

非可視域用光学材料の研究

代表研究者：早川 惇二（大阪工業技術研究所）

共同研究者：牧原 正記（大阪工業技術研究所）

福味 幸平（大阪工業技術研究所）

要旨

宇宙の微小重力環境下では、容器（るつぼ）を用いずに、原料を空間に浮遊させて溶融することができるため、容器からの不純物の混入しない高純度ガラスが製造される可能性がある。スペースシャトル SL-J では、①ガラスの無容器溶融に必要な音波浮遊溶融技術の確立、②浮遊溶融させたガラス融液の基礎的挙動の解明、③音波浮遊溶融による高純度ガラスの作製、を目的として宇宙実験を実施した。これら一連の研究目的が達成されることにより、非可視域光を利用した次世代光ファイバー用の超高純度ガラスの開発につながるものと思われる。

スペースシャトル内においても 10^{-4} g程度の残留重力のために、浮遊している物体がふらつく。このため、宇宙実験では音波を用いて、ガラスを一定位置に浮遊保持させ、ハロゲンランプからの光により加熱させる音波浮遊炉を用いて実験を実施した。

宇宙実験はラック10の水漏れにより実施が危ぶまれたが、宇宙飛行士の適切な処理とミッションの延長により、予定どおり、3回の実験を実行できた。ガラス原料は、宇宙飛行士の手によって、白金合金製のケージの中にセットされて実験が開始された。このケージには、ハロゲンランプからの光の波長を変換させて溶融しやすくする役割もある。宇宙実験中、音波浮遊炉は概ね良好に機能した。

1回目の宇宙実験では、CaO-PbO-B₂O₃系ガラスを音波浮遊炉内で浮遊溶融させて、音波浮遊溶融技術のデータを取得した。また、ガラス融液中の流れ、成形についての知見を得た。

2, 3回目の宇宙実験では、CaO-Ga₂O₃-GeO₂系原料粉体球を対象にして実施した。この組成では、溶融温度が1300℃と高いため、音波浮遊技術については、完全に一点で浮遊保持される良好な状態ではなかったが、原料粉体球を溶融させることができ、冷却によって不純物をほとんど含まない無色透明なガラスを得ることができた。すなわち、世界に先がけて、宇宙で初めて原料粉体から完全なガラスを得ることに成功した。

この宇宙実験では、高純度ガラスを得るという目的を最優先させるために、原料粉体からの直接ガラス化を試みた。このため、作製されたガラスにはある程度の泡が含まれていたが、その量は予想されたものよりは少なかった。泡の除去はガラスの製造にとって大きな問題であり、宇宙実験の基礎技術として融液中の泡を取除く方法が検討されていく必要がある。

1 序論

1. 1 微小重力と材料開発

微小重力環境下では、①融体を空間に無接触浮遊させることができる、②熱対流がない、③比重差による浮力が働かない、④無静圧である、など地上では得られない特徴がある。これらは、ガラスを融液から過冷却液体を経て作る際に顕著な影響を与えることになる。

①の無接触浮遊によってガラスの無容器溶融が可能となる。無容器溶融では、容器（るつぼ）を用いずに、原料を空間に浮遊させて溶融するため、容器からの不純物の混入しない高純度ガラスが製造される可能性がある。また、容器との接触界面が存在しないために、容器壁との界面からの不均一核生成が起きず、今までガラスにすることができなかった組成領域も、新しくガラスにすることができる可能性がある。さらに、容器の耐熱性による溶融温度の制限がなくなり、熱源さえあればどんな高温にでも加熱できるため、高融点ガラスの溶融に適している。

②の無熱対流によって、液体中の物質移動は拡散や、表面張力差による流れのみとなる。これらの物質移動はコントロールしやすく、ガラス中に透過率や屈折率などの機能が分布した、光機能ガラスの開発が期待できる。

③の無沈降、無浮力によって、比重の異なる物質を均一に混合することができるようになり、相分離現象の利用と合わせて、新しい複合体を得ることができるようになる可能性がある。

そして、④の無静圧であることから自重による液体の変形がなくなって、表面張力や界面張力の効果が大きく現われるようになり、真球ガラスが得られるようになる。また、音波などの外力により、特殊な表面形状をもったガラスの開発が可能となる。

1. 2 ガラスの結晶化と微小重力

1. 2. 1 核生成

過冷却液体からの結晶化は結晶核の生成と結晶成長の2段階に分けて考えることができる¹⁾。融液から過冷却状態を経て（結晶化させずに）ガラスを得るには、結晶核の生成とそれに続く結晶成長を避けながら、冷却することが必要である。このうち結晶核の生成を抑制するために、微小重力 特に無容器溶融が大きな効果を持っている。

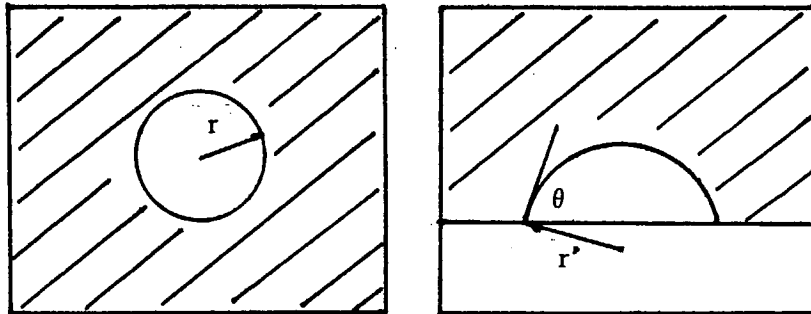
融液から結晶核が均一に生成する場合の自由エネルギー変化 ΔG_{hom} は、界面エネルギーの増加と体積エネルギーの減少の和によって表わされる。

$$\Delta G_{\text{hom}} = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad \dots \dots (1)$$

ここで、 γ は融液と結晶核の間の単位面積あたりの界面エネルギー、 ΔG_v は融液と結晶核の自由エネルギー差である。また、容器壁などで不均一核生成が起きる場合の自由エネルギー変化 ΔG_{het} は、融液と接触している表面（面積は S_1 ）からの界面エネルギーの増加、基板との接触（面積は S_2 ）による界面エネルギーの減少、体積エネルギーの減少の和によって表わされる。

$$\Delta G_{\text{het}} = S_1 \gamma - S_2 \gamma \cos \theta + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad \dots \dots (2)$$

となる。ここで、常に $\Delta G_{\text{hom}} > \Delta G_{\text{het}}$ であり、不均一核生成は均一核生成よりも起きやすい。



均一核生成

不均一核生成

ΔG_{hom}

ΔG_{het}

図1 均一核生成と不均一核生成

地上で容器を使って溶融している場合には、容器と融液の界面あるいは、容器から溶け出した異物粒子が不均一核生成の場となる。一方、微小重力下で無容器溶融させた場合には、均一核生成のみとなって、結晶核が生成しにくくなり、過冷却状態を経てガラスを得る可能性が大きくなる。

1. 2. 2 結晶転移とガラスの形成

融液から過冷却状態を経て、ガラス化するか、あるいは結晶化するかという問題は、転移理論として動力学的に解析されている。ある過冷却液体中で、時間 t の間に結晶化した体積割合 V_c/V は、次の式で表わされる¹⁾。

$$V_c/V = \pi/3 \cdot I(T) \cdot U^3(T) \cdot t^4 \quad \dots \dots (3)$$

ここで、 I と U はそれぞれ均一核生成速度と結晶成長速度で両者とも温度 T の関数である。より厳密な扱いでは、結晶化した領域が接触する影響を考慮し、すでに結晶化した部分での核生成を除外する必要がある。また、 I と U の時間的変化も考慮する必要があり、

$$V_c/V = 1 - \exp(-at^n) \quad \dots \dots (4)$$

の式が導かれている。

温度が低くなるほど、結晶化の熱力学的因子は大きくなるが、融液の粘性が増加するため、 I と U は、ある温度で最大になる。また、 I と U をかけあわせた結晶への転移速度もある温度で最大になる。このため、一定の結晶転移量を得るのに必要な温度と時間の関係を示すと、図2のような型になる (Time-Temperature-Transformation Curve, TTT 曲線と呼ばれる)。

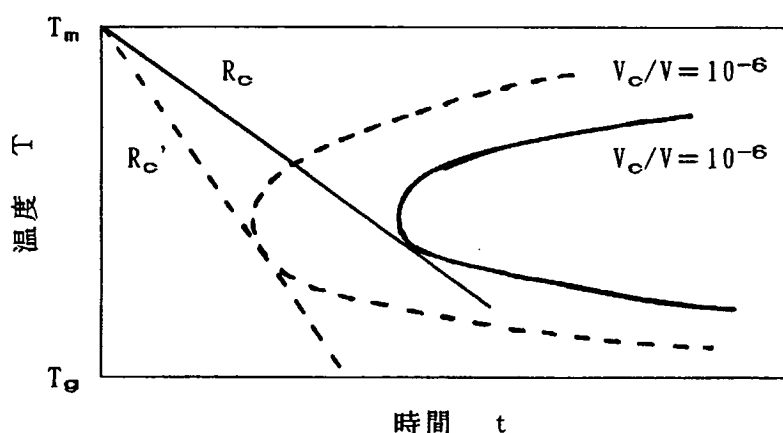


図2 TTT曲線と冷却曲線

———：均一核生成
 - - - - -：不均一核生成+均一核生成

融点 T_m からの冷却曲線が、TTT曲線とちょうど接する時の冷却速度が臨界冷却速度 R_c （検出可能な体積割合 $V_c/V=10^{-6}$ の結晶化を避けるのに必要な冷却速度，あるいは，ガラス化させるのに必要な最小の冷却速度）である。TTT曲線は過冷却液体を一定温度で一定時間保持した時の結晶への転移量を表わしている。融液を冷却してガラスを形成する際には，一定速度で冷却した時の結晶への転移量を表わす関係が必要である。これは，CT曲線(Continuous cooling rate-Transformation curve)として扱われており，臨界冷却速度 R_c はこのCT曲線から直接得られる。TTT曲線から R_c を求めるには，まず，TTT曲線からCT曲線への変換が必要であるが，ここでは近似的にTTT曲線を用いて R_c を説明する。 R_c 以下の冷却速度でゆっくり冷却すれば，融液は結晶になり， R_c 以上の速度で急冷すればガラスが得られる。融液がガラスになりやすいかどうかは，この R_c の大小によって判断される。 K_2O-SiO_2 系では，冷却速度 $0.01^\circ\text{C}/\text{sec}$ でもガラスになるが，アモルファス金属では $10^5^\circ\text{C}/\text{sec}$ 以上の冷却速度が必要とされる。

微小重力下の無容器溶融では均一核生成のみが起きるが，地上で容器を使った場合には不均一核生成と均一核生成が同時に起きる。両者の自由エネルギー変化は， $\Delta G_{\text{hom}} > \Delta G_{\text{het}}$ であるため，均一核生成のみの場合の $I(T)$ と，不均一核生成と均一核生成の両方を含めた核生成速度 $I'(T)$ の関係は，常に $I(T) < I'(T)$ となる。つまり，一定量の結晶転移（たとえば $V_c/V=10^{-6}$ ）を引起こすのに必要な時間 t は，均一核生成のみの場合の方が長くなり，両者のTTT曲線は図2に示したような位置関係になる。すなわち，均一核生成のみが起きる無容器溶融では，不均一核生成と均一核生成が同時に起きる地上での R_c' より，小さな冷却速度 R_c でもガラスが得られるようになる。また，同じ冷却速度であれば，地上では冷却中に結晶化を避けることができなかつた組成でもガラス化することができるようになる。さらに，不純物の混入を避けることができるため，宇宙では超高純度のガラスが得られるようになる²⁾。

1. 3 過去の宇宙実験例

スペースシャトルを利用したガラスの宇宙実験としては，アメリカ合衆国，ドイツ

を中心にして数件の実施例がある。

一軸音波浮遊炉中でのガラスの浮遊熔融実験が小型ロケット (SPAR VIとVIII) とスペースシャトルSTS-7 (1983年6月), STS-61A (1985年10月) において実施されてきた。スペースシャトルSTS-61Aでは, $\text{CaO-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系試料の浮遊熔融が試みられた。冷却の際に炉の窓を開けたために内部に温度勾配が生じ, 音場エネルギーの位置がずれて, サンプルが急に移動してしましたが, 試料体積の70から80%はガラスになっていた。1450から1000°Cまでの平均冷却速度は $4.2^\circ\text{C}/\text{秒}$ と計算されたが, これは地上での臨界冷却速度 R_c の値 $11.3 \pm 2^\circ\text{C}/\text{秒}$ よりも2.7倍小さく, ガラス化傾向が増大したことを示している²⁾。

ZrF₄-BaF₂-LaF₃組成の試料を使った実験では, 3軸音波浮遊炉がうまく働かなかったが, 析出した結晶は非常に細かく ($0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$), 地上とは異なった結晶 ($\beta\text{-BaZr}_2\text{F}_{10}$) が析出した³⁾。

温度勾配下の $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 中の泡の動きがNASA SPARロケット実験で調べられたが, 泡の動きは実用にはほど遠く非常にゆっくりであった⁴⁾。

$\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ ガラス中のHe泡の溶解について, スペースシャトルSTS-11で調べられた。温度を関数にしたHeの拡散について, 936°C から 1036°C の間で, $D=8.95 \cdot 10^{-3} \exp(56.6 \text{kJmole}^{-1}/RT)$ の値が得られた⁵⁾。

ゾル/ゲル法により泡の発生しないサンプルを作る方法が, $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系や $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ ガラスを対象にして検討されている⁶⁾。一方, Dayらは, 細かな $\text{CaO-Ga}_2\text{O}_3$ マトリックス中に $100 \sim 300 \mu\text{m}$ のシリカの粒が分散している実験サンプルをホットプレス法で作製した。これを, スペースシャトル内で熔融 (1475°C , 4分間) した後では, 不均質は観察されなかった。これは低粘性の融液においては, 重力による対流のない場合でも, 化学的均質化がかなり速く進むことを示している²⁾。

固化したガラス中の物質移動は, 拡散律速であるが, 液相では, 液体の粘性が下がり, 密度, 温度勾配による対流の影響が大きくなるために, 拡散過程と対流過程を分離することができなくなる。しかし, 微小重力下では熱対流がなくなるために, 高温においても拡散による物質移動の研究が可能となる。いろいろな反応過程がFrischatらによって小型ロケット (TEXUS I, IV, VI, X I, X II, X III) やスペースシャトル (STS-9, 11) を使って研究されてきている⁷⁾。

スペースシャトルSTS-61Aでは, 空気の泡を含んだ $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ ガラス中空球の成形実験が行われた。あらかじめつくってあった肉厚分布が, 微小重力下で再熔融することによって, 均一な肉厚になるかということを調べる実験であったが, 冷却直前に浮遊熔融しているガラス中空球から, 泡が抜けてしまい, 回収されたのは, 長径が 5.334mm , 短径が 4.813mm の楕円体型ガラス塊にすぎなかった²⁾。

2 宇宙実験「非可視域用光学材料の研究」の目的

宇宙材料実験「非可視域用光学材料の研究」における研究目的は, ①宇宙でのガラスの無容器熔融に必要な音波浮遊熔融技術の確立, ②宇宙で浮遊熔融させたガラス融液の基礎的挙動の解明, ③宇宙での音波浮遊熔融による高純度ガラスの作製, の3点である。これらの一連の研究目的が達成されることにより, 宇宙でガラスを作製する

種々のメリットを明らかにすることができ、将来の宇宙での新材料開発研究の促進と、宇宙での材料製造技術の確立・向上に寄与することができるものと思われる。

2. 1 音波浮遊溶融技術の確立

スペースシャトル内においても 10^{-4} g程度の残留重力によって浮遊している物体がふらつくため、宇宙実験では浮遊しているガラス融液を一定位置に保持させる必要がある。ガラスの分野においては、浮遊装置の必要性が強調されているにもかかわらず、カートリッジで試料を処理する従来型の実験装置に比べて、その開発は遅れている。これは、基礎的な位置保持装置の開発さえも、予想されるよりはるかに困難であることを示している。ましてや、加熱系を備えた浮遊装置は、カプセルに入れた試料を処理する装置に比べてさらに何倍も複雑である⁷⁾。非接触で浮遊保持させる方法には、音波浮遊、電磁浮遊、静電浮遊等がある。不活性ガス中で、誘電体であるガラスを浮遊させるには、音波浮遊が最も適している浮遊方法である。本研究では、スピーカを音源とし、イメージ炉を加熱源とした音波浮遊炉を用いて、ガラス原料を浮遊溶融させる音波浮遊溶融技術の確立が、目的の一つである。

2. 2 ガラス融液の基礎的挙動の解明

微小重力環境では、例えば無容器溶融により、新しい組成のガラスや高純度ガラスが開発される可能性があることを述べたが、実際に微小重力環境下でガラスをつくる場合には、均質化と清澄という過程が問題になる。また、微小重力環境下で融液を扱って材料処理を行う場合には、融液中の流れや融液からの成形についての基礎データが必要になってくる。

2. 2. 1 均質化

酸化物や炭酸塩などの原料物質からバルクのガラスをつくる場合には、融液を均質化し、清澄させることが重要である。地上では、拡散と浮力による対流により均質化が促進される。ただ、対流のみでは完全に均質化せず、対流のない微小重力下の方が、時間さえかければより均質になる。それでも、対流による移動の効率は大きく、ガラスの製造過程において対流は重要な役割を果たす。宇宙の微小重力環境下では、浮力に依存する対流が無いために、均質なガラスを得るためには、出発原料をあらかじめ均質化しておかねばならないとなれ、過去には、事前溶融や、ホットプレスなどの方法により、出発原料が事前処理されていた⁷⁾。しかし、これらの方法では、宇宙で無容器溶融により、高純度ガラスをつくるという、最大目的を自ら放棄することになる。本研究では、宇宙での無容器溶融のメリットを生かすために、粉体をそのまま利用することとした。ただ、粉体の散逸とセッティングの面から、プレスして球形とした。この方法では、高均質なガラスを得ることができない可能性もあるが、将来、宇宙基地や宇宙工場でガラスを大量に生産する際の基礎データを得ることを第一にして、宇宙実験を実施することとした。均質化については、融液中の拡散に期待することとした。

2. 2. 2 清澄、脱泡

地上におけるガラスの清澄過程では、直径0.01mm以上の泡を取除いている。地上では、

拡散（泡の収縮）による方法と、泡を浮力によって表面に移動させる方法が主にとられている。後者の機構は、例えば 0.5wt% の As_2O_3 のような清澄剤を加えることにより促進される。清澄温度でこれらの清澄剤は、大きな泡をつくって、小さな泡を取込んで表面に持って行く。これによって起こる対流が均質化をさらに促進する。宇宙では、浮力による対流は非常に遅く、清澄は拡散のみによって起きると解釈され、宇宙で泡のないガラスを得るためには、あらかじめ地上で完全に泡のない状態にしておくことが必要と考えられているが⁷⁾、それは、高純度ガラスを得るという目的からはずれる。ところで、宇宙での清澄（脱泡）方法には、融液に温度差をつけてマランゴニ対流を発生させて泡を移動させる方法、一方向から結晶化させて泡を動かす方法、浮遊融液に非接触で外力を加えて泡を集める方法などが考えられる。FMP Tにおいても、液体中の泡の挙動が研究テーマとなっており、融液中の泡を取除く方法が検討され始めている。泡のないガラスを得るという問題は、これら進行中の次世代技術によるものとし、本研究においては、ガラス原料粉体から、直接高純度ガラスを得るという目的を最優先させることにした。このため、出来上がるガラスには相当量の泡が含まれることが予想されるが、実際に表面張力等の作用で、泡がどのような挙動を示し、どの程度の泡が、どのように分布したガラスになるのかについて、新たな実験データも得られることが期待された。

2. 2. 3 流れ

微小重力環境下では、熱対流による融液内の流れは生じないが、温度差による表面張力差によって誘導される流れ（マランゴニ対流）、あるいは音波や回転などによって流れが生ずる可能性がある。これら微小重力環境下において存在する流れについて調べることも、重要である。

微小重力環境下において、流れを観察する手段としては、その場観察による方法が注目されている。一方、過冷却液体がそのまま固化したものであるという、ガラスの特徴を生かして、ガラス中に微小重力下で生じたコバルトブルーの流れを固化し、後で手に取ってじっくりと分析する方法も、流れを研究する別の手段として注目される。大工研では、これについて、航空機を用いた予備実験を行ってきた。

本宇宙実験では、1回目の宇宙実験サンプルの表面の一部に微量の酸化コバルトを含む同組成のガラスのスポットをとりつけて、音波浮遊炉中のサンプル中に生ずる流れをコバルトブルーの軌跡としてガラス中に固化する予定である。これによって、コバルトのスポットが、音波浮遊炉の中で、そのままの位置で拡散していくのか、表面を動いていくのか、あるいは、ガラスの内部を移動していくのかなど、微小重力環境下において存在する流れについて研究することができる。

2. 2. 4 ガラスの成形

微小重力環境下では、自重による変形が無い場合、表面張力や界面張力差（濡れ現象）による影響が大きく表われて、浮遊している液体は真球に、また基板と接している液体の形状は球の一部となるはずである。また、自重による変形が無い分だけ、音波や回転による効果を、より明確にすることができるようになるはずである。

1回目の宇宙実験では、音波浮遊炉の特性評価が主な目的であり、あらかじめガラス化しておいたサンプルを用いることとした。ところが、NASAのPSを交えて、

地上予備実験を行っている段階で、イメージ炉にセットしたガラスサンプルが見えにくいという指摘があった。そこで、1回目の宇宙実験サンプルには、目印として、コバルトの目玉と、すりを入れることとした。コバルトの目玉については、上記「流れ」でその付随する目的について述べた。一方のすりについては、ガラスの変形を微小重力環境下で観察するという目的も持ち合せている。つまり、すりを入れてガラス表面を荒らしたガラスサンプルが、微小重力環境下で、なめらかな球状に成形できるかということも、この研究の目的の一つである。

2. 3 非可視域用光学材料の研究（高純度ガラスの作製）

最近の光応用技術の発展に伴って、利用される光の波長は可視領域を越えて紫外、赤外へと広がってきており、それらの波長領域で、導光路、集光系、窓材などの光材料として、精度よく加工できるガラスの必要性が高まってきている。

この種のガラスは、ハロゲン化物、カルコゲン化物あるいはケイ酸、ホウ酸、リン酸を含まない酸化物等で作製される可能性が強いが、そのような組成のガラスは、いずれも結晶化傾向が強く、融液と容器壁との界面から容易に結晶化してしまい、ガラスを得ることが困難である。またこれらの組成では、容器腐食性が強く、白金るつぼさえも侵食し、ガラスが白金により着色してしまっていて高純度のガラスを得ることは困難である。

ところが、宇宙の微小重力空間では、容器なしに、ガラスを熔融して作製することが可能である。この無容器熔融では、容器からの不純物の混入しない高純度のガラスを作製することができる。また、容器とガラス融液との接触に起因する結晶化や、不純物による不均一核生成を避けることができるため、地上ではガラスにすることができなかった組成もガラス化することができ、全く新しいガラスを得ることができる。

本宇宙実験では、容器を用いずにガラス原料を浮遊させたまま、加熱・熔融し、冷却・固化して高純度で、かつ地上では作製することが困難な赤外透過性のよいガラスを作製することを目的としている。これら一連の研究は、非可視域光を利用した次世代光ファイバー用の超高純度ガラスの開発につながるものである。

3 実験装置「音波浮遊炉」

3. 1 音波浮遊炉の概要

本宇宙実験ふわっと92で用いられた音波浮遊炉は、ガス温度（音速）に応じて周波数を変化させるタイプである。その概略を図3に示す。スピーカからの音波が、長さ16cm、直径4cmの円柱状の石英ガラス製炉芯管内で定在波をつくり、中央の音圧の谷間に試料が浮遊保持される仕組みになっている。双楕円体型イメージ炉の2つの500Wハロゲンランプからの光が、共通の楕円体焦点位置に保持された試料を集光加熱し、ランプのパワーを切ることにより、急速冷却も可能である。

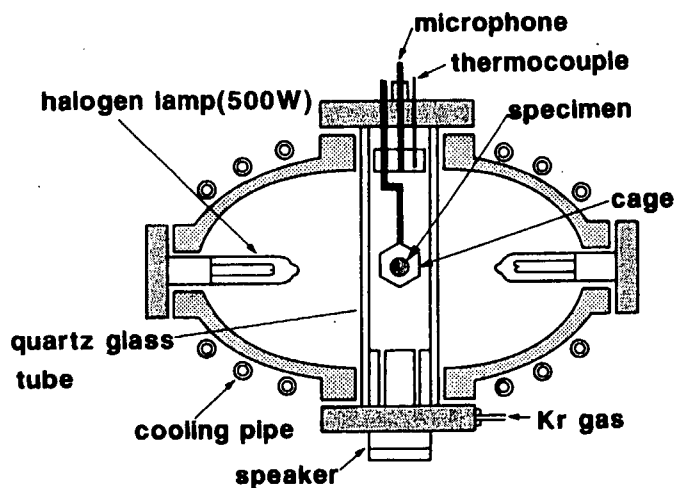


図3 音波浮遊炉の概略図

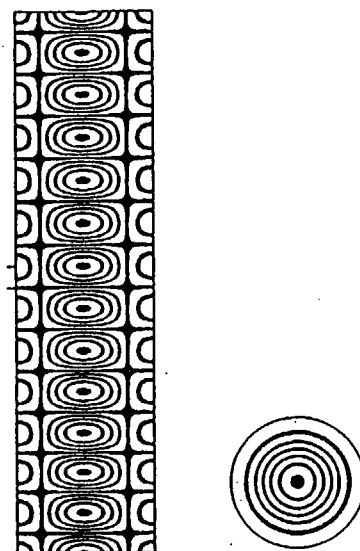


図4 試料の浮遊に使われた音圧モード
[1, 0, 13]

炉芯管内の音場を表わす速度ポテンシャル (ϕ) は (5) 式で表わされる。

$$\phi = A \cdot J_n(k_r \cdot r) \cdot \cos(n \cdot \phi) \cdot \cos(q \cdot \pi \cdot x/l) \quad \dots \dots (5)$$

ここで、Aは定数、 J_n はn階のベッセル関数、 k_r はr方向の波長定数、 r , ϕ , x は円筒座標の変数、 $q = 1, 2, 3 \dots$, l は円筒の全長である。音波浮遊炉の炉芯管内の速度ポテンシャル (ϕ) の計算結果では、モードの種類によって炉芯管内の音圧分布が異なっており、浮遊しているガラス融液を中心位置に保持させるためには、炉芯管の中心に速度ポテンシャル (ϕ) の谷間をもつ [1, 0, 13] モードが採用された (図4)。音波浮遊炉の炉芯管端で測定した音圧の周波数分布を図5に示した。[1, 0, 13] モードの音圧ピークは④に相当する^{8), 9)}。

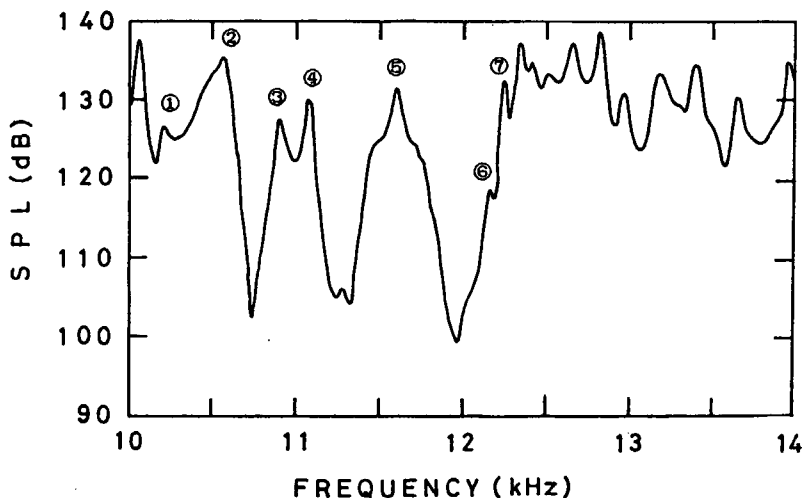


図5 音波浮遊炉内の音圧の周波数分布
クリプトンガス 32℃

ところで、ガス中の音速はガス温度が増加するにつれて大きくなっていくため、音波浮遊炉では [1, 0, 13] モードを保持するためにガス温度に応じて周波数 ν を変化させる必要がある。音の媒体としてクリプトンガスが使用されたが、この場合、[1, 0, 13] モードの周波数は、ガス温度に応じて室温の11kHzから、ガラス熔融時には13kHz程度まで変化させる必要がある。音圧は、スピーカと反対側にある音波反射板の内部に置いたマイクロホンによって検出され、コンピュータにフィードバックされて、常に、[1, 0, 13] モードのピーク付近の周波数をスピーカから発振するように制御される。

3. 2 音波浮遊炉によるガラス熔融

微小重力下においてガラス熔融に使われる音波浮遊炉は、ハロゲンランプ (500 W 2個) からの光を金メッキされた双楕円体鏡によってサンプルに集光させ、サンプルを直接光により加熱させる構造になっている。保護管は石英製であり $3\ \mu\text{m}$ より長波長側の光は透過しにくく、透過する可視光も、白色の粉体表面で反射、散乱されやすく、ガラス原料粉体の加熱効率は低いこのため、無容器熔融に必要な技術の一つとして、波長変換材を用いて、光による加熱を効果的に行う方法について検討する必要がある。

サンプルの加熱効率はケージを使うことにより上がり、ケージ無しではフルパワーをかけても熔融できなかった試料も、ケージを使うことにより熔融させることができた。

宇宙実験では、直径約 8mm の球状のガラス原料をあらかじめ直径約 25mm のケージに入れておき、これをイメージ炉の焦点に移動させる。次に、ガラス原料がケージに接触しないように、音圧により位置制御を行ってから昇温して熔融を行いガラスを得る予定である。ここで用いるケージは試料の加熱効率を上げるとともに、得られたガラス塊を見失わないためのものであり、その形状は、定在波に影響しないこと、ガスの温度分布が複雑にならないように対称的な形にすること、サンプルの出し入れができるような構造にすること、融体が観察できるようにすること、などを考慮して決定されている。また、ケージ材料としては、耐熱性と光の反射・吸収曲線から白金系とし、さらに、熔融の初期段階で試料がケージに接触しても「はねかえす」ことができるように、できるだけガラスとの濡れ性を悪くするという観点から、白金 95% 金 5% の合金とした。ケージの形状を図 6 に示す。

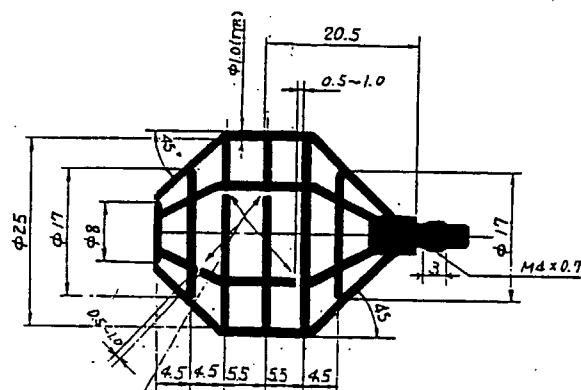


図 6 白金合金製ケージ

地上実験用の音波浮遊炉を航空機実験用に改造してMU-300に搭載し、低重力下においても、音波浮遊炉内でガラス原料粉体が熔融することを確認した。微小重力下では、表面張力の効果が大きく働いて融体は球状となり、微小重力の変動、白金線とガラス融液の界面張力あるいは、音圧によりフワフワと移動するのが観察された。また、微小重力下では、熱対流が起きないため、炉の中心部における加熱効率は1gのそれよりも高いものと推定された¹⁰⁾。

3. 3 音波浮遊炉の特性評価

3. 3. 1 音圧分布

音波浮遊炉内の音圧の周波数分布に及ぼすガス温度、ガスの種類、ケージ、サンプルの存在と位置について調べた^{8), 9)}。

ガス温度による音圧分布の変化について調べた結果では、ガス温度により、音速が変化し、それに応じて音圧分布が高周波数側に移行していくのが確認された。ハロゲンランプを一気に10Vまで上げたときには、一瞬、音圧分布が乱れるが、この後は、元の音圧分布に戻って、ガス温度に応じて高周波数側に移行していく。一旦ある温度分布ができてしまえば、その温度勾配は、さほど音圧分布の形には影響しないようである。

音速は、ガス温度だけでなく、ガスの種類によっても異なる。窒素、アルゴン、クリプトン系で測定した結果では、音圧の周波数分布が、ガス中の音速によって拡大・縮小されていることを確認した。なお、ガスの音速 v は、次式で表わされ、ガスの弾性率 K と比重 ρ によって変化する。

$$v = \sqrt{K} / \sqrt{\rho} \quad \dots \dots (6)$$

ケージ、サンプルの存在による音圧の周波数分布の変化を調べた結果、音波浮遊炉内にサンプルとケージを入れた場合と入れない場合、[1, 0, 13]モード付近では、大きな違いはなかったが、[1, 0, 13]モードから周波数が離れたモードでは、サンプルの存在が影響を与えていた。また、サンプルを入れずにケージだけの場合は、音圧分布にほとんど影響がなかった。

宇宙実験では、サンプルが浮遊している間にその位置が中心からずれることも考えられる。このときに音圧分布に変化が生ずるかについて調べた結果、中心より1cm上、中心、1cm下の位置に置いた場合、[1, 0, 13]モード付近では、大きな変化はないが、[1, 0, 13]モードから離れた周波数域では、サンプルの位置が影響を与えている。

3. 3. 2 周波数追従特性

サンプルを浮遊保持させるためには、ガスの音速に応じて変化するピーク周波数に、発生音波の周波数を追従させながら、連続的に変化させる必要があり、この周波数追従特性について調べた^{8), 9)}。

周波数11200Hzからスタートして、11056Hzのピークを探し出し、その周波数をキープする実験を行った。周波数がピークに近づくにつれて、音圧も高くなり、ピークを探し出した後は、その周波数と音圧が維持されていた。また、いろいろな周波数からスタートさせて調べた結果でも、周波数は[1, 0, 13]モードのピーク位置に収束していった。

ハロゲンランプの出力を上げた時の周波数追従性を調べた結果。ランプ電圧を一気に5Vに上げた場合、音圧が一瞬落ちてしまい、11056Hzにあったピークを見失ってしまったことがわかる。一方、ゆっくり電圧を上げていった場合には、音圧が高いところで保持されたまま、周波数が温度に応じて増加していき、周波数追従がうまくいっていることがわかる。

航空機MU-300に音波浮遊炉を搭載し、弾道飛行の20秒間に生ずる低重力を利用して周波数追従実験を行った。低重力になったところで、音圧が上昇するという結果が得られたが、これはガスの温度分布が対称になって、定在波がたちやすくなったためと考えられる¹⁰⁾。

4 宇宙実験用試料の作製

4.1 CaO-PbO-B₂O₃系ガラス (1回目の宇宙実験サンプル)

4.1.1 原料調製

CaO-PbO-B₂O₃系ガラス原料の原料には、高純度化学研究所の純度99.999% PbO, Aldrich Chemical Companyの純度99.999% H₃BO₃, 三津和化学薬品の純度99.99% CaCO₃, キシダ化学製の試薬特級 Co₃O₄を用いた。

ガラスとして、50gの10CaO-50PbO-40B₂O₃(mol%)になるように、ガラス原料を以下のおり秤量した。また、目玉部分のガラスについては、ガラス重量の1wt%に相当するCoOを加えて調製した。

原料	母ガラス	コバルト含有ガラス
PbO	38.47g	38.47g
H ₃ BO ₃	17.05g	17.05g
CaCO ₃	3.45g	3.45g
Co ₃ O ₄		0.536g

これらのガラス原料粉末は、アルミナ磁製乳鉢によって粉碎・混合した。

4.1.2 ガラス熔融・成形

混合した母ガラス用ガラス原料粉末は、2回に分けて、50ccのアルミナるつぼに入れ、電気炉中1000℃で10分間熔融した後、カーボン管中に流し出して冷却、母ガラスとした。また、コバルト含有ガラス用ガラス原料粉末も、2回に分けて、50ccのアルミナるつぼ中に入れ、電気炉中1000℃で熔融した後、白金線に融液をつけて、カーボン板上で振り、20~40mgの小球ガラスとした。このコバルト含有小球ガラスを秤量して、1個ずつをカーボン管中の母ガラス用上に置き、510~520℃で熱処理をして、母ガラスとコバルト含有小球ガラスを融着させた。続けて、室温まで徐冷させて目玉ガラスとした。

目玉ガラスをカーボン管中から取りだし、#800の研磨剤で研磨して図7のような形に成形した。

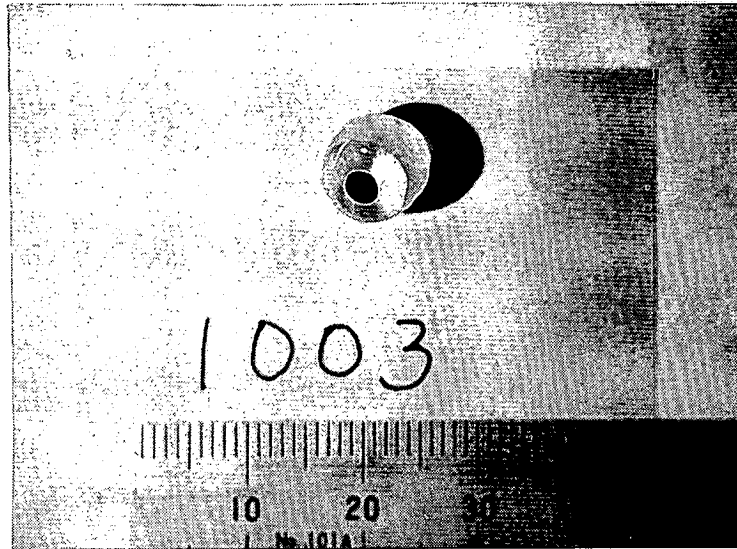


図7 宇宙実験前のサンプル (CaO-PbO-B₂O₃系ガラス)

4. 1. 3 宇宙実験用サンプル

これら一連の処理によって作製された、宇宙実験用サンプルは、次の1001番から1007番までの7個であり、このうち1003番と1004番の2個を宇宙開発事業団 (IHI) に送付して、スペースシャトル搭載用試料とした。実際の宇宙実験では、1003番の試料が1回目の宇宙実験に使用された。

番号	全体重量	黒目部分重量	直径	高さ
1001	2.0073	0.03339	8.75	8.55
1002	1.9179	0.03554	8.80	8.65
1003	2.1460	0.03496	8.75	8.95
1004	2.2204	0.02859	8.80	8.95
1005	2.0727	0.03480	8.80	8.70
1006	1.9854	0.02855	8.85	8.35
1007	2.3299	0.03311	8.85	9.25

4. 2 CaO-Ga₂O₃-GeO₂系ガラス (2回目, 3回目の宇宙実験サンプル)

ガラスの組成に関しては、非酸化物系を含めて多くのガラス系について探索し、スペースシャトル実験では、比較的取り扱いが容易である CaO-Ga₂O₃-GeO₂系のガラスについて検討を進めることとした。この系のガラス原料粉体には、炭酸カルシウムが含まれるため、加熱中にCO₂ガスが発生して浮遊保持が困難となる。このためガラス原料処理方法について検討した。

4. 2. 1 原料調製

CaO-Ga₂O₃-GeO₂系ガラス原料の原料には、日本石灰工業製の99.99%炭酸カルシウム (CaCO₃) , キシダ化学製の99.999%酸化ガリウム (Ga₂O₃) , キシダ化学製の99.9

99%の酸化ゲルマニウム (GeO_2) を用いた。

熔融してガラスとなった時に、1.2 g の $65\text{CaO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3-10\text{GeO}_2(\text{mol}\%)$ ガラスになるように、ガラス原料を以下のとおり秤量した。

炭酸カルシウム (CaCO_3)	0.833 g
酸化ガリウム (Ga_2O_3)	0.600 g
酸化ゲルマニウム (GeO_2)	0.134 g
合計	1.567 g

これらのガラス原料粉末は、めのう乳鉢によって粉碎・混合した。

4. 2. 2 充填，球状プレス成形，熱処理

混合したガラス原料粉末は、ゴムふうせん中に充填し、静水圧プレス機で $3000\text{kg}/\text{cm}^2$ 1分間加圧して球形とした。

球形に成形されたガラス原料粉末は、イメージ炉型真空加熱炉中で、 $1274\sim 1295^\circ\text{C}$ 、 $0.06\sim 0.18\text{Torr}$ で減圧加熱処理した。重量減少から計算した熱処理率は、 $99.3\sim 99.7\%$ であった。この試料を真空パックし、再度、静水圧プレス機で $3000\text{kg}/\text{cm}^2$ 1分間加圧処理した。その後、CaO系乾燥剤とともに、真空パックして、宇宙開発事業団 (IHI) に送付した。

4. 2. 3 宇宙実験用サンプル

これら一連の処理を最後まで実施したサンプルは、秤量した70個のうち、次の101番から114番までの14個であり、このうち次の一覧表に*印で示した8個を宇宙開発事業団 (IHI) に送付して、スペースシャトル搭載用試料とした。実際の宇宙実験では、X番の試料が2回目の宇宙実験に、Y番の試料が3回目の宇宙実験に使用された。 $65\text{CaO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3-10\text{GeO}_2(\text{mol}\%)$ の白色原料粉体球を図8に示す。

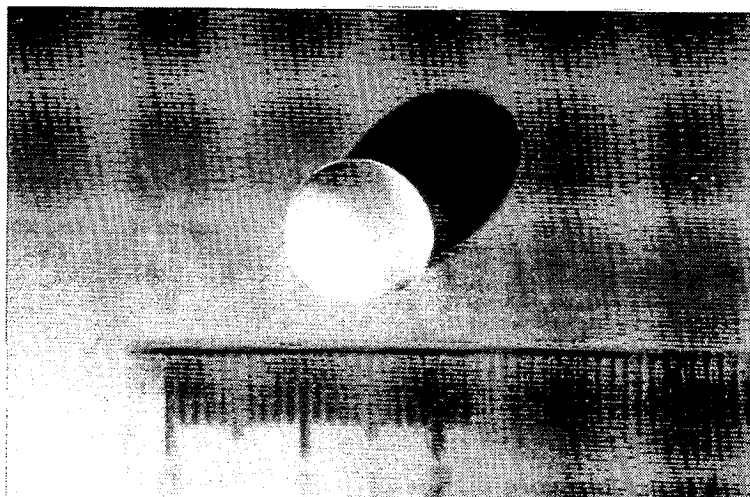


図8 宇宙実験前の $\text{CaO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ 系白色原料粉体球

番号	重量(g) プレス後	MAX°C	Torr	重量(g) 熱処理後	熱処理率%	
101	1.537	1276	0.18	1.174	99.7	*
102	1.533	1278	0.17	1.167	99.3	
103	1.531	1274	0.17	1.170	99.7	*
104	1.517	1295	0.17	1.159	99.7	*
105	1.538	1285	0.18	1.173	99.7	*
106	1.537	1277	0.16	1.173	99.6	*
107	1.535	1290	0.06	1.168	99.3	
108	1.517	1305	0.17	1.159	99.7	
110	1.515	1291	0.16	1.157	99.7	*
111	1.515	1283	0.16	1.156	99.6	*
112	1.519	1285	0.15	1.159	99.6	
113	1.518	1277	0.15	1.158	99.5	*
114	1.535	1284	0.15	1.172	99.6	

4. 4 試料の保存, 輸送

一旦熱処理されたサンプルは、吸水性、吸湿性が高く、スペースシャトル実験までの半年間に変質しないように、窒素雰囲気中でサンプルケース中に封入した。このサンプルケースは宇宙開発事業団で作製されたが、スペースシャトル打ち上げ時にも、サンプルが破碎しないような構造で、かつ、宇宙飛行士がサンプルを取り出しやすいようにということで設計された。また、搭載を模擬した状態でJA-418による振動試験を行い、サンプルに異常のないことを確認した。

5 実験結果

5. 1 音波浮遊実験

5. 1. 1 宇宙実験手順, 加熱スケジュール

スペースシャトルに搭載した音波浮遊炉の外観概略図を図9に示す。音波の媒体であるKrガス圧力は安全性を考慮に入れて0.9気圧以下、流量は150ml/minとした。

本宇宙実験の操作手順を表1に示す。このうち宇宙飛行士による操作を備考欄にPSとして表わした。宇宙飛行士は、サンプルを取り出してケージに入れ、音波浮遊炉にセットする。音波浮遊炉内を真空排気して、試料をケージの吸入口に保持し、Krガスを流して、スピーカからの音波で初期浮遊をさせた後、ケージを動かしてサンプルがケージの真ん中にくるようにする。この後以下に示す加熱スケジュールで加熱・熔融し、冷却する。

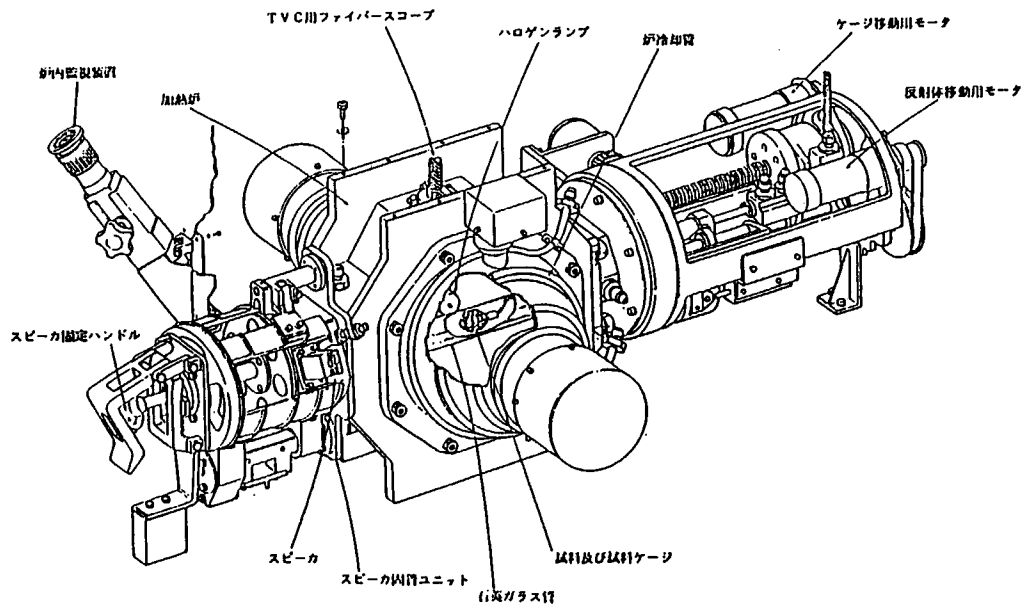


図9 音波浮遊炉の外観概略図

実験サンプルの加熱スケジュールを図10に、また予測される温度を図11に示す。CaO-PbO-B₂O₃系ガラス試料を用いる1回目の宇宙実験では図10の1回目実験と記した加熱・冷却スケジュールを採用した。ハロゲンランプへの投入電力がリニアになるように制御しながら、20分間で最大値120Wまで増加させる。120Wで5分間保持した後、10分間でハロゲンランプへの入力電力が0になるように制御しながら冷却する。

CaO-Ga₂O₃-GeO₂系粉体球サンプルを用いる2回目、3回目の宇宙実験では図10の2、3回目実験と記した加熱・冷却スケジュールを採用した。ハロゲンランプへの投入電力がリニアになるように制御しながら、30分間で最大値1kWまで増加させる。1kWで5分間保持した後、ハロゲンランプへの入力をただちに0とする。

表1 宇宙実験の操作手順

実験シーケンス		開始時刻 (分)	継続時間 (分)	備 考
順序	操 作 内 容			
1	電源オン、実験準備	0	7	(注4) (注1) PS
2	BITチェック	7	3	PS
3	炉内粗排気	10	1	
4	ドライエア充填	11	1	
5	炉心管確認	12	5	PS
6	TVカメラ取出し/セット	17	15	PS
7	VTRテープ取出し/セット	32	5	PS
8	試料取出し/セット	37	15	モータ駆動 PS
9	炉内粗排気/VTRスタート	52	1	最初の10秒VTRノーマル PS
10	GKr放流開始	53	4	
11	サンプルホールド	57	4	PS
12	スピーカ駆動/初期浮遊	61	8	PS
13	加熱昇温	69	(20)30	光学系フィルタ挿入 PS
14	加熱保持	(89)99	(5)5	PS
14'	(降温)	(94)	(10)	
15	冷却、スピーカ停止	104	35	光学系フィルタ取外し PS
16	GKr放流停止/炉内粗排気	139	1	
17	VTRストップ	139	1	停止前10秒VTRノーマル PS
18	ドライエア充填	140	5	
19	VTRテープ取外し/格納	140	5	PS
20	TVカメラ取外し/格納	145	10	PS
21	炉心管確認	155	2	PS
22	試料取外し/格納	157	10	PS
23	炉内粗排気	167	1	
24	GKr充填	168	1	
25	電源オフ、後処理	169	12	(注5) PS
26	終了	181		

(注1) PSはペイロードスペシャリストによる操作を示す。(合計173分)
(注2) ALFの同じFOに引続き実行する場合は順序1~7は省略し、順序8は5分とする。
(注3) ALFの同じFOが引続き実行される場合は順序19~21、23~26は省略し、順序18時に炉心管確認を行う。
(注4) 実験準備はALFの最初のFOでのみ行う。
(注5) 後処理はALFの最後のFOでのみ行う。
(注6) 順序11~15のVideo down-linkは1回目実験時の順序11,12のみReal Timeとし、その他の時は可能ならばReal Timeとする。
順序11~13のVoice down-linkは毎回、Real Timeとする。
(注7) ()内は試料IIの実験を他は試料Iの実験を示す。

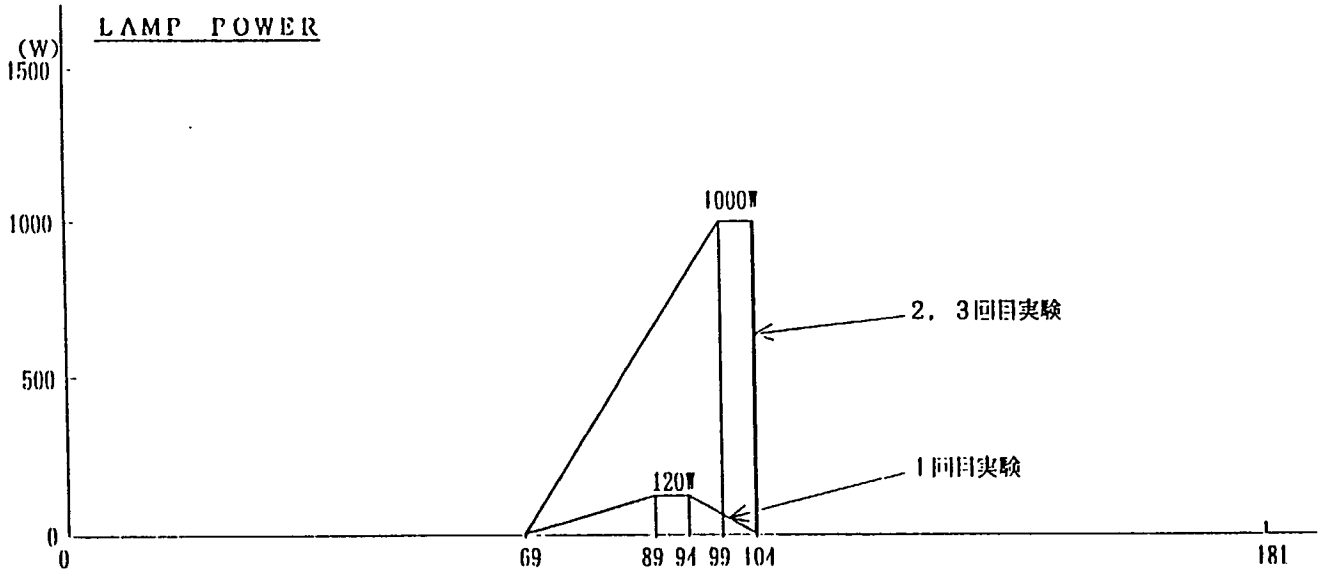


図10 宇宙実験のハロゲンランプパワー入力スケジュール

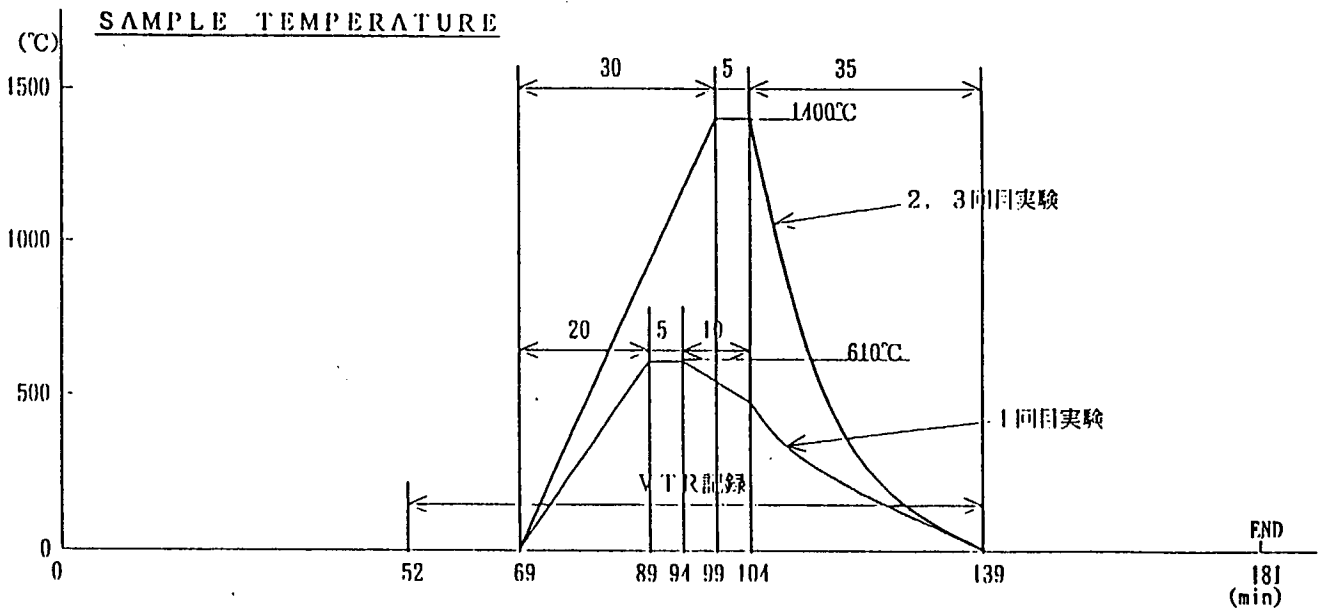


図11 宇宙実験で予測されるサンプル温度

宇宙実験中の計測項目と計測位置，計測精度を表2に示す。このうち反射体で測定された音圧の値はコンピュータにフィードバックされて，次の発振周波数が計算される。

表2 宇宙実験中の計測項目と計測位置，計測精度

計測項目	計測位置	計測範囲・精度 (FS)	サンプリング レート (Hz)	信号の種類 A:アナログ B:デジタル	機上		地上 表示	ダウン リンク	備考
					処理	記憶			
ランプ照度	炉壁 (1CH)	ランプ電力0~830W相当 (地上で) ±10%	8	A	-	-	△	○	照度センサ
照度センサ温度	照度センサ (1CH)	0~100℃ ±10%	8	A	-	-	△	○	白金センサ
ガス温度	石英管内	-40~500℃ ±0.5%	8	A	-	-	△	○	熱電対
冷接点補償温度	熱電対入力コネクタ	0~100℃ ±1%	8	A	-	-	△	○	白金センサ
Kr流量	ガス供給系	0~200scc/min ±3%	8	A	-	-	△	○	マスフローコントローラ
石英管内圧力	石英管	0~25psia ±4%	8	A	-	-	△	○	圧力センサ
音圧	石英管反射体	90~170dB ±5dB	8	A	-	-	○	○	1/8" マイクロフォン
ランプ電力	電力制御装置 (2CH)	0~500W ±3%	8	A	-	-	△	○	電力計
スピーカ駆動電圧	同上	0~20Vrms ±3%	8	A	-	-	△	○	電力計
炉壁温度	炉外壁	0~100℃ ±1%	8	A	-	-	△	○	白金センサ
Kr圧力	ガス供給系	0~25psia ±4%	8	A	-	-	△	○	圧力センサ
ケージホルダ内圧力	ガス排気系	10 ⁻² ~10mbar ±20%**	8	A	-	-	△	○	ピラニゲージ
反射体位置	反射体移動機構部	0~10mm ±0.6%	8	A	-	-	△	○	ポテンショメータ
ホルダ位置	ホルダ移動機構部	0~180mm ±0.6%	8	A	-	-	△	○	同上
反射体移動モータ速度	移動モータ	-20~20rpm ±3%	8	A	-	-	△	○	タコジェネレータ
ホルダ移動モータ速度	移動モータ	-50~50rpm ±3%	8	A	-	-	△	○	タコジェネレータ
試料画像	試料	—————	—	ビデオ	-	○	○	○	GMT同時記録 (ノーマルモード時のみ)
時刻	—————	—————	—	—————	-	-	○	○	GMT
イベント	—————	—————	—	デジタルポート	-	-	△	○	

注) 1. *印は冷接点温度に対する相対温度。
 2. 地上表示○印は実験時、△印は必要時に表示。
 3. **印は読み値に対する精度。
 4. ダウンリンク不可能な時間帯もある。この時間帯のデータは機上で記憶され通信回復後ダウンリンクされる。
 ただし、画像はブラックアウト後の再送はない。

5. 1. 2 宇宙実験の実施と浮遊状況

スペースシャトルが周回軌道に乗ってすぐに，音波浮遊炉の組込まれたラック10から水漏れが見つかった。宇宙飛行士によって，この水漏れは修理されたが，スペースシャトルの飛行は1日延長されて8日間となり，本実験では，予定どおり3回の実験が実施された。1回目の実験データの取得が開始されたのは日本時間で9月15日21時58分，スペースシャトルの打ち上げから，2日と22時間35分後であった。なお，2回目の実験データの取得が開始されたのは日本時間で9月18日19時33分（打ち上げ後，5日と20時間10分後），3回目の実験データの取得が開始されたのは日本時間で9月19日14時53分（打ち上げ後，6日と15時間30分後）であった。

3回の宇宙実験中に計測されたデータのうち，ランプパワー，ランプ照度，ガス温度，音圧，Krガス流量，石英ガラス管内Krガス圧力のデータを図12から図29に示す。データの計測・記録は，若干の雑音を拾ってはいるが，極めて正常に行われたと判断される。また，ランプパワーのデータは図10に示したプログラムどおりで，ガス流量は150cc/min，石英ガラス管内Krガス圧力は0.9気圧以下であり，音波浮遊炉は設定されたプログラムどおり，正常に作動しているのがわかる。音圧については，初期浮遊の段階で，160dBにも達し，炉心管内での定在波の立ち上げにも成功していることがわかる。

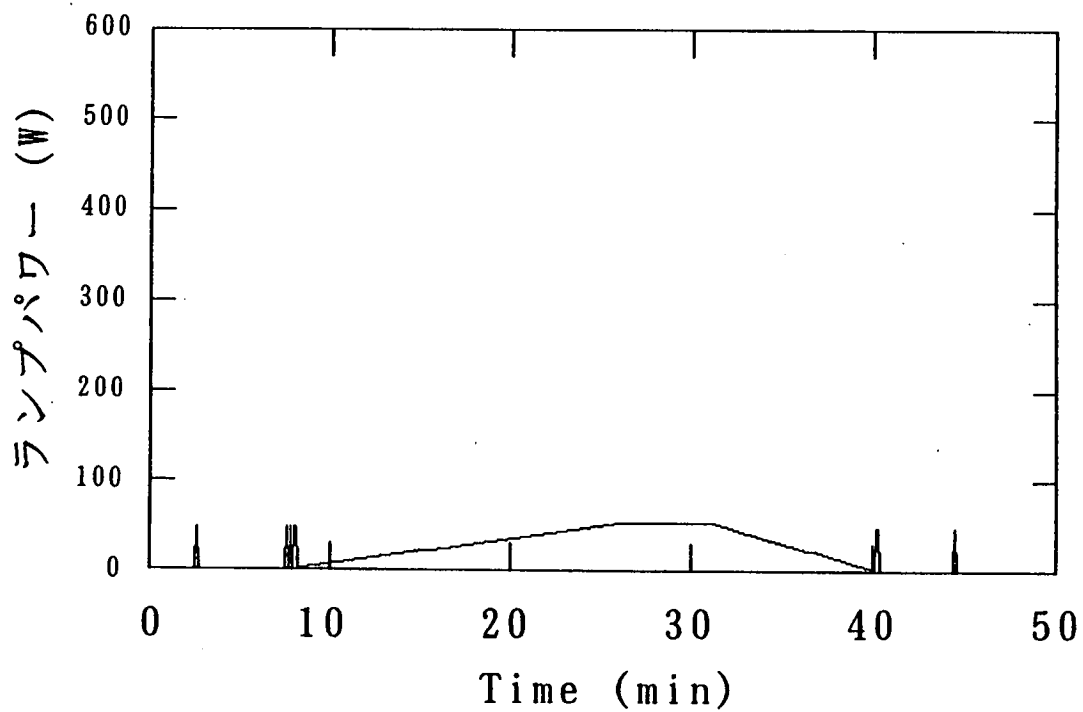


図 1 2 1 回目の宇宙実験中のランプパワー

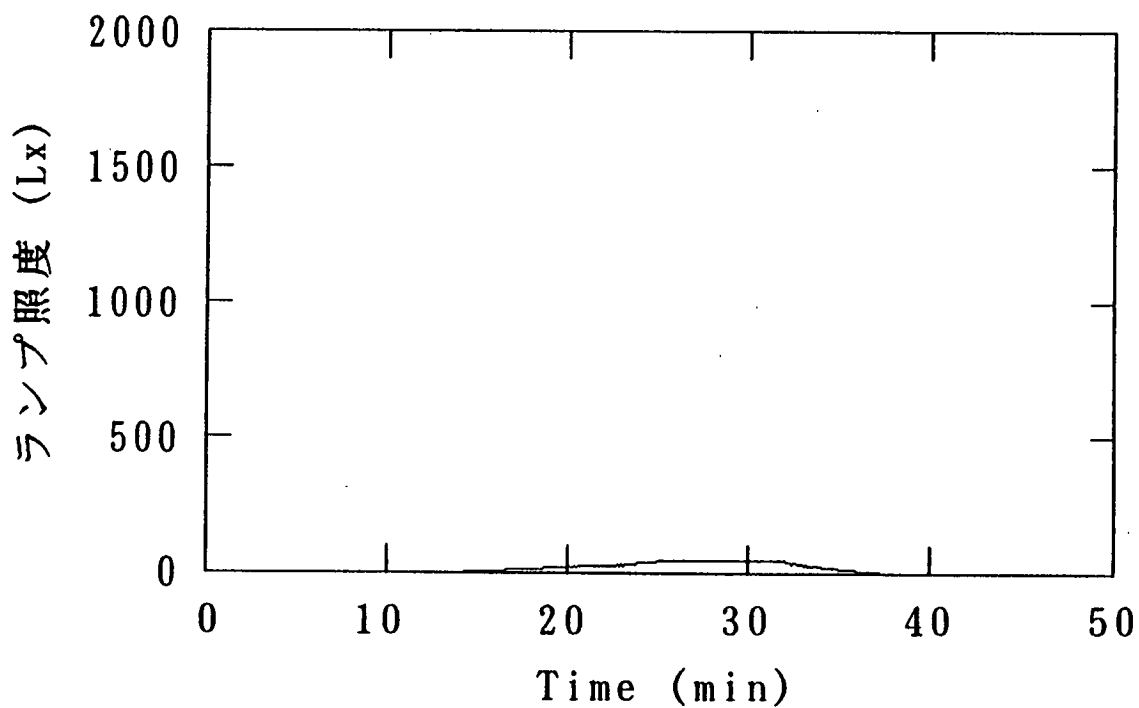


図 1 3 1 回目の宇宙実験中のランプ照度

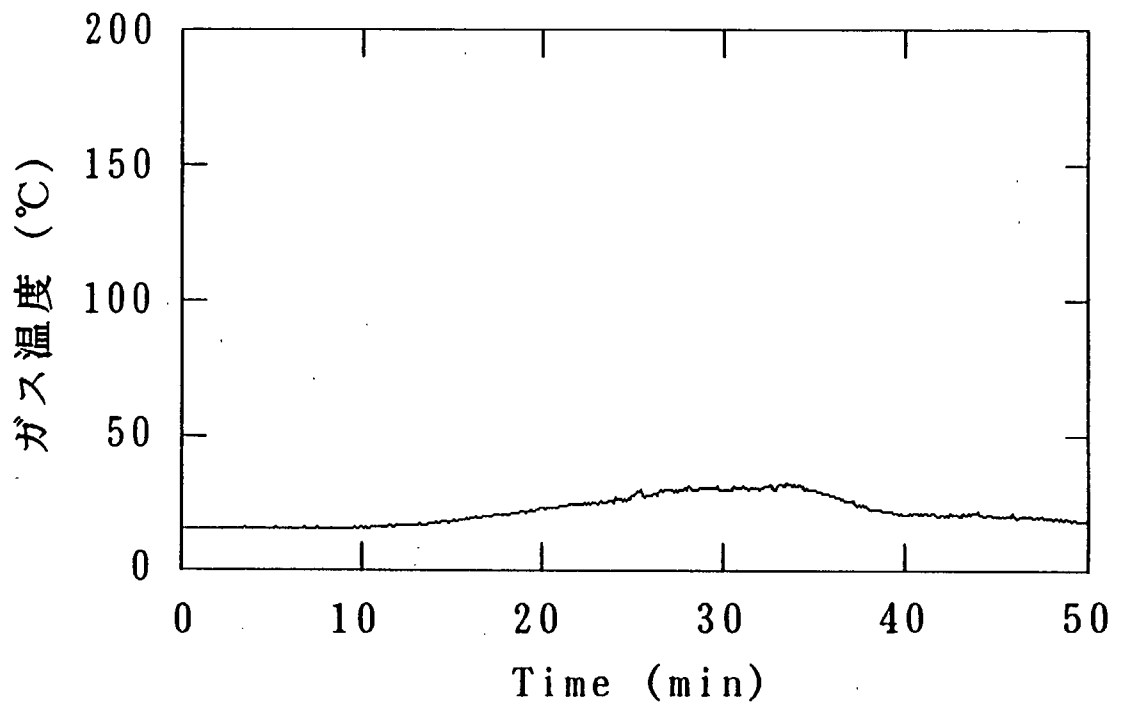


図14 1回目の宇宙実験中のガス温度

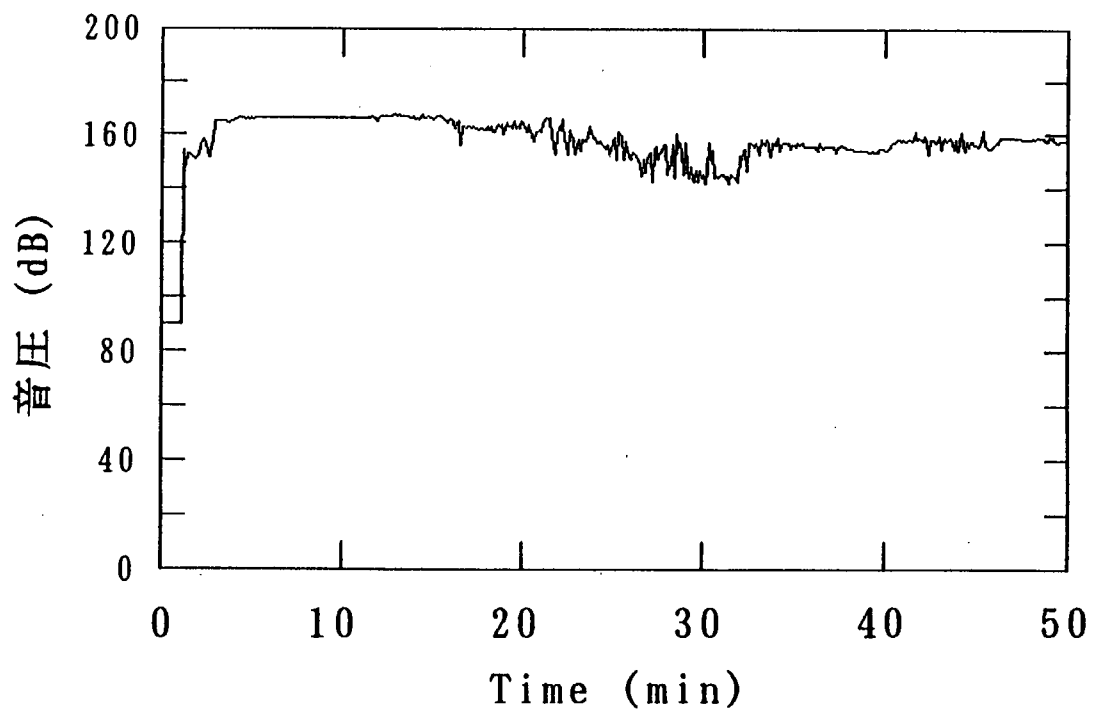


図15 1回目の宇宙実験中の音圧

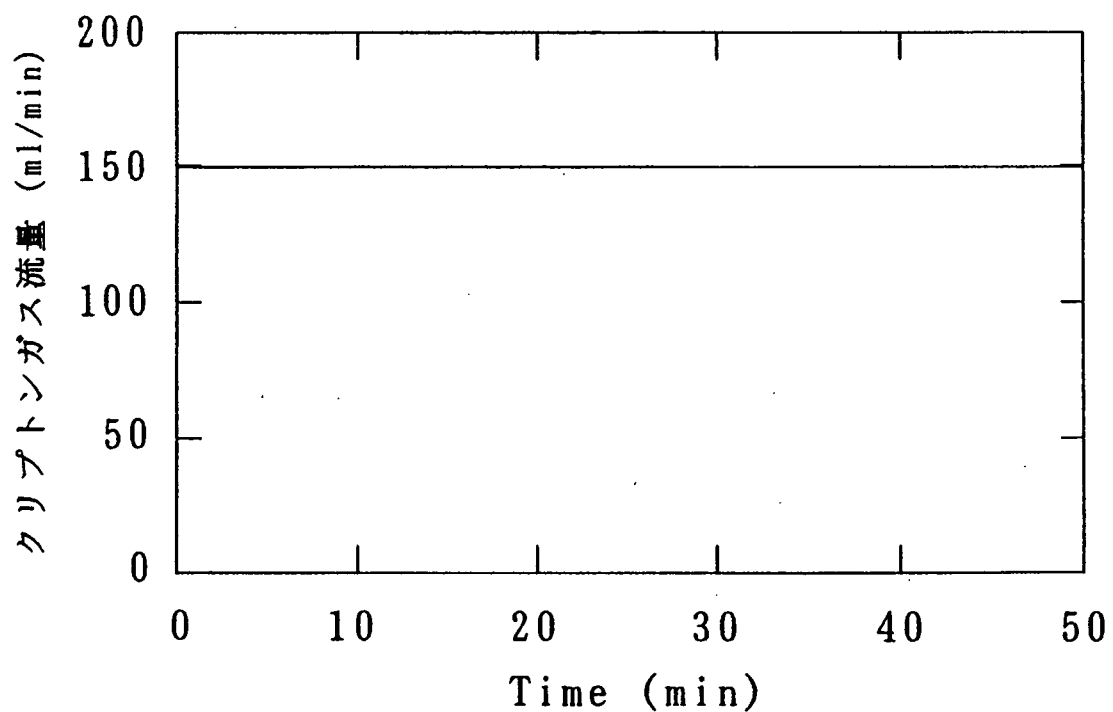


図16 1回目の宇宙実験中のKrガス流量

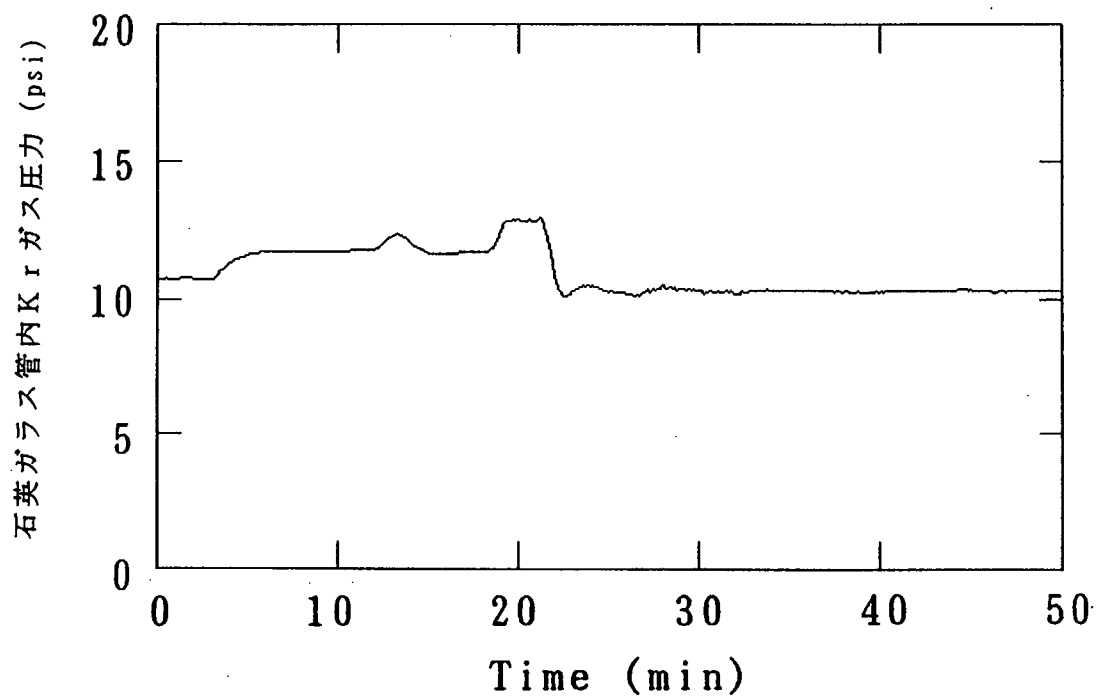


図17 1回目の宇宙実験中の石英ガラス管内Krガス圧力

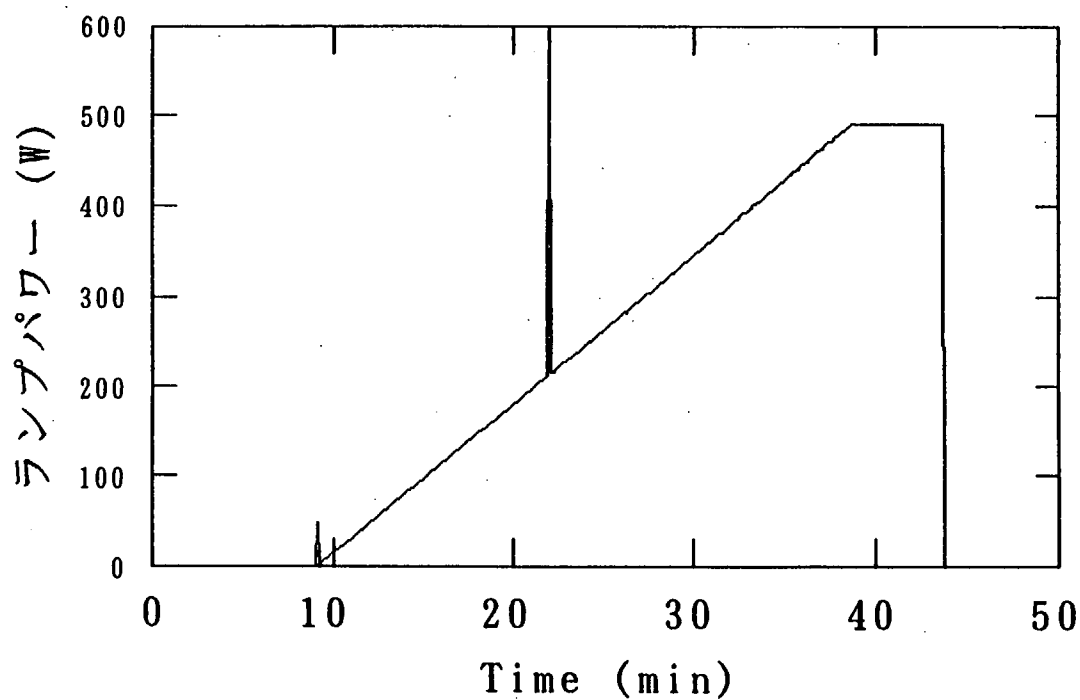


図18 2回目の宇宙実験中のランプパワー

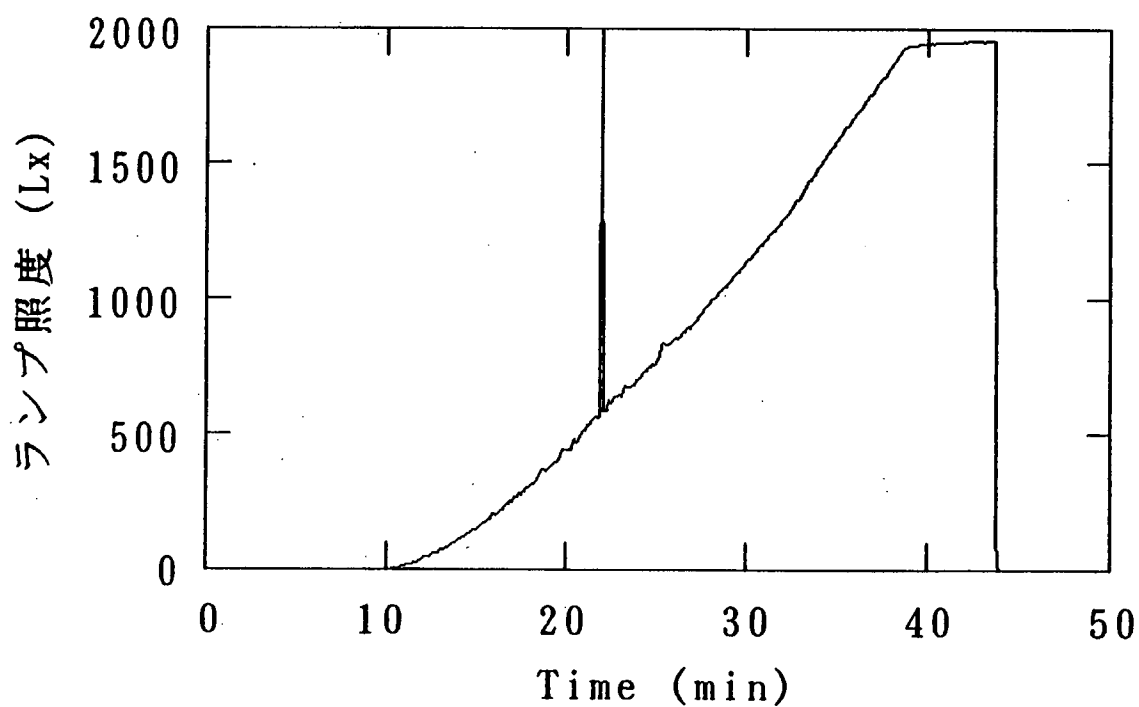


図19 2回目の宇宙実験中のランプ照度

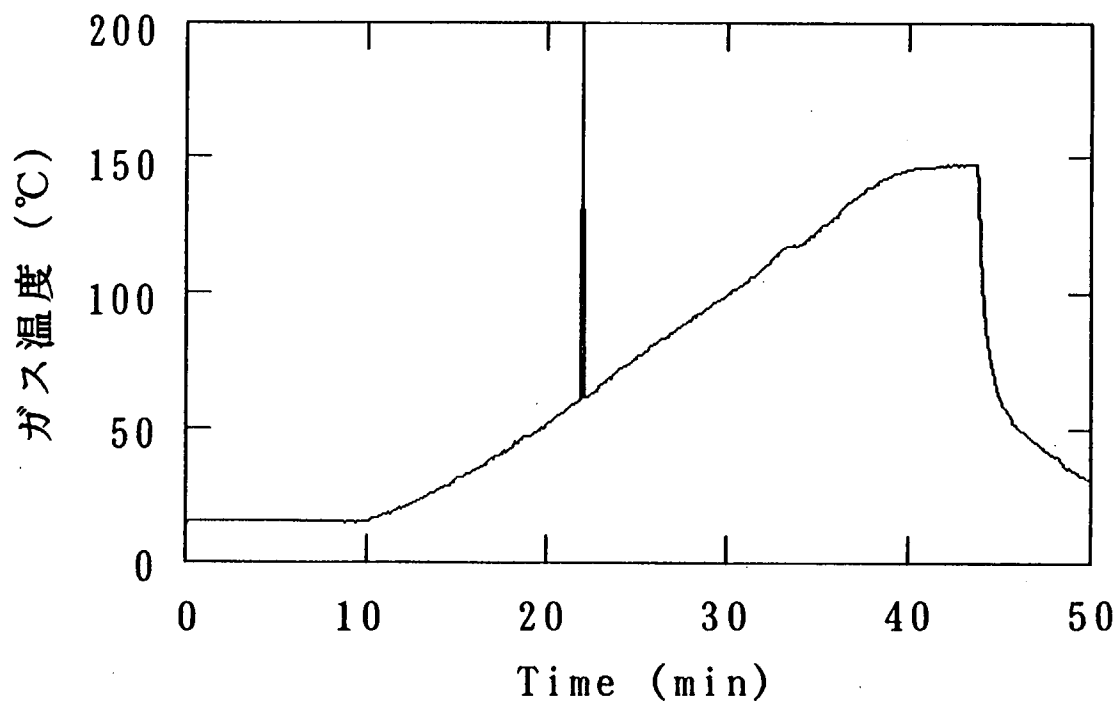


図 2 0 2 回目の宇宙実験中のガス温度

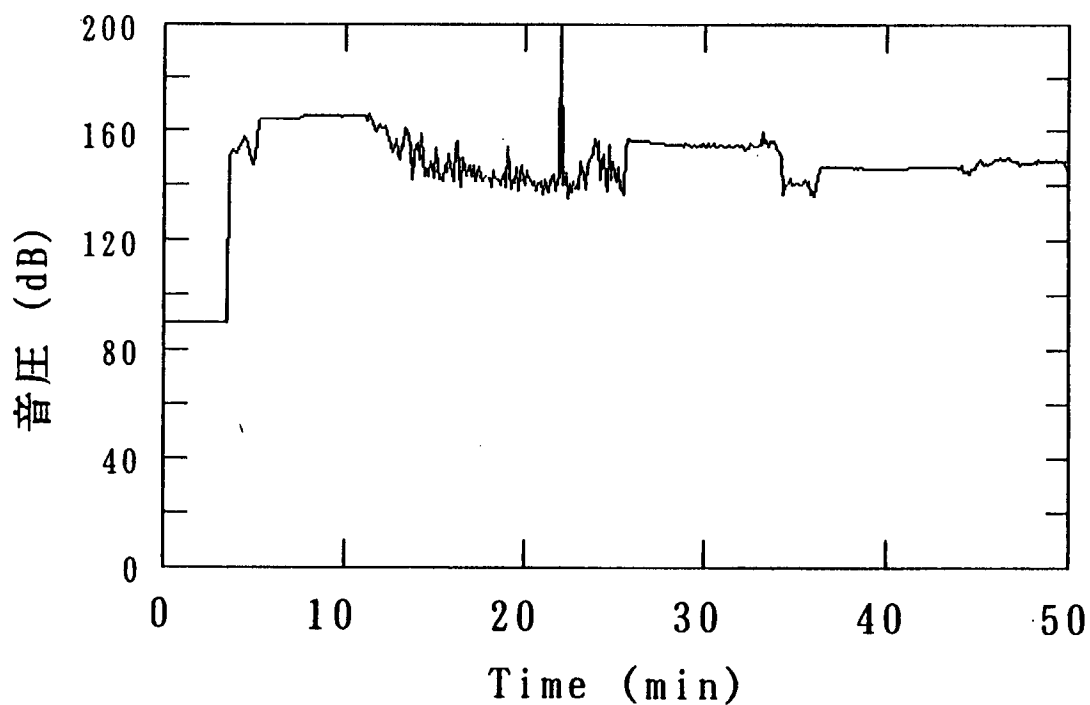


図 2 1 2 回目の宇宙実験中の音圧

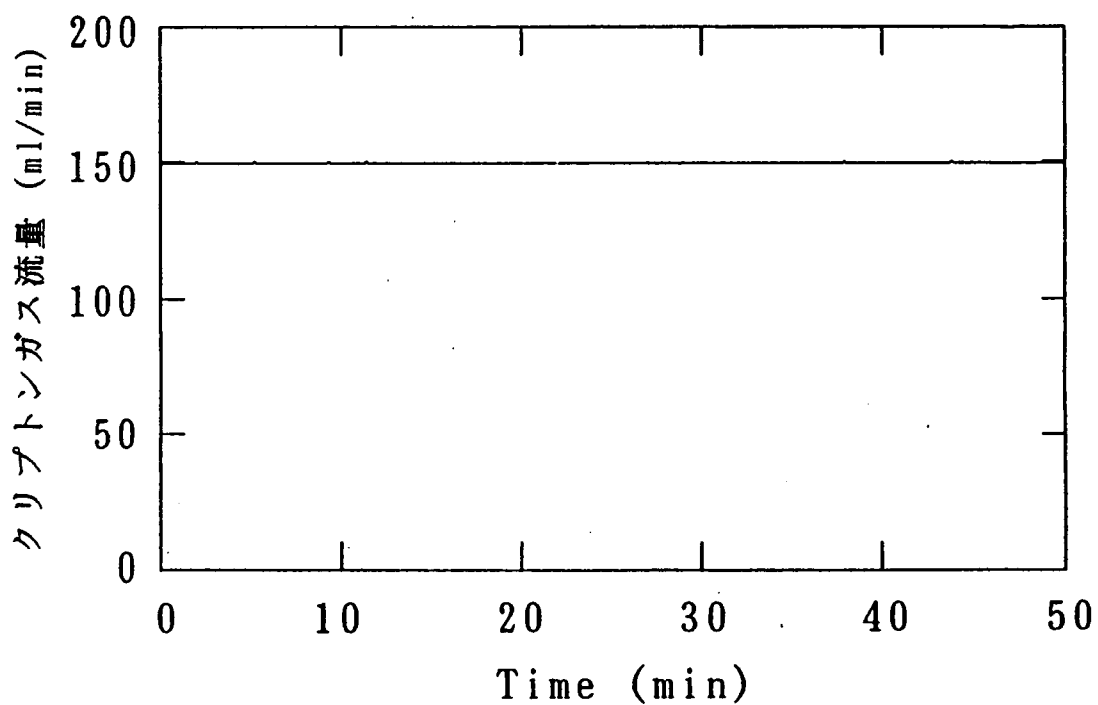


図 2 2 2 回目の宇宙実験中のKrガス流量

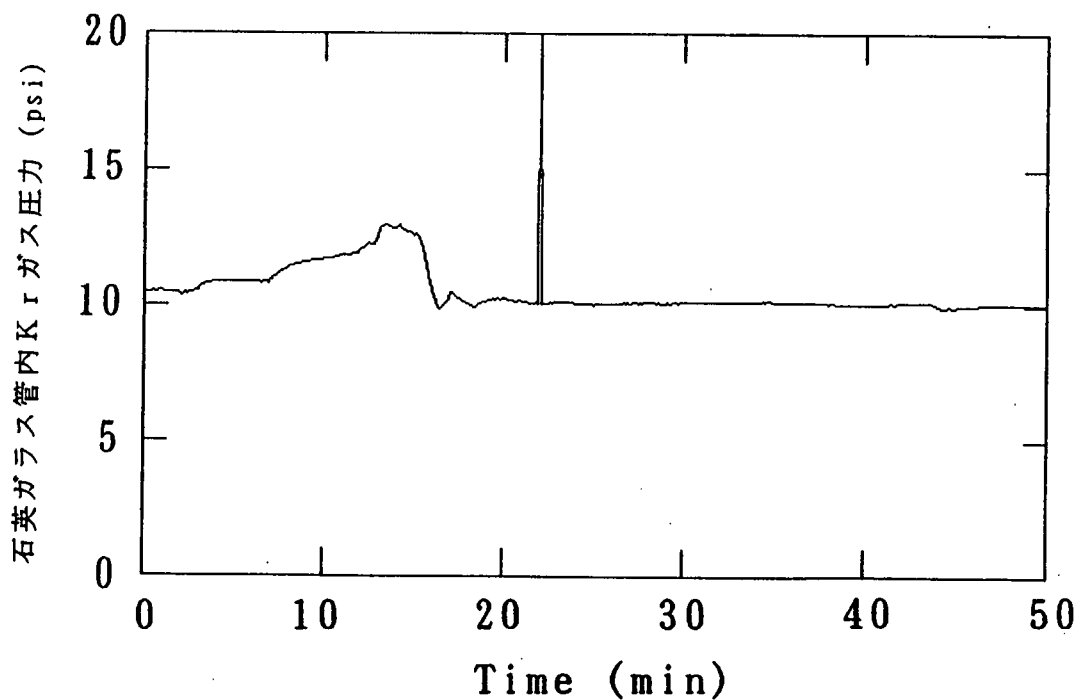


図 2 3 2 回目の宇宙実験中の石英ガラス管内Krガス圧力

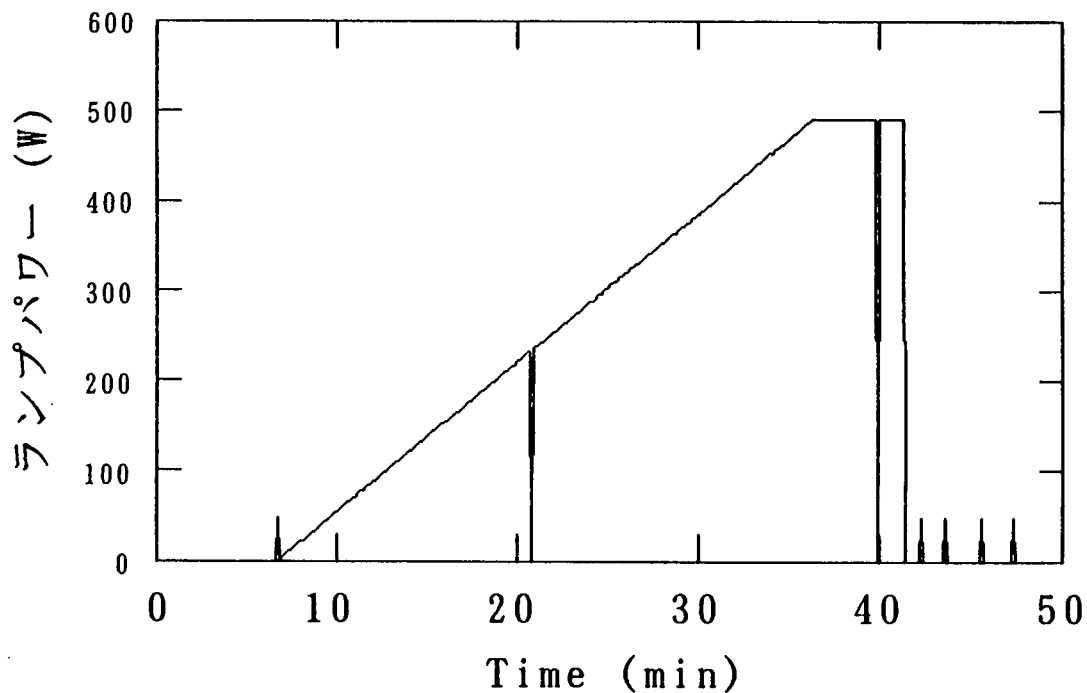


図 2 4 3 回目の宇宙実験中のランプパワー

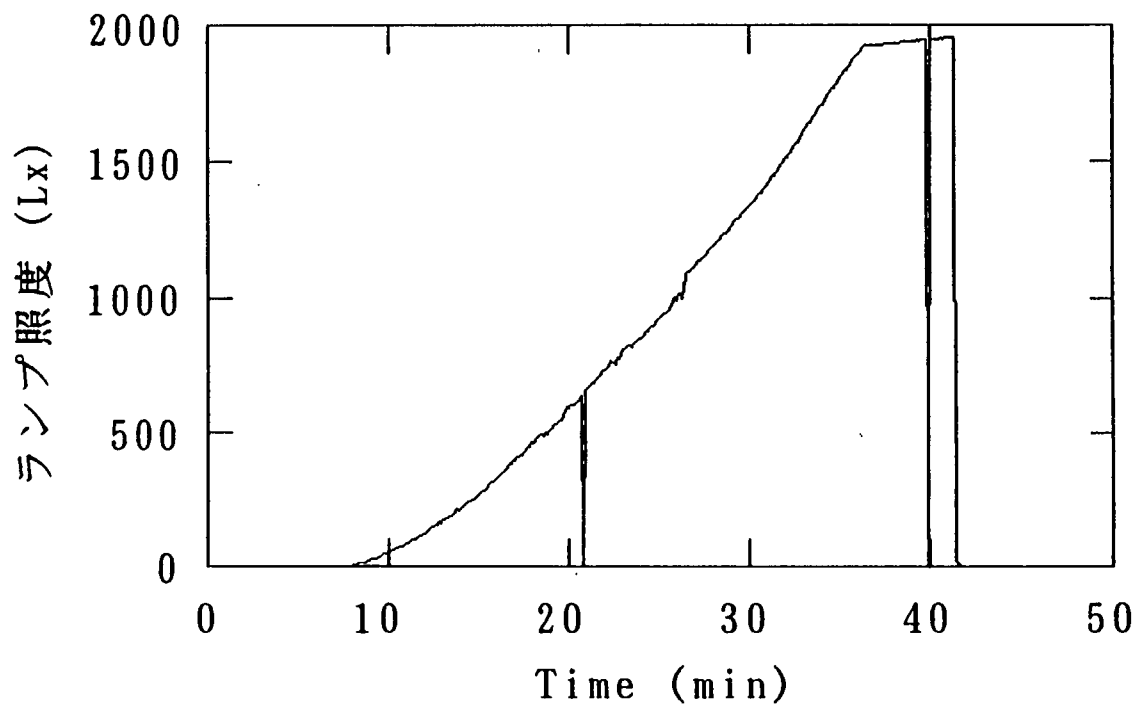


図 2 5 3 回目の宇宙実験中のランプ照度

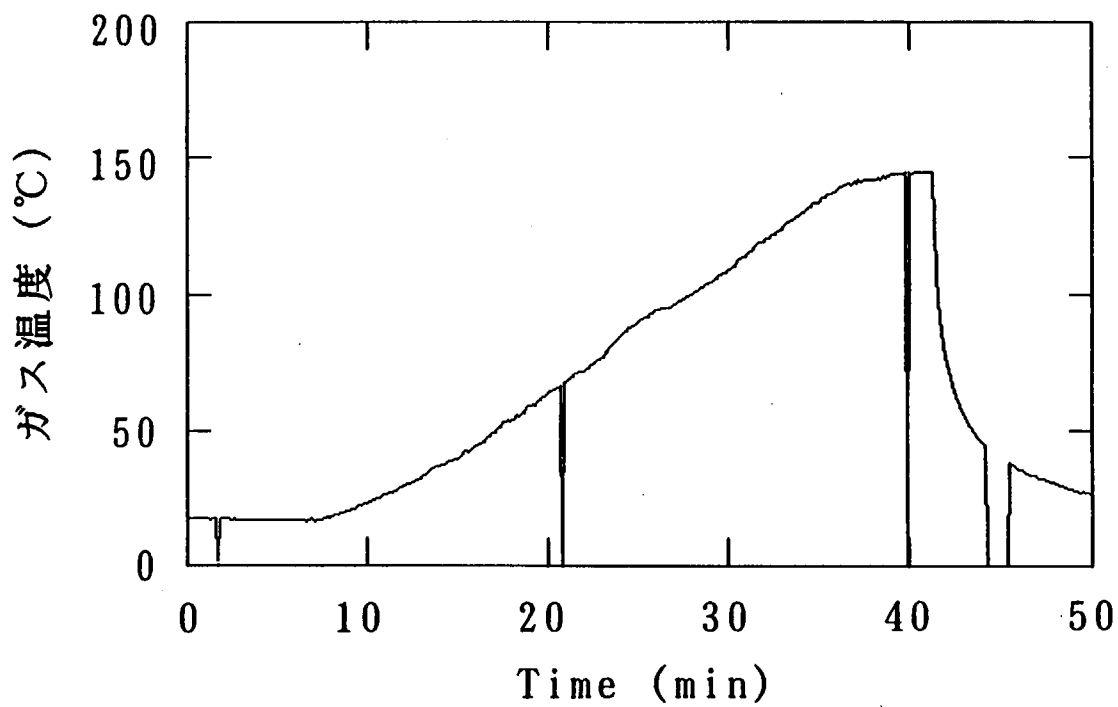


図 2 6 3 回目の宇宙実験中のガス温度

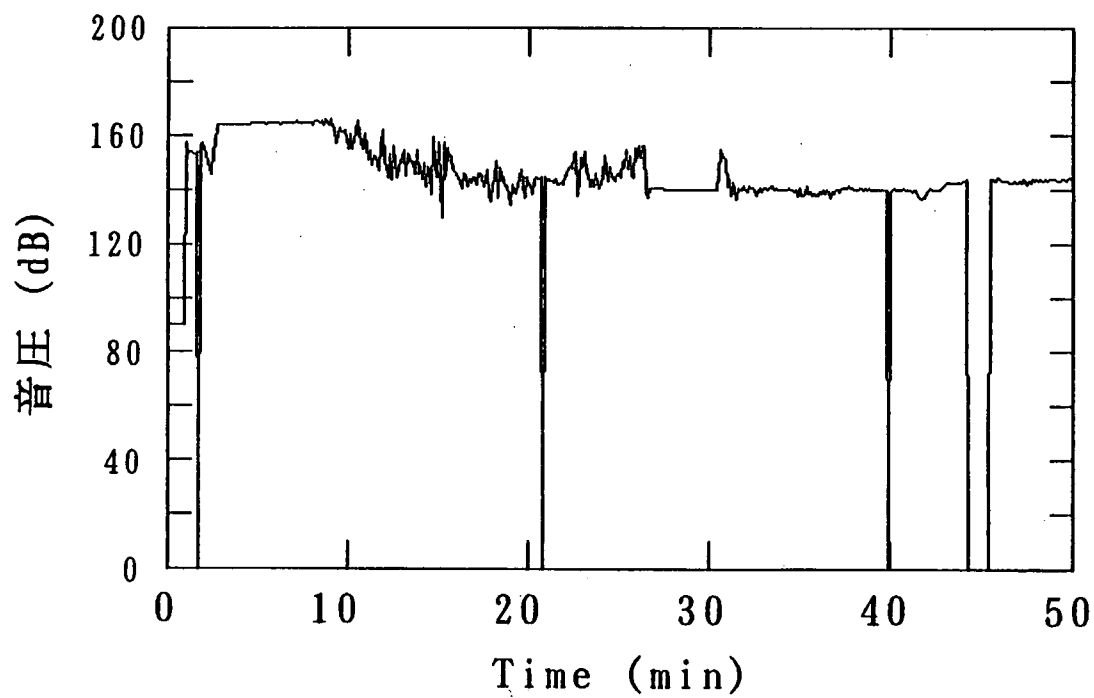


図 2 7 3 回目の宇宙実験中の音圧

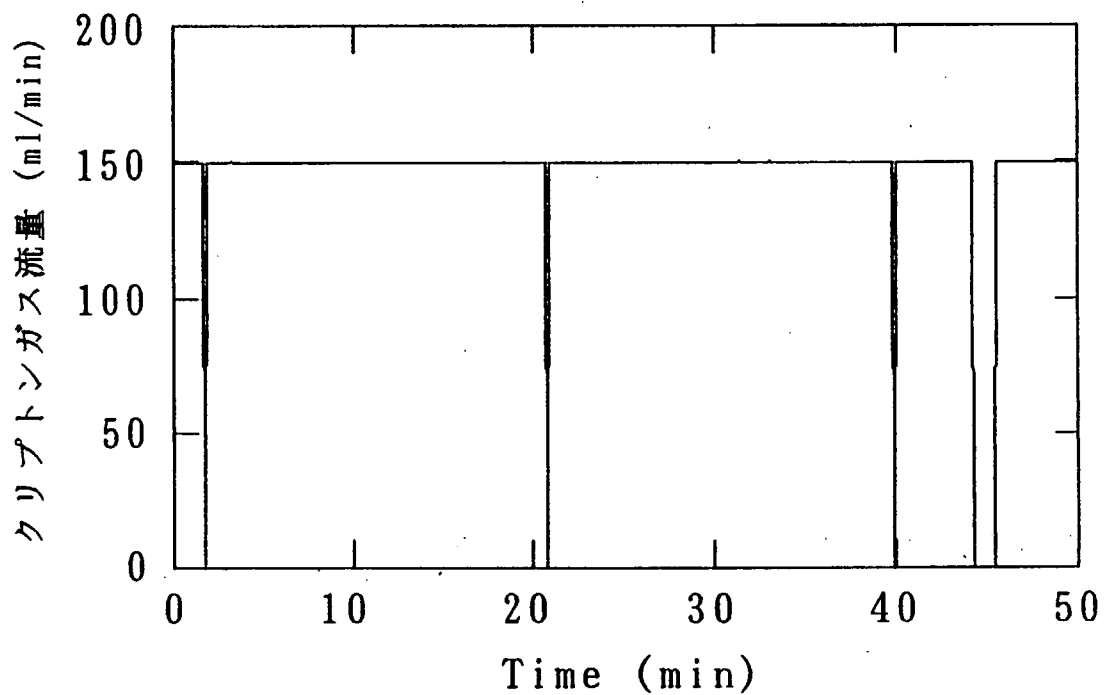


図 2 8 3 回目の宇宙実験中のKrガス流量

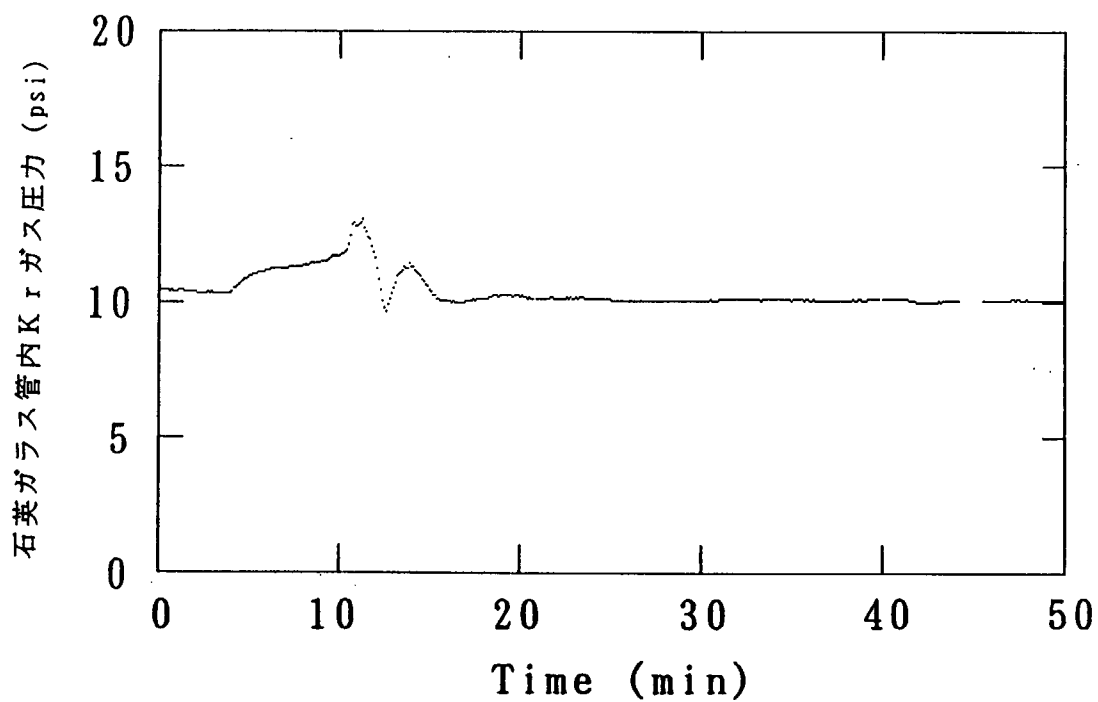


図 2 9 3 回目の宇宙実験中の石英ガラス管内Krガス圧力

サンプルは宇宙飛行士毛利さんらによって初期浮遊された。音波浮遊炉の焦点位置で、サンプルは炉芯管の軸方向に周期 1.4Hz, 振幅 4mmで振動し、音波周波数制御による浮遊が確認された。

1回目の実験では、加熱段階に入って、軸方向の振動が収まり、サンプルは回転しながらも、加熱開始後、10分間以上安定して浮遊加熱することができた。この後、試料はケージ内をランダムに浮遊し続けた(図30)。

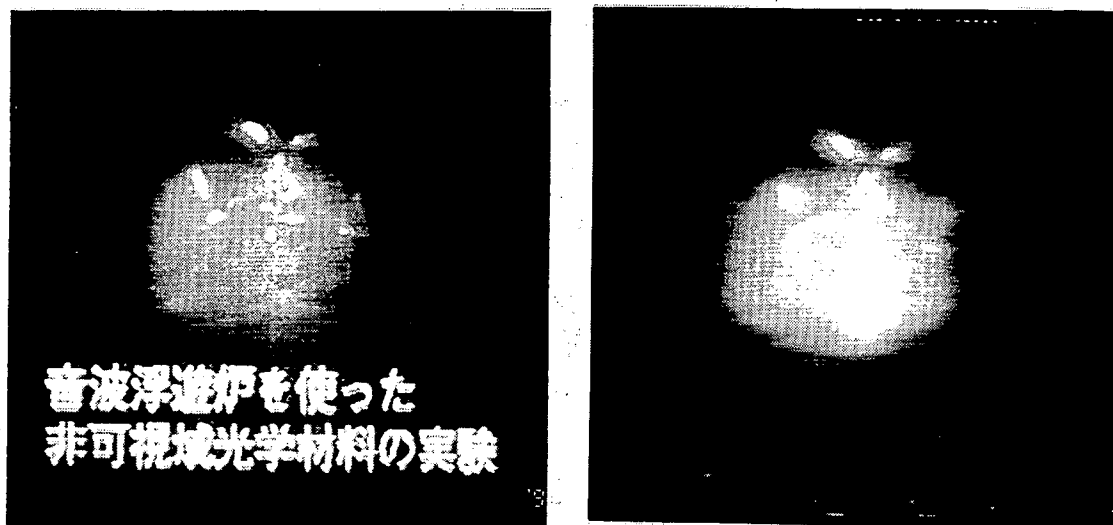


図30 音波浮遊炉中を浮遊する試料(ふわっと92での宇宙実験)

2回目の実験では、加熱開始1分後からサンプルは、ケージ内をランダムに動き始め、加熱開始後15分30秒後にサンプル表面が溶解を開始し、19分後に試料はケージに付着した。

3回目の実験では、加熱開始後3分15秒間サンプルは位置保持された後、ケージ内をランダムに動き始め、加熱後18分で溶解を開始し、22分後にケージに付着した。

1回目、2回目、3回目の宇宙実験中に計測された残留重力の大きさ(X, Y, Z軸方向)を図31~図39に示す。これらのデータでは、計測器の性能上、ある数値を加えた値が出力されており、実際には、X軸では0.987mg, Y軸では2.542mg, Z軸では5.670mgを減じた値となる。補正した残留重力の大きさは、X, Y, Z軸とも、測定精度ぎりぎりの 0 ± 0.2 mg以下で、時々、 0 ± 0.4 mg程度の値を示すが、かなり安定しているのがわかる。また、1回目の実験では、2度にわたってある程度の大きさのピークも観測されたが、このピークの時刻と、試料が位置保持された状態からケージ内をランダムに動き始める時刻をつきあわせてみると、明確な関係は見られなかった。すなわち、浮遊の不安定さは、残留gによるものではないと考えられる。

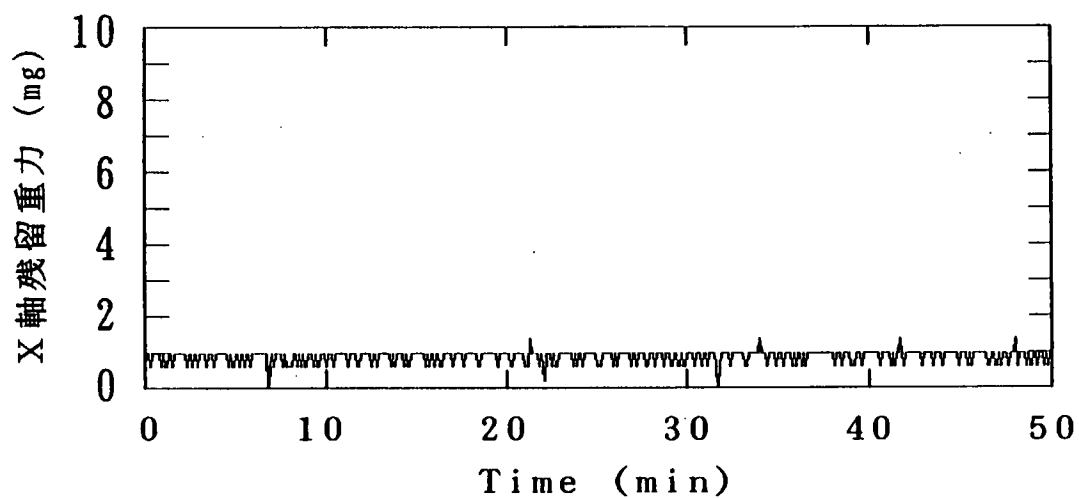


図 3 1 1 回目の宇宙実験中の X 軸方向の残留重力

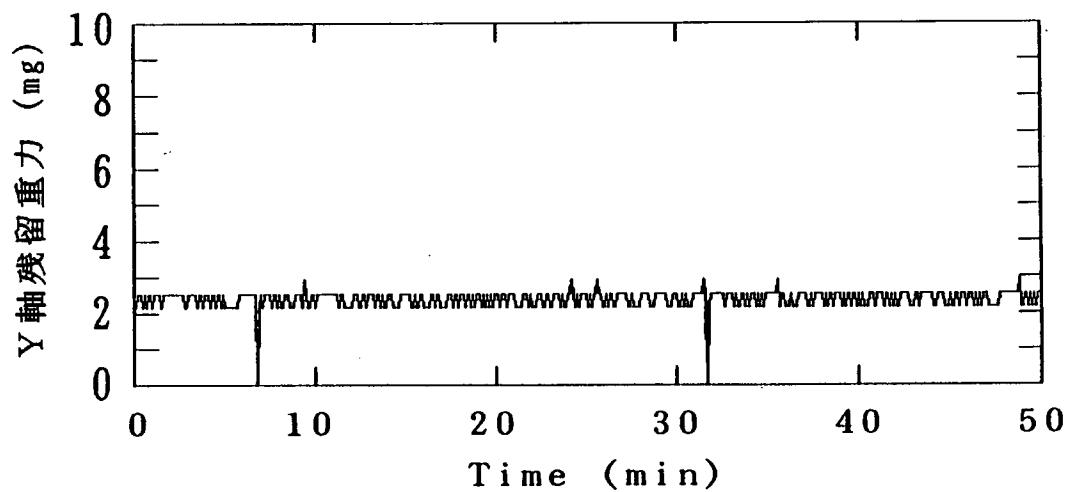


図 3 2 1 回目の宇宙実験中の Y 軸方向の残留重力

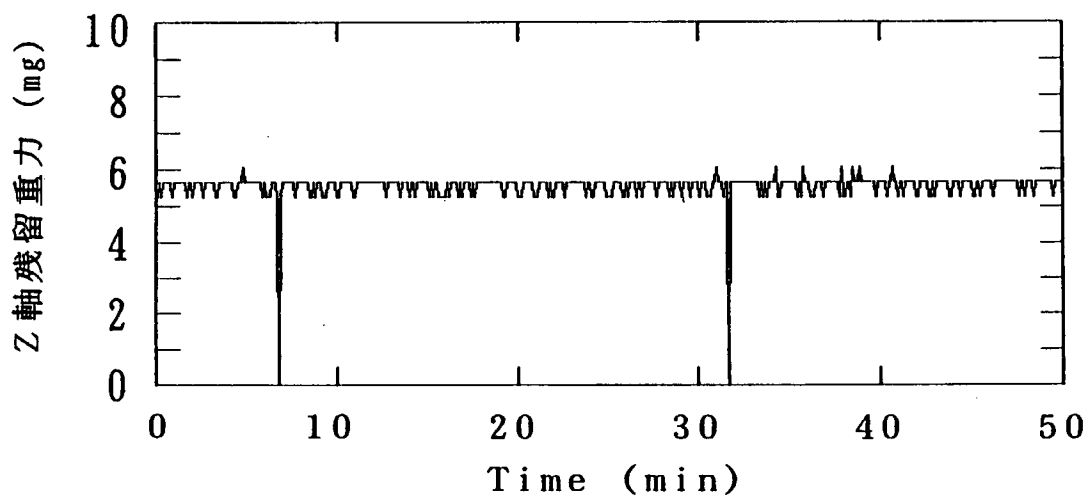


図 3 3 1 回目の宇宙実験中の Z 軸方向の残留重力

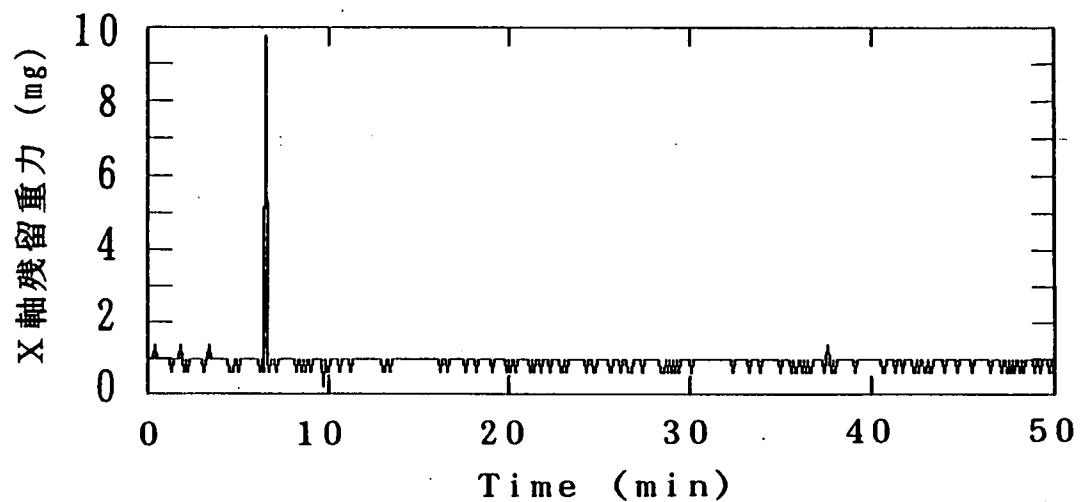


図 3 4 2 回目の宇宙実験中の X 軸方向の残留重力

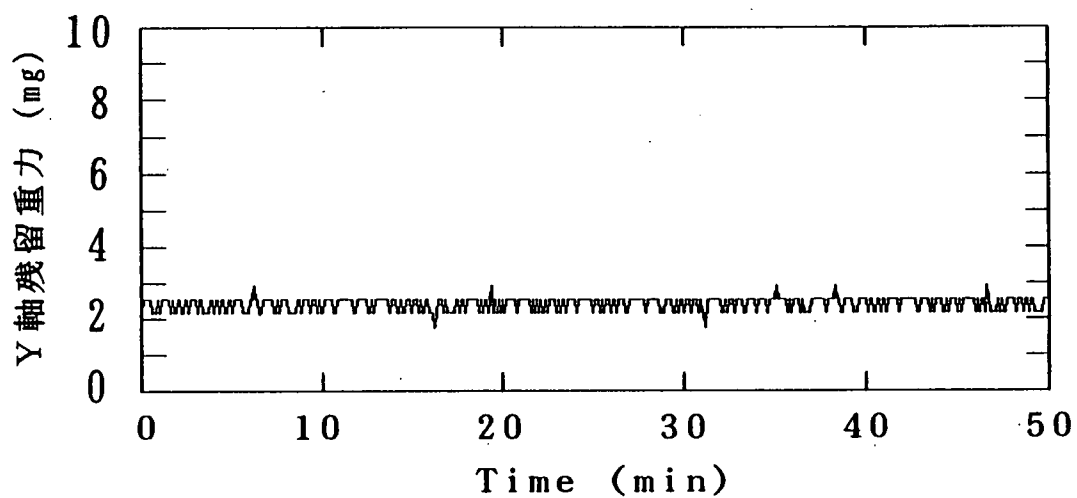


図 3 5 2 回目の宇宙実験中の Y 軸方向の残留重力

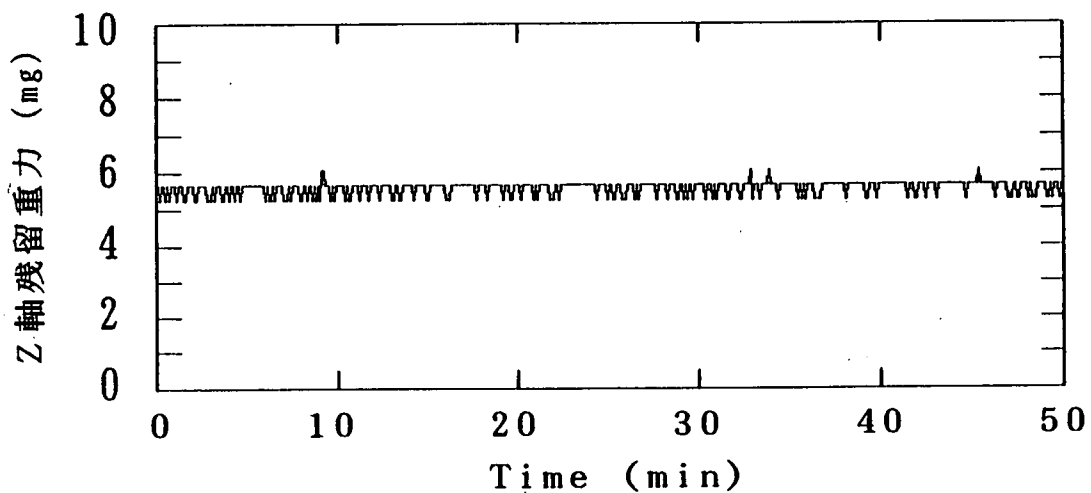


図 3 6 2 回目の宇宙実験中の Z 軸方向の残留重力

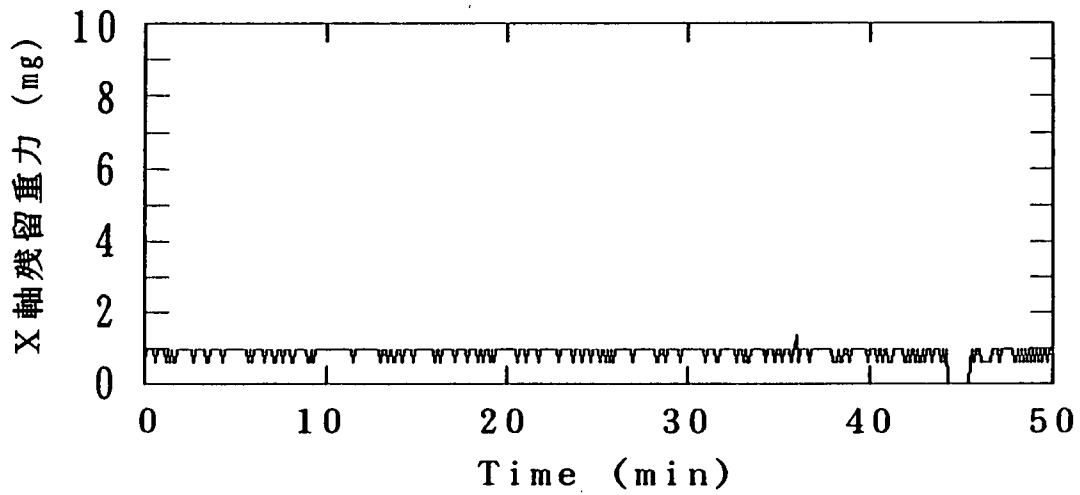


図 3 7 3 回目の宇宙実験中の X 軸方向の残留重力

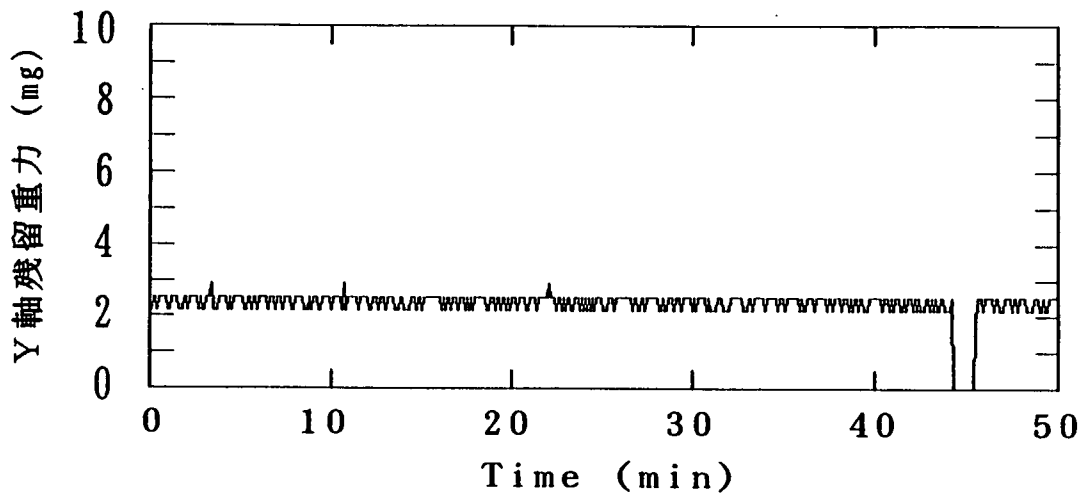


図 3 8 3 回目の宇宙実験中の Y 軸方向の残留重力

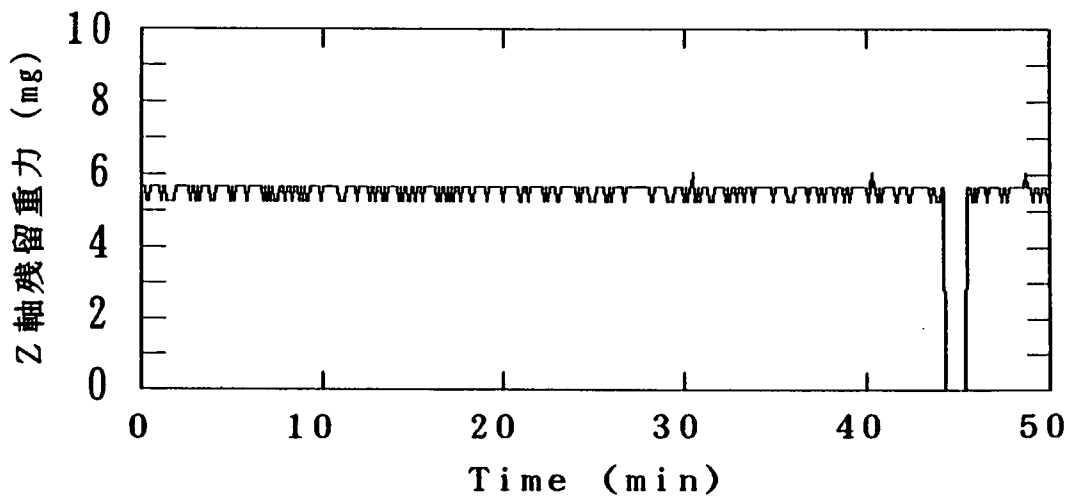


図 3 9 3 回目の宇宙実験中の Z 軸方向の残留重力

5. 2 ガラス融液の基礎的挙動とガラスの作製

5. 2. 1 地上予備実験

50~70CaO·15~40Ga₂O₃·0~20GeO₂組成 (mol%) の試料について、ガラス転移点 (T_g)、加熱時の結晶化温度 (T_c)、融解温度 (T_m)、冷却時の結晶化温度 (T_k) および、析出した結晶の分率 (X) の測定を行った。CaO-Ga₂O₃-GeO₂系T-T-T曲線を赤外加熱DTAの測定結果から求め、65CaO-25Ga₂O₃-10GeO₂ (mol%)組成に近い領域では、noseの位置は、30sec, 1050℃であることがわかった¹¹⁾。

CaO-Ga₂O₃-GeO₂系のガラス化範囲と冷却速度の関係を調べた。地上で白金容器を用いた場合、この系で最もガラスになり易い 65CaO-25Ga₂O₃-10GeO₂ (mol%) 組成付近においても 1500℃/min の冷却速度が必要であるが、無容器溶融で白金容器との界面からの核生成がない場合に、この臨界冷却速度曲線がどの程度変化するか注目される¹²⁾。

CaO-Ga₂O₃-GeO₂系融液の白金侵食性について、溶融温度、組成を変えて調べた¹³⁾。溶融温度を変えた場合の結果では、溶融温度が上昇するにつれて、白金の溶解する量は急激に増大していった。ガラス組成を変えた場合の結果では、CaOの含有量が増すにつれて溶解する白金の量が増大していき、これによってガラスは淡黄色から褐色に着色し透過率も低下していく。CaO-Ga₂O₃-GeO₂系ガラスの紫外・可視・赤外域における透過率曲線では、吸収ピークは、420nm, 2.7~3μm, 7μm付近に存在するが、これらは、ガラス内に溶存する白金, OH基, CO₃²⁻にそれぞれ起因するとみなされる。宇宙空間での無容器溶融では容器からの白金の混入は防ぐことができるが、ガラス内のOH基, CO₃²⁻基の濃度をいかに低く抑えるかが、脱泡とともに最も重要な課題である。

65CaO-25Ga₂O₃-10GeO₂ (mol%)の結晶化に及ぼす音波の効果について音圧、周波数を変えて調べた結果では、結晶化挙動に及ぼす影響はみられなかった¹⁴⁾。

5. 2. 2 宇宙実験

宇宙実験では、それぞれ別個のサンプルを使って、3回の実験が行われた。1回目は、目玉を付けた10CaO-50PbO-40B₂O₃(mol%)ガラス、2回目と3回目は65CaO-25Ga₂O₃-10GeO₂(mol%)組成の原料粉体球を用いて行われた。宇宙実験は、5. 1. 2節で示したように、正常に動作した音波浮遊炉の中で、予定したスケジュールどおりに、加熱・冷却プログラムが進行していった。実験終了後、スペースシャトルからの映像では、サンプルが溶融して、ガラスになっているらしいのが確認された。

宇宙実験	サンプルの組成
1回目	10CaO-50PbO-40B ₂ O ₃ (mol%)ガラス コバルトの目玉入り
2回目	65CaO-25Ga ₂ O ₃ -10GeO ₂ (mol%)組成 原料粉体球
3回目	65CaO-25Ga ₂ O ₃ -10GeO ₂ (mol%)組成 原料粉体球

1回目の宇宙実験で作製したガラスを図40に示す。球状のガラスがケージにくっついているのがわかる。実験前のサンプルにつけてあった”すり”は見掛け上消えて、表面は球状に成形されている。これは、サンプルが再熔融して、自重による変形が起きない微小重力環境下で、ガラス融液の表面張力により、球状に成形されたものと思われる。表面をさらに詳細に観察すると、”すり”の痕跡と思われる線状のきずを幾つか見出すことができた。これは、このサンプルの加熱が転移温度領域（ガラス転移温度 T_g から、熔融温度 T_m までの領域）で行われたことを示している。また、ガラス表面につけてあったコバルト部分（組成と重量は、4.1.1に示した。）が、ガラスの内部に向かって流れていっているのがわかる。ケージに接触した時に生じた温度差によって誘導された流れ（マランゴニ対流）によるものと考えられる。そして、加熱温度が転移温度領域内であったことと考え合わせると、かなり大きな温度差による、大きな流れであったことがうかがわれる。また、宇宙実験で処理したガラスには泡の存在が確認でき、このうち、大きなものは、ケージとの界面付近で観察された(図41)。これは、ガラスサンプルがケージに付着したときに取込まれた泡が、抜け切らずに残ったものなのか、実験前のガラス中に残存していた泡がガラス中の流れとともに移動してきたのか、詳細な分析が待たれる。

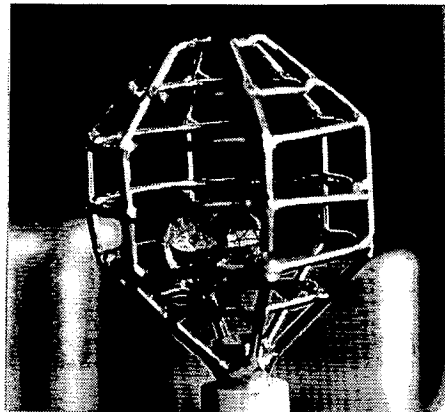


図40 1回目の宇宙実験で作製したCaO-PbO-B₂O₃系ガラス

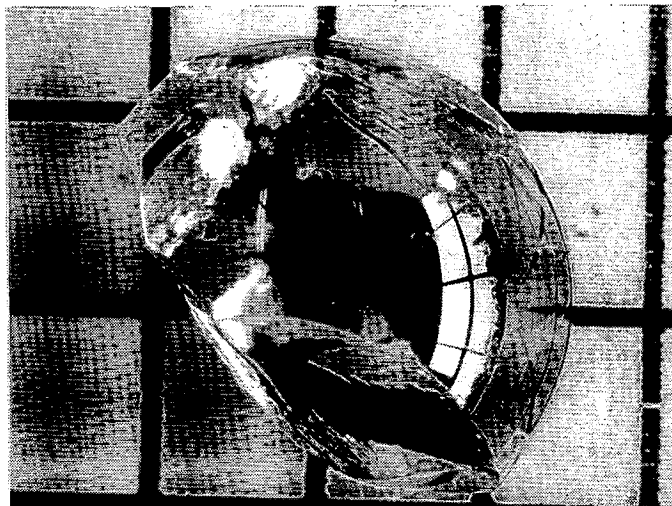


図41 CaO-PbO-B₂O₃系ガラスの拡大図

2回目の宇宙実験で作製したガラスを図42に示す。前掲の写真(4.2.3節)で示した白色原料粉体球が、完全に溶解して無色透明のガラス塊になっているのがわかる。肉眼では結晶化はみられず、また、試料を通して見た像に歪みがみられず、表面がマクロ的になめらかな球状で、かつ、ガラス中に大きな脈理(一般に組成、屈折率の不均質による)は存在していないことがわかる。すなわち、世界に先駆けて、宇宙で初めてガラス原料から完全なガラスを作ったということになる。ただ、やはり数個の泡は肉眼でも確認することができた(図43)。これは、ケージに付着した時に取込んだ泡なのか、あるいは、原料粉体球中に含まれていたガスによってできた小さな泡が集合したものなのか詳細な分析が待たれる。そして、1回目のサンプルと同じ様に、大きな泡の位置は中央ではなく、ケージの近くの表面にある。このガラスを、さらに拡大して観察すると、非常に微細な気泡が存在しているのがわかる。この微細な泡はガラス原料粉体球に含まれていたガスが、微小重力環境の特徴である無熱対流、無浮力下では、移動できずにそのままガラスの中にとじ込められたものであると考えられる。

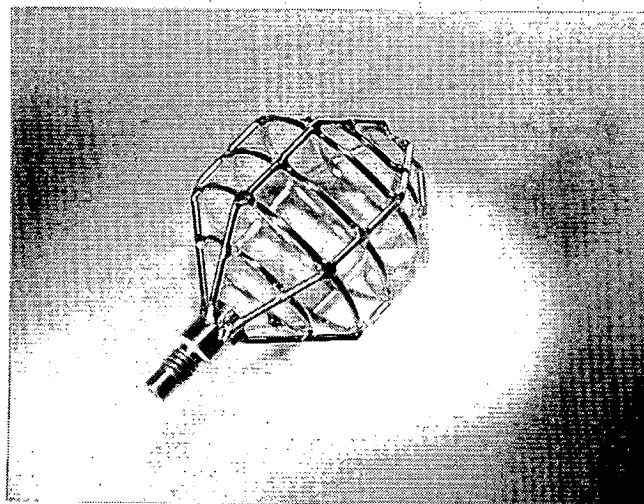


図42 2回目の宇宙実験で作製したCaO-Ga₂O₃-GeO₂系ガラス

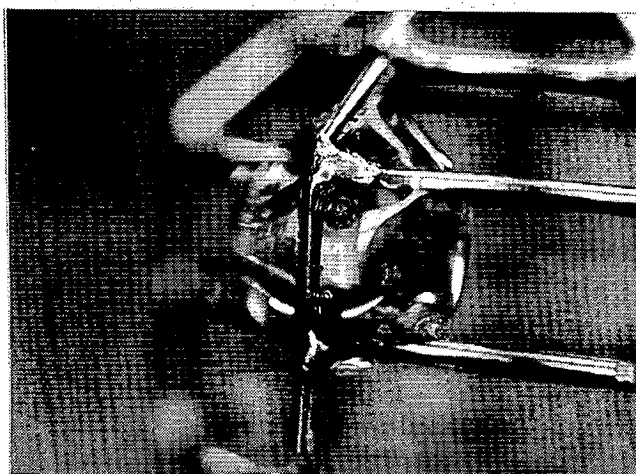


図43 CaO-Ga₂O₃-GeO₂系ガラスの拡大図

3回目の宇宙実験は、2回目と同じサンプルを用い、同じプログラムで実施された。3回目の宇宙実験で作製したガラスを図44に示す。ケージに付着したサンプルは、部分的に結晶化しており、残りの部分は透明なガラスである。結晶化は、ケージとの接触部分から起きており、ケージ材料との界面から不均一核生成によって、結晶化が起きたものと考えられる。この結晶をさらに詳細に調べることにより、微小重力環境下における融液からの結晶化についての情報が得られるものと思われる。また、このサンプルには部分的にピンク色の着色がみられた。この着色は、ケージから混入した白金（と金）によるものと考えられる。この着色のパターンを調べることにより、サンプル中に生じた流れ（マランゴニ対流と結晶化による流れ）について解析することができる。

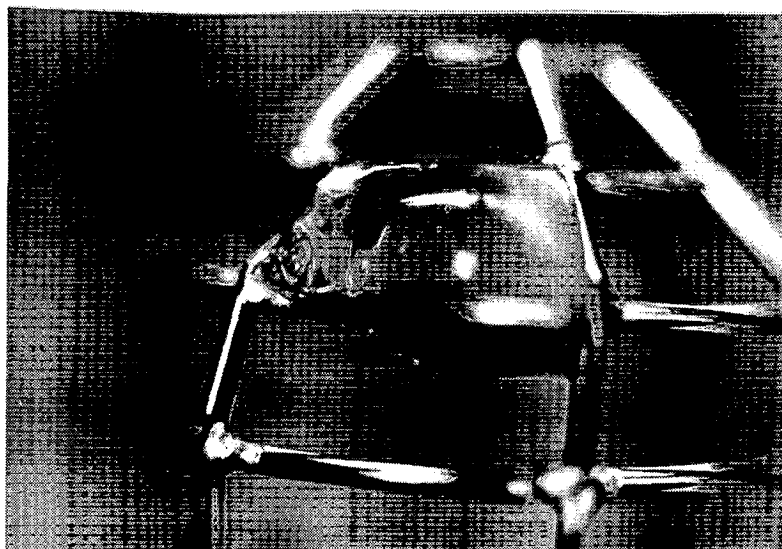


図44 3回目の宇宙実験で作製したCaO-Ga₂O₃-GeO₂系ガラス

5.3 実験試料の解析

5.3.1 紫外、可視、赤外域の透過率測定

紫外、可視域の透過率測定には積分球を装着した分光光度計を用いた。積分球を用いることにより、試料の表面形状の影響を出来るだけ小さくすることができる。赤外域の測定にはフーリエ型赤外分光計にビームコンデンサーを装着して測定した。

CaO-Ga₂O₃-GeO₂系ガラス（2回目の宇宙実験サンプル）の紫外、可視域の透過率測定の結果を図45に示す。サンプル形状が曲面となっているため、表面での反射が大きくなり、透過率は全般に小さくなっている。Ptイオンによる300-400nmの吸収ピークが見られなかった。

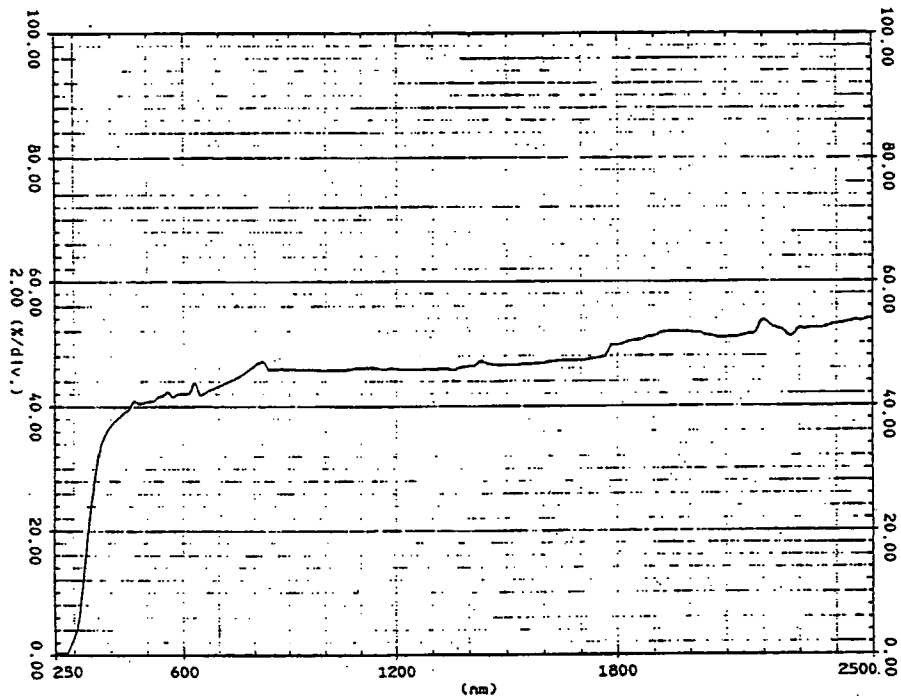


図 4 5 CaO-Ga₂O₃-GeO₂系ガラス（2回目の宇宙実験サンプル）の紫外，可視透過率

フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）による透過率測定の結果を図 4 6 に示す。紫外・可視域の透過率測定と同様に，試料形状が曲面となっているために全体の透過率は低く測定されるが，赤外域の吸収波長端は，6 μm に達している。また，水による 3 μm 域の吸収が大きく表われている。これは，宇宙実験後から，測定までに長時間を經過しており，その間の表面観察や撮影，測定などで，幾度か大気中にさらさねばならなかったために，ガラスの表面に吸着した水によるものか，あるいは，宇宙実験前のサンプルに付着あるいは残存していた水（あるいは OH 基）が，実験後のサンプル中に残存したものと考えられる。

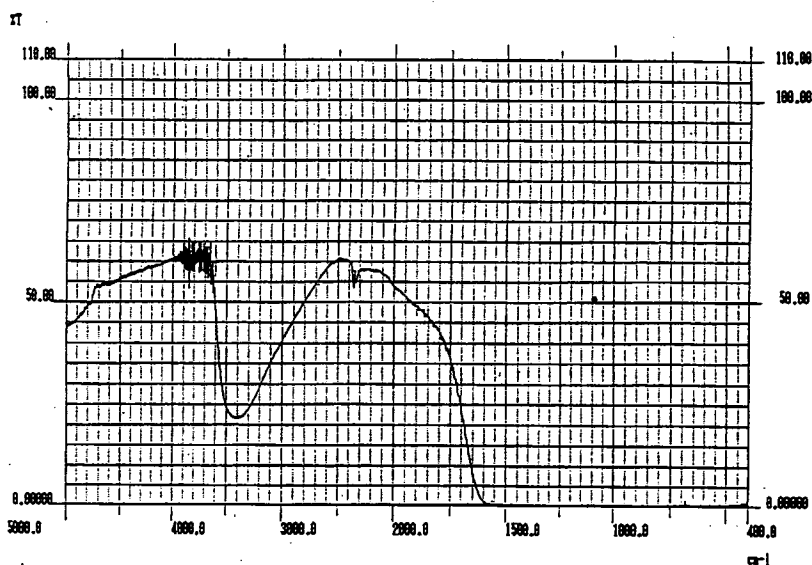


図 4 6 CaO-Ga₂O₃-GeO₂系ガラス（2回目の宇宙実験サンプル）の赤外透過率

6 考察

6.1 宇宙実験の実施

スペースシャトルが周回軌道に乗ってすぐに、音波浮遊炉の組込まれたラック10から水漏れが見つかったが、宇宙飛行士によってこの水漏れは修理された。どのようなアクシデントが起こるか予測が難しい宇宙実験において、スペースシャトルの有人飛行の利点がいかんなく発揮され、その有意性が証明された。「非可視域用光学材料の研究」も、当初の計画どおり3回の実験を実施することができた。

6.2 音波浮遊実験

宇宙実験中に計測された音波浮遊炉の電力、炉壁温度、ガス温度、音圧のデータ、ガス流量、石英ガラス管内ガス圧力のデータは正常に取得され、データからは、音波浮遊炉は設定されたプログラムどおり、正常に作動したことがわかった。

1回目のサンプルの初期浮遊は、当初うまくいかなかったが、地上とのやりとりの後に、P S 毛利さんによって再調整が行われ、音波周波数制御による浮遊が確認された。ここにも、実験に精通したP Sの存在が宇宙実験には欠くことのできないものであるという実例が存在する。

1回目の実験では、加熱開始後、10分間以上安定して浮遊加熱することができ、この映像はダウンリンクされて、テレビなどでの報道に繰り返し使用され、宇宙での微小重力環境と地上の違いを、わかりやすく見せることができた。

2回目、3回目の実験では、必ずしも長時間浮遊制御できなかったが、微小重力環境のおかげで、サンプルはケージ内をランダムに動くことになり、結果としてケージに付着するまでは、無容器で加熱浮遊される状態になった。

実験中に計測された微小重力の大きさのデータと、試料が位置保持された状態からケージ内をランダムに動き始める時刻をつきあわせてみた結果では、明確な因果関係が見当らず、浮遊の不安定さは、残留gによるものではないと考えられる。

6.3 ガラス融液の基礎的挙動とガラスの作製

1回目の宇宙実験で作製したガラスは球状になってケージにくっついていて、そして、実験前のサンプルにつけてあった”すり”は見掛け上消えており、自重による変形が起きない微小重力環境下で、ガラス融液の表面張力により、球状に成形されたものと思われる。また、ガラス表面につけてあったコバルト部分は、ガラスの内部に向かって流れているのがわかるが、これは、ケージに接触した時に生じた温度差によって誘導された流れ（マランゴニ対流）によるものと考えられる。そして、加熱温度が転移温度領域内であったことと考え合わせると、かなり大きな温度差による、大きな流れであったことがうかがわれる。さらに、宇宙実験で処理したガラスには泡の存在が確認でき、このうち、大きなものは、ケージとの界面付近で観察されたが、これは、ガラスサンプルがケージに付着したときに取込まれた泡が、抜け切らずに残ったものなのか、実験前のガラス中に残存していた泡がガラス中の流れとともに移動してきたのか、詳細な分析が待たれる。

2回目の宇宙実験では、白色原料粉体球が、完全に熔融して無色透明のガラス塊に

なっていた。また、表面がマクロ的になめらかな球状で、かつ、ガラス中に大きな脈理は存在せず、均質なガラスになっていることがわかった。ガラス中には、非常に微細な気泡が存在しているが、これはガラス原料粉体球に含まれていたガスが、微小重力環境の特徴である無熱対流下では、移動できずにそのままガラスの中にとじ込められたものであると考えられる。1回目のサンプルと同様に、数個の泡が肉眼で確認できたが、ケージに付着した時に取込んだ泡なのか、あるいは、原料粉体球中に含まれていたガスによってできた小さな泡が集合したものなのか詳細な分析が待たれる。

3回目の宇宙実験は、2回目と同じサンプルを用い、同じプログラムで実施されたが、ケージに付着したサンプルは、部分的に結晶化しており、残りの部分は透明なガラスであった。結晶化は、ケージとの接触部分から起きており、ケージ材料との界面から不均一核生成によって、結晶化が起きたものと考えられる。またサンプルに部分的にみられるピンク色の着色は、ケージから混入した白金（と金）によるものと考えられる。

2回目と3回目の実験が、全く同じ条件下で実施されたのにもかかわらず、3回目の実験ではサンプルの着色と、部分的結晶化が起きるといった結果になった。この2つの結果は共に、ケージ材料（白金と金）がガラスに溶解してくるかどうかの違いであると考えられ、付着した時刻の遅かった3回目のサンプルが、ケージに付着した時には、ケージの温度がかなり高かったものと考えられる。

CaO-Ga₂O₃-GeO₂系ガラス（2回目の宇宙実験サンプル）の紫外、可視透過率測定では、Ptイオンによる300-400nmの吸収ピークが見られなかった。また、FT-IRによる透過率測定の結果では、赤外域の吸収波長端は6μmに達しており、赤外透過性に優れたガラスを作製することができた。地上で、この種のガラスを作製する際には、かなり大きな冷却速度（1500℃/min以上）が必要であり、大量に作ることはできない。また、容器からの汚染も避けることが困難である。

これらの結果は、融液からの脱泡についての問題を残してはいるが、宇宙実験によるガラス製造の有意性を示しているものであると言える。

7 結論

宇宙の微小重力環境下では、容器（るつぼ）を用いずに、原料を空間に浮遊させて溶解することができるため、容器からの不純物の混入しない高純度ガラスが製造される可能性がある。また、容器との接触がないために、容器壁との界面からの不均一核生成を避けることができ、今までガラスにすることができなかつた組成領域も、新しくガラスにすることができる可能性がある。

スペースシャトル SL-J では、①ガラスの無容器溶解に必要な音波浮遊溶解技術の確立、②浮遊溶解させたガラス融液の基礎的挙動の解明、③音波浮遊溶解による高純度ガラスの作製、を目的として宇宙実験「非可視域用光学材料の研究」を実施した。

宇宙実験では、イメージ炉タイプによる音波浮遊炉でガラスの無容器溶解実験に挑戦した。スペースシャトル内においても10⁻⁴g程度の残留重力のために、浮遊している物体がふらつく。音波浮遊炉では、スピーカからの音波を用いて、定在波の中央の音圧の谷間に試料を浮遊保持し、双楕円体型イメージ炉の2つの500Wハロゲンランプ

からの光によって、試料を直接加熱・溶融する。音波の周波数は、ガス温度（音速）に応じて変化させて、常に炉心管内の音波定在波を維持させる仕組みになっている。

スペースシャトルが周回軌道に乗ってすぐに、音波浮遊炉の組込まれたラック10から水漏れが見つかったが、宇宙飛行士によってこの水漏れは修理された。どのようなアクシデントが起こるか予測が難しい宇宙実験において、スペースシャトルの有人飛行の利点がいかに発揮され、その有意性が証明された。「非可視域用光学材料の研究」も、当初の計画どおり3回の実験を実施することができた。

宇宙実験中に計測された音波浮遊炉の電力、炉壁温度、ガス温度、音圧のデータ、ガス流量、石英ガラス管内ガス圧力のデータは正常に記録され、データからは、音波浮遊炉は設定されたプログラムどおり正常に作動したことがわかった。

1回目のサンプルの初期浮遊は、当初うまくいかなかったが、地上とのやりとりの後に、P S毛利さんによって再調整が行われ、音波周波数制御による浮遊が確認された。

1回目の実験では、加熱開始後、10分以上安定して浮遊加熱することができた。2回目、3回目の実験では、必ずしも長時間浮遊制御できなかったが、微小重力環境のおかげで、サンプルはケージ内をランダムに動くことになり、結果としてケージに付着するまでは、無容器で加熱浮遊される状態になった。実験中に計測された微小重力の大きさのデータから、浮遊の不安定さは、残留gによるものではないと考えられる。

1回目の宇宙実験で作製したガラスは球状になってケージにくっついていて、そして、実験前のサンプルにつけてあった”すり”は見掛け上消えており、ガラス融液の表面張力により、球状に成形されたガラスを得ることができた。また、ガラス表面につけてあったコバルト部分は、ガラスの内部に向かって流れていた。これは、ケージに接触した時に生じた温度差によって誘導された流れ（マランゴニ対流）によるものと考えられる。さらに、宇宙実験で処理したガラスには泡の存在が確認でき、このうち、大きなものは、ケージとの界面付近で観察された。

2回目の宇宙実験では、白色原料粉体球が、完全に溶融して無色透明のガラス塊になっていた。また、表面がマクロ的になめらかな球状で、均質なガラスになっていることがわかった。すなわち、世界に先がけて、宇宙で初めて原料粉体から完全なガラスを得ることに成功した。ガラス中には、非常に微細な気泡が存在しているが、これはガラス原料粉体球に含まれていたガスが、微小重力環境の特徴である無熱対流下では、移動できずにそのままガラスの中にとじ込められたものであると考えられた。

3回目の宇宙実験は、2回目と同じサンプルを用い、同じプログラムで実施されたが、サンプルの着色と、部分的結晶化がみられた。この2つの現象は共に、ケージ材料（白金と金）がガラスに溶け出てくるかどうかによるものであり、3回目のサンプルが、ケージに付着した時刻が遅く、ケージの温度がかなり高かったものと考えられた。

CaO-Ga₂O₃-GeO₂系ガラス（2回目の宇宙実験サンプル）の紫外、可視透過率測定では、Ptイオンによる300-400nmの吸収ピークが見られなかった。また、FT-IRによる透過率測定の結果では、赤外域の吸収波長端は6μmに達しており、赤外透過性に優れ

たガラスを作製することができた。

この宇宙実験では、原料粉体からの直接ガラス化を試みたため、作製されたガラスにはある程度の泡が含まれることが懸念されていた。宇宙実験の結果では、その量は予想されたものよりも少なかったが、泡の除去はガラスの製造にとって大きな問題であることには変わらない。今回の宇宙実験の解析結果を基にして、融液中の泡を取除く方法について検討していく必要がある。

今回の一連の実験結果では、融液からの脱泡についての問題を残してはいるが、宇宙実験によるガラス製造の有意性を示しているのものであると言える。宇宙での無容器溶解のメリットを最大限に利用してガラスなどの新材料開発に寄与するために、より高温での音波浮遊溶解技術を開発していく必要があると思われる。

8 謝辞

宇宙実験テーマ提案から、10年以上にもわたる本プロジェクトの遂行にあたっては、非常に多くの関係者による惜しみない協力・支援がありました。成果報告書をまとめるにあたり、これらの関係者を紹介して、感謝の意を表わしたいと思います。

まず、このすばらしい宇宙実験の機会を与えていただいた、宇宙開発委員会、宇宙開発事業団に感謝いたします。

この宇宙実験は、宇宙開発事業団・宇宙実験グループとの非常に密接な協力と支援の下に実施されました。また、石川島播磨重工業・技術研究所の応用科学研究部、同じく石川島播磨重工業の宇宙利用開発部には、実験装置面から積極的な技術的支援をいただきました。サンプルの作製・地上実験にあたっては、住田光学ガラスとカルシード、予備的な微小重力実験としての航空機実験の実施にあたっては、航空宇宙技術研究所の宇宙研究グループ、三菱重工業、ダイヤモンドエアサービスの支援を得ました。さらに、試料の分析にあたっては、松下テクノリサーチ、ニコン、島津製作所の協力を得ました。

そして、科学技術庁・宇宙開発課や宇宙利用推進室には、一連の予備実験・地上での研究にあたっての予算的な支援をいただきました。

また、アメリカ合衆国・ミズーリ・ローラ大学の Day 主幹教授・Ray 教授には、実験結果についての適切なコメントと、英語版の作製にあたって、協力をいただきました。東工大の澤岡教授にも適切なコメントと支援をいただきました。

さらに、毛利 衛、向井千秋、土井隆雄の3宇宙飛行士とスペースシャトルに搭乗したNASAの宇宙飛行士には、宇宙実験の実際の遂行という非常に大きな役割りを演じていただきました。ラックのアクシデントにもかかわらず、有人宇宙飛行の有意性を発揮して、本宇宙実験を予定どおり実施できたのは、これら宇宙飛行士たちの積極的な地上訓練の成果であり、精力的な宇宙活動の賜物だと感謝しています。

最後に、工業技術院、大阪工業技術研究所の関係各位による支援、本宇宙実験の初期にPIとして、実験の方向づけを行っていただいた、守屋喜郎元部長（現在、島根大学教授）、小見山亨前所長（現在、近畿大学教授）に感謝いたします。

引用文献

- 1) W.D.Kingery, H.K.Bowen, D.R.Uhlmann, Introduction to Ceramics 2nd ed. Wiley, Chapter 8 (1976).
- 2) C.S.Ray, D.E.Day, 日本マイクログラビティ応用学会誌 7, 94-108 (1990).
- 3) R.H.Doremus, Materials Science in Space, Springer-Verlag, 447-464 (1986).
- 4) M.Meyyappan, R.S.Subramanian, W.R.Wilcox, H.Smith, MRS Symposia on Materials Processing in the Reduced Gravity Environment of Space, 9, 311-314 (1982).
- 5) V.Rosenkranz, V.Braetsch, G.H.Frischat, Physics Chem. Glasses 26, 123-124 (1985).
- 6) S.P.Mukherjee, MRS Symposia on Materials Processing in the Reduced Gravity Environment of Space, 9, 321-331 (1982).
- 7) J.Zarzycki, G.H.Frischat, D.M.Herlach, Fluid Sciences and Materials Science in Space, Springer-Verlag, 599-636 (1987).
- 8) 牧原正記・早川惇二・小見山亨・守屋喜郎・池上雄二, 日本マイクログラビティ応用学会誌 7 135 (1990).
- 9) 牧原正記・早川惇二・小見山亨, Progress in Astronautics and Aeronautics; 127 251-269 (1990).
- 10) 牧原正記・早川惇二・小見山亨, 日本マイクログラビティ応用学会誌 8 11 (1991).
- 11) 牧原正記・早川惇二・野上正行・小見山亨・守屋喜郎, 窯業協会誌, 93 774-780 (1985).
- 12) 牧原正記・早川惇二・小見山亨・守屋喜郎・稲葉政幸, 大工試季報, 35 165-69 (1984).
- 13) 牧原正記・早川惇二・野上正行・小見山亨・守屋喜郎・吉田昌史, 大工試季報, 36 175-178 (1985).
- 14) 牧原正記・早川惇二・C.S.RAY・D.E.DAY, 日本マイクログラビティ応用学会誌 9 81-88 (1992).