

静磁場印加電磁浮遊法による熔融金属の熱物性測定と熱力学的過剰量

福山博之¹⁾ 渡邊学²⁾

1. はじめに

金属製錬、鋳造、溶接や半導体の結晶成長分野などのように熔融-凝固過程を経る従来型の材料プロセスに加え、近年、金属積層造形技術による製造技術が注目されている。また、マテリアルズ・インフォマティクスの潮流の中でデータ科学と材料工学の融合によって材料開発までの効率化・高速化が求められるなど、ものづくりに急速な変革が生じつつある。マテリアルズ・インフォマティクスでは、ナノスケールの結晶構造や新物質探索においては第一原理計算による量子力学的手法が主に用いられるが、マクロスケールの材料プロセス分野においては、熱・物質移動の数値シミュレーションが重要である。この数値シミュレーションの精度を左右するのは、材料の熱物性データベースであり、データの高精度化は最重要課題である。

しかしながら、高温融体の熱物性(熱容量、熱伝導率、放射率、密度、表面・界面張力、粘度、拡散係数など)は、測定がきわめて困難でほとんど整備されていない。固体の熱物性は質・量共に充実しているが、高温になるとデータの数は激減し、融体ではその不確かさが増大する。

筆者の研究室では、交流磁場(電磁浮遊装置)と直流磁場(超電導磁石)を組み合わせて、金属融体の静的な浮遊状態、つまり、液滴の表面振動、並進運動や内部の対流を抑制した状態を実現し、熱物性を高精度に測定することができる超高温熱物性計測システム PROSPECT (Properties and Simulations Probed with Electromagnetic Containerless Technique) の開発を行っている(図1)⁽¹⁾。ここで、電磁浮遊法とは、コイルに流れる高周波電流と試料中に誘起される誘導電流との

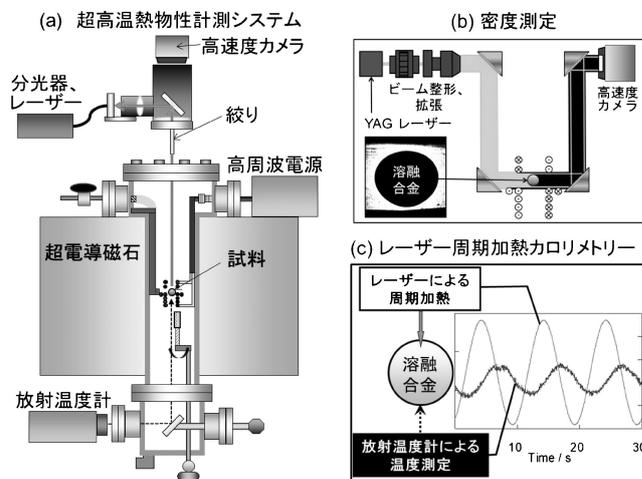


図1 (a) 超高温熱物性計測装置 (PROSPECT), (b) 密度測定, (c) レーザー周期加熱カロリメトリー。

相互作用により生じるローレンツ力により浮遊力を得て、その誘導電流により発生するジュール熱で試料を加熱・融解する方法である。当研究室では、これまで以下の材料についてその熔融状態の熱物性測定を行ってきた。

- 元素 : Si⁽²⁾⁽³⁾, Fe⁽⁴⁾⁻⁽⁸⁾, Ni⁽⁶⁾, Cu⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾, Co⁽¹¹⁾, Ti⁽¹²⁾, Pd, Pt, Au,
- 2元系合金 : Fe-(Ni⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾, Cu), Ni-Al⁽¹⁵⁾, Pd-(Fe, Ni, Cu)⁽¹⁶⁾, Pt-(Fe, Co, Ni, Cu), Au-(Cu, Pd, Ni), Ti-(Cu, Ni), Si-(Fe, Ni, Ge)⁽¹⁷⁾, Cu-Co⁽¹⁸⁾など
- 実用合金 : 各種ステンレス鋼, Ni基超合金, Ti合金, Co-Cr合金, MoSiBTiC合金など
- 原子炉の制御棒材料(B₄C)とステンレス鋼の混合熔融

* 東北大学多元物質科学研究所 ; 1) 教授, 2) 学振特別研究員 (PD) (〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)
 Thermophysical Property Measurements of Molten Metals by Electromagnetic Levitation Technique with Static Magnetic Field and Thermodynamic Excess Functions; Hiroyuki Fukuyama and Manabu Watanabe (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai)
 Keywords: *electromagnetic levitation, thermophysical properties, thermodynamic excess functions, density, molar volume, heat capacity, thermal conductivity*
 2019年7月8日受理 [doi:10.2320/materia.58.622]

物⁽¹⁹⁾

PROSPECT では、溶融金属の密度、表面張力、垂直分光放射率、半球全放射率、熱容量および熱伝導率を測定することが可能であるが、本稿では、紙面の制約もあり、密度測定およびレーザー周期加熱カロリメトリーによる熱容量および熱伝導率測定について概説し、合金試料における熱力学的過剰量について紹介する。

2. 密度測定

溶融金属の密度は、浮力対流の影響を見積もるための重要な物性であるだけでなく、熱伝導率や表面張力など他の熱物性算出の際にも必要となる基礎物性であり、その高精度化が求められている。電磁浮遊法を用いた密度測定では、浮遊液滴が鉛直軸対称であることを仮定し、水平方向から液滴の画像を取得し体積を算出する⁽⁴⁾⁽¹³⁾。そのため、従来の電磁浮遊法では浮遊液滴に生じる表面振動の非軸対称成分が大きな不確かさにつながるが、PROSPECT では静磁場を印加し、液滴の表面振動や並進運動を抑制することができるので高精度測定が可能である。

密度測定では、液滴の形状を正確に測定する必要があるため、図1(b)に示すように、レーザー光(波長 532 nm)の波形をビーム整形器で均一な強度分布に変換した後、ビーム径を拡張して液滴に照射し、液滴の影を高速カメラを用いて撮影する方法を採用している。こうして得られた液滴イメージから、エッジを抽出し、エッジ形状をルジャンドル多項式で近似した後、軸対称を仮定して積分すると液滴の体積を得ることができる。液滴の質量は測定前後の質量の平均値を用いて、密度を求めた。図2は、静磁場強度 4 T で測定した溶融 Fe-Pd 2 元系合金の密度の温度依存性⁽¹⁶⁾を各合金組成ごとに示したものである。いずれの組成においても密度は、温度について直線的に減少することが分かる。図中 M.P. は融点、L.T. は液相線温度を示す。この図から分かるように、本手法を用いる場合、深い過冷却が得られ、過冷却域も含めた幅広い温度依存性を測定することができる。

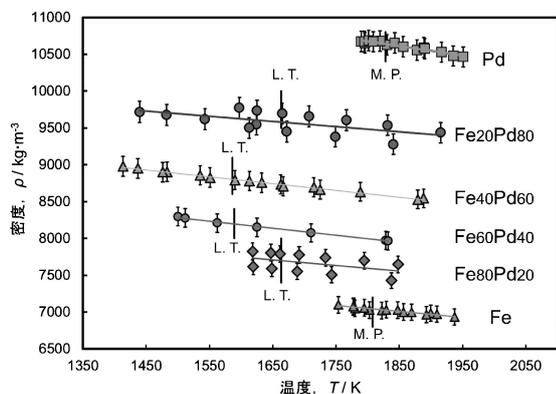


図2 溶融 Fe-Pd 合金の密度の温度依存性、図中 M.P. は融点、L.T. は液相線温度を示す。

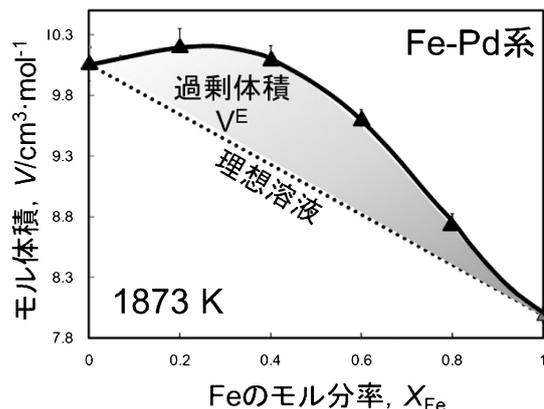


図3 溶融 Fe-Pd 合金のモル体積の組成依存性 (1873 K)。

次に 1873 K における溶融 Fe-Pd 合金のモル体積と合金組成の関係を図3に示す。この図から分かるように、合金のモル体積は、理想溶液を示すモル体積の加成性から正に乖離している。ここで、理想溶液からのズレは、過剰モル体積と言われる熱力学特性に相当する。この図から分かるように、合金組成の両端では、比較的理想的溶液からの乖離は小さいが、濃厚溶液では、その乖離が10%近くに及ぶため、実測値の重要性は大きい。

一般に熱力学的過剰量 X^E は、溶液における物理量 X の混合量 $\Delta_{\text{mix}}X$ と理想溶液の混合量 $\Delta_{\text{mix}}X^{\text{ideal}}$ の差 ($X^E = \Delta_{\text{mix}}X - \Delta_{\text{mix}}X^{\text{ideal}}$) として定義される非理想性の尺度である。ただし、 X がモル体積 V の場合は、 $\Delta_{\text{mix}}V^{\text{ideal}} = 0$ であるので、過剰量と混合量は等しくなる ($V^E = \Delta_{\text{mix}}V$)。

従来、「化合物を形成する 2 元系合金の過剰エンタルピーは負で、過剰体積も負である、一方、非混和性を呈する 2 元系合金の過剰エンタルピーは正で、過剰体積も正である。」が金属溶液論における通説であった⁽²⁰⁾。この単純な正の相関は直感的に受け入れやすいものであるが、エントロピー項の寄与について言及していないため、我々は、エントロピー項の寄与も含めた過剰ギブズエネルギー (G^E) と過剰体積 (V^E) の相関をとることを提唱している⁽¹³⁾⁽¹⁶⁾。図4は、種々の 2 元系溶融合金の過剰モル体積と過剰モルギブズエネルギーの相関を合金組成がモル分率 0.5 において示したものである。同図から分かるように、エントロピー項を考慮してもなお、実際の溶融合金には、従来の傾向に従うケース 1 (G^E と V^E が正の相関) の場合と逆の傾向を示すケース 2 (G^E と V^E が負の相関) の場合が存在し、未だ統一的な解釈には至っていない。筆者らは、ケース 2 に属する 2 元系合金は、状態図に規則-不規則変態を呈するという共通した特徴を有することを見出した。この一見不思議なケース 2 に属する合金系について理論的な解釈を深めるため、精密な熱物性測定法によるデータに基づくとともに、放射光施設を利用した光電子分光測定ならびに第一原理計算を組み合わせた電子構造の観点から考察することによって新たな金属溶液論を展開したいと考えている。

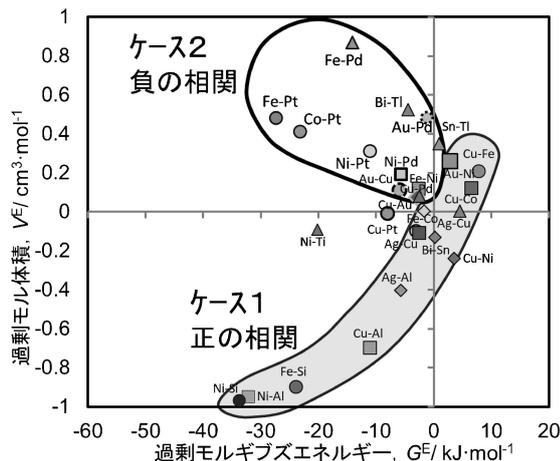


図4 合金組成モル分率0.5における各2元系溶融合金の過剰モル体積と過剰モルギブズエネルギーの相関。

3. レーザー周期加熱カロリメトリー法

筆者と共同研究者は、2007年、①レーザー照射による周期加熱法を電磁浮遊液滴に適用し、浮遊液滴の熱容量を測定するだけでなく、②静磁場印加によって液滴内の対流を抑制し、液滴の真の熱伝導率を測定できるレーザー周期加熱カロリメトリー法を開発した⁽²⁾⁽²¹⁾⁽²²⁾。以下、レーザー周期加熱カロリメトリー法による熱容量ならびに熱伝導率測定について概説する。

(1) 熱容量測定

図1(c)は、電磁浮遊させた溶融金属試料の上部からレーザーを照射して周期加熱を行った際のレーザー出力と試料下部から放射温度計を用いて測定した温度応答の一例を表している。熱容量を測定する場合、試料内部の熱緩和時間が外部への熱緩和時間に比較して十分短いこと、つまり、試料を実質的に断熱状態に保持することが必要である。実験では、この条件を満足するため、液滴に印加する静磁場を小さくすることによって、液滴の表面振動や並進運動は抑制するものの、液滴内部に対流を残存させ、内部熱緩和時間を短くするよう努めた。

図1(c)のような測定をレーザー変調の周波数を変えて繰り返し、レーザー変調の周波数と温度振幅の積とレーザーと温度応答の位相差の周波数依存性を取得する。断熱状態がほぼ満足される位相差が90°となる周波数において、レーザー変調の周波数と温度振幅の積は最大値をとり、適切な補正を行って熱容量を決定することができる。なお、この場合予めレーザーの吸収率を求めておく必要があり、本研究では、予め測定したレーザー波長における垂直分光放射率の値を用いた⁽¹⁴⁾。

図5にこうして得られた溶融Fe-Ni合金の定圧モル熱容量 C_p を各合金組成ごとに温度についてプロットしたものを

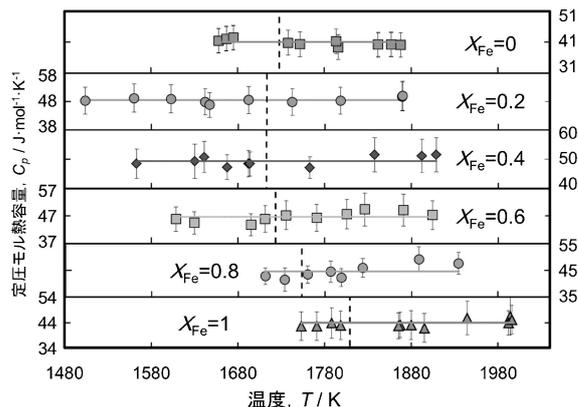


図5 溶融Fe-Ni合金の定圧モル熱容量の温度依存性。

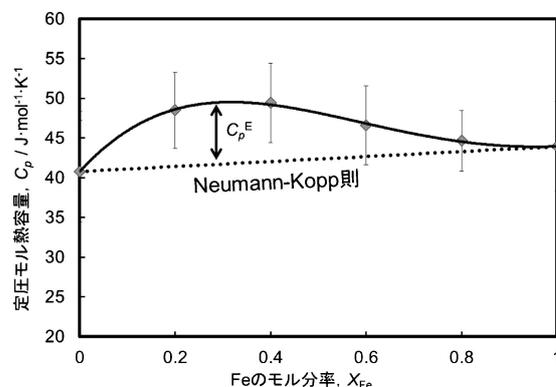


図6 溶融Fe-Ni合金の定圧モル熱容量の組成依存性(1753-1869 K)。

示す⁽¹⁴⁾。同図に示すように、溶融Fe-Ni合金の定圧モル熱容量の値は、温度依存性がほとんど見られない。NIST-JANAF⁽²³⁾などの熱力学データ集を見ると、純金属の融体の熱容量は温度依存性がないが、合金でも測定温度範囲では、熱容量の温度依存性がほとんど見られない結果となった。

次に1753-1869 Kにおける溶融Fe-Ni合金の定圧モル熱容量と合金組成の関係を図6に示す。この図から分かるように、合金の定圧モル熱容量は、理想溶液を示す定圧モル熱容量の加性(図中破線)から正に乖離している。図中破線で示す定圧モル熱容量の加性は、Neumann-Kopp則と呼ばれている。ここで、理想溶液からのズレは、過剰定圧モル熱容量と言われる熱力学量に相当する。 C_p の場合も、 $\Delta_{\text{mix}}C_p^{\text{ideal}}=0$ であるので、 $C_p^E = \Delta_{\text{mix}}C_p$ である。図6から分かるように、溶融Fe-Ni合金の過剰定圧モル熱容量は、全組成範囲にわたって正の値を有する。この結果から、過剰エンタルピー(H^E)や過剰エントロピー(S^E)にも重要な指針が得られる。

1966年、LupisとElliott⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾は、「温度上昇によって系は理想に近づく。」と述べ、Kaptay⁽²⁶⁾は、これを受けて2012年、「実在する固溶体、溶液、混合気体は、任意の一定圧力と組成において、温度上昇とともに理想溶液に近づく。」と規定した。いわゆるLupis-Elliott則である。Kaptayは、これを満足する必要十分条件は、① H^E と S^E は同符号を有

する, また, ② H^E と C_p^E は異符号を有する, とした. 熔融 Fe-Ni 合金の場合は, 筆者らの測定結果によると, 全組成範囲にわたって $C_p^E > 0$ であるので, $H^E < 0$, $S^E < 0$ と予想され, 過去の文献値⁽²⁷⁾⁻⁽³⁰⁾と一致する. ここで注意しておきたい点がある. 図5によると測定温度範囲では, 合金の C_p に温度依存性が認められなかったが, すべての過剰量は温度上昇とともに理想溶液に近づくことに合理性を与えると, 極めて緩やかな負の温度依存性を有しているものと考えられる.

(2) 熱伝導率測定

液滴試料内部に対流が存在すると, 対流によって熱が輸送されるため, 熱伝導率は見かけ上大きくなる. したがって, レーザー周期加熱カロリメトリー法によって真の熱伝導率を測定する場合は, 印加する静磁場を大きくし, 試料内の対流を十分抑制する必要がある. なお, 真空中で測定を行う場合は, 図1(c)に示すレーザーと温度応答間の位相差の周波数依存性の解析から, 熱伝導率と半球全放射率を求めることができるが, ガス雰囲気中では, ふく射の寄与に加え, 気相による熱輸送の寄与を含むため, 熱伝導率のみが測定可能となる.

予め見かけの熱伝導率の静磁場強度依存性を測定した結果に基づき, 磁束密度 10 T の静磁場を印加して真の熱伝導率測定を行った. 図7は, 1850 K における熔融 Fe-Ni 合金の熱伝導率の組成依存性を示したものである⁽³¹⁾. 同図には, Kita ら⁽³²⁾, Pottlacher⁽³³⁾⁽³⁴⁾, Ono ら⁽³⁵⁾による熔融 Fe-Ni 合金の電気抵抗率の測定から Wiedemann-Franz 則を仮定して求めた熱伝導率の値も示している. Wiedemann-Franz 則は, 多くの金属について, その熱伝導率と電気伝導率の比は絶対温度に比例し, その比例定数は金属の種類によらず一定値 (Lorenz 数) となるという経験則である. 金属の熱伝導と電気伝導はともに自由電子によるものとして, 両伝導機構の緩和時間を等しいとすると, Lorenz 数は $2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ で与えられる. さて, 図7に示された熱伝導率の測定値と Wiedemann-Franz 則から計算された値との差はどのように説明されるであろうか? 筆者らは, 熔融金属の熱伝導には, 自由電子と原子の熱振動による両方の寄与があると

考えており, 図7に示された差は原子の熱振動によるものと考えている. 熱振動の寄与についての定量的な考察は今後の検討課題である.

4. おわりに

本稿では, 超高温熱物性計測システム (PROSPECT) を用いて測定された最近の測定事例から, 特に熱力学的過剰量および自由電子モデルからの乖離について紹介した. これは, 最近の金属積層造形技術だけでなく溶接, 鋳造, 製錬や結晶成長などあらゆる材料プロセスの数値シミュレーションにおいて熱物性値へのニーズが高まっているにもかかわらず, 市販のソフトウェアで安易に物性値を取得している現状への警鐘を込めている. 例えば, 鉄が溶媒金属で希薄な合金成分が添加されている鉄鋼材料では, 理想溶液近似でも許容範囲であろうが, ハイエントロピー合金のような多成分濃厚溶液の物性値を精度よく予測することは困難である. また, 如何にデータ科学が発展しても実験から得られる熱物性値の一次データとしての価値は最も高く, その測定技術はあらゆる測定対象物質に備えて常に磨いておかなければならない.

融体物性は, 材料プロセスにおける数値シミュレーションなど工学的な応用上重要であるばかりでなく, 高温融体科学の解明の観点からも興味深い学問分野である. 高温融体の熱物性は, 測定が困難であるため測定例が少なく, 未知の部分が多く残されている. 特に本稿で取り上げた熱力学的過剰量は, 非理想性の尺度であり, その起源について, 精密な熱物性測定法による高精度なデータに基づくとともに, 新たなアプローチとして電子構造の観点からも考察を加えることによって, 新たな金属溶液論を展開していきたいと考えている.

最後に PROSPECT の要素技術を構築し, 共に開発を行ってきた慶應義塾大学 日比谷孟俊教授, 学習院大学 渡邊匡人教授, 函館工業高等専門学校 水野章敏准教授, 東北大学 塚田隆夫教授, 富山県立大学 杉岡健一准教授, 千葉工業大学 小澤俊平教授, 弘前大学 小島秀和准教授に謝意を表す.

本研究は, JST 先端計測分析技術・機器開発事業の支援ならびに JSPS 科研費26249113の助成を受けたものです.

文 献

- (1) 福山博之: 計測と制御, **54**(2015), 303-308.
- (2) H. Kobatake, H. Fukuyama, T. Tsukada and S. Awaji: Meas. Sci. Technol., **21**(2010), 025901.
- (3) H. Kobatake, H. Khosroabadi and H. Fukuyama: Meas. Sci. Technol., **22**(2011), 015102.
- (4) 杉江一寿, 小島秀和, 福山博之, 馬場雄也, 杉岡健一, 塚田隆夫: 鉄と鋼, **96**(2010), 673-682.
- (5) K. Sugie, H. Kobatake, M. Uchikoshi, M. Isshiki, K. Sugioka, T. Tsukada and H. Fukuyama: Jpn. J. Appl. Phys., **50**(2011), 11RD04.
- (6) H. Kobatake, H. Khosroabadi and H. Fukuyama: Metall. Mater. Trans. A, **43**(2012), 2466-2472.

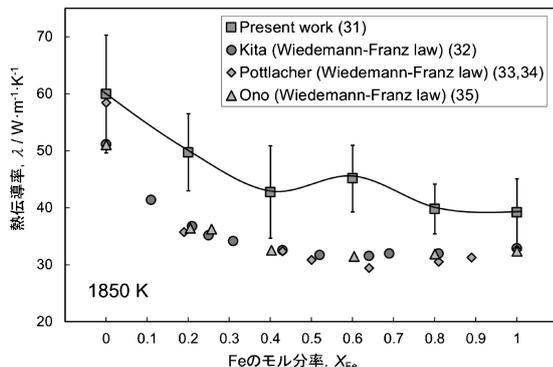


図7 熔融 Fe-Ni 合金の熱伝導率の組成依存性 (1850 K).

- (7) K. Morohoshi, M. Uchikoshi, M. Isshiki and H. Fukuyama: *ISIJ Inter.*, **51** (2011), 1580-1586.
- (8) H. Fukuyama, K. Morohoshi, M. Uchikoshi and M. Isshiki: *ISIJ Inter.*, **54** (2014), 2109-2114.
- (9) Y. Baba, T. Inoue, K. Sugioka, H. Kobatake, H. Fukuyama. M. Kubo and T. Tsukada: *Meas. Sci. Technol.*, **23**(2012), 045103.
- (10) R. Kurosawa, T. Inoue, Y. Baba, K. Sugioka, M. Kubo, T. Tsukada and H. Fukuyama: *Meas. Sci. Technol.*, **24**(2013), 015603.
- (11) M. Watanabe, J. Takano, M. Adachi, M. Uchikoshi and H. Fukuyama: *J. Chem. Thermodynamics*, **121** (2018), 145-152.
- (12) J. Brillio, J. Wessing, H. Kobatake and H. Fukuyama: *Journal of Molecular Liquids*, **290** (2019), 111226.
- (13) M. Watanabe, M. Adachi and H. Fukuyama: *J. Mater. Sci.*, **51** (2016), 3303-3310.
- (14) M. Watanabe, M. Adachi and H. Fukuyama: *J. Mater. Sci.*, **52** (2017), 9850-9858.
- (15) M. Adachi, A. Sato, S. Hamaya, M. Ohtsuka and H. Fukuyama: *SN Appl. Sci.*, (2019), 1:18 <https://doi.org/10.1007/s42452-018-0023-x>
- (16) M. Watanabe, M. Adachi and H. Fukuyama: *J. Chem. Thermodynamics*, **130** (2019), 9-16.
- (17) A. Mizuno, H. Kawauchi, M. Tanno, K. Murai, H. Kobatake, H. Fukuyama, T. Tsukada and M. Watanabe: *ISIJ Inter.*, **54** (2014), 2120-2124.
- (18) K. Sugioka, T. Inoue, T. Kitahara, R. Kurosawa, M. Kubo, T. Tsukada, M. Uchikoshi and H. Fukuyama: *Metall. Mater. Trans. B*, **45** (2014), 1439-1445.
- (19) H. Fukuyama, H. Higashi and H. Yamano: *Nuclear Technology*, DOI: 10.1080/00295450.2019.1578572.
- (20) T. Iida, R. I. L. Guthrie: *The physical properties of liquid metals*. Clarendon Press, Oxford, (1988), 67-69.
- (21) H. Fukuyama, H. Kobatake, K. Takahashi, I. Minato, T. Tsukada and S. Awaji: *Meas. Sci. Technol.*, **18** (2007), 2059-2066.
- (22) T. Tsukada, H. Fukuyama and H. Kobatake: *Int. J. Heat Mass Transfer*, **50** (2007), 3054-3061.
- (23) NIST-JANAF Thermochemical tables 4th Ed., J. Phys. Chem. Ref. Monograph, No.9 (1998).
- (24) C. H. P. Lupis and J. F. Elliott: *Trans. Met. Soc. AIME*, **236** (1966), 130.
- (25) C. H. P. Lupis and J. F. Elliott: *Acta Metall.*, **15**(1967), 265-276
- (26) G. Kaptay: *Metall. Mater. Trans. A*, **43**(2012), 531-543.
- (27) G. R. Belton and R. J. Fruehan: *J. Phys. Chem.*, **71**(1967), 1403-1409.
- (28) W. Rammensee and D. G. Fraser: *Phys. Chem.*, **85**(1981), 588-592.
- (29) B. Predel and R. Mohs: *Arch Eisenhüttenwes*, **41**(1970), 143-149.
- (30) G. I. Batalin, N. N. Minenko and V. S. Sudavtsova: *Russ Metall.*, **5**(1974), 99-103.
- (31) M. Watanabe, M. Adachi, M. Uchikoshi and H. Fukuyama: *Metall. Mater. Trans. A*, **50**(2019), 3295-3300.
- (32) Y. Kita and Z. Morita: *J. Non-Cryst. Solids*, **61-62**(1984), 1079-1084.
- (33) G. Pottlacher: *J. Non-cryst. Solids*, **250-252**(1999), 177-181.
- (34) A. Seifiter, G. Pottlacher, H. Jager, G. Groboth and E. Kaschnitz: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **102**(1998), 1266-1271.
- (35) Y. Ono and T. Yagi: *Trans. ISIJ*, **12**(1972), 314-316.

★★
福山博之

1993年 名古屋大学大学院工学研究科博士課程修了, 博士(工学). 同年 名古屋大学工学部助手, 1994年 トロント大学客員研究員

1996年 東京工業大学工学部助手

1998年 東京工業大学大学院理工学研究科助教授

2004年 東北大学多元物質科学研究所助教授

2007年 同教授, 現在に至る

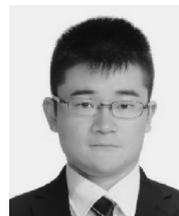
専門分野: 材料物理化学

©高温における材料(金属, 半導体, セラミックスなど)プロセスおよび融体物性に関する幅広い研究に従事.

★★



福山博之



渡邊 学