

# 熱力学過剰量に基づく 新たな金属溶液論の展開

渡 邊 学\*

## 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。本受賞につき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熔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・半導体の熔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熔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

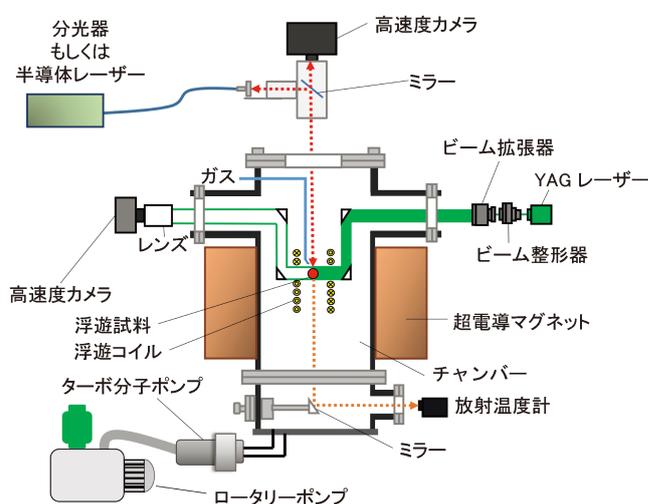


図1 静磁場印加電磁浮遊装置 (PROSPECT)<sup>(7)</sup>。(オンラインカラー)

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

熔融金属・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用する(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

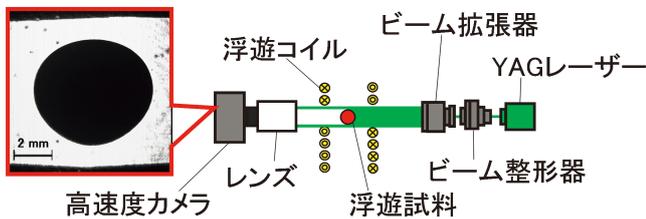


図2 浮遊液滴の影と密度測定時の光学系概略図(シャドウグラフ法)。(オンラインカラー)

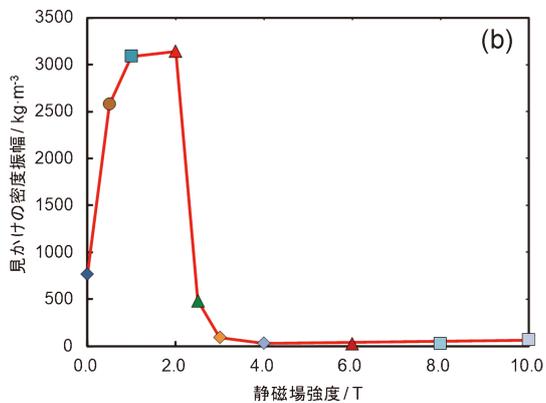
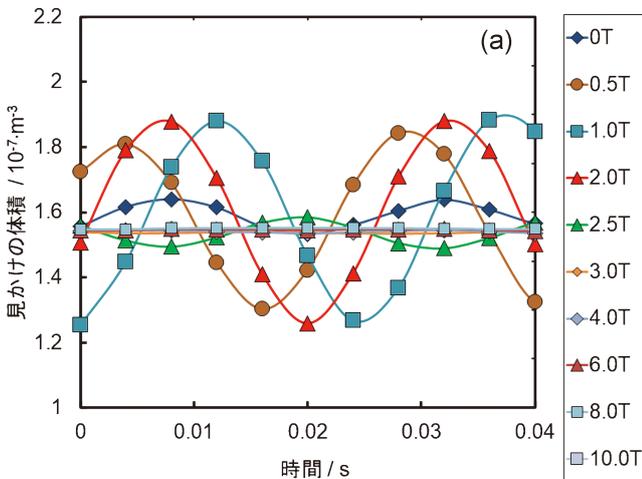


図3 (a) 溶融 Ni 1850 K における見かけの体積の時間依存性<sup>(8)</sup>, (b) 見かけの密度振幅の静磁場強度依存性<sup>(8)</sup>。(オンラインカラー)

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 1850 K 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 4 T 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 4 T 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°C 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。

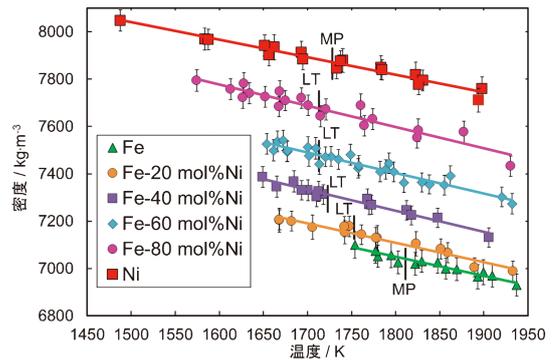


図4 溶融 Fe-Ni 系の密度の温度依存性<sup>(8)</sup>, 図中の MP : 融点, LT : 液相線温度。(オンラインカラー)

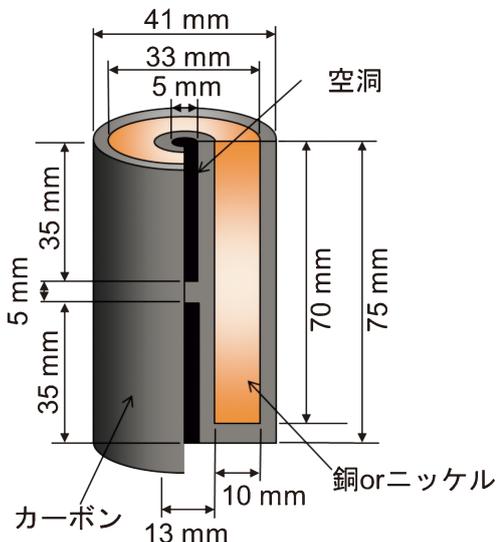


図5 疑似黒体の概略図<sup>(9)</sup>。(オンラインカラー)

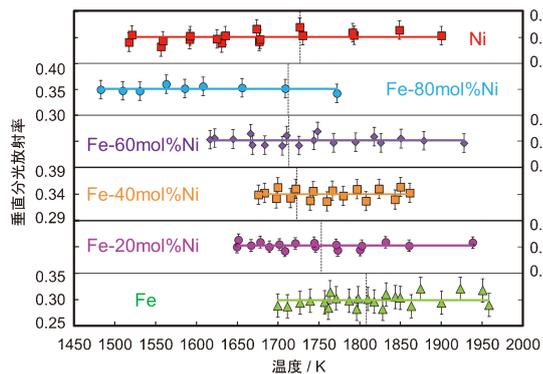


図6 熔融 Fe-Ni 系の垂直分光放射率の温度依存性<sup>(9)</sup>，融点もしくは液相線温度(黒の点線)。(オンラインカラー)

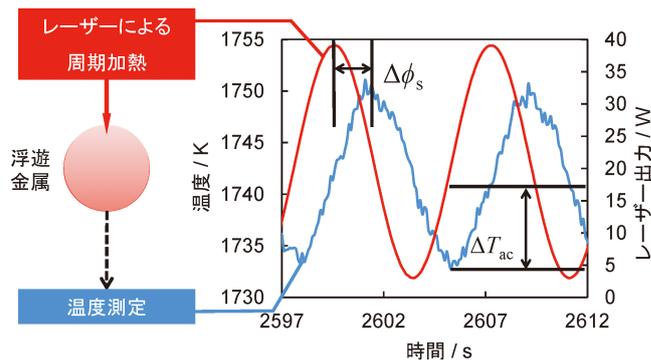


図7 レーザー周期加熱カロリメトリー法の概略図<sup>(4)</sup>，位相差( $\Delta\phi$ )，温度振幅( $\Delta T_{ac}$ )。(オンラインカラー)

## (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，熔融金属・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<sup>(5)(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，熔融 Fe-Ni 系の垂直分光放射率の温度依存性を示す。熔融 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) レーザー周期加熱カロリメトリー法

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，熔融金属・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み合わせることで，熔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，定圧熱容量のみを紹介する。熔融 Fe-Ni 系の定圧熱容量の温度依存性を図8に示す。熔融 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には熔融 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( $C_P^E$ )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  $C_P^E$  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

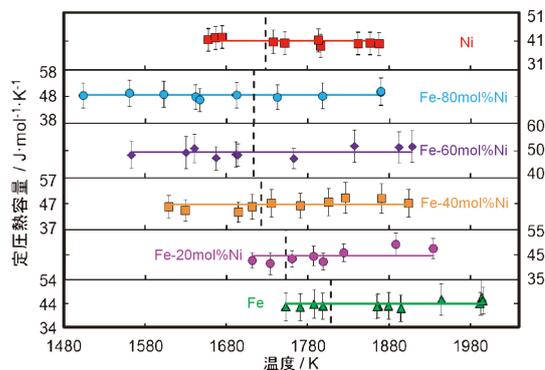


図8 熔融 Fe-Ni 系の定圧熱容量の温度依存性<sup>(4)(9)</sup>。(オンラインカラー)

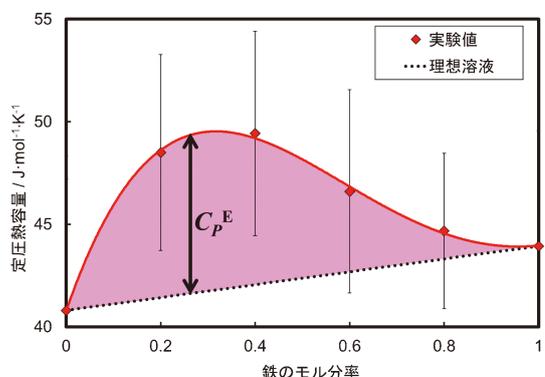


図9 熔融 Fe-Ni 系の定圧熱容量の組成依存性<sup>(4)(9)</sup>。(オンラインカラー)

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。

$$C_P^E = \frac{\partial H^E}{\partial T} \quad (1)$$

$$= T \frac{\partial S^E}{\partial T} \quad (2)$$

したがって、 $H^E$  と  $S^E$  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  $H^E$  と  $S^E$  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、 $H^E$  と  $S^E$  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用でき、測定試料の温度が無限に大きい場合、 $C_p^E$  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、 $C_p^E$  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

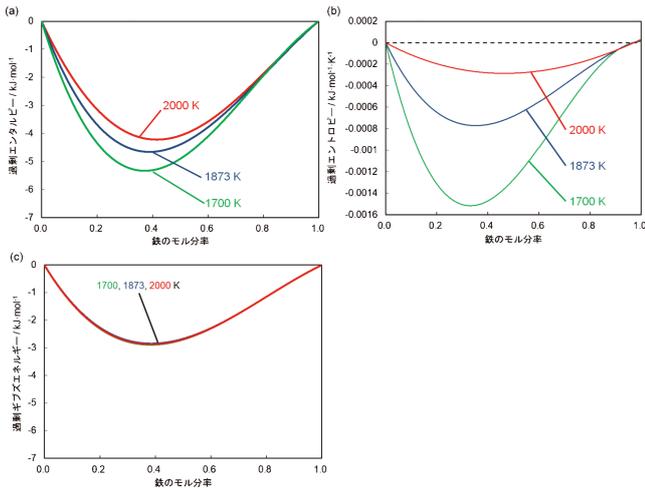


図10 溶融 Fe-Ni 系の (a) 過剰エンタルピー<sup>(9)(14)</sup>, (b) 過剰エントロピー<sup>(9)(14)</sup>, (c) 過剰ギブズエネルギーの組成依存性<sup>(9)</sup>。(オンラインカラー)

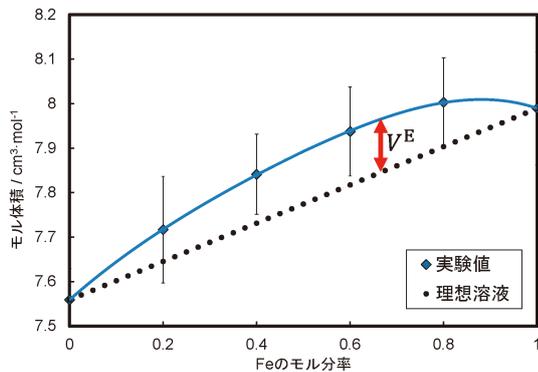


図11 溶融 Fe-Ni 合金 1873 K のモル体積の組成依存性<sup>(8)</sup>。(オンラインカラー)

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  $\Delta_{\text{mix}} V^{\text{ideal}} = 0$  となる為、実験値と理想溶液との差が過剰体積 ( $V^E$ ) である。従来、溶融金属の  $V^E$  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、1873 K における溶融 Fe-Ni 系の  $H^E$  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用できない。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  $G^E$  を用いて、 $V^E$  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  $V^E$  と  $G^E$  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解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  $V^E < 0$  となると考えられる。

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為  $G^E \geq 0$  となっている。また、Gr. III に属す

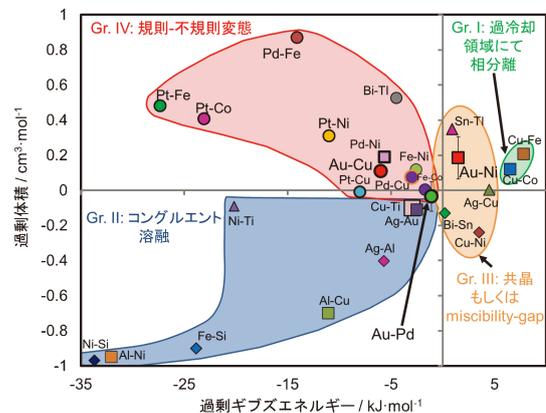


図12 モル分率0.5における溶融 2 元系合金の過剰体積と過剰ギブズエネルギーの相関<sup>(13)</sup>。(オンラインカラー)

