

## 金属および酸化物の高温融体物性

# 溶融金属の粘度の現状

小 畠 秀 和<sup>\*</sup> Elke Sondermann<sub>1</sub><sup>\*\*</sup> Jürgen Brillo<sub>2</sub><sup>\*\*</sup>

## 1. はじめに

溶融金属および合金の粘性や拡散係数は,鋳造,溶接や凝 固など溶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 り高温で溶融状態にある金属<sup>(1)</sup>や合金<sup>(2)</sup>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,粘性や溶融合 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<sup>(3)-(7)</sup>,溶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 ルが溶融合金の粘性の組成,温度依存性を予想するのに最適 なのかを明らかにするためにも,高温で溶融状態にある金属 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溶融

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溶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. 溶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<sup>(8)</sup>で地上での溶融合金の粘性 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.

20-27gの金属あるいは合金試料を内径16 mm,高さ30 mmのアルミナるつぼ内に充填し,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<sup>-6</sup> 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溶融させた.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<sup>(7)(8)</sup>.

## (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<sup>(9)(10)</sup>を用いて非接触で溶融金属および金 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

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

<sup>\*\*</sup> 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<sup>(10)</sup>. SCE では、TEMPUS の加熱コイルの交流電場( $U_0$ ), 交流 電流(I<sub>0</sub>),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 p と試料の半 径(a)を使って以下の複素関数で表される.

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

ここで、 $Z_{cap}(\omega) = (i\omega C)^{-1}$ は高周波回路の静電容量(C)、 に由来するインピーダンス, $Z_{coil}(\omega) = R + i\omega L$ 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, $Z_{\text{sample}}(\omega,$ ρ, 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 $U_0, I_0, \varphi, \omega$ 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 力で浮遊させた溶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<sub>r</sub>)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.

$$\frac{\Delta a(t)}{a} = \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \cos(\omega_{\rm r} t) \tag{2}$$

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



試料

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.

$$\frac{I_0}{U_0}(t) = |Y_0(\rho)| + |Y_1(\rho)| \cdot \frac{\Delta a(t)}{a}$$
(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  $y = A \exp(Bt) + C \delta$ 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

$$\eta = \frac{3}{20\pi} \frac{M}{a\tau} \tag{4}$$

と表される<sup>(11)</sup>.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<sup>(12)-(14)</sup>. 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1mm, 長 さ約15mm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(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<sub>0</sub>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 $\mu$ 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.



Slide the lower cell

図2 相互拡散係数の測定に用いたシアーセルのX線 イメージ像. 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.

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

ここで,  $I_{AB}(ref) \ge I_{AB'}(ref)$ は濃度が $c_{AB}(ref), c_{AB'}(ref) \ge$  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

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

と与えられる<sup>(15)</sup>. ここで 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<sup>(3)-(7)</sup>. Kozlov<sup>(3)</sup>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( $\Delta H_{mix}$ )を使い, 次式で表される.

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

ここで $x_i \ge \eta_i$ 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<sup>(4)</sup>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(α=0.155)と混合のエン
タルピーを用いて、

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

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<sup>(5)</sup>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.

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

ここで η<sub>i,∞</sub> 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<sup>(16)</sup>および Cr-Fe-Ni<sup>(17)</sup>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 それぞれ異なった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.<sup>(1)</sup>
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.



図5 X線イメージング技術によって測定された溶融 AL-Au 合金の相互拡散係数の組成依存性. 図中 の実線は著者らが測定した Al-Au 合金の粘性を 用いて Stocks-Einstein の式によって計算した拡 散係数の値.

化合物を含む系では、Schick & Brillo によって提案された モデルの方が良く実測値と一致する.

一方,溶融 Cr-Fe-Niの粘性は Kaptay または Kozlov より提案されたモデルを用いて精度よく予測することが分かる.また,Sato<sup>(1)</sup>によって測定された2元系 Fe-Ni 溶融合金に対しても,Kozlov によって提案されたモデルは精度よく粘性を再現できていることが分かる.

容器を用いた測定では,高温で試料と容器が反応するため,正確な粘性が測定できていない可能性が残る.そこで著者らは,溶融 Cr-Fe-Ni 合金に対して航空機実験を利用した 微小重力環境下において液滴振動法による測定も行い,地上 での測定データと比較した<sup>(18)</sup>.その結果の一例を図4(b)に 示す.微小重力環境下で測定された溶融 Fe-Ni 合金の粘性 は,地上で測定した溶融 Fe, Ni の粘性と Kozlov によって提 案されたモデルを使って計算された推算値と誤差の範囲内で 一致していることが分かる.このことから,溶融 Cr-Fe-Ni 系の粘性の組成,温度依存性は,Kozlov のモデルを使って 精度良く予測できることが確認できた.

しかし,溶融合金系では,純金属で測定できる温度領域 が,合金で粘性を測定した温度領域と異なる場合がある.そ のため流動の活性化エネルギーを正確に決定する必要がある が,高融点材料では,活性化エネルギーを決定するために十 分な温度範囲での計測が難しいという問題がある.そこで非 接触法を組み合わせた過冷却や,超高温領域を含む広い温度 範囲での粘性測定がモデル化にとって必要であると考えられ る.

#### (2) 相互拡散係数測定結果

図5に著者らが測定した溶融 Al-Au 合金の相互拡散係数 と Stocks-Einstein の式を仮定して計算した拡散係数の値を 示す.実測値に比べて計算は高い値を示しており,粘性から Stocks-Einsteinの式を仮定して拡散係数を求めると大きな 誤差が生じることが分かる.今後,精度を高めた粘性測定 や,本稿で紹介した相互拡散係数測定などを進めながら,融 体の粘性や相互拡散係数など物質移動を支配する物性値を予 測できるモデルを検証していく予定である.

## 文 献

- (1) Y. Sato, K. Sugisawa, D. Aoki and T. Yamamura: Meas Sci. Technol., 16(2005), 363–371.
- (2)小久保宏紀,西 剛史,太田弘道,山野秀将:日本金属学会 誌,82(2018),400-402.
- (3) L. Ya. Kozlov, L. M. Romanov and N. N. Oetrov: Izv. Vyssch,uch,zav., Chernaya Metallurgiya., 3(1983), 7–11.
- (4) G. Kaptay: Proc. Of micro XAD 2003 Coference Section Metallurgy, University of Miskolc, (2003), 22–28.
- (5) M. Schick, J. Brillo, I. Egry and Bengt Hallstedt: J. Mater. Sci., **47**(2012), 8145–8152.
- (6) M. Hirai: ISIJ Int., **33**(1993), 251–258.
- (7) S. Seetharaman and Du Sichen: Metall. Mater. Trans., **25B** (1994), 589–595.
- (8) M. Kehr, W. Hoyer and I. Egry: Int. J. Thermophys., 28 (2007), 1017–1025.
- (9) G. Lohöfer: Meas. Sci. Technol., 16(2005), 417-425.
- (10) G. Lohöfer and G. Pottlacher: High Tem. High Press., 40 (2011), 237–248.
- (11) H. Lamb: Hydrodynamics  $6^{\rm th}$ ed, Cambridge University Press., (1932).
- (12) B. Zhang, A. Griesche and A. Meyer: Phys. Rev. Lett., 104 (2010), 035902.
- (13) A. Griesche, B. Zhang, E. Solorzano and F. G. Moreno: Rev. Sci. Inst., 81 (2010), 056104.
- (14) A. Meyer and F. Kargl: Int. J. Micro. Sci. Appl., **30**(2013), 30–35.
- (15) E. L. Cussler: Diffusion-Mass Transfer in Fluid Systems, Cambridge University Press, (2009).
- (16) H. Kobatake, J. Schmitz and J. Brillo: J. Mater. Sci., 49 (2014), 3541–3549.
- (17) H. Kobatake and J. Brillo: J. Mater. Sci., 48(2013), 6818– 6824.
- (18) H. Kobatake and J. Brillo: High. Temp. High. Press., 47 (2018), 465–477.

#### 

助手

2005年 東北大学大学院理学研究科博士課程修了 主な略歴

- 2005年4月-東北大学多元物質科学研究所
- 専門分野:熱物性計測法の開発,結晶成長

◎浮遊法を使った溶融金属の熱物性計測とそのモデル化を行っています.

\*\*\*\*\*





和 Elke Sondermann

Jürgen Brillo