

静電浮遊炉を用いた熔融ニッケルの熱物性計測

石川 毅彦¹ Paul-Francois Paradis¹ 才田 豊²

¹宇宙航空研究開発機構

²株式会社エイ・イー・エス

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 9 (2004), pp. 781-786

© 2004 The Japan Institute of Metals

Thermophysical Property Measurements of Molten Nickel Using an Electrostatic Levitation Furnace

Takehiko Ishikawa¹, Paul-Francois Paradis¹ and Yutaka Saita²

¹Japan Aerospace Exploration Agency, Tsukuba 305-8525

²Advanced Engineering Services Co. Ltd., Tsukuba 305-0032

Thermophysical properties of liquid and supercooled nickel were measured using electrostatic levitation. Over the 1420–1850 K temperature range, the density can be expressed as $\rho(T) = 7.89 \times 10^3 - 0.65(T - T_m)$ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) with melting temperature $T_m = 1728$ K. The isobaric heat capacity was estimated as $C_p(T) = 36.2 + 1.9 \times 10^{-3}(T - T_m)$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) over the 1420–1850 K interval by assuming a constant emissivity. The volume expansion coefficient was also calculated as $8.2 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$. In addition, the surface tension can be expressed as $\gamma(T) = 1739 - 2.2 \times 10^{-1}(T - T_m)$ ($10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$) and the viscosity as $\eta(T) = 0.07 \exp[6.7 \times 10^4 / (RT)]$ ($10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$) over the 1553 to 1963 K temperature range.

(Received April 26, 2004; Accepted July 9, 2004)

Keywords: containerless processing, undercool, density, surface tension, viscosity

1. 緒 言

ニッケルは、耐熱性・耐食性に優れた合金の母材として航空機・ガスタービン・ロケットや人工衛星・原子炉等、広く用いられている。近年、こうした合金の鑄造・溶接プロセスの最適化を目指した数値シミュレーション技術がコンピュータの高性能化に伴って急速に発展してきている¹⁾。一方、数値シミュレーションのための基礎データとなる金属・合金の液体状態の熱物性値(密度・比熱・粘性係数・熱伝導率など)は、非常に測定例が乏しい。特に、石英ガラスの軟化点(約 1300°C)を超える融点を持つ物質については、適切な坩堝の選択が困難となることや、坩堝と液体試料との反応・坩堝からの不純物の混入が問題となり、熱物性値の測定結果が大きくばらついている²⁾。ニッケルについても、1960~70 年代に測定が行われて以後データの更新がほとんどない上、測定値間のばらつきも大きい。

試料を浮遊させた状態で熔融保持する浮遊法を用いれば、上述の坩堝の問題が生じないため、高い融点を持つ物質の融体における熱物性値が高精度に測定できる。また坩堝からの核発生が抑制されるため、融点以下の過冷却液体の熱物性値が測定可能となる。過冷却状態の熱物性は、金属ガラスなど準安定相材料創製メカニズムの解明に重要なデータであり、測定法の開発が待ち望まれているものである³⁾。

筆者らは、静電浮遊法を用いて熔融ニッケルの密度、定圧

比熱、表面張力および粘性係数を過冷却状態を含む広い温度範囲で測定した。本論文では、静電浮遊法および熱物性測定法について述べた後、ニッケルの熱物性値取得結果および過去のデータとの比較を行う。

2. 実験方法

2.1 静電浮遊炉

静電浮遊法は、帯電させた試料と電極間に働くクーロン力によって試料位置の制御を行うものであり、地上ではこの力と重力とを釣り合わせることで浮遊を達成する。Earnshaw の法則⁴⁾の通り、この方法では、ポテンシャルの谷を作れないため、高速のフィードバック位置制御が必要となる。Fig. 1 のとおり、試料の影をディテクターに映して試料位置を検出し、コンピュータでの PID 計算により電極間の電圧を調整することにより浮遊を達成している。これは、Rhim *et al.* が開発した方法を踏襲したものである⁵⁾。

静電浮遊炉のチャンバーは直径 40 cm、高さ 40 cm で、ターボ分子ポンプにより 10^{-5} Pa 台の真空度まで到達する。真空チャンバー内には、Fig. 2 に示す電極が配置されている。10 mm 間隔の上下電極間に 15 kV 程度の電圧を印加して直径 2 mm 程度の試料を浮遊させる。下電極の周囲には 4 個の小さな電極が配置され、この電極の電位を調整することにより、試料の水平方向の位置制御を行う。これらの制御により位置の変動は 0.1 mm 程度に抑制される。また、下電極下

部には4個のコイルが配置してあり、これらのコイルが生成する回転磁場により鉛直軸周りに試料に回転トルクを加えることが可能である⁶⁾。

真空チャンバーには、Fig. 3 のとおり多数の観察窓および機器が配置されている。まず、試料の3次元的な位置を検出するため、前述の位置検出機構を2軸に配置している。試料を加熱するため、それぞれ120度の角度を持つ3方向から炭酸ガスレーザー光を入射する。3方向から均等に加熱することにより加熱レーザーが試料に加える擾乱を相殺して試料の水平方向の位置安定性を確保する⁷⁾とともに、試料温度の均一性を向上させている。試料温度は、2台の放射温度計(検出波長900 nm および960 nm)により120 Hzの周期で計測している。また、試料の観察のため3台のCCDカメラを設置してある。1台は試料および電極の全体観察を行い、残り2台のカメラは試料の拡大観察を行う。拡大観察を行う2台のカメラは互いに直交する位置に配置され、試料の浮遊位置や加熱レーザーの照射位置を精密に確認できる。

2.2 熱物性測定実験

実験に用いる試料は、純度99.9%のニッケル線(直径1 mm)を約5 mmの長さに切断し、アーク炉を用いて直径約2

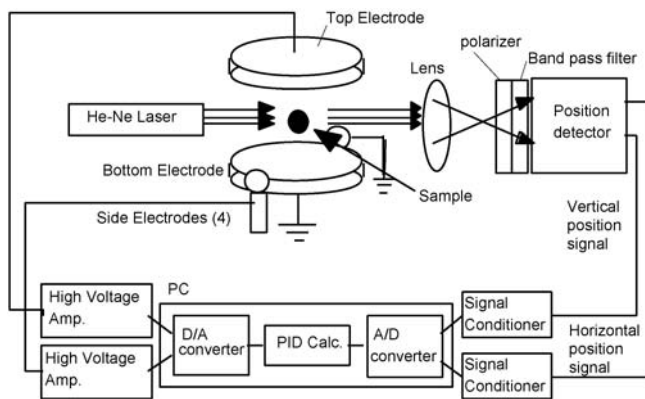


Fig. 1 Schematic diagram on sample position control system of the electrostatic levitation.

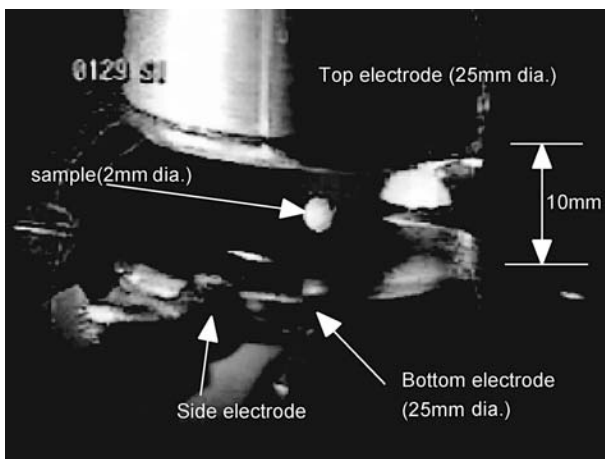


Fig. 2 Detailed view of electrodes in the electrostatic levitation furnace.

mmの球状とした。真空チャンバーを 4×10^{-4} Pa程度に真空排気した後、試料を下電極上で予備加熱して試料を1200°C程度の高温にし、熱電子放出によって十分に帯電させた状態で上下電極間に電圧を引加して試料を浮遊させた⁸⁾。その後、加熱レーザー出力を調整して試料を溶融させた。浮遊させた試料を回転磁場により約5 Hzで回転させ、試料液滴が鉛直軸対称の形状であることを確保して以下の測定を行った。

2.2.1 密度

密度は、質量を体積で割った値であり、各々を個別に計測することにより求める。質量は、加熱溶融した試料の重量を実験後に計量する。一方体積は、浮遊溶融中の試料の拡大画像から求める。静電浮遊炉において浮遊する液体は、表面の帯電も手伝って、Fig. 4 のとおりほぼ真球となるため、画像解析により体積を求めることが可能である。

画像解析⁹⁾は、まず画像の輝度変化から試料の輪郭(エッ

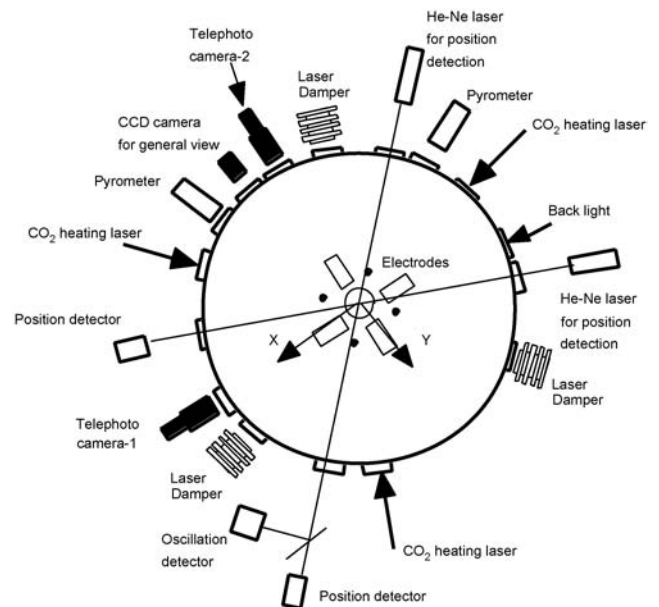


Fig. 3 Schematic view of optical devices employed to the electrostatic levitation furnace.

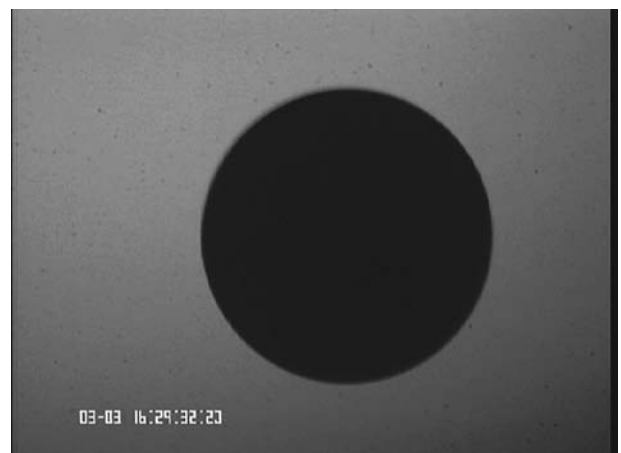


Fig. 4 Magnified image of a levitated molten sample.

ジ)を抽出し、輪郭を

$$R(\theta) = \sum_{n=0}^5 c_n P_n(\cos \theta) \quad (1)$$

で表される調和関数にフィッティングする．ここで $P_n(\cos \theta)$ は Legendre 多項式である．フィッティングでは以下の誤差関数 F が最小となるように最小二乗法により係数 $c_0 \sim c_5$ を決定する．

$$F(x_0, y_0, c_0, \dots, c_5) = \sum_{i=1}^{400} [R_i - R(\theta_i)]^2 \quad (2)$$

試料の体積 V は、試料が鉛直軸対称であるから、以下の式より求められる．

$$V = \frac{2\pi}{3} \int_0^\pi R(\theta)^3 \sin \theta d\theta \quad (3)$$

実験では試料を浮遊熔融後、融点以上 100 K 程度の温度まで加熱した後、加熱レーザーを遮断して試料を急冷した．Fig. 5 にその際の温度履歴を示す．急冷中の拡大カメラの画像 (60 Hz) を録画しておき実験後に Fig. 5 の a 点から b 点の時間に対応する画像を解析して体積を求め、温度と密度の関係を求めた．

2.2.2 定圧比熱

定圧比熱 C_p は、静電浮遊炉における浮遊試料の冷却が高真空中では輻射によってのみ行われることを利用して算出する¹⁰⁾．融点以上の温度に加熱された試料は、レーザー出力を 0 にした直後から輻射により冷却される．この場合、熱収支から以下の式が成り立つ．

$$\frac{m}{M} C_p \frac{dT}{dt} = -\epsilon_T \sigma_{SB} A (T^4 - T_W^4) \quad (4)$$

ここで m は試料の質量、 M は試料元素の原子量、 T は試料温度、 T_W はチャンバ壁温度、 ϵ_T は試料の全半球輻射率、 σ_{SB} はステファンボルツマン定数、 A は試料の表面積である．

冷却カーブ (Fig. 5) から dT/dt を計算すると、式 (4) より C_p/ϵ_T が求まる． C_p を算出するため必要となる ϵ_T は、液体状態では一定と仮定し、放射温度計の設定値を用いた．

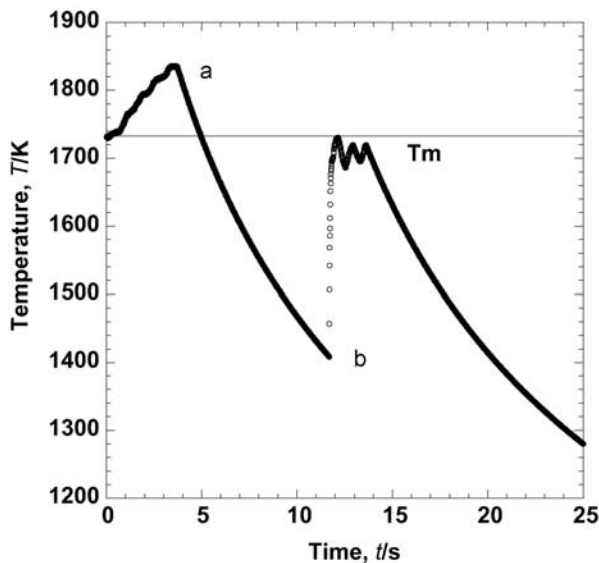


Fig. 5 Radiative cooling curve for nickel showing supercooling and recalescence.

2.2.3 表面張力および粘性係数

表面張力および粘性係数は、液滴振動法により測定した¹¹⁾．まず、浮遊熔融した試料の温度を一定に保持した状態で Fig. 6(a) のとおり通常は接地してある下電極に正弦波電圧を加え、試料液滴にモード 2 の液滴振動 (Fig. 6(b)) を励起した．振動の様子は、位置検出用のレーザー (試料が影としてとらえられている) を分光した後にフォトディテクタに導き、直径の変化をディテクタに入射する光量の変化として測定した．同一温度で数回液滴振動励起および測定を繰り返し、加熱レーザー出力を調整して試料温度を変えて同様の操作を繰り返した．実験終了後、記録しておいた正弦波電圧印加を遮断後のディテクタ出力 (Fig. 6(c)) から FFT 解析等により固有角速度 ω_2 および振動の減衰時間 τ_2 を計測し、以下の式から表面張力 γ 、粘性係数 η を算出した．

$$\omega_2^2 = \frac{8\gamma}{\rho r_0^3} \left[1 - \left(\frac{Q^2}{64\pi^2 r_0^3 \gamma \epsilon_0} \right) \right] [1 - F(\gamma, q, e)] \quad (5)$$

$$F(\gamma, q, e) = \frac{(243.31\gamma^2 - 63.14q^2\gamma + 1.54q^4)e^2}{176\gamma^3 - 120q^2\gamma^2 + 27\gamma q^4 - 2q^6} \quad (6)$$

$$q^2 = \frac{Q^2}{16\pi^2 r_0^3 \epsilon_0} \quad (7)$$

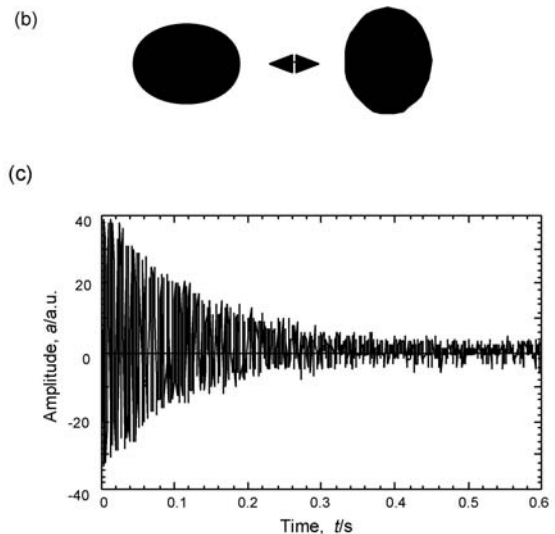
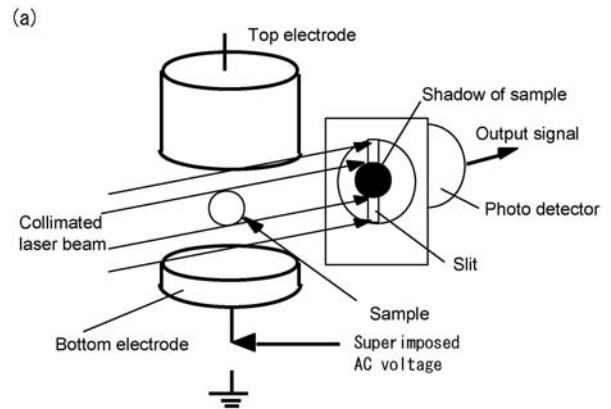


Fig. 6 Detailed schematic views of sample oscillation system: (a) oscillation excitation and measuring system, (b) mode 2 oscillation, and (c) a typical oscillation signal.

$$e^2 = E^2 r_0 \epsilon_0 \quad (8)$$

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{5\eta}{\rho r_0^2} \quad (9)$$

ここで ρ は密度, r_0 は試料の直径, Q は試料の電荷量, E は試料浮遊のために加えられた電極間の電場である. ρ は密度測定実験により求めた結果を用い, r_0 は液滴振動実験中の画像を記録しておき, 密度計測同様の画像解析から求めた.

3. 実験結果

3.1 密度

Fig. 7 および Table 1 に密度の測定結果および代表的な文献値^{9,12-18}との比較を示す. 本実験において密度は以下の式で与えられる.

$$\rho(T) = 7.89 \times 10^3 - 0.65(T - T_m) \quad (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$$

この結果は同じく静電浮遊法を用いた Chung *et al.*⁹ と非常に良く一致している. 静電浮遊炉における密度測定実験においては, Fig. 7 に示すとおり多く密度データを広い温度範囲で連続的に取得できる. このため, 密度の温度依存性を精度良く把握することが可能である.

融点の密度は多くのデータが $7.9 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ で一致し

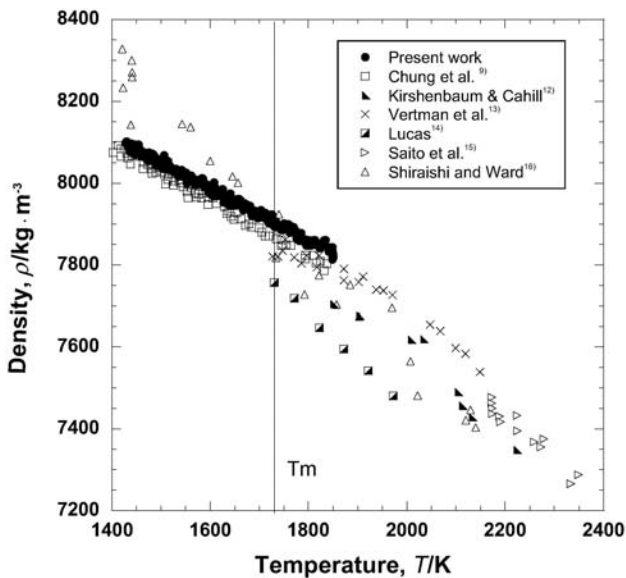


Fig. 7 Density of nickel versus temperature.

Table 1 Comparison with literature values of the density of liquid nickel.

Density@ T_m ($10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	Temperature coeff. ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$)	Temperature (K)	Reference	Technique
7.89	-0.65	1420-1850	present work	levitation
7.89	-0.67	1403-1838	Chung ⁹	levitation
7.81	-1.08	2163-2423	Saito <i>et al.</i> ¹⁵	levitation
7.81	-0.87		Saito and Sakuma ¹⁷	sessile drop
7.78	-1.0		Saito and Sakuma ¹⁷	sessile drop
7.77	-1.42		Allen ¹⁸	

ている. 一方, 融点における密度の温度係数は $-0.6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ のデータと $-1.0 \sim -1.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ があり, 本実験結果は前者を支持している. 融点における熱膨張率は, $8.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ となる.

3.2 定圧比熱

Fig. 8 と Table 2 に定圧比熱の測定結果および文献値¹⁹⁻²¹との比較を示す. これは Fig. 5 の冷却曲線において放射温度計の輻射率設定から $\epsilon_T = 0.21$ として算出したものである. C_p の温度依存性は,

$$C_p(T) = 36.2 + 1.9 \times 10^{-3}(T - T_m) \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

となる. 文献値間のばらつきが大きい, 本研究の測定結果は文献 20 の結果と良く一致している.

3.3 表面張力

Fig. 9 および Table 3 に表面張力の測定結果および文献値²²との比較を示す. 表面張力は過冷却を含めて温度に対して線形に変化し,

$$\gamma(T) = 1739 - 2.2 \times 10^{-1}(T - T_m) \quad (10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1})$$

で表される. 密度測定に比較して表面張力は, 同一測定者によってもばらつきが非常に大きい. これは, 容器からの不純物が液体表面の活性に大きく影響しているためと考えられる. 浮遊による無容器測定においては, これが排除できるた

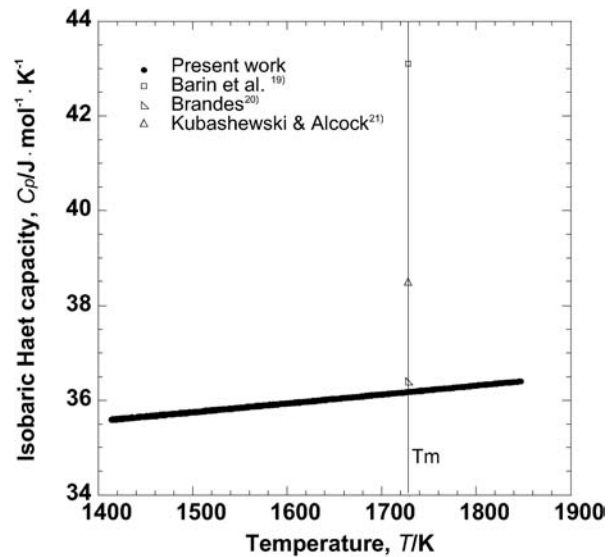


Fig. 8 Isobaric heat capacity of nickel versus temperature, calculated using the data from Fig. 5 and $\epsilon_T = 0.21$.

Table 2 Comparison with literature values of the isobaric heat capacity of liquid nickel.

Heat capacity @ T_m ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	Temperature coeff. ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$)	Temperature (K)	Reference	Technique
36.2	1.9×10^{-3}	1420-1850	present work	levitation
43.10			Barin ¹⁹	
36.4			Brandes ²⁰	
38.49			Kubashewski ²¹	

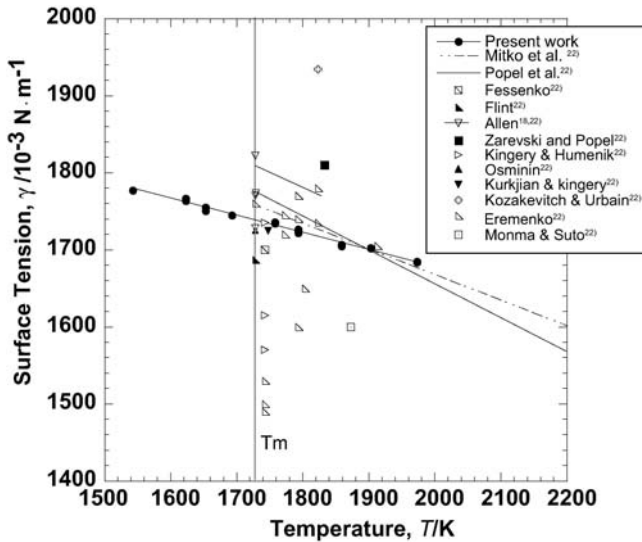


Fig. 9 Surface tension of nickel versus temperature.

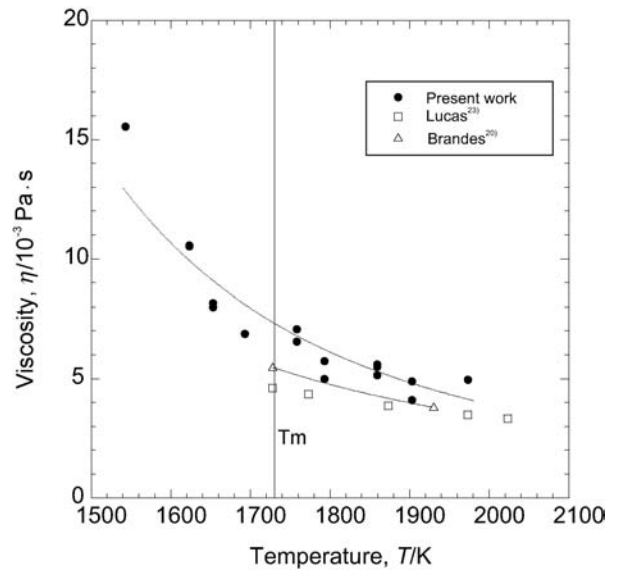


Fig. 10 Viscosity of nickel versus temperature.

Table 3 Comparison with literature values of the surface tension of liquid nickel.

Surface Tension @ T_m ($10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$)	Temperature coeff. ($10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Temperature (K)	Reference	Technique
1739	-0.22	1553-1963	present work	levitation
1809	-0.39		Popel <i>et al.</i> ²²⁾	sessile drop
1758	-0.333	1728-2473	Mitko <i>et al.</i> ²²⁾	sessile drop
1778	-0.38		Allen ¹⁸⁾	
1728 ± 10				drop weight
1770 ± 13			Allen ²²⁾	
1822 ± 8				Pendant drop

め Fig. 9 に示すとおり広い温度範囲に亘って、ばらつきの少ないデータが取得できている。融点での表面張力値は、Allen の drop weight 法による測定結果に一番近い。一方、表面張力の温度係数は -0.22 となり、報告されている温度係数 ($-0.33 \sim -0.39$) より低くなった。これは文献値における測定では不純物の影響に加えて、表面張力算出にはいずれの方法においても密度値を使用するが、大きな密度の温度係数 (3.1 項における $-1.0 \sim -1.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$) を用いて計算したことが要因であると考えられる。

3.4 粘性係数

Fig. 10 および Table 4 に粘性係数の測定結果と文献値^{20,23)}との比較を示す。粘性係数の測定例は非常に少なく、測定温度範囲も狭い。特に、過冷却状態の粘性係数の測定は他に例がない。本研究の測定結果をアーレニウス型にプロットすると、

$$\eta(T) = 0.07 \exp [6.7 \times 10^4 / (RT)] \quad (10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s})$$

となった(ここで R はガス定数)。融点での粘性係数は、文献値の $4.6 \sim 4.9 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ に比較してやや高く $7.3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ とな

Table 4 Comparison with literature values of the viscosity of liquid nickel.

Viscosity @ T_m ($10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$)	Temperature dependence	Temperature (K)	Reference	Technique
7.35	0.071 exp ($6.66 \times 10^4 / RT$)	1553-1963	Present work	levitation
4.61	0.490 exp ($3.22 \times 10^4 / RT$)	1728-2023	Lucas ²³⁾	
4.90	0.1663 exp ($5.02 \times 10^4 / RT$)		Brandes ²⁰⁾	

った。浮遊法においても粘性係数測定は、他の物性測定に比較してばらつきが大きい。これは、液滴振動時に発生する試料位置の変動が、Fig. 6(c)の信号上のノイズとなり、振動の減衰時間 τ_2 に大きな誤差が生じるためである。現在これを解決すべく、試料位置安定性の更なる向上を図っている。

4. 結 言

静電浮遊法を用いて、ニッケル融体の密度、定圧比熱、表面張力および粘性係数を過冷却状態を含む広い温度範囲で測定した。

密度および表面張力においては、融点での物性値は従来法による測定結果に良く一致したが、温度係数は低い値となった。また、これまでの文献には見られない過冷却状態の粘性係数の測定に成功した。

文 献

- 1) K. Anzai and H. Kubo: *Materials Solution '98* (1998) 183.
- 2) T. Itami: in *Condensed matter disordered solids*, edited by S. K. Srivastava and N. H. March, (World Scientific, Singapore, 1995) p. 176.
- 3) A. Takeuchi and A. Inoue: *Materia Japan* **42**(2003) 413.
- 4) S. A. Stratton: *Electromagnetic Theory*, (McGrawHil, New York, 1941) 116.

- 5) W. K. Rhim, S. K. Chung, D. Barber, K. F. Man, G. Gutt, A. Rulison and R. E. Spjut: *Rev. Sci. Instrum.* **64**(1993) 2961.
- 6) W. K. Rhim and T. Ishikawa: *Rev. Sci. Instrum.* **69**(1998) 3628.
- 7) P.-F. Paradis, T. Ishikawa and S. Yoda: *Space Technology* **22**(2002) 81.
- 8) T. Ishikawa, P.-F. Paradis and S. Yoda: *Rev. Sci. Instrum.* **72**(2001) 2490.
- 9) S. K. Chung, D. B. Thiessen and W. K. Rhim: *Rev. Sci. Instrum.* **67**(1996) 3175.
- 10) A. J. Rulison and W. K. Rhim: *Metall.Mater. Trans. B* **26B**(1995) 503.
- 11) W. K. Rhim, K. Ohsaka and P.-F. Paradis: *Rev. Sci. Instrum.* **70**(1999) 2796.
- 12) A. D. Kirshenbaum and J. A. Cahill: *Trans. Am. Soc. Met.* **56**(1963) 281.
- 13) A. A. Vertman, E. S. Phillippov and A. M. Samarin: *Izv. vuz. Chernaya Met.* **11**(1964) 50.
- 14) L. D. Lucas: *Mem. Sci. Rev. Met.* **61**(1964) 97.
- 15) T. Saito, Y. Shiraishi and Y. Sakuma: *Trans ISIJ* **9**(1969) 119.
- 16) S. Y. Shiraishi and R. G. Ward: *Can. Metall. Quart.* **3**(1964) 117.
- 17) T. Saito and Y. Sakuma: *J. Japan. Inst. Metals* **31**(1967) 1140.
- 18) B. C. Allen: *Liquid Metals Chemistry and Physics*, ed. by S. Z. Beer, (Merzel Dekker, New York, 1972) 161.
- 19) I. Barin, O. Knacke and O. Kubashewski: *Thermophysical Properties of Inorganic Substances*, (Springer-Verlag, 1977).
- 20) E. A. Brandes and G. B. Brook: *Smithells Metals Reference Book*, 7th edition, (Butterworth-Heinemann, 1992) 14-7.
- 21) O. Kubashewski and C. B. Alcock: *Metallurgical thermochemistry 5th edition*, (Pargamon Press, 1979) 336.
- 22) D. R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 72nd edition*, (CRC Press, Boca Raton, 1991-1992) 4-124.
- 23) L. -D. Lucas: *C. R. Acad. Sci.* **260**(1969) 4499.