

入門講座

融体物性測定入門

高温液体金属の熱物性測定技術 1

Techniques for Thermophysical Property Measurements of Liquid Metals at High Temperatures - Part 1

須佐匡裕

Masahiro Susa

小嶋理恵

Rie Kojima

東京工業大学 大学院理工学研究科
材料工学専攻 教授

東京工業大学 大学院理工学研究科
材料工学専攻 助手

1 はじめに

液体金属の熱物性値は、いろいろな材料のプロセス・シミュレーションの入力データとして必須の値であり、特に1990年以降、その測定が盛んに行われるようになってきた。最近の測定技術として注目すべきことは、液体金属の物性測定を困難にする2つの要因、すなわち、①保持容器による試料の化学的汚染と②対流の影響を極力避けるために、それぞれ、無容器融解技術と宇宙空間等の微小重力環境を利用していることである。本稿では、これらの話題を含めて、液体金属の熱物性測定に関する社会的背景とその測定技術の概要について2回にわけて解説する。

2 今、なぜ液体金属の熱物性値か？

液体金属の熱物性は、古くから研究対象とされてきた分野である。熱物性値の測定はもとより、物性理論に関する研究も盛んに行われ、1970年代にはすでに、「液体金属」に関して、多数の著書が発表されている^{1,2)}。1980年頃には、物性理論の研究者らは、液体金属を「構造不規則系」の1つとして認識し^{3,4)}、そして、アモルファス物質とともに液体金属の物性についても今なおホットな話題を提供し続けている。一方で、液体金属の熱物性値測定も、1990年代に入り、再び活発化したようにみえる。それは一体なぜなのか？まず、この事情について探ってみる。

1992年に英国のNational Physical Laboratory (NPL) は、液体金属の熱物性値に関する市場ニーズについてアンケート調査を行っている。その質問の主旨は、1) どのような金属・合金に関心があるのか、2) どのような熱物性値が重要であるか、3) 熱物性値を何に利用するのか、ということであり、調査対象は、英国内の鉄鋼を含む金属工業や重工業の各社である。回答は約80社から得られた。それを分析する

と、関心のある金属およびその合金系としては、鉄、ニッケルおよびアルミニウムが他を圧倒している。また、重要な熱物性値としては、重要度の高い順に、熱伝導度、粘性係数、エンタルピー、表面張力、密度とリストアップされているが、これらの熱物性値の重要度には、それほど大きな差はなかった。また、熱物性値の利用に関しては、「Foundry」、「Computer Modelling」および「Scientific/Technical」というキーワードが目立った。

「Scientific/Technical」というのは、熱物性の理論的研究をアシストするという意味であろう。このことよりも、上の結果から読みとれる最も重要なことは、「鉄鋼の連続鋳造、ニッケル基スーパーアロイの一方方向凝固およびアルミニウム合金の精密鋳造などに関して、熱流および粘性流動のコンピューター・シミュレーションを行いたい。そして、そのための入力データとして正確な熱物性値がほしい。」ということである。このことが、1990年代に液体金属の熱物性値測定を活性化させた理由の1つであると考えられる。

上に述べた材料に限らず、一般に、材料は液体(融体)を経由して製造されることが多い。すなわち、融体が固体になる凝固プロセスを上手く制御することが、製品の品質を決定づけるキーポイントとなる。したがって、もし、先のアンケート調査の対象に半導体メーカーが入っていたならば、回答の中に「シリコン」や「Czochralski」といった言葉が見いだされたであろう。事実、最近の学術誌や学会等の講演大会を見ても、「シリコン」というキーワードで熱物性値の測定を行っている研究が多くなっている。これは、もちろん、シリコン単結晶製造工程のシミュレーションのためにデータを提供することを目的として行われている。

以上に述べたような、凝固が関与するプロセスの設計の多くは、従来、勘と経験に基づいて行われてきた。しかしながら、コンピューターを用いて熱流および粘性流動をシミュレートすることにより、プロセス設計のさらなる高効率化・精

密化が期待できよう。ここで、コンピューターのハード・ウェアおよびプロセス・シミュレーションのソフト・ウェアは、この十数年の間に、飛躍的な進歩を遂げたことは周知の事実である。これに対して、そのデータ・ベースとしての液体金属の熱物性値の整備は、質・量ともに大きく遅れをとっていると言わざるを得ないのが現状である。

この最大の原因は、一般に高温における実験が困難であることに加え、液体金属は化学的に活性であり、保持容器とも反応してしまうという点にある。液体金属と容器との反応によって、測定自体が不可能となる場合もあり得るし、測定できたとしても、液体金属が汚染された場合には、測定された値が意味を持たないこともあり得る。Imperial College of the Mills は、このような高温実験の難しさを次のような2つの法則 (Laws of High Temperatures) としてまとめている⁵⁾。

Laws of High Temperatures

First law :

At high temperature everything reacts with everything else.

Second law :

They react very quickly and it gets worse as the temperature increases.

以上のように、高温において液体金属の熱物性値を正確に測定するためには、まず、試料と容器との反応を最小限に抑え、試料を清浄に保持することが必須となる。このため、液体金属を容器に入れずに保持する方法(たとえば、電磁浮揚融解法や微小重力環境)が熱物性値の測定に利用されるようになってきている。また、微小重力環境は、液体金属の熱物性値測定のもう一つの問題点である、対流の影響を回避するためにも利用されることが多い。本稿では、これらの技術の利用を含めて、熱流および粘性流動にかかわる液体金属の熱物性値測定に関する話題について述べる。Part 1 では、このうち、密度、表面張力、粘性係数および拡散係数に焦点を当てる。なお、液体金属の熱物性値測定法については、Iida と Guthrie⁶⁾ による詳しい著書がある。また、熱物性値のデータ・ベースとしては、Kawai と Shiraishi⁷⁾ により編集されたハンドブックがあることを付記しておく。

3 密度

密度は、最も基本的な熱物性値であり、その需要は学術面において非常に高い。密度測定の方法としてよく知られたものに、アルキメデス法、ピクノメーター法、体積膨張計を用いる方法、最大泡圧法、静滴法などがある。これらの測定原理は、文献6に詳述されているので参照されたい。

ここでは、静滴法に関して簡単に説明する。静滴法では、平滑な表面を持つ基板を電気炉内に水平に設置し、その上に質量 (m) が既知の液体金属の液滴を保持し、形状が一定になったところで液滴の写真を撮影し、その画像より体積 (V) を割り出す。密度 (ρ) は m/V の比から決定される。この方法により液体金属の密度を精度良く測定するためには、試料である液体金属が基板材料と濡れないこと、基板が試料を汚染しないことという条件を満たさなければならない。このために、測定対象についての自由度がかなり制限されることになる。また、上に述べた他の方法においても、おもりや保持容器と試料との接触が問題となり、精度良い密度測定を行うためには、試料の化学的な汚染に十分注意を払う必要がある。

このような問題を避けるために、El-Mehairy と Ward⁸⁾ は、電磁浮揚 (Electromagnetic Levitation) を用いて密度を測定する方法を提案している。すなわち、Fig.1 に示すような装置図を用いて、質量 (m) が既知の試料を誘導コイルによって形成される電磁場内に導入し、誘導加熱して浮揚融解し、その状態で試料体積 (V) を測定し、密度 ($\rho = m/V$) を決定する方法である。この方法のポイントは、試料体積をいかに正確に測定するかということにあり、体積は、通常、上方および水平方向から試料の写真撮影を行い、その画像から求められる。このときに、浮揚液滴は完全な球形にはならないので、注意しなければならない。彼らは、この方法により、溶融銅の密度をその融点直上の約 1370 K から 2100 K という非常に広い温度範囲において測定している。また、試料

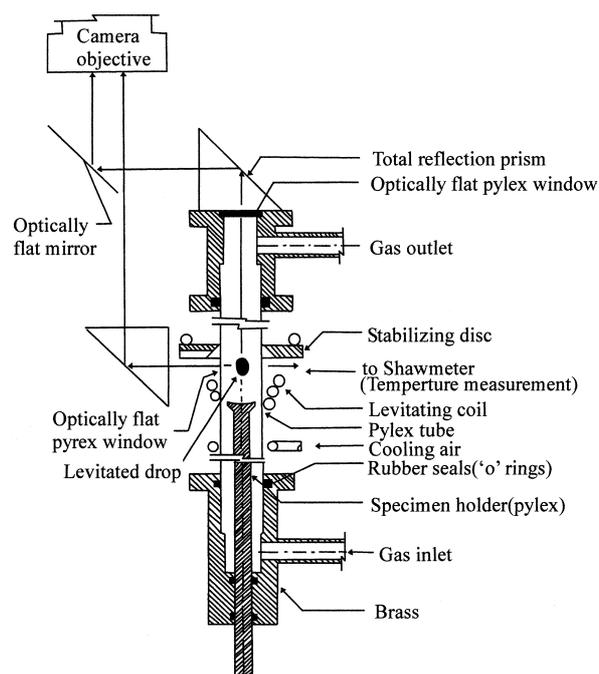


Fig.1 電磁浮揚融解法を用いた密度の測定装置⁸⁾

の温度は、二色放射温度計を用いて測定している。この方法では、保持容器を用いないので、それによる汚染は回避できるが、測定雰囲気を選択には十分に注意を払う必要がある。

試料体積は、液滴の形状がより球形に近いほうが、より正確に決定できる。そのため、試料の表面張力に応じて、測定試料の質量を変えるなどの工夫が行われることになる。これに関して、Mills⁵⁾は、たとえば、表面張力の大きいFe、NiおよびCoの場合は0.4~0.5gが適当としているが、表面張力の小さいSnの場合は、質量をさらに小さくする必要があること、また、このため体積の測定精度が低下するという問題が起こることを指摘している。電磁浮揚法による密度測定の精度は、当初はあまり高くはなかったが、上に述べたような測定上の工夫や最近の撮影技術や画像処理技術の発展により、アルキメデス法と同程度まで向上している⁵⁾。最近では、Egry⁹⁾が、この方法を用いて熔融Siの密度測定を行っている。その結果をFig.2に示すが、測定温度範囲は約1400Kから2000Kにわたり、融点以下約300Kの過冷却状態を含めて測定されている。

4 表面張力

表面張力は、結晶成長や溶接などの材料プロセスにおいて、マランゴニ対流を解析するために必須の熱物性値であるばかりでなく、最近では、ナノ粒子などの超微粒子のもつ表面の自由エネルギーを見積もるためにも用いられている。表面張力の測定は、従来、最大泡圧法、液滴法、静滴法などによって行われ^{6,10)}、純金属に関しては多くの報告値がある¹⁰⁾。

ここでいう静滴法は、密度測定における静滴法と同様の装置を用いて行われ、表面張力は、液滴の形状を特徴づける種々の寸法パラメータに基づいて決定されるが、これらのパラメータは画像データから求められる。表面張力と寸法パラメータとの関係は非常に複雑であるが、Bashforthと

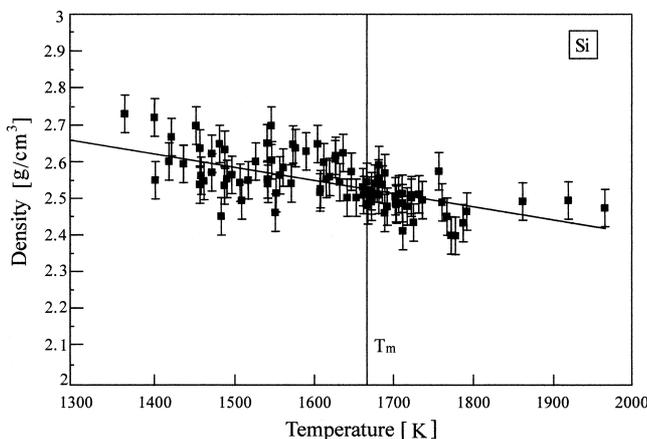


Fig.2 熔融Siの密度⁹⁾ (過冷却域を含む)

Adamsの式、Dorseyの式、修正したWorthingtonの式によって表されている⁶⁾。最近では、静滴法の精度を上げるために、それを改善した大滴法の利用がTanakaらにより¹¹⁾提案され、測定も進められている。大滴法では、静滴法よりも大きい液滴を用いることにより、表面張力の変化による液滴の形状変化を大きく捉えることができるために、その導入により、表面張力の測定誤差は、静滴法の±3~7%から±1%程度へと大きく減少したと報告されている。

上に述べたいずれの方法においても、やはり、基板あるいはキャピラリーからの液体金属の化学的汚染の問題は考慮する必要がある。表面張力という熱物性は、表面の状態に依存する物性であるため、不純物が酸素や硫黄のような表面活性元素の場合には、微量ではあっても、表面張力の値やその温度係数を大きく変化させる。たとえば、溶鉄に50ppmの硫黄が添加されると、その表面張力は約30%低下し、温度係数は負から正に変化することが知られている。このような事情のために、汚染には特に注意する必要がある。

試料への汚染を極力排除して表面張力の測定を行うために、電磁浮揚融解を利用することがFraserら¹²⁾によって提案されている。Fig.3に装置の概略図を示す⁵⁾。質量が0.5~1g程度の金属試料を誘導コイルによって形成される電磁場内に導入し、浮揚融解する。浮揚液滴は、実験系内の小さな摂動によって連続的な振動を起こす。この振動周波数は、液滴の像を光センサー上に投影し、その出力信号の周波数成分から決定される。表面張力はこの振動周波数から決定することになる。最も単純な場合、すなわち、浮揚液滴の粘性係数が低く、かつ振動の振幅が小さい場合には、表面張力(γ)は、次のRayleighの式により、その周波数(ω_R : Rayleigh周波数)と関係づけられている。

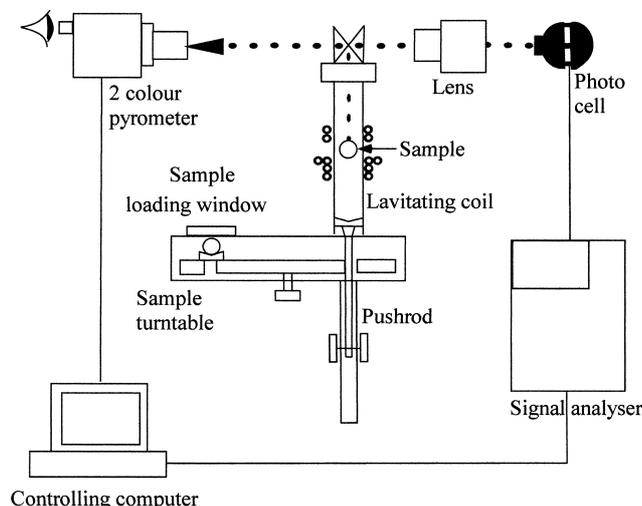


Fig.3 電磁浮揚融解法を用いた表面張力の測定装置⁵⁾

$$\gamma = 3m\pi\omega_R^2/8 \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 m は試料の質量である。

しかしながら、実際の振動には、試料の並進運動の影響やコイルからの磁気圧により液滴が非球面になる影響が含まれ、Fig.4に示すように、6つの周波数が観測される⁵⁾ (ω_{tr} は並進運動の周波数である)。CumplingsとBlackburn¹³⁾は、これらの周波数よりRayleigh周波数を計算する式を次のように提案している。

$$\omega_R = 1/5 (\omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_3^2 + \omega_4^2 + \omega_5^2) - \omega_{tr}^2 [1.90 + 1.20 (z_0/a)^2] \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 a は液滴の半径、 $z_0 = g/2\omega_{tr}^2$ であり、 g は重力加速度である。

Fig.5に、電磁浮揚溶解を利用した熔融Niの表面張力の測定結果を示す^{5,14)}。スペクトルの中心に現れる ω_3 をRayleigh周波数として式(1)より計算すると、Niの表面張力は、試料質量に依存することになる。しかしながら、CumplingsとBlackburnの式を用いてRayleigh周波数を求め計算すると、質量の違いに関わらず、1200～1700 Kの広い温度範囲にわたり表面張力の値は良い一致を示している。同様の手法を用いて、Fujiiら¹⁵⁾は熔融Siの表面張力を1400～1550℃

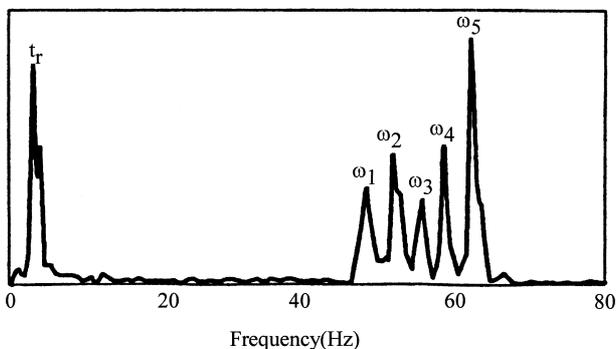


Fig.4 電磁浮揚溶解で観測された試料の振動周波数⁵⁾

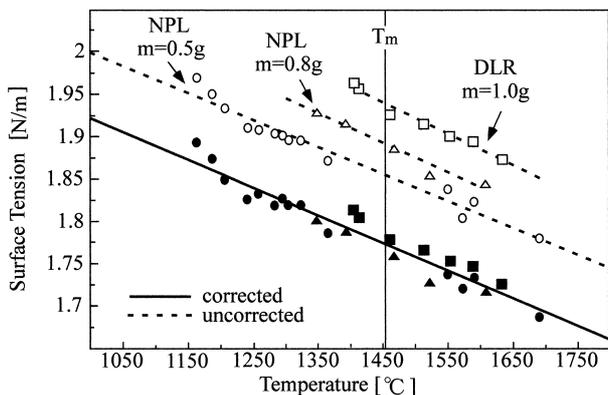


Fig.5 熔融Niの表面張力 (過冷却域を含む)^{5,14)}

の温度範囲において測定している。

5 粘性係数

粘性係数の測定は、従来、細管法¹⁶⁾、振動片法⁶⁾、回転振動法^{17,18)}をはじめとする非常に多くの方法によって行われてきた^{6,19)}。ここでは、一例として、回転振動法について説明する。Fig.6に佐藤と山村が作製した回転振動法の装置の概略を示す¹⁸⁾。液体金属の試料は円筒形のるつぼ中に保持されている。このるつぼは、支持棒を介して反射鏡と一体となっている。この全体が吊り線から懸垂されており、回転振動を行うことになる。この回転振動は、るつぼ中の液体金属の粘性抵抗によって減衰する。振動の減衰は、反射鏡で反射されるレーザー光の振幅の減少として光センサーで記録され、粘性係数はこの減衰率から計算される。この計算には、Knappwostの式、Roscoの式、Shvidkovskiiの式が用いられる⁶⁾。

Fig.7に熔融Feの粘性係数のデータを示す⁶⁾。この図に示された粘性係数のデータは全て、回転振動法で測定されたものである。データのばらつきが非常に大きいことが分かる。たとえば、1900Kの値を見ると、約4 mPa·sから7 mPa·sの間にばらついている。このばらつきは、減衰率から粘性係数を算出する式の違いに由来するところが大きいとされている⁶⁾。しかし、容器と試料の濡れの違いや容器による試料の汚染は否めない。

これに対して、Egry⁹⁾は、Fig.1およびFig.3に示したような装置で試料を電磁浮揚融解し、その試料の振動の減衰から粘性係数を求める方法を提案している。すなわち、振動している液滴の半径 R は、振動していないときの半径 R_0 、振

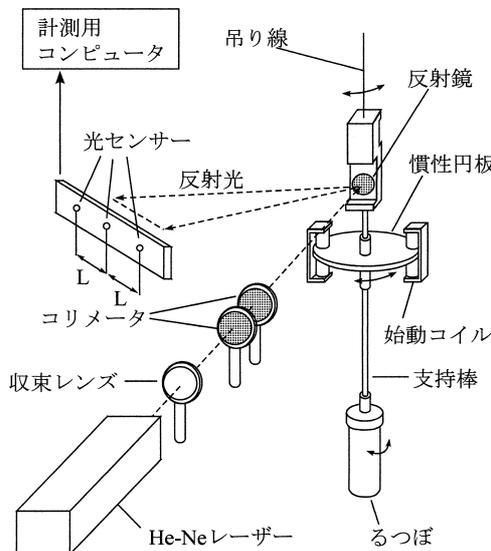


Fig.6 回転振動法の装置¹⁸⁾

動の振幅 ϵ および減衰定数 Γ を用いると、時間 t の関数として次式のように表せ、

$$R(t) = R_0 (1 + \epsilon \cos(\omega t)) e^{-\Gamma t} \dots\dots\dots(3)$$

さらに、式中の Γ は、粘性係数 η と次式で関係づけられている。

$$\Gamma = 20\pi\eta R_0 / 3M \dots\dots\dots(4)$$

ここで、 M は試料の質量である。したがって、実験的に Γ を測定すれば、粘性係数を求めることができる。ただし、この方法においては、液滴の振動への磁場の影響をできるだけ小さくする必要があり、そのため、測定は微小重力下で行わなければならない。Fig.8に電磁浮揚融解法により1050~1400Kの温度において測定されたPd₇₆Cu₆Si₁₈の粘性係数のデータを示すが⁹⁾、このデータは、宇宙実験MSL-1 Space-

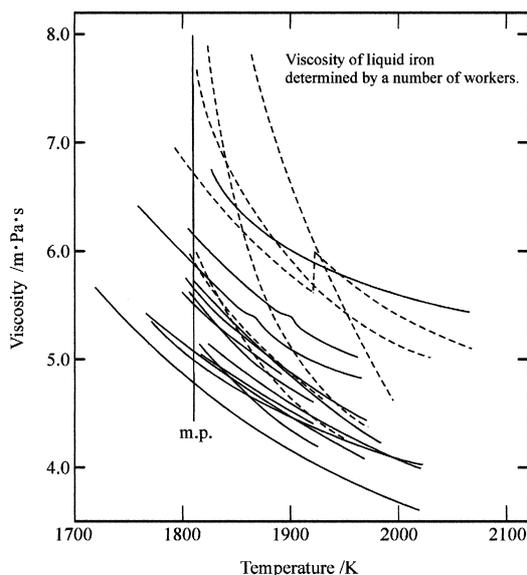


Fig.7 溶融Feの粘性係数⁶⁾

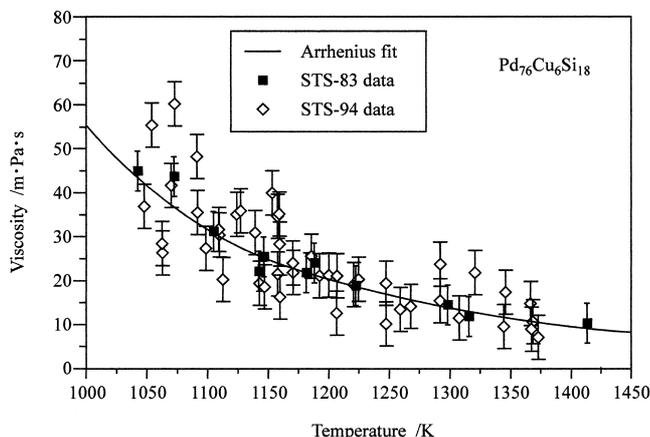


Fig.8 溶融Pd₇₆Cu₆Si₁₈の粘性係数⁹⁾

lab ミッションにおいて、Egryらによって測定されたものである²⁰⁾。

6 拡散係数

液体の拡散係数の測定方法には、キャピラリー・リザーバー法、拡散対法、濃淡電池を用いる方法、シアー・セル法などがある⁶⁾。いずれの測定法を用いても、対流の影響は拡散係数の重大な誤差要因となり、その値を見かけ上大きくしてしまう。このため、微小重力下における拡散実験が試みられている。本稿では、拡散対法およびシアー・セル法を用いた微小重力下における実験を紹介しよう。

たとえば、Uchidaら²¹⁾は、宇宙実験MSL-1 Spacelab ミッションにおいて、Pb_{0.8}Sn_{0.2}TeとPb_{0.7}Sn_{0.3}Teの間で拡散対を作り、1200~1600Kの温度において相互拡散を行わせている。拡散終了後のEPMA分析から得られたSnの濃度分布は、ばらつきが小さく、この濃度分布に対して、拡散対法に関するフィックの第2法則の解 (式 (5)) をフィッティングすることにより、相互拡散係数を決定している。

$$c(x, t) = (c_2 - c_1) / 2 \cdot [1 - \text{erf}(x / 2(Dt)^{0.5})] + c_1 \dots (5)$$

ここで、 $c(x, t)$ は任意の位置 (x) と時間 (t) におけるSnの濃度、 c_1 および c_2 は、拡散対のそれぞれにおける初期Sn濃度、 D は相互拡散係数である。また、この実験においては、拡散対の昇温および降温過程中的拡散によって生じる濃度変化を補正するために、実効的な拡散時間を決定する工夫がなされている。

このようにして得られたPb-Snの相互拡散係数をFig.9に示す。横軸は融点 (T_m) で規格化した温度として取られている。微小重力下で得られた拡散係数の値は、特に高温において、地上実験の値より小さくなっていることに注意する必要がある。これは、微小重力下における拡散実験は、対流の影響を

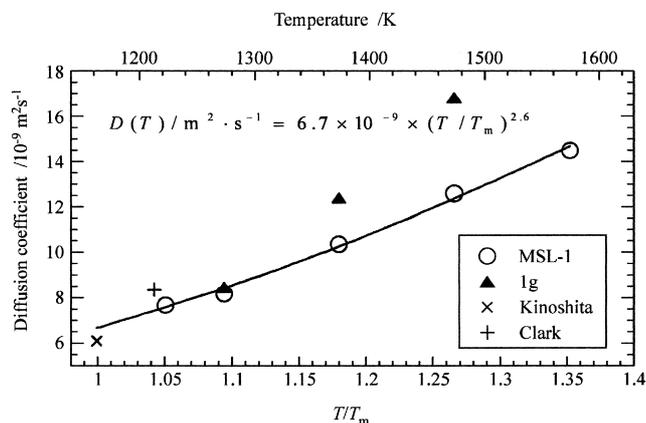


Fig.9 溶融Pb-Sn-Te3元系合金におけるPb-Snの相互拡散係数²¹⁾

受けなかったことを意味している。また、Fig.9より、この拡散係数は、アレニウス形の温度依存性は示さず、温度の2.6乗に比例すると報告している。また、Frohbergら²²⁾は、微小重力下において、¹¹⁹Sn中の¹¹²Snの拡散係数を測定し、結果をFig.10のように報告している。この場合も、やはり、微小重力下で得られた拡散係数の値は、地上実験の値と比べて小さくなっている。彼らは、拡散係数は温度の2乗の関数として整理できるとしている。

最後に、シアー・セル法に関して簡単に紹介する。シアー・セル法の概念図をFig.11に示す²³⁾。この方法では、薄い円盤状の特殊なつぼ用い、これらを積み重ねることで拡散用のつぼを構成する。円盤状のつぼは、それぞれ、中心

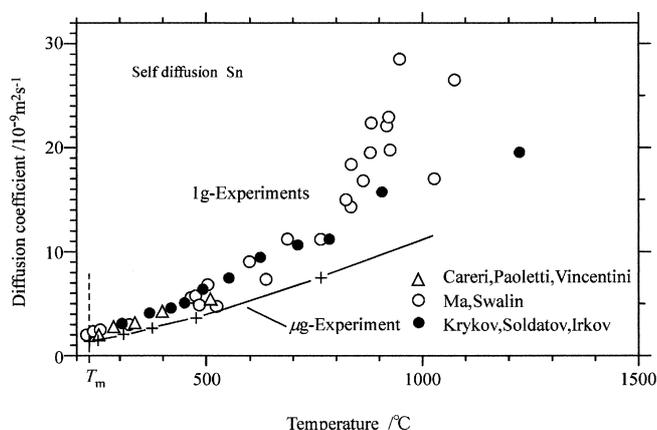


Fig.10 溶融Snの自己拡散係数²²⁾

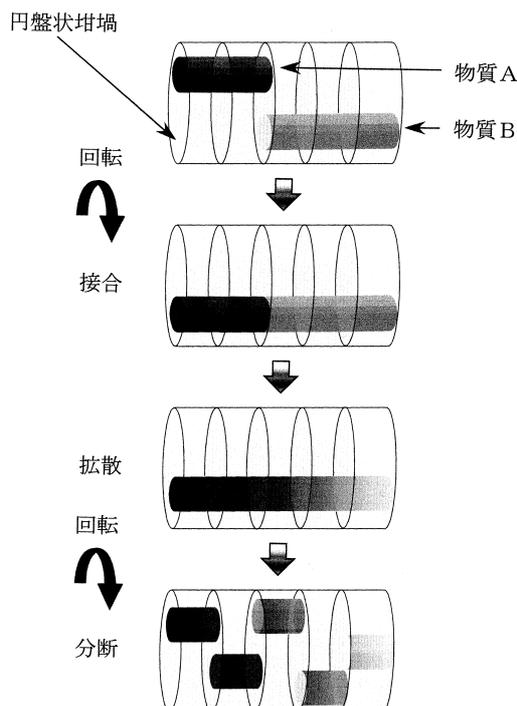


Fig.11 シアー・セル法による拡散実験の概念図²³⁾

軸用の穴とその周囲に試料を収納するための穴を有しており、中心軸周りに回転することにより、試料の接合や分断が可能となる。実験に当たっては、まず、拡散対を作る物質AとBが分断された状態になるように、試料とつぼをセットする。この状態で昇温し、拡散温度に達したらつぼを回転させ、物質AとBを接合し、拡散対を作製する。所定時間拡散を行わせ、終了と同時につぼを回転させ、各部分を分断する。その後各部分について組成分析を行い、全体の濃度分布を決定する。

シアー・セル法を用いると、融液状態の濃度分布を機械的に凍結することが可能であるため、凝固にともなう体積変化の大きな系や偏析の大きな合金系などにおいて、拡散係数の測定がより正確に行えるようになると考えられる。このシアー・セル法を用いて、依田ら²⁴⁾は溶融ゲルマニウムの自己拡散係数の測定を宇宙空間で行っている。得られた結果は、地上実験の値より30%以上小さいと報告している。

7 まとめ

本稿では、液体金属の熱物性値の工業的必要性を述べた後、密度、表面張力、粘性係数および拡散係数の測定技術について紹介した。測定技術に関しては、特に、無容器溶解技術や微小重力環境の利用にスポットを当て、上記の物性値測定への最近の取り組みを紹介した。Part 2においては、同様の試みを、熱容量(エンタルピー)、熱伝導度(熱拡散率)、分光放射率といった熱物性値に関して行う予定である。

参考文献

- 1) T E Faber : An Introduction to the Theory of Liquid Metals, Cambridge University Press, London, (1972)
- 2) M Shimoji : Liquid Metals, Academic Press, London, (1977)
- 3) J M Ziman : Models of Disorder, Cambridge University Press, London, (1979)
- 4) N E Cusack : The Physics of Structurally Disordered Matter, Adam Hilger, Bristol and Philadelphia, (1987)
- 5) K C Mills : High Temperature Materials Chemistry, edited by B C H Steele, The Institute of Materials, (1995), 225.
- 6) T Iida and R I L Guthrie : The Physical Properties of Liquid Metals, Oxford Science Publications, Oxford, (1988)
- 7) Y Kawai and Y Shiraishi : Handbook of Physico-chemical Properties at High Temperature, The Iron

- and Steel Institute of Japan, Tokyo, (1988)
- 8) A E El-Mehairy and R G Ward : Trans. AIME, 227 (1963), 1226.
 - 9) I Egry : J. Non-Crystall.Solids, 250-252 (1999), 63.
 - 10) B J Keene : International Materials Reviews, 38 (1993), 157.
 - 11) T Tanaka et al : Z.Metallkd, (in the press)
 - 12) M E Fraser, W- K Lu, A E Hamielec and R Murarka : Metall.Trans., 2 (1971), 817.
 - 13) D L Cummings and D A Blackburn : J. Fluid Mech., 224 (1991), 395.
 - 14) S Sauerland, R F Brooks, I Egry and K C Mills : Proc of TMS Annual Conf., Denver, (1993), 65.
 - 15) H Fujii, T Matsumoto, M Kohno, N Hata and K Nogi : Proc of 5th Asian Thermophysical Properties Conf., Seoul, (1998), 511.
 - 16) 飯田孝道, 森田善一郎, 竹内栄 : 日本金属学会誌, 39 (1975), 1169.
 - 17) 飯田孝道, 佐藤明夫, 石裏眞治, 石黒進, 森田善一郎 : 日本金属学会誌, 44 (1980), 443.
 - 18) 佐藤譲, 山村力 : 金属, 70 (2000), 577.
 - 19) 金属の化学的測定法, 日本金属学会, (1976)
 - 20) I Egry, G Lohöfer, I Seyhan, S Schneider and B Feuerbacher : Appl.Phys.Lett., 73 (1998), 462.
 - 21) M Uchida, T Itami, M Kaneko, A Sisa, S Amano, T Ooida, T.Masaki and S Yoda : J. Jpn Soc. Microgravity Appl., 16 (1999), 38.
 - 22) G Frohberg, K H Kranz and H Weaver : Proc of 6th Europ. Conf. On Mater. Sci. Under Microgravity, Bordeaux, (1986) ESA SP 256, 585.
 - 23) 正木匡彦 : 日本学術振興会, アモルファス・ナノ材料第147委員会 第72回研究会資料, (2001), 11.
 - 24) 依田真一, 織田裕久, 中村富久, 正木匡彦, 越川尚静, 松本聡, 丹治彰, 兼子稔, 荒井義人, 後藤一将, 立岩夏美 : 日本マイクログラビティー応用学会誌, 14 (1997), 331.

(2004年1月20日受付)