

熔融金属の粘度の現状

小 畠 秀 和* Elke Sondermann₁₎** Jürgen Brillo₂₎**

1. はじめに

熔融金属および合金の粘性や拡散係数は、鋳造、溶接や凝固など熔融状態を経由するプロセスでの物質移動現象を支配する物性値である。これらプロセス中の物質移動現象をシミュレーションする場合、凝固に伴い融液の温度や組成が変化する。そのため、これらの変化に応じて物性値がどのように変化するのかといったデータが必要になる。高温容器の耐熱性や試料と容器との反応などの問題によって、測定温度範囲が限られるといった問題があったが、近年測定法の改善により高温で熔融状態にある金属⁽¹⁾や合金⁽²⁾のデータが蓄積されつつある。

これまで提案されている多くのモデルでは、粘性や熔融合金の流動の活性化エネルギーを混合のエンタルピーまたは過剰ギブズエネルギーで記載しようとする試みがなされているが⁽³⁾⁻⁽⁷⁾、熔融合金の粘性の温度、組成依存性を完全に記述できる統一的なモデルは提案されていない。どのようなモデルが熔融合金の粘性の組成、温度依存性を予想するのに最適なかを明らかにするためにも、高温で熔融状態にある金属および合金の粘性を測定することが重要である。また、容器を用いた粘性測定では、試料と容器との反応が測定結果に影響を与えている可能性がある。そのため浮遊法など無容器法での測定結果との比較も必要である。

原理的には浮遊液滴の表面振動減衰過程の緩和時間を調べることで、電磁浮遊法を使った非接触での粘性測定は可能である。しかし、地上での実験では試料を浮遊させるために大きな電磁力を加える必要があるため、常に液滴の振動が励起される。そのため、電磁浮遊法を使って地上で高温融体の粘性を測定することは難しい。

そこで筆者らは、るつぼ回転振動法を用いた地上での熔融

合金の粘性測定を行うとともに、航空機を利用した微小重力下で、液滴振動法による粘性測定を行った。さらに、X線イメージングによる熔融合金における相互拡散係数の測定を行ったので、これらの成果について紹介する。

2. 熔融金属および合金の粘性測定

(1) るつぼ回転振動法による粘性測定

筆者らは、るつぼ回転振動法⁽⁸⁾で地上での熔融合金の粘性測定を行った。また、航空機を利用した微小重力環境下での液滴振動法による粘性測定を行ったので、その実験について紹介する。

20–27 gの金属あるいは合金試料を内径16 mm、高さ30 mmのアルミなるつぼ内に充填し、黒鉛容器にセットした。この黒鉛容器をワイヤーに固定し、高真空系に接続された黒鉛炉内に設置した。ターボ分子ポンプを用い 10^{-6} mbar以下まで炉内を排気した後、純度99.999%のArガス(400 mbar)に置換した。純金属(Al, Cu, Ni, Fe)の融点で補正した放射温度計を用いて試料温度をモニタリングしながら、試料を液相線温度より300 K高温で保持し完全に熔融させた。その後、電磁モーターを使って、るつぼの回転振動を励起させ、振幅と周期を振動系の回転軸に固定したミラーから反射したレーザー光の位置を検出することで振動の減衰緩和時間を測定し、Roscoeの融体の運動方程式を数値解析で解くことで粘性を求めた⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

(2) 航空機を利用した微小重力環境下での液滴振動法による粘性測定

著者らはドイツで微小重力実験のために開発された電磁浮遊装置TEMPUS⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾を用いて非接触で熔融金属および金属の粘性測定を行った。装置の詳細については、すでに文献

* 弘前大学 地域戦略研究所；准教授(〒030-0813 青森市松原 2-1-3)

** ドイツ航空宇宙センター；1)研究員 2)主任研究員

Viscosity and Interdiffusion Coefficient of Liquid Alloys; Hidekazu Kobatake*, Elke Sondermann**, Jürgen Brillo**(*Institute of Regional Innovation, Hirosaki University, Aomori. **German Aerospace Center, Köln)

Keywords: *viscosity, inter diffusion coefficient, levitation, X-ray radiography*

2019年7月10日受理[doi:10.2320/materia.58.612]

(10)に記載されているので、その概略についてのみ記載する。図1に微小重力実験に使用した電磁浮遊装置の回路の概略図を示す。微小重力での電磁浮遊装置には、同軸で平行に配置した4極の位置決め用コイルと、2極の加熱用のコイルが組み込まれている。微小重力環境下では、地上に比べて100分の1程度の交流磁場で試料を安定に浮遊させることが可能である。

このTEMPUSの浮遊用のコイルには、無容器での電気抵抗率および熱膨張測定用に開発された“Sample Coupling Electronics (SCE)”の電気回路が組み込まれている⁽¹⁰⁾。SCEでは、TEMPUSの加熱コイルの交流電場(U_0)、交流電流(I_0)、電場と電流の位相差(φ)、交流電場と電流の角振動数(ω)を測定する。これら高周波加熱用コイルの電気的信号は、コイル内で浮遊する試料の比電気抵抗 ρ と試料の半径(a)を使って以下の複素関数で表される。

$$\frac{I_0}{U_0} e^{-i\varphi} = \frac{1}{Z_{\text{cap}}(\omega)} + \frac{1}{Z_{\text{coil}}(\omega) + Z_{\text{sample}}(\omega, \rho, a)} \quad (1)$$

ここで、 $Z_{\text{cap}}(\omega) = (i\omega C)^{-1}$ は高周波回路の静電容量(C)、に由来するインピーダンス、 $Z_{\text{coil}}(\omega) = R + i\omega L$ は試料を浮遊させていないときのコイルのインピーダンス、 $Z_{\text{sample}}(\omega, \rho, a)$ はコイルの中で導電性の試料が浮遊することで生じるインピーダンスであり、 L と R はそれぞれコイルのインダクタンスと電気抵抗を示す。この複素関数で表される試料のインピーダンスは、試料の比電気抵抗および半径によって決まる値であるため、誘導加熱コイルの U_0 、 I_0 、 φ 、 ω を測定することで決定できる。また $Z_{\text{sample}}(\omega, \rho, a)$ は、試料径の関数でもあるので、試料の表面振動を励起し、試料径を周期的に変化させれば、その振動周波数から表面張力、その振動減衰の緩和時間から粘性が決定できる。

実験では加熱用コイルにパルス電流を流すことで、微小重力で浮遊させた熔融金属試料の表面振動を励起する。その表面振動の周波数(ω_r)と振動の緩和時間(τ)は以下の式を用いて表すことができる。

$$\frac{\Delta a(t)}{a} = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cos(\omega_r t) \quad (2)$$

ここで $\Delta a(t)$ は表面振動による金属試料の半径の時間変化を示す。金属液滴の表面振動によって、加熱コイルのインピー

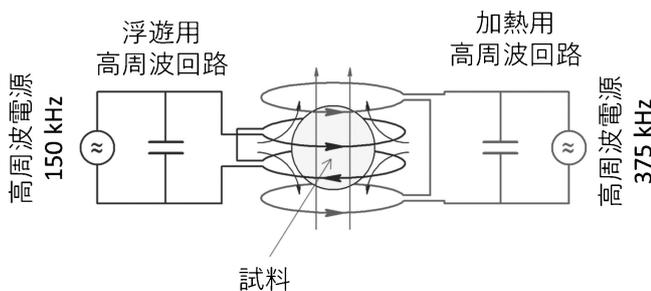


図1 TEMPUSに搭載されている電磁浮遊装置の電気回路の概略図。浮遊用の高周波回路(~150 kHz)と試料加熱用の高周波回路(~375 kHz)から構成されている。図は文献(18)に加筆。

ダンスが変化する。試料半径の時間変化が小さいとき、式(2)は次のように線形化される。

$$\frac{I_0}{U_0}(t) = |Y_0(\rho)| + |Y_1(\rho)| \cdot \frac{\Delta a(t)}{a} \quad (3)$$

ここで、 $Y_0(\rho)$ と $Y_1(\rho)$ はそれぞれ電気抵抗に対して独立なインピーダンスの逆関数である。実際のデータ解析では、測定した電気信号 I_0/U_0 に対して、関数 $y = A \exp(Bt) + C$ をフィッティングすることで処理することができる。浮遊液滴中の流れが層流かつ液滴表面の変形が無視できるほど小さい時、融体の粘性は液滴振動の減衰時定数によって

$$\eta = \frac{3M}{20\pi a\tau} \quad (4)$$

と表される⁽¹¹⁾。ここで M は試料の質量である。

(3) X線イメージングによる溶融合金の相互拡散係数測定

X線イメージング技術を使う事で、溶融合金の相互拡散係数のその場測定を試みた⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾。著者らはAu-Al系溶融合金に対して相互拡散係数の測定を行った。直径1 mm、長さ約15 mmのロッド状に成形した試料を高純度のグラファイトシアーセル中に挿入した。試料を均質化させるため、拡散係数測定を始める前にMoヒーターで加熱し、試料を完全に溶融させ一定時間保持した。著者らが使った装置では、3つの組成の異なる試料に対して同時に相互拡散係数を測定することができる(図2)。試料を完全に溶融させた後、シアーセル下部をスライドさせ、相互拡散を開始した。測定中の温度は熱電対で測定した。

X線イメージングで得られる試料を透過したX線の強度プロファイル $I(\text{pixel}, t)$ は、以下の手順に従って濃度プロファイルへ変換できる。画像上のピクセル座標は、あらかじめ長さの分かっているスケールを用いて位置座標へと換算する。一方、照射したX線の強度を I_0 とした時、セルを透過したX線の輝度は I 、ランベルト・ベールの法則に従って $I = I_0 \exp(-\mu d)$ と減衰する。ここで μ は吸収係数、 d は試料の厚みである。この透過したX線の強度は以下式を用いて濃度に変換することができる。

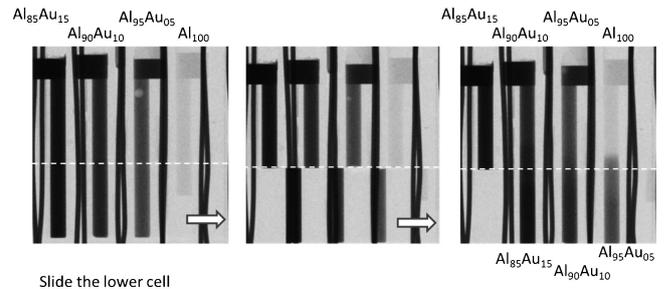


図2 相互拡散係数の測定に用いたシアーセルのX線イメージ。個々のキャピラリーには組成の異なる溶融Al-Au試料が封入されており、セルの下部をスライドさせることで相互拡散を開始することができる。

$$c_A(x, t) = c_{AB}(\text{ref}) + \left[\ln \frac{I_{AB}(\text{ref})}{I(x, t)} \right] \frac{I_{AB}(\text{ref})}{I_{AB'}(x, t)} \times [c_{AB'}(\text{ref}) - c_{AB}(\text{ref})] \quad (5)$$

ここで、 $I_{AB}(\text{ref})$ と $I_{AB'}(\text{ref})$ は濃度が $c_{AB}(\text{ref})$, $c_{AB'}(\text{ref})$ と既知の場所における輝度である。

今回のようにシアーセルを用いた実験では、セル中での拡散は一次元拡散とみなすことができる。この一次元拡散におけるフィックの法則の解は

$$c(x, t) = c_{AB} + \frac{c_{AB'} - c_{AB}}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \quad (6)$$

と与えられる⁽¹⁵⁾。ここで $\operatorname{erfc}(\)$ は余誤差関数である。 x は拡散方向における位置であり、 $x=0$ が初期の拡散界面の位置に対応する。上式(6)をリアルタイムで取得した拡散濃度プロファイルにフィッティングして相互拡散係数を求めることができる。

3. 溶融合金の粘性モデル

溶融合金の粘性について、熱力学パラメータを用いたモデルが提案されている⁽³⁾⁻⁽⁷⁾。Kozlov⁽³⁾らは N 成分から構成される溶融合金の粘性を混合のエンタルピー(ΔH_{mix})を使い、次式で表される。

$$\ln \eta = \sum_{i=1}^N x_i \ln \eta_i - \frac{\Delta H_{\text{mix}}}{3RT} \quad (7)$$

ここで x_i と η_i はそれぞれ i 成分のモル分率と粘性であり、 R は気体定数である。

一方、Kaptay⁽⁴⁾は複数の2成分系の溶融合金の粘性データから経験的に得られたパラメータ($\alpha=0.155$)と混合のエンタルピーを用いて、

$$\eta = \frac{hN_A}{V} \exp \left(\frac{\sum_{i=1}^N x_i E_{A,i} - \alpha \Delta H_{\text{mix}}}{RT} \right) \quad (8)$$

と表される。ここで h はプランク定数、 N_A はアボガドロ定数、 V はモル体積、 $E_{A,i}$ は i 成分の流動の活性化エネルギーである。

またBrilloとSchick⁽⁵⁾は特に金属間化合物を生成する異原子間の相互作用が強い系に対して、以下のモデルを提案している。

$$\eta = \sum_{i=1}^N x_i \ln \eta_{i,\infty} \exp \left(\frac{\Delta H_{\text{mix}}}{RT} \right) \quad (9)$$

ここで $\eta_{i,\infty}$ は高温で漸近する i 成分の粘性である。

(1) 粘性の測定結果と熱力学データを用いたモデル化

著者らが測定したAl-Si-Cu⁽¹⁶⁾およびCr-Fe-Ni⁽¹⁷⁾系溶融合金の粘性の測定結果を図3, 4に示す。Al-Cu-Si系合金の粘性は、Alx(Cu50Si50)(1-x)では、Kozlovのモデルでの計算値は実測値よりも高い値を示す。Al80x(Cu20Si80)(1-x)の組成領域においては、KozlovおよびKaptayのモデルを用いた計算値は実測値よりも高い値を持つ。そしてCux(Al50Si50)(1-x)の組成範囲では、Kaptayのモデルによる計算値は実測値よりも低い値に偏移する。このような金属間

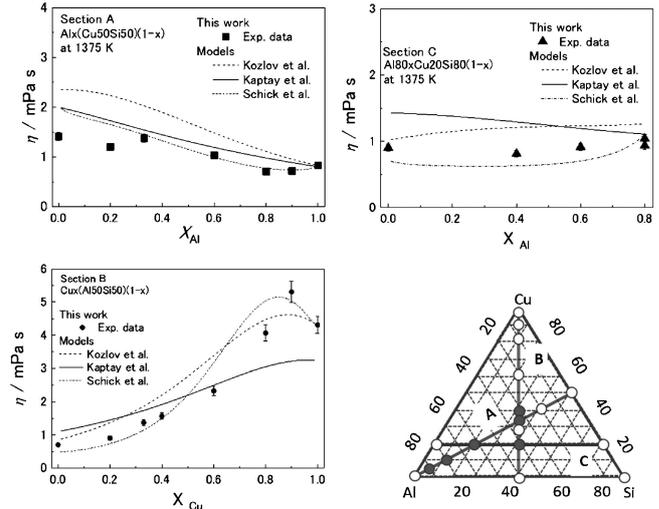


図3 溶融 Al-Cu-Si の粘性の組成依存性。個々の図はそれぞれ異なる3成分系の組成プロファイルに対応する。図は文献(16)に加筆。

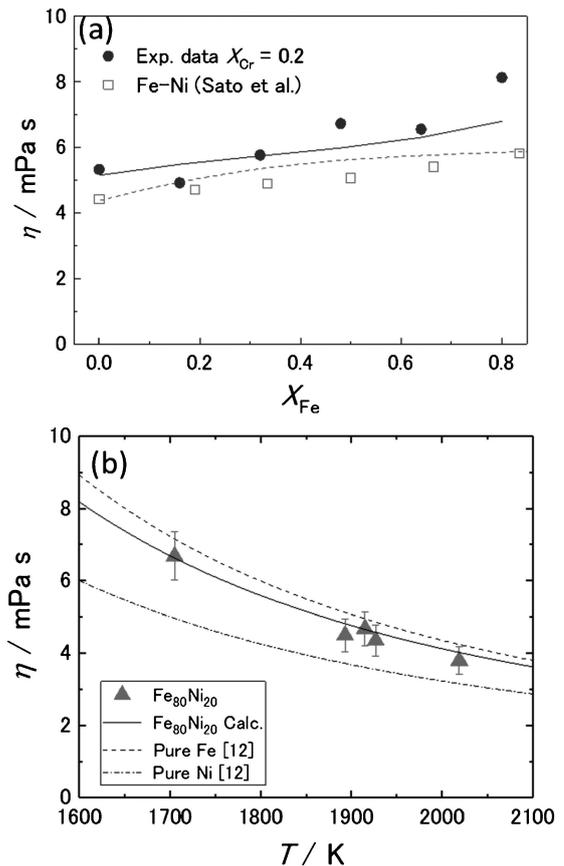


図4 溶融 Cr-Fe-Ni の粘性の組成依存性。Sato *et al.*⁽¹⁾によって報告されている溶融 Fe-Ni の粘性も合わせて示している。図中の実線 (Cr20 at% - Fe-Ni) および破線 (Fe-Ni) は Kozlov によって提案されたモデルによって計算された粘性の値を示す。図は文献(17), (18)に加筆。

