

# Computer Coupling of Phase Diagrams(CALPHAD) と リンクした高温融体熱物性のモデリング

学習院大学理学部物理学科 渡 邊 匡 人  
学習院大学理学部物理学科 水 野 章 敏  
学習院大学計算機センター 入 澤 寿 美  
千葉工業大学 小 澤 俊 平

## はじめに

本研究では、計測データと Computer Coupling of Phase Diagrams (CALPHAD) による熱力学データを用いて合金融体の熱物性値推定モデルを構築することを目的とする。近年、ジェットエンジンの高効率化や自動車エンジンの低燃費化などの要求から、軽量かつ超高温耐熱合金の開発が進められている。これと併せて、これら新材料を用いた製造プロセスの高精度化の要求から、数値シミュレーションに使用する新材料の融体熱物性値が必要とされている。しかし、このような新材料は超高温で融解するため、これまでに測定は困難であった。我々は、これまでに、浮遊した液滴の表面振動をシミュレーションを用いてモデル化し、電磁浮遊法による高温融体熱物性計測手法の高精度化をおこなってきた。この結果、このような 2000K を超えるような超高温融体の密度、表面張力、粘性を高精度に得ることができるようになってきた。しかし、実用材料は複数の元素を用いた多元系合金であり、その構成元素、元素組成比など様々に組み合わせて目的を達成している。このような多元系合金の合金融体について全てを測定してデータベースをつくることは困難であり、単元素の熱物性値から多元系合金の熱物性値を推定する必要がある。これまでは、測定データに限りがあったことと、熱力学データベースに頼っていたため、データベースにない合金では推定できなかった。我々は、前述したように電磁浮遊法の測定手法の高精度化を達成しており、測定データの不備は解消しつつある。そこで、本研究では測定データに対して Computer Coupling of Phase Diagrams (CALPHAD) を適応して、多元系での熱力学量の組成変化を求めて熱物性値を推測するモデルの構築が目的である。しかし、種々の熱物性値を多元系についておこなうためには膨大な時間がかかるため、本研究の目的を達成するための最初の取り組みとして、合金融体の表面張力の組成変化、金属融体表面張力に及ぼす酸素の影響、2 元素系合金の密度の組成変化について、CALPHAD に適応するための熱力学モデルに基づいた解析式を導出することをおこなった。

## 1. 合金融体表面張力の推定

表面張力は、温度によって変化するが合金液体の場合は、合金の組成によっても変わる。一定温

度条件で、合金組成によって表面張力がどのように変化するかを推定することは非常に重要である。多成分液体の表面張力の組成依存性はいくつかモデルが提案されているが、これまでに提案されている合金系の表面張力の計算モデルについて、理想混合モデルと Butler モデル [1] について SiCu 融体の測定例との比較からどちらが、表面張力推定に適しているか考えていく。

表面張力は、単位面積当たりの表面エネルギーであり、合金融体の場合には表面に表面張力の小さい原子を偏析させて自由エネルギーを下げる。一方で、液体表面に1つの原子が析出するのは、エントロピー的には不利である。つまり、できるだけ様に混合したほうエントロピーが増えて有利であり、表面析出と混合による自由エネルギーの競合の結果、表面に現れる原子の比が決まり、合金の表面張力が決まる。理想混合とは、混合に際し混合エンタルピーの変化の無い場合である。多くの場合、性質の似た物質同士では理想混合する。理想混合モデルにおいて、その合金の表面の原子のモル分率は、試料全体（バルク）でのモル分率を用いて、以下の式で表される。

$$C_A^{surf} = \frac{C_A}{C_A + C_B / S_0}, \quad C_B^{surf} = \frac{C_B}{C_B + C_A S_0} \quad (1)$$

$$S_0 = \exp\left[\frac{A(\gamma_A - \gamma_B)}{RT}\right] \quad (2)$$

ここに、 $C_{AorB}^{surf}$  は表面偏析因子と言い表面にどれだけ表面積の小さい方の元素が現れるかを表す因子である。 $C_A$  と  $C_B$  は A と B それぞれの表面におけるモル分率、 $\gamma_A$  と  $\gamma_B$  は A と B それぞれの単成分での表面張力、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度である。 $A$  は平均モル表面積で  $A = 1.091V^{2/3}N_A^{1/3}$  ( $V$  はモル体積、 $N_A$  はアボガドロ数) で与えられる [2]。 $A$  に現れる 1.091 は最密充填を仮定したときの値である。今  $\gamma_A > \gamma_B$  の場合を考えると、A の代わりに B を表面に偏析させることによるエネルギーの利得が  $A(\gamma_A - \gamma_B)$  で表されている。この表面のモル分率を用いて、理想混合モデルでの表面張力値は次式で表される。

$$\gamma = C_A^{surf} \gamma_A + C_B^{surf} \gamma_B = \frac{\gamma_A C_A}{C_A + C_B \exp\left[-\frac{A(\gamma_A - \gamma_B)}{RT}\right]} + \frac{\gamma_B C_B}{C_B + C_A \exp\left[\frac{A(\gamma_A - \gamma_B)}{RT}\right]} \quad (3)$$

次に Butler モデルについて述べる。Butler モデルでは、融液の表面に原子一層分の領域を仮定し、表面層とバルク層両方での混合自由エネルギーを考慮して表面張力の値を算出するモデルである。Butler モデルによる 2 元系合金融体の表面張力は、

$$\begin{aligned}\gamma &= \gamma_A + \frac{RT}{A_A} \ln \frac{1-C_B^{Surf}}{1-C_B} + \frac{1}{A_A} G_A^{Ex,Surf}(T, C_B^{Surf}) - \frac{1}{A_A} G_A^{Ex,Bulk}(T, C_B) \\ &= \gamma_B + \frac{RT}{A_B} \ln \frac{C_B^{Surf}}{C_B} + \frac{1}{A_B} G_B^{Ex,Surf}(T, C_B^{Surf}) - \frac{1}{A_B} G_B^{Ex,Bulk}(T, C_B)\end{aligned}\quad (4)$$

ここで  $G_A^{Ex,Surf}$ ,  $G_B^{Ex,Surf}$  は A と B の表面における混合の Gibbs 自由エネルギー,  $G_A^{Ex,Bulk}$ ,  $G_B^{Ex,Bulk}$  は A と B のバルクにおける混合の Gibbs 自由エネルギーであり, また,  $A_A$ ,  $A_B$  はそれぞれのモル表面積である. バルクにおける混合の Gibbs 自由エネルギーは CALPHAD により得られるが, 表面における混合の Gibbs 自由エネルギーは CALPHAD から直接得ることはできない. Tanaka らは, バルクでの混合 Gibbs 自由エネルギーと表面での混合 Gibbs 自由エネルギーについて経験的に,

$$G_B^{Ex,Surf}(T, C_B^{Surf}) = 0.83 \times G_B^{Ex,Bulk}(T, C_B)\quad (5)$$

が成り立つことを報告している [3]. この Butler モデルは, 表面一層分の領域を仮定し, 表面とバルクとの混合自由エネルギーの違いを考慮しており, 表面とバルクの差がないとすると (つまり (5) 式の係数が 1 の場合), 理想混合モデルに一致する. Butler モデルを用いて合金融液の表面張力  $\gamma$  を決定する際, (5) 式に,  $\gamma_A$  と  $\gamma_B$  の値と  $C_A = 1 - C_B$  と  $C_B$  を代入し, まず表面におけるモル分率を求める. この値を用いて (5) 式を数値的に解き合金融体の表面張力  $\gamma$  を得る. 図 1 に実験で求めた SiCu 融液表面張力の組成による変化と [4], 理想混合モデルと Butler モデルでの表面張力の組成依存性の計算結果を併せて示した. Cu-rich 側の測定データしかないが, 理想混合モデルに比べ Butler モデルの方が実験結果との一致が良い. また図 2 に示した SiGe の表面張力では, 測定点数は少ないが, Butler モデルで実験結果を良く再現できている. SiCu の場合と SiGe の場合で, モデルと測定値の差が大きくなるは融体の構造の違いと考えられる.

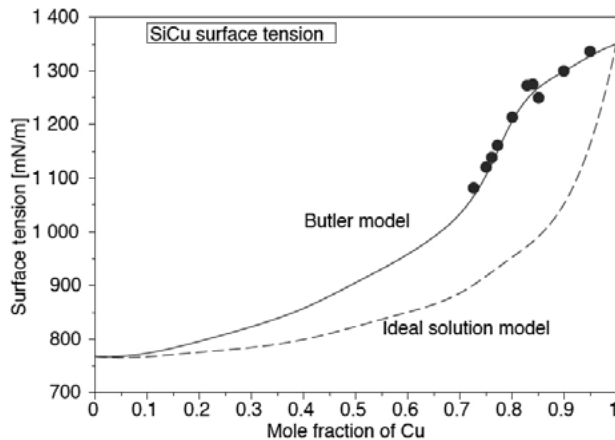


図 1. SiCu 合金融体の表面張力の測定結果 (●, 1850K), Butler モデル (実線) および理想溶液モデル (点線) で計算した表面張力の結果

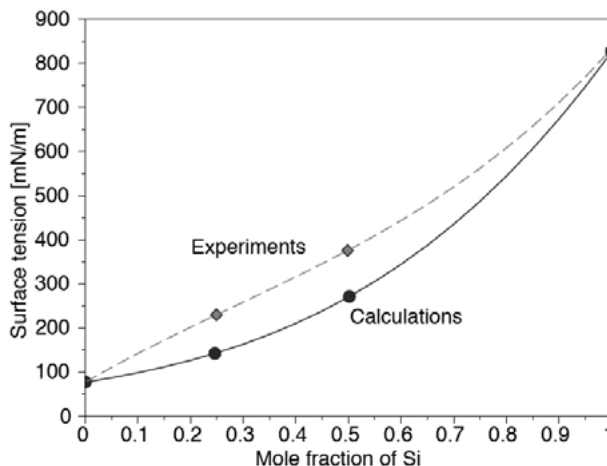


図 2. SiGe 合金融体の表面張力の測定結果 (◆, 1700K) と Butler モデル (実線) で計算した表面張力の結果

SiGe は全率固溶する系で、Si と Ge がそれぞれ同じような性質のため混合しても混合前とあまりかわらない。つまり、理想混合モデルと Butler モデルでの差が小さいのである。一方、Si と Cu は異なる性質のため混合したときに大きな差が生じるため Butler モデルを使う必要があるが、特にこの 2 つでの差は表面過剰自由エネルギーの扱いである。現在のモデルでは、バルクと表面の過剰自由エネルギーに一定の係数をかけて処理しているが、この係数の大きさが実際には融体の構造によって変わるはずである。現行モデルの 0.83 は最稠密構造を仮定した値であり、構造によりこの値をどう変えていけば良いのかは、今後の重要な課題である。しかし、現行では Butler モデルにより、混合 Gibbs 自由エネルギーを計算で求めることで 2 元系合金融体の表面張力の組成依存性をほぼ再現できると言える。逆に Butler モデルと合わない場合には、得意な融体構造がある場合と推測できる。以上のように CALPHD を用いて、融体を混合した時の Gibbs 自由エネルギーを用いることで、合金融体の表面張力の組成による変化を推定できる。

## 2. 表面張力に及ぼす酸素の影響の推定

前章で述べた合金融体の表面張力は、外部の雰囲気との作用が無い状態を仮定して解析をおこなってきた。しかし、実際の合金融体は外部の雰囲気に大きく影響を受ける。特に酸素が金属融体表面に吸着しやすいことは古くから知られた事実であるが、酸素のような表面活性成分が表面張力値に与える影響について詳細な測定がこれまで困難であったため、解析的なモデルの検討が遅れていた。しかし、近年の我々のグループによる浮遊法を用いた非接触法による表面張力測定から、酸素が表面張力に及ぼす影響を詳細に測定できるようになり、酸素が表面張力に及ぼす影響の解析的

モデルの検討が可能となってきた。酸素が表面張力に及ぼす熱力学的な解析モデルは、Belton により Gibbs の吸着等温式と Langmuir の吸着等温式を組み合わせた (6) 式を提案した [5].

$$\sigma(T, P_{O_2}) = \sigma_0(T) - RT\Gamma_0^{\text{sat}} \left( 1 + \ln \sqrt{P_{O_2} / P^0} \right) \quad (6)$$

ここで、 $\sigma_0(T)$  は表面活性成分の影響がない純金属の表面張力値、 $\Gamma_0^{\text{sat}}$  は酸素の表面飽和吸着量、 $K_{\text{ad}}$  は吸着平衡定数、 $P_0$  は全圧 (大気圧) である。まず、この (6) 式が測定値を再現するかを以下で検討していく。図 3 に雰囲気中の酸素分圧を変えて測定した Ni 融体の表面張力の結果を示す。電磁浮遊法による非接触法での表面張力の測定において、 $\text{H}_2 + 5\% \text{Ar}$  ガスの条件から  $\text{H}_2\text{O}$  を加えて酸素分圧を高くして測定した結果である。この測定結果に対して、式 (1) を用いて表面張力の酸素分圧依存性を再現できるかを調べていく。このためには、飽和酸素吸着量と酸素の吸着平衡定数  $K_{\text{ad}}$  を知らなければならない。 $\Gamma_0^{\text{sat}}$  は表面張力の酸素分圧変化より、

$$\Gamma_0^{\text{sat}} = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial \ln(P_{O_2} / P^0)} \quad (7)$$

によって求めることができる。これは Gibbs の吸着等温式であり、図 4 は 1896K での酸素分圧に対する表面張力の変化をプロットしたものである。この図 4 より、酸素分圧変化による表面張力変化の傾き 0.33 が得られ、 $\Gamma_0^{\text{sat}}$  として  $1.73 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$  が得られた。この  $\Gamma_0^{\text{sat}}$  の値を用いることで吸着平衡定数  $K_{\text{ad}}$  が各温度について求められる。 $K_{\text{ad}}$  を温度の関数としてプロットしたものを図 5 に示す。温度に対して直線的に変化していることがわかり、この手続きが正しかったことがわかる。以上から得られた  $\Gamma_0^{\text{sat}}$  と  $K_{\text{ad}}$  を (6) に代入して描いた曲線を図に点線で示してある。(6) による曲線は実験結果を良く再現しており、(6) 式により表面張力の温度による変化と酸素分圧による変化を推定できることが明らかとなった。しかし、この手続きは酸素分圧と温度を変えて表面張力を測定した結果に基づいたもので、(6) 式を用いて表面張力を推定することはできていない。そこで、(6) 式から酸素分圧による表面張力の変化を推定するには、 $\Gamma_0^{\text{sat}}$  と  $K_{\text{ad}}$  を熱力学的モデルに基づいて得る必要がある。これができれば、酸素の影響を受けない純粋な金属の表面張力の値だけを知ってさえいれば良いことになる。この  $\Gamma_0^{\text{sat}}$  と  $K_{\text{ad}}$  を以下で熱力学的に考察していく。

$\Gamma_0^{\text{sat}}$  は、融体表面に平衡状態で吸着している酸素量なので酸素が融体表面に 1 原子層吸着することを仮定すると  $\Gamma_0^{\text{sat}} = 1/A_0 N_A$  と表せる。 $A_0$  は酸素が 1 原子層吸着している面積、 $N_A$  は Avogadro 数である。つまり平衡状態で融体表面での酸素占める割合であるので、融体表面に存在する原子数と吸着した酸素の配位数の比に近いものとなる。融体表面原子は再稠密な構造を仮定して、その上に酸素が吸着すると考えると酸素の配位数は 6 となり融体表面の原子が占める面積に対しての比から、ほぼ  $10^{-5} \text{mol/m}^2$  の値となる。Fe 上の酸素 [6] の場合  $\Gamma_0^{\text{sat}} = 1.83 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$  であり上に示した Ni 上の酸素の  $\Gamma_0^{\text{sat}} = 1.73 \times 10^{-5} \text{mol/m}^2$  と大差はないことがわかる。この違いを原子半径の差とし

て考えれば、他の金属の場合にもこのモデルにより $\Gamma_{\text{O}}^{\text{sat}}$ の値を推定することが可能である。次に、吸着平衡定数 $K_{\text{ad}}$ について考える。図5より $K_{\text{ad}}$ は温度の逆数に対して直線的に変化しており、 $K_{\text{ad}}$ が吸着による反応として吸着標準エンタルピーと、

$$\frac{\partial \ln K_{\text{ad}}}{\partial (1/T)} = -\frac{\Delta_{\text{ad}}H}{R} \quad (8)$$

の関係になっていることを示している。図5に示したNiの場合は、 $\Delta_{\text{ad}}H$ は435kJ/molとなる。Feでは、 $\Delta_{\text{ad}}H = 355\text{kJ/mol}$ が得られている [6]。この吸着標準エンタルピーをCALPHADから求めることができれば、表面張力の酸素分圧依存性と温度依存性を図6のようにして求めることができる。図6は、Ag融体の表面張力酸素分圧依存性と温度依存性を示したものであるが [7]、 $\text{H}_25\% + \text{Ar}$  雰囲気において電磁浮遊法により非接触でAg融体の酸素の影響を受けていない表面張力の温度依存性を測定した後、吸着平衡定数 $K_{\text{ad}}$ を過去のデータより引用して(6)式を用いて計算したものである。図中に酸素分圧を変えて測定した結果を併せてプロットしているが、(6)式を用いて計算した結果と良く一致していることがわかる。このように、金属融体の表面張力について酸素分圧によりどのように変化するかを推定することが可能である。

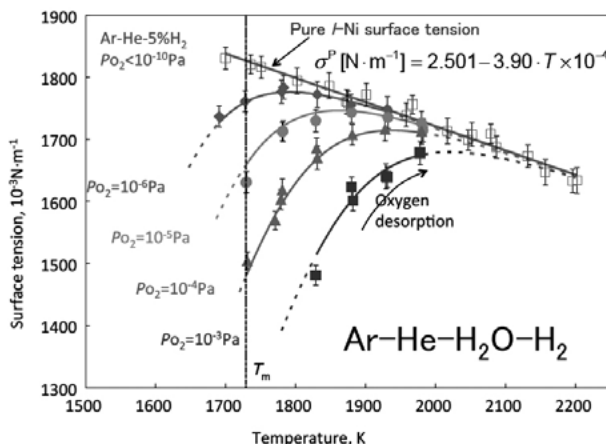


図3. 温度と酸素分圧を変化させて測定してNi融体の表面張力

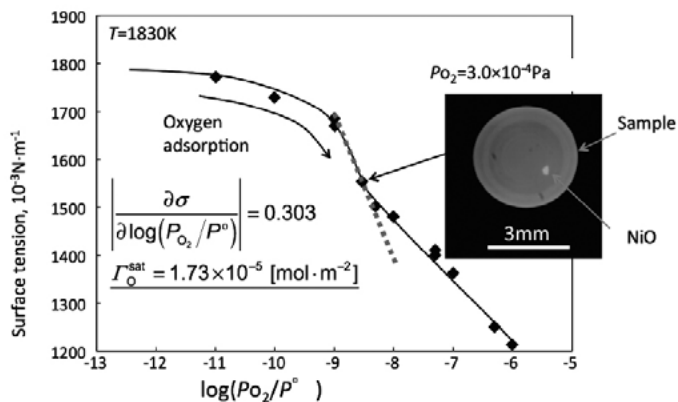


図 4. 一定温度（1830K）での表面張力の酸素分圧依存性.

このグラフの傾き から表面吸着飽和酸素量を求めると,  $\Gamma_{\text{O}}^{\text{sat}} = 1.73 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$  が得られる.

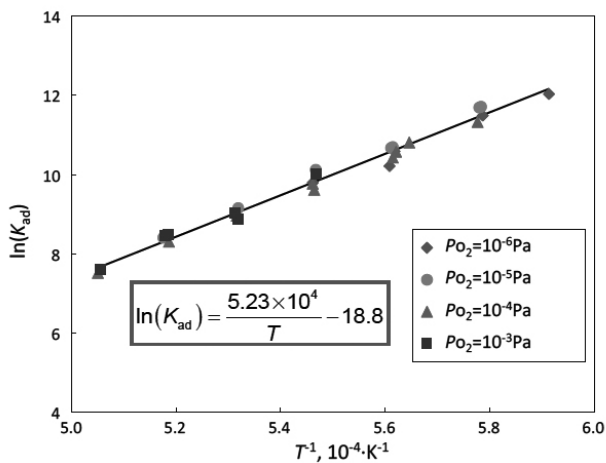


図 5. 各温度での Ni 融体表面への酸素の吸着平衡係数  $K_{\text{ad}}$

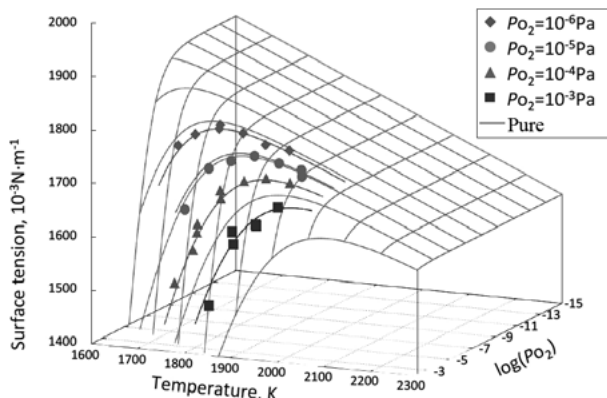


図 6. Ag 融体の表面張力の温度と酸素分圧依存性. 実線で示したのはモデル式から計算した値で, 実測値を点でプロットしてある. 実測値と計算値が良く合っていることがわかる.

### 3. 合金融体密度

2 元系合金融体の密度の組成依存性は, 混合した際の体積変化で決定されるが, ほとんどの場合に理想溶液的に  $V=C_A V_A+C_B V_B$  では表すことのできない変化を示す. ( $C_A, C_B$  は A,B 元素のモル分率 ( $C_A+C_B=1$ ),  $V_A, V_B$  は A,B 元素のモル体積) このため, 混合の際の体積変化については, 原子・分子間の相互作用を考慮したミクロな視点からの研究が数多く発表されてきているが, 本研究の目的のように合金融体の体積変化を巨視的な熱力学関数で表すモデルについてはあまり研究例がない. 合金融体の場合, 混合による体積変化は,  $\Delta V = V - (C_A V_A + C_B V_B)$  のように理想溶液的な体積変化からのずれである余剰体積をどのようにモデル化するかが問題である. 混合に際して外部から観測できるのは体積と混合熱である. このため, こ, 混合熱と余剰体積の関係が得られれば CALPHAD を通して合金密度の推定がおこなえる. まずこのモデルを考えてみる. 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, A 元素と B 元素を混合した場合, Gibbs 自由エネルギーは,  $C_A, C_B$  をそれぞれの元素のモル数,  $G_A^0, G_B^0$  を単体での Gibbs 自由エネルギーとして,

$$G = C_A G_A^0 + C_B G_B^0 + RT(C_A \ln x_A + C_B \ln x_B) + C_A C_B \Omega_{A-B} \quad (9)$$

$$\Omega_{AB} = Z N_A \left( \epsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \right) \quad (10)$$



で与えられる。  $\Omega_{AB}$  は相互作用パラメータであり混合に際しての発熱・吸熱項である。  $Z$  は配位数、  $N_A$  は Avogadro 数、  $\epsilon_{AB}, \epsilon_{AA}, \epsilon_{BB}$  はそれぞれ AB, AA, BB 原子間の結合エネルギーである。 この正則溶液モデルの余剰 Gibbs 自由エネルギーは CALPHAD を使って求めることができる。 一方融体のモル体積は、

$$V = C_A V_A + C_B V_B + C_A C_B \Phi_{AB} \quad (11)$$

と表して余剰モル体積を  $\Delta V = C_A C_B \Phi_{AB}$  とする。 この余剰モル体積と余剰 Gibbs 自由エネルギーの関係がわかれば、 CALPHAD を用いて密度の推定ができる。 図7に電磁浮遊法に静磁場を引加して測定した Fe-Si 融体の密度の結果から求めた 1900K でのモル体積の組成依存性を示す。 この結果より、直線で示した理想混合によるモル体積  $V = x_A V_A + x_B V_B$  から測定によるモル体積を引いた余剰モル体積を図8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 Gibbs 自由エネルギー [8] 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 Gibbs 自由エネルギーが1つのピークを持つのに対して、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、  $Fe_2Si$  と  $FeSi_2$  の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 Gibbs 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る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 Gibbs 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9に示すように過去の報告 [8] においても、余剰モル体積と余剰 Gibbs 自由エネルギーは1対1に対応するとは限らない。 従って、余剰モル体積をどのように表すかを今後検討していかなければならない。

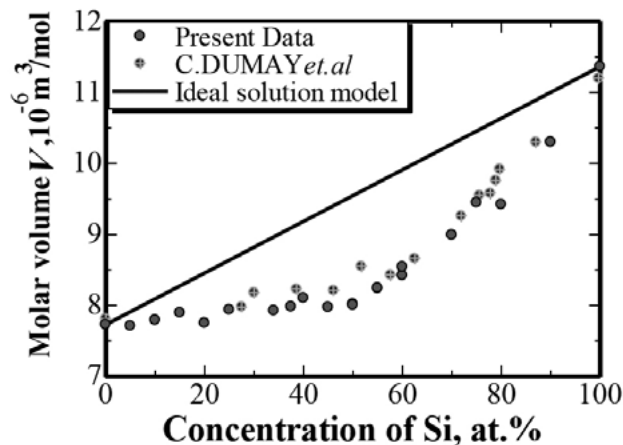


図7. 1900K での FeSi 合金融体密度測定から求めた各組成でのモル体積

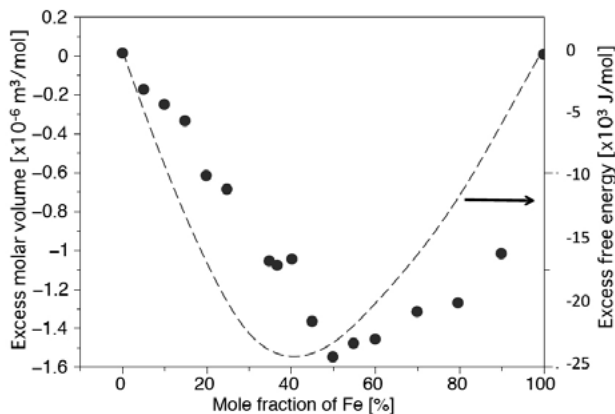


図 8. 1900K での FeSi 合金融体の余剰モル体積と余剰自由エネルギーの比較

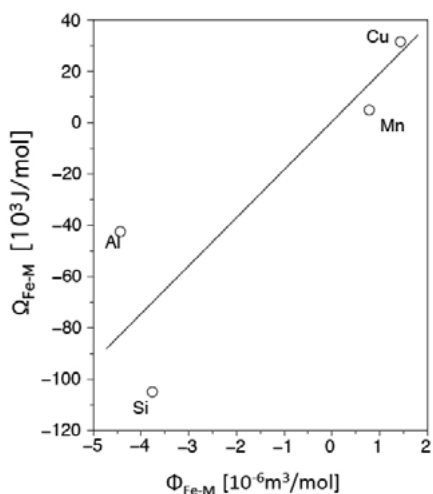


図 9. Fe 系合金での余剰自由エネルギー ( $\Omega_{\text{Fe-M}}$ ) と余剰モル体積 ( $\Phi_{\text{Fe-M}}$ ) の関係 (1900K)

### まとめと今後の展望

本研究では、CALPHAD とリンクさせて高温融体の熱物性値を推算する方法を検討するために、熱物性値を熱力学的にモデル化することをおこなった。この結果、高温合金融体の表面張力と表面張力の酸素分圧依存性については、熱力学モデルでうまく表すことが可能であることがわかった。しかし、融体密度の元になるモル体積については、現状では熱力学的モデルではうまく表すことができなかった。ただし、混合によりモル体積が収縮するか膨張するかということは、余剰 Gibbs 自

由エネルギーから推定できることは明らかとなった。合金融体のモル体積が混合によってどのように変化するかは、融体構造解析と組み合わせてモデル化していかなければならず、今後の課題である。

## 謝辞

本研究のうち、高温融体の表面張力測定は、JAXA 研究班ワーキンググループの援助を受けておこなったもので、ここに感謝の意を表します。また、高温融体の密度測定は科研費 No. 24360316 の援助を受けておこなったもので、関係各位に感謝致します。

## 参考文献

- [ 1 ] J. Butler, Proc. Roy. Soc., A135 (1935) 348.
- [ 2 ] T. Turkdogan, Physical Chemistry of High Temperature Technology, (Academic Press, New York, 1980).
- [ 3 ] T. Tanaka *et al.*, MRS Bulletin, 24 (1999) 45.
- [ 4 ] M. Adachi *et al.*, J. Mater. Sci. 45 (2010) 2002.
- [ 5 ] G.R.Belton, Metal. Trans. 7B (1976) 35.
- [ 6 ] K. Morohoshi *et. al.*, ISIJ International, 51 (2011)1580.
- [ 7 ] S. Ozawa *et.al.*, J. Appl. Phys. 107 (2010) 014910.
- [ 8 ] 荻野和巳ら, 日本金属学会誌 48(1984)1004.