

## 第4章 微小重力環境における高温融体の熱伝導度測定

東京工業大学 大学院 理工学研究科 物質科学専攻  
福山博之, 永田和宏

### 1. はじめに

多くの金属や半導体などの材料がいったん融解工程を経て作製されている限り、プロセスコントロールあるいはよりよいプロセスコントロールを目指したプロセスシミュレーションの構築などの工学的観点から高温融体の物性値はきわめて重要である。液体の物性は複雑な構造を反映しており、固体の理論の延長線上にないところに新しい発見や新しい理論の構築を待つフロンティアが広がっているため学問的にも非常に興味深い。著者らは、このような高温における液体あるいは固-液共存状態を電子構造やフォノンをキーワードとして解明するために4つの物性(熱伝導度[1-3],放射率[4-6],電気伝導度,音速[7])の測定に包括的に取り組んでいる。本章の主題である熱伝導度は、融体が自然対流やマランゴニ対流などによって容易に流動するため、精密な測定が極めて困難である。もちろん、高温で活性な融体となればそのハンドリングや試料の汚染にも十分配慮しなくてはならない。

著者らは、高温融体の熱伝導度を非定常熱線法によって測定している。非定常熱線法とは、被測定融体に金属細線を浸漬し、その金属細線に通電して発生したジュール熱の伝搬速度を測定することによって、被測定融体の熱伝導度を求める方法である。この方法を金属融体に適用する場合、2つの大きな問題点がある。まず第1に、溶融スラグなど絶縁体の熱伝導度を測定する場合は、金属細線として裸の白金線などを用いればよいが、溶融金属の場合は、試料への電流の漏れおよび試料との反応を防がねばならない。このため、金属細線に絶縁と保護の役割を持たせた薄い被膜を施さねばならない。第2に熱伝導度の測定に大きな影響を与える対流を防がねばならない。対流には試料内温度不均一によって始めから液体試料に存在する自然対流、測定中生じたジュール熱によって発生する自然対流、また、表面張力差によって起こるマランゴニ対流があり、これらが複合して起こるためすべての対流を地上実験で抑えるのは至難の業である。

第1の問題を解決するため、当初は、アルミナ系やシリカ系などの無機系接着剤を細線に塗布していたが、被膜の不均一性、被膜中の微細な亀裂や気孔などが問題となっていた。最近、当研究室で開発した電気泳動被覆法[8]により、均一で緻密なアルミナおよびシリカ膜を容易に作製できるようになり、この問題を克服することができた。この方法は、簡便で、被膜の耐久性も予想以上に良い。第4節で被膜作製について詳述する。

第2の問題を克服するためには、微小重力環境を利用する必要がある。ただし、このときマランゴニ対流を防止するために、自由表面を消去する工夫が同時に必要である。非定常熱線法は数秒で測定ができるため、 $10^{-5}G$ の良質の微小重力状態が10秒間得られる地下無重力実験センターの落下塔施設(JAMIC, 北海道上空知郡阿久川町)は本測定に最適である。

## 2. 微小重力環境で測定された熱伝導度

測定の困難さから微小重力環境を利用した高温融体の熱伝導度の測定例は未だ少ない。表1にこれまでに微小重力下で測定された高温融体の熱伝導度の測定例を示す。日比谷らは1989年にTEXUS ロケット[9,10]、また、1991年にJAMICの落下塔施設を使用してInSb融液の熱伝導度を非定常熱線法により測定した[10-12]。日比谷らはアルミナ製のセラミック基板上に印刷法によって白金製の細線を作製し、その上をアルミナの薄膜(厚さ60 $\mu\text{m}$ )で覆ったプローブを使用した。このプローブとInSb試料は、図1に示すようにカーボン坩堝に封入され、InSb試料の融解によって生じた空間をInSb融体をピストンで押しつけることによって消去し、マランゴニ対流防止も配慮されている(後述するが、マランゴニ対流の寄与は物質によってはかなり大きなものとなる)。日比谷らの先駆的な努力によって、InSb融体の熱伝導度測定に及ぼす重力の影響が明らかとなり(図2)、精度良く測定されたInSb融体の熱伝導度は、自由電子が主な熱のキャリアーであるとするWiedemann-Franz-Lorentzの法則(以下、WFL則)から推定される値に近く(図3)、InSb融体は金属的な振る舞いをする事が明らかにされた。

永井らは、北海道工業技術試験所(HNIRI)の10mの落下塔施設( $10^{-3}\text{G}$ , 1.2s)を使用して、非定常ホットディスク法により、Hg[13]および溶融Si[14]の熱伝導度の測定を行った。測定はHot-disc thermal constant analyzer(Hot Disc Inc., スウェーデン)により行われた。Hgの熱伝導度は、2重螺旋形状のNi箔をカプトン(Kapton, 25 $\mu\text{m}$ 厚さ)で覆った市販のプローブを使用し、かつ、保持容器を密閉し自由表面を取り除いて測定され、微小重力下における値は、地上より3%小さくなる事が報告された。

表1 微小重力下で測定された高温融体の熱伝導度

物質	測定法	微小重力発生手段	プローブの構成	文献
InSb	非定常熱線法	小型ロケット( $10^{-4}\text{G}$ , 6min, TEXUS)	アルミナ基板上に白金細線を印刷し、アルミナ薄膜で被覆	9, 10
InSb	非定常熱線法	落下塔( $10^{-5}\text{G}$ , 10s, JAMIC)	アルミナ基板上に白金細線を印刷し、アルミナ薄膜で被覆	10-12
Hg	非定常ディスク法	落下塔( $10^{-3}\text{G}$ , 1.2s, HNIRI) 航空機放物線飛行	2重螺旋形状のNi箔をカプトンで被覆	13
Si	非定常ディスク法	落下塔( $10^{-3}\text{G}$ , 1.2s, HNIRI)	2重螺旋形状のMo箔にAIN板をアルミナセメントで接着して被覆	14
Si	非定常熱線法	落下塔( $10^{-5}\text{G}$ , 10s, JAMIC)	Mo線にシリカ系接着剤を塗布	2, 3
Al	非定常熱線法	落下塔( $10^{-5}\text{G}$ , 10s, JAMIC)	電気泳動法によりMo線にアルミナ被膜を作製	
Al-30Si	非定常熱線法	落下塔( $10^{-5}\text{G}$ , 10s, JAMIC)	電気泳動法によりMo線にアルミナ被膜を作製	
Ni	非定常熱線法	落下塔( $10^{-5}\text{G}$ , 10s, JAMIC)	電気泳動法によりMo線にアルミナ被膜を作製	
TMS75	非定常熱線法	落下塔( $10^{-5}\text{G}$ , 10s, JAMIC)	電気泳動法によりMo線にアルミナ被膜を作製	

高融点のSiの熱伝導度の測定[14]には、図4に示すように2重螺旋形状にMo箔を加工し、厚さ100 $\mu\text{m}$ のAlN板をアルミナセメントで接着して被覆した自作のプロープが使用された。しかしながら、溶融Siの測定時には自由表面を取り除くことに関する記述はない。溶融Siの熱伝導度は、図5に示すように測定時間において次の3段階に分けられ、

- (a)初期：AlNの高熱伝導度の影響を受けている、
- (b)中期：Si融体の値を示している、
- (c)後期：アルミナ坩堝の影響を受けている

微小重力下における溶融Siの融点における熱伝導度は、地上より約5%小さくなること、および、WFL則から推定される値(47~57 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )と近い45.6 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であることが報告されている(図6)。しかしながら、図5に示すように、測定時間がごく短いことから、AlNおよびアルミナに影響されている部分を取り除き、真のSiの熱伝導度の値を決定するのは困難である、また、試料上部には自由表面があり、マランゴニ対流を防止していない、などの問題点がある。

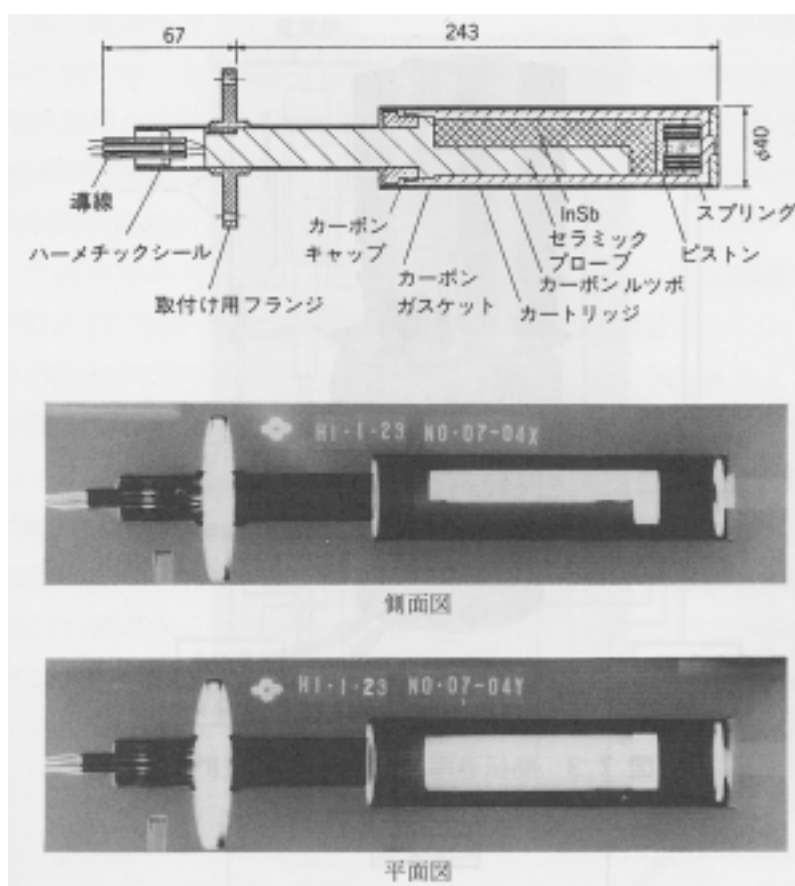


図1 溶融InSb熱伝導度測定用プロープ[10]

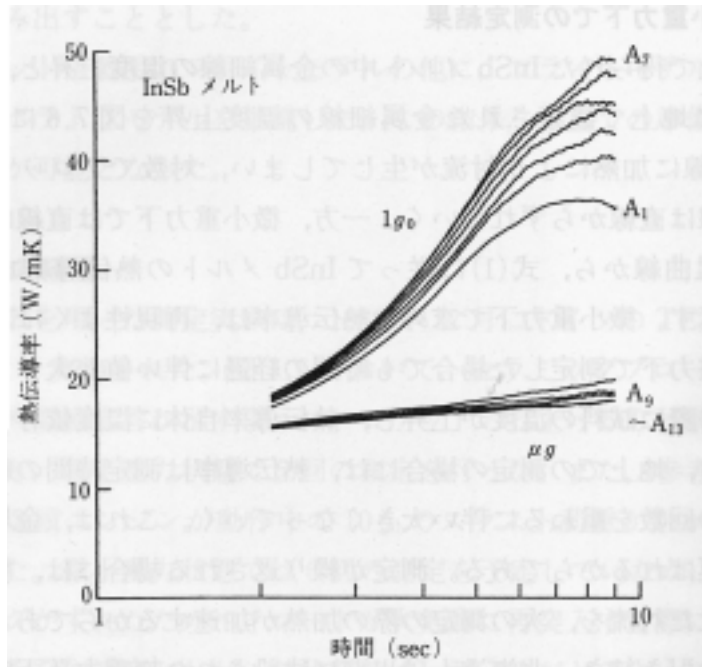


図2 微小重力環境と地上における InSb 融体の熱伝導度[10]

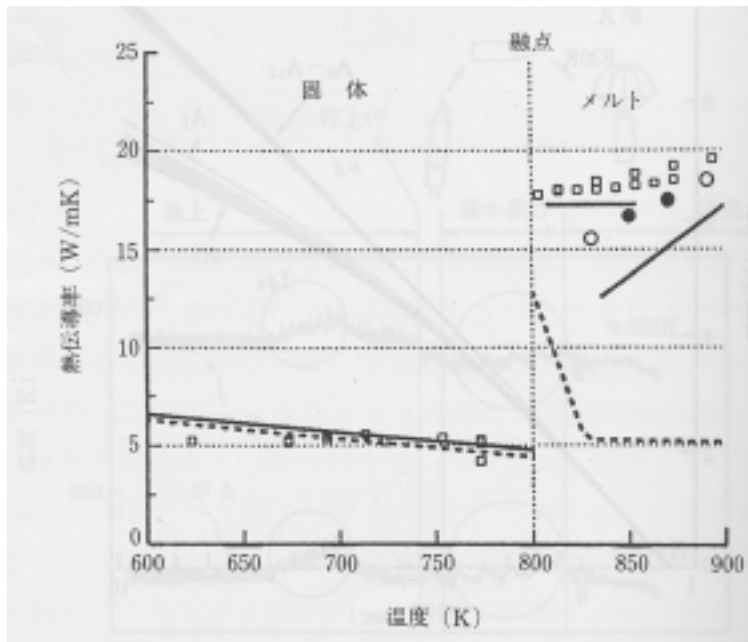


図3 固体および液体状態の InSb の熱伝導度[10]

○ : ロケット, □ : 落下実験施設, ● : 非常細線法 (地上)  
 — : 定常法, - - - : 非常細線法

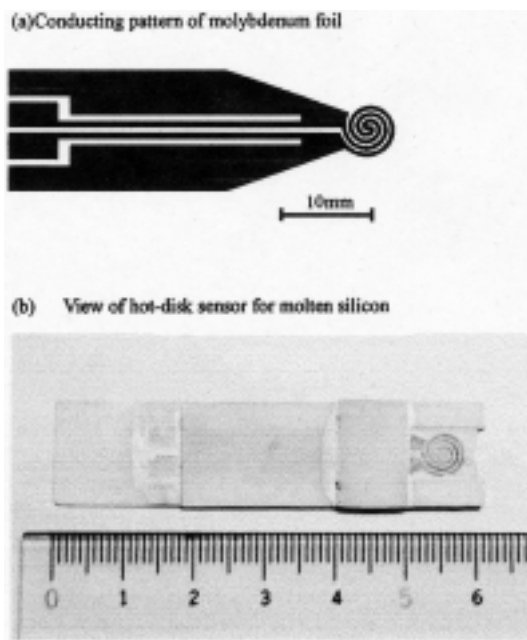


図4 溶融 Si 用ホットディスクセンサー[14]

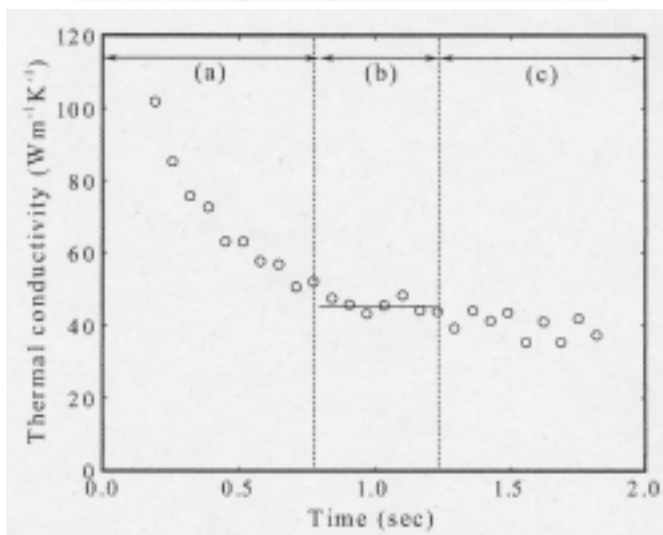


図5 1703Kにおける溶融Siの見かけの熱伝導度の時間依存性[14]

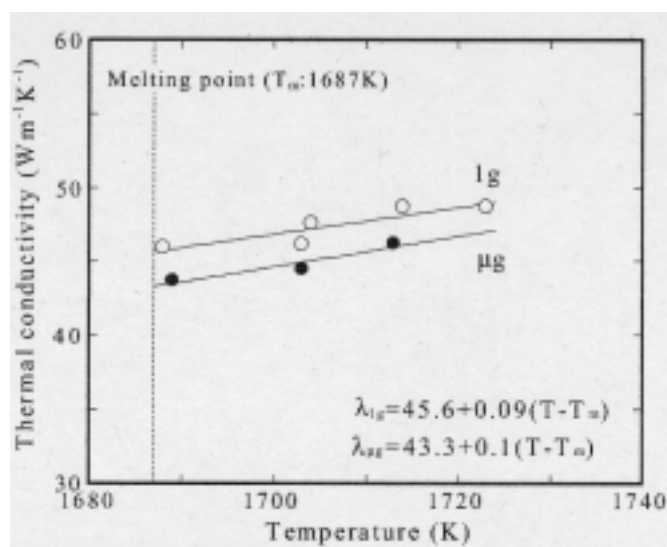


図6 溶融 Si の熱伝導度の温度依存性 [14]