

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：82645

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21360104

研究課題名（和文） 加圧式静電浮遊法による高融点酸化物融体の熱物性計測システムの構築

研究課題名（英文） Development of Thermophysical property measurements system for high temperature oxide melts by a pressurized electrostatic levitator

研究代表者

石川 毅彦（ISHIKAWA TAKEHIKO）

独立行政法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・教授

研究者番号：00371138

研究成果の概要（和文）：

本研究は、高真空静電浮遊炉を用いた高温融体熱物性計測システムを加圧ガス環境下へ拡張し、高温酸化物融体の計測システムを構築するものである。10気圧の加圧型浮遊炉を開発し、酸化物融体の安定浮遊及び熱物性測定を試みた。高温試料周囲のガスが試料位置検出に影響を与えることや、試料の帯電特性が温度上昇に伴って変化するなど新たな知見が得られた。最終目標のジルコニア融体の熱物性計測には至っていないが、今後継続して研究を進めていく。

研究成果の概要（英文）：

The aim of this research is to establish a thermophysical property measurement system for high temperature oxide melts using an electrostatic levitation method. An electrostatic levitator has been developed which can be pressurized up to 10 atmosphere. Then, trials were made to levitate and melt oxide samples with it. Several issues including position sensing problem due to the high pressure gas around the sample and the fracturation of surface charge on the oxide samples made the stable levitation difficult. Thermophysical properties of  $ZrO_2$ , the final goal of this research has not been completed yet. We will continue this research to the goal.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2010年度	6,700,000	2,010,000	8,710,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
総計	13,000,000	3,900,000	16,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：熱物性・高温融体

## 1. 研究開始当初の背景

casting, soldering, casting, or even from the liquid phase of the crystal growth, many manufacturing processes are modeled by numerical simulation, and the parameters of the simulation are determined by the efficiency of the simulation. The practical application of the simulation is being studied in recent years. In order to perform accurate simulation,

it is important to use accurate thermophysical data of the melt. However, for high melting point materials, it is difficult to measure thermophysical properties because of the lack of appropriate sample holding containers. In this study, the development of the measurement method using the electrostatic levitation method and the electrostatic levitation method is being studied. The electrostatic levitation method is,

器を用いることなく試料を溶融保持するので、試料と保持容器の反応による不純物の混入がない。クリーンな状態で試料を溶かすことができるので、正確な熱物性測定が可能となる。

本研究で利用する静電浮遊法は、帯電させた試料と周囲の電極間に働くクーロン力を利用して試料を浮遊させる方法である。帯電すれば金属、絶縁体を問わずあらゆる試料を浮遊させることができる点が、浮遊試料が金属に限定される電磁浮遊法と比べた利点である。さらに、音波や電磁力を使用する方法に比べて試料に加わる擾乱が最も少なく、浮遊溶融試料がほぼ真球の形状になるなど熱物性計測に優れた特徴を持つ。

しかし、試料を安定して浮遊させるために高速のフィードバック位置制御が必要となる等技術的な課題が多く、実用化が進んでいなかった。申請者らは、国際宇宙ステーション用実験装置として静電浮遊炉の技術開発を進め、高真空環境下で金属の中で最高の融点を持つタングステン（融点約 3420°C）を安定して浮遊溶融させることに成功した。さらに、熱物性値（密度、表面張力、粘性係数）を非接触で測定する技術を確認し、多くの高融点金属融体の熱物性値測定に成功した。特に 2,000°C 以上の融点を持つ金属融体の粘性係数測定はこれまでにほとんど例がなく、申請者らが初めて測定に成功したものが多い。

一方で、現在の静電浮遊法の弱点も明らかとなった。すなわち、高真空環境下では試料蒸発の影響が顕著になる。このため合金系においては、試料の組成がずれてしまう現象、酸化物では酸素が抜けてしまう現象が観察され、測定を困難にしている。ZrO<sub>2</sub> 融体の測定にも挑戦したが、融点直下の温度において蒸気圧が急激に増加して試料が昇華してしまうために、液体状態を得ることが困難であることが判明した。

## 2. 研究の目的

試料の蒸発を抑制するためには、ガス雰囲気での実験が有効である。しかし、静電浮遊法は浮遊のために高電場（数十 kV/cm）を必要とし、パッシェンの法則のとおり、数 Torr ~ 1 気圧程度の圧力下ではこうした高電場を維持することができない。放電を防ぎ高電場を維持するためには、数気圧以上の加圧ガス雰囲気の利用が有効である。そこで、本研究では加圧ガス環境下における静電浮遊技術の構築を目的とする（加圧型静電浮遊炉の開発）。次に、申請者らが既に構築した高真空雰囲気用の密度・表面張力及び粘性係数の測定システムを加圧型静電浮遊炉に適用す

る。

これにより、試料蒸発の問題をクリアしこれまで測定が困難であった高温酸化物融体の熱物性を計測することが可能となる。さらに、酸化物融体のみならず、窒化物、ホウ化物、フッ化物など、これまで測定が不可能であった高温融体の熱物性測定の可能性が広がる。

## 3. 研究の方法

### (1) 加圧型静電浮遊炉の開発

図-1 に静電浮遊炉の概要を示す。最高使

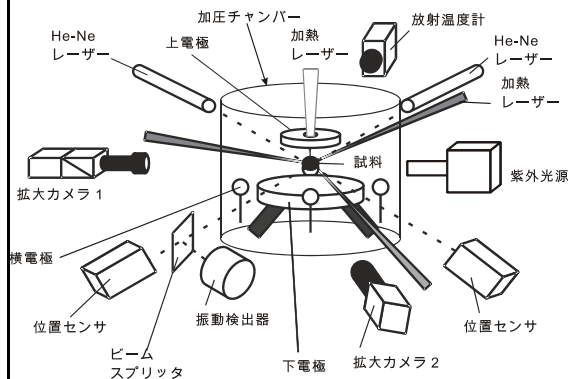


図-1 静電浮遊炉の構成

用圧力を 10 気圧として設計し、図に示す光学観察用に多数の光学窓を配置する。高压容器用として厚さ 10mm の合成石英 (BK7) 製の光学窓を使用する。試料の位置検出は、直交する 2 台の He-Ne レーザー及びポジションセンサで行い、計測された位置情報をコンピューターに取り込む。コンピューターでは PID 制御演算を行い、試料周囲に配置した電極の電圧値を算出する。この電圧値を高速高压アンプで増幅し各電極に印加する。

電極の詳細を図-2 に示す。電極は鉛直方向上下に円板電極を配置する平行平板型を採用する。ただし、水平方向の位置安定性を向上させるために、上電極は下電極より小径とする。また、下電極の周囲に小さな水平電極を 4 個配置し水平方向の位置制御を行う。下電極にガスノズル組み込み、帯電し難い試料を浮遊させる際に、静電浮遊とガス浮遊の併用を可能にする。試料の加熱は、加熱レーザー（炭酸ガスレーザー）を用いる。試料の温度均一性を向上させるため、4 方向（水平 3 方向 + 上方向）から加熱レーザーを照射する。このため、上電極中央にレーザーを透過させるための穴を開ける。温度測定は放射温度計を用いる。

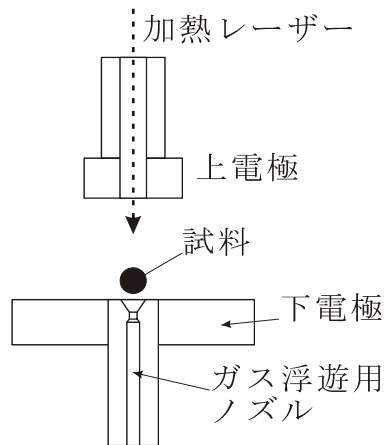


図-2 電極の詳細

### (2) 標準試料の熱物性測定

開発した加圧型静電浮遊炉を用いて、酸化物試料の浮遊溶融・熱物性計測を行う。対象試料として、熱物性データが存在するアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を用いる。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は、高真空環境でも浮遊溶融が可能な数少ない酸化物試料であり、密度、表面張力及び粘性係数の測定が行われている。一方、これまでの予備実験 (3気圧空気下での静電浮遊実験) では、浮遊溶融に成功していない。本研究では、より高圧環境での実験及び雰囲気ガスを変えた実験を行って、ガス環境下での  $\text{Al}_2\text{O}_3$  試料の浮遊用を達成するとともに、熱物性計測を行って取得データを文献値及び高真空下での測定結果と比較することにより計測システムの妥当性を評価する。

### (3) 酸化物融体の熱物性測定

これまでに測定例のないジルコニア等の熱物性計測を行う。

## 4. 研究成果

### (1) 加圧型静電浮遊炉の製作

加圧型静電浮遊炉の設計及び製作を行った。図-3 に静電浮遊炉チャンバーを示す。10気圧まで対応するため、チャンパー壁や蓋、光学観察窓を厚くしている。また、万一の気

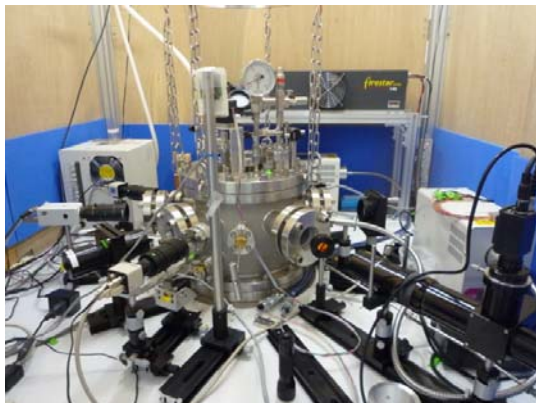


図-3 製作した加圧型静電浮遊炉

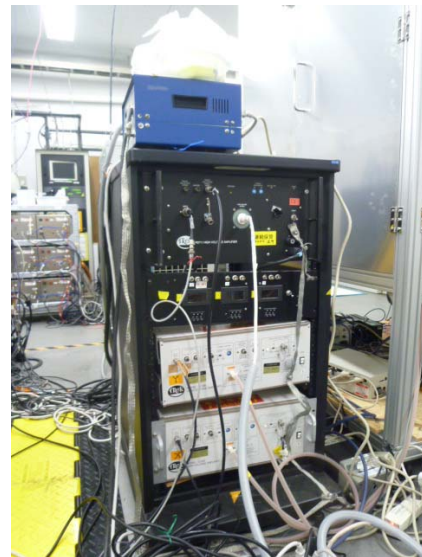


図-4 位置制御用高電圧アンプ



図-5 位置制御用 PC およびソフトウェア

体放出時に備えてチャンパー周囲を扉で囲い、飛散物による多くの機器の損傷や人体への危険を回避する構造としている。

図-4、5に制御機器を示す。高電圧アンプは、試料の帯電極性に応じて変更できるように、 $\pm 20\text{KV}$  のものを鉛直方向に採用した。また、放電発生時に備えて緊急遮断装置を設けた。PID制御を行うPCは、従来のMacintoshベースのものからWindowsベースに変更し、C言語を用いてプログラムを作成した。

開発当初、試料の位置検出は図-1の通り、平行なHe-Neレーザー光で試料の影をPSDに投影することによって行う事としていた。この方法は、高真空の静電浮遊炉で実績のある方法であった。しかし加圧状態で試料を加熱すると、試料周囲の気体の温度が上昇して屈折率に変化が生じることから、He-Neレーザー光が曲げられてしまい正しく試料位置検出が行えないことが明らかとなった。このため、位置検出系の設計変更を行った。即ち、試料をセンサーに投影するのではなく、カメラにより試料を撮像することによって位置検出を行うこととした。このため、センサー



は PSD から 2 次元検出器 (IVS) に変更する

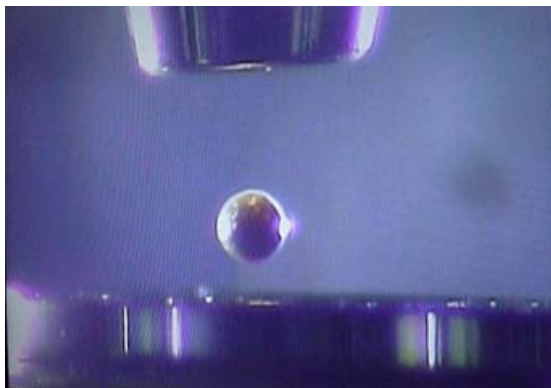


図-6 浮遊試料の様子

とともに、He-Ne レーザーを紫外光に変更した。2次元検出器の前には紫外光透過フィルターを配置して、試料からの発光の影響を受けず、良好な試料—背景のコントラストが得られる光学系を構築した。これにより、試料周囲のガスの影響を最小限にした位置検出系が確立できた。

#### (2) 酸化物試料の浮遊溶融

開発した静電浮遊炉を用いて、アルミナの浮遊溶融を試みた。図-6 に常温で浮遊後、レーザーで加熱中のアルミナ試料を示す。試料は 200-300°C 程度までは順調に浮遊するが、これ以上高温になると表面の電荷を喪失して落下した。

次に、ガスノズル上で予備加熱して試料を高温 (700°C 程度) にした状態で上電極にマイナス電圧をかけ、浮遊の開始を試みた。電場を印加すると試料はノズルに付着して、浮遊させる事はできなかった。そこで上電極の極性を変え、プラス電圧を印加してみた。すると試料は浮遊出来、このまま 1000-1200°C 程度まで温度を上げることが出来た。しかし、これ以上の温度になると、試料は電荷を失って落下した。

以上をまとめると、アルミナの表面電荷は、以下のような変化を取ることが考えられる。

- ・ 常温でプラスに帯電させた試料は、2-300°C 程度でプラス電荷を失う。
- ・ 700°C 程度ではアルミナ試料はマイナスに帯電する傾向がある。(上電極はプラス電圧を印加した時に浮上することから。)
- ・ 1200°C 程度の温度では熱電子の放出が始まることから、試料表面はプラスに帯電 (マイナスは減る)

このように帯電の極性が変わることから試料の浮遊が非常に困難であることが明らかとなった。また、CaAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等、他の試料で同様の実験を行った結果、同様の傾向を示した。

真空中では、アルミナは予備加熱により容易に浮遊溶融させることができる。(この場合、試料はプラスに帯電。) 加圧ガス環境が

試料の帯電特性を変化させていると考え、ガ

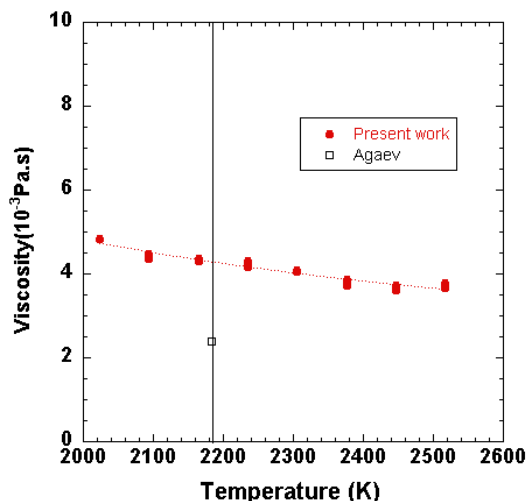


図-7 溶融バナジウムの粘性係数

ス種を変更して同様の実験を試みた。アルゴン、酸素、乾燥空気、窒素、何れにおいても程度の差はあるものの同様の帯電傾向が見られた。

このように、標準試料の浮遊溶融及び熱物性測定に手間取っているため、最終目標であるジルコニアの熱物性計測に至っていない。しかしながら、今後の酸化物融体浮遊に向けた有用な知見が得られている。

#### (3) 熱物性測定機能の検証

上述のとおり、酸化物試料の浮遊溶融が滞っていたため、構築した熱物性測定機能の検証を真空チャンバー及び金属試料を使って行った。図-7 にバナジウム試料の粘性係数測定結果を示す。硼素や希土類元素 (ガドリニウム及びセリウム) でも良好な測定結果が得られている。

#### (4) 今後の展望

継続して酸化物試料の浮遊溶融を試みる。ガスジェットノズルでの予備加熱温度をより高くし、熱電子放出によるプラスへの帯電が顕著になる温度まで加熱出来るよう、ノズルの改良を行う。また、帯電特性 (極性) が温度によって変化するのは興味深い減少であると同時に、宇宙ステーションを用いた実験においては解決すべき課題であるため、そのメカニズムについて継続して研究していく予定である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- (1) T. Ishikawa, P.-F. Paradis, J. T. Okada, Y. Watanabe, Viscosity measurements of molten refractory metals using an electro-static levitator, Measurement

- Science and Technology, 査読有, Vol. 23, 2012, DOI:10.1088/0957-0233/23/2/025305
- (2) T. Ishikawa, J.T. Okada, P.-F. Paradis, Y. Watanabe, Thermophysical Property Measurements of High Temperature Melts Using an Electrostatic Levitation Method, Japan Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 50, 2011, 11RD03, DOI:10.1143
- (3) J. T. Okada, T. Ishikawa, Y. Watanabe, P.-F. Paradis, K. Kimura, Viscosity of liquid boron, Physical Review, 査読有, B81, 2010, 140201(R), DOI:10.1103
- (4) T. Ishikawa, J.T. Okada, P.-F. Paradis, Y. Watanabe, Thermophysical Property Measurements of Liquid Gadolinium by Containerless Methods, International Journal of Thermophys, 査読有, Vol. 31, 2010, 388-398, DOI:10.1007/s10765-010-0721-0
- (5) J. T. Okada, T. Ishikawa, Y. Watanabe, P.-F. Paradis, Surface tension and viscosity of molten vanadium measured with an electrostatic levitation furnace, Journal of Chemical Thermodynamics, 査読有, Vol 42, 2010, 856-859, DOI:10.1016/j.jct.2010.02.008
- (6) O. Haruyama, Y. Nakayama, R. Wada, H. Tokunaga, J. Okada, T. Ishikawa, Y. Yokoyama, Volume and enthalpy relaxation in  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  bulk metallic glass, Acta Materialia, 査読有, Vol. 58, 2010, 1829-1836, DOI: 10.1016/j.actamat.2009.11.025
- (7) J. Li, T. Ishikawa, J. T. Okada, Y. Watanabe, J. Yu, S. Yoda, Z. Yuan, Noncontact thermophysical property measurement of liquid cerium by electrostatic levitation, Journal of Materials Research, 査読有, Vol. 24, 2009, 2449-2452, DOI:10.1557/JMR.2009.0278

[学会発表] (計 5 件)

- (1) 岡田純平、石川毅彦、P.-F.Paradis、七尾進、高温酸化物融体の熱物性測定を目的とした加圧型静電浮遊溶解装置の開発、金属学会 2011 年秋期講演大会 2011.11.7 沖縄
- (2) T. Ishikawa, P.-F. Paradis, J. Okada, Y. Watanabe Viscosity measurements of molten refractory metals using an electrostatic levitator, 19<sup>th</sup> European Conference on Thermophysical Properties, 2011. 8. 30, テッサロニキ

(ギリシャ)

- (3) T. Ishikawa, J. T. Okada, P.-F. Paradis, Y. Watanabe, Thermophysical property measurements of high temperature melts using an electrostatic levitation method<sup>2nd</sup> International symposium on thermal design and thermophysical property for electronics and energy, 2010. 12. 16 産業技術総合研究所 (筑波)
- (4) 石川毅彦、岡田純平、P.-F. Paradis、渡邊勇基、静電浮遊法による高温融体の熱物性測定、第 31 回日本熱物性シンポジウム、2010. 11. 17、九州大学 (福岡)
- (5) 石川毅彦、岡田純平、渡邊勇基、静電浮遊法における熱物性測定の今後、第 30 回日本熱物性シンポジウム、2009. 10. 29、米沢

[その他]

ホームページ等

<http://www.isas.jaxa.jp/home/iss/lab/isshikawa/index.htm>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石川 毅彦 (ISHIKAWA TAKEHIKO)  
独立行政法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・教授  
研究者番号：00371138

### (2) 研究分担者

岡田 純平 (OKADA JUNPEI)  
独立行政法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・助教  
研究者番号：90373282

依田 真一 (YODA SHIN'ICHI)  
独立行政法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・教授  
研究者番号：00344276

### (3) 連携研究者

なし