

高温融体物性研究の推移と展望

佐藤 讓*

1. はじめに

高温融体は高温で液体状態にあるものを指し、金属や塩、酸化物であるスラグやガラス(珪酸塩が主成分であることが多く、イオン性なので広義には塩と見なされる)等が高温で熔融したものである。これらは日常生活では殆ど目にすることはないが、大部分の金属は製造時において液体状態を経由し、その際にはスラグが大きな役割を果たす。熔融した塩はアルミニウム製錬において大規模に用いられており、身の回りに溢れるガラス製品も殆どが熔融状態で製造される。

この様に高温融体は工業プロセスにおいて大規模に取り扱われるために、化学的性質と共に熔融温度、密度、粘度、表面張力、濡れ・接触角、比熱、熱伝導率、混合熱、音速、拡散係数、放射率、導電率、蒸気圧等の物性値に関する情報が不可欠となる。工業プロセスの現場では、これらの諸物性値が必ずしも明らかでなくとも経験的知見に基づいて操業されることも多いが、新たなプロセスの開発やシミュレーション等において精緻な物性値が求められる様になり、これに応える物性値の取得および推算が課題となっている。

2. 高温融体物性の研究の推移

日本における高温融体物性の研究は、高度成長期の鉄鋼業や非鉄製錬業、アルミニウム製錬業やガラス製造業等の高温プロセスを用いる産業の飛躍的発展に伴って1960年頃から大学や企業において盛んに行われる様になった。いわゆるオイルショックを経て日本のアルミニウム製錬業はほぼ消滅し熔融塩関係の研究は下火となったが、それとは別に多くの企業が基礎研究所を設置して様々な先端的基礎研究に力を入れた。しかし、バブル経済の終焉と共に企業の基礎研究所の閉鎖が相次ぎ、融体物性の研究も下火となっていった。

事情は大学も似通っている。成果主義が標榜され、短期間で多くの成果が要求される様になった。運営費交付金(校費)

による研究費は減少を続け、予算の多くを科研費等の競争的資金、企業との共同研究を含む短期のプロジェクト研究に頼る様になり、地道な基礎研究は難しくなった。科研費は1970年代から1990年代にかけて急増したが最近では頭打ちである。加えて近年は若い研究人材の流動化と非正規雇用化が進み、時間と手間と費用の掛かる高温融体物性の様な基礎研究はさらに敬遠される方向になってきた。

この様に従来からの融体物性の研究は下火になりつつあったが、粘り強く継続する研究者は残り、さらに新しい芽吹きもある。本邦で半導体産業が隆盛だった1980年代後半、半導体結晶の育成に関して熔融シリコンの諸物性値を取得しようとする動きがあり、日本電気等の民間企業も独自に取り組んだが、新技術事業団による木村融液動態プロジェクト⁽¹⁾、NEDOによる大阪大学の野城らを中心とした北海道上砂川における(株)地下無重力実験センター(JAMIC)の落下塔施設を利用した微小重力実験を主とする浮遊法による物性値取得のプロジェクト⁽²⁾等が行われた。これらは高温融体物性研究の重要性を認識させ、現在の日本における融体物性研究の礎の一つになった。また、後者による浮遊法を用いた本格的な物性値取得の研究はここに端緒を開かれたと考えられる。

3. 高温融体の物性値測定と基本的事項

高温融体と言っても、熔融金属と熔融塩やスラグでは化学的・物理的性質が大きく異なるためにそれぞれに最適な測定法を選択する必要がある。測定法の原理や装置は成書⁽³⁾⁻⁽⁵⁾を参考にされたい。近年は電子制御の発達によって実現した新しい測定法が開発されつつあるが普遍的な測定原理に則った従来からの伝統的な手法も、計測の自動化や省力化、精密化によって更なる進展が望まれる。

測定に際し、珪酸塩を代表とする酸化物は空气中で化学的に安定なものが多いが、殆どの熔融金属や熔融塩は酸素や水分と反応し易いために雰囲気制御には特に注意が必要であ

* 東北大学工学研究科；特任教授(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)

Outlook of the Studies on High Temperature Melt Properties; Yuzuru Sato(School of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Keywords: *high temperature, molten state, physical properties, thermal properties, density, viscosity, surface tension, levitation method*

2016年12月5日受理[doi:10.2320/materia.56.170]

る。また何れも高温になるほど容器との化学反応や物理的(状態図的)共融反応が起こり易くなり、試料の化学的組成が変化したり最悪の場合は装置の破損に繋がったりする。そこで多くの場合、容器や装置の材質選定は、試料の物理化学的特性の熟慮に基づき、測定に当たって最重要な項目となる。融体物性は温度依存性の情報も重要であり、さらに測定に際して融体内に対流が発生して測定の障害となることも多いために、加熱用の炉には温度の均一性が求められる。これも高温になるほど難しくなるので装置の設計・製作に当たり特に留意すべき点となる。

4. 密度

密度は総ての物質に共通な最も基本的かつ重要な物性値であり、工業的にも必須であるが精密な決定は必ずしも容易ではない。測定法としてはアルキメデス法が様々な融体に適用可能で、二球法を用いれば精度も高く最も基本的な方法であるが、密閉することが困難で雰囲気制御が難しい問題点がある。主としてスラグや熔融塩に適用されている。筆者らは天秤も含めた完全密閉型で雰囲気制御可能な装置⁽⁶⁾を開発して高融点のアルカリ土類弗化物等の熔融塩に適用した。比較的融点の塩化物系熔融塩等に対しては密閉型のモノメータ法⁽⁷⁾を開発して900°C程度までの測定を行った。

雰囲気制御の必要な金属融体に関しては基板上の液滴の体積および形状を炉外からの目視(撮像)によって求める静滴法⁽⁸⁾やその改良型である大滴法が多く用いられている。測定法には他にピクノメータ法⁽⁹⁾やフロート法⁽¹⁰⁾、主に表面張力測定に用いられる最大泡圧法も適用できる。最近は機器の開発によって、浮遊法が密度測定に適用される様になってきた⁽¹¹⁾。浮遊法に関しては後述する。

密度は計測可能な量でありそれ自体実用的にも重要であるが、融体の構造や相互作用を検討する際には誘導量であるモル体積が有効である。同族の純物質ではモル体積およびモル質量は一般に構成種の原子番号が大きくなるほど増加するが、それらの比である密度はアルカリハライドの様な単純な物質の間でさえ必ずしも単調に増加するとは限らない⁽¹²⁾。

殆どの物性値と同様に密度もまた、混合系においては組成依存性が問題となる。混合系におけるモル体積は成分間相互作用を表す指標となり、成分間に特別な相互作用がなければほぼ加成則を満足し組成依存性の第一近似となる。密度の組成依存性はモル体積を逆算することにより得られる。只、密度自体に加成則を適用する様な不適切な論文も散見されるので注意が必要である。

一般に成分間に凝集力が働く系ではモル体積は負に偏倚し、反発力が働く系では正に偏倚する傾向が見られる。合金系においては、前者は状態図的に安定な高融点化合物の存在する様な系、後者は二相分離傾向のある様な系が相当するので大まかに推定する際の指標として有効である。多価イオンを含む混合熔融塩系では殆どの場合に多価カチオンにアニオンが配位した錯イオンが形成されてモル体積が加成則を満足しないことが多い。この場合、実質電荷の減少(凝集力低下)

によりモル体積は正に偏倚する傾向がある。この様な錯イオンは、例えば希土類塩化物とアルカリ塩化物の混合塩では成分のアルカリ金属の原子番号の増加に伴って安定化する⁽¹³⁾。

5. 粘度

粘度は流体の基本的物性値であるが他の物性値とは異なり、物質による違いが数桁以上にも及ぶ大きな差が存在する。熔融金属の粘度は図1⁽¹⁴⁾に示す様に概ね10 mPa·s以下であり工業プロセスにおいて流動性が問題になることは少ないが鑄造等においては非常に重要な情報となる。一方、珪酸塩融体や一部の熔融塩(BeF₂, ZnCl₂, 磷酸塩等)はいわゆる網目状構造を有し、高い粘度を示す。特にSiO₂を多く含む珪酸塩系は非常に高粘度となる。ガラスでは高粘度のものが使われるが、スラグ用には高粘度は好まれずCaOの添加等、組成制御によって適当な値まで低下させる。珪酸塩系では組成によって網目構造が大きく変化し、粘度はそれを反映するため古くから構造の指標として重用されてきた。

粘度の範囲はこの様に極めて広いので、測定法⁽¹⁵⁾も必然的に異なる原理のものが使い分けられる。最も古典的な細管法は簡便かつ高精度で信頼性が高く、低~中粘度の広い範囲をカバーするが主に室温用である。高温融体への適用も試みられてきたが熔融塩以外では難しい。筆者らは密封型の石英製細管粘度計⁽¹⁶⁾を開発し、900°C程度までの温度で雰囲気敏感あるいは蒸気圧の高い熔融塩の系統的な測定を行った。

高温融体に適用される粘度測定法は、熔融金属等の低粘度側では回転振動法⁽¹⁴⁾⁽¹⁷⁾、スラグ等の高粘度側では回転法⁽¹⁸⁾が代表である。一般的に前者は気体の粘度にも対応する極低粘度から20 mPa·s程度まで、後者は100 mPa·s以上の粘度範囲に有効であり、中間域の測定はこれらの方法では難しい。回転振動法は単純形状の円筒型容器が使えるため、その材質を適当に選択すれば適用できる融体の範囲は広く、殆どの熔融金属に最適であり低粘度の熔融塩にも適する。筆者らは各種熔融金属および合金系の粘度を1600°Cま

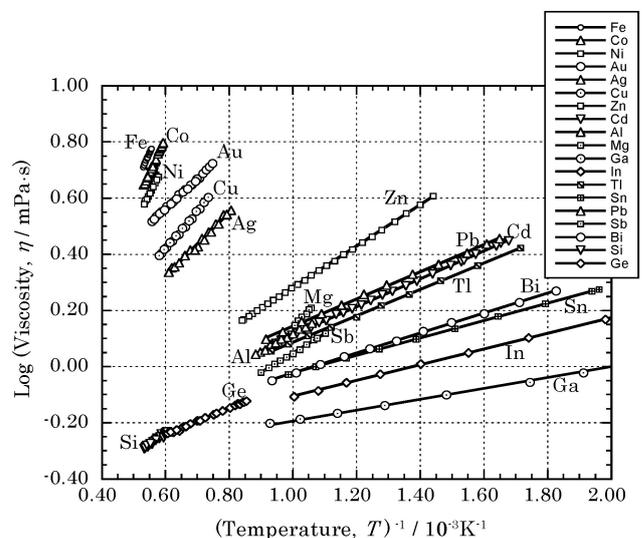


図1 各種純金属の粘度。

での温度で測定し系統的な値を得ている⁽¹⁴⁾。近年は高温の熔融金属に関する粘度測定は少ないが、新しいものとして石川らの静電浮遊法による超高融点金属の測定⁽¹⁹⁾がある。

熔融金属の粘度を理論的に予測する試みも多数あるが筆者の知る限り多くの金属・合金系に一般的に適用できるものは殆どない。新規な合金系の粘度を知りたい場合、実測が最適ではあるが大まかな傾向は状態図からも推定できる。粘度の組成依存性はモル体積と同様に成分間の相互作用に関係し、一般的には安定な化合物を形成する系では粘度は混合によって増加し、共晶系では低下する傾向がある。複雑多元系であるNi基超合金について、別に測定したNi系二元合金の粘度を用いて、粘度の対数に加成則を適用することによりNi基超合金の実測値とかなり良い一致が得られている⁽²⁰⁾。

回転法は内円筒を、試料融体を収容する同心の外るつぼ内に沈め、内円筒あるいは外るつぼを回転させる。内円筒と外るつぼ間の融体には速度勾配が生じ、融体の粘度によって回転に対する抵抗が生じるのでそのトルクを内円筒で計測する。回転法は動力を用いて回転させるため $10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 程度の高粘度まで適用できる。

外るつぼを回転させて、内円筒はトルクの計測にのみ用いる外るつぼ回転法⁽²¹⁾⁽²²⁾の方がより高精度かつ低粘度域までの測定が可能であるが市販装置は殆どない。内筒回転法は回転とトルク計測を行う装置が市販されており、高温用の外るつぼと内円筒を用意すれば高温にも容易に適用できるため広く用いられているが、動力伝達とトルクの測定を内円筒のみで担うために機械的なロスが生じ粘度の測定下限は高くなる。市販装置が入手できるため、これを熔融金属の粘度測定に試みた例もあるが、本質的に誤った使用方法である。尚、内筒回転法では外るつぼを用いず半無限大の液体に回転円筒を直接浸漬することも可能であり、ガラスの熔融池等の工業プロセス融体に直接適用することができる。

6. 表面張力

表面張力は熱力学的に表面自由エネルギー変化と定義され、純物質では融体の凝集力を表す。表面張力は一般に温度に対して直線的に減少し、表面張力がゼロになる温度は臨界温度に相当する。これは低沸点液体で観察される。表面張力は融体の凝縮力を反映する熱力学量であるため、例えば単純な典型的熔融塩とされるアルカリハライドではイオン半径の減少と共に増加すると予想されるが、リチウム塩においては逆に低下する⁽²³⁾等、クーロン力によるイオン間相互作用が強すぎるとイオンの分極や錯イオンの生成等の緩和現象によって凝集力が低下することが見出されている。測定法としては、毛管上昇法⁽²³⁾、最大泡圧法⁽²⁴⁾、輪環引き揚げ法⁽²⁵⁾、静滴法・大滴法⁽²⁶⁾、浮遊液滴法等がある。前三者はスラグや熔融塩、後二者は熔融金属に用いられることが多い。

混合系では表面活性種の振る舞いが重要であり僅かの添加においても表面張力の大きな変化を引き起こす。これは密度や粘度等のバルク性質との大きな違いである。熔融合金では成分間に分離傾向のある系、例えばBi-Ga系⁽²⁷⁾等では表面

張力の小さい成分が表面に濃縮するため混合によって表面張力が低下する傾向を示す。混合系では種々の熱力学的モデルに基づいて組成依存性を求める試みがあり、田中ら⁽²⁸⁾は共通イオンを有する二成分系アルカリハライドにおいて計算値が実測値を良好に再現することを示した。筆者らは毛管上昇法を熔融塩に適用してLiClやNaClにAlCl₃を微量添加すれば表面張力が劇的に下がることを見出した⁽²⁹⁾。これは生成する錯イオンAlCl₄⁻が表面活性種として働くためである。

熔融金属とスラグ等、多相間の界面張力は製・精錬反応や金属-スラグの分離等に大きな影響を与えるために重要であり、多くの研究が行われている。田中らは主に静滴法によって界面張力の評価⁽³⁰⁾を行っている。特に表面張力測定に変革をもたらしたものが後述の浮遊液滴法である。浮遊液滴は外力がなければ表面張力によって真球になるが、地上環境では浮遊力等の外力のために絶えず変形振動・回転・並進の運動をしている。変形振動の周波数は表面張力によって決まるため、その測定から表面張力を求めることができる。これは従来の方と異なり重力場を必要とせず、また表面張力の決定に際して密度の値も必要としない点が特徴である。

表面張力においてはマランゴニ流⁽³¹⁾も注目される。これは表面張力の勾配に沿って液体表面に流れが生じる現象である。純物質では温度変化による表面張力の変化が原因で温度勾配の方向に流れが生ずるし、混合物では様々な原因による表面活性種の濃度変化によっても表面流れが生ずる。液体の自発的な流動は従来、密度変化による重力対流が主として想定されてきたが、微小重力実験⁽²⁾においてマランゴニ流による対流の残存が確認された。これを防止するためにつぼに蓋をして自由表面をなくす工夫が行われた⁽³²⁾。マランゴニ流は表面が存在する限り起こり、密度の変化と表面張力の変化は別の原因によることも多いため、液体はマランゴニ流によりしばしば重力に逆らう動きを見せることがある。

マランゴニ流を積極的に用いた例として、アーク溶接の際のメタルプール中の対流による溶け込み深さの変化がある。酸素や硫黄等の表面活性元素を数十ppm程度含んだ鉄は無添加の鉄より表面張力自体は大幅に低下するが、通常とは逆に温度が上がると表面張力が上昇する様な温度依存性を示す。そこで酸素を含むシールドガスを使えば、温度の高いメタルプールの中心部の表面張力が高くなるため、表面において中心部に向かう流れが発生し、この流れが中心部で沈み込むことで深い溶け込み深さが得られる⁽³³⁾。この様に微量元素による表面張力の制御によってプロセスの改良が図られる等、融体物性の直接的な応用も報告されてきている。

7. 熱的性質

高温融体においても比熱や熱容量、混合熱等は熱力学的性質の基礎である。また熱伝導率、熱拡散率、輻射率等の熱移動性質も極めて重要であり、工業的な意義も大きい。しかしながら特に輻射と対流の影響が大きい高温では測定は必ずしも容易ではない。熱容量の測定には断熱型、等温壁型、伝導型等の高温用熱量計⁽⁵⁾が用いられ、渡辺らは1100°Cにおける

銅合金の混合熱の測定を行い、Cu-La等の化合物を形成する系において大きな負の混合熱を見出した⁽³⁴⁾。また、熔融塩においても成分の価数が異なる系、例えばMCl-LaCl₃(M=Li, Na, K, Rb, Cs)系において錯イオン(LaCl₄⁻, LaCl₅²⁻)形成に伴う負の混合熱⁽³⁵⁾が観察され、その大きさは錯イオンがより安定化するアルカリイオンの半径の増大に伴って大きくなることが観察された。

一方、高温融体の熱移動性質については、測定時間が短く対流等の影響を受け難い非定常法が多く用いられる。須佐らは熱的性質を含めた物性値⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾について解説している。熱伝導率の測定法としては細線加熱法⁽³²⁾やレーザーフラッシュ法が代表的であり固体にも融体にも適用されている。細線加熱法は通電によって細線を加熱し、細線の周囲の物質への熱の散逸による細線の温度変化を熱電対との組み合わせにより測定し、熱伝導率を直接決定するものである。但し、熔融金属等の導電性の試料では電流の漏洩と細線の溶解を防止するために表面に絶縁性のコーティング⁽³²⁾を施す必要があり、コーティングが熱伝導に及ぼす効果を検証する必要がある。

レーザーフラッシュ法は試料の表面をレーザー光によってパルス加熱し、その後の裏面の温度変化を測定することによって熱拡散率を測定する方法であって固体の測定には幅広く用いられ市販装置も多い。これを高温融体に用いるには容器と温度測定が問題になる。柴田ら⁽³⁸⁾-⁽⁴⁰⁾は熔融金属を透明な耐火物板で上下より挟み込んで上部よりレーザー光で加熱し、底面の温度変化をInSb赤外線検出器で測定して熱拡散率を決定した。耐火物板としては熔融Ge, Si⁽³⁸⁾には石英を、熔融Fe, Ni, Co⁽³⁹⁾に対してはサファイアを用いた。また熔融珪酸塩⁽⁴⁰⁾に対しては平らな底面を持つPt製の試料容器に収容して底面からレーザー光で加熱し、同じ底面の温度変化を同様に測定することにより熱拡散率を決定した。

その他の方法としては周期加熱カロリメトリーや強制レーザ散乱法がある。前者は交流変調されたレーザー光によって加熱すれば、その温度応答の交流波形が熱伝導のために入射光の波形に対して位相差が生じることを利用したものである。福山ら⁽⁴¹⁾は後述の浮遊法で浮遊させた金属液滴に強静磁場を重畳して対流を抑え、液滴の上部をレーザー光で加熱、下部の温度を非接触で測定することにより熱拡散率を測定した。同様の方法により比熱や半球全放射率も求められる。後者は、交流変調されたレーザー光をスプリットさせ、2枚の透明な板で挟み込んだ薄い試料に対して、小角度で交差させた時に試料内に形成される周期的な温度分布より熱拡散率を求めるものである。試料が透明であること、光を吸収する染料が必要、等の条件が要求され、精密ではあるが高温での測定は容易ではない。長坂ら⁽⁴²⁾は高温の熔融塩であるアルカリハライドを石英板で挟み込むことによってこの方法を適用し、それまで議論のあった熔融塩の熱伝導率の温度依存性が負の値を持つことを見出した。

8. 浮遊液滴法

前述の様に近年、空中に試料を浮遊・熔融させて写真撮影

を行い、画像から種々の物性値を求める方法が開発されてきた。浮遊法は電磁的⁽⁴¹⁾あるいは静電的⁽⁴³⁾な力を利用する方法が代表である。液滴は重力に抗して浮遊させるためと、表面張力によって真球に近い形状を得るために小さく、高々数mm程度である。これらの方法は無容器であるために上限温度は原理的に存在せず、他の方法では不可能な熔融タングステンの測定⁽¹⁹⁾⁽⁴³⁾を実施した例もある。

電磁的な浮遊では、高周波電流を流したコイルの中心部に導電性の試料(金属)を置けば試料中に誘導電流が誘起されるため、それらの相互作用によるローレンツ力が働いて浮遊力が得られる。この方法では誘導電流によって試料の加熱も行われるが、通常は別途、加熱用コイルを用いる。一方、静電浮遊法では、帯電させた試料を10kV以上の電圧を掛けた上下の電極間に設置し、下部電極との反発力および上部電極との吸引力によって浮遊させる。電磁法とは異なり加熱は別途、レーザー光源によって行う。浮遊液滴の維持には高度な制御が必要であり、コンピュータ支援の制御技術の発展が支えている。静電浮遊法の装置概念図を図2に⁽⁴³⁾示す。

前者は試料に導電性が要求され、対象が事実上金属だけであるのに対し、後者は帯電させれば非金属試料の測定も可能である。また、前者は雰囲気制御しての実験が可能であるのに対し後者はアーク放電を避けるため通常は高真空下で用いる。しかし、セラミクス等の測定では試料の熱分解およびアーク放電を避けるため加圧ガス下での適用⁽⁴⁴⁾も行われている。これらの方法ではこれまで困難あるいは不可能であった高融点試料も測定可能となり、また固体壁と接触しないため、凝固際の核発生が抑えられ、非常に深い過冷が得られることも特徴である。

測定項目は液滴の撮像と放射温度計による温度測定である。撮像はIT技術の進歩により毎秒数百コマにおよび、画像解析も自動化されて統計処理されたデータが容易に得られるようになった。物性値としては体積から密度が、振動数から表面張力が、振動の減衰から粘度が、冷却速度から熱容量が得られる。但し、現状は電磁浮遊での粘度決定は困難である。

これらは重力下では浮遊に強い力が必要なため、浮遊力が

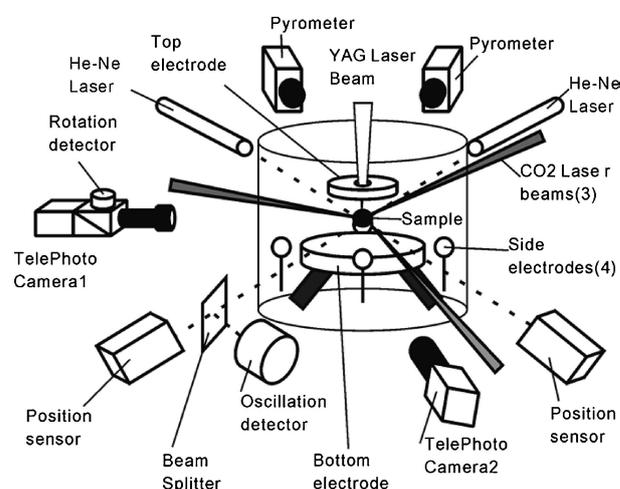


図2 静電浮遊装置の模式図。

