

静電浮遊法による超高温下における 熱物性測定

石川 毅彦*

1. はじめに

本稿で紹介する静電浮遊法は、帯電した試料と周囲に配置した電極間に生じるクーロン力を利用して試料を空間に固定する方法で、無容器プロセッシング法の一つである⁽¹⁾。静電浮遊法の原理や本法を用いた熱物性測定(密度、表面張力及び粘性係数)については、12年前の本誌(2006年7月号)に掲載してあるので、そちらをご覧ください。ここでは、その後測定技術が確立した放射率及び定圧熱容量の測定法と国際宇宙ステーションに搭載した静電浮遊炉を用いた熱物性計測実験について紹介する。

2. 放射率及び定圧熱容量の計測

定圧熱容量は、鋳造や半導体の結晶成長等の製造プロセスの高度化・最適化を目指した数値シミュレーションに必要な物性である。高温融体の定圧熱容量測定は、電磁浮遊法と落下法を組み合わせた測定⁽²⁾や、電磁浮遊法と周期カロリメトリーを組み合わせた方法⁽³⁾、パルス通電加熱による方法⁽⁴⁾が用いられている。

静電浮遊法では、これまで高真空環境で浮遊する試料からの熱の散逸が放射のみであることを利用して、定圧熱容量と全半球放射率との比が算出されていた⁽⁵⁾。図1に、静電浮遊炉で浮遊熔融した試料を融点以上の温度で保持した後に加熱レーザーを遮断して急冷した際の温度-時間曲線を示す。試料は放射によって熱を失いその温度が低下していく。融点以下の温度になるが容器がないため核発生が抑制され、過冷却液体状態となる。b点において核が発生すると、凝固潜熱により試料温度は上昇し(複熱現象)、凝固が終了するc点から

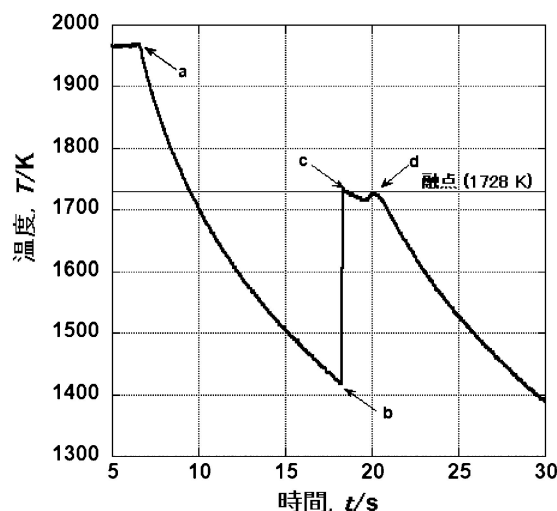


図1 浮遊試料急冷時の冷却曲線(時間-温度カーブ)。

d点の間、一定の温度(融点)を保つ。a点からb点までの液体状態において、試料の温度変化は放射による熱放出のみで決まるため、以下の式が成り立つ。

$$mC_p dT/dt = -\sigma_{SB}\epsilon_T A (T^4 - T_w^4) \quad (1)$$

ここで σ_{SB} はステファンボルツマン定数、 A は試料の表面積、 T は試料温度、 T_w はチャンバー壁の温度、 m は試料の質量、 C_p は定圧熱容量、 ϵ_T は試料の全半球放射率である。試料温度及びその時間微分(dT/dt)は図1の時間-温度のデータから得ることができる。また、試料表面積はほぼ真球状の試料の画像から求めることができる。式(1)で残る未知数は C_p と ϵ_T なので、 ϵ_T が測定できれば C_p が得られる。しかし、 ϵ_T を測定する方法が確立していなかったため、両者の比を報告するか、文献値の C_p もしくは ϵ_T を用いてもう一

* 国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所; 教授(〒305-8505 つくば市千現 2-1-1)

Thermophysical Property Measurements of High Temperature Melts Using Electrostatic Levitation Method; Takehiko Ishikawa (Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency, Tsukuba)

Keywords: electrostatic levitation, high temperature, density, surface tension, viscosity, heat capacity, ISS (International Space Station)

2019年6月17日受理[doi:10.2320/materia.58.637]

方の値を決めていた⁽⁶⁾。しかし、高温融体では文献値の入手が困難な場合が多く、独自に測定出来るのが望ましい。

開発した方法は、分光器を用いて浮遊試料の放射輝度を幅広い波長範囲で測定することにより ϵ_T を算出し、上述の急冷曲線の計算と組み合わせて定圧熱容量を求めるものである。図 2 に装置の構成図を示す⁽⁷⁾。静電浮遊炉の観察窓に複数の分光器を取り付けて試料からの発光強度を赤色から近赤外の波長領域(0.6~6 μm)で測定し、これを同温の黒体放射輝度と比較することにより、分光放射率を測定する。試料の放射輝度が低い 1 μm 以上の光はフーリエ赤外分光器に複数の検出器を取り付けて測定を行っている。図 3 は、金属ジルコニウム融体の融点(1855℃)における放射輝度測定結果と黒体の発光強度をプロットしたものである。黒体の放射輝度 I_B は、融点の値とプランクの式

$$I_B = \frac{2C_1}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(C_2/\lambda T) - 1} \tag{2}$$

(C_1 , C_2 はそれぞれ定数で $5.96 \times 10^{-17} \text{ Wm}^2\text{Sr}^{-1}$ 及び $1.44 \times 10^{-2} \text{ mK}$ で、 λ は光の波長)から算出できる。各波長における両者の強度比から分光放射率が得られる。また、それぞれの発光強度曲線と横軸が作る面積の比が全半球放射率に対応

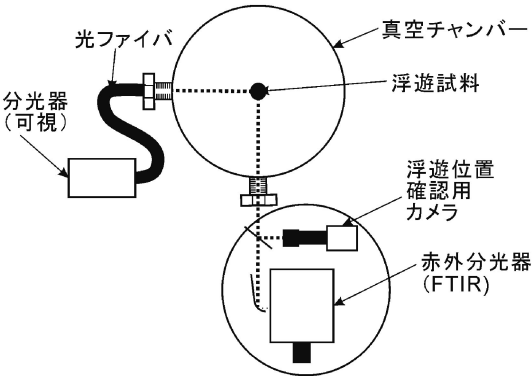


図 2 浮遊試料の放射率測定構成図.

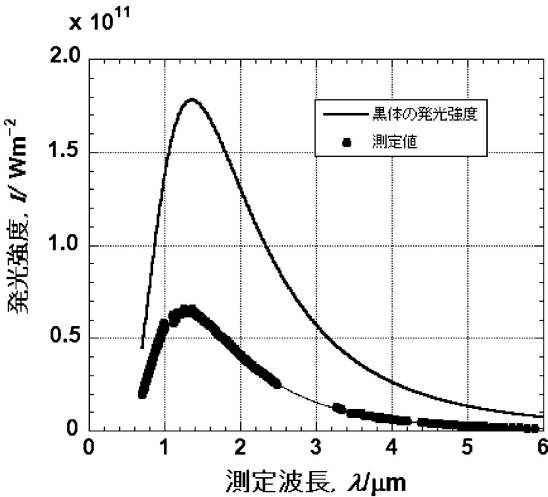


図 3 ジルコニウム融体の融点における放射輝度と同温度の黒体との比較.

する。表 1 に、これまでに測定した遷移金属元素 6 種の全半球放射率と定圧モル熱容量を示す⁽⁷⁾⁻⁽¹¹⁾。

現在の本測定法の難点は融点の値しか測定できないことで

元素	全半球放射率 ϵ_T	定圧モル熱容量, C_p (J/molK)	文 献
Ti	0.33	44.9 ± 2.0	本研究 (8)
		33.472	Kelley 他*
		45.5 ± 1.7	Treverton*
		47.009	Berezin*
		35.3 ± 1.765	Boboridis*
		49.925	Wilthan*
		42.67	Kang*
Ni	0.21	47.237	JANAF*
		39.9 ± 2.0	本研究 (9)
		38.49	Kubashewski*
		40.819	Pottlacher*
Zr	0.32	38.911	JANAF*
		40.9 ± 1.6	本研究 (7)
		40.7 ± 0.7	Bonnell*
		40.8 ± 0.9	Rulison*
		39.72	Paradis*
		41.84	JANAF*
		38.5	Korobenko*
Nb	0.29	32.8-44.7	Kats*
		42.4	Fink*
		45.274	Brunner*
		41.9	本研究 (10)
		43.294	Pottlacher*
		41.78	Kubashewski*
		40.60	Bonnell*
Rh	0.23	33.472	JANAF*
		41.8 ± 2.1	本研究 (9)
		46.102	Hüpf*
Pt	0.25	41.8	Jaeger*
		38.8 ± 3.5	本研究 (11)
		36.42	Margrave*
		36.29	Chaudhuri*
		39.0 ± 2.2	Arblaster*
		49	Gathers*
		41.34	Hixon*
		36.48	Wilthan*

* 詳細な文献情報はそれぞれ(8)-(11)を参照のこと.

ある。浮遊法では非接触で温度を測定するために、放射温度計を用いている。しかし、放射温度計が実際に測定しているのは試料からの発光強度で、測定波長における試料の放射率を仮定して温度に変換している。従って、温度を正確に決めるために放射率が予め決まっている必要がある。図2の復熱後の一定温度(c点~d点)から、放射温度計を用いて「融点」を知ることができるが、それ以外の温度においては厳密には試料が何℃なのか分からないのである。これを克服すべく、偏光を利用した放射率の直接測定⁽¹²⁾を機能に加えることを検討中である。これによって融点以外の温度の放射率や定圧熱容量が測定可能となることを期待している。

3. 国際宇宙ステーション搭載静電浮遊炉(ELF)を用いた高温融体熱物性計測

地上研究によって静電浮遊法の技術が確立される一方、その限界も明らかとなってきた。地上実験では、重力に拮抗するクーロン力を発生させるために鉛直方向の電極間には十数 kV/cm の高電場を印加している。この高電圧のため、電極間の放電が問題となる。パッシェンの法則によれば電極間放電を起こさない電場の最大値は電極間距離、雰囲気圧力及びそのガス種によって決まる。電極間隔 1 cm では 10^2 Pa 程度の低真空状態が一番低い値となる。数十 kV の電圧を印加するためには高真空もしくは 2~5 atm の加圧環境が必要である。アルゴンやヘリウム等の不活性ガスでは、加圧環境でも数 kV しか印加できないため、これらのガスでは地上では実験できない。従って地上では、酸化を嫌う金属・合金系は高真空環境で、それ以外は高真空もしくは空気や窒素の加圧環境で実験を行うこととなる。

高真空で問題となるのは、熔融試料の蒸発である。地上の静電浮遊法では数十 mg 程度の試料しか浮遊できないため、合金系の実験において蒸発による組成のずれは電磁浮遊(1 g 程度浮遊可能)に比較して大きな問題となる。

空気や窒素の加圧環境は、蒸発の問題が緩和されるため、酸化の問題がない酸化物等の実験に適している⁽¹³⁾。しかし、そもそも酸化物は試料が帯電しにくく、地上で浮遊溶融可能な試料は非常に限られている。

一方、国際宇宙ステーション内の微小重力環境では、重力が地上の一万分の一から百万分の一になるため、地上に比べて非常に小さな力で浮遊が可能となる。よって、印加する電場が非常に小さくできるので、不活性ガスを用いても放電の危険がなくなる。また、帯電量の少ない試料も浮遊が可能となる。つまり、地上では実施が困難な

- ・不活性ガス雰囲気下での合金系の実験
- ・帯電しにくい酸化物等の浮遊溶融実験

ができる。こうした微小重力環境のメリットに基づき、ISS (International Space Station, 国際宇宙ステーション) に搭載する ELF (Electrostatic Levitation Furnace, 静電浮遊炉) が開発された。

図4に ELF の外観を示す。ELF は、高さ 180 cm 幅 100

cm 程度のラック内に収納される。ELF 自体の大きさは高さ 60 cm 幅 90 cm 奥行 80 cm で、浮遊チャンバー、制御装置、加熱レーザー等全てをこの空間に搭載している。図5に、電極の構成を示す。宇宙ステーションでは地上のように強い重力方向が存在しないので、電極対は3方向にほぼ均等に配置している。また、観察用の窓を立体的に配置してチャンバーのサイズを極力小さくしている。加熱レーザーは、高効率かつ小型の半導体レーザー(波長 980 nm) を 4 台搭載し、4 方向から均等に加熱する。地上の装置同様に、密度、表面張力及び粘性係数を測定する機能を備えている。試料は実験後に地上に回収されるので、無容器プロセッシングを用いた新材料創製の実験も可能である。

ELF は 2016 年から ISS での運用が開始され、機能検証が進められている。微小重力空間では物体は「浮いている」ので浮遊は容易であろうと考えていたが、予想以上に難しく、微小重力に起因する課題が幾つも明らかとなった。しかし一つ一つ課題を解決して、現在では 2000℃ 以上の融点を持つ酸化物の浮遊溶融に成功している。図6に電極間で浮遊する

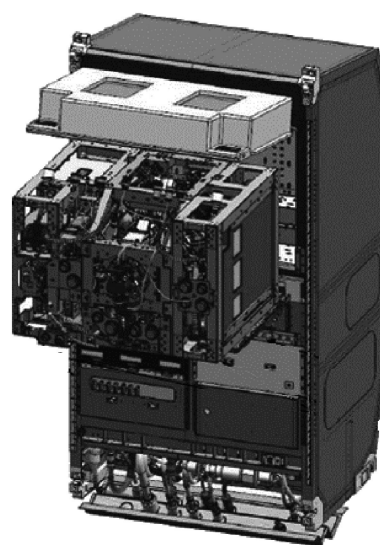


図4 国際宇宙ステーション搭載静電浮遊炉(ELF)の外観。

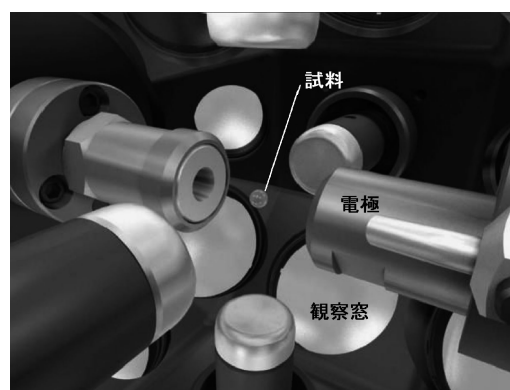


図5 ELF の電極構成。

をアルゴンガス雰囲気では浮遊溶解することに成功しており、地上ではできない不活性ガス環境下での浮遊が微小重力環境では可能になることを実証している。

文 献

静電浮遊法による高温融体熱物性計測について、前報(2006年)からの進捗をまとめた。地上の装置は技術開発のフェーズを終了して、実用材のデータを測定するフェーズにさしかかっている。宇宙に関しては、今後しばらくは装置の改良及び機能の検証を行うが、並行してユーザーから託された試料の熱物性計測も進める予定である。合金系では、過冷却状態を利用した準安定相の研究対象として、金属ガラス試料や準結晶試料の熱物性計測が期待されている。宇宙の装置と地上の装置、それぞれの特徴を活かして高温融体の熱物性データの取得を進めていく予定である。

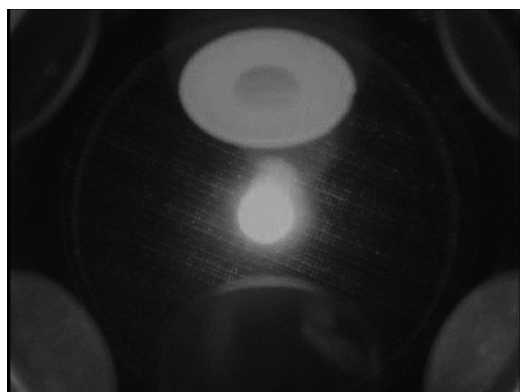


図6 ELF内で浮遊溶解する試料の様子.

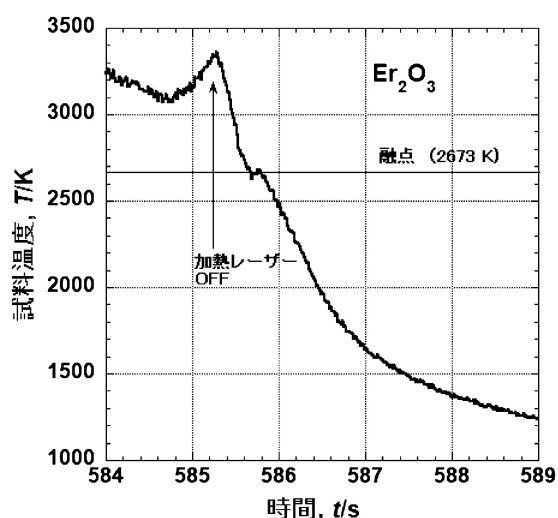


図7 酸化エルビウム試料急冷時の冷却曲線.

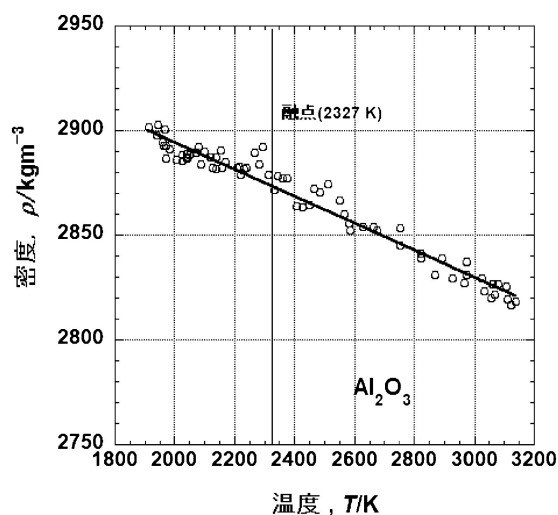


図8 酸化アルミニウム融体の密度測定結果.

文 献

- (1) W.-K. Rhim, S. K. Chung, D. Barber, K. F. Man, G. Gutt, A. Rulison and R. E. Spjut: *Rev. Sci. Instrum.*, **64**(1993), 2961–2970.
- (2) J. A. Treverton and J. L. Margave: *J. Chem. Thermodynamics*, **3**(1971), 473–481.
- (3) H. Kobatake, H. Fukuyama, T. Tsukada and S. Awaji: *Meas. Sci. Technol.*, **21**(2010), 025901.
- (4) G. Pottlacher and H. Jäger: *Int. J. Thermophysics*, **11**(1990), 719–729.
- (5) A. J. Rulison and W.-K. Rhim: *Rev. Sci. Instrum.*, **65**(1994), 695–700.
- (6) P.-F. Paradis and W.-K. Rhim: *J. Chem. Thermodynamics*, **32**(2000), 123–133.
- (7) T. Ishikawa, Y. Ito, J. T. Okada, P.-F. Paradis, Y. Watanabe and T. Masaki: *Meas. Sci. Technol.*, **23**(2012), 125602.
- (8) T. Ishikawa, C. Koyama, Y. Nakata, Y. Watanabe and P.-F. Paradis: *J. Chem. Thermodynamics*, **131**(2019), 557–562.
- (9) T. Ishikawa, J. T. Okada, P.-F. Paradis and Y. Watanabe: *J. Chem. Thermodynamics*, **103**(2016), 107–114.
- (10) K. Sakata, Y. Watanabe, J. T. Okada, M. V. Kumar, P.-F. Paradis and T. Ishikawa: *J. Chem. Thermodynamics*, **91**(2015), 116–120.
- (11) T. Ishikawa, J. T. Okada, P.-F. Paradis and Y. Watanabe: *J. Chem. Thermodynamics*, **112**(2017), 7–12.
- (12) G. Pottlacher, K. Boboridis, C. Cagran, T. Hupf, A. Seifert and B. Wilthan: *AIP Conf. Proc.*, **1552**(2013), 704–709.
- (13) P.-F. Paradis, T. Ishikawa and S. Yoda: *Rev. Sci. Instrum.*, **72**(2001), 2811–2815.
- (14) H. Tamaru, C. Koyama, H. Saruwatari, Y. Nakamura, T. Ishikawa and T. Takada: *Micrograv. Sci. Technol.*, **30**(2018), 643–651.



石川毅彦

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1987年 東京大学大学院工学系研究科修士課程修了
1987年4月- 宇宙開発事業団
2002年 東京工業大学大学院総合理工学研究科博士課程修了(工学博士)
2003年10月 組織統合により宇宙航空研究開発機構
宇宙科学研究本部准教授
2010年4月- 現職
専門分野：機械工学(計測制御)

◎宇宙での実験を目指して20年，静電浮遊の無容器
プロセッシングの技術研究を進めてきました．よう
やく々念願が叶い，国際宇宙ステーションでの実
験が始まりました．