

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360370

研究課題名（和文）

ナノ粒子合金系の相平衡解析のための固液間界面エネルギーの測定手法の開発

研究課題名（英文） Development of experimental procedure for interfacial Gibbs energy between solid and liquid phases in alloy systems of nano particles.

研究代表者

田中 敏宏（TANAKA TOSHIHIRO）

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10179773

研究成果の概要（和文）：ナノ粒子金属や合金においては、融点のような基本的物性値も界面自由エネルギーの影響を受けて変化することが知られている。熱力学的な解析手法により、融点や液相線温度の低下を予測できるが、より精確な評価のためには固液間界面自由エネルギーの値が必要となる。しかしながら、合金系における固液間界面自由エネルギーの値は実験値も非常に少なく、また計算による評価方法も確立されていない。そこで、本研究では、合金系における固液間界面自由エネルギーの測定方法並びに熱力学的計算手法を確立することを目指して、種々の検討を行った。

研究成果の概要（英文）：It is well known that even the melting point, which is one of the most fundamental physical properties, can be changed by the surface or surface Gibbs energy in nano metals and alloys. Although it is possible to evaluate the decrease of the melting point and liquidus temperature in metals and alloys on the basis of thermodynamics, we need precise information on the interfacial Gibbs energy between solid and liquid phases. However, we have not yet developed an adequate experimental procedure and a calculation method to evaluate the interfacial Gibbs energy between solid and liquid phases in alloys. The purpose of this study is to establish those experimental and calculation procedures.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	9,300,000	2,790,000	12,090,000
2010 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	13,900,000	4,170,000	18,070,000

研究分野：界面制御工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：界面自由エネルギー、ナノ粒子、平衡状態図、熱力学

1. 研究開始当初の背景

ナノ粒子金属や合金においては、融点のような基本的物性値も界面自由エネルギーの影響を受けて変化することが知られている。熱力学的な解析手法により、融点や液相線温

度の低下を予測できるが、より精確な評価のためには固液間界面自由エネルギーの値が必要となる。しかしながら、合金系における固液間界面自由エネルギーの値は実験値も非常に少なく、また計算による評価方法も確

立されておらず、適切な実験手法の確立が求められていた。

2. 研究の目的

ナノ粒子合金の相平衡の解析に利用するための合金系における固液間界面自由エネルギーの測定手法ならびに計算手法を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

静滴法を利用し、相平衡する固相と液相に対して、固相を基板として、その上に液滴を静置し、高温において液滴の接触角を測定し、凝固後に、試料断面の画像から固体表面下部における液滴の接触角を測定することにより、液相の表面張力 σ_L の既知の値を用いて、固体の表面自由エネルギー σ_s 並びに固液間界面自由エネルギー σ_{LS} を求めた。実験原理図を図1に示す。

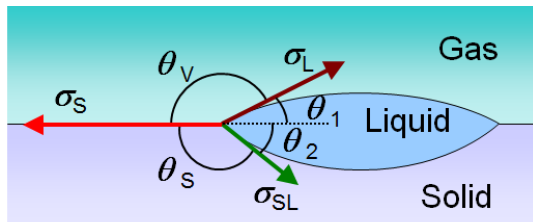


図1 固体基板上的の液滴と各種界面自由エネルギーとの釣り合い

ここで、次式が成り立つ。

$$\frac{\sigma_s}{\sin(\theta_1 + \theta_2)} = \frac{\sigma_{LS}}{\sin(180 - \theta_1)} = \frac{\sigma_L}{\sin(180 - \theta_2)}$$

従って、既知の σ_L の値と接触角の実測値から固体の表面自由エネルギー σ_s 並びに固液間界面自由エネルギー σ_{LS} が求められる。

また静滴法の実験装置の概略図を図2に示す。

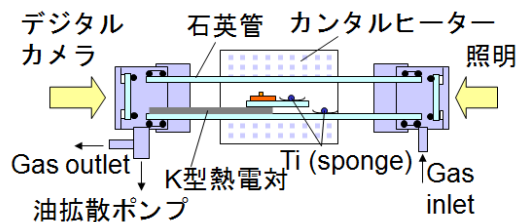


図2 静滴法の実験装置の概略図

さらに本研究では、熱力学的な観点から、固液界面自由エネルギーを算出する手法を検討した。

4. 研究成果

(1) Cu-B系ならびにAg-Bi系の固液間界面自由エネルギーの測定を静滴法を利用して行った。高温における固体基板上的の液滴並びに急冷後の試料断面の組織図を図3に示す。この例は、固体Cu基板上的の液体Cu-B合金に対するものである。

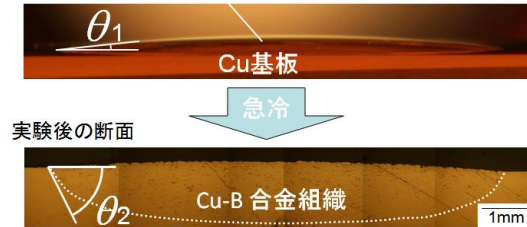


図3 固体Cu基板上的の合金液滴の例

一連の実験の結果、例えば図4のCu-B系においてCuの融点近傍の温度においては、図5に示すような測定結果が得られ、界面自由エネルギーの組成および温度依存性を評価できることが分かった。

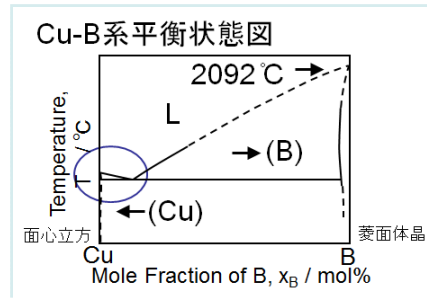


図4 Cu-B系平衡状態図

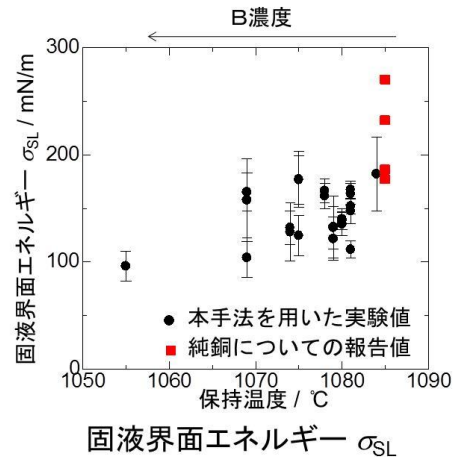


図5 Cu-B系における固液間界面自由エネルギー

図5に示すように、液相線温度の低下に伴って、固液間界面自由エネルギーの測定値は徐々に小さくなることが分かった。

(2) Si 合金における固液界面自由エネルギーの測定を試みた。特に静滴法による実験手法に関する問題点を洗い出し、基板に液滴を滴下する手法では、基板と液滴が溶解反応を起こした際に、固液界面形状が滴下の影響を受けて安定しないことが明らかとなった。そこで、液体をるつぼ内で溶解し、その液体合金に固体基板を上部から浸漬させ、液体が基板表面を上方に向かって濡れ広がるとともに、徐々に基板を溶解し、固液界面が形成される様子を観察する新たな手法を導入した。また、本方法を適用するための装置の開発を行った。その結果、本手法によって Si 合金系の固液界面自由エネルギーを測定できる実験条件を明らかにすることができた。

(3) 合金系の固液界面エネルギーの推算モデルについて、系全体の自由エネルギーに及ぼす界面近傍のエンタルピーおよびエントロピーの過剰分の寄与を考慮することから始め、純粋金属系ならびに正の混合熱を有する合金系の固液間界面自由エネルギーの推算式を導出した。純金属に対するモデルは次の通りである。

$$\sigma^{LS} = \frac{1}{A} \frac{\alpha}{2} (\Delta H^{Mel} + \beta \cdot T \cdot \Delta S^{Mel})$$

ここで、 σ^{LS} は固液間界面自由エネルギー、 A は界面積、 α は界面を挟む面において相手側の相に存在する最近接原子数の割合、 $\Delta H^{Melting}$ は融解熱、 $\Delta S^{Melting}$ は融解のエントロピー、 β は界面自由エネルギーに及ぼすエントロピー項の寄与の割合を示している。

得られた計算式は、図6に示すように、純粋金属系の過去に報告されている固液間界面自由エネルギーの値を良く再現した。

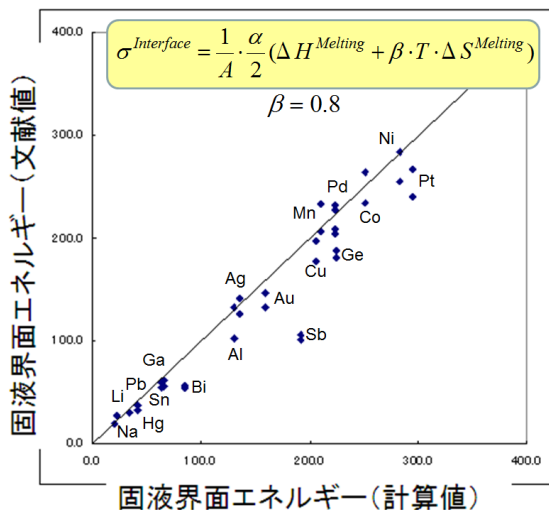


図6 純粋金属の固液間界面自由エネルギーの計算値と文献値の比較

さらに、界面偏析を伴わない正の混合熱を有する各種合金系（例えば、Zn-Sn系、Al-In系、Fe-Cu系など）の固液間界面自由エネルギーの温度および組成依存性に関する文献値を実験誤差範囲内で適切に再現できることを確認した。いくつかの結果を図7-9に示す。

Al-Sn系合金の固液界面エネルギー

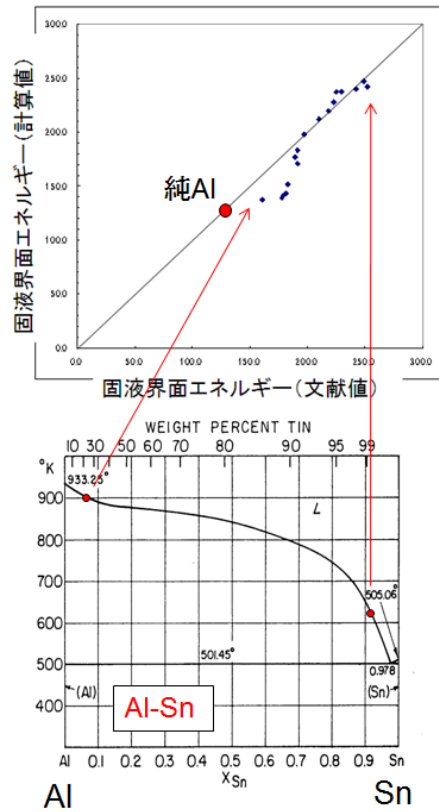
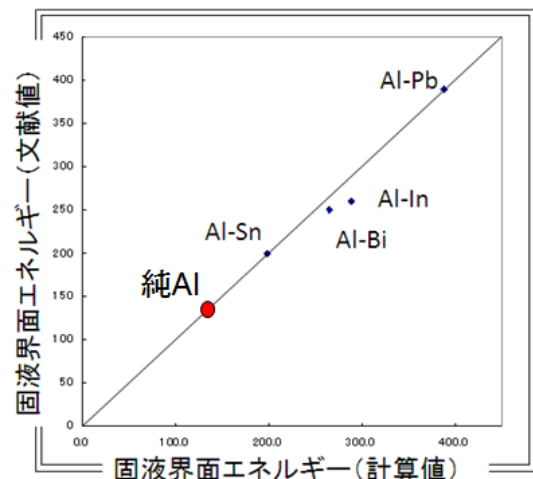


図7 Al-Sn合金の固液間界面自由エネルギーの計算値と文献値の比較



Al系合金の固液界面エネルギー

図8 Al系合金の固液間界面自由エネルギーの計算値と文献値の比較

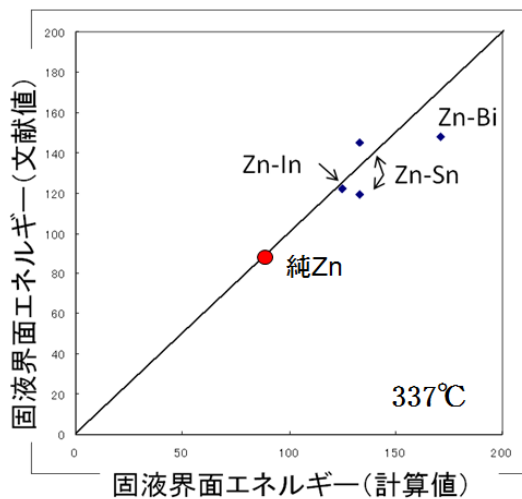


図9 Zn系合金の固液間界面自由エネルギーの計算値と文献値の比較

得られた計算式は、さらに、本研究の実験で得られたCu-B系における固液間界面自由エネルギーの実測値を再現でき、さらにAg-Bi系における固液間界面自由エネルギーの温度・組成依存性の傾向を適切に説明できることが明らかとなった。この点は、従来報告されているモデルでは説明できなかった。また、これまで報告値のない一連のFe基成分系合金におけるFeの融点近傍の温度域に対する固液間界面自由エネルギーの値を推算した。これらのデータは、固液界面の存在を仮定した場合のナノ粒子系の平衡状態図の推算に利用でき、またナノ粒子系合金の相平衡の熱力学的検討をさらに深める際に極めて重要な情報となった。上記の固液間界面自由エネルギーの推算モデルならびに測定と並行して、熱力学的データベースと直結させて、ナノ粒子系の平衡状態図を計算する計算システムの構築も行った。さらに、上記の扱いをイオン性混合溶体、酸化物系スラグにも適用するために、これらの融体の表面張力の推算モデルについても検討を行い、推算モデルの導出ならびにその妥当性の検討を行った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

- (1) Toshihiro Tanaka, "Prediction of Phase Diagrams in Nano-sized Binary Alloys", *Materials Science Forum*, Vol. 653 (2010), pp.55-75. (査読有)
- (2) 田中敏宏, "溶融合金・イオン性融体・溶融酸化物の表面張力の推算", *日本結晶成長学会誌*, Vol.37, No.2, (2010), pp.100-105. (査読無)
- (3) 田中敏宏, "高温融体の表面張力", *ふえ*

らむ, Vol.15, No.1, (2010), pp.24-29.
(査読無)

- (4) Junggoo Lee, Joonho Lee, Toshihiro Tanaka and Hirotao Mori, "In situ atomic-scale observation of melting point suppression in nanometer-sized gold particles", *Nanotechnology*, 20 (2009), 475706. (査読有)
- (5) A. Fukuda, T. Yoshikawa and T. Tanaka, "A fundamental approach for the measurement of solid-liquid interfacial energy", *Journal of Physics: Conference Series* 165, (2009), p.012079 (査読有)
- (6) Joonho Lee, Joongchul Park, Toshihiro Tanaka, "Effects of interaction parameters and melting points of pure metals on the phase diagrams of the binary alloy nanoparticle systems: A classical approach based on the regular solution model", *CALPHAD*, Vol.33, No.2 (June), (2009), pp.377-381. (査読有)

〔学会発表〕(計1件)

Toshihiro Tanaka, "Surface Properties of Alloys and Ionic Mixtures", *Proceedings of The Seetharaman Seminar - Materials Processing Towards Properties -*, June 14-15, Sigtuna, Sweden, (2010), pp.288-296.

〔図書〕(計1件)

原茂太、田中敏宏：“表面張力・界面張力・接触角”，「高温物性の手作り実験室」、白石裕、阿座上竹四編、アグネ技術センター、(2011)、pp.121-164.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

〔その他〕

研究室ホームページ：

<http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/msp2/MSP2-HomeJ.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 敏宏 (TANAKA TOSHIHIRO)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：10179773

(2) 研究分担者

平井 信充 (HIRAI NOBUMITSU)
大阪大学・大学院工学研究科・講師
研究者番号：50294020