

解説

微粒子系 2 元合金の平衡状態図計算の試み

田中敏宏, 中本将嗣

(受取日: 2005 年 2 月 14 日, 受理日: 2005 年 3 月 9 日)

Thermodynamic Evaluation of Binary Alloy Phase Diagrams of Small Particle Systems

Toshihiro Tanaka and Masashi Nakamoto

(Received February 14, 2005; Accepted March 9, 2005)

Binary phase diagrams of nano-particle alloy systems have been evaluated from the information on the Gibbs energy and the surface tension of bulk systems. As the size of a particle decreases, the melting point of pure component decreases and the liquid phase region is enlarged in binary phase diagrams, in other words, the liquidus temperature decreases. In addition, solid solutions in nano-particle systems have larger composition ranges than those in bulk alloys. It is found from the above evaluation that the size dependence of a particle on phase diagrams is remarkable when excess Gibbs energies have large positive values in solid and liquid phases.

1. 緒言

これまでに様々な熱力学データベースが構築され, 主として合金, 混合塩などの状態図の計算に用いられてきた。¹⁾ これらのデータベースを構築するための熱力学データと状態図に関する情報の蓄積と評価は CALPHAD (Computer Calculation of Phase Diagrams) 法と呼ばれており, 同法は材料工学の種々の分野でその有用性が認められている。^{1,2)} ここで, もしこれらの熱力学データベースを相平衡の計算のみならず, 多成分系融体の物性値の評価にも利用することができれば, 熱力学データベースの有用性をさらに高めることができるだけでなく, 多成分系融体の物性に対する理解のためにもきわめて有効である。そこで著者らは, 熱力学データベースを利用した溶融合金, 混合溶融塩, 溶融スラグの表面張力ならびに溶鉄 - 溶融スラグ間の界面張力の計算を行ってきた。³⁻⁷⁾ これらの取り扱いにおいて, 平衡状態図と表面物性を同時に計算できることから, 単位体積

当たりの表面の割合が非常に大きな微粒子系合金の相平衡に及ぼす表面物性の影響を評価できると考えられる。純粋成分の微粒子系の熱力学的取扱いについては古くは 1909 年に Pawlow⁸⁾ によってなされ, さらに純金属のナノ粒子について粒子径の減少とともに融点の降下することが Takagi⁹⁾ によって報告されて以来, 微粒子の融解現象の観察や熱力学的解析が多々試みられてきた。¹⁰⁻²⁵⁾ しかしながら, 微粒子系 2 元状態図については, 合金の表面物性の評価が十分に行われなかったことからその報告はほとんどなく, 特に異種成分間の相互作用が状態図の形状に及ぼす影響については, バルク系では様々な報告があるが, 微粒子系では明らかにされていない。本稿では, 合金の表面張力の熱力学計算を利用してナノ粒子系 2 元合金の平衡状態図の計算を試みた結果を紹介する。²⁶⁻²⁸⁾

2. 固相 - 液相平衡に対する 微粒子系2元合金の平衡状態図

2.1 微粒子系の自由エネルギー

本稿では固相 - 液相平衡を考える。純粋な固相を自由エネルギーの基準に選ぶと、半径 r の微粒子系合金の液相および固相に対する全自由エネルギー $\Delta G_{\text{Total,Liq}}$ ならびに $\Delta G_{\text{Total,Sol}}$ は次の(1)~(6)式で与えられる。^{16,17,26-29)}

$$\Delta G_{\text{Total,Liq}} = \Delta G_{\text{Bulk,Liq}} + \Delta G_{\text{Surf,Liq}} \quad (1)$$

$$\Delta G_{\text{Total,Sol}} = \Delta G_{\text{Bulk,Sol}} + \Delta G_{\text{Surf,Sol}} \quad (2)$$

(1),(2)式において、 $\Delta G_{\text{Bulk,Liq}}$ と $\Delta G_{\text{Bulk,Sol}}$ はバルクの液相および固相の自由エネルギーで、 $r =$ における $\Delta G_{\text{Total,P}}$ ($P = \text{Liq or Sol}$) に相当し、次の(3),(4)式で与えられる。

$$\Delta G_{\text{Bulk,Liq}} = X_{\text{A}}^{\text{Bulk}} \Delta G_{\text{A}}^{\text{LS}} + X_{\text{B}}^{\text{Bulk}} \Delta G_{\text{B}}^{\text{LS}} + G_{\text{Bulk,Excess,Liq}} + RT(X_{\text{A}}^{\text{Bulk}} \ln X_{\text{A}}^{\text{Bulk}} + X_{\text{B}}^{\text{Bulk}} \ln X_{\text{B}}^{\text{Bulk}}) \quad (3)$$

$$\Delta G_{\text{Bulk,Sol}} = G_{\text{Bulk,Excess,Sol}} + RT(X_{\text{A}}^{\text{Bulk}} \ln X_{\text{A}}^{\text{Bulk}} + X_{\text{B}}^{\text{Bulk}} \ln X_{\text{B}}^{\text{Bulk}}) \quad (4)$$

ここで、 $\Delta G_{\text{A}}^{\text{LS}}$ と $\Delta G_{\text{B}}^{\text{LS}}$ はバルクの純粋成分 A と B の液相と固相の自由エネルギー差、 $X_{\text{A}}^{\text{Bulk}}$ と $X_{\text{B}}^{\text{Bulk}}$ は成分 A と B のバルクにおけるモル分率、 $G_{\text{Bulk,Excess,Liq}}$ と $G_{\text{Bulk,Excess,Sol}}$ はバルクの A-B 合金の液相と固相の過剰自由エネルギーである。(1),(2)式における $\Delta G_{\text{Surf,Liq}}$ と $\Delta G_{\text{Surf,Sol}}$ は $\Delta G_{\text{Total,P}}$ に対する表面の寄与を表しており、次式で与えられる。²⁶⁻²⁸⁾ (Appendix 参照)

$$\Delta G_{\text{Surf,Liq}} = \frac{2\sigma_{\text{Liq}} V_{\text{Liq}}}{r} - \frac{2(X_{\text{A}}^{\text{Bulk}} \sigma_{\text{A}}^{\text{Sol}} V_{\text{A}}^{\text{Sol}} + X_{\text{B}}^{\text{Bulk}} \sigma_{\text{B}}^{\text{Sol}} V_{\text{B}}^{\text{Sol}})}{r} \quad (5)$$

$$\Delta G_{\text{Surf,Sol}} = \frac{2\sigma_{\text{Sol}} V_{\text{Sol}}}{r} - \frac{2(X_{\text{A}}^{\text{Bulk}} \sigma_{\text{A}}^{\text{Sol}} V_{\text{A}}^{\text{Sol}} + X_{\text{B}}^{\text{Bulk}} \sigma_{\text{B}}^{\text{Sol}} V_{\text{B}}^{\text{Sol}})}{r} \quad (6)$$

ここで、 σ_{Liq} と σ_{Sol} は液体および固体合金の表面張力、 V_{Liq} と V_{Sol} は液体および固体合金のモル体積、 $\sigma_{\text{A}}^{\text{Sol}}$ と $\sigma_{\text{B}}^{\text{Sol}}$ は純粋固体成分の表面張力、 $V_{\text{A}}^{\text{Sol}}$ と $V_{\text{B}}^{\text{Sol}}$ は純粋固体成分のモル体積を表す。

本稿では異種成分間の相互作用が及ぼす平衡状態図の変化に主として焦点を当てているので、先ず2.2節では計算が容易な正則溶体近似を用いてナノ粒子系合金の平衡状態図の計算を行った。^{27,28)} すなわち、

$$G_{\text{Bulk,Excess,Liq}} = X_{\text{A}}^{\text{Bulk}} X_{\text{B}}^{\text{Bulk}} \Omega_{\text{AB}}^{\text{Liq}} \quad (7)$$

$$G_{\text{Bulk,Excess,Sol}} = X_{\text{A}}^{\text{Bulk}} X_{\text{B}}^{\text{Bulk}} \Omega_{\text{AB}}^{\text{Sol}} \quad (8)$$

ここで、 $\Omega_{\text{AB}}^{\text{Liq}}$ と $\Omega_{\text{AB}}^{\text{Sol}}$ は液相と固相の相互作用エネルギーである。

Pelton と Thompson³⁰⁾ が正則溶体近似を用いたバルク系平衡状態図の計算を行い、相互作用エネルギーと状態図の形状変化を論じている論文を参考にして、純成分の液相と固相の自由エネルギー差を次式で近似する。

$$\Delta G_{\text{A}}^{\text{LS}} = T_{\text{A,fus}} \Delta S_{\text{A,fus}} - T \Delta S_{\text{A,fus}} \quad (9)$$

$$\Delta G_{\text{B}}^{\text{LS}} = T_{\text{B,fus}} \Delta S_{\text{B,fus}} - T \Delta S_{\text{B,fus}} \quad (10)$$

ここで、 $T_{i,\text{fus}}$ と $\Delta S_{i,\text{fus}}$ は純粋成分 i の融点と融解エントロピーである。2.2節の計算では多くの金属に対して融解エントロピーが一定値を示すという Richard の法則³¹⁾ を利用して $\Delta S_{i,\text{fus}}$ は $10 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と仮定する。また、 $T_{\text{A,fus}} = 1200 \text{ K}$ ならびに $T_{\text{B,fus}} = 600 \text{ K}$ の場合について検討する。

純粋成分の表面張力については融点において $\sigma_{\text{A}}^{\text{Liq}} = 1.2 \text{ Nm}^{-1}$ 、 $\sigma_{\text{B}}^{\text{Liq}} = 0.6 \text{ Nm}^{-1}$ 、温度係数を $0.001 \text{ Nm}^{-1} \text{ T}^{-1}$ と仮定して、次式で表すこととした。

$$\sigma_{\text{A}}^{\text{Liq}} / \text{Nm}^{-1} = 1.2 - 0.001(T - T_{\text{A,fus}}) / \text{K} \quad (11)$$

$$\sigma_{\text{B}}^{\text{Liq}} / \text{Nm}^{-1} = 0.6 - 0.001(T - T_{\text{B,fus}}) / \text{K} \quad (12)$$

前述の(5),(6)式に示すように、純成分 i の固体状態における表面張力の値が必要となるが、絶対値とその温度依存性の情報は信頼できるものが必ずしも整っていない。^{32,33)} 文献^{32,33)} の情報から、融点における純成分 i の固体状態の表面張力は平均して液相のそれよりも25%大きいと仮定できる。そこで、純固体 i の表面張力 σ_{i}^{Sol} を次の(13)式に示すように仮定した。²⁶⁻²⁸⁾

$$\sigma_{i}^{\text{Sol}} = 1.25 \sigma_{i,\text{fus}}^{\text{Liq}} + \frac{\sigma_{i}^{\text{Liq}}}{T} (T - T_{i,\text{fus}}) \quad (i = \text{A or B}) \quad (13)$$

(13)式において、 σ_{i}^{Sol} の温度依存性を液相の表面張力 σ_{i}^{Liq} の温度依存性と等しいと仮定した。また、ここでは σ_{i}^{Sol} に対する固体の結晶構造(表面の結晶面)の影響は考慮していない。(11)~(13)式から次式が得られる。

$$\sigma_{\text{A}}^{\text{Sol}} / \text{Nm}^{-1} = 1.25 - 0.001(T - T_{\text{A,fus}}) / \text{K} \quad (14)$$

$$\sigma_{\text{B}}^{\text{Sol}} / \text{Nm}^{-1} = 1.25 \times 0.6 - 0.001(T - T_{\text{B,fus}}) / \text{K} \quad (15)$$

モル体積については次の値を用いる。2.2節では、過剰自

由エネルギーの値が相平衡に及ぼす影響を主として検討することを目的としているため、モル体積の温度係数は無視し、また融解に伴う体積変化も考慮していない。

$$V_A^{Liq}/m^3 \text{ mol}^{-1} = V_B^{Liq}/m^3 \text{ mol}^{-1} = 10 \times 10^{-6} \quad (16)$$

$$V_A^{Sol}/m^3 \text{ mol}^{-1} = V_B^{Sol}/m^3 \text{ mol}^{-1} = 10 \times 10^{-6} \quad (17)$$

液体および固体合金のモル体積 V^{Liq} , V^{Sol} については次の加成性を利用する。

$$V^{Liq} = X_A^{Bulk} V_A^{Liq} + X_B^{Bulk} V_B^{Liq} \quad (18)$$

$$V^{Sol} = X_A^{Bulk} V_A^{Sol} + X_B^{Bulk} V_B^{Sol} \quad (19)$$

以上が2.2節の計算で行う近似である。

(5),(6)式の計算ではさらに合金の表面張力 σ^P ($P = \text{Liq}$ or Sol) が必要である。前述のように著者らはA-B2元系合金の表面張力を次に示すButlerの式³⁴⁾を利用して熱力学データベースを用いて計算してきた。³⁻⁷⁾ ここで、Butlerは表面の最外層を仮想的に“表面”と見なして、合金成分の表面偏析を考慮し、合金における表面張力の濃度依存性を評価している。(Appendix 参照)

$$\sigma^P = \sigma_A^P + \frac{RT}{A_A} \ln \frac{X_A^{Surf}}{X_A^{Bulk}} + \frac{1}{A_A} G_A^{Surf,Excess,P}(T, X_B^{Surf}) - \frac{1}{A_A} G_A^{Bulk,Excess,P}(T, X_B^{Bulk}) \quad (20a)$$

$$\sigma^P = \sigma_B^P + \frac{RT}{A_B} \ln \frac{X_B^{Surf}}{X_B^{Bulk}} + \frac{1}{A_B} G_B^{Surf,Excess,P}(T, X_B^{Surf}) - \frac{1}{A_B} G_B^{Bulk,Excess,P}(T, X_B^{Bulk}) \quad (20b)$$

(20a),(20b)式において、 X_i^{Surf} はButlerが仮定した“表面”における成分*i*のモル分率である。 $A_i = LN_A^{1/3} (V_i^P)^{2/3}$ (N_A : アボガドロ数, $i = A$ or B , $L = 1.091$) は純粋成分*i*のモル表面積であり、モル体積 V_i^{Liq} から評価できる。 $G_i^{Bulk,Excess,P}(T, X_B^{Bulk})$ と $G_i^{Surf,Excess,P}(T, X_B^{Surf})$ は成分*i*のバルクおよび表面における部分モル過剰自由エネルギーであり、温度 T と X_B^{Bulk} または X_B^{Surf} の関数である。これらの値は、2.2節の計算では(7),(8)式から導出し、2.3節の実在系の計算では熱力学データベースを利用した。表面における部分モル過剰自由エネルギーに対しては、Yeumら³⁵⁾の提案したモデルを基にして、次式を利用している。³⁻⁷⁾

$$G_i^{Surf,Excess,P}(T, X_B^{Surf}) = \beta^{MIX} \cdot G_i^{Bulk,Excess,P}(T, X_B^{Surf}) \quad (P = \text{Liq or Sol}) \quad (21)$$

$$\beta^{MIX} = 0.83 : \text{溶融合金} \quad (22)$$

$$\beta^{MIX} = 9/12 = 0.75 : \text{固溶体} \quad (23)$$

(21)式は、表面の過剰自由エネルギー $G_i^{Surf,Excess,P}(T, X_B^{Surf})$ についてはバルクの過剰自由エネルギーと同じ組成及び温度の関数を利用することを意味している。ただし、組成は表面の組成 X_B^{Surf} に置き換え、さらに右辺にパラメータ β^{MIX} を掛けている。この β^{MIX} は表面とバルクの配位数の比に対応するパラメータであり、通常、最密充填固体原子構造を考えて0.75という値が使われているが、液体状態の表面の配位数に対しては情報がないため、著者らは純粋成分の表面張力と単位表面積あたりの結合エネルギー(または蒸発熱)の関係から、溶融合金に対しては $\beta^{MIX} = 0.83$ という値を導出して用いている。³⁻⁷⁾ (23)式においては最密充填原子構造を仮定している。

(20)~(23)式から合金の表面張力 σ^P を計算する手順は次の通りである。

1. 合金の温度とバルク組成を設定する。(粒子径が非常に小さくなると、表面偏析のためにバルク組成は平均組成と異なる可能性があるが、ここではバルク組成は平均組成に等しいものとする。)
2. 上記の温度に対する純粋成分の表面張力とモル体積の値を(20a),(20b)式に代入する。
3. 上記の組成と温度に対するバルクの過剰自由エネルギーの値を(20a),(20b)式に代入する。

これより、(20a)と(20b)式は X_B^{Surf} と σ^P の二つを未知数とする2元連立方程式になるので、数値解析でこれらを求める。

合金の表面張力 σ^P ($P = \text{Liq}$ or Sol) の組成および温度依存性が得られれば、それらの値を(1)~(6)式に代入し、固相および液相の $\Delta G^{Total,P}$ を任意の温度および組成に対して評価できる(ただし、 X_B^{Surf} は平衡状態図の計算に利用する(1)~(6)式においては利用しない) また、液相-固相平衡は次の熱力学的平衡条件から決定できる。

$$\mu_A^{Total,Liq} = \mu_A^{Total,Sol}, \mu_B^{Total,Liq} = \mu_B^{Total,Sol} \quad (24)$$

$$\mu_A^{Total,P} = \Delta G^{Total,P} - X_B^{Bulk} \frac{\Delta G^{Total,P}}{X_B^{Bulk}}, \mu_B^{Total,P} = \Delta G^{Total,P} + (1 - X_B^{Bulk}) \frac{\Delta G^{Total,P}}{X_B^{Bulk}} \quad (P = \text{Liq or Sol}) \quad (25)$$

2.2 正則溶体近似に対するナノ粒子系平衡状態図の計算結果

(7),(8)式における Ω_{AB}^{Liq} ならびに Ω_{AB}^{Sol} の値を変化させ

解 説

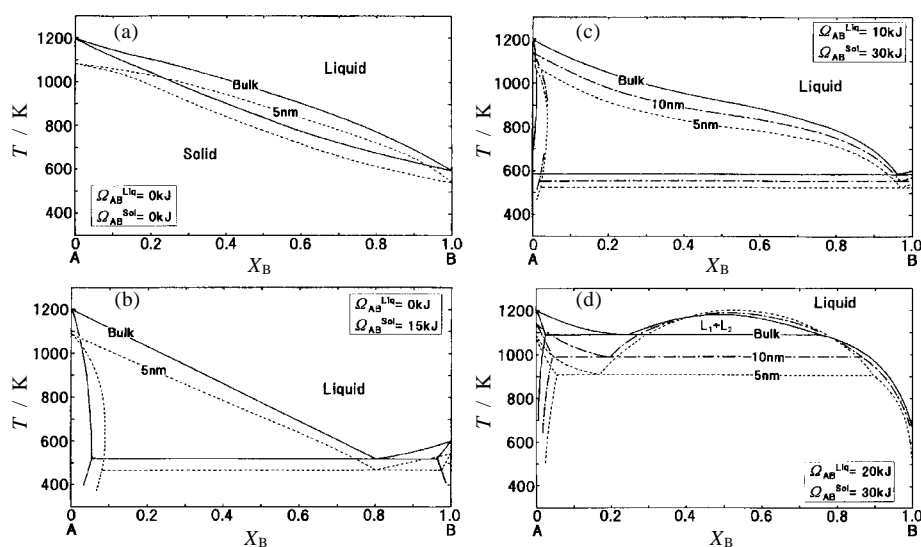


Fig.1 Calculated results of phase diagrams in nano-particle systems on the basis of regular solution model.

Table 1 Data of physical properties.

	Surface tension $\sigma_i^{\text{Liq}}/\text{Nm}^{-1}$	Molar volume $V_i^{\text{Liq}}/\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$T_{i,\text{fus}}/\text{K}$	$\alpha_i = (V_{i,\text{fus}}^{\text{Liq}} - V_{i,\text{fus}}^{\text{Sol}})/V_{i,\text{fus}}^{\text{Sol}}$
Cu	$\sigma_{\text{Cu}}^{\text{Liq}} = 1.303 - 0.00023(T - T_{i,\text{fus}})$	$V_{\text{Cu}}^{\text{Liq}} = 7.94 \times 10^{-6} \{1.0 + 0.0001(T - T_{i,\text{fus}})\}$	1356.15	0.0396
Pb	$\sigma_{\text{Pb}}^{\text{Liq}} = 0.458 - 0.00013(T - T_{i,\text{fus}})$	$V_{\text{Pb}}^{\text{Liq}} = 19.42 \times 10^{-6} \{1.0 + 0.000124(T - T_{i,\text{fus}})\}$	600.55	0.0381
Au	$\sigma_{\text{Au}}^{\text{Liq}} = 1.169 - 0.00025(T - T_{i,\text{fus}})$	$V_{\text{Au}}^{\text{Liq}} = 11.3 \times 10^{-6} \{1.0 + 0.000069(T - T_{i,\text{fus}})\}$	1336.15	0.055
Si	$\sigma_{\text{Si}}^{\text{Liq}} = 0.865 - 0.00013(T - T_{i,\text{fus}})$	$V_{\text{Si}}^{\text{Liq}} = 11.1 \times 10^{-6} \{1.0 + 0.00014(T - T_{i,\text{fus}})\}$	1687.15	-0.095

Reference: $\sigma_i^{\text{Liq}}, V_i^{\text{Liq}}, T_{i,\text{fus}}$,³⁶⁾ α_i ³⁷⁾

Table 2 Data of thermodynamic properties.²⁶⁾

Element	Gibbs energy difference of pure components between liquid and solid phases/ J mol^{-1}
Cu	$\Delta G_{\text{Cu}}^{\text{LS}} = 7995.4 + 32.127T + 6.527008T(1.0 - \ln T) + 0.0037865T^2/2 - 138909/(2T)$
Pb	$\Delta G_{\text{Pb}}^{\text{LS}} = 260.9 + 58.02036T + 11.89093T(1.0 - \ln T) + 0.0184473T^2/2 + 279073/(2T) - 3.2384 \times 10^{-6}T^3/6$
Au	$\Delta G_{\text{Au}}^{\text{LS}} = 12552.0 - 9.385866T$
Si	$\Delta G_{\text{Si}}^{\text{LS}} = 50696.36 - 30.099439T + 2.0931 \times 10^{-21}T^7 \quad (298.15 < T/\text{K} < 1687)$

Data of excess Gibbs energy of liquid phase				
$G^{\text{Bulk,Excess,Liq}}/\text{J mol}^{-1} = X_A X_B \{L_0 + L_1(X_A - X_B) + L_2(X_A - X_B)^2 + L_3(X_A - X_B)^3\}$: Redlich - Kister type				
	L_0	L_1	L_2	L_3
Cu-Pb	$27190.2 - 4.21329T$	$2229.2 - 0.53584T$	$-7029.2 + 6.48832T$	$-7397.6 + 5.07992T$
Au-Si	$-23863.9 - 16.23438T$	$-20529.55 - 6.03958T$	$-8170.5 - 4.2732T$	$-33138.25 + 26.56665T$

た場合の平衡状態図の計算結果をFig.1(a)~(d)に示す。^{27,28)}
 $\Omega_{AB}^{\text{Liq}} = 0$ および $\Omega_{AB}^{\text{Sol}} = 0$ に対して微粒子のサイズを減少させた場合に状態図が大きく変化することが分かる。^{27,28)}

また、バルクでは純粋な固相が存在する場合でも、微粒子系では固溶体の濃度域が拡張し、固溶体を考慮する必要があることがわかる。

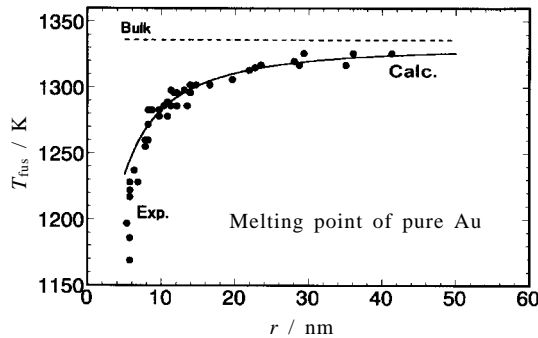


Fig. 2 Change in melting point of pure Au with particle size. Expe.: Sambles,¹³⁾ Coombes.¹⁴⁾

2.3 実在合金のナノ粒子系平衡状態図の計算の試み

2.3節では、実在合金のナノ粒子系平衡状態図の計算を試みた結果を紹介する。純粋なAuについては融点の粒子系依存性に関する実験値が報告されているので、実験値^{13,14)}との比較を行った。(1)~(6)式から、純粋金属*i*の微粒子系に対する自由エネルギーは次式のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta G^{\text{Total,Liq}} &= \Delta G^{\text{Bulk,Liq}} + \Delta G^{\text{Surf,Liq}} = \\ \Delta G_i^{\text{LS}} + \frac{2\sigma_i^{\text{Liq}}V_i^{\text{Liq}}}{r} - \frac{2\sigma_i^{\text{Sol}}V_i^{\text{Sol}}}{r} &= \\ \Delta G_i^{\text{LS}} + \frac{2}{r} [\sigma_i^{\text{Liq}}V_i^{\text{Liq}} - & \\ \{1.25\sigma_i^{\text{Liq}} + \frac{\sigma_i^{\text{Liq}}}{T} (T - T_{i,\text{fus}})\} \frac{V_i^{\text{Liq}}}{(1 + \alpha_i)}] & \quad (26) \end{aligned}$$

ここでは、融解による体積膨張を考慮し、 $V_i^{\text{Liq}} = (1 + \alpha_i)V_i^{\text{Sol}}$ とした。上の(26)式において $\Delta G^{\text{Total,Liq}} = 0$ を与える温度*T*が半径*r*の微粒子の融点に相当する。計算に用いた物性値データをTable 1およびTable 2^{26,36,37)}に示す。Fig.2は純粋なAuの融点の粒子径依存性を示している。50 nm以下において融点は急激に減少することが分かる。また、Auの実験値^{13,14)}と計算結果はよく対応している。

さらに上記の手法を用いて液相と純粋な固相から成る状態図を有するCu-PbならびにAu-Si系2元合金の平衡状態図の計算を試みた。これらの合金系では液相と純粋な固体が共存する系であるため、純粋な固体を自由エネルギーの基準にとると、Fig.3に示すように、液相の自由エネルギー曲線だけから平衡状態図を作成できる。計算に用いた物性値および熱力学データをTable 1およびTable 2^{26,36,37)}に示す。これらの熱力学データは平衡状態図を計算するための熱力学データベースに収録されている情報であり、ここでは前述の正則溶体近似は用いず、Redlich-Kister型の多項式 (Table 2参照)を用いて過剰自由エネルギーを表し

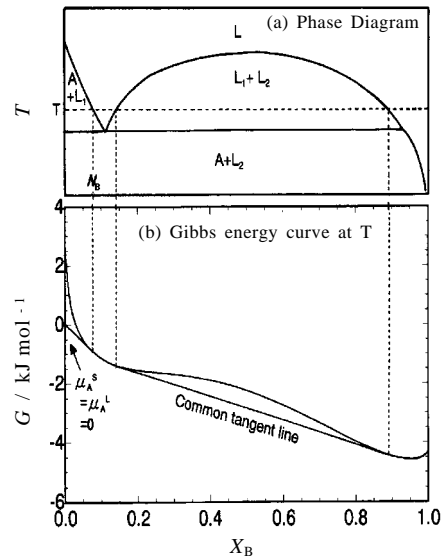


Fig. 3 Relationship between Gibbs energy curve and phase equilibria.

ている。計算結果をFig.4に示す。²⁶⁾ 微粒子系においては、 $\sigma^{\text{Liq}}, \sigma_i^{\text{Liq}}$ などの表面張力の値が粒子形状の曲率の影響を特に $r = 5 \text{ nm}$ 以下で受けることが知られているので^{38,39)}ここでは $r > 5 \text{ nm}$ を対象にしている。また、Fig.5はこれらの液体合金に対する活量曲線と表面張力の濃度依存性を示している。^{40,41)} 文献^{3-7,26-28)}で詳しく説明しているが、バルクの活量がRaoult則(活量とモル分率が比例にある理想溶体に対する活量曲線)よりも正に偏倚する場合(Cu-Pb系)には、表面張力は理想溶液に対する値よりも負に偏倚し、逆に、バルクの活量がRaoult則よりも負に偏倚する場合(Au-Si系)には、表面張力は理想溶液に対する値よりも正に偏倚する。特に、Cu-Pb系の場合には、表面張力はわずかな組成変化で大きく減少する一方、Au-Si系では表面張力は組成に対してなだらかに変化していることがわかる。³⁻⁷⁾

以上の結果から、次のような知見が得られた。

1. 粒子径が小さくなるほど、液相領域が拡大する。(液相線温度が下がる)
2. 粒子径が小さくなるほど、固溶体域が拡張する。
3. 異種成分間の相互作用を示す過剰自由エネルギーが正の値を取る合金系 ($\Omega_{AB}^{\text{Liq}} > 0$ ならびに $\Omega_{AB}^{\text{Sol}} > 0$, あるいは活量が正に偏倚)では、粒子径の減少に伴う平衡状態図の変化が顕著である。これは、表面張力が組成に対して大きく変化する合金系(Cu-Pb系)に対応しており、表面張力の組成依存性がナノ粒子系の状態図の変化に大きな影響を与えることを示している。一方、Au-Si系のように液相の表面張力が組成に対して

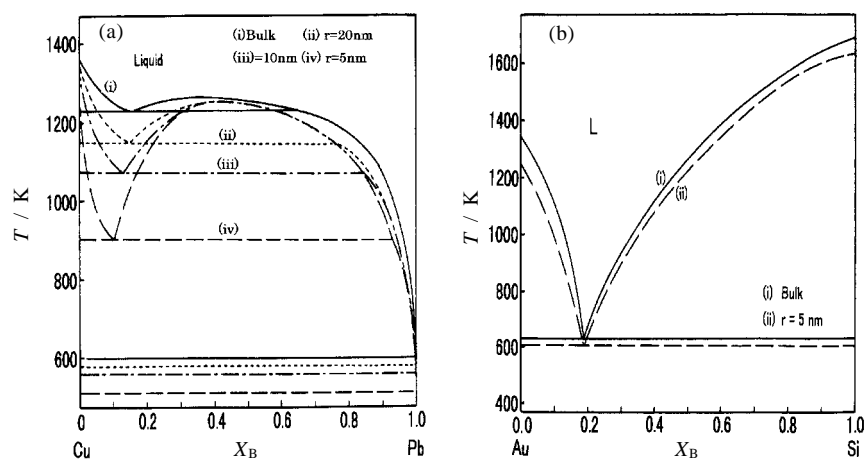


Fig.4 Phase diagrams in nano-particle systems of Cu-Pb (a) and Au-Si (b) alloys.

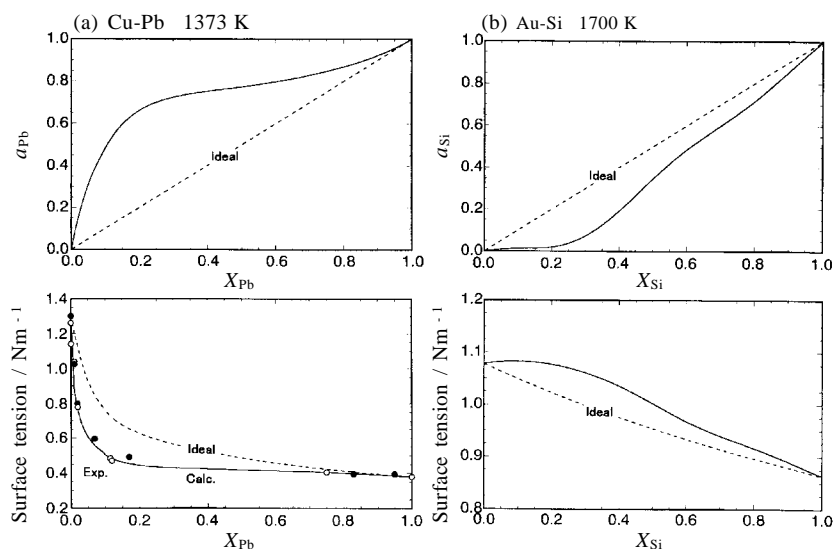


Fig.5 Activities and surface tensions of liquid Cu-Pb (a) (Expe.^{40,41}) and Au-Si (b) alloys.

なだらかに変化する場合には、平衡状態図は粒子径が変化してもあまり大きな影響を受けない。

上で述べたように、熱力学データベースを利用して合金の表面張力を評価することによって、ナノ粒子系合金の平衡状態図を推算できることが明らかとなった。ただし、本稿で紹介した計算では次のような粗い近似を用いている。

固液界面の影響は無視している、固体の結晶面依存性は無視している、量子効果は考慮していない、粒子形の曲率が表面張力に及ぼす影響は無視している、微粒子化に伴う結合エネルギーなどの変化は無視し、バルクの物性値を利用している。

3. 結 言

本稿では、熱力学データベースを利用したナノ粒子系2元合金の平衡状態図の計算を試みた結果を紹介した。粗い近似を用いているため定量的な値についてはさらに検討を要するが、異種原子間の相互作用と微粒子系平衡状態図の形状変化の間には、表面張力の組成依存性を通じて関係があるものと考えられる。ナノ粒子系の熱力学的観点からの実験、解析は活発に行われており、その報告は非常に多いため本稿で引用した文献はその一部に過ぎない。本稿で述べた粗い解析に対して批判的に読みいただき、前述の近

似に対する検討・評価がさらに進展することによって、より詳細な知見が実験結果とともに蓄積されることを望んでいる。

Appendix:

表面を含む系 (Total = Surface + Bulk) を熱力学的に取り扱う際、表面を含まない系 (Bulk) に比べて成分*i*の化学ポテンシャルは $\sigma^P A_i^P$ だけ大きいという関係が導出される。²⁹⁾ すなわち、

$$\mu_{i,Total,P} - \mu_{i,Bulk,P} = \sigma^P A_i^P \quad (A1)$$

$\mu_{i,Total,P}$, $\mu_{i,Bulk,P}$, σ^P , A_i^P はそれぞれ、相Pで、成分*i*の表面を含む系における化学ポテンシャル、表面を含まない系における化学ポテンシャル、表面張力、モル表面積である。ここで、表面を含む系が半径*r*の球の場合には、上式はモル体積*V_i^P*を用いて次のように表すことができる。²⁹⁾

$$\mu_{i,Total,P} - \mu_{i,Bulk,P} = \frac{2\sigma^P V_i^P}{r} \quad (A2)$$

本文中の(5),(6)式は、この(A2)式の関係を用いて系の自由エネルギーに及ぼす表面の影響を表している。ただし、純粋な固体を自由エネルギーの基準に選んでいるために、(5),(6)式では右辺第2項が加わっている。

また、Butler³⁴⁾は、表面を含む系の化学ポテンシャルが表面を含まない系よりも $\sigma^P A_i^P$ だけ大きい効果は、表面の最外層の影響であるとして、表面を含む系を“表面最外層”とバルク相から成ると仮定し、両者の化学ポテンシャルをそれぞれ $\mu_{i,Surf,P}$, $\mu_{i,Bulk,P}$ として

$$\mu_{i,Surf,P} - \mu_{i,Bulk,P} = \sigma^P A_i^P \quad (A3)$$

の関係を導出している。ここで通常のバルクの化学ポテンシャルと同じ形式で“表面最外層”における化学ポテンシャルを次式のように表現して、

$$\mu_{i,Bulk,P} = \mu_{i}^{\circ Bulk,P} + RT \ln a_{i,Bulk,P} = \mu_{i}^{\circ Bulk,P} + RT \ln X_{i,Bulk} + G_{i,Bulk,Excess,P}(T, X_{i,Bulk}) \quad (A4)$$

$$\mu_{i,Surf,P} = \mu_{i}^{\circ Surf,P} + RT \ln a_{i,Surf,P} = \mu_{i}^{\circ Surf,P} + RT \ln X_{i,Surf} + G_{i,Surf,Excess,P}(T, X_{i,Surf}) \quad (A5)$$

これらの(A4),(A5)式を(A3)式に代入し、また、

$$\sigma_i^P A_i^P = \mu_{i}^{\circ Surf,P} - \mu_{i}^{\circ Bulk,P} \quad (A6)$$

を考慮すると、本文の(20a),(20b)が得られる。(A6)式において、 σ_i^P は純粋成分*i*の液相(P = Liq)または固相(P = Sol)における表面張力である。

文 献

- 1) C. W. Bale and G. Eriksson, *Canad. Metall. Quart.* **29**, 105 (1990).
- 2) T. Nishizawa, *Mater. Trans. JIM* **33**, 713 (1992).
- 3) T. Tanaka and T. Iida, *Steel Research* **65**, 21 (1994).
- 4) T. Tanaka, K. Hack, T. Iida, and S. Hara, *Z. Metallkd.* **87**, 380 (1996).
- 5) T. Tanaka, S. Hara, M. Ogawa, and T. Ueda, *Z. Metallkd.* **89**, 368 (1998).
- 6) T. Tanaka, K. Hack, and S. Hara, *MRS Bulletin* **24**, 45 (1999).
- 7) T. Tanaka, K. Hack, and S. Hara, *Calphad* **24**, 463 (2001).
- 8) M. Takagi, *J. Phys. Soc. Jpn* **9**, 359 (1954).
- 9) P. Pawlow, *Z. Phys. Chem.* **65**, 1 (1909).
- 10) H. Reiss and I. B. Wilson, *J. Colloid Sci.* **3**, 551 (1948).
- 11) K. J. Hanszen, *Z. Phys.* **157**, 523 (1960).
- 12) C. R. M. Wronski, *Brit. J. Appl. Phys.* **18**, 1731 (1967).
- 13) J. R. Sambles, *Proc. Roy. Soc. Lond. A.* **324**, 339 (1971).
- 14) C. J. Coombes, *J. Phys. F* **2**, 441 (1972).
- 15) L. J. Wittenberg and R. DeWitt, *J. Chem. Phys.* **56**, 4526 (1972).
- 16) Ph. Buffat and J-P. Borel, *Phys. Rev.* **13**, 2287 (1976).
- 17) P. R. Couchman and W. A. Jesser, *Nature* **269**, 481 (1977).
- 18) G. L. Allen, W. W. Gile, and W. A. Jesser, *Acta Metall.* **28**, 1695 (1980).
- 19) G. L. Allen, R. A. Bayles, W. W. Gile, and W. A. Jesser, *Thin Solid Films* **144**, 297 (1986).
- 20) H. Saka, Y. Nishikawa, and T. Imura, *Phil. Mag. A.* **57**, 895 (1988).
- 21) K. Sasaki and H. Saka, *Phil. Mag. A.* **63**, 1207 (1991).
- 22) H. Yasuda, K. Mitsuishi, and H. Mori, *Phys.Rev.B* **64**, 094101 (2001).
- 23) J.-G. Lee, H. Mori, and H. Yasuda, *Phys.Rev.B* **65**, 132106 (2002).
- 24) J.-G. Lee, H. Mori, and H. Yasuda, *Phys.Rev.B* **66**, 012105 (2002).
- 25) J.-G. Lee and H. Mori, *Phys.Rev.B* **70**, 144105 (2004).
- 26) T. Tanaka and S. Hara, *Z. Metallkd.* **92**, 467 (2001).
- 27) T. Tanaka and S. Hara, *Z. Metallkd.* **92**, 1236 (2001).
- 28) T. Tanaka, J. Lee, and N. Hirai, "Thermodynamics of the Nano-Sized Particles" in Chapter 18 of

- "Chemical Thermodynamics for Industry", edited by T. M. Letcher, the Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 207 (2004).
- 29) R. A. Swalin (上原ら共訳), 固体の熱力学, コロナ社 (1963).
 - 30) A. D. Pelton and W. T. Thompson, *Prog. Solid State Chem.* **10**, 119 (1975).
 - 31) D. R. Gaskell, Introduction to the Thermodynamics of Materials, 3rd, Edition, Taylor & Francis, Washington DC, USA (1995).
 - 32) L. E. Murr, Interfacial Phenomena in Metals and Alloys, Addison-Wesley, London (1975).
 - 33) V. K. Kumikov and Kh.B. Khokonov, *J. Appl. Phys.* **54**, 1346 (1983).
 - 34) J. A. V. Butler, *Proc. Roy. Soc.* **A135**, 348 (1932).
 - 35) K. S. Yeum, R. Speiser, and D. R. Poirier, *Metall. Trans. B* **20B**, 693 (1989).
 - 36) T. Iida and R. I. L. Guthrie, "The Physical Properties of Liquid Metals", Clarendon Press, Oxford (1988).
 - 37) L. J. Wittenberg and R. Dewitt, *J. Chem. Phys.* **56**, 4526 (1972).
 - 38) R. C. Tolman, *J. Chim. Phys.* **17**, 333 (1949).
 - 39) N. T. Gladkikh, L. K. Grigoreva, and S. V. Dukarov, *Sov. Phys. Solid State* **31**, 728 (1989).
 - 40) G. Metzger, *Z. Phys. Chem.* **211**, 1 (1959).
 - 41) J. C. Joud, N. Eustathopoulos, A. Bricard, and P. Desre, *J. Chim. Phys.* **70**, 1290 (1970).

要 旨

ナノ粒子系2元合金状態図をバルクの熱力学量と表面張力を用いて評価する計算手法と計算例を紹介した。粒子径が小さくなると、純成分の融点は下がり、液相線温度も低下し、さらに固溶体の組成域が拡大する傾向を示した。平衡状態図の粒子径依存性は固相および液相において過剰自由エネルギーが正の大きな値を示す合金系において顕著に現われることが明らかとなった。

田中敏宏 Toshihiro Tanaka
 大阪大学大学院工学研究科, Graduate School of Engineering, Osaka Univ.,
 TEL. 06-6879-7504, FAX. 06-6879-7505, e-mail: tanaka@mat.eng.osaka-u.ac.jp
 研究テーマ: 異相界面を利用した環境調和型材料プロセスの開発
 趣味: キャンプ

中本将嗣 Masashi Nakamoto
 大阪大学大学院工学研究科, Graduate School of Engineering, Osaka Univ.,
 TEL. 06-6879-7468, FAX. 06-6879-7468, e-mail: masashi.nakamoto@mat.eng.osaka-u.ac.jp
 研究テーマ: スラッグの物性に着目した鉄鋼関連プロセスにおける環境調和型要素技術の提案
 趣味: ドライブ