

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 27 日現在

機関番号：32606

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24360316

研究課題名(和文) 合金融体密度の組成依存性推定モデルの構築

研究課題名(英文) Density and structure of high temperature liquid alloys

研究代表者

渡邊 匡人 (Watanabe, Masahito)

学習院大学・理学部・教授

研究者番号：40337902

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,100,000円

研究成果の概要(和文)：合金融体体積の組成変化を統一的に記述できる理論またはモデルは、現在においてもまだなく、合金融体密度の組成変化を知るには実測するしかない。このため、合金融体密度の推定モデル構築を目的とし本研究を開始した。本研究において、静磁場印加電磁浮遊法を用いて種々の合金融体密度を精度良く測定でき、特にこれまで困難であったFe-Bの全組成範囲での密度が得られた。また、放射光X線回折実験の結果から融体の原子配位を精密に調べることで、モル体積の組成変化と短距離原子配位の関係を明確にすることができた。合金密度推定モデルの構築までには至らなかったが、本研究において合金融体密度の推定モデルを構築する指針が得られた。

研究成果の概要(英文)：We performed precise measurements of many number of high temperature liquid alloys using a electromagnetic levitation technique under static magnetic fields. We obtained the density of liquid Fe-B with whole concentration range for the first time. The main purpose of the research works is to make a model of presumption of liquid alloy's density with concentration change. We could not complete to make the model, but we obtained the relationship between molar volume and short-range order of liquid structure by polyhedral analysis of high-energy x-ray diffraction data. The relationship will develop the way of making a model of presumption of liquid alloy's density in future.

研究分野：高温融体物性

キーワード：高温融体 密度 液体構造

1. 研究開始当初の背景

金属材料製造プロセスでは、凝固時の熱膨張や収縮を考慮してプロセス制御をおこなう必要がある。このため、融体時の密度と凝固後の固相密度の温度依存性から膨張・収縮率を推定している。しかし、組成を変えた際の融体密度については実際の値を知ることができないため、合金融体について理想混合を仮定し、単原子融体密度を組成比で単純に足し合わせている。しかし、合金融体の場合には、理想混合でなく混合に際し状態変化が生じ、体積変化が組成により変わる。この合金融体の体積の組成による変化を統一的に記述できる理論またはモデルは、現在においてもまだない。従って、組成を変化させた際の合金融体密度の変化を知るには、実測するしかない。しかし、過去の測定では高温での測定が困難であったため、高融点合金融体に関しての報告例は少ない。我々が開発してきた静磁場印加電磁浮遊法は、温度を連続的に変えながら密度の測定がおこなえるため測定時間をこれまでより大幅に短縮でき、合金融体密度の組成変化と温度変化の両方を精度良く測定することを可能としていた。

2. 研究の目的

上記のような背景から、静磁場印加電磁浮遊法による種々の2元系合金融体の密度測定をおこない、合金融体密度を推定するモデルを確立することを研究当初目的とした。静磁場印加電磁浮遊法による高精度密度計測の結果、元素AとBの金属を混合した合金融体の密度 ρ_{AB} は、元素Aの密度が ρ_A で組成 C_A 、元素Bの密度 ρ_B で組成 C_B の場合、多くは、 $\rho_{AB} = \rho_A C_A + \rho_B C_B$ にはならず、 $\rho_{AB} = \rho_A C_A + \rho_B C_B \pm \rho^{Ex}$ のように混合による余剰分が現れる。これは混合した際に、元素AとBの間の相互作用が、元素A同士またはB同士と異なるため、混合した際に体積変化が組成比の通りにならないためである。この余剰分の1molあたりの体積変化を余剰モル体積と呼び、合金融体の余剰モル体積の組成変化をどのようなモデルで表すかが本研究の課題である。従来の測定方法では合金融体密度測定の温度範囲と測定組成が限られていたため、余剰モル体積を精度よく得ることができていなかったが、我々の開発した静磁場印加電磁浮遊装置では測定温度の制限がないため、多くの合金融体に密度を精密に測定でき、精密な余剰モル体積を得ることができる。本研究期間において、種々の合金融体の密度測定をおこない余剰モル体積の組成変化を得て、この余剰モル体積の組成変化を推定できるモデルを検討することを目指した。密度に限らず、合金融体の物性値の組成変化は多くの場合、組成比通りの変化を示さず、余剰分が現れる。これは前述した元素AとBの間の相互作用の違いが原因で、ギブス自由エネルギーを使って、この余剰分を推定することが可能である。本研究においても、余剰モル

体積の変化をギブス自由エネルギーから推測することを試みた。一方、密度(体積)は原子配列の仕方に大きく依存するため、合金融体中でどのような原子配列になっているかを調べることも必要である。このため、合金融体の原子配列の仕方を放射光X線を利用し調べ、合金融体の組成による体積変化と原子配列の間の関係性を明らかにすることも目指した。我々は、密度測定と同様の合金試料について放射光X線回折実験をおこない、合金融体中の元素同士がどのような配置になっているかを調べた。この結果と余剰モル体積の変化の関係を結びつけ、密度推算モデルの構築を目指した。

3. 研究の方法

(1) 静磁場印加電磁浮遊法による合金密度の精密計測

電磁浮遊した金属液滴に静磁場を印加すると、試料内に発生した渦電流による仮想的なループ電流と磁場が作用し試料を一定の位置に保持するように力が働く。また、試料内に対流がある場合には、磁場がこれを止めるように作用し対流を抑制する。さらに、並進運動と同様に、液滴表面が振動しようとするのを抑制する方向に電磁力が働き、表面振動も抑制され、結局、鉛直軸を中心とした回転運動のみが電磁力に抑制されずに残る。融体密度計測では、浮遊した液滴の形状から体積を求めるため、上記のような静磁場中での金属液滴の振る舞いは精密な体積計測には非常に有効である。この原理を適応し、静磁場中で電磁浮遊した金属液滴試料を使って密度計測をおこなう。密度測定は液滴形状を正確に計測する必要があり、高温融体の場合、高温では液滴の自己発光で液滴外形のエッジがぼやけてしまうため、試料背面からの平行光束を照射するバックライト光学系を採用し、液滴形状の影を撮影し体積を計測する。この静磁場印加電磁法では、金属融体試料は一定の位置に浮遊保持されているため、高速度カメラを用いて試料の形状を計測すると、試料の冷却過程での体積変化を連続的に記録できるので、合金融体の場合でも蒸発による組成変化を無視した密度測定をおこなうことができる。また、冷却時間を調整することで数秒程度の短時間で500Kもの広い温度範囲での密度測定がおこなえる。

(2) 放射光X線回折法による合金融体構造解析実験

放射光X線回折実験は、兵庫県にあるSPring-8のBL04B2ビームラインを用いて60~100keVの高エネルギーX線を利用しておこなった。合金融体のX線回折実験は、融体試料をガス圧で浮遊させるガスジェット浮遊法を用いて、無容器状態で高温領域から過冷却状態までの幅広い温度範囲においておこなった。この実験は、X線入射窓と散乱窓を備えたガスジェット浮遊装置をSPring-8

に設置しておこなった。回折 X 線は、固体 Ge 検出器をステップスキャンしておこなう精密計測と、二次元検出器による短時間計測で時分割計測の 2 つの方法でおこなった。

4. 研究成果

(1) ギブス自由エネルギーと余剰モル体積の関係

2 元系合金融体は、多くが正則溶液モデルで記述できる。正則溶液モデルでは、元素 A と元素 B を混合した場合、ギブス自由エネルギーは、それぞれの元素のモル数とは相互作用パラメータ (混合に際しての発熱・吸熱項) で表せる。この正則溶液モデルの余剰ギブス自由エネルギーは熱力学的な計算ソフトを使って求めることができる。余剰モル体積と余剰ギブス自由エネルギーの関係がわかれば、熱力学計算ソフトを用いて密度の推定ができる。静磁場印加電磁浮遊法で測定した Fe-Si 融体の密度の結果から求めた 1900K での余剰モル体積の組成依存性を図 1 に示す。この余剰モル体積の図中に計算により求めた余剰ギブス自由エネルギーを併せて示してある。どちらも理想混合から負に変位して Fe と Si が 1:1 付近で理想混合からのずれが最大となることは一致している。これは、Fe と Si の相互作用が強く Fe と Si が結合しやすく体積が収縮する傾向があることを示している。しかし、余剰ギブス自由エネルギーが 1 つのピークを持つものに対して、余剰モル体積はいくつかの組成でピークをとる変化を示している。このピークに対応する組成は、金属間化合物を形成する組成に近い。つまり、このような金属間化合物物を形成する組成では、原子間距離が短くなり体積収縮がより大きくなっていることが考えられる。しかし、計算によるギブス自由エネルギーではこの金属間化合物を形成する組成で変化は得られず、混合エンタルピーの実測によってもこの組成で特徴的な混合熱の変化はみられていない。つまり、余剰モル体積と余剰ギブス自由エネルギーの変化が 1 対 1 に対応していないことがわかる。これは、図 2 に示すように Fe と他の元素との合金融体の余剰モル体積と余剰ギブス自由エネルギーは 1 対 1 に対応しないことがわかった。

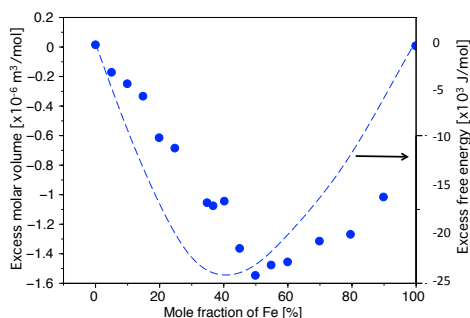


図 1. 1900K での Fe-Si 合金融体の余剰モル体積と余剰自由エネルギーの比較

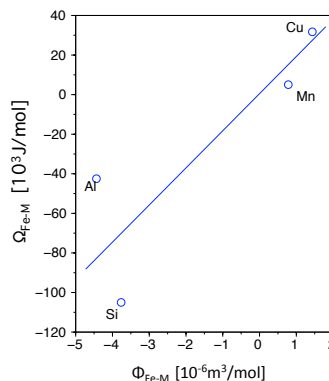


図 2. Fe 系合金での余剰自由エネルギーと余剰モル体積の関係 (1930K) .

(2) Fe-B 融体密度の取得と原子配位との関係

静磁場印加電磁浮遊装置で測定した Fe-B 合金液体の密度を図 3 に示す。各組成において融点より約 200 K 高い温度から、過冷却領域まで測定できた。各組成における密度測定の不確かさは、1%であった。単体 B は融点が 2800K と非常に高温であり、Fe-B 合金融体の密度は B-50at%以下の低濃度量領域しか測定されていなかった。今回静磁場印加電磁浮遊装置に半導体レーザーによる加熱を加えることで B-90at%の濃度まで測定することに成功した。単体 B は融解できたが、密度測定までおこなうことはできなかった。このため、B-100at%の値は Paradis らの結果を用いた。この密度の測定結果より 1960K におけるからモル体積を算出しその組成依存性を得た。今回測定した全組成の融点より高い温度、かつ実測した範囲から大きく離れない温度として 2350K を選択した。Fe-B のモル体積の組成依存性は、図 4 に示すように直線則には乗らないことがわかった。この結果より、B 濃度が増加するとともに大きく体積収縮することがわかった。

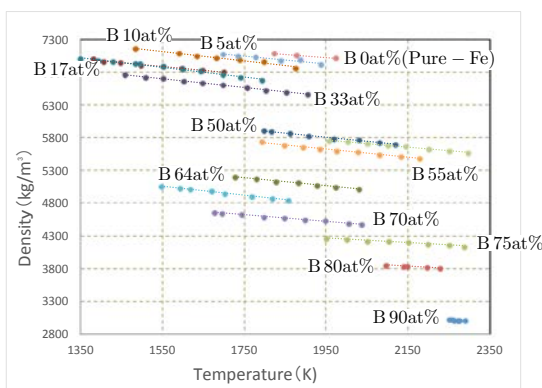


図 3. Fe-B 融体密度の各組成で温度変化

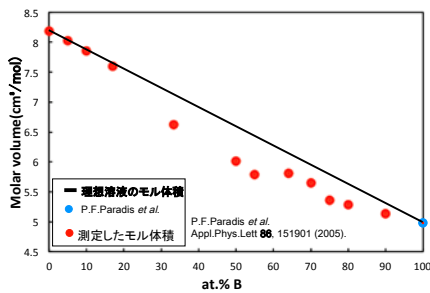


図 4. Fe-B 融体の 2350K でのモル体積の組成変化

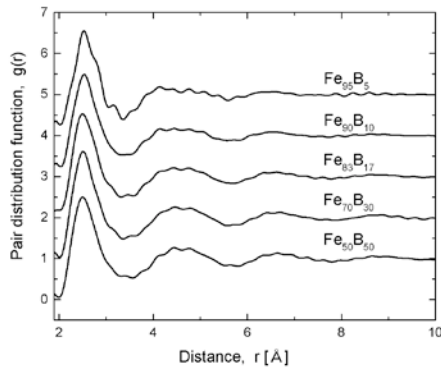


図 5. Fe-B 融体の 1960K での二体分布関数.

次に、Fe-B 融体の放射光 X 線回折実験で構造因子 $S(q)$ を取得し、今回測定した密度データを使用して二体分布関数を求めた。二体分布関数は、任意の原子から動径方向で他の原子が存在する確率をあらわす関数であり、密度 ρ と構造因子 $S(q)$ のフーリエ変換から得られる。このようにして求めた二体分布関数 $g(r)$ を図 5 に示す。この二体分布関数 $g(r)$ の第 1 ピークの組成依存性は、0~50at.% B の組成範囲で 1st ピーク位置の変化はなかった。モル体積は B が増加するほど減少する傾向がみられることから、モル体積の減少に伴い原子間距離は短くなることが考えられたが、原子番号の小さい B よりも Fe の原子散乱能が大きいこと X 線回折実験では Fe-Fe 間の相関を観測していたと考えられ、Fe-Fe 間の距離が B 濃度の増加によって大きく変化しないためと考えた。従って、モル体積の減少は Fe-B 間の相関が強くなるため、Fe-B 間の距離が短くなるためと推察できる。この推察に対して、実測した各組成での密度を関数補間して部分モル体積を算出し、モル体積の組成依存性と原子配位について考察した。図 4 に求めた部分モル体積の組成依存性を示す。この結果より、60at.% 以上の Fe 高濃度の組成範囲では、Fe の部分モル体積はほとんど変化しないが、B の部分モル体積が大きく減少することがわかる。前述した Fe-Fe の原子間距離がこの組成範囲でほとんど変化しないことと併せて考えれば、Fe 原子間に B が侵入していくことが推察できる。以上の考察は、0~50at.% B の組成範囲で、モル体積が収縮することを矛盾なく説明出来る。時分割 X 線回折実験の結果から、Fe-B 合金では、

過冷却液相状態から固化する際に計測した X 線回折パターンの変化から、固化直後に準安定結晶相が現れた後、低温で安定相に転移することがわかった。準安定相の結晶構造は Fe_{23}B_6 という構造であり、融体中にもこれと類似した短距離秩序が予想されたが、本研究の結果からは、この準安定相の原子配位と余剰モル体積の変化との関係性は得られなかった。

(3) 合金融体中の短距離秩序の精密解析

これまで融体中の原子配位は、前述した密度と二体分布関数で考えてきた。しかし、最近 X 線回折実験の結果得られた構造因子から逆モンテカルロ法により融体中の原子配位を再現する手法が精密化され、原子座標を容易に得ることができるようになった。合金融体構成元素の原子座標から、各原子の周りにどの元素が何個どの位置に配位しているかを知ることができる。しかし、融体の場合原子配位に規則性がなく時々刻々原子は動いているため、一義的な原子配位モデルをつくることはできない。しかし、確率的に多く存在する原子配位を知ることは可能である。我々は放射光 X 線回折実験の結果を逆モンテカルロ法で解析し取得した合金原子座標を使って多面体解析をおこない、短距離原子配位の組成変化を調べた。多面体解析の手法は幾つかあるが、ポロノイ多面体解析法とハニーカットアンダーセンによる方法 (HA 法) でおこなった。図 6 に Fe-Si 融体のモル体積の組成変化と HA 法で解析した Fe-Si 融体の短距離原子配位の組成変化である。図 6(a) に示した Fe-Si のモル体積は Si-40at% 程度まではあまり変化せず Si-50 at% 以上になると急激に変化している。一方図 6(b) の HA 解析の結果では、Si-40at% 程度までは、指数 (1551), (1541), (1432) で示される構造の多面体が多く現れているが、組成変化に対して大きく変化していない。これらの指数は、正二十面体を基本とした多面体を表しており、Fe-Si 40at% 程度までは、正二十面体の原子配位をとる確率が高いことがわかる。これは、Fe 原子は最稠密配位を取り易いため正二十面体配位を取ることは知られており、そこに Si が加わってもこの短距離配位は変化しないため、モル体積も大きく変化しないと考えられる。さらに Si の濃度を増加させ、Si-50at% 以上になるとこの正二十面体配位は消えて、(1321), (1311) などの中間的な配位が増え、さらに Si-90at% になると四面体配位の (1101), (1001) が現れてくる。Si は四面体配位を取るため結晶ではダイヤモンド構造をとるが、合金融体中でも四面体配位を取りやすいことがわかった。Si 高濃度で四面体配位が増えると稠密な二十面体構造に比べ体積は大きくなるため、モル体積も急激に増加すると考えられる。以上から、Fe-Si 合金融体の原子配位とモル体積の組成変化の関係が明らかとなった。

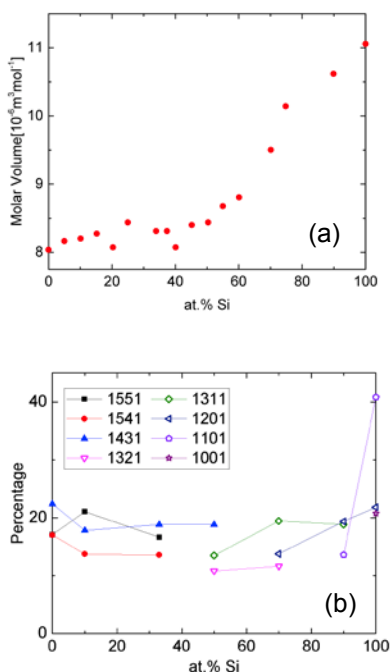


図 6. (a) Fe-Si 融体の 1930K でのモル体積の組成変化, (b) Fe-Si 融体の短距離原子配位の多面体解析結果

研究開始当初は、合金融体密度の推定モデルの構築を目的としたが、種々の合金融体密度を精度良く測定できることができた結果、密度を推定するモデル構築が難しくなってきた。これは、余剰モル体積と余剰ギブス自由エネルギーに明確な関係性が見られないことがわかったためである。しかし、融体の原子配位を精密に調べることで、モル体積の組成変化と短距離原子配位の関係を明確にすることができたので、今後合金融体内の短距離原子配位による充填率の組成変化を調べることができれば、モル体積の組成変化を推算できるようになり合金融体密度の推定モデルを構築できる手がかりを本研究において得たとと言える。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

① A. Mizuno, H. Kawauchi, M. Tanno, K. Murai, H. Kobatake, H. Fukuyama, T. Tsukada, M. Watanabe, Concentration dependence of molar volume of binary Si alloys in liquid state, *ISIJ International*, 54 (2014) 2120–2124.

② 水野章敏, 丹野光浩, 高橋竜太郎, 河内大弥, 渡邊匡人, Fe-Si 混合系融体のモル体積の組成依存性と局所構造, 熱物性, 27(2013)3–8.

③ D.D. Qu, A. Mizuno, M. Watanabe, J. Bednarcik, J. Shen, Undercooling behavior of Zr–Cu–Ni–Al bulk metallic glasses investigated by in situ synchrotron high energy X-ray diffraction, *Materials Science and Engineering: A* 555(2012) 36–43.

[学会発表] (計 11 件)

① M. Watanabe, A. Mizuno, H. Fukuyama, Measurements of Density and Structure of Alloys Liquids by Levitation Technique, 19th Symposium on Thermophysical Properties (Boulder, CO, U.S.A) 2015 年 6 月 24 日

② A. Mizuno, H. Kawauchi, M. Tanno, K. Murai, H. Kobatake, H. Fukuyama, M. Watanabe, Density Measurement and Molar Volume Analysis for Binary Si Alloys, 20th European Conference on Thermophysical Properties (Port, Portugal) 2014 年 9 月 1 日

③ A. Mizuno, K. Murai, H. Kawauchi, M. Tanno, S. Kohara, M. Watanabe, Density and Structure of Liquid Si-M (M=Fe, Ni and Ge) Alloys, 2013MRS Fall Meeting (Boston, MA, U.S.A) 2013 年 12 月 1 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡邊匡人 (WATANABE, Masahito)

学習院大学理学部・教授

研究者番号：40337902

(2) 研究分担者

水野章敏 (MIZUNO, Akitoshi)

学習院大学理学部・助教,

現 函館工業高等専門学校・准教授

研究者番号：10348500

(3) 連携研究者

福山博之 (FUKUYAMA, Hiroyuki)

東北大学多元物質科学研究所・教授

研究者番号：40252259

連携研究者

小原真司 (KOHARA, Shinji)

高輝度光科学研究センター・主管研究員

現 物質材料研究機構・主幹研究員

研究者番号：90360833