

起電力法およびカロリメトリー法による熱力学諸量の測定と

相平衡計算プログラムの作成による合金状態図の決定

—Ni-B-X(X=Mo, W)3 成分系および Mg-Zn 2 成分系状態図の熱力学計算—

○森下政夫¹, 香山滉一郎², 山本宏明¹, 松本恭知³¹ 兵庫県立大学大学院工学研究科(〒671-2201 兵庫県姫路市書写 2167)² 兵庫県立大学名誉教授³ 同上大学院生

【緒言】

状態図は材料設計のための知的共有財産である。しかしながら、液相面が高温である系や成分の蒸気圧が高い系などに対して、実験のみによって状態図を決定することが不可能である。本研究では、まず、中間相の混合のギブズエネルギー ($\Delta_{\text{mix}}G_T$) を測定⁽¹⁻⁵⁾し、相平衡計算プログラムを作成^(6,7)して、材料工学的において重要な合金系の状態図を熱力学計算した。

まず、Ni-B-X(X=Mo, W)3 成分系について検討した。この3成分系は、耐熱耐食材料あるいはアモルファス合金の基本系として重要な系である。しかしながら、液相面が 2000 K を超え、実験状態図の作成が困難である。この系を構成する中間相の $\Delta_{\text{mix}}G_T$ を、起電力法(EMF法)によって決定し⁽¹⁻³⁾、状態図を熱力学計算した^(6,7)。

また、Mg-Zn-RE(RE:希土類元素)3 成分系は、巨大クラスター相、準結晶相やアモルファス相を包括して電子論および構造論的に興味深い物質である。しかしながら、成分の蒸気圧が高く、実験状態図の作成が困難である。本報では、まず、この3成分系を構成するMg-Zn 2 成分系の検討に着手した^(4,5)。すなわち、Mg-Zn 2 成分系を構成する中間相の $\Delta_{\text{mix}}G_T$ を、絶対零度付近^(4,5)から高温^(5,8)までの熱容量(C_p)測定^(4,5,8)と溶解熱カロリメトリー⁽⁴⁾によって決定し^(4,5)、状態図を熱力学計算した。

【方法】

Ni-B-X(X=Mo, W)3 成分系

Ni-B-X(X=Mo, W)3 成分系を構成する、Ni-Mo, Ni-W, Ni-B, Mo-B および W-B 各 2 成分系中間相および各 3 成分系中間化合物(NiMo₂B₂ や NiW₂B₂ など)の $\Delta_{\text{mix}}G$ を、EMF⁽¹⁻³⁾法により測定し、温度の関数に数式化した⁽¹⁻³⁾。次に、これらの $\Delta_{\text{mix}}G_T$ と各 2 成分系の共晶点などの実験結果との関係より、各 2 成分系の液相の $\Delta_{\text{mix}}G_T$ を数式化した^(6,7)。各 2 成分系の液相の $\Delta_{\text{mix}}G$ の数式を組み合わせることにより、各 3 成分系の液相の $\Delta_{\text{mix}}G_T$ を数式化した^(6,7)。以上の固相および液相の熱力学データの数式を用いて、熱力学相平衡計算を実施し、Ni-Mo-B および Ni-W-B 3 成分系状態図を決定した^(6,7)。熱力学相平衡計算の計算機プログラムは自作した^(6,7)。

Mg-Zn 2 成分系

Mg-Zn 2 成分系を構成する中間相の C_p を、絶対零度付近(2 K)から 400 K までは緩和法^(4,5,8)、400 K 以上は特殊な DSC^(5,8)によって測定した^(4,5,8)。また、これら中間相の 298 K における混合のエンタルピー $\Delta_{\text{mix}}H_{298}$ を塩酸水溶液中への溶解熱カロリメトリー法⁽⁴⁾により決定した。 C_p と $\Delta_{\text{mix}}H_{298}$ から、絶対零度付近から高温までの $\Delta_{\text{mix}}G_T$ を決定し、数式化した⁽⁵⁾。状態図の熱力学計算は、Ni-B-X(X=Mo, W)3 成分系と同様にして実施した。

[結果]

Ni-B-X(X=Mo, W)3 成分系

図1および図2に、決定したNi-Mo-BおよびNi-W-B 3成分系状態図を示した。まず、Ni-Mo-B 3成分系には、それぞれ、3つの3成分共晶点と3成分包共晶点が存在することが分かった。次に、Ni-W-B 3成分系には、3つの3成分共晶点と2つの3成分包共晶点が存在することが判明した。

Mg-Zn 2 成分系

図3に、Mg-Zn 2成分系中間相の $\Delta_{mix}G_T$ の測定結果を示した。図4に、決定したMg-Zn 2成分系の状態図を示した。実験状態図とよく一致することが分かった。本研究で決定したMg-Zn 2成分系中間相および液相の $\Delta_{mix}G_T$ の数式は、Mg-Zn-RE 3成分系状態図の熱力学計算に活用することができる。

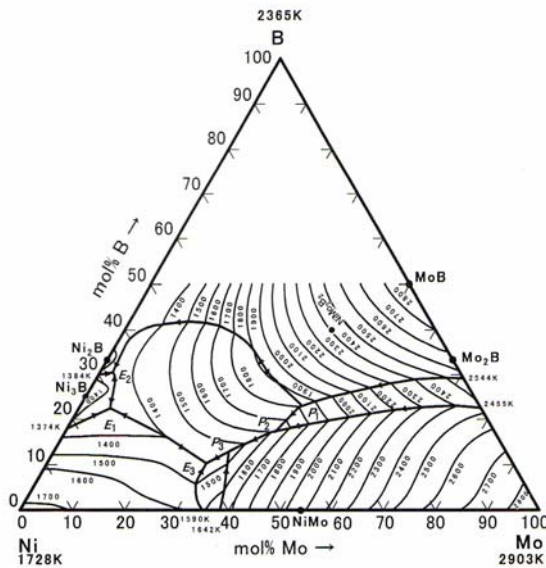


図1 Ni-Mo-B 3成分系計算状態図⁽⁶⁾。

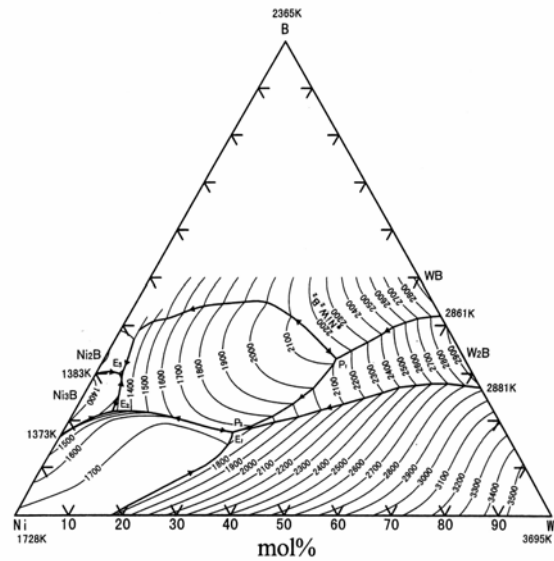


図2 Ni-W-B 3成分系計算状態図⁽⁷⁾。

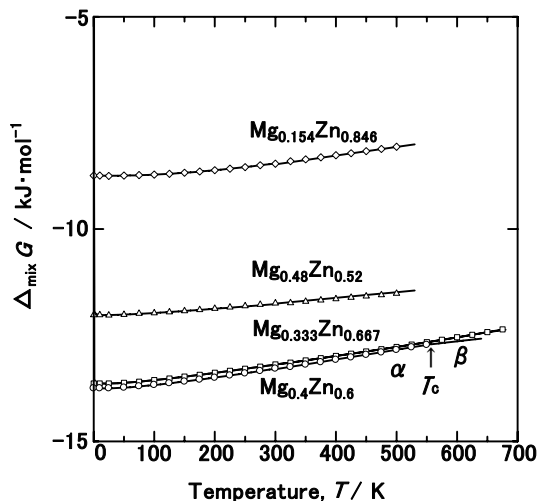


図3 Mg-Zn 2成分系中間相の $\Delta_{mix}G_T$ の測定結果⁽⁵⁾。

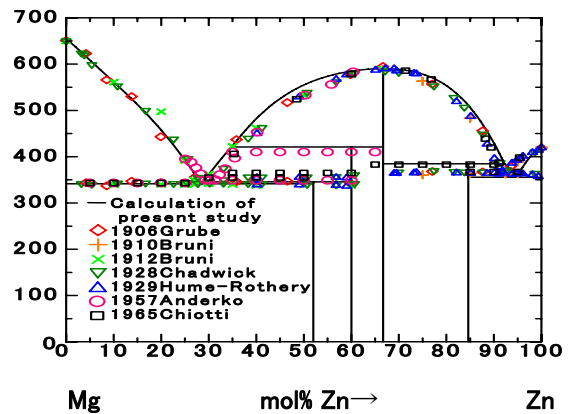


図4 Mg-Zn 2成分系計算状態図。

文献 (1) 香山滉一郎他: 日本金属学会誌, **53** (1989)183-188. (2) K.Koyama et. al.: Met. Mater, Trans., **B34** (2003) 653-659. (3) 香山滉一郎他: 粉体粉末冶金, **53** (2006)419-429. (4) M.Morishita et. al. : Met. Mater, Trans., **B35** (2004) 891-895. (5) M.Morishita et. al. : Acta. Mater., **54** (2006) 3151-3159. (6) M.Morishita et.al.: J. Alloys and Comp., **314** (2001)214-218. (7) M.Morishita et. al. : Mater. Trans. JIM, **40**(1999)600-605. (8) M.Morishita et. al. : J. Am. Ceram. Soc., **86** (2003) 1927-1932.