

平成 21 年 5 月 18 日現在

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18360368
 研究課題名（和文） ナノ粒子合金系平衡状態図創製のための界面エネルギーの評価
 研究課題名（英文） Evaluation of interfacial energies to make phase diagrams of nano-sized particles for alloys
 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：

ナノ粒子合金系状態図を精確に評価するために、金属・合金系の固液界面エネルギーの測定方法を確立することを目指し、固体基板上にて金属あるいは合金液滴を熔融保持した際に形成される固気液三相界面における平衡二面角を測定する手法を用いて Cu-B 系ならびに Ag-Bi 系の固液間界面エネルギーの測定を行った。さらに固液相の熱力学量から固液間界面エネルギーを推算する計算モデルを導出した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	11,400,000	3,420,000	14,820,000
2007 年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2008 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	15,800,000	4,740,000	20,540,000

研究分野：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： ナノ粒子系状態図、固液界面エネルギー、三相界面形状、固体表面エネルギー

1. 研究開始当初の背景

本研究の代表者らはこれまでに熔融合金・固体合金の表面張力の組成及び温度依存性をバルクの熱力学量を利用して評価する計算を進めてきた。合金の熱力学量は通常平衡状態図を計算するために整理され、データベース化されている。そこで、平衡状態図と表面張力の計算手法を組み合わせると、ナノ粒子合金に対する平衡状態図（特に、固相と液相の平衡関係）を計算できる。我々は、種々

の合金系に対するナノ粒子系合金の平衡状態図を計算するとともに、その結果の妥当性を確認するために一部の金属・合金に対して、電子顕微鏡内においてナノ粒子合金の融解挙動を観察した。その結果、計算結果の妥当性を確認することができたが、さらに、ナノ粒子が固相から液相に変化する際に、固液界面が存在することを観察できた。上記の計算には固相と液相の表面張力は考慮されているが、厳密には固液界面エネルギーを考慮する必要がある。しかしながら、液相・固相の

表面張力の報告値は数多く存在し、また推算手法もほぼ確立されているものの、合金系の固液界面エネルギーについては実験値をはじめとする報告値はほとんど存在しない状況にあった。固液界面エネルギーの実験方法が確立でき、また推算手法を考案できれば、上述のナノ粒子系の平衡状態図という限られた対象のみならず、合金の凝固現象の解析など金属生産工学全般にわたって大いに貢献することができる。そこで、本研究では、合金系の固液界面エネルギーの測定ならびに推算手法の確立を目指した一連の研究を行った。

2. 研究の目的

まず、本研究では合金系の固液界面エネルギーの測定方法の確立を目指した実験を行った。また、固液界面は通常、液体および固体の表面張力と釣り合うため、これら3つの界面エネルギー（表面張力については液体と気体間あるいは固体と気体間の界面エネルギーと考える）の測定手法を併せて検討することとした。

また、表面張力の推算手法は合金系のみならず、イオン性融体に対してもこれまでに我々が検討を進めてきたが、固液界面エネルギーについては種々のモデルが提案されているものの、広く用いられているモデルはないのが現状である。そこで、本研究では、合金系の固液界面エネルギーの推算モデルについても検討を行った。

3. 研究の方法

上述のように、本研究では合金系における液体と固体の表面張力ならびに固液界面エネルギーを検討することとした。ここで、液体金属・合金の表面張力については、熱力学量から推算できる状況にあるため、固液界面エネルギー、ならびに報告値の数が限られ、またその精度も液体と比べて高くない固体の表面エネルギーの評価も併せて行うこととした。

そこで、次に示すように固体基板上にレンズ状の液滴を形成させた際の固体と液体の表面張力ならびに固液界面エネルギーの釣り合いの関係を利用して、固体の表面エネルギーと固液界面エネルギーを評価する方法を検討した。

図1に示すように、固体基板上において液滴が平衡状態図の固相線・液相線に相当する組成を有して共存している状態にあるとする。液相、固相、気相の三相が共存する一点を基点に、気液界面の向きに液体の表面張力（ σ_L ）、固液界面の向きに固液界面エネルギー（ σ_{SL} ）、固気

界面の向きに固体の表面エネルギー（ σ_S ）に対するそれぞれの界面エネルギーの大きさのベクトルを同図中に書き込んでいる。また、気液界面と固気界面の間の二面角を θ_V 、固気界面と固液界面間の二面角を θ_S 、固液界面と気液界面間の二面角を θ_L とする。ただし、 θ_L については基板の水平面の液滴側への延長線より上部の部分の角度を θ_1 、下部の角度を θ_2 とする。

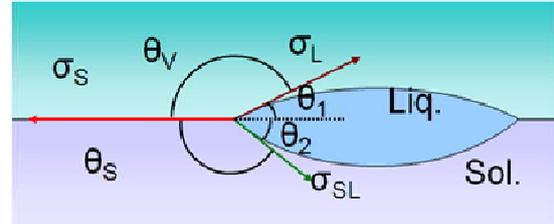


図1 固体基板上の液滴形状

固気液三相について平衡形状である時、つまりこれらの三つの界面エネルギーが釣り合っていると、その釣り合いの式は下記の Dupre の式(1)で表すことができる。

ただし、

$$\theta_L = \theta_1 + \theta_2, \theta_S = 180^\circ - \theta_2, \theta_V = 180^\circ - \theta_1$$

が成り立つ。

$$\frac{\sigma_{SL}}{\sin \theta_V} = \frac{\sigma_L}{\sin \theta_S} = \frac{\sigma_S}{\sin \theta_L} \quad (1)$$

そこで、液体が存在できる高温のある保持温度において θ_1 の角度を測定し、その後固液界面を観察できるように降温した後、試料の断面観察から θ_2 の角度を測定するものとする。

θ_V 、 σ_S 、 σ_L が決まれば、三種の界面物性値のうちの一つが既知である場合には、他の二つの界面物性値を求めることができる。

本研究では、前述のように合金液滴の表面張力 σ_L を計算で評価できるので、下記の式(2)、(3)から液滴と基板間の固液界面エネルギー σ_{SL} と固体基板の表面エネルギー σ_S を求めることとした。

$$\sigma_{SL} = \frac{\sin(180^\circ - \theta_2)}{\sin(180^\circ - \theta_1)} \sigma_L \quad (2)$$

$$\sigma_S = \frac{\sin(\theta_1 + \theta_2)}{\sin(180^\circ - \theta_1)} \sigma_L \quad (3)$$

本研究では、上記の手法を用いて固体基板上の液滴形状を測定し、液体合金の表面張力の計算値から、固体の表面エネルギーおよび固液界面エネルギーの測定を行った。

4. 研究成果

(1) 実験原理の確認

本研究では、先ず上述の実験原理を実際に適用可能かどうかについて検討した。その結果、水平な固体基板上に液滴を設置すると、液滴が広がる傾向にあることを見出した。そこで、図2に示すように、基板に予め穴を開けて、その中に液体合金試料を入れて加熱し、固液界面と液体および固体の表面張力が釣り合う点の近傍における局所的な試料形状（接触角）を測定することによって上述の式(1)~(3)から固体の表面エネルギーと固液界面エネルギーを測定することとした。

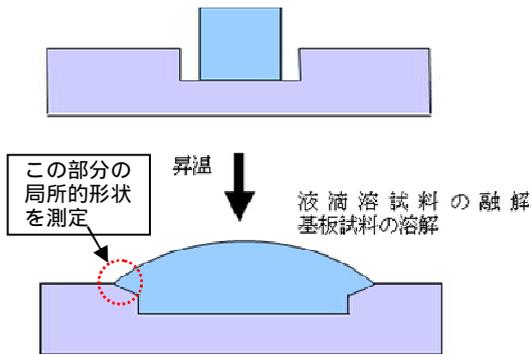


図2 穴をあけた基板上的液滴形状

本実験で用いた2種類の炉を図3、4に示す。いずれの炉においても試料基板の上に液滴を設置でき、その形状を炉外から CCD カメラで観察・撮影できる構造になっている。

本実験では、Cu-B系およびAg-Bi系の固液界面エネルギーの測定を行った。

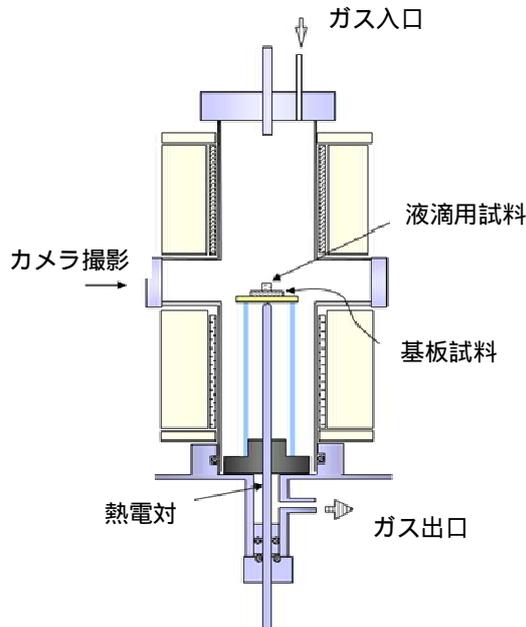


図3 縦型固液界面エネルギー測定用実験炉

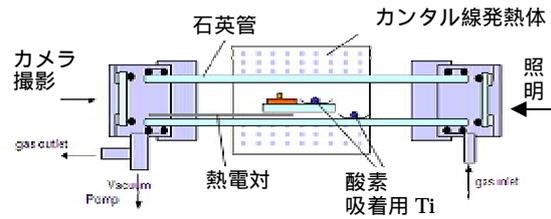


図4 横型固液界面エネルギー測定用実験炉

(2) Cu-B系合金に対する測定結果

Cu-B系状態図を図4に示す。本研究では、Cu側の純粋な固体Cuと平衡する液体合金との固液界面エネルギーの測定を試みた。

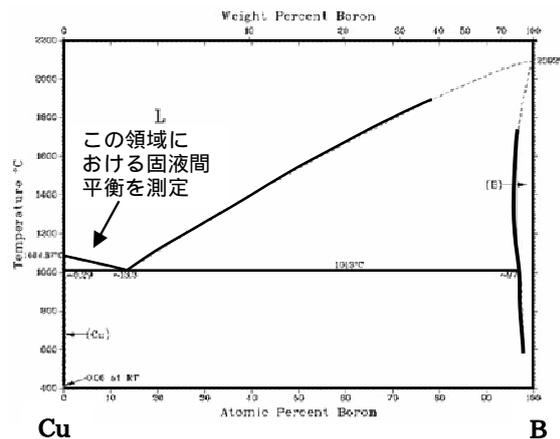


図4 Cu-B系2元系平衡状態図

高温時の液滴形状を図5に、実験後の試料形状を図6に、実験後の断面形状を図7に示す。

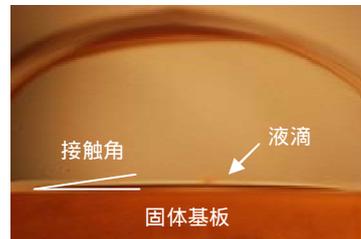


図5 高温時の固体基板 Cu 上の液滴形状



図6 実験後の Cu-B 合金の試料形状



図7 実験後の試料断面

図5に示した状態において、基板上に形成された液滴の接触角を測定し、その後図7に示すように試料を切断して断面形状から基板の内部での固液間の接触角を測定した。液相の表面張力はButlerの式を用いて熱力学量から算出し、上記の接触角の測定値と液相の表面張力の計算値を先の(2), (3)式に代入して、固体の表面エネルギーと固液界面エネルギーを決定した。

本試料に対して上記の取扱いにより、Cu-B系において、固液界面エネルギー σ_{SL} として 177 ± 23 mN/m、固体Cuの表面エネルギー σ_s として 1401 ± 16 mN/mが得られた。なお、固液界面エネルギーの値はEustathopoulosのモデルより $177 \sim 237$ mN/mと推算され、Cuの固体の表面エネルギーは 1478 mN/mと報告されており、比較的妥当な値であると考えている。

(3) Ag-Bi 系合金に対する測定結果

上記と同様な方法でAg-Bi系に対しても固体の表面エネルギーと固液界面エネルギーの測定を行った。高温時ならびに実験後の試料断面の形状を図8, 9に示す。



図8 高温時の固体Ag基板上的液滴形状



図9 実験後の試料断面

本試料に対して上記の取扱いにより、Ag-Bi系において、固液界面エネルギー σ_{SL} として 182 ± 6 mN/m、固体Agの表面エネルギー σ_s として 479 ± 9 mN/mが得られた。なお、固液界面エネルギーの値はEustathopoulosのモデルより 182 mN/mと推算された。固体Agの表面エネルギーの測定値は純Agの報告値よりも小さな値であるが、Biの固溶を考えると、小さな値が得られる可能性も考えられる。

(4) 固液界面エネルギー推算モデル

各種純金属の固液界面エネルギーと融解熱の間に相関関係が認められることから、固液相の平衡状態において、液相と固相のエンタルピー差 ΔH^{SL} ならびに異なる組成の固相と液相が界面で対峙した際に新たに生じる異種原子間の相互作用エネルギー ΔH^{EX} を考慮した固液界面エネルギーの推算モデルを(4)式のように導出した。

$$\sigma_{SL} = \frac{1}{2A} (\Delta H^{SL} + \Delta H^{EX}) \quad (4)$$

上式においてAは固液界面積である。

現時点では正則溶体近似に基づくモデルに留まっているが、正則溶体近似が適用可能な実用合金系に対しても固液界面エネルギーの推算が可能である。基本的に、相互作用エネルギーがマイナスの場合には液相線温度の低下とともに固液界面エネルギーは低下する傾向にあるが、固相と液相の相互作用エネルギーの大小関係によって、固液界面エネルギーの値は系統的に変化することがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

A. Fukuda, T. Yoshikawa and T. Tanaka, Journal of Physics; Conference Series, (2009).

[学会発表](計2件)

福田敦、吉川健、田中敏宏, "合金系の固液界面エネルギーの測定方法の基礎的検討", 日本鉄鋼協会, 第156回秋季講演大会(2008)、熊本

A. Fukuda, T. Yoshikawa and T. Tanaka, "Measurement of solid-liquid interfacial energies in alloys", HTC2009, Greece (2009).

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

吉川 健 (YOSHIKAWA TAKESHI)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：90435933