

# 熱物性データベースおよび高温融体熱物性の計測技術に関する調査研究

山下雄一郎\*

(平成20年12月17日受理)

## A survey on thermophysical properties database and measurement technique of thermophysical properties for high temperature melt

Yuichiro YAMASHITA

### 1. 標準の歴史と熱物性知的基盤

1875年、欧州各国を中心にメートル条約が締結され、同時に国際度量衡委員会（CIPM）ならびに国際度量衡局（BIPM）が設立された。第1回国際度量衡総会（CGPM）は1889年に開催された。今日まで、これらの組織を中心として国際的な度量衡の統一、計量標準の国際比較が図られており、日常生活の安心・安全、国際的な通商から科学技術の基盤への寄与に至るまでこれら機関の貢献は極めて大きい。CIPMには各量の専門別に諮問委員会（CCs）が設置されており、1927年の電気（後の電磁気）に始まり、1998年の音響・超音波・振動まで10の諮問委員会が存在する。また、2004年には、近年の材料物性（material properties）へのニーズに答えるように、材料計量標準特別作業部会（材料計量WG）が設置された。材料計量WGの Scope は「材料固有の物性（inherent material properties）、測定法依存の物性（procedural material properties）、組成・微構造特性（compositional and microstructural properties）を決定するための計測に関する知識の応用をカバーする」となっている。このうち、本報で取り扱う熱物性は材料固有の物性に属する。材料計量WGでは、2007年10月にCIPMに対して新材料および標準に関するベルサイユプロジェクト（VAMAS）との協力合意署名の推奨、CCsに対して材料計量関連作業部会の設置、NMIsに対して材料計量標準に関する研究業務のサポートなど、10の勧告を行うに至っている。

日本のメートル条約加盟は1885年であり、それ以来国際的な流れに同調するように、国内におけるメートル法施行、メートル原器・キログラム原器を基準とした度量

衡の統一が行われてきた。SI単位系の各量の定義の変遷に目を向けると、長さの定義は、メートル原器（1889-1960）による定義からクリプトン86の波長（1960-1983）を利用した定義、1秒の299 792 458分の1の時間に光が真空中を伝わる行程の長さに変遷してきたのに対し、キログラム原器は今なお現役であるが、国際キログラム原器と各国キログラム原器の間の値のずれが注目されるようになり、質量の再定義に関する取り組みが行われている。こうした基本量の再定義についての取り組みに関しては参考文献1)、2)等を参照されたい。標準の高精度化のみならず、上位の標準を基に、さらに計量器が校正されていくという校正の連鎖“トレーサビリティ”の普及も図られてきた。トレーサビリティ体系に含まれる計量器は、校正の連鎖を国家標準に遡ることができ、その信頼性が保証される。産業技術総合研究所 計量標準総合センターでは、トレーサビリティ体系の頂点に立つ国家標準を2010年までに物理標準250個、化学標準250個を供給するという数値目標を掲げ、標準の普及と拡大に努めている。

計量に関する技術は・産業活動・社会の安全安心・商取引や研究開発を支える基盤、いわゆる「知的基盤」である。知的基盤の細目は各分野で異なるが、小野が熱物性誌に寄せた展望<sup>3)</sup>にあるように、熱物性分野では「熱物性の計測技術、標準物質、データベース（標準データ）」と大きく分けて3つである。また、ソフト情報として標準を供給する標準データの開発も重要であるとされた。

本報では研究開発と産業活動の支援に資する知的基盤として、熱物性データベース、標準データ開発、高温融体熱物性計測技術について調査を行った。次章以降、順に報告する。

\* 計測標準研究部門 物性統計科 熱物性標準研究室

## 2. 熱物性データベース

### 2.1 熱物性データインフラの変遷

科学データの入手手段と言えばデータブック・ハンドブックによる方法が広く用いられてきた。データブックのような成果集約物の開発に関しては欧米が先行しており、代表的なハンドブックとして、今年で第88版となるCRC Handbook of Chemistry and Physics<sup>4)</sup>やMcGraw-HillのChemical Properties Handbook<sup>5)</sup>、2008年に発刊125周年を迎えたLandolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology<sup>6)</sup>などが有名である。これらは、物理・化学分野のあらゆるデータを網羅している。日本におけるデータブックと言えば、最もポピュラーなものは毎年発刊される理科年表<sup>7)</sup>が挙げられる。熱物性分野に目を向けると、アメリカでは1957年に熱物性データの収集分類、分析・評価、合成、測定を行うTPRC (Thermophysical Properties Research Center, (後のCINDAS (Center for Information Numerical Data Analysis and Synthesis))がPurdue大学に設立され、そこでは同大学のY.S.Touloukian教授が中心となり、巻ごとに熱膨張係数、熱伝導率、熱拡散率、比熱容量、放射率、粘性率等の物性がまとめられた全13巻のTPRCデータシリーズ<sup>8)</sup>が編纂され、主に基盤的な物質・材料の熱物性データが収録された。日本の熱物性分野では、熱物性ハンドブック<sup>9)</sup>が1990年に、さらに2008年にはその改訂版となる、新編熱物性ハンドブック<sup>10)</sup>が出版された。新編熱物性ハンドブックは、標準やトレーサビリティなどの信頼性を確保する枠組みや世界に多数存在するデータベースについても収録している。こうした取り組みから、日本における熱物性インフラは着実に整備が進んでいると言える。

熱物性データの提供方法は、情報伝達技術の発展に伴いその形態を変えていく。出版当初はデータブック (もしくはハンドブック) として供給された熱物性データも、メインフレームコンピューター (以下メインフレーム) やパーソナルコンピューター (以下PC) の開発・発展・普及により、データベースとして熱物性データを供給することが可能となった。データの配布形態も、CD-ROMやインターネットなど、多種多様である。例を挙げると、先のCINDASグループはTPRCデータシリーズをTPMD<sup>11)</sup>というCD-ROM版のデータベースにまとめ、スタンドアロン環境のPCで利用できる形で販売している。一方、材料工学分野の教育から産業に至るまで幅広く利用されているGranta Design社のGranta-Material intelligence<sup>12)</sup>は、各PCからインターネットを介して、メインフレームに取

録されたデータベースにアクセスする形態である。また、Granta Design社はASM (アメリカ金属学会) と提携し、ASMの材料データシートをデータベースコンテンツとしてデジタル化している点に特徴がある。

日本における熱物性データベース開発は、本調査研究で調べた限りでは、1980年代に入ってからである。1980年、科学技術情報センター (JICST, 後の科学技術振興事業団: JST) は熱物性データの収集を開始し、データベース化した<sup>13)</sup>。その際のデータ収集・評価に関しては、(財) 生産開発科学研究所の大杉治郎氏、(社) 化学工学会の平田光穂氏が中心的役割を果たされた。JICSTによって構築されたデータベースは1988年にメインフレームと公衆電話回線を利用したオンラインファクトデータベースシステム (JOIS-F) として公開された。その後、情報技術の進歩に伴い、JOIS-Fは1997年にインターネットを介してデータベースを公開するFACTrioとして発展を遂げる。FACTrioは、熱物性 (愛称: Kelvin)、結晶構造 (愛称: Ångström)、質量スペクトル (愛称: Dalton) の3つのデータベースから構成されていた。しかし、2008年現在、FACTrioは公開を終了しており、Kelvinデータベースの一部コンテンツは、産業技術総合研究所 分散型熱物性データベース<sup>14)</sup>に移管されている。また、日本発の個々のデータベースの詳細は、日本熱物性学会学会誌「熱物性」14巻2, 3号にある日本における熱物性・熱力学データベース開発特集に譲る<sup>15), 16)</sup>。

産総研計量標準総合センターの前身である通商産業省工業技術院計量研究所においては1980年代に新井らが熱物性データベースの開発に着手した<sup>17), 18)</sup>。1998年には日本熱物性学会 (福迫尚一郎会長: 当時) が、「知的基盤としての熱物性のあり方」<sup>19)</sup>に関する提言を行い、その中で知的基盤として熱物性データベースを構築していくことが明記された。また、1999年には知的基盤整備特別委員会から「知的基盤整備重点分野における2010年の目標」として、「物質材料データベースの規模でアメリカ並みの100万件程度を目指す」という目標が掲げられた。産総研ではこうした提言・目標を受け、従来の集中型データベースと異なり、「個々の研究機関が熱物性データの入力・更新に継続して責任を持ち続け、それらの独立し分散した熱物性データベースを統合した形でネットワークからアクセスできるデータベース」という概念を提唱し、分散型熱物性データベースの開発を行ってきた<sup>20)-23)</sup>。現在、分散型熱物性データベースはインターネットに一般公開中である<sup>14)</sup>。図1に分散型熱物性データベース閲覧ソフトウェア、InetDBGVのスクリーンショットを示す。また、分散型熱物性データベースは外部機関にもライセンス提

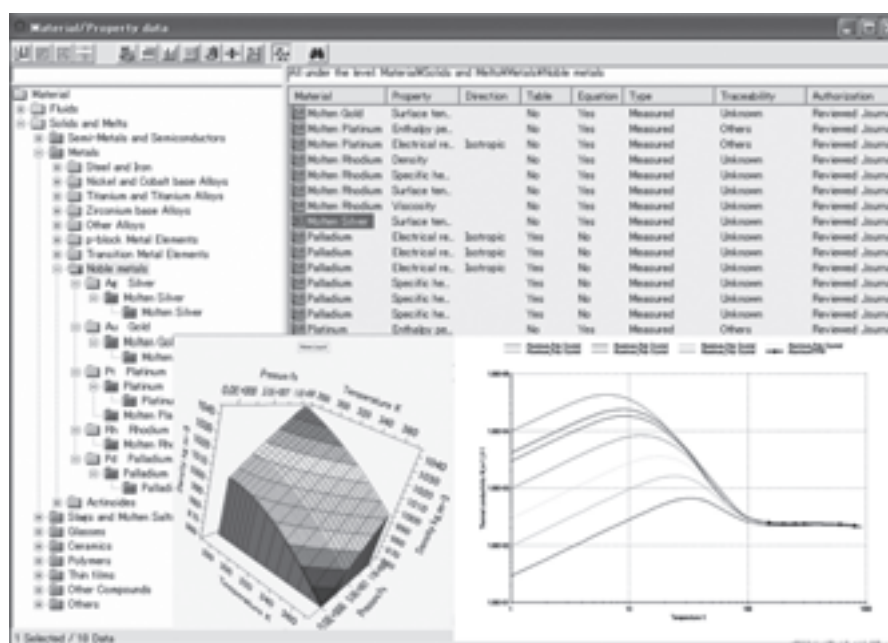


図1 分散型熱物性データベース閲覧ソフトInetDBGVスクリーンショット

供されており、これまでに日本熱物性学会<sup>24)</sup>による利用実績がある。

## 2.2 データベースのニーズ

製品設計・開発段階において、数値シミュレーションを用いた最適化手法が広く導入されるようになり、材料データや物性データに対するニーズは日増しに大きくなってきた。熱関連の設計シミュレーションは、電子デバイスの熱設計<sup>25)</sup>から原子力発電における安全性評価解析<sup>26)</sup>に至るまで、幅広い分野で利用されている。計測分野では、ハンドメイド計測器の性能評価や物質の詳細が不明な際の計測結果のチェックなどに物性データのニーズが存在する。また、熱力学データや状態図、状態方程式は、蒸留プロセスや石油精製プロセスの設計に利用され、こうしたデータを収録したデータベース<sup>27)-29)</sup>ないしプログラム集<sup>30)-33)</sup>に対するニーズは大きい。データベースを教育や物性研究に利用する動きもある。実例を挙げると、材料工学分野では、先のGranta Design社は、英国Cambridge大のM.S.Ashby教授の名著：Materials Selection in Mechanical Designの内容と材料選択手法をプログラム化し、データベースと連携させることで、実在する材料データを用いた実践指向の教育ツール<sup>34)</sup>を提供している。固体熱物性における教育利用を考えると、自由電子が存在する金属材料におけるビーデマン・フランツの法則(熱伝導率と電気伝導度の相関)や、デバイの比熱公式などがどの材料に適用でき、どれほど理論とかい離があるか

といった疑問に容易に対応できるのがデータベースである。また、近年の材料研究・材料開発では、大量データから材料と物性の相関を把握することにより、所望の物性を有する材料(組成)を予測する取り組みがなされている。こうした手法では大量のデータを統計的・体系的に処理した上で初めて物性予測が可能となる。

今日のデータベースは大量のデータが収録された単なる倉庫ではなく、新しい材料の新しい物性を見出したり、新しい相関式を見出したりする情報基盤として利用されようとしている。しかし、こうした利用が可能となるには、信頼性の高いデータが網羅的に収録されていることが前提である。

次節以降、熱物性におけるデータ信頼性とそれを収録・表現可能なデータベースについて考える。

## 2.3 Inherentな物性と熱物性データセット

本来、熱物性は物質とその組成・構造・状態が決まれば計測手法によらないInherentな物性である。熱物性データは単独ではなく、物質を同定する情報とセットになって、初めて意味のあるデータとなる。ここで小野にならない、物質が同一であることを確認する方法、あるいは差があれば、その差を定量的に表現することを「材料キャラクター化」と定義する。さらに、熱物性データと材料キャラクターの両方を含めたひとまとまりのものを、熱物性データセットと定義し、熱物性データに計測の不確かさ、適切な材料キャラクター化、

トレーサビリティが付加された熱物性データセットを「高水準熱物性データセット」と定義する。熱物性データインフラの充実には、熱物性データセットを迅速かつ正確にユーザーに届けるデータベースを開発することが重要である。

現在の分散型熱物性データベースでは、均質な材料（例えばバルク単結晶材料）においては、十分な記述が可能である。しかし、多結晶材料における結晶粒径、結晶の種類などの実際に熱物性に影響を与える材料キャラクター情報の収録が不十分である。さらに、材料キャラクターの同定が難しい機能性材料への対応が課題として挙げられる。

今回、材料キャラクター収録の第一段階として、純物質単体の単結晶、多結晶に関する材料キャラクターゼーションに必要な情報を検討する。

## 2.4 熱物性データセットの収録

熱の伝わりやすさを表す熱伝導率を例に話を進める。音響フォノンのみですべての熱が輸送されると仮定した場合、熱伝導率 $\lambda$ は

$$\lambda = \frac{1}{3} cvl \quad (1)$$

と近似的に表現される。平均自由行程 $l$ はフォノン散乱に影響を与える因子である結晶粒サイズ、欠陥、不純物の濃度に依存し、音速 $v$ は結晶構造に依存する。結晶構造の変化に伴う相転移が示差走査熱量計により観測できることから理解されるように、比熱容量 $c$ は結晶構造に依存する。このように、熱物性に影響を与える材料パラメータは多数存在する。一般に、材料の構造はスケールによってその様相が異なる。一例を挙げると、多結晶材料における材料構造は、面心立方格子 (F.C.C.) や体心立方格子 (B.C.C.) といった結晶構造 (基本構造) をベースにし、結晶構造がまとまった結晶粒 (組織)、結晶粒が多数積み

重って作られるバルク材料というマイクロ～メソ～マクロ構造となる。ダイヤモンドやシリコンに代表される単結晶材料では、バルク材自身が一つの結晶粒であり、メソ構造である結晶粒界などの記述は必要としない。材料キャラクターは、マイクロ構造では結晶構造、32点群、格子間隔ないし、原子動径分布関数の情報となり、メソ構造では、結晶粒の形状・サイズ、分散の状態に関する情報 (代表値) となる。形状が粒であれば平均粒径の1次元パラメータ、カーボンナノチューブのような筒状であれば、代表値は直径とチューブ長さの2次元パラメータもしくは、内径外径と長さの3次元パラメータとなり、収録時には次元と形状に注意を要する。また、ダイヤモンドの熱伝導率が $^{12}\text{C}$ と $^{13}\text{C}$ の同位体組成に依存することは良く知られており<sup>35)</sup>、同位体組成比も重要な材料キャラクターである。先に挙げた、欠陥、不純物の濃度も材料キャラクターの一つである。また、液体 (融体を含む) では液晶など特殊な場合を除き、温度、圧力などの状態変数が定まれば、液体状態における分子間の構造・配位 (動径分布関数により記述される) は温度・圧力などにより一意的に定まり、化学組成や濃度に関する情報を記述することが主となる。気体には固体の結晶構造や液体の動径分布関数に相当するキャラクターは存在しない。

## 2.5 データベースにおけるデータ評価

データ評価における手順書として、NIST (National Institute of Standard and Technology) のMunroがSCD (Structural Ceramics Database)<sup>36)</sup> 開発で採用した手法をNIST Recommended Practice Guide SP960-11, “Data Evaluation Theory and Practice for Material Properties”<sup>37)</sup> としてまとめたものが有名である。この中で、Munroは物性データに付随する情報 (材料キャラクター、計測の不確かさ) とデータの出典に関する情報等を元にデータ評価を行うことを提案し、7つの評価レベルを定義している。参考までにSP960-11におけるデータ評価レベルを表1に、

表1 Munro によるデータ評価レベル

呼称	内容
<b>Certified</b>	標準データ、物質の作成バッチが特定できるデータ
<b>Validated</b>	相関式や物理モデルにより値が検証されたデータ
<b>Qualified</b>	基本的な登録基準を満たしたデータ
<b>Commercial</b>	特定の商品の製造元のデータ
<b>Typical</b>	類似材料を対象とした調査から生まれたデータ
<b>Research</b>	先駆的な研究から生まれた十分に検証が必要なデータ
<b>Unevaluated</b>	その他のデータ



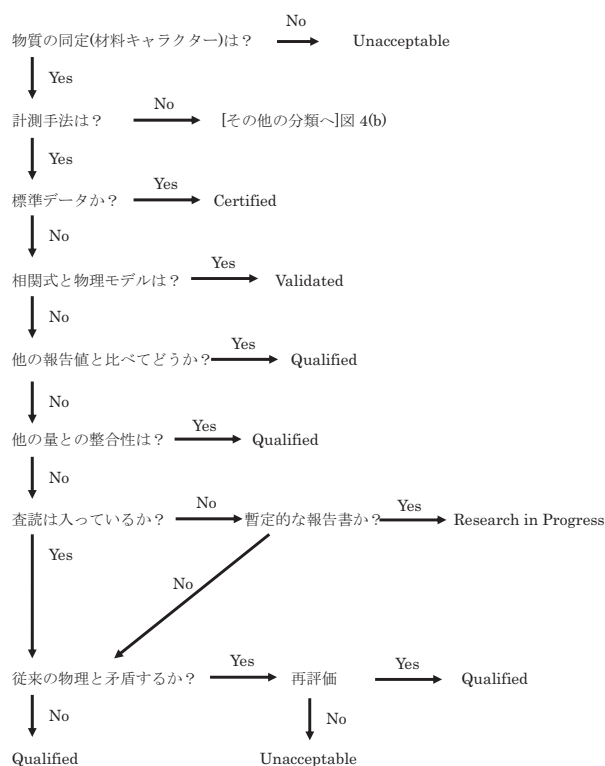


図2(a) Munroによるデータ評価レベル決定手順 (Certified, Validated, Qualified)

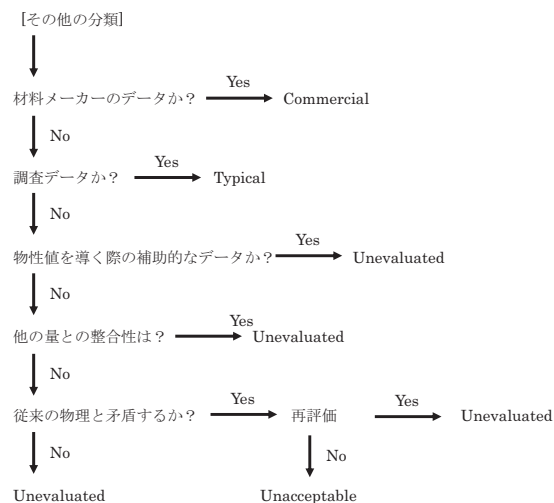


図2(b) Munroによるデータ評価レベル決定手順 (その他の分類)

データ評価レベル決定手順を図2(a), (b)に示す. SCDでは, 詳細なデータ評価レベルとその決定手順が明確にされ, データの信頼性確保に配慮していることが伺える. ここで, Munroらが行った,  $\alpha$ -SiCの熱伝導率や熱拡散率のデータ評価<sup>38)</sup>を例に挙げる.

$$\lambda = \alpha \rho c_p \tag{2}$$

という関係式を利用してデータ評価を行う. ここで,  $\alpha$ : 熱拡散率,  $\rho$ : 密度,  $c_p$ : 定圧比熱容量である. それぞれ独立に計測された熱拡散率と熱伝導率について, 式(2)を通じてどちらか一方の量に変換し, 不確かさの範囲で整合性が取れていることを確認する. こうして, 整合性の取れたデータのみが熱拡散率 (または熱伝導率) の評価済みデータとしてリリースされている. しかし, SCDでは多数の文献からデータが引用されている一方で, Validatedの評価を付されたデータが非常に少ない. これから前述の相関式や物理モデルとの比較検証を行えるケースは稀であるということが伺え, データベースにおけるデータ信頼性確保の難しさが伺える.

リソース集中型のSCDやTPRCデータシリーズのTPMDと異なり, リソースが分散された分散型熱物性データベースではデータの入力・更新作業は個々の研究機関 (研究協力者) が行うため, 推奨値の元データがリアルタイムにより高精度なデータに更新されることになる. こうした特性を勘案すると, 効率的なデータ評価を行うには, 更新されたデータを自動的に抽出・評価し, 評価済みデータを基に推奨値を自動で再校正するシステム (プログラム) を構築するアプローチも可能となる. こうしたアプローチと類似したシステムはNISTのTRC (Thermodynamic Research Center) が管理するTDE (ThermoDataEngine)<sup>27)</sup>で運用実績がある. TDEのデータ収集・評価は組織的かつ効率的に行われる. データ収集では, 熱力学データが集まるメジャー5誌と連携し, 論文投稿時に熱力学データを同時に投稿させる仕組みである. 投稿されるデータは共通フォーマット (ThermoML)<sup>39)</sup>で記述されており, TDEは共通フォーマットへのデータ変換アプリケーションGDC (Guided Data Capture)<sup>40)</sup>を提供している. データ評価では, 新規データ収録時に整合性評価プログラムが自動的に相関, 体積変化, エネルギー変化等の整合性 “consistency” をチェックし, 整合のとれたデータのみが収録・公開されるシステムが運用されている. 整合が取れないデータに関しては, 人間の目で再評価を行う. こうした自動評価システムであれば, ユーザーはリアルタイムで更新され続ける最新の評価済みデータが利用可能となる. データ収録協力者がネットワークを介して分散して存在している熱物性データベースに関しては, TDE方式を採用することも有力である. TDEは化学プロセスで利用されるような, 流体が主な対象となっており, 固体熱物性に対する適用例は少ないか殆どないと考えられる. そこで, 固体熱物性まで広範囲

にカバーする分散型熱物性データベースでは、固体材料の材料キャラクターに関しても考慮できるような新たなシステムを構築する必要があると言える。

## 2.6 材料物性データベースの今後の動向

データベースの世界的な動向を把握するには、2005年、2007年の世界材料研究所フォーラム<sup>41)</sup>が参考となる。物質材料に関する公的研究機関を主体とした、21カ国32研究所が参加するフォーラムである。このフォーラムではデータベースの共有化が議題として挙げられており、タスクグループ「材料のファクトデータ、物性データに関するグローバルデータベースの構築」(Chair: G.Sims, NPL)も設置された。また、日本のNIMSデータベースステーション<sup>42)</sup>、イギリスのGranta Design<sup>12)</sup>、米国MatWeb<sup>43)</sup>、ドイツのSpringer Linkと韓国Metals Bank<sup>44)</sup>の間でMOUが結ばれ、1. 統合検索エンジンの開発、2. 材料データベースのビジネスモデルの調査、3. 標準材料データフォーマットの策定に関して協力することとなっている。国内データベースの動向に目を向けると、2006年度から2年間行われたNEDO知的基盤創成・利用促進研究開発事業「材料データベースの連携プラットフォームの構築に関する調査研究」(研究代表者: 東洋大芦野教授)にNIMS: 圧力容器材料データベース<sup>45)</sup>、産総研: 分散型熱物性データベース、高知工科大: 非鉄金属材料データベースと東大(共通データフォーマット)が参加した。プロジェクトでは、1. データベースポータルサイトの構築、2. オントロジーを用いた共通フォーマットの作成、3. XMLファイルを利用したデータ交換に関する調査研究が行われ、共通フォーマットを介したデータ交換が現実的に可能であることを示すことができた。同プロジェクトの詳細は岡らによる報告<sup>46)</sup>に譲る。

材料や物性に限らず、大きな枠組みでデータならびにデータベースを取り扱う国際的な機関としてCommittee on Data for Science and Technology(CODATA)が存在する。CODATAは科学と技術の全分野で重要なデータの質、信頼性、利用可能性を改善するための学際的学術協議会であり、材料データ交換のための記述形式については国際タスクグループ「Exchangeable Material Data Representation」を設置している。このタスクグループは東洋大学芦野教授が議長となり、国際的に合意のとれた材料データ共通フォーマットの標準化を目標としている。前述のNEDOプロジェクトで作成された共通フォーマットは、この国際タスクグループの標準化作業に反映される予定である。

このように世界データベースの動向を調査してみると、

データベース間の連携、データ交換とデータフォーマット共通化がこれからのキータームであると言える。

## 2.7 熱物性データベースのまとめ

流体に関するデータベース開発においてはNISTのデータベースが規模・組織などで抜きんできている。また、世界的な潮流として、データベース間の連携等が挙げられる。しかし、既存の物性データベースがすべての材料(ニーズ)をカバーできているわけではない。機能性材料や高温融体については、非常に多くのニーズがあるにも関わらず、データの整備が進まない現状がある。こうした材料は材料キャラクターの記述が従来のバルク材と異なり複雑化しており、既存のデータベースでは対応できないことが原因にある。この点、固体・融体の熱物性値収録を念頭に置いた分散型熱物性データベースは、そうした記述に対応できる構造となっており、今後活躍できる余地は十分にあると言える。

## 3. 標準データ

現在、計量標準関連の標準データは国内外様々な機関から公表されている。標準データは対象によって、2種類に分類される。1つ目は「普遍的なものを対象とした標準データ」である。これには、CODATAのFundamental Physical Constantsタスクグループから推奨値が出されているアボガドロ数、プランク定数といった基礎物理定数<sup>47)</sup>や温度定点<sup>48)</sup>などが該当する。また、材料キャラクターと物性の関係が理論的に記述でき、その理論に立脚した物性推算標準式が開発されれば、これも該当すると思われる。IAPWSから出される国際蒸気表<sup>49)</sup>は各種状態方程式(理論)に立脚して作成されることから、標準式構築の取り組みに近い。2つ目は「標準物質(ハードウェア情報)の代替としての標準データ(ソフトウェア情報)」である。2つ目の標準データに該当するものとして、Thermophysical Properties of Solidsタスクグループからの単結晶シリコン、アルミニウムなどの固体熱物性<sup>50), 51)</sup>、CIPMから報告された標準海水と同位体組成が等しい純水の密度<sup>52)</sup>、IUPACからの水の熱伝導率<sup>53)</sup>、水、トルエン、n-ヘプタンの熱伝導率<sup>54)</sup>、トルエンの粘性係数<sup>55)</sup>、溶融アルミニウムや溶融鉄の密度と粘性係数<sup>56)</sup>、アルコールの密度表<sup>57)</sup>などが挙げられる。さらに小野<sup>3)</sup>はJIS規格などによって材料の製造方法が定められ、材料キャラクターがある範囲に収まる場合に「ある材料規格に対しての標準値に、規格内の非一様性が不確かさの要因として付加されたデータ」を標準データとして活用することを

提案している。こうした標準データの精度は、材料の個体差が重畳されるため、標準物質に及ばないことが一般的である（不確かさは大きくなる）。

標準データは様々な用途で使用されており、一例として計測装置の性能評価、校正が挙げられる。Okajiら<sup>58)</sup>は安定性、均質性、物性の普遍性を実現しうる高純度の単結晶シリコンを対象に、0～50℃の間での線膨張率データをCODATAの推奨値<sup>50)</sup>と比較し、計測データが高い精度でCODATA推奨値と一致することを確認している。このように、国際機関から発表された標準データや推奨値は、国際的に自己の計測能力を証明するための指標としての役割がある。（1985年にCODATAから報告された単結晶シリコンの線膨張率データ推奨値は、Okajiらの高精度データを含めて再評価され、1997年にアップデートされた推奨値が報告された。）国際的な合意の下に各国における蒸気タービンの設計・効率計算に使用される国際蒸気表も標準データとして重要である。

前述の2つの標準データに共通する「不確かさ評価と計量標準へのトレーサビリティ」が及ばない分野における標準データとして「数値シミュレーションのための標準データ」が挙げられる。熱対策を始めとする各種シミュレーションの実効性・定量性向上への寄与を目的として使用され、実測範囲外の外挿物性データの評価などが行われると考えられる。このような分野にも、将来は不確かさ評価を行い計量標準へのトレーサビリティを確保されたデータが使用されることが期待される。

本章では、標準データに対する理解を深めることを目的として、水の密度<sup>52)</sup>と水の熱伝導率<sup>53)</sup>に関する標準データ開発のプロセスを紹介する。

### 3.1 純水の密度に関するCIPM推奨値

ある材料の密度を計測する際に、水は密度標準として広く利用されている。標準の開発は古くから行われており、最も古いものでBIPMが19世紀後半に行ったものがある。その後、同位体組成が不確かさに与える影響が明らかになると、標準平均海水（Standard Mean Ocean Water: SMOW）という概念が導入され、SMOWと同じ同位体組成を持つ、圧力101 325Pa下での純水に関して、旧計量研究所NRLM（現NMIJ）とオーストラリアの連邦科学産業研究機構CSIROによる密度の絶対計測が行われた。しかし、両機関から公表された値には不確かさの範囲を超えた差が存在したため、SMOWにおける新しい密度表を作成する為にCCMにおいて水の密度に関するタスクグループが組織された。タスクグループではNRLMとCSIROから公表された4種類のデータ<sup>59)-62)</sup>を基に統計的な解析

とデータ評価を行い、0～40℃における標準式と密度表を作成した。その結果はCIPMから国際密度表として勧告された。本調査研究ではタスクグループが行った密度表作成に関して報告する。

#### 3.1.1 データフィッティング・式データ評価

材料キヤラクターが十分に同定され、水の密度は定圧環境下では温度のみに依存し、約4℃で最大になることと、相対密度と密度のデータから統計解析を行う必要があることから、Tanakaらは密度、相対密度のデータ評価には高次の多項式ではなく、式3、4を示すThiesenの式を採用した。

$$\rho(T, \{a\}) = a_5 \left[ 1 - \frac{(T + a_1)^2 (T + a_2)}{a_3 (T + a_4)} \right] \quad (3)$$

$$r(T, \{a\}) = \left[ 1 - \frac{(T + a_1)^2 (T + a_2)}{a_3 (T + a_4)} \right] \quad (4)$$

ここで、 $\rho$ ：密度、 $r$ ：相対密度、 $T$ ：温度、 $a$ ：フィッティングパラメーターである。最小二乗法により、これらのパラメーターと不確かさを決定するために、下式が導入された。下式の導出は参考文献<sup>52)</sup>のAppendixに譲る。

$$\chi_G^2(\{a\}) = \sum_i \left\{ \sum_j \frac{F_{ij}^2}{\varphi_{ij}^2} - \frac{1}{1 + \sum_j \left( \frac{\psi_{ij}}{\varphi_{ij}} \right)^2} \left\{ \sum_j \left( \frac{\psi_{ij} F_{ij}}{\varphi_{ij}^2} \right)^2 \right\} \right\} \quad (5)$$

ここで $i, j$ はそれぞれ引用論文先とその中でのデータ番号となる。 $F_{ij} = y_{ij} - f(x_{ij}, \{a\})$ であり、 $f$ は密度（相対密度）、 $x, y$ は、該当データでの温度、密度（相対密度）を、それぞれ表す。 $\varphi$ と $\psi$ は、 $x$ と $y$ の不確かさである $\xi$ と $\eta$ に起因する相関のない不確かさと相関のある不確かさを示す。それぞれ、下式のように表わされる。

$$\psi_{ij} = \zeta_i F_{zij}^2 \quad (6)$$

$$\varphi_{ij} = F_{xij}^2 \xi_{xij}^2 + F_{yij}^2 \eta_{ij}^2 \quad (7)$$

ここで、下付きの $x, y, z$ はその変数での微分を意味する。変数 $z$ はすべてのデータ点において、 $x$ や $y$ を推定するために使用される変数であり、 $z$ に関する不確かさ $\zeta$ はすべてのデータ点において共通である。例えば、 $z$ は浮力計測における質量天秤の校正であり、 $\zeta$ はその不確かさとなる。質量天秤の校正の不確かさは温度変数などに依存せず、一定の大きさに全データ点に効いてくる。そうした効果を表現する変数として $z$ が割り当てられている。

こうした下準備を経て、算出されたパラメータ  $a_1 \sim a_5$  は以下ようになる。

$$a_1/^\circ\text{C} = -3.983\,035 \pm 0.000\,67$$

$$a_2/^\circ\text{C} = -301.797$$

$$a_3/^\circ\text{C}^2 = 522\,528.9$$

$$a_4/^\circ\text{C} = 69.348\,81$$

$$a_5/(\text{kg m}^{-3}) = 999.974\,950 \pm 0.000\,84$$

式の形から、 $a_5$ が約4°Cにおける標準海水と同じ同位体組成を持つ純水の気圧下での密度、 $-a_1$ が約4°Cとされた水の密度が最大となる温度を示す。また、密度の不確かさ、相対密度の不確かさはそれぞれ、

$$\langle \Delta \rho(T)^2 \rangle^{1/2} / (10^{-3} \text{ kg m}^{-3}) = 0.8394 - 0.001\,28 \times T + 0.000\,110 \times T^2 - 0.000\,006\,09 \times T^3 + 0.000\,000\,116 \times T^4$$

$$\langle \Delta r(T)^2 \rangle^{1/2} / 10^{-6} = 0.0715 - 0.022\,050 \times T + 0.002\,857\,48 \times T^2 - 0.000\,117\,5515 \times T^3 + 0.000\,001\,568\,52 \times T^4$$

と算出された。Tanakaらはこの他にも同位体組成比によるパラメータ  $a_5$ の補正や、密度の溶存酸素量依存性や圧力依存性についても、その補正方法を記している。

### 3.2 水の熱伝導率に関する標準データ

水の熱伝導率に関する標準データはIUPACからの勧告<sup>53)</sup>やIAPWSからリリースされたもの<sup>63)</sup>が存在する。IAPWSの標準データではIUPACのものより広範な温度・圧力範囲をカバーし、電力業界で標準的に使用されている特徴がある<sup>64)</sup>。本調査研究では、Ramires, Castroら<sup>53)</sup>が中心となって開発し、IUPACから勧告された水の熱伝導率標準データについて調査を行った。

#### 3.2.1 データ収集・選別

標準データ開発には不確かさの評価された多数の実測データが必要であり、Ramiresらは、計測した温度範囲、精度、計測手法、データ点数などを中心に評価を行い、データ選定を行った。また、彼らが着目している情報はMunroがデータ評価レベルを決定する際に利用する情報とほぼ一致する。ここで、Ramiresらは論文で不確かさに該当する部分をaccuracyとして表現しているため、本節でも「不確かさ」という表現ではなく、「精度」を用いる。

Ramiresらは次の8のチェック項目を設けて、収集したデータをPrimaryデータ（高精度の装置を利用し、データに関しては詳細な記述が付随）とSecondaryデータ（Primaryデータに比べて精度的が劣るデータ）に分類した。

- (1) 計測は主要な実験装置で行われなければならない。（評価式やすべての補正についての詳細な記述が必要である。）
- (2) 熱伝導率の主要な変数に対する感度が計測の誤差を増大させないような評価式の形とする。
- (3) 全ての変数は高い精度で計測されるべきである。
- (4) 文献中に浄化装置や純度を保証することに関する記述を含むべきである。
- (5) 標準データの元データはカーブフィットされた式データでなく、テーブルデータを対象とする。
- (6) 熱伝導率標準物質が存在しないことは、絶対測定の結果であり、相対的な計測結果でないと考えられる。
- (7) 文献値において、精度の定量的な見積もりは計測手法の精度や実験装置の誤差を考慮した上で与えられたものでなければならない。
- (8) 標準データの精度を良くするために、Primaryデータの測定精度に制限を設ける。これらの制限は現行のデータを厳しく評価した上で決定される。

Ramiresら多数の文献調査を行っているが、表2に示す4件（5文献<sup>65)-69)</sup>をPrimaryデータとして採用した。

#### 3.2.2 データフィッティング

気圧下の水の熱伝導率の温度依存性データは変曲点の無い緩やかな放物線で近似されるので、Primaryデータに対するカーブフィッティングは2次の多項式と最小二乗法で行われ、評価式は式(8)で表わされる。

$$\lambda^* = -1.484\,45 + 4.122\,92T^* - 1.638\,66T^{*2} \quad (8)$$

$$274\text{K} < T < 370\text{K}$$

ここで、各項係数と左辺の熱伝導率 ( $\lambda^*$ ) は温度298.15K、圧力0.1MPaでの熱伝導率 ( $\lambda = 0.6065 \pm 0.0036\text{W}/(\text{m K})$ ) によって、変数の温度 ( $T^*$ ) は298.15Kによって規格化されている。評価式と表2で示すPrimaryデータに対して、95%の信頼の水準で精度は0.7%であり、

表2 水の熱伝導率標準データに関するプライマリデータ

文献	計測手法	温度範囲	データ点数	精度
Y.Nagasaka et al.65)	非定常細線加熱法	274-354	5	±0.5%
M.J.Assael 66)	非定常細線加熱法	300-355	12	±0.5%
W.A.Wakehaml 67),68)	非定常細線加熱法	300-345	4	±0.5%
M.L.V.Ramires 69)	非定常細線加熱法	298-365	38	±0.5%



Primary データと良い一致を示すと報告された。

Ramires らは開発した標準データを 1986 年に Castro らが開発した水の熱伝導率標準データ<sup>54)</sup>と比較検証した結果、特に 360K ~ 沸点までの領域で従来の手法と 0.5 % ~ 0.9 % 程度の偏差が生じるとされた。これは Ramires らが用いた Primary データの精度がすべて 0.5 % であり、以前の標準データの Primary データよりも、精度が小さいものを採用していることが原因だとされた。また、このことから Ramires らは式 (8) を水の熱伝導率標準データとして使用することを推奨した。

### 3.3 標準データ開発のまとめ

高精度熱物性データ、不確かさ (バジェットシート)、材料キャラクター、トレーサビリティの 4 点セットである高水準熱物性データセットに加えて、計測手法 (装置の記述) の詳細情報を伴ったデータセットが標準データの元データとなっている。論文著者の不確かさの申告値が検証できる程度の情報が、信頼性を確保するために必要であると言える。評価式導出の際には、選定した元データに対し、統計解析学に基づいたデータ評価が行われる。その際、採用する関数形は、経験的、理論的な背景を基に決定される。

## 4. 高温融体熱物性

高温融体は流体の一種であり、物性論も液体のものが適用される。Iida ら<sup>70), 71)</sup>によれば、液体に関する物性理論は固体や気体に遅れて 1930 年頃から本格的に議論が始まったとされる。液体の物性論は統計力学を利用して展開され、レナードジョーンズ等の 2 体ポテンシャルを用いる分布関数理論と、液体物性の特徴を捉えた物理モデルを採用して理論を展開する模型理論に分類される。また、分子動力学法と多体ポテンシャルを用いた手法で、液体物性を研究する試みもある。アルゴンなどの単純液体であれば、液体の物性論が確立され、物性推算式が構築できるほどであるが、熔融しても分子が構造を持つような複雑液体においては、十分な精度で液体の物性を予測することを目指しての研究が進められている。

一方、産業的な視点に立脚すると、高温融体は素材製造や成型加工といった代表的な熔融プロセスで利用され、そこで利用される技術は、世界に広く普及している。こうした分野で国際競争力を維持するためには、さらなる製品開発の高効率化、製品の高精度化、製品製造過程でのエネルギー効率の改善が課題となる。これまで職人の経験と勘を頼りに製品の高度化が行われてきた熔融プロ

セスにおいても、近年は高精度・高効率プロセスの開発へ向けて熱設計シミュレーションが活用されるようになってきている。さらに、複雑液体に関する物性論が確立されれば、熔融プロセスの熱設計シミュレーションに利用される物性データの不足を補うことが可能であると考えられ、産業界に大きなインパクトを与えることは間違いない。そのためには十分な精度を有した高温融体熱物性計測技術と、そこから得られた実験データが必要であると考えられる。次節以降、代表的な熔融プロセスとシミュレーションを調査するとともに、物性データと高温融体熱物性計測技術についての調査を報告する。

## 4.1 熔融プロセス

### 4.1.1 単結晶シリコン製造

シリコンインゴットは、主に CZ (チョクラルスキー) 法と FZ (フローティングゾーン) 法によって作成され、ウェハー一枚に作成されるデバイスの数を増加させて生産効率を向上させるために大口径化が進んでいる。単結晶シリコンの引き上げでは、坩堝内の原料に生じた温度分布によって、密度や表面張力係数が変化し、浮力や表面張力の形で物質に駆動力が働くことがわかっている。インゴットの品質を決定づけるものは不純物やドーパントの混入割合であり、坩堝内の各種対流 (自然対流、マランゴニ対流等) による物質輸送をコントロールすることで、品質をコントロールする。従来、単結晶引き上げの最適条件は経験的に求められてきたが、近年は坩堝内の熱流動シミュレーション<sup>72), 73)</sup>も行われている。シミュレーションからは、プローブを直接差し込んで観察することができない熔融シリコンの対流や表面形状の様子を明らかにすることができ、こうして得られた知見は坩堝形状や加熱源の改善につながるとされている。

### 4.1.2 鋳造プロセス

圧延材の半製品を作る連続鋳造は、粗鉄を作り出す製錬プロセスと、より高純度の金属を得る。精錬プロセスから成る。連続鋳造のベースとなる技術はフラックスキャストという、鋳片と鋳型間にモールドフラックスを供給する手法である。モールドフラックスに要求される主な機能は、鋳片と鋳型間の潤滑と、鋳片からの均一抜熱である。その他に材料からの非鉄金属不純物を取り除くという役割も持つ。連続鋳造においてモールドフラックスは非常に重要な要素であり、この機能が十分に働かなければ、鋳片の品質低下だけでなく、溶鋼のブレークアウトといった操業トラブルを引き起こす可能性が大きくなる。これまでの研究から連続鋳造の速度とモー

ルドフラックスの粘度の間の最適値には相関があることがわかっており、鑄造速度を上げるには低粘度のモールドフラックスが必要だとされている。連続鑄造におけるシミュレーションソフトウェアの例として、ProCAST<sup>74)</sup>が挙げられる。ProCASTでは鑄造後の材料形状、材料内の気孔成長予測、材料内結晶成長予測、凝固時の熱応力・変形解析などが行える。また、鑄型に溶融物を流し込む通常の鑄造プロセスでは、プロセスの高効率化・高精度化のために、シミュレーション（代表的なソフトウェア：Conifer Cast<sup>75)</sup>、JCAST<sup>76)</sup>）を利用した熱設計・プロセス設計が既に行われている。こうしたシミュレーションソフトウェアでは、鑄型に溶融物を流し込む際の、流しこみ位置や温度・押し込み速度を入力パラメーターとして解析を行い、凝固後のネスト（巣）や充填具合をチェックすることができる。鑄造物はタービンブレードやパソコン筐体など形状が複雑なものが多いため、上記の3つのソフトウェアでは、CAEによる鑄型の設計と熱設計シミュレーションソフトウェアの連携が行えるようになっている。

#### 4.1.3 溶接プロセス

材料と材料を接合する溶接技術はものづくりの基本である。溶接は対象によって、アーク溶接、アルゴン溶接、レーザー溶接など多数の手法が提案され、一般に技術者の熟練を必要とする技術である。一方で、自動車産業のライン生産現場におけるロボット溶接のように、自動化の技術が開発されている。溶接の難しさは、加熱源熱流束、照射時間、照射角度、照射スポット移動速度、鋼材の抑え方、鋼材の重ね方・継ぎ方、鋼材の種類など入力パラメーターが非常に多い点にあり、溶接技術者はそれらの最適解を経験から導き出す。一方で、技術者の豊富な経験値に頼らないことを前提に溶接の効率化や高度化を考えた場合、熱設計・溶接ひずみシミュレーションによる最適パラメーター決定が一つの解である。それに至るには、複雑形状を対象とした相変化を伴う熱-構造連成解析という、多くの物理モデルを含んだ高度なシミュレーションを行う必要がある。現状では平板の重ね溶接のようなシンプルな問題であれば、解析と実験で概ね良い一致を見せている。熱設計・溶接ひずみ予測用のソフトウェアの例を挙げると、溶接熱履歴シミュレーション<sup>77)</sup>、ASU/WELD<sup>78)</sup>、PAM-ASSEMBLY<sup>79)</sup>等がある。また、NEDO「知的基盤創成・利用推進研究開発事業」の「溶接設計支援システム用データベース構築の調査研究及び研究開発等」では、さらなる高効率化・高信頼性を目指して、計測者が独自に不確かさを考慮し、物性計測を行うと共

に、産業技術総合研究所の分散型熱物性データベース<sup>14)</sup>と、同プロジェクトで開発した固有変形データベースを連携させた溶接設計支援システムが開発されている。

#### 4.1.4 光加熱相変化記録型ディスク

光加熱相変化記録型ディスクは膜厚数10nmの薄膜を積み上げた多層膜構造となっている。多層膜中のカルコゲン化合物からなる記録層にアモルファス相、結晶相を作り出し、相の反射率の違いでデジタル信号を作り出す。相の作り分けは、記録層を融解させた後の凝固時における冷却速度をコントロールすることで行われる。光加熱相変化記録型ディスクの記録密度向上のためには、より小さい加工をより正確に行うことが必要となり、そのためにより精緻な膜設計・光学設計・熱設計が必要とされる。こうしたディスクの熱設計では、微小領域の高速測温が極めて困難なために、薄膜熱物性値を利用した伝熱シミュレーションで温度プロファイルの推定が行われる。前述の3プロセスと比べ、ディスクの熱設計ではそのアプローチの性質上、熱物性値の精度がダイレクトに熱設計の精度、ひいては記録密度の向上につながるものとなる。

#### 4.2 熱設計シミュレーション

先に述べたとおり、溶融プロセスは相変化を伴う熱流動現象である。よって、プロセスの高度化を目的とした伝熱シミュレーションに用いられる支配式は、以下の連続の式、運動方程式、エネルギー保存式となる。例として、単結晶シリコン生成における炉内流動シミュレーション<sup>72)</sup>を取り上げると、その支配式は以下の通りである。

$$\frac{D\rho}{Dt} = 0 \quad (9)$$

$$\frac{D(\rho u_i)}{Dt} = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \mu \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) + F_i \quad (10)$$

$$c_p \frac{D(\rho T)}{Dt} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + S \quad (11)$$

ここで、 $\rho$ ：密度 ( $\text{kg/m}^3$ )、 $P$ ：圧力 (Pa)、 $T$ ：温度 (K)、 $u$ ：速度 (m/s)、 $\mu$ ：粘性係数 (Pa·s)、 $c_p$ ：定圧比熱 (J/kg·K)、 $\lambda$ ：熱伝導率 (W/m·K) を示す。式(10)右辺第3項は、表面張力や浮力による力の作用を表現する項であり、そこでは表面張力係数、熱膨張率といった物性が必要とされる。一般に、式(11)右辺第2項は放射による熱輸送やエネルギー入出力を表現するので、その評価には放射率などの物

性が必要となる。伝熱シミュレーションの高精度化を考えた場合、いかに実現象を正確に再現するかということが重要となってくる。そこで、再現性の精度を左右する要因として、

- ①計算スキーム
- ②物理モデル
- ③入力パラメーター

が挙げられる。①は数々の優れた計算スキームが存在しており、乱流計算に代表されるCFD (Computational Fluid Dynamics) 分野と比較すれば、精度的に問題とならないはずである。しかし、市販のシミュレーションソフトウェアでは計算スキームは、ブラックボックスであることが多く、個別ソフトウェアに依存するところが大きいと考えられる。②と③は表裏一体の関係にある。モデルの妥当性を検証するために検証計算を行うが、この検証計算には入力パラメーターとして熱物性値が必要である。しかし、熱物性値自体が数%～数十%の誤差を伴ったものしか存在しないか、値そのものが計測されていない場合も多く、有意な検証計算が行えていないのが現状である。よって、伝熱シミュレーションの高度化には、入力パラメーターである熱物性値の不確かさ低減とデータの信頼性・網羅性の向上と同時に物理モデルの検証が重要である。

### 4.3 高温融体熱物性計測技術

高温融体は反応性に富むことから、雰囲気ガスや坩堝材の選択には注意を要する。実際に、Mukaiら<sup>80)</sup>によるシリコン溶融体の表面張力測定では、酸素分圧に依存してシリコン表面の酸化状態が変化するため、表面張力が大きく変動し、同一の温度においても10%程値がばらつくという報告がある。また、融体(流体)の物性計測では試料に温度分布が生じた場合、密度差が引き起こす自然対流、融体表面の表面張力の差に起因するマランゴニ対流が発生することから、意図しない熱輸送が起こりうる。そうした各種対流が存在する環境では、その影響を正確に評価しなければ、熱伝導率(熱拡散率)を過大評価しかねない。こうした背景から、高温融体の熱物性計測技術の精度向上には、試料状態と対流について適切な対策を施す必要が生じる。

本章では、坩堝を必要とせず、試料を浮遊させて熱物性値を計測する手法(浮遊法)と、坩堝を用いて固体と同様の熱物性計測手法を用いる容器法について報告する。

### 4.4 浮遊法

浮遊法の特徴は、容器を用いない点にあり、不純物の

試料への混入を回避できることにある。物性計測は真空中で行われたり、試料酸化防止の還元ガスを流しながら行われたりする。浮遊法による熱物性計測は、浮遊させるシステム(作用力)の違いにより、ガス浮遊法、超音波浮遊法、電磁浮遊法、静電浮遊法など、4種類以上提案されている。本報では、現在も研究が盛んに行われている電磁浮遊法と静電浮遊法に着目する。

#### 4.4.1 電磁浮遊法

図3に電磁浮遊法概略を示す。らせん状にまいたコイルに、高周波の電流を流すことで交流磁場を発生させ、試料内部に発生する誘導電流と磁場の相互作用で発生するローレンツ力により、試料を浮遊させる。試料の加熱は電磁調理器と同じ原理(電磁加熱)で行われる。1つの交流磁場で浮遊と加熱を行うために、試料の温度コントロールと試料に加わる力の大きさを独立に制御できないという短所がある。一方で、試料周りの磁場は安定しているため、一度浮遊すると空中での位置制御が容易であるという長所を持つ。計測可能な試料は、内部に誘導電流が流れることを前提条件としているため、導電体のみとなる。計測実績のある物性値は密度、定圧比熱、熱伝導率、表面張力、放射率の5種類であり、将来的にはこれらの物性を一つの装置で同時に計測できる可能性がある。一方で高温融体ならではの技術的課題もいくつか存在する。無容器プロセスの高温融体温度は放射温度計で計測されるが、融点以上の放射率データが十分でなく、放射温度計の補正が十分に行えない問題や、高い蒸気圧によって試料が蒸発し、計測時の正確な質量がわからないといった問題が存在する。

近年では、主に日本のグループとドイツのグループが

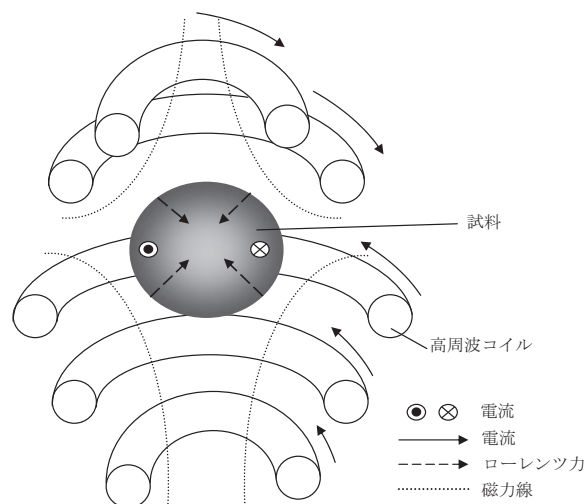


図3 電磁浮遊法概略



電磁浮遊法で熱物性を計測しており、ともに半導体シリコンや耐熱合金、純金属、鉄鋼材料についての計測実績がある。

#### 4.4.1a 電磁浮遊法の密度計測

密度の定義式（密度＝質量÷体積）に基づき、電子天秤による質量計測、カメラ画像からの体積計測を基に密度が算出される。質量を算出する際、浮遊前後の試料質量を電子天秤で計測し、計測中の質量変化の時間履歴から体積計測のための画像データ取得時の質量を推測することもある。電磁浮遊法における密度計測の課題は、試料蒸発と試料形状の精密計測である。Inatomiら<sup>81)</sup>は、 $10^{-2}$  Pa程度の雰囲気中でシリコン融体を1時間浮遊させた場合、50%の質量減少、Arガスの大気圧下でも0.2%質量が減少すると報告した。高精度化のためには、試料蒸発量を少なくする必要がある、そのためには試料浮遊時間を短くすることが必要である。一方、画像データからの体積評価時には、2値化を行う際の閾値の設定など、試料エッジを正しく評価する際に誤差を増大させる要素がある。Inatomiらが行った計測では、密度の計測誤差は3%であると報告されている。

#### 4.4.1b 電磁浮遊法の放射率計測

日本の大学グループのKawamuraら<sup>82)</sup>がシリコン融体の垂直分光放射率に関して計測した実績がある。浮遊しているシリコン融体に対して、下側から分光器で輝度を計測し、上側から2色放射温度計で温度を計測する。分光器で計測している部分の温度は予備実験で構築した上側温度と下側温度の相関式から推算する。また、分光器の校正は黒鉛黒体炉を用いて行われ、放射温度計の校正はシリコンの融点を利用して行われた。Kawamuraらによると、誤差の要因は1. 放射温度計の計測精度、2. 分光器の計測精度、3. 下側温度の推算式精度を上げている。それらを考慮した上で独自に評価された合成標準不確かさは5%程度と報告されている。

浮遊法とも容器法とも異なる手法として、Watanabeらによってコールドクルーシブル炉と分光器を組み合わせた手法で、融体の放射率が計測された実績がある。

Watanabeらは融点における固体・液体金属を対象として、可視域～赤外域での金・銀・銅<sup>83), 84)</sup>、鉄・コバルト・ニッケル<sup>85)</sup>の垂直分光放射率を報告している。

#### 4.4.1c 電磁浮遊法の比熱容量・熱伝導率計測

比熱容量と熱伝導率はレーザー周期加熱カロリメトリー法<sup>86), 87)</sup>と組み合わせて計測される。図4にレーザー一周

期加熱カロリメトリー法の概略と熱収支モデルを示す。測定は融体上部をレーザーで周期加熱した際の、下部（非加熱部）の温度応答を計測する。下側の温度応答 $\Delta T_{AC,l}$ は加熱周期 $\omega$ 、外部緩和時間 $\tau_e$ と内部緩和時間 $\tau_i$ で記述される補正関数 $f$ を用いて式(12)のように表現される。

$$\Delta T_{AC,l} = \frac{\varepsilon_s P_L}{\omega c_p} f \quad (12)$$

$$f = \frac{1}{\sqrt{1 + \{\omega\tau_e(\varepsilon, h)\}^2 + \{\omega\tau_i(\lambda)\}^2}} \quad (13)$$

$$\tau_e = \frac{c_p}{A(4\varepsilon_s\sigma_{SB}T_0^3 + h)}, \quad \tau_i = \frac{c_p}{K_c} V_h(1 - V_h) \quad (14)$$

$$K_c = \frac{4}{3} \pi R_c \gamma \lambda \quad (15)$$

ここで $h$ ：熱伝達係数、 $V_h$ ：加熱部分体積率、 $A$ ：液滴表面積、 $\gamma$ ：形状ファクター、 $R_c$ ：代表長さ、 $\varepsilon_s$ ：垂直分光放射率、 $P_L$ ：レーザー加熱振幅である。外部および内部緩和時間は加熱周期と温度応答の位相差から決定することができ、比熱容量は補正関数が最大値をとる周波数の温度振幅より求める。このとき、外部への伝達による熱輸送量が内部での伝導による熱輸送量よりも十分小さいという条件を課している。比熱容量計測の誤差要因は、1. 放射温度計の計測精度、2. 使用する放射率の値、3. 融体試料の質量計測精度、4. 蒸発による試料質量変化が

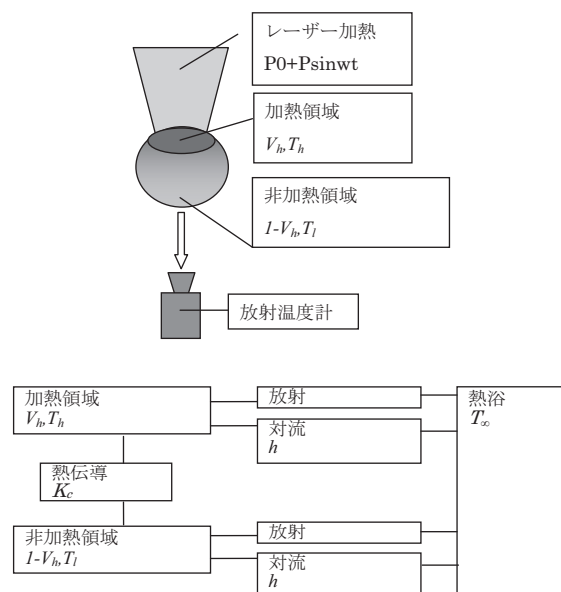


図4 レーザー周期加熱カロリメトリー法概略(上)と熱収支(下)



挙げられ、計測者が独自に評価した拡張不確かさ ( $k=2$ ) は4%～15%程度と報告された。一方、熱伝導率は内部熱輸送にかかわる熱コンダクタンスが式(15)と表現できることを利用して求められる<sup>87)</sup>。最近では、試料を中心軸で対象な球形と仮定し、熱伝導率を入力パラメータとした2次元数値解析を行い、その解析結果と実験結果が一致させることで、熱伝導率を決定する方法<sup>87), 88)</sup>も利用される。当初、熱伝導率計測においては、比熱容量の誤差(とその要因)に試料内部の対流熱伝達による熱輸送が加わるために、さらに誤差が大きくなり、10～20%程度であると報告された。しかし、その後の2色放射温度計から単色放射温度計への変更、適切な温度計測範囲や測定波長の選択を行うことによって、拡張不確かさは、比熱容量、熱伝導率でそれぞれ5%、2%へと改善されたという報告がある。<sup>89)</sup>

#### 4.4.1d 電磁浮遊法の表面張力計測

液滴振動法<sup>90)</sup>と組み合わせることで表面張力を求めることができる。この手法は重力の働かない理想的な条件下では、表面張力 $\sigma_{ST}$ はRayleigh周波数 $\nu_R$ 、液滴質量 $m$ との間に以下の関係が成り立つことに基づく。

$$\sigma_{ST} = \frac{3}{8} \pi \nu_R^2 m \quad (16)$$

重力環境下では、液滴に複雑な振動モードと液滴の回転運動が混在することがわかっており、(16)式中のRayleigh周波数は次式のCummings and Blackburnの補正式を用いて表わされる。

$$\nu_R^2 = \frac{1}{5} \sum_{m=-2}^2 \nu_{2,m}^2 - \nu_t^2 \left\{ 1.905 + 1.2 \left( \frac{z_0}{R} \right)^2 \right\} \quad (17)$$

$$z_0 = \frac{g}{8\pi^2 \nu_t^2} \quad (18)$$

ここで $\nu_m$ : 表面振動周波数,  $\nu_t$ : 並進運動周波数である。式(17)中の振動周波数は浮遊液滴を高速度ビデオカメラで撮影し、画像を解析することで求められる。液滴半径は事前に計測した密度と質量より求められる。誤差要因としては1. 放射温度計の計測精度, 2. 質量計測精度, 3. 振動周波数計測精度, 4. 密度計測精度が挙げられるが、最終的な不確かさについてはこれまで報告されていない。

#### 4.4.2 静電浮遊法

図5に静電浮遊炉装置概略を示す。電磁浮遊法がローレンツ力によって試料を浮遊させたのに対して、この手

法は試料に紫外線を照射して光電効果により帯電させ、電場をかけてクーロン力によって浮遊させる。帯電可能な試料であれば、物質は問わないことになる。しかし、十分に帯電しない物質、帯電したとしても試料自体が重い物質は、容易に浮遊させることができない。試料の位置制御は安定点の存在する電磁浮遊法よりも困難が伴う。カメラ画像より位置を割り出し、高速フィードバック回路を用いて、水平面内の電極電位をコントロールすることで試料の位置制御を行うのが主流である。電磁浮遊法と異なり、試料中に誘導電流が流れないため、設定温度までの昇温はレーザー加熱により行われる。これまでに試料温度3000K以上での物性計測の実績があるが、電磁浮遊法では2200Kが報告されている最高値である。静電浮遊法の高温化は、融体の加熱と位置制御が独立している点にあるとされる。静電浮遊法を研究しているグループは、国内ではJAXAであり、金属の純物質に関して豊富な計測実績がある<sup>91)</sup>。海外ではNASAのJPL (Jet Propulsion Laboratory) において合金や金属純物質、シリコンなどが計測された<sup>92)</sup>。これまで計測された物性は、定圧比熱容量と垂直分光放射率の比、密度、粘性係数、表面張力係数である。以降、それらの計測手法について言及するが、密度計測手法は電磁浮遊法と同様であることから、割愛する。

#### 4.4.2.a 静電浮遊法の表面張力・粘性係数計測

Rhimら<sup>92)</sup>は液滴振動法を用いて表面張力係数・粘性係数を計測した。電磁浮遊法と違い2次の振動の固有角速度 $\omega_2$ 、および振動の減衰時間 $\tau_2$ を用い、以下の式から算出される。

$$\omega_2^2 = \frac{8\sigma_{ST}}{\rho r_0^3} \quad (19)$$

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{5\mu}{\rho r_0^2} \quad (20)$$

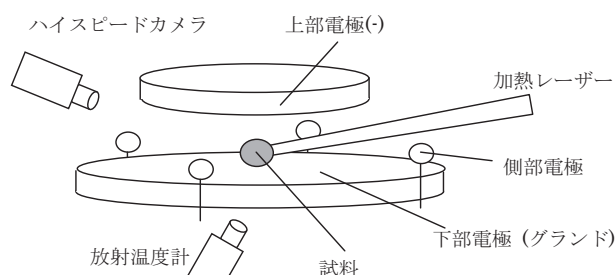


図5 静電浮遊法概略

実際には、式(19)の右辺には重力による補正項等が掛けられた形となる。液滴の振動の様子は、液滴を高速度カメラで撮影し、画像解析を施すことで明らかにする。このとき、電磁浮遊法と同様に、試料の回転の影響を考慮したデータを取得する必要がある。電磁浮遊法と同様に表面張力、粘性係数計測において、誤差要因の大きなものとして試料の蒸発と試料形状の計測精度が挙げられている。Rhimらは粘性係数計測における誤差は±6～10%、表面張力係数計測では±3%と報告した。また、Ishikawarらは、粘性係数計測における誤差が20%、表面張力計測は5%未満であると報告した<sup>93)</sup>。

#### 4.4.2b 静電浮遊法の定圧比熱容量と放射率の比の計測

静電浮遊法では温度制御を外部からのレーザー加熱によって行うが、降温時(加熱レーザー停止時)におけるエネルギーバランス(式21)を考慮することで、定圧比熱容量と半球全放射率の比を得ることができる。

$$\frac{c_p}{\epsilon_{HT}} = - \frac{AM\sigma_{SB}(T^4 - T_e^4)}{m \frac{dT}{dt}} \quad (21)$$

ここで、 $c_p$ : 試料の比熱容量、 $m$ : 試料の質量、 $\sigma_{SB}$ : ステファンボルツマン定数、 $T_e$ : 外界の温度、 $M$ : 原子量、 $A$ : 試料の表面積、 $\epsilon_{HT}$ : 半球全放射率である。レーザー停止時の表面温度の時間変化をモニタリングすることで、右辺の試料温度 $T$ とその時間微分が明らかになり、左辺の値が求まる。定圧比熱容量単体を算出する手法はこれまでに報告されておらず、予め別の方法で取得しておいた半球全放射率をその比にかけることで定圧比熱容量を得る。不確かさの主な要因は、1. 放射温度計の計測精度、2. 試料質量の計測精度と計測時における試料蒸発である。

#### 4.5 容器法

熔融体を坩堝に流しこんでパッキングし、固体材料と同様の熱物性計測法を高温融体に適用することが可能な容器法について述べる。容器法で重要となるのは、試料と坩堝材料をうまく組み合わせ、試料への不純物混入を抑制することである。さらに高温融体の高い蒸気圧対策として、坩堝自体をさらに金属材料などでパッキングすることもある。これまで容器に封入された高温融体について、熱拡散率、熱伝導率、定圧比熱容量、粘性係数などが計測されており、その代表的な計測手法を紹介する。また、定圧比熱容量に関しては、基本的に固体熱物性と同様にドロップカロリメトリー法やDSC法により計測可能であることから、本報告では割愛する。

##### 4.5.1 容器法における熱拡散率計測

熱拡散率計測では、Blummら<sup>94)</sup>が金属純物質や合金の融体を対象に、容器法とレーザーフラッシュ法を組み合わせた装置を開発した。水を参照試料として装置の計測精度を評価しており、計測結果は文献値と比べて±2%の誤差で収まると主張している。また、エチレングリコールにおいては計測誤差が概ね5%であると主張している。この場合の誤差の要因は、融体の対流熱輸送、容器-融体間の熱抵抗が挙げられる。一方、Shibataら<sup>95)</sup>は上面が開放された容器を用い、融体にレーザーを直接照射する表面加熱・表面測温のレーザーフラッシュ法を考案し、熔融銅やインコネル601の熱拡散率を計測した。この手法は、融体の値を直接計測できる利点がある一方で、加熱光の入射方向における試料厚さがいまいになるという欠点も持つ。結果として、Shibataらは従来の容器に封入する方法と大きな違いは見られないと報告した。

##### 4.5.2 容器法における熱伝導率計測

熱伝導率に関しては、非定常細線加熱法により計測されたデータが報告されている<sup>96), 97)</sup>。一般に導電性の試料を対象とした非定常細線加熱法では、試料への漏電を防ぐために加熱細線に絶縁コーティングを施すが、絶縁コーティング層は計測法で仮定した物理モデルと実現象の間にずれを生む要因となる。そのため、コーティング層の熱物性やコーティング層-細線間の接触熱抵抗を顧慮した物理モデルを構築して、より精緻な計測に取り組む歴史がある。また、試料を加熱した際に生じる温度分布から、密度差が生まれ、対流熱輸送が起きる可能性もある。そうした自然対流の影響を抑えるために無重力(微小重力)環境下での計測も行われてきた。

##### 4.5.3 容器法における粘性係数計測

容器法による粘性係数計測に関しては、Satoら<sup>98), 99)</sup>が金属、半導体、熔融塩など多くの材料を対象に回転振動法を用いて、粘性係数計測を行っている。回転振動法の装置概略を図6に示す。装置は光計測部(レーザー、レンズ、光検出器)、懸垂部(懸垂線、慣性盤、坩堝)、加熱部(ヒーター)から構成される。回転振動法は、円筒形の坩堝に試料をいれて熔融させ、図6に示すように炉内に吊るし、回転振動を与える。粘性係数は液体の粘性抵抗によって起こる振動減衰から算出される。この手法の特徴として、装置構成が単純なため、坩堝材料や懸垂線などが自由に選択できる点にある。これは、試料に適した装置材料を選べるという大きな利点を生む。そのため、Satoらは金属や半導体といった高融点の材料にも

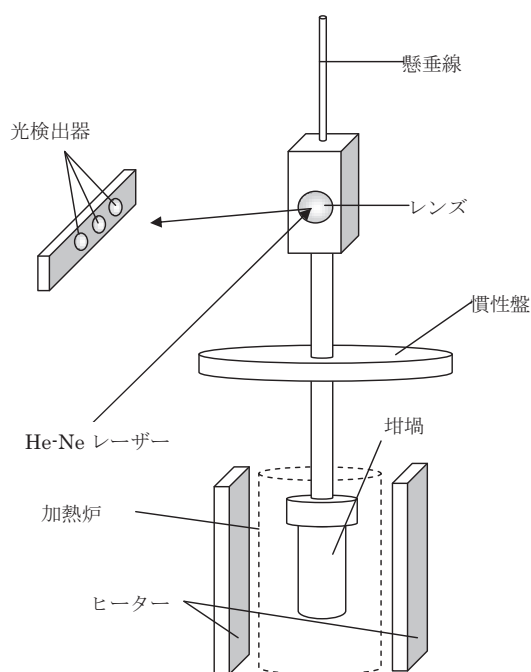


図6 回転振動法概略

対応できるとした。また、Satoらによれば初期回転を与えた後は外力を加えないので、雰囲気粘性抵抗をコントロールできるように装置を高度化すれば、気体のような低粘性係数の計測も対応可能であるとしている。

#### 4.6 高温融体熱物性計測のまとめ

高温融体熱物性計測について、高温融体の熱物性データのニーズ、浮遊法（電磁浮遊法と静電浮遊法）、さらには坩堝に融体を封入し、物性を計測する容器法について調査を行った。

高温融体は主に高いエネルギーを伴ったプロセスで利用されることから、標準の供給・高度化によってこれらプロセスの高精度化・高効率化が実現されれば、産業界に与えるインパクトは極めて大きいと言える。高温融体熱物性標準はこうした技術革新に資する精度・材料において展開されるべきである。標準の供給形態は、標準物質では使用雰囲気によって、その値が異なることも予想されることから、同時に標準データとして供給することが有効であると考えられる。標準の具体的な利用先を考えた場合、熱設計シミュレーションにおける設計パラメータと、計測装置の評価・校正が考えられ、それぞれの利用先で標準に対するニーズが異なる。今後、高温融体熱物性標準に求められる2つのニーズを同時に満たすには、1. 電磁浮遊法や静電浮遊法のさらなる高精度化、2. 容器法の多重熱物性計測技術の開発といった更なる計

測技術の進歩が必要である。また、本調査研究では言及していないが、高温固体熱物性計測においては優れた計測技術が存在している。産業技術総合研究所では光通電ハイブリッド・パルス加熱法による高速多重熱物性測定が行われており、複数物性（半球全放射率、垂直分光放射率、熱拡散率、定圧比熱容量、電気抵抗）を1秒以内に同時に計測した実績がある<sup>100)~102)</sup>。こうした高度な高温固体熱物性計測技術における測定対象を融体にまで拡張させることで、前述の物性値ニーズに応えることも有望であると思われる。

#### 5. 総括

熱物性データベース、標準データ開発、高温融体熱物性標準について調査を行った。熱物性データベースでは、熱物性データインフラの変遷、世界的なデータベースの流れに目を向け、既存の熱物性データベースにおいては、固体熱物性、高温融体熱物性の熱物性データが十分に整備されていないことも明らかになった。今後、熱物性データのニーズに応えるためには、高水準固体熱物性データセットが収録可能なデータベースを開発する必要があると言える。また、データベースの信頼性は個々のデータの信頼性の積み重ねから成り立っており、データ評価機能の開発ならびに標準データの収録が必須である。その際には、NIST TRCグループが先駆的なデータ収集・評価システムを運用しており、参考になるとと思われる。高温融体熱物性計測では、無容器プロセスと容器プロセスの両方に一長一短があり、ニーズを確実に把握したうえで開発すべき計測手法を決定すべきである。

最後に、本報で取り上げた3つの基盤技術を着実に発展させていくことで、熱物性関連分野ならびに材料・物性データベース開発に貢献するとともに、熱物性データの提供を通じて産業の発展に寄与できると確信する。

#### 謝辞

本報告書を纏めるにあたり、馬場哲也上席研究員（物性統計科長）、物性統計科熱物性標準研究室 加藤英幸前室長には様々な助言を頂きました。物性統計科流体標準研究室 藤井賢一室長にはメートル条約や水の密度標準データ等について、熱物性標準研究室渡辺博道主任研究員には光通電ハイブリッド・パルス加熱法と融体の放射率計測について、参考文献の提供と助言を頂きました。また、常日頃から助言を頂いている熱物性標準研究室の皆様にも、この場を借りてお礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) P.Becker et al.: Considerations on future redefinitions of the kilogram, the mole and of other units, *Metrologia* 44(2007)1-14
- 2) I.M.Mills et al.: Redefinition of the kilogram, ampere, kelvin and mole: a proposed approach to implementing CIPM recommendation 1 (CI-2005), *Metrologia* 43(2006)227-246
- 3) 小野晃：知的基盤と熱物性, 熱物性 12(1998)20-30
- 4) D.R.Lide: CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Press, 2007) 88<sup>th</sup> ed.
- 5) C.L.Yaws: Chemical Properties Handbook (McGraw-Hill Handbooks, 1998)
- 6) V.Vill: Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (Springer-Verlag, Berlin, 1997)
- 7) 国立天文台：理科年表 (丸善, 2008)
- 8) Y. S.Touloukian and E. H Buyco: Thermophysical properties of matter the TPRC data series (Plenum, New York, 1970)
- 9) 日本熱物性学会編：熱物性ハンドブック (養賢堂, 東京, 1990)
- 10) 日本熱物性学会編：新編熱物性ハンドブック (養賢堂, 東京, 2008)
- 11) Thermophysical Properties of Matter Database, <https://cindasdata.com/>
- 12) Granta-Material Intelligence, <http://www.grantadesign.com/JP/>
- 13) 志村和樹, 水野路子：JSTの熱物性データベース (FACTrio, 生体影響化学物質データベース), 熱物性 14(2000)120-130
- 14) 分散型熱物性データベース, <http://riodb.ibase.aist.go.jp/TPDB/DBGVsupport/>
- 15) 特集：熱物性データベース(1), 熱物性 14(2000)101-151
- 16) 特集：熱物性データベース(2), 熱物性 14(2000)203-232
- 17) T.Arai, T.Baba, A.Ono: Proceedings of the 1<sup>st</sup> Asian Thermophysical Properties Conference, (1986)259-264
- 18) T.Arai, T.Baba, A.Ono: Thermal conductivity database for solid materials, *High Temp.-High Press.* 21(1988)61-68
- 19) 福迫尚一郎：知的基盤としての熱物性のあり方, 熱物性 12(1998)152-169
- 20) A.Ono, T.Baba, K.Fujii: Traceable measurements and data of thermophysical properties for solid materials: a review, *Meas. Sci. Tech.* 12(2001)2023-2030
- 21) 馬場哲也：分散型熱物性データベースの開発, 熱物性 18(2004)136-142
- 22) 馬場哲也：分散型熱物性データベースの開発－物質データ共有ネットワークの構築を目指して－, *AIST Today* 2(2002)16
- 23) 馬場哲也：物性データベースの本格研究 熱物性データの生産から供給へのハブ構築, *AIST Today* 7(2007)18-19
- 24) 日本熱物性学会熱物性データベース, <http://jstp.mech.nagasaki-u.ac.jp/TPDS-web/>
- 25) K.Maize et al.: High Speed Transient Thermal Characterization and Simulation of Integrated Circuits, *Proc. of e-Therm 2008*, Tsukuba, 2008
- 26) 村松壽晴：－高速炉サイクルの研究開発を支える解析システム－II. サーマルストラライピングに対する解析的評価システムの開発と利用：サイクル機構技報 12(2001)13-20
- 27) ThermoData Engine, <http://trc.nist.gov/tde.html>
- 28) DETHERM, <http://www.dechema.de/en/detherm.html>
- 29) DDBST, <http://www.dortmundatabank.com/new/Default.htm>
- 30) ASPEN Plus, <http://www.aspentech.co.jp/product/pdf/AspenPlus.pdf>
- 31) 大江修造 化学工学計算プログラム集, <http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/ohelabo/index.html>
- 32) PROPATH, <http://gibbs.mech.kyushu-u.ac.jp/propath/>
- 33) MALT for Windows, [http://www.kagaku.com/malt/product\\_jp.html](http://www.kagaku.com/malt/product_jp.html)
- 34) Granta-CES EduPack, <http://www.grantadesign.com/education/index.htm>
- 35) K.Belay et al.: The thermal conductivity of polycrystalline diamond films: Effects of isotope content, *J. Appl. Phys.*, 79(1996)8336-8340
- 36) NIST Structural Ceramics Database, <http://www.ceramics.nist.gov/srd/scd/scdquery.htm>
- 37) R.G.Munro: Data Evaluation Theory and Practice for Materials Properties, NIST recommended Practice guide SP960-11(2003)
- 38) R.G.Munro: Material Properties of Sintered M-SiC, *J.Phys.Chem.Ref. Data* 26(1997)1195-1203
- 39) M.Frenkel et al.: XML-based IUPAC standard for experimental, predicted, and critically evaluated



- thermodynamic property data storage and capture (ThermoML), Pure Appl.Chem. 78(2006)541-612
- 40) Guided Data Capture, <http://trc.nist.gov/GDC.html>
- 41) 世界材料研究所フォーラム, [http://www.e-materials.net/network/WMRIF/modules/about\\_forum/](http://www.e-materials.net/network/WMRIF/modules/about_forum/)
- 42) 物質・材料研究機構データベースステーション, <https://mits.nims.go.jp/>
- 43) MatWeb, <http://www.matweb.com/index.aspx>
- 44) Metals Bank, <http://metalsbank.com/mb/>
- 45) 圧力容器材料データベース, [http://pvmdb.nims.go.jp/index\\_jp.html](http://pvmdb.nims.go.jp/index_jp.html)
- 46) 岡伸人ら：材料データベースの連携プラットフォームの開発, Proc. 29<sup>th</sup> Japan Symposium on Thermophysical Properties, Tokyo, 2008
- 47) P.J.Mohr, B.N.Taylor, D.B.Newell:CODATA recommended values of the fundamental physical constants:2006, Rev. Mod. Phys. 80(2008)633-730
- 48) H.P.Thomas:The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), Metrologia 27(1990)3-10
- 49) W. Wagner and A. Pruss: The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water for General and Scientific Use, J. Phys. Chem. Ref. Data 31(2002)387-535
- 50) G.K.White, M.L.Minges:Thermophysical Properties of Some Key Solids, CODATA Bulletin 59(1985)13-19
- 51) G.K.White, M.L.Minges:Thermophysical properties of some key solids: An update, Int. J. Thermophys. 18(1997)1269-1327
- 52) M.Tanaka et al.:Recommended table for the density of water between 0°C and 40°C based on recent experimental reports, Metrologia 38(2001)301-309
- 53) M.L.Ramires et al.:Standard Reference Data for Thermal Conductivity of Water, J. Phys. Chem. Ref. Data 15(1995)1377-1381
- 54) C.A.N. Castro et al.: Standard Reference Data for the Thermal Conductivity of Liquids, J. Phys. Chem. Ref. Data, 15(1986)1073-1086
- 55) F.J.V.Santos et al.:Standard Reference Data for the Viscosity of Toluene, J. Phys. Chem. Ref. Data 35(2006)1-8
- 56) M.J.Assael et al.:Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Aluminum and Liquid Iron, J. Phys. Chem. Ref. Data 35(2006)285-300
- 57) International alcoholometric tables, <http://www.oiml.org/publications/R/R022-e75.pdf> (OIML, 1975)
- 58) M.Okaji, N.Yamada:Precise Thermal Expansion Measurement of Single Crystal Silicon with an Interferometric Dilatometer, Thermal Conductivity 24/ Thermal Expansion 12(1996)336-343
- 59) M.Takenaka, R.Masui: Measurement of the Thermal Expansion of Pure Water in the Temperature Range 0°C -85°C, Metrologia 27(1990)165-171
- 60) H.Watanabe:Thermal Dilatation of Water between 0°C -44°C, Metrologia, 28(1991)33-43
- 61) R.Masui, K.Fujii, M.Takenaka.:Determination of the absolute density of water at 16 °C and 0,101325MPa, Metrologia 32(1995/96)333-362
- 62) J.B.Patterson, E.C.Morris:Measurement of Absolute Water Density, 1°C to 40°C, Metrologia 31(1994)277-288
- 63) Revised Release on the IAPS Formulation 1985 for the Thermal Conductivity of Ordinary Water Substance, <http://www.iapws.org/relguide/thcond.pdf> (2008)
- 64) Release on the IAPWS Formulation 2008 for the Viscosity of Ordinary Water Substance, <http://www.iapws.org/relguide/visc.pdf> (2008)
- 65) Y.Nagasaka et al.:Absolute measurements of the thermal conductivity of aqueous NaCl solutions at pressures up to 40 MPa, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87(1983)859-866
- 66) M.J.Assael et al.:Absolute measurement of the thermal conductivity of electrically conducting liquids, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 92(1988)627-631
- 67) W.A.Wakeham and M.Zalaf:The thermal conductivity of electrically-conducting liquids at high pressures, Physica B+C, 139(1986)105-108
- 68) M.Dix, W.A.Wakeham and Z.Zalaf:Thermal conductivity of liquid water at high pressures, Thermal Conductivity, 20(1998)185-192
- 69) M.L.V.Ramires et al.:The thermal conductivity of toluene and water, Int. J. Thermophys. 14(1993)1119-1130
- 70) T.Iida and R.I.L.Guthrie:The Physical Properties of Liquid Metals (Oxford Science Publications, 1993)
- 71) 飯田孝道ら：溶融スラグ・ガラスの粘性（アグネ技術センター, 2003)
- 72) B.Basu et al.:Three-dimensional simulation of flow and thermal field in a Czochralski melt using a block-structured finite-volume method, J. Crystal Growth. 219 (2000)123-143
- 73) K.Kakimoto and L.Liu:Partly three-dimensional calculation of silicon Czochralski growth with transverse magnetic field, J. Crystal Growth, 303 (2007)135-140
- 74) ProCAST, <http://www.esi.co.jp/products/procast/procast>.

- html
- 75) Conifer Cast, [http://www.easysimulation.com/web/html/conifercast\\_en.htm](http://www.easysimulation.com/web/html/conifercast_en.htm)
- 76) JSCAST, <http://www.qualica.co.jp/products/manufact/jscast/index.html>
- 77) 溶接熱履歴シミュレーション, [https://inaba.nims.go.jp/Weld/heat\\_jp.html](https://inaba.nims.go.jp/Weld/heat_jp.html)
- 78) ASU/WELD, <http://www.astom.co.jp/products/weld.html>
- 79) PAM-ASSEMBLY, [http://www.esi.co.jp/products/pam\\_assembly\\_2g/pam\\_assembly\\_2g.html](http://www.esi.co.jp/products/pam_assembly_2g/pam_assembly_2g.html)
- 80) Mukai et al.:Effect of the Oxygen Partial Pressure on the Surface Tension of Molten Silicon and Its Temperature Coefficient, *ISIJ International* 40 (2000)S148-S152
- 81) Inatomi et al.:Density and Thermal Conductivity Measurements for Silicon Melt by Electromagnetic Levitation under a Static Magnetic Field, *Int. J. Thermophys.* 28(2007)44-59
- 82) H.Kawamura et al.:Normal spectral emissivity of undercooled liquid silicon, *Meas. Sci. Technol.* 16(2005)386-393
- 83) H.Watanabe et al.: Phase Dependence (Liquid/Solid) of Normal Spectral Emissivities of Noble Metals at Melting Points, *Int. J. Thermophys.* 24(2003)223-237
- 84) H.Watanabe et al.: Near-Infrared Spectral Emissivity of Cu, Ag, and Au in the Liquid and Solid States at Their Melting Points, *Int. J. Thermophys.* 24(2003)1105-1120
- 85) H.Watanabe et al.: Phase (Liquid/Solid) Dependence of the Normal Spectral Emissivity for Iron, Cobalt, and Nickel at Melting Points, *Int. J. Thermophys.* 24(2003)473-488
- 86) H.J.Fecht and W.L.Johnson:A conceptual approach for noncontact calorimetry in space, *Rev. Sci. Instrum.* 62(1991)1299-1303
- 87) H.Kobatake et al.:Noncontact measurement of thermal conductivity of liquid silicon in a static magnetic field, *App. Phys. Lett.* 90(2007)094102-1-3
- 88) T.Tsukada, H.Fukuyama and H.Kobatake:Determination of thermal conductivity and emissivity of electromagnetically levitated high-temperature droplet based on the periodic laser-heating method: Theory, *Int. J. Heat Mass Trans.* 50(2007)3054-3061
- 89) 小島秀和 他：非接触レーザー周期加熱カロリメトリによるシリコン融体の熱容量および熱伝導率の高精度化, *Proc. 29<sup>th</sup> Japan Symposium on Thermophysical Properties*, Tokyo, 2008
- 90) N.Takenaga et al.:Effects of Static Magnetic Field and Sample Rotation on Surface Tension Measurement for molten Si using Oscillating Droplet Method, *Proc. 28<sup>th</sup> Japan Symposium on Thermophysical Properties*, Sapporo, 2007
- 91) T.Ishikawa et al.: Non-contact thermophysical property measurements of refractory metals using an electrostatic levitator, *Meas. Sci. Technol.* 16(2005)443-451
- 92) W.K.Rhim et al.:Noncontact technique for measuring surface tension and viscosity of molten materials using high temperature electrostatic levitation, *Rev. Sci. Instrum.* 70(1999)2796-2801
- 93) T.Ishikawa et al.:Noncontact surface tension and viscosity measurements of rhenium in the liquid and undercooled states, *Appl. Phys. Lett.* 85(2004)5866-5868
- 94) J.Blumm, A.Lindemann, S.Min:Thermal characterization of liquid and pastes using the flash technique, *Thermo. Acta.* 445(2007)26-29
- 95) H.Shibata et al.:A novel laser flash method for measuring thermal diffusivity of molten metals, *J. Non-Crys. Solid* 31-314(2002)172-176
- 96) J.Bilek, J.Atkinson, W.Wakeham:Measurements of the Thermal Conductivity of Molten Lead using a New Transient Hot-Wire Sensor, *Int. J. Thermophys.* 28(2007)496-505
- 97) E.Yamasue et al.:Thermal conductivities of silicon and germanium in solid and liquid states measured by non-stationary hot wire method with silica coated probe, *J. Crystal Growth*, 234(2002)121-131
- 98) Y.Sato et al.: Viscosity of molten silicon and the factors affecting measurement, *J. Crystal Growth*, 249(2003)404-415
- 99) 佐藤謙：高温融体プロセスの精密制御における粘度の系統的解明への要望と測定の実際, *Proc. 28<sup>th</sup> Japan Symposium on Thermophysical Properties*, Sapporo, 2007
- 100) H. Watanabe, T. Matsumoto:New analysis for determination of hemispherical total emissivity by feedback-controlled pulse-heating technique, *Rev. Sci. Instr.* 76(2005)043904
- 101) H. Watanabe:Novel pulse calorimetry taking nonuniform temperature distribution into account, *Rev. Sci. Instr.* 77(2006)036110
- 102) H. Watanabe, T. Baba:Electrical-optical hybrid pulse-heating method for rapid measurement of high-temperature thermal diffusivity, *Appl. Phys. Lett.* 88(2006)24190