T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	静電浮遊法による高融点金属の熱物性計測に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	石川毅彦
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第5102号, 授与年月日:2002年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第5102号, Conferred date:2002/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

平成１３年度　博士論文

静電浮遊法による高融点金属の熱物性計測に関する研究

東京工業大学大学院　総合理工学研究科
物質科学創造専攻

石川　毅彦

１．序論……………………………………………………………………………………1
１．１　高融点金属の熱物性測定……………………………………………………1
（１）高融点金属…………………………………………………………………………1
（２）熱物性値………………………………………………………………………...3
１．２　静電浮遊法による無容器プロセッシング……………………………………8
１．２．１　無容器プロセッシングの種類と特徴……………………………………8
（１）音波浮遊法（acoustic method）……………………………………………8
（２）ガスジェット法（aerodynamic method）……………………………………9
（３）磁場法（magnetic method）…………………………………………………9
（４）電磁法(electromagnetic method)……………………………...……….10
（５）静電法(electrostatic method)……………………………………………11
（６）ハイブリッド方式…………………………………………………………..11
１．２．２　高融点金属の熱物性測定用装置の選択………………………………12
１．３　静電浮遊方式の歴史と現状………………………………………………...14
１．４　過冷却状態の物性値計測…………………………………………………..16
１．５　研究目標の設定……………………………………………………………..16
１．６　論文の構成…………………………………………………………………..16
参考文献…………………………………………………………………………………18

２．静電浮遊炉機能の設定……………………………………………………………..22
２．１ 静電浮遊方式の概要…………………………...…………………………..22
２．２　試料径の設定…………………………………...…………………...23
２．３　熱物性測定機能の検討...………………………………………………………25
（１）密度……………………………………………………………………….….25
（２）比熱／全半球輻射率……………………………………………………………..27
（３）表面張力および粘性係数 ………………………………………………27
２．４　試料の安定浮遊に対する検討……………………………………………..28
（１）位置変動の許容範囲……………………………………………………………..28
（２）帯電量変動への対応……………………………………………………………..29
２．５　静電浮遊炉の必要機能要求………………………………………………..30
参考文献…………………………………………………………………………………31

３．静電浮遊炉の設計・製作……………………………………………………………33
３．１　位置制御系の設計...…………………………………………………………33

３．１．１　鉛直方向位置制御……………………………………………………………34
３．１．２　水平方向位置制御……………………………………………………………36
３．２　静電浮遊炉の製作……………………………………………………………………38
３．２．１　チャンバー……………………………………………………………………38
３．２．２　電極……………………………………………………………………………38
３．２．３　位置制御システム……………………………………………………………40
（１）ハードウェア……………………………………………………………………40
（２）ソフトウェア……………………………………………………………………41
３．３　位置制御機能の検証……………………………………………………………43
（１）鉛直方向…………………………………………………………………………43
（２）水平方向…………………………………………………………………………46
（３）性能評価…………………………………………………………………………47
３．４　高融点試料の安定浮遊…………………………………………………………48
３．４．１　加熱機能……………………………………………………………………48
３．４．２　Hot Launch の確立…………………………………………………………48
３．４．３　レーザー光による水平方向の振動…………………………………………52
３．５　試料の温度測定…………………………………………………………………58
３．６　試料の回転制御…………………………………………………………………58
（１）回転トルクの付加………………………………………………………………58
（２）回転数計測………………………………………………………………………63
３．７　まとめ……………………………………………………………………………66
参考文献……………………………………………………………………………………68

４．熱物性測定技術の確立…………………………………………………………………69
４．１　密度測定…………………………………………………………………………69
４．１．１　原理……………………………………………………………………………69
４．１．２　計測システム…………………………………………………………………70
（１）画像取得…………………………………………………………………………70
（２）画像のコンピュータへの取り込み……………………………………………70
（３）画像解析…………………………………………………………………………70
４．１．３　画像解析システムの評価……………………………………………………74
４．１．４　高融金属への適用ｰ試料からの発光の影響の除去…………………………77
４．１．５　試料の蒸発の影響……………………………………………………………81
（１）液体 Ti の蒸発速度の計測………………………………………………………81

（2）実験中の Ti の蒸発量の見積もり……………………………………………..81
４．１．６　試料の回転……………………………………………………………84
４．１．７　密度計測のまとめ……………………………………………………84
４．２　比熱及び凝固潜熱の測定……………………………………………..85
４．２．１　比熱……………………………………………………………………85
（1）測定方法………………………………………………………………..85
（2）試料の回転の影響…………………………………………………..89
４．２．２　凝固潜熱……………………………………………………………90
４．３　表面張力及び粘性係数測定…………………………………………..91
４．３．１　液滴振動法の原理…………………………………………………91
４．３．２　液滴振動計測システム……………………………………………92
（1）液滴振動の励起………………………………………………………..92
（2）液滴振動の計測………………………………………………………..92
（3）液滴振動計測プログラム…………………………………………..93
（4）詳細解析…………………………………………………………………..94
４．３．３　液滴振動システムの改良………………………………………97
（1）試料の蒸発………………………………………………………………..97
（2）非軸対称振動の排除…………………………………………………..98
（3）回転による影響の補正……………………………………………104
（4）最終的な表面張力／粘性係数計測システムフロー………………107
４．３．４　計測誤差…………………………………………………………...107
４．３．５　表面張力および粘性係数計測のまとめ……………………...107
４．４　帯電の影響……………………………………………………………109
４．５　熱物性計測システムの検証………………………………………110
４．６　熱物性測定技術のまとめ…………………………………………..111
参考文献………………………………………………………………………...112

５．　高融点金属の熱物性測定……………………………………………...113
５．１　チタン（Ti）の熱物性測定…………………………………………..113
（1）密度……………………………………………………………………113
（2）定圧比熱／全半球輻射率および凝固潜熱………………………116
（3）表面張力………………………………………………………………118
（4）粘性係数………………………………………………………………118
５．２　ジルコニウム（Zr）の熱物性測定…………………………………121

（1）密度……………………………………………………………………121
（2）定圧比熱／全半球輻射率および凝固潜熱……………………………………124
（3）表面張力…………………………………………………………………125
（4）粘性係数…………………………………………………………………126
５．３　ニオブ(Nb)の熱物性測定………………………………………………128
（1）密度……………………………………………………………………128
（2）定圧比熱／全半球輻射率および凝固潜熱……………………………………131
（3）表面張力…………………………………………………………………132
（4）粘性係数…………………………………………………………………134
５．４　モリブデン（Mo）の熱物性測定…………………………………………135
（1）密度……………………………………………………………………135
（2）定圧比熱／全半球輻射率および凝固潜熱……………………………………138
（3）表面張力…………………………………………………………………139
（4）粘性係数…………………………………………………………………140
５．５　ハフニウム（Hf）の熱物性測定…………………………………………142
（1）密度……………………………………………………………………142
（2）定圧比熱／全半球輻射率および凝固潜熱……………………………………145
（3）表面張力…………………………………………………………………146
（4）粘性係数…………………………………………………………………147
５．６　考察………………………………………………………………………149
（1）実験の再現性………………………………………………………………149
（2）高精度化への課題……………………………………………………………154
（3）過冷却状態の熱物性値について………………………………………………155
５．７　高融点金属の熱物性測定のまとめ…………………………………………155
参考文献……………………………………………………………………………157

６．　液体論に基づく熱物性値相関の考察……………………………………………160
６．１　自由電子を考慮した剛体球モデル…………………………………………161
（1）モデルの基礎………………………………………………………………161
（2）剛体球モデルにおける液体金属の物性値………………………………………163
６．２　高融点金属の熱物性データとの比較………………………………………165
（1）融点でのモデル計算…………………………………………………………166
（2）温度依存性の計算……………………………………………………………168
６．３　考察………………………………………………………………………172

（１）液体構造と熱物性値の相関……………………………………………….172
（２）過冷却状態における熱物性値…………………………………………….172
６．４　まとめ………………………………………………………………………….174
参考文献……………………………………………………………………………...176

７．　高融点金属の物性値推定式の選定……………………………………….177
７．１　熱膨張率及び凝固潜熱…………………………………………………….177
（１）　密度と熱膨張率…………………………………………………………….177
（２）　凝固潜熱…………………………………………………………………….180
７．２　表面張力…………………………………………………………………….181
（１）　融点における表面張力…………………………………………………….181
（２）　表面張力の温度依存性…………………………………………………….182
７．３　粘性係数…………………………………………………………………….186
（１）融点における粘性係数…………………………………………………...186
（２）粘性係数の温度依存性…………………………………………………...187
７．４　表面張力と粘性係数との関係…………………………………………….190
７．５　物性値推定式のまとめ…………………………………………………….192
参考文献……………………………………………………………………………...193

８. 結論……………………………………………………………………………….194

Appendix-A フルビッツ安定判別法による制御周期の決定……………………..197
Appendix-B 画像解析ソフトウェアの詳細……………………………………….201
Appendix-C レーザー光が試料に加える力………………………………………..206
Appendix-Ｄ 一成分プラズマモデル（OCP）の概要……………………………..207
謝辞…………………………………………………………………………………...208

１．序論

航空機エンジンや発電用タービンなどの熱効率の向上には、燃焼温度の高温化が必要であり、より耐熱性能の高い材料が望まれている[1-1]。高融点金属を母材とした合金は、優れた高温強度やクリープ特性から新しい耐熱材として期待され研究が進められている[1-2]。これらの合金は製造過程において鋳造・溶接など液体状態で取り扱われる場合が多い。歩留まりの向上や品質の向上を目指して、これらの過程を数値シミュレーションに基づいて最適に制御する手法が近年盛んに行われ始めた。こうしたシミュレーションを精度良く実施するためには、基礎データとしての熱物性値が必要である。

液体金属は反応性に富み、適切な坩堝材を選定することが困難なことから、熱物性値の測定もまた困難である。特に遷移金属は融点が高く、高温に耐えられる坩堝の種類も限られるため、熱物性値の測定例は少ない。また坩堝等からの不純物の混入などが誤差要因となり、取得されているデータもばらつきが大きい。

坩堝との反応性及び耐熱性の問題を克服し、高融点金属の高精度の熱物性値測定が実施できる方法として浮遊法による無容器プロセッシングが挙げられる。これまでに電磁浮遊方式を用いて、銅、鉄、チタンなどの密度や比熱、表面張力測定が報告されている。しかし、試料の振動等により、加熱や測定に問題が生じることから、2000℃以上の融点を持つ材料の物性測定は現状困難である。

本研究は、他の浮遊法に比較して技術的には最も困難であるが優れた特徴を持つ静電浮遊法について、浮遊・位置制御・加熱および非接触熱物性値測定技術の研究開発を行い、2000℃を越える高融点金属の熱物性値の測定を行うものである。

以下、本章では本研究の背景及び研究の目標設定について詳述する。

１．１　高融点金属の熱物性測定

（１）高融点金属

<u>高融点金属とは</u>

「高融点金属」とは、周期表の IV、V、VI 族の元素を指す[1-3]。Fig.1.1-1 に周期表と融点を示す。I 及び II 族はそれぞれアルカリ・アルカリ土類金属と呼ばれる。III～X 族は遷移金属、XI は貴金属であり、金属の大半は遷移金属である。遷移金属の特徴は融点が高いことであるが、これはｄ電子の存在が原子間の結合エネルギーを増加させた結果として理解されている[1-4]。特にｄ電子軌道に電子が半分程度入っている IV、V、VI 族の「高融点金属」は融点が高い。

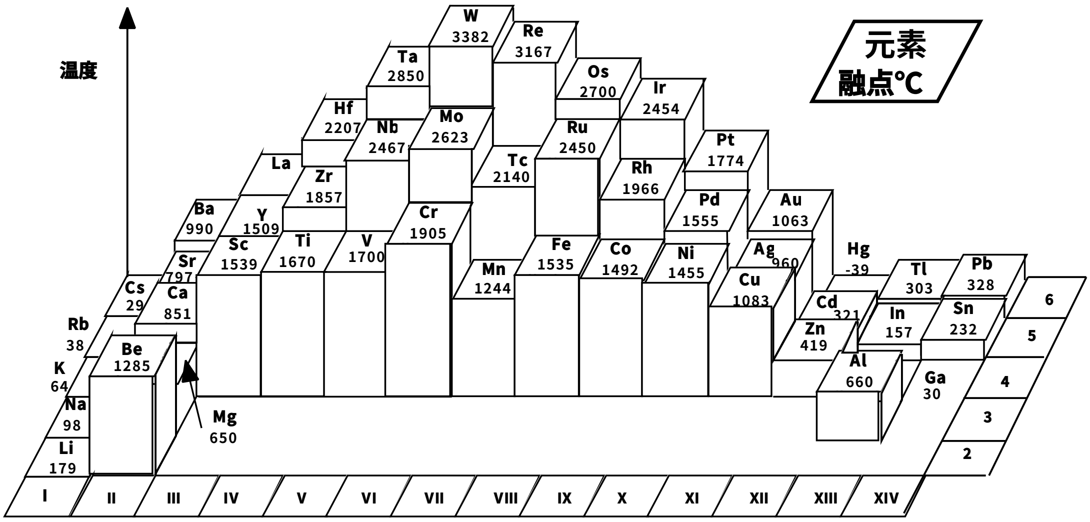


Fig.1.1-1　周期表上の元素の融点

耐熱材料としての高融点金属

発電用ガスタービンやジェットエンジンのタービンに使用される高温用構造材料としては、Ni 基超合金が大きな成功を収め、広く使用されている。しかし、Ni 基超合金の融点は 1300℃台であり、融点以上の使用は不可能である。一方、タービンのガス温度の向上が熱効率の向上につながることから、より高温の耐熱材料が求められている。タービン以外に高温の耐熱材料を必要とする分野は Table1-1 のとおりである[1-5]。

Table1-1 高温耐熱材料を必要とする分野　[1-5]

	対象部材	温度領域
極超音速航空機	機体表面 エンジン	～1200℃ 1500～1900℃
次世代宇宙往還機	機体表面 エンジン	～1800℃ 1700～3000℃
核融合	第１壁、ブランケットなど	1000～2000℃
石炭ガス化	炉、熱交換機	1300～1800℃
高効率ガスタービン	タービンブレードなど	1500～1700℃
超高温炉	ヒータ、反射板、断熱材	2000～3000℃
溶融炉	耐火煉瓦、ノズル等	～2000℃
ホットプレス	ダイス、断熱材等	2000～2500℃
高温等方加圧焼結装置	ヒータ、材料ケース、断熱材等	～2000℃

Nb 基の耐熱材料として既に C-103 合金(Nb-Hf-Ti)が実用化され、戦闘機のアフターバーナー等に使用されている。超高温材料研究センターの Nb 基耐熱材料の研究結果では Fig.1.1-2[1-6]に示すとおり、Nb にWや Mo を固溶した Nb 基合金は高い比強度を示している。

三島らは、Nb_5Si_3 金属間化合物に着目し、これに Ti を添加して室温におけ

る靭性・延性の向上を図っている[1-7]。Nb 基合金の今後の課題は耐酸化・耐食性の向上であるが、これについても Nb-Si-Al 三元系で表面に緻密な Al_2O_3 膜を形成する金属間化合物が見つかるなど実用化に向けて開発が進められている[1-2]。

Mo も耐熱材料として期待されているが、再結晶化に伴う高温強度及び靭性の低下が課題である。この課題についてはすでに炭化物の微細粒子を分散させて靭性を向上させた TZM 合金（Mo-0.5Ti-0.08Zr-0.03C）の開発や多段優先窒化処理による再結晶組織制御の研究[1-8]などの取り組みがなされている。その他、御手洗らによる Ir 基合金の研究も行われている[1-9]が、Fig.1.1-2 を見る限り、Nb 基合金の方が比強度に勝る。以上のことから、高融点金属は次世代の耐熱材料として有望な素材である。

（2）熱物性値

<u>製造プロセスに必要な物性値</u>

液体金属の物性値は、合金製造における合金特性の制御や新合金の開発に欠かせないものである[1-10,11]。Wunderlich ら欧州宇宙機関（ESA: European Space Agency）は、微小重力下での熱物性値測定プロジェクトの市場調査としてヨーロッパの製造業各社にアンケート調査を行った[1-11]。Fig.1.1-3 にその結果を示す。密度、粘性係数、表面張力、比熱、凝固潜熱や熱伝導率といった熱物性値へのメーカーのニーズが読みとれる。特に鋳造(casting)や溶接(welding)といった金属を液体状態で取り扱う過程でのニーズが高い。

特に鋳造においては、近年コンピュータを用いた鋳造シミュレーションが行われ、製造効率の向上に寄与している[1-12,13]。鋳造は高温の溶融金属を型内に流し込み、冷却することにより所定の形状の製品を製造するプロセスであり、自由な形状の製品を低コストで生産できることから自動車部品をはじめとして幅広い産業分野で利用されている。しかし、鋳造時の流し込みと凝固の過程で製品として致命的な欠陥が発生することがあり、これを避けるための型の設計、特に「押湯」の位置の決定が重要である[1-14]。従来この型の設計は技術者の経験と勘に頼った試行錯誤的な手法が主流であり、コスト低減や品質の向上に対する最大の問題となっていた。鋳造のシミュレーションは 1990 年代に研究が進められ、すでに商品化されている[1-15,16]。

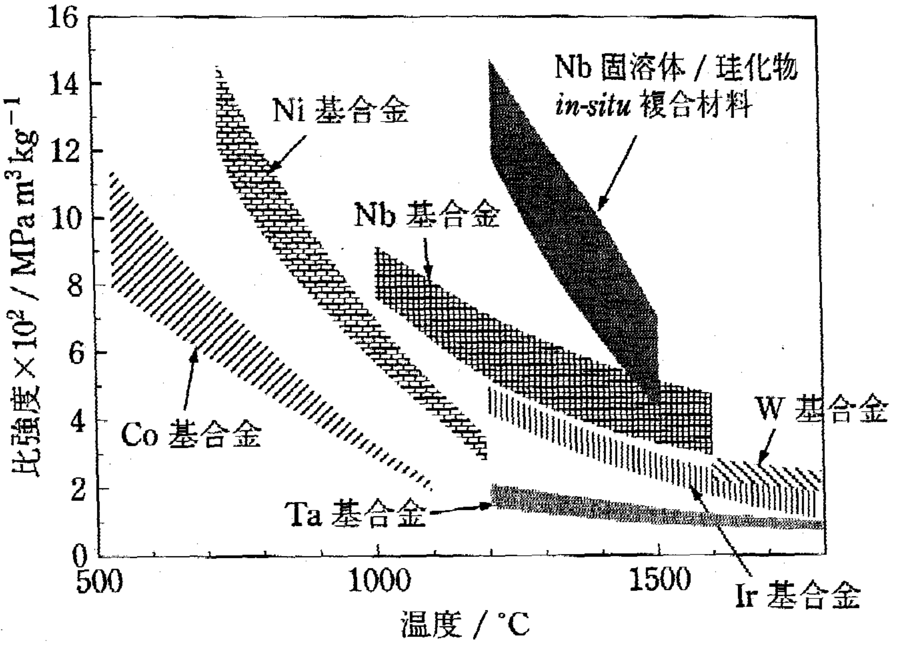


Fig.1.1-2　高温材料の比強度の比較　[1-6]

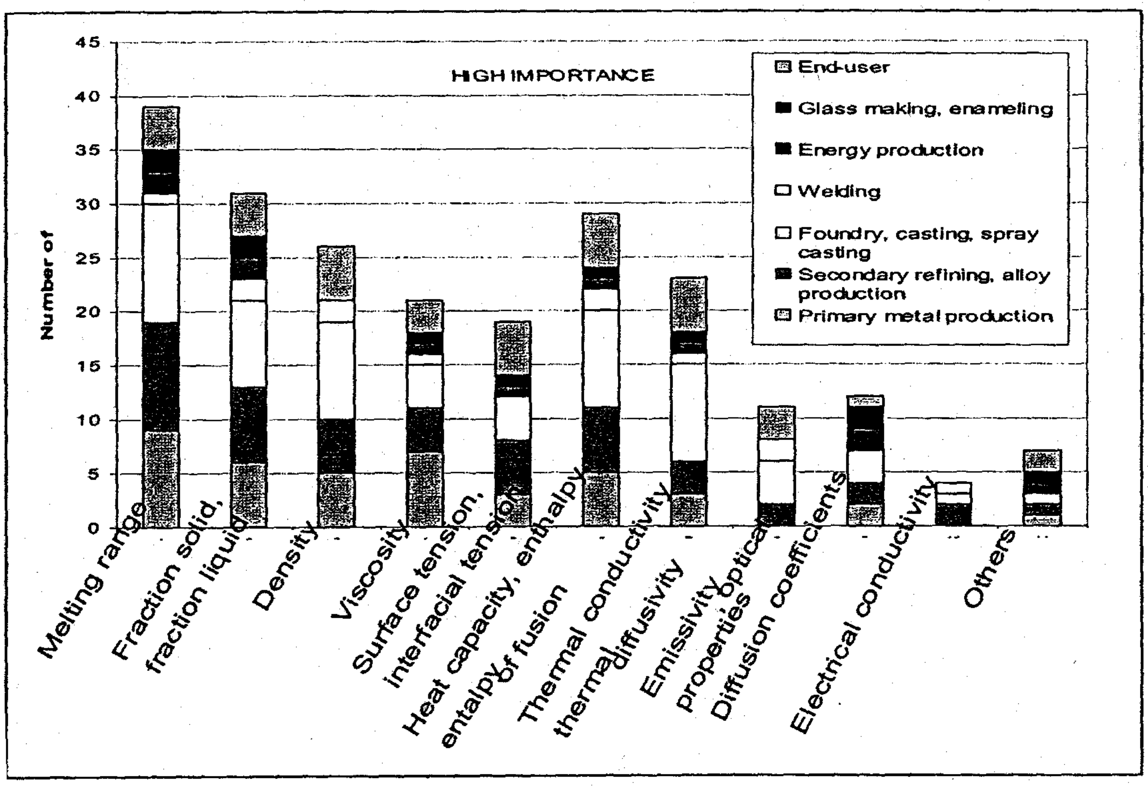


Fig.1.1-3 工業界が必要とする熱物性値　[1-11]

鋳造過程は金属溶湯が型内に流入する「湯流れ」過程と充填された溶湯が熱を奪われて凝固する「凝固」過程に分けられ、両者において特徴的な鋳造欠陥が生じる。湯流れにおいては、空気の巻き込み（ピンホール）、充填不良、焼き付き等、凝固過程においては引け巣、偏析等が代表的な鋳造欠陥である。Fig.1.1-4 に商品化されたシミュレーションシステムの構成を示す[1-16]。システムは湯流れと凝固のシミュレーションを別々に行い、それぞれの素過程で発生する欠陥を予測し、型の最適化を行うものである。シミュレーションに必要な物性値は物性値データファイルから計算モジュールへ送られる。湯流れシミュレーションは熱流動解析であり、実施には溶湯の密度、粘性係数、表面張力、熱伝導率及び比熱が必要となる。凝固シミュレーションにおいては、凝固潜熱及び固体の密度のデータが必要となる。

鋳造シミュレーションの精度の向上には、型のモデル化する際のメッシュ数の増大と物性値データの精度向上が必要である。前者は近年のコンピュータの急速な発展を見ると問題はなく、精度向上は後者の物性データに依存している。

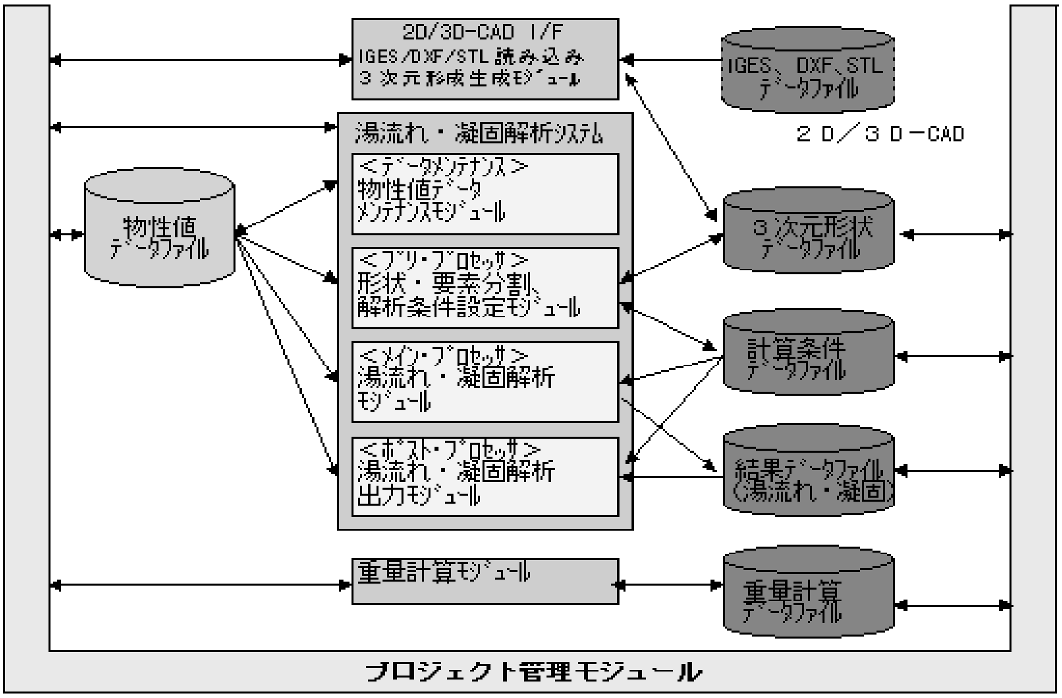


Fig.1.1-4 鋳造シミュレーションシステムの詳細[1-16]

液体金属の熱物性測定の現状

Table1-2 に各金属元素の物性値の文献への記載実績を示す[1-17～20]。測定実績について見てみると、融点が低い金属（アルカリ金属等）は多く、融点が高くなるにつれて実績が少なくなる。比較的高温の金属で測定例が多いのはFe、Co、Ni といった実用材や貴金属（Cu, Ag, Au）である。高融点金属やランタノイドの熱物性データは非常に少ない。精度においては、データの桁数から明らかに低融点金属では精度が高く、高融点において精度が落ちる。Fe、Co、Ni の熱物性値においては測定者のデータ間のばらつきが大きい（Fig.1.1-5[1-19]）。このように、液体金属、特に高融点金属の熱物性値の測定は非常に困難である。高融点金属においては、密度といった基礎物性値さえ精度の良い測定がなされていない[1-17]。

高融点金属融体の物性測定が困難である最大の原因は、高温に耐え、液体金属と反応しない坩堝材の選定が困難なことである。一般的に坩堝材として用いられる素材として、ガラス、アルミナ、ジルコニア及びグラファイトが挙げられる。ガラスは 1200～1300℃で軟化するため、1300℃以上の温度では使用できない。高純度アルミナは 1800℃、安定化ジルコニアは 2200℃が限界である[1-21]。融点が最も高い坩堝材はグラファイトであるが、グラファイトは高融点金属と反応性が高く、容易に炭化物を生成するため物性測定には利用できない。

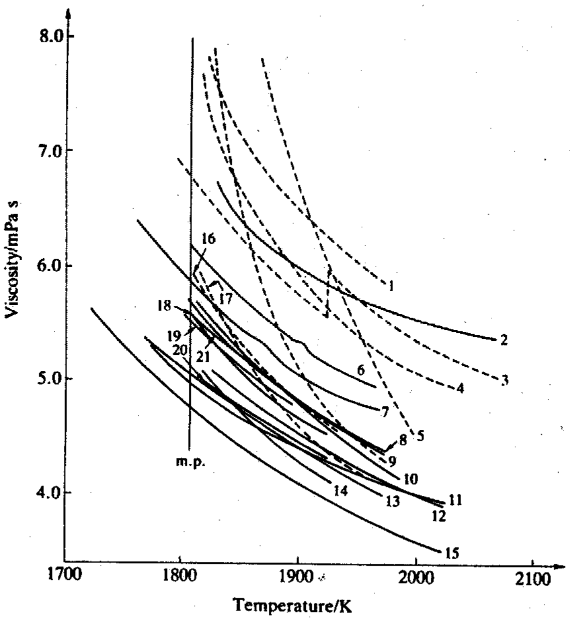


Fig.1.1-5 Fe の粘性係数測定における測定者間のばらつき[1-19]

Table1-2　液体金属の物性値測定実績

	元素	密度	比熱	表面張力	粘性係数	凝固潜熱
アルカリ金属	Li	◎1)	◎2)	◎1)	◎4)	◎2)
	Na	◎1)	◎2)	◎1)	◎4)	◎2)
	K	◎1)	◎2)	◎1)	◎4)	◎2)
	Rb	◎1)	◎1)	◎1)	◎4)	◎2)
	Cs	◎1)	◎2)	◎1)	◎4)	◎2)
アルカリ土類	Be	◎1)	◎2)	○1)	◎4)	◎2)
	Mg	◎1)	◎2)	◎1)	◎4)	◎2)
	Ca	◎1)	◎2)	◎1)	◎4)	◎2)
	Sr	◎1)		◎1)		◎2)
	Ba	◎1)	◎2)	◎1)		◎2)
遷移金属	Sc		○3)	◎*3)		△2)
	Y	△3)	○3)	◎*3)		◎2)
	Ti	◎3)	○3)	○1)	◎4)	◎2)
	Zr	○3)	○3)	○1)	◎4)	◎2)
	Hf	△1)	○3)	○1)	◎4)	△2)
	V	◎3)	◎2)	○1)	◎4)	◎2)
	Nb	○3)	○3)	○1)		◎2)
	Ta	◎3)	○3)	○1)		◎2)
	Cr	○3)	○3)	◎3)	◎4)	◎2)
	Mo	◎3)	○3)	○1)		◎2)
	W	◎3)	○3)	○1)		△2)
	Mn	◎1)	○3)	◎1)	◎4)	◎2)
	Tc		○3)	○3)		
	Re	△1)	○3)	○1)		◎2)
	Fe	◎1)	○3)	◎1)	◎4)	◎2)
	Ru	△1)	○3)	○1)		
	Os	△1)	○3)	○1)		
	Co	◎1)	○3)	◎1)	◎4)	◎2)
	Rh	△1)	○3)	◎*3)		
	Ir	○3))	○3)	○1)		△2)
	Ni	◎1)	○3)	◎1)	◎4)	◎2)
	Pd	◎1)	○3)	◎3)	◎4)	◎2)
	Pt	◎1)	○3)	○1)		◎2)

	元素	密度	比熱	表面張力	粘性係数	凝固潜熱
貴金属	Cu	◎1)	○3)	◎1)	◎4)	◎2)
	Ag	◎1)	○3)	◎1)	◎4)	◎2)
	Au	◎1)	○3)	◎1)	◎4)	◎2)
	Zn	◎1)	◎2)	◎1)	◎4)	◎2)
	Cd	◎1)	◎2)	◎1)	◎4)	◎2)
	Hg	◎1)	◎2)	◎1)	◎4)	◎2)
	Al	◎1)	◎2)	◎1)	◎4)	◎2)
	Ga	◎1)	◎2)	◎1)	◎4)	◎2)
	In	◎1)	◎2)	◎1)	◎4)	◎2)
	Tl	◎1)	◎2)	◎1)	◎4)	◎2)
	Sn	◎1)	◎2)	◎1)	◎4)	◎2)
	Pb	◎1)	◎2)	◎1)	◎4)	◎2)
	Sb	◎1)	◎2)	◎1)	◎4)	◎2)
	Bi	◎1)	◎2)	◎1)	◎4)	◎2)
ランタノイド	La	◎1)	○3)	◎1)	◎4)	◎2)
	Ce	◎1)	◎2)	◎1)	◎4)	◎2)
	Pr		◎2)		◎4)	◎2)
	Nd	◎1)	◎2)	◎1)		◎2)
	Pm					
	Sm					◎2)
	Eu					
	Gd	△1)		○1)		
	Tb					
	Dy					
	Ho					
	Er					
	Tm					
	Yb				◎4)	
	Lu					

◎；融点の値及び温度係数（凝固潜熱を除く）
○：融点の値のみ
△；推定値のみ

1)Allen(1972)[1-17] 2）Iida(1988)[1-19] 3）Itami(1995)[1-18] 4）Battezzati and Greer (1989)[1-20]

*；密度の推定値を用いて算出した値。

１．２　静電浮遊法による無容器プロセッシング

１．１で述べた高融点金属の物性測定上の問題を解決する方法が浮遊法による無容器プロセッシングである。容器を用いることなく高融点金属を溶融して物性を測定することができるため、坩堝材の選定に伴う問題がなくなるのである。

１．２．１　無容器プロセッシングの種類と特徴

地上において浮遊を達成するには、試料に働く重力をキャンセルさせる力を試料に発生させるとともに、試料の位置を正確に制御する必要がある。これまでに各種の浮遊方式[1-22]（音波、ガスジェット、磁場、電磁場、静電及びこれらの組み合わせ）が考案され、実現されている。これらの方式の特徴をTable1-3 にまとめる。

（1）音波浮遊法（ acoustic method）

音波浮遊法は、音圧により試料の位置を制御する方法である。試料チャンバー内に定在波により安定点（音圧の谷）を作り、この安定点に試料を保持するものである。この方法では試料は安定点からずれると、音圧により復元力が自動的に働くため、定在波が維持できれば試料は安定して位置制御できる。浮遊可能な試料の質量は数ｇであり、あらゆる種類の試料を浮遊できる。試料の雰囲気は、原理的に定在波を伝える媒体としての気体が必要であることからガス雰囲気下での実験のみとなる。浮遊液滴の形状は音圧により若干変形する。音圧を用いた比較的簡易な制御で実現できるため、装置構成も比較的簡素である（Fig.1.2-1）[1-23]。Fig1.2-1 の通り、試料周りは覆われておらず、広い観察視野がある。

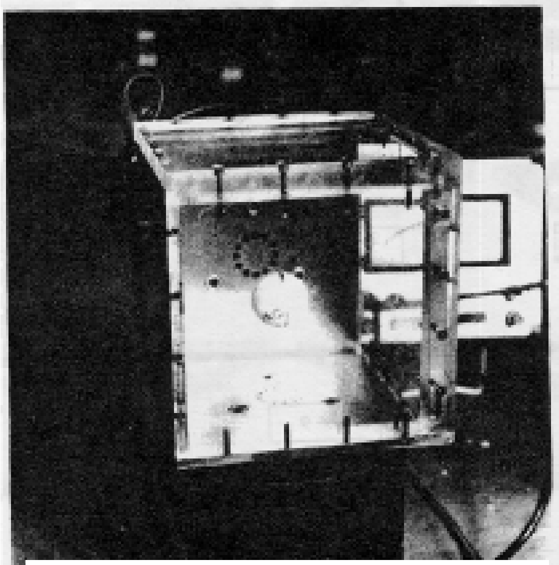


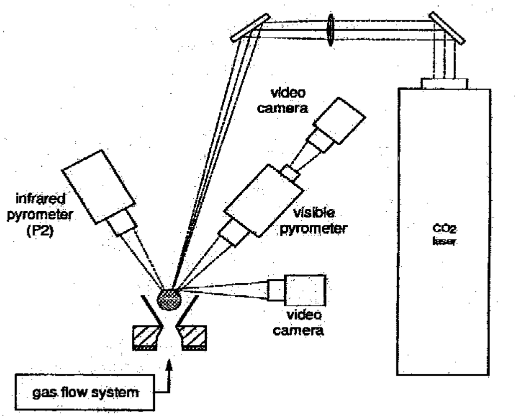
Fig.1.2-1　音波浮遊方式により浮遊するピンポン玉[1-23]

音波浮遊においては雰囲気ガスによる熱伝導により、高温の試料から常温の浮遊チャンバー壁にかけて大きな温度勾配が出来る。音波浮遊の最大の問題は、この温度勾配中で定在波を維持することが非常に困難な点である。このため、

高温の試料の浮遊位置安定性に大きな問題がある。この理由から現在音波浮遊装置は主に低融点試料（常温で液体）の実験に用いられている[1-24,25]。

（２）ガスジェット法（ aerodynamic method）

ガスジェット法は、ノズルの先端から吹き出された高速の気体（または液体）が試料の周りを流れる時、周辺（試料の前方及び後方）に生じる圧力差により浮力を得て、位置制御を行う方式である。本方式は簡単な装置で実現出来、あらゆる試料種をガス雰囲気下で浮遊させることが出来る。浮遊可能な試料の大きさは数ｇ程度であり、浮遊液滴はガス圧によって若干変形する。ノズルによって試料の半分程度が隠れるため、広い視野を確保することはできない（Fig.1.2-2[1-26]）。試料やガスの温度上昇に伴ってガス流量を制御する必要があるが、音波浮遊より容易であり、高温においても安定した位置制御が可能である。フランスではガスジェットと放射光施設を組み合わせてアルミナ等の酸化物の液体構造測定実験が行われている[1-27]。



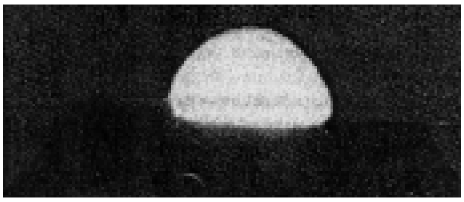


Fig.1.2-2　ガスジェット浮遊方式の詳細と浮遊試料の様子[1-26]

（３）磁場法（ magnetic method）[1-28～30]

磁場法は、試料分子個々が持つ磁性を利用して、装置が発生する磁場と反発させることにより浮遊させる方法である。浮遊可能な試料種は試料の帯磁率に依存し、金属など帯磁率が低い試料は浮遊させにくい。試料サイズは数百ｇまで対応可能であり、カエルを浮遊させた実績を持つ。雰囲気は真空／ガス雰囲気に対応可能である。装置には強磁場発生機構が必要で運転には膨大な電気を必要とする。日本では東北大学に１台設置されているのみである(Fig.1.2-3)。

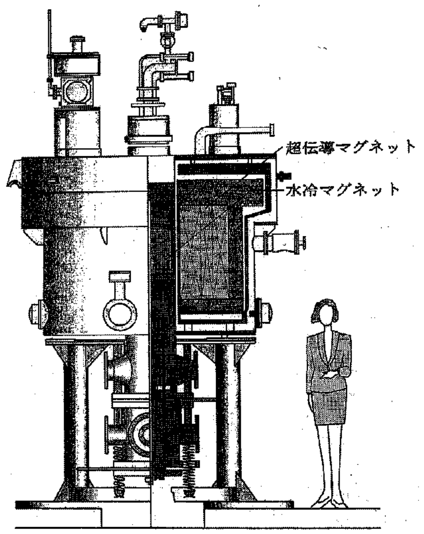


Fig.1.2-3　磁場浮遊炉の概要[1-28]

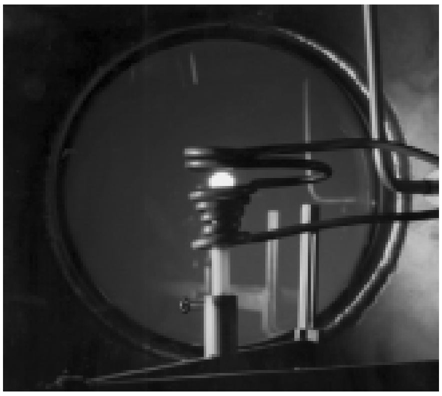
（4）電磁法 (electromagnetic method)

電磁浮遊法は、高周波磁場により試料に誘導電流を発生させ、ローレンツ力により試料の位置制御を行う方法である。

試料に誘導電流を発生させる必要があるため浮遊させることが出来るのは導電性の試料のみである。しかし、磁場により大きな力を発生できるので、数gの比較的大きな試料を浮遊させることができる（Fig.1.2-4）[1-31]。雰囲気としては、高真空及び雰囲気に対応可能である。

浮遊のための誘導電流によって試料が加熱されてしまう（浮遊と加熱の独立制御不可）ことや磁場により溶融試料の変形が大きい(Fig.1.2-5) [1-32]ことがデメリットとして挙げられる。また、浮遊用コイルのため、水平方向からの観察は制約を受ける。

電磁方式はガスジェットや音波に比べると複雑であるが、磁場による安定点を維持すれば高温試料の浮遊溶融が容易に実施できるため、金属の浮遊溶融には現在一番多く用いられている[1-31～36]。ドイツでは微小重力実験用の装置が開発され、スペースシャトルを用いた宇宙実験が 1994 年及び 1997 年に行われている[1-37,38]。



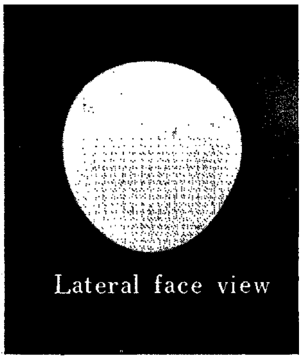


Fig.1.2-4　電磁浮遊方式（左）[1-31]

Fig.1.2-5　電磁浮遊方式により浮遊する液滴の形状（右）[1-32]

（5）静電法 (electrostatic method)

試料を帯電させ、クーロン力により位置制御を行う方法である。この方法においては、試料の浮遊のしやすさは試料の帯電のしやすさに依存する。クーロン力は小さな力であるため、浮遊可能な試料は数百 mg 程度である。雰囲気は高真空／加圧雰囲気に対応可能であるが、常圧〜低真空においては電極間の放電の問題から大きな試料は浮遊出来ない。

浮遊と加熱は独立しており、液滴形状は真球に近く、電磁浮遊炉における問題はない。また、広い観察視野が得られる。静電方式は、他の方法と異なり安定点（ポテンシャルの谷）を作ることができないため位置制御に高速のフィードバック制御を必要とする。

（6）ハイブリッド方式

上述の各浮遊炉の長所を生かし短所を補うため、これらの方式を組み合わせたハイブリッド方式も試みられている。

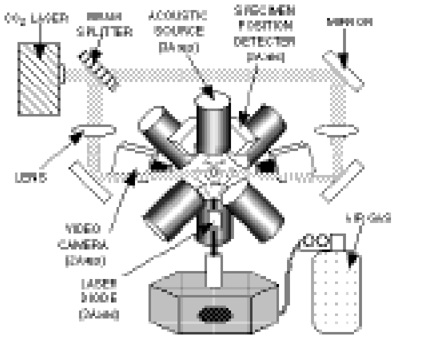
【ガスジェット＋音波】

音波浮遊における高温での定在波の不安定さをガスジェットで補う方式である。AAL（Aero-Acoustic Levitator）と名付けられたこの方式の浮遊炉は米国の CRI 社で開発され製品化されている（Fig.1.2-6)。高真空に対応できないため、主にガラス試料の実験が行われている[1-39〜41]。

【静電＋音波】

米国ジェット推進研究所（JPL; Jet Propulsion Laboratory）における静電浮遊炉開発の一環として製作された方式で、音波はむしろ試料の回転制御に使用されていた[1-42]。また、蛋白質溶液の浮遊及び結晶成長実験に用いられている[1-43]。常温においては音波のみでも安定浮遊が実現できるため、

この方式における静電方式の寄与は試料の形状を真球に近くする事である。
【ガスジェット＋静電】
静電浮遊炉において、帯電しにくいガラス試料を浮遊溶融するために宇宙開発事業団で開発されている。ガス浮遊方式により浮遊加熱し熱電子放出が始まる高温まで試料温度を上昇させた後、静電方式に切り替えて広い観察視野の下で物性測定を行うものである[1-44]。



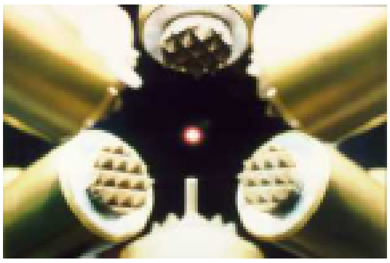


Fig.1.2-6　ＡＡＬの概要とＡＡＬで浮遊溶融する試料[1-40]

１．２．２　高融点金属の熱物性測定用装置の選択

上記の各浮遊方式の特徴を踏まえて、高融点金属の熱物性測定に最適な無容器プロセッシング装置を選択する。高融点金属の熱物性測定に必要な用件は以下のとおりである。

・高真空（雰囲気ガスからの不純物混入防止）
・高温試料の安定浮遊
・試料の広い観察視野
・真球に近い液滴の形状
・浮遊と加熱の独立制御

静電浮遊方式は、これら全ての条件を満たしている。浮遊できる試料サイズは小さいが、示強性の熱物性値測定においては問題とならない。静電浮遊方式は、試料の位置制御に関して高速のフィードバック制御や精密な位置測定等、高度な技術を必要とするものの、この位置制御技術が確立させれば熱物性測定に最適な方法であると結論できる。

Table1-3　各浮遊方式の特徴

	音波	ガスジェット	磁場	電磁	静電	音波+ガスジェット	音波+静電	ガスジェット+静電
浮遊試料の種類	全て浮遊可能	全て浮遊可能	帯磁率の高い試料	導電性の高い試料	帯電する試料	全て浮遊可能	帯電する試料	帯電する試料
浮遊試料の質量	数 g	数 g	数百 g	数 g	数百 mg	数 g	数百 mg	数百 mg
浮遊雰囲気	ガス雰囲気	ガス雰囲気	ガス雰囲気 高真空	ガス雰囲気 高真空	加圧雰囲気 高真空	ガス雰囲気	加圧雰囲気	加圧雰囲気
加熱と浮遊の独立性	独立	独立	独立	独立していない	独立	独立	独立	独立
観察視野	広い	狭い		狭い	広い	広い	広い	広い
浮遊液滴の変形	やや大	大	小	大	小	大	小	小
装置規模／浮遊技術	簡単	簡単	装置規模大	比較的簡単	技術的に難しい	比較的簡単	技術的に難しい	技術的に難しい
高温での安定性	悪い	良い	良い	良い	良い	良い	良い	良い

１．３　静電浮遊方式の歴史と現状

１．２のとおり、静電浮遊方式は熱物性測定に最適な方法であるが安定位置からずれが生じても復元力が働かない方式であるため、「絶えず試料の位置を検出し、それに応じて電場を調整する」フィードバック制御を行う必要がある。また、３章に詳しく述べるように、重力による落下加速度の大きさを考慮すると最低数百 Hz の制御周期をもつ高速制御が必要となる。そのため、静電浮遊方式の概念は 1980 年に Clancy[1-45]らにより発表されていたにもかかわらず、その開発は高周期の制御を実現するためのコンピュータや高速高電圧アンプの開発を待たねばならなかった。

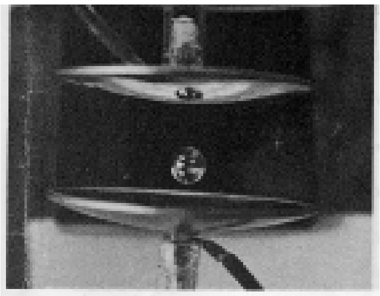
1980 年代後半から、ＪＰＬにおいて地上用静電浮遊炉の開発が精力的に行われた。ＪＰＬの Rhim らは、Fig.1.3-1 に示す数種類の電極構成について地上実験及び航空機を利用した微小重力実験を実施し、技術検証を実施した[1-46]。但し、この時点では常温での液滴浮遊にとどまり[1-47,48]、金属の浮遊溶融には加熱によって減少する電荷の補給方法の確立が必要であった。

その後ＪＰＬでは 1990 年代に光電効果による電荷の補給について基礎的な研究を行い、高真空の静電浮遊炉において金属試料の浮遊溶融に成功した[1-49]。そして浮遊液滴が真球状であるという静電浮遊炉のメリットを生かして、密度（熱膨張率）[1-50]、比熱[1-51,52]、表面張力及び粘性係数[1-53]の測定が行われてきた。1997 年に筆者もＪＰＬでの開発に加わり、試料の回転制御技術を確立し[1-54]、これを利用して試料の電気伝導率等の測定を実施している[1-54～56]。

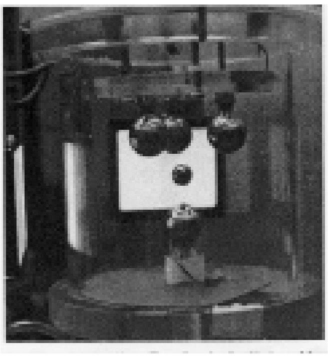
現在世界各地で行われている静電浮遊方式の開発は、ＪＰＬでの基礎研究の成果を引き継いだものである。日本では、1990 年頃から宇宙ステーション用共通実験装置の一つとして宇宙開発事業団によって技術開発が行われてきた[1-57]。この装置ではガラスやセラミクス試料も浮遊溶融の対象としていることから加圧雰囲気下での浮遊制御を目指しているが、制御方式や電極構成はＪＰＬ同様である。1998 年に小型ロケット（TR-IA７号機）を用いた微小重力実験を行い、セラミクス試料（$BiFeO_3$）の浮遊溶融に成功している[1-58,59]。また、石川島播磨重工業が金属材料技術研究所（現物質・材料機構）の委託によりリング型電極構成の静電浮遊炉の設計製作を実施している[1-60]。米国では Space Systems Roral 社がＪＰＬからの技術供与により実用静電浮遊炉１号機を製作した（後に NASA マーシャル宇宙飛行センターへ譲渡し、商品化か

ら撤退）[1-61]。ドイツでは、宇宙での電磁浮遊炉実験の地上対照実験用として JPL 同様の静電浮遊炉の製作が報告されている[1-62]。このように静電浮遊法は１９９０年代後半から企業も含めた開発が進み出している。

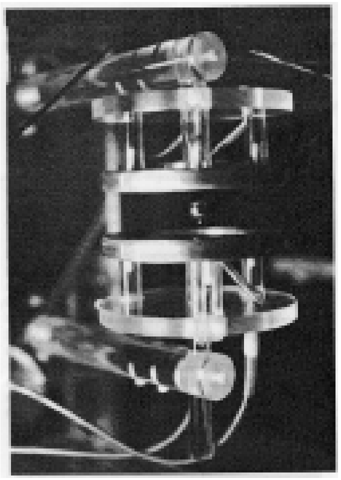
静電浮遊炉における試料の溶融及び物性測定については、ＪＰＬの Rhim、Paradis らによる Ge[1-63]、Si[1-64]、Ti[1-65]、Zr[1-66]の測定結果の報告がある。しかし、高融点金属においては、輻射による試料からの熱の損失が顕著となるため加熱を見直す必要があることや試料の蒸発の問題などの技術的困難さから 2000℃を越える融点を持つ試料の浮遊溶融はこれまで報告されていない。



(a)平行電極



(b)Tetrahedral 型電極



(c)リング電極

Fig.1.3-1　ＪＰＬにおいて検討された静電浮遊方式の電極構成[1-45]

１．４　過冷却状態の物性値計測

無容器プロセッシングにおいては、容器からの核発生が抑制され、融点以下でも液体状態のまま存在する「過冷却」状態を容易に達成することが可能となる。急冷法等、過冷却を得る方法は他にもあるが、無容器プロセッシングは深い過冷却度（最大で融点の８０％の温度まで液体として存在）及び長時間の過冷却状態が得られる点が特徴である。

通常試料は融点において凝固するため、融点の液体物性の取得は非常に困難である。従来は融点直上の温度において物性測定を行い、温度依存性を考慮して融点の値を算出していた。無容器プロセッシングにおいては、融点における物性値を直接求めることが可能となる。更に過冷却状態の物性値は、他の方法では測定することの出来ない貴重なデータである。

過冷却状態の物性値は、準安定相の生成研究にとって重要である。過冷却状態から凝固した試料は、通常に融点で凝固した組織と異なる形態をとる場合がある。この組織は「準安定相」であり、硬度や磁性等に特異な性質を示す例が報告されている[1-67]。準安定相研究においては、急冷法によるアモルファス金属・半導体の生成[1-68～70]、ガラス合金の研究[1-71]、準結晶の創製研究[1-72]等が盛んに行われている。しかし、これらの研究の多くは急冷法により準安定相試料を得て、その組織観察や硬度・磁性を評価するものが中心であり、準安定相の予測や準安定相生成の機構解明の研究は遅れている。この研究の促進には過冷却状態の物性の把握が必須である。

１．５　研究目標の設定

以上のことから、本研究の目標は静電浮遊炉を設計・製作した上で、これを用いてこれまでに測定例が極めて少ない高融点金属の物性値（密度、比熱、凝固潜熱、表面張力及び粘性係数）を過冷却状態を含めた広い温度範囲で測定することである。なお、試料としては実用化が期待される Nb を中心として、Ti、Zr、Mo 及び Hf の物性測定を行う。

１．６　論文の構成

２章では、高融点金属の熱物性測定に必要な静電浮遊炉の仕様を検討し、設定する。３章では、静電浮遊炉の設計・製作について、特に高融点金属液滴の安定浮遊について詳述する。４章では各熱物性値の測定技術について、その原

理を説明した後、これを高融点金属に適用するために本研究で実施した改良点を記述する。

５章には各高融点金属の物性測定結果をまとめる。元素個々について他の文献との比較を行う。

６章及び７章では測定したデータに基づき、考察を行う。液体金属の物性値は原子の微視的な液体構造や原子間の相互作用が巨視的に現れた結果であり、６章では自由電子を考慮した剛体球モデルを用いて高融点金属の物性値の再現を行う。７章では、工業的に有用な高融点金属の物性推定式を決定する。これは、従来主にアルカリ金属などの物性値を基に提案されてきた物性間の相関を本研究で取得した物性データに当てはめ、適用の可否を確認するとともに改良を加えて高融点金属の物性値推定式を構築するものである。最後に８章に本論文の結論を記述する。

参考文献

1-1 重要地域技術研究開発制度「高融点金属系部材の高度加工技術」中間報告書平成１１年８月産業技術審議会評価部会高融点金属系部材の高度加工技術評価部会.

1-2 平井寿敏：まてりあ　第３９巻第９号(2000),773.

1-3 理工学辞典,東京理科大学理工学辞典編集委員会編、日刊工業新聞社 1996, 495.

1-4 岩波講座　現代の物理学７　固体－構造と物性－　３－３　金森順次郎他　岩波書店 1997.

1-5 http://www/jutem.co.jp/nyumon/wakariyasui.html

1-6 超耐熱金属材料としての金属間化合物基複合材料の設計と製造に関する研究の概要、NEDO 平成１２年度提案公募事業成果報告会成果報告概要、http://www.teian.nedo.go.jp/annmtg/fy12/gaiyo/98E07004g.html

1-7 超高温材料研究所研究成果（ＮＥＤＯ研究基盤施設活用型先導的基礎研究調査事業）、http://www.c-5.ne.jp/~jutem-co/researchresult.html

1-8 高田潤他：まてりあ第 40 巻第７号(2001),666.

1-9 御手洗容子：まてりあ第 39 巻第 5 号(2000),415.

1-10 日比谷孟俊：熱物性 vol.14 No.3 (2000)189.

1-11 R. K. Wunderlich *et al.*: Proc. of 13th International Symposium on Experimental Methods for Microgravity Materials Science, June 2001.

1-12 安斎浩一, 久保紘： Materials Solution '98 (1998), 183-190.

1-13 織田和宏, 安斎浩一, 新山英輔, 久保紘:鋳造工学, 70 (3)(1998), 186-192.

1-14 機械製作法通論（上）, 千々岩健児編,東京大学出版会,1982

1-15 http://www.adstefan.com/tech/tech.html

1-16 http://www.komatsusoft.co.jp/develop/jscast/jstop01.html

1-17 B. C. Allen: Liquid Metals Chemistry and Physics, Ed. S. Z. Beer, Marcel Dekker, New York, 1972, chap. 4.

1-18 T. Itami: Condensed Matter disordered solids, S. K. Srivastava and N. H. March (eds.) 1995 World Scientific Pub., Chap.3.

1-19 Takamichi Iida and Roderick I. L. Guthrie:The Physical Properties of

liquid metals: (1988) Clarendon Press.
1-20 L. Battezzati and A. L. Greer： Acta Metall. Vol. 27, No.7 (1989), 179.
1-21 理工学辞典,東京理科大学理工学辞典編集委員会編、日刊工業新聞社 1996, 462.
1-22 I. Egry, H. J. Fecht and A. L. Greer: International Materials Review, Vol.38 No.6(1993), 273.
1-23 ふわっと‘９２宇宙開発事業団成果報告（１９９４）.
1-24 T. G. Wang *et al.*: J. Fluid Mech., vol308(1996), 1.
1-25 H. Azuma: INSPACE Nov. 1994.
1-26 S. Krishnan *et al.*: Rev. Sci. Instrum. 68(9)(1997), 3512.
1-27 C. Landron *et al.*: Nuclear Instruments and methods in physics research B124 (1997).
1-28 本河光博他：J. Jpn. Soc. Microgravity Appl. Vol. 17 No.3 (2000) 203.
1-29 本河光博：J. Jpn. Soc. Microgravity Appl. Vol. 17 Supplement(2000) 100.
1-30 北村直之他： J. Jpn. Soc. Microgravity Appl. Vol. 17 Supplement(2000) 102.
1-31 H. Kimura *et al.*: Applied Physics letters, vol. 78, No.5, (2001) Jan.
1-32 T. Saito, Y. Shiraishi and Y. Sakuma： Trans. Iron and Steel Inst. Japan, 9(1969), 118.
1-33 M. Langen *et al.*: J. of crystal Growth 186 (1998) 550.
1-34 T. Aoyama and K. Kiribayashi: Acta. Mater., 48 (2000) 3739.
1-35 永山　勝久他：Space Utilization Research 17 (2001), 254.
1-36 D. Li, K. Eckler and D. M. Herlach: Materials Science Forum, vols. 215-216 (1996), 517.
1-37 Materials and fluids under low gravity, (1995) 233.
1-38 I. Egry: J. Jpn. Soc. Microgravity Appl. Vol. 15, No.4 (1998), 215.
1-39 J. K. Richard Weber *et al.*: J. Am. Ceram. Soc. 83 [8], (2000), 1868.
1-40 J. K. Richard Weber *et al.*: J. Jpn. Soc. Microgravity Appl. Vol. 15, Supplement II (1998), 326.
1-41 佐々木純他：Space Utilization Research 17 (2001), 262.
1-42 W. K. Rhim et al.: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 87(1987), 329.

1-43 S. K. Chung and E. H. Trinh: J. of Crystal Growth, 194(1998),384.
1-44 P. F. Paradis, T. Ishikawa, J. Yu and S. Yoda: Rev. Sci. Instrum. Vol.72 (6) (2001), 2811.
1-45 P. F. Clancy *et al.*: Acta. Astronautica vol.7 (1980), 877.
1-46 W. K. Rhim *et al.*: Rev. Sci. Instrum. 56 (2) (1985), 307.
1-47 W. K. Rhim *et al.*: IEEE Transaction on Industry applications vol. IA-23 No.6 Nov./Dec. 1987.
1-48 W. K. Rhim and S. K. Chung: METHODS 1(1990), 118.
1-49 W. K. Rhim *et al.*: Rev. Sci. Instrum. 64 (10) (1993), 2961.
1-50 S. K. Chung, D. B. Thiessen and W. K. Rhim: Rev. Sci. Instrum. 67 (9) (1996), 3517.
1-51 A. J. Rulison and W. K. Rhim: Rev. Sci. Instrum. 65 (3) (1994), 695.
1-52 A. J. Rulison and W. K. Rhim: Metallurgical and Materials Transaction B vol. 26B (1995), 503.
1-53 W. K. Rhim, K. Ohsaka and P. F. Paradis: Rev. Sci. Instrum. Vol. 70 (6)(1999), 2796.
1-54 W. K. Rhim and T. Ishikawa: Rev. Sci. Instrum. Vol. 69 (10)(1998), 3628.
1-55 W. K. Rhim and T. Ishikawa: Rev. Sci. Instrum. Vol. 72 (9) (2001), 3572.
1-56 W. K. Rhim and T. Ishikawa: Proc. of Spacebound 2000.
1-57 Y. Tsuchiya *et al.*: NASDA-ETR-970015.
1-58 J. Yu *et al.*: J. of Crystal growth 231 (2001), 568.
1-59 T. Nakamura, Y. Awa, H. Karasawa and H. Shimoji: Space Technol. Vol. 20, No.3 (2000), 107.
1-60 Y. S. Sung *et al.*: J. Jpn. Soc. Microgravity Appl. Vol. 17 Supplement (2000), 96.
1-61 A. J. Rulison *et al.*: Rev. Sci. Instrum. 68 (7) (1997), 2856.
1-62 B. Damaschke and K. Samwer: Proc. of the 1st international symposium on microgravity research and applications in physical science and biotechnology, Sep. 2000.
1-63 W. K. Rhim and T. Ishikawa: International J. of thermophysica vol.

21 No.2 (2000), 429.
1-64 W. K. Rhim *et al.*: International J. of thermophysics vol. 18 No. 2 (1997), 459.
1-65 P. F. Paradis and W. K. Rhim: J. Chem. Thermodynamics, 32(2000), 123.
1-66 P. F. Paradis and W. K. Rhim: J. Mater. Res. Vol. 14, No.9 (1999), 3713.
1-67 A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: Materials Transactions, JIM, Vol.31, No.5 (1990), 425.
1-68 S. G. Kim, A. Inoue and T. Masumoto: Materials Transactions, JIM, Vol.31, No.11 (1990), 929.
1-69 T. Zhang, A. Inoue and T. Masumoto: Materials Transactions, JIM, Vol.32, No.11 (1991), 1005.
1-70 T. Zhang, A. Inoue, S. Chen and T. Masumoto: Materials Transactions, JIM, Vol.33, No.2 (1992), 143.
1-71 W. L. Johnson: MRS Bulletin, (1999), 42.
1-72 「準結晶」竹内伸、産業図書

２．静電浮遊炉機能の設定

本章では高融点金属融体の熱物性測定を行うために必要となる静電浮遊炉の機能・性能を設定する。

２．１で静電浮遊方式の概要を説明した後、２．２では対象とする高融点金属の試料径について検討する。次に２．３においては、各物性（密度、比熱、表面張力及び粘性係数）の測定方法について検討し、静電浮遊炉に必要な観察機能等についてまとめる。なお、詳細な物性計測手法については４章に記述する。また、精度のよい物性測定には浮遊試料の位置の安定性が不可欠であり、２．４に試料の安定性に関する要求をまとめる。

２．１　静電浮遊方式の概要

Fig.2.1-1 に静電浮遊方式（平行電極）の概要を示す。試料は正に帯電しており、数ｃｍ間隔の電極の上の電極に負の電圧を印加すると試料と電極間にクーロン引力が働き、試料は電極間に浮遊する。この方式では安定点を作ることができないので、絶えず位置を検出して、位置のずれに応じて上電極の電圧を調整する高速のフィードバック制御を加える。位置検出はコリメートされたレーザー光により試料の影をディテクターに投影して行い、コンピューターを用いてフィードバック制御を行う。

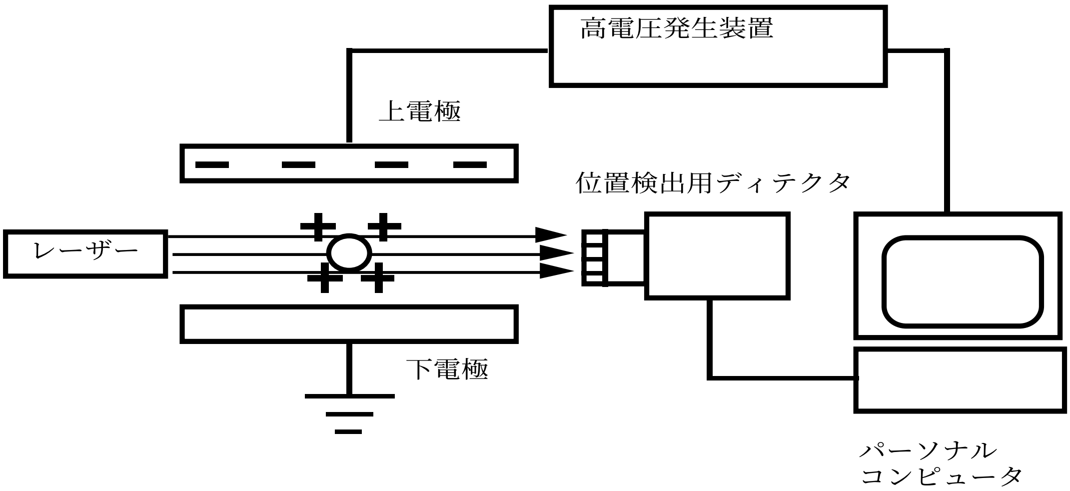


Fig.2.1-1　平行電極による静電浮遊法の概要

２．２　試料径の設定

試料径は物性測定に必要な観察系等を設計する基礎となる。試料断面画像から体積を読みとり密度を計測する方法では、光学系の拡大率が試料径によって決定される。液滴振動法による表面張力測定においては、表面振動の固有振動数は試料の半径が小さいほど高くなり[2-1,2]、試料径はサンプリング周期の決定に影響する。従って、本研究で製作する静電浮遊炉の機能設定を行う前にまず試料径を決定する。

地上での静電浮遊は式（２－１）のとおり、クーロン力により重力を相殺して試料を浮遊させる方式をとる。

$$mg = QE \qquad (2-1)$$

ここでmは試料の質量、Qは試料の帯電量、Eは電場、ｇは重力加速度である。試料の質量が大きいほど、電場もしくは帯電量を大きくする必要がある。しかし、帯電した液滴の安定浮遊の問題から帯電量及び電場にそれぞれ限界が存在し、浮遊可能な試料の質量は限定される。

第一に、液滴は過度に帯電すると小さな液滴に分裂してしまう。インクジェットプリンターなどは、この性質を利用してインクを微細液滴にして均質な印刷を達成している。液滴が分裂する臨界帯電量を Rayleigh 限界[2-3]と言い、限界値Q_Rは式（２－２）で表される。ここでε_0は真空の透磁率、γ、r_0はそれぞれ試料の表面張力と半径である。

$$Q_R = 8\pi(\varepsilon_0 r_0^3 \gamma)^{1/2} \qquad (2-2)$$

第二は電場によって試料内部に発生する流体力学的不安定性から生じるものである。この電場の限界 E_R は Taylor 限界[2-47]と呼ばれ、式（２－３）で表される。

$$E_R \approx 1.625\sqrt{\frac{\gamma}{4\pi\varepsilon_0 r_0}} \qquad (2-3)$$

表面張力の値として 1.5N/m、半径 1mm として計算すると、Q_Rは約 2.9×10^{-9}C、E_R は約6×10^{6}V/m となり、帯電量は高々 10^{-9}Cオーダー、電場も 10^{6}V/cm オーダーであることが分かる。

実際、過去の浮遊実績においても試料の帯電量Qは 10^{-10}～10^{-9}C程度である[2-8]。また電場Eは、一般に入手可能な電源装置の限界から 1.5×10^{6}V/m 程度である。（２－１）式にこれらの値を代入することにより、浮遊可能な試料

の質量は約 15mg～150mg であることが分かる。Table2-1 に、各高融点金属ごとに求めた試料径を示す。15mg 試料では試料直径はほぼ 1.5mm 程度であり、150mg では 3mm となる。

加熱の観点からは試料は小さい方が有利である。高温になると輻射による試料からの熱放出が顕著となる。輻射による熱放出は試料表面積に比例するため、試料径が小さいほど放熱が小さい。また、熱容量も小さいので少ない加熱量で温度を上昇させることができる。対象とする高融点金属の融点は最低の Ti で 1670℃、Mo では 2623℃に及ぶ。本研究で製作する静電浮遊炉には試料を 3000℃程度まで加熱できる能力が必要であるため、試料径は小さい方が望ましい。一方、光学観察や試料のハンドリングの観点からは、試料径が大きい方が望ましい。このように相反する要求があるため、中間的な試料径を選択することとし、試料半径を約 2mm として以降の静電浮遊炉の機能の検討を進める。

Table2-1　高融点金属の浮遊限界半径

	融点での密度 (kg/m³)*	試料の融点 (℃)	15mg の試料直径(mm)	150mg の試料直径(mm)
Ti	4110	1670	1.91	4.11
Zr	6060	1855	1.67	3.61
Nb	7830	2469	1.54	3.32
Mo	9350	2623	1.45	3.13
Hf	12000	2231	1.34	2.88

*密度データは文献[2-9]による。

２．３　熱物性測定機能の検討

（１）密度

液体金属の密度測定法としては直接／間接アルキメデス法（Archimedian method）[2-10]、比重計法(Pycnometric method) [2-11]、膨張計法(Dilatometric method) [2-12]、最大泡圧法(Maximum bubble pressure method) [2-13]、マノメータ法(Manometric method) [2-14]、液滴法(Liquid drop method)およびγ線減衰法(Gamma radiation attenuation method) [2-15]が用いられている。液滴法は、画像から体積を求める方法であり、静滴法(Sessile drop method) [2-16]と浮遊法がある。

浮遊法以外の方法は容器が必須であるため、耐熱性及び反応性の問題から高融点金属への適用は困難である。高融点金属の密度を測定する方法として高速パルス加熱法(Fast resistive pulse heating method)による測定が Seydel らによって行われ[2-17]、5000K 以上の温度範囲のデータが報告されているが非定常性が回避出来ないことから精度の問題が大きい[2-18]。

浮遊法は画像により体積を計算するため、上述（パルス加熱法以外）の方法と比較して精度*が劣るが、広い温度範囲の測定及び液体構造の点から興味深い過冷状態の測定が可能である。これまでに電磁浮遊炉を用いた測定が行われてきている[2-19,20]。電磁浮遊の最大の欠点は誘導電流により試料形状が真球から大きく変形することであり（Fig.1.2-5）、このため体積計算に精度上の問題が発生する。静電浮遊法では浮遊した液滴はほぼ真球の形状（１%程度鉛直方向に変形する）をとるため、非常に簡単な解析で試料の体積を求めることが可能であり、精度も向上する*。

直径 2mm 程度の試料の浮遊画像から体積変化を捉えて密度の温度依存性を計測するためには、試料の拡大観察が必須である。通常液体金属の熱膨張率は高々 10^{-4}（K^{-1}）のオーダーである。従って、1K 程度の温度変化における試料画像（断面積）の変化の割合は 0.67×10^{-4} 程度となる。これを画像処理上の１画素程度の変化として捉えるためには、試料全体が、最低約 1.5 万画素を占めている必要がある（$150000\times0.67\times10^{-4}=1$ 画素の変化）。従って拡大光学系の設計においては、直径 2mm 当たりの画素数を 140 画素以上に設定する必要

---

* アルキメデス法の精度は約 0.3%、比重計法とγ線減衰法は約 0.05%、膨張計法は約 0.4%、最大泡圧法及びマノメータ法は 0.3%である。画像を利用する静滴法の精度は 0.25～2%程度が報告されているが、精度向上のためには試料の回転対称性の向上が必要である。浮遊法は静滴法と同様の方法であるため、浮遊試料の回転対称性が高い静電浮遊法が電磁浮遊に勝る。

がある。

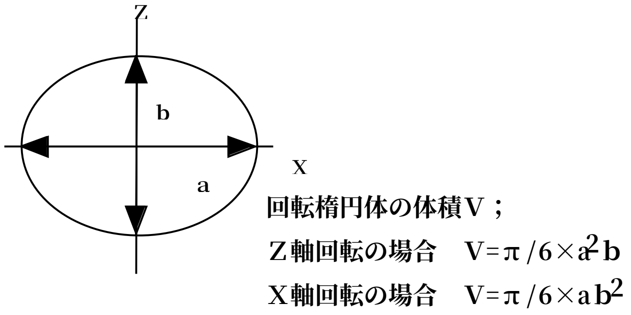
以上の検討及び画像処理による量子化誤差を考慮して、1K 当たりの温度変化で４～５画素以上変化させることとし、150 画素/mm 以上の拡大光学系を準備することとする。

一般に浮遊試料は加熱用レーザー等によるトルクにより回転を始める。回転数が大きくなると、遠心力により溶融試料は回転軸周りに扁平する。Fig.2.3-1 に示す通り、試料の断面積から体積を求める場合は試料は回転軸対称であることを前提としているため、試料の回転軸を一定にする必要がある。特に、回転軸が歳差運動をすると正確な体積計測は困難となる（Fig.2.3-1(b)）。以上のことから、本研究にて製作する浮遊炉においては回転制御を行うことにより回転軸を鉛直方向に安定させ、体積計算における誤差を低減することとする。

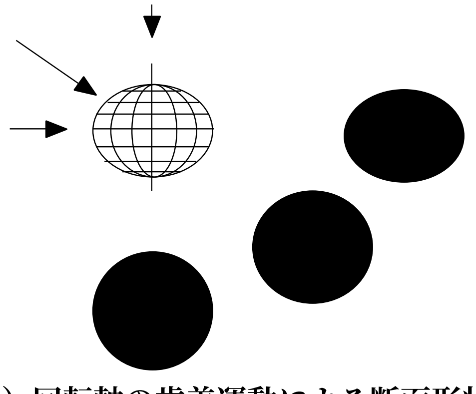
浮遊法による密度測定からの装置に対する機能要求は以下の通りとなる。

・ 150 画素/mm 以上となる試料の拡大観察

・ 試料の回転軸を鉛直に制御する機能



(a)回転軸の違いによる体積計算結果の違い



（b）回転軸の歳差運動による断面形状の違い

Fig.2.3-1　試料の回転が画像からの体積測定に与える影響

（２）比熱／全半球輻射率

比熱の測定法としては、断熱法(Nernst Method) [2-21]、投下法(Drop method) [2-22]、示差走査熱量測定（DSC）法[2-23]、直接通電加熱法[2-24]、レーザーフラッシュ法[2-25]やＡＣカロリメトリー法がある[2-26]。いずれの方法も入出する熱量と温度変化を測定し比熱を求める方法であるが、密度同様容器を必要とする測定法であるため、高融点金属には適用できない。

高融点金属液体の比熱を無容器法により測定するためには、熱量と温度の計測を非接触で行う必要がある。しかし、非接触で熱量を計ることは現在のところ困難であり、何らかの方法で熱量を推定する必要がある。

高真空下における静電浮遊においては、試料からの放熱は輻射のみであるため、入熱を０にすることにより試料の絶対温度から放熱量を計算することができ、試料の冷却曲線（温度－時間曲線）から比熱／全半球輻射率の計測が可能となる。（電磁浮遊炉では浮遊のために試料に誘導電流を流す必要があり、入熱を０とできないため、本方法は適用できない。）

なお、投下法では電磁浮遊炉を組み合わせて試料を溶融し、熱量計に落下させることにより比熱を測定した実績がある[2-27]。これは溶融は非接触で行い、熱量は接触状態で計測する方法である。この方法も静電浮遊炉に適用可能であるが、試料を落下させてしまうため、同一試料で繰り返しデータが取得できない欠点がある上、装置が複雑になるので本研究では採用しない。

本研究では、放射温度計により試料の冷却曲線（温度－時間曲線）を非接触で測定する。測定温度範囲は試料の融点から 1200～3000℃をカバーする必要がある。計測周期は冷却速度により決定する。高融点金属の輻射による冷却速度は最大約 1000K/sec と予想され、この冷却速度を 10K 以内の精度で計測するために計測周期は 100Hz 以上の計測周期が必要となる。

以上より、比熱測定からの機能要求は以下のとおりとなる。

・ 試料の非接触温度測定（1200℃～3000℃程度、計測周期 100Hz 以上）

（３）表面張力および粘性係数

従来、表面張力は静滴法（Sessile drop method）[2-28]、懸滴法(Pendant drop method) [2-29]、Drop Weight 法[2-30]そして最大泡圧法(Maximum bubble pressure method) [2-31]を用いて測定され、粘性係数測定は細管法(Capillary method) [2-32]、回転法[2-33]、振動法[2-34]、回転振動法等[2-35]

が利用されている。これらの物性は特に不純物に敏感であるため、上記の測定法における容器との反応は大きな問題である。

無容器法における表面張力と粘性係数の計測は液滴振動法によって行われる[2-3,36]。これは４章に詳述する Rayleigh の式に則って、液滴の固有振動数から表面張力を、また液滴振動の減衰係数から粘性係数を算出する方法であり、既に電磁浮遊炉における表面張力測定の実績がある[2-37]。しかし、電磁浮遊炉では浮遊のための誘導電流による試料内部の流れにより、粘性係数の測定ができない。静電浮遊炉では、表面張力・粘性係数ともに測定可能である。

液滴振動法を行うためには、液滴振動を励起する機能および振動を計測する機能が必要となる。高融点金属は表面張力が大きく、このため直径が 2mm 程度で共振周波数は 300Hz 以上となる。これを考慮して振動の励起及び測定の機能は 600Hz 以上の周波数をカバーすることとする。

試料の回転は、液滴振動法による表面張力・粘性係数の測定に大きな影響を与える。まず、回転軸が歳差運動をしている場合、所定の振動モードを励起することが困難となる。また、回転軸が鉛直方向であっても振動モードの周波数は回転数に応じて上昇する。従って、正確な計測を行うため、試料の回転制御が必要である。

以上より、液滴振動法からの機能要求をまとめると

・ 表面振動を励起する機能（600Hz 以上の周波数帯域）
・ 表面振動を測定する機能（600Hz 以上の周波数帯域）
・ 回転の制御

となる。

２．４　試料の安定浮遊に対する検討

（１）位置変動の許容範囲

２．３に掲げた物性測定を実現するためには、以下の理由から試料の安定浮遊が前提となる。

A.　加熱レーザー照射径

3000℃までの試料加熱を達成するためには、レーザー等により試料を集中的に加熱することとなるが、このためには試料が常にレーザーの照射位置にある必要がある。レーザー照射位置から試料が外れないためには、試料の位置変動は試料の半径以下である必要があり、±1mm 以下が許容値となる。

B.　拡大光学系

　試料は密度計測に使用する拡大光学系の視野内に絶えず存在する必要がある。拡大光学系により試料は 150 画素/mm 程度に拡大されて画面に表示される。一方、画面全体は（一般のビデオで）横 640 画素、縦 480 画素であるので、観察視野は水平方向約 4.3mm 垂直方向 3.2mm となる。試料直径 2mm が画面の中心に存在すると、上下に±600μm、左右に±1150μm 以上動くと試料の一部が視野から外れることとなる。従って、試料の位置変動は±600μm 以内に抑制する必要がある。

C.　放射温度計計測スポット

　放射温度計の視野から試料が外れると正確な温度測定ができない。使用する放射温度計では、試料が直径 1mm の計測スポット内に存在する必要があり、直径２mm の試料の場合、許容される試料位置変動は、±500μm 以内となる。

　以上のことから、位置変動の許容範囲は±500μm である。

（２）帯電量変動への対応

　静電浮遊法において試料を安定浮遊させるには試料の帯電量を一定に保つ必要がある。試料の電荷量は様々な原因によって変動する。特に約 1200℃以下の温度領域においては、一般に温度上昇に伴って試料は電荷を失うため、試料へ電荷を補給する機能が必要となる。

　一方、1200℃以上の高温においては熱電子の放出による自己帯電が起こるため電荷補給機能の必要はなくなるが、不純物の蒸発による電荷喪失と熱電子放出による自己帯電が繰り返し発生するため、帯電量は絶えず変動する。これらのことから本研究においては電荷補給機能の設けるとともに、電荷の変動を考慮した位置制御系設計を実施する。

２．５　静電浮遊炉の必要機能要求

本章では、対象とする試料および熱物性測定法の特徴を踏まえて、設計・製作する静電浮遊炉に対する要求仕様を検討した。検討結果をまとめると Table2-2 となる。

Table2-2　静電浮遊炉への機能要求

項目	要求仕様
試料サイズ	試料径 2mm（質量 15mg～150mg）
試料位置制御	位置変動±500μm、電荷変動を前提とした制御系
電荷補給機能	必要
加熱	3000℃まで加熱可能であること
温度測定	1000℃～3000℃、非接触、計測周期 100Hz 程度
密度測定	試料画像からの体積測定が可能であること 拡大光学系（150 画素/mm 以上の分解能）
表面張力、粘性係数測定	液滴振動法の実施が可能であること。 液滴振動励起機能（600Hz 以上の加振が可能であること） 液滴振動計測機能（600Hz 以上のサンプリング周期）
試料の回転制御	必要（回転の付加、回転の計測）

参考文献

2-1 S. Chandrasekhar: Proc. London Math. Soc. 3(1959), 142.

2-2 塚田 隆夫：軌道上実験概論 ７章小田原修監修、日本マイクログラビティ応用学会編 海文道（2000）, 111.

2-3 Lord Rayleigh: Proc. R. Soc. Lond. 29 (1879), 71.

2-4 Sir G. Taylor: Proc. R. Soc. London, A280 (1964), 383.

2-5 Sir G. Taylor: Proc. R. Soc. London, A291 (1966), 159.

2-6 S.Torza, R.G. Cox and S.G. Mason: Phil. Trans. R. Soc. Lond., A269 (1971), 295.

2-7 P. M. Adornato and R. A. Brown: Proc. R. Soc. Lond. A389 (1983), 101.

2-8 W. K. Rhim *et al.*: Rev. Sci. Instrum., 64 (1993),2961.

2-9 Takamichi Iida and Roderick I. L. Guthrie: The Physical Properties of liquid metals,(1988) Clarendon Press.

2-10 例えば J. D. Mackenzie: J. Chem. Phys., 29(1958), 605.

2-11 例えば A. F. Crawley and D. W. G. White: Trans. Met. Soc. AIME, 242(1968), 1483.

2-12 例えば A. R. Keskar and S. J. Hruska: Met. Trans., 1(1970), 2357.

2-13 例えば L. D. Lucas: Techniques of Metals Resaerch, Vol.4 Part2, Ed. By R. F. Bunshah, Interscience Publishers, New York, (1970), 219.

2-14 例えばY. Sato et al.: 第２２回日本熱物性シンポジウム, 2001.

2-15 例えば D. W. G. White: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), 796.

2-16 例えば A. A. Vertmann, A. M. Samarin and E. S. Filippov: Doki. Akad. Nauk SSSR, 155 (1964), 323.

2-17 U. Seydel and W. Kitzel: J. Phys. F: Metal Phys., 9.L153 (1979).

2-18 飯田孝道,深瀬昭二,森田善一郎：日本金属学会会報第 20 巻第 4 号 (1981),264.

2-19 T. Saito, Y. Shiraishi and Y. Sakuma: Trans. ISIJ, Vol.9 (1969), 118.

2-20 K. Watanabe and M. Okada: Int. J. Thermophys. 2(1981), 163.

2-21 M. Langen, T. Hibiya, M. Eguchi and I. Egry: J. Crystal Growth, 186(1998), 550.

2-22 例えば S. Tamura, T. Yokoyama and K. Niwa: J. Chem.

Thermodyn., 7 (1975), 633.
2-23 例えば神本正行、高橋義夫：熱測定 13(1986), 9.
2-24 例えば A. Cezairliyan: High Tamp. Sci., 13 (1980), 117.
2-25 例えば Y. Takahashi, H. Yokokawa, H. Kadokura, Y. Sekine and T. Mukaibo: J. Chem. Thermodyn., 11(1979), 379.
2-26 例えば P. F. Sullivan and G. Seidel: Physical Review, vol.173 No.3 (1968), 679.
2-27 J. A. Treverton and J. L. Margrave: Proc. 5th Symp. Thermophys. Prop. (1970), 489.
2-28 例えば F. Bashforth and J. C. Adams: An Attempt to test the theories of capillary action, Cambridge University Press (1883).
2-29 例えば G. A. Irons and R. I. L. Guthrie: Can. Met. Q. 19(1981), 381.
2-30 例えば S. Fordham: Proc. R. Soc. Lond., A194(1948), 1.
2-31 例えば B. C. Allen: Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), 1175.
2-32 川田裕郎：粘度計とその取り扱いの実際,オーム社(1962).
2-33 W. Krieger and H. Trenkler: Arch. Eisenhuttenw., 42(1971), 175, 685.
2-34 飯田孝道、近沢文一郎、森田善一郎：鉄と鋼,64 (1978), S629.
2-35 森田善一郎,荻野喜清,射場毅,前花忠夫,足立彰：鉄と鋼, 56 (1970),1613.
2-36 H. Lamb: Hydrodynamics, 6th ed., Cambridge University Press. (1932), 473.
2-37 M. E. Fraser, W. -K. Lu, A. E. Haielec and R. Murarka: Metallurgical Transactions, 2(1971), 817.

３．静電浮遊炉の設計・製作　[3-1]

本章では２章で抽出した静電浮遊炉の機能のうち、最も重要な機能である試料の浮遊および位置制御系の設計・製作について記述する。

まず、３．１で静電浮遊方式における位置制御の原理および制御系の設計について述べた後、３．２で製作した静電浮遊炉位置制御機構について述べる。３．３では、常温での位置制御性能の検証について記す。３．４では、高融点試料の浮遊溶融について詳述する。３．５、６では、熱物性測定に共通的に必要となる温度測定機能および回転制御機能について述べる。

３．１　位置制御系の設計

電磁浮遊や音波浮遊などの浮遊方式はポテンシャルの谷を生成し、そこに試料を安定保持する方式である。これらの方式では試料が浮遊位置からずれると復元力が自然に働くため、ポテンシャルの谷の維持に注力すればよい。しかし静電浮遊方式では Earnshaw の法則*) のとおり、こうしたポテンシャルの谷を作ることができない。従って、絶えず試料の位置検出と位置のずれに応じた電場の調整を行い、試料位置をコントロールするフィードバック制御系を構築する必要がある。Fig3.1-1 に採用した制御システムの構成を示す。電極構成はＪＰＬの Rhim らによる開発実績のある平行電極とし、制御系の設計を進める。

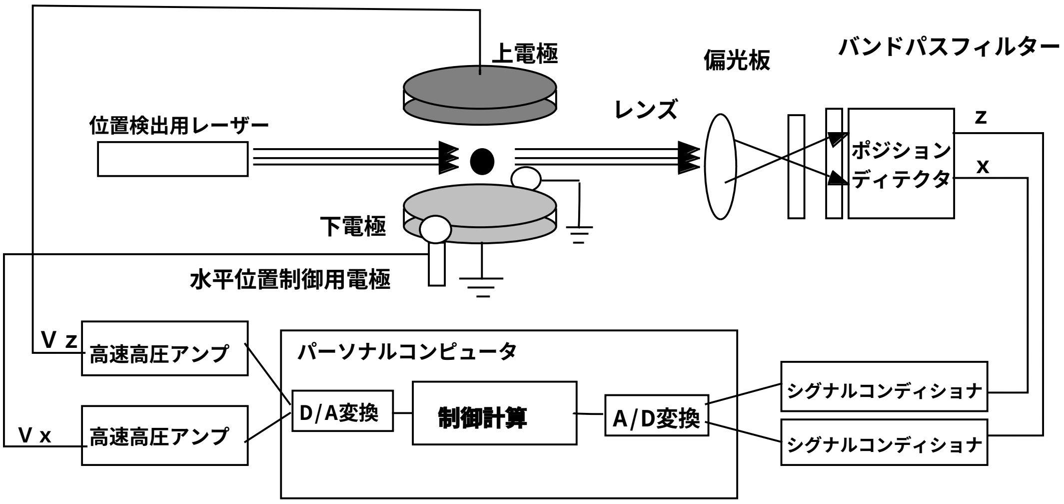


Fig.3.1-1　位置制御システム

---

*) A charged body placed in an electrostatic field cannot be maintained in stable equilibrium under the influence of the electric forces alone. [3-2]

３．１．１　鉛直方向位置制御

上下電極間距離Ｌに質量m、帯電量Ｑの試料が浮遊し、電極間の電圧V_Zとすると、試料にかかる力F_zは近似的に、

$$F_z = QV_Z / L - mg \qquad （３－１）$$

で表される。ここでは試料が点電荷であることおよび電極が無限平板である仮定に基づいており、実際には非線形項が入ってくるがその寄与は小さいため無視している。

試料の鉛直方向位置ｚの変化は真空中では

$$F_z = m\frac{d^2z}{dt^2} \qquad （３－２）$$

となる。試料位置の目標z_0に対して以下のＰＩＤ制御（Ｐ：比例、Ｉ：積分、Ｄ：微分）を行う。

$$V_{z(t)} = k_{pz}(z_{(t)} - z_0) + k_{iz}\sum_{n=0}^{\infty}(z_{(t-nT)} - z_0) + k_{dz}(z_{(t)} - z_{(t-T)}) \qquad （３－３）$$

ここで k_{pz}、k_{iz}、k_{dz} はそれぞれ比例、積分、微分制御の係数、Tは制御時間間隔である。Fig.3.1-2 に制御系のブロック線図を示す。

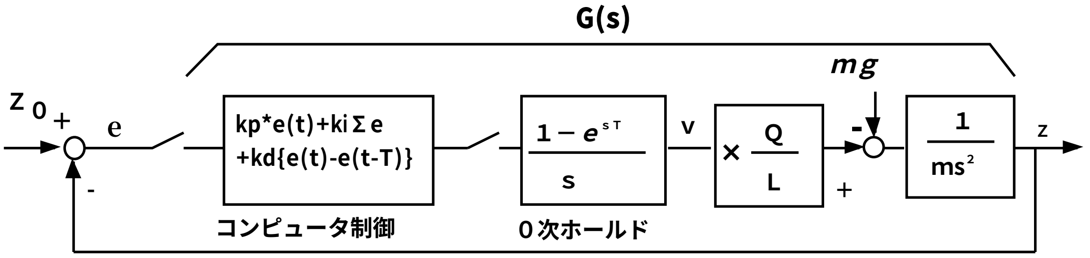


Fig.3.1-2　鉛直方向位置制御ブロック線図

ＰＩＤ制御パラメータは系の安定性をボード線図で確認しながら決定した[3-3]。Fig.3.1-2 より、制御系の伝達関数は、

$$G(s) = \frac{Q}{mL}\left(\frac{K_{pz}}{s^2} + \frac{K_{iz}}{s^3} + \frac{K_{dz}}{s}\right) \qquad （３－４）$$

となる。Fig.3.1-3 に 試料の質量 20mg、電極間隔 10mm、帯電量 3.34×10^{-10} C、$k_{pz}=2.4\times10^{6}$ V/m、$k_{iz}=1.23\times10^{5}$ V/msec、$k_{dz}=1.25\times10^{4}$ Vsec/m、制御系の時間遅れを 1×10^{-3} sec としたときの制御系の周波数応答ボード線図を示す。系が安定であるためには、

1)　位相が-180°以上遅れる周波数にてゲインが０ｄＢ以下である。

2)　ゲインが 0dB となる周波数（クロスオーバー周波数）で位相遅れが -180°以上である。

ことが必要である。Fig.3.1-3 はこれらの条件を満たしている。ゲイン余裕は 35dB、位相余裕は 34°程度であり、余裕のある制御系である。制御パラメータは、これらの値を中心とした。

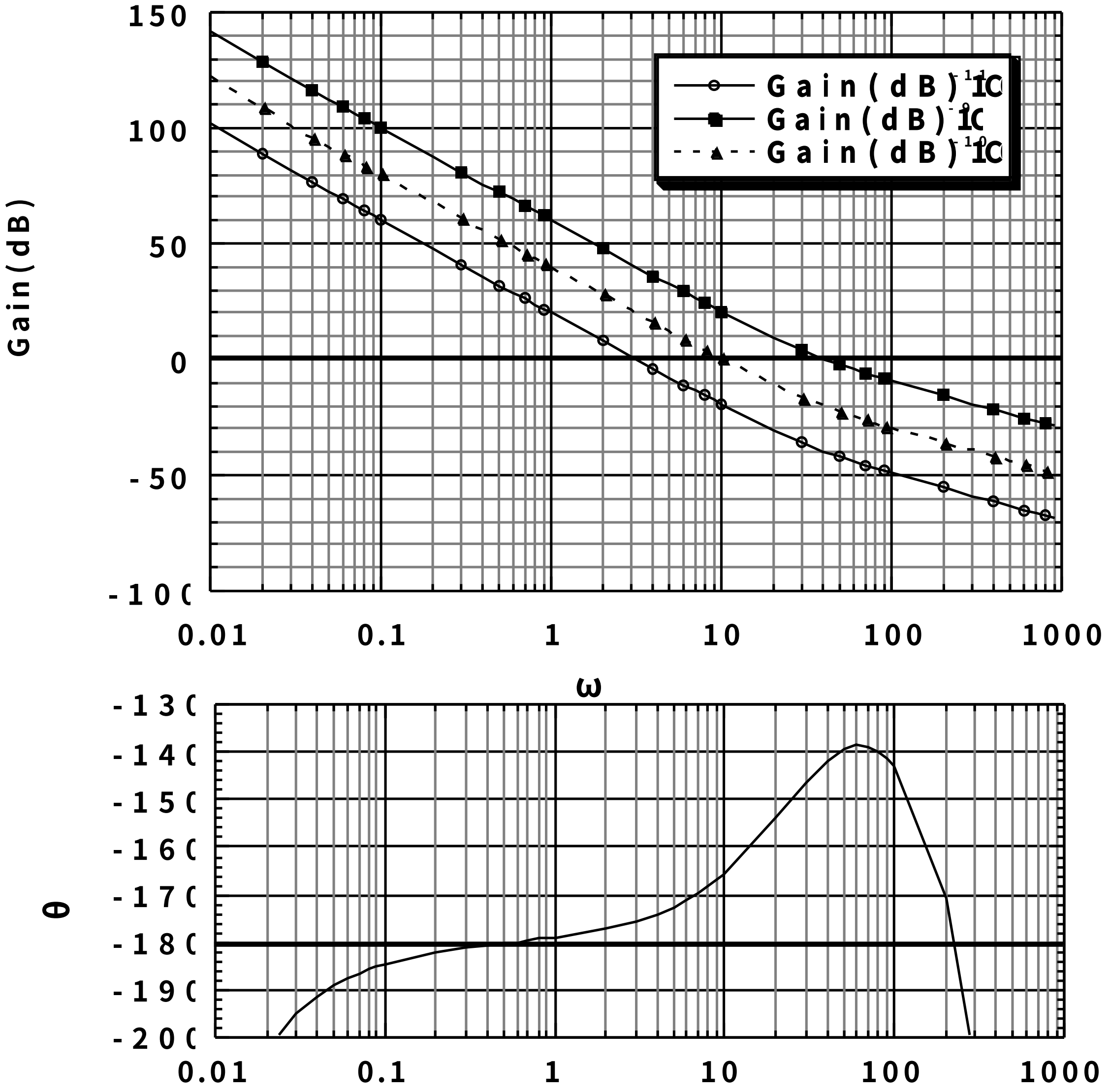


Fig.3.1-3　鉛直方向制御ボード線図

Fig.3.1-3 には帯電量を 3.34×10^{-11} および 3.34×10^{-9}C に増減した場合のボード線図も併記した。電荷量の変化によって系のゲインは変化し、電荷量が

落ちるとゲインが下がりクロスオーバー周波数が小さくなる。これに伴って位相余裕も小さくなり、系が不安定に近づいていく。系の安定性を一定に保つには、Qの増減に応じて K_{pz}、K_{dz} 及び K_{iz} を変化させ、ゲイン曲線を一定に保つ必要がある。一般に加熱中の試料の帯電量は減少するため、ＰＩＤパラメータを容易に調整できるシステムが必要となる。オペレーショナルアンプを用いたアナログ回路では、制御パラメータはフィードバック抵抗の抵抗値で設定するため、運転中の変更は困難である。一方コンピュータを用いたデジタル回路では、制御パラメータはコンピュータ上で自由に変更できる。よって、制御系はデジタル回路とする。

コンピュータを含めた制御系を構築する場合、アナログ・デジタル変換が必要なため、制御は離散値制御となる。この場合、系の安定性は制御周期に大きく依存する。そのため、フルビッツの安定判別法[3-3]を用いて制御周期（１／*T*）と系の安定性の評価を行った。Appendix-A に示す結果より明らかに安定浮遊には最低 300Hz の制御周期が必要であり、使用するコンピュータの能力を踏まえて 720Hz を採用することとした。

３．１．２　水平方向位置制御

水平方向の制御は水平２軸（X,Y 軸）とも同様であるのでここではＸ軸を代表として記す。水平方向には電荷Qに比例したバネ的な復元力が働くのが、平行電極構成の特徴である。試料の水平方向変位 x、横電極間隔 d、電圧 V_x、バネの係数を b として運動方程式は

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = Q\left(\frac{V_x}{d} - bx\right) \qquad (3-5)$$

で表される。（３－５）式においては減衰項がないため、制御なしの状態では試料は単振動を行う。高真空下では気体抵抗による振動の減衰は期待できないことから、速度に比例した減衰項（微分制御）を加え、水平方向の試料振動を減衰させる必要がある。また、他の外乱への対処のため比例制御を加えた以下のフィードバック制御を加える。

$$V_x(t) = k_{dx}\left(x_{(t)} - x_{(t-T)}\right) + k_{px}\left(x_{(t)} - x_0\right) \qquad (3-6)$$

制御系のブロック線図を Fig.3.1-4 に、Fig.3.1-5 にバネ係数 $b=3.1\times10^5$V/m^2 とし、k_{dx}を 2.85×10^5、1.43×10^6 および 2.85×10^6V/msec としたときのボード線図を示す。k_{dx}を大きくすると減衰が大きくなる。また、系の

固有振動数はボード線図から明らかに 1.1Hz 程度であることから、高周波の制御は必要ないため制御周期は 30Hz とする。

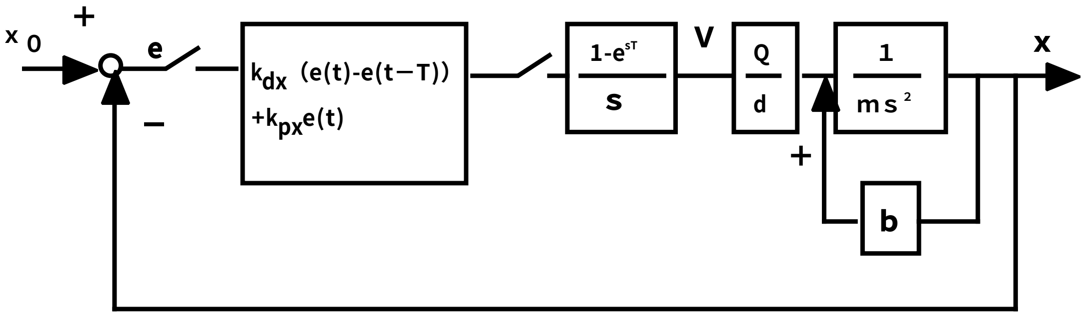


Fig.3.1-4 水平方向位置制御ブロック線図

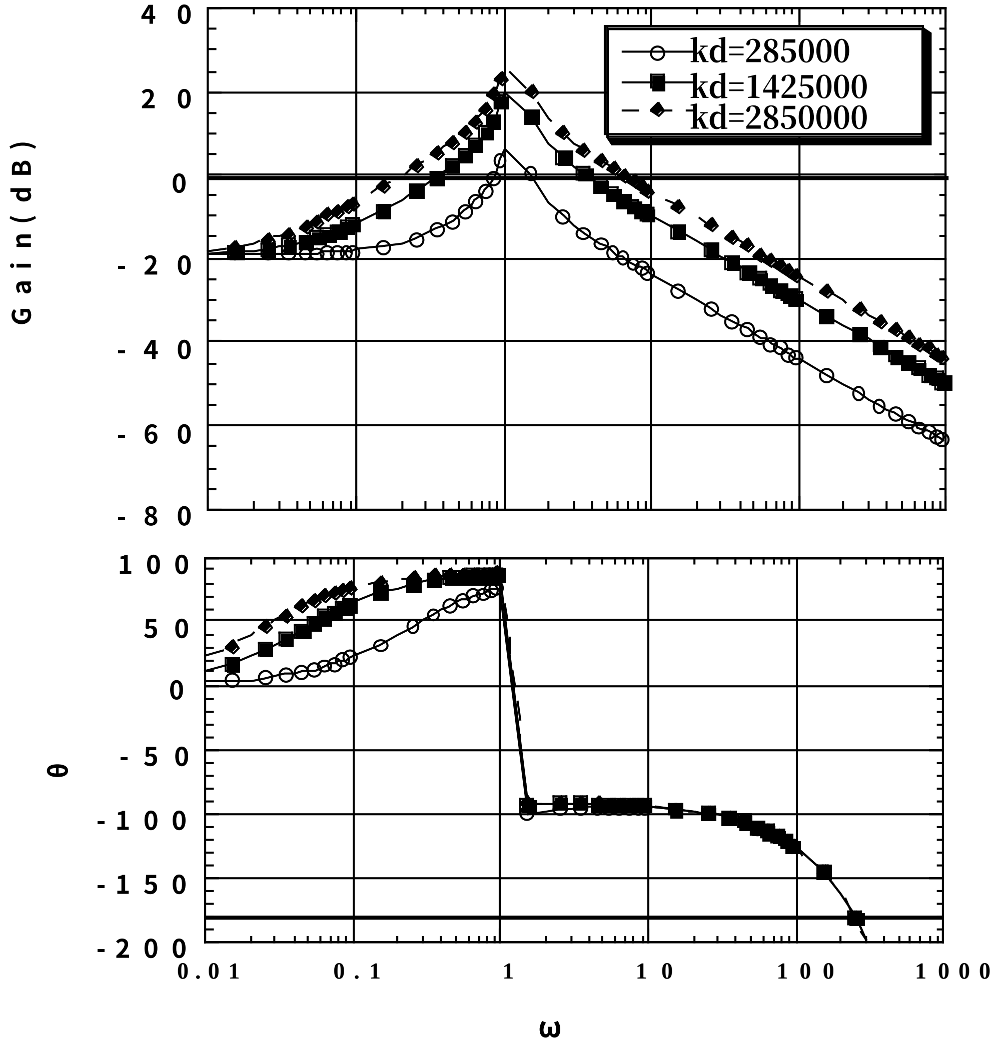


Fig.3.1-5 水平方向制御ボード線図

３．２　静電浮遊炉の製作　[3-1]

製作した装置の外観を Fig.3.2-1 に示す。

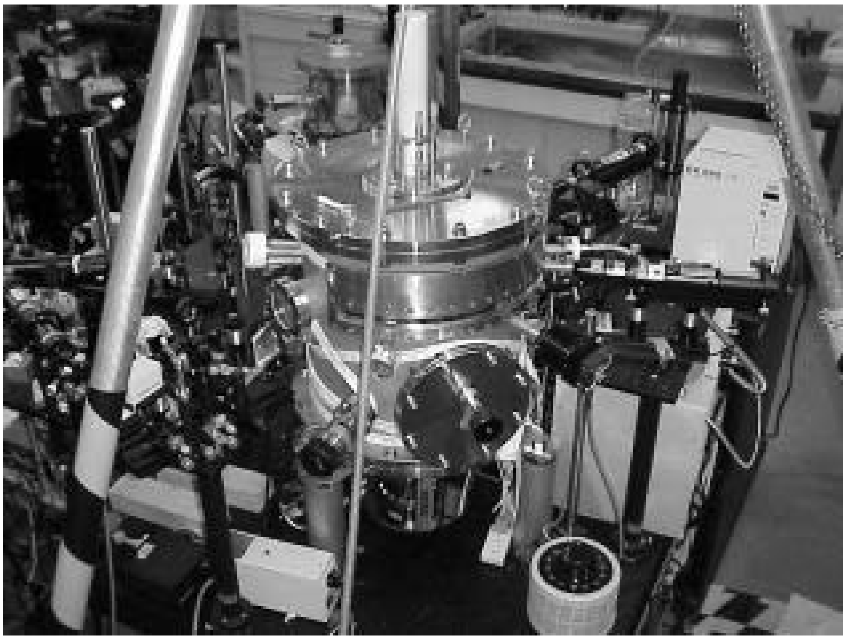


Fig.3.2-1　静電浮遊炉外観図

３．２．１　チャンバー

直径 40cm 高さ 40cm の真空チャンバーで、Fig.3.2-2 に示すとおり 18 個の光学窓及び１つのＸ線回折用窓（Ｘ線回折は将来の拡張機能）を配置した。これらの窓は試料位置の検出、試料の拡大観察、放射温度計、加熱レーザーや電荷補給用紫外線レーザーなどに使用される。チャンバー内の真空度は真空ポンプ（粗排気用スクロールポンプとターボ分子ポンプ）により 10^{-5}Pa に到達する。チャンバー内には試料を浮遊させるための電極等を配置している。

３．２．２　電極

電極の詳細を Fig.3.2-3 に示す。電極は上下の平行円板（直径 25mm）及び４個の水平位置制御用電極からなる。上下の電極間隔は 10mm を基本としているが、上電極の調整機構により数 mm の変更を可能とした。上電極調整機構は他に上電極の水平度の確保に用いる。上下電極の水平度を保つことが安定した浮遊に不可欠である。上電極は無酸素銅に仕事関数を高くするため金メッキを施した。これは、試料の帯電補給のための紫外線が上電極に当たり、上電極から電子が放出される（かえって試料の+電荷が減少する）ことを防ぐためである。下電極は無酸素銅を使用している。下電極中央には直径３.5mm の貫

通穴があり、これを通じて下部の試料交換機構から試料が供給される。試料交換機構は押し棒（ステム）を上下させて試料を下電極まで押し上げるものである。ステムを通じた試料相互の汚染を防止するため、試料１０個と同数のステムを持つ機構としている。下電極は基本的には接地して使用するが、液滴振動法による表面張力計測実験時は数 kVの交流電圧が印加されるため、チャンバーとはマコール材により絶縁が確保されている。

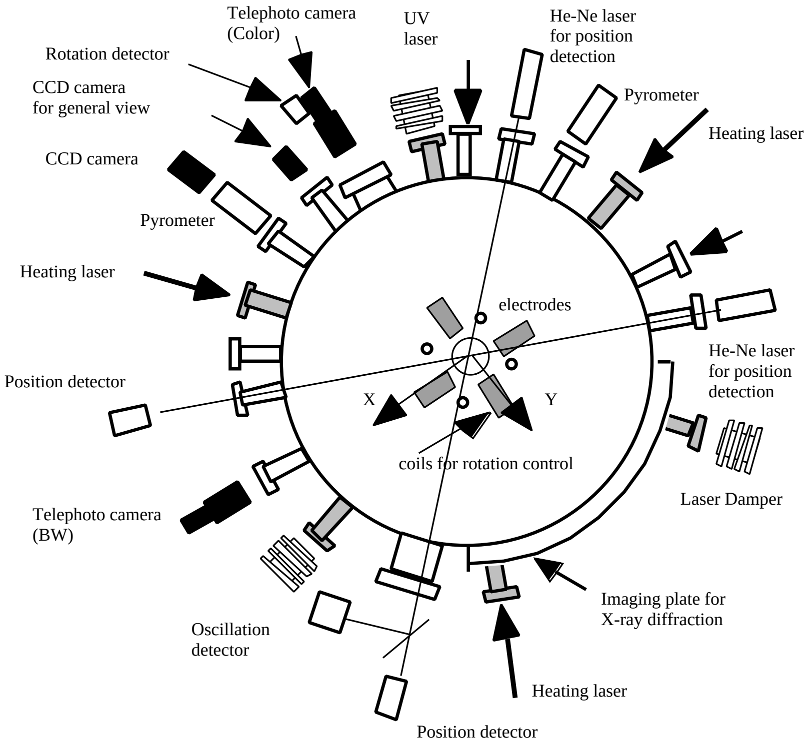


Fig.3.2-2　静電浮遊炉配置図

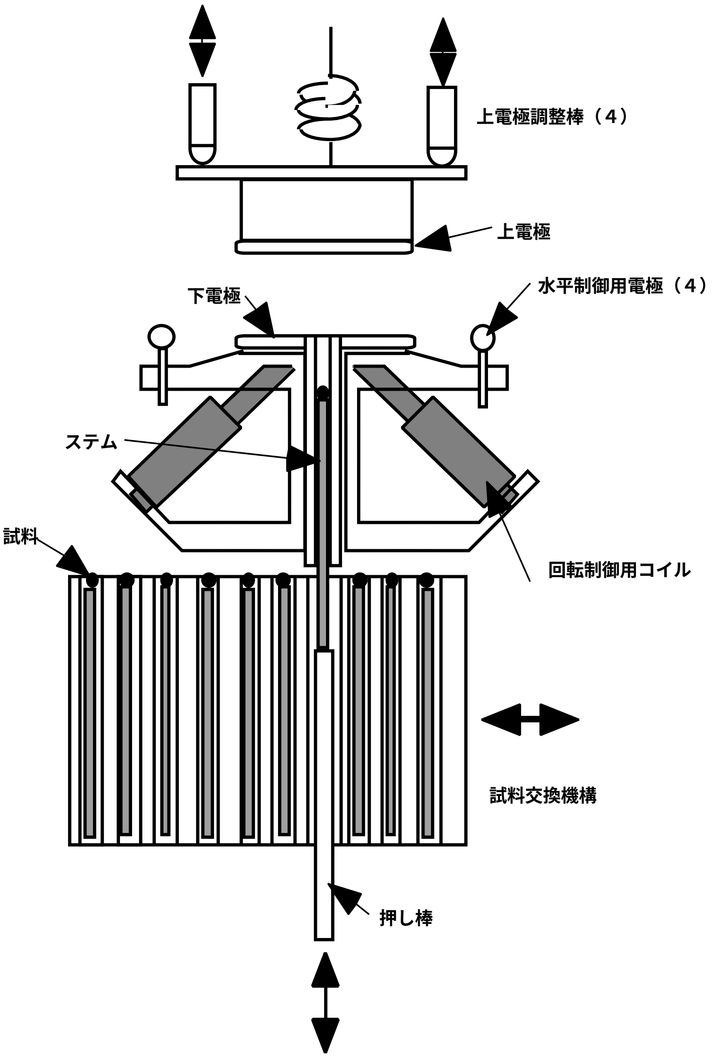


Fig.3.2-3　電極構成

３．２．３　位置制御システム

（1）ハードウェア

位置検出は Fig.3.1-1 のとおり、試料の影を位置センサー（浜松ホトニクス製 C7339）に映すことで行う。そのため、コリメートされた 5mW の He-Ne レーザー光（波長 632nm）を用いた。また、光量調整のための偏光板、投影される試料の大きさを調整するためのレンズおよびノイズ除去のためのバンドパスフィルターを位置センサー前に配置した。位置センサーからは、試料の影の水平および垂直方向の位置に応じて２つの電圧が出力される。この位置検出機構をほぼ直交する２軸に配置する（Fig.3.2-2）ことにより、３次元の試料位置の検出を行う。

位置センサーからの信号はシグナルコンディショナーにて調整された後、コ

ンピュータに取り込まれる。取り込みには、National Instruments PCI-MIO-16XE50 を用いた。

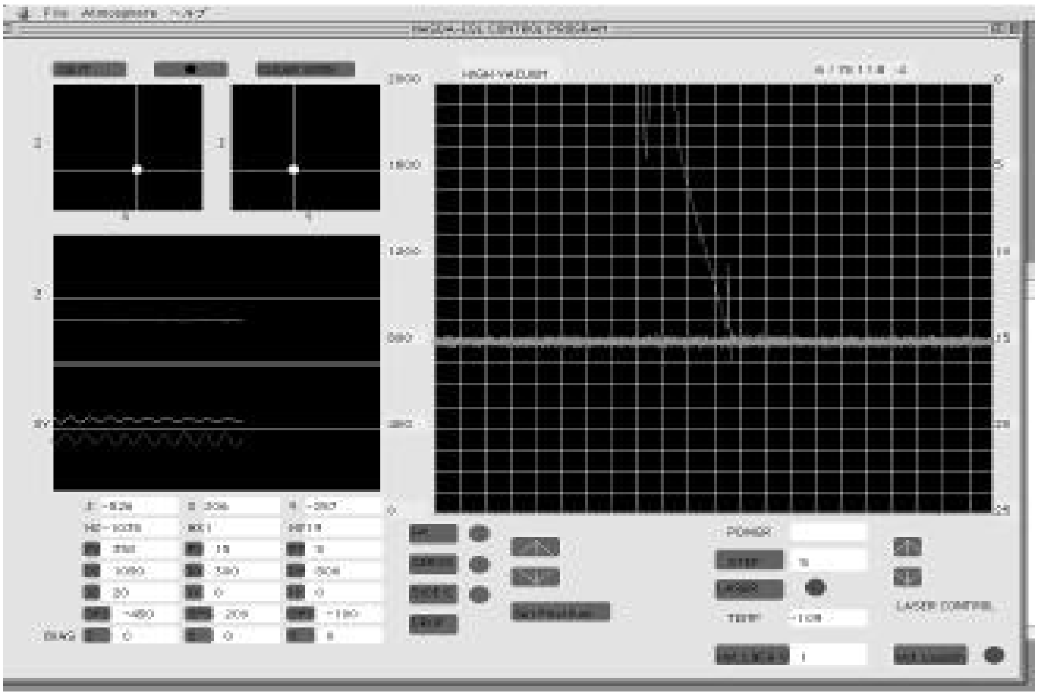
コンピュータからは３．１で設計した制御に則って各電極に対する信号が電圧値として出される。この電圧は高速高電圧アンプにより増幅され各電極に印加される。高速高電圧アンプは、鉛直方向には 30kV まで出力できる Trek P0621N を採用した。1cm の電極間隔においては、電場は最大 3×10^6V/m となり、２．１（試料サイズの検討）における前提の２倍まで印加できる。水平方向には±10kV まで印加可能な Trek10/10B を各軸に用意した。

（２）ソフトウェア

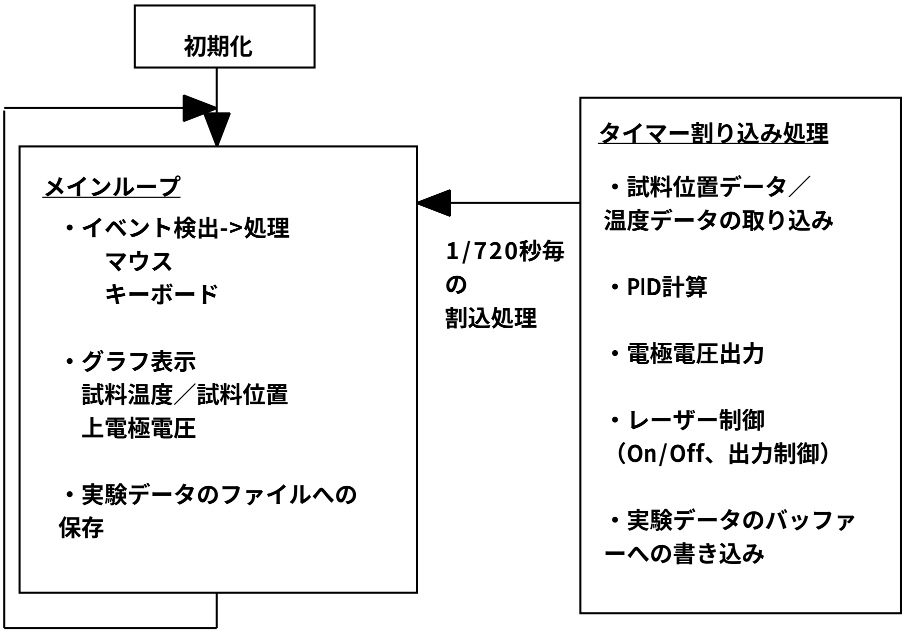
720Hz の制御周期を実現するために、C 言語によりソフトウェアを製作した。ＯＳとしてマンマシンインタフェースが統一されている MacOS を用い、開発システムとして Code Warrior™ を用いた[3-4]。本ソフトウェアの構成を Fig.3.2-4 に示す。

初期化の後、ソフトウェアはメインループと Time Manager[3-5]で起動される時間割り込みループに分かれる。時間割り込みループはメインループに優先して行われるため、メインループのいかなる処理を実行中においても一定の時間（1/720 秒）が経過すると時間割り込みループの作業に移る。時間割り込みループには、試料位置の計測・ PID 計算・高速アンプへの電圧出力を作業として割り当て、３．１で設計した制御系を 720Hz で実行することを可能にした。

メインループでは、キーボードやマウスからの入力の受付・グラフやボタンの描画等のマンマシンインタフェースを受け持つ他、実験データのファイルへの記録を受け持たせた。



(a)　画面構成

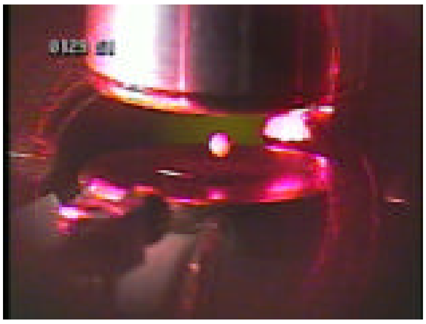


(b)　プログラム構成

Fig.3.2-4　位置制御プログラム

３．３　位置制御機能の検証

製作した静電浮遊システムの性能評価を固体の黄銅球を用いて常温で行った。Fig.3.3-1 に平行電極間で浮遊する直径 2mm の黄銅球試料の様子（全体観察画像）および拡大観察系の画像を示す。



(a)全体観察

(b)拡大観察

Fig.3.3-1　電極間で浮遊する試料

（１）鉛直方向

Fig.3.3-2 に試料初期浮遊時の鉛直（Ｚ軸）方向の位置変化（ポジションセンサーの位置信号）を示す。浮遊開始から約 0.8 秒程度で目標値（ここでは、下電極上方３mm）で安定浮遊する。電極間隔 10mm において浮遊に必要な電圧は約 10.7kV であり、（３－１）式から試料の帯電量は約 3.3×10^{-10}C 程度と推定され、設計時の予想通りの電荷を保持している。

Fig.3.3-3 は、浮遊中の黄銅試料の鉛直方向の目標値を変化させたときの、試料の追従を示す。(a)はポジションディテクタからのデータ、(b)は拡大画像の画像解析からのデータ[*)]である。初期浮遊同様、0.8 秒程度で新たな目標に安定している。Fig.3.3-4 および Fig.3.3-5 は、試料の目標位置を５０ステップずつ変化させた時の位置データをポジションセンサー (Fig.3.3-4)および画像解析(Fig3.3-5)から得たものである。50μm程度の位置設定精度が達成されている。安定点を中心とした鉛直軸方向の振動は振幅が 50μm程度、周期は約 11Hz である。

[*)] 画像解析の詳細は Appendix-B に示す。

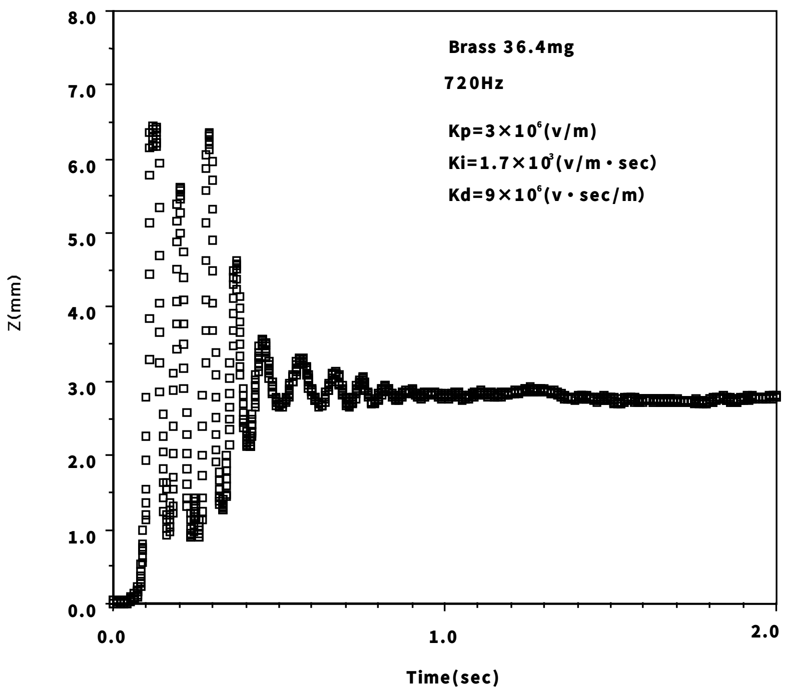
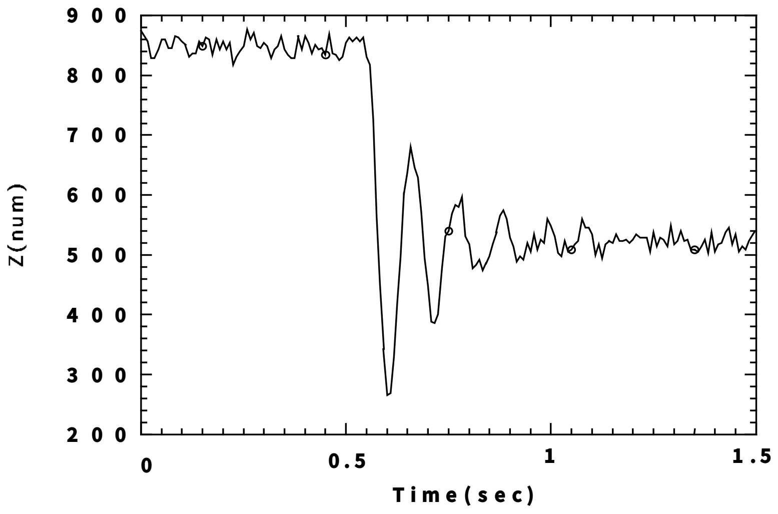
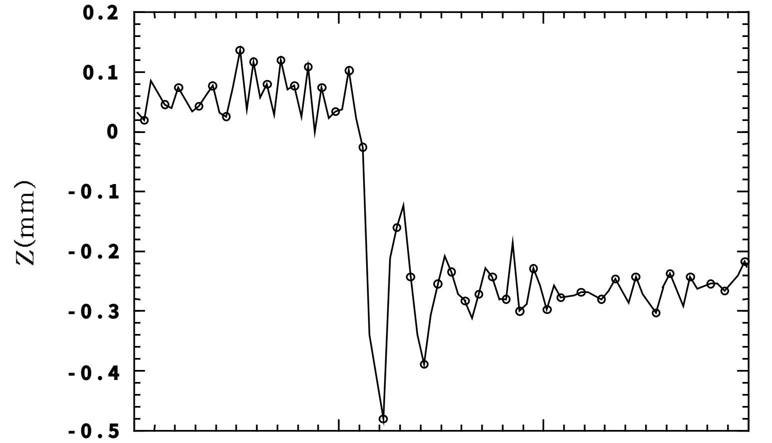


Fig.3.3-2　初期浮遊時の鉛直方向変位



(a)　ポジションセンサー出力



(b)　画像解析

Fig.3.3-3　鉛直方向に目標値を変化させたときの試料の追随

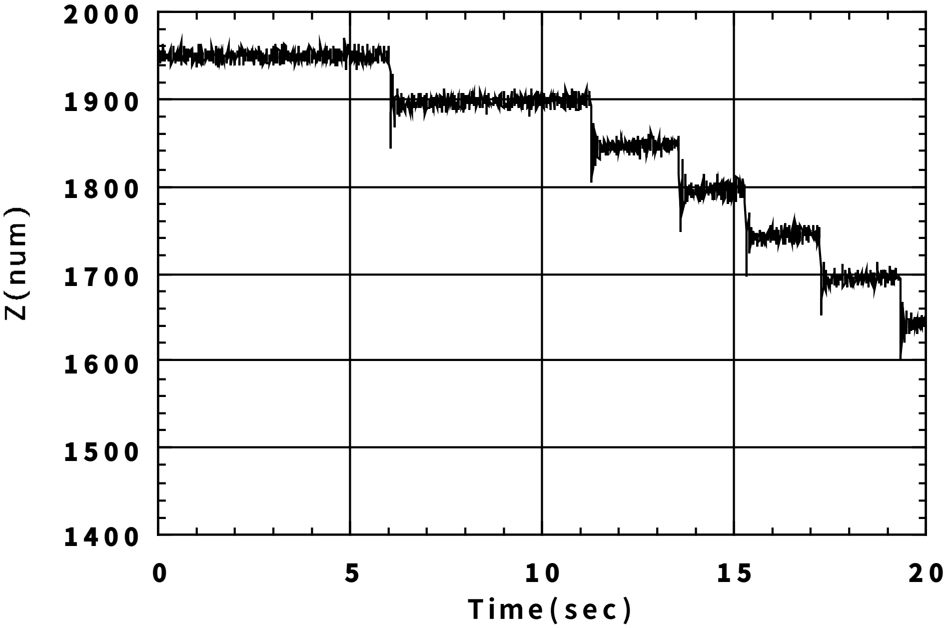


Fig.3.3-4　鉛直方向位置設定精度／安定性
（ポジションセンサー出力）

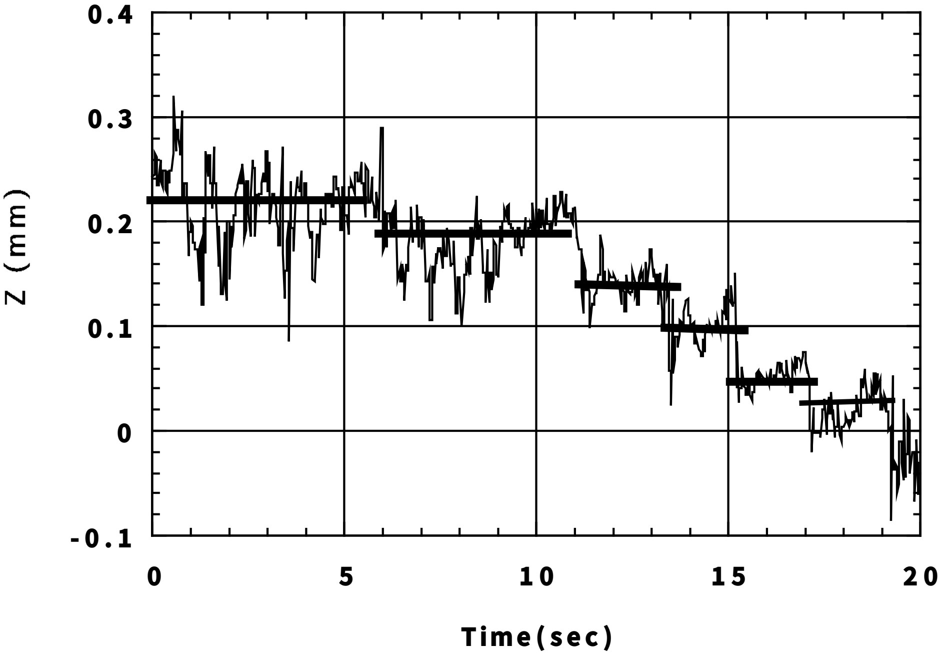


Fig.3.3-5　鉛直方向位置設定精度／安定性
（画像解析）

（２）水平方向

Fig.3.3-6 に試料の水平方向位置制御の様子を示す。水平方向の振動数は 1.7Hz であり、これから系のバネ定数ｂの値は 3.1×10^5(V/m^2)である。これらは、設計時の予測値とよく一致している。浮遊開始直後の振動の減衰は鉛直方向に比べて遅いが、約 1mm の振幅が 30 秒余りで 100μm 程度に減衰している。

Fig.3.3-7 は、鉛直方向の試料目標位置を５０ステップずつ変化させた時(Fig.3.3-4,5 に対応)の水平方向変化である。水平方向の位置変化はわずか 30μmであり、鉛直方向制御により水平方向制御が影響を受けていないことが分かる。

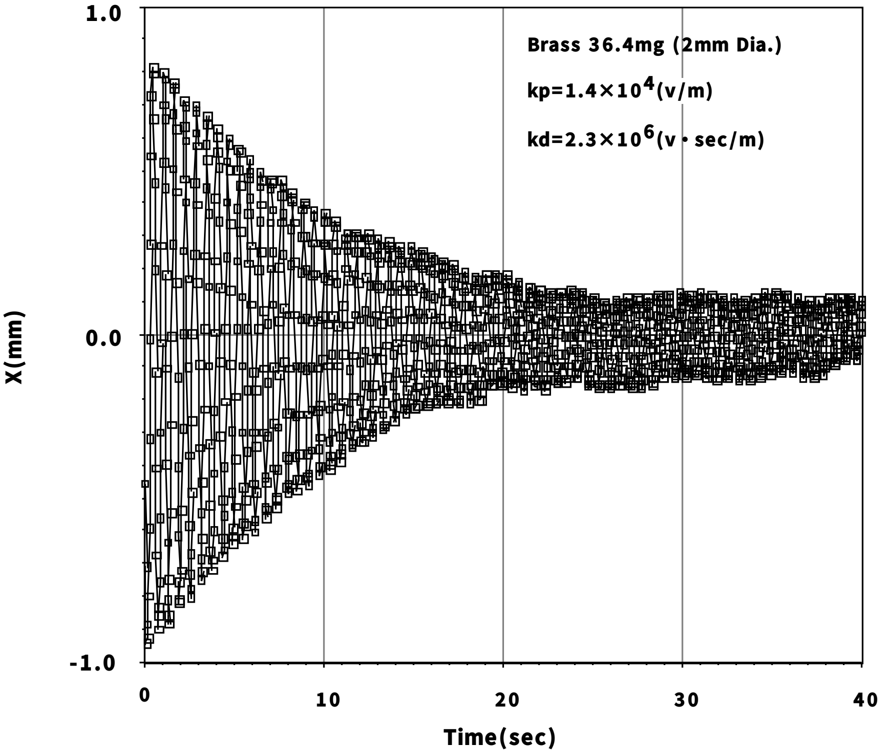


Fig.3.3-6　水平方向位置制御

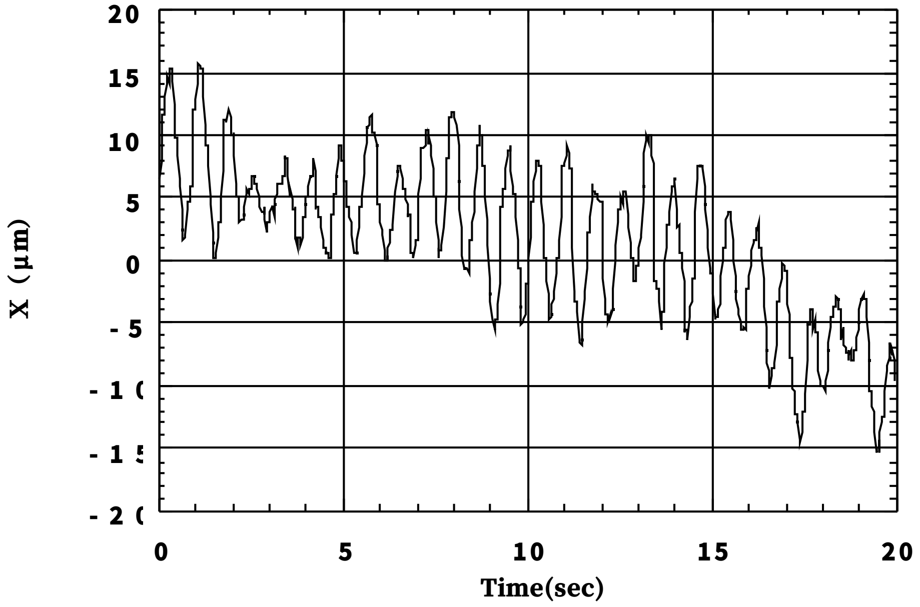


Fig.3.3-7　水平方向の安定性

（3）性能評価

上述の試験により、製作した位置制御系は常温において２章に示した機能要求±500μmをはるかに上回る位置制御性を持つことが示された。

また Fig.3.3-4 より本制御系では鉛直方向の浮遊位置を自由に設定できることが分かる。これは、ポテンシャルの谷に試料を浮遊させる他の浮遊方式では実現が困難な機能である。本機能により放射温度計や光学観察視野の最適な位置に試料位置を調整することが可能となる。

鉛直方向の目標位置への追従性は 0.8 秒と高速である。これは後に詳述する「Hot　Launch」機能の達成には不可欠な機能である。「Hot　Launch」は、予め高温に加熱した試料を浮遊させる手段であり、浮遊直後に試料温度を低下させないことが成功の鍵となる。本制御系では試料は浮遊後直ちに所定の浮遊位置に安定するため、浮遊位置に予め加熱レーザーを照射しておくことにより、試料温度の低下を最小に防ぐことが可能である。

なお浮遊可能な最大試料質量であるが、120mg の黄銅球（直径 2.83mm）も安定浮遊しており、２章で設定した 150mg とほぼ同等の能力を達成している。

３．４　高融点試料の安定浮遊

製作した静電浮遊炉位置制御システムは、３．３に示したとおり常温においては機能要求をはるかに上回る位置制御性を有している。しかし、試料温度の上昇に伴って帯電量の減少など様々な要因により試料の位置安定性は損なわれていく。ここでは、加熱機能について説明した後、2000℃を越える高温試料の安定浮遊の達成において直面した２つの問題とその解決手法について記す。

３．４．１　加熱機能

機能要求の 3000℃まで試料を加熱するために、100W炭酸ガスレーザー（Synrad Evolution 100）２台を準備した。チャンバーには 120 度間隔に３つの窓を用意し、試料に水平３方向からレーザーを照射する構成とした(Fig.3.2-2)。３方向から加熱する方式を採用した理由は、複数のレーザーを設置でき高温まで加熱できること、試料内の温度分布を小さくできること及び３．４．３で詳述するがレーザー光が試料に加える力を相殺できることである。２台のレーザーにより３方向から加熱するため、１台のレーザー光を途中で２つに分光した。また、加熱効率を上げて 3000℃を達成するため３レーザー光ともレンズにより集光し、試料表面でのビーム径は約 0.4mm となるようにした。

３．４．２　Hot　Launch の確立 [3-6]

第１の課題は試料の帯電量の維持である。２．１より明らかに、およそ 10^{-10} Cの帯電量を初期浮遊から溶融状態まで維持することが必要である。

しかし、試料の電荷は加熱による温度上昇に伴って減少する。この原因は

・試料表面から不純物が蒸発する際の損失

・残留気体の影響

・固相変態における試料の電子状態の変化

等である。よって、試料へ電荷を補給することが不可欠となる。

静電浮遊法においては、以下の３つの電荷供給法を順々に用いて試料の浮遊溶融を達成させる [3-7]（Fig.3.4-1)。

まず、初期浮遊にはコンデンサー効果を利用する方法（Capacitive charging）が用いられる。試料を下電極に乗せ上電極に負の電圧を印加すると、

上下電極は巨大なコンデンサーとなり下電極は正に帯電される。下電極と接触ている試料も正に帯電されることとなる。上下の電位差が大きくなり、試料も十分に帯電された時、試料は自発的に浮上する。浮上した試料は、それまでの帯電量を保持することとなる。次に、加熱開始後から試料が低温（約 1200℃以下）の期間は、紫外線レーザーの光電効果を利用する方法（Photoelectric charging）で電荷を補給する。紫外線は試料表面の電子をはじき出し、これに伴い試料には＋電荷が補給される。光電効果の効率は、試料の仕事関数および試料の表面の状態（汚れ等）に影響されるが、この方法による電荷補給速度は比較的遅い。最後に試料の温度が 1200℃を越えると、熱電子放出が始まり、試料には自然に＋電荷が補給される[3-8]。

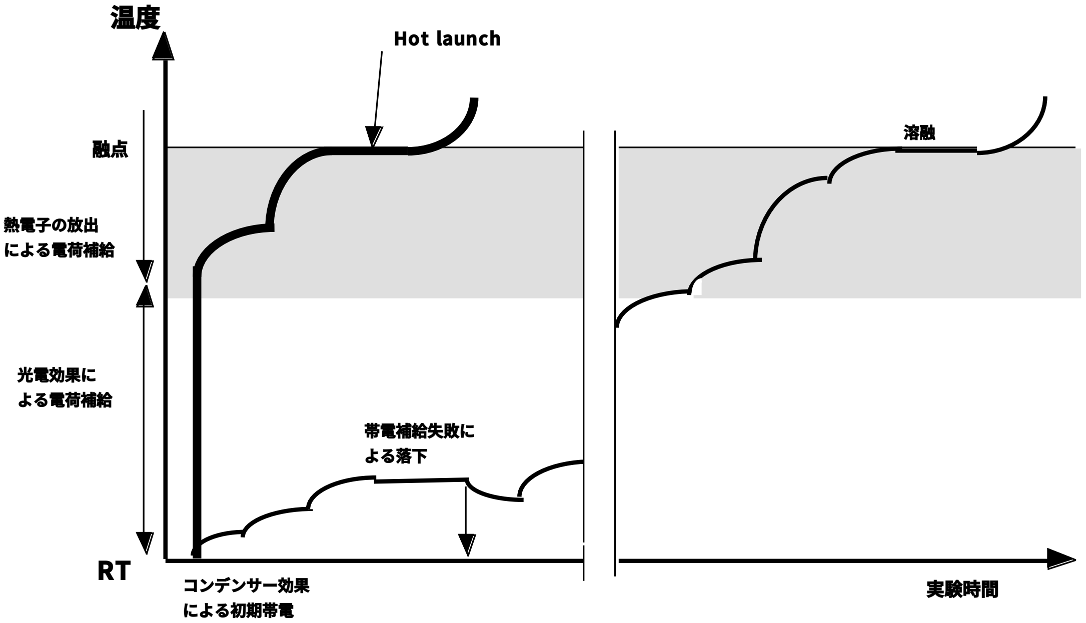


Fig.3.4-1　浮遊試料の電荷保持

紫外線の光電効果による電荷補給が最も補給速度が遅いため、この方法を利用する温度領域が浮遊溶融達成までの律速過程となる。紫外線源として GN_2 パルスレーザー（Laser Science Inc. VSL-337NDS）及び紫外線ランプを用いて電荷補給速度の向上を試みたが、改善は見られなかった。従って、この温度領域では電荷損失速度が光電効果による電荷補給速度より遅くなるように加熱速度を調整しなければならず、高融点金属試料の浮遊溶融に達するまで早くても約１時間、場合によっては１日近くを要した。更に、電荷喪失により試料が加熱途中で落下することもしばしば発生し、物性測定までの時間的効率は低か

った。

高融点金属の熱物性計測は熱電子の放出が促進される 1200℃以上の温度領域で実施される。従って、試料温度が 1200℃以上に達してから浮遊を開始すれば、電荷補給速度が遅く安定浮遊が困難な温度領域をバイパスすることが可能となる。また、高融点金属の融点は 1200℃より十分高いため、浮遊前の試料を下電極上で加熱しても溶融には至らず、試料汚染の問題も発生しない。

この新しい実験方法を Fig.3.4-1 に太線で示す。試料を加熱状態で浮遊を開始させるこの方法を「Hot Launch」と名付け、実現を試みた。

Fig.3.4-2 にこの「Hot Launch」の実現法を示す。３つの加熱レーザー光のうち１つを下電極上の試料に向けて照射し、残り２つのレーザー光は浮遊目標位置に向けて照射する。試料を下電極上で十分に加熱した状態で上下電極に電圧を印加し、浮遊を開始させる。「Hot Launch」の成功の鍵は、試料を下電極上で熱電子を放出する温度まで十分に加熱することと浮遊後もこの試料温度を維持させることである。３．３に述べたとおり、開発した静電浮遊炉において試料は 0.8 秒で目標位置に安定するため、浮遊開始後の試料温度の低下を最小限に抑制することが可能である。

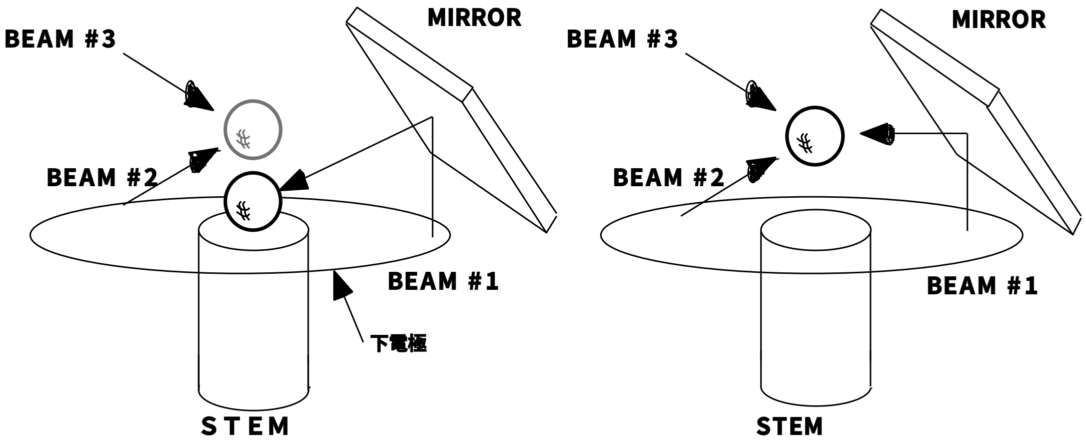


Fig.3.4-2　Hot　Launch

Fig.3.4-3 に「Hot Launch」による Zr 試料の初期浮遊を示す。この「Hot Launch」法の確立により、試料の浮遊溶融に達するまでの時間を５分程度まで大幅に短縮した。

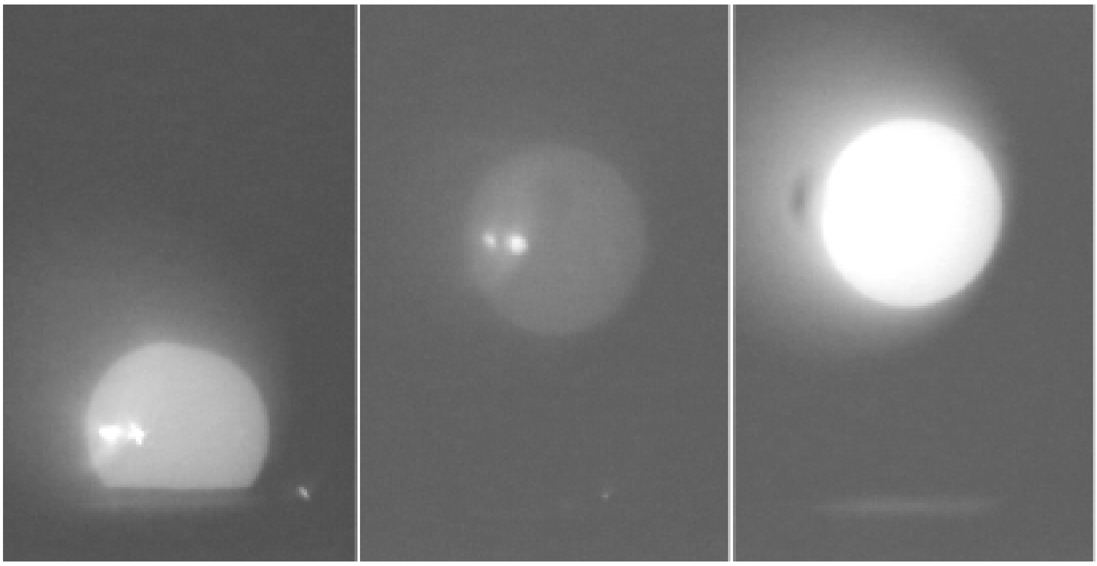


Fig.3.4-3　Hot　Launch　されたZr試料

３．４．３レーザー光による水平方向の振動

第２の課題は浮遊試料の水平方向の位置安定性の向上である。高融点試料を溶融するため加熱レーザーを採用した。しかし、高出力レーザーの使用により試料温度の上昇に伴って水平方向の振動が発生した。

振動発生の原因を探るため、加熱レーザーによって加えられる力の大きさを推定した。Fig.3.4-4 のモデル（真球試料に単一レーザー光が照射されている）において、試料表面で反射されたレーザー光は試料に運動量を与え、これが試料を振動させる力となる[3-9,10]。このモデルにおいてレーザー光により試料に与えられる力 F_{laser} は*

$$F_{laser} = \frac{2(1-x)}{c \quad x} \sigma_{SB} \varepsilon_T A \left(T^4 - T_w^4\right) \cos\theta \qquad （３－７）$$

となる。ここでｃは光速（3.0×10^{8}m/s）、σ_{SB} はステファンボルツマン定数、ε_T は試料の全半球輻射率、Ａは試料の表面積、Ｔおよび T_w は試料およびチャンバー壁の温度、ｘは試料のレーザーの吸収率である。

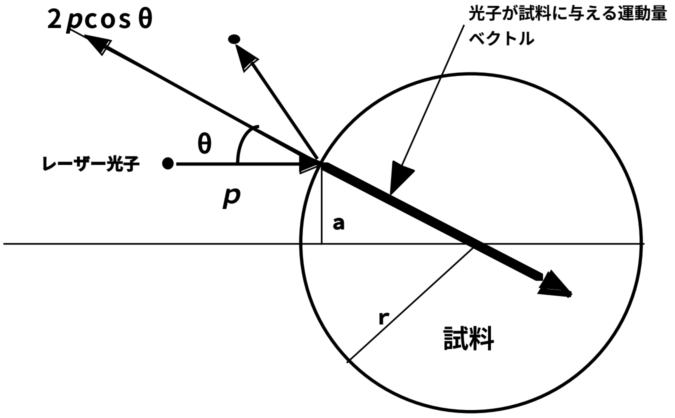


Fig.3.4-4　水平方向振動／回転のモデル

加熱レーザーはほぼ水平方向から照射しているため、F_{laser} は水平方向に働く力となる。また、（３－７）式より F_{laser} は試料温度の上昇に伴って増加することがわかる。また、試料のレーザー光吸収が良好な場合 F_{laser} は小さくなる。

一例としてθ＝0、ε_T＝0.25、ｘ＝0.1 として半径 1mm の Ti 試料（密度 4000Kg/m^3、温度 2000K、質量 16mg）に加わる力を計算すると

$$F_{laser} = \frac{2 \times 0.9}{3 \times 10^8 \times 0.1} \times 5.67 \times 10^{-8} \times 0.25 \times 4\pi \times 0.001^2 \times (2000)^4 \qquad （３－８）$$
$$\approx 1.7 \times 10^{-7} N$$

となり、生じる加速度は約 10^{-2}m/sec^2 となる。

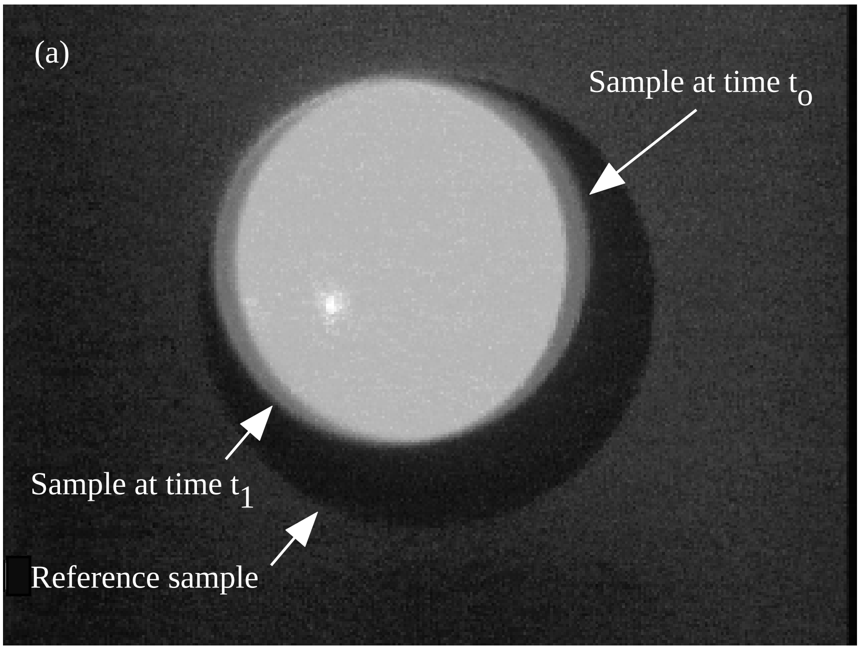
３．３より常温で黄銅球を浮遊した時のデータから、平行電極による水平方向のバネ定数Ｑｂは 3.1×10^{-5}N/m である。フックの法則により（３－８）式で求めた力が水平方向に試料にかかると、試料位置は 5.4mm 変位することとなり、試料は完全に拡大画像の視野からはずれてしまう。実際には、θが０でないことや、試料が動くとレーザーの照射位置がずれたり外れたりすることから、5.4mm よりも変位量は小さくなる。しかし、３．１．２の通り水平方向の制御は減衰項が中心であるため、加熱レーザーによる横方向の力は大きな擾乱源である。Fig.3.4-5(b)に単一レーザー光で Zr 試料を溶融した場合の Zr 試料の横方向の振幅を示す。Zr や Nb は比較的炭酸ガスレーザーの吸収が良いため、振動は拡大カメラの視野範囲内に収まっている。しかし Ti や Mo は吸収が悪いため振動は大きく、カメラの視野からはずれた。

レーザー加熱において横方向の振動を抑制するために取った対策は、120 °の位相を持つ３方向からの均等加熱により、それぞれのレーザーが加える横方向の力を相殺することである。Fig.3.4-5(a)に３方向から加熱した場合の Zr 試料の振幅を示す。Fig.3.4-5(b)と比較して水平方向振動が抑制されている。Fig.3.4-6 に Ti、Fig3.4-7 に Nb についてレーザー３方向および１方向から加熱した時の位置変化（画像解析による）を示す。Nb はレーザーの吸収が比較的良いため、１方向からのレーザー加熱でも水平方向の擾乱は少なく、振動は 50μm 程度である。振幅は 2300℃時より 2600℃の方が若干大きいのは、（３－７）式において力が温度の４乗に比例することによる。Ti においては、過冷却状態の 1530℃においても１方向からの加熱では 100μm程度の振幅が生じる。３方向加熱ではこれが 50μm以下に抑制されており、３方向加熱の効果が明らかである。Fig.3.4-8 に Ti 試料を３方向ないし１方向レーザー加熱で溶融し、その後レーザーを切って急冷した時の温度／位置変化を示す。１方向加熱では試料のＸ軸方向の横振動が±700μm以上であり、放射温度計の計測範囲から試料が外れてしまうため、正確な温度計測ができていない。一方、３方向加熱によると試料は計測範囲内に留まるので、正確な温度データの取得が可能となっている。

以上により３方向加熱により高温においても物性計測に十分な試料安定性を実現した。

---

*詳細は Appendix-C に記載する。



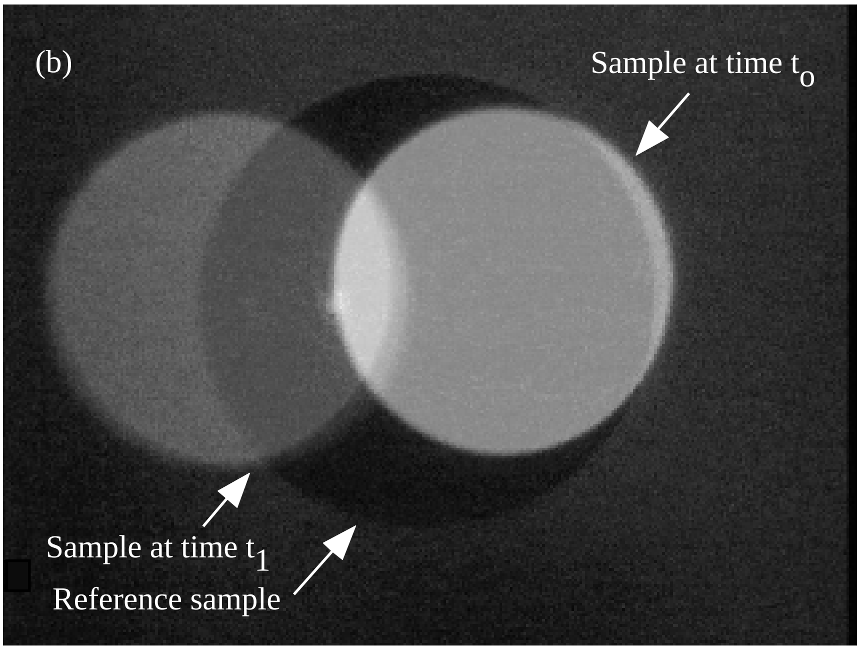
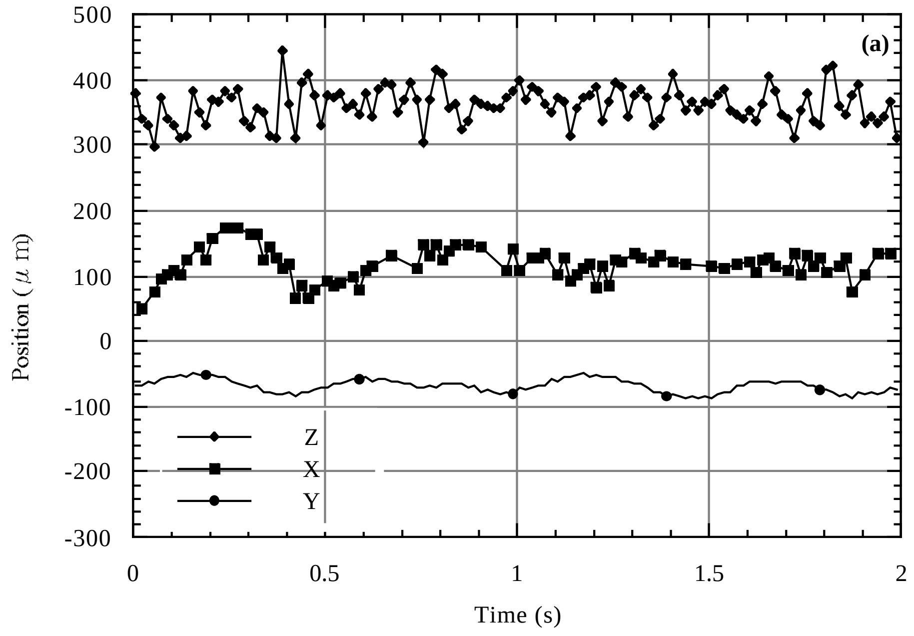
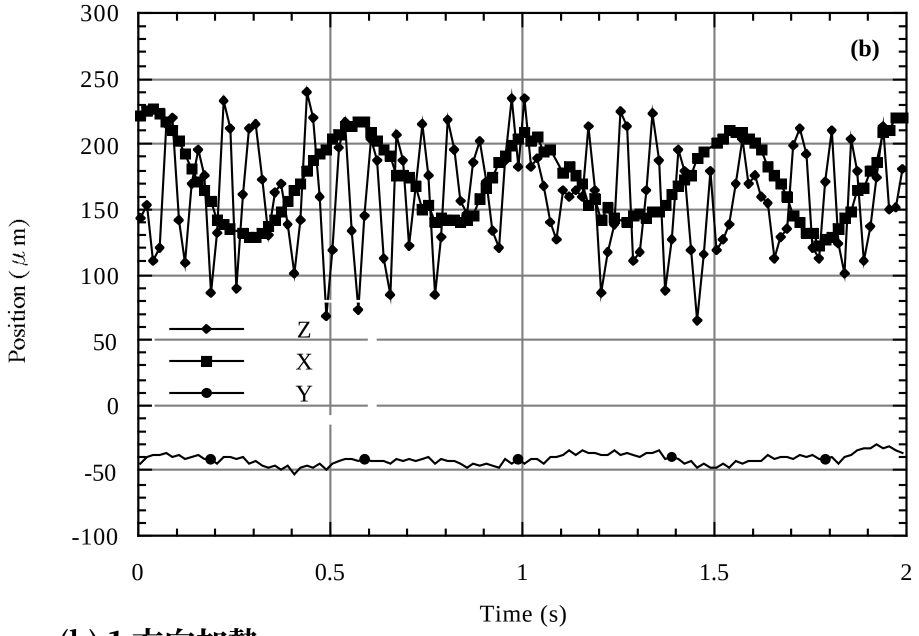


Fig.3.4-5　Zr試料の水平方向振動；(a) 3 方向加熱(b) 1 方向加熱

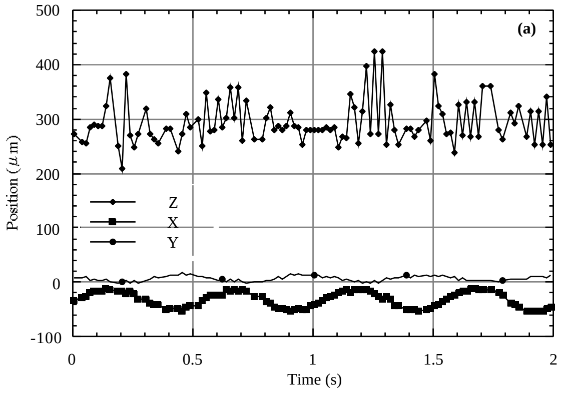


(a) 3方向加熱

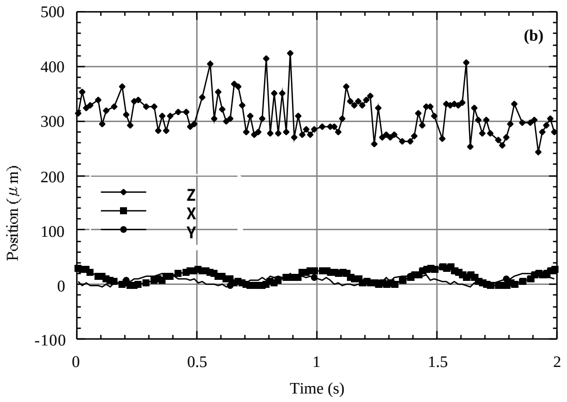


(b) 1方向加熱

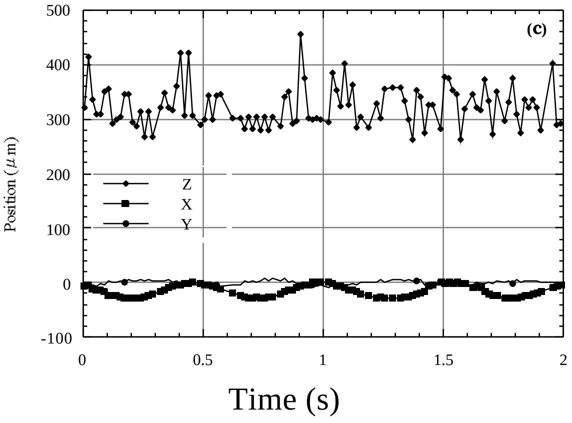
Fig.3.4-6　Ti試料の水平方向変位



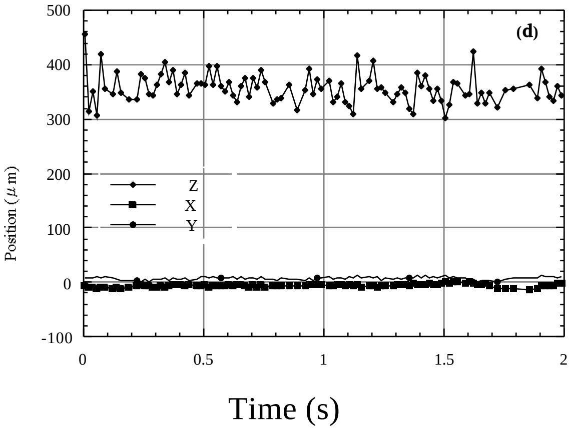
(a)2600℃,３方向加熱



(b)2600℃,１方向加熱

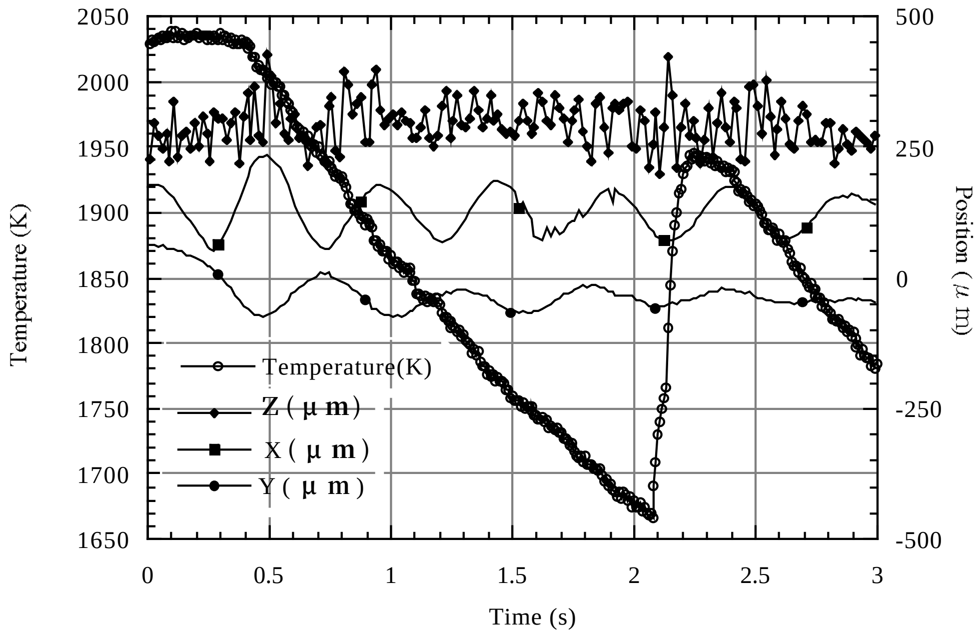


(c)2300℃,３方向加熱

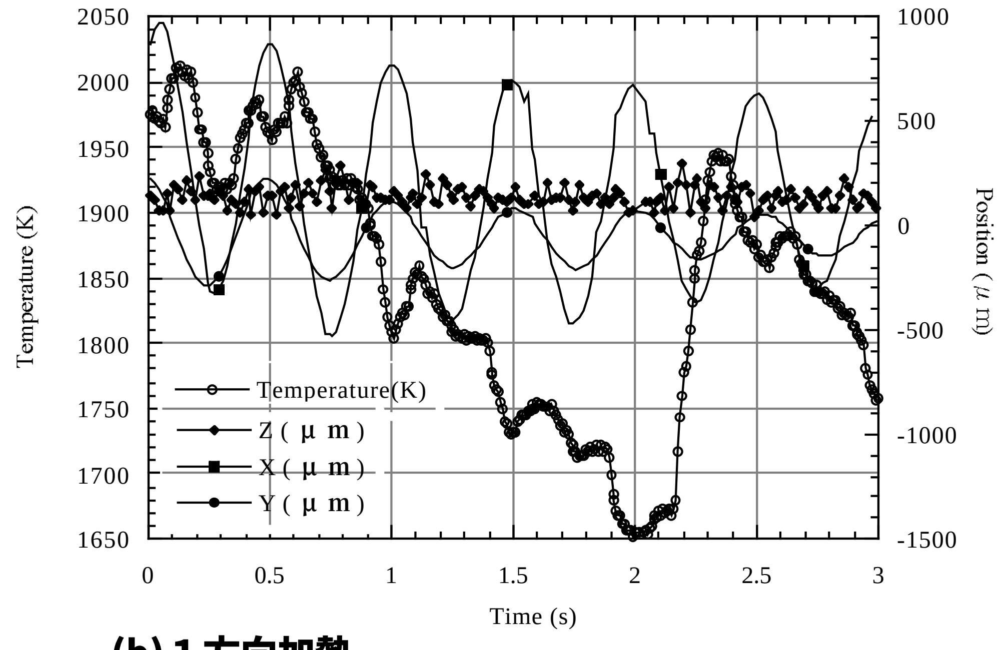


(d)2300℃,１方向加熱

Fig.3.4-7　Nb試料の水平方向変位



(a) ３方向加熱



(b) １方向加熱

Fig.3.4-8　急冷時のTi試料の変位

３．５　試料の温度測定

試料の非接触温度測定は、放射温度計により行う。放射温度計は IR-CS2KCG（検出波長 0.9μm：温度範囲 1100℃～3000℃）および IR-AP3CS（観測波長 0.96μm：温度範囲 950～3500℃）を準備し、２方向から観測することとした。IR-AP3CS のアイピースにはＣＣＤカメラを設置し、放射温度計が常に試料を捕捉していることをモニターで確認できるシステムとした。

IR-AP3CS は 3500℃までの温度範囲をカバーするものの、仕様上の測定時間は 0.1 秒であり、10Hz の温度データしか取得できない。一方、IR-CS2KCG は仕様上 100Hz まで対応可能である。急冷を行う場合は、後者のデータを使用することとした。放射温度計のデータはビデオデータ（60Hz）との同期をとるため 120Hz でコンピュータに取り込んだ。Fig.3.4-8(a)により若干仕様を越える計測周期においても試料温度を良好に取得可能であることが明らかである。

試料温度を放射温度計で正確に測定するためには試料の放射率の値が必要である。放射率は、Fig.3.4-8(a)において過冷却から凝固が始まる直後に試料温度が復熱現象により融点になることを利用して設定した。

３．６　試料の回転制御

２章で述べたように試料がランダムに回転することは密度・表面張力や粘性係数の測定上の大きな誤差要因となるため、正確な物性測定には試料の回転制御が不可欠である。

試料の回転制御には回転トルクの付加と回転数計測を実現する必要がある。これらはＪＰＬにて筆者が開発したシステムを採用した[3-11]。

（１）回転トルクの付加

真空下で浮遊試料に回転トルクを付加する方法として、回転磁場を利用する方法を採用した。

導電性試料が回転磁場中に置かれると、試料に誘導電流が流れる。すると、磁場と誘導電流により試料にはローレンツ力が発生しこれが回転トルクとなる（Fig.3.6-1）。この原理は誘導モーターと同様であり、試料は２次側に相当する。一次側に電流I_1、周波数ω_sの交流電流を流した際に２次側（抵抗値R_2、インダクタンスL_2）に発生するトルクτは、

$$\tau = I_1^2 \omega_s \left(\frac{sR_2}{R_2^2 + s^2 L_2^2} \right) \qquad (3-9)$$

となる。ここで s は２次側回転数ωとω$_s$との差の比（(ω$_s$－ω)／ω$_s$）である。浮遊試料においては試料（２次側）のインダクタンスは非常に小さいため、上式は

$$\tau \approx I_1^2 \omega_s \frac{s}{R_2} \qquad (3-10)$$

となり、１次側電流の２乗に比例したトルクを付加することが可能である。

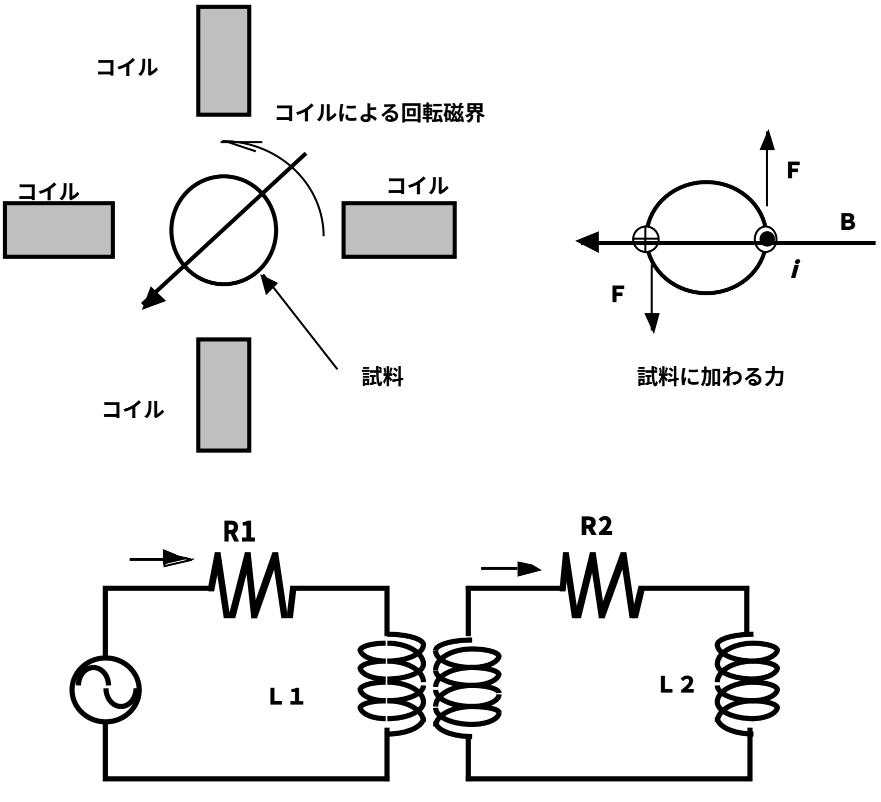


Fig.3.4-4　水平方向振動／回転のモデル

回転コイル（一次側）は Fig.3.2-3（前出）に示すとおり、放電の心配のない下電極下にそれぞれ直交するように４個設置した。

Fig.3.6-2 に回転付加機構回路を示す。それぞれのコイルに位相が 90 度ずつ異なる正弦波電流を流すと、鉛直方向を回転軸とした回転磁場が発生する。各コイルは鉄心にエナメル銅線を 400 回巻いたものであり、抵抗値４Ω、イン

ダクタンスは 51mH である。400Hz の正弦波をファンクションジェネレータより発生し、微分回路により 90 度位相の異なる信号を作成する。増幅器にはステレオアンプ（Sony SRP-P2070）を利用した。Fig.3.6-3 に溶融 Sn 試料の回転結果を示す。回転数の増加に従って、試料が扁平し、最終的には回転軸対称ではなくなるのが確認された。

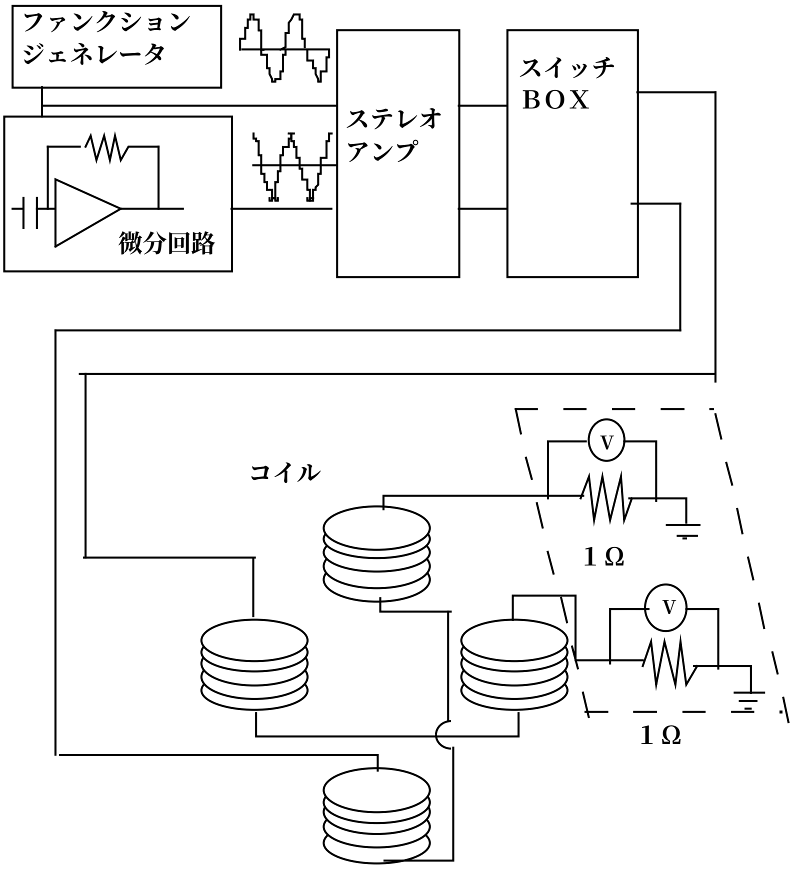


Fig.3.6-2　回転トルク付加回路

回転トルクを与える他の方法として加熱レーザーを利用する方法がある。Fig.3.4-4 において、試料の中心からずれて照射されたレーザーは、トルクを試料に与える。Rhim らによると、発生トルクτは試料に吸収されるフォトンが試料に与えるモーメントに等しく、

$$\tau = \frac{\sigma_{SB}\varepsilon_T A a}{c}\left(T^4 - T_w^{\ 4}\right) \qquad (3-11)$$

で与えられる[3-12]。ここで a はレーザー照射位置の試料中心からのずれである。Fig.3.6-4 にレーザー照射により回転し、扁平した Zr 試料を示す。

この加熱レーザーによるトルクの付加は有効なトルク付加機能であるが、レ

ーザー出力を０にする以外にトルクを０にすることが困難なこと（理論的には３つのレーザーともａを０にすればトルクは加わらないが、このような照射位置調整は実現困難である。)、トルクの大きさが試料温度と独立して制御できないこと、トルク付加方向を瞬時に反転させることができないこと等、回転磁場に比較してデメリットが多い。従って、回転制御は回転磁場による方法をメインとし、レーザーによる回転トルクは極力抑えて実験することとした。

また、回転磁場による試料トルクの計測から試料の電気伝導率を測定することが可能であるが[3-11]、本静電浮遊炉では回転磁場によるトルクと加熱レーザーによるトルクが混在してしまうため、電気伝導率の測定は現状では困難となった。

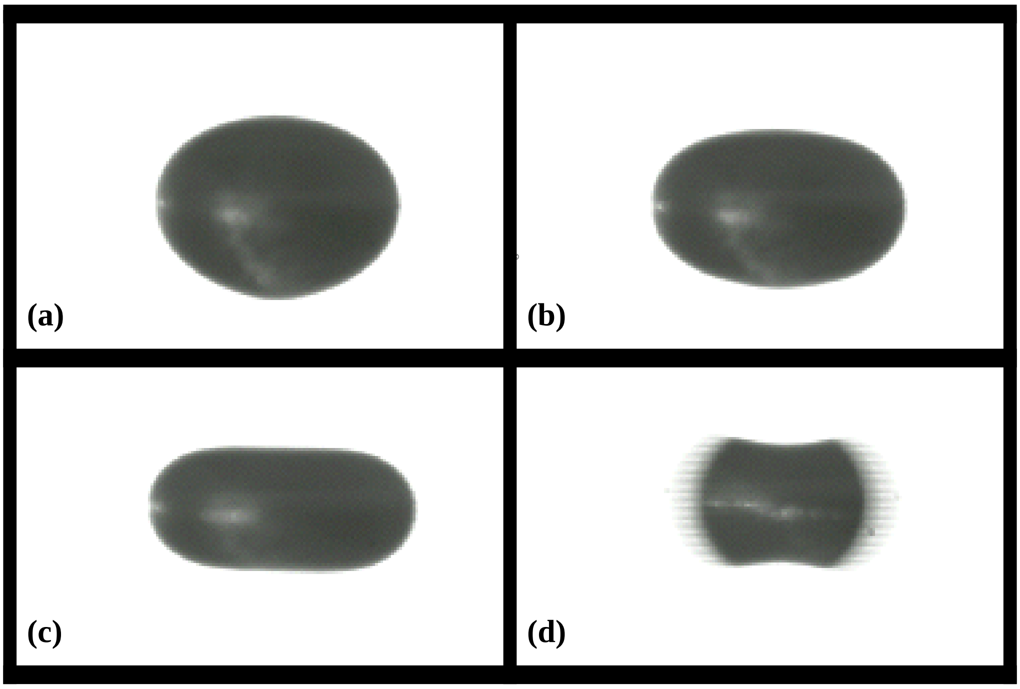


Fig.3.6-3　回転により変形する溶融Ｓｎ試料

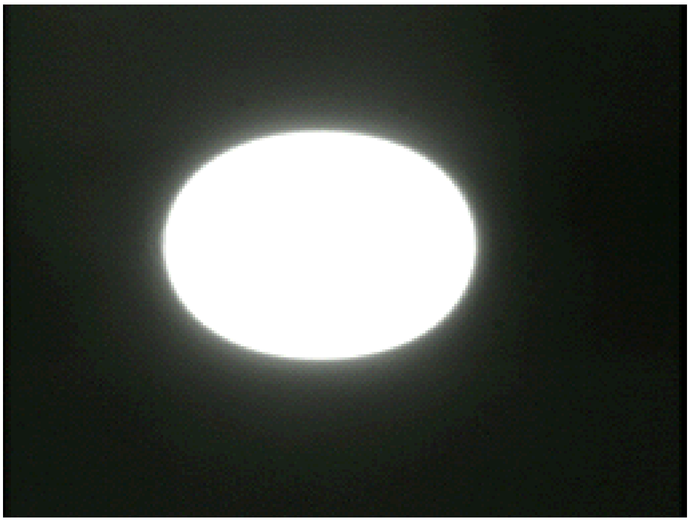


Fig.3.6-4　加熱レーザーにより回転し変形した溶融Zr試料

（２）回転数計測

回転数計測には２つの方法を用いた。第１は試料から反射する光の強度変化を計測／解析する方法である[3-11]。Fig.3.6-5 に概念およびシステム構成を示す。試料表面に若干存在する不純物や表面の凹凸（固体の場合）により試料の回転に応じて試料表面からの反射光の強度は変化する。反射光をパワーディテクターでとらえ、その出力信号をパワースペクトル解析にかけると、回転数に応じたピークが観察される。

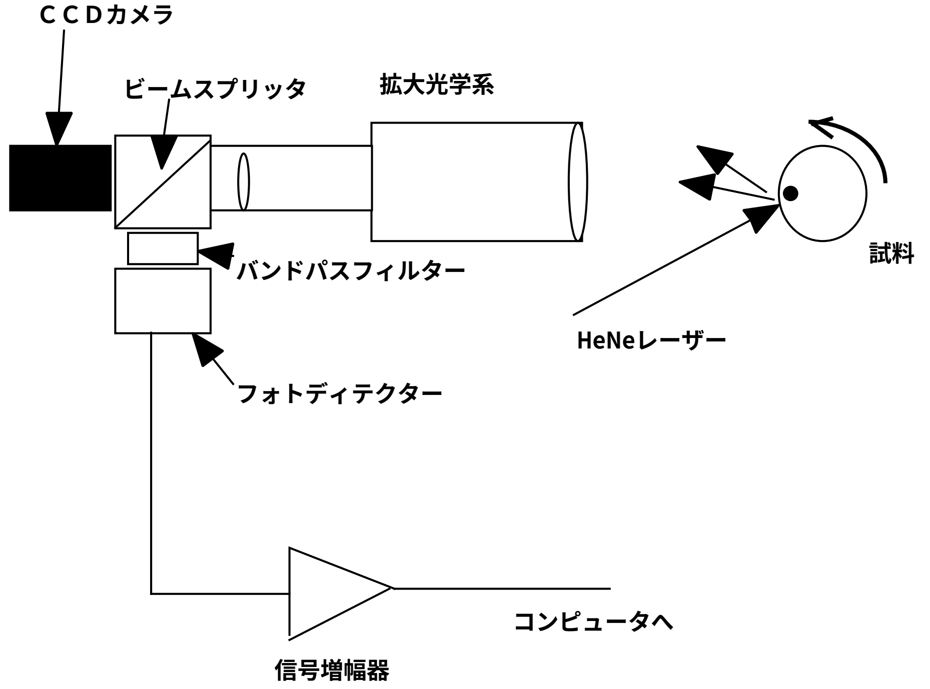


Fig.3.6-5　回転数計測機構

光源として、炭酸ガスレーザーのガイド用の He-Ne レーザーを併用した。拡大観察カメラに入った散乱光はビームスプリッタで分岐され、バンドパスフィルターを通過した後にフォトディテクターに入る。フォトディテクターの出力はＡＣアンプで増幅され、コンピュータに取り込まれる。データは LabVIEW™ で作成したパワースペクトルアナライザーでリアルタイムで解析する。

Fig3.6-6 に回転数計測例を示す。回転数およびその倍数の周波数にピークが発生する。図では最大ピーク周波数は 27.97Hz であるが、明らかにその半分の周波数毎にピークが存在するため、回転数は約 14Hz と判断できる。

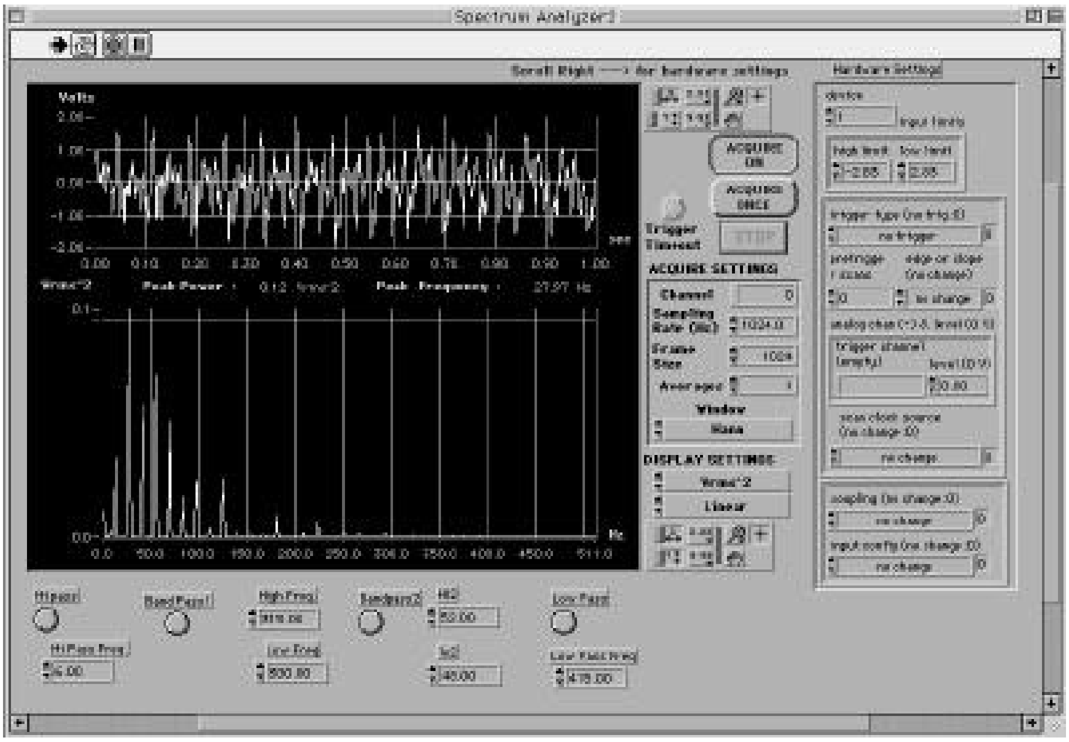


Fig.3.6-6　回転数計測の様子

この方法は、高精度で回転数を計測できるが、試料の凹凸や不純物が少なくなると散乱光強度に変化がなくなるため計測が困難になる。高融点試料においては

1）試料からの発光が強く、回転計測用 He-Ne 散乱光のＳＮ比が劣化する。

2）不純物の蒸発が速く、散乱光強度の変化がなくなる。

ことから、液体状態の回転数計測が困難である。

第２の方法は試料の形状変形を利用する方法である。試料液滴は表面張力により球形をしているが、試料の回転数が増加すると遠心力により形状が変化（扁平）する。Brown らは有限要素法を用いて試料の回転数と扁平量との関係を明らかにしている[3-13]。Fig.3.6-7 に Brown らの計算結果と筆者の実験結果との対比を示す。実験は低融点試料（Al,Sn）を浮遊溶融し、回転制御機構を用いて回転数を調整しながら回転数と形状との関係を取得したものである[3-14]。ここで横軸は回転数Ωを表面張力から決まる液滴の固有角速度ωで規格化した回転ボンド数であり、縦軸は試料の水平方向の半径を試料が真球の時の半径R_0で規格化したものである。理論計算の結果と実験結果はほぼ完全に一致しており、試料の種類に関係なく浮遊溶融試料の回転数と液滴形状との間に一定の関係があることが分かる。

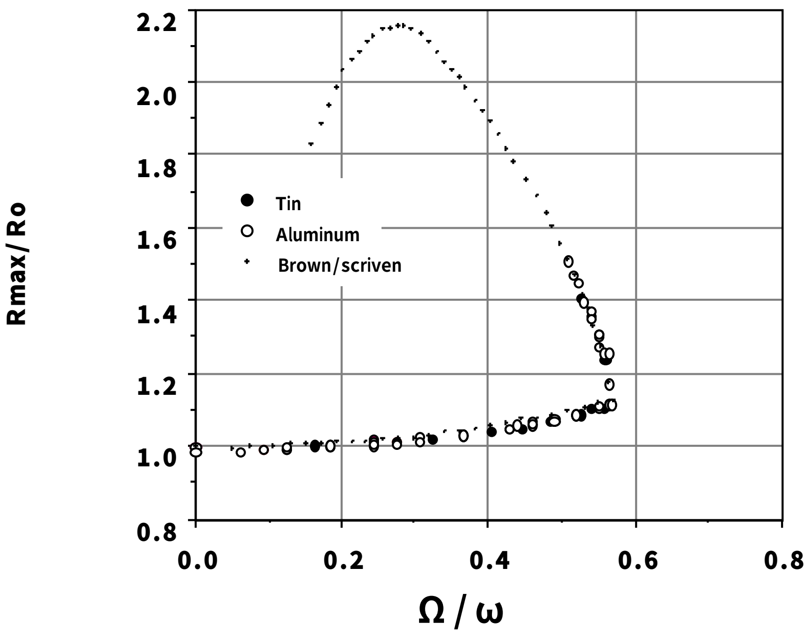


Fig.3.6-7　試料の回転数と試料の変形の関係

この関係を用いれば、試料の形状から試料の回転ボンド数が把握できる。Fig.3.6-8 は試料の扁平量（水平方向直径／鉛直方向の直径）と回転ボンド数の関係を示したものである。この方法は計測精度は第１の方法に劣るが、現状では高融点試料液滴の回転数を把握する唯一の方法である。なお、回転数計測の精度が熱物性測定に与える影響については、４章で詳細に検討する。

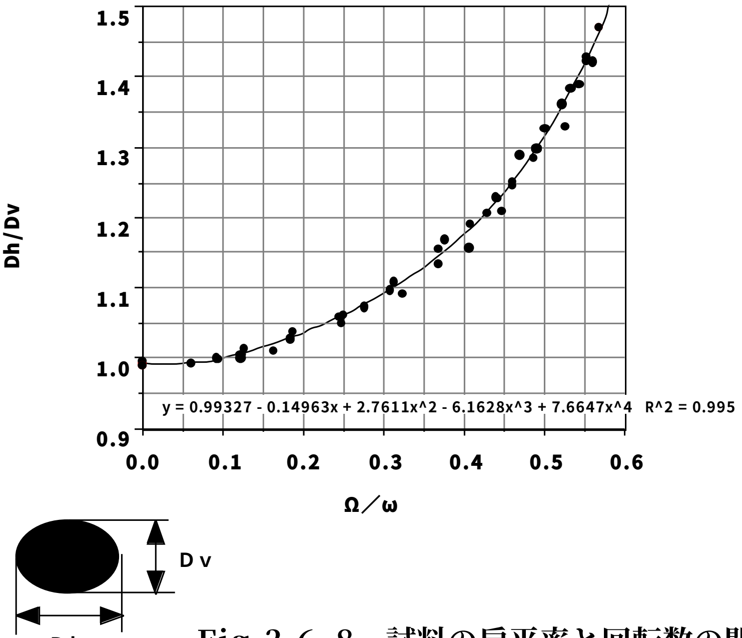


Fig.3.6-8　試料の扁平率と回転数の関係

３．７　まとめ

以上の位置制御系の設計・製作により、高融点金属融体の安定浮遊を達成した。Fig.3.7-1 に浮遊する溶融 Nb の拡大画像を示す。

２章で設定した必要機能を上回る位置制御系・温度計測機能及び回転制御を確立した。Table3-1 に必要機能と製作結果との対応を示す。

Table3-1 静電浮遊炉の必要機能と設計製作結果

項目	機能要求	設計	結果
試料サイズ	試料径 1.5mm～3mm（15mg～150mg）	30kV アンプの採用	120mg 黄銅試料の安定浮遊を達成
試料位置制御	位置変動±500μm、電荷変動を前提とした制御系	ｺﾝﾋﾟｭｰﾀによる PID 制御 ﾊﾟﾗﾒｰﾀ可変 制御周期 720Hz	位置変動±100μm 以下を達成
回転制御	回転トルクの付加	回転磁場法及び 加熱レーザーによるトルク付加	回転による液体試料の変形を達成
	回転数計測	散乱光の FFT 解析法と液滴試料の形状測定を併用	回転数計測を達成
電荷補給機能	必要	紫外線レーザー Hot　Launch システム	機能要求を達成
加熱	3000℃まで加熱可能であること	100W 炭酸ガスレーザーによる３方向加熱	Mo の浮遊溶融を達成
温度測定	非接触温度測定 1000℃～3000℃ 計測周期 100Hz 以上	放射温度計２台を設置 計測周期 120Hz 対応	機能要求を達成

本研究で達成した「Hot　Launch」の確立はこれまで静電浮遊方式の弱点であった電荷補給の困難さを克服するものであり、これにより実験運用効率が飛躍的に増大した。

また、後述するとおり回転数制御は熱物性測定の高精度化に必須の機能であり、筆者の研究により回転が達成されたことは静電浮遊炉における熱物性測定にとって大きな進歩である。

Fig.3.7-1　安定して浮遊溶融する　Nb 試料

参考文献

3-1 石川毅彦, P. F. Paradis, 依田眞一：日本マイクログラビティ応用学会誌 Vol.18 No.2(2001), 106.

3-2 S. A. Stratton: Electromagnetic Theory, McGrawHill New York (1941), 116.

3-3 明石一,今井弘之：詳解　制御工学演習,共立出版,(1981).

3-4 真紀俊男:すすめ！コードウォリア　マックで始めるプログラミング,毎日コミュニケーションズ,(1998).

3-5 http://developer.apple.com/techpubs/macosx/Carbon/oss/TimeManager/Time_Manager/index.html

3-6 W. K. Rhim *et al.*: Rev. Sci. Instrum. 64 (10) (1993), 2961.

3-7 T. Ishikawa, P. F. Paradis and S. Yoda: Rev. Sci. Instrum. Vol.72, (5)(2001), 2490.

3-8 黒沢達美：物性論-固体を中心とした-,裳華房(1970),60.

3-9 A.Hirai, H.Monjushiro and H. Watarai: Langmuir The ACS Journal of Surfaces and Colloids, vol.12, No.23 (1996),5570.

3-10 H.Monjushiro, A.Hirai, and H. Watarai: Langmuir The ACS Journal of Surfaces and Colloids, vol.16, No.22 (2000),8539.

3-11 W. K. Rhim and T. Ishikawa: Rev. Sci. Instrum. 69 (10) (1998), 3628.

3-12 W. K. Rhim and P. F. Paradis: Rev. Sci. Instrum. 70 (12) (1999), 4652.

3-13 R. A. Brown and L. E. Scriven: Proc. R. Soc. Lond. A 371 (1980), 331.

3-14 W. K. Rhim and T. Ishikawa: Rev. Sci. Instrum. 72 (9)(2001), 3572.

４．熱物性測定技術の確立

本章では、前章で記述した静電浮遊炉を用いて浮遊溶融した高融点金属から熱物性値を非接触で測定する技術について詳述する。

測定する熱物性値は密度（熱膨張率）、比熱／全半球輻射率、凝固潜熱、表面張力および粘性係数である。これらの物性値の計測手法に関してはＪＰＬにて確立された技術を改良・拡張して高融点金属に適用した。以下に各熱物性値について測定原理／計測方法をまとめるとともに、高融点金属適用にあたっての問題点と本研究で行った改良・拡張について詳述する。

４．１　密度測定

液体金属の密度は､液体の物性や挙動を論じる際の基礎的なデータとして不可欠な物理量である。

たとえば、本論文のターゲットである定圧比熱､表面張力や粘性係数を測定するのに必須の基礎データが密度である。また、液体の構造論において密度は数密度として二体分布関数やポテンシャルとともに他の物性値を算出する際の基礎データである。

４．１．１原理

密度は､質量を体積で割った値であることから､各々を個別に計測することから求められる。質量は、加熱溶融した試料の重量を実験後に計量することで得られる。一方体積は、浮遊溶融中の試料の拡大画像（Fig.4.1-1）から求められる。静電浮遊炉において浮遊する液体は、表面の帯電も手伝って、ほぼ真球となる（重力のため1%程度鉛直軸方向に伸びているが、鉛直軸周りに対称である）ため、画像解析により体積を求めることが可能である。

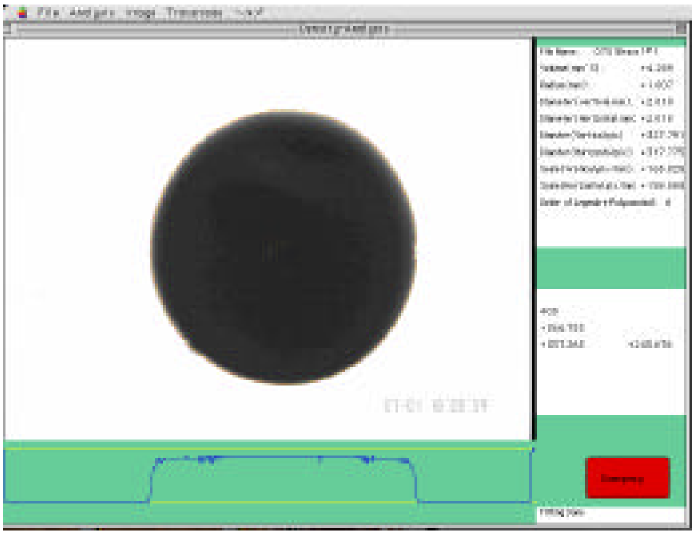


Fig.4.1-1　画像解析による試料の体積計算の様子

４．１．２　計測システム

（１）画像取得

２章で検討したとおり、直径2mmの試料の観察から10^{-4}（K^{-1}）の熱膨張率を計測するためには、少なくとも150画素／mm程度に試料を拡大して観察する必要がある。拡大光学系（Infinity　K２；倍率６０倍）を備えた白黒ＣＣＤカメラ（Sony SSC-M370；３５万画素）を用い約160画素/mmを達成した。また、カメラのシャッタースピードは 1/1000 とし、試料の動きによる画像のブレを最小限にするように努めた。

（２）画像のコンピュータへの取り込み

体積測定のための画像解析には時間がかかるため、一般の計算機の能力ではリアルタイムに実施することはできない。このため、実験中（浮遊中）の試料拡大画像を画質劣化の少ないＤＶテープに記録し、実験後に解析した。

ＤＶテープからは IEEE1394 ライン及びビデオキャプチャーボード（microVIDEO DV300）を通じてコンピュータに取り込んだ。

ビデオ信号は１秒間に 30 枚のフレームで構成されている。また、１フレームは２枚のフィールドで構成されているので、フィールド分割を行い60Hzの画像情報を得る。１フレームあたりの画像は横640画素×縦480画素である。キャプチャーソフトを製作し、フレーム毎にファイルとして保存した。

（３）画像解析

画像解析は Chung らの方法[4-1]を参考にプログラムを開発した。概要は以下のとおりである。（詳細はAppendix-Bに記載する。）

フィッティング

解析は画像の輝度変化から試料の輪郭（エッジ）を抽出し、輪郭を

$$R(\theta) = \sum_{n=0}^{5} c_n P_n^0(\cos\theta) \qquad （４－１）$$

で表される調和関数にフィッティングするものである。ここでP_n（$\cos\theta$）はLegendre 多項式である。抽出されたエッジの各点（x_i, y_i）について下式のとおり極座標変換を行い、

$$R_i = \sqrt{(x_i - x_o)^2 + (y_i - y_o)^2} \qquad （４－２）$$

$$\theta_i = \tan^{-1}\left(\frac{x_i - x_o}{y_i - y_o}\right)$$

以下の誤差関数Ｆが最小となるように最小二乗法により係数c_0～c_5及び試料の中心点（x_0, y_0）を決定する。

$$F(x_0, y_0, c_0, \ldots, c_5) = \sum_{i=1}^{400} \left[R_i - R(\theta_i) \right]^2 \qquad (4-3)$$

キャリブレーション

試料の体積を求めるためには、1mm あたりの画素数を正確に求める必要がある。CCD カメラ及びコンピューター上の画素は正方形では無いため、垂直方向及び水平方向で単位長さあたりの画素数は異なる。このため、直径が既知の標準試料の画像を解析して単位長さあたりの画素数を決定する「キャリブレーション」を行う。

キャリブレーションは上記のフィッティングの後、試料の垂直軸及び水平軸方向の直径相当の画素数を以下の式により求める。

$$D_{vcal} = R(0) + R(\pi)$$
$$D_{hcal} = R(\pi/2) + R(3\pi/2) \qquad (4-4)$$

このD_{vcal}、D_{hcal}をマイクロメータで測定した試料の直径値（D_{cal}）で割ることにより、垂直及び水平方向の単位長さあたりの画素数p_v、p_hが求められる。

$$p_v = D_{vcal} / D_{cal}$$
$$p_h = D_{hcal} / D_{cal} \qquad (4-5)$$

キャリブレーションにおいては、直径約２mm の黄銅球を標準試料として用い、１０枚の標準試料の画像を解析してその平均値をp_v，p_hとした。

試料の拡大率は拡大光学系の調整を行うと必ず微妙に変化する。また、電極のアライメント調整をすると試料の水平方向の浮遊位置が変化する。従って、これらの調整を行った場合には必ずキャリブレーションを行い、データを更新する。

体積・半径・扁平率

試料の体積は、以下の式よりＲ（θ）から求められる。

$$V = \frac{1}{p_h^2 p_v} \left(\frac{2\pi}{3} \int_0^{\pi} R(\theta)^3 \sin\theta d\theta \right) \qquad (4-6)$$

試料の平均半径は体積Ｖより、

$$R_{ave} = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} \qquad (4-7)$$

となる。液滴試料の回転数の目安となる試料の扁平率（Dh/Dv）も画像解析から得られる。

$$Dh/Dv = \frac{D_h / p_h}{D_v / p_v} \qquad (4-8)$$

誤差

半径Rに関する標準偏差σ$_R$は、誤差関数Fから、

$$\sigma_R = \sqrt{\frac{F(c_0,\ldots c_5, x_0, y_0)}{n}} \qquad （4－9）$$

で与えられる。ここでnはエッジ抽出された点の数である。誤差を標準偏差σ$_R$で代表させることとすると、体積に関する誤差は、

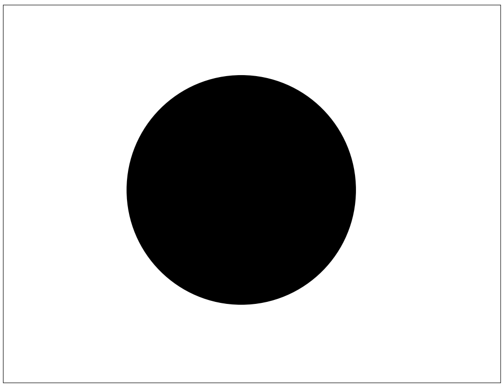
$$\frac{\delta V}{V} = \frac{4\pi R^2 \delta R}{4/3\pi R^3} = \frac{3\delta R}{R} = \frac{3\sigma_R}{R} \qquad （4－10）$$

半径の誤差の３倍である。（４－１０）式から分かる通り、試料の半径Rが大きい程、誤差は小さくなる。Table4.1-1 に誤差関数値と対応する誤差についてまとめた。この計算にはn=400、拡大率は 160 画素/mm を用いた。関数Fは、密度測定における誤差の評価に重要な値である。

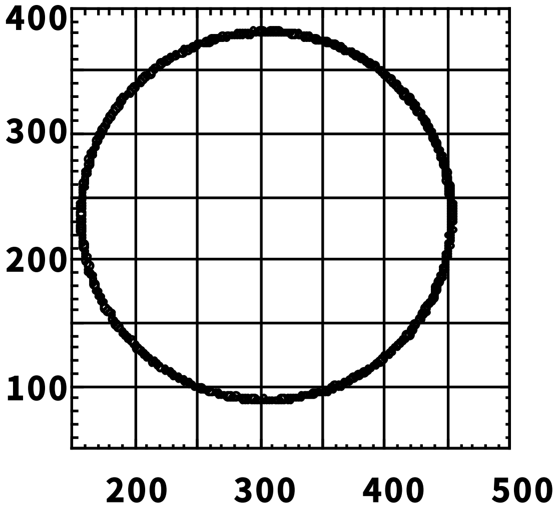
Table4.1-1 誤差関数値Fと誤差との関係

F	σ	σ／R（%）	V(%)
1	0.050	0.0313	0.094
１０	0.158	0.0988	0.296
１００	0.500	0.3125	0.937
４００	1.000	0.6250	1.875
１０００	1.581	0.9881	2.964
２０００	2.236	1.3975	4.193

Fig.4.1-2 はコンピュータグラフィックにより作成した円画像（Fig.4.1-2(a)）の解析結果である。この画像は実際の試料の画像に比べて境界が鮮明であり、エッジの抽出が理想的に行える。エッジ抽出結果を Fig. 4.1-2 (b)に示す。Fig. 4.1-2 (c)は、縦横とも１００画素を１mm としてフィッティングを行った結果である。鉛直および水平方向の直径 Dv および Dh はそれぞれ 292.189 画素および 296.253 画素と異なっているが、これは画素が正方形でないことに由来する。最小二乗誤差Fは約 61 であり、これはエッジ抽出時の量子化（画素単位でしか輝度が決められない）が原因である。（４－１０）式から体積における誤差は、0.79%程度となる。理想的な画像においてもエッジ抽出に伴う量子化により 0.8%程度の不確かさが存在することがわかる。



(a)　原画像



(b)　エッジ抽出結果

FileName	dummy2	Dv(mm)	2.92189
Center(X)	305.45	Dh(mm)	2.96253
Center(Y)	234.839	Radius(mm)	1.47349
c 0	147.346	Volume(mm^3)	13.4009
c 1	0.362094	F	61.2517
c 2	-1.42814	Pix/mm(H)	100
c 3	-0.0354051	Pix/mm(V)	100
c 4	0.176354	n	400
c 5	0.00889007		
Dv(pixel)	292.189		
Dh(pixel)	296.253		

(c)　フィッティング結果

Fig.4.1-2　サンプル画像の解析結果

４．１．３　画像解析システムの評価

実際の浮遊試料の画像解析を評価するために、大きさの異なる３つの黄銅球を浮遊させ、常温にてその半径を求めた。各浮遊黄銅球に対して２０枚のビデオ画像を取得し、画像解析を実施した。Fig4.1-3 に画像解析に使用した画像を示す。1mm あたりの画素数は約 160 画素であり、２章で設定した機能要求値 150 画素/mm を満たしている。

Fig.4.1-4 に各黄銅球毎の画像解析結果を示す。マイクロメータによる半径測定の結果（１０回の計測の平均値）との比較を Table4.1-2 にまとめる。直径が小さい試料では画像解析における σ_R が 180 と小さいにも関わらず、誤差は 1.5%程度ある。これは半径当たりのピクセル数が少なく、（４－１０）式の分母の R の値が小さいためである。直径 2mm 以上の試料では体積誤差は 0.9%以下となる。

Table　4.1-2　黄銅球試料解析結果

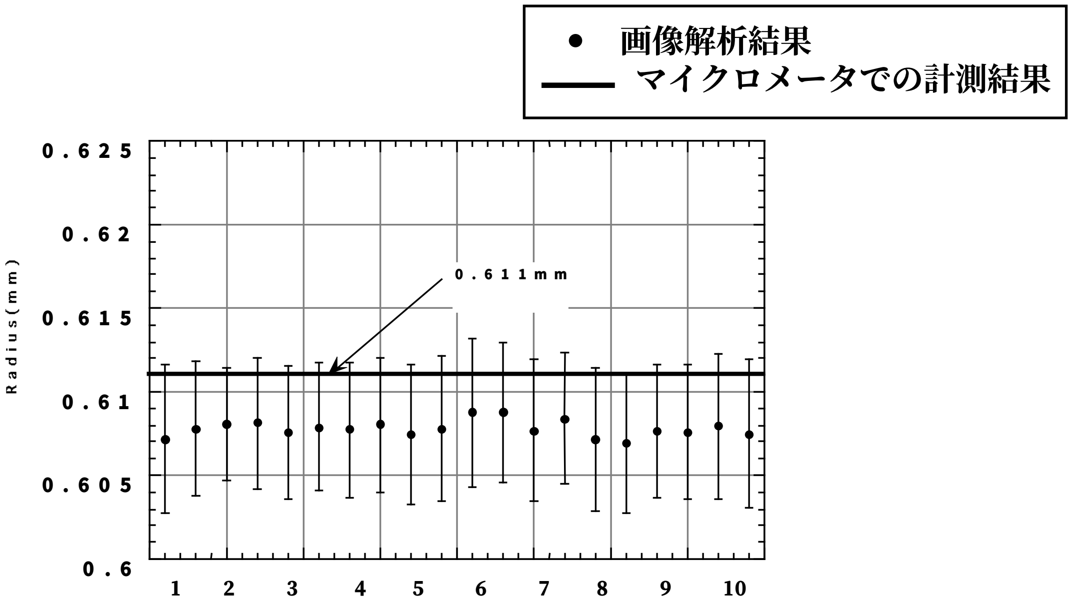
	マイクロメータによる半径計測 mm	画像解析による半径の平均値 (mm)	画像解析の F（平均値）	体積平均誤差（%）	体積最大誤差（%）
黄銅球１	0.611	0.6078	180	1.572	1.992
黄銅球２	0.046	1.0031	391	0.444	0.867
黄銅球３	1.192	1.1940	564	0.594	0.807

(a)1.2mm

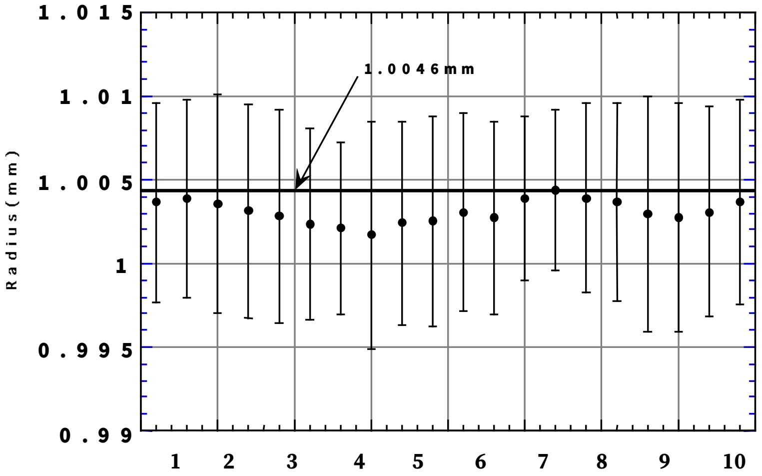
(b)2mm

(c)2.38mm

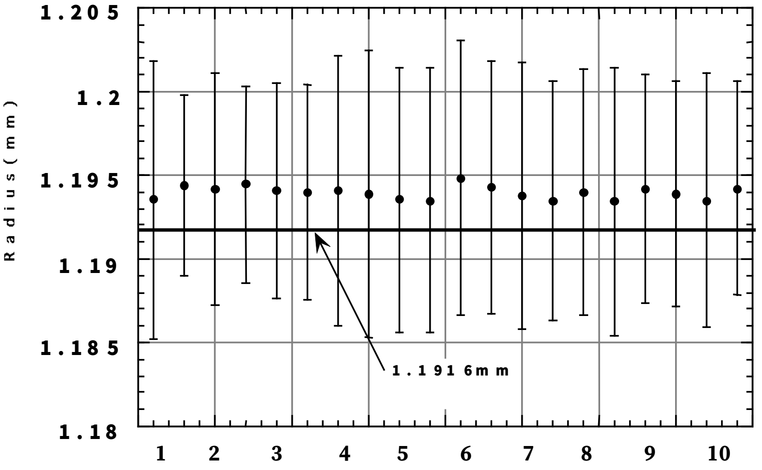
Fig.4.1-3　解析に用いた黄銅球浮遊画像



(a)1.2mm球



(b)2mm球



(c)2.38mm球

Fig.4.1-4　画像解析結果

４．１．４　高融金属への適用―試料からの発光の影響の除去－　　[4-2]

溶融試料の密度測定を行うにあたっての問題は、試料からの発光である。上述のとおり、画像解析においては試料のエッジ抽出が精度を決めるため、試料と背景との良好なコントラスト（輝度の変化）が必要である。

融点が低い試料の密度測定においては背景光として白色光を用い、背景は白、試料は黒で良好なコントラストが得られる。しかし、高融点試料の様な高温になると試料からの発光の強度が著しく増加するため、良好なコントラストが得られなくなる。

Fig.4.1-5 に背景光を変えた場合の Zr 浮遊試料の画像を示す。(a)～(c)は白色背景光における Zr 試料の温度と画像の変化を示している。固体 Zr（温度約1400℃）においては試料が黒色で、背景と良好なコントラストが得られている。しかし、温度上昇に伴って試料は白色化し、液体状態では背景との境界が見えなくなる。(d)～(f)は背景光をなくし、背景黒、試料白の画像を得たものである。この場合、良いコントラストが得られる。しかし、試料の外周に太陽のコロナ状のものが観察される。このため、撮影される試料は実際の試料よりコロナの分だけ大きくなることになり、体積測定上の誤差となる。

これらの問題を解決するために考案した方法は、背景光に紫外線を用い、紫外領域の光で観察を行う方法である。Fig.4.1-6 は Plank の式[4-3]に則り、試料からの発光スペクトルを推定したものである。温度の上昇に伴って、多くの赤外線が放出されている。この赤外線をカメラが受光することにより、試料画像は黒色から白色へ変化する。しかし Fig.4.1-6 において、紫外線の出力はほとんど変化していない。これを利用して紫外領域のみで画像を得れば、試料から放出される赤外線の影響は排除できる。

背景紫外光源として紫外線ランプ（HOYA-SHOTT EX250-W）を用い、また拡大カメラの前に紫外線パスフィルターを挿入した。Zr 試料を撮影した画像を Fig.4.1-5(g)～(i)に示す。温度変化に関わらず、背景と試料間に一定のコントラストが得られている。

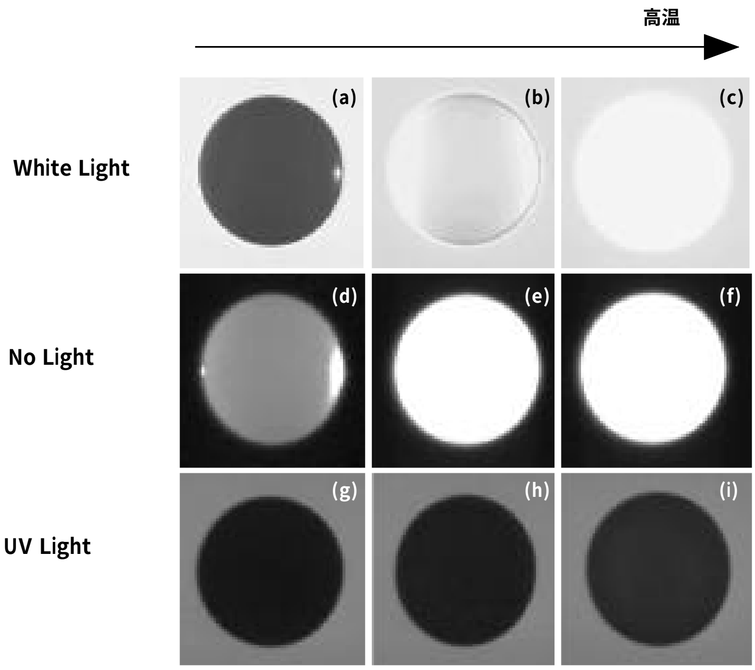


Fig.4.1-5　背景光の違いによる拡大画像の違い

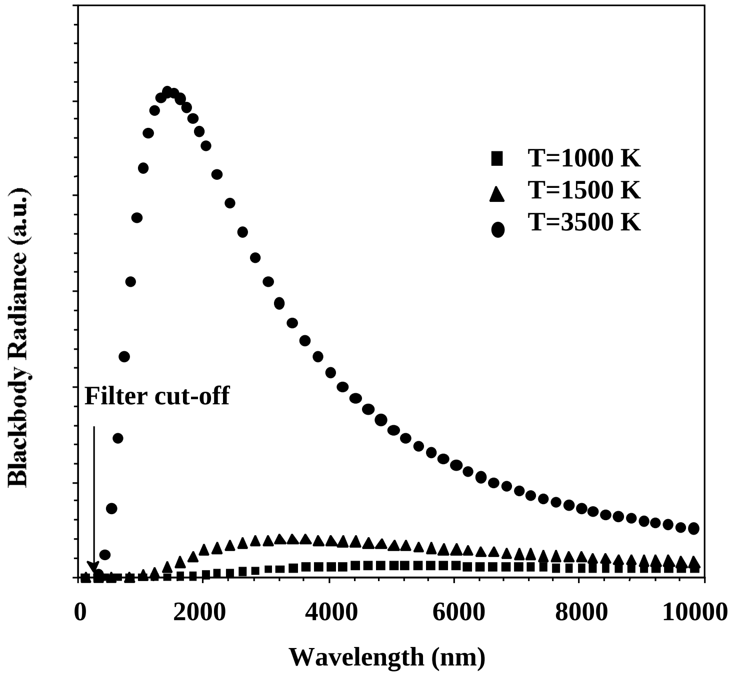


Fig.4.1-6　試料からの発光

Fig.4.1-7 は背景光なし及び紫外線背景光の条件において、Zr 試料の体積変化を画像解析より求めた結果である。背景光なしの場合、2000K 以下では試料の体積増加はほぼ線形であるが、温度の上昇に伴ってコロナの影響により試料の見かけの体積が急激に増加することが判る。なお、紫外線背景光の場合、試料の体積は測定温度範囲全域で線形を保っている。

この図から密度を計算した結果を Fig.4.1-8 に示す。背景光なしで得られた密度値 5850kg/m^3 は、文献値とほぼ一致している。しかし、その温度係数 1.83kg/m^{3}K は、通常の金属液体の値より一桁大きく、試料からの発光の影響が無視できないことがわかる。

試料からの発光の影響は、温度の上昇に伴って顕著になる。Fig.4.1-9 に Nb の解析結果を示す。Nb の融点 2740℃程度では、密度の温度係数ばかりでなく、密度にも大きな差が生じている。背景光なしの測定による融点における密度は 5425kg/m^{3}であり、文献値[4-4]（7800～7900kg/m^3）に比べて極めて低い。一方、紫外光を利用した場合の実験結果（密度 7947kg/m^3、温度係数 0.4kg/m^{3}K ）は文献値と良い一致を示している。

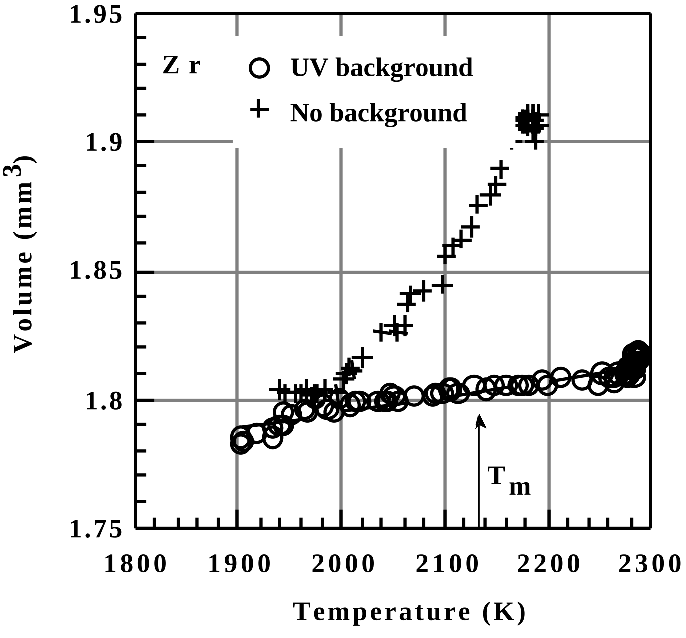


Fig.4.1-7　異なる背景光で撮影した　Zr 試料の解析結果:体積変化

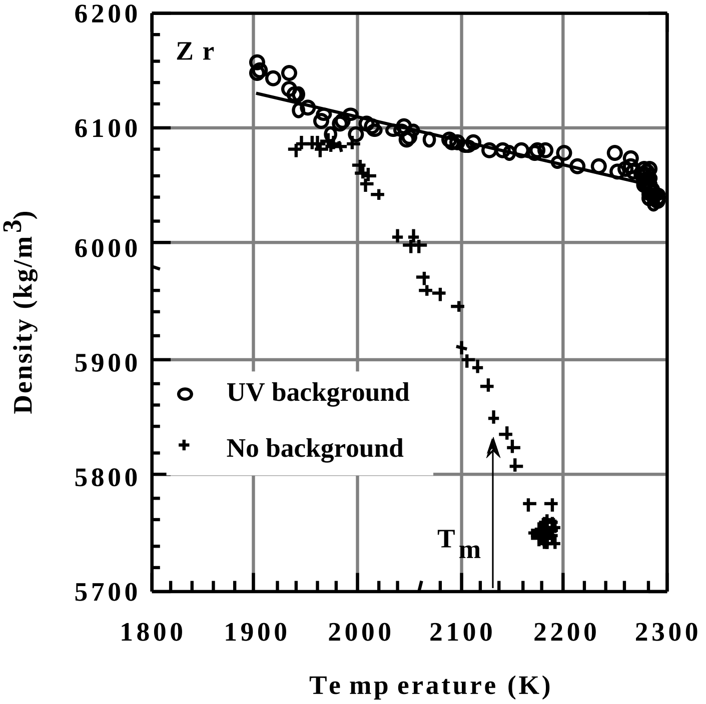


Fig.4.1-8　異なる背景光で撮影した　Zr 試料の解析結果:密度

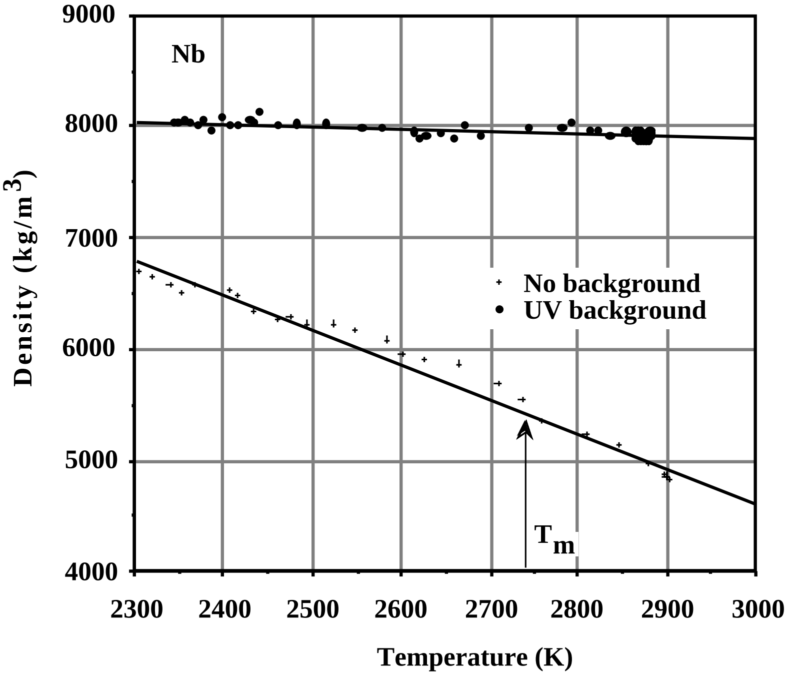


Fig.4.1-9　異なる背景光で撮影した　Nb 試料の解析結果:密度

４．１．５　試料の蒸発の影響

高融点金属の密度計測上の第２の問題点は、実験中の試料の蒸発である。試料の蒸発は実験中の質量の変化を意味し、密度測定上の誤差となる。密度の測定は、Fig.4.1-10 に示す冷却曲線のａ点以降の画像を解析して体積を算出し、冷却後の試料の質量と併せて算出するため、解析を始める a 点から試料回収までの間に蒸発する試料質量が誤差となる。

この蒸発による誤差を評価するため、以下の実験を蒸発が顕著である Ti 試料について行った。

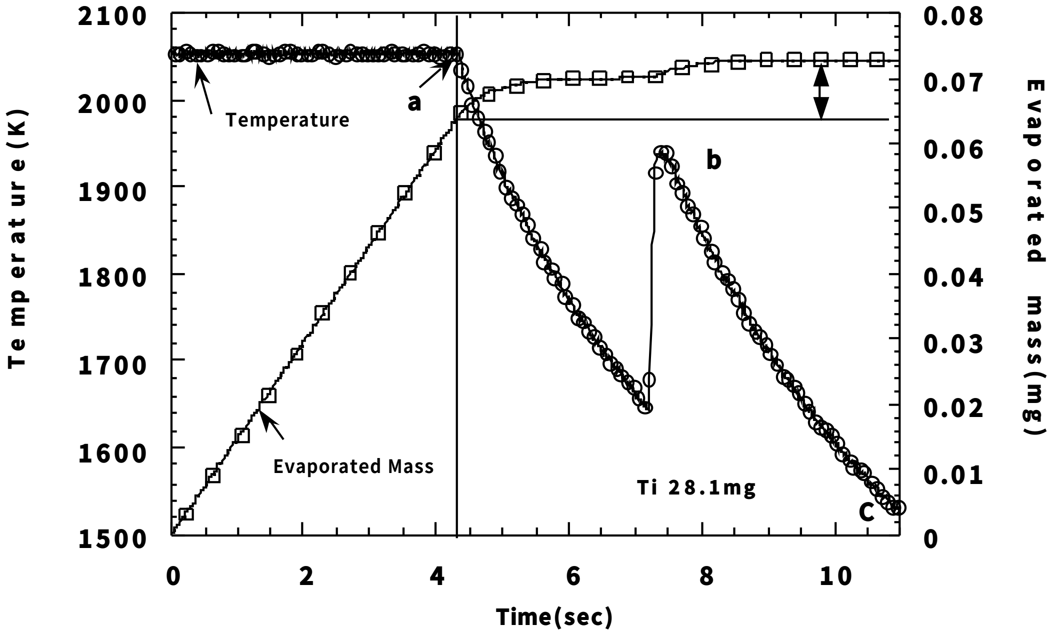


Fig.4.1-10　Ti 試料の蒸発量の推定

（１）液体 Ti の蒸発速度の計測

Fig.4.1-11 は液体 Ti 試料を長時間一定温度に浮遊保持し、画像解析から体積変化を求めて質量変化を計算したものである。質量は一定速度で減少し、減少速度（蒸発速度）は試料温度の上昇とともに増加する。Fig.4.1-12 には、試料の蒸発速度と温度の関係をプロットした。温度と蒸発速度には指数関数が成立することが確認された。

（２）実験中の Ti の蒸発量の見積もり

Fig.4.1-10 中に Fig.4.1-12 の関係から計算した蒸発質量を示す。液体状態の 2050K で保持している間の蒸発質量は大きいが、蒸気圧の温度依存性が指数的であることから、急冷開始以降の蒸発質量は少ない。a 点からｃ点までに蒸発した質量は約 0.009mg である。一方、急冷後回収した試料の質量は 28.1mg であり、誤差は 0.032%にすぎない。実際は試料はｂ点で固体となり、ｂ点以降

の蒸発量は計算より少なくなるため、誤差はより小さい。

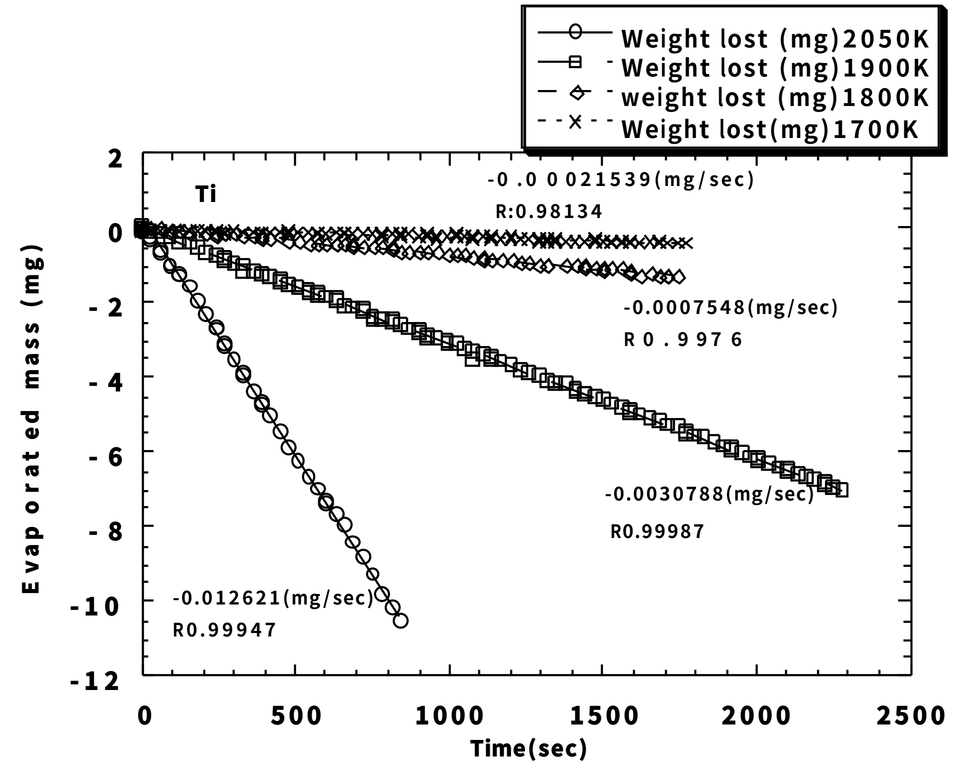


Fig.4.1-11　Ti 試料の質量の時間変化

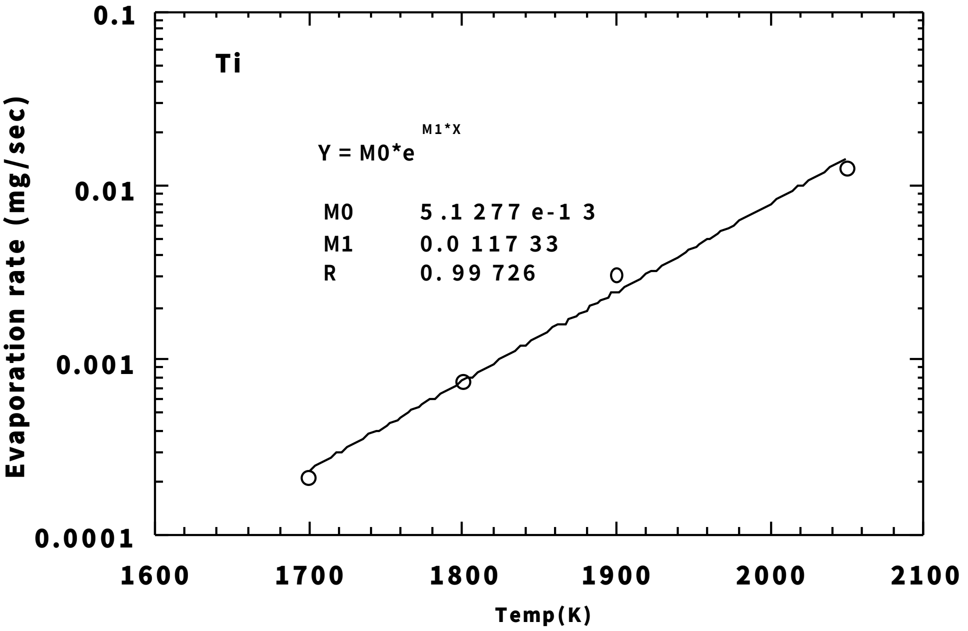


Fig.4.1-12　溶融 Ti 試料の蒸発速度と温度の関係

Nb や Zr の蒸発は Ti に比べて小さいので、蒸発による質量変化は Ti 以下である。Mo の蒸発速度（Fig.4.1-13）は Ti の 4 倍程度高いが、それでも誤差

は高々 0.12%程度である。

以上の結果から実験（計測）時間が長くても 3 秒と短いことと急冷において蒸発速度が急激に低下することから、蒸発は密度計測上問題とならないと結論できる。ただし、Fig.4.1-10 における液体状態で高温保持している間の蒸発量はかなり大きいため、一つの試料を繰り返し加熱溶融／高温保持／急冷して複数のデータを取得することはできない。（同一試料の複数回の使用は低融点試料の密度測定においては、しばしば実施されている。）

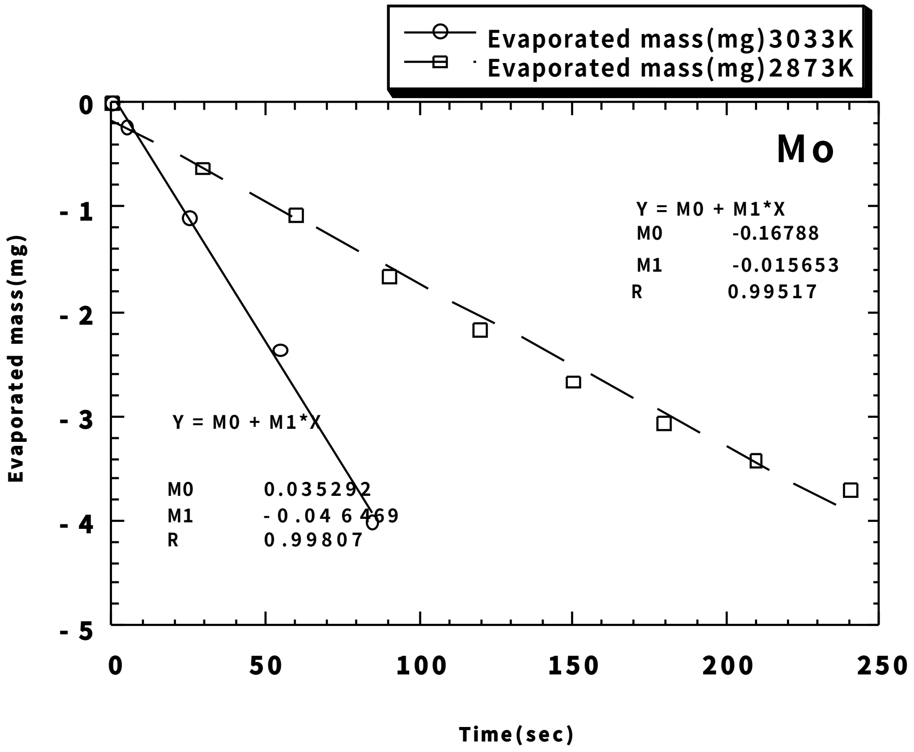


Fig.4.1-13　溶融 Mo 試料の質量の時間変化

４．１．６　試料の回転

画像解析においては、試料が鉛直軸に対称な形状であることを仮定し、断面形状から体積を計算する。従って試料が鉛直軸に関して軸対称形状である必要がある。浮遊試料が鉛直軸周りに回転している場合は、この前提が成り立つ。また、スピン衛星に応用されているとおり、回転する物体は外乱に対して強くなる。このため試料が鉛直軸周りに多少回転していることは、密度測定にとって利点がある。

３．６で示したとおり回転する溶融試料は遠心力により扁平形状となり、真球形状からずれる。しかし、たとえ真球であっても画素が正方形でないことにより画像解析上は回転楕円体として取り扱われるため、試料の扁平の影響は計測上問題にならない。

以上により、本研究では回転制御機構により浮遊試料に 10Hz 程度の鉛直軸周りの回転を与えて、溶融試料が鉛直軸対称であることを確保して密度計測を実施した。

４．１．７　密度計測のまとめ

静電浮遊炉では浮遊溶融試料が極めて真球に近い形状となることを利用し、画像解析により体積を求めて密度を計測することが出来る。画像解析では試料のエッジを抽出し、それを Legendre 多項式に最小二乗法を用いてフィッティングする方式を採用した。この方法による体積の測定誤差は１％程度であることを理論的および実験的に確認した。この誤差の主な原因はエッジ抽出の際の量子化であり、今後のビデオシステムの進歩（CCD カメラの分解能の向上やハイビジョンシステムなど）により改善するものと考えられる。

本密度計測システムを高融点金属に適用する際の課題は、試料からの発光による虚画像の影響である。このため、試料からの発光量が少ない紫外領域での観察システムを構築して、高精度計測を可能とした。また、試料の蒸発による誤差は、試料溶融時の形状計測時間を短くすることにより回避できることを蒸発量測定データを基に検証した。また、試料の鉛直軸対称性を確保するため、試料を鉛直軸周りに回転させる手法を採用した。

４．２　定圧比熱及び凝固潜熱の測定

４．２．１　定圧比熱 [4-5]

定圧比熱は、定圧状態で単位質量の試料を単位温度だけ上昇させるのに必要なエネルギーである。定圧比熱は物質のエンタルピーおよびエントロピーに結びついており、自由エネルギーに基づく準安定相の予測や相変化の計算を行う上で重要となる物性値であり、（４－１１）式のとおり記述できる。

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$
$$dS = \frac{dH}{T} \qquad （４－１１）$$

ここで、C_p は定圧モル比熱、H、Sはそれぞれ１モルあたりのエンタルピー及びエントロピーを表す。

（1）測定方法

定圧比熱は、静電浮遊炉における浮遊試料の冷却が高真空中では輻射によってのみ行われることを利用して計測する。

一般に浮遊試料の熱収支は以下の式で与えられる。

$$\frac{m}{M} C_p \frac{dT}{dt} = -\varepsilon_T \sigma_{SB} A\left(T^4 - T_w^4\right) - h\left(T - T_w\right) + P \qquad （４－１２）$$

ここでmは試料の質量、Mは試料元素の原子量、Tは試料温度、T_wはチャンバー壁温度、ε_Tは試料の輻射率、σ_{SB}はステファンボルツマン定数、Aは試料の表面積、hは雰囲気ガスの熱伝導率、Pは加熱源からの入力である。

右辺の項はそれぞれ輻射、熱伝導、及びレーザー等の熱入力である。地上においては、他に雰囲気ガスによる対流の項も加える必要があるが、高真空では熱伝導及び熱対流は無視できるため、第２項とともに削除される。また、静電浮遊炉においては試料浮遊機構によって試料が加熱されることがないので、第３項はレーザーのパワーのみである。（電磁浮遊の場合、試料浮遊のために試料内部に渦電流を流す必要があり、これにより試料が加熱されてしまう。）よってレーザー出力を０とした時、（４－１２）式は、

$$\frac{m}{M} C_p \frac{dT}{dt} = -\varepsilon_T \sigma_{SB} A\left(T^4 - T_w^4\right) \qquad （４－１３）$$

となる。残った未知数は比熱と輻射率であり、この比は冷却カーブより求められる。

$$\frac{C_p}{\varepsilon_T} = \frac{-\varepsilon_T \sigma_{SB} A\left(T^4 - T_w{}^4\right)}{\dfrac{m}{M}\dfrac{dT}{dt}} \qquad (4-14)$$

Fig.4.2-1 に試料の冷却曲線を示す。a点で加熱レーザーを切ることにより、輻射による冷却が始まる。浮遊溶融試料は容器がないため融点以下に温度が低下しても凝固せず、b点以降の過冷却状態に入る。その後c点で固化が始まり、凝固潜熱の放出に伴う復熱過程dを経て、固体状態で冷却が進む。試料からの熱の除去は上述のように輻射のみであり、冷却曲線から dT/dt を得れば（4－14）式よりC_P/ε_Tが求められる。

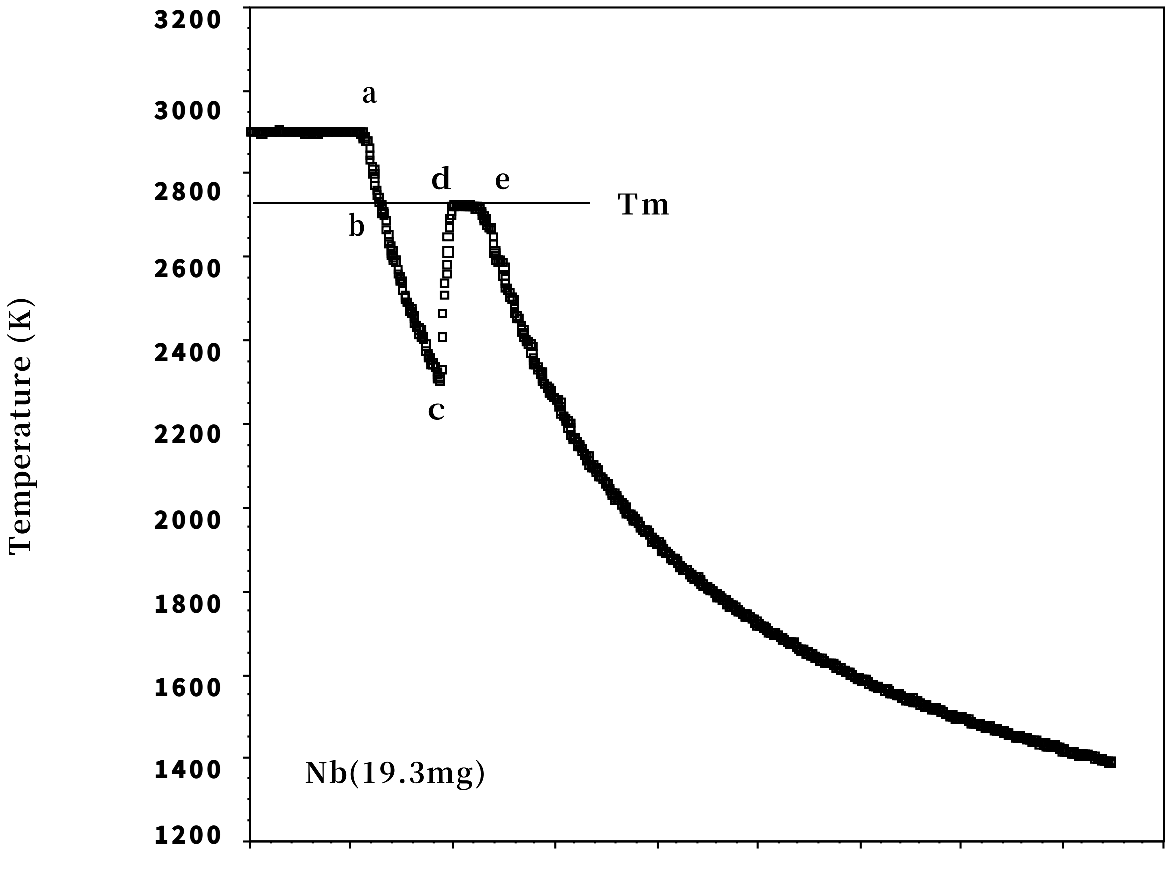


Fig.4.2-1 静電浮遊炉における浮遊 Nb 試料の冷却曲線

冷却曲線は放射温度計からの時系列データから作成する。放射温度計からのデータは 100Hz 程度である。Fig.4.2-2 に Nb の温度データを示す。データを詳細に見ると、高周波のノイズが重畳している。このノイズの原因は試料の

微小な位置変動及び電源ノイズによるものと考えられる。このまま温度の時間微分（dT/dt）を得ることはできないため、データのスムージングを行う必要がある。

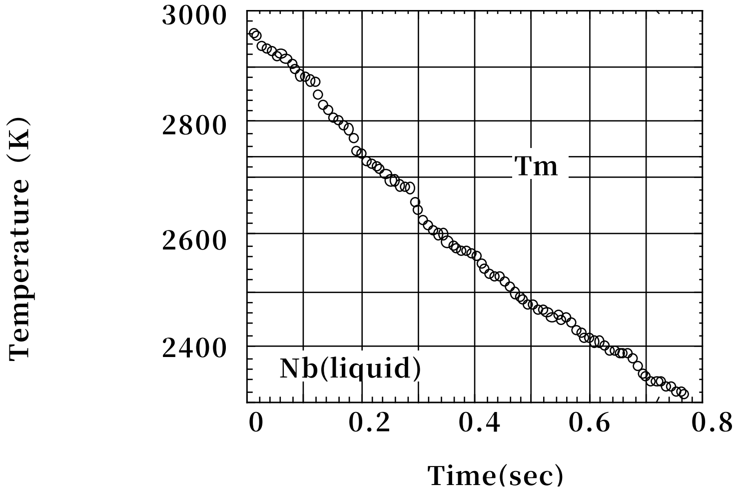


Fig.4.2-2　浮遊 Nb の急冷時に記録された放射温度計のデータ

スムージングにおいては、適切な関数を選択する必要がある。Fig.4.2-3 に t の２次関数及び３次関数を用いてスムージングを行い、C_P／ε_Tを求めた結果を示す。選択する関数によって解析結果が大きく異なってしまう。図に見られるC_P／ε_Tの温度変化は実験データに由来するものではなく、使用する関数によるものである。

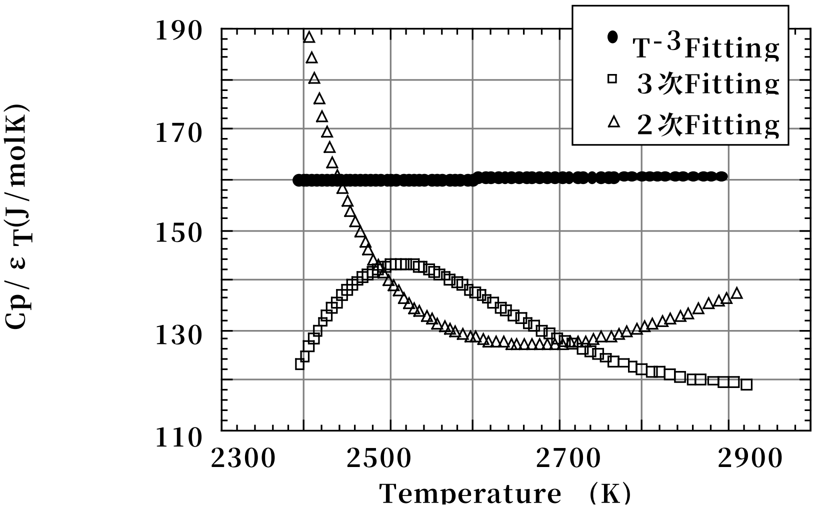


Fig.4.2-3　スムージングに利用する関数による解析結果の違い

本研究では、以下の手法により関数の選択を実施する。（４－１４）式を変形して、（４－１５）式を得る。

$$\frac{1}{T^4}\,dT = \frac{-\varepsilon_T \sigma_{SB} AM}{mC_p}\,dt \qquad (4-15)$$

ここで、T_wはTに比べて十分小さいので削除した。右辺の dt の係数部分は厳密には温度の関数であるが、温度変化によってほとんど変化しないと仮定すると、上式は積分出来て

$$\frac{1}{T^3} = \frac{3\varepsilon_T \sigma_{SB} AM}{mC_p}\,t + const. \qquad (4-16)$$

となり、１／Ｔ^{3}が時間ｔの一次関数となる。以上より冷却曲線から１／Ｔ^{3}を計算し、ｔの一次関数にフィッティングして dT/dt が計算できる。Fig.4.2-4 にスムージング前後の温度データを示す。スムージング結果は実測データと良く一致しており、（４－１５）式の右辺の係数が一定であるとの仮定が成立していることが分かる。なお試料の表面積Aは、密度が計測により既知であることから（４－１７）式で与えられる。

$$A = \left(\frac{3m}{4\pi\rho}\right)^{\frac{2}{3}} \qquad (4-17)$$

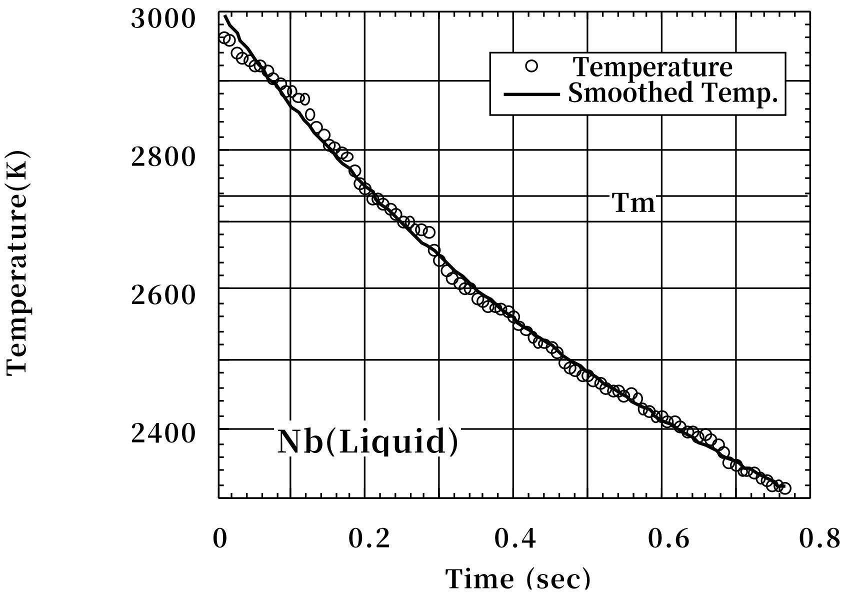


Fig.4.2-4　Fig.4.2-2 のデータを１／Ｔ^{3}でスムージングした結果

Fig.4.2-5 に１／T^{3}のスムージングから求めたC_P／ε_Tを示す。(4−1 5）式において右辺の項を定数と仮定したため、C_P／ε_Tはほぼ一定値で、表面積の変化分だけ温度とともに増加する。これは、実験データの温度範囲におけるC_P／ε_Tの平均値を示したものと理解できる。C_P／ε_Tの温度依存性をより詳細に解析するためには、フィッティングなしで dT/dt が求められる高精度の温度測定が必要である。

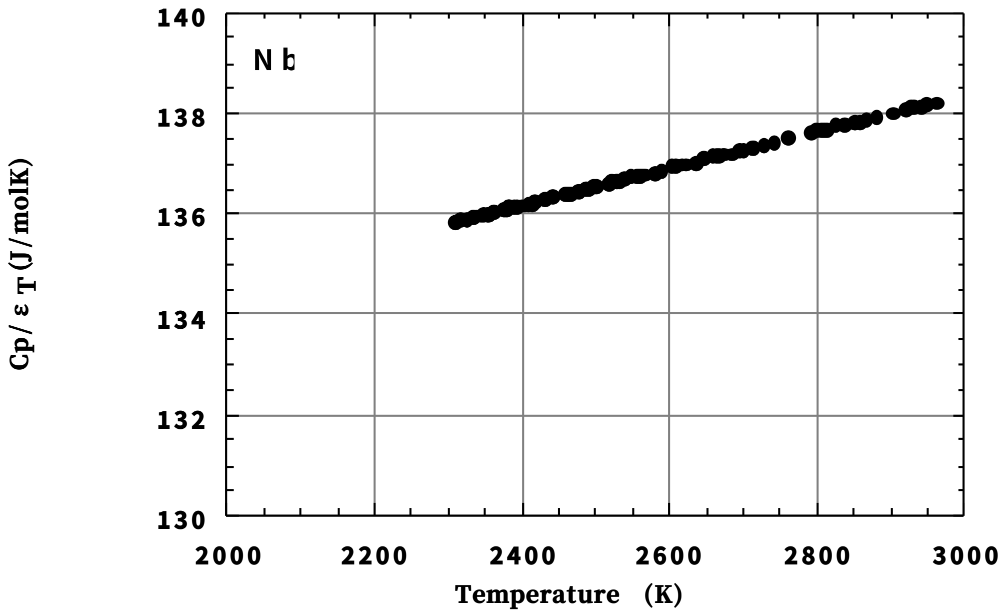


Fig.4.2-5　求められた　Cp/ ε_T

C_P／ε_Tから定圧比熱を求めるためには、ε_Tが必要となる。本研究では液体状態のε_Tは一定として、放射温度計の輻射率の設定値をε_Tとして使用した。放射温度計の輻射率は、Fig.4.2-1 の復熱時の温度（d点）が融点となるように決定した。

（2）試料の回転の影響

（4−17）式に示すとおり、試料表面積を試料が球である前提で計算しているため、回転による試料形状の大きな変化は計算誤差となる。また、放射温度計の読みとりも試料の形状により変化するため、試料形状が変化しないことが望ましい。ただし、高融点金属は表面張力が大きく多少（10Hz 程度）の試料の回転では形状がほとんど変化しないため、計測に与える誤差は少ない。

回転制御機構を用いて試料の回転を制御することは、試料に誘導電流を流すことになり、これが熱入力となることから比熱測定には好ましくない。

４．２．２　凝固潜熱

凝固潜熱は、Fig.4.2-1 の急冷曲線において、過冷却状態開始のｂ点から凝固終了のｅ点までに放出された熱量に等しい。従って、

$$\Delta H_l = \int_b^e \varepsilon_T \sigma_{SB} A(T^4 - T_w^4)dt \qquad (4\text{-}18)$$

で計算できる。

凝固潜熱計算においては、ｃ点からｅ点の間の温度変化の評価が精度に大きく関わる。Fig.4.2-6 に急冷曲線の詳細を示す。ｃ点からｄ点の復熱現象における急激な温度変化は放射温度計の計測速度を上回っており、正確な温度測定が行われていない。ｅ点は凝固が終了し、固体での温度低下が始まるポイントであるが、ｅ点を正確に定めるのは困難である。更に、計算には輻射率の値が必要である。輻射率は、放射温度計の値を使用するがｄからｅ点の凝固時に輻射率の値が変わる場合があり、ここに誤差要因が存在する。以上２点に大きな誤差要因があり、誤差は 10～20%程度となる。

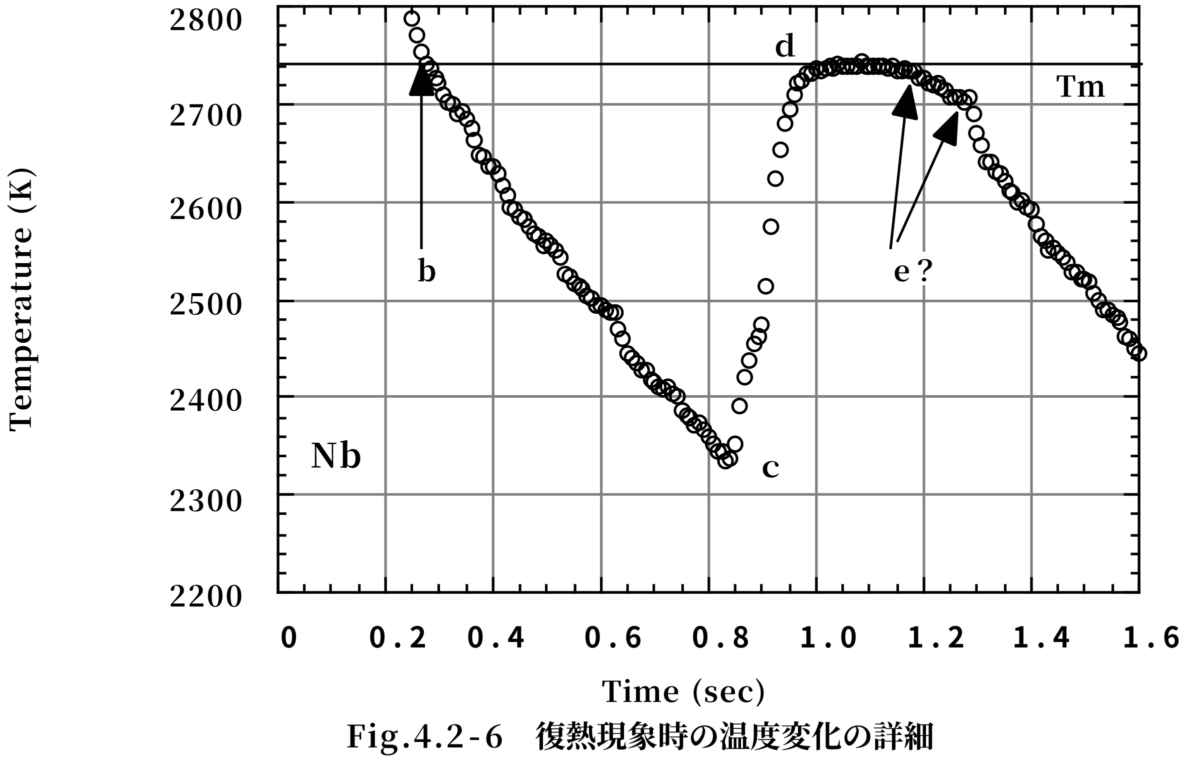


Fig.4.2-6　復熱現象時の温度変化の詳細

４．３　表面張力及び粘性係数測定

溶融金属の表面張力及び粘性係数は、種々の工業的プロセス（たとえば鋳造、溶接や結晶成長）の数値計算に欠かせない熱物性値である。

無容器法における表面張力は液滴振動法により液滴の固有振動数から算出する。液滴振動法の基本となる Rayleigh の式[4-6]は、球状の試料を前提にしているが、電磁浮遊方式における溶融試料の形状は、球状にはならない。このため、試料表面には３～５の異なる振動数の表面張力波が存在する。Cummings と Blackburn らの解析[4-7]によりこれらの異なる振動数と表面張力との関係が明らかにされ、現在電磁浮遊法による表面張力測定が行われている。電磁浮遊法の問題点は、粘性係数を液摘振動法から測定できないことであり、これは試料浮遊のための高周波電場によって溶融試料内に流れが励起されることによる。

静電浮遊炉の浮遊試料はほぼ球形であり、Rayleigh の前提が成立する。また、浮遊に必要な電場は流れを励起しないため、液滴振動の減衰から粘性係数を測定することが可能である。

液滴振動法による表面張力及び粘性係数の測定はすでに Rhim[4-8]らによって技術確立が行われている。本研究ではその手法を踏襲した上、Rhim らの方法で問題となった

・蒸発に伴う試料質量の変化

・非軸対称振動

について対策を施し、より精度の高い測定を確立した。

４．３．１　液滴振動法の原理

外場が働ない状態では浮遊液滴は表面張力により球形となる。試料が球形から微小な軸対称の変形をした時、その形状ｒ(t)は Rayleigh によると、

$$r(t) = r_0 + \sum_{n=2}^{\infty} r_n \cos(\omega_n t) P_n(\cos\theta) \exp\left(\frac{-t}{\tau_n}\right) \qquad （４－１９）$$

で記述される。ここでｒ$_0$は完全な球形の場合の半径であり、Ｐ$_n$（cosθ）はｎ次の Legendre 多項式、θは鉛直軸からの角度、ｒ$_n$はｎ次の振動モードの振幅である。ｎ=１は液滴の並進振動であるのでこれを除き、ｎ=２以上が表面振動を表す。液滴試料のｎ次の振動モードの固有角速度ω$_n$は、

$$\omega_n = n(n-1)(n+2)\frac{\gamma}{\rho r_0^3} \qquad （４－２０）$$

で与えられる[4-6]。ここでγは試料の表面張力であり、ρは密度である。(4－19)式の減衰時間τは

$$\frac{1}{\tau_n}=(n-1)(2n+1)\frac{\eta}{\rho r_0^2} \qquad (4-21)$$

で与えられる[4-9]。ここでηは試料の粘性係数である。n＝2の場合、試料はFig.4.3-1の様な軸対称振動を行い、その固有角速度は

$$\omega_2^2=\frac{8\gamma}{\rho r_0^3} \qquad (4-22)$$

振動の減衰時間は

$$\frac{1}{\tau_2}=\frac{5\eta}{\rho r_0^2} \qquad (4-23)$$

により与えられる。液滴振動法はn＝2の液滴振動を励起し、(4－22)と(4－23)から表面張力と粘性係数を求めるものである。

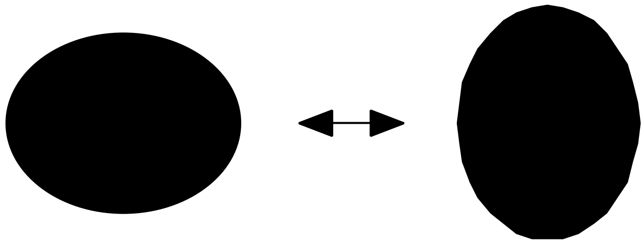


Fig.4.3-1　モード2の液滴振動

4．3．2　液滴振動計測システム

Fig.4.3-2に、静電浮遊炉に構築した液滴振動システムを示す。

(1) 液滴振動の励起

液滴振動を励起するために、通常は接地してある下電極に正弦波状の電圧を印加する(Fig.4.3-2(a))。(4－22)式から決まる周波数と同じ周波数の電圧が印加された時、共振により試料は液滴振動を始める。

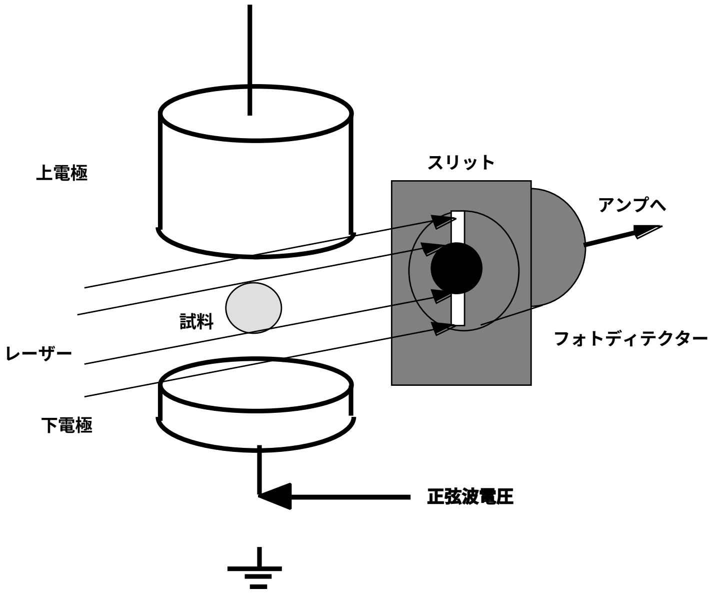
高融点金属は凝集力が強く、表面張力は文献値では1.5N/m以上ある。直径2mmの試料では、共振周波数は 300Hz 以上となるため、高速のアンプが必要である。このため、位置制御と同じ高速高圧アンプ(Trek　10/10B)を使用することとした。また、正弦波信号は振幅、周波数及び信号送出時間が調節可能なように、コンピュータから送出することとした。

(2) 液滴振動の計測

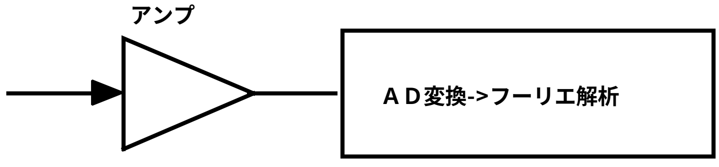
液滴振動の計測システムを Fig4.3-2(a),(b)に示す。これは液滴振動により試料の鉛直方向の直径が、共振周期で振動するのを観察するものである。位

置計測用の He-Ne レーザー光（平行光）には、試料の影が投影されている。この光をビームスプリッターで分岐し、スリットを付けたフォトディテクターに入れる。フォトディテクターに入る光量は試料径の変化に伴って増減することとなり、試料の振動を電気信号として取り出すことが出来る。

フォトディテクターの前にはバンドパスフィルターを挿入することにより He-Ne 光以外の波長をカットする。フォトディテクターからの信号は微弱であるためこれをＡＣ増幅器で増幅しコンピュータに送る。コンピュータでは、インタフェースボード（National Instruments PCI-MIO-16-1E）を通じてＡＤ変換されたデータがファイルに記録されるとともにＦＦＴ解析される。



(a)液滴振動の励起と振動の検出



(b)信号の増幅とフーリエ変換

Fig.4.3-2　液滴振動計測システム

（３）液滴振動計測プログラム

液滴振動の励起及び減衰の観察（データ記録）は LabVIEW™ で作成したシーケンスプログラム（Fig.4.3-3）で行う。シーケンスの概要を以下に示す。

１）液滴振動の励起

コンピュータ上で周波数、振幅及び振動時間を設定した正弦波を高速高圧

アンプに送出する。

2）液滴振動の計測

加振終了直後から、フォトディテクターからの信号の計測を開始する。計測期間・サンプリング周期はコンピュータ上で設定可能である。計測データはファイルに自動的に保存される。

3）簡易解析

計測データは自動的にＦＦＴ解析にかけられ、共振周波数及び減衰時間が表示される。ノイズにより簡易解析が困難な場合は、フィルターを通してノイズを除去して解析する。

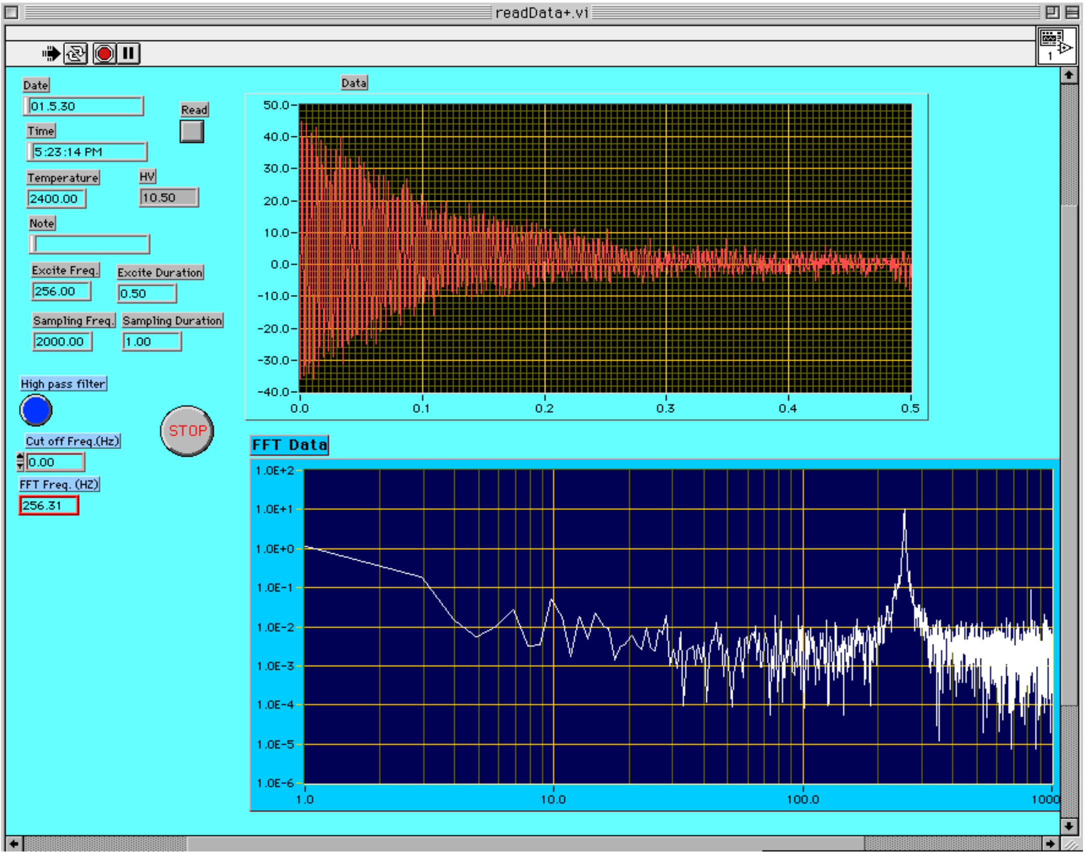


Fig.4.3-3　液滴振動解析プログラム

（4）詳細解析

上述の簡易解析で求められた共振周波数および減衰時間から以下のステップにて表面張力および粘性係数の計算を行う。

・液滴振動の増大に伴う周波数シフトの補正

・電荷の影響の補正

・液滴形状の影響の補正

液滴の振幅の増大に伴う周波数シフト

（４－２２）式は、試料表面の微小振動を前提としている。一方、液滴振動を励起したときの振幅は画像で形状変化が確認できるほど大きく、共振周波数は微小振動時の値からずれている。一般に、振幅εが大きいほど共振周波数は下がり、

$$\frac{\Delta f}{f} = -\frac{1}{2}C\varepsilon^2, \qquad f = \frac{\omega}{2\pi}, C = 1.17037 \qquad (4-24)$$

の関係がある（Fig.4.3-4）[4-10]。Fig.4.3-5 は、フォトディテクターからの信号の時間変化データである。振動の振幅は時間とともに小さくなるため、共振角速度は、時間とともに増加し、（４－２２）式のωに収束していく。

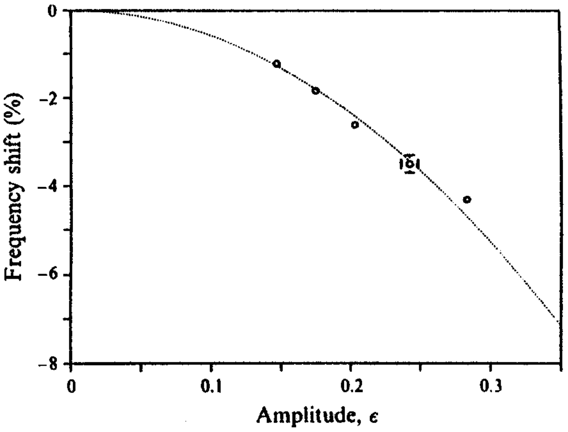


Fig.4.3-4　液滴の振幅と共振周波数との関係

そこで詳細解析においては、ファイルに保存した振動データを

$$r(t) = A\exp(-\frac{t}{\tau}) \times \sin\left\{2\pi\left(f_0 + f_1 t\right) + \phi\right\} \qquad (4-25)$$

に非線形フィッティングし、共振周波数を時間の関数の形で求める[4-11]。

表面張力を求める共振周波数は、振幅が初期振幅の 1/10 に減衰する時間として2.3τで代表させ、

$$\omega = 2\pi\left(f_0 + 2.3 f_1 \tau\right) \qquad (4-26)$$

とした。

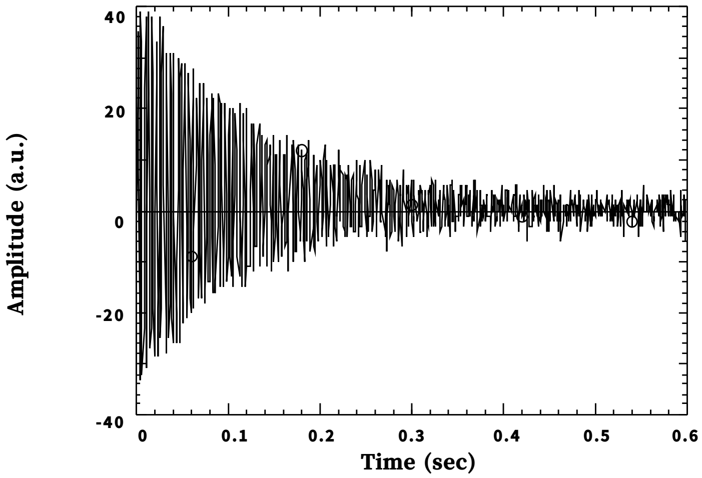


Fig.4.3-5　フォトディテクターにより計測された液滴振動データ

電荷の影響の補正

静電浮遊法では、試料表面は帯電している。試料が一様な表面電荷を帯びている場合、試料の固有振動数は帯電により変化する。従って、これを補正する必要がある。Rayleigh[4-12]が実施したエネルギー安定論による解析によると、外場がない状態で表面に電荷Q_sを帯びた液滴の２次の軸対称微小振動の固有角速度ω_{2c}は、

$$\omega_{2c}^2 = \frac{8\gamma}{\rho r_0^3}\left(1 - \frac{Q_s^2}{64\pi^2 r_0^3 \gamma \varepsilon_0}\right) \qquad (4-27)$$

で与えられ、表面張力γは

$$\gamma = \frac{\rho r_0^3}{8}\left(\omega_{2c}^2 + \frac{Q_s^2}{8\pi^2 r_0^6 \rho \varepsilon_0}\right) \qquad (4-28)$$

となる。ここでε_0は真空の透磁率、r_0は液滴の振動のない状態での半径である。

液滴形状の影響の補正

静電浮遊法により重力下で浮遊した液滴の形状は、表面電荷の多寡にかかわらず、球からずれている。Feng と Beard[4-13]によるパラメータ摂動論を用いた解析結果を利用すると、n＝２の軸対称モードに関する補正は

$$\omega_{2c+}^2 = \omega_{2c}^2\left[1 - F(\gamma, q, e)\right],$$
$$F(\gamma, q, e) \equiv \frac{\left(243.31\gamma^2 - 63.14\gamma + 1.54q^4\right)e^2}{176\gamma^3 - 120q^2\gamma^2 + 27\gamma q^4 - 2q^6},$$
$$q^2 = \frac{Q_s^2}{16\pi^2 r_0^2 \varepsilon_0},$$
$$e^2 \equiv \left(\frac{V}{L}\right)^2 r_0 \varepsilon_0 \qquad (4-29)$$

で与えられる。ここで、ω_{2c+}が実際に計測される角速度であり、（４－２８）式よりω_{2c}を求めた後、（４－２９）式を適用して表面張力を求める。

４．３．３　液滴振動システムの改良

４．３．２で示したシステムは Rhim[4-8]らによって確立されたシステムと同等のものであるが、このシステムには以下の問題があった。

第１は、試料の質量変化を解析上考慮に入れていないことである。Rhim らは、実験終了後回収した試料を秤量して得た質量を用いて、解析を実施していた。この方法は蒸発量が少ない低融点の試料においてはさほど問題にはならないが、蒸気圧が高い高融点試料においては問題となる。表面張力測定は温度を一定に保った状態で液滴振動の計測を行うものであり、液滴の加振及び計測時間は２秒程度であるが、約１分程度の間隔で同一温度で数回加振を行い、１０点程度の異なる温度で計測を行うため、実験時間は３０分程度となる。従って実験時間数秒の密度測定では問題とならなかった試料の蒸発による質量変化が問題となる。

第２の問題は、モード２の振動には軸対称振動と非軸対称振動があり、計測したい軸対称振動の他に非軸対称振動も励起されてしまうことである。

（１）試料の蒸発

液滴振動から、表面張力／粘性係数を算出するためには、密度ρおよび試料半径r_0が必要である。試料の蒸発が無視できる場合は、試料半径は実験後の試料の質量mから試料径を計算し、これを利用して物性値を計算することができる。しかし、上述のとおり、高融点金属の実験においては試料の蒸発は無視できない量となる。そこで、試料の蒸発の影響を排除できる解析法を考案することとした。

（４－２２）式及び（４－２３）式を見ると解析に必要な値は、密度ρおよ

び試料半径ｒ$_0$であり、質量は直接必要となる量ではない。このうち、密度は４．１に示した密度測定の手法を用いて事前に取得しておくことにより既知の値となる。従って、試料半径ｒ$_0$が求められれば、表面張力及び粘性係数が計算できることとなる。試料半径は、密度測定に用いる画像解析により計測可能である。

よって本研究では実験期間中の液滴の拡大画像と温度履歴を記録しておき、実験終了後の解析において実験温度から密度を、画像から試料半径を求めることとした。この場合、実験終了後の解析において試料温度と試料画像及び振動波形の同期を取ることが重要であるが、これは液滴振動用のコンピュータと時間を合わせたビデオタイマーからの時刻信号を録画しておき、時間で同期をとるシステムとした。

（2）非軸対称振動の排除

モード２の液滴振動には、回転成分を持つサブモードが存在する[4-14]。Fig.4.3-6 にモード２のサブモードの振動パターン[4-15]を示す。

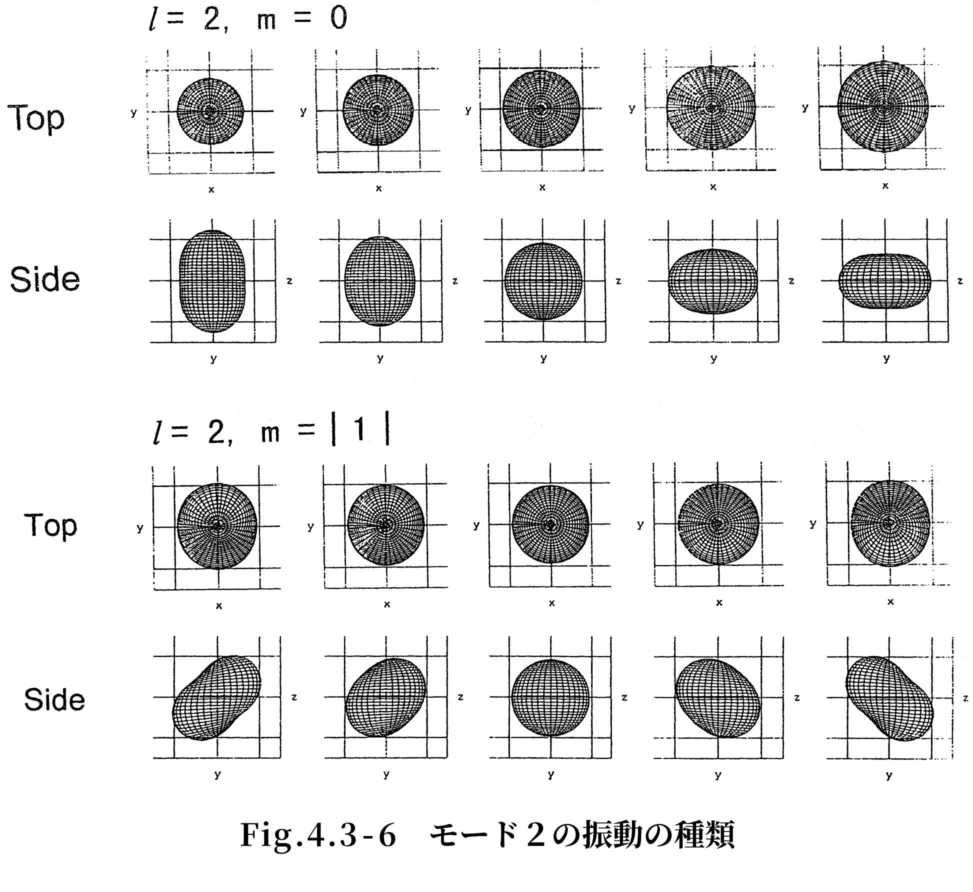


Fig.4.3-6　モード２の振動の種類

表面張力／粘性係数の測定のために励起したいモードはm＝０の軸対称モードである。ところが、球状の液滴試料においては、m＝±１のモードもm＝０と同じ共振周波数を持つため、m＝０以外の振動モードが励起されることがしばしば発生する。これらの非軸対称振動モードは回転成分を持つため、減衰時間が異なり、粘性係数の測定が困難となる。

このため、本研究では試料の回転制御機能を利用して選択的に軸対称振動モードのみを励起する手法を採用した。詳細は以下の通りである。

液滴振動は、試料の真球からのずれや試料の回転により共振周波数が変化し、その変化の仕方がモードによって異なる。試料の鉛直方向の回転数をΩとすると、軸対称および非軸対称振動の共振周波数のシフトは

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{19}{21}\left(\frac{\Omega}{\omega}\right)^2 \cdots\cdots(m=0)$$

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = \sqrt{1+m\frac{\Omega}{\omega}} - 1 \cdots\cdots(m=\pm 1) \qquad （４－３０）$$

で表される[4-16]。Fig.4.3-7 は上式をグラフ化したものである。

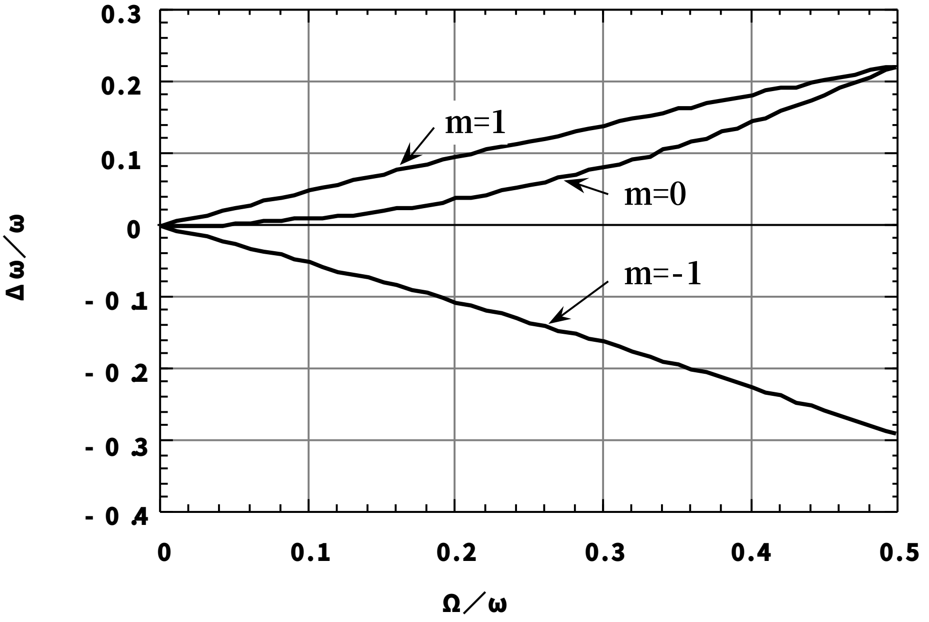
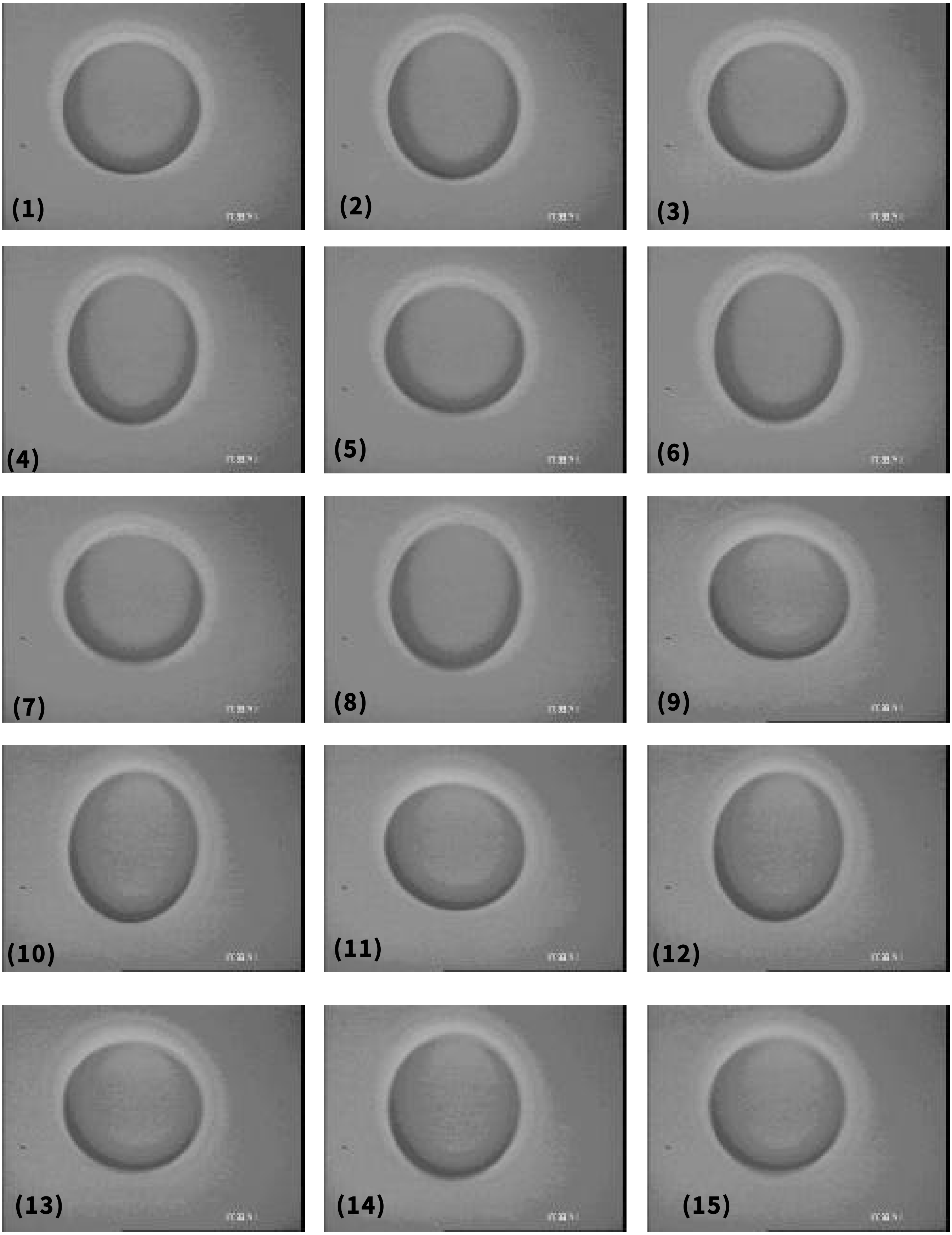


Fig.4.3-7　回転による共振周波数のシフト及び非軸対称モードの分離

図より明らかに、試料を回転させることにより非軸対称振動の共振周波数と軸対称振動の共振周波数をずらし、軸対称振動を選択的に励起することが可能である。Fig.4.3-8 は回転した溶融 Nb 試料について異なる周波数で加振を行

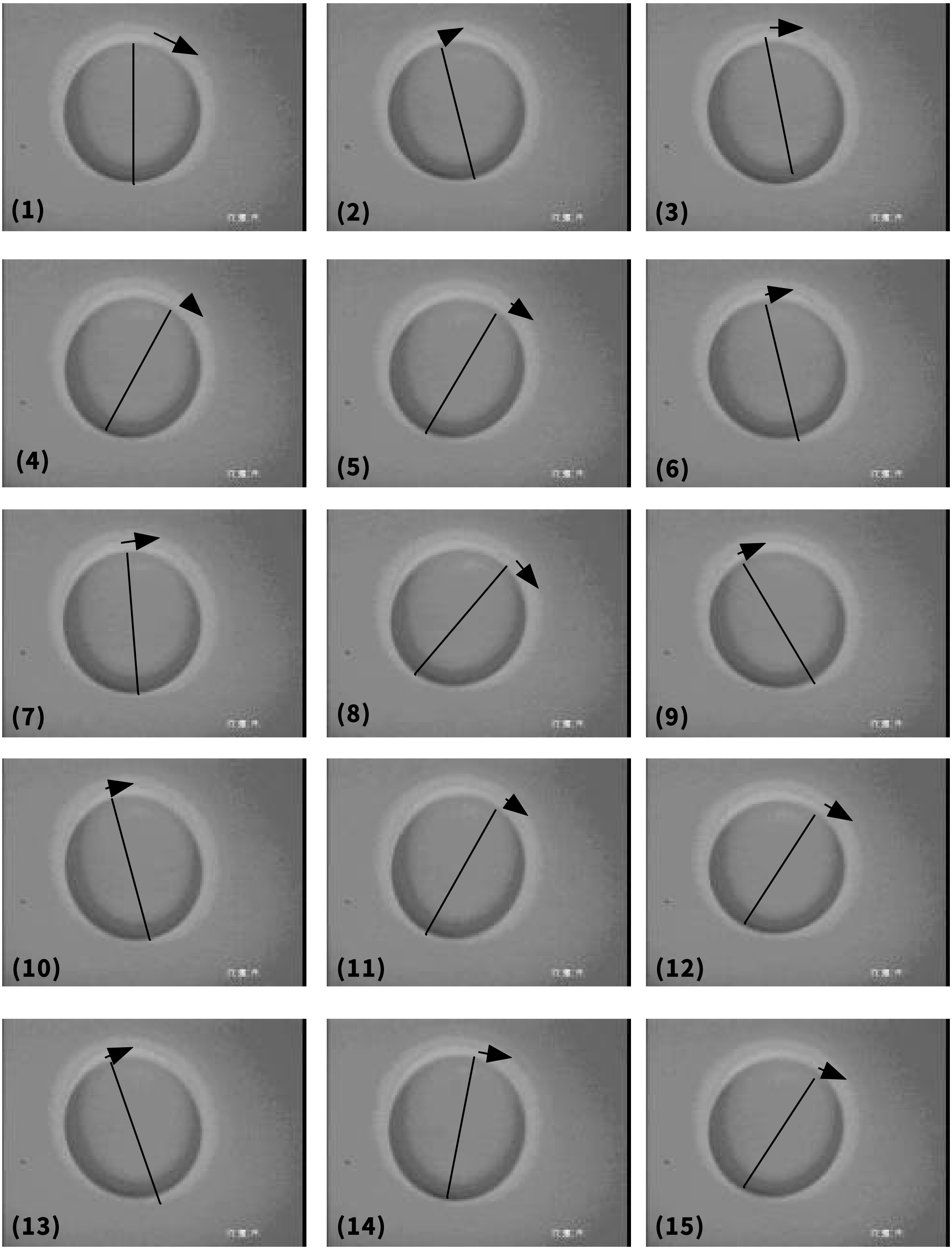
い、種々の振動モードを励起した試料の様子である。図より明らかに試料の回転により軸対称振動や非軸対称振動を選択的に励起出来ている。

　このように本研究では、回転制御機構により試料を鉛直軸周りに数 Hz 回転させ、m=0 の軸対称振動のみを励起する手法を考案し、非軸対称振動を排除することに成功した。



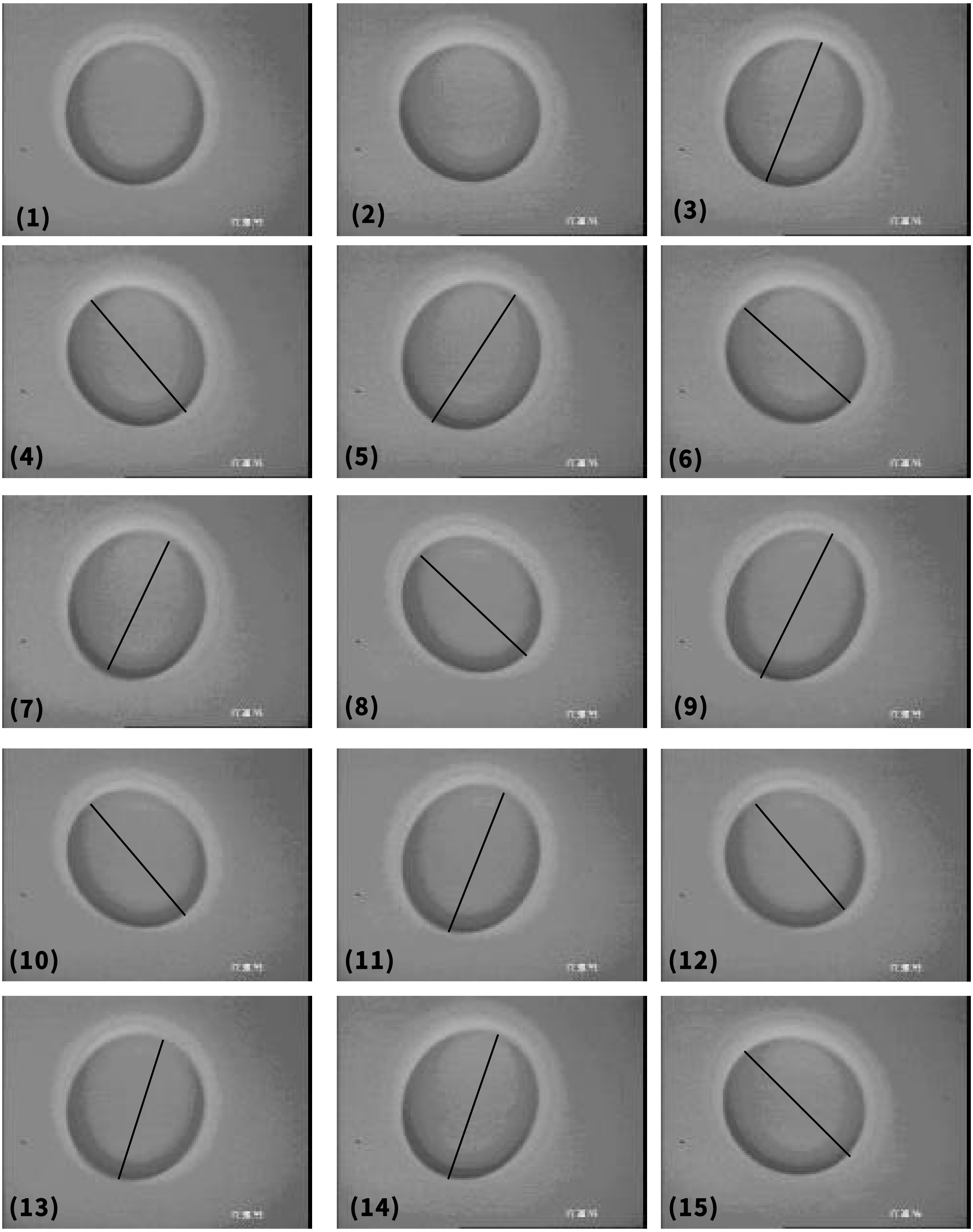
Axisymmetric oscillation of molten Nb Sample
(time interval between pictures = 1/30 sec)
(Oscillation Freq. = 256 Hz)

Fig.4.3-8(a)　Nb試料の液滴振動（n=2,m=0）



Nonaxisymmetric Oscillation of molten Nb sample
(Oscillation Freq.= 248Hz)

Fig.4.3-8(b)　Nb試料の液滴振動（n=2,m=-1）



Nonaxisymmetric oscillation of molten Nb sample
(oscillation Freq.=260Hz)

Fig.4.3-8(c)　Nb試料の液滴振動(n=2,m=+1)

（3）回転による影響の補正

m=0 の軸対称振動を選択的に励起するため、試料に回転を与えて液滴振動実験を行う場合、解析において試料の回転が表面張力／粘性係数の計測に与える影響を補正する必要が生じる。

共振周波数の補正

回転による共振周波数のシフトは、Busse[4-16]による（4－30）式により補正が可能である。この式の妥当性は、溶融 Al を使用した実験において定量的に確認している（Fig.4.3-9）[4-17]。よって、（4－30）式を用いて補正を行うこととする。

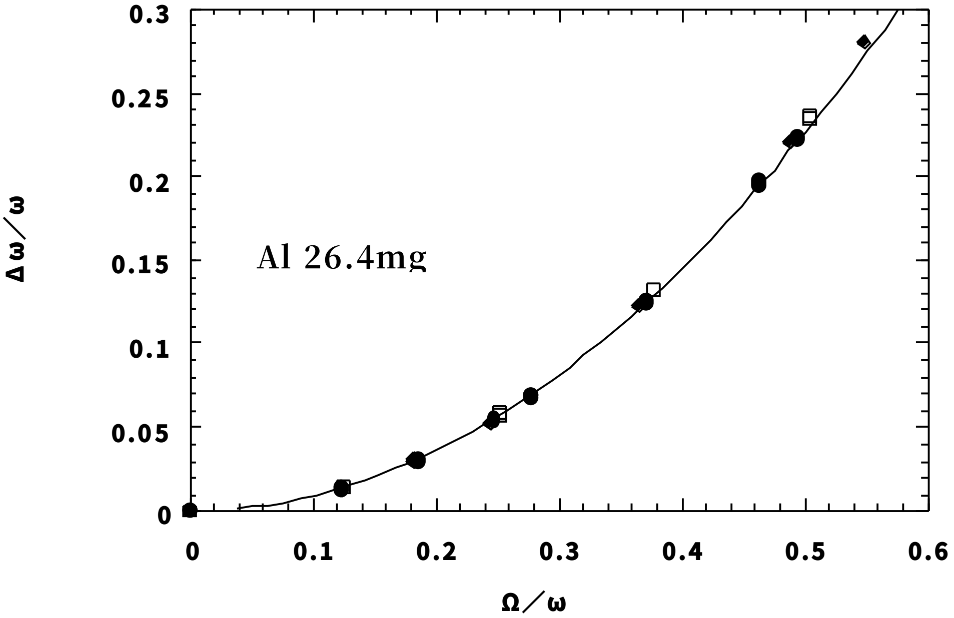


Fig.4.3-9　Al 試料による回転による共振周波数のシフト実験

減衰時間の補正

減衰時間については、Lee らにより回転に伴う減衰時間τの変化に対して以下の式が導出されている[4-18]。

$$\frac{1}{\tau_{rot}} = \frac{1}{\tau}\left[1 + \frac{\Omega^2 n(4n^5 + 16n^4 + 15n^3 - 106n^2 - 211n - 78)}{12\omega^2(2n+1)(2n-1)(2n+3)}\right] \qquad （4－31）$$

モード２に関しては、

$$\frac{1}{\tau_{rot}} = \frac{1}{\tau}\left[1 - \frac{2}{3}\left(\frac{\Omega}{\omega}\right)^2\right] \qquad （4－32）$$

となり、回転数とともに、観測される減衰時間τ_{rot}は増加する。

（４－３２）式の妥当性についても　Al を用いた実験で検証を行っている。Fig.4.3-10 に結果を示す。Ω／ωが 0.25 程度までは理論通りに減衰時間の増加が確認されている。しかしそれ以上になると理論と異なり減衰時間は減少している。この理論と実験との差異の要因は不明である。このため本研究では理論が実験的に確認されている 0.25 程度以下の回転数で実験を行い（４－３２）式で実験データの補正を行うこととした。

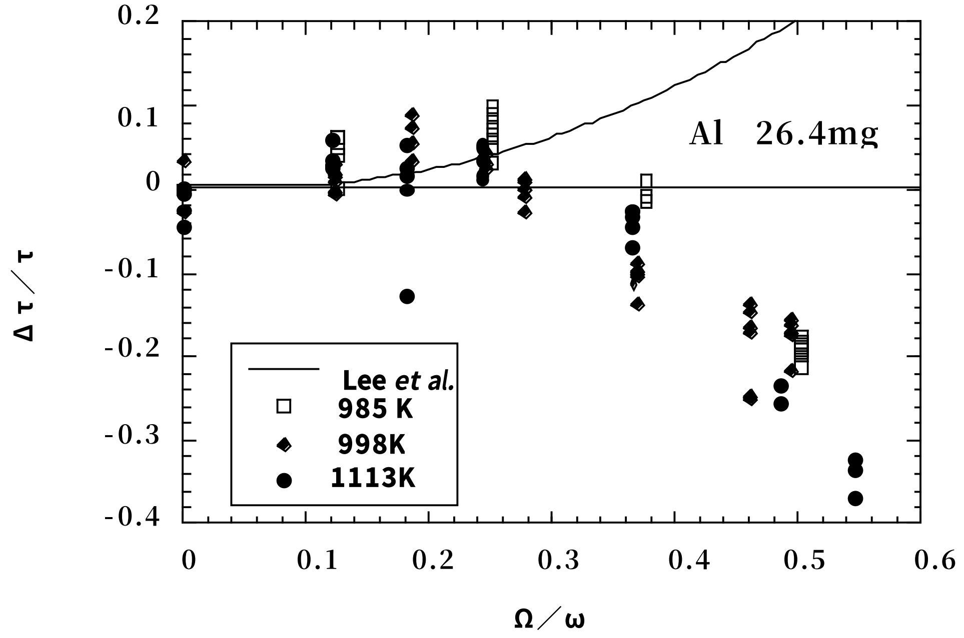


Fig.4.3-10　回転による減衰係数の変化；Al　　による実験と理論値との比較

<u>回転数の把握</u>

回転に関する補正を加えるためには回転数を把握する必要がある。３．６で述べたとおり、溶融高融点試料では散乱光による正確な回転数計測法は適用できないため、精度は劣るが試料の液滴形状による回転数計測を用いることとした。

液滴形状による回転数計測を補正に用いるためには、回転数計測の誤差が最終的な熱物性値においてどの程度の誤差となるかを確認する必要がある。Fig.4.3-11 は、Fig.4.3-8 と Fig.3.6-8 から、液滴扁平率（Dh/Dv）と共振周波数シフト（Δω／ω）との関係を求めたものである。Fig.4.3-12 は共振周波数シフトの液滴形状の微分値のデータである。この値が小さい方が、液滴形状計測の誤差による影響が少ない。Fig.4.3-12 より、扁平率が 1～1.1 程度の間のこの値は約 0.85 である。画像解析による扁平率計測の誤差は１％

程度であるから、試料回転の補正における周波数シフトの誤差は

0.85×１％＝0.85％

程度であり、表面張力計測に与える影響は小さい。液滴形状に基づく回転数の把握及び共振周波数の補正は十分な精度を維持していると結論できる。

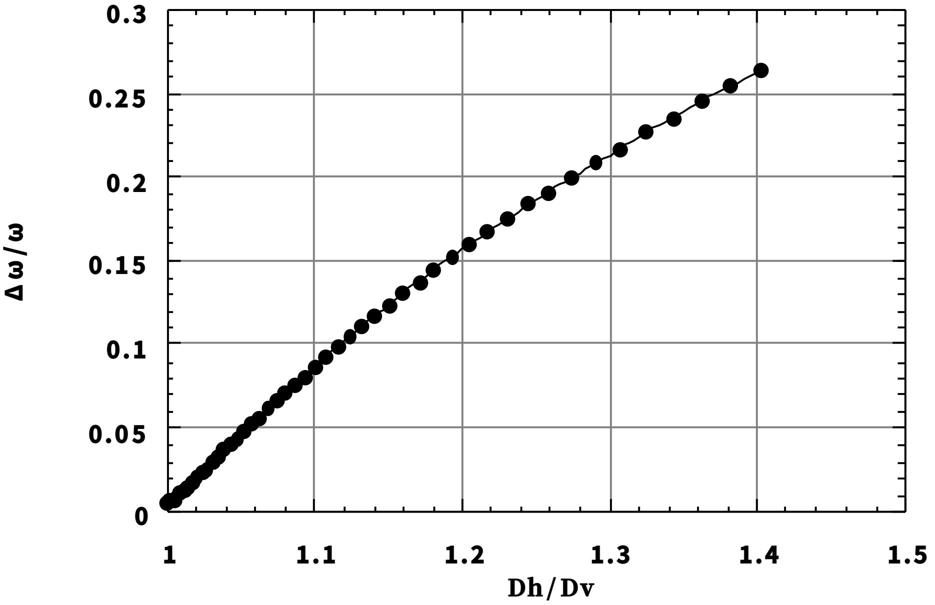


Fig.4.3-11　試料形状（扁平）と共振周波数シフトとの関係

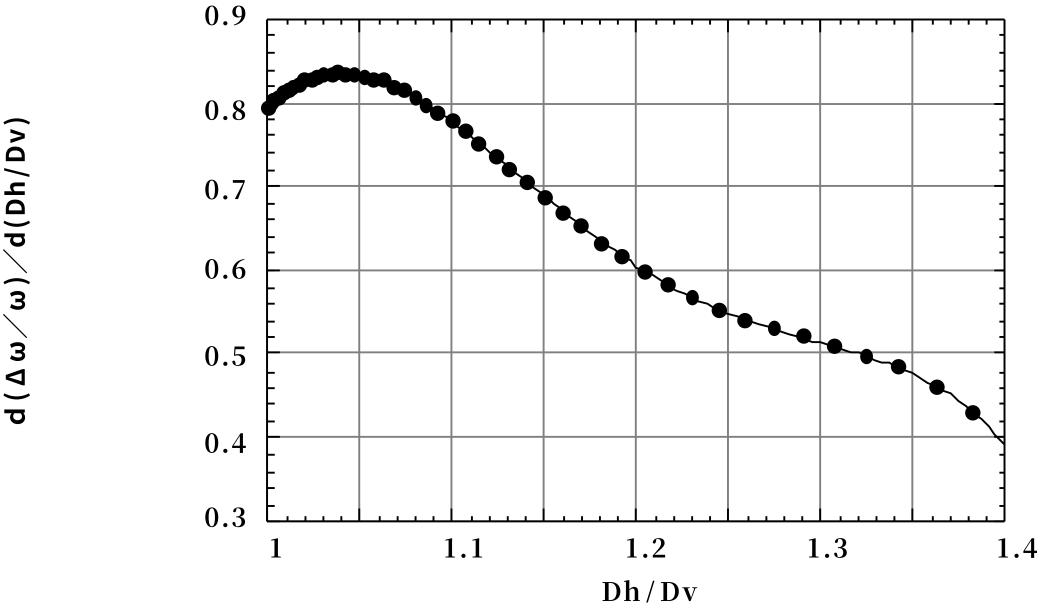


Fig.4.3-12　Fig.4.3-11 を微分した結果

（4）最終的な表面張力／粘性係数計測システムフロー

以上の改良点を踏まえて、最終的な本研究の表面張力／粘性係数計測システムのフローを Fig.4.3-13 に示す。振幅の影響を取り除くための非線形フィッティング及び電荷及び液滴形状の影響の補正は LabVIEW™ で製作したプログラムにより実施する。また、画像解析により試料の半径と扁平率を求め、試料の蒸発の影響を除去するとともに、回転に伴う補正を行う。密度データは、温度データと密度測定実験結果から算出する。これらの前準備を経て、最終的に表面張力および粘性係数が計算出来る。

４．３．４　計測誤差

液滴振動法による解析システムの計測誤差について考察する。まず表面張力は（４－２２）式より、共振周波数・密度及び体積（半径の３乗）から計算されるため、これらの計測の誤差が全体の誤差要因となる。４．１より密度及び体積の計測誤差は各々 1% である。共振周波数の計測精度は 0.1Hz 程度であるから、共振周波数を 200Hz 程度として誤差は 0.05%程度と他の誤差に比べて小さい。これらより、表面張力測定の誤差は各誤差の二乗和の平方根から 1.4%程度と計算される。

同様に粘性係数について（４－２３）式から検討する。粘性係数は密度・表面積及び減衰係数から計算される。密度及び表面積の誤差はそれぞれ 1%及び 0.67 %程度である。減衰係数の誤差は振動波形の形状に大きく依存するが、Rhim らの Sn 試料の実験によれば 13%程度の誤差が生じている[4-8]。総合すると粘性係数の測定誤差は振動波形に大きく依存し、13.1%程度と考えられる。

４．３．５　表面張力および粘性係数計測のまとめ

液滴振動法を用いて表面張力および粘性係数を測定するシステムを開発した。液滴振動では、非軸対称振動を排除するために回転制御を加えた。この試料の回転の影響および試料の蒸発による試料径の変化を把握し、適切な補正を加えるシステムを構築した。

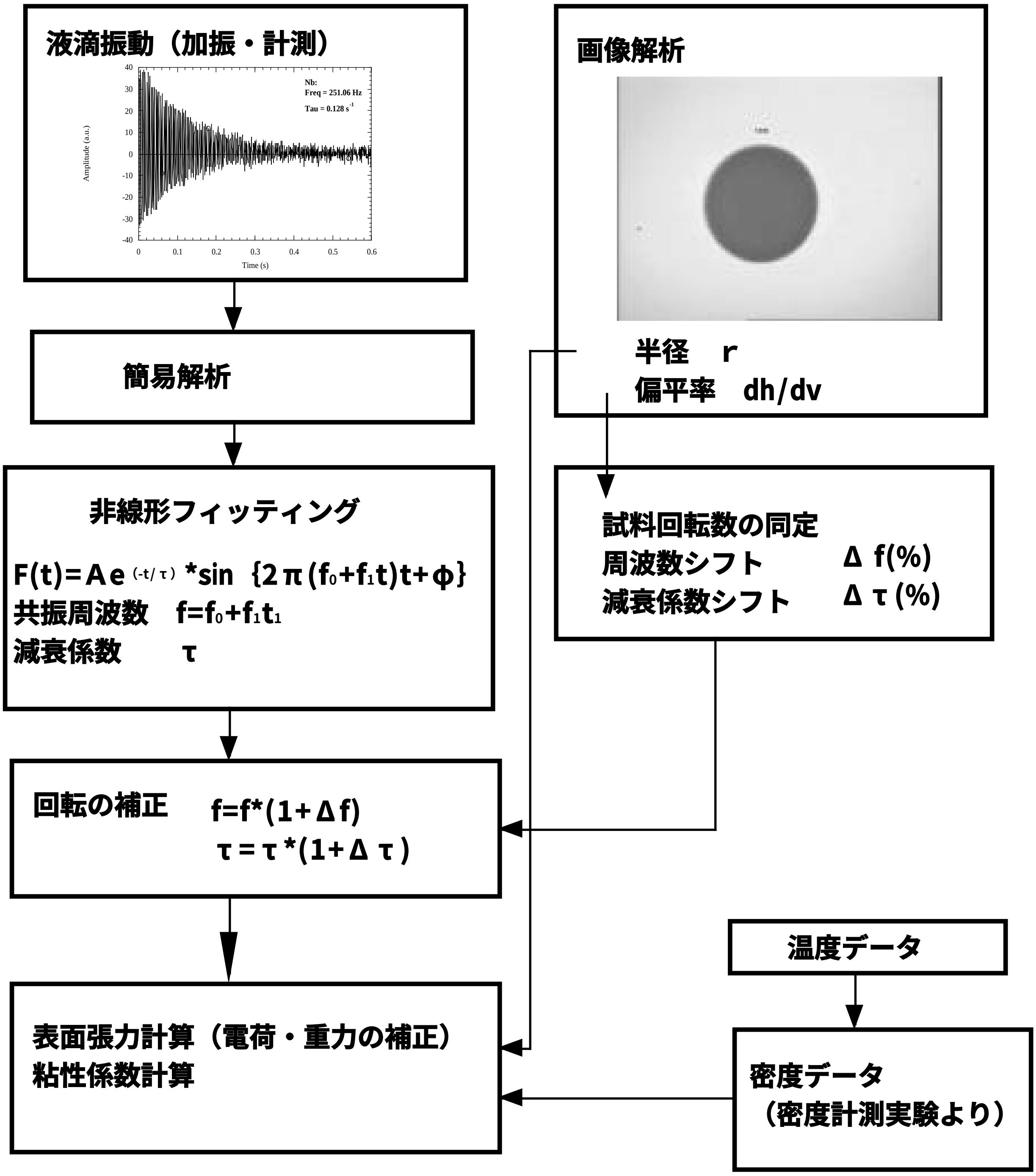


Fig.4.3-13　表面張力・粘性係数計測のための解析フロー

４．４　帯電の影響

試料は表面に電荷を帯びているため、通常とは異なるエネルギー状態にある。４．３に示したとおり明らかに表面張力測定はこの帯電の影響を受けるため、本研究においては補正を行っている。ここでは、他の物性値測定における影響を評価する。

確かに電荷を帯びている原子は電荷を帯びていない原子と異なるエネルギー状態にあると考えられる。しかし、帯電しているのは試料表面の原子のみであり*、その数は試料全体の原子数に比べて非常に小さいと考えられる。一例として、直径 2mm の Ti 試料について考える。この試料の質量は 17.3mg 程度であり、モル数は 3.6×10^{-4}、従って原子数は 2.17×10^{20} 程度である。原子１個当たりの体積は $1.93\times10^{-29}\mathrm{m}^3$ 程度となり、これを立方体とすると一辺の長さは $2.7\times10^{-10}\mathrm{m}$ となる。よって、表面にある原子数と全体の原子数の比は、

$$\frac{4\pi r^2 a}{\frac{4\pi}{3} r^3} = \frac{3a}{r} = \frac{3\times 2.7\times10^{-10}}{10^{-3}} \approx 8\times10^{-7}$$

となり、10^{-6} 台と考えられる。

次に、表面の原子と他の原子とのエネルギーの差について表面張力測定の結果から考察する。３．３（４）で示したとおり、試料表面の電荷の影響は（４－３１）式で与えられる。Fig.4.4-1 に本研究で測定する各元素の電荷補正前後の表面張力値の比を示す。図より明らかに、電荷の影響は 1%程度である。従って、帯電による原子のエネルギー変化は最大１％程度と考えられる。

以上より、帯電に影響される液滴表面の原子数は全体の 10^6 分の 1 であることと表面にある原子のエネルギー変化は１％程度であることから、密度や比熱、粘性係数与える影響は非常に小さいと結論できる。

---

* 電磁気学より、導体内では静電場は０であり、電荷は導体内部に存在し得ず、導体表面のみに存在する[4-19]。

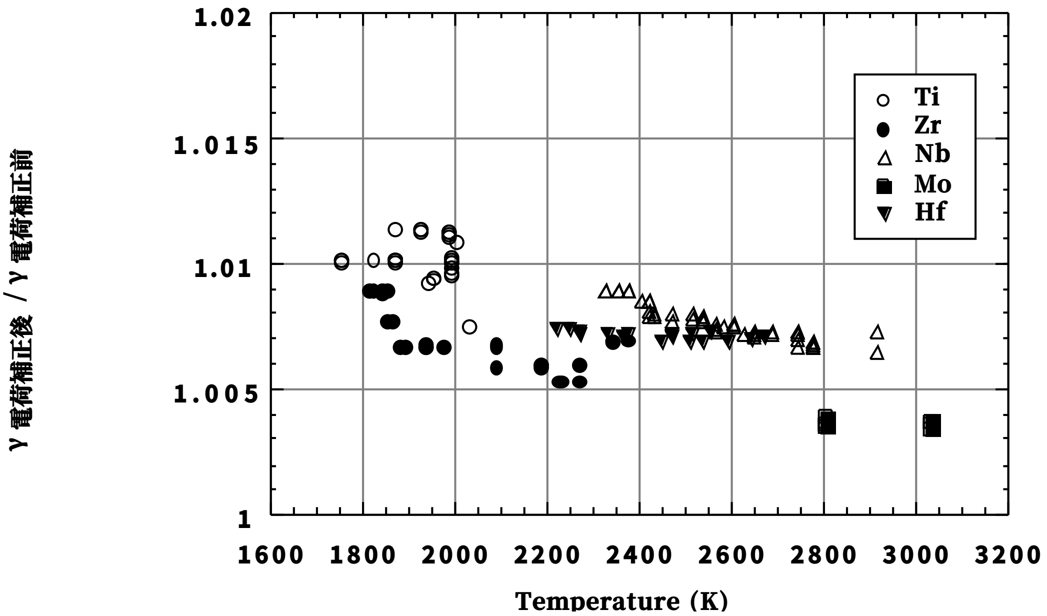


Fig.4.4-1　電荷補正前後の表面張力の比

４．５　熱物性計測システムの検証

４．１及び４．３に記載した密度・表面張力及び粘性係数の測定機能を Sn を用いて実施した。（Sn は融点が 505K と低く、輻射による冷却速度が遅いため、比熱および凝固潜熱の測定は困難であった）。

Table4-3 に融点での物性値の比較を示す。

Table4-3　Sn の物性取得結果と文献値の比較

	密度(kg/m^3)	表面張力 (10^{-3}N/m)	粘性係数 (10^{-3}Pa•s)	出典
本研究	6900	540	1.92	
Rhim*		541.3	1.85	[4-8]
Allen	7000	544	1.94	[4-20]
Iida	6980	560	1.81	[4-4]

密度、表面張力及び粘性係数いずれについても文献値とほぼ一致する測定結果が得られている。

* Rhim のデータは本研究と同様の測定法によるものである。

４．６　熱物性測定技術のまとめ

密度、比熱、凝固潜熱、表面張力及び粘性係数の測定技術の確立を行った。高融点金属に伴う問題（試料からの発光、高蒸気圧）について以下の対策を施して物性値を高精度に測定可能なシステムを構築した。

・紫外領域での観察を考案し、試料からの発光による観察画像への影響を排除した。これにより高精度の密度測定が可能となった。

・試料の回転制御を行い、表面張力測定における非軸対称振動の励起を抑制した。

・試料形状から回転数を推定する手法を確立し、試料回転による表面張力／粘性係数への影響を補正可能とした。

参考文献

4-1 S. K. Chung, D. B. Thiessen and W. K. Rhim: Rev. Sci. Instrum. 67 (9) (1996), 3517-3181.

4-2 T. Ishikawa, P. F. Paradis and S. Yoda: Rev. Sci. Instrum. 72, (5)(2001), 2490.

4-3 吉岡甲子郎:化学通論,裳華房(1981),192.

4-4 Takamichi Iida and Roderick I. L. Guthrie: The Physical Properties of liquid metals, (1988), Clarendon Press.

4-5 A. J. Rulison and W. K. Rhim: Rev. Sci. Instrum. 65 (3) (1994), 695.

4-6 Lord Rayleigh: Proc. R. Soc. Lond. 29(1879), 71.

4-7 D. Cummings and D. Blackburn: J. Fluid Mech., 244(1991), 395.

4-8 W. K. Rhim, K. Ohsaka and P. F. Paradis: Rev. Sci. Instrum. 70 (6) (1999), 2796.

4-9 H. Lamb: Hydrodynamics, 6th ed., Cambridge University Press (1932), 473.

4-10 T. G. Wang, A. V. Anikumar and C. P. Lee: J. Fluid Mech., Vol. 308 (1996), 1.

4-11 中川徹,小柳義夫:最小二乗法による実験データ解析,東京大学出版会(1991),第５章.

4-12 Lord Rayleigh: Philos. Mag. 14 (1882), 184.

4-13 J. Q. Feng and K. V. Beard: Proc. R. Soc. Lond., A 430 (1990), 133.

4-14 C. E. Rosenkilde: Proc. R. Soc. Lond. A 312 (1969), 473.

4-15 H. Fujii, T. Matsumoto and K. Nogi: Acta Mater. 48 (2000), 2933.

4-16 F. H. Busse: J. Fluid Mech. Vol. 142 (1984), 1.

4-17 W. K. Rhim and T. Ishikawa: Proc. of Spacebound 2000, (2000).

4-18 C. P. Lee, M. J. Lyell and T. G. Wang: Phys. Fluids 28(1985), 3187.

4-19 砂川重信:電磁気学,岩波全書(1981),29.

4-20 Allen: Liquid Metals Chemistry and Physics, Ed. S. Z. Beer, Marcel Dekker, New York, 1972, Chap.4.

５．　高融点金属の熱物性測定

本章では、４章までに確立した浮遊溶融および熱物性測定技術を用いて高融点金属の熱物性測定を行った結果を示す。

試料については、市販されているものから可能な限り純度の高いものを線状で入手した（Table5-1）。試料線を所定の長さに切断した後に、アーク炉を用いて溶融し直径 1.5～２mm 程度の球状試料を作製した。

Table5-1　試料の純度

	製造元	純度(%)
Ti	ニラコ	99.9
Zr	ニラコ	99.8
Nb	ニラコ	99.9
Mo	ニラコ	99.95
Hf	高純度化学研究所	98.0

５．１　チタン（Ti）の熱物性測定

Ti は原子番号 22、原子量 47.88 の元素であり、地殻中に少量ではあるが広く分布する。主要鉱物はルチル、チタン鉄鉱などとされている[5-1]。

Table5.1-1 に Ti の諸物性を示す。チタンはアルミニウムと比較して 1.5 倍重いだけで固さは６倍あり、融点は1000℃程度高い。その上加工しやすく、耐食性に優れていることから、アルミニウムに変わる材料として航空機用構造材・化学装置用耐食材・電解用電極材など広い用途に用いられている[5-1]。

Table5.1-1　Ti の諸物性 [5-2]

融点	1670℃　(1943K)
沸点	3300℃
密度（20℃）	4.50×10^{3}kg/m^3

Ti は他の高融点金属と比べて密度が小さく、また蒸気圧が高いため、浮遊溶融においては、試料の蒸発およびレーザーによる水平方向振動の問題が発生した。水平方向振動は、３．４に記した３方向からのレーザー加熱により最低限に抑制して測定を実施した。

（１）密度

Fig.5.1-1 に Ti の冷却曲線を示す。Ti の過冷却度は 300K程度であり、過冷却度の融点に対する割合は 15%程度である。急冷における過冷却状態は３秒程度存在し、他の高融点金属に比べて長い。Fig.5.1-2 に液体及び高温の固

体の密度測定のデータを示す。液体および固体とも密度は温度上昇に伴い直線的に減少する。図より液体の密度ρ$_L$および固体の密度ρ$_S$は融点をT_mとして、

$\rho_L(T) = 4173-0.22\times(T-T_m)$　　(kg/m^3)　　(1640-2050K)

$\rho_s(T) = 4247-0.18\times(T-T_m)$　　(kg/m^3)　　(1560-1943K)

と表される。

Fig.5.1-3 及び Table5.1-2 に、液体 Ti の密度について文献値との比較を示す。Paradis はＪＰＬ静電浮遊炉によって本研究と同じ測定法を用いているが、回転制御や紫外領域による画像取得等は実施していない[5-3]。Maurakh[5-4]、Eljutin[5-5]は静滴法、Saito は電磁浮遊炉における浮遊法の測定値である[5-6]。Seydel らはパルス通電加熱による測定を実施している[5-7]。本研究のデータは、温度依存性を含めてSaitoのデータに最も近い。Peterson の DropWeight 法による測定値（3800 kg/m^3）[5-8]を除いて融点での密度は 4100～4200 kg/m^3 に収束している。本研究の測定値は 4172kg/m^3 であり、妥当な結果と考えられる。

Table5.1-2　液体 Ti の密度データ

測定温度範囲（K）	融点での密度（kg/m^3）	温度係数	測定者	測定方法
1680-2060	4172	-0.216	本研究	Levitation[5-10]
1943	4150		Allen	Pendant Drop [5-9]
1943	4100		Elijutin *et al.*	Pendant Drop[5-5]
1958-	4110	-0.702	Maurakh	Pendant Drop[5-4]
1990-2370	4140	-0.226	Saito	Levitation[5-6]
1650-2000	4208	-0.508	Paradis *et al.*	Levitation[5-3]
1943	3800		Peterson *et al.*	Drop Weight[5-8]
1943	4117	-0.581	Seydel & Kitzel	Pulse [5-7]

密度の温度依存性は、本研究のデータと Saito のデータが-0.22 kg/m^{3}K 程度で良い一致を示しているが、Seydel のデータは-0.57kg/m^{3}K と倍以上大きな値を示している。Paradis の測定値は線形の温度依存性を示していない。

融点の熱膨張率β_mは、

$$\beta = -\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dT} \qquad (5-1)$$

より $5.27\times10^{-5}K^{-1}$ となる。

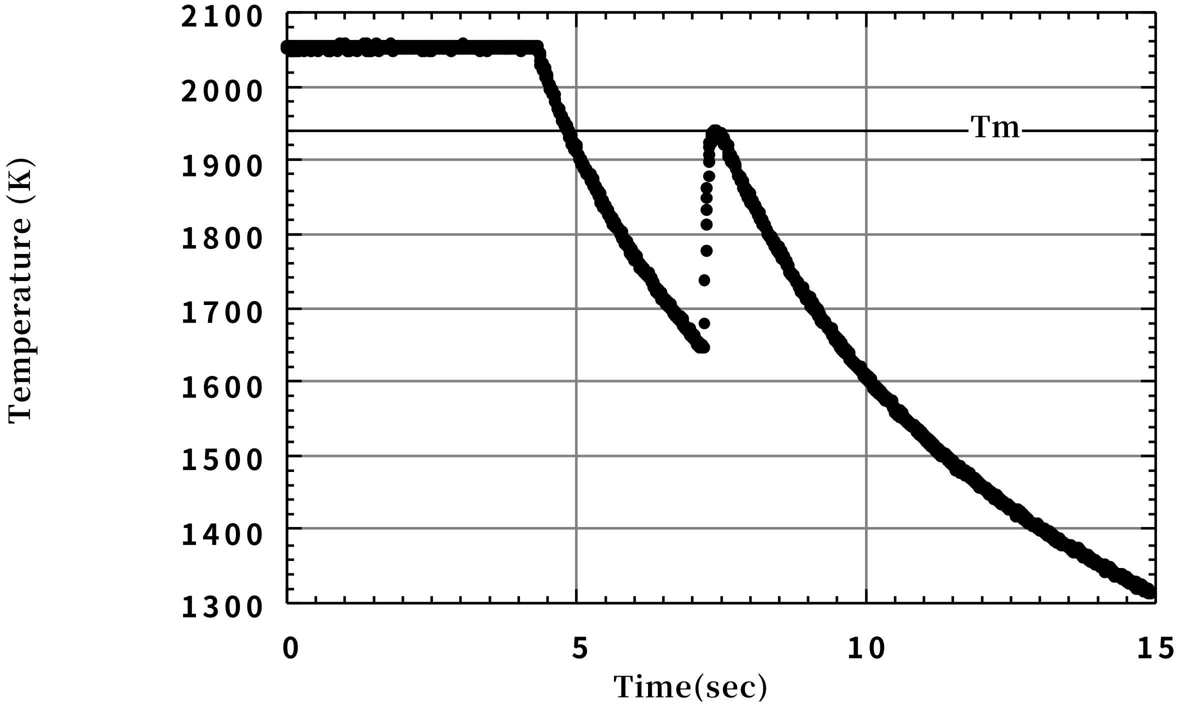


Fig.5.1-1　Ti の急冷曲線

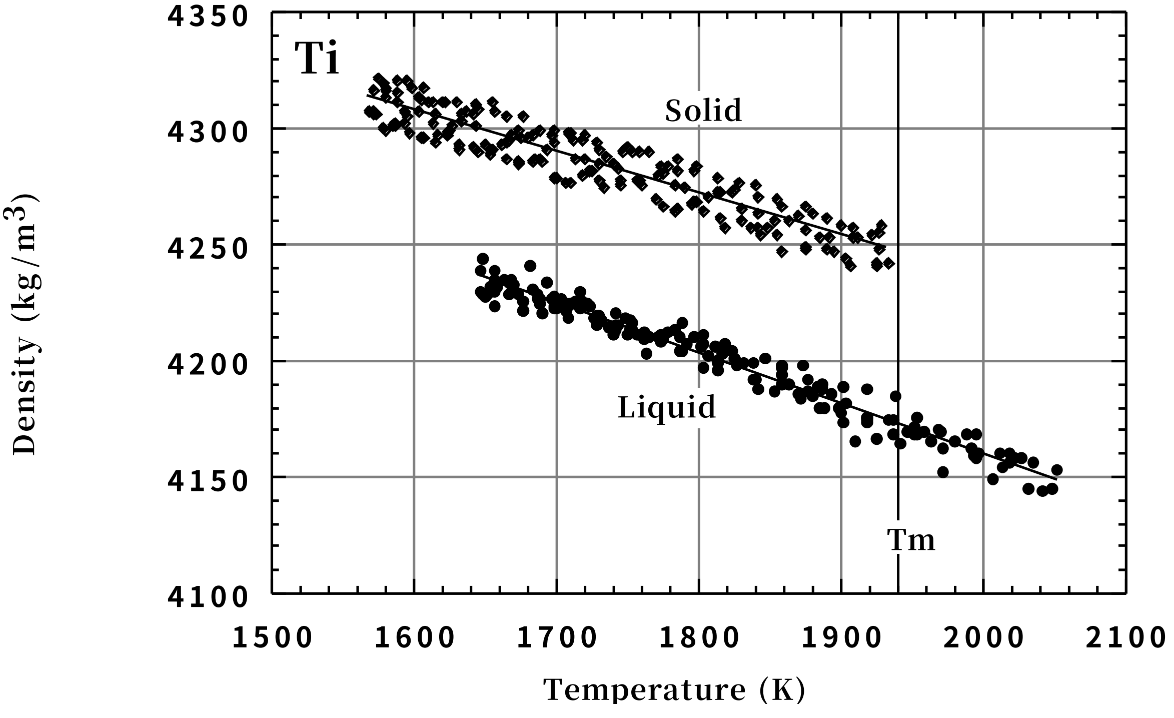


Fig.5.1-2　Ti の密度測定結果

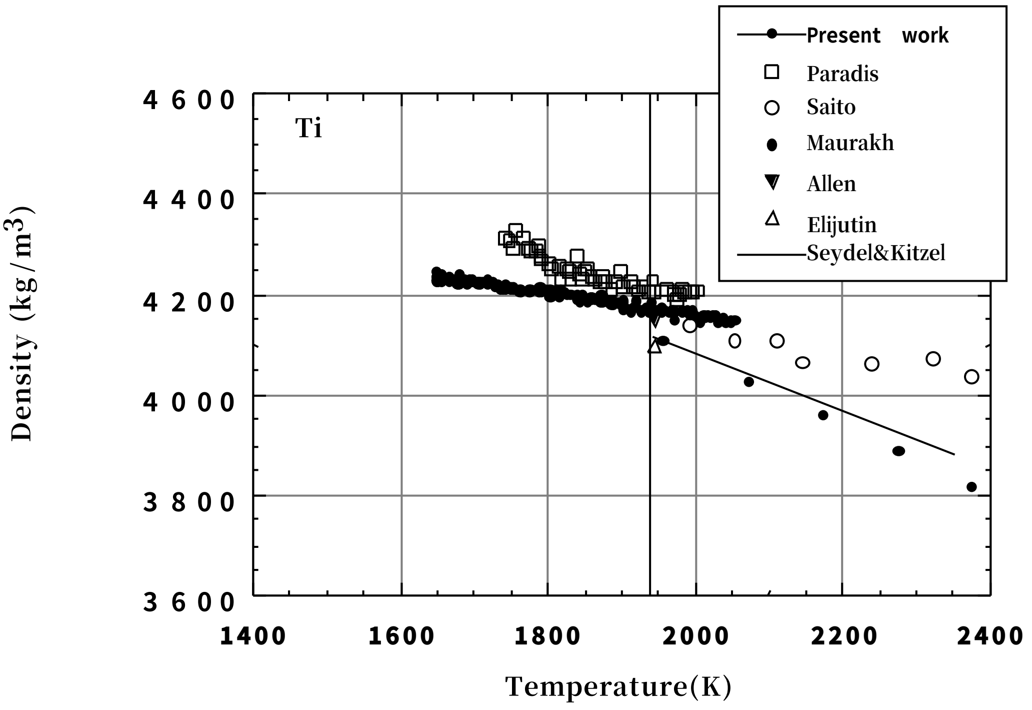


Fig.5.1-3　Ti の密度測定結果（他のデータとの比較）

（2）定圧モル比熱および凝固潜熱

Fig.5.1-4 に冷却曲線より算出した Cp/ ε_T を示す。実験時の放射温度計の輻射率は ε_T =0.27 であり、液体の輻射率を一定として計算すると、

C_p=35.9+1.15×10^{-3}(T-Tm)

(Fig.5.1-5)となる。凝固潜熱は、ε_T=0.27 を用いて 12.6kJ/mol となる。

Table5.1-3　Ti の定圧比熱及び凝固潜熱

融点での比熱 (J/molK)	温度係数 (J/molK^2)	凝固潜熱 (kJ/mol)	測定者	測定法
35.9	1.15×10^{-3}	12.6	本研究	Levitation
45.5	3.21×10^{-3}		Paradis *et al.*	Levitation[5-3]
45.5			Treverton	Drop Calorimetry[5-11]
35.6			Barin *et al.*	文献[5-12]による。
		14.6	Kubashewski	Drop Calorimetry[5-13]

Table5.1-3 に文献値との比較を示す。融点での比熱について本研究の測定値は Barin ら[5-12]の文献値に近く、Treverton[5-11]の測定結果より 20%小さな値である。Paradis ら[5-3]の比熱のデータは Treverton らの測定値を用いているため、融点での値は比較できない。温度係数に関しては本研究の結果

は Paradis らの半分である。凝固潜熱は、Kubashewski ら[5-13]の値に近い。

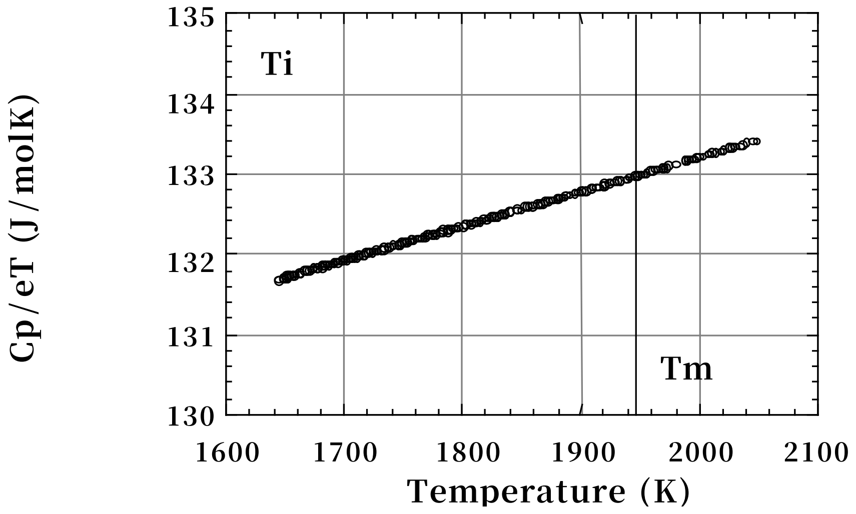


Fig.5.1-4　Ti の定圧比熱／全半球輻射率測定結果

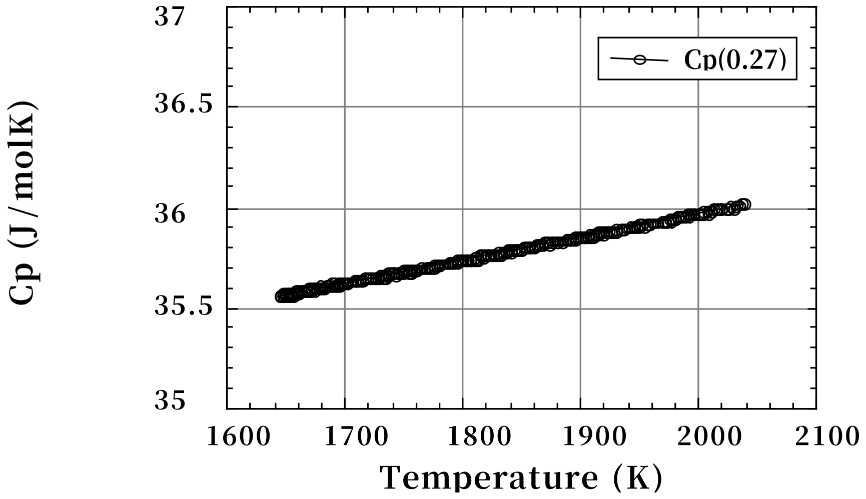


Fig.5.1-5　Ti の定圧モル比熱測定結果

（３）表面張力

液滴振動法による表面張力・粘性係数の測定に関しては、1750～2050K の温度範囲を計測した。本研究の表面張力は、

$\gamma(T)=1557-0.16(T-T_m)$ $(10^{-3}N/m)$ （1750～2050K）

と表される。

Fig.5.1-6 及び Table5.1-4 に表面張力測定結果と文献値の比較を示す。融点での表面張力値 1557(10^{-3}N/m)は、他の文献値のほぼ中間にある。文献値の値は 1390～1650(10^{-3}N/m)と大きく分散している。表面張力は最も汚染に敏感な物性値であり、これらのばらつきは容器からの汚染によるものと考えられる。本研究のデータを除いて、表面張力の温度依存性を取得したデータは見あたらない。Allen[5-14]は計算により温度依存性-0.26(10^{-3}N/mK)を提示しているが、本研究の実測値の 1.6 倍程度の値となっている。

Table5.1-4　Ti の表面張力データ

測定温度範囲（K）	融点での表面張力（10^{-3}N/m）	温度係数	測定者	測定方法
1750-2050	1557	-0.16	本研究	Levitation[5-15]
1943	1650	(-0.26)	Allen	Pendant Drop + Calc. [5-14]
1943	1402		Flint	Pendant Drop[5-16]
1943	1390		Peterson *et al.*	Drop Weight[5-8]
1943	1410		Kostikov *et al.*	Pendant Drop[5-17]
1943	1460		Namba *et al.*	Drop Weight[5-18]
1943	1576		Tille *et al.*	Drop Weight[5-19]
1943	1510		Yulyutin *et al.*	Drop Weight[5-20]
1943	1510		Eljutin *et al.*	Capillary[5-21]

（４）粘性係数

Fig.5.1-7 に粘性係数の測定結果を示す。試料の振動のために減衰時間の算出において誤差が大きくなり、他の物性に比べてばらつきが大きいが、アーレニウスプロット（$\eta=A\times\exp(B/RT)$）により

$\eta=0.033\times\exp(76.64/RT)$ $(10^{-3}Pa\cdot s)$ （1750～2050K）

が得られた。ここでRはガス定数 8.31 J/mol·K である。 Capillary 法による Agaev[5-22]の融点のデータは 2.2×10^{-3}Pa·s であり本研究の測定値の半分で

ある。また、Brandes 編の文献値[5-23]は 5.2×10^{-3}Pa•s であり、本研究の測定値に比較的近い。

粘性係数の温度依存性を示すデータは見あたらず、表面張力の温度依存性と併せて、貴重なデータを取得したと言える。

Table5.1-5　Ti の粘性係数データ

測定温度範囲（K）	融点での粘性係数（10^{-3}Pa•s）	温度係数		測定者	測定方法／出典
		A (10^{-3}Pa•s)	B (kJ.molK)		
1750-2050	4.4	0.033	76.64	本研究	Levitation
1943	2.2			Agaev *et al.*	Capillary[5-22]
1943	5.2			Eljutin *et al.*	文献[5-23]

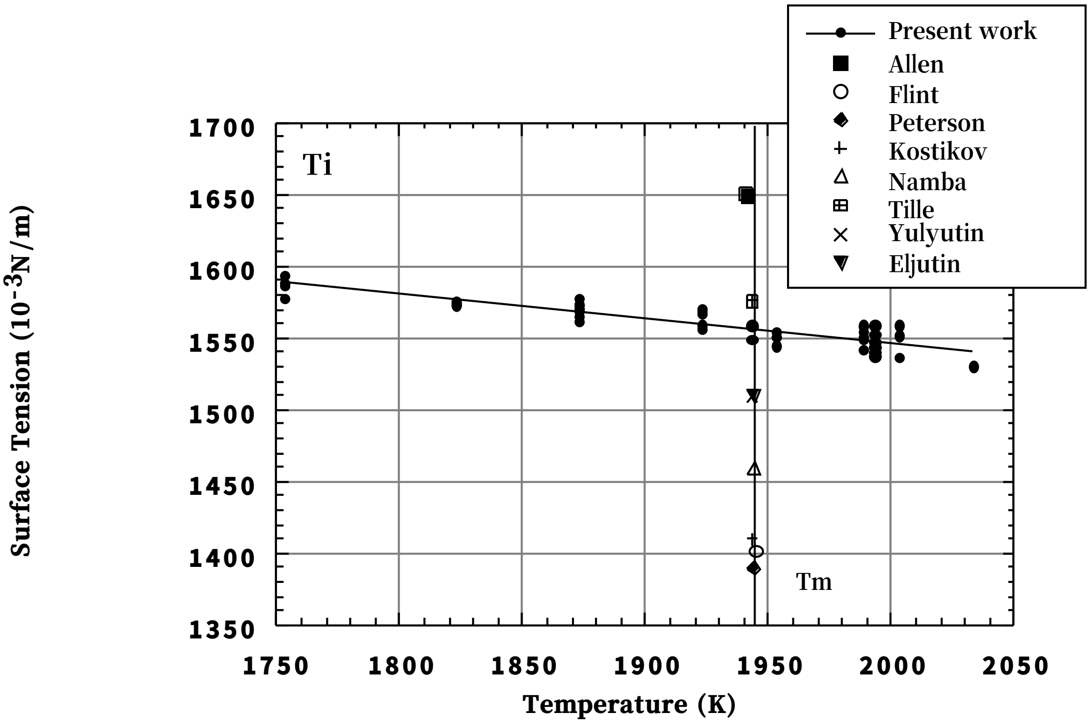


Fig.5.1-6　Ti の表面張力測定結果（他のデータとの比較）

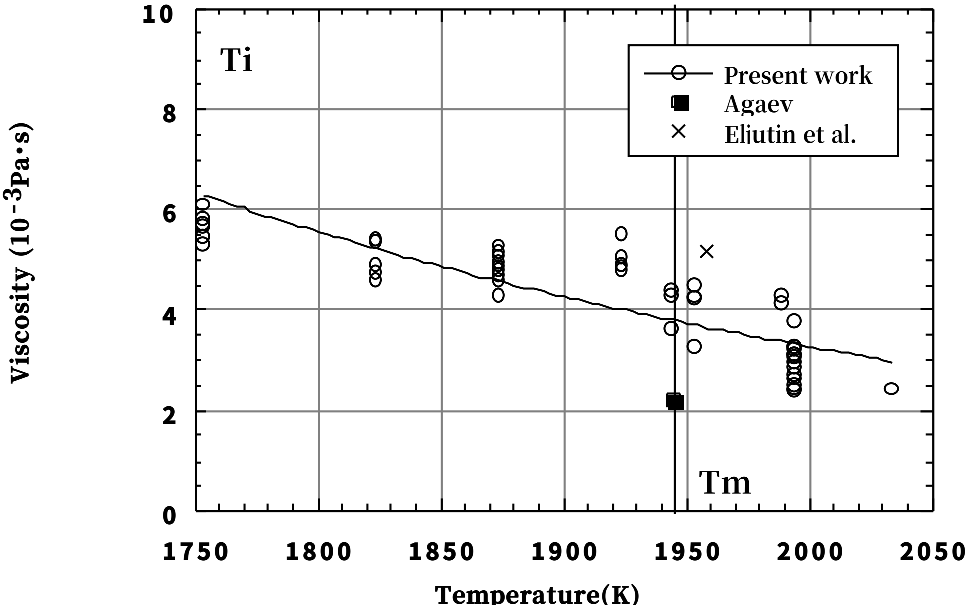


Fig.5.1-7　Ti の粘性係数測定結果（他のデータとの比較）

５．２　ジルコニウム（Zr）の熱物性測定

Zr は原子番号 40、原子量 91.2 の元素であり、天然にはジルコン及びバッデリ石として存在する[5-1]。

Table5.2-1 に Zr の諸物性を示す。ジルコニウムは室温では広範囲な化学物質と反応せず耐食性に優れ、電子材料や医療器材に用いられる。また、ガス吸収性がよく、ゲッターや水素の貯蔵に用いられる。熱中性子に対する低吸収性のため、原子炉材として用いられる[5-1]。

Table5.2-1　Zr の諸物性 [5- 2]

融点	1855℃　(2128K)
沸点	4377℃
密度（20℃）	6.51×10^3kg/m^3

Zr は測定した高融点金属の中で最も蒸発が少なく、安定して浮遊し、容易に物性測定が実施できた。

（1）密度

Fig.5.2-1 に Zr の冷却曲線を示す。蒸発量が少なく、安定して浮遊するため、融点を約 500K 上回る 2750K まで加熱出来た。過冷却度は 270K程度で融点との割合は 13%程度である。急冷によって過冷却状態は２秒程度持続している。Fig.5.2-2 に密度測定（液体及び固体）のデータを示す。液体の密度ρ_Lおよび固体の密度ρ_Sは、

$\rho_L(T)=6208-0.27\times(T-T_m)$　　(kg/m^3)　　(1850-2750K)

$\rho_s(T)=6326-0.18\times(T-T_m)$　　(kg/m^3)　　(1400-2128K)

となる。

Fig.5.2-3 及び Table5.2-2 に、液体 Zr の密度について文献値との比較を示す。Ti と同様に Paradis[5-24]は浮遊法、Eljutin[5-5]、Maurakh[5-4]は静滴法、Peterson[5-8]は Drop weight 法での測定データである。融点の密度は 5450 kg/m^3 から 6240 kg/m^3 まで大きくばらついている。温度依存性についてのデータは本研究と Paradis のデータ以外に実測値はない。両者は-0.27、-0.29 とよく一致している。熱膨張率β_mは、4.35×10^{-5}K^{-1} となる。

Table5.2-2　液体 Zr の密度データ

測定温度範囲（K）	融点での密度（kg/m^3）	温度係数	測定者	測定方法
1850-2750	6208	-0.270	**本研究**	Levitation[5-11]
2128	5800		Allen	Pendant Drop [5-9]
2128	5600		Elijutin *et al.*	Pendant Drop[5-5]
1700-2300	6240	-0.29	Paradis *et al.*	Levitation[5-24]
2128	5500		Peterson *et al.*	Drop Weight[5-8]
2148	6060		Maurakh	Pendant Drop[5-4]

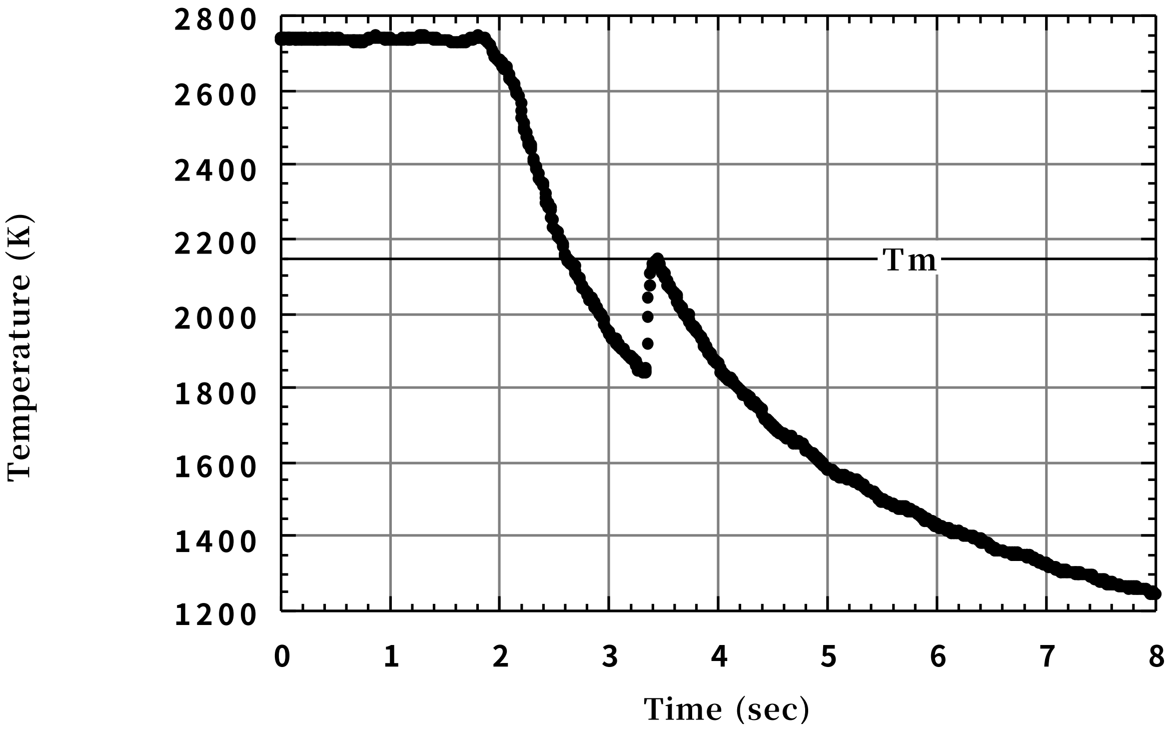


Fig.5.2-1　Zr の急冷曲線

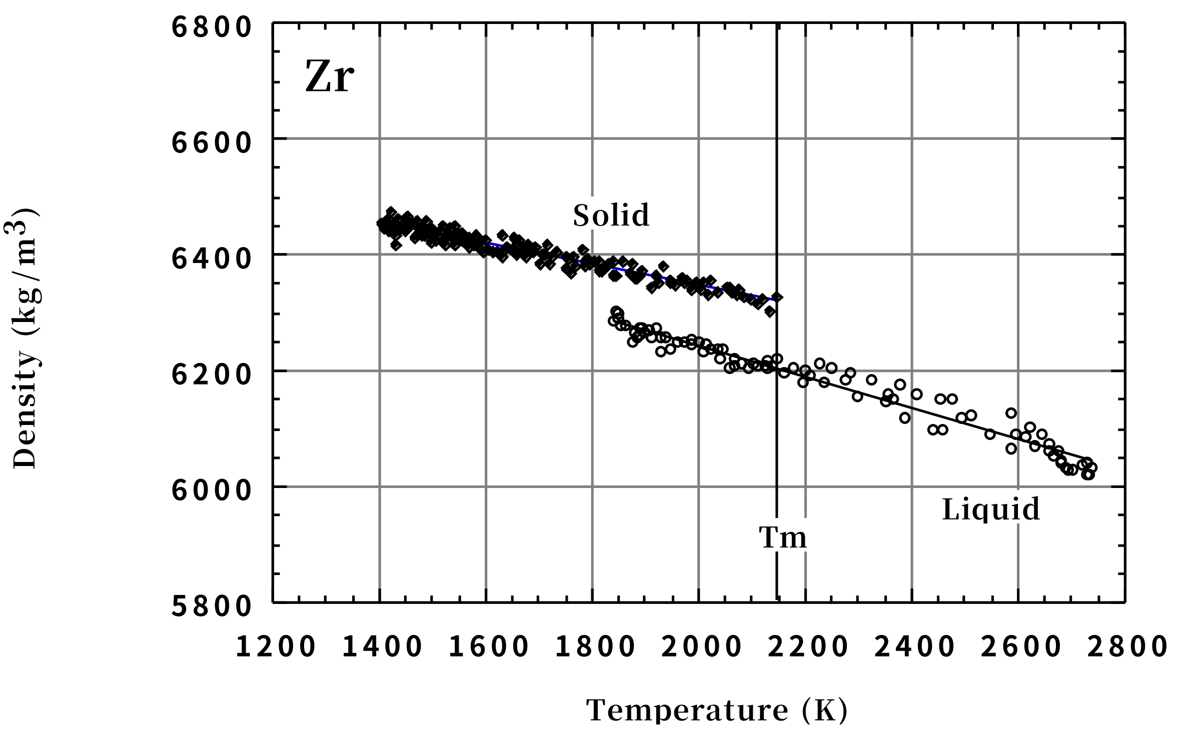


Fig.5.2-2　Zr の密度測定結果

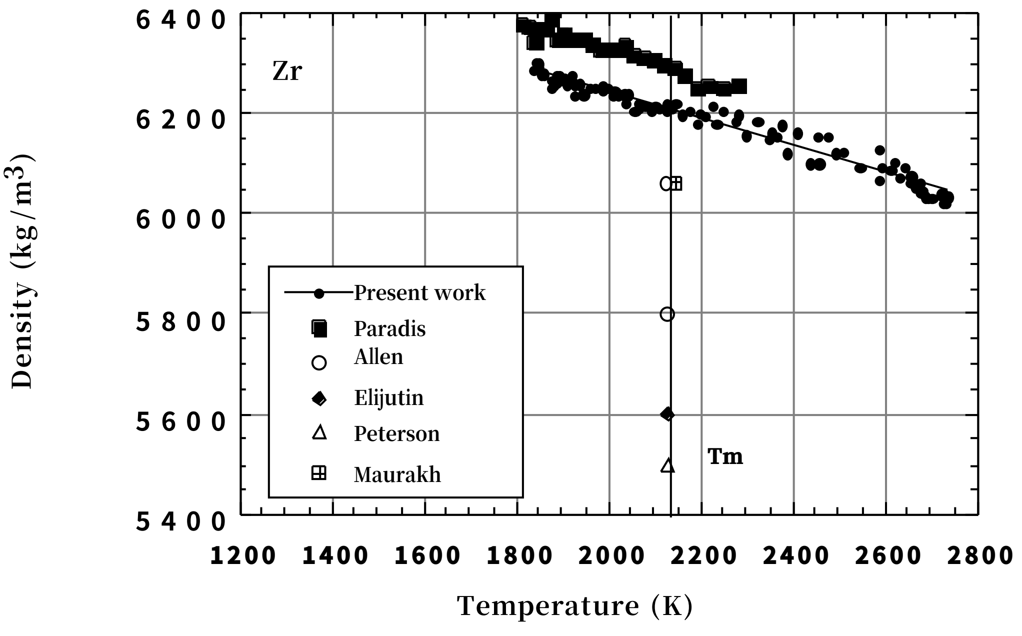


Fig.5.2-3　Zr の密度測定結果（他のデータとの比較）

（2）定圧モル比熱および凝固潜熱

Fig.5.2-4 に冷却曲線より算出した Cp/ ε_T を示す。実験における放射温度計の輻射率 ε_T は 0.30 であった。液体の輻射率を一定として計算すると、

C_p=41.7+9.07×10^{-4}(T-T_m)

(Fig.5.2-5)となる。凝固潜熱は、ε_T を 0.30 として 15.0kJ/mol となる。

Table5.2-3　Zr の定圧比熱及び凝固潜熱

融点での比熱 (J/molK)	温度係数 (J/molK^2)	凝固潜熱 (kJ/mol)	測定者	測定法／文献
41.7	9.07×10^{-4}	15.0	本研究	Levitation
40.7	1.45×10^{-3}		Paradis *et al*	Levitation[5-24]
40.7			Bonnell	Drop Calorimetry[5-25]
33.47			Barin *et al.*	文献[5-12]による。
		19.2	Kubashewski	Drop Calorimetry[5-13]

Table5.2-3 に文献値との比較を示す。融点における比熱は本研究の結果は Bonnell[5-25]の測定結果とほぼ一致しており、Barin[5-12]のデータとは異なる。Barin のデータは Zr、Nb 及び Hf が同じ値（33.47J/molK）であり、これらについてはデータの信頼性に欠ける。凝固潜熱については Kubashewski[5-13]の測定値より若干低い。

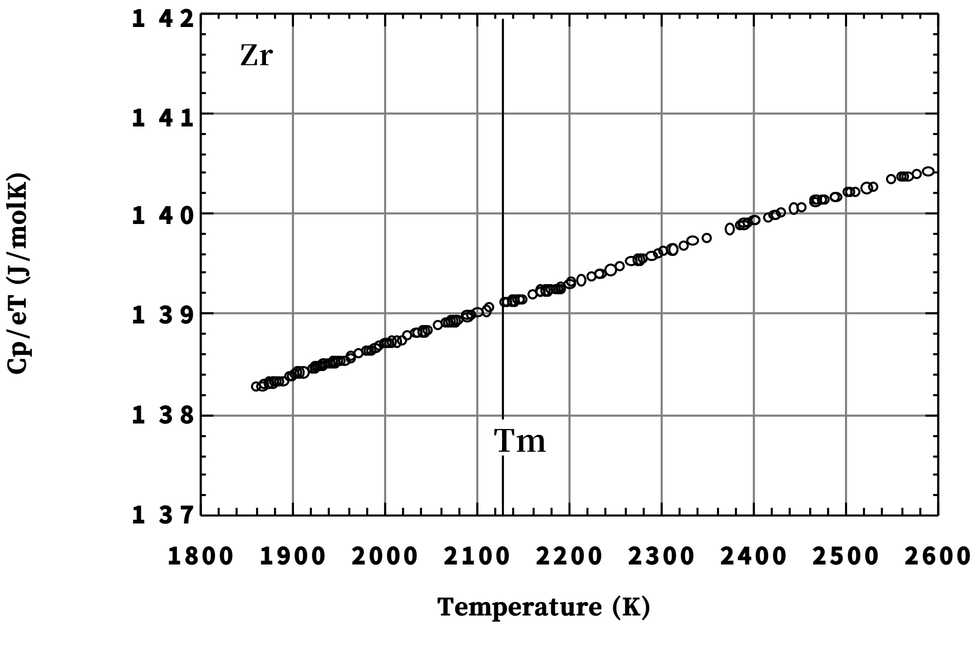


Fig.5.2-4　Zr の定圧モル比熱／全半球輻射率測定結果

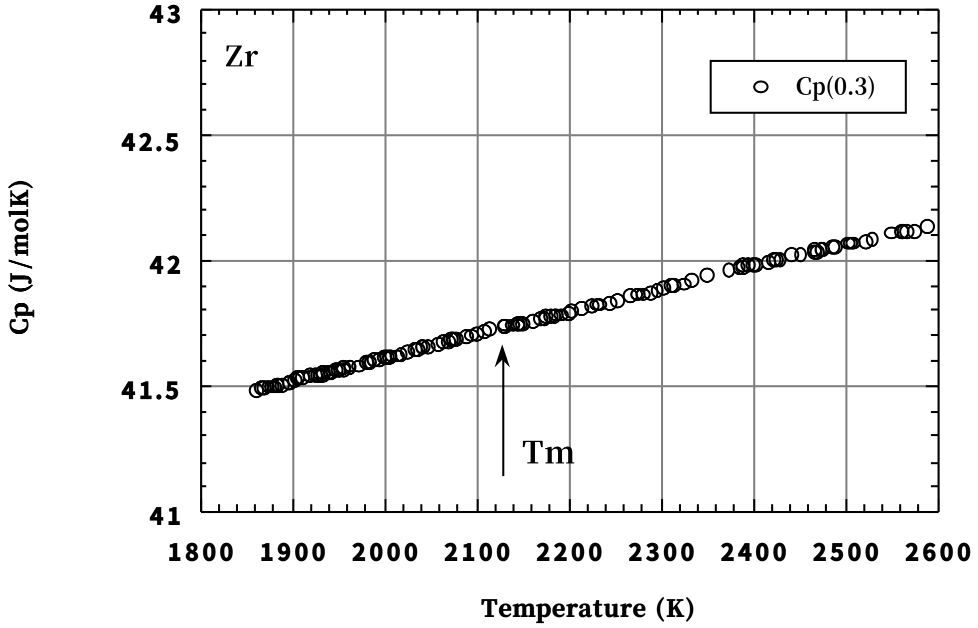


Fig.5.2-5　Zr の定圧モル比熱測定結果

（3）表面張力

液滴振動法による表面張力・粘性係数の測定に関しては、1800～2400K の温度範囲を計測した。本研究の表面張力の温度依存性は、

$\gamma(T)=1500-0.11(T-T_m)$　　$(10^{-3}N/m)$　（1800～2400K）

となる。

Fig.5.2-6 及び Table5.2-4 に表面張力測定結果と文献値の比較を示す。文献値の値は 1400～1543$(10^{-3}N/m)$に分散している。融点での表面張力値 1500$(10^{-3}N/m)$は、これら文献値の中間にある。本研究のデータの他、表面張力の温度依存性を取得したデータは Paradis[5-24]（静電浮遊法）、Frohberg[5-27]（電磁浮遊法での実験）がある。Pardis の温度依存性は本研究のデータの２倍、Frohberg のデータは６倍も大きい。これらの実験では試料の回転制御を行わずに実験を行っているため大きな温度依存性を示していると考えられる。Fig.5.2-6 より Paradis のデータは 2100K 及び 2160K の測定において大きなばらつきを示しており、結果として-0.24 $\times 10^{-3}N/mK$ となっているが、その他の温度の測定データは本研究と良い一致を示している。温度範囲の広さも含めて、本研究のデータが卓越していると考える。Allen[5-14]の計算では温度依存性は-0.20$(10^{-3}N/mK)$であるが、本研究の実測値の 2

倍程度の値となっている。

Table5.2-4　Zr の表面張力データ

測定温度範囲（K）	融点での表面張力（10^{-3}N/m）	温度係数	測定者	測定方法
1800-2400	1500	-0.111	**本研究**	Levitation[5-15]
1850-2200	1459	-0.244	Paradis *et al.*	Levitation[5-24]
2128	1480	(-0.20)	Allen	Pendant Drop +Calc.[5-14]
2128	1457		Flint	Pendant Drop[5-16]
2128	1400		Peterson *et al.*	Drop Weight[5-8]
2128	1411		Shunk *et al.*	Drop Weight[5-26]
2128	1430		Kostikov *et al.*	Pendant Drop[5-17]
2000-2250	1543	-0.66	Frohberg *et al.*	Levitation[5-27]

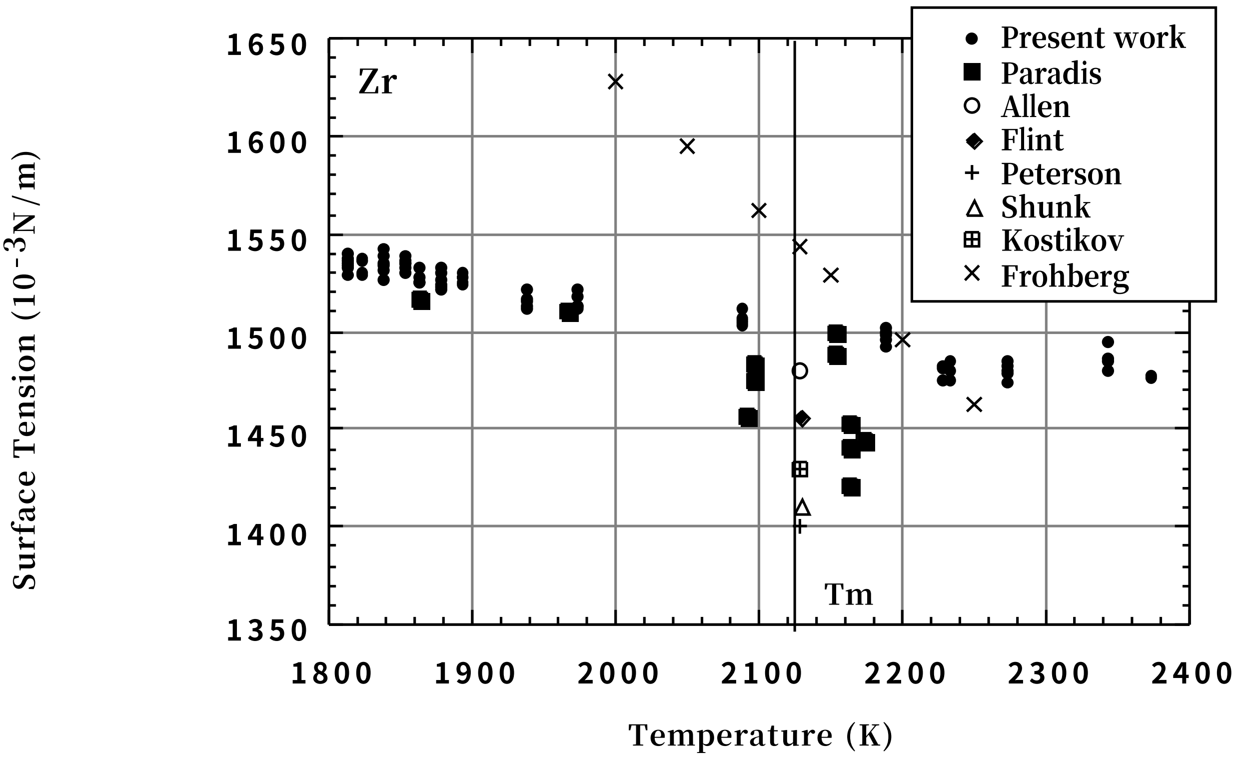


Fig.5.2-6　Zr の表面張力測定結果（他のデータとの比較）

（4）粘性係数

Fig.5.2-7 に粘性係数の測定結果を示す。測定結果は、アーレニウスプロットにより、

$\eta = 0.763 \times \exp(31.81/RT)$　　　(10^-3^Pa•s)　　　(1800〜2300K)

となる。Table5.2-5 に他の測定例を示す。Paradis[5-24]の測定データと本研究のデータは非常に良い一致を示す。キャピラリー法による Agaev[5-22]及び Eljutin[5-28]の融点の測定データは 2.4〜5.45×10^{-3}Pa•s とばらついている。本研究のデータは広い温度範囲を網羅するとともにばらつきが少なく卓越したデータである。

Table5.2-5　Zr の粘性係数データ

測定温度範囲（K）	融点での粘性係数（10^{-3}Pa•s）	温度係数 A（10^{-3}Pa•s）	温度係数 B（kJ/molK）	測定者	測定方法
1800-2300	4.74	0.76337	31.81	**本研究**	Levitation
1850-2200	4.83			Paradis	Levitation[5-24]
2133	3.5			Agaev *et al.*	Capillary[5-22]
2138	5.45			Eljutin *et al.*	Capillary[5-28]
2300	2.4			Eljutin *et al.*	Capillary[5-28]

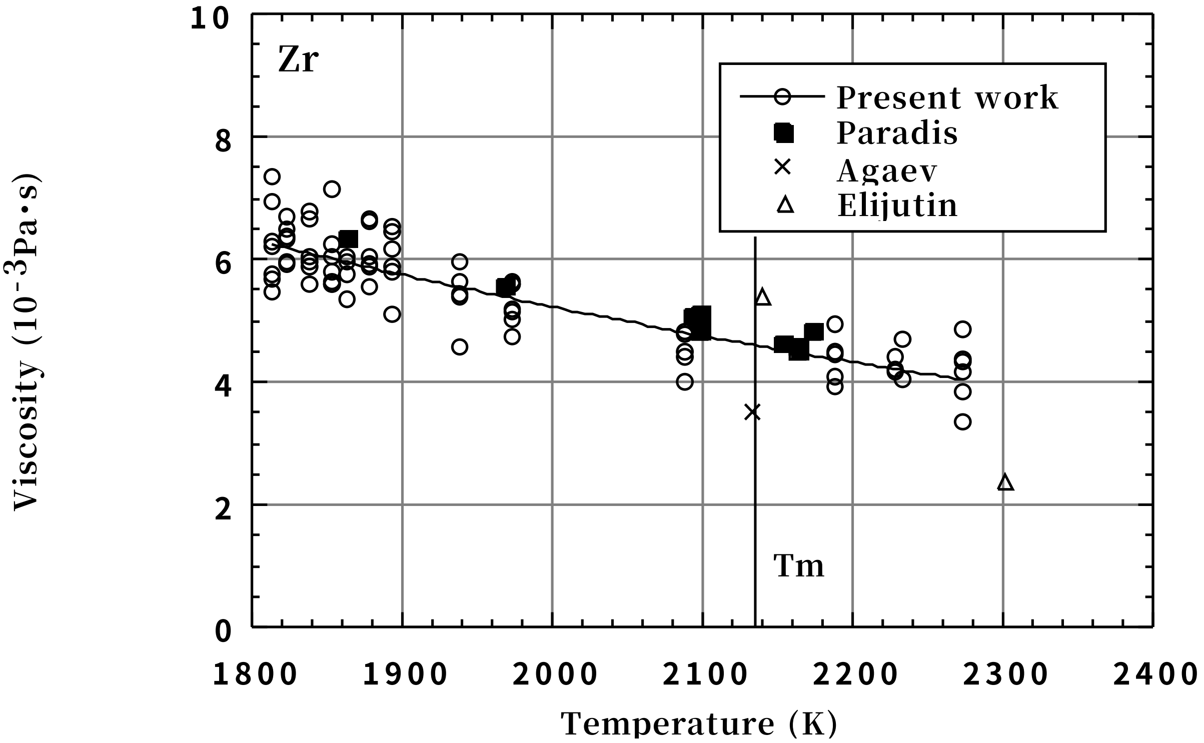


Fig.5.2-7　Zr の粘性係数測定結果（他のデータとの比較）

５．３　ニオブ(Nb)の熱物性測定

Nb は原子番号 41、原子量 92.91 の元素である。コルンブ石と呼ばれる鉱物の中から、ニオブ酸鉄やニオブ酸マンガンとして産出される[5-1]。

Table5.3-1 に Nb の諸物性を示す。Nb は合金に広く用いられ、鋼材の強度向上や耐熱性向上のための添加物として用いられる。高純度の Nb は中性子吸収が少なく、耐腐食性や耐溶融ナトリウム性に優れているため原子炉材として利用されている。また、最も高い磁性の臨界温度を持つことから、Nb 合金は超伝導磁性材料としても利用されている[5-1]。

Table5.3-1　Nb の諸物性 [5-2]

融点	2469℃　(2742K)
沸点	4742℃
密度（20℃）	8.57×10^3kg/m^3

Nb は Zr 同様、安定して浮遊し、容易に物性測定が実施できた元素である。また、2000℃以上の融点を持つ金属のうち、最初に静電浮遊炉で浮遊溶融を達成した試料である。

（1）密度

Fig.5.3-1 に Nb の冷却曲線を示す。最高 3000K から 2300K の過冷却状態まで 700K に亘る液体の温度範囲が得られた。過冷却度は 450K 程度であり、融点との割合は約 16%、過冷却状態の持続時間は 0.6 秒程度である。Fig.5.3-2 に密度測定（液体及び固体）のデータを示す。液体の密度ρ_Lおよび固体の密度ρ_Sは、

$\rho_L(T)=7727-0.39\times(T-T_m)$　　(kg/m^3)　　(2300-3000K)

$\rho_s(T)=8005-0.30\times(T-T_m)$　　(kg/m^3)　　(1700-2742K)

となる。

Fig.5.3-3 及び Table5.3-2 に、液体 Nb の密度について文献値との比較を示す。Ivaschenko ら[5-31]は静滴法、Shaner ら[5-30]は isobaric expansion 法での測定データである。融点の密度は 7570 kg/m^3 から 7830 kg/m^3 まで 3%程度ばらついている。本研究のデータは中間値であり、Shaner の測定値が最も近い。

温度依存性についてのデータは本研究と Shaner のデータがある。Shaner の測定値は、本研究の値より 40%大きい。熱膨張率β_m は、5.04×10^{-5}K^{-1} となる。

Table5.3-2　液体 Nb の密度データ

測定温度範囲（K）	融点での密度（kg/m^3）	温度係数	測定者	測定方法
2300-3000	7727	-0.386	本研究	Levitation[5-29]
2742	7830		Allen	Pendant Drop [5-9]
2742	7680	-0.54	Shaner *et al.*	Isobaric expansion[5-30]
2742	7570		Ivaschenko *et al.*	Pendant Drop[5-31]

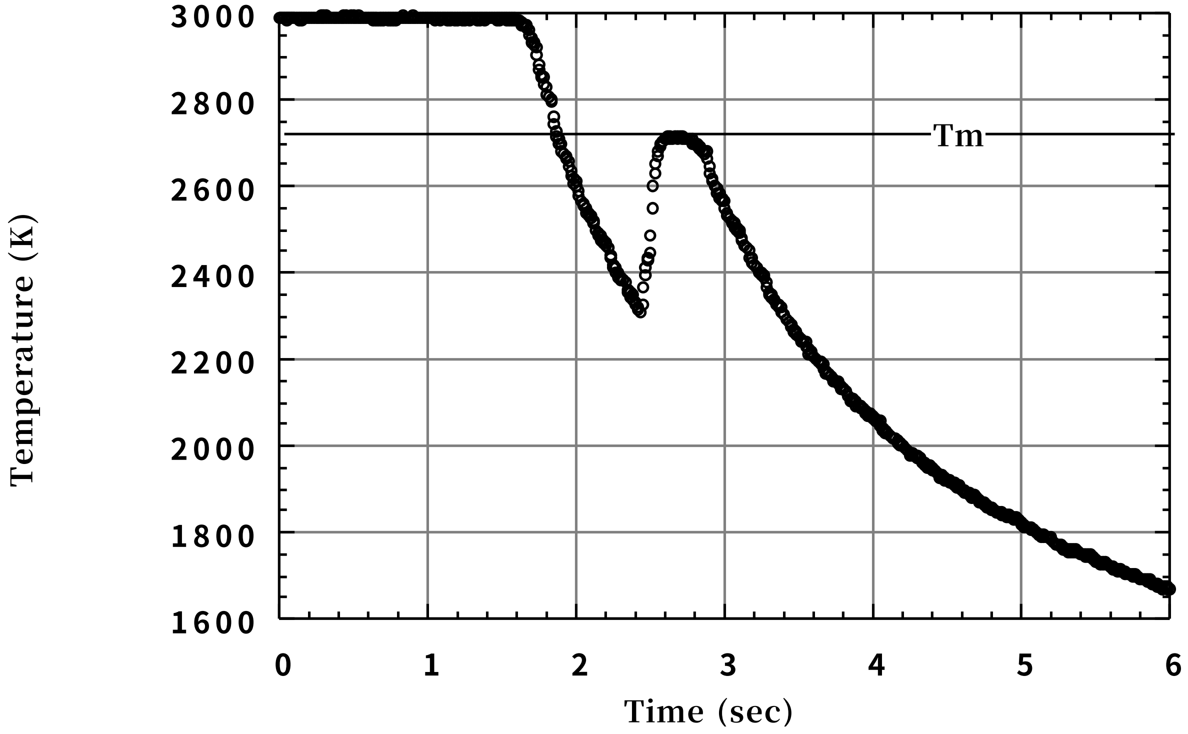


Fig.5.3-1　Nb の急冷曲線

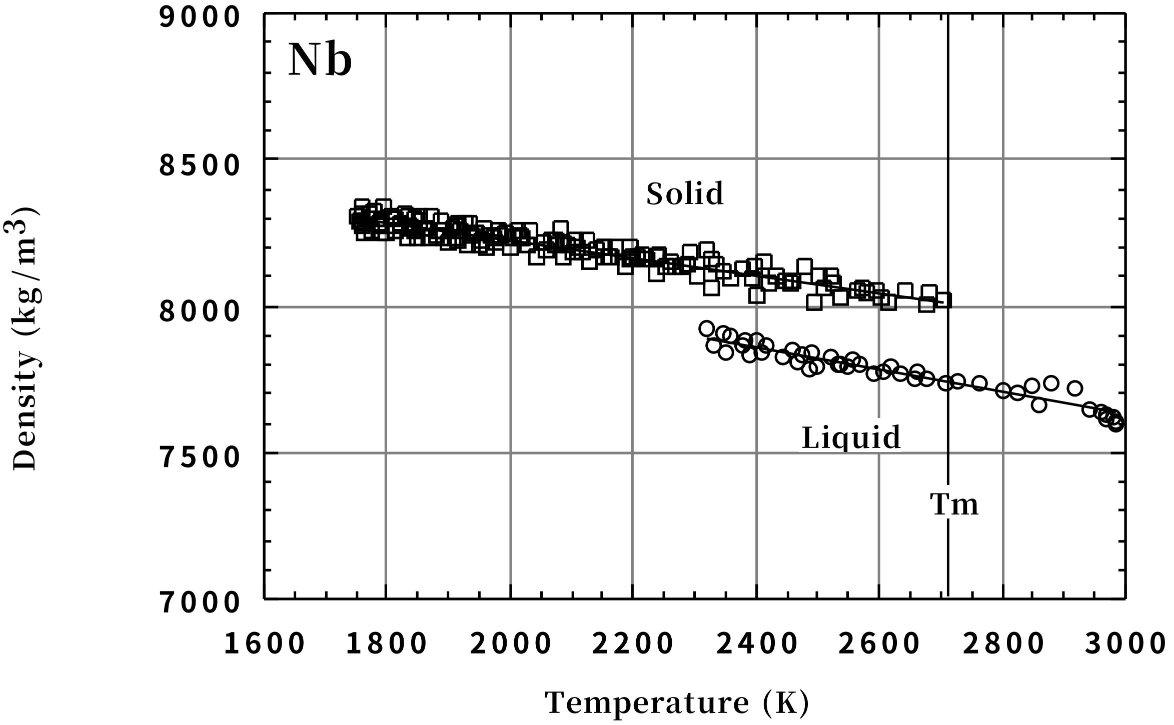


Fig.5.3-2　Nb の密度測定結果

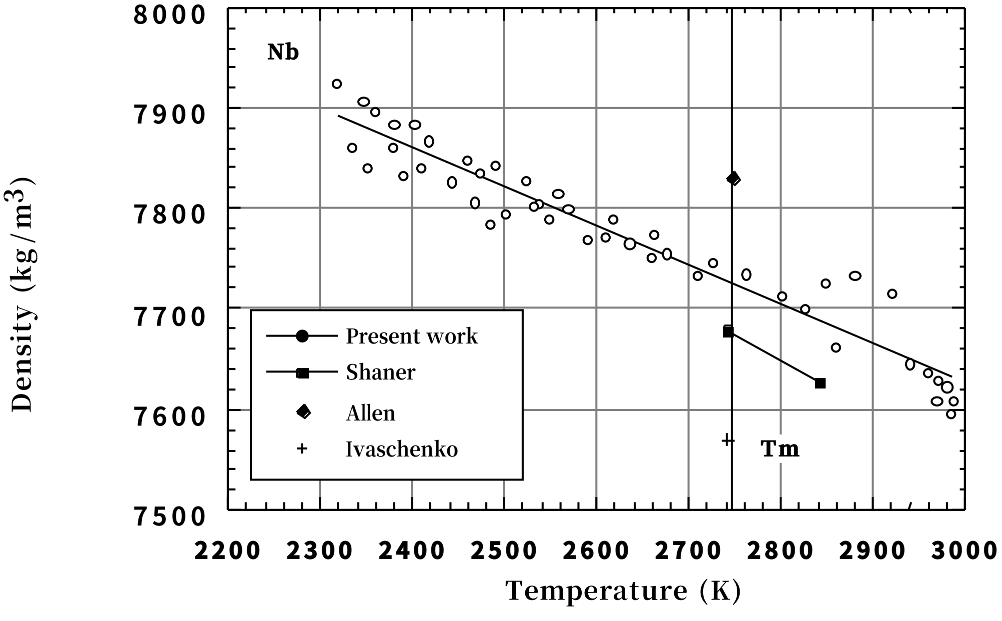


Fig.5.3-3　Nb の密度測定結果（他のデータとの比較）

（2）定圧モル比熱および凝固潜熱

Fig.5.3-4 に冷却曲線より算出した Cp/ ε_T を示す。実験における放射温度計の輻射率は 0.30 であり、液体の輻射率を一定として

C_p=40.3+9.43×10^{-4}(T-T_m)

(Fig.5.3-5)となる。凝固潜熱は、ε_Tを 0.30 として、33.6kJ/mol となる。

Table5.3-3　Nb の定圧比熱及び凝固潜熱

融点での比熱 (J/molK)	温度係数 (J/molK^2)	凝　固　潜　熱 (kJ/mol)	測定者	測定法／出典
40.3	9.43×10^{-4}	33.6	本研究	Levitation
40.6			Bonnell	Drop Calorimetry[5-25]
33.47			Barin *et al.*	文献[5-12]による。
		29.3	Kubashewski	Drop Calorimetry[5-13]
		27.6	Sheindlin	Drop Calorometry[5-32]
		30.5	Betz	Drop Calorometry[5-33]
		34.5	Bonnell	Drop Calorometry[5-34]

Table5.3-3 に文献値との比較を示す。融点における比熱は本研究の結果は Bonnell[5-25]の測定結果とほぼ一致しており、Barin[5-12]のデータとは異なる。（Barin のデータの信憑性は Zr で述べた通りである。）凝固潜熱についても Bonnell の値が最も近い。

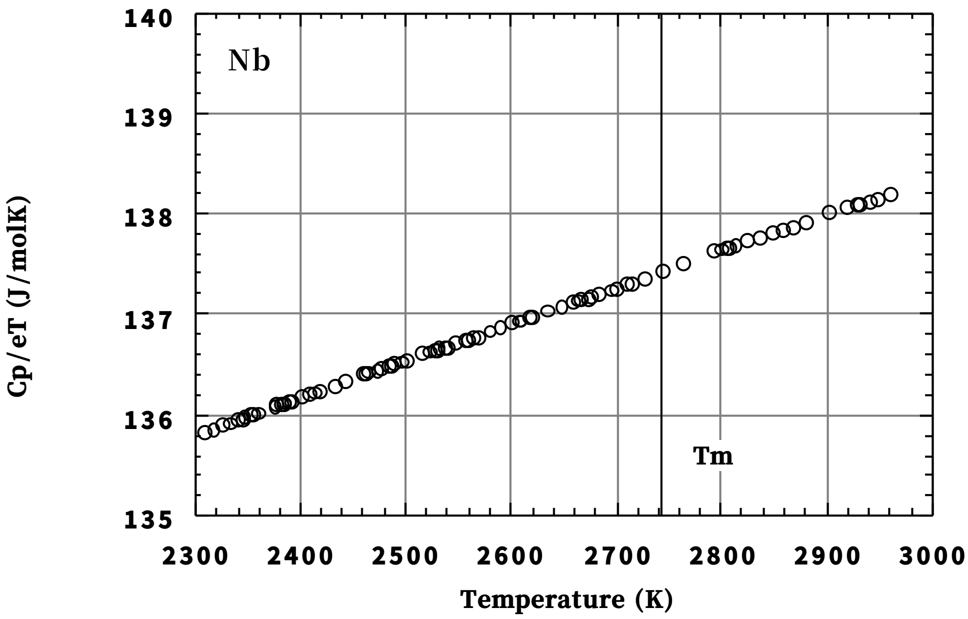


Fig.5.3-4　Nb の比熱／全半球輻射率測定結果

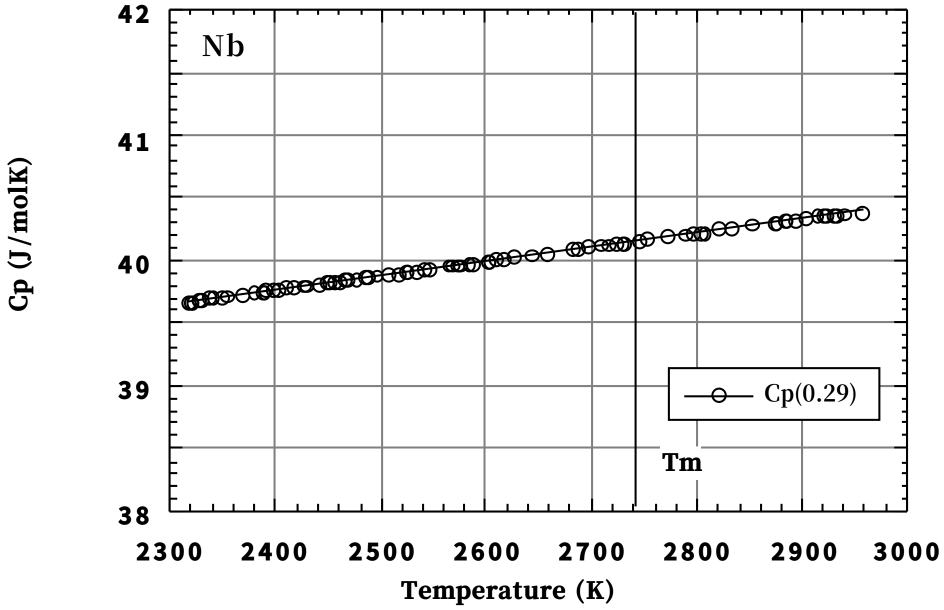


Fig.5.3-5　Nb の比熱測定結果

（3）表面張力

2320～2915K の温度範囲のデータを取得した。本研究の表面張力の温度依存性は、

$\gamma(T)=1937-0.20(T-T_m)$　　(10^{-3}N/m)　(2320～2915K)

となる。

Fig.5.3-6 及び Table5.3-4 に表面張力測定結果と文献値の比較を示す。文献値の値は 1827～1900(10^{-3}N/m)であり、本研究の測定値は若干高い。表面張力の温度依存性の実測は、本研究が初めてであり、貴重なデータである。Allen[5-14]の推定値-0.24(10^{-3}N/mK)と比較して、本研究の実測値は若干低い。

Table5.3-4　Nb の表面張力データ

測定温度範囲（K）	融点での表面張力（mN/m）	温度係数	測定者	測定方法
2320-2915	1937	-0.20	**本研究**	Levitation[5-15]
2742	1900	(-0.24)	Allen	Pendant Drop + Calc. [5-14]
2742	1827		Flint	Pendant Drop[5-16]
2742	1840		Ivaschenko *et al*	Pendant Drop[5-31]

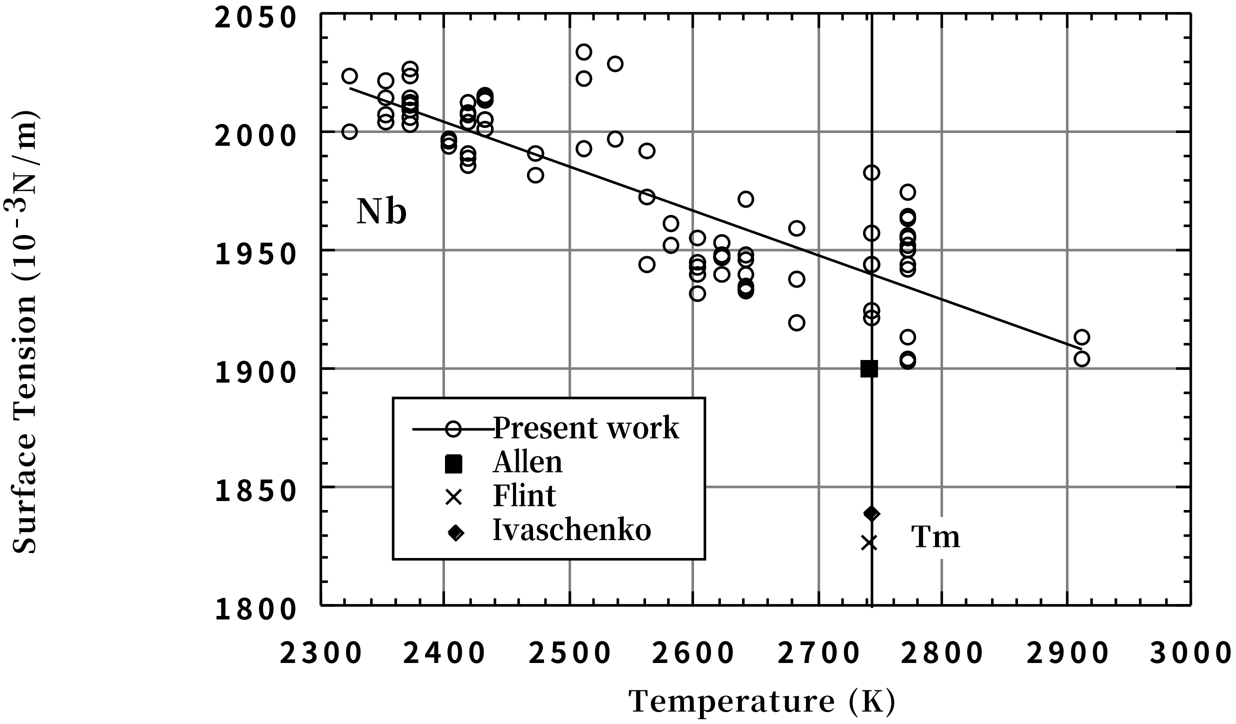


Fig.5.3-6　Nb の表面張力測定結果（他のデータとの比較）

（4）粘性係数

Fig.5.3-7 及び Table5.3-5 に粘性係数の測定結果を示す。測定結果はアーレニウスプロットにより

$\eta = 0.553 \times \exp(48.85/RT)$ (10^{-3}Pa•s)　　　　（1800～2300K）

となる。Nb の粘性係数の他の測定データは見あたらない。

Table5.3-5　Nb の粘性係数データ

測定温度範囲（K）	融点での粘性係数 （10^{-3}Pa•s）	温度係数		測定者	測定方法
		A (10^{-3}Pa•s)	B (kJ/molK)		
2320-2915	4.50	0.55323	48.85	本研究	Levitation[5-15]

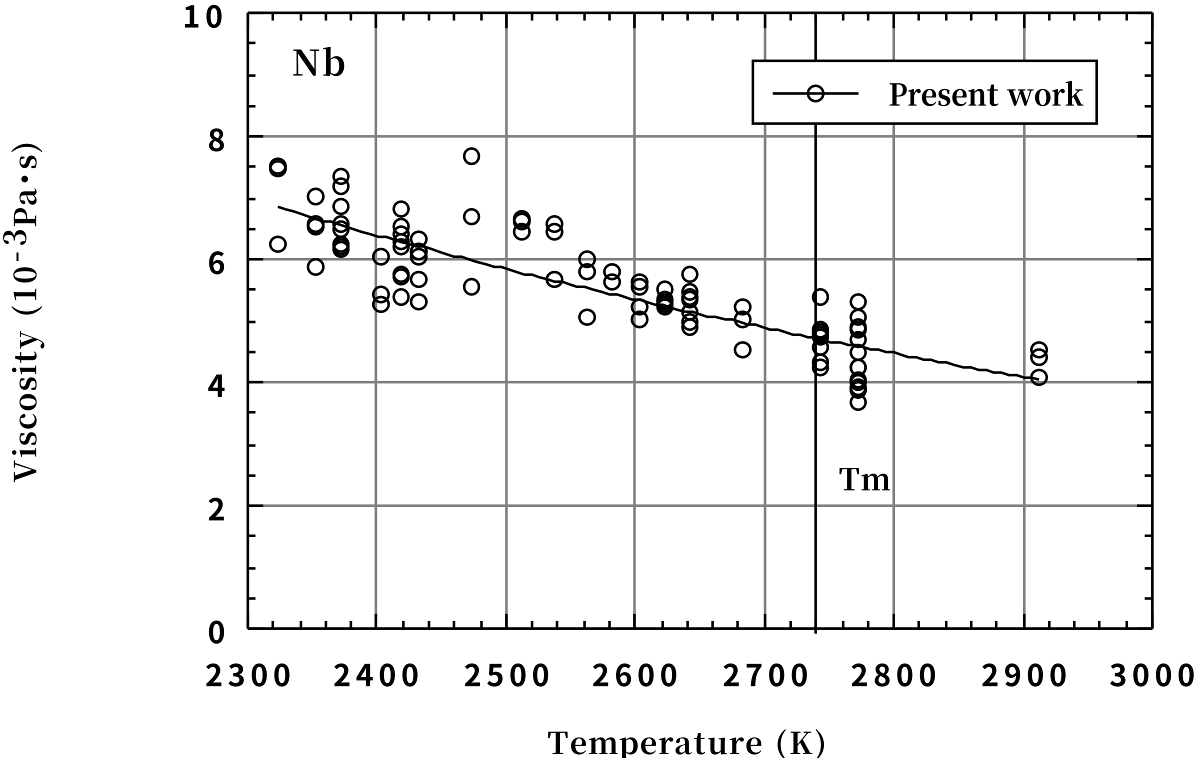


Fig.5.3-7　Nb の粘性係数測定結果（他のデータとの比較）

５．４　モリブデン（Mo）の熱物性測定

Mo の原子番号は 42、原子量は 95.94 である。Mo は少量ながら地球に広く分布し、主に輝水鉛鉱として産出される[5-1]。

Table5.4-1 に Mo の諸物性を示す。Mo は Ni や Cr との合金としてステンレス鋼に用いられる。また、Wの代替品として電子管の陽極、グリッド支持金属等に用いられている[5-1]。

Table5.4-1　Mo の諸物性[5-2]

融点	2623℃　(2896K)
沸点	4885℃
密度（20℃）	10.22×10^3kg/m^3

Mo は融点が対象金属中最も高い上、炭酸ガスレーザーの吸収が悪く、100W の炭酸ガスレーザーの２台の最大出力を注入してようやく溶融させることが可能となった。また、蒸発量が非常に大きく、液滴振動法において試料位置が大きく変動した他、蒸発した試料がレーザー用 ZnSe 窓に付着して試料の加熱効率を低下させるなど、実験には数々の困難が生じた。このため、表面張力及び粘性係数については十分なデータが得られていない。

（１）密度

Fig.5.4-1 に Mo の冷却曲線を示す。最高温度は 3000K であり、2500K の過冷却状態まで 500K に亘る液体の温度範囲が得られた。最高過冷却度は 400 K程度（融点との割合 14%)、過冷却状態の持続時間は 0.5 秒程度である。Fig.5.4-2 に密度測定（液体及び固体）のデータを示す。液体の密度ρ_Lおよび固体の密度ρ_Sは、

$\rho_L(T)=9099-0.60\times(T-T_m)$　　(kg/m^3)　　(2500-3000K)

$\rho_s(T)=9488-0.50\times(T-T_m)$　　(kg/m^3)　　(2200-2896K)

となる。

Fig.5.4-3 及び Table5.4-2 に、液体 Mo の密度について文献値との比較を示す。測定例は少ないが、融点の密度は 9100 kg/m^3 から 9350 kg/m^3 まで 3%程度ばらついている。本研究のデータは Seydel[5-6]及び Eljutin[5-5]の測定値とよく一致している。温度依存性についてのデータは本研究と Seydel のデータがある。Seydel の Pulse 法によるデータは Ti 同様、本研究のデータより高い温度依存性を示している。熱膨張率β_mは、6.59×10^{-5}K^{-1} となる。

Table5.4-2　液体 Mo の密度データ

測定温度範囲（K）	融点での密度（kg/m³）	温度係数	測定者	測定方法
2450-3000	9105	-0.596	**本研究**	Levitation[5-11]
2896	9350		Allen	Pendant Drop [5-9]
2896	9100		Elijutin *et al.*	Pendant Drop[5-5]
2896	9330		Pekarev	Pendant Drop[5-34]
2896	9101	-0.795	Seydel *et al*	Pulse[5-7]

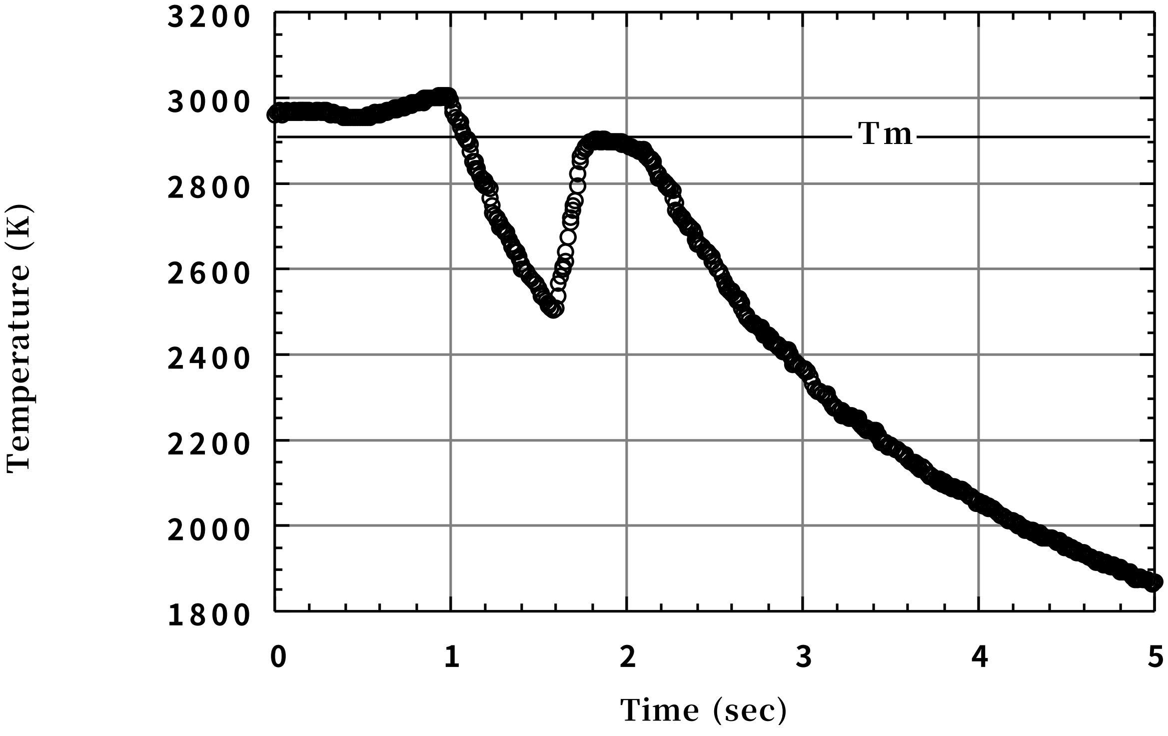


Fig.5.4-1　Mo の急冷曲線

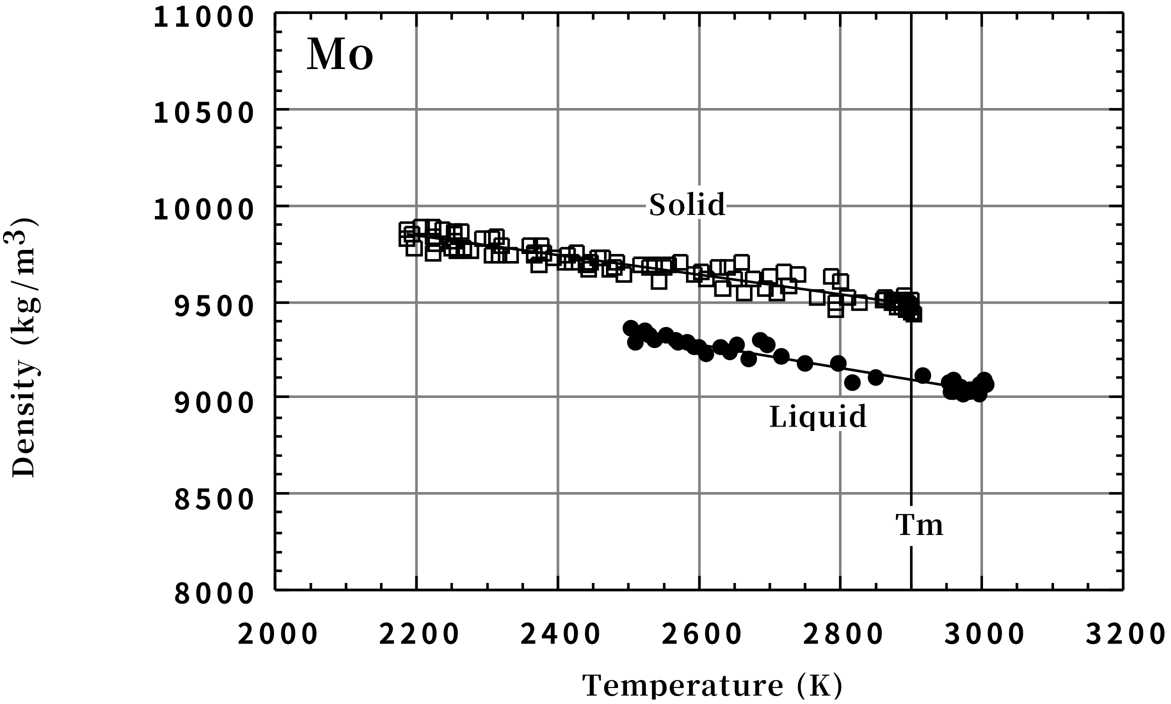


Fig.5.4-2　Mo の密度測定結果

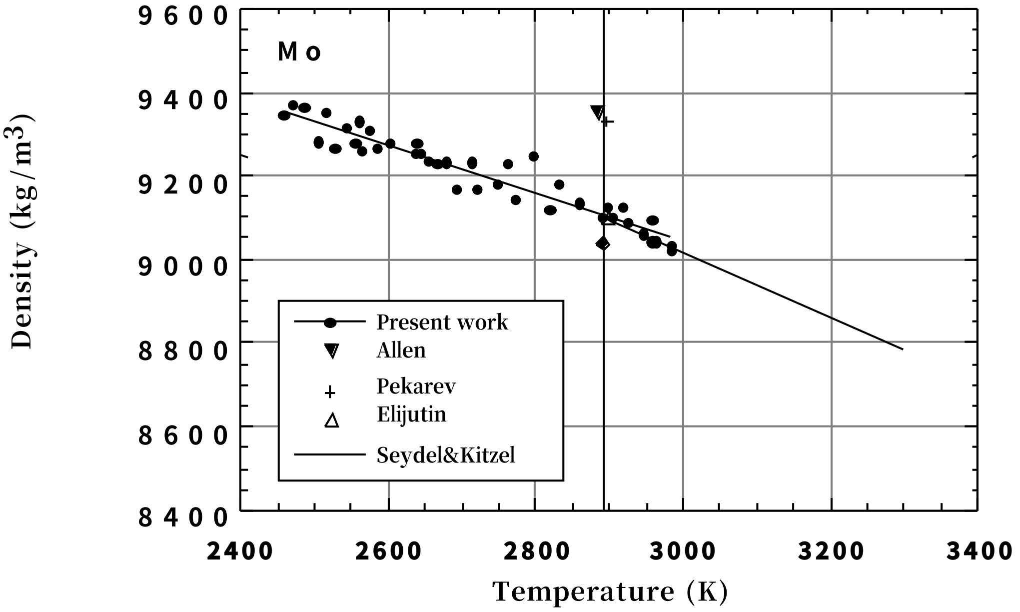


Fig.5.4-3　Mo の密度測定結果（他のデータとの比較）

（2）定圧モル比熱および凝固潜熱

Fig.5.4-4 に冷却曲線より算出した Cp/ε$_T$を示す。実験における放射温度計の輻射率は 0.23 であり、液体の輻射率を一定として

C_p=34.9+1.30×10^{-3}(T-T_m)

(Fig.5.4-5)となる。凝固潜熱は、ε$_T$を 0.23 として、31.5kJ/mol となる。

Table5.4-3　Mo の定圧比熱及び凝固潜熱

融点での比熱 (J/molK)	温度係数 (J/molK^2)	凝固潜熱 (kJ/mol)	測定者	測定法／文献
34.9	1.30×10^{-3}	31.5	本研究	Levitation
34.27			Treverton *et al.*	Drop Calorimetry[5-35]
56.21			Barin *et al.*	文献[5-12]による。
		35.6	Kubashewski	Drop Calorimetry[5-13]

Table5.4-3 に文献値との比較を示す。融点における比熱は本研究の結果は Treverton[5-35]の測定結果とほぼ一致しており、Barin[5-12]のデータは本研究のデータの 1.6 倍である。（Barin のデータの信憑性は Zr で述べた通りである。）凝固潜熱については Kubashewski[5-13]の測定値より若干低い。

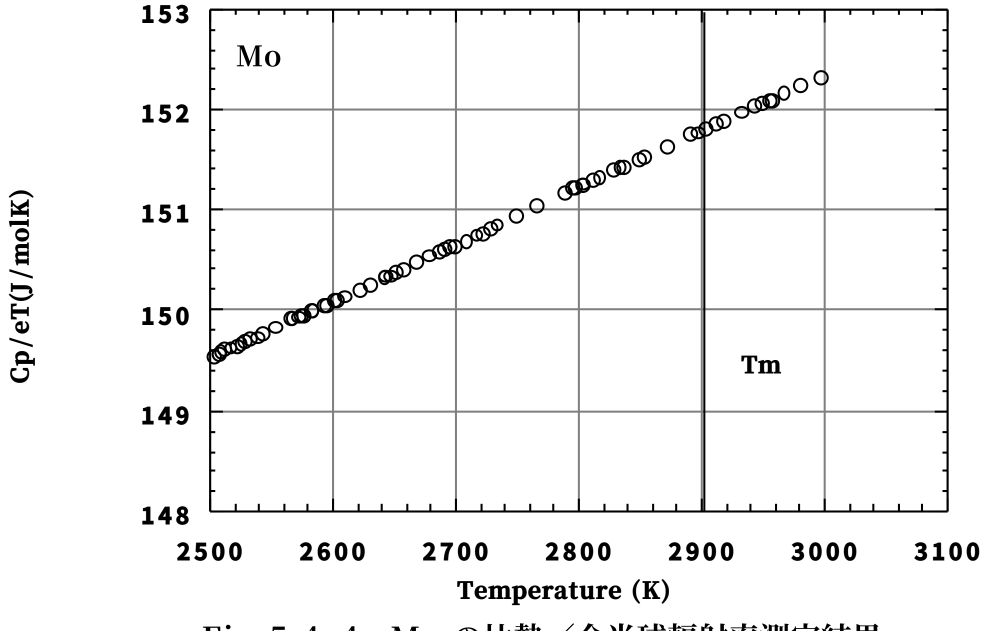


Fig.5.4-4　Mo の比熱／全半球輻射率測定結果

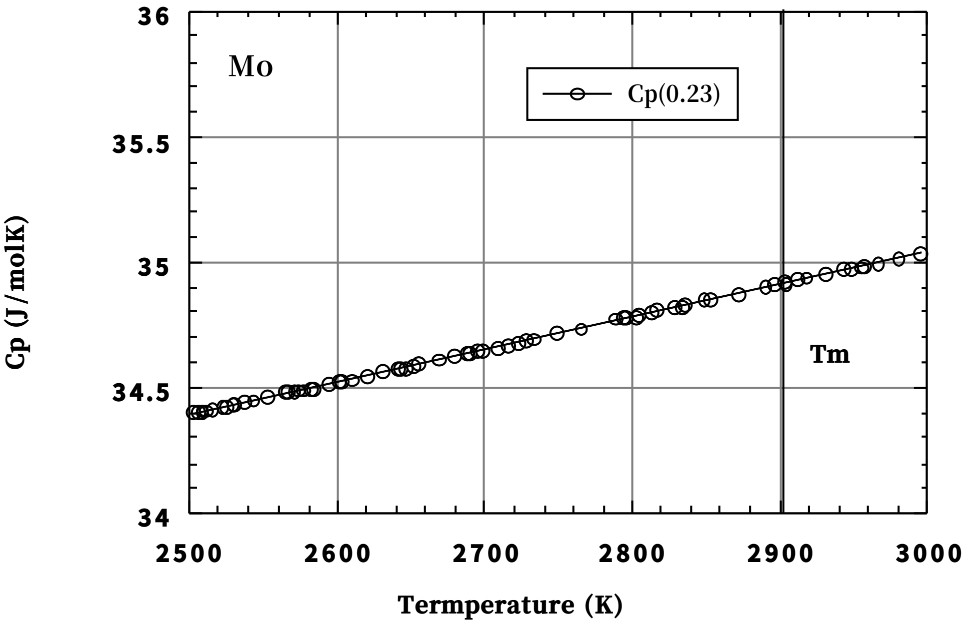


Fig.5.4-5　Mo の比熱測定結果

（3）表面張力

上述の蒸発の問題から、3020K 及び 2800K の２点の表面張力値しか取得できていない。少ないデータからは

$\gamma(T)=2262-0.081(T-T_m)$　　$(10^{-3}N/m)$　（2800～3020K）

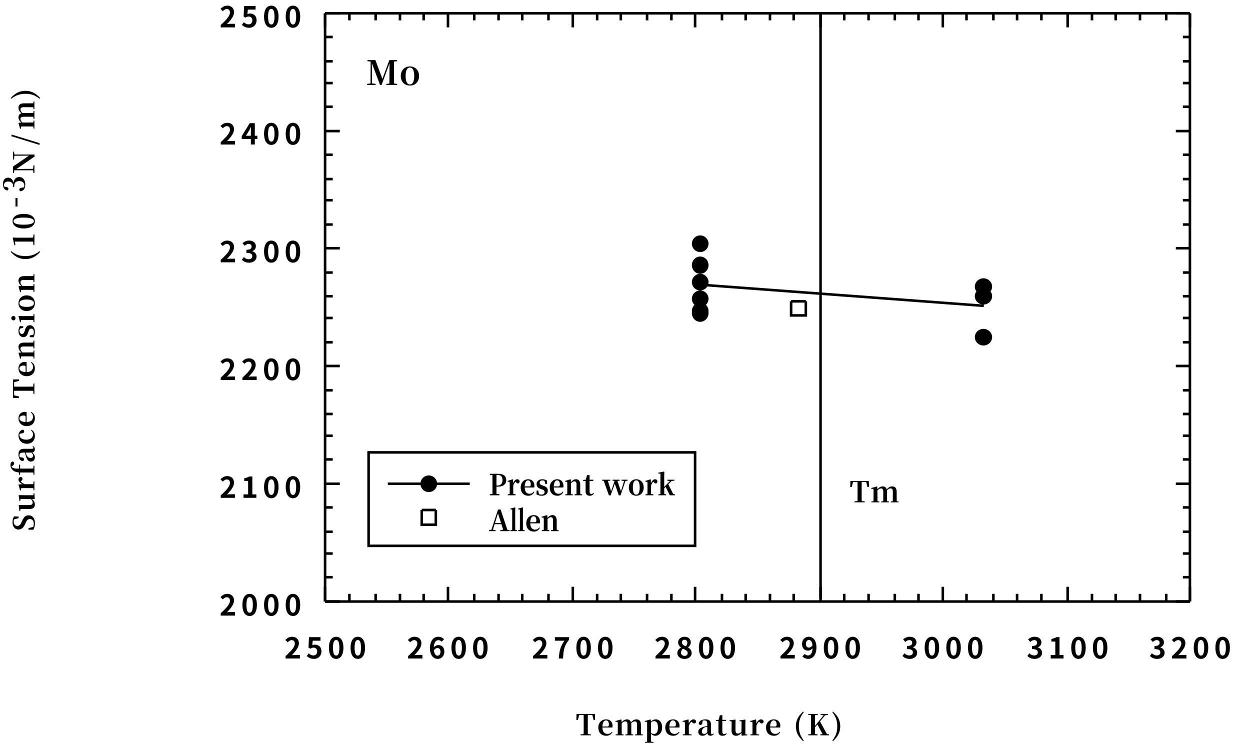
となる。

Fig.5.4-6 及び Table5.4-4 に表面張力測定結果と文献値の比較を示す。文献値は非常に例が少ないが、融点での値 $2250\times10^{-3}N/m$ は、実験値と良い一致を示している。

表面張力の温度依存性はこれまでに取得実績がない。本研究の値 $-0.081\times10^{-3}N/mK$ は、相関係数も低い上、他の高融点金属との相関（融点での表面張力値が高い試料は、温度依存性も高い）とも矛盾する値である。Allen[5-14] の計算値は　$-0.30(10^{-3}N/mK)$ である。

Table5.4-4　Mo の表面張力データ

測定温度範囲（K）	融点での表面張力 $(10^{-3}N/m)$	温度係数	測定者	測定方法
2800-3020	2262	-0.081	本研究	Levitation
2896	2250	(-0.30)	Allen	Pendant Drop +Calc.[5-14]



F ig.5.4-6　Mo の表面張力測定結果（他のデータとの比較）

（4）粘性係数

Fig.5.4-7 及び Table5.4-5 に粘性係数の測定結果を示す。２点の測定温度しかないが、2800～3000K の粘性は 6.0（10^{-3}Pa•s）程度であることが明らかになった。温度依存性は、正の温度依存性を示しており、合理的な測定結果が得られていない。

Table5.4-5　Mo の粘性係数データ

測定温度範囲（K）	融点での粘性係数（10^{-3}Pa•s）	温度係数 A（10^{-3}Pa•s）	温度係数 B (kJ/molK)	測定者	測定方法
2800	6.0			本研究	Levitation
3020	6.0			本研究	Levitation

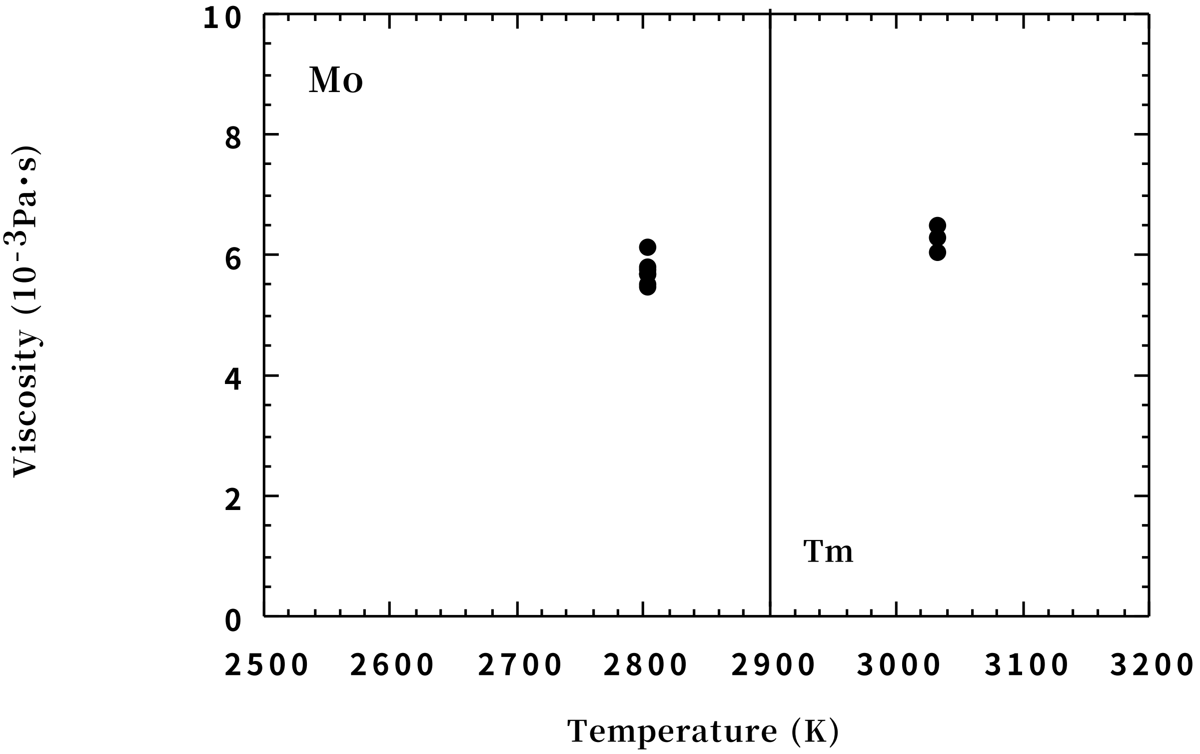


Fig.5.4-7 Mo の粘性係数測定結果

５．５　ハフニウム（Hf）の熱物性測定

Hf の原子番号は 72、原子量は 178.49 である。Hf は Zr と必ず一緒に産出され、両者の分離はすべての元素中で最も困難である[5-1]。

Table5.5-1 に Hf の諸物性を示す。Hf は中性子吸収率が極めて大きいため、原子炉の制御棒として用いられる[5-1]。

Table5.5-1　Hf の諸物性 [5-2]

融点	2231℃　(2504K)
沸点	5197℃
密度（20℃）	13.31×10^{3}kg/m^{3}

Hf は Zr との分離が困難であることから、入手出来た試料の純度は 98%であった。また、Hf は酸素と安定した化合物（Hf の融点においても固体として存在する）を作ることから、試料作製の際にはアーク炉の真空度に細心の注意を払った。

（1）密度

Fig.5.5-1 に Hf の冷却曲線を示す。固体における２回目の復熱現象は、固相におけるβ相（体心立方）からα相（最密六方）への変態に伴うものである。この固相変態は Ti、Zr においても見られるが、変態点が放射温度計の計測レンジ外のため、測定されていない。最高過冷却度は 300K程度（融点との割合約 12%）、過冷却状態の持続時間は 0.3 秒程度であり、本研究で測定した元素の中で最も短い。このため、液体状態での取得画像が他の元素に比べて少なく、密度の温度係数のばらつきが大きくなっている。Fig.5.5-2 に密度測定（液体及び固体）のデータを示す。液体の密度ρ_Lおよび固体の密度ρ_Sは、

$\rho_L(T)=11822-0.55\times(T-T_m)$　　(kg/m^3)　　(2200-2700K)

$\rho_s(T)=12112-0.45\times(T-T_m)$　　(kg/m^3)　　(2000-2504K)

となる。

Fig.5.5-3 及び Table5.5-2 に、液体 Hf の密度について文献値との比較を示す。本研究のデータは Ivashchenko[5-36]らの測定結果より若干低いが良い一致を示している。密度の温度係数については、他に実測例がないデータである。熱膨張率β_mは、4.64×10^{-5}K^{-1}となる。

Table5.5-2　液体 Hf の密度データ

測定温度範囲（K）	融点での密度（kg/m^3）	温度係数	測定者	測定方法
2200-2700	11822	-0.548	**本研究**	Levitation
2504	11970		Ivashchenko *et al.*	Pendant Drop [5-36]
2504	11100-11900		Arkhipkin *et al.*	Pendant Drop [5-37]

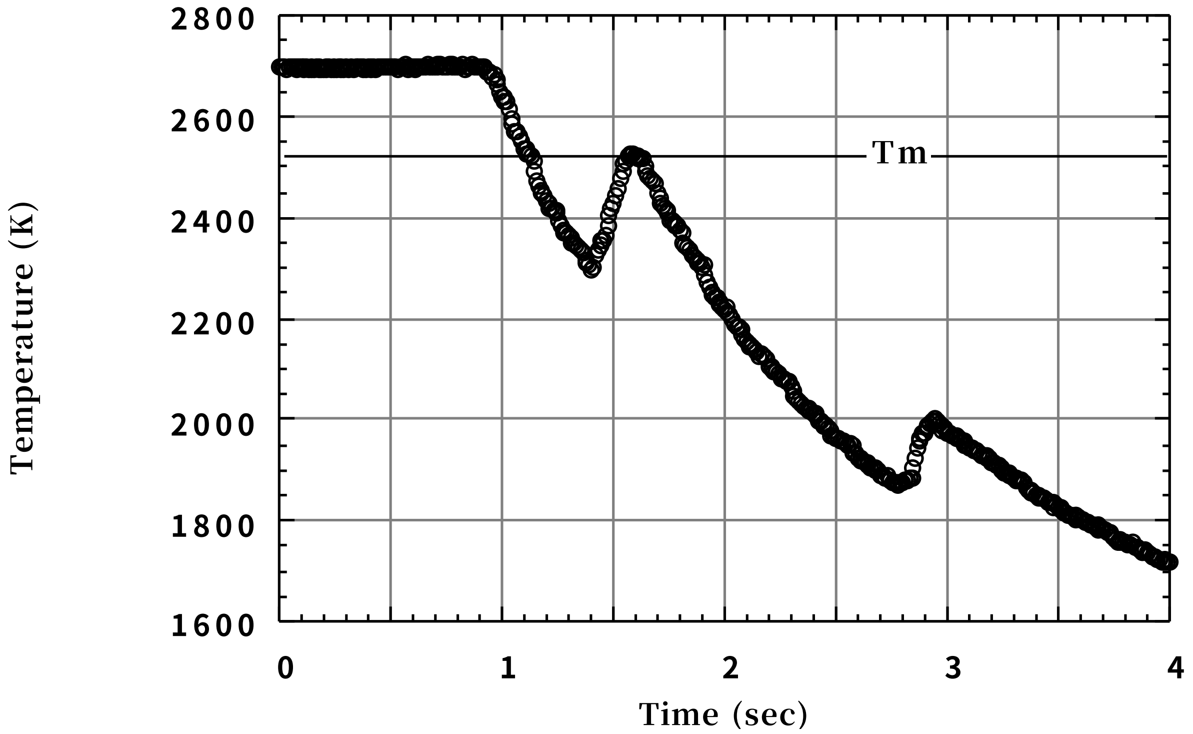


Fig.5.5-1　Hf の急冷曲線

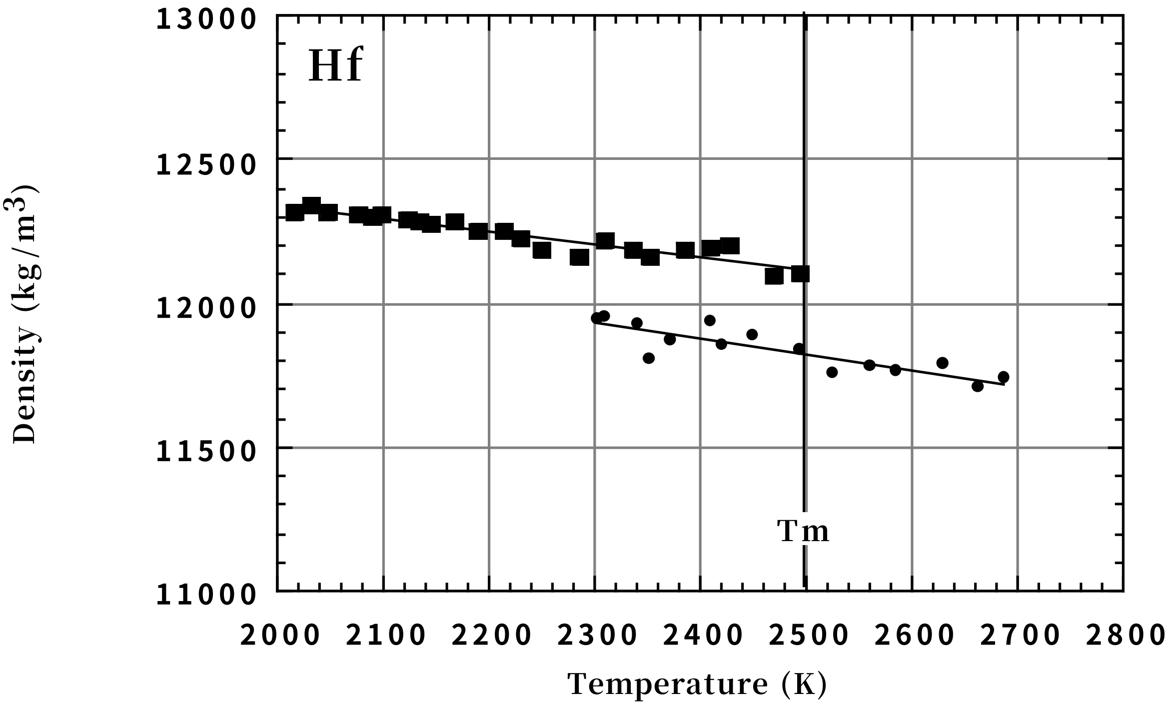


Fig.5.5-2　Hf の密度測定結果

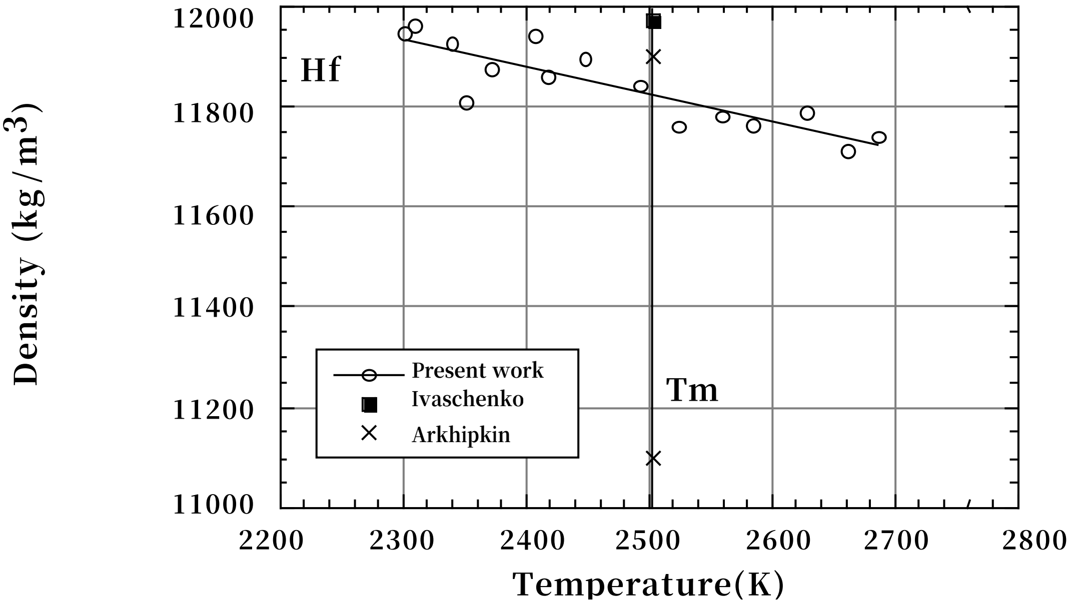


Fig.5.5-3　Hf の密度測定結果（他のデータとの比較）

（2）定圧モル比熱および凝固潜熱

Fig.5.5-4 に冷却曲線より算出した C_p/ε_T を示す。Hf は急冷から凝固開始までの液体状態の時間が他の元素に比べて短いため、比熱や凝固測定の誤差は比較的大きいと考えられる。実験における放射温度計の輻射率は 0.23 であり、液体の輻射率を一定として

$C_p=34.25+9.26\times10^{-4}(T-T_m)$

(Fig.5.5-5)となる。凝固潜熱は、ε_T を 0.23 として、14.7kJ/mol となる。

Table5.5-3　Hf の定圧比熱及び凝固潜熱

融点での比熱 (J/molK)	温度係数 (J/molK^2)	凝固潜熱 (kJ/mol)	測定者	測定法／文献
34.25	9.26×10^{-4}	14.7	本研究	Levitation
33.47			Barin *et al.*	文献[5-12]による。
		24.06	Kubashewski	計算値 [5-13]

Table5.5-3 に文献値との比較を示す。融点における比熱は本研究の結果以外は信憑性に疑問が残る Barin[5-12]のデータのみである。凝固潜熱は Kubashewski[5-13]の予測値しか比較データがなく、予測値は本研究のデータの 1.6 倍である。

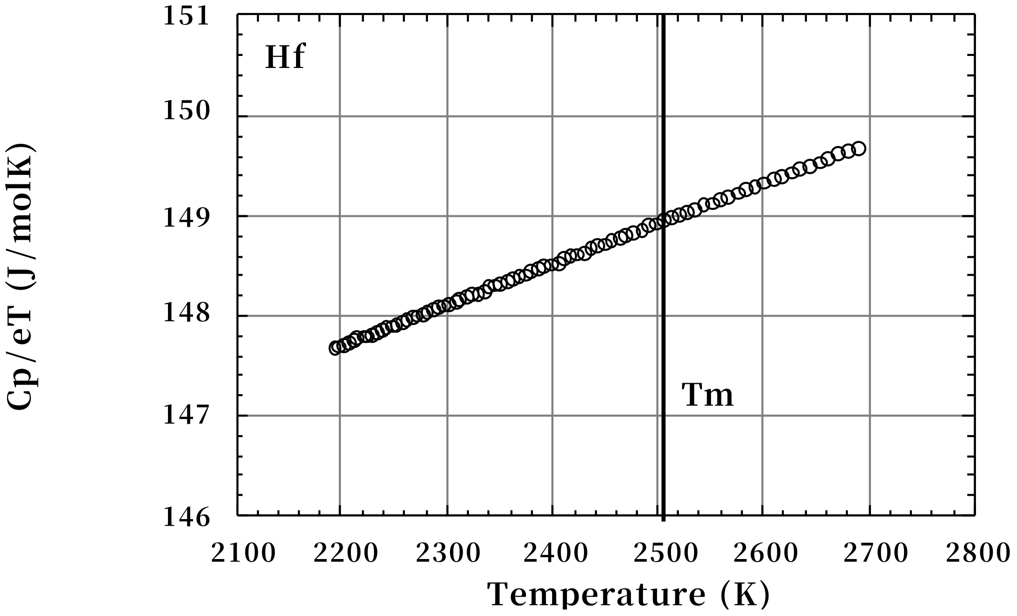


Fig.5.5-4　Hf の定圧モル比熱／全半球輻射率測定結果

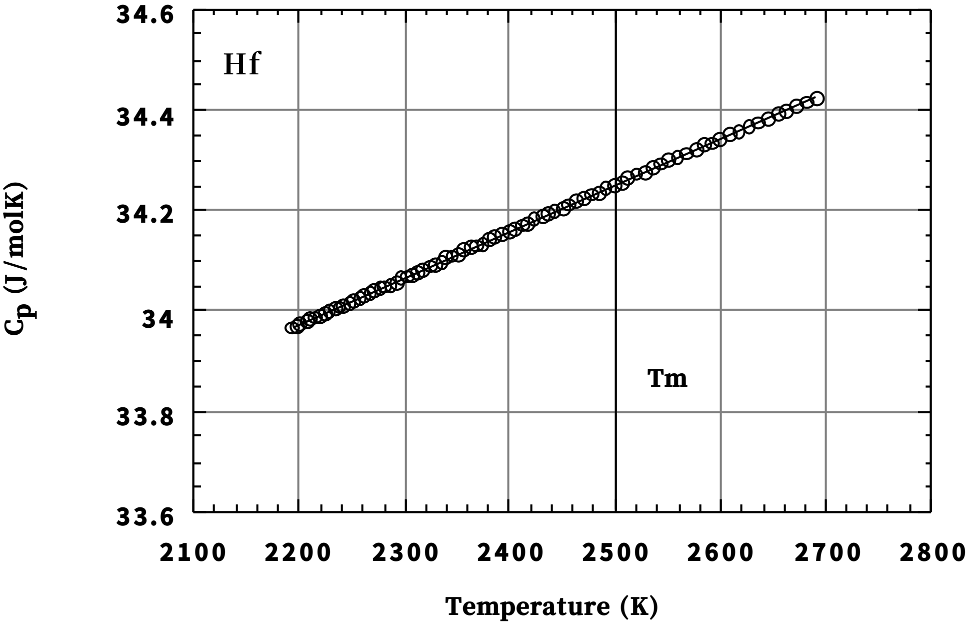


Fig.5.5-5　Hf の定圧モル比熱測定結果

（3）表面張力

2220～2670K の温度範囲のデータを取得した。本研究の表面張力の温度依存性は、

$\gamma(T)=1614-0.10(T-T_m)$　　　$(10^{-3}N/m)$　（2220～2670K）

となる。

Fig.5.5-6 及び Table5.5-4 に表面張力測定結果と文献値の比較を示す。融点での表面張力値は 1500×10^{-3}N/m 以下と 1630×10^{-3}N/m の２つに分かれるが、本研究の測定結果は、後者の Allen[5-13]の値を支持している。表面張力の温度依存性は本研究のデータが唯一のデータである。本研究の実測値は Allen の推定値-0.21(10^{-3}N/mK)の半分程度である。

Table5.5-4　Hf の表面張力データ

測定温度範囲（K）	融点での表面張力（10^{-3}N/m）	温度係数	測定者	測定方法
2220-2670	1614	-0.10	**本研究**	Levitation
2504	1630	(-0.21)	Allen	Pendant Drop +Calc. [5-14]
2504	1460		Peterson *et al.*	Drop Weight[5-8]
2504	1490		Kostikov *et al.*	Pendant Drop[5-17]

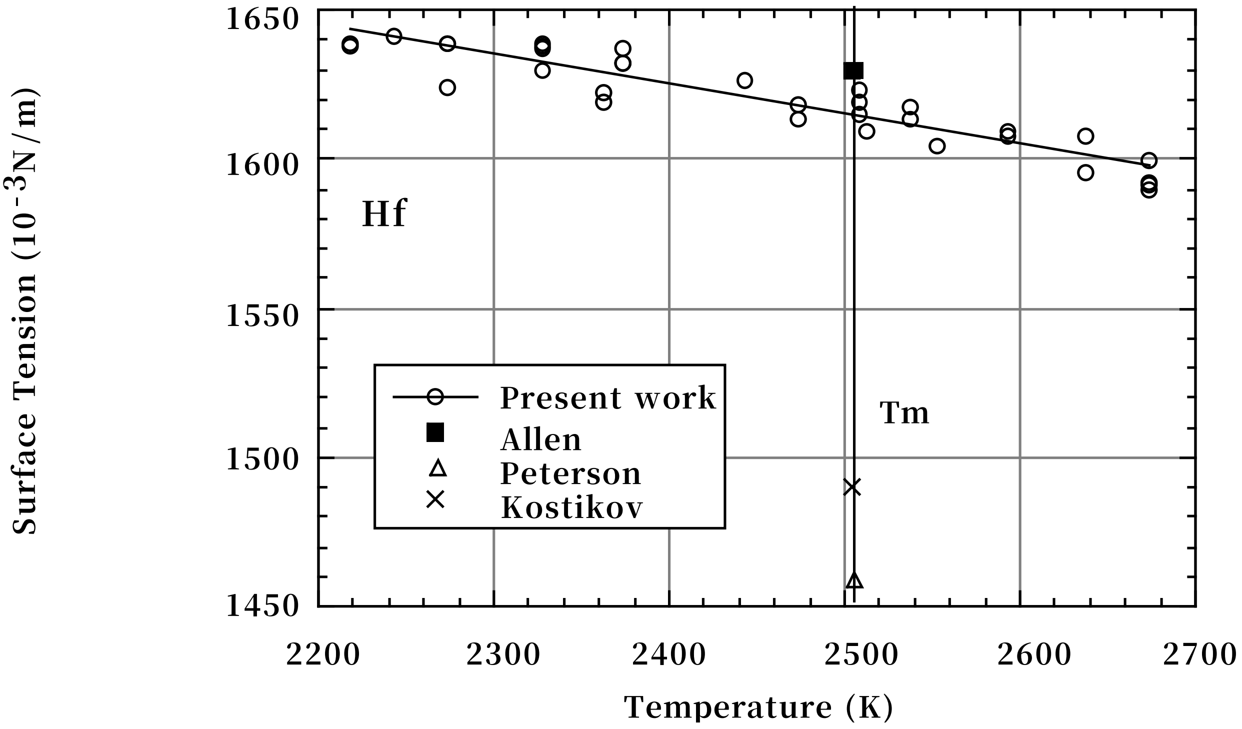


Fig.5.5-6　Hf の表面張力測定結果（他のデータとの比較）

（4）粘性係数

Fig.5.5-7 及び Table5.5-5 に粘性係数の測定結果を示す。測定結果はアーレニウスプロットにより、

$\eta = 0.495 \times \exp(48.65/RT)$ (10^{-3}Pa·s)　　（2220～2670K）

となる。Hf の粘性係数の測定データは他に Agaev[5-22]による測定結果のみである。融点での値は本研究の結果と良く一致している。温度依存性の計測は本研究が初めての様である。

Table5.5-5　Hf の粘性係数データ

測定温度範囲（K）	融点での粘性係数（10^{-3}Pa•s）	温度係数		測定者	測定方法
		A (10^{-3}Pa•s)	B (kJ/molK)		
2220-2670	5.2	0.495	48.65	**本研究**	Levitation
2504	5.0			Agaev *et al.*	Capillary[5-22]

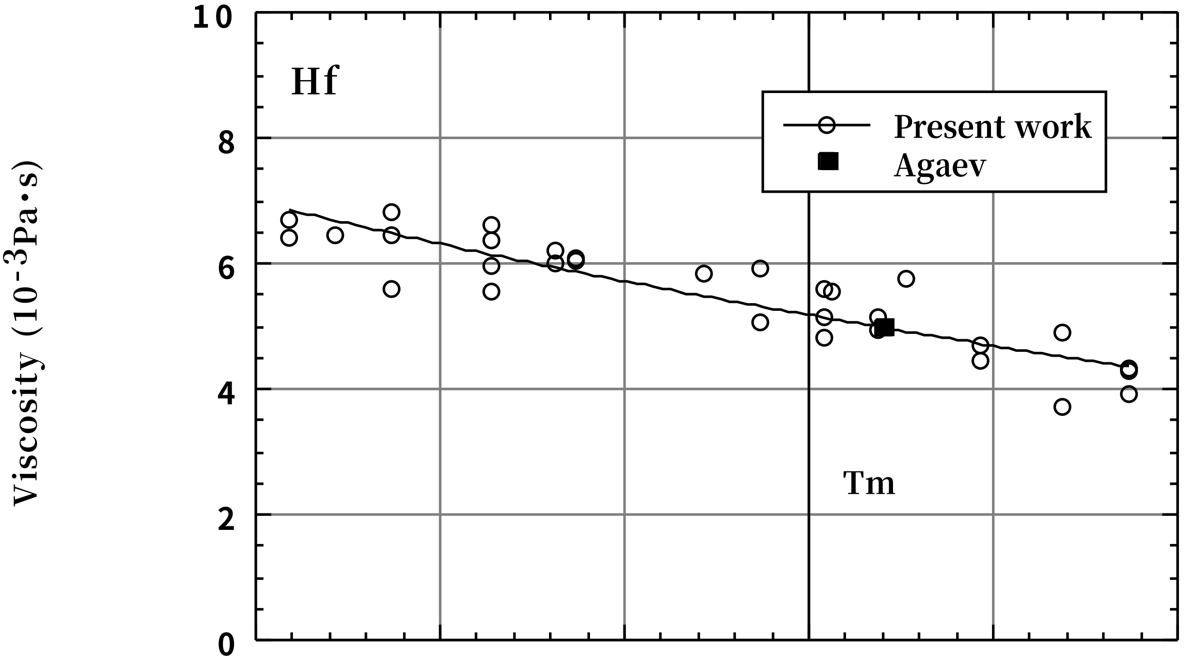


Fig.5.5-7　Hf の粘性係数測定結果（他のデータとの比較）

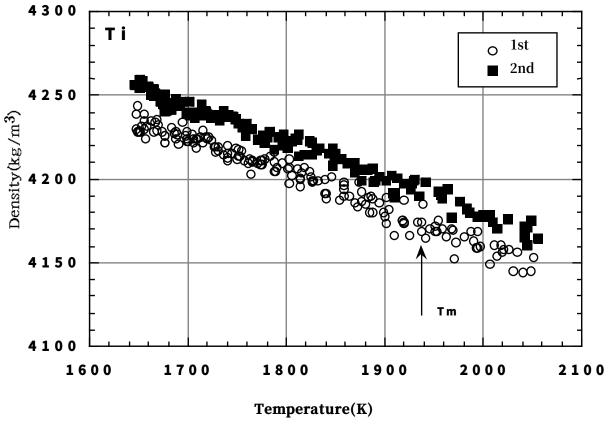
５．６　考察

（１）実験の再現性

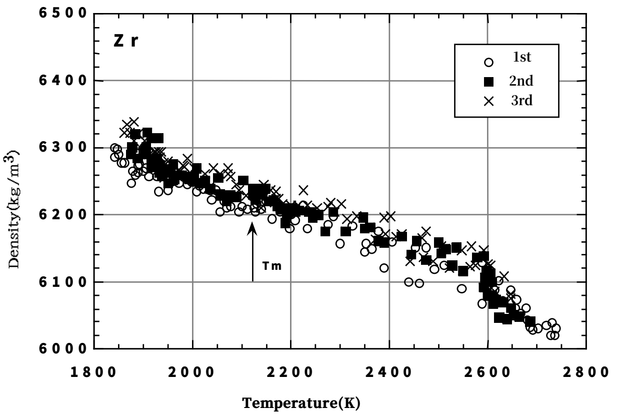
Fig.5.6-1 から Fig.5.6-4 にそれぞれ密度、比熱、表面張力及び粘性係数の複数回の実験結果を示す。

密度については、ほぼ±１％の範囲にデータは収まっている。Hf に関しては、冷却速度が大きく液体状態の存在時間が短いことから、データ点数が少なくばらつきが大きい。比熱のばらつきは±2.5%程度である。表面張力のばらつきは Nb で±2.5%他では±2%以内である。

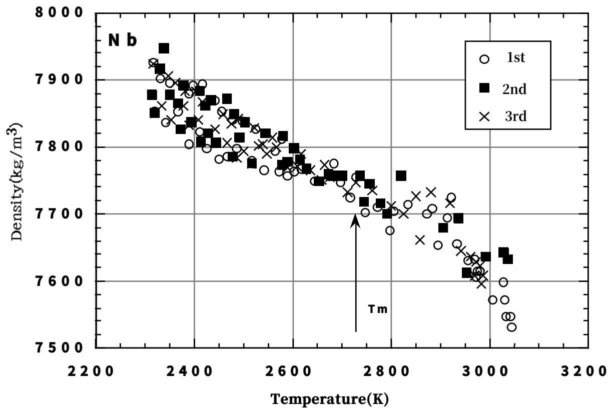
粘性係数に関しては、液滴振動の励起に伴って液滴が上下に振動することから、良好な減衰波形がなかなか得られず、データのばらつきが大きい。Rhim らでデータでは 13%程度のばらつきがあり、本研究でも同程度のばらつきが見られる。



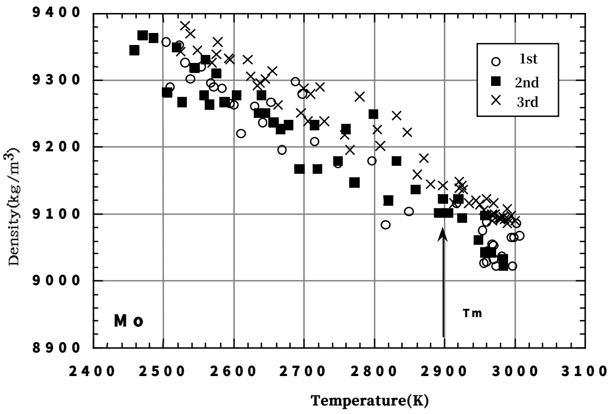
(a)Ti



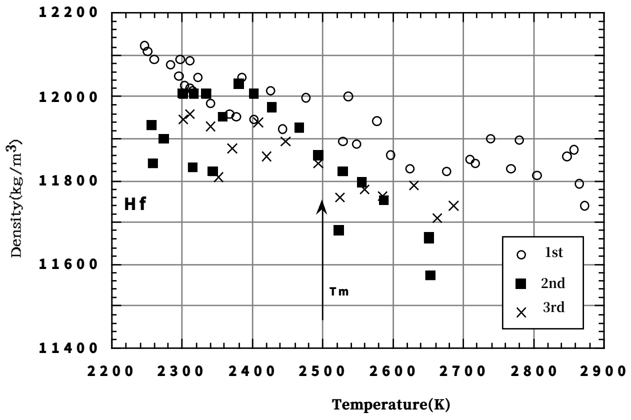
(b)Zr



(c)Nb

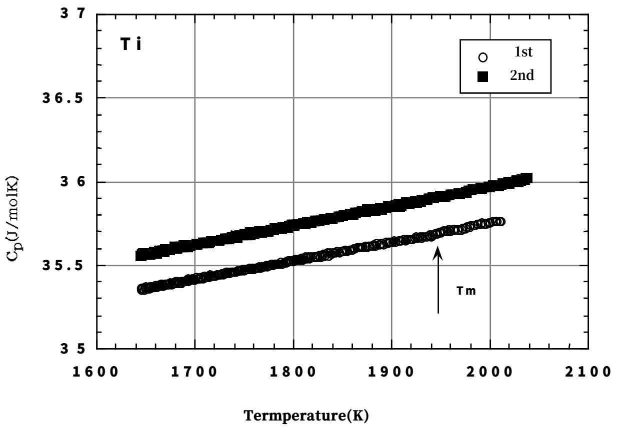


(d)Mo

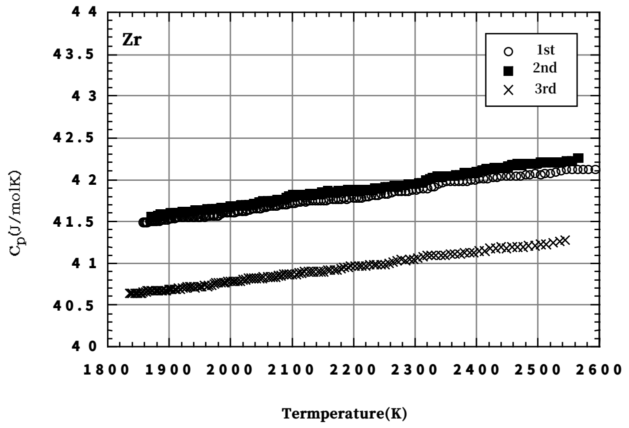


(e)Hf

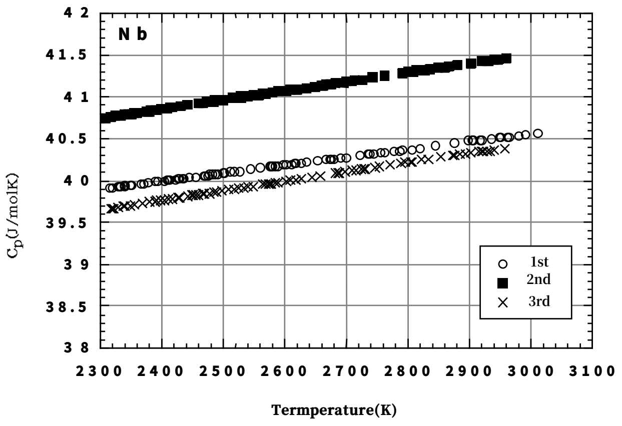
Fig.5.6-1 密度測定の再現性



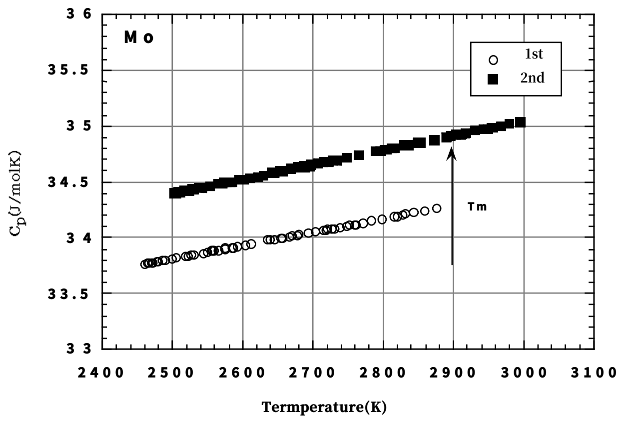
(a)Ti



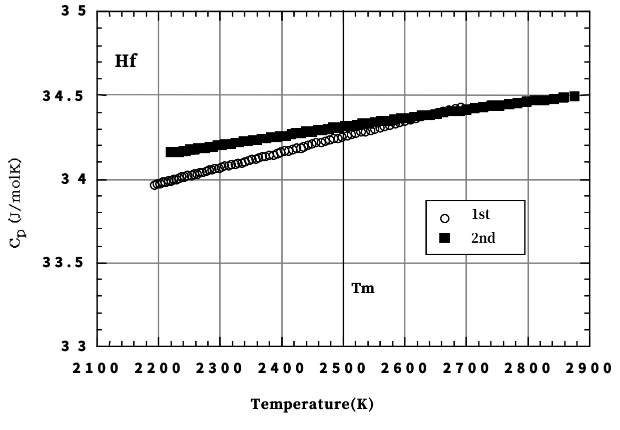
(b)Zr



(c)Nb

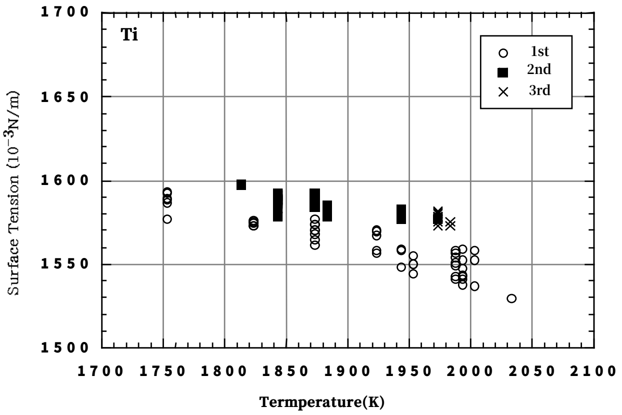


(d)Mo

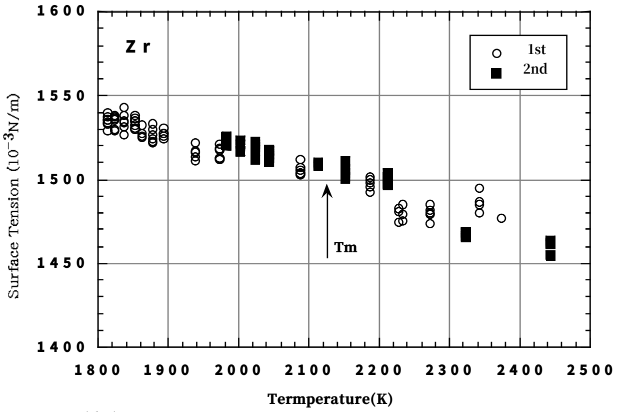


(e)Hf

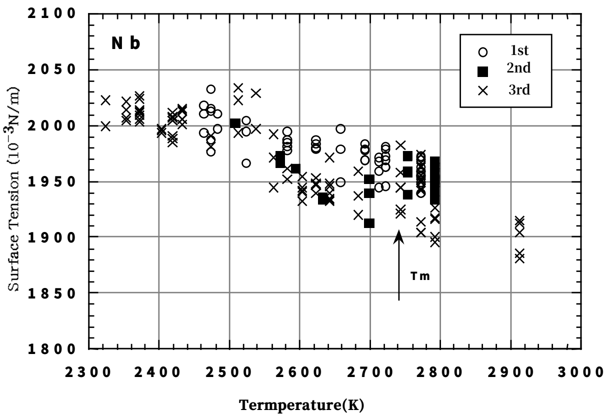
Fig.5.6-2　定圧比熱計測の再現性



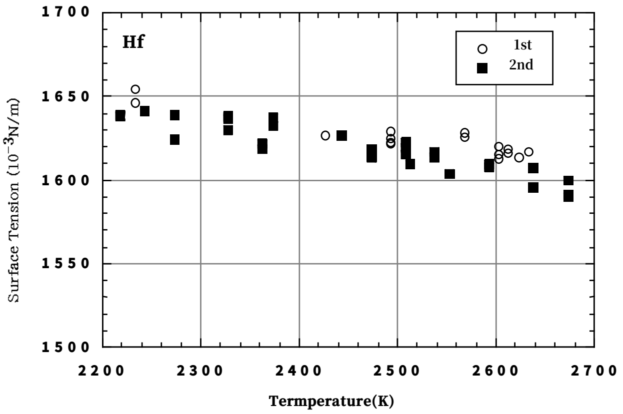
(a)Ti



(b)Zr

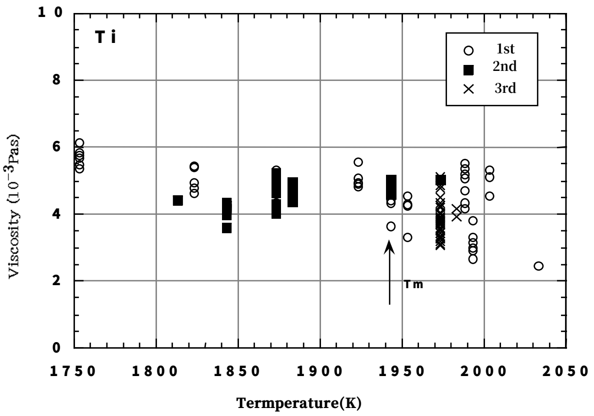


(c)Nb

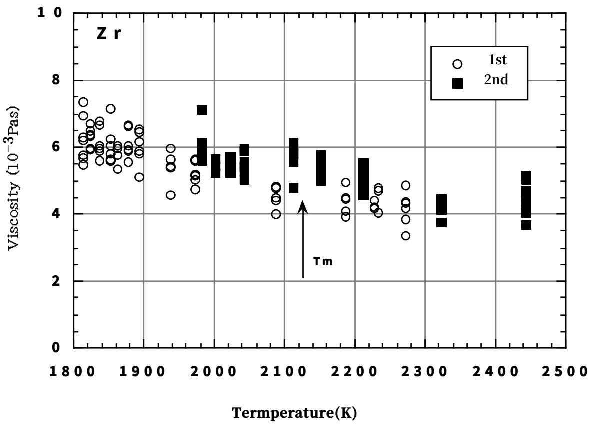


(d)Hf

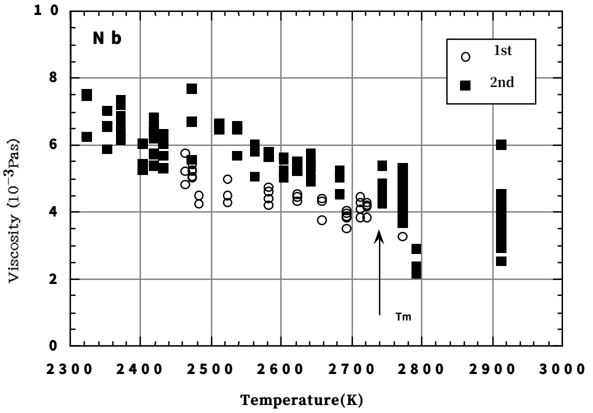
Fig.5.6-3 表面張力計測実験の再現性



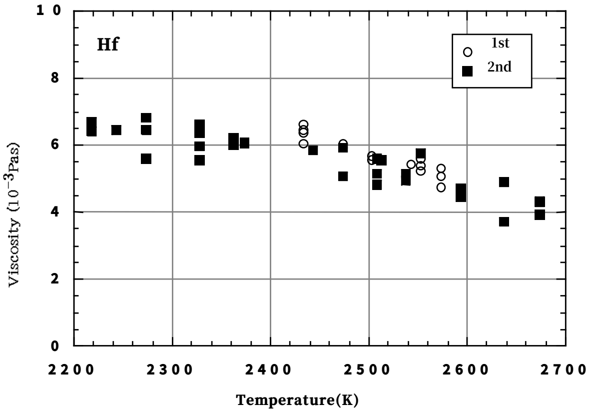
(a)Ti



(b)Zr



(c)Nb



(e)Hf

Fig.5.6-4 粘性係数計測の再現性

（２）高精度化への課題

本研究によって、高融点金属の密度、比熱、凝固潜熱、表面張力及び粘性係数が測定された。測定されたデータは、他の文献値に比較しても遜色のない精度を有していると判断される。今後精度の一層の向上のための課題を以下に記す。

<u>密度</u>

密度の精度は画像からの体積計算の精度で決まる。従って、より高い分解能で画像解析を行うことが精度の向上には必須である。ＣＣＤカメラの画素数の向上やハイビジョンカメラの普及により、画像の分解能の向上は容易であろう。一方、画像の分解能が向上すると、現在は問題となっていない試料の水平方向の微小な変位が問題となる可能性があり、より厳密な試料位置制御が必要となる。

<u>比熱及び凝固潜熱</u>

比熱及び凝固潜熱の精度は放射温度計による温度測定の精度によって決まる。

放射温度計の計測周期は現在 120Hz であるが、Hf のように冷却速度が速い試料においては、復熱現象における急激な温度変化に放射温度計が追従できず、凝固潜熱測定における大きな誤差要因となっている。

また、温度の決定には輻射率の値が必要である。輻射率は、復熱凝固時の温度が融点となるように決定し、液体状態では一定と仮定して温度を決定している。しかし輻射率が液体状態で一定である保証はなく、温度測定精度の向上には輻射率の測定を行うか多色の温度計を使用するなどの改善が不可欠である。

<u>表面張力</u>

４．３で示したとおり表面張力測定上の誤差の大半は密度と試料半径の測定誤差であるため、密度の測定精度の向上によって表面張力の測定精度も向上する。

次に問題となるのは回転数推定における誤差である。現在試料の回転数は試料形状により推定しているが、変形が少ない低回転数において誤差が大きい。これによる誤差は、0.85%程度と推定されるが、直接回転数を計測する方法の開発が必要である。

<u>粘性係数</u>

粘性係数計測における誤差は、振動波形の乱れによる減衰係数τの算出における誤差が最も大きい。乱れが少ないと判断される振動データのみを選択して解析しているが、Ti の例に見られるようにばらつきは大きい。振動波形の乱れは、液滴振動励起（下電極に振動電圧印加）時における試料の鉛直方向振動によるものである。下電極への振動電圧は急激に印可されるため、通常の PID 制御ではこれを防ぐことができない。従って、振動電圧印加時の特別な制御ロジックを構築し、試料の位置変動を抑制する手段が必要である。

原理的には液滴振動による粘性係数の計測は外場のない状態を前提としているが、実際には電場がある状態で計測が行われている。この影響は現在未知である。地上においては浮遊のために何らかの外場が必要であるため、地上での液滴振動実験には必ず外場の影響が存在する。微小重力下では、微小な外力で浮遊位置を制御出来るため、外場の影響を最小に抑えることが可能である。微小重力下での液滴振動実験を行うことにより、地上での電場による誤差を定量化することが可能である。

（３）過冷却状態の熱物性値について

過冷却液体の熱物性値は通常の容器を用いた方法では取得が困難である。過去の研究において、Si 等で融点近傍で密度や表面張力値の値が他の液体状態の温度域の傾向から変化する異常現象が報告されている[5-38,39,40]。

本研究においては、密度・表面張力・粘性係数いずれも連続的な温度変化を示し、融点近傍や過冷却状態で特異な挙動は確認されなかった。本研究の結果から少なくとも高融点金属においては、融点近傍及び過冷却において不連続な物性変化は起きないと結論できる。

熱物性値が過冷却も含めた温度域で連続的に温度変化すると言う事実は、液体の微視的な構造が、温度変化に伴って連続的に変化することを示唆している。この高融点金属の液体構造の変化と熱物性値の関係は 6 章に詳述する。

５．７　高融点金属の熱物性測定のまとめ

本研究により、高融点金属の密度、比熱、凝固潜熱、表面張力及び粘性係数のデータが得られた。この中には他に測定例がないデータが数多く含まれており、これらは非常に貴重である。さらに、本研究のデータは広い温度範囲を網羅している上、通常の方法では得られない過冷却温度域のデータを含んでいる

ことも特筆すべき点である。

本研究により、静電浮遊法を用いた 2000℃を越える高融点材料の熱物性測定の基本的な技術が確立できた。残る Ta、W、Re 等の 3000℃以上の融点を持つ金属の物性測定が今後の課題であるが、レーザー出力の向上で対応出来ると考える。

本研究で取得した高融点金属の物性値一覧を Table5.7-1 に記載する。

Table5.7-1　本研究の物性測定結果

		Ti	Zr	Nb	Mo	Hf
密度	ρ_m (kg/m^3)	4172	6208	7727	9099	11822
	dρ/dT　(kg/m^{3}K)	-0.216	-0.270	-0.386	-0.596	**-0.548**
熱膨張率	β_m (K^{-1})	5.27×10^{-5}	4.35×10^{-5}	5.04×10^{-5}	6.59×10^{-5}	**4.64×10^{-5}**
比熱	Cp_m (J/molK)	35.9	41.7	40.3	34.9	34.3
	dCp/dT　(J/molK^2)	1.15×10^{-3}	9.07×10^{-4}	9.43×10^{-4}	1.30×10^{-3}	9.26×10^{-4}
凝固潜熱	(kJ/mol)	12.6	15.0	33.6	31.5	14.7
表面張力	γ_m (10^{-3}N/m)	1557	1500	1937	2262	1614
	dγ/dT (10^{-3}N/mK)	**-0.16**	-0.11	**-0.20**		**-0.10**
粘性係数	η_m (10^{-3}Pa•s)	4.4	4.7	**4.5**	**6.0**	5.2
	A　(10^{-3}Pa•s)	**0.033**	0.763	**0.553**		**0.495**
	B　(kJ/molK)	**76.64**	31.81	**48.85**		**48.65**

（表中の数値は、本研究で初めて実測された物性値）

参考文献

5-1 桜井弘,元素 111 の新知識,講談社(1998).

5-2 D.R. Lide and H.P.R. Frederikse: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th Edition,CRC Press, Boca Raton, FL, (1997).

5-3 P. F. Paradis and W. K. Rhim: J. Chem. Thermodynam., 32(2000),123.

5-4 M. A. Maurakh: Trans. Indian Inst. Met. 14(1964), 209.

5-5 V. P. Elijutin, V. I. Kositov and I. A. Penkow: Poroshk. Met. (USSR) 6(1963), 111.

5-6 T. Saito, Y. Shiraishi and Y. Sakuma: Trans. Iron and Steel Inst. Japan, 9(1969), 118.

5-7 U. Seydel and W. J. Kitzel: J. Phys. F. Metal Phys. 9(1979), L153.

5-8 A. W. Peterson, H. Kadesky, P. H. Keck and E. Scharz: J. Appl. Phys. 29(1958), 213.

5-9 B. C. Allen: Trans AIME, 227(1963),1175.

5-10 T. Ishikawa, P. F. Paradis and S. Yoda: Proc. of 2nd Pan Pacific Basin Workshop on Microgravity Sciences, 2001.

5-11 J. A. Treverton and J. L. Margave: J. Chem. Thermodynamics, 3(1971), 473.

5-12 I. Barin, O. Knacke and O. Kubashewski: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag, (1977).

5-13 O. Kubashewski and C. B. Alcock: Metallurgical thermochemistry 5th ed., Pergamon Press., Oxford p., (1979).

5-14 B. C. Allen: Liquid Metals chemistry and physics, ed. S. Z. Beer, Marcel Dekker (1972), chap. 5.

5-15 P. F. Paradis, T. Ishikawa and S. yoda: submitted to Int. J. of Thermophysics.

5-16 O. Flint: J. Nucl. Mat. 16 (1965), 260.

5-17 V.I. Kostikov, B.D. Grigorjev, P.G. Arkhipkin, and A.D. Agaev: Izv. Vyss. Uch. Sav. Chern. Met. (USSR) 3(1972), 25.

5-18 S. Namba and T. Isobe: Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo. 57(1963). 5154.

5-19 S. Tille and R. Kelly: Br. J. Appl. Phys. 146(1963), 717.
5-20 V.P. Yulyutin and M. Maurakh: Izvest. Akad. Nauk. (USSS) 4(1956), 129.
5-21 V.P. Eljutin and M.A. Maurakh: Izv. A.N., O.T.N. (USSR) 4 (1956), 29.
5-22 A.D. Agaev, V.I. Kostikov, and V.N. Bobkovskii: Izv. Akad. Nauk. SSSR Met. 3 (1980), 43.
5-23 V.P. Eljutin and M.A. Maurakh and I. A. Penkov: Izv. Vzu. Chem. Met., (1965),128.
5-24 P. F. Paradis and W. K. Rhim: J. Mat. Res. 14(9) (1999), 3713.
5-25 D. W. Bonnell: Ph. D. Thesis, Rice University, (1972).
5-26 R. Shunk and M. Burr: Trans. AIME 55(1962), 786.
5-27 M.G. Frohberg, M. Roesner-Kuhn, and G. Kuppermann: in Int. Workshop on Nucleation and Thermophys. Props. of Undercooled Melts, Phyzikzentrum Bad Honnef, March 4-6, (1998).
5-28 V.P. Eljutin, M.A. Maurakh, and V.D. Turov: Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Chem. Met. (USSR) 8(1965), 110.
5-29 P. F. Paradis, T. Ishikawa and S. Yoda: J. of Mat. Sci. 36(2001), 1.
5-30 J. W. Shaner G. P. Gathers and C. Minichino: High Temp. High Pressures, 8(1976), 425.
5-31 Yu. N. Ivaschenko, and P.C. Marchennuk: Teplov. Vys. Temp. (USSR) 11(1973), 1285.
5-32 A. E. Sheindlin, B. YA. Berezin and V. YA. Chekhovskoi: High Temp. High Pressures, 4(1972), 611.
5-33 G. Betz and M. G. Frohberg: Z. Metallkd. 71 (1980), 451.
5-34 X. Pakarev: Izv. Vys. Uch. Sav. Tsvetn. Met. (USSR) 6(1963), 111.
5-35 J. A. Treverton and J. L. Margrave: Proc. 5th Symp. Thermophys. Prop. (1970), 489.
5-36 Yu. Ivashchenko, *et al.*, : Zavod. Lab. (USSR) 39, 1(1973) ,42.
5-37 V. I. Arkhipkin, *et al.*: in Fiz. Khim. Granits Razdela Kontaktiryuschikh Faz., Naukova Dumka-Kiev, USSR, V.N.

Eremenko, editor, (1976), 74.
5-38 H.Sasaki, E.Tokizaki, K.Terashima and S.Kimura: Jpn.J.Appl.Phys., Vol.33(1994), 3803.
5-39 H.Sasaki, Y.Anzai, X.Huang, K.Terashima and S.Kimura: Jpn.J.Appl.Phys., Vol.34(1995), 414.
5-40 H.Sasaki, E.Tokizaki, X.Huang, K.Terashima: Jpn.J.Appl.Phys., Vol.34(1995), 3432.

６．　液体論に基づく熱物性値相関の考察

本章では、自由電子を考慮した剛体球モデルを用いて高融点金属の物性値間の相関を考察する。量子力学を基礎とする物性物理学においては、物質の巨視的（マクロ）な物性は原子の微視的な振る舞いの結果として説明される。よって、液体状態の微視的な構造や相互作用を記述するパラメータが決まれば、適切なモデル計算によりあらゆる物性値がユニークに決定される（Fig.6.1-1)。

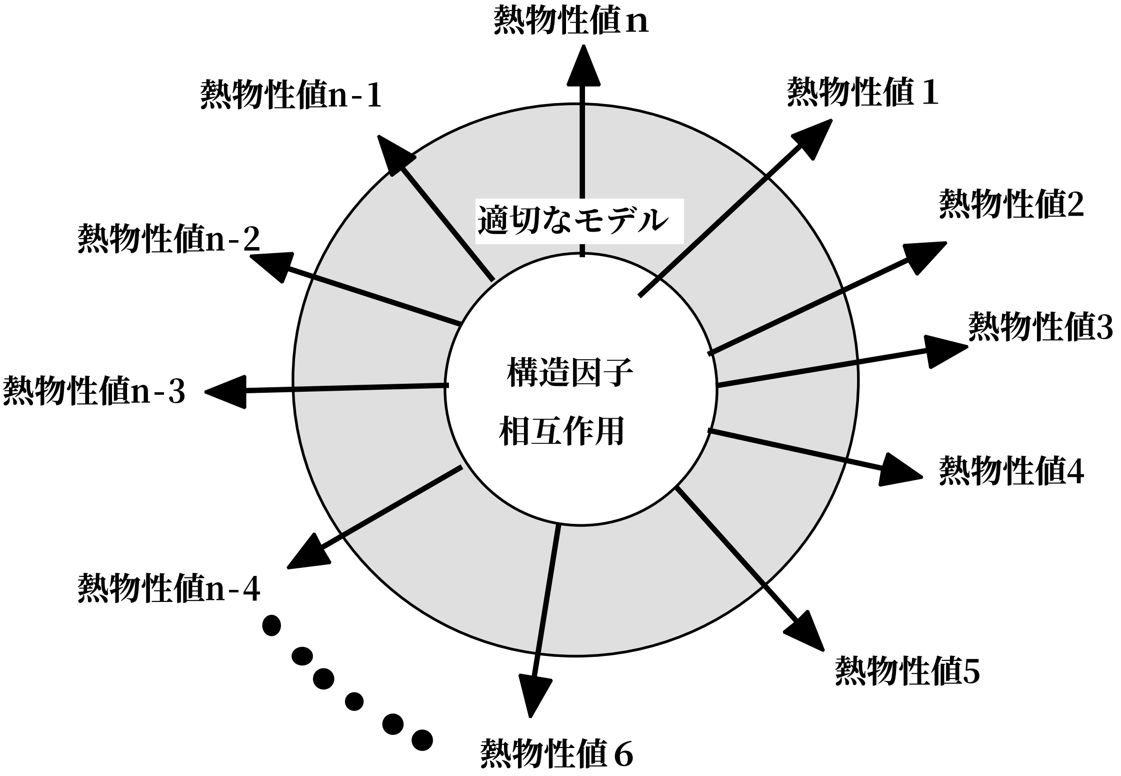


Fig.6.1-1　適切なモデルにより、全ての熱物性値はミクロな構造因子及び相互作用を決めることにより一意に決めることができる

固体状態は原子間の結合力が強く、原子が規則的に配列してほとんど動かない状態である。また、気体状態は原子間の相互作用が極めて少なく、原子が自由に飛び回る状態である。これら固体及び気体は量子力学では取り扱いが容易であり、量子力学から導かれる物性予測も実測値と良い一致を見せている。

一方、液体状態は固体と気体の中間にあり、原子間の相互作用（構造）と原子の運動の両方が存在するより複雑な系である。液体金属は自由電子の存在の下、イオン化した原子間にクーロン力が働く更に複雑な系である。これに加えて遷移金属ではｄ電子とｓ電子の混成を考慮しなければならない。

こうした理由により、物性物理学においては液体金属は最も取り扱いが困難

な領域の一つとなっている。また、低融点金属（アルカリ金属等）以外は実測データの信頼性が乏しいことも、理論の検証を困難にしている。本研究では、５種類の高融点金属について信頼性の高い物性値が得られており、液体論との比較検討が可能である。

高融点金属の液体構造を記述する適切なモデルの必要条件としては

・自由電子の寄与（更にｄ電子）を考慮する

ことが挙げられる。この条件を満たすモデルとして、Itami らの自由電子を考慮した剛体球モデル[6-1,2]及び一成分プラズマ（OCP: One Component Plasma）モデルがある。本研究では、自由電子を考慮した剛体球モデルを用い、モデルによる計算値と実測値の比較を行う。

６．１　自由電子を考慮した剛体球モデル

（１）モデルの基礎

このモデルでは、自由電子を体積中に一様に分布するガスとみなし、その中にイオン化した剛体球が埋め込めれている状態を考える。剛体球モデルでは、原子（イオン）間のポテンシャルφ(r)を

$$\phi(r) = \infty \qquad \text{for} \quad r > \sigma$$

$$\phi(r) = 0 \qquad \text{for} \quad r < \sigma \qquad （６－１）$$

で表す。σは剛体球直径である。剛体球モデルで構造を記述する主な因子は（６－２）式で表される充填率ξである。

$$\xi = \left(\frac{\sigma}{2a}\right)^3 \qquad （６－２）$$

ここで a は Wigner-Seitz 半径であり、数密度ｎ（体積Ｖ中の原子数をＮとして n=N/V）を用いて（６－３）式で表される。

$$a = \left[\frac{3}{4\pi n}\right]^{1/3} \qquad （６－３）$$

充填率は通常Ｘ線回折実験で得られた２体分布関数等から得ることができる。

液体金属のヘルムホルツ自由エネルギーＦは、（６－４）式で表される。

$$F = F_{R(HS)} + U_g \qquad （６－４）$$

ここで、F_Rは、液体 Ar など自由電子が存在しない液体における自由エネルギーであり、自由電子の効果は含まれていない。一方、U_g は剛体球を一様な電子ガス中に埋め込まれたイオンとして取り扱う場合の、電子ガスからのエネル

ギー寄与であり、液体金属を取り扱う際に必要な項である。

F_Rは、質量Mの原子N個が温度T、体積Vを気体状態で占める時のヘルムホルツ自由エネルギーF_{gas}と原子の秩序化による差分ΔF_{pack}との和である。

$$F_R = F_{gas} + \Delta F_{pack} \qquad (6-5)$$

F_{gas}およびΔF_{pack}はそれぞれ以下の式により求められる。

$$F_{gas} = -Nk_BT\ln\left\{\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi Mk_BT}{h^2}\right)^{3/2}\right\} - Nk_BT \qquad (6-6)$$

$$\Delta F_{pack(HS)} = Nk_BT\left\{\frac{3-2\xi}{(1-\xi)^2} - 3\right\} \qquad (6-7)$$

（６－４）式の U_g は一様な自由電子ガスからの寄与を考慮した原子１個あたりの平均凝集エネルギーの和であり、

$$\frac{U_{g(HS)}}{N} = u_{eg} - \frac{1.8Z^2}{a} + \frac{B_{HS}}{a^6} - \frac{1}{6}\pi^2 k_B{}^2 T^2 v_a N(E_F) \qquad (6-8)^*$$

と表される。ここでv_aは原子１個あたりの体積であり、

$$v_a = \frac{4\pi a^3}{3} \qquad (6-9)$$

で表される。Zはイオンの価数である。

（６－８）式の第１項は自由電子ガスのエネルギー、第２項は静電力によるエネルギーである。第４項は温度Tにおけるフェルミ面のぼやけを考慮した項であり、遷移金属においてはｄ電子の状態密度$N(E_F)$が大きいため、この項の効果が重要となる。第３項はその他のｄ電子の寄与を表す項であり、ｓｄ混成軌道の寄与が主である。固体の遷移金属におけるｓ電子とｄ電子の混成エネルギーは格子定数の６乗に反比例する[6-3]。本モデルでは、液体状態の混成エネルギーも固体同様の傾向を持つと仮定して B_{HS}/a^6 と表現している[6-1]。B_{HS}は後述の（６－１２）式から算出可能である。以上のことから遷移金属においては第３項と第４項の寄与が重要となる。

自由電子のエネルギーを表す（６－８）式の第１項u_gは（６－１０）式で表される。

$$u_{eg} = \frac{2.21Z^{\frac{5}{3}}}{a^2} - \frac{0.916Z^{\frac{4}{3}}}{a} + Z\left(0.031\ln\frac{a}{Z^{\frac{1}{3}}} - 0.115\right) \qquad (6-10)^*$$

---

* この印のついた式または項は原子単位系を使用している。原子単位系における長さの単位は5.29×10^{-11}m、エネルギーは2.19×10^{-18}Jである。

本式の各項はそれぞれ自由電子の運動・交換・相関エネルギーを表している。

剛体球モデルでは Carnahan-Starling の関係式[6-4]により圧力は

$$P_R = nk_B T \frac{1+\xi+\xi^2-\xi^3}{(1-\xi)^3} \qquad (6-11)$$

で表される。また、通常の圧力では液体の圧力Pは非常に小さいため、

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = P_R - \left(\frac{\partial U_g}{\partial V}\right)_T \approx 0 \qquad (6-12)$$

が成立する。

（2）剛体球モデルにおける液体金属の物性値

液体金属の各々の物性は以下の式より与えられる。

エントロピー

液体金属のエントロピーSは、

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \qquad (6-13)$$

から、以下の通り表現される。

$$\frac{S_{HS}}{Nk_B} = \ln\left\{\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right\} + \frac{5}{2} + \frac{\pi^2}{3} k_B T v_a N(E_F) + \frac{\xi(3\xi-4)}{(1-\xi)^2} \qquad (6-14)$$

比熱及び等温圧縮率

定積比熱 C_V および等温圧縮率 χ_T はそれぞれ（6－15）及び（6－16）式で表される。

$$\frac{C_{v(HS)}}{Nk_B} = \frac{3}{2} - \frac{2(2-\xi)}{(1-\xi)^3} T \left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_V + \frac{1}{3}\pi^2 k_B T v_a N(E_F) \qquad (6-15)$$

$$\frac{1}{\chi_{T(HS)}} = \frac{Nk_B T}{V} \frac{2\xi(4-\xi)+(1-\xi)^4}{(1-\xi)^4} + v_a \left(\frac{\partial^2 U_{g(HS)}/N}{\partial v_a^2}\right)_T^{*} \qquad (6-16)$$

定圧比熱は、熱力学的関係式

$$C_p = C_v + \frac{\beta^2 VT}{\chi_T} \qquad (6-17)$$

から、定積比熱 C_V、体積V、温度T、体積膨張率βおよび等温圧縮率 χ_T から計算できる。

粘性係数

液体の粘性係数は剛体球モデルによる拡散係数 D_{HS} と Stokes の式より以下

のとおり表記される。

$$\eta_{HS} = \frac{k_B T}{2\pi\sigma D_{HS}} \qquad (6-18)$$

$$D_{HS} = \left(\frac{\pi D_0}{6\xi}\right)\left(1 - \frac{6\xi}{1.09\pi}\right)\left[1 + \left(\frac{6\xi}{\pi}\right)^2 \left\{0.4 - 0.83\left(\frac{6\xi}{\pi}\right)^2\right\}\right] \qquad (6-19)$$

$$D_0 = \frac{3\sigma}{8}\left(\frac{k_B T}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (6-20)$$

<u>**表面張力**</u>

Bhatia と March による表面層における密度揺動と表面張力の研究結果[6-5]より、

$$\gamma \quad \chi_T \quad L_C \qquad (6-21)$$

と表される。ここで、L_c は表面での密度勾配によって決まる表面層の厚さである。これに剛体球モデルの等温圧縮率の表現を採用すると、

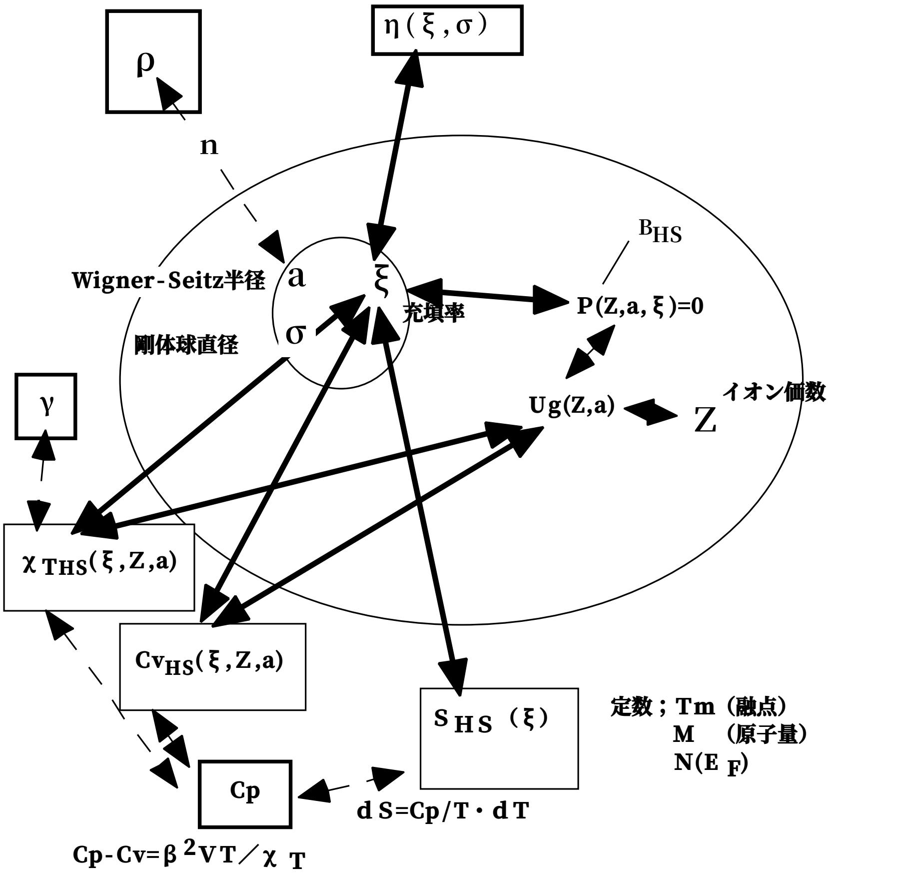
$$\gamma = L_c \left[\frac{N k_B T}{V} \frac{2\xi(4-\xi) + (1-\xi)^4}{(1-\xi)^4} + v_a \left(\frac{\partial^2 U_{g(HS)}/N}{\partial v_a^2}\right)_T^{*}\right] \qquad (6-22)$$

となる。L_c は多くの金属で 2.0×10^{-11}m となる。

６．２　高融点金属の熱物性データとの比較

６．１に示した剛体球モデルの式を用いて、５章の測定結果との比較を行う。（６－１）から（６－２１）式まで多くの式を使用するため、Fig.6.2-1 に剛体球モデルに使用する構造因子と熱物性値の関係を整理した結果を示す。温度Ｔにおいて、熱物性値は充填率ξと剛体球直径σ及びイオンの価数Ｚ（U_g の項から）の関数となる。剛体球直径σは充填率ξと Wigner-Seitz 半径ａの関数であるから、結局熱物性値はＺ，ａ及びξで決定されることとなる。更に（６－１１）及び（６－１２）式よりＰ（Ｚ、ａ、ξ）=0 の関係があるため、未知の係数である B_{HS} を決めた後は、２個の独立変数により Fig.6.2-1 の全ての熱物性値が計算できる。

本研究では、温度変化によってイオンの価数は変わらないものとしてＺを定数として取り扱う。そして、密度の実測値から最後の変数ａを決めることにより、全ての熱物性値を計算する。



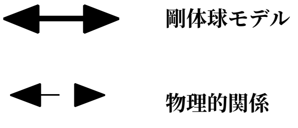


Fig.6.2-1　自由電子を考慮した剛体球モデルにおける熱物性値と構造因子との関係

（1）融点でのモデル計算

B_{HS} を決定するため、融点における剛体球計算を実施した。この際、ａは密度の実測値から求め、融点における充填率ξは多くの液体金属のＸ線回折実験の結果を良好に再現する 0.46 を採用した。

Ｚの値は、ＯＣＰモデルを利用して決定した*。ＯＣＰモデルにおいては、ＺはプラズマパラメータΓの関数で表される。このΓは充填率同様にＸ線回折実験のデータを基にして決定される。残念ながら本研究の対象である高融点金属融体のＸ線構造解析データはほとんどないため、Khanna らの３ｄ遷移金属のΓの値[6-6]から、同族元素は同一の値を持つとの前提をおいてΓを設定した。

そして、（６－１２）式を用いてＰ（Ｚ、ａ、ξ）=０となるように B_{HS} を決定した。

これらの値から、等温圧縮率 χ_T、定積比熱 C_v、定圧比熱 C_p、エントロピーＳ、粘性係数 η_m 及び表面張力 γ_m を計算した。その際、（６－１４）及び（６－１５）式で必要となる $N(E_F)$ は、Verma らのｄ電子のバンド幅Wの情報[6-7]を基に、

$$N(E_F) = \frac{10}{Wv_a} \qquad (6-23)$$

から計算した。

また、剛体球モデルにおける Cv_{HS} の計算に必要な $(\partial\xi/\partial T)_v$ は熱力学関係、

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\chi_T} \qquad (6-24)$$

と（６－１１）式から求めた。ここでβは体積膨張率である。

Table6-1 に計算結果を示す。

---

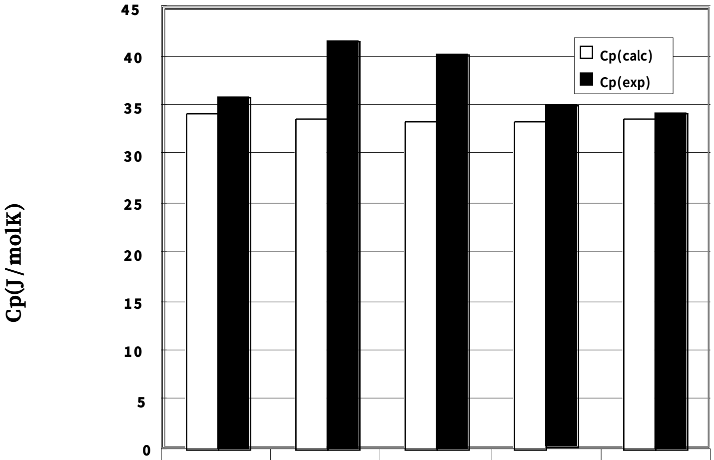
* ＯＣＰモデルの概要は Appendix-D 参照のこと。

Table6-1　剛体球モデルでの融点での計算結果

	Ti	Zr	Nb	Mo	Hf
a_m (A.U.)	3.133	3.402	3.182	3.046	3.433
ξ_m	0.460	0.460	0.460	0.460	0.460
Γ	110	110	110	120	110
W(eV)	6.55	8.45	9.84	10.15	8.6
Z_m	1.456	1.588	1.743	1.8303	1.7299
σ_m(×10^{-10}m)	2.559	2.814	2.599	2.502	2.804
B_{HS}	84.2	168.5	130.4	113.8	209.1
χ_{THS}(×$10^{-11}$$m^2$/N)	1.22	1.38	0.92	0.73	1.21
Cv_{HS} (J/molK)	29.4	29.6	24.4	15.6	27.1
Cp_{HS} (J/molK)	34.2	33.8	33.4	33.6	33.8
Cp(exp.) (J/molK)	35.9	41.7	40.3	34.9	34.3
S_{HS}(J/molK)	88.5	99.2	101.75	101.9	110.9
S(exp) (J/molK)＊	99.1	110.6	108.45	107.5	122.4
η_{mHS}(×10^{-3}Pa•s)	3.0	3.6	4.7	5.4	5.4
η_m(exp) (×10^{-3}Pa•s)	4.4	4.7	4.5	6.0	5.2
γ_{mHS}(×10^{-3}N/m)	1634	1445	2177	2743	1646
γ_m(exp) (×10^{-3}N/m)	1557	1500	1937	2262	1614

*S(exp)は Barin ら[6-8]による。

定圧比熱 C_p の計算値（Fig.6.2-2）は、Zr と Nb が若干実測値より低いが、その他は良く一致している。



	Ti	Zr	Nb	Mo	Hf
Cp(calc)	34.2375	33.8244	33.3994	33.5642	33.8
Cp(exp)	35.9	41.7	40.3	34.9	34.3

Fig.6.2-2　剛体球モデルによる融点での定圧比熱の計算結果と実測値の比較

エントロピーは計算値が 10%程度文献値より低い。しかしながら、固体においても高融点金属の融点近傍の熱物性測定は困難であり、エントロピーの実測値には 10%程度誤差があると考えられ、計算値と文献値は良く一致していると言える。

粘性係数についても、Nb、Hf は計算値と実測値がほとんど一致している。Zr、Mo は 20%程度の差であり、Ti を除く５元素中４元素で良い結果が得られている。

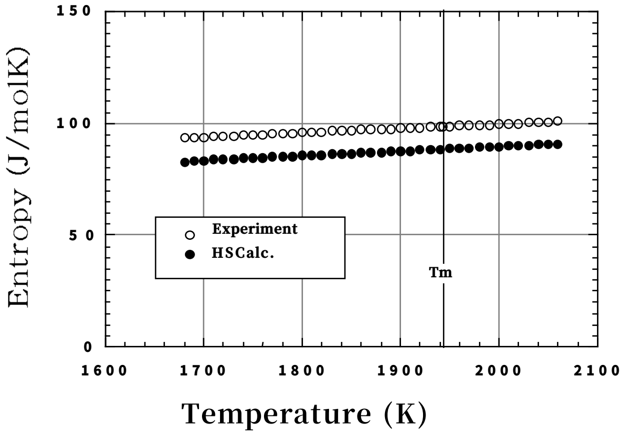
表面張力に関しても、良い一致が見られている。計算値と実測値の差は Hf で 2%以下、Ti、Zr で５%以下、Nb では 12%である。Mo は 20%程度差があるが、表面厚さ Lc に一定の近似値（2.0×10^{-11}m）を用いたことを考慮すると両者の一致は良好である。

（２）温度依存性の計算

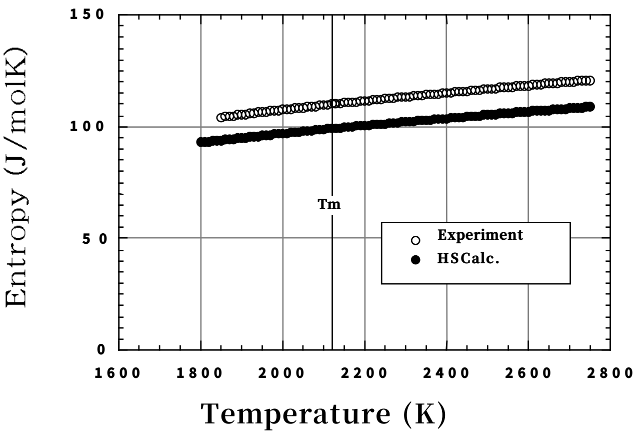
次に各物性値の融点以外の温度でのモデル計算を以下の通り行い、温度依存性を計算した。a(T)は密度の温度依存性の実測値を用いて求め、B_{HS} と Z は温度依存性がないものとして融点での値をそのまま用いた。充填率 ξ(T)は（６－１１）及び（６－１２）式から決定し、６．１の数式を用いて各物性値を計算した。

Fig.6.2-3 にエントロピーの温度依存性に関する計算結果と実測の Cp から計算されるエントロピー S(exp)との比較を示す。全ての高融点金属において、実測値と計算値の温度依存性はほとんど一致している。

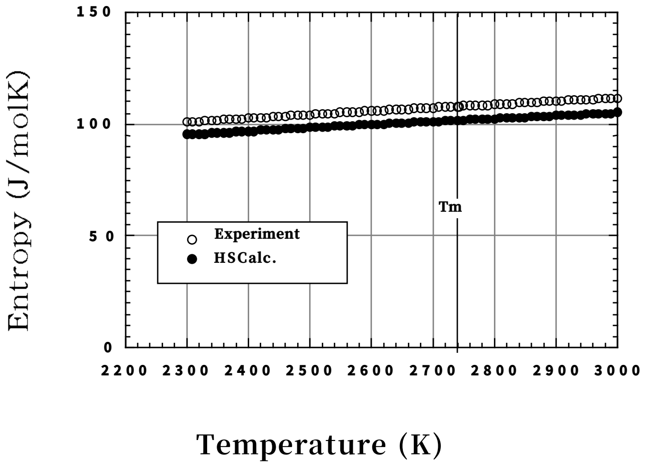
Fig.6.2-4 に粘性係数の温度依存性の計算結果と実測値との比較を示す。Ti は差が大きいが、Zr、Nb、Hf において実験結果と非常に良い一致を見せている。Fig.6.2-5 に表面張力に関する温度依存性比較を示す。実測データの少ない Mo を除いて実測と計算の一致は非常に良い。



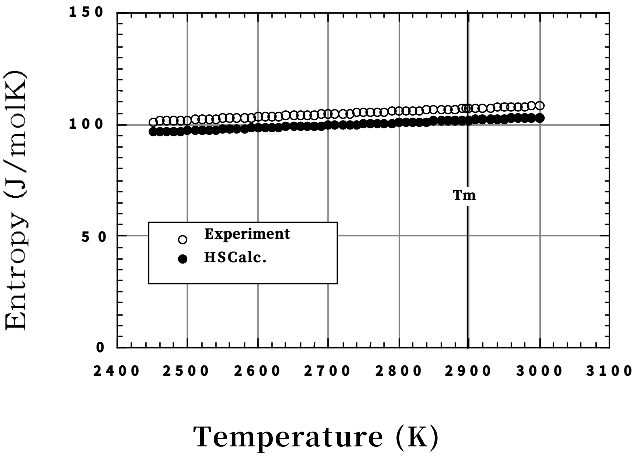
(a)Ti



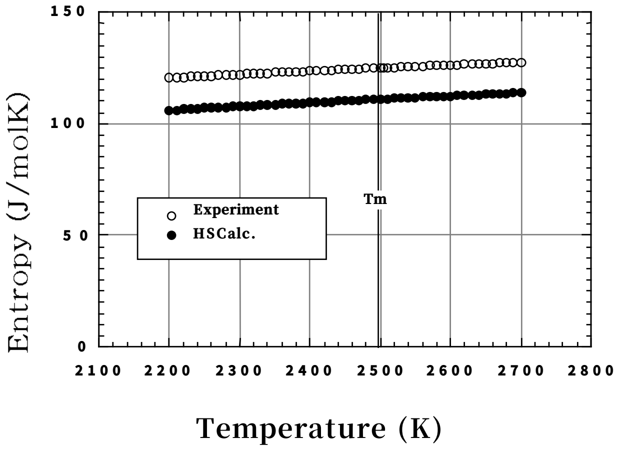
(b)Zr



(c)Nb



(d)Mo



(e)Hf

Fig.6.2-3　剛体球モデル計算と実測値との比較（エントロピー）

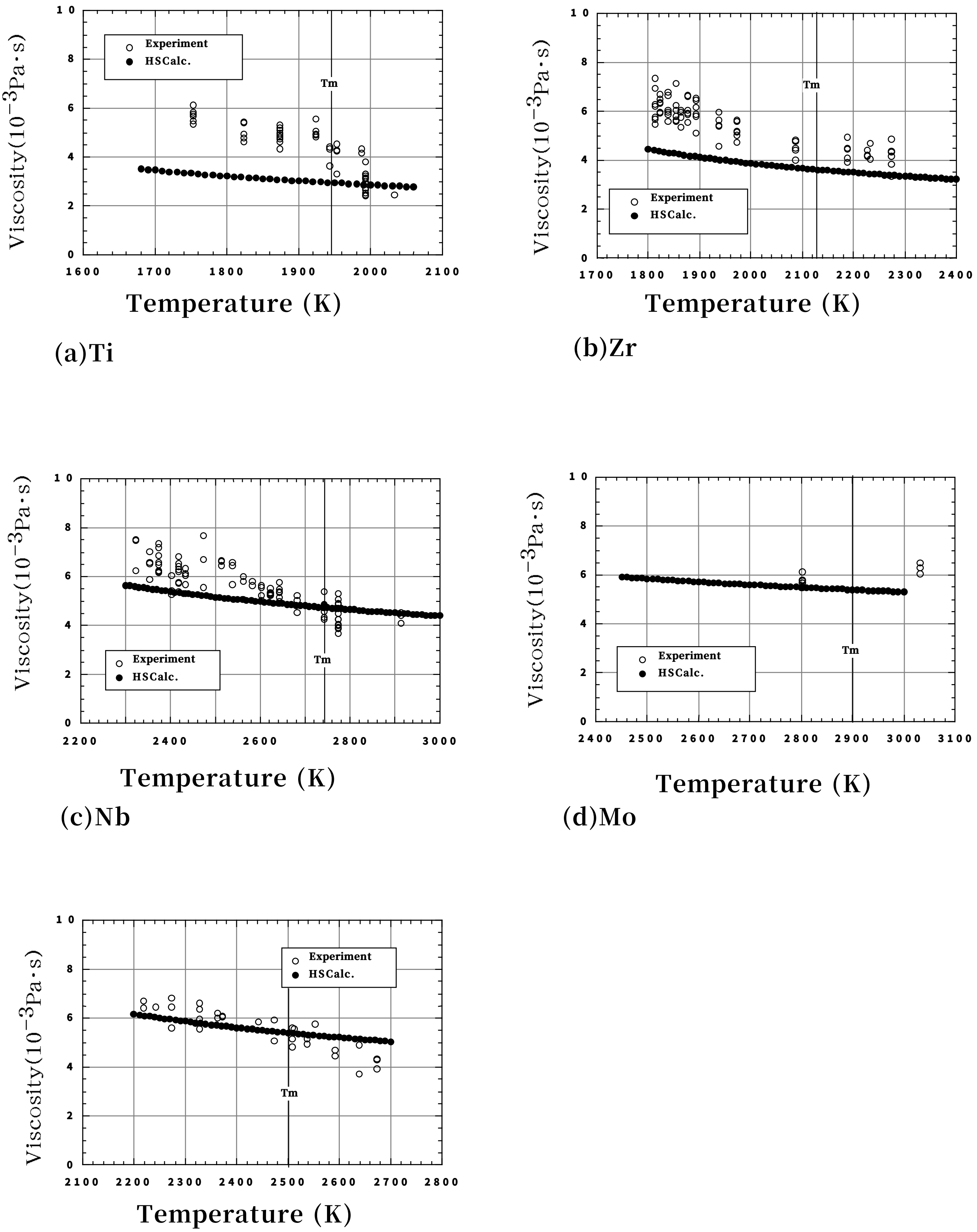
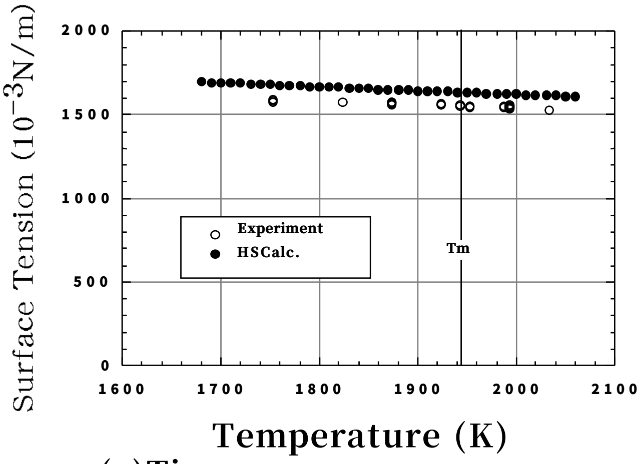
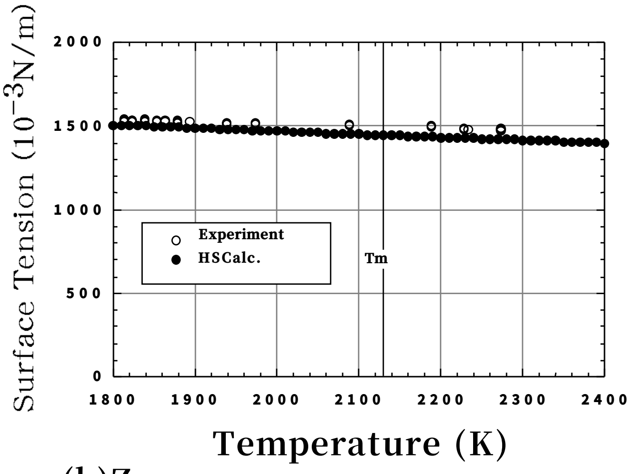


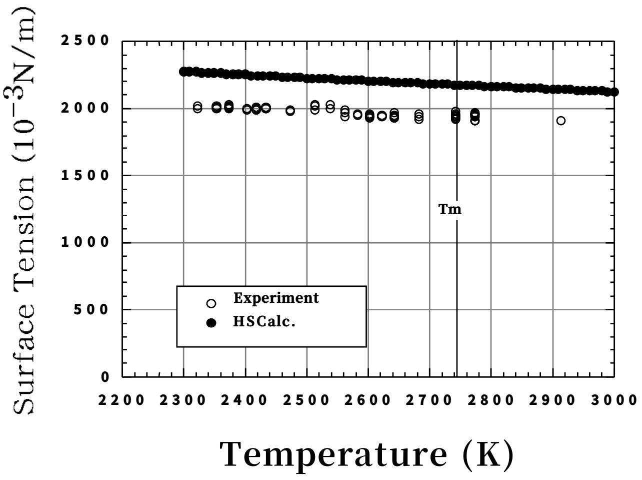
Fig.6.2-4　剛体球モデル計算と実測値との比較（粘性係数）



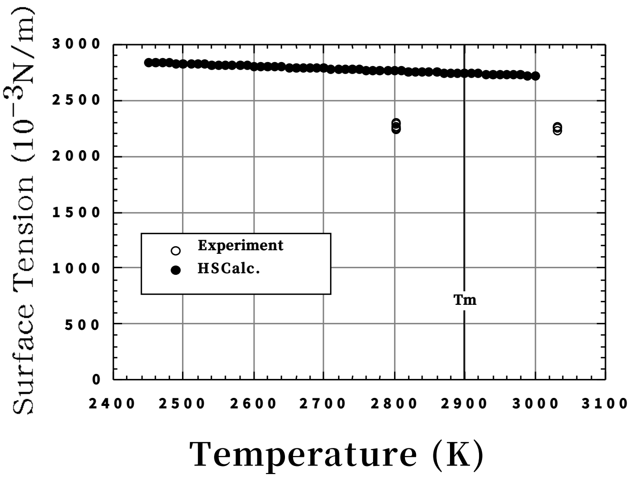
(a)Ti



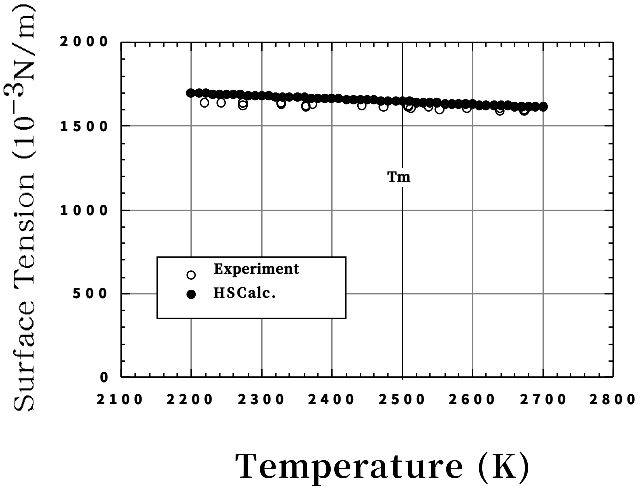
(b)Zr



(c)Nb



(d)Mo



(e)Hf

Fig.6.2-5　剛体球モデル計算と実測値との比較（表面張力）

６．３　考察

（１）液体構造と熱物性値の相関

以上の結果から、自由電子を考慮した剛体球モデルを用いて本研究で測定した高融点金属の物性値（密度、定圧比熱、表面張力及び粘性係数）が全て良好に再現できた。

これまで、個々の物性値についてモデル計算を行い実測値との比較を論じた研究は多い。しかし多数の熱物性値、特に熱力学的性質と原子輸送的性質を同時に再現するような構造モデル計算を実施した例はほとんど存在していない。特に、定めた構造因子（Z、a 及びξ）に各物性値に応じた修正を加えることなく、計算結果が全ての熱物性において実測値と良好に一致したことは、微視的な原子間の構造・相互作用が巨視的な熱物性を規定すると言う量子力学の考え方の妥当性を実証するものである。

今回の理論値と実験値との過冷却状態まで含めた広い温度範囲での良好な一致は、「モデルがｄ電子を含む高温の融体の本質的な特徴を良く表していること」及び「無容器測定により従来より遙かに信頼性が高い実験値が本研究であられていること」の両者が相まって得られた成果であると考えられる。従来、理論計算の比較に耐える高温熱物性データが存在していなかったことを考えると、これは従来の熱物性測定法における容器からの汚染が測定結果に与える影響の大きさを示すものでもあり、無容器法による熱物性測定の有効性を如実に示すものである。

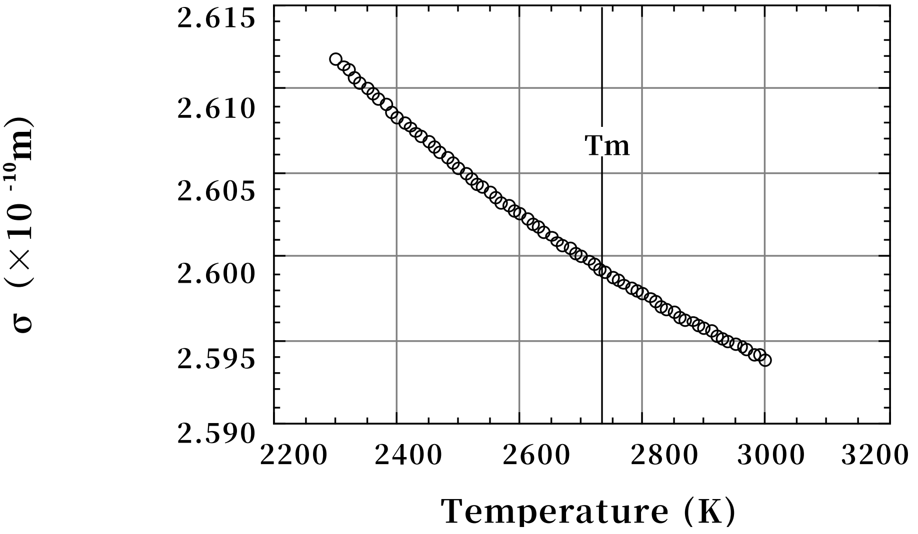
（２）過冷却状態における熱物性値

自由電子を考慮した剛体球モデルを用いた計算においても、過冷却状態における物性値に特異現象は発見されなかった。Fig.6.3-1 に Nb の構造因子ξ及びσの温度変化を示す。いずれの構造因子も融点以上の温度から過冷却状態まで連続的に値が変化しており、急激な変化は見られない。

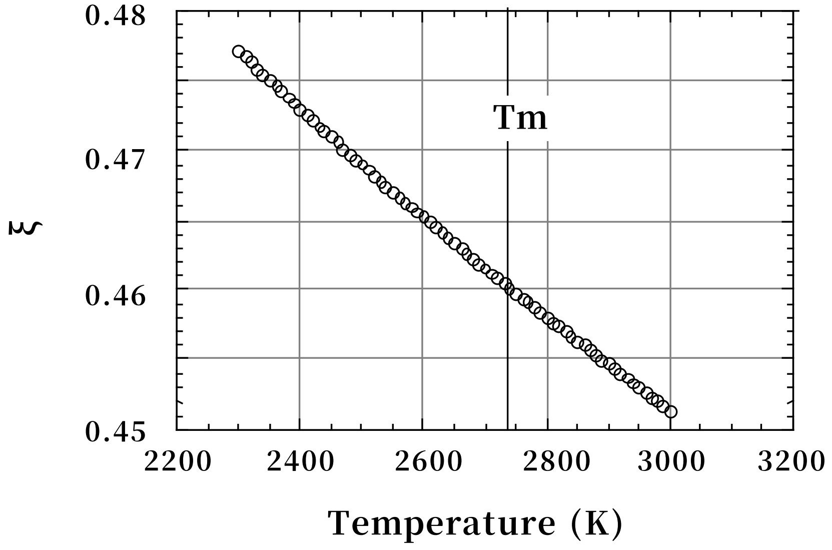
本研究における実測及び自由電子を考慮した剛体球モデル計算に結果から判断される結果は、

- 液体状態の構造やその温度変化は融点以上の温度から過冷却状態に亘って連続していて、融点で特異な変化は起こさない
- 熱物性値は微視的な液体構造を反映したものであるから、熱物性値も液体構造同様、融点以上の温度から過冷却状態に亘って連続的に変化する

である。



(a)　剛体球直径の温度依存性



(b)　充填率の温度依存性

Fig.6.3-1　剛体球モデルにおける構造因子（剛体球直径充填率）の温度変化

融点近傍の物性を測定する場合、凝固の問題を常に意識する必要がある。容器を用いた従来の方法では、容器からの核発生により融点で凝固が開始する。ここで温度計測に誤差があれば融点以上の測定温度でも凝固が開始し、結果として物性に特異な変化が見られる場合があるが、この物性は正しい液体状態の物性ではない。

無容器法では、容器からの核発生が排除されるため、以下の古典核形成理論

から融点ではほとんど凝固が起こらないことが判る。

無容器法においては容器からの不均一核発生が起こらないため、凝固の開始は均一核発生の理論に従って臨界核の発生が起点となる。臨界核は密度の揺らぎによって生じる原子が局所的に密集した集団（クラスター）のうち、その半径が一定値（臨界半径）以上のものである。臨界核の発生は、原子がより密な状態の方が起こりやすいと考えられるため、充填率が高いほど臨界核は発生しやすい。臨界核の発生確率は充填率に依存する訳である。Fig.6.3-1 に示すとおり、融点前後で充填率に急激な変化はなく、従って融点直下の温度での臨界核の発生確率は融点直上の温度での確率とほとんど変わらないこととなる。融点直上の温度で凝固が開始する確率は0であるから、無容器法において融点で凝固が開始する可能性は非常に低い。以上のことから、無容器法で測定した融点近傍の物性値は固体を含まない純粋な液体状態の値である。

本研究の測定において融点近傍において物性値に特異な変化は見らない。過去に報告されている融点近傍や過冷却状態での物性異常の現象は、Si 等従来の方法で観測が報告された [6-10,11,12]元素においても無容器法では確認されておらず[6-13,14]、ネットワーク形成型液体など特異な例を除いては容器からの凝固の影響であると推察される。少なくとも、本研究で取り扱った高融点金属に関しては、実測からもモデル計算からもこうした異常が起こらないことが確認された。

６．４　まとめ

本研究では、密度の実測値を既知として、自由電子を考慮した剛体球モデルにより高融点金属の表面張力、粘性係数、定圧比熱及びエントロピー計算し、Fig.6.2-1 に示す全て物性値が温度依存性を含めて実測値と良好に一致することを確認した。この結果は、量子力学に基づく液体構造モデルにより、熱物性値が決定されることを実証するものである。

液体の遷移金属はモデル化が非常に困難である。その原因は、d電子の影響を考慮した複雑なモデルをとなることの他、モデルを検証するための実測値に不確かさが大きく、信頼性に欠けることが挙げられる。本研究において、実測値とモデルによる計算値に良好な一致が得られたことは、本研究における実測データの信頼性の高さを示す事項である。更に今回測定された従来未開拓の過冷却液体の物性についても、今回のモデル計算では再現されており、十分信頼

性が高いと考えられる。これらのことは、高融点金属の熱物性測定において容器からの汚染を排除することの重要性を物語るものであり、無容器プロセッシングによる過冷却状態を含めた広い温度範囲の熱物性測定の有効性が確認されたこととなる。

参考文献

6-1 T. Itami: Condensed Matter disordered solids, S. K. Srivastava and N. H. March (eds.) 1995 World Scientific Pub., Chap.3.

6-2 T. Itami and M. Shimoji: J. Phys. F: Metal Phys. 14(1984), L15.

6-3 J. K. Norskov:Phys. Rev. B26(1982),2875.

6-4 N. F. Carnahan and K. E. Starling: J. Chem. Phys., 51(1969), 635.

6-5 A. B. Bhatia and N. H. March: J. Chem. Phys. 68(1999), 4651.

6-6 S. N. Khanna and F. Cyrot-Lackmann: Le Journal de Physique, 40(1979), L45.

6-7 C. M. Varma and A. J. Wilson: Phys. Rev. B22(1980), 3795.

6-8 I. Barin, O. Knacke and O. Kubaschewski: "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer-Varlag, (1973).

6-9 例えば藤野裕章、鈴木俊夫：日本マイクログラビティ応用学会誌 14(1997), 161.

6-10 H.Sasaki, E.Tokizaki, K.Terashima and S.Kimura: Jpn.J.Appl.Phys., Vol.33(1994), 3803.

6-11 H.Sasaki, Y.Anzai, X.Huang, K.Terashima and S.Kimura: Jpn.J.Appl.Phys., Vol.34(1995), 414.

6-12 H.Sasaki, E.Tokizaki, X.Huang, K.Terashima: Jpn.J.Appl.Phys., Vol.34(1995), 3432.

6-13 W. K. Rhim *et al.*: International J. of thermophysics vol. 18 No. 2 (1997), 459.

6-14 M.Langem, T.Hibiya, M. Eguchi and I. Egry: J. Crystal Growth 186(1998) ,550.

７．　高融点金属の物性値推定式の選定

本章では、５章で取得した高融点金属の物性データを基に、高融点金属の物性値の推定式を導出する。物性値の推定式は、必要とする物性値（一般にこれは測定が困難なもの）を他の物性値を用いて推算する手法であり、凝固や結晶成長のシミュレーションを行うに当たって工業的に広く用いられている。本研究により、半数の高融点金属の熱物性値が取得出来たが、Ta、W、Re と言った 3000℃近くの融点を持つ金属の物性値は未取得であり、これらの金属に対して物性値推定式が必要である。

物性値の推定式はアルカリ金属等の典型元素や鉄等の工業的利用の多い遷移金属のデータを基に決定されてきた。しかし、電子構造の異なる典型元素の結果を遷移金属に当てはめることの妥当性に疑問がある他、遷移金属のデータは試料と容器の反応の問題から信頼性に乏しく、定量的に物性間の相関を確認するのが困難である。

本研究では、高融点金属の物性を容器からの汚染のない状態で取得したため、遷移金属の物性推定式を決定するのに十分な信頼性を有している。更に本研究では各物性値を幅広い温度範囲で取得したため、物性値の温度係数に関する推定式の決定も可能である。

７．１　熱膨張率及び凝固潜熱

（１）密度と熱膨張率

密度ρとその温度依存性に関しては、Steinberg の経験則が知られている[7-1]。これは、固体について古くから知られている経験式

$$\beta_0 T_m \approx 0.06 \qquad (7-1)$$

（β_0は 293K における固体の熱膨張率）を液体金属に拡張することにより得られるもので、

$$\Lambda \approx K_1 \frac{\rho_{00}}{T_b} \qquad (7-2)$$

と表される。ここで T_bは沸点、Λ及びρ_{00}は

$$\Lambda \equiv -\frac{d\rho}{dT}$$
$$\rho_{00} \equiv \rho_m - \Lambda T_m \qquad (7-3)$$

で与えられる。ρ_{00}は、液体の密度の温度係数が温度によらずに一定と仮定し

て０Ｋまで外挿したときの仮想的な密度である。K_1 は比例定数であり、Steinberg はこれを多くの元素の相関(Fig.7.1-1)から-2.3×10^{-1} として、実測されていない高融点金属の密度の温度依存性を Table７-１ の通り予測している。

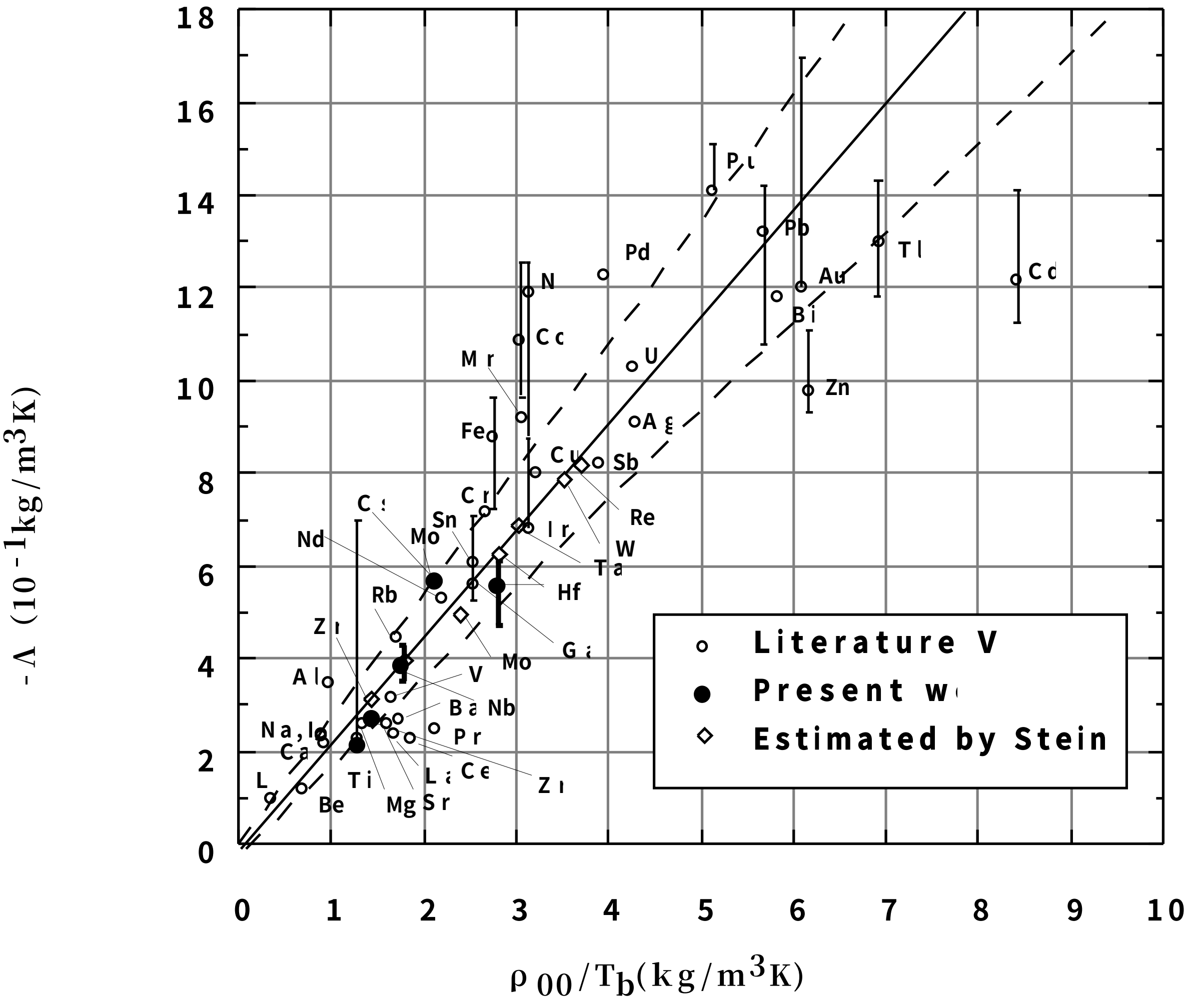


Fig.7.1-1 密度と密度温度係数との相関

Table7-1 高融点金属の密度の温度係数（予測値）

	Λ（予測値） kg/m³K	Λ(本研究の実測値) kg/m³K
Hf	-0.63	-0.54
Zr	-0.32	-0.27
Nb	-0.40	-0.39
Mo	-0.50	-0.59

＊本研究の結果に基づく推定値

Fig.7.1-1 及び Table7-1 に、Steinberg の予測値と本研究の実測値との対比を示す。

Fig.7.1-1 において実線は Steinberg の推定式を表し、破線は推定式から±20%の範囲を示す。本研究の実測値はこの±20%の範囲にあり、定性的には Steinberg の式に合うと言える。しかし、定量的には Hf および Zr の予測値は実測値より高く、Mo は実測値より低い。良く一致するのは Nb のみである。高融点金属の熱膨張率の推定にはより精度の高い推定式が必要である。

Fig.7.1-1 を遷移金属について詳細に見ると、一つの傾向が読みとれる。それは IV 族からX族にかけて、d電子の数の増加に伴って係数K_1が増加するものである。Table7-2 は、遷移元素について比例定数K_1の値をまとめたものである。表より、IV 族のK_1は 1.8〜2.0 程度と 2.3 より低く、VからX族に向かってK_1の値が増加する。Steinberg の 2.3 はV族の元素に最も近い。また、計測誤差等を考慮すると IV 族（Ti、Zr、Hf)、VI 族（Cr、Mo）は同族金属間で同じK_1の値を有すると考えられる。V族においてはV（バナジウム）と Nb の差が大きい。これはVの測定における容器からの汚染の影響と考えられる。

・ Steinberg の相関式においてKの値はd電子増加に伴って増加する

・ 同族元素は同程度のK_1の値を持つ

これらの傾向は本研究における 4d 及び 5d 元素（Zr、Nb、Mo 及び Hf）の密度計測によって初めて明らかとなったものである。

Table7-2　遷移元素におけるＫ　$_1$の実測値（太字は本研究の成果）

	3d	K_1 ($\times 10^{-1}$)	4d	K_1 ($\times 10^{-1}$)	5d	K_1 ($\times 10^{-1}$)
IV	Ti	-1.65	Zr	**-1.82**	Hf	**-2.02**
V	V	-1.95	Nb	**-2.20**	Ta	-2.20*
VI	Cr	-2.70	Mo	**-2.79**	W	-2.70*
VII	Mn	-3.00	Tc	-3.00*	Re	-3.00*
VIII	Fe	-3.20	Rh		Os	
IX	Co	-3.61	Ru		Ir	
X	Ni	-3.81	Pd	-3.12	Pt	-4.76

*は本研究の結果に基づく推定値

最終的に、高融点金属の熱膨張率β_mは、（7－2）及び（7－3）式及び$\beta = -\Lambda / \rho$を組み合わせて、

$$\beta_m = \frac{K_1}{T_b + K_1 T_m} \qquad (7-4)$$

K_1=-1.9×10^{-1} (IV 族)、-2.2×10^{-1} (V族)、-2.7×10^{-1} (VI 族)、-3.0×10^{-1}

（VII 族）で求められる。
Table7-3 に本研究の結果から Ta、W、Re の熱膨張率を計算した結果を示す。

Table7-3　高融点金属の熱膨張率の予測値

	T_m(K)	T_b(K)	ρ_m(kg/m3)	Λ（本研究）	Λ(Steinberg)	β_m
Ta	3123	5731	15000	-0.65	-0.69	4.36×10^{-5}
W	3655	5828	17500	-0.97	-0.79	5.57×10^{-5}
Re	3440	5896	18700	-1.16	-0.82	6.20×10^{-5}

（2）　凝固潜熱

凝固潜熱$\Delta_s^l H$と融点T_mの相関として Richard の経験則がある[7-2]。これは金属の融解におけるエントロピー変化$\Delta_s^l S_m$が平均して 8.8kJ/molK であることに基づき、

$$\Delta_s^l S_m = \frac{\Delta_s^l H}{T_m} \approx 8.8kJK^{-1}mol^{-1} \qquad (7-5)$$

で与えられる。Fig.7.1-2 に金属元素の融点と凝固潜熱の相関を示す。

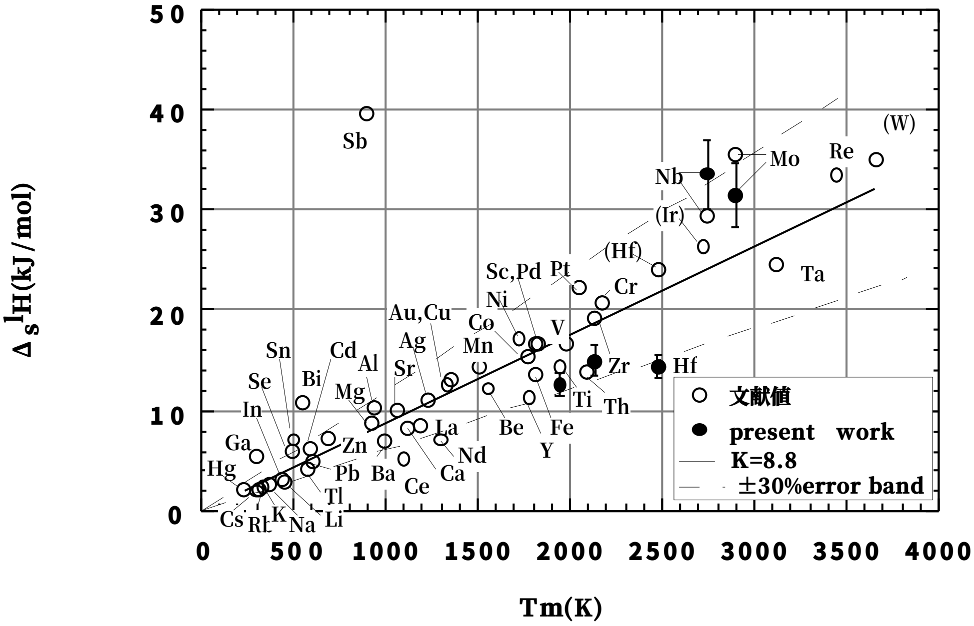


Fig.7.1-2　凝固潜熱と融点との相関

Fig.7.1-2 において破線は推定式±30%の範囲を示している。定性的には凝固潜熱と融点の相関が見受けられるが、Nb や Hf は推定式と 30%以上の差があり、定量的な推定に使用できるとは言い難い。7．1の Steinberg の関係式で

見られたような族毎の傾向も見られない。

Richard の経験則について定量的な判断が困難な原因は、４．２及び５．６で述べたとおり凝固潜熱測定において誤差が大きいことによる。凝固潜熱は、試料を急冷し復熱現象時の温度履歴から計算によって求めている。しかし、復熱時の急激な温度変化に放射温度計が追従しきれず、凝固潜熱計算上の大きな誤差要因となっている。

本研究の結果からは、高融点金属の凝固潜熱について Richard の式が定量的に使用可能かは残念ながら判断できない。

７．２　表面張力

（１）　融点における表面張力

融点の表面張力値は、高融点金属を含む多くの金属元素について取得され、いくつかの相関式が提示されている。このうち、最も相関の強い式として $T_mV_m^{2/3}$ との相関式がある。飯田らは原子を分割面の一方から他方へ動かすのに必要な仕事を近似的に求め、

$$\gamma_m = K_2 \frac{RT_m}{V_m^{2/3}} \qquad (7-6)$$

を導出した[7-3]。ここでRはガス定数である。同じ結果が Allen の実験[7-4]及び Schytil[7-5]からも指摘されている。Fig.7.2-1 にこの相関式と本研究の実測値を示す。

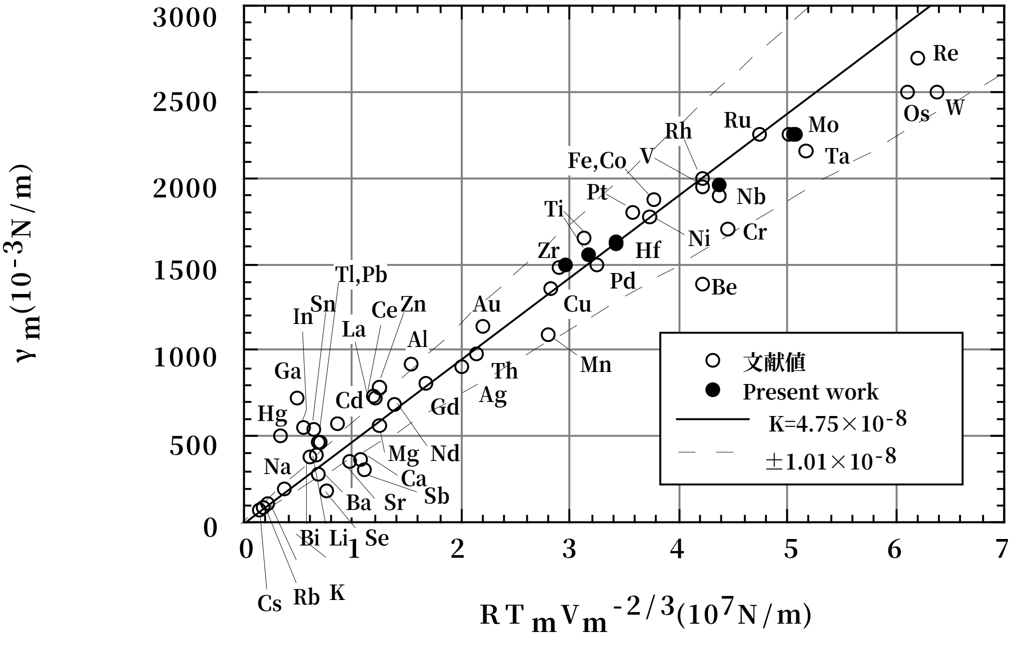


Fig.7.2-1　融点での表面張力と　$RT_mV^{-2/3}$ の相関

図より明らかに、本研究の実測値は（７－６）式の相関を追認している。

また、（７－６）式の相関は非常に強く、定量的にも使用できるものと判断される。Fig.7.2-1 より差異の大きい Ga、Hg、Sn 及び In を除外してK$_2$の値を計算すると 4.75（±1.01）×10^{-8} となる（±は標準偏差の幅)。遷移金属の族依存性はみられず、統一的にK$_2$=4.75 で精度の高い推定値が算出可能である。

以上より、高融点金属の融点での表面張力値は、

$$\gamma_m = 4.75 \times 10^{-8} \frac{RT_m}{V_m^{2/3}} \qquad （７－７）$$

で表されることが確認出来た。

（２）　表面張力の温度依存性

本研究では表面張力値を広い温度範囲で取得できたため表面張力の温度係数に関する相関式の検証が可能である。主な相関式としては、Allen の式[7-4]と笠間・飯田の式[7-6]がある。Allen の式は、臨界温度 T_c において表面張力が０になることを利用した Eotvos の経験式[7-7]

$$\gamma = \frac{\alpha}{V^{2/3}}\left(T_c - T\right) \qquad （７－８）$$

を温度で微分することによって得られるもので

$$\frac{d\gamma}{dT} = \frac{\gamma}{T_c - T}\left[\frac{2(Tc - T)}{3\rho}\frac{d\rho}{dT} - 1\right] \qquad （７－９）$$

と表わされる。ここでαは多くの液体について 2.1 程度の値をとる定数である。Eotvos の式は、臨界温度に向けて表面エネルギーが直線的に減少していくモデルであり、$V^{2/3}$ は温度による表面積の変化を補正するものと理解できる。（７－８）及び（７－９）を利用するには臨界温度 T_c の値を知る必要がある。T_c の推定は Grosse の推定値[7-8]や沸点との相関式（T_c=４T_b）等が用いられるが、ここに大きな誤差要因がある。

笠間・飯田の式は最隣接原子間にバネで近似できる引力が働き、表面張力はその力に反して原子を動かすのに必要な仕事の総和であるとしたものである。その導出過程は文献[7-6]に詳述されているが、ここではその結果のみを示すと、表面張力及びその温度係数は

$$\gamma = \frac{1}{2}\frac{\pi^2 C^2 \delta^2 T_m}{N_A M^{2/3}}\left(\frac{\rho}{\rho_m}\right)^{2/3}\left\{(\alpha+1)\rho^{1/3}-\rho_m^{1/3}\right\}^2$$

$$\frac{d\gamma}{dT} = -\frac{1}{3}\frac{\pi^2 C^2}{N_A}\frac{T_m \Lambda \delta^2}{M^{2/3}}\left\{2(\alpha+1)^2\rho^{1/3}\rho_m^{2/3}+\rho^{-1/3}-3(1+\alpha)\rho_m^{-1/3}\right\} \qquad (７－１０)$$

で表され（添字mは融点での値を表す)、融点においては

$$\frac{d\gamma}{dT} = -\frac{1}{3}\frac{\pi^2 C^2}{N_A}\frac{T_m \Lambda \delta^2}{M^{2/3}}\rho_m^{-1/3}\left(2\alpha^2+\alpha\right) \qquad (７－１１)$$

となる。ここで、N_A はアボガドロ数、ρ_mは融点における密度、πは円周率、Mは原子量、σは原子間距離である。C及びα、δは式の導出過程で入ってくる定数である。このうちC及びδは、バネ力を算出に由来する係数である。Cは Lindemann の融解理論[7-9]による融点での固体原子の振動数ν_mの算出式（(７－１２）式）の係数であり

$$\nu_m = C\sqrt{\frac{T_m}{MV^{2/3}}} \qquad (７－１２)$$

2.8×10^{12}〜3.1×10^{12} の値をとる。δは液体の振動数ν_lと固体の振動数ν_mとの比であり、融点における表面張力値から 0.5 程度の値とされている。一方、αはバネ力が及ぶ距離を規定する定数である。笠間らはこのαを臨界温度における表面張力が０となることと、Young らの臨界温度における原子容の理論的考察[7-10]及び剛体球モデルを組み合わせて考察し、0.45〜0.65 の値をとるとしている。笠間・飯田の式においてはこれらα、δおよびCの選択に任意性がある。

Table7-4 に Allen、笠間・飯田の予測値と本研究の実測値との比較を示す。

Table7-4　高融点金属の表面張力に対する予測値と実測値の比較

	Allen[7-4]	笠間・飯田[7-6]	本研究
Ti	-0.26	-0.24	-0.16
Zr	-0.20	-0.21	-0.11
Nb	-0.24	-0.25	-0.20
Hf	-0.21	-0.20	-0.10

Allen や笠間・飯田の予測値は本研究の実測値に比べて大きく、高融点金属の表面張力温度係数の推定にはこのまま使用できない。そこで、笠間・飯田の式と本研究の実測値を合わせて新たな推定式を導出する。

さて、笠間・飯田の式はC、α及びδとパラメータが多く、これらの値の取り方によって計算結果が大きく異なることが問題である。そこで（７－１０）

及び（７－１１）式から融点における表面張力γ_mを用いて整理すると、C及びδは消去でき、表面張力の温度係数はαのみの簡単な式となる。

$$\frac{d\gamma}{dT}=-\frac{2}{3}\frac{\Lambda\gamma_m}{\rho_m}\frac{2\alpha+1}{\alpha}=K_3\frac{\Lambda\gamma_m}{\rho_m}=K_3\gamma_m\beta_m \qquad (7-13)$$

ここで$\beta_m=-\Lambda/\rho_m$は熱膨張率である。（７－１３）式は表面張力温度係数と$\gamma_m\beta_m$との相関を示すものである。Fig.7.2-2 に各元素の$\gamma_m\beta_m$と表面張力温度係数をプロットした図を示す。

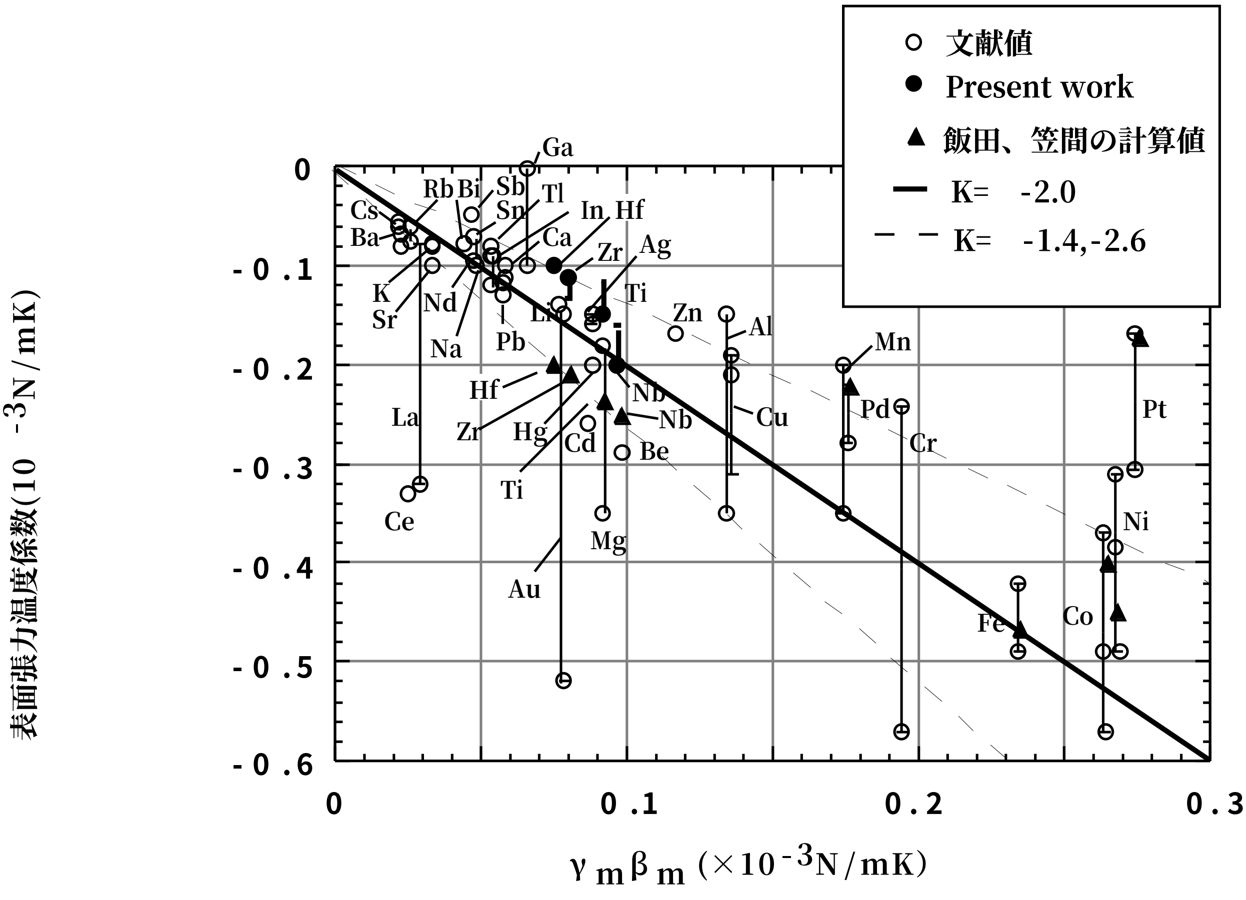


Fig.7.2-2　表面張力温度係数と$\gamma_m\beta_m$との相関

図より明らかに両者には強い相関が見られる。Fig.7.2-2 から、偏差の大きい Pt、Au、La、Ce 及び Ga を除いて統計処理すると比例係数K_3=2.0±0.6 となる（±の値は標準偏差の値)。

笠間・飯田の予測値は Fig.7.2-2 における▲の通りであり、Ti、Zr、Nb、Hf に関してはK_3=-2.6 とした場合に対応しているが、他の元素（Fe,Co 等）については異なるK_3の値を使用しており、K_3の選択に一貫性がない。これは、Fig.7.3-2 において横軸の値が大きい元素（Cu、Cr、Fe、Co、Ni など）に

おいて、実測値のばらつきが大きく、実測値を合理的に説明しようとするとαやδの値を調整せねばならず、その結果としてK_3の値が大きく異なってしまったものと考えられる。本研究で取得されたデータは温度依存性に関してばらつきが少なく、本データを通じて表面張力温度係数と$\gamma_m\beta_m$との相関が明らかとなった。

IV 族の元素（Ti、Zr、Hf）は K_3 値が-1.4 程度と低めであり、V族の Nb の K_3 値は-2.0 程度である。密度の温度係数に見られたような比例係数K_3の族依存性が表面張力に関しても存在するかもしれない。しかし、他の遷移金属のデータが乏しく、これを判断することはできない。従って、高融点金属の表面張力温度係数の推定式として K_3=-2.0 を用いた以下の式とする。

$$\frac{d\gamma}{dT} = -0.2\gamma_m\beta_m \qquad (7-14)$$

Table7-5 に（７－１４）式に基づいて、実測されていない高融点金属の表面張力温度係数の予測値を示す。なお、β_mの導出には７．１項の結果を利用した。

Table7-5　高融点金属の表面張力温度係数の予測値

元素	γ_m (10^{-3}N/m)	β_m (K^{-1})	本研究 *	Allen[7-4] *	笠間ら[7-6] *
Ta	2150	4.36×10^{-5}	-0.19	-0.25	-0.26
Mo	2250	6.59×10^{-5}	-0.29	-0.30	-0.31
W	2500	5.57×10^{-5}	-0.28	-0.29	-0.30
Re	2700	6.20×10^{-5}	-0.33	-0.34	-0.31

*:単位は 10^{-3}N/mK

７．３　粘性係数

（１）融点における粘性係数

Andrade は、融点近傍の溶融金属の粘度に対し、擬結晶理論に基づいた半理論式、すなわち融点での溶融金属の原子は固体状態と同じ配列で方向性のない無秩序な振動をし、粘度はこの原子振動の運動量の伝達によって生じるとした（７－１５）式を提示した[7-12]。

$$\eta_m \quad \frac{\nu_m M}{a} \qquad (7-15)$$

ここで a は格子定数、ν_mは融点での振動数である。Lindemann の融解の式（７－１２）を用いてν_mを置き換えると

$$\eta_m = K_4' \frac{(MT_m)^{1/2}}{V_m^{2/3}} = K_4 \rho_m^{2/3} T_m^{1/2} M^{-1/6} \qquad (7-16)$$

となる。本式は単純な金属、すなわち固体で面心立方格子・最密六方格子及び体心立方格子のように対称性の高い結晶構造を持ち原子間の結合様式に方向性がない金属については良く成立し、Bi、Sb、Ga のように固体で複雑な対称性の低い結晶構造を持つ金属には成り立たないといわれている[7-13]。

本研究で取り扱う高融点金属は、いずれも固体で対称性の高い結晶構造（体心立方）を持つため、Andrade の式が成り立つと考えられる。Fig.7.3-1 に Andrade の式と文献値及び実測値（±10%のエラーバー付き）との比較を示す。

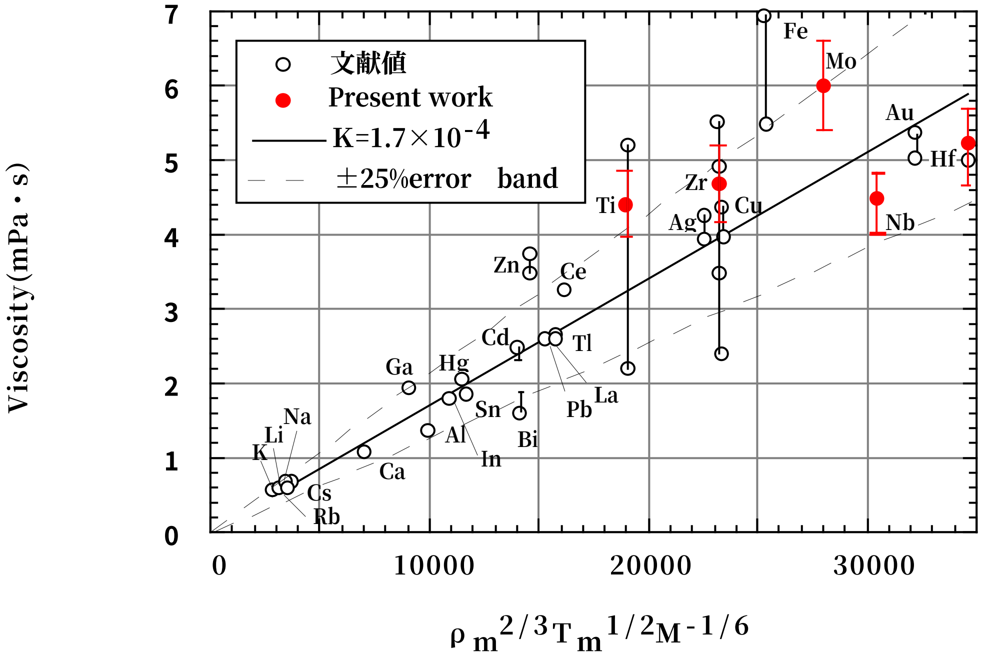


Fig.7.3-1　Andrade の式と粘性係数実測値の比較

高融点金属以外の文献値のデータを用いるとK_4の値は 1.7×10^{-4} である[7-14]。本研究の実測値はこの関係式から最大±25%の程度ばらついているが、実測値の±10%の誤差を考慮すると、Andrade の式と良い一致を示しているといえる。

10%程度存在する計測誤差の要因は液滴振動法における試料の位置変動である。今後試料位置制御を改善し、ばらつきを抑えることが必要である。（しかし、10%の誤差は Fig.1.1-5 に示した従来の計測法による Fe の粘性係数のばらつき（50%以上）と比較して格段の向上である。）

以上から、高融点金属の粘性係数の概算値を算出する式として Andrade の式に基づく以下の式が良いと結論づけられる。

$$\eta_m = 1.7 \times 10^{-4} \frac{\left(MT_m\right)^{1/2}}{V_m^{2/3}} \qquad （7－17）$$

（2）粘性係数の温度依存性

粘性係数の温度依存性は一般に（7－18）式のアーレニウス型式で表現される。

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{RT}\right) \qquad （7－18）$$

のアーレニウス型の式が得られる。ここでA，Bは係数、Rはガス定数である。平居は、種々の金属の粘性データから

$$A = \frac{1.7 \times 10^{-4} \rho^{2/3} T_m^{1/2} M^{-1/6}}{\exp\left(\frac{B}{RT_m}\right)} \qquad （7－19）$$

$$B = 2.65 T_m^{1.27}$$

を導出している[7-14]。Table7-6 及び Fig.7.3-2 に（7－19）式と本研究の実測値との比較を示す。

Table7-6　粘性係数の比較

		本研究（実測値）	(7-19)式
Ti	η_m(×10^{-3}Pa•s)	4.4	3.2
	A(×10^{-3}Pa•s)	0.033	0.274
	B(kJ/mol•K)	76.64	39.78
Zr	η_m(×10^{-3}Pa•s)	4.7	3.9
	A(×10^{-3}Pa•s)	0.763	0.316
	B(kJ/mol•K)	31.81	44.64
Nb	η_m(×10^{-3}Pa•s)	4.5	5.2
	A(×10^{-3}Pa•s)	0.553	0.347
	B(kJ/mol•K)	48.85	61.60
Mo	η_m(×10^{-3}Pa•s)	6.0	5.9
	A(×10^{-3}Pa•s)		0.379
	B(kJ/mol•K)		66.03
Hf	η_m(×10^{-3}Pa•s)	5.2	5.9
	A(×10^{-3}Pa•s)	0.495	0.421
	B(kJ/mol•K)	48.65	54.89

融点における粘性係数が Andrade の式と実測値で対応が良くないため、（７－１９）式をそのまま利用した場合、実測値との対応はそれほど良くない（Fig.7.3-2 の▲参照。）そこで温度依存性のみの比較を行うため、融点の値として実測値を用いた場合の計算結果を合わせて示す（図中の■）。この結果は実測値と良い一致を示しており、粘性係数の温度係数を決定するＢの値は

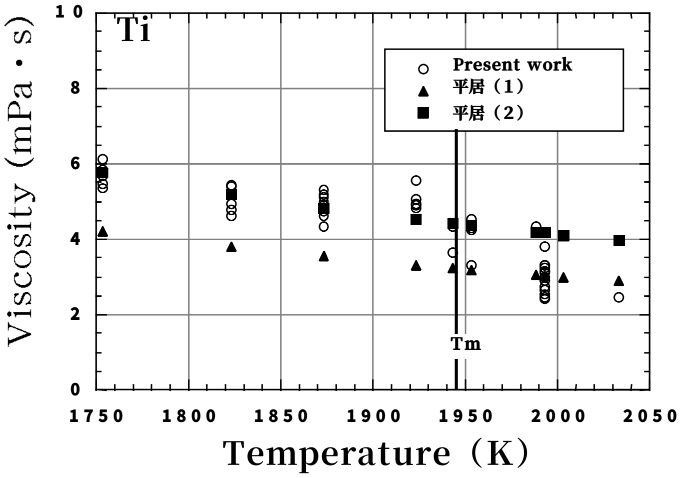
$$B = 2.65T_m^{1.27} \qquad (７－２０)$$

が高融点金属においても妥当であることが確認できた。

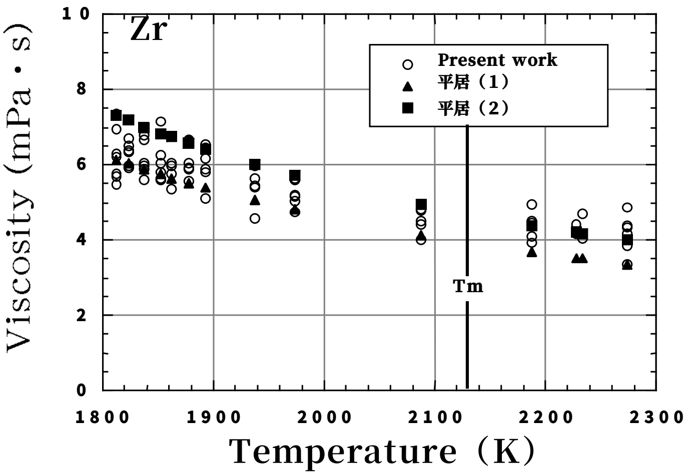
以上の結果に基づき、Ta、W、Re の融点での粘性係数及び粘性係数温度依存性のパラメータを求めた結果を Table7-7 に示す。

Table7-7　高融点金属の粘性係数予測値

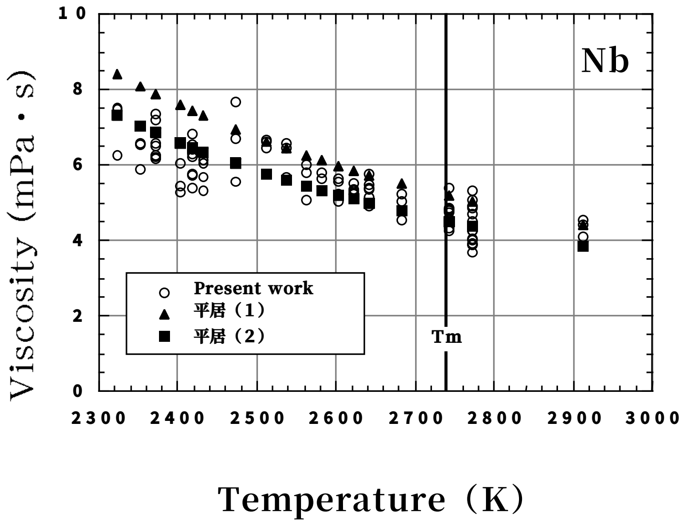
	η_m(×10^{-3}Pa•s)	A(×10^{-3}Pa•s)	B(kJ/mol•K)
Ta	7.7	0.467	72.7
W	9.2	0.495	88.7
Re	9.3	0.525	82.2



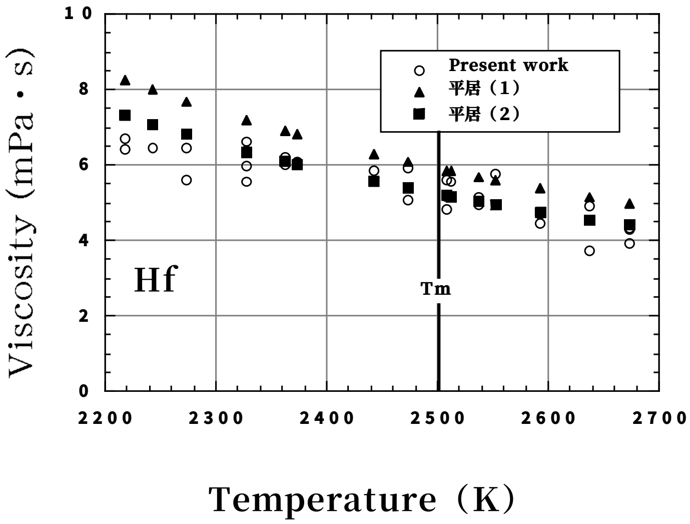
(a)Ti



(b)Zr



(c)Nb



(d)Hf

Fig.7.3-2　粘性係数実測値と平居の推定式との比較

７．４　表面張力と粘性係数との関係

融点における表面張力および粘性係数に関してそれぞれ（７－６）式および（７－１６）式が成り立つならば、両者から

$$\frac{\gamma_m}{\eta_m} = K_5\sqrt{\frac{T_m}{M}} \qquad （７－２１）$$

の関係が得られる。Fig.7.4-1 に金属元素の融点での γ_m/η_m と $(T_m/M)^{1/2}$ との関係を示す。粘性係数の測定のばらつきが大きいため定量的な評価は困難であるが、定性的には両者には相関がある。K_5 は（７－６）及び（７－１６）式から 2.8 が得られる。

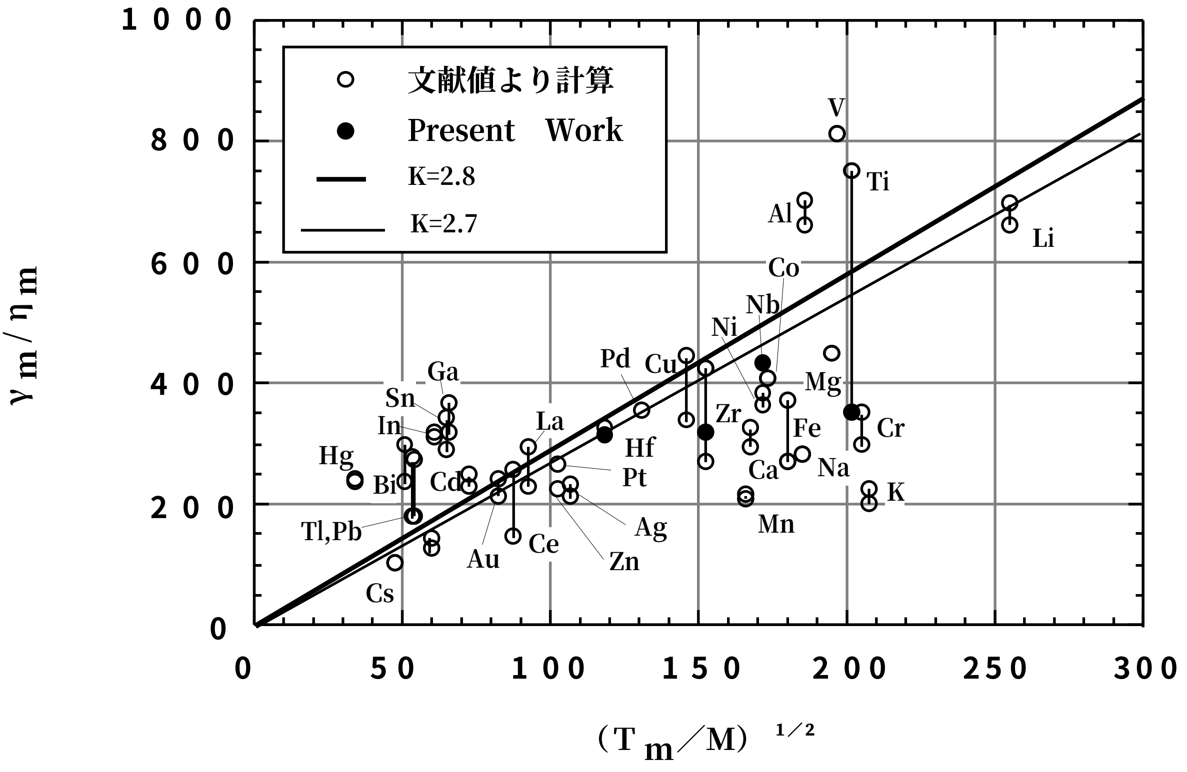


Fig.7.4-1　融点における表面張力／粘性係数と（Tm／M）$^{1/2}$の関係

一方、（７－２１）式と同様の式が二体ポテンシャル$\phi(r)$と二体分布関数 $g(r)$ からも得られている。すなわち、表面張力を計算する Fowler の式[7-15]

$$\gamma = \frac{\pi}{8}\rho_0^2\int_0^\infty \frac{d\phi(r)}{dr}g(r)r^4dr \qquad （７－２２）$$

及び粘性係数を計算する Born-Green の式[7-16]

$$\eta = \frac{2\pi}{15}\left(\frac{m}{k_BT}\right)^{1/2}\int_0^\infty \frac{d\phi(r)}{dr}g(r)r^4dr \qquad （７－２３）$$

を基にして得られる

$$\frac{\gamma}{\eta}=\frac{16}{15}\sqrt{\frac{k_B T}{m}}=\frac{16}{15}\sqrt{\frac{RT}{M}}=K_6\sqrt{\frac{T}{M}} \qquad (7-24)$$

である。(７－２４)式における係数K_6は 2.7 であり、(７－２１)式の係数 2.8 とほぼ一致している。

（７－２４）式は融点以外の温度においても表面張力と粘性係数に一定の関係が成立することを示唆している。これが正しければ、粘性係数の値は、表面張力値から算出可能となる。

本研究のデータを用いて(７－２４)式の妥当性を検討した結果を Fig.7.4-2 に示す。図から明らかに、(７－２４) 式は融点近傍以外では成立しない。

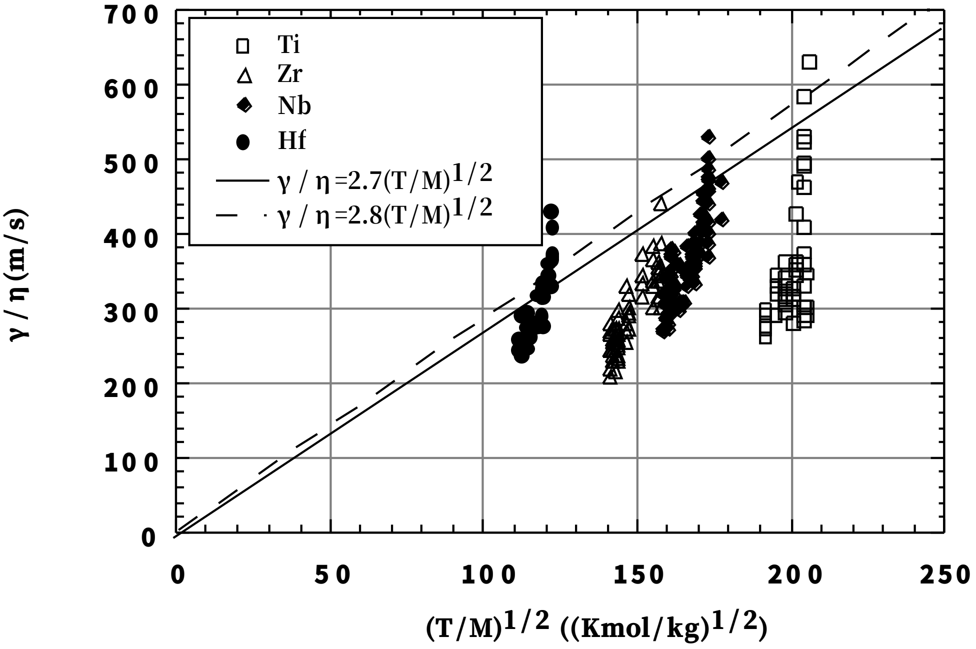


Fig.7.4-2　γ／ηと（T／M）$^{1/2}$の関係

４章でも述べたように電磁浮遊炉においては、浮遊に伴って試料内部に流れが誘起されることから粘性係数の測定が困難である。このため、Egry らは、(７－２４) 式を利用して電磁浮遊炉で測定可能な表面張力から粘性係数を求めることを提唱している[7-17]。しかし、本研究の結果からこの方法から得られる粘性係数の値は融点以外では正しくことが明らかとなった。

７．５　物性値推定式のまとめ

本研究で得られたデータに基づき、高融点金属の物性推定に利用可能な推定式を以下の通りである。本式は、試料の原子量、融点、沸点および融点での密度が既知であれば、すべて計算できるため、工業的に非常に有効であると考える。

・**<u>熱膨張率</u>**

$$\beta_m = \frac{K}{T_b + KT_m}$$

ここでK=-1.9×10^{-1}（IV 族）、-2.2×10^{-1}（V族）、-2.7×10^{-1}（VI 族）、-3.0×10^{-1}（VII 族）

・**<u>表面張力</u>**

$$\gamma_m = 4.75 \times 10^{-8} \frac{RT_m}{V_m^{2/3}}$$

・**<u>表面張力温度依存性</u>**

$$\frac{d\gamma}{dT} = -0.2\gamma_m \beta_m$$

・**<u>粘性係数</u>**

$$\eta_m = 1.7 \times 10^{-4} \frac{(MT_m)^{1/2}}{V_m^{2/3}}$$

・**<u>粘性係数温度依存性</u>**

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{RT}\right)$$

$$B = 2.65 T_m^{1.27}$$

Aは融点での粘性係数から求める。

参考文献

7-1 D. J. Steinberg: Metallurgical Transactions, 5(1974), 1341.
7-2 Takamichi Iida and Roderick I. L. Guthrie:The Physical Properties of liquid metals, Clarendon Press,(1988),10.
7-3 飯田孝道、笠間昭夫、三沢正勝、森田善一郎：日本金属学会誌 38(1974), 177.
7-4 B. C. Allen: Liquid Metals Chemistry and Physics, Ed. S. Z. Beer, Marcel Dekker, New York, 1972, chap. 4.
7-5 F. Schytil: Z. Naturforsch., 4(1949), 191.
7-6 笠間昭夫、飯田孝道、森田善一郎：日本金属学会誌 40(1976), 1030.
7-7 R. Eotvos: Wied. Ann., 27(1886), 456.
7-8 例えば D.A. Young and B. J. Alder: Phys. Rev., 3(1971), 364.
7-9 F. A. Lindemann: Phys. Z., 11(1910), 609.
7-10 D.A. Young and B. J. Alder: Phys. Rev., 145(1966), 83.
7-11 森田善一郎、飯田孝道、笠間昭夫：日本金属学会会報 15(1976), 743.
7-12 E. N. da C. Andrade: Phil. Mag. 17(1934), 497.
7-13 飯田孝道、森田善一郎：日本金属学会会報 19(1980), 655.
7-14 平居正純：鉄と鋼 78,3(1992), 399.
7-15 R. H. Fowler: Proc. Roy. Soc. London, A159(1937), 229.
7-16 M. Born and H. S. Green: Proc. Roy. Soc. London, A190(1947), 455.
7-17 I. Egry: Scripta metallurgica, 24(1992), 1349.

８．結論

本研究では、静電浮遊方式を高融点金属へ適用させるための技術的考察に基づき新たな実験装置（静電浮遊炉）の製作を行い、初めて2000℃を越える試料の安定浮遊に成功した。さらに、熱物性値測定法の高精度化／高温試料への適用へ向けた技術的改善を通じて、極めて活性であるため坩堝材との反応による汚染が顕著となり従来の方法では測定が困難な液体状態の高融点金属（Ti、Zr、Nb、Mo 及び Hf）について、過冷却状態を含む広い温度範囲で熱物性値（密度、比熱、凝固潜熱、表面張力及び粘性係数）の測定に成功した。測定された物性値は測定上のばらつきが少なく、さらに自由電子を考慮した剛体球液体構造モデルにより各種熱物性値が合理的に算出出来ることを示し、熱物性値が液体構造から説明可能であることを明らかとした。また、高融点金属の物性値間の相関を明らかにし、工業的に有用な熱物性値推定式を構築した。

第１章では、本研究の必要性及び目標設定について概説した。熱物性は凝固などの各種現象の理解に必要なデータである。高融点金属の熱物性値は、エネルギー効率の向上の観点から有望視されている超高温合金に対する加工プロセス（鋳造等）のシミュレーションによる効率化に不可欠な基礎データであるが、耐熱性及び耐反応性を満たす坩堝の選定が困難なことから測定例が従来極めて少ない。空間に溶融試料を浮遊させる無容器法によれば、坩堝材との反応や不純物の混入による汚染を排除でき、粘性係数など各種物性の高精度の測定が可能となる。また、静電浮遊法は他の浮遊法と比較して溶融試料におよぼす擾乱が少なく、高精度な熱物性測定に最適である。静電浮遊法は溶融試料位置に関して高速なアクティブ制御を必要とすること等多くの技術的課題があり、これまで実績が少ない。そこで本研究では、2000℃以上の高温で溶融試料を安定に浮遊させる技術を構築し、熱物性測定技術を確立して高融点金属の熱物性値の測定を行うと共に、液体構造モデルを通じた各種熱物性値の相関の理解及び高融点金属の熱物性値推定式の提示を目標とした。

第２章では、静電浮遊炉力の製作に当たり、高融点金属の各種熱物性を計測するために必要な機能について解析を行い、装置製作の前提を明らかにした。静電浮遊方式では、試料の帯電量及び印加可能な電圧の制限から、150mg 程度（試料直径 2mm）の試料が浮遊の限界であることが明らかとなり、この試料サイズに基づいて密度計測のための光学系の拡大率や液滴振動の周波数の設定を行った。また、静電浮遊法での熱物性測定には試料の安定浮遊が重要であり、空間位置変動が 500μm以下の安定性が必要であることを明らかにした。

第３章では、２章の機能要求を満たす静電浮遊炉の設計・製作結果について記述した。試料位置高速制御系の設計・プログラミング、装置の組立を行い、空間位置変動 100μm以下の試料位置安定性を達成した。

さらに温度上昇に伴う試料の電荷変化を補完する方法として「Hot Launch」を考案し、実験時間を大幅に短縮した。また、加熱レーザー光による試料位置変動の抑制法として複数レーザーによる均一加熱方式の採用を採用した。こうした改良により、2600℃以上の融点を持つ Mo まで熱物性取得が可能な安定度での浮遊溶融を達成した。

第４章では、精度向上のため従来の測定法を改良した。高融点溶融試料からの発光の影響を排除する方法として発光の波長と大幅に異なる紫外領域での観察方法を確立し、溶融試料の形状計測精度を向上し密度の計測精度を向上させた。

液滴振動による表面張力・粘性係数計測においては基本振動と並行して励起される異振動モードが精度低下の原因であることを明らかとし、溶融試料の回転制御によりこれを抑制した。また、回転が計測に与える影響を評価し、試料形状からの回転数の把握及び回転数による影響の補正を加えて表面張力および粘性係数の測定精度を向上した。

第５章では、Nb、Mo、Ti、Zr、Hf の高融点金属の熱物性測定を行い、従来の測定データとの比較を行った。Nb の粘性係数などは本研究以外に実測値がなく、本測定結果は重要である。

本研究では従来の方法では得られない過冷却温度域の物性値が実測された。全ての物性値は過冷却状態においても融点以上の値と連続性を持ち、融点における特異な変化は現れなかった。

第６章では、熱物性値は液体構造・原子間相互作用の結果であることから、原子間斥力が主体となる剛体球モデルに自由電子の寄与を考慮を加えた拡張モデルにより計算を行い実測値と比較した。その結果、このモデルと測定した熱物性値は良く一致し、これにより液体金属の熱物性値は原子の構造や相互作用に基づくことを確認した。これは本研究の測定データの精度の高さ故に可能であったと理解する。

このモデル計算においても、過冷却状態に向けて液体構造が連続的に変化することにより熱物性値も連続的に変化することを確認し、融点近傍における物性値の不連続等の特異な現象は起こらないことが確認された。この結果は無容器法により従来の方法では問題となる融点における凝固の影響を排除し、融点及

び過冷却状態でも純粋な液体状態での測定を可能としたためと理解する。

第７章では、工業的利用を目的として高融点金属の熱物性値推定式を導出した。これまでに提案されている推定式に本研究の実測値を当てはめ、推定式を考案・修正・改善を行った。さらにこの結果を利用してW、Ta、Re の熱物性値を予測した。

本研究の主な成果は以下の通りである。

- 静電浮遊炉の技術開発を行い、2000℃を越える高温試料の安定浮遊を達成した。
- 測定例が極めて少ない高融点試料（Ti、Zr、Nb、Mo、Hf）の熱物性値の高精度測定に成功した。
- 測定データはｄ電子の影響を考慮した剛体球モデルの計算結果と良く一致し、液体金属の熱物性値は原子の構造や相互作用に基づくことを確認した。
- 工業的に有用な「高融点金属の熱物性推定式」を実測値に基づき導出した。

Appendix - A　フルビッツ安定判別法による制御周期の決定

　フルビッツの安定判別は、フィードバック系の特性方程式

$$1+G(s)=0 \qquad (1)$$

をｓについて級数展開して得られる

$$a_0 s^4 + a_1 s^3 + a_2 s^2 + a_3 s + a_4 = 0 \qquad (2)$$

において、

・すべての係数の符号が同一

・以下の小行列式の値がすべて正

$$\begin{vmatrix} a1 & a3 \\ a0 & a2 \end{vmatrix} \quad \text{小行列（１）}$$

$$\begin{vmatrix} a1 & a3 & 0 \\ a0 & a2 & a4 \\ 0 & a1 & a3 \end{vmatrix} \quad \text{小行列（２）} \qquad (3)$$

である場合、系は安定とする判別法である。

　Fig.3.1-2 より離散値系の伝達関数Ｇ（ｚ）は、

$$G(z)=\left(k_p + k_i \frac{z}{z-1} + k_d \frac{z-1}{z}\right) \cdot \frac{Q}{2mL} \frac{(z+1)T^2}{(z-1)^2} \qquad (4)$$

となり、（１）の特性方程式は、

$$\begin{aligned} & A_0 z^4 + A_1 z^3 + A_2 Z^2 + A_3 z + A_4 = 0 \\ & A_0 = A, \\ & A_1 = -3A + k_p T^2 + k_d T^2 + k_i T^2, \\ & A_2 = 3A - K_d T^2 + k_i T^2, \\ & A_3 = -A - k_p T^2 - k_d T^2, \\ & A_4 = k_d T^2, \\ & A \equiv \frac{2mL}{Q} \end{aligned} \qquad (5)$$

となる。

$$z=\frac{s+1}{s-1} \qquad (6)$$

を代入して、ｚからｓへの変換を行うと（２）式の各係数は、

$$
\begin{aligned}
a_0 &= A_0 + A_1 + A_2 + A_3 + A_4, \\
a_1 &= 4A_0 + 2A_1 - 2A_3 - 4A_4, \\
a_2 &= 6A_0 - 2A_2 + 6A_4, \\
a_3 &= 4A_0 - 2A_1 + 2A_3 - 4A_4, \\
a_4 &= A_0 - A_1 + A_2 - A_3 + A_4
\end{aligned} \tag{7}
$$

で与えられる。

Table1 は m=36.4mg、L=10mm、Q=3.34×10^{-10}C、k_{pz}=3.0×10^{6}V/m、k_{iz}=1.23×10^{5}V/msec、k_{dz}=1.25×10^{4}Vsec/m とした時の a_0～a_4 の各係数および小行列式の制御周期による変化を示す

低周波においては、a_3 と小行列（2）が負であり、系は不安定である。他の係数はいずれの周波数でも正であり、小行列（1）も正であることから、これら２つの符号の正負で安定判別できることがわかる。表より明らかに、この場合には 100Hz 程度の制御周期が必要である。

Table2 には、Q=3.34×10^{-11}Cおよび 3.34×10^{-9}Cとした場合の a_3 と小行列（2）を示す。帯電量が増加すると安定に必要な制御周期が増加する。

3.34×10^{-9}Cの場合、300Hz 以上の制御周期が必要である。

Table - 1

パラメータ

m(kg)	3.36E-05	Kp	2.40E+06
L(m)	1.00E-02	Kd	1.25E+04
Q(C)	3.34E-10	Ki	1.23E+05

Freq (Hz)	a0	a1	a2	a3	a4	小行列(1)	小行列(2)
1	3.42E+02	1.20E+07	7.20E+07	-8.40E+07	1.61E+04	8.64E+14	-7.26E+22
2	8.54E+01	3.00E+06	1.80E+07	-2.10E+07	1.61E+04	5.40E+13	-1.13E+21
5	1.37E+01	4.80E+05	2.88E+06	-3.34E+06	1.61E+04	1.38E+12	-4.63E+18
10	3.42E+00	1.20E+05	7.20E+05	-8.24E+05	1.61E+04	8.64E+10	-7.14E+16
20	8.54E-01	3.00E+04	1.80E+05	-1.94E+05	1.61E+04	5.40E+09	-1.06E+15
50	1.37E-01	4.80E+03	2.88E+04	-1.75E+04	1.61E+04	1.38E+08	-2.79E+12
60	9.49E-02	3.33E+03	2.00E+04	-7.24E+03	1.61E+04	6.67E+07	-6.61E+11
70	6.97E-02	2.45E+03	1.47E+04	-1.05E+03	1.61E+04	3.60E+07	-1.34E+11
80	5.34E-02	1.88E+03	1.12E+04	2.97E+03	1.61E+04	2.11E+07	6.08E+09
90	4.22E-02	1.48E+03	8.89E+03	5.73E+03	1.61E+04	1.32E+07	4.01E+10
100	3.42E-02	1.20E+03	7.20E+03	7.70E+03	1.61E+04	8.64E+06	4.33E+10
110	2.82E-02	9.92E+02	5.95E+03	9.15E+03	1.61E+04	5.90E+06	3.82E+10
120	2.37E-02	8.33E+02	5.00E+03	1.03E+04	1.61E+04	4.17E+06	3.16E+10
130	2.02E-02	7.10E+02	4.26E+03	1.11E+04	1.61E+04	3.02E+06	2.55E+10
140	1.74E-02	6.12E+02	3.67E+03	1.18E+04	1.61E+04	2.25E+06	2.05E+10
150	1.52E-02	5.33E+02	3.20E+03	1.24E+04	1.61E+04	1.71E+06	1.65E+10
160	1.33E-02	4.69E+02	2.81E+03	1.28E+04	1.61E+04	1.32E+06	1.34E+10
170	1.18E-02	4.15E+02	2.49E+03	1.32E+04	1.61E+04	1.03E+06	1.09E+10
180	1.05E-02	3.70E+02	2.22E+03	1.35E+04	1.61E+04	8.23E+05	8.90E+09
190	9.46E-03	3.32E+02	1.99E+03	1.38E+04	1.61E+04	6.63E+05	7.35E+09
200	8.54E-03	3.00E+02	1.80E+03	1.40E+04	1.61E+04	5.40E+05	6.11E+09
250	5.47E-03	1.92E+02	1.15E+03	1.48E+04	1.61E+04	2.21E+05	2.67E+09
300	3.80E-03	1.33E+02	8.00E+02	1.52E+04	1.61E+04	1.07E+05	1.33E+09
350	2.79E-03	9.80E+01	5.88E+02	1.54E+04	1.61E+04	5.75E+04	7.32E+08
400	2.14E-03	7.50E+01	4.50E+02	1.56E+04	1.61E+04	3.37E+04	4.34E+08
450	1.69E-03	5.93E+01	3.56E+02	1.57E+04	1.61E+04	2.10E+04	2.73E+08
500	1.37E-03	4.80E+01	2.88E+02	1.58E+04	1.61E+04	1.38E+04	1.80E+08
720	6.59E-04	2.31E+01	1.39E+02	1.59E+04	1.61E+04	3.20E+03	4.24E+07
1000	3.42E-04	1.20E+01	7.20E+01	1.60E+04	1.61E+04	8.59E+02	1.14E+07

Table-2

m(Kg)	3.36E-05	Kp	2.40E+06
L(m)	1.00E-02	Kd	1.25E+04
		Ki	1.23E+05

	Q=3.34E-11		Q=3.34e-10	
Freq(Hz)	a3	小行列(2)	a3	小行列(2)
1	-8.38E+07	-7.25E+22	-8.40E+07	-7.26E+22
2	-2.08E+07	-1.13E+21	-2.10E+07	-1.13E+21
5	-3.20E+06	-4.46E+18	-3.36E+06	-4.64E+18
10	-6.79E+05	-6.10E+16	-8.38E+05	-7.25E+16
20	-4.90E+04	-4.10E+14	-2.08E+05	-1.13E+15
50	1.27E+05	1.39E+13	-3.20E+04	-4.46E+12
60	1.38E+05	7.38E+12	-2.17E+04	-1.47E+12
70	1.44E+05	4.21E+12	-1.55E+04	-5.69E+11
80	1.48E+05	2.55E+12	-1.15E+04	-2.49E+11
90	1.51E+05	1.63E+12	-8.76E+03	-1.19E+11
100	1.53E+05	1.09E+12	-6.79E+03	-6.10E+10
110	1.54E+05	7.50E+11	-5.33E+03	-3.31E+10
120	1.55E+05	5.34E+11	-4.22E+03	-1.87E+10
130	1.56E+05	3.90E+11	-3.36E+03	-1.10E+10
140	1.57E+05	2.92E+11	-2.68E+03	-6.62E+09
150	1.57E+05	2.22E+11	-2.12E+03	-4.08E+09
160	1.58E+05	1.72E+11	-1.67E+03	-2.56E+09
170	1.58E+05	1.35E+11	-1.30E+03	-1.62E+09
180	1.58E+05	1.08E+11	-9.83E+02	-1.03E+09
190	1.59E+05	8.71E+10	-7.17E+02	-6.53E+08
200	1.59E+05	7.11E+10	-4.90E+02	-4.10E+08
250	1.60E+05	2.92E+10	2.66E+02	-5.97E+05
300	1.60E+05	1.41E+10	6.76E+02	4.35E+07
350	1.60E+05	7.61E+09	9.24E+02	3.77E+07
400	1.60E+05	4.45E+09	1.08E+03	2.75E+07
450	1.61E+05	2.77E+09	1.19E+03	1.95E+07
500	1.61E+05	1.81E+09	1.27E+03	1.39E+07
720	1.61E+05	4.14E+08	1.45E+03	3.79E+06
1000	1.61E+05	1.07E+08	1.53E+03	1.09E+06

Appendix - B　画像解析ソフトウェアの詳細

フローチャートを Fig.B-1 に示す。

（1）エッジの抽出

コンピュータ上での画像処理の最初のステップは、Fig.B-2(a)ような試料の拡大画像から輪郭（エッジ）を抽出する作業である。画像は、横（ｘ）６４０画素、縦（ｙ）４８０画素であり、静電浮遊炉との座標関係は Fig.B-2(a)のとおりである。

まず、適当に定めた画像上の試料中心から等角度（４００等分）に放射状に線を引き、その線に沿って、線上の画素の輝度を調べる。輝度変化（輝度の勾配）が最大の画素をエッジとする（Fig.B-2(b)）。これを放射状の各線について実施する。こうして得られたエッジ画素のｘ座標及びｙ座標の平均値を暫定的な試料中心座標（x_0, y_0）とした。

（2）Legendre 多項式へのフィッティング

得られたエッジ座標を（B－1）式に最小二乗法によりフィッティングする。

$$R(\theta) = \sum_{n=0}^{5} c_n P_n^0(\cos\theta) \qquad \text{（B－1）}$$

ここでP_n（cosθ）は Legendre 多項式、c_0～c_5はその係数である。

フィッティングのため、以下の極座標変換を行い、R（θ）関数を作成する。

$$R_i = \sqrt{(x_i - x_o)^2 + (y_i - y_o)^2} \qquad \text{（B－2）}$$

$$\theta_i = \tan^{-1}\left(\frac{x_i - x_o}{y_i - y_o}\right)$$

最小二乗法では以下の誤差が最小となるように係数c_0～c_5を決定する。

$$F(x_0, y_0, c_0, \ldots, c_5) = \sum_{i=1}^{400}\left[R_i - R(\theta_i)\right]^2 \qquad \text{（B－3）}$$

この誤差関数Ｆは Legendre 関数の係数だけでなく、中心座標（x_0, y_0）の関数でもある。よって、x_0及びy_0を変化させて、上述のフィッティングを行い、最小二乗誤差が最小となる（x_0, y_0）を決定する必要がある。Fig.B-3に疑似データ（点（305、235）を中心とした半径 80 の円）について、ｘ座標を変化させた時の誤差関数Ｆとの関係を示す。図からわかるように、Ｆはｘ座標の真の中心値を軸として放物線上に変化する。Ｙ座標に関しても同様である。これを利用して中心座標の探索を以下の手順で行う。

1)　中心座標をｘ軸方向にずらしてフィッティングを行う。y_0は固定して、

$x_0 \pm \Delta x$、$x_0 \pm 2\Delta x$、・・・を中心とした座標を用いて誤差関数Fを計算する。

2) 1)で得たF（x）を二次関数にフィッティングし、F（x）が最小となるxを求め、新しい中心座標候補とする。

3) 1)、2)と同様の操作をx座標を固定してy座標について行う。

4) 1)～3)を数回繰り返す。

このようにして中心座標（x_0、y_0）と係数c_0～c_5を決定する。

（3）ノイズの除去

画像上のノイズは、エッジ抽出上の誤差となる。誤差の大きなデータはフィッティングに大きな影響を与えるので、ノイズの評価および除去を行う。フィッティングにより得られた中心座標および Legendre 係数を用いて各エッジ抽出点における誤差率e_i

$$e_i = \frac{R_i - R(\theta_i)}{R(\theta_i)} \qquad \text{（B−4）}$$

を求める。誤差率e_iが許容範囲外の場合、その点は以後の解析から除外する(Fig.B-2(c))。ノイズ除去されたデータを基に、再度フィッティングを行い、中心座標と Legendre 係数を求める。

（4）エッジ抽出における初期位置の影響の除去

最初に行ったエッジ抽出における仮中心座標が本来の中心座標とずれる場合、抽出されるエッジに偏りが生じる (Fig.B-2(d))。この影響を最小にするため、上記フィッティング作業を通じて得られた中心座標（x_0、y_0）を基準点として再度エッジ抽出／フィッティングの作業を繰り返す。

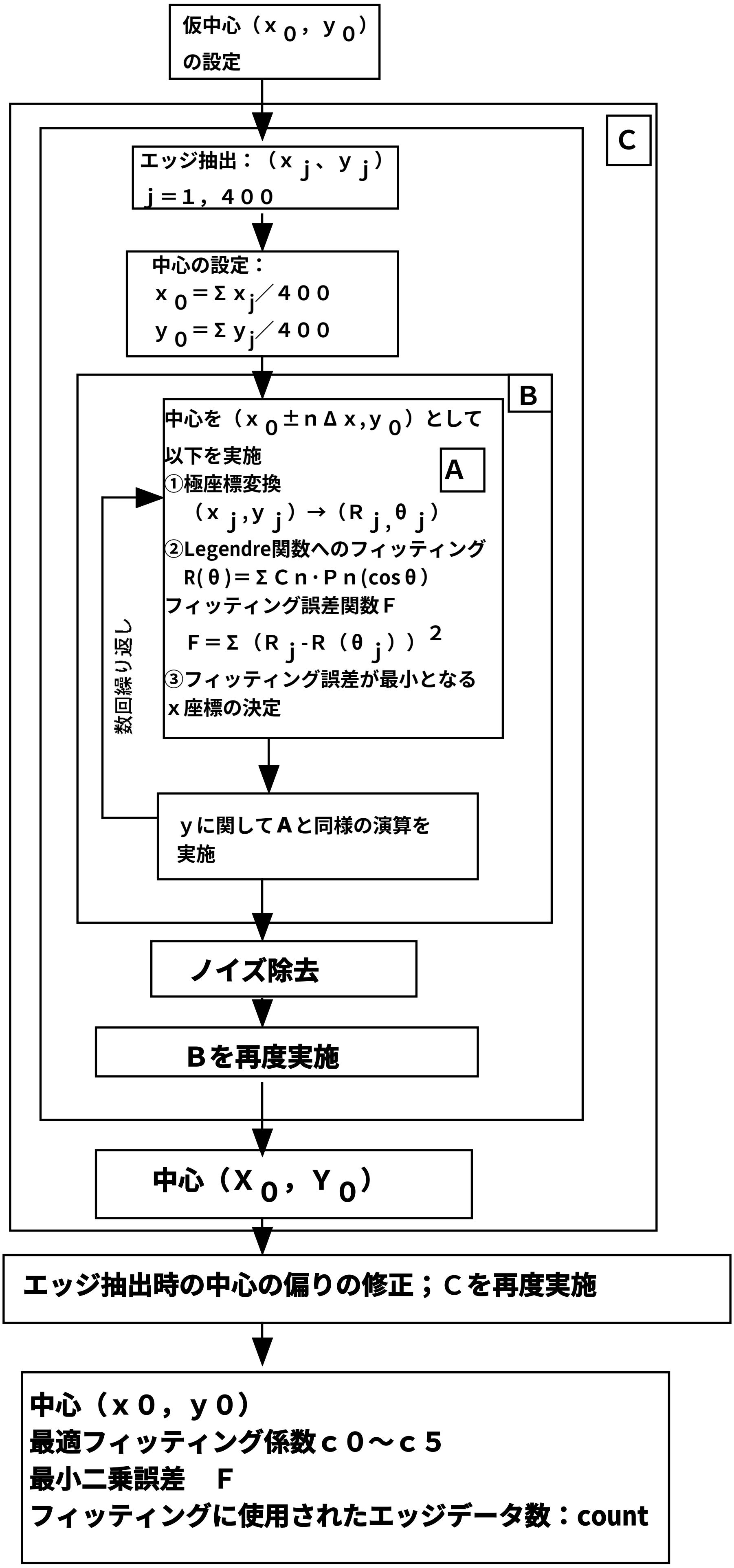
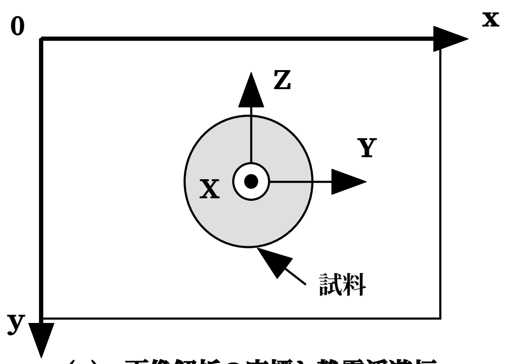
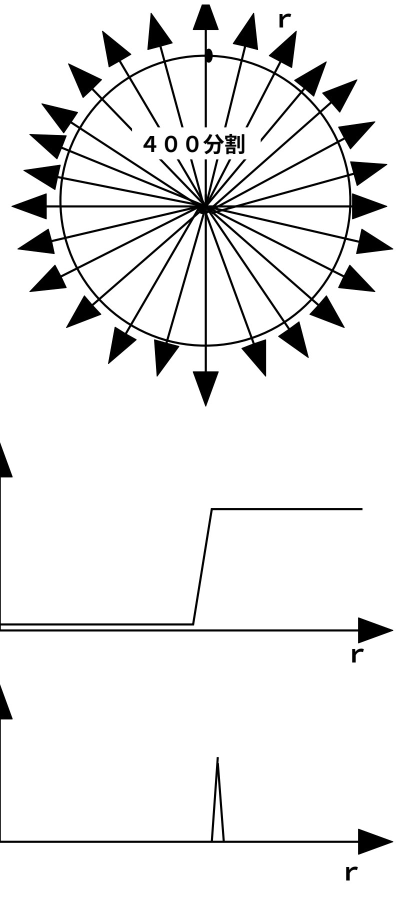


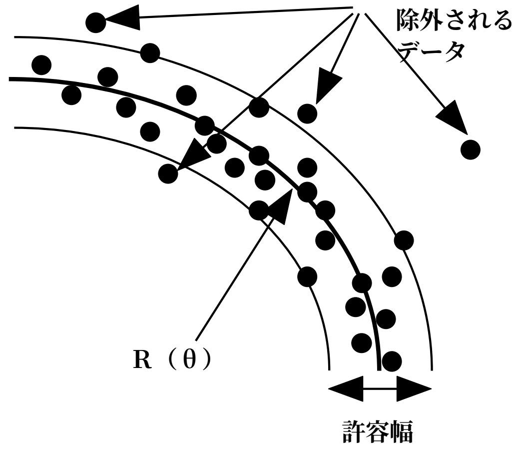
Fig.Ｂ－１　画像解析フローチャート



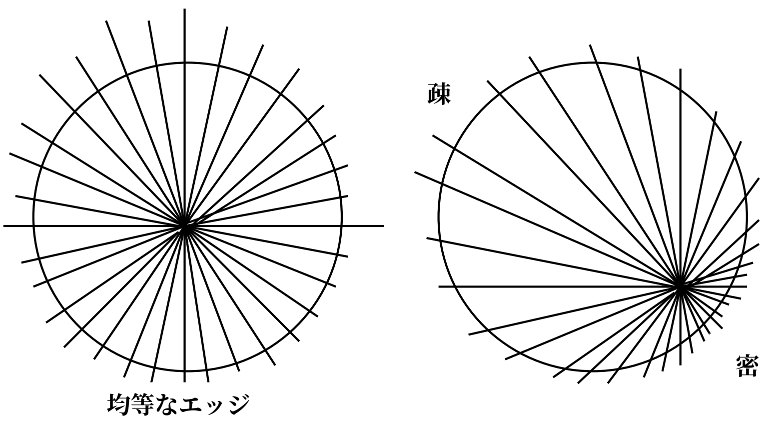
(a)　画像解析の座標と静電浮遊炉座標との関係



(b)エッジ抽出



(c)　フィルタリング



(d)初期中心値の影響

Fig.B-2　画像解析

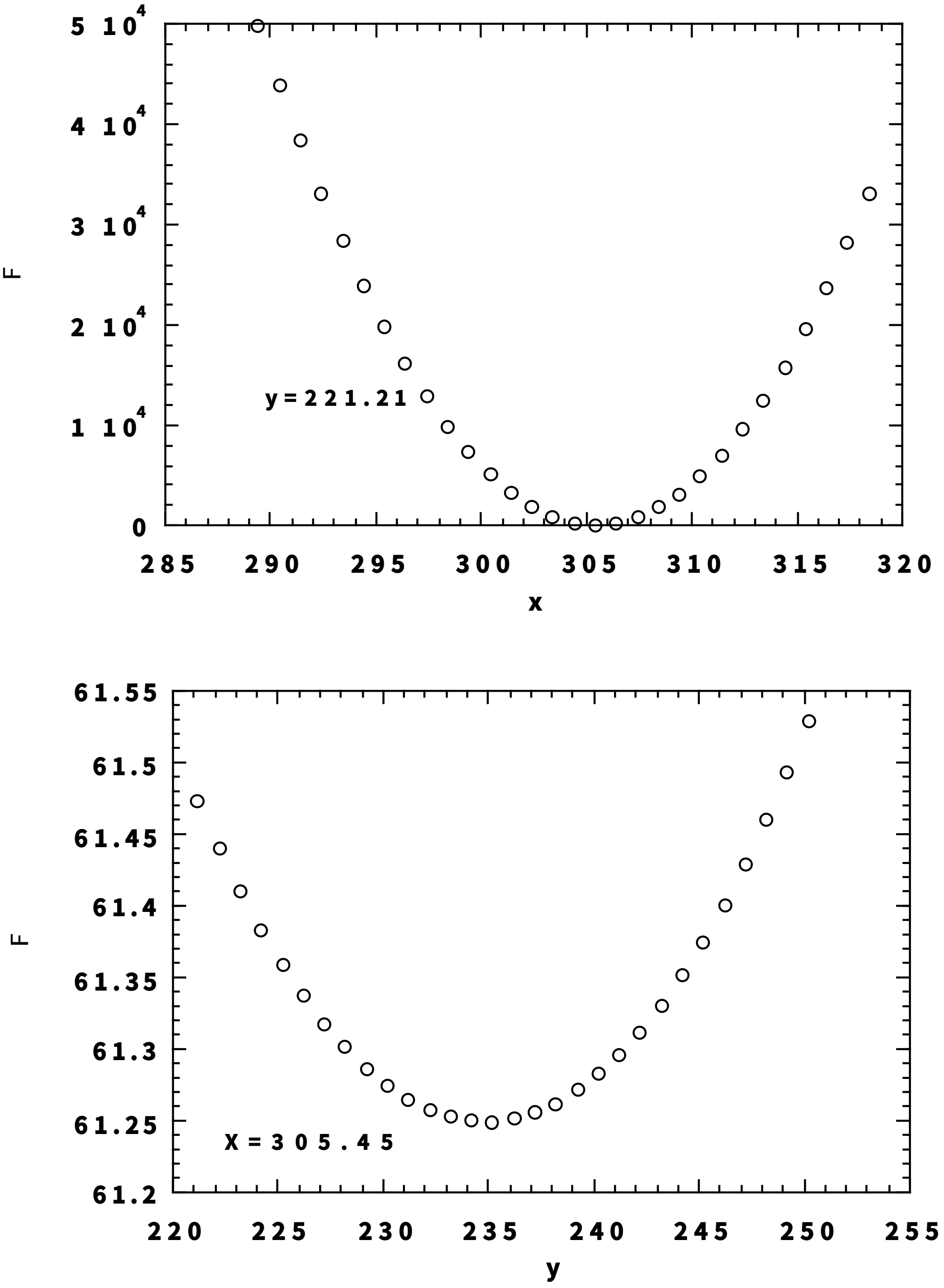


Fig. B－3　中心座標と最小自乗誤差Ｆとの関係

Appendix - C　レーザー光が試料に加える力

Fig.3.4-4 において、試料に当たるレーザーのエネルギーをP_{total}、吸収されるエネルギーをP_{abs}、反射されるエネルギーをP_{ref}とすると、

$$P_{total} = P_{ref} + P_{abs} \qquad (c—1)$$

また、単位時間当たりに照射される光子の数をNとすると、エネルギーと光子数の間には、

$$P = Nh\nu = \frac{Nhc}{\lambda} \qquad (c-2)$$

が成り立つ。ここでhはプランク定数（6.6262×10^{-34}Js)、ｃは光速（3.0×10^{8}m/s)、ν、λはレーザー光の振動数および波長である。

浮遊試料の温度をレーザー光により一定に保持している場合、熱の収支には以下の式が成り立つ。

$$P_{abs} = \sigma_{SB}\varepsilon_T A\left(T^4 - T_w{}^4\right) \qquad (c-3)$$

ここで、σ_{SB}はステファンボルツマン定数、ε_Tは試料の全半球輻射率、Aは試料の表面積、TおよびT_wは試料、チャンバー壁の温度である。

反射されるレーザー光は試料に運動量を与える。光子１個が与える運動量は、ド・ブロイの定理より、

$$2p\cos\theta = \frac{2h}{\lambda}\cos\theta \qquad (c-4)$$

である。従って単位時間当たりに与えられる運動量は、

$$N_{ref}\ \ 2p\cos\theta = \frac{2N_{ref}\ \ h}{\lambda}\cos\theta = \frac{2P_{ref}}{c}\cos\theta \qquad (c-5)$$

となる。レーザーの吸収率を$x=(P_{abs}/P_{total})$とすると、単位時間当たりに試料に与えられる運動量は、

$$\frac{2P_{ref}}{c}\cos\theta = \frac{2(1-x)}{cx}P_{abs}\cos\theta = \frac{2(1-x)}{cx}\sigma_{SB}\varepsilon_T A\left(T^4 - T_w{}^4\right)\cos\theta \qquad (c-6)$$

である。運動量変化は力積に等しく、単位時間当たりの運動量増加は力に相当する。よって、レーザー光により試料に与えられる力F_{laser}は（c－6）式となる。

Appendix - D　一成分プラズマモデル（OCP）の概要

一成分プラズマモデルは電荷量 Ze を持つイオンが反対符号を持つ一様な電荷の背景に埋め込まれた状態でのイオン間ポテンシャルを

$$\frac{\phi(r)}{k_B T} = \frac{\Gamma a}{r}$$

$$\Gamma = \left[\frac{(Ze)^2}{k_B T}\right]\frac{1}{a} \qquad \text{(D－1)}$$

で表すモデルである。ここでΓはプラズマパラメータと呼ばれる構造因子である。ａは Wigner-Seitz 半径である。（D－１）式を変形すると

$$\phi(r) = \frac{(Ze)^2}{r} \qquad \text{(D－2)}$$

が得られ、これは点電荷 Ze のクーロンポテンシャルに他ならない。

Khanna と Cyrot-Lackmann[6-6]は３ｄ遷移金属と希土類元素のＸ線構造解析データから下表のとおり、液体元素のプラズマパラメータを求めている。

表　元素のプラズマパラメータ

元素	温度（K）	Γ	元素	温度（K）	Γ
Ti	1973	110	Pr	1223	90
V	2173	110	Eu	1103	90
Cr	2173	120	Gd	1603	90
Mn	1553	120	Tb	1653	100
Fe	1823	110	Yb	1123	100
Co	1823	110	Nd	1323	100
Ni	1773	110	Dy	1703	100
Cu	1423	120	Ho	1753	110
Sc	1833	100	Eu	1793	110
La	1243	80	Lu	1953	110
Ce	1143	80			

謝辞

本研究を遂行するにあたり、ご指導、ご助言、叱咤激励をいただきました指導教官　東京工業大学（宇宙開発事業団　宇宙環境利用研究システム主任研究員）依田真一教授、東京工業大学　小田原修教授に心からの感謝の意を表します。また、学位申請にあたり、副査を快諾いただき、数多くのご助言をいただきました東京工業大学　若島健司教授、吉本護助教授、梶原正憲助教授に御礼申し上げます。

本研究の基礎は筆者が海外研修の機会にＪＰＬで行った静電浮遊炉の回転制御機構の開発にあり、筆者を快く受け入れ、静電浮遊方式の基礎を教授していただいた Won-Kyu Rhim 博士（現カリフォルニア工科大学教授）に感謝いたします。また、ＪＰＬ時代から研究をともに行い、日本でも静電浮遊炉の立ち上げから熱物性測定法の構築・論文の執筆まで苦楽を分かち合った良き研究パートナー、Paul-Fancois Paradis 博士に深く感謝いたします。

本研究は宇宙開発事業団宇宙環境利用研究システムの準備研究「準安定相研究」の一環として遂行されました。本研究の遂行を許可していただいた宇宙環境利用研究システム井口洋夫システム長、諸々の協力をいただいた矢代宇宙環境利用研究センター長を初めとする宇宙環境利用研究センターの皆様に感謝いたします。実験の実施に際しては、余野建定博士、荒井康智博士、越川尚清博士、青山智胤博士、青木拓克博士及び東京理科大学の大槻円さんに協力いただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

北海道大学理学部伊丹俊夫教授、水野章敏さん及び宇宙環境利用研究センターの正木匡彦博士には液体構造モデルによる高融点金属物性値の再現において多大なる援助・ご示唆をいただき、大変感謝しています。

宇宙環境利用研究センターの木下恭一博士、中村裕彦博士、足立聡博士、内田美佐子博士、松本聡博士、吉崎泉博士、小林礼人博士、花上康宏副主任開発部員、東京工業大学　門脇昭夫さんには研究遂行・論文執筆等にあたり数多くの助言をいただき、ここに御礼申し上げます。

柴田恵美子さん、海老原幸子さんには、論文の検索・収集で大変お世話になりました。ここに御礼申し上げます。また、（株）AES の皆様には様々な研究の支援をしていただきありがとうございました。

最後に学位の取得に向けて全面的に協力してくれた両親及び家族に感謝いたします。