

令和 4 年 6 月 23 日現在

機関番号：32606

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01386

研究課題名(和文) 共鳴液滴振動法による高温融体の粘性測定と粘性率温度変化の再考

研究課題名(英文) Viscosity measurement of high temperature liquid by resonance surface oscillation for revising temperature dependence model of glass forming liquid viscosity

研究代表者

渡邊 匡人 (WATANABE, MASAHIITO)

学習院大学・理学部・教授

研究者番号：40337902

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：ガスジェット浮遊法で外力を印加して励起した液滴振動から粘性率を求める手法において、共鳴振動数付近での振幅変化から粘性による液滴振動の減衰定数を求める共鳴振動法の確立を目指し研究をおこなった。この結果、ガスジェット浮遊法で浮遊溶融した酸化物融体の粘性率を共鳴振動法で得られることを確認し、その方法を確立できた。また、ガラス化の指標となっているAngellプロットを測定した粘性率の温度変化から作成したところ、測定温度とガラス化温度の比を0.4以下にすることが困難であることがわかった。また、ガラス化するような融体の粘性は0.1mPa・s以下の低粘性に達するのが困難であることも示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高温融体の粘性測定手法の新たな提案をおこない、ガラス化の指標と粘性の関係について考察をおこなった。これはガラス化のメカニズム解明という物質科学に貢献するだけでなく、産業分野で用いられている酸化物や合金製造プロセスの改良にも大きく貢献する成果である。

研究成果の概要(英文)：We succeeded to develop a new technique obtaining viscosity of high-temperature liquids, molten oxides and allots melts, using the resonant droplet oscillation. Using the technique, we obtained high and low viscosity of molten oxides in wide temperature range. From obtained viscosity, we discussed the glass forming ability from the relationship between logarithm viscosity and the normalized temperature by glass transition temperature. From the research works should be contributed to materials science and industrial material processing.

研究分野：高温融体熱物性

キーワード：粘性 高温融体 ガラス化 無容器浮遊法 液滴振動

1. 研究開始当初の背景

1.1 高温融体粘性研究の課題

高温融体の粘性率の温度変化の研究は、ガラス転移機構解明の興味からも古くから多くの検討がおこなわれてきた。中でも、粘性率の温度変化とガラス化の容易度の関係を表す Angell プロット[1]が良く知られている。これは、粘性率が 10^{12} Pa·s になる温度を仮想ガラス転移温度 T_g として、粘性率の温度変化を T_g/T で整理したものである。この Angell プロットはガラス化の容易度の目安となっているが、その物理的意味はまだ明らかではない。また、この Angell プロットでは、実際に測定された粘性率はガラス転移温度近傍の温度領域に限られており、 $T_g/T < 0.4$ の粘性率は測定値がない。特に酸化物融体では、高温での粘性測定の困難さから、その温度変化の測定例が少なく、組成変化等で系統的にこのプロットを検証した例はない。また、Angell プロットでは高温側で粘性率が 10^{-5} Pa·s に収束している。ここまでの低粘性率の測定例はなく、液体の粘性率が高温で一定値に収束することの検証はできていない。

1.2 高温融体の粘性測定方法の問題点

高温領域の粘性測定には無容器浮遊法による粘性率測定が必要である。しかし、酸化物融体の粘性測定は無容器浮遊法では困難であった。最近、我々は酸化物融体のガスジェット浮遊法を熱物性計測にも適用できる手法をドイツ航空宇宙センターと共同で開発し、酸化物融体の密度、表面張力および粘性率の取得に成功した。我々は、浮遊ガスジェットを音波で振動し、この振動で液滴に表面振動を励起する方法を採用し、液滴の表面振動数から表面張力、表面振動の減衰時間から粘性率を得ている。しかし、 $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ から $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ の粘性率の範囲の測定ができていない。また高温での粘性率 $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下の測定ができていない。高温で粘性率が $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 程度まで小さくなると、浮遊ガスジェットの揺らぎで浮遊液滴の表面振動が誘起され、正確に減衰時間の測定ができなかったためである。

2. 研究の目的

上記した粘性測定における問題を解決するために、本研究ではこれまでに我々が開発を進めてきたガスジェット浮遊法での液滴振動を改良し、共鳴液滴振動法により液滴振動スペクトルの半値幅から減衰時間定数を求め、測定できなかった粘性率 $50\text{mPa}\cdot\text{s} < \eta < 100\text{mPa}\cdot\text{s}$ の間と $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下の粘性率をできるだけ測定できるようにし、測定可能な粘性率の範囲を広げることが本研究の第 1 の目的である。ガスジェット浮遊法を用いて浮遊ガスの音波振動により浮遊液滴に任意の振動を印加できるようになったため、共鳴液滴振動法が可能となりこのアイデアの有効性の確認もおこなう。

この測定手法を用いて、 2500K 以上のこれまで測定されなかった高温でも測定し、金属ガラス形成融体で提案された粘性の温度変化の式を検証する。さらに、酸化物融体について 2500K 以上の高温からガラス転移する近傍の低温までの粘性率を測定し、ガラス転移する液体としない場合の粘性率の Angell プロットの検証が第 2 の目的である。ガラス転移の観点からは、粘性率の温度変化はガラス転移温度近傍に興味をもたれていたが、本研究は、高温酸化物融体の高温での低粘性領域のデータの蓄積もおこない粘性の温度変化の微視的機構解明の一端を担うことも目指した。

3. 研究の方法

3.1 共鳴液滴振動法による粘性測定の確立

本研究ではまず液滴振動法を改良した共鳴液滴振動法による粘性測定手法を確立する。共鳴液滴振動法は、ガスジェット浮遊において浮遊ガスジェットに音波を印加し、液滴の表面振動周波数近くで浮遊液滴を強制振動させ表面振動を励起する。この時、表面振動周波数の周りで印加周波数を変化させて、液滴振動の振幅の大きさを高速度カメラやラインセンサーを用いて測定する。このようにして測定した印加周波数に対する液滴振動の振幅の変化は、共鳴型スペクトルとなる。共鳴液滴振動法では、液滴振動の振幅が増大するため粘性が大きい場合でも液滴振動を精度良く検出でき、かつ表面振動の減衰ではなく強制表面振動の周波数スペクトルから減衰時間定数を求めるので、高粘性率で減衰時間が短い場合、低粘性率で減衰時間が長い場合でも減衰時間定数を精度良く求めることができる。

3.2 粘性の温度依存性とガラス化との関係の検証

共鳴液滴振動法による粘性率測定手法を確立したのち、種々の酸化物融体の粘性率測定を実施していく。液滴振動法では測定できない高粘性領域は、スウェーデンのヨンショーピン大学松下泰志教授と共同で回転球式粘度計で測定を実施し、広い温度領域での粘性率の温度変化を取得し、酸化物融体粘性率の温度変化の一般化を検討し、Angell プロットを検証する。これらの系は組成によりガラス化と結晶化にわかれるため、これらの系での Angell プロットの組成依存性は興味深い。また、金属ガラス形成合金について 3000K 近くの高温度領域での粘性率までを測定し、高温で液体の粘性率が Angell プロット上で一定値に収束していくかを検証する。

4. 研究成果

4.1 共鳴液滴振動法による粘性測定の実験

(a) Fe および FeNi 合金によるガスジェット浮遊法での液滴振動計測

今回、ガスジェット浮遊法で溶融試料を浮遊して液滴振動を励起し粘性の測定をおこなうが、まずガスジェット浮遊法での液滴振動で基本振動モード励起を Fe と FeNi 合金融体を用いて確認をおこなった。Fe 融体の無容器浮遊法による粘度測定は報告例がこれまでなかったが、回転粘度計による測定は報告されている。回転粘度計では、容器内の溶融試料内に測定子を沈めそれを回転させる、回転子にかかるトルクを測定し粘度を算出する。本研究ではガス浮遊法を用いて測定した Fe の粘度を回転粘度計によって得られた測定結果と比較することで、ガス浮遊法による Fe 融体粘性が基本振動モードで液滴振動することを粘性の値から確認した。同時に、表面張力も同時に測定し、ガスジェット浮遊した Fe 融体の基本振動モードの液滴振動の確認をおこなった。真球状態の液滴振動は振動を励起した後、次の(1)式に従って減衰していく[2]。(が減衰定数、 l は振動モード、 ρ 密度、 R 液滴の半径)

$$\frac{1}{\tau} = \frac{(l-1)(2l+1)\eta}{\rho R^2} \quad (1)$$

ここで、 $l=2$ としたときが基本振動モードであり体積を維持し軸対象に振動する。このため、(1)式で $l=2$ とした時の減衰定数を使った粘性率が回転振動法によるものと比較ができる。また、一般に、粘性は温度上昇に伴い低下するため融点から温度を上昇させたとき、高次の振動モードが励起される可能性がある。このため、試料を温度を変化させて融点よりも高温での液滴振動データに(1)式で $l=2$ とした粘性率を求め回転粘度計の結果と比較した。

図 1 に(1)式で $l=2$ とした減衰定数を求めて算出した Fe 融体の粘性率の温度変化。併せて実線で示した曲線は、回転粘度計で測定した様々な粘性率の温度変化データをまとめた推奨値[3]とほぼ一致しており、全ての温度範囲においてガスジェット浮遊法で Fe 融体を $l=2$ の基本振動モードで励起できていることが確認され、 $4\text{mPa}\cdot\text{s}$ の低粘度まで基本振動モードの液滴振動励起が可能であることを確認した。

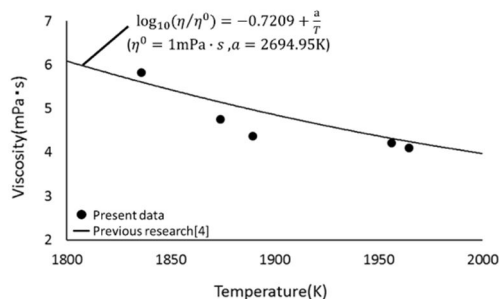


図 1 溶融 Fe の粘性率の温度変化

Fe 融体のさらに低い粘性率の測定には、 2000K を超える高温にする必要があるが、この程度の温度になると Fe 融体からの蒸発による質量低下の影響を無視できなくなり、液滴振動計測が困難である。そこで、より低粘度の試料に液滴振動を励起するため Fe よりも粘度の低い Ni を添加し低粘度化が期待される $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金融体を試料として液滴振動とその減衰の様子を計測した。Fe 融体同様に、温度を変化させた際の液滴振動データを(1)式で $l=2$ とした粘性率を算出し、粘性率の温度依存性を図 2 に示す。FeNi 合金融体の粘性の測定変化の報告例は見つからず、液相線温度での粘性の組成依存性のモデルが Hirai[4]により提案されており、この値と比較した。図 2 で得られた粘性率の温度変化をアレニウス型の温度変化を仮定しフィッティングして液相線温度 2107K での粘性率の値をもとめ、Hirai モデルによる推定値と比較をしたところ良い一致を示した(図 3)。この結果、 2170K での粘性率の $3\text{mPa}\cdot\text{s}$ の低粘性までの基本振動モードでの液滴振動励起の確認ができた。

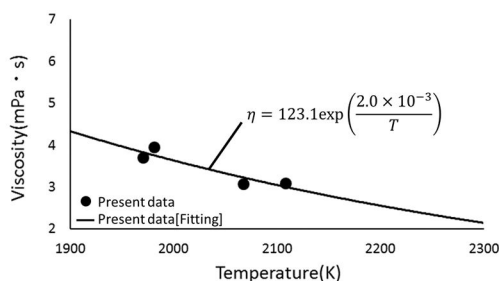


図 2. $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 融体粘性率の温度変化

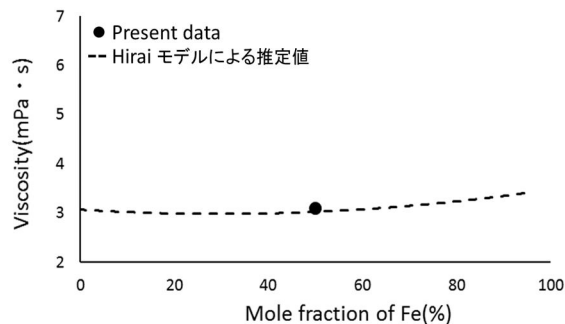


図 3. Hirai モデル[3]による Fe-Ni 融体粘性の組成変化に $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 融体粘性率をプロットした結果

(b) 酸化物融体の高粘度領域での共鳴振動法による粘度計測

以上から、ガスジェット浮遊法で浮遊した溶融試料の基本振動モードでの液滴振動励起を確認できたので、高粘度領域について酸化物融体を使った共鳴振動法の適応を検討した。

ガスジェット浮遊法で $\text{SiO}_2\text{-CaO-Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系酸化物を浮遊熔融し、引加周波数を変えながら液滴振動を励起した際の振動振幅を周波数に対しプロットした結果を図 4 に示す。図中に共鳴周波数を用いて共鳴振動を表すローレンツ関数でフィティングした曲線を示してある。このローレンツ関数でフィティングした曲線の半値幅の逆数を減衰定数として粘性率を算出した。図 5 に $\text{SiO}_2\text{-CaO-Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系酸化物の粘性率の温度変化を示す。この図中で、x が共鳴曲線から得た減衰定数で求めた粘性率（赤の x はさらに乱流粘性による効果を考慮した結果）、○ が減衰振動のデータから求めた減衰定数により算出した粘性率である（緑の印は乱流粘性の効果を考慮した結果）。さらにこの試料については、国際宇宙ステーションに設置した静電浮遊炉(ELF)を用いた液滴振動の計測にも成功しており、ELF で印加周波数を変えて計測した液滴振動の振幅にガスジェット浮遊法と同様の手続きで求めた減衰定数から粘性率を求めた結果と(赤の○)、共鳴周波数近傍で計測した減衰する液滴振動データから減衰定数を求めて算出した粘性率(赤枠の○)を示している。ELF では 1 温度での測定しかできていないが、ELF で測定した粘性率の結果はガスジェット浮遊法の測定結果と一致している。ELF での測定は国際宇宙ステーションにおける微小重力環境での測定で外力がほぼない状況であり、熔融試料形状は真球であり理想的な液滴振動をしている。このため、ELF での測定結果とガスジェット浮遊法の結果が一致したことは、ガスジェット浮遊法においても熔融試料が理想的な液滴振動をしていたことの確認となっている。これらの結果より共鳴振動法より得た粘性率は液滴振動減衰データから得た粘性率と同じ温度依存性を示すが、共鳴振動法で得た粘性率のほうが小さい値を示すことがわかった。この原因についてはさらに検討を要するが、これまでの経験上液滴振動減衰データから減衰定数を求める際に、減衰している振動振幅のどの領域をフィティングするかで減衰定数が変わってくる。このため、強制振動を停止直後の時間帯でフィティングして減衰定数を求めており、粘性率が大きく出る傾向がある。このため、共鳴振動法で求めた小さい粘性率が実際の粘性率を表している可能性が高い。

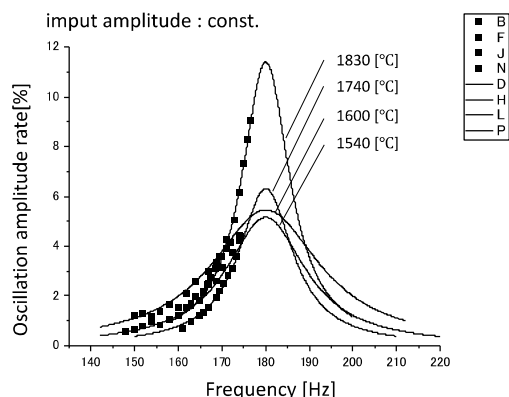


図 4. 印加周波数変化による液滴振動振幅をプロットしローレンツ関数でフィティングした結果。液滴振動振幅の変化が共鳴振動の振る舞いをする事が確認できる。

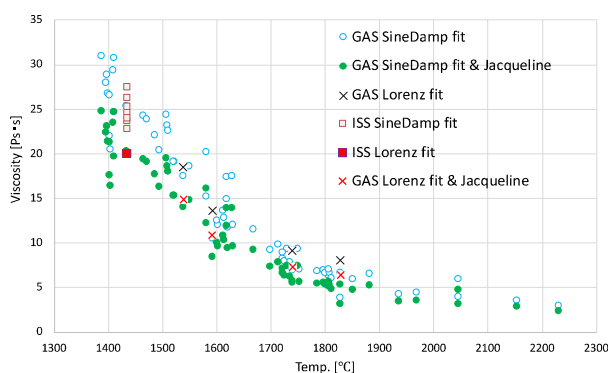


図 5. $\text{SiO}_2\text{-CaO-Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系酸化物の粘性率の温度変化。

4.2 粘性の温度依存性とガラス化との関係の検証

以上のようにガスジェット浮遊法で熔融浮遊した試料について液滴振動を励起し、共鳴振動法で粘性率を得ることが確認できた。(減衰振動データから得た粘性率よりも小さい値となった。)一方、粘性の大きい温度領域では強制力を印加しても液滴振動が観測されず回転粘度計を併用して $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系酸化物の粘性率の温度依存性を求めた。この回転球粘度計とガスジェット浮遊法での液滴振動法の共鳴振動解析を組み合わせることで、これまでの測定よりも広い温度領域で粘性率の温度変化を得ることができた。図 6 に $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系酸化物融体の粘性率温度依存性を示す。この結果と、前章で示した $\text{SiO}_2\text{-CaO-Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系酸化物融体の粘性率の

温度依存性をガラス化の指標を示す，測定温度 T をガラス化温度 T_g (粘性率が $10^{12} \text{Pa}\cdot\text{s}$) の比 (T/T_g) に対して粘性率の対数をプロットした Angell プロットを作成した．図 7 にこの結果を示す．研究開始当初の目的である $T/T_g < 0.4$ の領域の粘性測定を目指し，高温領域での粘性測定に注力したが，Angell プロットを作成すると $T/T_g < 0.4$ の条件を達成することは高温にするだけでは困難であることがわかった．また，図 7 から粘性率の対数を 0 に近づけることも難しいこともわかった．これはガラスになるような液体では温度を高くしていても $0.1 \text{mPa}\cdot\text{s}$ 程度の低粘性になることはない可能性を示している．今後，液体の粘性がどこまで小さくなるかを検討する必要性を提示している．

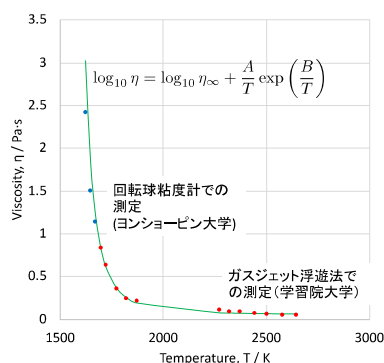


図 6. 酸化物の粘性率の温度変化．

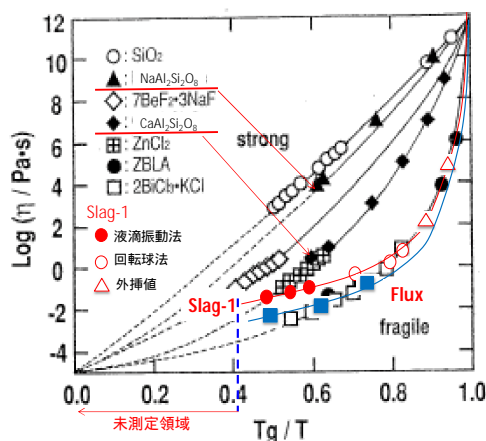


図 7. Angell プロット．

以上のように，ガスジェット浮遊法で試料物質を溶融浮遊し，外力を印加して励起した液滴振動から粘性率を求める手法を様々に検討してきた．このうち本研究では，印加外力の周波数を変化させて液滴振動の振幅変化を計測し，共鳴振動数付近での振幅変化から粘性による液滴振動の減衰定数を求める共鳴振動法の確立を目指し研究をおこなった．この結果，ガスジェット浮遊法で浮遊溶融した酸化物融体の粘性率を共鳴振動法で得られることを確認し，その方法を確立できた．しかし，共鳴振動法で得た粘性率は，減衰液滴振動データによる減衰定数から得た粘性率に比べ小さい値を示す結果となった．この原因については本研究期間では明らかにすることができなかったが，今後高温融体の粘性挙動を明らかにするためには，継続してこの原因を調べていく必要がある．また，ガラス化の指標となっている Angell プロットを測定した粘性率の温度変化から作成したところ，測定温度 T とガラス化温度 T_g の比 (T/T_g) を 0.4 以下にすることが困難であることがわかった．また，ガラス化するような融体の粘性は $0.1 \text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下の低粘性に達するのじゃ困難であることも示した．この結果についても，今後さらに研究を継続しガラス化する液体の粘性の下限を明らかにしていく必要がある．

<引用文献>

- [1] C. A. Angell, Science, 267 (1995)1924-1935.
- [2] H. Lamb: Hydrodynamics 6th ed, Cambridge University Press., (1932)
- [3] M. J. Assael, K.E Kakosimos, R.M.Banish, J.Brillo, I.Egry, R.Brooks,P.N.Quested, A. Nagashima, Y.Sato, W.A.Wakeham, J. Phys.and Chem. Ref. Data 35 (2006) 285-300.
- [4] M. Hirai, ISIJ Int., 33 (1993) 251-258.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 庄司 衛太, 高橋 龍司, 伊藤 那央人, 久保 正樹, 塚田 隆夫, 渡邊 匡人	4. 巻 36
2. 論文標題 ISS での複合液滴振動法による溶融スラグ / 溶融鉄界面張力測定条件の数値的評価	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Int. J. Microgravity Sci. Appl.	6. 最初と最後の頁 360207-1~7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.15011//jasma.36.360207	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Dimitrios SIAFAKAS, Taishi MATSUSHITA, Shinya HAKAMADA, Kenta ONODERA, Florian KARGL, Anders E. W. JARFORS and Masahito WATANABE	4. 巻 35
2. 論文標題 Measurement of Viscosity of SiO ₂ -CaO-Al ₂ O ₃ Slag in Wide Temperature Range by Aerodynamic Levitation and Rotating Bob Methods and Sources of Systematic Error	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Int. J. Microgravity Sci. Appl.	6. 最初と最後の頁 350204-1~8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.15011//jasma.35.350204	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Siafakas Dimitrios, Matsushita Taishi, Jarfors Anders Eric Wollmar, Hakamada Shinya, Watanabe Masahito	4. 巻 58
2. 論文標題 Viscosity of SiO ₂ -CaO-Al ₂ O ₃ Slag with Low Silica -Influence of CaO/Al ₂ O ₃ , SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Ratio	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 2180~2185
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-381	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件/うち国際学会 9件）

1. 発表者名 Masahito Watanabe, Hiromichi Hasome, Airi Nakamura, Kosuke Uchida, Seijiro Taguchi
2. 発表標題 Observation of Interfacial Phenomena between Iron Melt and Molten Oxides under Microgravity
3. 学会等名 69th International Astronautical Congress (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masahito Watanabe, Kousuke Uchida, Hiromichi Hasome, Shinya Hakamada, Airi Nakamura, Florian Kargl, Taishi Matsushita
2. 発表標題 Thermophysical Property Measurement using Levitation Technique under Microgravity and on Ground
3. 学会等名 69th International Astronautical Congress (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masahito Watanabe, S and Shinya Hakamada, Dimitrios Sifakas and Taishi Matsushita
2. 発表標題 Wide Temperature Range Measurements of Molten Oxide Viscosity Using a Levitation Technique and Rotating Bob Method for Understanding the Glass Transition from the Viewpoint of Fragility
3. 学会等名 20th Symposium on Thermophysical Properties (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masahito Watanabe
2. 発表標題 Measurement of Interfacial Tension and Thermophysical Properties of Molten Steel and Oxides
3. 学会等名 20th Symposium on Thermophysical Properties (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kosuke Uchida, Shinya Hakamada and Masahito Watanabe
2. 発表標題 Measurement of Thermophysical Properties of High Temperature Liquid Metals and Alloys by Aerodynamic Levitation Combined with a Surface Oscillation Excitation System
3. 学会等名 20th Symposium on Thermophysical Properties (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masahito Watanabe
2. 発表標題 Measurement of Interfacial Tension between Iron Melt and Molten Oxide under Microgravity using Electrostatic Levitation Furnace (ELF) in ISS
3. 学会等名 12th Asian Microgravity Symposium - 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masahito Watanabe
2. 発表標題 Temperature Dependence of High-Temperature Liquids Viscosity Measured by Levitation Technique
3. 学会等名 12th Asian Microgravity Symposium - 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiromichi Hasome, Kousuke Uchida, Masahito Watanabe, Masakatsu Tsubota, Takehiko Ishikawa, Haruka Tamaru, Chiro Koyama, Hirohisa Oda, Hideki Saruwatari, Yasuhiro Nakamura
2. 発表標題 Thermophysical Properties Measurements of Molten Oxides by Electrostatic Levitation Furnace in ISS
3. 学会等名 12th Asian Microgravity Symposium - 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kosuke Uchida, Shinya Hakamada and Masahito Watanabe
2. 発表標題 Measurement of Thermophysical Properties of High Temperature Liquid Metals and Alloys by Aerodynamic Levitation with Surface Oscillation Excitation System
3. 学会等名 12th Asian Microgravity Symposium - 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 M. Watanabe, S. Ozawa, H. Fukuyama, T. Hibiya, T. Tsukada	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Springer-Nature	5. 総ページ数 565
3. 書名 Metallurgy in Space	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	坪田 雅功 (Tsubota Masakatsu) (50626124)	北九州工業高等専門学校・一般科目・准教授 (57103)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
スウェーデン	Jonkoping University			
ドイツ	German Aerospace Center			