

# 水冷銅ルツボを用いたラングミュアー蒸発法

Langmuir vaporization method using a water cooled copper crucible

小笠原 義 仁\*・タバイマン セイエド ハディ\*\*・前 田 正 史\*

Yoshihito OGASAWARA, Tabaian Seyed Hadi, Masafumi MAEDA

## 1. 緒 言

Ti など活性で酸素と反応しやすい金属を含む合金の熱力学的性質を測定するのは困難である。一般に、高温測定に際してよく使われる容器は酸化物系だからである。そこで、本研究では容器に水冷銅ルツボを用い、ラングミュアー蒸発法により熱力学的測定を行う方法を提案する。

対象とする合金には Ni-Ti 系合金を使用した。Ni-Ti 系合金は、優れた性質を持つ合金系である。化学量論組成の NiTi は、形状記憶効果と、高い耐腐食性を持つことや、広い組成範囲においてアモルファス合金を形成することが知られている。また、その高温特性から Ni 基超合金としても使用されている。

過去の熱力学的性質に関する報告は、German と St. Pierre<sup>1)</sup> によるマスペクトルを使つての測定と、Esin ら<sup>2)</sup> による熱量計を使つての測定がある。German と St. Pierre<sup>1)</sup> は Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を、Esin ら<sup>2)</sup> は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のルツボを使っている。

## 2. 実験原理

高真空下において、分子の平均自由行程が十分大きい場合、蒸発量から蒸気圧を求めるのに、単純な分子運動論から導いた Hertz-Knudsen 式<sup>3)</sup> を用いる事が出来る。

$$V = \alpha \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} P \dots\dots\dots (1)$$

$V$  は蒸発速度、 $\alpha$  ( $0 < \alpha \leq 1$ ) は蒸発係数、 $M$  は原子量、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $P$  は蒸気圧である。

このような蒸発法において、数多くの研究がなされており、金属において蒸発係数が 1 である事が報告されている<sup>4)</sup>。本実験では、Si, Ni, Ti といった純物質を使った予備実験か

ら蒸発係数が 1 である事を確認している。なお、溶解中蒸発速度が一定ならば、 $V$  を  $(\frac{\Delta m}{A \cdot \Delta t})$  とすることが出来る。 $\Delta m$  は溶解前後の試料の蒸発量、 $\Delta t$  は蒸発時間、 $A$  は蒸発面積である。蒸発速度と温度を実験で求めると、(1) 式から  $P$  を計算で求めることが出来る。この  $P$  を、その温度における純物質の  $P^\circ$  と比較する事で、活量が得られる。

## 3. 実験方法

試料として、市販の電解 Ni (99.9 mass %), 高純度 Ti (99.7 mass %) を使用した。酸素濃度は Ni (20 mass ppm 以下), Ti (400 ~ 800 mass ppm 程度) である。溶解する際の幾何学的な影響を考慮して、試料体積はおよそ 17 cm<sup>3</sup> 一定となるように秤量した。試料作成にはアルゴンプラズママーク溶解装置を使用した。溶解装置内全体を Ar ガス (99.99 mass % 以上 600 mbar) 雰囲気中に保ち、容器には水冷銅ルツボを使い、試料が汚染されないようにした。なお、トーチは回転する機構を持ちプラズマガスが十分な混合力を持つため、均一な試料を作成することができる。組成及び均一性の確認は、実験前後に試料の一部を切り取り、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (SPS4000, セイコー電子工業株式会社) で行った。

真空蒸発速度の測定には、電子ビーム溶解装置を使用した。容器には水冷銅ルツボを使用した。溶解装置内を 10<sup>-2</sup> ~ 10<sup>-3</sup> Pa に保った状態で、最大出力 8 kW の電子銃で電子を加速衝突し試料を溶解した。測定中は、2.5 ~ 6.5 kW の範囲で温度を一定とし、所定時間溶解した。蒸発量は、その溶解前後の重量差から求めた。溶解中の温度は、あらかじめ Si, Ni, Fe, Ti, Zr の融点で校正した 2 色光高温計 (デジタル赤外線放射温度計・IR-AQ・株式会社チノー) で計測した。

\*東京大学生産技術研究所 第 4 部

\*\*Amirakabir University

研 究 速 報

4. 実 験 結 果

蒸発速度の測定結果を図1に示す。それぞれの組成について、異なる温度で測定した蒸発速度をプロットしたものである。蒸発量は溶解前後の重量差から求めたものなので、Ni, Ti 蒸発量の比は、このままでは不明である。そのため、ここで示した蒸発速度は、Niの蒸発速度とTiの蒸発速度を合計したものである。また、溶解条件を一定にしてもそれぞれの組成で熱伝導度の差があるため、実験温度が異なる。

5. 考 察

5.1. 試料内温度分布

容器に水冷の銅ルツボを用いているため、溶解中の試料に温度分布がある事が予想される。そこで、その温度分布を測定した。結果を図2に示す。ビームは、試料をより均一な温度に保つため、円状に回転させた。ビームの当てる位置、および回転の半径は、蒸発実験の全てにおいて固定

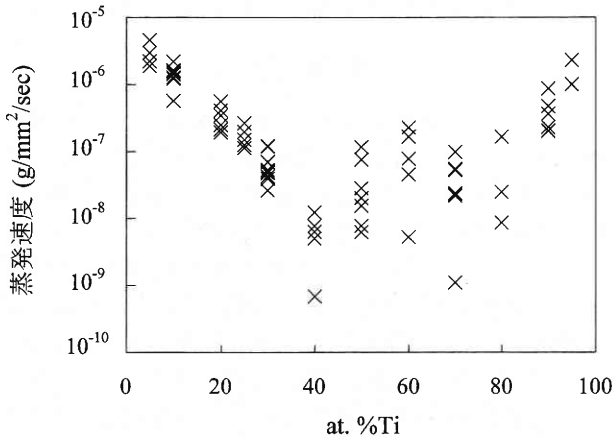


図1 溶融 Ni-Ti 合金のそれぞれの組成における蒸発速度

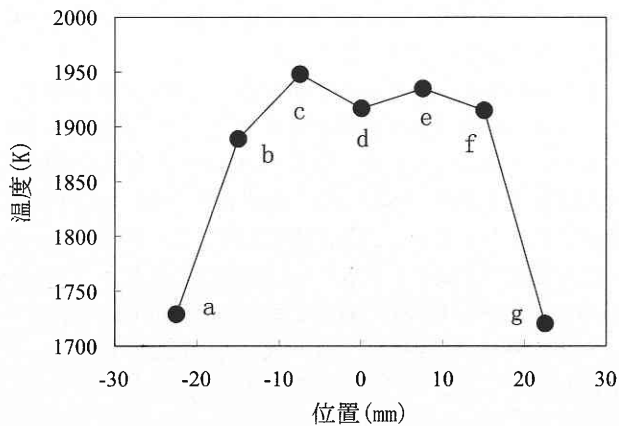


図2 溶融試料の温度分布

した。b～fにかけて、十分均一な温度が保たれていると分かる。なお、a及びgは試料の融点と一致している。2色光高温計で測定する場所はdとし、それを試料の代表温度とした。液相の面積は、溶解後の試料形状の変化を使って測定した。これらのことから、次のような温度分布モデルを立てた。

$$T = \begin{cases} T_r & (0 < x < a) \\ \frac{T_m - T_r}{r - a} (x - r) + T_m & (a < x < r) \end{cases} \dots\dots (2)$$

$T_r$ は代表温度、 $T_m$ は試料の融点、 $x$ は溶解中心からの距離、 $a$ は均一な温度が得られている領域の半径、 $r$ は溶解している領域の半径である。

5.2. 平均蒸発速度と平均温度

5.1.の温度分布モデルを用いると、 $\left(\frac{\Delta m}{\Delta t}\right)$ は Hertz-Knudsen 式 (1)、熱力学データ<sup>5)</sup>を使って、次のように表す事が出来る。

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \int_0^r \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} P 2\pi x dx \dots\dots (3)$$

(3) 式の右辺は、溶解面積を円と仮定して、蒸発速度をそれぞれの位置で積分したものである。ここで、蒸気圧は熱力学データ<sup>5)</sup>により温度の関数とできる。また、温度は (2) 式からそれぞれの場所の関数とする事ができる。従って、右辺を積分する事が出来る。これにより求めた  $\left(\frac{\Delta m}{\Delta t}\right)$ を、試料の溶解面積  $A$  で割ることにより、平均蒸発速度を定義した。

$$V_a = \frac{\Delta m}{\Delta t} \frac{1}{A} \dots\dots (4)$$

ここで、(1) 式と (4) 式から平均温度と平均蒸気圧を、蒸気圧  $P$  が温度の関数である事を利用して、数値解法的に求める事ができる。

$$V_a = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT_a}} P_a \dots\dots (5)$$

このようにして計算した平均蒸発速度を、参照蒸発速度  $V_a^o$  と定義した。一方、溶解前後の試料の重量差から測定した  $\Delta m$ 、蒸発時間  $\Delta t$ 、溶解面積  $A$  により  $\left(\frac{\Delta m}{A \Delta t}\right)$  で計算した蒸発速度を実験蒸発速度  $V_a^e$  と定義した。図1の実験結

果はこの  $V_a^e$  である。

5.3 正則溶液近似による活量の計算

5.1, 5.2を利用して活量を計算する。しかし、次の2つ  
の問題がある。

①それぞれの測定データは温度が異なり、一定の温度で  
全ての合金について測定したわけではない。また、試  
験内に温度分布がある。

②NiとTiが同時に蒸発しており、その比が特定出来な  
い。

①は上方からの電子ビームによる加熱で、しかも水冷銅  
ルツボという制約があるためである。これらの事を最も単  
純に近似するため、第一近似として、本系を正則溶液と仮  
定した。その仮定から、Ni, Tiの活量係数を次のように書  
くことが出来る<sup>6)</sup>。

$$RT \ln \gamma_{Ni} = \beta X_{Ti}^2, \quad RT \ln \gamma_{Ti} = \beta X_{Ni}^2 \quad (6)$$

ここで、 $R$ は気体定数、 $\gamma$ は活量係数、 $X$ はモル分率、 $\beta$   
は定数である。 $P^\circ$  参照物質（純物質）の蒸気圧を用いる  
と、 $P = \gamma P^\circ$  であるから、蒸気圧は次のようになる。

$$P_{Ni} = X_{Ni} P_{Ni}^\circ \exp\left(\frac{\beta X_{Ti}^2}{RT}\right), \quad P_{Ti} = X_{Ti} P_{Ti}^\circ \exp\left(\frac{\beta X_{Ni}^2}{RT}\right) \quad (7)$$

また、(1) 式から、

$$V = \frac{1}{\sqrt{2\pi RT}} \times (P_{Ni} \sqrt{M_{Ni}} + P_{Ti} \sqrt{M_{Ti}}) \dots \dots \dots (8)$$

とできる。(8) 式を (7) 式に代入すると、

$$V = \frac{1}{\sqrt{2\pi RT}} \times \left( X_{Ni} P_{Ni}^\circ \exp\left(\frac{\beta X_{Ti}^2}{RT}\right) \sqrt{M_{Ni}} \right. \\ \left. + X_{Ti} P_{Ti}^\circ \exp\left(\frac{\beta X_{Ni}^2}{RT}\right) \sqrt{M_{Ti}} \right) \dots \dots \dots (9)$$

$P^\circ, X, R, M$ は既知なので、(9) 式において  $V, T$  が求まると、  
それぞれのデータについて数値解法的に  $\beta$  を決定する事が  
出来る。しかし、本実験は平均蒸発速度、平均温度を使用  
している。そこで、(9) 式を次のように置き換える。

$$V_a^r A = \int_0^r \frac{1}{\sqrt{2\pi RT}} \times X_{Ni} P_{Ni}^\circ \exp\left(\frac{\beta X_{Ti}^2}{RT}\right) \sqrt{M_{Ni}} \\ + X_{Ti} P_{Ti}^\circ \exp\left(\frac{\beta X_{Ni}^2}{RT}\right) \sqrt{M_{Ti}} 2\pi x dx \quad \dots \dots (10)$$

実験蒸発速度は測定により求まるので、 $V_a^r = V_a^e$ の条件の  
下で  $\beta$  を数値解法的に求める事が出来る。

その平均値を求めると、 $-151 \pm 13$  kJ (標準誤差) と  
なった。 $\beta = -151$  kJ を (2) 式に代入することにより、  
活量係数および活量を求めた。温度は、測定温度の中間の  
値として 1773 K に換算した。活量の結果を図3に示す。  
理想溶液から、負に大きく偏倚している事が分かる。

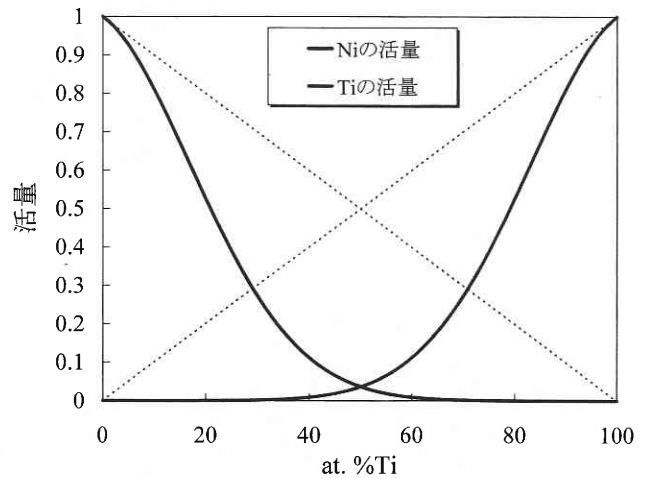


図3 計算により求めた 1773 K における溶融 Ni-Ti 合金の活量

この温度について、German と St. Pierre<sup>1)</sup>, Esin ら<sup>2)</sup> と比  
較すると Ni-rich の組成において、本実験の結果は2つの  
データの間の値となった。なお、Esin ら<sup>2)</sup> の結果は  
2000 K のもので、混合のエントルピーから計算により求  
めたものである。

しかし、Ti-rich 側の組成では、German と St. Pierre<sup>1)</sup> の  
結果との違いが大きい。German と St. Pierre<sup>1)</sup> の結果は  
1773 K, 1873 K, 1973 K について調べているが、Ti-rich 側  
の組成で Ti の活量が温度と共に小さくなっている。温度  
が高くなるにつれて理想溶液から偏倚するので、熱力学的  
に不自然である。これは、酸化物系の容器が Ti-rich 側  
の組成でデータに影響を与えていると予想される。また、本  
実験による結果を整理するために正則溶液近似を用いたの  
で、それによる誤差も考えられる。Esin ら<sup>2)</sup> は、Ti-rich の  
組成で測定をしていなかった。

また、本実験の結果は、Johnston と Palmer<sup>7)</sup> により測定

## 研究速報

したNi-Al系のNi活量ともよく一致した。Ni-Al系状態図はNi-Ti系に似ており、 $Ni_3Ti$ 、 $NiTi$ に相当する $Ni_3Al$ 、 $NiAl$ という金属間化合物が存在する。本実験の活量がNi-Al系の活量とよく一致しているのは妥当であると考えられる。

## 6. ま と め

- (1) 水冷銅ルツボを用いたラングミュアー蒸発法を使用して、Ni-Ti合金の熱力学的測定を行った。これにより、他の活性な元素を含む合金に対しても熱力学的測定を行う可能性を示した。
- (2) 正則溶液近似を用いる事により計算したNi-Ti合金の活量の結果は、負に大きく偏倚していた。

(1998年3月31日受理)

## 参 考 文 献

- 1) R.M.German and G. R. St. Pierre: Metallurgical Transactions, The Metallurgical Society of AIME and American Society for Metals, 3 (1972), 2819.
- 2) Yu. O. Esin, M. G. Valishev, A.F.Ermakov, O. V. Gel'd and M. S. Petrushevskii: Zhurnal Fizicheskoi Khimii, **55** (1981), 753
- 3) Irving Langmuir: physical review, the American Physical Society through the American Institute of Physics, **II5** (1913), 329.
- 4) O. Kubaschewski, C. B. Alcock, P. J. Spencer: Materials Thermochemistry 6th edition, Pergamon Press, 135.
- 5) M. W. Chase, Jr., C.A.Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud: JANAF Thermochemical Tables Third Edition, American Chemical Society and American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, (1985).
- 6) Nobuo Sano, Wei-Kao Lu, Paul V Riboud with Masafumi Maeda: Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy, Academic Press, (1997), 12.
- 7) Graham R Johnston, Lawrence D Palmer: High Temperatures - High Pressures, (1980), **12**, pp. 261-266.