# 新進気鋭

# 熱力学過剰量に基づく 新たな金属溶液論の展開



shinshinkiei

# 1. はじめに

昨年,福岡工業大学にて開催されました第171回秋期講演 大会にて第32回奨励賞を頂戴いたしました.本受賞に関し まして関係各位に厚く御礼申し上げます.今回,本紙面に受 賞した研究内容を寄稿させていただく機会を賜りましたの で,大変恐縮ではございますが,私が学部生時代から取り組 んでいる溶融金属の熱物性に関する研究についてご紹介させ ていただきます.

#### 2. 静磁場印加電磁浮遊法

金属精錬, 鋳造, 溶接および Additive Manufacturing<sup>(1)-(3)</sup> などの金属・半導体の溶融状態を介した製造プロセスでは, 熱・物質移動の数値シミュレーションを用いて最適化が検討 される.この数値シミュレーションの精度を左右するのは, その材料の熱物性(密度,表面張力,粘性係数,熱容量,熱 伝導率,拡散係数など)の測定精度である.しかし,容器や 基板などを用いた従来の熱物性測定では溶融金属の化学的活 性が高い為、保持容器や雰囲気中の酸素などとの反応により 高精度測定が困難となる.そこで、東北大学の福山博之教授 を中心とする研究グループでは、電磁浮遊法と静磁場を組み 合わせた新たな測定装置 PROSPECT (Properties and Simulations Probed with Electromagnetic Containerless Technique)<sup>(4)-(6)</sup>の開発に成功している.図1には PROSPECT の概略図を示す.筆者は、学生時代より本装置 を使用し、熱物性および熱力学に関する研究を行ってきた. ここでは、まず電磁浮遊法について説明する.浮遊コイル



図1 静磁場印加電磁浮遊装置(PROSPECT)<sup>(7)</sup>. (オンライン カラー)

に交流電流を流し交流磁場生じさせる.すると,試料内部の 誘導電流との相互作用により,試料内部にローレンツ力を生 じ,試料が浮遊する.さらに,誘導電流が試料内部に流れる ことでジュール熱が生じ,試料を溶融することができる.こ の交流磁場は常時生じているため,試料の振動および並進運 動の要因となり熱物性の高精度測定が困難になる.そこで, 超電導マグネットを用いて試料に外部から静磁場を印加し, 試料の振動,並進運動および試料内部の対流を抑制すること に成功している.この方法により高精度の熱物性測定が可能 である.

\* 東京工業大学物質理工学院;助教(〒226-8502 横浜市緑区長津田町4259 J3-19)
Development of a Novel Liquid Metal Solution Model Based on the Excess Thermodynamic Functions; Manabu Watanabe(Development of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)
Keywords: *electromagnetic levitation, thermophysical properties, excess thermodynamic functions, excess volumes, excess heat capacity* 2022年12月15日受理[doi:10.2320/materia.62.182]

#### (1) 密度測定

溶融金属・半導体の密度は,粘性係数,熱伝導率や表面張 力など他の物性算出に必要な基礎物性である.PROSPECT を用いた密度測定では,浮遊液滴の形状を正確に取得するた めシャドウグラフ法を適応する(図2).YAGレーザー(532 nm)の強度分布を,ビーム整形器を用いて均一にする.その 後,レーザー径をビーム拡張器で拡大し,浮遊液滴に側面方 向から照射する.レーザー照射によって得られる浮遊液滴の 影を高速度カメラで取得する.取得した画像内の背景と影の エッジをルジャンドル多項式でフィティングすることで試料



図2 浮遊液滴の影と密度測定時の光学系概略図(シャドウグ ラフ法).(オンラインカラー)



図3 (a) 溶融 Ni 1850 K における見かけの体積の時間依存性<sup>(8)</sup>, (b) 見かけの密度振幅の静磁場強度依存性<sup>(8)</sup>.
(オンラインカラー)

の半径を抽出する. 浮遊液滴の体積は、液滴が鉛直軸対称で あることを仮定し、試料の半径を用いて算出する. 質量に関 しては、実験前および実験後それぞれ測定し、平均値を用い た. 試料の温度は、下部から放射温度計を用いて測定した. 図3(a)には、溶融Ni 1850Kにおける静磁場印加強度と見 かけの体積の時間依存性,および図3(b)に見かけの密度振 幅の静磁場強度依存性<sup>(8)</sup>を示す.図3(a)および(b)より,静 磁場強度4T以上で交流磁場による液滴振動が抑制され る.この結果に基づき溶融 Fe-Ni系の密度測定を4T でお こなった.図4には溶融 Fe-Ni系の密度の温度依存性<sup>(8)</sup>を 示す.溶融 Fe-Ni 系の密度はすべての組成で温度に対して 直線的に減少することがわかった.また、図4からわかる ように、電磁浮遊法をはじめとする浮遊法では容器を用いな いため、試料の核形成が生じにくく、融点および液相線温度 より100℃以下の過冷却領域まで液体状態を保持することが でき,幅広い温度範囲で熱物性を測定することが可能である.



図4 溶融 Fe-Ni 系の密度の温度依存性<sup>(8)</sup>, 図中の MP: 融 点, LT: 液相線温度.(オンラインカラー)





図6 溶融 Fe-Ni系の垂直分光放射率の温度依存性<sup>(9)</sup>,融点 もしくは液相線温度(黒の点線).(オンラインカラー)

### (2) 垂直分光放射率測定

放射率は, 試料の熱放出の指標となる重要な物性である. また(3)節で紹介するが, 福山教授の研究グループでは, 溶融 金属・半導体の熱容量および熱伝導率を測定するために, レ ーザー周期加熱カロリメトリー法(5)<sup>(6)</sup>を開発した. このレー ザー周期加熱カロリメトリー法の適応時, キルヒホッフ則に 基づいて放射率を, 試料の吸収率として使用する. 垂直分光 放射率測定では, 浮遊溶融している試料輝度のカウント数を 分光器で測定する. また分光器は, 事前に図5で示すカーボ ン製の疑似黒体を用いて銅の融点(1357.8 K)および Ni-C 系 の共晶温度(1599.7 K)で校正した. 図6に, 溶融 Fe-Ni系 の垂直分光放射率の温度依存性を示す. 溶融 Fe-Ni系の垂 直分光放射率では, 過冷却領域を含めて明確な温度依存性は 確認されなかった.

#### (3) レーザー周期加熱力ロリメトリー法

福山教授の研究グループでは、レーザーによる試料の周期 加熱とそれに伴う試料の温度応答から、溶融金属・半導体の 定圧熱容量および熱伝導率を測定できるレーザー周期加熱カ ロリメトリー法(図7)を確立した<sup>(5)(6)</sup>. このレーザー周期加 熱カロリメトリー法を前述の静磁場印加電磁浮遊法を組合わ せることで、溶融試料の熱容量および熱伝導率の非接触測定 が可能である.本稿では、定圧熱容量のみ紹介する.溶融 Fe-Ni系の定圧熱容量の温度依存性を図8に示す.溶融Fe-Ni系の定圧熱容量には明確な温度依存性がみられなかっ た.図9には溶融Fe-Ni系の定圧熱容量の組成依存性を示 す.実験結果は、理想溶液よりも全組成範囲で大きな値を示 している.この実験値と理想溶液の差が過剰定圧熱容量 (CF)であり、熱力学過剰量については3節で説明する.

# 3. 熱力学過剰量と金属溶液論の提唱

前述の CF をはじめ,熱物性および熱力学の過剰量は,材料の混合もしくは合金化によって現れ,混合した元素によって過剰量の符号,大きさともに異なることから,議論するこ



図7 レーザー周期加熱カロリメトリー法の概略図<sup>(4)</sup>,位相 差(*d*<sub>g</sub>),温度振幅(*dT*<sub>ac</sub>).(オンラインカラー)



図 8 溶融 Fe-Ni 系の定圧熱容量の温度依存性<sup>(4)(9)</sup>.(オンラ インカラー)



図 9 溶融 Fe-Ni 系の定圧熱容量の組成依存性<sup>(4)(9)</sup>. (オンラ インカラー)

とは非常に興味深い. 一般に熱力学的過剰量 $(X^{E})$ は,溶液 における物理量(X)の混合量 $\Delta_{mix}X$ と理想溶液の混合量  $\Delta_{mix}X^{ideal}$ の差 $(X^{E} = \Delta_{mix}X - \Delta_{mix}X^{ideal})$ として定義される非 理想性の尺度である.

定圧熱容量の場合、 $\Delta_{mix}C_P^{ideal}=0$ となる為、実験値と理想 溶液との差が $C_P^{E}$ である、 $C_P^{E}$ は、過剰エンタルピー( $H^{E}$ )と 過剰エントロピー( $S^{E}$ )を用いて以下のように表すことがで きる.

$$C_P^{\rm E} = \frac{\partial H^{\rm E}}{\partial T} \tag{1}$$

$$=T\frac{\partial S^{\rm E}}{\partial T} \tag{2}$$

したがって、 $H^{E} \ge S^{E}$  は温度で積分することで推定するこ とができる. 1700, 1873および 2000 K における溶融 Fe-Ni 合金の $H^{E} \ge S^{E}$ の組成依存性,およびそれらの結果から計 算した過剰ギブズエネルギー( $G^{E}$ )の組成依存性を図10に示 す. その結果、 $H^{E} \ge S^{E}$  は温度増大とともに理想溶液に近 づいていることから、"温度上昇によって過剰関数は理想溶 液に近づく"とされる、Lupis-Elliott 則<sup>(15)</sup>に従っている. 一方で、 $G^{E}$ の 1700~2000 K の温度範囲内では、ほとんど 変化は見受けられなかった. これについては、本来、Lupis-Elliott 則はすべての過剰関数に適応でき、測定試料の温度 が無限に大きい場合、 $C_{F}^{E}$ も0となるはずである. しかし、 今回測定した温度範囲内では定圧熱容量に明確な温度依存性 がみられなかった. その為、 $C_{F}^{E}$ には温度依存性がなく、全 組成範囲で正の値を示すと仮定して計算しているため、 $G^{E}$ にも明確な温度依存性が見受けられなかったと考えられる.

図4で示した溶融 Fe-Ni 合金の密度から算出した 1873 K



図10 溶融 Fe-Ni系の(a) 過剰エンタルピー<sup>(9)(14)</sup>, (b) 過剰 エントロピー<sup>(9)(14)</sup>, (c) 過剰ギブズエネルギーの組成 依存性<sup>(9)</sup>.(オンラインカラー)



図11 溶融 Fe-Ni 合金 1873 K のモル体積の組成依存性<sup>(8)</sup>. (オンラインカラー)

におけるモル体積の組成依存性を図11に示す.図11からわ かるように、溶融 Fe-Ni 合金のモル体積は、理想溶液より も大きな値を示している. モル体積の場合も $\Delta_{mix}V^{ideal}=0$ となる為,実験値と理想溶液との差が過剰体積(VE)であ る. 従来, 溶融金属の V<sup>E</sup>は Iida と Guthrie<sup>(16)</sup>によって提 唱された「化合物を形成する2元系合金の過剰エンタルピ ーは負を示し、過剰体積も負となる.一方、非混和性を示す 場合は、過剰エンタルピーは正を示すことで過剰体積も正を 示す」に従うとされてきた.しかし,1873Kにおける溶融 Fe-Ni系のH<sup>E</sup>の組成依存性は全組成範囲で負を示す<sup>(8)</sup>た め、溶融 Fe-Ni 系には従来の溶液モデルは適応できない. そこで我々は、新たな溶液モデルとしてエントロピー項も考 慮できる GE を用いて、 VE との相関をとることを提唱し た<sup>(8)(10)-(13)</sup>.図12および表1には、モル分率0.5における溶 融2元系合金の $V^{\text{E}}$ と $G^{\text{E}}$ の相関性を示す.溶融Fe-Niの場 合,  $G^{E}$ も $H^{E}$ と同様に全組成範囲で負の値を示した.しか し、図12のプロットは、状態図等に基づいて大まかに4つの グループに分けることができる.

グループ 1(Gr. I)は過冷却状態で相分離を生じる系である.  $G^{E}$ が正の値を示すように,異種原子間には斥力相互作用が 主に生じている為,異種原子同士が離れようとする.特に過 冷却状態では相分離を示すほど斥力相互作用の強さは顕著に なる.この斥力相互作用により異種原子間の距離が広がるこ とで  $V^{E}>0$ となると考えられる.グループ2(Gr. II)は温度 上昇に伴いコングルエント溶融を生ずる金属間化合物を有す る系である.Gr. II に属する系では,金属間化合物を有する ことから異種原子間相互作用は主に引力が支配的であり,液 体状態においても引力相互作用が生じている為 $G^{E}<0$ となる. また,引力相互作用により異種原子同士が接近すること で  $V^{E}<0$ になると考えられる.

グループ3(Gr. III)は共晶反応もしくは固体状態で miscibility-gap を有する系である. Gr. III に属する系の液体状 態における異種原子間の相互作用は、等価もしくはわずかに 斥力が強いため $G^{E} \ge 0$ となっている. また、Gr. III に属す



図12 モル分率0.5における溶融2元系合金の過剰体積と過剰 ギブズエネルギーの相関<sup>(13)</sup>.(オンラインカラー)

合金系	温度 / K	過剰体積 / cm <sup>3.</sup>	過剰ギブズエネルギー
		mol <sup>-1</sup>	/ kJ·mol <sup>-1</sup>
Au-Cu	1550	0.11	-6.00
Au-Pd	1850	-0.04	-1.09
Au-Ni	1450	0.19	1.51
Ag-Al	1173	-0.40	-5.69
Ag-Au	1350	-0.11	-2.51
Ag-Cu	1428	0.00	4.47
Al-Cu	1373	-0.70	-11.1
Al-Ni	1873	-0.95	-32.1
Bi-Sn	a=573,	-0.13ª	0.19 <sup>b</sup>
	b=608		
Bi-Tl	c=673,	0.53°	-4.46 <sup>d</sup>
	d=732		
Cu-Co	1823	0.12	6.54
Cu-Fe	1873	0.21	7.81
Cu-Ni	1750	-0.24	3.52
Fe-Ni	1873	0.12	-2.55
Fe-Co	1873	0.00	-1.69
Fe-Si	1873	-0.90	-23.9
Ni-Si	1873	-0.97	-33.7
Sn-Tl	e=673,	0.35°	0.92 <sup>f</sup>
	f=700		
Pd-Fe	1823	0.87	-14.1
Pd-Cu	1873	0.07	-2.97
Pd-Ni	1873	0.19	-5.63
Pt-Fe	1880	0.48	-29.2
Pt-Co	1850	0.41	-23.1
Pt-Ni	1873	0.31	-11.0
Pt-Cu	1900	-0.01	-8.00
Ti-Cu	1496	-0.10	-2.98
Ti-Ni	1773	-0.09	-20.2

表1 モル分率0.5における溶融2元系合金の過剰体積と 過剰ギブズエネルギーの相関<sup>(13)</sup>.

る系の異種原子間相互作用の大きさは、Gr. I および II に属 する系と比べると大きくはない. その為, 原子間相互作用だ けでなく,原子の半径の違い等も要因となり VE は決まると 考えられる. グループ4(Gr. IV)は固相で規則一不規則変態 を生じる系である. すなわち, Gr. IV に属する系では, 固 体の低温状態で金属間化合物を有するが、温度上昇とともに 分解して固溶体を形成する. これらの系の異種原子間相互作 用は、固溶体および液体状態においても引力相互作用が主で ある為 GE < 0 となっている. Gr. IV に属する系では,引力 相互作用が支配的であるにもかかわらず、VE>0となって おり、原子間距離などの前述の議論では解釈が困難であり、 未だ結論には至っていない. そこで, 現在, 筆者は Gr. IV に属する系について、電子状態の観点から GE および VE の 要因について明らかにしたいと考えており、放射光施設 SPring-8 を利用した光電子分光測定および第一原理計算を 組み合わせて研究を行っている.

# 4. おわりに

これまでの私の研究は,私一人では進めることはできず, 大変多くの方のお力添えによるものです.特に,学生時代か ら東北大学 福山博之先生,安達正芳先生,学習院大学 渡 邉匡人先生,JAXA 石川毅彦先生方には大変お世話になっ ております.この場をお借りし,厚く御礼申し上げます.ま た,私は,溶融金属の研究は,実験を行うたびに新たな知見 が得られる非常に興味深い研究分野だと考えており,引き続 き粘り強く研究を遂行したいと考えております.そのため, 今後も日本金属学会の活動には,積極的に参画していきたい と考えておりますので,学会員の皆様には引き続きご指導, ご鞭撻のほど何卒よろしくお願いいたします.

#### 文 献

- (1) M. Okugawa, Y. Furushiro and Y. Koizumi: Materials, 15 (2022), 6092.
- (2) S. Aota, K. Yamanaka, M. Mori, N. Sasaki, J. Adrien, E. Maire, D. Fabrègue and A. Chiba: Add. Manuf., 59(2022), 103134.
- (3) G. Li, T. Yu, P. Wu and M. Chen: Materials, 16 (2023), 409.
- (4) 福山博之,渡邉 学:まてりあ,58(2019),622-626.
- (5) H. Kobatake, H. Fukuyama, I. Minato, T. Tsukada and S. Awaji: J. Appl. Phys., **104**(2008), 054901.
- (6) H. Fukuyama, H. Kobatake, K. Takahashi, I. Minato, T. Tsukada and S. Awaji: Meas. Sci. Tech., 18(2007), 2059– 2066.
- M. Watanabe, Y. Takahashi, S. Imaizumi, Y. Zhao, M. Adachi, M. Ohtsuka, A. Chiba and Y. Koizumi: Therm. Acta, 708 (2022), 179119.
- (8) M. Watanabe, M. Adachi and H. Fukuyama: J. Mater. Sci., 51 (2016), 3303–3310.
- (9) M. Watanabe, M. Adachi and H. Fukuyama: J. Mater. Sci., 52 (2017), 9850–9858.
- (10) M. Watanabe, M. Adachi and H. Fukuyama: J. Chem. Therm., 130(2019), 9–16.
- (11) M. Watanabe, M. Adachi, M. Uchikoshi and H. Fukuyama: Fluid Phase Equilibria, 515 (2020), 112596.
- (12) M. Watanabe, M. Adachi and H. Fukuyama: J. Mater. Sci., 54 (2019), 4306–4313.
- (13) M. Watanabe, M. Adachi and H. Fukuyama: J. Mol. Liq., 348 (2022), 118050.
- (14) H. Fukuyama, M. Watanabe and M. Adachi: HTHP, 49 (2020), 197–210.
- (15) C. H. P. Lupis and J. F. Elliot: Trans. Met. AIME, 236 (1966), 130.
- (16) T. Iida and R. I. L. Guthrie: The Physical Properties of Liquid Metals, (1988) Oxford.