

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2022

課題番号：20K22464

研究課題名（和文）X線吸収微細構造解析による溶融規則－不規則変態合金の熱力学的過剰量の起源解明

研究課題名（英文）The clarified origin of the excess thermodynamic functions by XAFS

研究代表者

渡邊 学（Watanabe, Manabu）

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：50880283

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：溶融金属の熱力学過剰量および熱物性値の過剰量の起源を解明するべく高輝度光科学研究センター"SPring-8"のBL01BUにてFe-Pd合金を中心にXAFS測定と浮遊法を合わせ、熱物性、電子状態および構造解析測定を行った。SPring-8が所有するガス浮遊ジェット炉を用いた溶融状態の保持を行うことができた。また、浮遊法を用いた密度および粘性測定により、過剰体積と金属間化合物を反映したクラスターの存在が示唆された。また、放射率測定により電子状態との相関性についても考察することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、規則－不規則変態を生じる合金の溶融状態の過剰体積と過剰ギブズエネルギーとの間の負の依存性について、高輝度光科学研究センターSPring-8にてXAFS測定および浮遊法により熱物性測定を行った。XAFS測定では電子状態と構造情報の取得を目的に研究を行った。浮遊法を用いた熱物性測定は順調に行うことができ、溶融Fe-Pd、Ni-Ti合金、Au系合金などの密度、放射率、熱容量、熱伝導率および粘性測定を行うことができ、これらの物性値から過剰量との相関性について議論し、新たな溶液モデルの提唱に成功した。このような溶液モデルは、従来報告がなく学術的意味がある。

研究成果の概要（英文）：XAFS measurements of Fe-Pd alloys were performed at BL01BU of the Japan Synchrotron Radiation Research Center "SPring-8" in order to clarify the origin of the thermodynamic and thermophysical excesses of molten metals. We were able to maintain the molten state using the gas floating jet furnace owned by SPring-8. XAFS measurements of the K-edge of Pd were successful in both solid and liquid states, however, the measurement of Fe was difficult due to the absorption of Ar gas used for floating sample. Therefore, we reexamined the inert gas for XAFS measurement and measured the thermophysical properties of the order-random transformation.

研究分野：溶融熱物性、熱力学

キーワード：XAFS Levitation

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

我々が開発した静磁場印加電磁浮遊装置“PROSPECT”を用いて熔融金属の密度測定を行い、過剰体積を計算したところ、規則不規則変態を生じる合金系においては正の値を示した。一方、この系では原子間相互作用を反映する過剰エンタルピーは負の値を示すため、従来定説とされてきた Iida と Guthrie の溶液モデルによる正の相関性が成立しないことが明らかになった。また、この負の相関性は、遷移金属内の 3d 電子数に比例していることがわかった。

その為、熔融金属の過剰体積は、従来研究が行われてきた配位数や原子間距離などの内部構造だけでなく電子状態が影響していることが示唆された。

2. 研究の目的

上記の、電子状態および内部構造を明らかにするべく、静磁場印加浮遊法、静電浮遊法および高輝度放射光施設“SPring-8”での XAFS を用いて、熔融金属の放射率、熱容量、熱伝導率、粘性測定および構造解析を行った。熔融金属の放射率は、Drude モデルは古典電子論と相関性がある。また、熔融金属の熱容量および粘性は、内部エネルギーおよび原子間距離および原子間相互作用と相関性がある。これらの物性値と構造の情報から新たな金属溶液モデルの構築を目指す。

3. 研究の方法

熔融金属の放射率、熱容量および熱伝導率は、図 1 に示す静磁場印加電磁浮遊装置“PROSPECT”を用いて行った [1]。

熔融金属を浮遊させ、試料の放射輝度を分光器で測定し、放射率を取得した。熱容量および熱伝導率については、レーザー周期加熱カロリーメトリー法を適用し、半導体レーザーを用いて浮遊試料の上部に周期加熱を行い、その時の温度応答を下部のピロメーターを用いて、測定する。測定によって得られた温度応答から温度振幅および周期の位相差から熱容量を取得した。

粘性測定については、静電浮遊法を採用した(図 2)。この静電浮遊炉では、クーロン力で浮遊した金属試料に CO₂ レーザーを照射し、熔融させる。熔融した浮遊試料に電極を通じて交流電圧を印加し、浮遊試料と共振周波数が一致する場合、液滴が振動する。この液滴振動の減衰時間から粘性測定を取得する。XAFS 測定は、高輝度放射光施設 SPring-8 の BL01BU で行った。ガスジェット浮遊炉を用いて試料を安定浮遊熔融させ、X 線を照射し、蛍光 X 線を解析する。試料浮遊の為、ガスジェット浮遊炉使用時は、不活性ガスであるアルゴンガスを採用した。

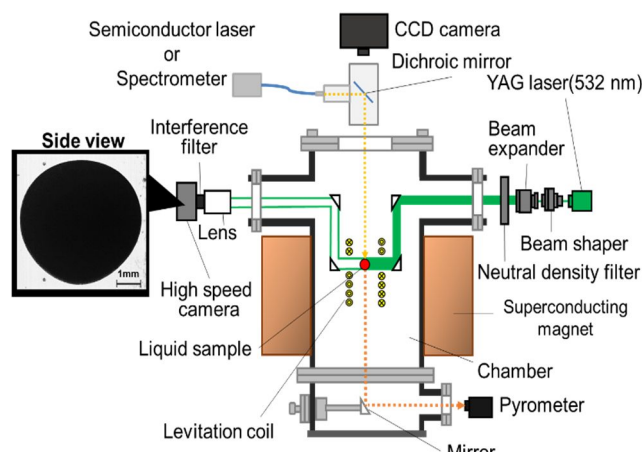


図 1：静磁場印加電磁浮遊装置

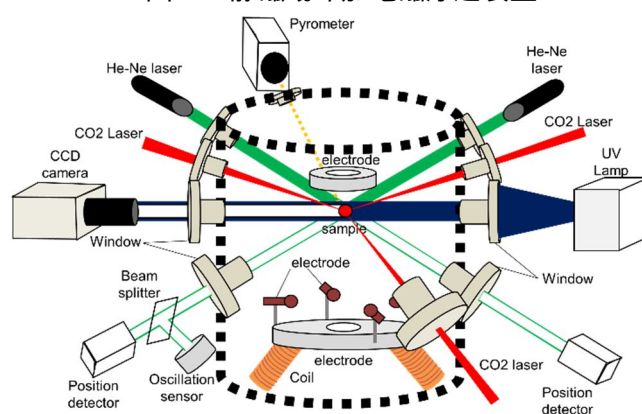


図 2：静電浮遊炉 [2]

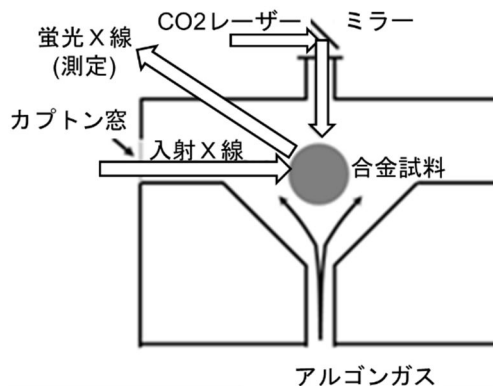


図 3：XAFS 測定

参考文献：[1] M. Watanabe et al. Thermochemica Acta, 706(2022)179119.

[2] M. Watanabe et al. Int. Heat and Mass trans., 198(2022)123435.

4. 研究成果

図 4 には、PROSPECT を用いて測定した熔融 Fe、Pd および Fe-Pd 合金の垂直分光放射率の温度依存性を示す。すべての組成において放射率は温度に対して一定の値を示した。また、Fe の放射

率において、Drude モデルから計算された値よりも大きな値を示した。これは、電子のバンド間遷移によるものであると考えられる。

図5には、溶融 Fe、Pd および Fe-Pd 合金の定圧熱容量の温度依存性および組成依存性を示す。溶融 Fe-Pd 系合金は温度に対して一定値を示すことがわかる。また、組成依存性の結果より、溶融 Fe-Pd 合金の定圧熱容量は、理想御溶液よりも大きな値を示す。すなわち、過剰定圧熱容量が存在する。この過剰定圧熱容量を用いて過剰ギブズエネルギーの温度依存性の計算を行った[3]。

図6には、規則—不規則変態を生じる Fe-Pd 合金の XAFS 測定結果を示す。Fe-Pd 合金はガスジェット浮遊炉により安定浮遊させることができたが、Fe 元素 K 端の吸収端がアルゴンガスの吸収端と同じであり、アルゴンガスに X 線が吸収され XAFS 測定を行うことができなかった。一方で、Pd 元素については行うことができ、固体試料については、XANES および EXAFS 領域ともにシャープで複数のピークが確認できる。一方で、1600 °Cの液体試料では、XANES 領域のピーク差は確認できるが、EXAFS 領域のピークがブロードになり、ピークも1~2つ程度に減少している。その

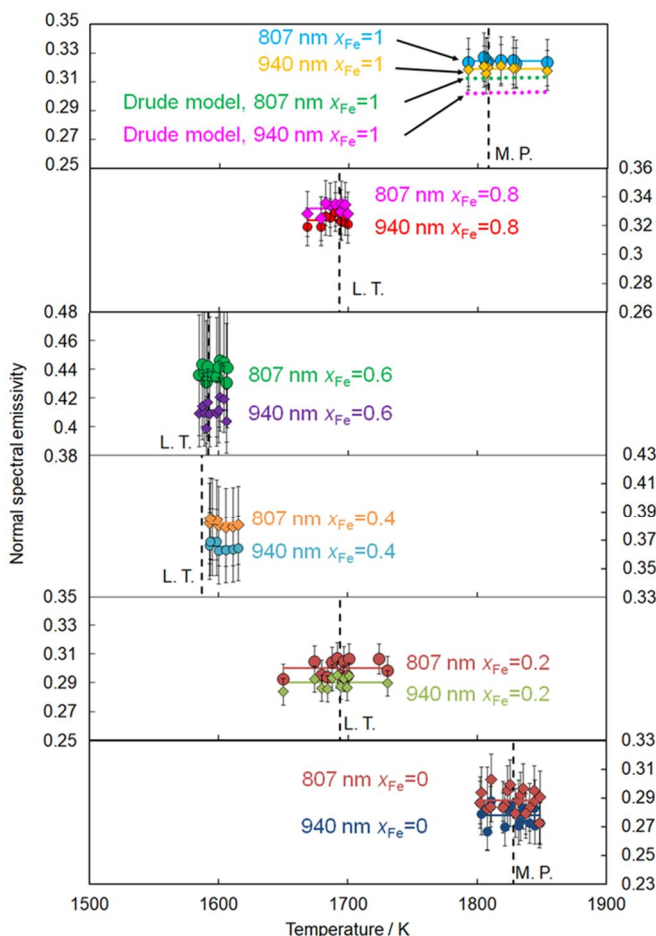


図4：溶融 Fe、Pd および Fe-Pd 合金の垂直分光放射率の温度依存性[3]

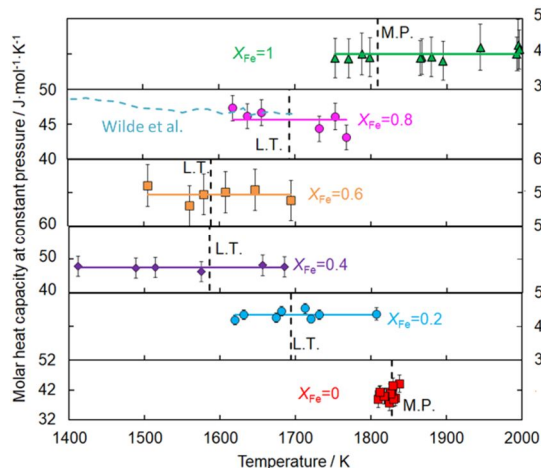


図5（左図）：溶融 Fe、Pd および Fe-Pd 合金の定圧熱容量の温度依存性[3]

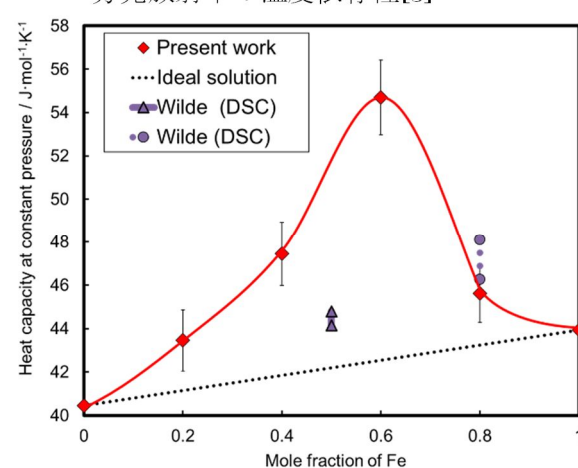


図5（右図）：溶融 Fe、Pd および Fe-Pd 合金の定圧熱容量の組成依存性[3]

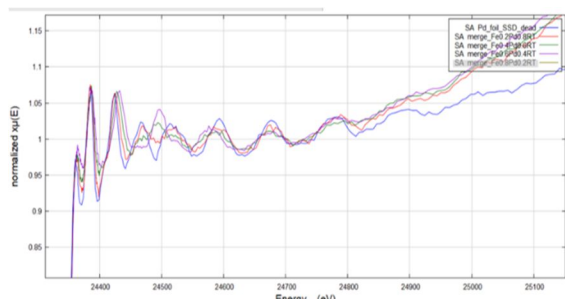


図6（左図）：固体 Fe-Pd 合金（室温）の Pd 元素の K 端 XAFS 測定結果

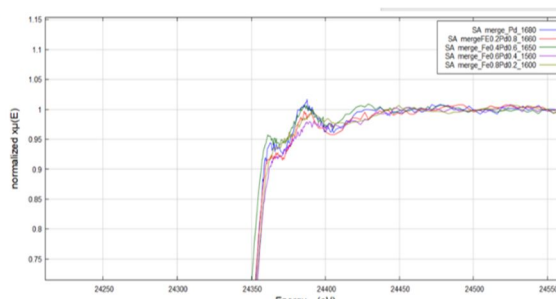


図6（右図）：1600 °Cにおける液体 Fe-Pd 合金の Pd 元素の K 端 XAFS 測定結果

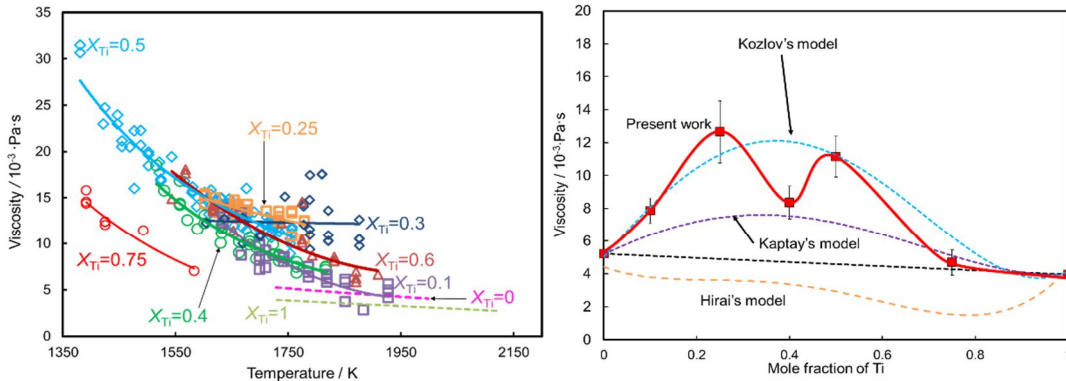


図7 (左図): 溶融 Ni-Ti 合金の粘性の温度依存性[2]

図7 (右図): 溶融 Ni-Ti 合金 1741 K の粘性の組成依存性[2]

為、ピーク解析に伴う配位数などの構造解析が非常に困難であった。その為、XANES 領域のピーク差から得られる価数の変化から液体 Fe - Pd 合金内の価電子数の解析を引き続き今後も行い論文投稿を行う。

図7左図には、溶融 Ni-Ti 合金の粘性の温度依存性を示す。すべての組成において温度増大とともに指数関数的に減少することがわかる。また図7右図には溶融 Ni-Ti 合金 1741 K の粘性の組成依存性を示す。Ti のモル分率 0.25 および 0.5 の組成で粘性が上昇している。この組成は、固体に Ni_3Ti および $NiTi$ 金属間化合物が存在する組成である。その為、この二つの金属間化合物を反映したクラスターが存在していることが示唆された。

図8にはモル分率 0.5 における本研究を含め、様々な研究により報告されている过剩体積、过剩ギブズエネルギー (G^E) の関係を示す。この関係性は、状態図の特徴を用いて、主に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 $V^E < 0$ になると考えられる。グループ3 (Gr. III) は固相で規則-不規則変態を生じる系である。すなわち、Gr. III 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 $G^E < 0$ となっている。この系について、電子状態の観点から合金化したことにより反結合軌道が生じたことで V^E が正になったことがわかった。

グループ4 (Gr. IV) 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. IV に属す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 V^E は決まると考えられる。

上記のように、熱物性の研究において従来の熱力学からの考察だけでなく、クラスターなどの液体構造と電子状態の観点を考慮した新たな金属溶液論を提唱した。

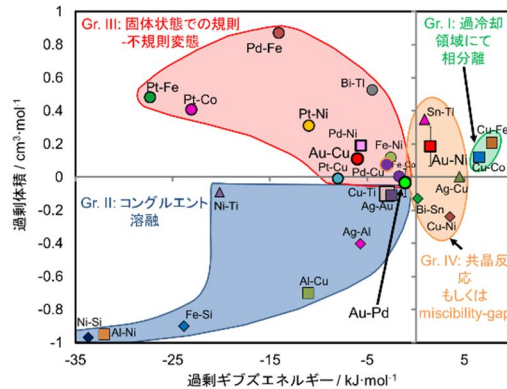


図8: モル分率 0.5 における过剩体積と过剩ギブズエネルギーおよび状態図の特徴の相関性[4]

参考文献: [3] M. Watanabe et al. High-Temp. high-press, in-press (2023).

[4] M. Watanabe et al. J. Mol. Liq., 348(2022)118050.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Watanabe Manabu, Adachi Masayoshi, Fukuyama Hiroyuki	4. 巻 348
2. 論文標題 Densities of Au-X (X=Cu, Ni and Pd) binary melts and thermodynamic correlations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 118050 ~ 118050
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molliq.2021.118050	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Watanabe Manabu, Adachi Masayoshi, Fukuyama Hiroyuki	4. 巻 324
2. 論文標題 Heat capacities and thermal conductivities of palladium and titanium melts and correlation between thermal diffusivity and density of states for transition metals in a liquid state	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 115138 ~ 115138
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molliq.2020.115138	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 WATANABE Manabu, KOYAMA Chihiro, WATANABE Yuki, ISHIKAWA Takehiko	4. 巻 198
2. 論文標題 Density and viscosity of Ni-Ti melts measured by an electrostatic levitation technique	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Heat and Mass Transfer	6. 最初と最後の頁 123435 ~ 123435
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2022.123435	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Manabu Watanabe, Masayoshi Adachi, Masahito Uchikoshi, Hiroyuki Fukuyama	4. 巻 in press
2. 論文標題 Normal spectral emissivity and heat capacity of Pd-Fe melts measured at constant pressure under electromagnetic levitation with a static magnetic field	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 High temperatures-High pressures	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Manabu Watanabe, Masayoshi Adachi, Hiroyuki Fukuyama
2. 発表標題 Thermophysical property measurements of Ti melt using EML with a static magnetic field
3. 学会等名 the 13th Asian Thermophysical Properties Conference, ATPC2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡邊学
2. 発表標題 熱力学過剰量に基づく新たな金属溶液論の展開
3. 学会等名 日本金属学会秋期（第171回）講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Manabu Watanabe, Masayoshi Adachi
2. 発表標題 Thermophysical property measurements of liquid metals,
3. 学会等名 Institut für Materialphysik im Weltraum (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊学
2. 発表標題 溶融状態における規則 不規則合金系の過剰関数の検討
3. 学会等名 高温物性値フォーラム令和4年度研究会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡邊学
2. 発表標題 熱力学過剰量に基づいた新たな金属溶液論の展開
3. 学会等名 日本鉄鋼協会2023年春季（第185回）講演大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------