

平成 30 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26249113

研究課題名(和文) ニッケル基耐熱合金の熱物性計測技術の開発と高温融体科学のフロンティア開拓

研究課題名(英文) Development of thermophysical property measurements of nickel-based heat-resistant alloys and frontier of high-temperature liquid science

研究代表者

福山 博之 (Fukuyama, Hiroyuki)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：40252259

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 30,800,000円

研究成果の概要(和文)：高効率火力発電やジェットエンジン用タービンブレードを開発するためには、数値シミュレーションを用いた鋳造技術の開発が必要であるが、シミュレーションに必要な溶融合金の熱物性は、測定が困難でほとんど整備されていないのが現状である。本研究では、静磁場を重畳した電磁浮遊法をNi合金に適用し、溶融Ni合金の熱物性(密度、熱容量、熱伝導率、放射率)を広い温度範囲で高精度に測定できる技術を構築し、これら熱物性値を温度と組成の関数として測定した。密度や熱容量の組成依存性は理想溶体モデルと比較しその過剰量を算出した。また、熱伝導率については自由電子モデルと比較して検討し、フォノン伝導の寄与を確認した。

研究成果の概要(英文)：A numerical simulation is currently utilized for developing casting process of turbine blade materials used in high-efficiency fire plant and jet engine. Thermophysical properties are necessary for heat and mass flow modeling in the process. However, the thermophysical property data are scarce for high-temperature melts because of the experimental difficulties. In this study, we have developed a high-precision measurement system for thermophysical properties of Ni alloys. This system consists of an electromagnetic levitator incorporating a superconducting magnet. The density, heat capacity, thermal conductivity and emissivity of liquid Ni alloys were measured as a function of temperature and composition by using the system. Compositional dependence of density and heat capacity was discussed in comparison with an ideal solution model, and their excess properties were determined. The thermal conductivity was discussed with a free electron model, and contribution of phonon was confirmed.

研究分野：高温材料プロセス

キーワード：熱物性 高温融体 密度 熱容量 熱伝導率 放射率

1. 研究開始当初の背景

耐熱合金の精密鑄造のように高温融体が関与する製造プロセスにとって数値シミュレーションは必要不可欠なツールであり、その基盤を支える融体の熱物性データベースの整備・拡充が求められている。しかしながら、高温の金属融体は化学的に活性であり、容器からの汚染や融体内の対流が存在するため、その熱物性計測は困難である。特に熱伝導率は、融体内に存在する種々の流れ（浮力対流、マランゴニ対流、電磁流体力学的対流）によって真の値を得ることが極めて困難で、ほとんどデータが整備されていない。

このような状況を克服するため、研究代表者は、超高温熱物性計測システムの開発に精力的に取り組み、電磁浮遊法に静磁場を重畳することによって液滴の振動と液滴内対流を抑制し、高温浮遊液滴の熱伝導率、熱容量、放射率、密度、表面張力を高精度に測定する熱物性計測システムを開発した。このように静磁場と電磁浮遊法を組み合わせる高温融体の熱物性を計測するシステムは、独自の技術であり、同様の測定技術は世界にまだ存在しないため、研究代表者が高温融体の熱物性計測において、既存の技術と比較して優位な立場にいる。

近年、ドイツ航空宇宙センターのグループは、磁場の効果に注目し、微小重力と永久磁石の組み合わせによる新たな熱物性計測を試行しているが、現状では、まだ成果が出ていない。アジアでは、韓国が電磁浮遊法および静電浮遊法による熱物性計測に力を入れ、ドイツや日本に倣った技術を急速に習得しつつある。

当研究室で培った技術は、海外の技術と比較して優位な立場にあるが、上記のように常に競争にさらされているため、熱物性測定における継続的な技術革新が必要である。本研究では、これまでシリコンや鉄で構築した熱物性計測技術をさらに高温で反応性の高いNi基耐熱合金系への適用を試み、測定技術の向上を図りつつ、熱物性データの習得を進めるものである。

2. 研究の目的

本研究では、Ni基耐熱材料のプロセスシミュレーションに必要な熱物性（密度、放射率、熱容量、熱伝導率など）を測定する技術開発を行うとともに、これら熱物性値を温度と組成の関数として測定することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、電磁浮遊したNi基合金(Ni-X系合金)液滴に静磁場を重畳することによって浮遊液滴の振動や液滴内の流動を抑制し、温度および組成の関数として密度、垂直分光放射率、定圧モル熱容量および熱伝導率の測定を行った。図1に装置の概略を示す。図に示すように、本装置は、電磁浮遊コイル、超伝導磁石、加熱用レーザー、観察用レーザー、

高速度 CCD カメラ、真空排気系、放射温度計から構成される。

密度は、電磁浮遊法により浮遊している試料の画像を取得し、画像から試料形状を算出し体積を求める液滴法を応用した“浮遊液滴法”を用いて測定した。

物体の放射率は、同温度における試料と黒体の熱放射の比である。本研究では試料の放射輝度の測定に黒体放射で校正した光学分光器を使用し、浮遊試料の垂直分光放射輝度を直接測定した。

定圧熱容量および熱伝導率の測定には、レーザー周期加熱カロリメトリー法を用いた。浮遊試料の直上から正弦波に変調したレーザーを照射する。レーザーからの入熱による試料の温度応答を試料下部から放射温度計により測定する。上部からの加熱により与えられた熱は、試料の熱伝導率や熱容量に依存した速度で試料下部に伝わる。また、その温度振幅も試料の熱伝導率や熱容量に依存する。そのため温度振幅と位相差を測定し、その結果を解析することで、試料の定圧熱容量および熱伝導率を求めることができる。熱容量測定を行う場合には、液滴内部の対流を残し、内部の熱緩和時間を小さくするため、比較的小さな静磁場(3T)を印加するが、熱伝導率測定を行い場合には、液滴内部の対流を極力抑制する必要があるため、大きな静磁場(10T)を印加した。

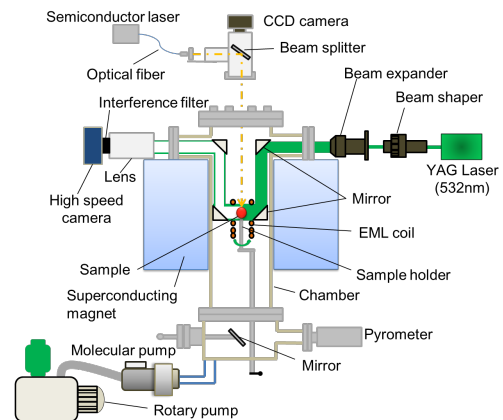


図1 高温融体熱物性測定装置

4. 研究成果

(1) 密度

図2に溶融Ni-Al合金の各組成における密度の温度依存性を示す。ここで、図中の縦線は純金属の融点および合金の液相線温度を示している。溶融Ni-Al合金の密度について、過冷却領域も含め、Al濃度の増加とともに密度は減少し、すべての組成において負の温度依存性を示すことが分かった。

図3に、1873 Kにおける溶融Ni-Al合金の密度の組成依存性を示す。図中の破線は理想溶液モデルに基づいた推算値を表している。同図より、溶融Ni-Al合金の密度は、理想溶液モデルの密度と比較して大きいことが分かる。これは、NiとAlを混合した際にモル

体積が収縮していることを示している。

図4に1873 Kにおける溶融 Ni-Al 合金の過剰体積の組成依存性を示す。同図より、溶融 Ni-Al 合金の過剰体積は全組成範囲において負を示し、Ni-50 mol%Al の組成で最小値をとることが分かった。

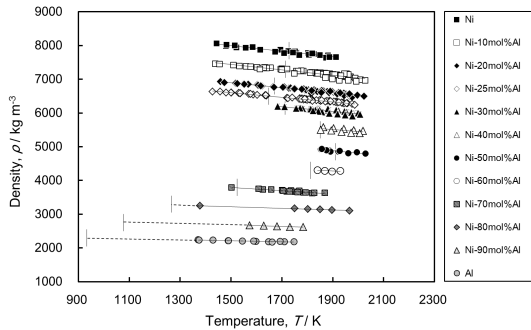


図2 溶融 Ni-Al 合金の密度の温度依存性

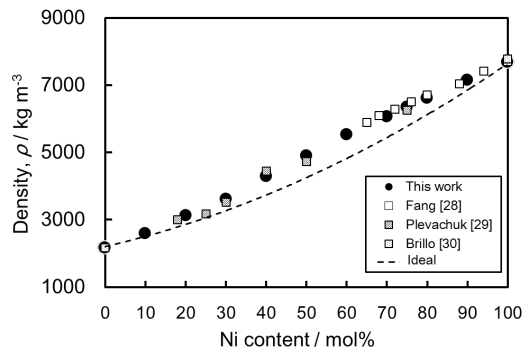


図3 溶融 Ni-Al 合金の密度の組成依存性 (1873 K)

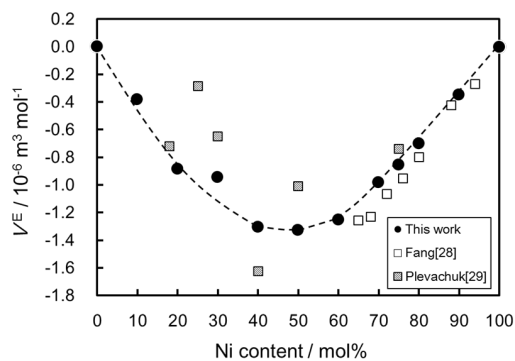


図4 溶融 Ni-Al 合金のモル過剰体積の組成依存性 (1873 K)

図5に得られた溶融 Ni-Fe 合金の密度の温度依存性を、図6に1773 Kにおける密度の組成依存性を示す。図中のエラーバーは測定の不確かさを示している。各融体の密度は過冷領域も含め温度の増大とともに直線的に減少することがわかった。

1873 Kにおける溶融 Ni-Fe 合金のモル過剰体積を計算すると、組成依存性は図7のようになる。ここで、モル過剰体積は、実測から得られるモル体積と理想溶液モデルのモル体積の差である。全組成範囲においてわず

かに正の値となり、Fe のモル分率 0.6 の組成で極大値をとることがわかった。

この理由について以下のように考察した。溶融 Ni-Fe 合金の過剰体積は正の値を示す一方、文献によると過剰ギブズエネルギーは負の値を示す。Ni-Fe系の場合、状態図上に FeNi₃ の化合物が存在している。また、溶融状態での過剰ギブズエネルギーおよび混合のエンタルピーが負の値であることから、Fe と Ni 原子の相互作用は同種原子同士の相互作用より強く、Ni-Fe 間の原子間距離は同種原子同士の原子間距離の平均よりも短くなるものと考えられ、金属間化合物 FeNi₃ を反映したクラスターを液相中においても形成することが考えられる。そのクラスターにより溶液中に空間が生じ、過剰体積が正の値を持ったのではないかと考察した。

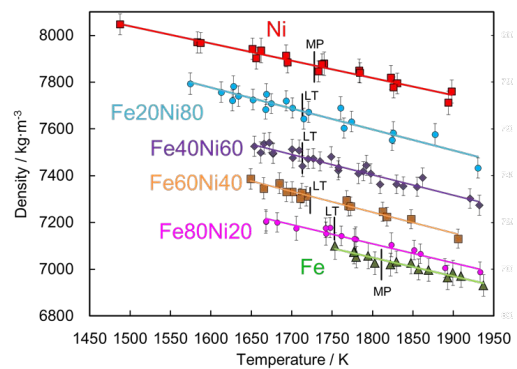


図5 溶融 Ni-Fe 合金の密度の温度依存性

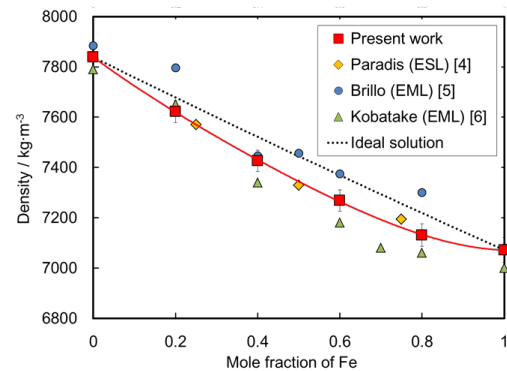


図6 溶融 Ni-Fe 合金の密度の組成依存性 (1773 K)

(2)放射率

図8に溶融 Ni-Fe 合金の波長 807 nm における垂直分光放射率の温度依存性を示す。今回の測定では、過冷却領域を含む広い温度範囲で測定を行うことができた。全ての組成において、温度依存性は見られなかった。また、図9に、今回の測定で得られた垂直分光放射率の組成依存性と、1700 Kにおける電気抵抗率を用いて Drude モデルから計算される垂直分光放射率を併せて示す。

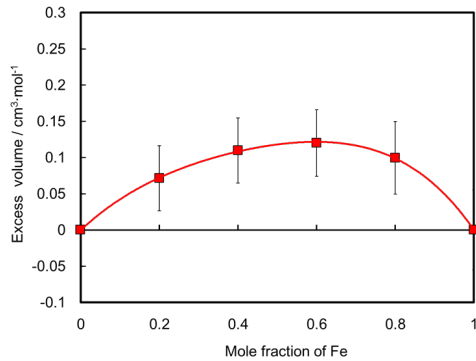


図 7 溶融 Ni-Fe 合金のモル過剰体積の組成依存性 (1873 K)

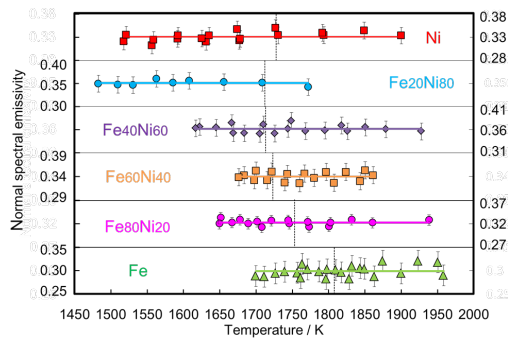


図 8 溶融 Ni-Fe 合金の垂直分光放射率の温度依存性 (807 nm)

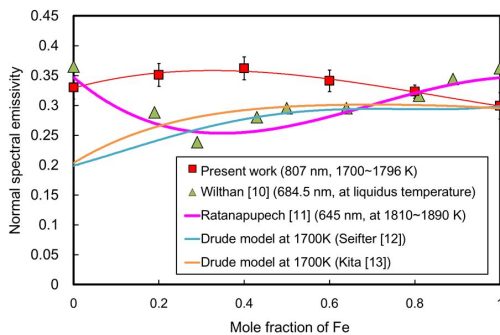


図 9 溶融 Ni-Fe 合金の垂直分光放射率の組成依存性

(3) 熱容量

レーザー周期加熱カロリメトリー法によって得られた位相差 $\Delta\phi$ ならびに温度振幅と周波数の積 $\omega\Delta T_{ac}$ を、Fe60Ni40 試料を例として図 10 に示す。ここでは、内部熱緩和時間を小さくするため、静磁場を 3 T に留め、液滴内部の対流を残した状態で測定を行った。この結果を基に解析により得られた定圧モル熱容量の温度依存性を図 11 に示す。今回測定された溶融 Ni-Fe の定圧モル熱容量は全ての組成において明確な温度依存性は見られなかった。

図 12 に組成依存性を示す。Neumann-Kopp 則は経験的に得られた法則であり、この法則では純粋成分の定圧モル熱容量とモル分率の加性から合金の熱容量を計算すること

ができる。理想溶液の場合、混合のエンタルピーが 0 であるため、過剰定圧モル熱容量も 0 となる。よって理想溶液は Neumann-Kopp 則を満たす。本実験結果は Neumann-Kopp 則よりも正にずれているため、過剰定圧熱容量を持っていることがわかる。また、過剰定圧熱容量は、混合のエンタルピーの温度微分である。本実験で得られた過剰モル定圧熱容量が正の値であるため、混合のエンタルピーが正の温度依存性を持っている事が推測される。

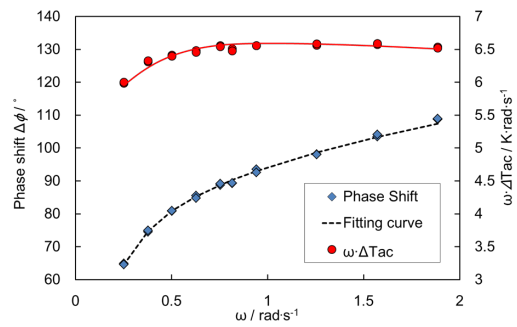


図 10 $\Delta\phi$ および $\omega\Delta T_{ac}$ の周期加熱周波数依存性 (静磁場 3 T, Fe60Ni40 を例として)

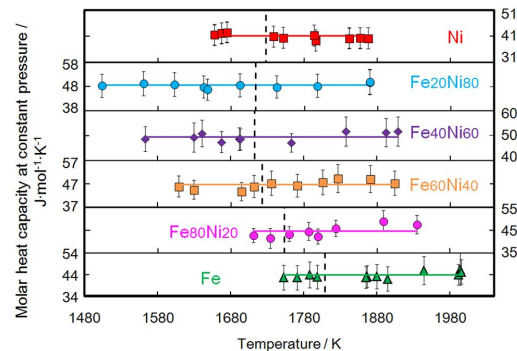


図 11 溶融 Ni-Fe 合金のモル熱容量の温度依存性

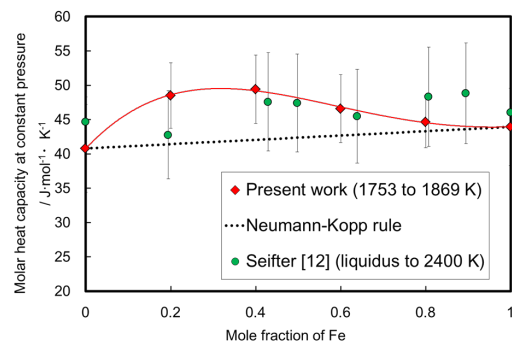


図 12 溶融 Ni-Fe 合金のモル熱容量の組成依存性 (1753-1869 K)

(4) 熱伝導率

図 13 に溶融 Ni-Fe 合金の熱伝導率の温度依存性を示す。熱伝導率測定においては、液滴内部の流れを抑制するために 10 T の静磁場を印加してすべての測定を行った。Fe40Ni60

試料は実質的に温度依存性を示さなかったが、他の組成では、正の温度依存性を示した。

図 14 に 1850 K における溶融 Ni-Fe 合金の熱伝導率の組成依存性を示す。Fe のモル分率 0.6 で極値を持つが全体的には Fe 濃度が増大するにつれて熱伝導率は減少する。同図には、自由電子論から導かれた Wiedemann-Franz 則による推算値も示している。熱伝導率の組成依存性は良く似た挙動を示すものの、その絶対値は、今回求めた実験値の方が推算値より 20%程度大きな値となった。この差は、自由電子による熱伝導への寄与に加えてフォノン伝導の寄与によるものと考えられる。

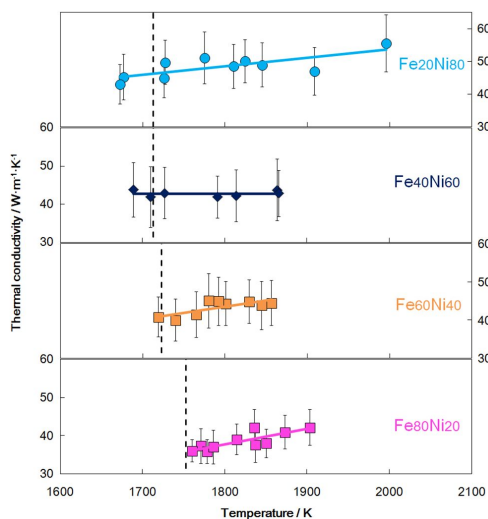


図 13 溶融 Ni-Fe 合金の熱伝導率の温度依存性 (静磁場 10 T)

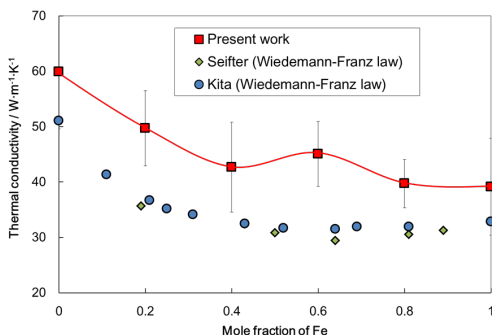


図 14 溶融 Ni-Fe 合金の熱伝導率の組成依存性 (1850 K)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

Manabu Watanabe, Junichi Takano, Masayoshi Adachi, Masahito Uchikoshi, Hiroyuki Fukuyama, Thermophysical properties of liquid Co measured by electromagnetic levitation technique

in a static magnetic field, The Journal of Chemical Thermodynamics, 査読有、121 巻、2018、145-152

DOI:10.1016/j.jct.2018.02.004

Manabu Watanabe, Masayoshi Adachi, Hiroyuki Fukuyama, Normal spectral emissivity and heat capacity at constant pressure of Fe-Ni melts, J. Mater. Sci., 査読有、52 巻、2017、9850-9858

DOI:10.1007/s10853-017-1122-6

Manabu Watanabe, Masayoshi Adachi, Hiroyuki Fukuyama, Densities of Fe-Ni melts and thermodynamic correlations, J. Mater. Sci., 査読有、51 巻、2016、3303-3310

DOI:10.1007/s10853-015-9644-2

[学会発表](計 14 件)

渡邊 学, 安達正芳, 福山博之, 溶融 Au-X 系合金 (X = Cu, Pd, Ni) の過剰体積と熱力学関数の相関、日本鉄鋼協会第 175 回春季講演大会、2018 年

渡邊 学, 安達正芳, 福山博之, 白金系規則・不規則変態合金融液の過剰体積、第 38 回日本熱物性シンポジウム、2017 年

M. Watanabe, M. Adachi, M. Uchikoshi, H. Fukuyama, DENSITY MEASUREMENT OF LIQUID STATE BINARY PLATINUM ALLOYS USING EML METHOD WITH STATIC MAGNETIC FIELD, 21 st European Conference on Thermophysical Properties (ECTP)、2017 年

Manabu Watanabe, Masayoshi Adachi, Hidekazu Kobatake, Hiroyuki Fukuyama, Heat capacity measurements for Fe-Ni melts using noncontact laser modulation calorimetry, The 11th Asian Thermophysical Properties Conference(ATPC2016)、2016 年

Akari Sato, Hideo Higashi, Masayoshi Adachi, Makoto Ohtsuka, Hiroyuki Fukuyama, Densities and excess volumes of liquid Ni-Al alloys, The 11th Asian Thermophysical Properties Conference(ATPC2016)、2016 年

佐藤明香輪, 安達正芳, 福山博之, 電磁浮遊法を用いた Ni-Al 合金融液の密度測定、第 37 回日本熱物性シンポジウム、2016 年
佐藤明香輪, 安達正芳, 福山博之, 溶融 Ni-Al 合金の密度の温度依存性及び過剰体積の評価、日本鉄鋼協会第 172 回秋季講演大会、2016 年

渡邊 学, 安達正芳, 小島秀和, 福山博之, 静磁場印加電磁浮遊法を用いた溶融 Fe-Ni 合金の垂直分光放射率および定圧熱容量測定、日本鉄鋼協会第 171 回春季講演大会、2016 年

佐藤明香輪, 東 英生, 安達正芳, 大塚誠, 福山博之, 溶融 Ni-Al 合金の高精度密度測定と過剰体積の評価、日本鉄鋼協会第

171 回春季講演大会、2016 年
渡邊 学, 東 英生, 安達正芳, 福山博之、
非接触レーザー周期加熱カロリメトリー
を用いた溶融 Fe-Ni 合金の定圧熱容量測
定、第 36 回日本熱物性シンポジウム、2015
年

佐藤明香輪, 東 英生, 安達正芳, 大塚
誠, 福山博之、溶融 Ni-Al 合金密度の温度
及び組成依存性、第 36 回日本熱物性シン
ポジウム、2015 年

佐藤明香輪, 福山博之, 大塚誠, 東 英生、
静磁場印加電磁浮遊法による溶融 Ni-Al
合金の密度測定、日本鉄鋼協会第 170 回秋
季講演大会、2015 年

Manabu Watanabe, Hideo Higashi,
Masayoshi Adachi, Hiroyuki Fukuyama、
Density Measurements of Liquid Fe-Ni
Alloys using an Electromagnetic
Levitation Technique in a Static
Magnetic Field、19th Symposium on
Thermophysical Properties、2015 年

佐藤明香輪, 福山博之、Ni-Al 合金におけ
る液相線温度の決定と溶融合金の密度測
定、日本鉄鋼協会第 169 回春季講演大会、
2015 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

東北大学福山研究室

<http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/fukuyama/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福山 博之 (FUKUYAMA HIROYUKI)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：40252259

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()