

# E モビリティのプロセス変革に貢献する 高温融体物性評価技術

金属材料は、自動車、航空機、鉄道などさまざまなモビリティに適用されており、マルチマテリアル化が進んだ現在でも主要な素材の一つに数えられる。金属材料部品の製造方法には、鋳造や溶接、積層造形などが適用されており、これらのプロセスには高温で材料を熔融させるという共通点がある。このような高温の生産プロセスにおける諸現象を理解し、制御することを目的として高温融体の流動、凝固、伝熱といった現象へのシミュレーション活用が進められており、さらなる予測精度向上が求められている<sup>1),2)</sup>。シミュレーションの予測精度を支える要素の一つとして高温融体の物性値が挙げられ、単に文献やデータベースの値を用いるだけでなく、対象材料の物性値を実測することで精度向上を図る試みも数多くなされている。いっぽう、高温融体の物性評価手法は固体材料と比較して十分に確立されているとは言い難い。このような状況を踏まえ、当社では10年近くにわたり高温融体の評価技術開発に取り組んできた。本稿では、高温融体の比熱、熱伝導率、密度、表面張力および粘度を対象として、従来から利用されてきた容器を用いる測定手法に加え、近年研究開発が進められている無容器測定法である浮遊液滴法について、測定事例を交えながら紹介する。



技術本部  
材料ソリューションセンター  
技術部 試験評価技術室

いわさき ゆうき  
岩崎 祐紀

## E-1 容器を用いる測定方法

### 1.1 比熱

まず、凝固などの熱の出入りに関わる現象を理解するうえで必要な比熱について述べる。ここで取り上げる比熱は定圧比熱容量であり、単位質量当たりの物質の温度を定圧下で1K変化させるのに必要な熱エネルギーと定義されている。比熱は、この定義のとおり材料の温度を上げる、あるいは下げるためにどれだけのエネルギーを与える、または奪う必要があるかを示すパラメータである。したがって、比熱は溶湯や鋳型の温度予測、ならびに凝固挙動の解析を通じてプロセス設計に活用される。

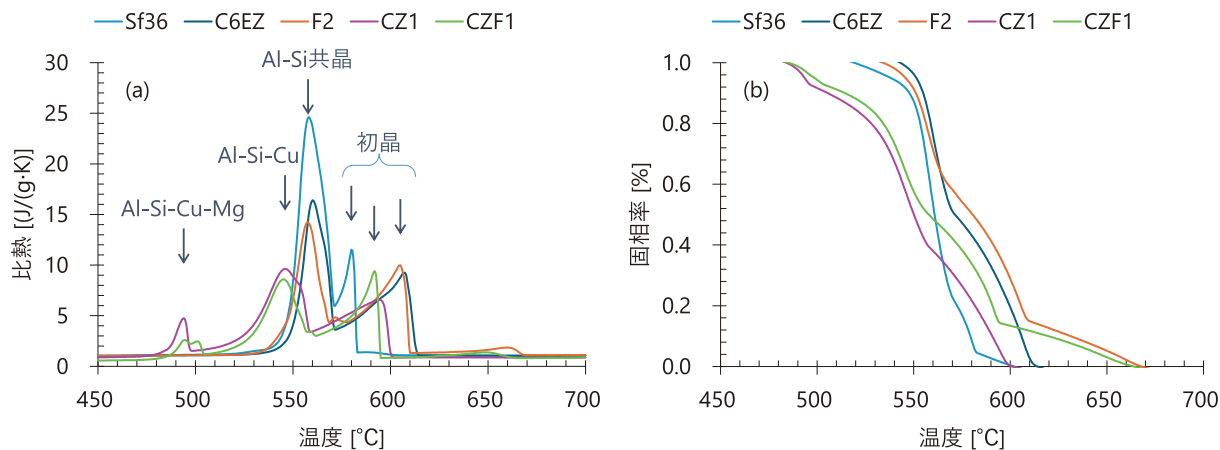
比熱の測定方法としては、示差走査熱量測定法 (Differential scanning calorimetry: DSC) のほか、断熱法、緩和法、交流

法、投下法などが知られている<sup>3),4)</sup>。試料容器にセットできる試料量、測定温度範囲、測定時間などを考慮して適切な方法を選択する必要があるが、測定温度範囲の広さ、測定の簡便さ、および工業的に十分な測定精度が確保できることから、DSC法が広く普及している<sup>5),6)</sup>。DSC法については既報で取り上げているため、そちらを参照されたい<sup>7)</sup>。

比熱は組織に対して鈍感な性質であるが、DSC法では融解・凝固などの相変態にともなう潜熱の吸収・放出の寄与が計測値に重なるため、融解および凝固温度範囲における比熱は見かけの値となる。凝固は液相から固相が晶出することで進行し、その過程は温度に対する固相率の変化、すなわち固相率曲線として表すことができる。固相率は、ある温度における凝固界面の大き

図1 鋳造用アルミニウム合金の (a) 比熱曲線および (b) 固相率曲線

供試材 Sf36: Silafont-36 (Al-10%Si-0.7%Mn-0.3%Mg), C6EZ: C611 (Al-6.5%Si-0.7%Mn-0.4%Mg), F2: C611+2%Fe, CZ1: C611+4%Cu+1%Zn, CZF1: C611+4%Cu+1%Zn+2%Fe



さを示しており、凝固潜熱の放出量と相関がある。したがって、潜熱による吸発熱を反映した見かけの比熱を解析することで、固相率曲線を求めることができる<sup>8)</sup>。

測定事例として、種々のアルミニウム合金の融解前後の比熱曲線と、それらを解析して得た固相率曲線を図1に示す。図1(a)に示した比熱曲線は材料の凝固挙動を反映しており、たとえばAl-10mass%Si-Mn-Mg合金であるSf36では、初晶の晶出およびAl-Si共晶凝固にともなう発熱ピークが検出されている。いっぽう、Al-6.5mass%Si-Mn-Mg合金に4mass%のCuを添加したCZ1では、共晶凝固ピークが低温にシフトし、495°C付近に小さな発熱ピークが検出されている。この495°Cの発熱反応は、Al-Si-Cu三元共晶凝固にともなうものと推察される。このように、比熱測定からは単なる物性値だけでなく、材料の加熱・冷却にともなう反応に関する知見も得ることができる。

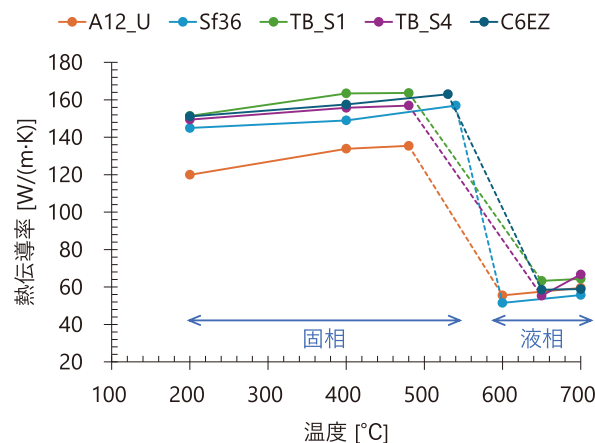
### 1.2 熱伝導率

つぎに、熱の伝わりやすさを表す指標である熱伝導率について述べる。熱伝導率は、ある温度勾配下において熱エネルギーが輸送される速さを表す物性値であり、材料における熱エネルギーの輸送や蓄積を理解するうえで欠かすことのできない重要な物性である。たとえば、放熱部品の材質選定や断熱材の厚さ設計における性能指標として用いられるほか、比熱と同様に、伝熱解析や凝固解析などのシミュレーションを通じてプロセス設計にも活用されている。

熱伝導率はいわゆる構造敏感な性質であり、固体材料の測定結果を評価する際には材料の組織情報とあわせて考察する必要がある。熱伝導率の測定方法は定常法と非定常法に大別され、その中でもさまざまな加熱方式および測温方式の手法が提案されている。固体材料については、非接触による加熱・測温方式を採用し、短時間測定を実現したフラッシュ法が広く普及している<sup>9)</sup>。いっぽう、高温融体に対しては定常法や熱線法が提案されているが<sup>10)</sup>、いずれも測定時間が長く、対流の影響を除外するため微小重力下などの特殊な条件を必要としていた<sup>11)</sup>。

図2 鋳造用アルミニウム合金の熱伝導率の温度依存性

供試材 A12\_U: ADC12 (Al-11.5%Si-3.9%Cu), Sf36: Silafont-36, TB\_S1: Al-2%Si-Cu-Mn-Mg, TB\_S4: Al-9%Si-Cu-Mn-Mg, C6EZ: C611



また、フラッシュ法についても、高温融体を保持する容器を用いて多層解析により熱伝導率を求める方法が報告されている。しかし、試料容器への熱損失や試料厚さの正確な見積もりが困難であるなどの問題があり、適用範囲は限定的であった<sup>12)</sup>。高温融体の熱伝導率を精度よく測定するためには、対流の影響を抑制できる1秒未満の短時間測定が必要と考えられている<sup>13)</sup>。当社では、この要件を満たすホットディスク法を採用することで、高温融体の熱伝導率測定技術を確立した<sup>14)</sup>。

アルミニウム合金における熱伝導率の測定事例を図2に示す。なお、固相についてはフラッシュ法、液相についてはホットディスク法により測定を行った。図2は合金元素添加量が数%程度異なる試料間の比較結果である。液相の熱伝導率は合金ごとに異なり、その大小関係は固相の熱伝導率とは必ずしも一致しないことがわかる。

### 1.3 密度

ここでは、材料の基本的な物性の一つであり、熱膨張や融解・凝固時の体積変化に関与する密度について述べる。密度は熱と体積の双方に関係する物性であり、溶湯の流動性にも影響を及ぼすことから、材料設計や熱マネジメントにおいて重要な指標として用いられている。

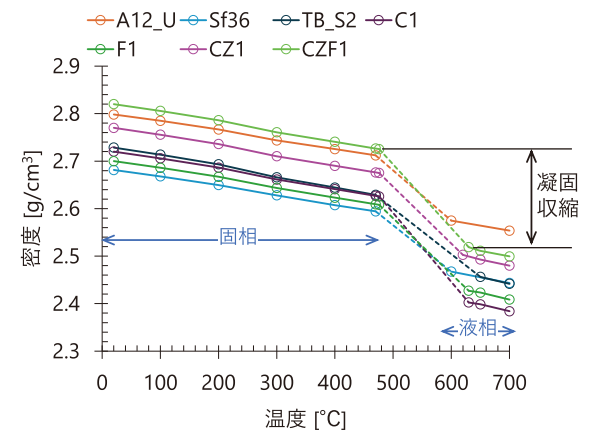
固相の密度は幾何学的な寸法測定により容易に求めることができる。また、アルキメデス法、ピクノメータ法、ガス置換法などを用いることで、より高精度な測定も可能である。いっぽう、高温融体の密度測定方法としては、アルキメデス法、最大泡圧法、液滴法などが知られているが、測定容器やプローブと溶湯との反応、さらには大気との接触を防ぐことが難しく、高精度な測定は容易ではない<sup>15)</sup>。

当社では、アルキメデス法の重錘として超硬合金を用いる簡便な測定方法として、液中置換法を開発した<sup>16)</sup>。図3にアルミニウム合金における密度の測定事例を示す。なお、固相については、水中置換法により測定した室温密度を基準とし、実測した線膨張率を用いて各温度における密度を算出した。

図3に示した各合金について、固相および液相の密度をそれ

図3 鋳造用アルミニウム合金の密度の温度依存性

供試材 A12\_U: ADC12 (Al-11.5%Si-3.9%Cu), Sf36: Silafont-36, TB\_S2: Al-4%Si-Cu-Mn-Mg, C1: C611+2%Cu, F1: C611+1%Fe, CZ1: C611+4%Cu+1%Zn, CZF1: C611+4%Cu+1%Zn+2%Fe



ぞれ固相線温度および液相線温度まで外挿し、その値を用いて凝固収縮率を算出したところ、4.6 ～ 8.1%であった。純アルミニウムの凝固収縮率は6.6%と報告されており<sup>17)</sup>、合金組成によってこの値の付近で変動する傾向が認められた。

ただし、液中置換法は万能ではない。アルミニウム合金では妥当な測定結果が得られたいっぽうで、たとえば銅合金では超硬合金と溶湯との反応が生じ、測定を実施することができなかった。このことから、液中置換法では測定対象材料に応じて適切な重錘材質を選定することが重要である。

## 1.4 表面張力

表面張力は、液体がその表面積を小さくしようとする力であり、雨粒が球状になる現象や、フッ素樹脂コーティング材の撥水性などにも関与している。金属溶湯においては、溶湯の形状や耐火物との濡れ性に影響するため、高温融体を取り扱う各種プロセスにおいて重要な物性値である。

撥水性や親水性に代表される濡れ性は、液体および固体の表面張力と固液界面張力のバランスによって決定される。液体と固体がなす角度である接触角は、濡れ性を定量的に評価するための代表的な指標として用いられている。濡れ性は、表面張力が関与するさまざまな現象を理解するための基礎的な特性であり、室温近傍では多数の市販測定装置が利用可能である。濡れ性の代表的な測定手法としては、静滴法やメニスコグラフ法などが挙げられる<sup>18)</sup>。

高温融体の表面張力を定量的に評価する方法としては、濡れ性評価にも用いられる静滴法のほか、大滴法、浮遊液滴法、最大泡圧法、リング引揚法などが知られている。本稿では、市販装置を利用できる静滴法による測定事例を図4に示す。

静滴法では、液滴の輪郭座標をヤング-ラプラス式にもとづいてフィッティングし、最小二乗法により得られた最適近似解の一つとして表面張力を求める<sup>19),20)</sup>。この手法では、重力によって変形した液滴形状を解析対象とするため、測定精度の観点から液滴はできるだけ大きくすることが望ましい<sup>21)</sup>。この点は、接触角測定において液滴をできるだけ小さくすることが推奨される点と異なる。

また、基板には試料と濡れにくく、かつ反応性の低い酸化物や窒化物を選択する必要がある。しかしながら、高温条件下では基板と試料との反応が生じる場合があり、その影響を十分に考慮する必要がある。

## E-2 浮遊液滴法

ここまで述べてきた物性評価では、いずれも高温融体と容器あるいはプローブとの反応が大きな課題となってきた。密度、表面張力、および粘度測定におけるこれら課題を解決する手法を検討する中で、浮遊液滴法に着目し、技術開発に取り組んできた。

浮遊液滴法は、その名のとおおり試料を熔融状態で浮遊させたまま物性を測定する手法である。そのため、るつぼなどの容器や測定用のプローブを必要とせず、容器との反応や試料汚染を回

## 1.5 粘度

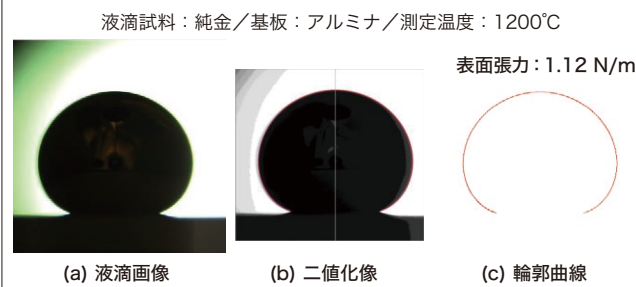
ここでは、融体の流動性と密接に関係する物性である粘度について述べる。高温融体において粘度は流動性を直接表す指標であるだけでなく、他の物性と同様に、プロセス設計および材料設計において重要なパラメータである。粘度は材質や温度によって大きく異なり、たとえば金属溶湯では数mPa・s程度と比較的低い値を示す<sup>22)</sup>いっぽう、熔融スラグでは温度に応じて10<sup>2</sup>mPa・sから10<sup>5</sup>mPa・s程度まで変化する<sup>23)</sup>。また、ケイ酸塩系ガラスでは1000℃以下で10<sup>16</sup>mPa・sに達することも報告されている<sup>24)</sup>。

粘度は広いオーダーにわたって変化するため、対象となる粘度範囲に応じてさまざまな測定方法が開発されている。そのため、測定対象の粘度、融点、および化学的反応性を考慮し、適切な測定方法を選定する必要がある。代表的な測定方法として、比較的低粘度の金属溶湯には回転振動法や浮遊液滴法が用いられている<sup>21),22)</sup>。いっぽう、高粘度の熔融塩や熔融スラグに対しては、回転振動法、細管法、回転法、貫入法などが適用されており、試料の粘度範囲に応じて使い分けられている<sup>25),26)</sup>。

純金属については多くの報告値が存在し、金属データブックにも集録されている<sup>27)</sup>。回転振動法では、金属溶湯の粘度を高精度に測定するために、るつぼの温度を緻密に制御するとともに、大気 の 混入を防止するため装置の大部分を密封構造とする必要がある<sup>28)</sup>。

当社では、熔融スラグの迅速測定を目的として振動片式粘度計を導入し<sup>29),30)</sup>、その適用範囲を金属溶湯にも拡大してきた。しかしながら、銅合金やニッケル基合金では、湯面の酸化やるつぼとの反応により測定そのものが困難となる場合も少なくない。このため、高温条件下での粘度測定では、より厳密な雰囲気制御が求められる。

図4 静滴法による表面張力の解析事例



避できるという利点を有する。試料液滴を浮遊させる方法には、電磁浮遊法、静電浮遊法、音響浮遊法、およびガス浮遊法などがある<sup>31)</sup>。

当社では、試料の導電性や融点に依存せず、比較的容易に測定を行うことができるガス浮遊法に着目している。ガス浮遊法装置の模式図および試料外観写真を図5に示す<sup>32)</sup>。

一般に、ガス浮遊法は酸化物などのセラミックス材料の物性

評価に適した手法として知られている<sup>33)</sup>。しかし、浮揚ガスの酸素分圧を適切に制御することで、金属溶湯への適用も可能である。種々の金属材料における測定事例を図6に示す。純金属については文献値を図中に破線で示した<sup>26),34)</sup>。

純金属の実測値はいずれも文献値と良好に一致しており、妥当な測定結果が得られていることが確認された。とくに、活性金属である純チタンについても測定が可能であった点は特筆に値する。この結果はガス浮遊法において懸念される試料の酸化が十分に抑制されていることを示している。

図5 ガス浮遊法装置の模式図および測定中の試料外観

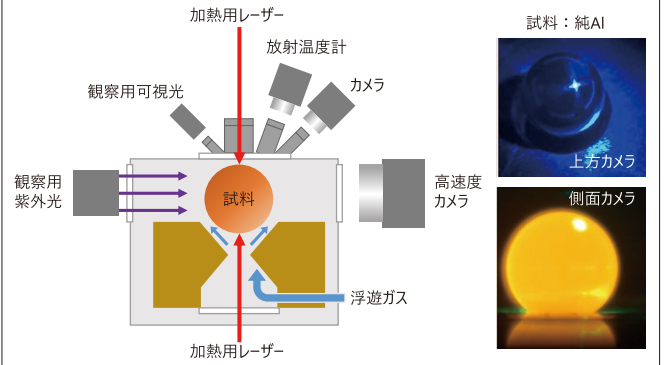
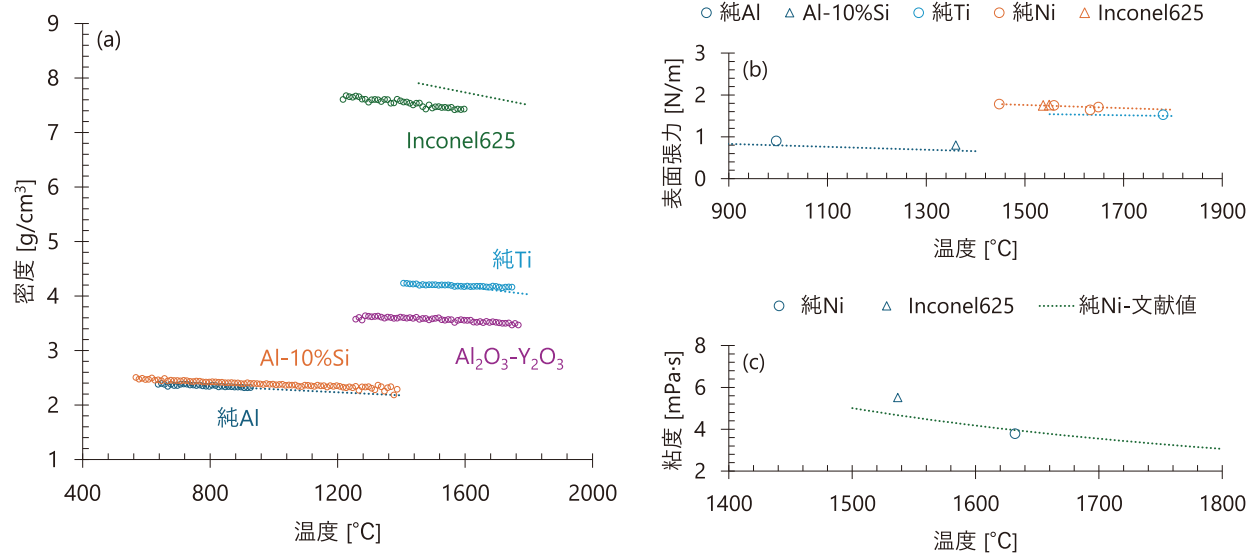


図6 ガス浮遊法の測定事例 (a) 密度, (b) 表面張力, (c) 粘度



本稿では、測定事例を交えながら高温融体の物性測定方法について概説した。現在、ガス浮遊法の本格導入を進めており、測定サービスとして提供できるようになれば、従来よりも幅広い材料に対する評価が可能になると期待される。また、比熱や熱伝導率についても、さらなる高温域や未知材料への適用を可能とするため、新たな測定技術の開発に継続して取り組んでいる。本稿で紹介した内容が、お客様の技術開発や製造プロセス改善に少しでも役立てば幸いです。

参考文献

- \*1) 前田安郭：精密工学会誌, 76 (2010), 395-398
- \*2) 大中逸雄：まてりあ, 53 (2014), 462-466
- \*3) 佐藤武郎：熱測定, 5 (1978), 160-166
- \*4) 大村高弘ほか：熱物性, 17 (2003), 9-17
- \*5) 齋藤一弥ほか：熱測定, 14(1987), 2-11
- \*6) 阿部陽香ほか：ニチアス技術時報, 402 (2023), 10-15
- \*7) 岩崎祐紀：こべるにくす, 59 (2024), 13-16
- \*8) 岩崎祐紀：軽金属, 74 (2024), 173-179
- \*9) 馬場哲也ほか：Synthesiology, 7 (2014), 49-64
- \*10) 太田弘道ほか：日本金属学会会報, 24 (1985), 805-813
- \*11) 日比谷孟俊：まてりあ, 35 (1996), 678-682
- \*12) 西剛史ほか：まてりあ, 58 (2019), 634-636
- \*13) 日比谷孟俊：鉄と鋼, 76 (1990), 643-648
- \*14) 足立渉ほか：鑄造工学, 96 (2024), 557-563
- \*15) 佐藤讓：まてりあ, 56 (2017), 170-174
- \*16) 八軒佑斗ほか：こべるにくす, 59 (2024), 9-12
- \*17) 日本アルミニウム協会編：アルミニウムハンドブック第8版, 日本アルミニウム協会, (2017), 33

- \*18) 中江秀雄：軽金属, 39 (1989), 136-146
- \*19) 田中敏宏：ふえらむ, 8 (2003), 161-166
- \*20) 原田幸明ほか：日本金属学会誌, 52 (1988), 43-49
- \*21) 福味幸平ほか：NEW GLASS, 24 (2009), 3-7
- \*22) 佐藤讓：ふえらむ, 15 (2010), 65-73
- \*23) 竹田修：まてりあ, 56 (2017), 55-61
- \*24) 松岡純：NEW GLASS, 32 (2017), 4-9
- \*25) 中島邦彦：ふえらむ, 15 (2010), 134-140
- \*26) 竹田修ほか：まてりあ, 58 (2019), 630-633
- \*27) 日本金属学会編：金属データブック改訂4版, 丸善, (2004), 16
- \*28) Y. Sato et al. : J. Cryst. Growth, 249 (2003), 404-415
- \*29) 飯田孝道ほか：鉄と鋼, 71 (1985), 1490-1496
- \*30) 笹原茂樹ほか：R&D神戸製鋼技報, 41 (1991), 111-114
- \*31) K. C. Mills et al. : ISIJ International, 40 (2000), S120-S129
- \*32) 大石佑治：日本原子力学会誌ATOMOΣ, 60 (2018), 749-753
- \*33) Y. Sun et al. : Int. J. Thermophys. 45 (2024), 11
- \*34) B. Reiplinger : J. Mater. Sci. 57 (2022), 21828-21840