２元系平衡状態図の見方，熱分析実験，熱力学計算

目的

(1) ２元系平衡状態図の見方を習得する.

(2) 実験による２元系平衡状態図の作成する方法を学ぶ.

(3) 熱力学計算により２元系平衡状態図の作成する方法を学ぶ.

1. ２元系平衡状態図

２つの物質が原子的尺度で混合した状態を溶体と呼ぶ．液相の溶体は液体，固相の溶体は固溶体と呼ぶ．液体は，通常，完全に溶け合うが，固溶体の溶け合い方は３型ある（図 1）.

(1) ２成分が完全に溶け合う場合. ⇒ 固溶体型（全率固溶型）

(2) ２成分が全く溶け合わない場合. ⇒ 共晶型Ⅰ

(3) ２成分が一部分だけ溶け合う場合. ⇒ 共晶型Ⅱ

実際には液相が完全に溶け合わないなど，更に多くの型がある.

状態図から読み取れる情報は，まず，所定の温度，組成での「相」である．例えば，本実験の Pb-Sn 状態図は(3)共晶型Ⅱに相当する．図 2 に模式図を示す．溶体の状態は界域Ⅲでは液相，界域Ⅰ，Ⅱ，Ⅵでは固

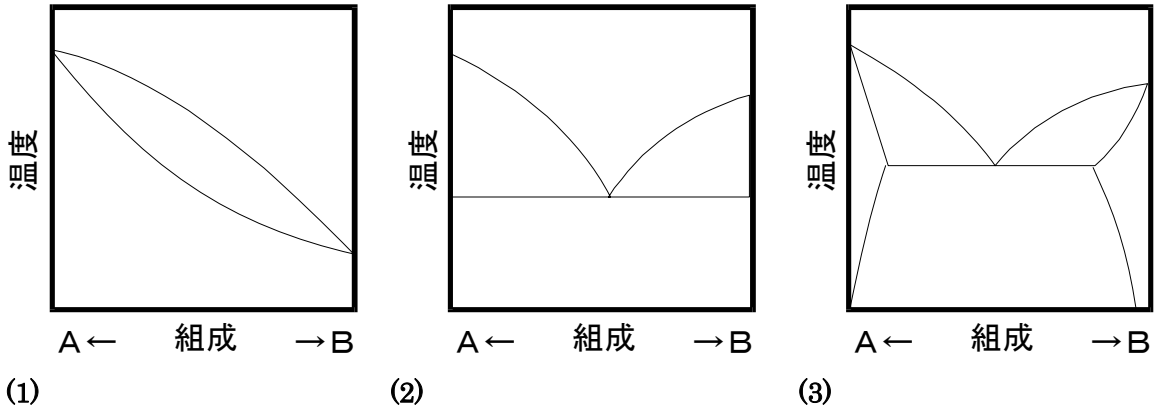
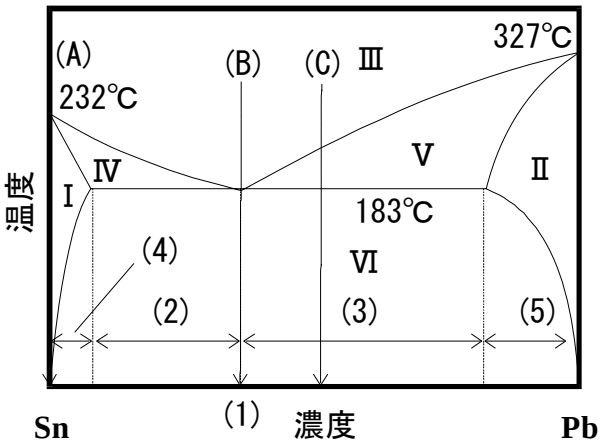


図 1 状態図の類型．(1)固溶体型．(2)共晶型Ⅰ．(3)共晶型Ⅱ．



界域Ⅰ	Pb 成分に富む固溶体（α）
界域Ⅱ	Sn 成分に富む固溶体（β）
界域Ⅲ	融液（液相）
界域Ⅳ	融液＋α固溶体
界域Ⅴ	融液＋β固溶体
界域Ⅵ	α固溶体＋β固溶体
(1)	共晶（α＋β）
(2)	α＋共晶（α＋β）
(3)	β＋共晶（α＋β）
(4)	α＋β
(5)	β＋α

図 2 Pb-Sn 状態図の模式図

相であり，界域Ⅳ，Ⅴでは固液の混合相となっている．液相と混合相の境界線を液相線，混合相と固相の境界線を固相線と呼ぶ．また，界域Ⅳ，Ⅴ，Ⅵでは混合している相の割合をてこの原理を用いて知ることができる．図 3 のように温度 T，組成 x の（α＋L）混合相中では，α と L の割合は

$$(\alpha\text{相}):(L\text{相})=(x_q-x):(x_p-x) \tag{1.1}$$

となる．

また，状態図から，微細組織の様子を予想することができる．図 4 に示すように，Pb-Sn 合金を融液の状態から徐冷やしていくと，組成によって常温での組織が異なる．40at%Sn 合金では，液相の中に Pb に富む固溶体が晶出し，やがて残った融液が共晶組織に変化する．40at%Sn 合金は図 2 中の(3)の線にそった冷却である．融液である界域Ⅲから固液混合相である界域Ⅴを通って，界域Ⅵに至る．固溶体の晶出は界域Ⅴでの固液混合状態に移ったことを示す．また，界域Ⅵでは，析出した Pb に富む固溶体から，Sn に富む固溶体が溶解しきれずに析出する．その割合は前出のてこの原理から推定できる．

組成が 73.9at%Sn の場合，融液が凝固して共晶組織をつくる．この組成の冷却過程は図 2 中の(1)の線に沿い，固液混合相を通らずに固相になることがわかる．図 2 では一概に共晶と記してあるが，温度により，α 相と β 相の組成は異なる．低温化とともに，α 相の組成は純 Sn に，β 相は純 Pb に近づく．

このように２元系状態図では，ある組成，温度における，相の様子と微細組織を知ることができる．

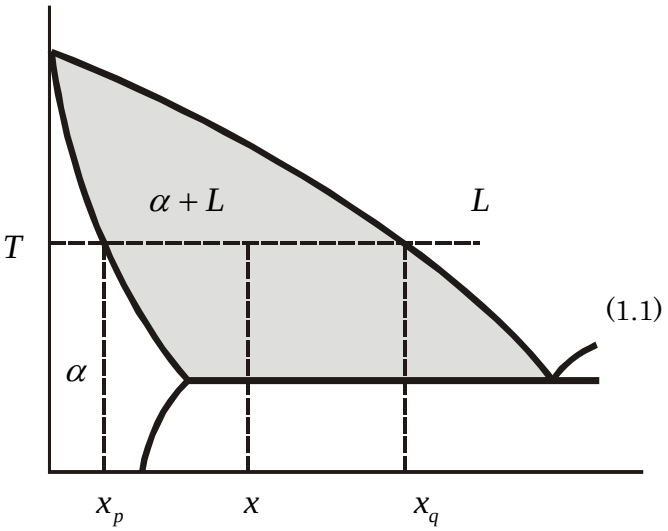


図 3 てこの原理

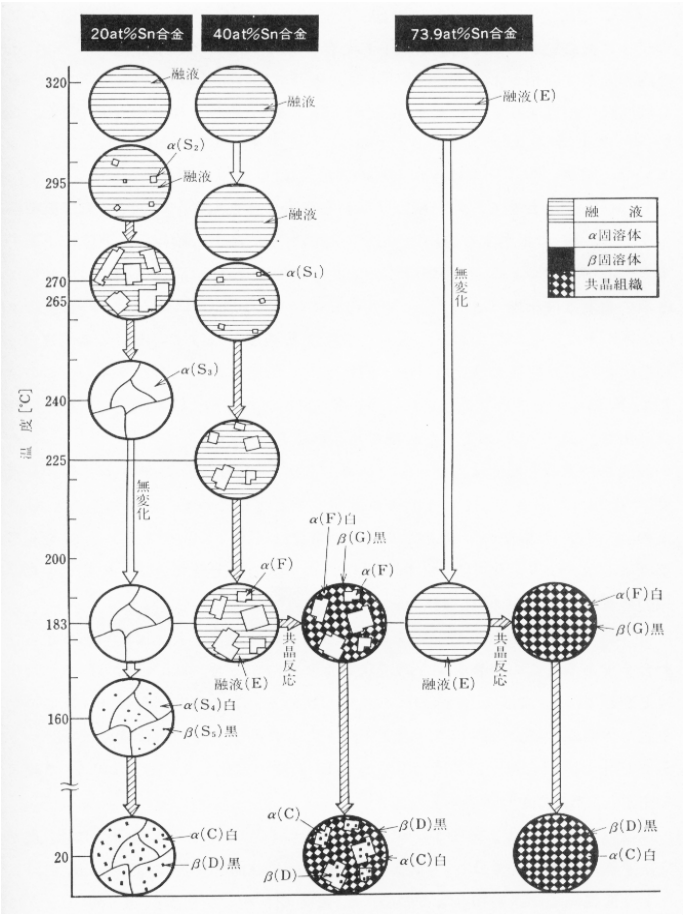


図 4 Pb-Sn 系の合金の温度下降に伴う組織変化.

2. 実験による状態図の作成

2.1. 熱分析

状態図を実験的に描く種々の方法の中で，最も原始的なものが熱分析である．熱分析は，融液の状態まで熱した合金を徐冷し，冷却曲線を記録する方法である（Tanman 法）．相変化が生じると潜熱の移動（発熱反応／吸熱反応）が起こるため,冷却曲線が変化する．この性質を利用し，測定した冷却曲線の変曲点を組成―温度グラフに記すことを種々の割合の組成の合金について行えば，状態図を描くことができる（図 5）．しかし，試料と雰囲気の温度差が小さく，冷却曲線が非常に緩やかな場合，正確な変曲点の位置を見出すことは困難である．このため，正確な相変化温度を測定できない場合がある．

2.2. 示差熱分析

装置

本実験で用いる示差熱分析装置は（DTA-50，島津製作所）は図 6 に示すような装置で物質の相変態点を測定することができる．加熱炉内のディテクタ部があり，基準物質と試料を並べて配置する．基準物質は測定温度範囲内で熱的に不活性なものとする．ディテクタ部は基準物質と試料それぞれの温度と，それらの温度差（DTA 信号）を熱電対で測定することができる．ディテクタ部は Pt と Pt-10%Rh 合金の熱電対を構成する，ダンベル型ディテクタとなっている．加熱炉は，基準物質と試料を，基準物質の温度が一定の速度で昇温するように，同時に加熱することができる．

原理

試料および基準物質を一定速度で加熱した場合の温度上昇曲線を示す．加熱当初，各々の物質は，それぞれに，一定の傾きで温度上昇をする．基準物質は熱的に不活性なため，一定の傾きで上昇を続ける．試料は，相変態などにより吸熱変化を起こすと，外部からの熱が反応で消費されるため，温度上昇が停滞する．変化の終了後，周囲との温度差が大きいため，急激に温度が上昇し，やがて一定の傾きで温度上昇をし始める．両者の温度差ΔT （DTA 信号）は図 7 に示すように，明確に相変態温度が現れる．

2.3. 実験

(1) 予め秤量されたスズとビスマスの合金をアルミナセルに入れる．

(2) 基準物質のアルミナセルは空にする．ディテクタ部に基準物質のアルミナセルと試料の入ったアルミナセルをピンセットを使用して慎重にセットする．

(3) 制御用パソコン画面で昇温速度と最高温度を設定する．配布された状態図から，試料の組成割合において，最高温度として適切な温度を推定し，設定する

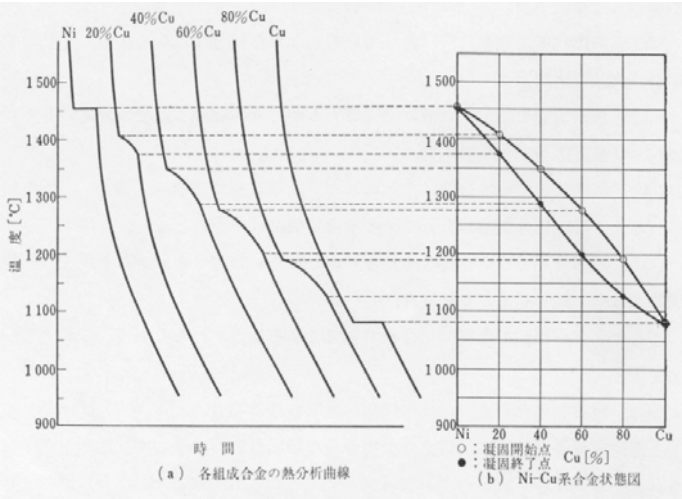


図 5 Ni-Cu 合金系の熱分析曲線と状態図.

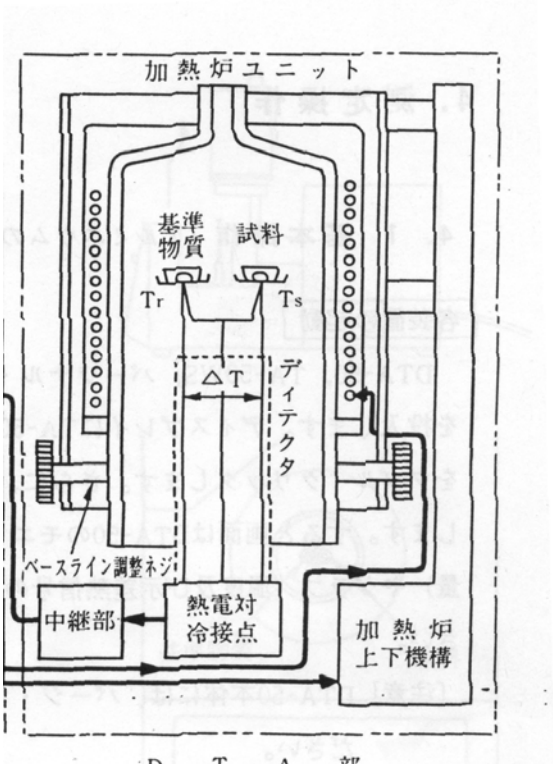


図 6 DTA-50 の構造

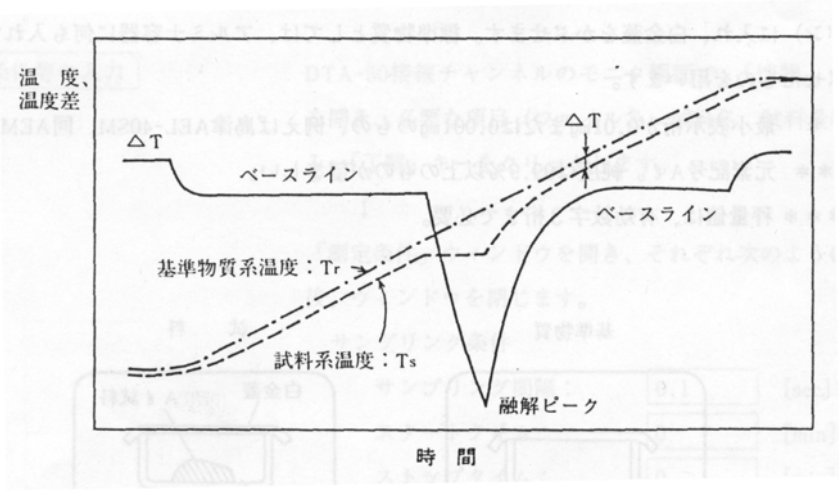


図 7 DTA 曲線

こと．なお，400° C 以上に設定しないこと．

(4) 測定を開始する．緑の線が試料温度．紫の線が DTA 信号．状態図と見比べながら，それぞれの変化を中止すること．

(5) 測定した DTA 曲線から相変態点を決定する．相変態点の数は状態図から推定し，実測とあっているか比較すること．

(6) 受講者全員に測定結果を報告し，実験による状態図を作成すること．

班	Sn [g]	Bi [g]	総量 [g]	Sn [mass%]	Bi [mass%]	相変態点 [°C]		
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								

3. 計算状態図の基礎

3.1. 単体の状態図

物質系の平衡条件は，一定温度，一定圧力下ではギブスの自由エネルギが最小になること．

単体（１元系）のギブスの自由エネルギは

$$G = H - TS$$

と表さ，ギブスの自由エネルギは温度に依存する．単体（１元系）のでは，固相，液相それぞれのギブスの自由エネルギ $G^S(T)$，$G^L(T)$ は，一般に，図 8 のような温度依存性を示す．物質の相は自由エネルギが最小になる相をとることから，

(1) $T < T_f$ ： $G^S(T) < G^L(T)$ ⇒ 固相

(2) $T = T_f$ ： $G^S(T_f) = G^L(T_f)$ ⇒ 相変態：融点

(3) $T_f < T$ ： $G^S(T) > G^L(T)$ ⇒ 液相

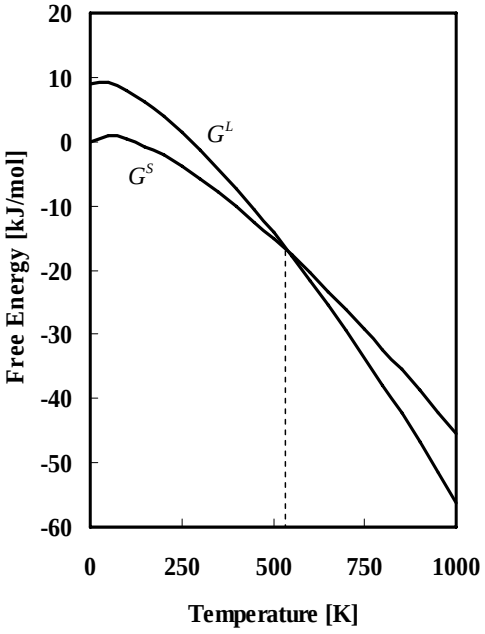


図 8 自由エネルギの温度依存性.

融点 T_f では

$$L_f = H_f^S - H_f^L = (S_f^S - S_f^L)T_f \,. \tag{3.1}$$

固液間のエンタルピの差 L_f が潜熱である．

3.2. ２元系合金の状態図

以下では，まず，溶体のギブスの自由エネルギを説明する．固液混合相の自由エネルギと

溶体のギブスの自由エネルギ

物質Ａと物質Ｂが合金化した２元系合金を考える．Ａ，Ｂが原子的尺度で混合した状態を溶体と呼ぶ．溶体に含まれるＡ，Ｂのモル分率を x_A， x_B とすると，この溶体のギブスの自由エネルギは次のようになる．

$$G = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + \Delta G_m \tag{3.2}$$

$$\Delta G_m = \Omega x_A x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \tag{3.3}$$

溶体の自由エネルギは，物質Ａ，Ｂそれぞれの単体での自由エネルギの比例配分 $(x_A G_A^0 + x_B G_B^0)$ に，混合によって生じる自由エネルギ ΔG_m を足したものである．式(3.3)は

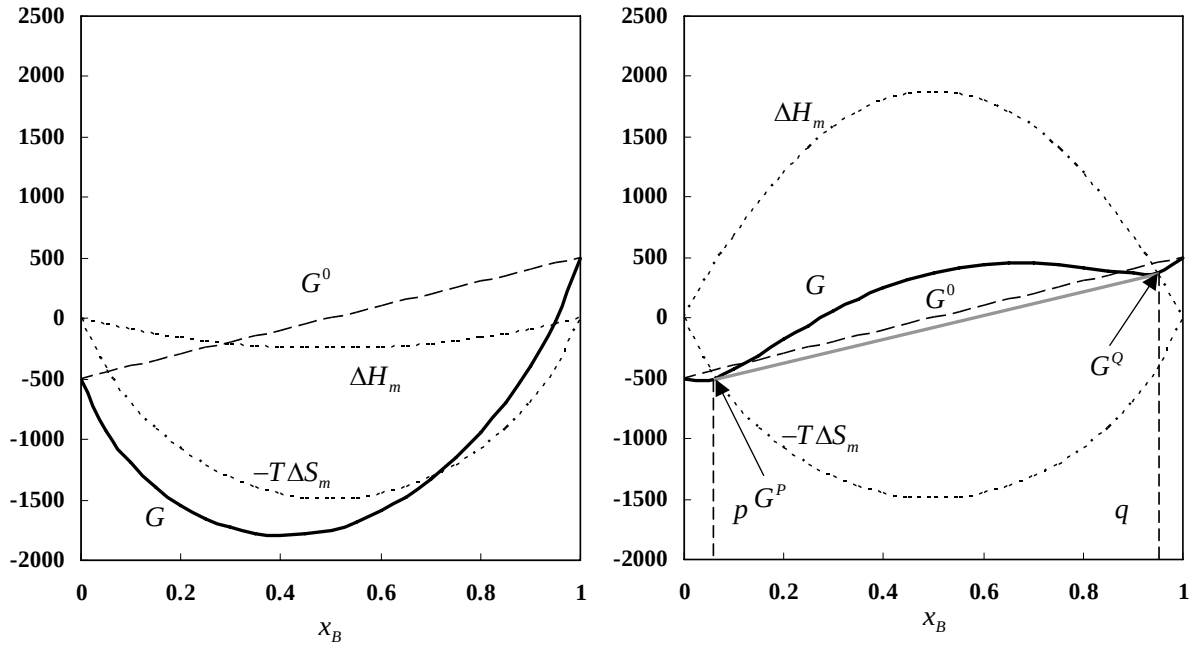
$$G = \underbrace{x_A G_A^0 + x_B G_B^0}_{G_m^0} + \underbrace{\Omega x_A x_B}_{\Delta H_m} + \underbrace{RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)}_{-T\Delta S_m} \tag{3.4}$$

とも表される． ΔH_m， ΔS_m は，それぞれ，混合のエンタルピ，混合のエントロピと呼ぶ．混合のエンタルピを**過剰自由エネルギ**とも呼ぶ

式(3.4)からわかるように，溶体の自由エネルギは，１元系と異なり，組成に依存する．また，混合のエントロピ項に温度が含まれていることから，温度により変化する．更に， 図 9 に示すように，組成による変化は**相互作用パラメータ** Ω の正負により 2 通りの場合がある．

(1) $\Omega < 0$ ： $G < G_m^0$ なので，物質は混合体よりも溶体になりやすい．

(2) $\Omega > 0$ ： G は中心が上に凸な曲線．2 相分離．



(a) Ω < 0　　(b) Ω > 0

図 9 溶体のギブスの自由エネルギ.

(2)の場合，凸部の両端から引いた共有接線上の G が最小の G となる.

$$G = \frac{q-a}{q-p}G^P + \frac{a-p}{q-p}G^Q \tag{3.5}$$

この区間では，B の組成が p の相と q の相が混合して存在している.

温度を変化させながら，図 9 の p， q を連ねた線を**共存曲線**という.

固相，液相のギブスの自由エネルギ

ある温度における，固相，液相それぞれのギブスの自由エネルギを考えて，その温度での物質の状態を予測する．固相，液相それぞれのギブスの自由エネルギは，式(3)から

$$G^S = x_A G_A^S + x_B G_B^S + \Delta G_m{}^S \tag{3.6}$$

$$G^L = x_A G_A^L + x_B G_B^L + \Delta G_m{}^L \tag{3.7}$$

G^S， G^L 関係は温度により変化する．図に示すように，一般に

(1) 高温：恒に $G^S > G^L$．液相.

(2) 中間：G^S, G^L に共通接線がひける領域ができる．固液混合相.

(3) 低温：恒に $G^S < G^L$．固相（但し，2 相分離することもある）.

(2)の共通接線が引ける組成の範囲 $p < a < q$ でのギブスの自由エネルギは

$$G^{S+L}(a) = \frac{q-a}{q-p}G^L(p) + \frac{a-p}{q-p}G^S(q) \tag{3.8}$$

と表される．この区間では恒に $G^{S+L}(a) < G^S(a)$， $G^{S+L}(a) < G^L(a)$ であり，固相または液相のみで存在するよりも，固相と液相が混合するほうがギブスの自由エネルギが低くなる．このため，固液混合相が生じる.

２元系合金の状態図の作成

以上のことから，熱力学計算により状態図を描くには，まず，固相，液相それぞれの自由エネルギを求め，共通接線や共存線の端点を見つけ，横軸に組成，縦軸に温度をとったグラフにプロットしていけばよい.

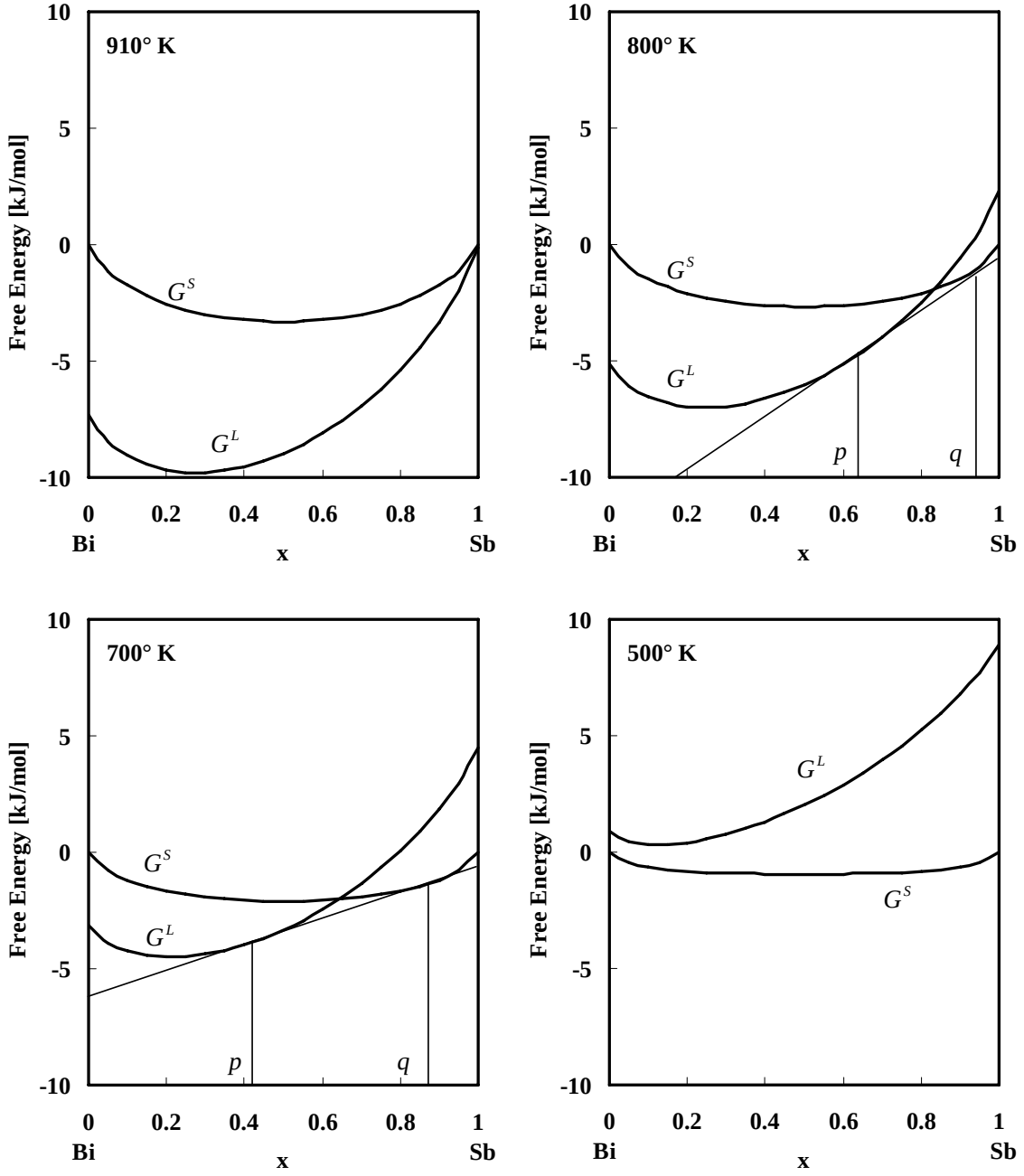


図 10 Bi-Sb ２元系合金の固相と液相のギブスの自由エネルギ.

Ω_S =7.753 kJ/mol. Ω_L =0 kJ/mol

まず，式(3.4)から２元系合金の固相のギブスの自由エネルギと，液相の自由エネルギは以下のようになる.

$$G^S = x_A^S G_A^{0S} + x_B^S G_B^{0S} + \Omega_{AB}^S x_A^S x_B^S + RT(x_A^S \ln x_A^S + x_B^S \ln x_B^S) \tag{3.9}$$

$$G^L = x_A^L G_A^{0L} + x_B^L G_B^{0L} + \Omega_{AB}^L x_A^L x_B^L + RT(x_A^L \ln x_A^L + x_B^L \ln x_B^L) \tag{3.10}$$

注意すべきことは，固相のギブスの自由エネルギと液相のそれを比較するのでギブスの容体の自由エネルギについて 2 本の式となる. また, 濃度項は x_A^L と x_A^S, x_B^L と x_B^S は互いに独立である. 一方, 同じ式中では $x_B^L = 1 - x_A^L$, $x_B^S = 1 - x_A^S$ と拘束される．つまり，式(3.9)，(3.10）の連立方程式では独立変数は x_A^L， x_A^S， T の 3 個である.

単体での自由エネルギは

$$G_A^{0L} = G_A^{0S} + \Delta H_{fA} - T\Delta S_{fA} \tag{3.11}$$

$$G_B^{0L} = G_B^{0S} + \Delta H_{fB} - T\Delta S_{fB} \tag{3.12}$$

と近似する．共通接線を求める際には，式(3.9)(3.10)を，それぞれ，例えばx_A^L， x_A^Sで微分して，等置する．

$$\frac{\partial G^L}{\partial x_A^L} = \frac{\partial G^S}{\partial x_A^S} \tag{3.13}$$

$$G_A^{0L} - G_B^{0L} + \cdots = G_A^{0S} - G_B^{0S} + \cdots$$

となり，固相の単体のギブスの自由エネルギを基準に取り扱うことができる．そのため， G_A^{0S}=0， G_B^{0S}=0と単純化し，式(3.11)，(3.12)は

$$G_A^{0L} = \Delta H_{fA} - T\Delta S_{fA} \tag{3.11'}$$

$$G_B^{0L} = \Delta H_{fB} - T\Delta S_{fB} \tag{3.12'}$$

として，液相の単体のギブスの自由エネルギとする．

融解のエントロピ変化ΔH_f，融解のエンタルピ変化ΔS_fは，往々にして，物性値として両方が与えられていない場合がある．そのような際にRichard則を用いて片方から他方を近似的に求める．

$$\text{Richard則：}\ \Delta H_f / T_f = \Delta S_f \approx R\ (\text{気体定数}) \tag{3.14}$$

ただし，式(3.14)後半の気体定数との関係は必ずしも成り立たない．

活量と２元系金属の状態図

以上が相互作用パラメータを用いた計算状態図の作製方法である．この議論は統計熱力学などとの整合性が良いが, 一般に, ２元系合金では相互作用パラメータを用いずに活量を用いて計算状態図を得る場合が多い．データ集には活量a_i，または，活量係数γ_iが掲載れていることが多いからである．

活量$a_i = \gamma_i x_i$を用いると式(3.3)は

$$\begin{aligned}\Delta G_m &= RT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B) \\ &= RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + RT(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B)\end{aligned} \tag{3.15}$$

となる．式(3.4)は

$$\begin{aligned}G &= x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + RT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B) \\ &= x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + RT(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B)\end{aligned} \tag{3.16}$$

と書き換えることができる．固相，液相について式(3.16)を用意し，それぞれを濃度で微分して，共通接線を求める．しかし，式(3.16)をこれ以上解析的に微分操作することは労多く報少ない．というのも活量，あるいは，活量係数が濃度依存性を持っているからだ．そこで，$\partial G / \partial x_i$を数値的に求める方法をとる方が良策と思われる．

ところで，式(3.5)，(3.15)から過剰自由エネルギが$RT(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B)$と表わされることに着目して，相互作用パラメータを算出することができる．活量から２元系合金の状態図を求めることができるので，無用とも思われるが，相互作用パラメータは３元以上の系の計算状態図の作成にも用いられる物性値である．