

含炭素液体金属の熱力学

(化学技術研究所) 横川 晴美

1. 液体炭素の推定熱力学データ

鉄-炭素系を筆頭に、最近含炭素液体合金に関する熱力学データ・状態図データの測定・集積が多く行われるようになった。多くの場合、溶解炭素の基準状態としては、Henry基準の他黒鉛が選ばれている。これは実用上の理由である。液体中へ溶解した酸素などの基準状態をHenry基準か標準圧力下の純気体にとるのに対応している。

しかし、近年、液体炭素を溶解炭素の基準状態に選ぶ試みがなされてきた。多くの熱力学推奨値(例えばHultgrenらの値¹⁾)においては、液体炭素の熱力学データは良く理解されていないことを理由に、ほとんど黒鉛基準方式をとっているにもかかわらず、あえて液体炭素基準を採用する理由として次のことが考えられる。

(1) 通常の液体合金においては、当然、純液体金属を基準状態にとるのが普通である(Raoult基準)。

(2) 鉄-炭素系以外では、含炭素液体合金の熱力学データは極めて乏しい。推定値を求めるに際し、状態図等の相平衡データばかりでなく、他の類似の系との比較が重要となる。

(3) 二元系から三元系へと拡大するに際しては、通常の合金系との熱力学関数表式における整合性を良くしておく必要がある。

(4) 状態図の挙動の理解においては、最安定相のデータばかりでなく、準安定相の安定性に関する熱力学的検討が不可欠である。

表に現在までに報告されている液体炭素に関する実験値・推定値の主なものを示す。Bundy²⁾は、黒鉛の高圧下での融解温度を測定するとともに、48 kbar (4.8 GPa)での融解エンタルピーを測定している。その他の値は、

全て推定値であり、主に含炭素合金系の状態図研究において提出されたものである。

2. アルミ-炭素系状態図の再現

遷移金属系以外では、炭素溶解度が小さく、大きいとしても高温であるため実験的に活量等を測定することは極めて難しい。熱力学データに比較して、状態図データの方が豊富にあるので、熱力学データの推定には、状態図データが良く活用される。以下では、アルミニウム-炭素系の例を取上げる。

Kaufmanら³⁾は、精力的に遷移金属を中心とした合金系状態図の熱力学的計算を行なっている。彼らの推定値は、ハフニウムなどデータの乏しい系においては特に有効であり、推奨値としても取上げられている⁴⁾。含炭素系については、彼らは、subregular solution modelを仮定して計算を行なっている。結果を図1に示す。またCochrun⁵⁾は、高温におけるAl-O-C系の挙動を明らかにする目的で、Al-C系の状態図計算を主にassociated ideal solution modelに基づいて行なっている(図2)。

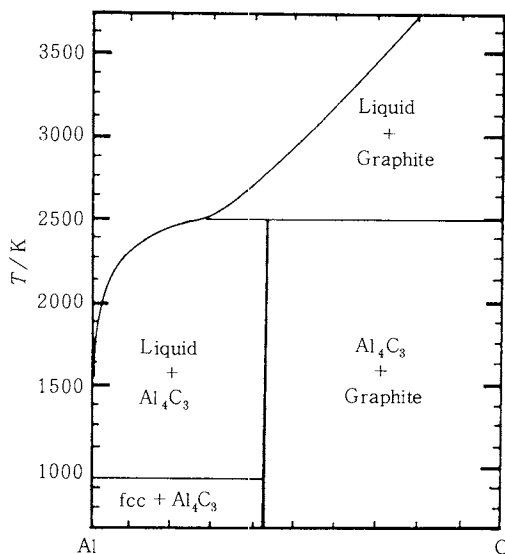


Fig. 1 Calculated phase diagram of the aluminum-carbon system.³⁾

表 黒鉛融解の熱力学

Author	T_m/K	$\Delta H_m^\circ/kJ\ mol^{-1}$	$\Delta S_m^\circ/JK^{-1}\ mol^{-1}$	method
Bundy (1963) ²⁾	4600*	104.6	22.59	Experiment
Kaufman (1978) ³⁾	4200	114.223	27.196	Estimation (Metals-C)
Cochrun (1975) ⁵⁾	4000	112.131	28.033	Estimation (Al-C)
Eliezer (1977) ⁶⁾	4105	104.55	25.47	Estimation (Fe-Ni-C)
Weiss et al (1981) ⁷⁾	4200	114.223	27.196	Estimation (Si-C-N-O)
Ågren (1979) ⁸⁾	1450	28.012	19.317	Estimation (Fe-C)

* under 4.8 GPa

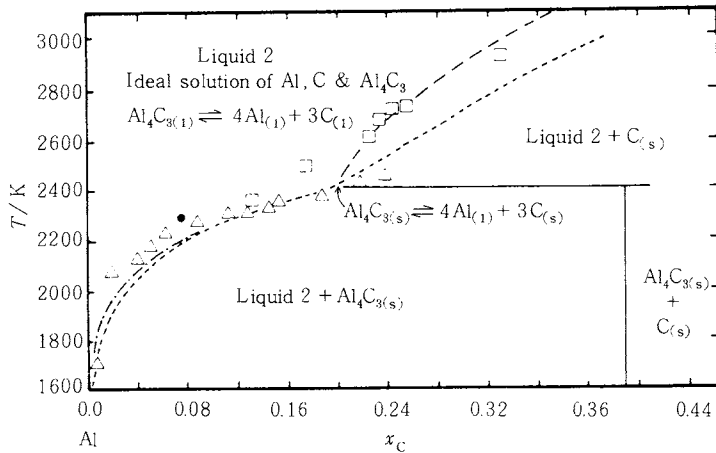


Fig. 2 The phase diagram of the Al-C system.⁵⁾
 The dotted line is for regular solution of Al and C, and the dashed and the dotted and dashed lines are for ideal solution of Al, C and Al_4C_3 .

このモデルは、理想混合状態からの偏倚を、 Al_4C_3 という分子が融体中に存在することに帰因させるものである。

両者とも、未だ初期の段階であり、不十分さが目につくが、今後ともこのような系において活量測定等が行なわれる可能性は非常に少ないことから、他の良く知られた系との対応関係、モデルの有効性等の検討がなされ、有力な熱力学関数の推定法となることを期待したい。

文 献

- 1) R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley and D. D. Wagman, "Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements", Am. Soc. Metals, Ohio (1973).
- 2) F. P. Bundy, *J. Chem. Phys.* **38**, 618 (1963).
- 3) L. Kaufman and H. Nesor, *CALPHAD* **2**, 295 (1978).
- 4) P. J. Spencer, Ortrud Kubaschewski-von Goldbeck, R. Ferro, R. Marazza, K. Giris and O. Kubaschewski, "Hafnium: Physico-chemical Properties of its Compounds and Alloys" (ed. by K. L. Komarek), *Atomic Energy Review Special Issue No. 8*, IAEA (1981).
- 5) C. N. Cochran, "Metal-Slag-Gas Reactions and Processes" (ed. by Z. A. Fordulis and W. W. Smeltzer), *Electrochemical Soc. N.J.* (1975), pp 299-316.
- 6) I. Eliezer and R. A. Howald, *High Temp. Sci.* **9**, 119 (1977).
- 7) J. Weiss, H. L. Lukas, J. Lorenz, G. Petzow and H. Krieg, *CALPHAD* **5**, 125 (1981).
- 8) J. Ågren, *Met. Trans.* **10A**, 1847 (1979).

コンシステントな熱力学データと状態図データの評価法

(化学技術研究所) 横 川 晴 美

物質の熱力学的理解を得るには、既存の熱力学データの集積・評価の他に、その評価値を用いて熱力学的計算を行なった結果が既存の他の知見(例えば状態図等の相平衡関係)と矛盾しないことが要求される。このことは単に学問上の必要性ばかりでなく、実用上のことからも必要とされている。すなわち、実際に、合金なら合金を使用する場合、どうしても多元系合金へとその使用範囲は拡大してゆく。それに従って、熱力学データ、状態図データが必要とされる系の数は指数関数的に増大してゆく。他方、二元系のひとつの系の熱力学データ状態図データをきちんとそろえるだけでも、非常に多くの実験を必要とし、各データ間での評価を必要とする。従って、増大する多元系に関する情報に対する要望に答えるためには、非常に少ない実験的努力によって正確度の高い情報を与えることが望まれる。そのためには、二元系などのよく理解された知見を基にして、(半経験的)理論によって三次系などに外挿し、実測値と推測値のずれより、三元系に特有な諸係数を決定することが有効である。したがって、外挿の基礎となる二元系のデータは、正確なことが要求される。

今までのデータ集積・評価は、熱力学データ・状態図データを別々に吟味しベスト・ヴァリュをそれぞれ導