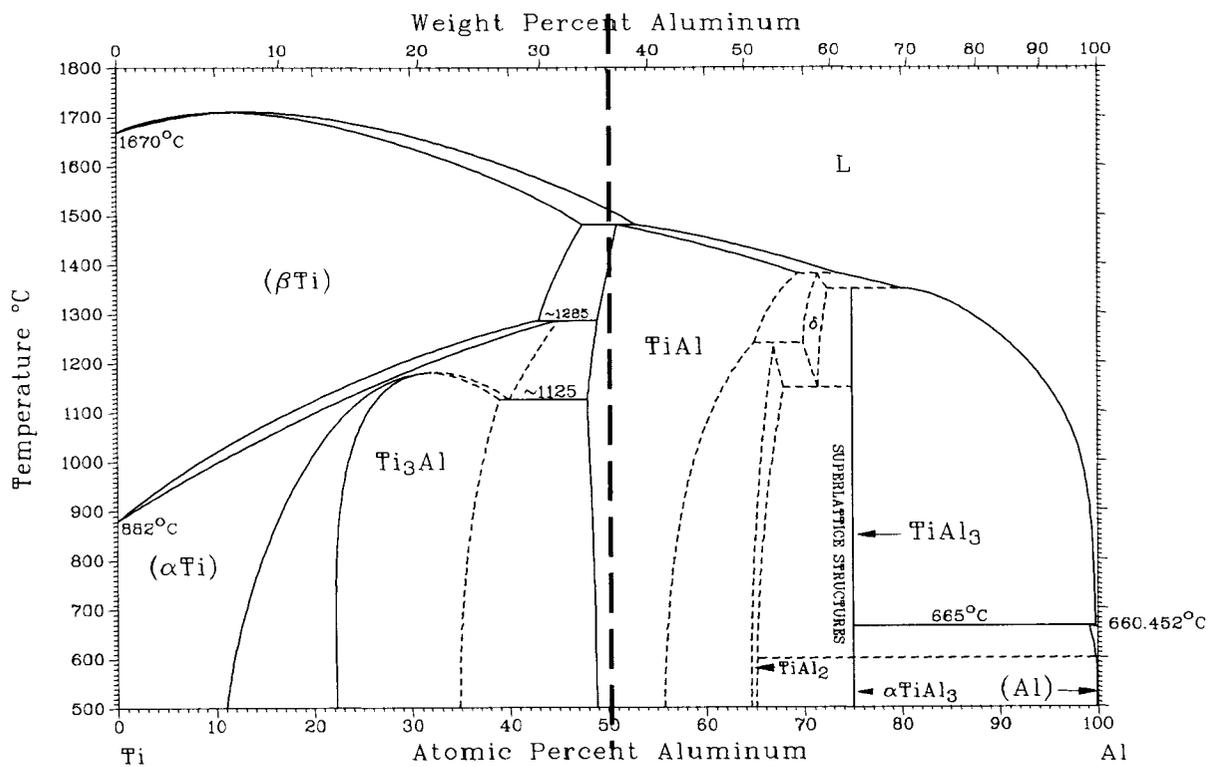
本研究の大部分は 1 年半のドイツ・ウルム大学留学中に行いました。まず私をドイツに快く招いてくださったウルム大の **H.-J. Fecht** 教授に深くお礼申し上げます。Fecht 教授は、ヨーロッパ全体が参画する本プロジェクトのリーダーであり、日本人としてはじめて電磁浮遊炉を用いたドイツの航空機実験に参加させてくださったのみならず、留学中さまざまな国際会議へ出席する機会を与えてくださいました。ウルム大の **R. K. Wunderlich** 博士には、ドイツで直接指導をたまわりました。本研究の核となる部分は Wunderlich 博士との議論から生まれました。深く感謝いたします。留学資金の面では、学習院大学桜友会から海外留学奨学金をいただき、大変助かりました。

日本においては、首都大学東京の日比谷孟俊教授（現慶應義塾大学教授）と修士課程の頃から共同研究を行っており、長年にわたり表面張力や電磁浮遊について活発な議論をしていただきました。日比谷教授には博士論文の審査も引き受けていただき大変感謝しております。また、学習院大学の溝口正教授、荒川一郎教授にも、お忙しいところ博士論文の審査を引き受けてくださり、ご指導いただけたことにお礼申し上げます。

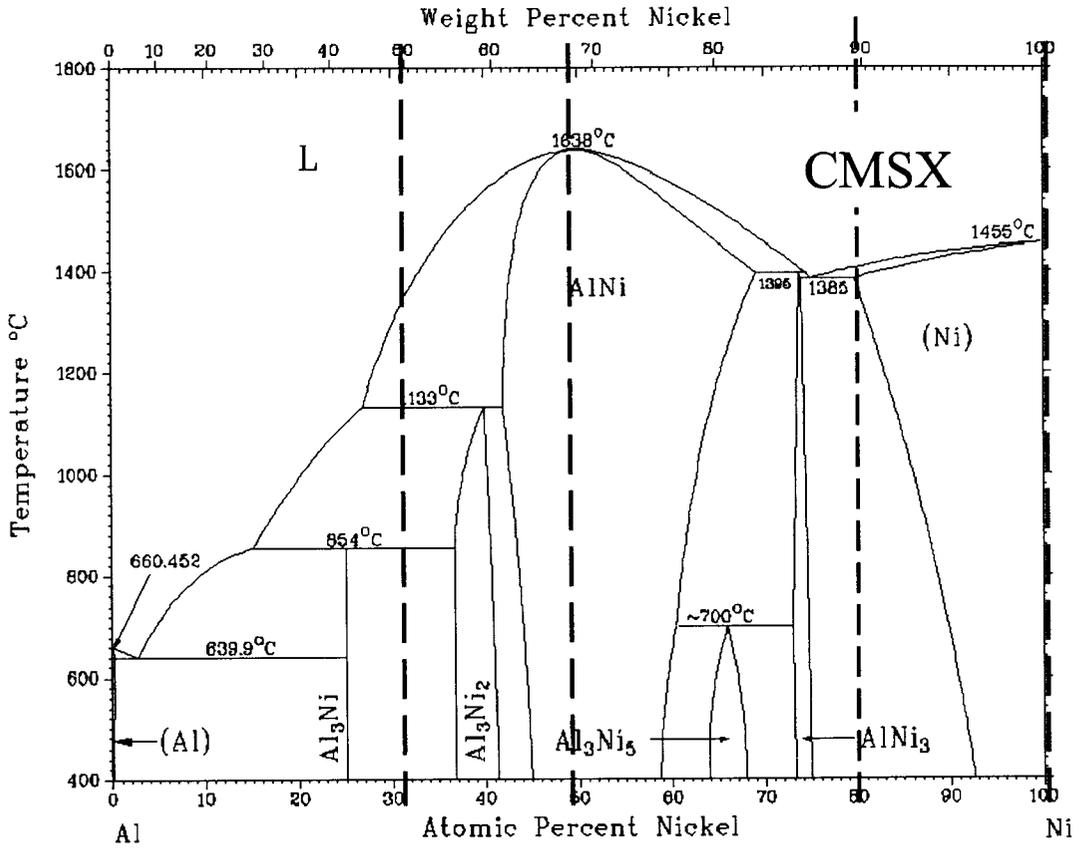
電磁浮遊法を用いた融液（主に Si）の熱物性値測定および構造解析は、学部生からのテーマであり、ここまで含めると非常に多くの人々の助力によって研究を継続することができました。すべての人のお名前をあげることはできませんが、JAXA（栗林研）、SPRING8（原研）、首都大（日比谷研）、東北大（福山研）、ウルム大、DLR、そして学習院大渡辺研の水野章敏助手および研究を手伝ってくれた学生（卒業者を含む）の皆さんすべてに心から感謝の意を表したいと思います。

最後に、6年の間ご指導・ご鞭撻いただいた渡辺匡人教授に深く感謝いたします。学部時代からということもあり、渡辺教授には研究の基礎からすべてにわたり面倒を見ていただきました。とくにドイツ留学という貴重な経験をさせていただけたことは、研究生活の大きな糧となっております。ありがとうございました。

付録 1 : Ti-Al 合金の相図[33]

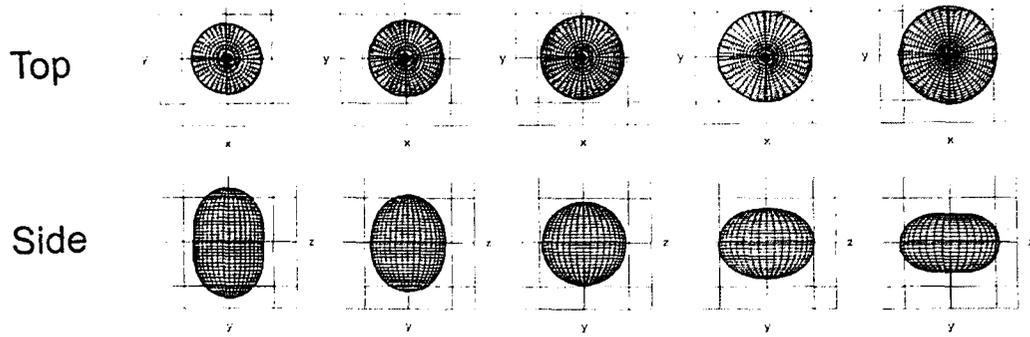


付録 2 : Ni-Al 合金の相図[33]

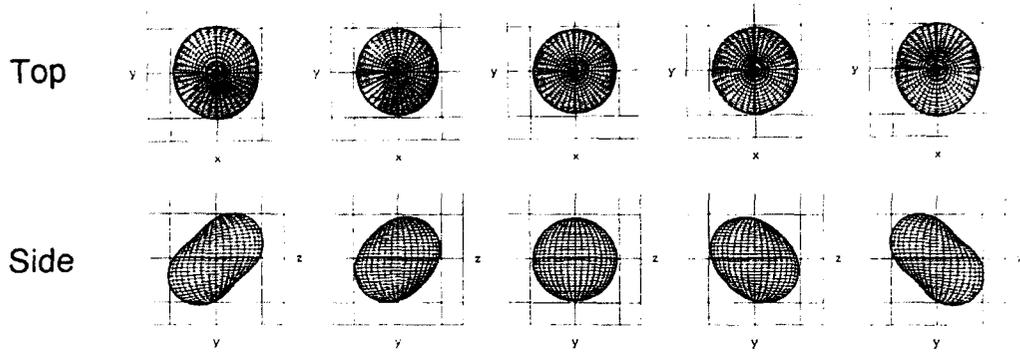


付録 3 : 液滴の 3 つの振動モード [20]

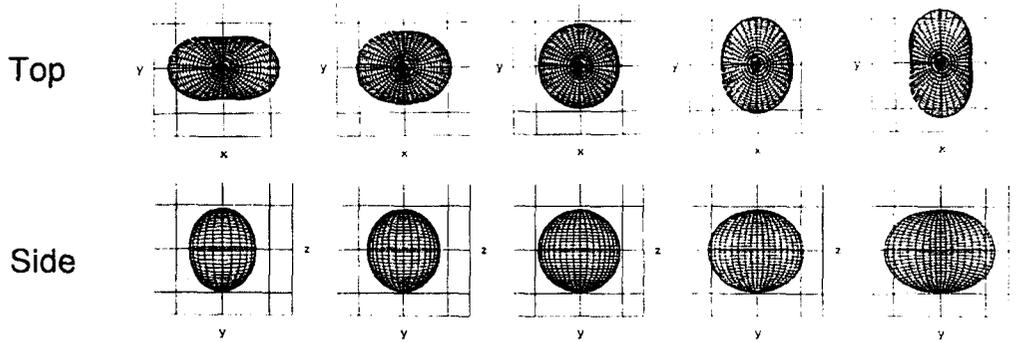
$$l = 2, m = 0$$



$$l = 2, m = | 1 |$$



$$l = 2, m = | 2 |$$



## 付録 4：最大エントロピー法

最大エントロピー法 (Maximum Entropy Method, 以下 MEM と略す) とは、情報理論におけるエントロピー最大の法則を用いて、実空間の情報から周波数空間の情報を得る手法のことである。フーリエ変換に対して、MEM は実空間の情報に含まれるノイズの影響を受けづらく、積分する時間幅によらず任意に周波数分解能を設定できる (周波数分解能が高い) ことが特徴である。このため、単純にフーリエ変換の代替として用いられている場合が多い。具体的な証明や計算の方法など詳しい解説は、専門の参考書[34][35]にゆずって、ここでは概略のみを述べる。

最初に、実験で得られた径の振動の時間変化  $r(t)$  がノイズを含んでおり、

$$r(t) = r_{true}(t) + r_{noise}(t) \quad (\text{式 Ap.4-1})$$

と書けるとする。ここで  $r_{noise}$  はホワイトノイズであると仮定する。ホワイトノイズとはすべての周波数帯で強度が一定となるノイズのことである。このとき、求める  $r(t)$  パワースペクトルは次のように書ける。

$$P(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} a(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (\text{式 Ap.4-2a})$$

$$a(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} r(t)r(t-\tau)dt \quad (\text{式 Ap.4-2b})$$

ここで  $a(\tau)$  は  $r(t)$  の自己相関関数である。自己相関の積分は全空間にわたって行われているが、着目している時間幅  $T$  の外は (FFT とは異なり)  $r$  の値が 0

であると仮定する。この系のエントロピーは以下のように定義できる。

$$S \cong \int_{-\omega_N}^{\omega_N} \log P(\omega) d\omega \quad (\text{式 Ap.4-3})$$

ここで $\omega_N$ はナイキストの角周波数（サンプリング周波数の 1/2）である。パワースペクトル $P(\omega)$ がエントロピー最大の法則を満たすことから、次の式が導かれる。

$$P(\omega) = \frac{\sigma_e^2 T}{\left| 1 + \sum_{m=1}^N \alpha_m \exp(-i\omega m T) \right|^2} \quad (\text{式 Ap.4-4})$$

ここでは離散化した MEM の結果を示した。N はデータの数、T は着目している時間幅、 $\sigma_e^2$  は残差の全パワー、 $\alpha_m$  はフィッティングパラメータである。この標識からわかるように、エントロピー最大に基づいた関数でフィッティングを行っているため、周波数分解能は任意に取ることが可能である。

## 付録 5：試料が回転中における液滴径の振動の解析的な導出

I. Egry らは、液滴の振動を表す径の時間変化の式（式 2-1）を用いて、液滴が回転している場合に観測される径の時間変化と周波数スペクトルを解析的に求めた[9]。液滴が回転しているということは、（式 2-1）を回転している座標系に乗って見ていると同等である。今、液滴が Z 軸（鉛直軸）周りの回転しているとすると、回転している座標系との関係は、

$$\varphi' = \varphi - \omega_r t \quad (\text{式 Ap.5-1})$$

と表せる。ここで、 $\omega_r$  は液滴の回転の振動数である。（式 2-1）に（式 Ap.5-1）を代入すると、回転している座標系に乗って観測した径の時間変化の振動成分は次のように書ける。

$$r'(t) \propto \left[ \begin{array}{c} \cos m \varphi' \{ \cos ((\omega_s + m \omega_r) \tau) + \cos ((\omega_s - m \omega_r) \tau) \} \\ + \sin m \varphi' \{ \sin ((\omega_s + m \omega_r) \tau) - \sin ((\omega_s - m \omega_r) \tau) \} \end{array} \right] \exp \left( -\frac{t}{\tau} \right)$$

$$(\text{式 Ap.5-2})$$

ここで、時間によらない定数項は省略した。

この結果から、液滴の径はうなりのような振動を示し、その周波数スペクトルはふたつに分裂することがわかる。また、ピークの位置は、表面張力周波数から対称に  $\pm m$ （モード）だけ離れた場所である。

以上が、Egry らが行った計算であり、微小重力実験の結果とも合う。ただし、

Egry らの報告は Z 軸周りの回転に関する計算のみであり、液滴がさまざまな方向に回転する微小重力実験のすべての場合に対応できていない。実際、微小重力実験で観測される振動スペクトルが 3 つ以上に分裂するケースや、異常な振動振幅の増幅が観測されているが (4-1. 試料回転の問題を参照のこと)、これらは (式 Ap.5-2) では説明できない。

そこで、計算が簡単な  $l=2$ ,  $m=0$  モードで振動している液滴が Y 軸周りに回転している場合を Egry らの方法で計算してみる。Y 軸周りの回転であるので、

$$\theta' = \theta - \omega_r t \quad (\text{式 Ap.5-3})$$

を (式 2-1) を簡略化した (式 2-3) に代入して整理すると、Y 軸周りの回転している座標系では振動径は次のように書ける。

$$r'(t) \propto \left( 3 \cos^2(\theta' + \omega_r t) - 1 \right) \sin(\omega_s t) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{式 Ap.5-4})$$

図 Ap. 5-1 は (式 Ap.5-4) を描いたものである。この式では、うなりのような径の振動と共に、異常な振動振幅の増幅も再現できている。また、(式 Ap.5-4) を整理すると次のように書ける。

$$r'(t) \propto \left[ \begin{array}{c} \frac{1}{2} \sin(\omega_s t) \\ -\frac{3i}{8} e^{-i2\theta'} \left\{ e^{i(\omega_s - 2\omega_r)t} - e^{-i(\omega_s + 2\omega_r)t} \right\} \\ -\frac{3i}{8} e^{i2\theta'} \left\{ e^{i(\omega_s + 2\omega_r)t} - e^{-i(\omega_s - 2\omega_r)t} \right\} \end{array} \right] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{式 Ap.5-5})$$

このことから、振動スペクトルは対称に3つに分裂して、 $\omega_s$ 、 $\omega_s \pm 2\omega_r$ の位置に現れることがわかる。

以上の結果から、Egryらが行った解析的な計算方法を用いることにより、微小重力実験で観測される径のうなりのような振動、常な振動振幅の増幅、3つまでの振動スペクトルの分裂を説明できることがわかった。しかしながら、すべての回転方向について解析的な計算を行うことは手間がかかり、解析的な計算では才差運動や章動といった複雑な回転運動を議論するのも難しい。また、実験において観測するのは、液滴の真の径ではなく液滴の射影であるため、解析的な計算とは異なった結果が得られる可能性もある。実際、液滴のZ軸周りの回転運動を記述している(式 Ap.5-2)において  $m=1$  モードの場合は、表面張力振動数周波数から  $\omega_r$  離れた位置に周波数スペクトルが分裂して現れるが、液滴の射影を観測している3Dモデルを用いたシミュレーションの結果では  $2\omega_r$  離れた位置に周波数スペクトルが現れる。このことは液滴の射影を観測していることに原因している。

本研究で行った3Dモデルを用いたシミュレーション—解析的な方法に対し、液滴の射影を観測し、複雑な回転のケースも扱える—については、4-2. 試料回転に関するシミュレーションを参照されたい。

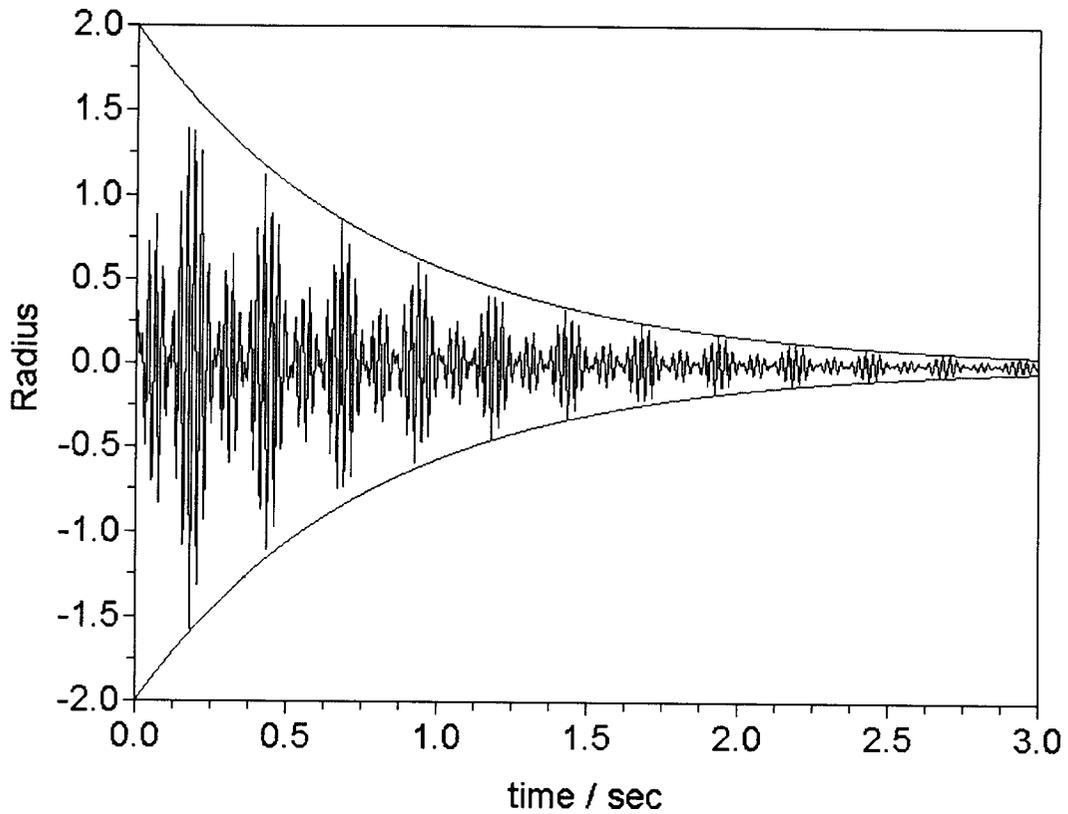


図 Ap. 5-1: 径の時間変化の解析的な計算結果.  $m=0$  モードで表面張力振動している液滴が  $Y$  軸周り回転をしている場合. 赤線は減衰指数関数の項を描いている. ここで回転周波数は  $2\text{Hz}$ , 表面張力振動周波数は  $43\text{Hz}$ , 減衰時間は  $0.8\text{sec}$  とした.

## 参考文献

- [1] A. Ludwig, *Int. J. Thermophys.*, 23 (2002) 1131
- [2] D. M. Herlach, R. F. Cochrane, I. Egry, H. J. Fecht and A. L. Greer, *Int. Mat. Rev.* 38 (1993) 273
- [3] M. Przyborowski, I Egry, T Hibiya and M Eguchi, *J. Cryst. Growth*, 151 (1995) 60
- [4] K. Higuchi, K. Kimura, A. Mizuno, M. Watanabe, Y. Katayama and K. Kuribayashi, *Meas. Sci. Technol.*, 16 (2005) 381
- [5] K. Nagashio, M. Adachi, K. Higuchi, A. Mizuno, M. Watanabe, K. Kuribayashi and Y. Katayama, *J. Appl. Phys.*, 100 (2006) 33524
- [6] S. Sauerland, K. Eckler and I. Egry, *J. Mat. Sci. Lett.*, 11, (1992) 330
- [7] I. Egry, H. Giffard and S. Schneider, *Meas. Sci. Technol.*, 16 (2005) 426
- [8] 樋口健介, 渡辺匡人, R. K. Wunderlich, H.-J. Fecht, 日本マイクログラフィティ応用学会誌 Vol.24, No.2 (2007), accepted.
- [9] T. Iida and R. I. L. Guthrie, "The Physical Properties of Liquid Metals", Clarendon Press, Oxford (1988)
- [10] K. Mukai, Z. Yuan, K. Nogi and T. Hibiya, *ISIJ Int.* 40 (2000) S148

- [11] R. F. Brooks, A. T. Dinsdale and P. N. Quedsted, *Meas. Sci. Technol.* 16 (2005) 354
- [12] Y. Sato, K. Sugisawa, D. Aoki and T. Yamamura. *Meas. Sci. Technol.* 16 (2005) 363
- [13] T. Ishikawa, P.-F. Paradis, T. Itami and S. Yoda, *Meas. Sci. Technol.* 16 (2005) 443
- [14] H. Lamb, *Hydrodynamics*, 6<sup>th</sup> ed. Cambridge University Press, Cambridge, 1932
- [15] D. L. Cummings and D. A. Blackburn, *J. Fluid Mech.* 224, (1991), 395.
- [16] I. Egry, G. Lohöfer, I. Seyhan, S. Schneider and B. Feuerbacher, *Appl. Phys. Lett.*, 73 (1998) 462.
- [17] A. Bartz and I. Egry, *J. Fluid Mech.* 298, (1995), 341.
- [18] I. Egry, G. Lohöfer and G. Jacobs, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 4043 .
- [19] I. Egry, G. Lohofer, I. Seyhan, S. Schneider and B. Feuerbacher, *Int. J. Thermophys.*, 20 (1999) 1005
- [20] H. Fujii, T. Matsumoto and K. Nogi, *Acta mater.*, 48 (2000) 2933
- [21] T. Hibiya and S. Nakamura, *Int. J. Thermophys.*, 17 (1996) 1191
- [22] K. Higuchi et al, *Adv. Eng. Mater.*, accepted.

- [23] R. W. Hyeres, G. Trapaga and B. Abedian, *Metall. Mater. Trans. B*, 34 (2003) 29
- [24] R. W. Hyeres, *Meas. Sci. Technol.* 16 (2005) 394
- [25] J. Priede and G. Gerbeth, *IEEE Trans. Mag.*, 36 (2000) 349
- [26] W.-K. Rhim and T. Ishikawa, *Rev. Sci. Instrum.*, 69 (1998) 3628
- [27] <http://www.scilab.org/>
- [28] G. D. Ayushina, E. S. Levin and P. V. Gel'd, *Russian J. Phys. Chem.* 43 (1969) 1548
- [29] V. I. Eremenko, V. I. Nizhenko and Yu. V. Naidich, *Izv. Akad. Nauk SSSR Metallurgiya i Topivo.* 3 (1961) 150
- [30] A. B. Bhatia and N. H. March, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 4651
- [31] I. Egry, *J. Mat. Sci.*, 39 (2004) 6365.
- [32] T. Ishikawa, P.-F. Paradis and Y. Saita, *J. Japan Inst. Metals.* 68 (9) (2004) 781
- [33] ASM International's Binary Alloy Phase Diagrams
- [34] R. M. Bevensee, "MAXIMUM ENTROPY SOLUTIONS TO SCIENTIFIC PROBLEMS", Prentice Hall, 1992
- [35] 越川常治, 電子・情報基礎シリーズ7「信号解析入門」, 近代科学社, 1992

- [36] A. Kasama, T. Iida and Z. Morita, *J. Japan Inst. Metals*, 40 (1976) 1030
- [37] M. H. March and P. M. Tosi, *Atomic Dynamics in Liquids*, MacMillan, London, (1976) 256
- [38] I. Seyhan and I. Egry, *Int. J. Thermophys.*, 20, 4, (1999) 1017
- [39] J. A. V. Butler, *Proc. R. Soc.*, A135 (1932) 348
- [40] E. A. Guggenheim, *Trans. AIME*, 203 (1955) 839
- [41] R. N. Singh, *Can. J. Phys.* 65 (1987) 309
- [42] B. C. Anusionwu, *Paramana - J. Phys.*, 67, 2, (2006) 319
- [43] A. B. Bhatia and R. N. Singh, *Phys. Chem. Liq.* 13 (1984) 177
- [44] R. Novakovic, E. Ricci, F. Gnecco, D. Giuranno and G. Borzone, *Surface Science*, 599 (2005) 230
- [45] R. F. Brooks, *Meas. Sci. Technol.*, 16, (2005) 354
- [46] H. Vogel, *J. Phys*, 22 (1921) 645
- [47] E. N. da C. Andrade, *Philos. Mag.*, 17 (1934) 698
- [48] S. Morioka, X. Bian and M. Sun, *Z. Metallkd.* 93 (2002) 288
- [49] H. Eyring, D. Henderson, B. J. Stover and E. M. Eyring, *Statistical mechanics and dynamics*, John Wiley & Sons, New York (1964)
- [50] M. Born and H. S. Green, *Proc. R. Soc.*, A190 (1947) 455

- [51] S. Morioka, *J. Non-Cryst. Solids*, 341 (2004) 46
- [52] E. A. Moelwyn-Huges, *Physical Chemistry*, Pergamon Press, Oxford,  
(1961) Ch. XVII
- [53] H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, 4 (1936) 283
- [54] S. Seetheraman and Du. Sichen, *Metall. Mater. Trans. B*, 25B (1994) 589
- [55] 横山亨, 図解合金状態図読本, オーム社 (1974) P53

## 研究業績一覧

### 学術雑誌に発表した論文

- 1) K. Higuchi, K. Kimura, A. Mizuno, M. Watanabe, Y. Katayama and K. Kuribayashi, "Precise measurement of density and structure of undercooled molten silicon by using synchrotron radiation combined with electromagnetic levitation technique", Meas. Sci. Technol., 16 (2005) 381
- 2) K. Higuchi, K. Kimura, A. Mizuno, M. Watanabe, Y. Katayama and K. Kuribayashi, "Density and structure of undercooled molten silicon by using synchrotron radiation combined with electromagnetic levitation technique", accepted in J. Non-Cryst. Solids, 2004
- 3) T. Hibiya, S. Hokama, Y. Koike, M. Rinno, H. Kawamura, H. Fukuyama, K. Higuchi and M. Watanabe, "Surface oxidation of electromagnetically levitated molten silicon under a condition of oxygen-supersaturation", Scripta Materialia 54 (2006) 695
- 4) K. Nagashio, M. Adachi, K. Higuchi, A. Mizuno, M. Watanabe, K. Kuribayashi and Y. Katayama, "Real-time X-ray observation of solidification from undercooled Si melt", J. Appl. Phys., 100 (2006) 33524

5) M. Watanabe, K. Higuchi, A. Mizuno, K. Nagashio, K. Kuribayashi and Y. Katayama, "Structural change in silicon from undercooled liquid state to crystalline state during crystallization", J. Cryst. Growth 294 (2006) 16

6) 樋口健介, 渡辺匡人, R. K. Wunderlich, H.-J. Fecht, "回転を考慮した液滴振動法による表面張力と粘度の解析", 日本マイクログラビティ応用学会誌 Vol.24, No.2 (2007), 2007年2月28日受理

7) K. Higuchi, H.-J. Fecht and R. K. Wunderlich, "Surface Tension and Viscosity of the Ni-based Superalloy CMSX-4 Measured by the Oscillating Drop Method in Parabolic Flight Experiments", Adv. Eng. Mat., 9 (2007) 349

#### 学術雑誌における解説

8) 樋口健介, 水野章敏, 渡辺匡人, 片山芳則, 栗林一彦, "電磁浮遊法による過冷却 Si 融液の構造解析", 日本マイクログラビティ応用学会誌, Vol. 22, No. 2 (2005) 111

9) 渡辺匡人, 樋口健介, 水野章敏, 片山芳則, "高温融体の構造解析", 日本金属学会会報まてりあ, Vol. 45, No. 7 (2006) 517

国際学会での発表

10) ○K. Higuchi, K. Kimura, A. Mizuno, M. Watanabe, Y. Katayama and K. Kuribayashi, "Density and structure of undercooled molten silicon by using synchrotron radiation combined with electromagnetic levitation technique", 12th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, Metz, France, 11-16/July/2004

11) ○ M. Watanabe, K. Higuchi, A. Mizuno, Y. Katayama and K. Kuribayashi, "Nucleation center in undercooled molten silicon by using synchrotron radiation combined with electromagnetic levitation technique", New Advanced in crystal growth and nucleation, Berga, Italy, Sep.2005

12) R. K. Wunderlich, ○K. Higuchi, H.-J. Fecht and The ThermoLab. Project, "Thermophysical Properties of CMSX-4, IN738LC, MM247LC in the liquid and high temperature solid phase", 6th International Symposium on Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives, Pittsburgh, USA, Oct./2005

13) ○R. K. Wunderlich, K. Higuchi, and H.-J. Fecht , "Measurement of the Surface Tension and Viscosity of Ti-Al and Ni-Al Alloys by the Oscillating Drop Technique on Board Parabolic Flights", 16th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, USA, 31/Jul./2006

14) ○K. Higuchi, M. Watanabe, R. K. Wunderlich and H.-J. Fecht ,  
"Modeling of Surface Tension and Viscosity Measurements by the Oscillating  
Drop Method Applied to Measurements with an Electromagnetic Levitation  
Device on Board Parabolic Flights", 16th Symposium on Thermophysical  
Properties, Boulder, USA, 31/Jul./2006

国内学会での発表（抜粋）

15) ○安達正芳, 樋口健介, 水野章敏, 渡辺匡人, “液滴表面振動による電磁浮遊液滴の密度測定の高精度化”, 2005年11月9日, 産業技術総合研究所, 第26回日本熱物性シンポジウム

16) ○長汐晃輔, 安達正芳, 樋口健介, 水野章敏, 渡辺匡人, 栗林一彦, 片山芳則, “Siの過冷凝固におけるデンドライト断片化の放射光を利用したリアルタイム測定”, 2006年3月22日, 早稲田大学, 第138回日本金属学会春期大会

17) ○K Higuchi, R. Wunderlich and H.-J. Fecht, "Development for surface tension and viscosity evaluation in case of sample rotation in parabolic flight experiment", Status planning of TEMPUS parabolic flight 2006, DLR, Bonn,01/Feb./2006, (注:ドイツ国内会議)

18) ○K. Higuchi, M. Watanabe, R. K. Wunderlich and H.-J. Fecht ,  
"Measurements of the surface tension and viscosity of Ti-Al and Ni-Al alloys  
using electromagnetic levitation technique on board parabolic flights", 日本  
鉄鋼協会第 152 回秋季講演大会, 新潟大学, 2006/9/18

19) ○K. Higuchi, M. Watanabe, R. K. Wunderlich and H.-J. Fecht ,  
"Measurements of the surface tension and viscosity of Ti-Al and Ni-Al alloys  
using electromagnetic levitation technique on board parabolic flights", 日本  
鉄鋼協会第 152 回秋季講演大会, 新潟大学, 2006/9/18

20) ○樋口健介, 渡辺匡人, R. K. Wunderlich, H.-J. Fecht, “液滴振動法によ  
る表面張力と粘度測定における試料回転の問題と改善”, 日本マイクログラビテ  
ィ応用学会 第 22 回学術講演会, 首都大学東京, 2006/11/30, 12/1

21) ○樋口健介, 渡辺匡人, R. K. Wunderlich, H.-J. Fecht, “航空機を利用し  
た液滴振動法による Ni-Al および Ti-Al 合金の表面張力と粘度測定”, 日本マ  
イクログラビティ応用学会 第 22 回学術講演会, 首都大学東京, 2006/11/30,  
12/1 (注: ポスター発表・優秀賞)

注: 氏名の前の○印は発表者