

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2

Techniques for Thermophysical Property Measurements of Liquid Metals at High Temperatures - Part 2

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

本稿Part 1においては、液体金属の熱物性値が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大いに要求されている現状に言及した上で、熱物性値のうち、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。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、これらを上記の物性値測定へ応用した最近の研究を紹介した。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」により直接的な関わりをもつ熱物性値に関して行う。

2 熱容量（エンタルピー）

定圧熱容量は、エンタルピーの温度微分として与えられる。したがって、エンタルピーを精度良く測定することが重要となり、そのために、エンタルピーの測定に主眼を置くことにする。エンタルピーの測定は、従来、断熱型カロリメータ、落下型カロリメータ、ブンゼン型カロリメータなどによって行われてきた¹⁾。

現在においても、落下型カロリメータを用いて、エンタルピーの測定が行われている。たとえば、山口と佐藤²⁾は、Siのエンタルピーの測定を熔融域まで含めて行っている。Fig.1に示す装置の概略図²⁾を用いて、落下型カロリメータの一般的な測定原理を紹介しよう。試料は、通常、アルミナ製のるつぼに入れられ電気炉中の均熱部に保持・融解される（固体領域において測定する場合には、白金製のるつぼが使用される）。試料およびるつぼが熱平衡に達した後、これらを下部に設けてある水熱量計内に落下させ、熱量計の温度上昇を白金抵抗温度計により測定する。この温度上昇より、試料とるつぼを合わせたもののエンタルピーを測定する。一方で、

同様に、るつぼのみのエンタルピーを測定しておき、先の測定結果との差より、試料のみのエンタルピーを決定する。熱量計には、落下物が放出する熱を速やかに熱量計全体に拡散させるための工夫やその熱を熱量計の外部に放出しないための工夫が施されることになる。

Fig.2は山口と佐藤²⁾が行ったSiのエンタルピー測定の結果である。ばらつきの小さい、非常に精度の高いデータが得られていると評価できる。しかしながら、一般論としては、落下型カロリメータの使用においては、次のような事項に注意しなければならない³⁾。すなわち、

① 液体金属試料の保持容器であるアルミナをはじめとするセラミックスは、試料である金属よりも、熱容量が大きい。そのため、測定されるエンタルピーのほとんどが、保持容器からの寄与という結果となり、液体金属のエンタルピーを精度良く測定することは困難となる。

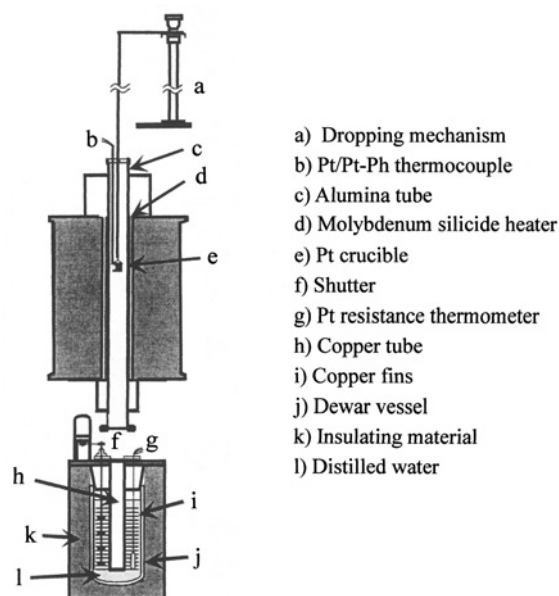


Fig.1 落下型カロリメータ²⁾

- ② セラミックス製の保持容器は、熱的および機械的な衝撃で破損しやすく、熱量計に対して損傷を与える可能性がある。
- ③ 液体金属試料と保持容器との間の反応や試料への不純物の混入を回避しなければならない。

このような理由により、液体金属のエンタルピー測定においても、電磁浮揚溶解技術の利用が提案されている³⁻⁶⁾。Fig.3はその概略図である³⁾。測定の基本原理は、従来の落下型カロリメータと同様である。すなわち、液体金属を電磁浮揚溶解して保持し、熱平衡に達した後、熱量計内に落下させ、エンタルピーを測定するというものである。落下物は試料のみであるので、試料のエンタルピーのみを測定することができ、その不確かさは±1%であると報告されている³⁾。

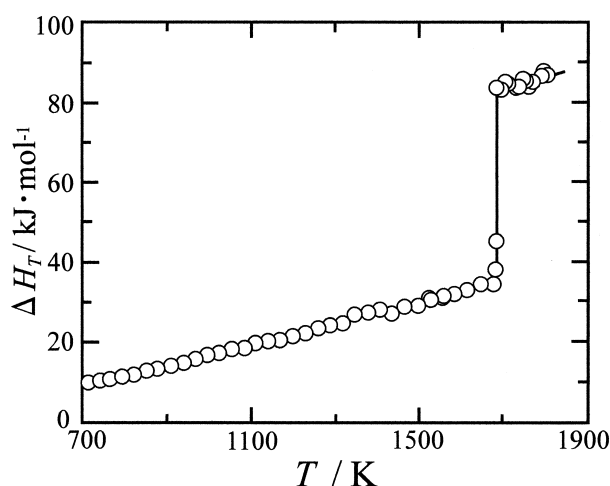


Fig.2 Siのエンタルピー²⁾

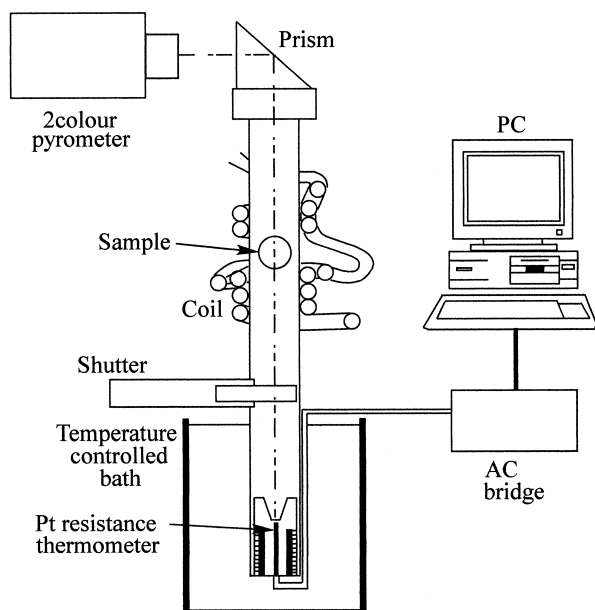


Fig.3 電磁浮揚融解法を用いた落下型カロリメータ³⁾

このような装置を用いて、BetzとFrohberg⁶⁾は、固体および液体Nbのエンタルピーの測定を行っている。その結果をFig.4に示す。測定の最高温度は、3200K近くまで達しており、このような高温での測定が可能であることも電磁浮揚溶解技術の特長の一つである。ただし、この方法では、試料の温度計測は、単色放射温度計や二色放射温度計に頼らざるを得ない。その場合には、温度計への入力データとして、用いる電磁浮揚溶解炉の光学系の実効的な放射率や放射率比の値が必要となるが、これらの値を正確に決定するのは簡単なことではない。したがって、従来の落下型カロリメータと比較した場合、電磁浮揚溶解を利用したカロリメータにおいては、浮揚溶解されている金属の温度測定が、最も大きな誤差要因となると考えられる。

3 熱伝導度 (熱拡散率)

熱伝導度のデータは、いくつかの純金属融体に関してはデータ集としてまとめられている⁷⁾。また、熱伝導度の測定方法は、定常法と非定常法に大別でき、それぞれに多くの方法がある⁸⁾。

定常法では、基本的に、フーリエの方程式に基づいて熱伝導度を決定する。フーリエの方程式は、たとえば一次元の伝熱の場合には、次のように表せる。

$$F = -\lambda \cdot (dT/dx) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 F は熱流束 (単位時間に単位面積を通過する熱エネルギー)、 λ は熱伝導度、 T は温度、 x は位置であり、 dT/dx は熱が流れていく方向の温度勾配を表すことになる。定常法では、試料の片側から一定の熱流束 (既知) を加えて一次元的な伝熱を起こさせ、系が定常状態に達したところで、距離

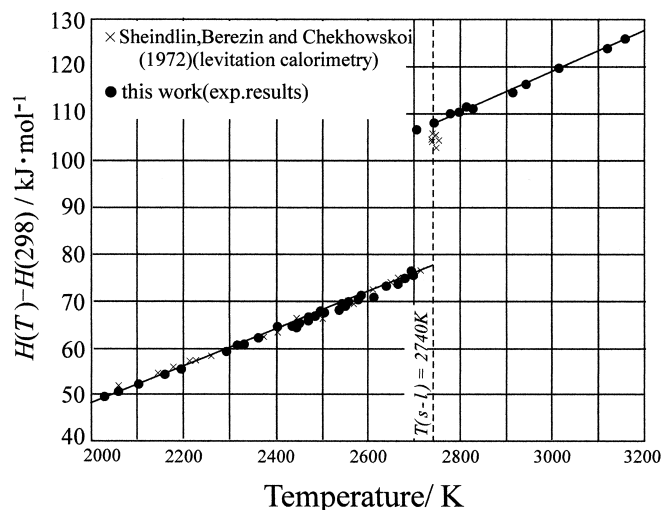


Fig.4 固体および液体Nbのエンタルピー⁶⁾

の定まったある2点間の温度差を微小な熱電対等で計測し、式(1)より熱伝導度の値を決定する。この方法においては、系が定常状態に達するのを確認するまでに非常に長時間を要する。したがって、試料の保持容器からの汚染を極力排除しなければならない液体金属に対して、この方法を選択することは得策とはいえない。また、定常法は、液体試料に対しては対流の影響を受けやすい方法であり、その点からも適切な方法であるとは言い難い。

このような理由により、液体金属の熱伝導度の測定には、非定常法が採用されることが多い。非定常法では、試料の一部を加熱したときの試料温度の応答から熱伝導度を決定する。たとえば、加熱される部分の温度変化をみると、試料の熱伝導度が大きい場合には、その部分の温度上昇速度は小さく、試料の熱伝導度が小さい場合には、温度上昇速度が大きくなる。このように、非定常法では、基本的に、温度変化から熱伝導度を決定するために、測定を短時間の内に終了でき、このために、保持容器による汚染や対流の影響を極力抑えることが可能となる。非定常法のなかでも、一般によく用いられているのは、レーザー・フラッシュ法と非定常熱線法である。ここでは、この2つの方法について説明する。

レーザー・フラッシュ法では、熱拡散率の値が決定される。この方法においては、通常、コインのような円板状の試料の片面にレーザー光を照射し、一次元の伝熱を起こさせ、試料裏面の温度上昇を赤外検出器等で測定する。そして、この温度上昇がその飽和値の1/2に達するまでの時間 $t_{1/2}$ の値を決定する。この値を用いて、熱拡散率(κ)は次式より決定される⁹⁾。

$$\kappa = 0.1388L^2/t_{1/2} \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここで、 L は試料の厚さである。また、熱伝導度(λ)の値は、熱拡散率から $\lambda = \rho C_p \kappa$ (ρ は密度、 C_p は定圧熱容量)の関係式を用いて求めることができる。この方法を液体金属に適用する場合には、金属が融解した後も、試料が円板状の形状を保つように試料セルを工夫する必要がある。

この方法により、たとえば、Sel agowskiとTaylor¹⁰⁾は、Al合金、Znダイカスト合金およびNi基スーパーアロイの熱拡散率の測定を行っている。測定範囲は、固体、固・液共存および液体状態にわたっている。また、西ら¹¹⁾は溶融Niの測定を行っており、非常に再現性の良いデータを出している。

一方、Yamasueら¹²⁾は、非定常熱線法を液体金属に適用している。Fig.5に彼らが用いた測定プローブの概略図を示す。このプローブを試料中に浸漬し、鉛直に張ったPt-Rh細線に一定電流を流し、ジュール発熱させる。これにより細線の温度は上昇するが、その温度上昇(ΔT)は、次のよう

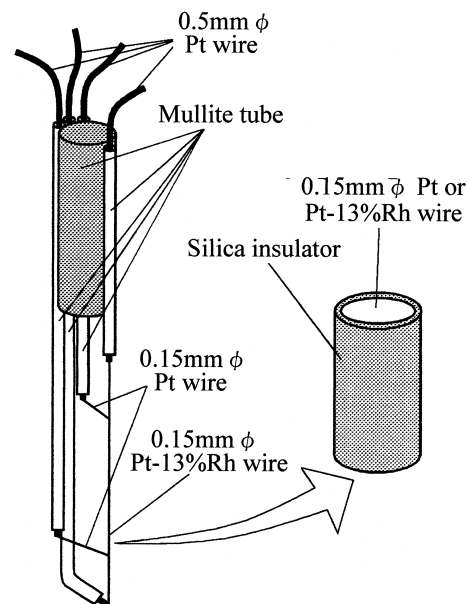


Fig.5 絶縁被覆を施した非定常熱線法の測定プローブ¹²⁾

に通電時間(t)の関数として表せる。

$$\Delta T = (Q/4\pi\lambda) \cdot (\ln t + A) \quad \dots\dots\dots(3)$$

ここで、 Q は細線単位長さあたりの発熱速度で、 A はある定数である。したがって、 ΔT と $\ln t$ のプロットが成す直線関係の傾きより、試料の熱伝導度を決定することができる。このとき、温度変化は、通常、細線の抵抗変化として4端子法で測定される。

非定常熱線法は、元来、非導電性の物質に対して用いられてきたものであり、上述のような測定を液体金属に対して行うためには、プローブ全体を絶縁被覆する必要がある。Yamasueらは、厚さ約50～80 μm の SiO_2 膜でプローブを覆い、Hg¹²⁾、溶融Pb¹²⁾、溶融Si¹³⁾および溶融Ge¹³⁾の熱伝導度を測定している。溶融Pbの結果をFig.6に示す。Fig.6を見ると、非定常熱線法によるYamasueらの値は、他者の測定値よりも、小さく測定されていることが分かる。この理由の1つとして、非定常熱線法による値は対流の影響を受けていないことが考えられるが、別の理由として、非定常熱線法の絶縁皮膜が測定に影響したことも否定しきれない。そこで、MiyamuraとSusaは、被覆プローブによる非定常熱線法を用いて、310Kにおける液体Gaの熱伝導度の値を標準値とした相対測定を試みている¹⁴⁾。その結果、310K以外の温度におけるGaの熱伝導度の相対測定による値は、通常の測定値に比べて5～10%高めに測定されることを明らかにし、被覆プローブによる非定常熱線法を用いる場合には、相対測定が適していると指摘している。

以上の実験においては、熱伝導度の測定中に対流の影響を受けないように、試料内の温度分布の制御やデータの解析に

十分に注意が払われているが、地上の重力場で実験を行っている以上、対流の影響を全く受けないとは言い切れない。これに対して、Nakamuraら¹⁵⁾は、パラボリック・フライトにより重力レベルを変化させて、非定常熱線法によるHgの熱伝導度測定を行っている。Fig.7に細線の温度上昇と通電時間の関係を示す。重力レベルが1Gよりも小さい条件下では、温度は通電時間の対数に対して直線的に上昇している。これに対し、重力レベルが1Gの場合、温度上昇は通電時間とともに先の直線より下に偏倚しており、この挙動は対流の発生を示唆している。しかしながら、2 s以内のデータは、重力レベルによらず一致しており、地上においても、この時間内で解析を行えば、対流の影響を除去できると考えられる。Nakamuraら以外にも、非定常熱線法による液体金属の熱伝

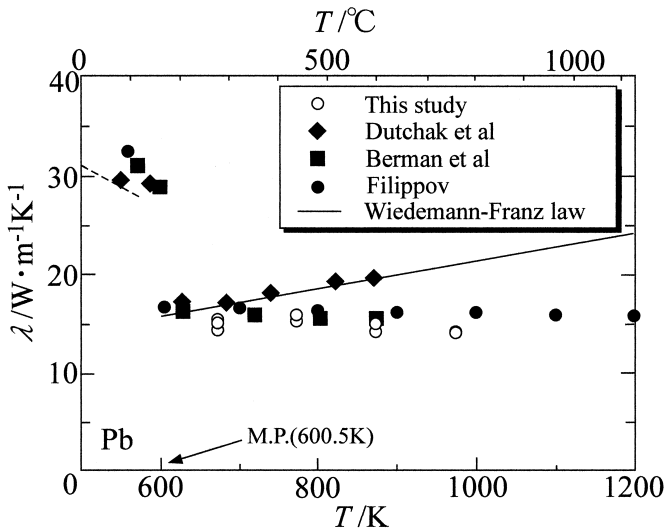


Fig.6 溶融Pbの熱伝導度¹²⁾

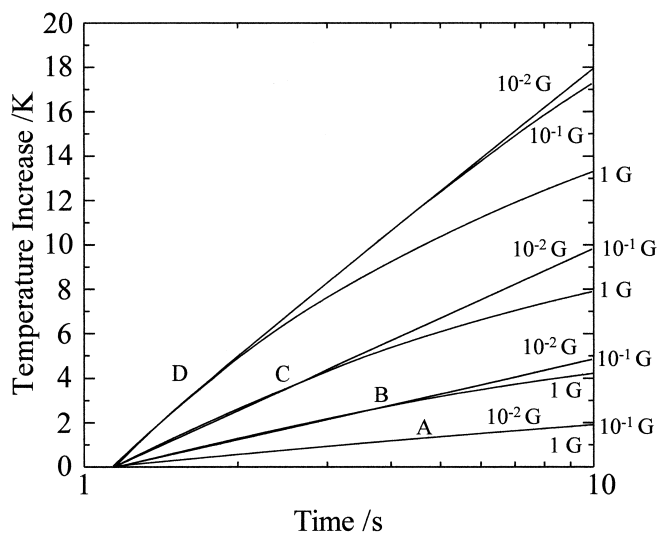


Fig.7 パラボリック・フライトにおける非定常熱線法の細線の温度上昇と通電時間の対数の関係¹⁵⁾
通電電流：(A) 1.0 A, (B) 1.5 A, (C) 2.0 A, (D) 2.5 A

導度測定から、対流の影響を取り除こうとする努力が行われている。1つは、やはり、微小重力環境を利用した実験であり、落下塔施設を利用して、溶融Siの測定が行われている¹⁶⁾。また、液体水銀に静磁場を印加して対流を抑え、その熱伝導度を測定する試みも行われている¹⁷⁾。

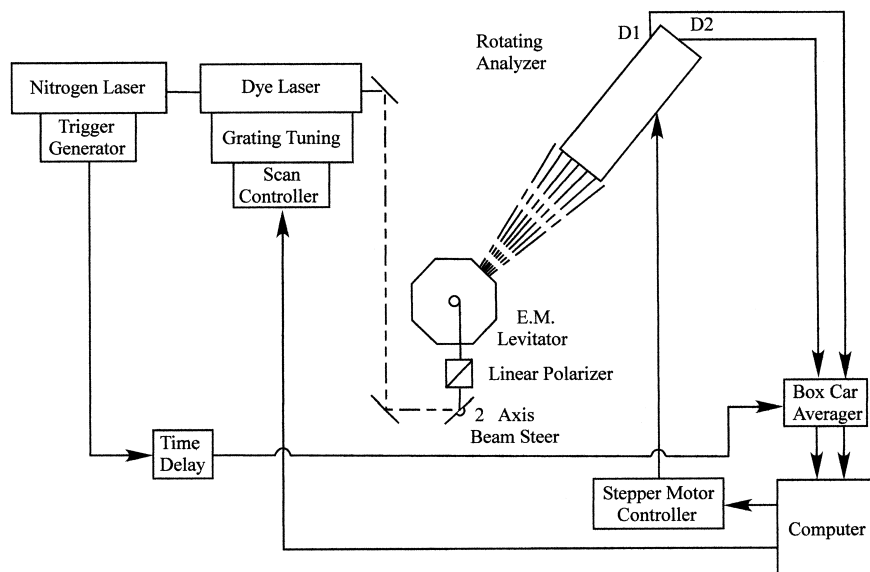
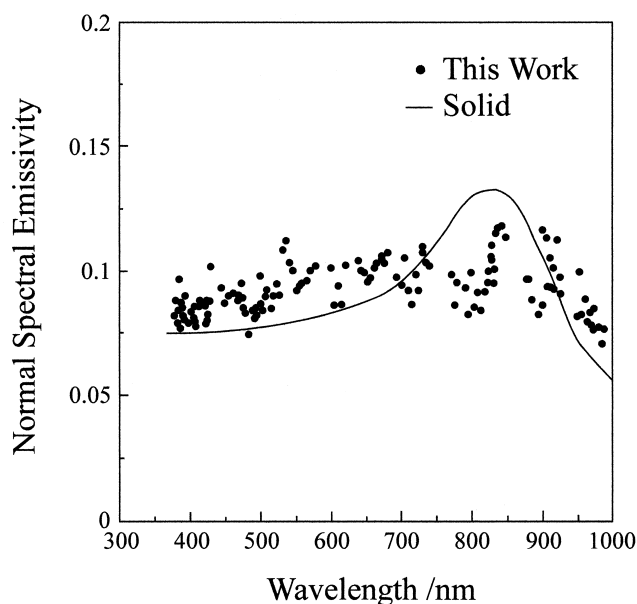
4 分光放射率

分光放射率 (ϵ) は、ある温度・ある波長における試料からの放射輝度 (R_s) と同温度・同波長の黒体からの放射輝度 (R_B) の比として定義されている ($\epsilon = R_s/R_B$)。分光放射率 (以下、放射率と表記) の値を決定するためには、るつぼに入れた試料と黒鉛製の空洞を電気炉中に設置し、それぞれの放射輝度を分光器で測定することになる。放射率も、表面張力と同様、表面に関わる物性値であるために、化学的な汚染に注意を払う必要がある。また、試料の加熱に電気炉を用いた場合には、試料以外にも、電気炉の炉壁やるつぼも光を発し、これらの光が試料からの光に迷光として混入するため、輝度測定に誤差を生じることになる。すなわち、放射率測定においては、化学的汚染以外に、光学的汚染といった要因も考慮しなければならない。したがって、放射率を測定する場合には、試料あるいは黒体のみが光を発するような加熱方法を採用することが最適であるといえる。

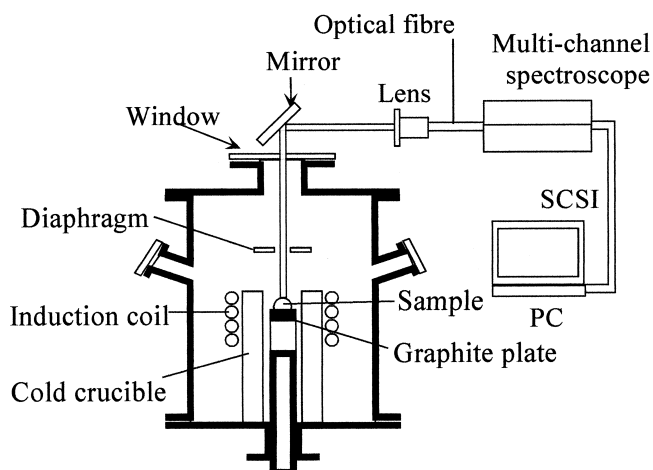
このために、KrishnanとNordine¹⁸⁾は、電磁浮揚融解した試料に対して、レーザー光をプローブ光として楕円偏光解析 (エリプソメトリ) する方法を考案した。その装置の概略図をFig.8に示す。この装置では、直径5 mm程度の金属試料を誘導加熱して浮揚させる。加熱は、試料表面の酸化を防ぐために、0.4 barのHe雰囲気下で行われている。浮揚溶解により、試料のみが加熱されて発光するために迷光の恐れはなく、また、化学的汚染の影響も小さくなる (気相との反応の可能性は皆無とはいえない)。エリプソメトリでは、測定される値は光学定数 (屈折率 (n), 消衰係数 (k)) であり、これらの値より、放射率 ϵ は次式で計算される。

$$\epsilon = 1 - [(n-1)^2 + k^2] / [(n+1)^2 + k^2] \dots\dots\dots (4)$$

また、ここで決定された ϵ の値を用いて、放射温度計により、即座に試料の温度を測定している。ただし、このシステムには、測定波長が照射するレーザー光の波長に限られるという問題点がある。Fig.9にAlの測定結果を示すが、データのばらつきが大きい。この原因は、Fig.8からも分かるように、試料は小さな球形であり、また浮揚溶解中に完全に静止することはないので、試料からの反射光が広く拡散するためであると考えられる。Krishnanらは、同様の装置を用いて、溶融Ti-Al合金の放射率測定も行っている¹⁹⁾。

Fig.8 電磁浮揚融解法とエリプソメータを用いた放射率測定装置¹⁸⁾Fig.9 溶融Alの放射率¹⁸⁾

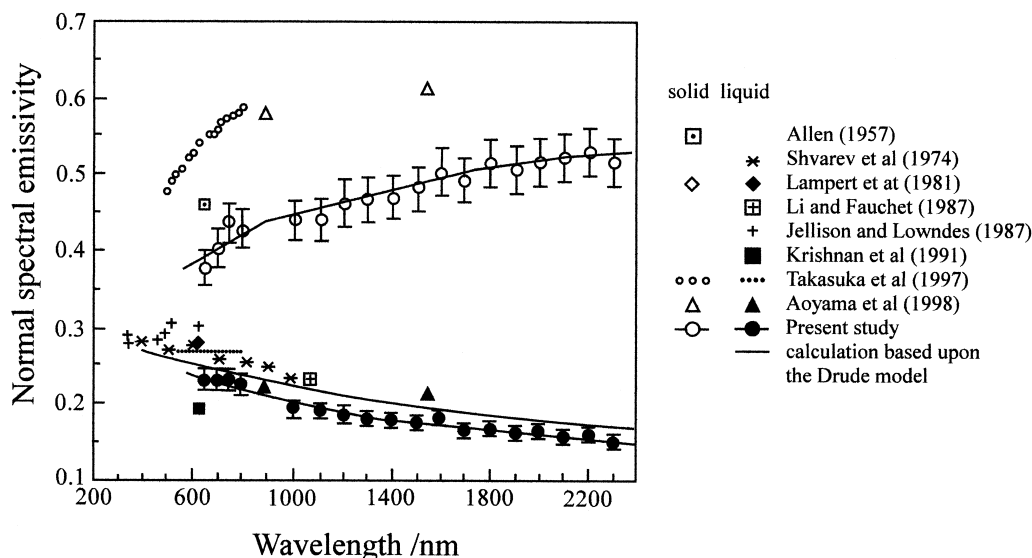
以上のことより、放射率の測定にはある程度の大きさの試料を用いる必要があることが分かる。そこで、Watanabeら²⁰⁾は、試料をコールド・クルーシブル炉で融解し、その光の輝度を測定する方法を試みている。装置の概略図をFig.10に示す。コールド・クルーシブル炉も誘導加熱炉であるために、試料以外からの発光はない。この方法により、試料および黒鉛製の定点黒体を加熱し、同じ温度条件下でそれぞれの放射輝度 (R_s と R_B) を分光器で測定することにより、 $\epsilon = R_s/R_B$ より、放射率を決定している。また、測定においては、試料の表面酸化を防ぐために、Ar-10% H₂を流すとともに、試料の近傍にはスポンジZrなどを酸素ゲッターとして配している。

Fig.10 コールド・クルーシブル炉を用いた放射率測定装置²⁰⁾

コールド・クルーシブルを用いた測定は、Au^{21,22)}、Ag^{21,22)}、Cu^{21,22)}、Fe²³⁾、Ni²³⁾、Co²³⁾、Si²⁴⁾およびGe²⁴⁾に対して、それぞれの融点において、400–3000 nmの波長範囲で行われている。結果の一例として、Fig.11に、融点における固体および液体Siの放射率データを示す²⁴⁾。また、最近、TanakaとSusaは、同様の方法を用いて、溶融Siの放射率に及ぼすSbの影響を調査している²⁵⁾ほか、溶融Cu-Ni合金の放射率の測定にも着手している²⁶⁾。

5 おわりに

液体金属の正確な熱物性値を得るためには、試料を清浄に保つことが重要である。そのような発想から、電磁浮揚融解技術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た。しかしながら、これで液体金属の熱物性値の測定

Fig.11 融点における固体および液体Siの放射率²⁴⁾

法が完成したわけではなく、それぞれにまだ多くの問題を抱えているのが現状である。たとえば、電磁浮揚融解法の場合、試料の正確な温度計測が最も大きな課題である。また、微小重力環境については、実験条件が地上実験に比べて大きく制約されるという問題があるほか、その利用に莫大な経費がかかるため、全ての実験を微小重力下で行うわけにはいかない。したがって、やはり、地上実験における精度をいかに上げるかが、今後も大きな課題となり、その精度を確認するために、微小重力実験を利用することになるだろう。

また、最近では、分子動力学法などを利用することにより、いくつかの熱物性値は計算することが可能となった。このような計算機実験も、測定値の妥当性を検証する上で有効であると考えられる。熱力学計算においては、膨大な熱力学データ・ベースの構築と、それに基づいて状態図などを計算する、優れたソフト・ウェアの開発がNPLによって行われている²⁷⁾。最近、実用金属および合金を対象とした熱物性値データ集が出版されたが²⁸⁾、その一層の充実化とともに、熱物性値の推算ソフト・ウェアの開発が望まれる。

参考文献

- 1) 日本金属学会：金属の化学的測定法，(1976)
- 2) 山口勉巧，佐藤成一：日本金属学会講演概要（第127回大会），(2000)，261.
- 3) K C Mills：High Temperature Materials Chemistry, edited by B C H Steele, The Institute of Materials, (1995), 225.
- 4) J L Margrave：High Temp.-High Pressures, 2 (1970), 583.
- 5) V Y Chekovskoi, A E Sheindlin and B Y Berezin：High Temp.-High Pressures, 2 (1970), 301.
- 6) G Betz and M G Froberg：Scripta Metallurgica, 15 (1981), 269.
- 7) K C Mills, B J Monaghan and B J Keene：Thermal Conductivities of Molten Metals Part 1 Pure Metals, National Physical Laboratory, Teddington, UK, (1997)
- 8) J E Parrott and A D Stuckes：Thermal Conductivity of Solids, Pion Limited, London, UK, (1975)
- 9) W L Parker, R J Jenkins, C P Butler and G L Abbott：J Appl. Phys., 32 (1961), 1679.
- 10) H Sel agowski and R Taylor：High Temp.-High Pressures, 30 (1998), 343.
- 11) 西剛史，柴田浩幸，太田弘道，早稲田嘉夫：Thermophysical Properties, 23 (2002), 223.
- 12) E Yamasue, M Susa, H Fukuyama and K Nagata：Metall. Mater. Trans. A, 30A (1999), 1971.
- 13) E Yamasue, M Susa, H Fukuyama and K Nagata：Journal of Crystal Growth, 234 (2002), 121.
- 14) A Miyamura and M Susa：High Temp.-High Pressures, 34 (2002), 607.
- 15) S Nakamura, T Hibiya and F Yamamoto：Microgravity Sci. Technol., V/3 (1992), 156.
- 16) H Fukuyama, E Yamasue, M Hayashi, M Susa and K Nagata：Thermophysical Properties, 20 (1999), 280.
- 17) 福山博之，吉村隆，安田秀幸，大中逸雄，太田弘道，中山英明，竹蔵尚之：日本マイクロ重力応用学会，20 (2003), 168.

- 18) S Krishnan and P C Nordine : Phys. Rev., 47 (1993), 11790.
- 19) S Krishnan, C D Anderson, J K R Weber, P C Nordine, W H Hofmeister and R J Bayuzick : Metall. Trans. A, 24A (1993), 67.
- 20) H Watanabe, M Susa, H Fukuyama and K Nagata : Metall. Mater. Trans. A, 28A (1997), 2507.
- 21) H Watanabe, M Susa, H Fukuyama and K Nagata : International Journal of Thermophysics, 24 (2003), 223.
- 22) H Watanabe, M Susa, H Fukuyama and K Nagata : International Journal of Thermophysics, 24 (2003), 1105.
- 23) H Watanabe, M Susa, H Fukuyama and K Nagata : International Journal of Thermophysics, 24 (2003), 473.
- 24) H Watanabe, M Susa, H Fukuyama and K Nagata : High Temp.-High Pressures, 31 (1999), 587.
- 25) R Tanaka and M Susa : High Temp.-High Pressures, 34 (2002), 681.
- 26) 田中理恵, 須佐匡裕 : 日本金属学会講演概要2003年秋期大会 (第133回大会), 372 (2003)
- 27) MTDATA for Windows Version 4.70 (National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK)
- 28) K C Mills : Recommended Values of Thermophysical Properties for Selected Commercial Alloys, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, (2002)

(2004年1月20日受付)