

令和 4 年 5 月 25 日現在

機関番号：82645

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04002

研究課題名(和文) 静電浮遊法を利用した高温融体の定圧比熱温度依存性の計測

研究課題名(英文) Measurement of temperature dependence of heat capacity on high temperature melts using an electrostatic levitation method

研究代表者

石川 毅彦 (Ishikawa, Takehiko)

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

研究者番号：00371138

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、静電浮遊炉内に浮遊溶解する直径2mm程度の高温融体(球状)にレーザーを当て、反射光の偏光情報から試料の輻射率を算出する方法を確立する。既設の定圧比熱測定法等を組み合わせ、幅広い温度範囲での測定が可能となる。薄膜技術の進展に伴って安価なエリプソメータ(偏光計)が入手可能となり、これを用いて技術確立を進めた。偏光による輻射率計測は原理的に平板状の試料でレーザーが反射し、強い反射光が偏光計に入射することを前提としている。直径2mmの試料では、この前提が成り立たず、地上静電浮遊炉での計測は困難なことが明らかとなった。今後、試料回転による扁平形状を利用した計測の検討を進める。

研究成果の学術的意義や社会的意義

鉄など融点の高い金属について、液体状態の物性値は鋳造など融体を用いた製造プロセスの高度化に必要です。しかし、高温で容器と反応する等の問題で測定が困難です。試料を浮遊させる無容器法によってこの問題が解決され、密度など多くの物性値が測定可能になりました。比熱も工業的・学術的に重要な物性値で、本研究ではその温度依存性の測定に挑戦しています。

研究成果の概要(英文)：This research tries to establish a method to measure the emissivity of electrostatically levitated sample with polarimetry over wide temperature ranges. By combining this technique with the heat capacity measurement technique, temperature dependence of heat capacity can be obtained. A commercial polarimeter used to measure thin film thickness was combined with electrostatic levitators to validate the method. Since the levitated sample is too small (2 mm in diameter) and its curvature was too steep to reflect the incident laser properly, good SN could not be obtained at the polarimeter. One possible solution is to rotate the sample and get oblate shape, and this will be perused.

研究分野：熱工学

キーワード：無容器プロセッシング 高温融体 熱物性計測 定圧比熱 輻射率 偏光計測

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

鑄造、溶接、溶射など、熔融状態を伴う製造プロセスはこれまでトライアルアンドエラーによって最適条件の抽出が行われてきた。近年、生産性の向上を目指して数値シミュレーションを用いる方法が実用化されつつある。数値シミュレーションの精度向上には、基礎データである熱物性値の精度が重要であり、金属・合金等の融体(高温融体)熱物性データの拡充が望まれている。

高温融体の熱物性測定は、従来容器を用いた方法で行われてきた。しかし、1,000°Cを越える高温では容器と試料との反応が問題となり、測定が非常に困難である。1990年代から浮遊を利用した熱物性測定技術が進展し、容器を用いることなく様々な熱物性データが取得されている。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。申請者らは、この方法の技術開発を進め、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、多くの金属・合金融体の密度・表面張力及び粘性係数を広い温度範囲で測定してきている。この方法では容器が不要のため消耗品も少なく、少量の試料で比較的簡便に熱物性データが取得可能であるため、測定依頼も多く、また他の熱物性データを取得する技術開発も望まれている。その一つが定圧比熱である。

定圧比熱はエンタルピーなど熱力学的状態量の算出や、上述の製造プロセスのシミュレーションには欠かせない熱物性値である。比熱やその温度依存性は、統計力学によって研究され、その発展に寄与してきた。気体の比熱は理想気体の分子運動で説明され、一定の値を取る。また固体の比熱は、低温ではその温度変化はデバイ模型、アインシュタイン模型と良く一致し、常温では一定となること(デュロン・プティの法則)が良く知られている。一方、液体の比熱の温度依存性は、単純なアルカリ金属においても複雑な温度依存性を示す。この比熱の温度依存性を固体や気体同様に原子・電子の視点から統一的に説明することは、学術的に興味深い課題である。

更に、金属元素の大半はより複雑な遷移金属であるが、それらの定圧比熱は先に述べた容器に起因する問題から測定が非常に難しく、融点での値すら精度良く求められていない。温度依存性のデータはほとんど見当たらず、液体状態では「一定の値」として扱われているのが実情である。

以上のことから、高温金属融体の定圧比熱について、その温度依存性を高精度に測定してそのデータ蓄積を行うことは、工業的には製造プロセスの数値シミュレーションの精度向上、学術的には遷移金属を含めた金属液体の比熱に関する液体論の構築の双方に寄与する。

これまでの技術開発により、静電浮遊法を用いて融点における定圧比熱の値は測定可能となっている。図1は、高真空環境で浮遊溶融している試料を加熱源(加熱レーザー)を遮断して急冷した際の温度-時間変化である。点aからbの液体状態において試料からの熱の散逸は輻射のみで行われるため、試料の定圧比熱( $C_p$ )は以下の式により算出できる。

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

ここで $\epsilon_T$ は全半球輻射率、 $\sigma_{SB}$ ステファンボルツマン定数、 $m$ 試料質量、 $A$ 試料表面積、 $T$ 試料温度、 $T_w$ はチャンバー温度である。 $\epsilon_T$ の値を(温度依存性を含めて)正確に把握できれば、図1の冷却曲線のデータを用いて定圧比熱の温度依存性を算出することができる。

筆者は、分光器を静電浮遊炉に付加して融点における試料の発光強度を広い波長範囲で測定し、黒体の発光強度と比較して融点における $\epsilon_T$ を求める方法を確認している。これにより融点における定圧比熱を得ることが可能となっている。

しかし以下の理由により、この方法は融点以外の温度には適用できないこと、融点以外に拡張するためには輻射率をダイレクトに計測する必要があることが明らかとなった。即ち、Planckの式から試料の温度・輻射率及び発光強度を決めるには、何れか2つを測定する必要がある。ところが、放射温度計、分光器は共に試料からの発光強度と言う同じものを測定しているため、融点のように温度が既知の点以外では温度もしくは輻射率を決めることが出来ないのである。

そこで本研究では、輻射率を光学的に直接測定するエリプソメトリーに着目し、これを静電浮遊炉に導入することとした。偏光(エリプソメトリー)を利用して、溶融試料の輻射率を求める試みは、パルス通電加熱法においてリボン状の試料を対象とした測定が行われ、多数の報告がなされている。一方、球状の浮遊試料に対しては、電磁浮遊法と組み合わせたものが1990年代に報告<sup>2)</sup>されて以降、途絶えている。これは(電磁浮遊法における)試料表面の振動に伴うSN

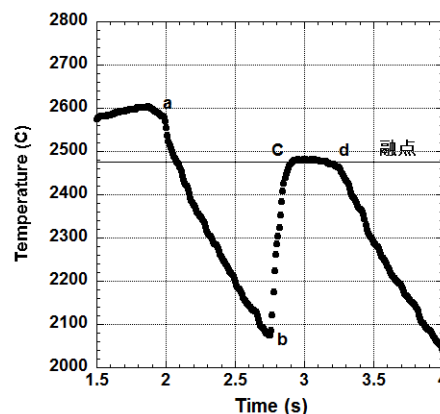


図1 高融点金属(ニオブ)融体の急冷曲線(時間-温度)

悪さに加えて、当時エリプソメータが非常に高価であったことが研究途絶の原因と考えられる。近年、膜圧測定用のエリプソメータが普及して価格が以前の 1/10 程度となり、各種の浮遊法にエリプソメータを付加する環境が整ってきている。

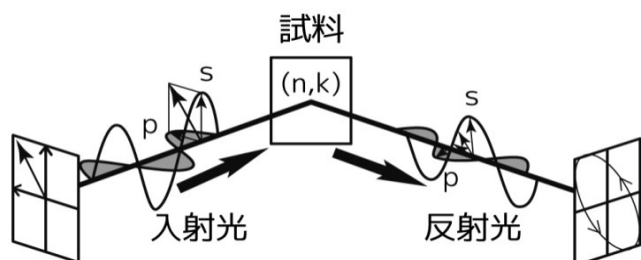


図2 エリプソメトリーによる輻射率測定原理[2]

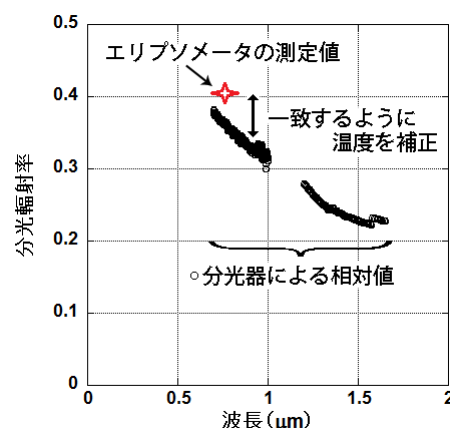


図3 エリプソメータの絶対値測定に基づく分光器測定データの補正

## 2. 研究の目的

本研究では、静電浮遊装置にエリプソメータを付加し、偏光計測を用いて浮遊試料の輻射率を測定する技術確立を試みる。図2にエリプソメータによる輻射率測定原理を示す<sup>3)</sup>。特定の波長のレーザー光を試料に照射し、試料で反射させる。エリプソメータは反射したレーザー光の p,s 偏光成分の位相差及び振幅比を測定し、試料の消衰係数及び屈折率を求め、最終的に輻射率を算出する。エリプソメータによって得られる輻射率は特定の波長の値に限られるが、分光器によって測定される広範囲の(相対的)輻射率測定データを組み合わせることにより、広い波長範囲の輻射率の絶対値を幅広い温度で決定することが可能となる(図3)。

研究の最終目標を図4に示す。現在使用している高真空静電浮遊炉(図4左)の光学観察窓にエリプソメータを組み込み、分光器とエリプソメータの同時測定を可能とするものである(図4右)。

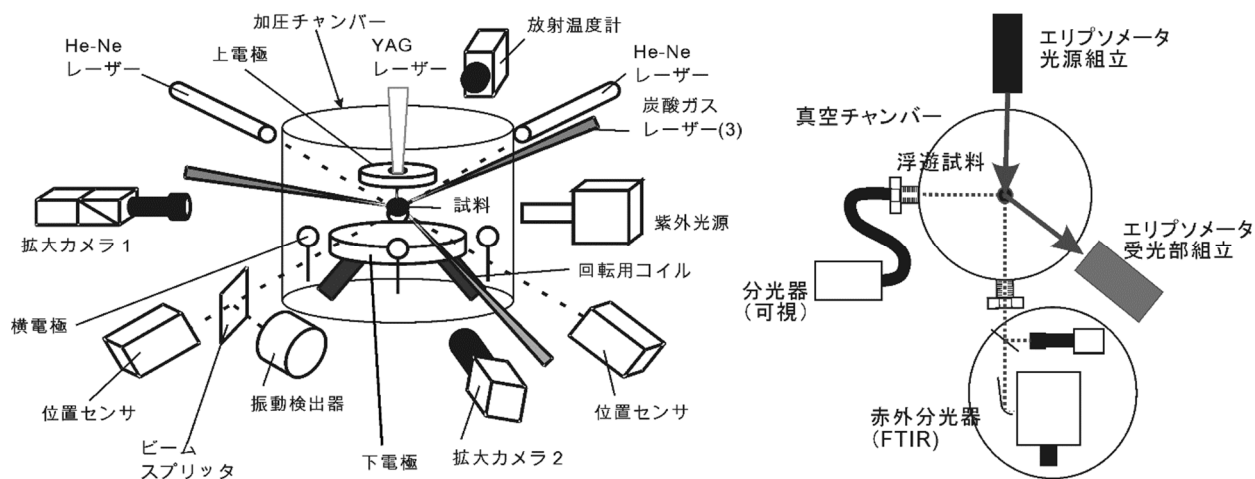


図4 静電浮遊炉の光学系概要とエリプソメータとエリプソメータ組み込み図

## 3. 研究の方法

研究は、以下の3フェーズで実施することとした。

### (1) エリプソメータを用いた輻射率測定系の確立

膜圧測定用のエリプソメータを調達する。偏光情報から輻射率をリアルタイムで算出するソフトウェアを開発する。金やアルミプレート等、輻射率が既知の平板を対象として、偏光計測データから輻射率の算出を行って、測定系の検証を行う。

### (2) エリプソメータによる静電浮遊試料の輻射率測定技術の確立

図4の高真空静電浮遊炉に取り付ける前に、簡易な静電浮遊装置を製作し、これにエリプソメータを取り付けて、常温で浮遊試料(直径2mmのステンレス球等)の輻射率計測を行って、技術課題の抽出を行う。

### (3) 高温融体の輻射率測定

(2)で抽出された技術課題を解決後、エリプソメータを図4に示す高真空静電浮遊炉に取り



付け、ニッケル（融点 1455°C）試料を用いて高温融体の測定実験を行う。

#### 4. 研究成果

##### (1) エリプソメータを用いた輻射率測定系の確立

Meadowlark Optics 社のポラリメータを入手した。このポラリメータでは、偏光情報をストークスパラメータとして出力している。このストークスパラメータから輻射率をリアルタイムで算出するソフトウェアを、LabVIEW™を用いて作成した。

入射レーザー（波長 632 nm（赤）、直線偏光）を金ミラーやアルミミラーで反射させ、反射光の偏光データから金/アルミニウムの輻射率を算出した。算出された輻射率は文献値の範囲内に収まっており、計測システムの妥当性が確認できた。

##### (2) エリプソメータによる静電浮遊試料の輻射率測定技術の確立

図5に示すとおり、偏光測定技術の構築のため、簡易な静電浮遊装置を製作した。チャンバーは光学調整等が容易となるように透明のアクリルで製作し、大気中で試料を浮遊させる。ポラリメータは回転テーブルの上に設置し、入射光との角度を変更可能とした。

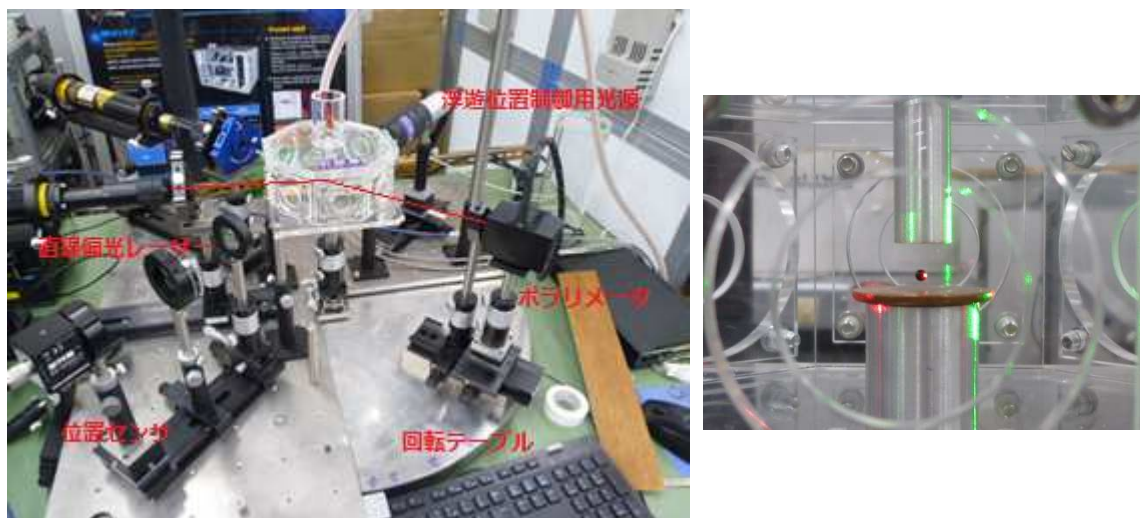


図5 偏光測定確立用静電浮遊装置：左 全体図；右 浮遊するグラッシーカーボン試料

本装置を用いて浮遊試料の偏光計測（及び輻射率の計測）の試行を、グラッシーカーボン試料を用いて行った。しかし、ポラリメータの出力信号が全く安定せず、輻射率が算出出来なかった。考えられる主な原因及び問題点は以下の通りである。

- 試料の曲率が大きく、レーザーの反射面が小さい。
  - 反射してポラリメータに入るレーザー光の強度が弱い。
  - 図2に示す、平面での反射の前提が成り立たない。（散乱に近い）
- グラッシーカーボンの形状が真球からずれている。（また、輻射率の文献値がない。）
- 水平方向の制御をしていないため、試料の位置変動が大きい。

これらの要因を排除/検証するには、SUS やアルミ球など形状がほぼ真球、かつ輻射率の文献値が入手可能な試料を用いる必要がある。しかし、こうした試料は質量が大きく、大気圧中では浮遊させることができない（重力に拮抗する静電力を発生させるための大電圧を印加すると、上下の電極間で放電するため）。

そこで、小型の真空チャンバー（国際宇宙ステーション搭載型静電浮遊炉の開発に使用していたものを流用）を用いて真空対応の浮遊装置を製作し、高真空下で金属球を浮遊させて偏光計測を行うシステムを構築した（図6）。この装置は、 $10^{-3}\text{Pa}$  の真空下で直径 2mm 程度のステンレス球（約 35mg）を浮遊させる事ができる。また水平方向の位置制御も追加した。更にチャンバーはアクリルのもより小型であるとともに、直線偏光レーザーを出力が高いものに交換し、ポラリメータに入る反射光出力の増大を図った。

しかし、このチャンバーにおいてもポラリメータの出力は安定しなかった。（算出される値は 0 から 1.0 まで大きく変動した。）

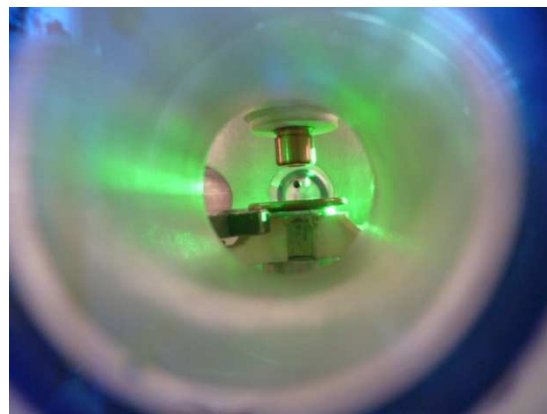
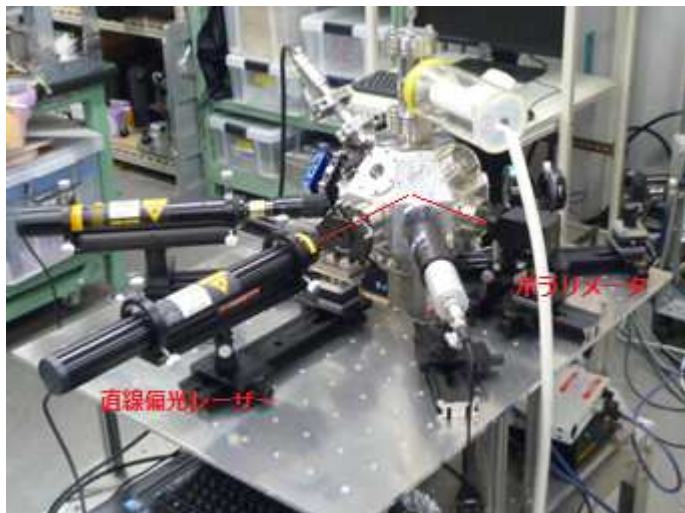


図6 偏光測定確立用静電浮遊装置（高真空）

静電浮遊炉にポラリメータを組み合わせる試みは1990年代にNASAジェット推進研究所で行われていたが、データは全く公表されていない。地上での（偏光測定の測定例のある）電磁浮遊法と（測定できない）静電浮遊法の違いは浮遊可能な試料のサイズにあり、前者は直径10mm程度であるのに対し後者は2mm程度と5倍の差がある。図2に示す平面での反射の前提が成り立ち、十分な強度の反射レーザー光を得るためには、試料表面の曲率がある程度小さい必要がある、ということが実験的に明らかとなった。

必要な試料サイズを明らかにするため、アクリルの簡易静電浮遊炉を用いて追加実験を実施した。直径3mm、5mmのステンレス球を、下方から柱状の棒（直径3mm）を用いて浮遊位置に保持し、レーザーを照射して偏光計測を行った。3mm球では出力が安定しなかったが、5mm球では安定した出力が得られた。また、球状試料の代わりに直径3mmの円柱を用いても、安定した出力が得られた。この結果は、球よりも円柱の方が図2の反射面に近い形状であるとの推察と一致している。これらの結果から、測定可能な試料として、最低5mm程度の直径が必要であることが明らかとなった。

### (3) 考察

地上の静電浮遊炉で浮遊溶解可能な試料径は最大3mm程度である。このため、エリプソメータを用いた輻射率計測は技術的に困難であり、3.3に計画していた高温流体の輻射率測定は断念した。

結論として、現状の静電浮遊装置の場合、浮遊可能な試料径が2mmと小さく、平面で反射させる前提を満足することが出来ない上、計測に十分な反射強度が得られないことから、エリプソメトリの適用は困難であるということが実験的に明らかとなった。

以下には、静電浮遊法における偏光計測の今後の可能性について、検討結果を記載する。

装置（直線偏光レーザー及びエリプソメータ）の改良点としては、より高出力且つスポットサイズの小さなレーザー光源、低出力信号にも対応可能なエリプソメータが挙げられる。しかし、図2の反射面（平面）の前提がこれらの改善によって満足される訳ではない。試料の曲率を小さく（曲率半径を大きく）することが肝要である。以下に実施可能な解決策を示す。

#### A: 微小重力下での浮遊

微小重力環境では、試料径の大きな試料の浮遊が可能となる。現在ISSでは、使用可能な電力の制限から、溶解に用いる加熱レーザーの出力が制限されて、溶解可能な実験試料サイズは地上同様2mmとなっているが、レーザー出力が向上できれば、5mm程度の試料の溶解が可能となり、エリプソメータによる輻射率測定が可能となると考えられる。

#### B: 回転による試料の変形

試料液滴を回転させると、遠心力によって試料は扁平する。鉛直軸周りに試料を回転させた場合、上下方向にはよりフラットな（曲率半径が大きな）曲面となる。既に静電浮遊法に組み合わせる試料回転機構は開発されている<sup>4)</sup>ため、この方法について今後検討していく予定である。

#### 参考文献

- 1) Pottlacher et al. AIP Conference Proceedings 1552 (2013), 704
- 2) Krishnan et al., 1994 Phys. Rev. B **49** (1994), 3161
- 3) 藤原裕之、分光エリプソメトリ、丸善出版
- 4) Rhim and Ishikawa, Rev. Sci. Instrum. 69 (1998), 3628.

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 0件）

1. 著者名 S. Kawanishi, M. Abe, C. Koyama, T. Ishikawa, H. Shibata	4. 巻 541
2. 論文標題 Measurement of thermophysical properties of molten Si-Cr and Si-Fe alloys for design of solution growth of SiC	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 125658
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jcrysgro.2020.125658	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ishikawa Takehiko, Koyama Chihiro, Nakata Yui, Watanabe Yuki, Paradis Paul-Francois	4. 巻 131
2. 論文標題 Spectral emissivity and constant pressure heat capacity of liquid titanium measured by an electrostatic levitator	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Thermodynamics	6. 最初と最後の頁 557 ~ 562
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jct.2018.12.002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ishikawa Takehiko, Koyama Chihiro, Nakata Yui, Watanabe Yuki, Paradis Paul-Francois	4. 巻 163
2. 論文標題 Spectral emissivity, hemispherical total emissivity, and constant pressure heat capacity of liquid vanadium measured by an electrostatic levitator	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Thermodynamics	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jct.2021.106598	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 仲田結衣、小山千尋、石川毅彦
2. 発表標題 静電浮遊炉におけるバナジウム融体の放射率測定および比熱の算出
3. 学会等名 第41回熱物性シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 仲田結衣、小山千尋、石川毅彦、川西咲子、柴田浩幸、吉川健
2. 発表標題 静電浮遊炉におけるCr-Si融体の放射率および比熱の測定
3. 学会等名 第40回日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 仲田結衣、渡邊勇基、織田裕久、田丸晴香、小山千尋、石川毅彦
2. 発表標題 静電浮遊炉によるTi融体の放射率および比熱測定法
3. 学会等名 日本マイクログラビティ応用学会第30回学術講演会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 小山千尋、渡邊勇基、仲田結衣、石川毅彦
2. 発表標題 静電浮遊炉を用いたY3Al5O12融体の熱物性測定
3. 学会等名 第47回結晶成長国内会議
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 仲田結衣、渡邊勇基、織田裕久、田丸晴香、小山千尋、石川毅彦
2. 発表標題 静電浮遊炉におけるTi融体の放射率測定
3. 学会等名 第39回日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 小山千尋、渡邊勇基、仲田結衣、石川毅彦
2. 発表標題 静電浮遊法を用いたY3Al5O12融体の輻射率および比熱測定
3. 学会等名 第39回日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 渡邊 勇基, 小山 千尋, 石川 毅彦
2. 発表標題 静電浮遊炉におけるバナジウム融体の放射率測定および比熱の算出 (第2 報)
3. 学会等名 第42回日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------