

近年、さまざまな物理現象をシミュレーションで解き明かす計算科学の進歩はめざましく、産業界では現象予測の精度向上に強い関心が持たれている。とくに近年では機械学習、データマイニングなどの情報科学技術を材料分野へ応用したマテリアルズ・インフォマティクス(MI)と呼ばれる概念が注目されている。MIは材料データベースに基づく新規・最適物質の探索に重点を置いた手法であり、これを金属材料の鋳造や溶接に適用する際には対象とする金属融体の物性、すなわち溶融物性が必要になる¹⁾。しかしながら、溶融物性、とくに熱伝導率に関しては、熱対流の影響や融体試料の取り扱いの困難さといった理由からデータの質、量とも不足している²⁾。代表的な測定手法である定常法や熱線法を使った金属融体の評価は測定に時間と手間がかかるため、実用性に欠けることから一般的に普及していない³⁾。我々はこれらの課題をクリアすべくホットディスク法(H/D法)⁴⁾をもちいた高温金属融体の熱伝導率評価技術を開発した。本稿では、実際に純金属(Bi, Sn, Al)とAl-Si合金を測定した事例を紹介する。



技術本部
加古川事業所
技術室

あだち わたる
足立 渉

技術本部
加古川事業所
技術室

しぶや ゆり
澁谷 有里

技術本部
加古川事業所
技術室

いわさき ゆうき
岩崎 祐紀

E-1 ホットディスク法(H/D法)

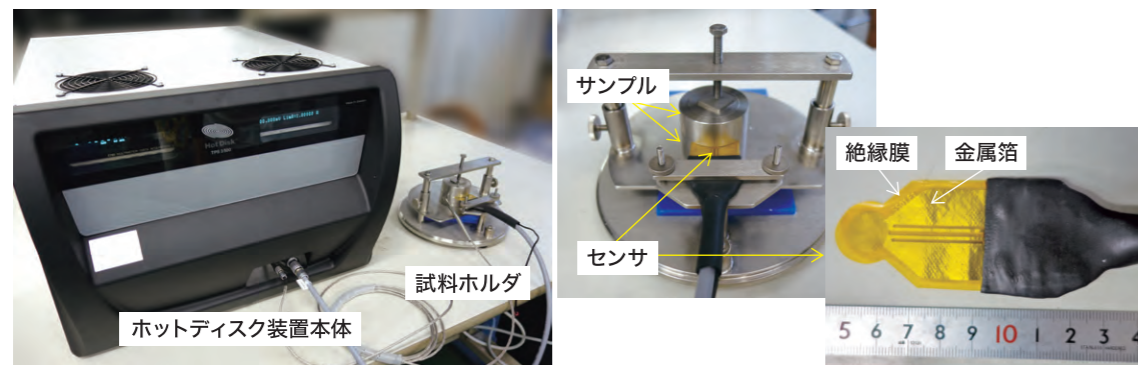
1.1. 概要

H/D法による熱伝導率測定装置の外観を第1図に示す。H/D法は第2図の模式図に示すように、センサと試料を直接接触させて測定する。すなわち、試料が固体の場合はセンサを2枚の試料で挟むことで、液体の場合はセンサを液体に浸漬させることで評価する。もし固体の試料が1枚しかない場合でも、片側だけの熱拡散を考慮した解析プログラムが準備されているので片方を断熱材

とすることで評価が可能である。

H/D法は固体、粉体、液体、フィルムなどのさまざまな形状に対応できる。また、市販センサはある程度の柔軟性があるため、パイプなどの湾曲した材料をそのまま測定することができる。ただし、市販センサの耐熱温度は低いため、測定温度が180°C以下に限定されてしまう。詳細は後述するが、当社ではその制約を打破すべく国立研究開発法人産業技術総合研究所と高温融体用センサによる評価技術を開発した。

第1図 H/D法の装置外観(TPS-3500)およびセンサ外観



1.2. 当社保有設備

ホットディスク法熱物性測定装置はスウェーデンの熱物性測定装置メーカーであるHot Disk ABが商品化し、日本国内では京都電子工業株式会社が販売している。当社では数あるラインナップの最上位機種であるTPS-3500を保有している。TPS-3500は測定時定数性能に優れ、1s未満の短時間測定を実現したことで、アルミニウムなどの高熱伝導率材料の溶融状態における評価を可能とした。

H/D法センサは金属箔を二重螺旋構造のセンサ部と電極部に加工したもので、電極部は四つの電極を備えており、そのうち二つは印加電流を通電し、残り二つは抵抗変化、すなわち温度変化を検出する。また、金属箔は絶縁膜で覆われているため、電気伝導性のある材料を評価できる。センサはΦ4, 7, 13, 20mmの4種類を保有しており、対象試料の大きさや熱伝導率に合わせて選択する。正確な測定結果を得るためには径方向の試料サイズをセンサ径の3倍以上にする必要がある。

1.3. 測定原理

H/D法では、センサ部が試料昇温機能と試料温度検出機能の役割を兼ねており、センサに一定電流を通電することによって発熱させ、そのときのセンサの電気抵抗変化を計測することで温度変化を測定する。

測定時間tにおけるセンサの電気抵抗R(t)は次式のようにあらわすことができる⁵⁾。

$$R(t) = R_0[1 + \alpha(\Delta T_i + \Delta T_{ave}(\tau))] \quad \dots\dots\dots (1)$$

- R₀: 測定前のセンサの電気抵抗
- ΔT_i: 金属箔と絶縁膜表面の温度差
- ΔT_{ave}(τ): 金属箔の温度上昇の時間依存成分
- α: 電気抵抗の温度依存性(TCR)

ここでτはR(t)の増加を表すために導入された無次元の変数であり、次式で表される。

$$\tau = (t/\theta)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

θはcharacteristic timeと呼ばれ、センサの二重螺旋部の半径dと試料の熱拡散率K_Sを使って表される。

$$\theta = d^2/K_S \quad \dots\dots\dots (3)$$

なお、絶縁膜は薄く、初期の短時間で熱拡散が定常に達するため、一定発熱時のΔT_iは、測定時間を通じて一定値と見なす事ができる。

ΔT_{ave}(τ)の値はセンサの出力、形状、測定する試料の熱物性に依存しており、二重螺旋状センサの場合は次式で表すことができる。

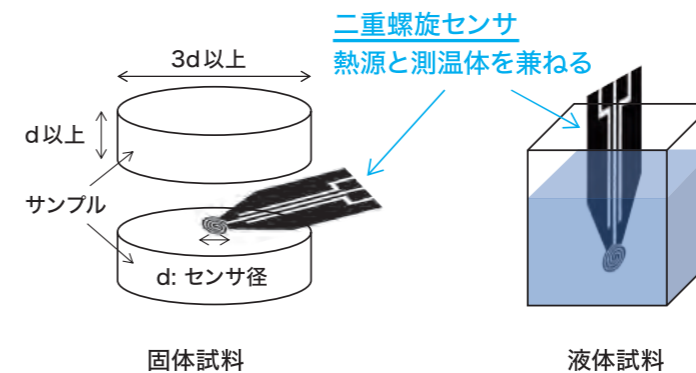
$$\Delta T_{ave}(\tau) = P_0(\pi^{\frac{3}{2}}d\lambda)^{-1}D(\tau) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、P₀は全出力、λは試料の熱伝導率、D(τ)は時間に依存した温度上昇を理論的に示した無次元関数であり、θによって変化する。(4)式を(1)式に代入することで(5)式が得られる。

$$R(t) = R_0[1 + \alpha(\Delta T_i) + \alpha P_0(\pi^{\frac{3}{2}}d\lambda)^{-1}D(\tau)] \quad \dots\dots\dots (5)$$

(5)式より、R(t)-D(τ)プロット上で相関係数が最大となる直線の傾きからλを求めることができ、そのときのD(τ)に与えたθを(3)式に代入するとK_Sを算出できる。λとK_Sを精度良く求めるには、測定時間tがθと比較して大きくずれていないことに留意する必要があり、t/θが0.5~1.0の範囲に収まるのが好ましい。したがって、λとK_Sが高い試料ほどθは小さくなるため、tはより短くする必要があります。

第2図 H/D法の測定イメージとスペック



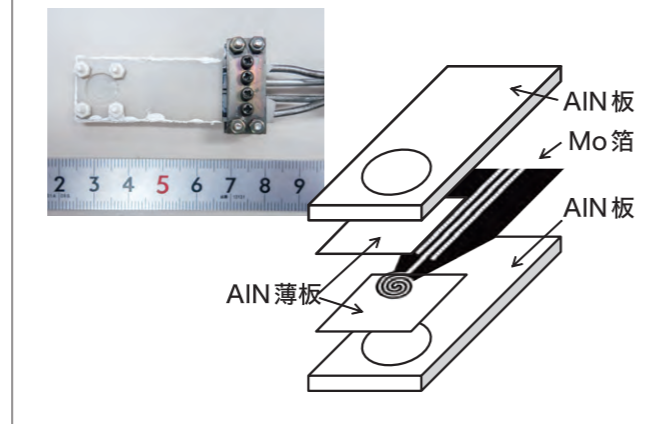
センサの主な仕様

測定原理	非定常面熱源法
測定温度	室温 ~ 180°C(市販センサ) 室温 ~ 900°C(高温融体センサ)
センサ径	φ4, 7, 13, 20 mm
センサ材質	・市販センサ 金属箔: ニッケル 絶縁被覆: カプトン ・高温融体センサ 金属箔: モリブデン 絶縁被覆: 窒化アルミ

1.4. 高温融体用センサ

高温融体測定用センサは第3図に示すように、センサ用金属箔をモリブデン、絶縁膜を窒化アルミとすることで耐熱性を確保し、900℃程度までの高温融体の評価を実現した。また、電気的絶縁体に限られるが、モリブデン箔と試料を直接接触させることで同温度域までの高温固体評価も可能である。高温融体測定用センサは産業技術総合研究所の公開特許⁶⁾をベースとしており、同研究所との共同研究により測定装置、加熱装置、付帯設備および測定方法を検討し、実用化に至った。この共同研究の成果は新たな特許として出願済みである⁷⁾。

第3図 高温融体測定用センサの外観写真と模式図



E-2 高温融体の熱伝導率評価事例

2.1. 純金属 (Bi, Sn, Al)

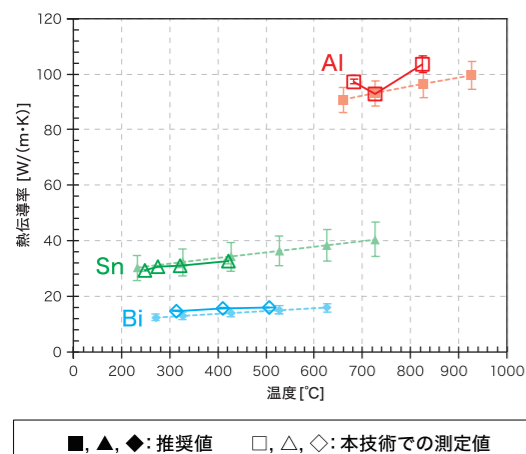
ホットディスク法によるBi, Sn, Alの熱伝導率測定結果を第4図に示す。比較のためそれぞれの熱伝導率の推奨値⁸⁾を併せて示した。いずれの測定値も推奨値とよく一致していた。さらに計測の観点からも妥当性を検証してみる。

熱対流の影響のない理想的な状態と熱対流の寄与がある場合、それぞれの $R(t)-D(\tau)$ プロットの模式図を第5図に示す。熱対流の影響のない理想的な状態では、式(5)で示された通り $D(\tau)$ と $R(t)$ の関係は原点と直線上のどの点を結んでも勾配は一定であり、得られる熱伝導率の値は同じである。一方、熱対流の寄与がある場合、式(5)の $D(\tau)$ と $R(t)$ の関係は第5図に青線で示す通り直線とはならず、破線で示す通り選択する $D(\tau)$ によって解析上の傾きが変化する。測定開始後のセンサの電気抵抗、すなわちセンサの温度は試料全体に熱が拡がっていく過程で上昇するが、熱対流が生じる場合にはセンサ近傍の熱が奪われ、センサの温度は熱対流がない場合に比べて低下する。そのため、第5図に示すように熱対流のある場合の $R(t)-D(\tau)$ 直線の勾配は熱対流がない場

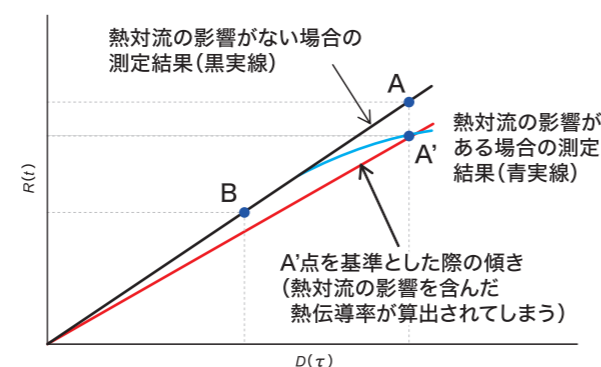
合に比べて小さくなり、勾配の逆数である熱伝導率は見掛け上高くなる。

BiとSnは全ての測定結果で直線性が確認できたため、熱対流の影響はほぼ受けていないと判断できた。一方、Alに関してはわずかに直線から乖離する場合があります、最大で約5%程度熱対流の影響で高めの数値になっている可能性がある。どうしても熱対流の影響を避けられない場合、理論上は直線の勾配は解析区間に依らず一定になるはずなので、第5図のB点までの範囲に限定して解析することで熱対流の影響のない結果を得ることが可能である。しかし、熱伝導率の解析では統計的な処理をおこなうため、使用する $R(t)-D(\tau)$ プロット数が減るほど精度は落ちる。とくに、高い熱伝導率を有するAlの測定では測定時間を短くせざるを得ないが、短時間測定の昇温カーブにはノイズが発生しやすくなる傾向があり、 $R(t)-D(\tau)$ プロット数の確保は精度を保つために重要となる。したがって、解析区間の限定は一定の範囲内に留める必要がある、実際の解析では熱対流の影響を完全には取り除くことはできない。

第4図 Bi, Sn, Alの溶融熱伝導率測定結果



第5図 $R(t)-D(\tau)$ プロットの模式図



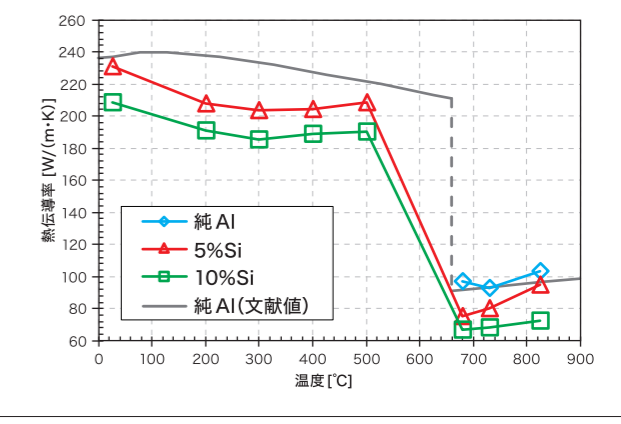
集録の推奨値⁸⁾は1960～1970年代におこなわれた測定結果に基づいており、今でもこの値がさまざまなデータブックに掲載されている。当時の測定法の主役は平行平板型に代表される定常法であった。これらの方法は熱移動の定常状態を達成するため測定時間が長時間となり、熱対流の影響が現れていた可能性があった⁹⁾。今回の測定では熱対流の影響はほぼないと判断でき、その値とほぼ一致したことから集録の値もまた熱対流の影響はほとんどないか、誤差範囲程度に留まっていたと考えられる。

2.2. Al-Si合金

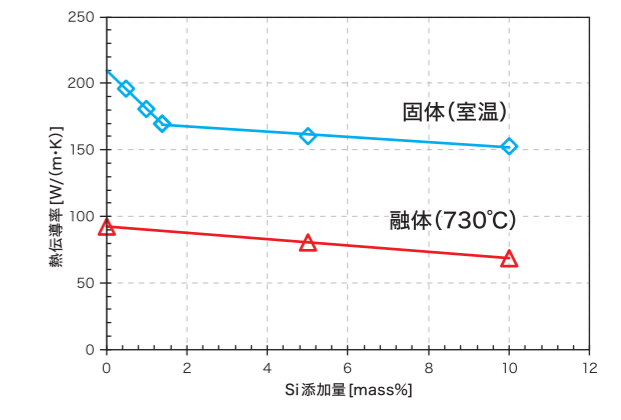
第6図にAl-Si合金の熱伝導率の温度依存性を示す。固相の熱伝導率は我々が過去に報告したAl-Si合金焼鈍材のレーザーフラッシュ法による測定値¹⁰⁾を引用した。測定結果の妥当性を2.1と同様に $R(t)-D(\tau)$ プロットの直線性から確認したところ、熱対流の影響は最大で5%程度と見積もられた。いずれの試料も純Alと同じく、融体の熱伝導率は固体に比べて大きく低下した。融体は固体と比較して原子振動が激しくなるため熱のキャリアである自由電子の散乱頻度が上昇し、平均自由行程が短くなると考えられることから定性的に理解できる。また、Al-Si合金の熱伝導率の降下幅が純Alと一致したことからも、この熱伝導率低下が原子振動による電子の散乱頻度上昇と関係があることを示唆している。

第7図にAl-Si合金の熱伝導率のSi濃度依存性を示す¹¹⁾。なお、固体は溶体化処理を施したものである。固体、融体いずれもSi添加量の増加に伴い、熱伝導率は低下する傾向を示した。このことから、固体とは単位濃度当たりの寄与は異なるものの、固溶体中の溶質と同様に融体中の溶質Siによる不純物散乱が大きく熱伝導率を低下させることが明らかになった。

第6図 Al-Si合金の熱伝導率の温度依存性



第7図 Al-Si合金の熱伝導率のSi濃度依存性



本稿では、高温融体の熱伝導率評価技術に関して、実際に純金属 (Bi, Sn, Al) および Al-Si合金の測定結果を例にして紹介した。Al合金を始めとする合金系の溶融熱伝導率は未報のものも多く、本技術をもちいることでデータベース蓄積への貢献が期待される。一方、現状対応可能な温度は900℃程度までとなっている。鋳鉄、銅合金、スラグといったさらなる高融点材料のMI活用などにも対応できるように温度範囲を拡大していくことが一つの課題である。

また、当社では溶融物性全般の評価技術を網羅すべく、今回紹介した熱伝導率の他に密度や表面張力の評価技術も開発を進めてきた¹²⁾。従前より保有していた熱伝導率、比熱、熱量、熱膨張、密度、弾性率などの固体熱物性の評価技術を駆使して幅広い材料の評価に対応してきたが、前述の溶融物性の評価技術が加わったことでさらに付加価値の高い評価の提供が可能になったと確信している。引き続き、さらなる技術発展を通じてお客様の研究開発をサポートし、社会貢献を目指していきたい。

参考文献 *1) 伊藤聡:人工知能, 34 (2019), pp.325-329.
 *2) 大中逸雄: までりあ, 53 (2014), pp.462-466.
 *3) 太田弘道, 早稲田嘉夫, 白石裕: 東北大学選鑛製錬研究所集報, 37 (1981), pp.117-134.
 *4) 足立渉: こべるにくす, 50 (2020), p.31
 *5) 永井秀明: J. Soc. Inorg. Mater. Jpn, 14 (2007), pp.489-495.
 *6) 永井秀明, 奥谷猛, 中田善徳: 特開2006-242734, (2006)
 *7) 足立渉, 永井秀明: 特願2021-190444, (2021)
 *8) Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho and P. G. Klemens: Thermophysical properties of matter - the TPRC data series. Vol. 1. Thermal conductivity - metallic elements and alloys, IFI/Plenum, (1970).
 *9) 永井秀明: Int. J. Microgravity Sci. Appl., 31 (2014), pp.194-200.
 *10) 岩崎祐紀: 軽金属, 72 (2022), pp.485-489.
 *11) 岩崎祐紀: 軽金属, 72 (2022), pp.22-26.
 *12) 岩崎祐紀: こべるにくす, 50 (2020), p.30