

# 無機固体化学

補足： レポートを忘れた人は、講義の始めに学籍番号と名前を申し出てください。

## 第 3 回 化学反応と簡単な相図の見方 II (2006/4/21)

### 教科書

相律、相平衡：物理化学の教科書

状態図：プログラム学習 相平衡状態図の見方・使い方、山口明良著、講談社サイエンティフィック

セラミックス全般：セラミックスの化学、柳田博明編著、丸善

### 参考

エリンガム図、平衡：

固体の熱力学, Richard A. Swalin 著、上原邦雄ほか共訳、コロナ社

酸化物エレクトロニクス、鯉沼秀臣編著、培風館

平衡状態図データベース：

AcerS – NIST, PHASE EQUILIBRIA DIAGRAMS

(NIST Standard Reference Data Base31, The American Ceramic Society, National Institute of Standards and Technology)

熱力学データベース：

MALT for windows with gem & CHD (copyright: MALT group, published by 科学技術社)

## 1. 前回のまとめ

無機物質の合成法：固相法、液相法、気相法

固相法：拡散と反応など、2つ以上の過程が関与。

平衡状態の化合物が合成できるとは限らない

遅い拡散による不均一性、非平衡（準安定）構造の凍結

遅い反応による非平衡相の凍結

原料の選択、反応経路により、得られる化合物が変わる場合がある

均一、平衡相を得るため：微粉碎、圧粉体形成、高温・長時間での焼成

相平衡状態図：熱力学的な平衡状態において、どのような化合物が得られるか。

基本：熱力学三法則

異相平衡条件：系の自由エネルギーが最小値を取る

すべての成分の化学ポテンシャル ( $\partial G / \partial n_i$ ) が各相で同じ

平衡状態における自由度：ギブズの相律  $f = C - P + 2$

一成分系状態図：H<sub>2</sub>O を例にとる

相として、氷 I、氷 III、液体、気体が含まれる。

氷 I、水、気体が共存する「水の三重点」が存在し、ここでは自由度がゼロになる（不変系）

臨界点以上で水と気体の区別がなくなる（水-水蒸気の相転移がなくなる）。

相の平衡境界線は、クラウジウスの式で表される（氷 I-水の境界線が負の傾きをもつ理由）。

理想気体の相と、体積の無視できる他の相との平衡境界線は、クラウジウス-クラペイロンの式で表される。

一成分系の状態変化（相転移）は、それぞれの相の自由エネルギー変化から説明できる

二成分系の状態変化

それぞれの相の自由エネルギーが組成、温度、圧力の関数としてわかれば、与えられた条件での平衡相がわかる。簡単な固溶体モデルで自由エネルギー—組成曲線を求め、説明した：

最近接原子間の相互作用だけを考慮し、各原子が完全にランダムに位置を占めるとしてエントロピーが決まるとするモデル

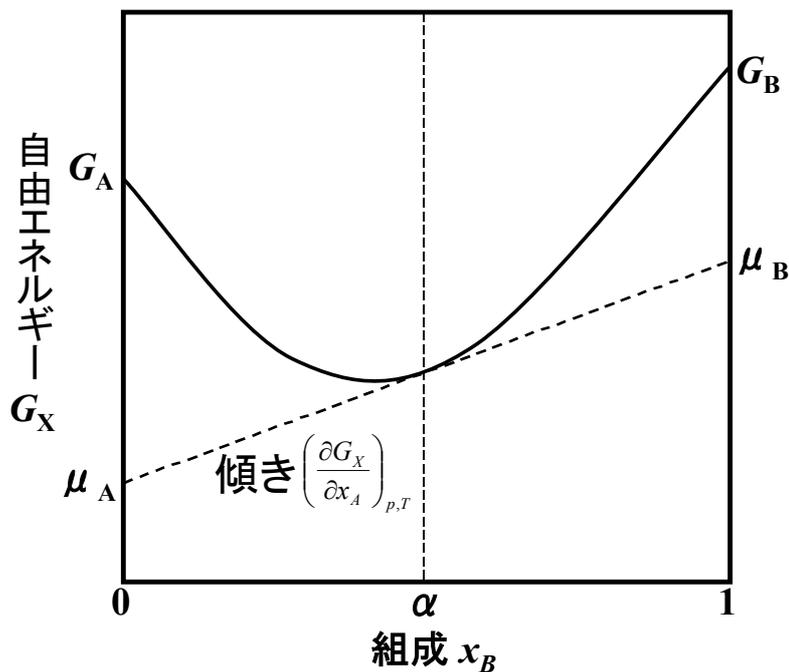
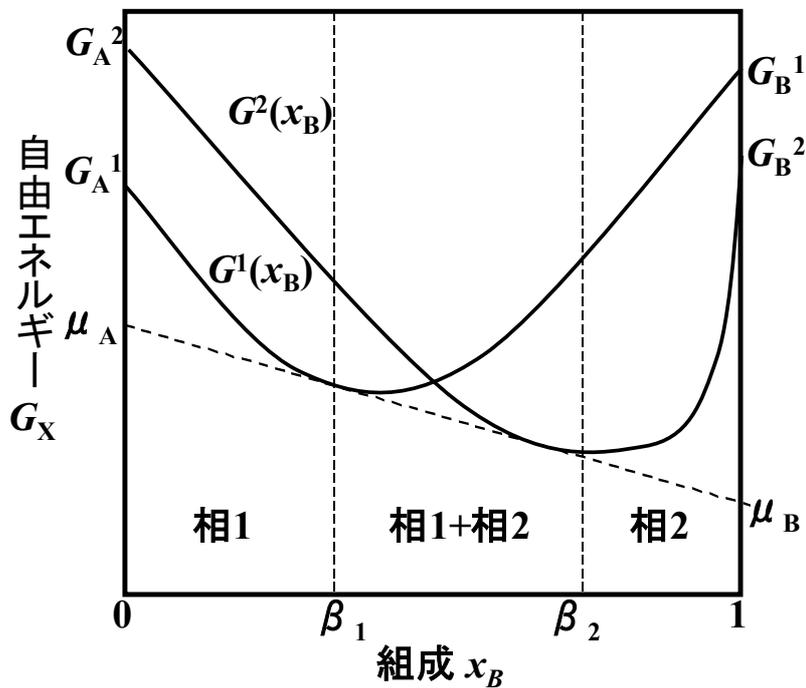
（液体であれば、正則溶液モデルと呼ばれる：エントロピーが理想溶液と同じ）

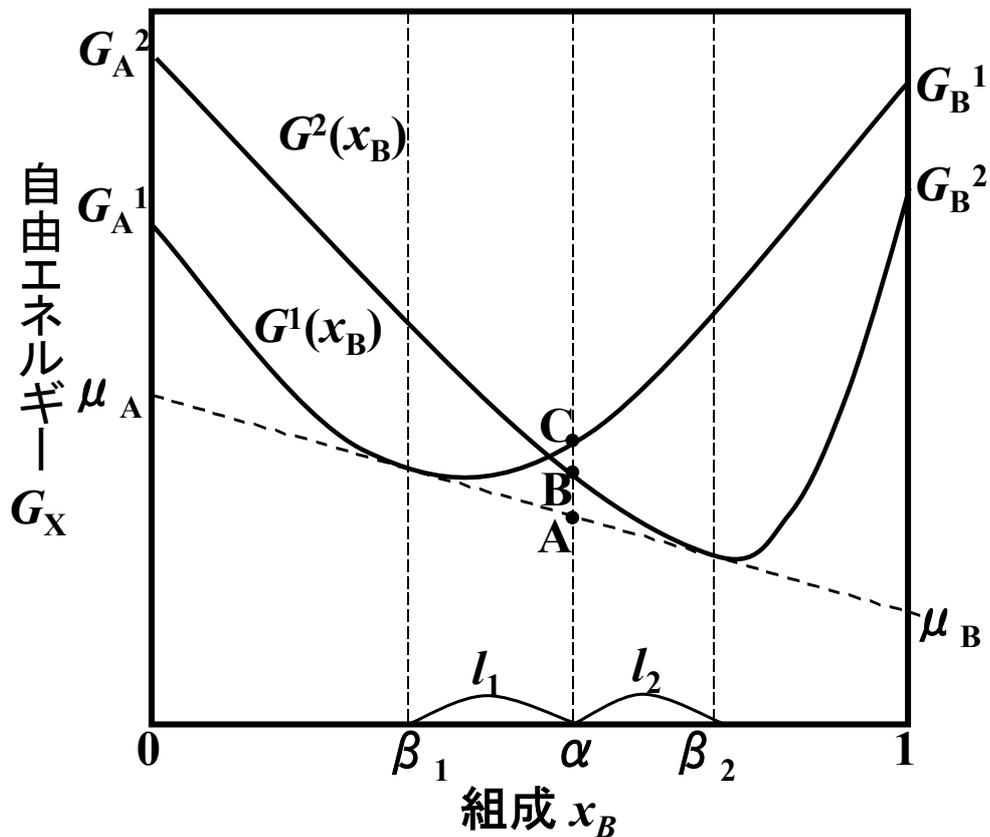
(混合による自由エネルギー変化) = (混合エンタルピー) - T\*(混合エントロピー)

混合エンタルピーの正負により、固溶体を形成する場合、固溶体の混合物になる場合、全く反応が起こらない場合が現れる。

二成分系で複数の相がある場合

それぞれの相の自由エネルギーの組成依存性をプロットすることで、平衡状態における相がわかる。





### 9) 平衡状態での相の組成を決める：てこの原理

さて、このときの相 1 と相 2 の組成比  $c_1, c_2$  を求めてみよう。相 1 と相 2 に含まれる成分の和は、組成  $\alpha$  に等しくならなければならない。  $c_1 + c_2 = 1$  の条件も考慮すると、

$$\alpha = c_1 \beta_1 + c_2 \beta_2 = c_1(\beta_1 - \beta_2) + \beta_2$$

であるから、

$$c_1 = (\beta_2 - \alpha) / (\beta_2 - \beta_1) = l_2 / (l_1 + l_2)$$

$$c_2 = (\alpha - \beta_1) / (\beta_2 - \beta_1) = l_1 / (l_1 + l_2)$$

が得られる。これを書き直すと、

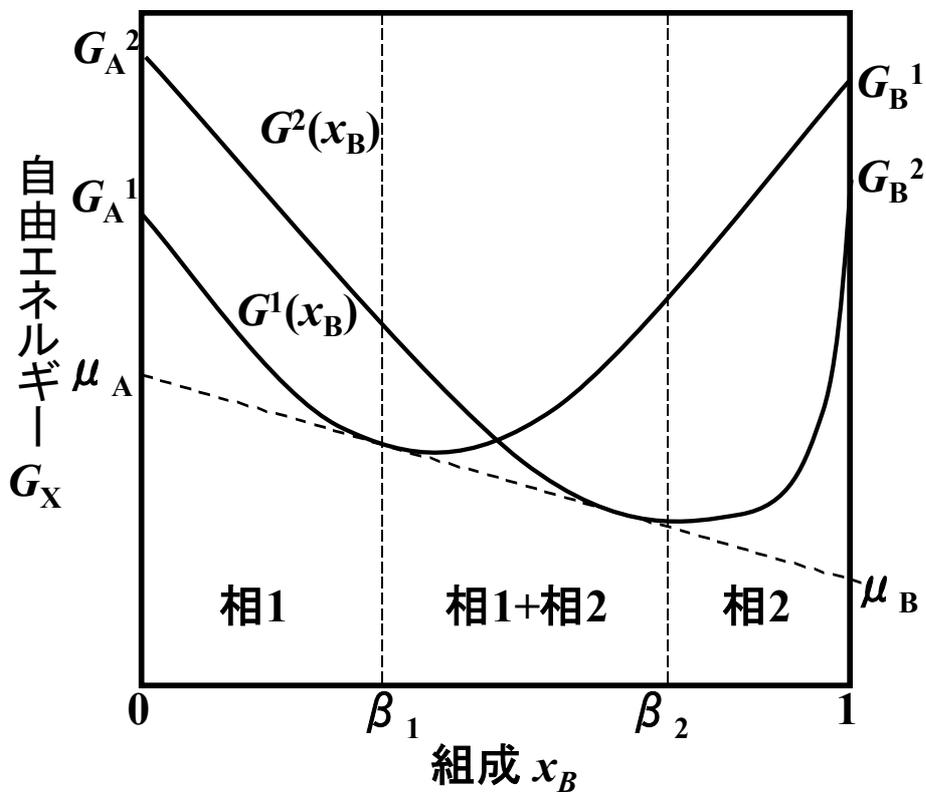
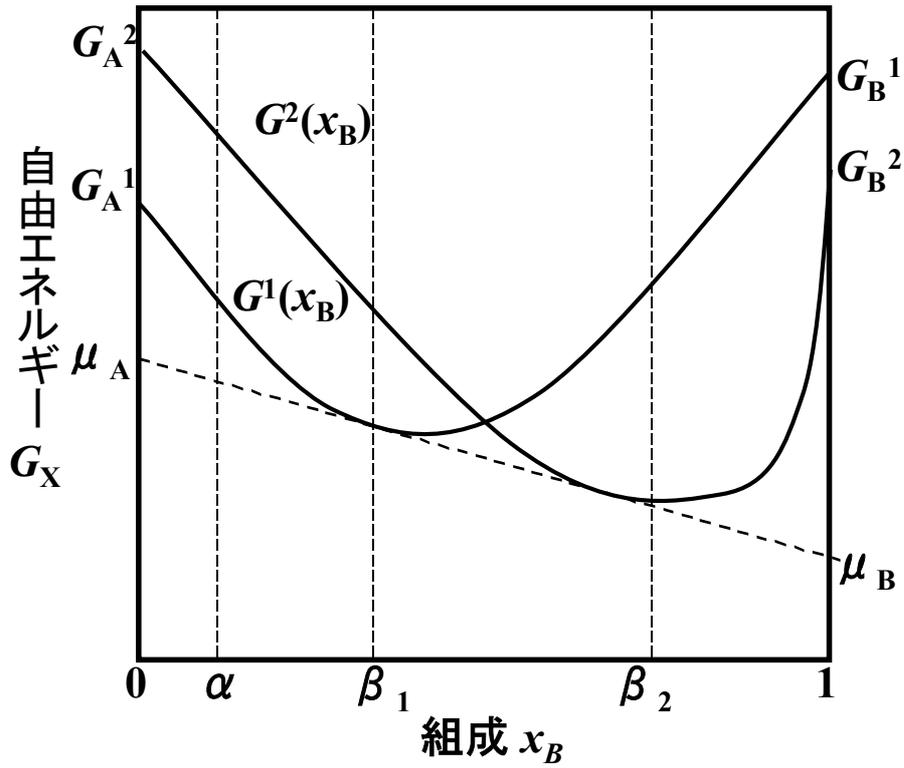
$$c_1 : c_2 = l_2 : l_1, \quad c_1 l_1 = c_2 l_2$$

となる。この式が、相図から組成比を決める際の基本原理になっている。この関係式は、 $l_1$  と  $l_2$  の長さの両端に  $c_1$  と  $c_2$  のおもりをつけたときに「てこ」がつりあう条件に対応しているので、「てこの原理」と呼ばれている。

この組成  $c_1, c_2$  の混合物の自由エネルギーは、上右図の点 A で表される。これは、組成  $\alpha$  の相 2 が単独で生成するときの自由エネルギー（点 B）、組成  $\alpha$  の相 1 が単独で生成するときの自由エネルギー（点 C）のどちらよりも低い。このことから、組成  $\alpha$  においては、 $\beta_1$  の組成を持つ相 1 と  $\beta_2$  の組成を持つ相 2 の混合物になることが熱力学的に矛盾がないことが確認できる。

10) 二成分系への展開：自由エネルギー—組成図 II

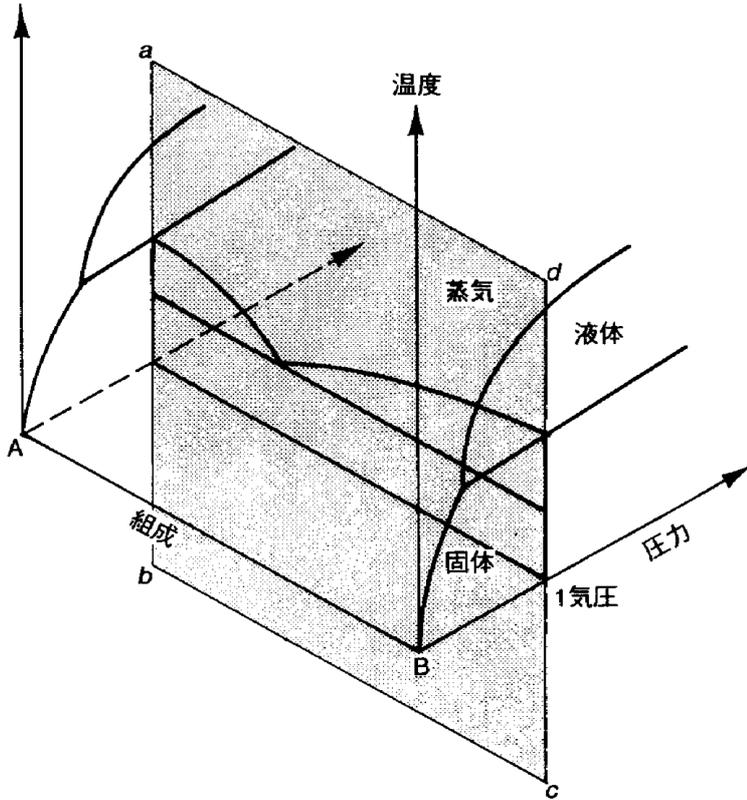
それでは、同じ自由エネルギー—組成曲線で、組成  $\alpha$  が  $\beta_1$  と  $\beta_2$  の間にない場合はどうなるであろうか（下左図）。この場合は、 $\beta_1$  と  $\beta_2$  の混合物としては組成  $\alpha$  を作ることはできないため、組成  $\alpha$  の相 1 だけが生成する。組成に対してそのような相が生成するかを書き込んだのが下中図である。



### 11) 二成分系相平衡状態図の2次元表現

自由エネルギーは温度、圧力の関数であるため、上中図の相境界組成  $\beta_1$ 、 $\beta_2$  は、温度、圧力とともに変化し、それにともない、相 1、相 1+相 2、相 2 が生成する領域は変わる。そのため、上右図のような組成、圧力、温度に対する 3 次元の状態図ができる。

ただし、特に固体を主に扱う場合、圧力の変化に伴う相平衡状態図の変化は小さい ( $H_2O$  の状態図で、固体-液体境界線は、圧力が大きく変わっても温度はほとんど変化しないことを思い出そう)。そのため、圧力を 1 気圧にして、横軸を組成、縦軸を温度にとった状態図がよく使われている (上右図の灰色の面)。



12) 二成分系相平衡状態図：全率固溶の場合

成分 A と B の二成分系において、固体と液体の 2 つの相がある場合の例を下左図にしめす。「二成分系への展開：固溶体の自由エネルギー—組成曲線の簡単な例」項で説明した、A と B が完全に固溶する系（図 4.7(c)）が、b 点よりも低い温度の s.s. (solid solution: 固溶体)領域に対応する。たとえば、組成 X、温度  $T_3$  以下においては、組成 X の固溶体だけが生成する。

それでは、この組成で温度を上げていったらどうなるであろうか。"s.s.+liq."と書いてある領域は、お約束で「s.s.(固溶体)と liq.(液体)が共存する領域」を現す。これは、「二成分系への展開：自由エネルギー—組成図 II」項の図の「相 1+相 2」に対応している（相 1 を s.s.、相 2 を liq.と置き換えて見ればよい）。例えば温度  $T_2$  においては、 $\beta_1$  が下左図の点 e に、 $\beta_2$  が点 g に対応する。点 e の左側では s.s.だけが生成、点 g の右では liq.のみが生成することからも、それぞれの図が対応していることがわかる。さらに「てこの原理」から、系の組成 X が温度  $T_2$  において平衡状態にあるときは、組成 e の固溶体と組成 g の液体が組成比 (g-f) : (f-e) で生成することがわかる。

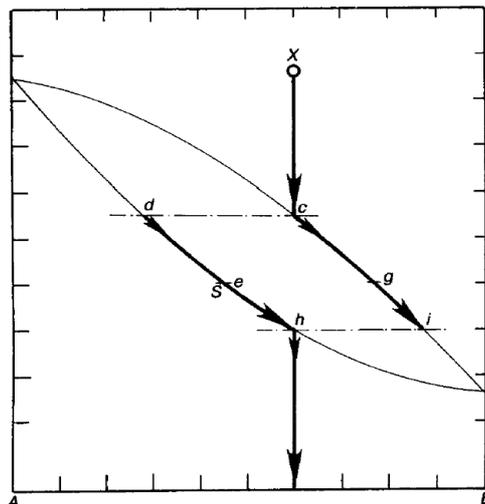
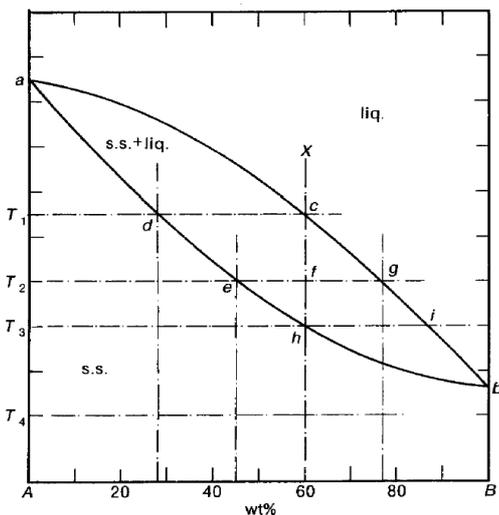
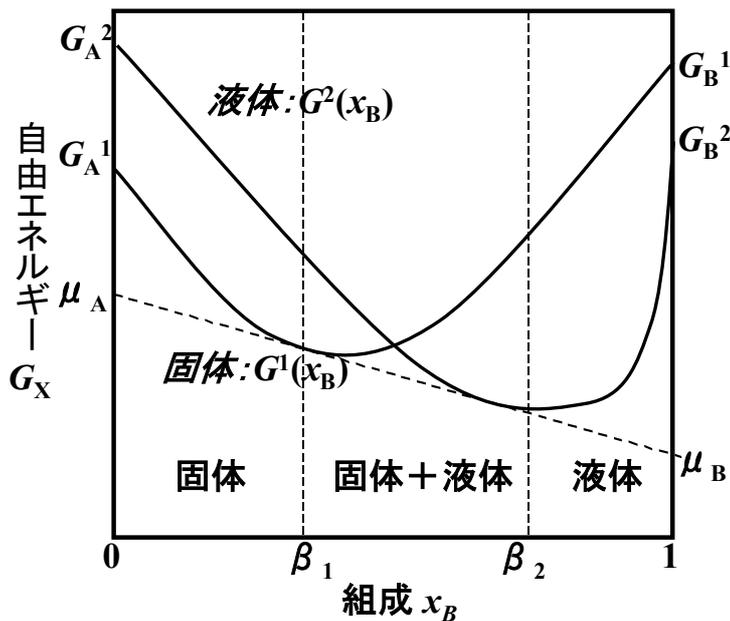


図 3.17 全率固溶体を形成する場合の二成分系の相平衡状態図。 図 3.18 組成物 X の融液の冷却にともなう安定相の組成変動経路。

前出、「プログラム学習・・・」p.32

以上のことを考慮して、温度  $T > T_1$  において組成 X の液体が、温度を下げるに従ってどのように変化するかを調べてみよう。温度が  $T_1$  になると、曲線 a-c-b (液相線 liquidus と呼ばれる)と交差する。ここから組成 d の固溶体が析出し始める。固溶体の量はほとんどゼロであり、液体の組成はほぼ X のままである。温度が下がるにつれて、上右図の  $c \Rightarrow i$  矢印線に示すように液体の組成は変化し、 $d \Rightarrow h$  矢印線に示すように固溶体の組成が変化す

る。たとえば  $T_2$  になったときは、上述のように、組成  $e$  の固溶体と組成  $g$  の液体が  $(g-f) : (f-e)$  の割合の混合物になる（平衡状態図の議論では、各温度で平衡になっていることを前提にする。だから  $T_1$  の時の固溶体の温度を  $T_2$  に下げると、より多くの B を取り込んで  $e$  の組成に変わったと考えなければいけない。実際にこのように平衡を保ったまま温度を下げるには、長い時間が必要だが、それらの状態はすべて非平衡状態であり、今回の平衡論の議論の枠外にある）。さらに温度が下がり、 $a-e-b$  曲線(固相線 solidus)と交わり  $T_3$  に達すると、固溶体の組成が  $X$  に一致し、また、液相が消失して、完全に固化する。

このような状態図を「全率固溶型」と呼ぶ。「全率固溶型」の特徴をまとめる。

- ① 一定の融点は存在しない。液体から固体の析出は、温度が連続的に変わりながら継続して起こる。また、析出する固体の組成も温度に依存して変化する。
- ②  $T_3$  以下の温度では単一組成の固溶体になる。

### 13) その他の代表的な二成分系相平衡状態図

多成分系の状態図は非常に多岐にわたっていて、それらのすべてを説明するのは難しい。以下、代表的なものについて簡単に説明する。

下左図に、共晶型と呼ばれる状態図を示す。この場合、E点において、3相 (liq., A, B)が共存する。ここでは圧力を固定して考えるので、自由度は  $F = C - P + 1 = 0$  となり、この点は自由度がないことがわかる。点Eの組成の液体を冷却してくると、温度  $T_5$  においてAとBの結晶が同時に析出してくる（共存する固体はAとBだけであることに注意）。このことから点Eおよびその温度を共晶点(eutectic point)と呼ぶ。

Bの割合が20%の液体の温度を下げた場合は、温度  $T_2$  においてAが析出を始める。温度が下がっても、Aの組成は変わらない（熱力学的に安定な固溶体が存在しないので）が、液体の組成は液相線  $T_1-E$  に沿って変わっていく。注意が必要なのは、温度が  $T_5$ （共晶温度）に達したときで、その直前まで組成がほぼE (~40%)の液相と固体Aの混合物だったが、 $T_5$ に達して平衡状態になると、液相からAとBの固体が析出する。

#### a) 共晶型

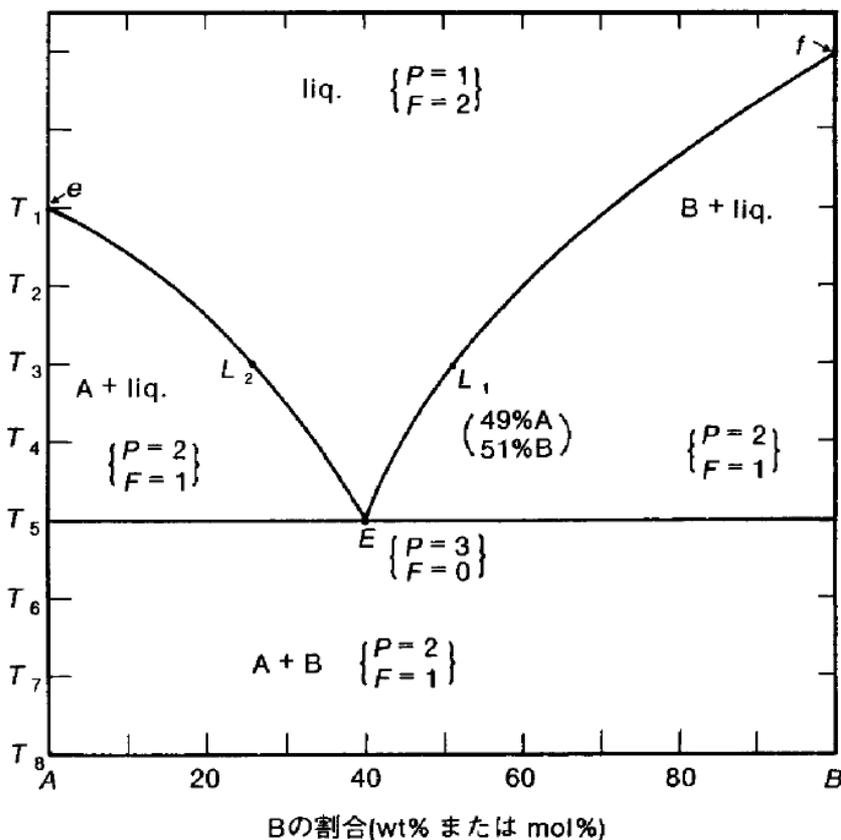
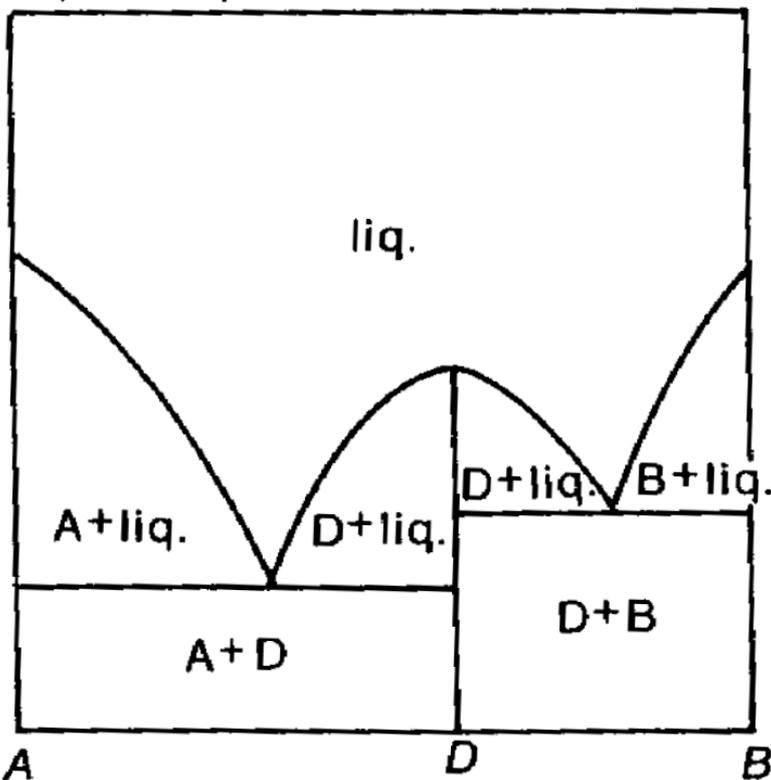


図 3.2 二成分系状態図における自由度  $F$  と相数  $P$  との関係。liq. は融液(液相)を表す\*。

「共晶型」の特徴をまとめる

- ③ 一般の組成では、一定の融点は存在しない。液体から固体の析出は、温度が連続的に変わりながら継続して起こる。
- ④  $T_5$  以下の温度(共晶点)ですべての液体が固化する。
- ⑤ 共晶組成のみで、一定温度(共晶点)で液体が完全に固化し、明確な融点を定義できる。

a) 化合物 D が存在する場合（共晶型の組み合わせの場合）



b)

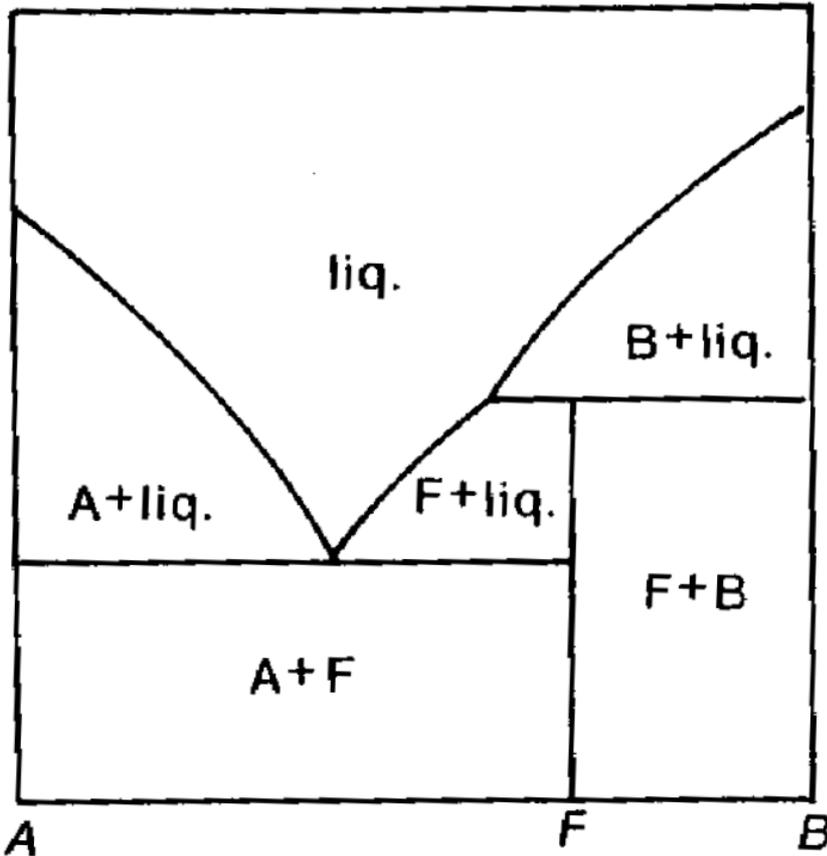
前出、「プログラム学習・・・」

「全率固溶型」、「共晶型」のどちらも、A, B の単相あるいは A と B の固溶体と液体だけが出現する状態図であったが、A と B の中間組成を持つ化合物を生成する場合も多い。

（「化合物」とは、化学式を整数比の組成で表すことができ、温度や圧力が変わっても化学組成が変化しないものを指す。それに対して固溶体は、組成が非整数をとる。また、温度、圧力によって安定な組成が変わるものが多い。「非化学量論化合物」あるいは「不定比化合物」というものもあるが、状態図としてはむしろ固溶体と同様に扱えることが多く、ここでは化合物としては考慮しない）

上右図はその一例であるが、ここで、温度が変わっても組成が変わらない直線に対応する D が化合物をあらわしている。この場合は、D の直線を境に左部分と右部分に分けると、それぞれ共晶型の状態図になる。このような場合は、左上図の B を D に置き換えて、全く同じ議論をすればよい。また、D の組成の固体の温度を上げていくと、頂点の温度において同じ組成の液体になって溶融する。このため、この D の組成を一致溶融（合致溶融、調和溶融とも呼ぶ。Congruent melting）組成と呼ぶ。

c) 分解溶融化合物が存在する場合（分解溶融型、包晶型）



前出、「プログラム学習・・・」

化合物が存在する場合、もっと複雑な反応をする系もある。上左図では、共晶型と包晶型（分解溶融型）と呼ばれる状態図が組み合わさったものである。この系では化合物  $F$  が存在する。ここで、組成が  $F$  と  $B$  の間にある固体の温度を上げていくことを考えよう。温度が水平な境界線に達すると、 $A$  と  $B$  の化合物である  $F$  は分解して、 $B$  と液体になる。これが、「分解溶融(incongruent melting、非調和溶融ともいう)」の語源である。

つぎに、組成が  $F$  と  $B$  の間にある液体の温度を下げていくことを考えよう。液相線よりも温度が下がると、 $B$  を析出しながら温度が下がり、水平な線に到達する。この温度より下では、 $B$  と化合物  $F$  の混合物が平衡相になる。この直前までの  $B$  の量よりも、 $B$  と  $F$  の混合相になるときの  $B$  の量が少なくなるので、 $B$  の一部が液体と反応して、 $B$  と  $F$  の混合相に分解する。このため、水平線よりも低い温度で得られる組織は、 $B$  の周りを  $F$  が覆った構造になりやすい。このため、このような組織を包晶(peritectic)組織と呼ぶ（「包晶型」の語源）。このように、包晶組織は分解溶融型の系で観察されることが多い。

上右図には、分解溶融型でよく例に引かれる状態図を示している。たとえばXの組成でどのように相が変わるのか、考えてみよう。

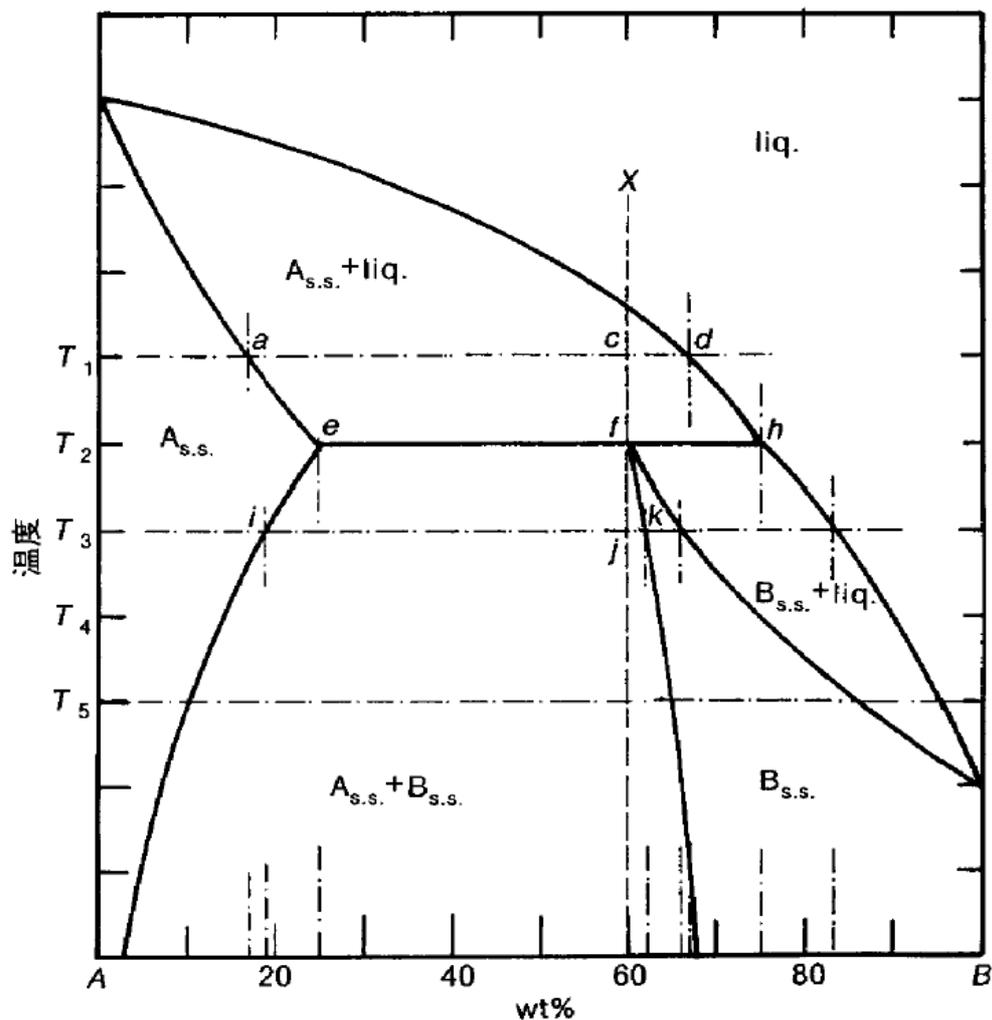
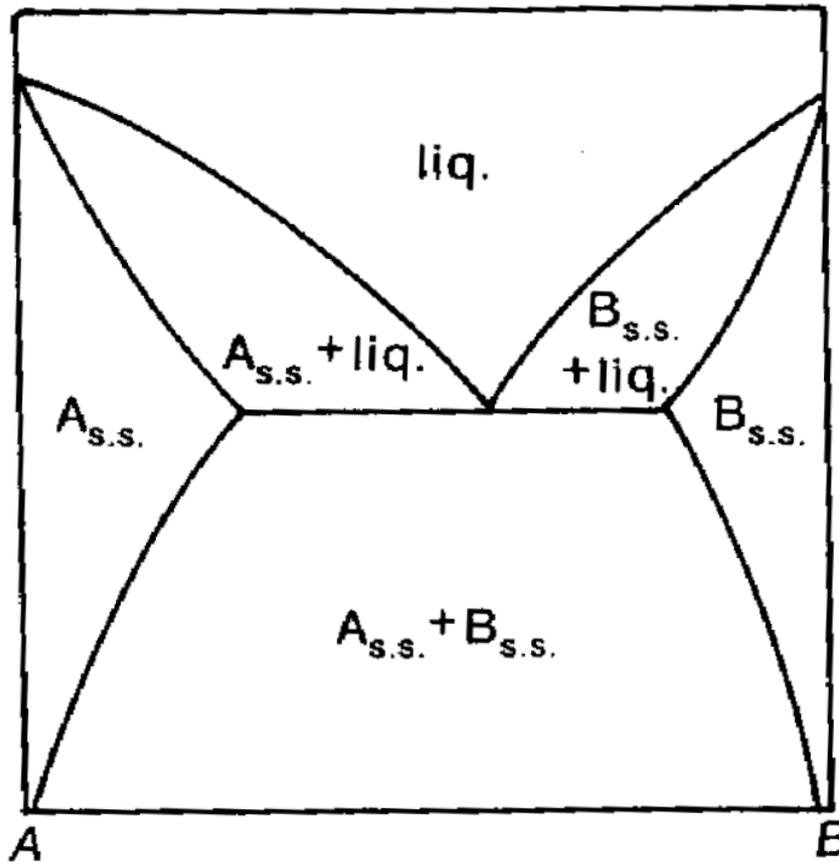


図 3.27 部分固溶体が分解溶融する場合の二成分系の相平衡状態図。一点破線は表 3.3 中の温度と組成に対応している。

d)部分固溶体を形成する場合

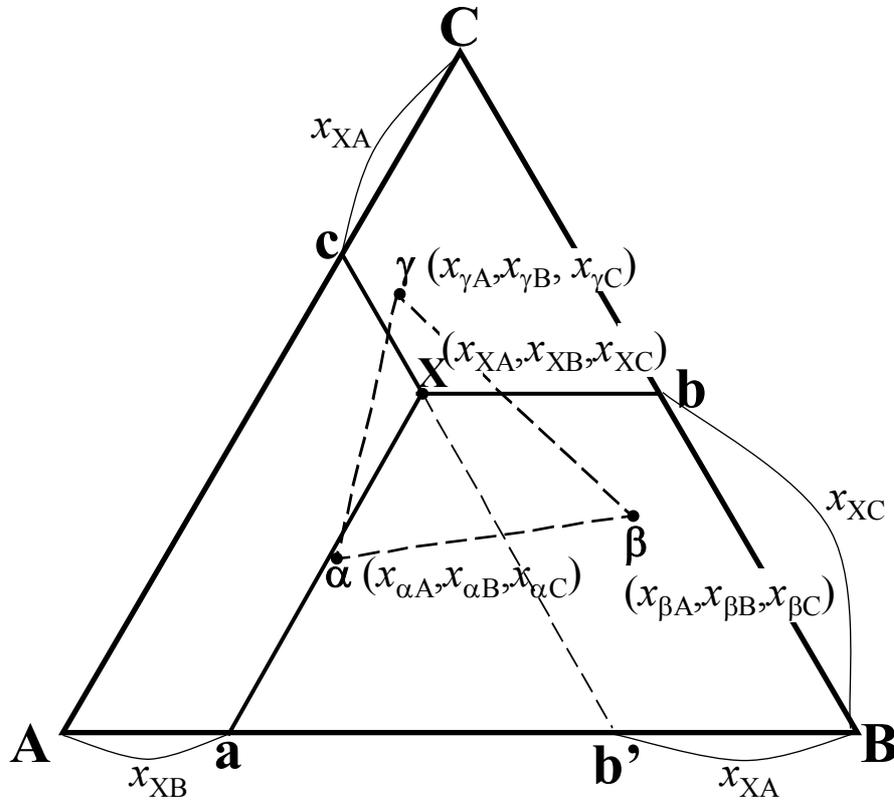


前出、「プログラム学習・・・」

上右図では、 $A_{s.s.}$ と  $B_{s.s.}$ の領域のみで固溶体を形成するが、その中間の組成では単一の固溶体が熱力学的に安定ではない場合を示している。さらに共晶点を持つため複雑に見えるが、基本は今までと同じで、全率固溶型と共晶型の議論をそのままあてはめればよい。知りたい組成、温度においてどの相 (liq.,  $A_{s.s.}$ ,  $B_{s.s.}$ ) が存在しているかが状態図からわかるが、 $A_{s.s.}$ の領域内の組成では、系の組成と同じ組成の固溶体だけが存在する。 $A_{s.s.} + liq.$ の領域では、その温度で固相線に交わる組成の固溶体  $A_{s.s.}$ と、液相線に交わる組成の液体が共存し、その比率はこの原理から求められる。 $A_{s.s.} + B_{s.s.}$ の場合も同様で、ある温度における  $A_{s.s.}$ 領域と  $A_{s.s.} + B_{s.s.}$ 領域の境界組成の固溶体と、 $A_{s.s.} + B_{s.s.}$ 領域と  $B_{s.s.}$ 領域の境界組成の固溶体  $B_{s.s.}$ が共存し、その比率はこの原理によって求められる。

14) 三成分系の 2 次元相図の基礎

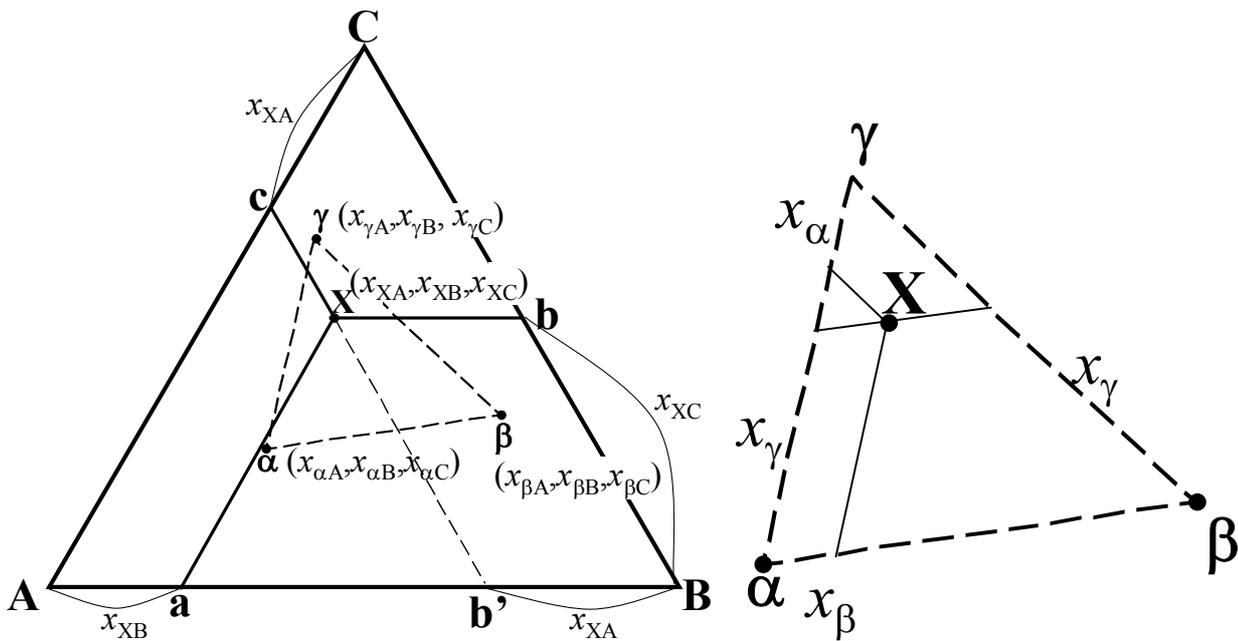
三成分系の状態や相を図示するには、2 次元のマップを描くだけで十分である。変数としてはそれぞれの成分の組成があるが、その和は必ず 1 になるので、自由度は 2 しかないためである。そのため、3 つの成分 A, B, C を頂点とする三角形によって、三成分の相図を表すことができる。通常は A, B, C が対等であることを明確にするため、下左図のような正三角形を使う。ここでは簡単のため、各辺の長さを 1 としよう。



三角形型図のお約束であるが、組成  $(x_{XA}, x_{XB}, x_{XC})$  の点 X は、上左図のように決められる。まず、点 X から正三角形の各辺に平行で A-B, B-C, C-A 軸に到達する線  $X_a, X_b, X_c$  を描く。このとき、 $Aa$  の長さが成分 B の濃度  $x_{XB}$  に等しくなるように点 X の位置を決める。同様に、成分 A の濃度  $x_{XA}$  は  $Cc$ 、成分 C の濃度  $x_{XC}$  は  $Bb$  の長さになるようにする。各辺上での濃度変化を見てみれば、このようなプロットが自然なものであることがわかるだろう。また、B の濃度が、反対側の成分である A 側から交点 a までの長さ  $Aa$  で決まるといったように、成分とは反対側の長さで濃度が決まる点は、二成分系相平衡状態図で使った「てこの原理」と似ている。

点 X の組成を求める別のやり方がある。点 X から B-C 軸に平行な線を A-B 軸側にも引いてみよう。このときできる交点を  $b'$  とすると、三角形 ABC と三角形  $Ab'e$  は相似であるから、 $Cc$  の長さと  $Bb'$  の長さは等しく、 $x_{XA}$  である。また、三角形  $Ab'e$  の大きさは三角形 ABC の  $x_{XC}$  倍であるから、 $ab'$  の長さは成分 C の濃度  $x_{XC}$  に等しい。つまり、点 X から C-A 軸と C-B 軸に平行な 2 本の直線を A-B 軸に引くだけで、すべての成分の濃度がわかる。

注意：上記の作図法が正当なものかどうかは、最初に点 X の組成の表し方を決めた時点では自明ではなかった。ただし今では、 $Ab, ab', b'B$  の長さがそれぞれ  $x_{XA}, x_{XB}, x_{XC}$  を表すことを確認でき、この和は（濃度の総和であるから）1 であり、最初に AB の長さを 1 としたことと整合する。このことから、最初に前提とした、「 $Ab, Bb, Cc$  の長さで濃度  $x_{XA}, x_{XB}, x_{XC}$  をあらわす」という作図法が、 $x_{XA} + x_{XB} + x_{XC} = 1$  の関係を満たさなければいけない三成分系の相図を表現するのに矛盾がないことが確認できる。



以上のように点 X の座標を決めると、非常に簡単な形で点 X の位置を表現できる。点 A, B, C,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  をあらわすベクトルをそれぞれ太字であらわし、 $x_{XA}+x_{XB}+x_{XC}=1$  の条件を使うと、

$$\mathbf{X} = \mathbf{A} + x_B(\mathbf{B} - \mathbf{A}) + x_C(\mathbf{C} - \mathbf{A}) = x_A\mathbf{A} + x_B\mathbf{B} + x_C\mathbf{C}$$

と、わかりやすい形で表される。この式を導くのに書くベクトル A, B, C に特別な仮定はしていないので、正三角形だけではなく、任意の三角形に対して、上記のような座標の定義が成立することがわかる。つまり、三角形  $\alpha\beta\gamma$  に対しても上右図のように座標を定義すれば、

$$\mathbf{X} = x_\alpha\mathbf{\alpha} + x_\beta\mathbf{\beta} + x_\gamma\mathbf{\gamma}$$

が成立する。つまり、同じ作図法を三角形  $\alpha\beta\gamma$  に行えば、点 X における  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  の組成が決められる。

15) 三成分系相平衡状態図の簡単な見方：入門編

三成分系の状態図の見方を詳しく説明する紙面はないので、必要であれば、専門書を参考にされたい。初学者向けには「プログラム学習 総平衡状態図の見方・使い方」(山口明良著、講談社サイエンティフィク)がわかりやすく書いてある。

とはいっても、三成分系になったからといって、今までと違う議論が必要になったり、新しい物理・化学知識が必要になったりするわけではない。ただ、上述のように、三成分系では、三つの成分に対する相をプロットするのに最低2次元の図が必要になる。たとえ圧力を固定したとしても、温度軸を追加すると、下右図のように3次元のプロットが必要になるが、このような図を正確に描いたり、読んだり、理解するのは難しい。

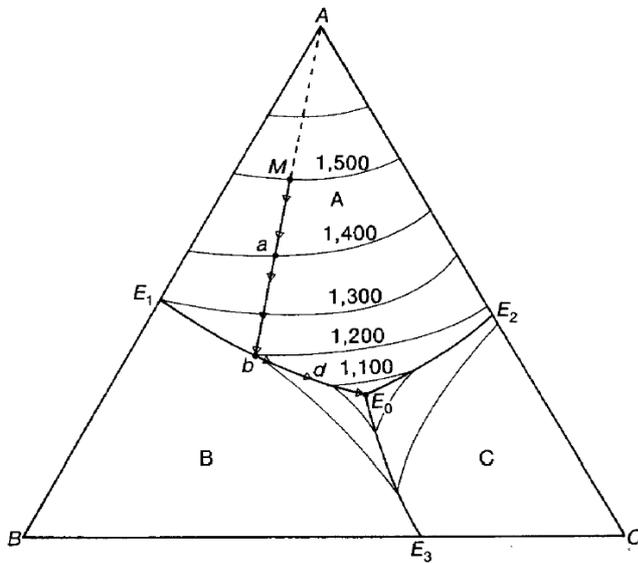


図 4.9 組成物 M の冷却にともなう融液の組成変動経路と析出固相の変化。矢印で示す。図中の数字は各等温線の温度を表す。

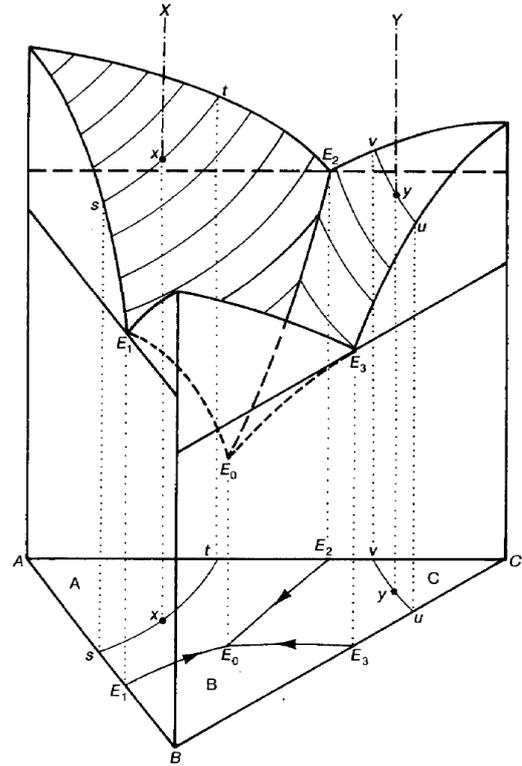


図 4.7 A-B-C 三成分系相平衡状態図の構成。立体図(縦軸：温度)と平面投影三角形図。

前出「プログラム学習・・・」、p.59

そのようなわけで、一成分系状態図から二成分系状態図に移ったときに圧力を1気圧に固定して圧力軸を消去して2次元図になおしたように、三成分系状態図でも、温度軸を消すことで2次元図になおした図を使う。ただし、平衡状態図に関する私たちの関心のほとんどは、ある温度においてどのような相が平衡相として出現するかを知ることである。つまり、圧力と違って、温度に関する情報を完全に消してしまうわけにはいかない。そのため、三成分系状態図読む際には、二成分系状態図よりも多くのお約束を知っている必要がある。また、場合によっては、2次元の状態図から温度軸を含めた3次元の状態図に還元して考える必要がある。たとえば、上左図の場合は、共晶組成  $E_1, E_2, E_3$  があり、それ以外には三角形の頂点に成分 A, B, C より別の化合物は存在しない。そのため、三角形の各辺、A-B, B-C, C-A のそれぞれの二成分系状態図は、上右図に見られるように、共晶型であることが推測できる。上左図では、各二成分系の共晶点より曲線が引かれて、それらが一点  $E_0$  で終わっている。この線があることから、右上図のように、三成分系も共晶点を持ち、その温度は二成分系の共晶点よりも低い温度であることがわかる。曲線  $E_1-E_0, E_2-E_0, E_3-E_0$  は境界線(boundary lines)と呼ばれ、上右図の3次元図が想像できればわかるように、境界線と三角形の各頂点で張られる領域は、成分 A, B, C のそれぞれが液相と共存する領域であることがわかる。これらの領域は、その内部の組成の液体を冷却してきたときに最初に析出する結晶相を表しているので、A, B, C の初晶領域(primary phase field)と呼ばれる。

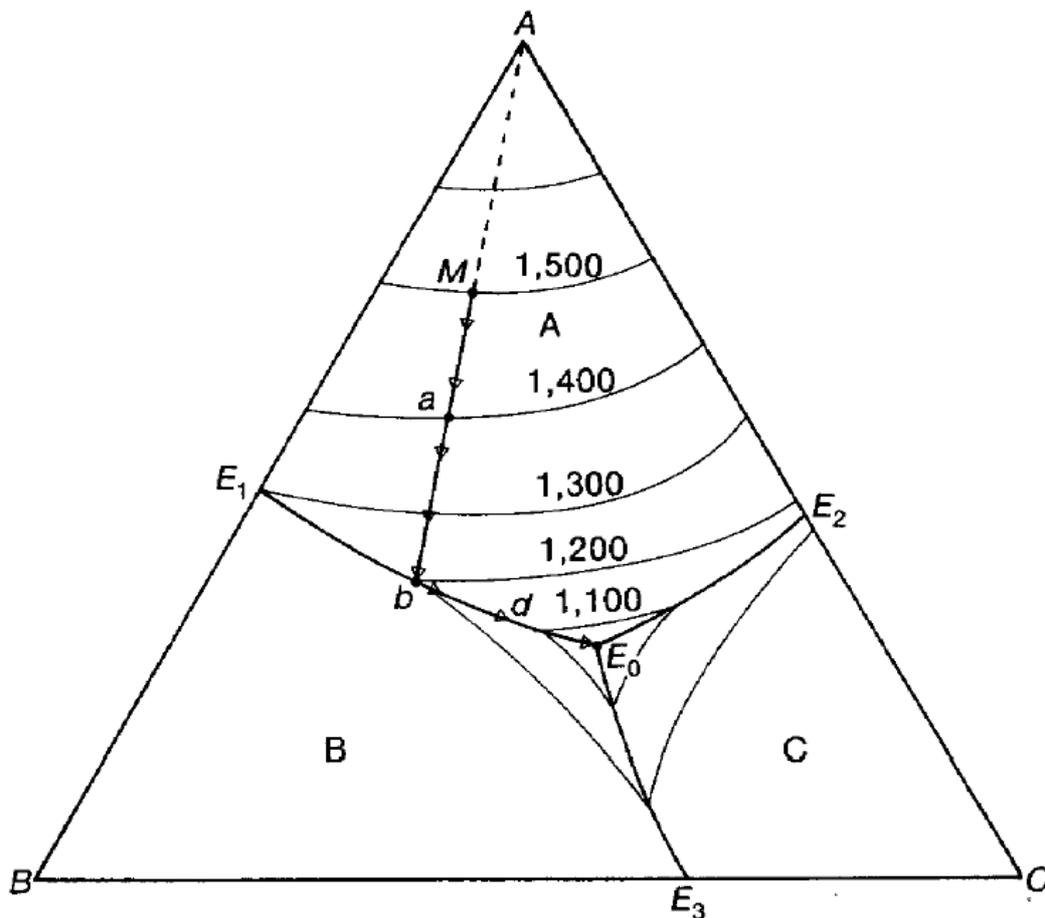


図 4.9 組成物 M の冷却にともなう融液の組成変動経路と析出固相の変化。矢印で示す。図中の数字は各等温線の温度を表す。

また、たとえば上左図の M 点(上右図の X 点)の組成の液体を冷却したときにどのようなことがおこるかも、3次元の状態図を思い浮かべて、A-M 線と温度軸を含む平面の二成分系状態図に焼きなおすことができれば、今までの二成分系状態図の議論がそのまま成立する。まず、最初に析出する相(初晶, primary crystal)は A であることがわかる。三成分系状態図には、上左図のように等温線(isotherms)を描いてあるものがあるので、そのような状態図からは、初晶温度が  $1,500^{\circ}\text{C}$  であることがわかる。これより温度を下げていくと、A  $\Rightarrow$  M を延長して初晶面に交わった点の組成の液体と固体 A が共存して平衡にある。このとき、それぞれの量比が「てこの原理」で決められるのも、二成分系と同様である。つまり、2 相共存領域においては、共存相を含む 2 成分状態図に還元して考えることができれば、今までの議論がそのまま使える。この場合、液相の組成は、A-M を外挿した直線が境界線  $E_1$ - $E_0$  に交わる点 b まで変化することが、上右図から理解できよう。それでは、点 b では何が起こるか。この両側の組成は A+liq. と B+liq. であり、この点は A-B 系の共晶点に対応している(正確な意味で A-B 系の共晶点ではない)。つまり、ここでは B も析出し始め、A+B+liq. の共存する相となり、温度の低下とともに液相の組成は  $b \rightarrow d \rightarrow E_0$  と変化し、最終的に  $E_0$  点で A, B, C の結晶が同時に析出し、液体が消失する。以上のように、組成 M の液体を冷却すると、液体の組成は  $M \rightarrow D \rightarrow d \rightarrow E_0$  と変化する。これを、融液組成変動経路という。

さて、A-M 線の延長線上に液相の組成がある場合は、二成分系状態図になおして組成を求めることができた。それでは、たとえば点 d に液相の組成があるような温度の場合、この相はどのような成分をどれだけ含んでいるのであろうか？ この問いに答えるためには、この温度で、どの相が共存しているのかを知る必要がある。既に液体の組成が  $E_1$ - $E_0$  境界線に到達しているのだから、固体として A と B が存在する。また、点 d の組成の液相も共存する。そこで、共存する 3 つの相の組成を頂点とする三角形 A-B-d を描く。既に上で証明したように、このような場合は、下左図のように一つの頂点を点 M とし、三角形 Abd と相似の三角形 efM を描けばよい。このとき、A, B, C の組成は、

$$A : B : d = (B - f) : (A - e) : (e - f)$$

で求められる。

すべて固体になる温度(つまり  $E_0$  以下)では、A, B, C の結晶が共存している(他に化合物がないことからわかる)。そのため、この場合の組成は、点 M を頂点として三角形 ABC に相似な三角形を描き、上と同じように組成を求めることができる。

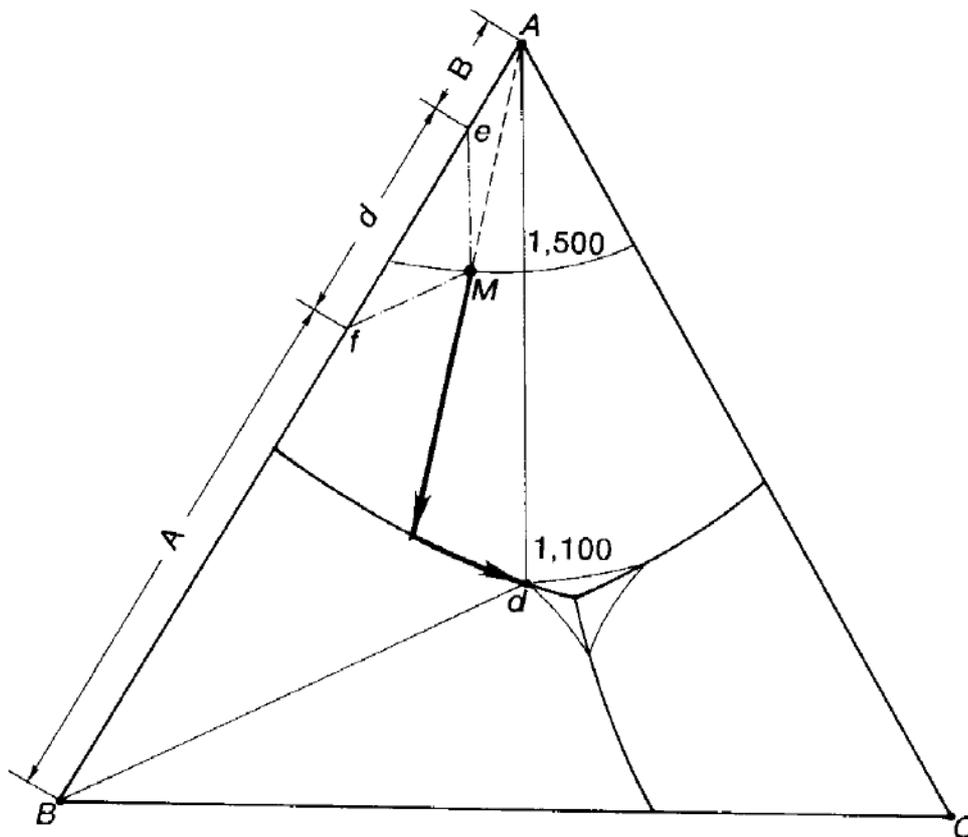


図 4.10 組成物 M の 1,100°C における平衡相の組成および量比の求め方。図中の数字は温度を表す。

最後に、合致溶融化合物が存在する場合について簡単に述べる。上右図は、合致溶融化合物 F, G を含む共晶型の三成分系相平衡状態図である。この場合は、アルケマイド線(alkemade line)を引くことで、状態図を分割して考えることができる。アルケマイド線とは、境界線で分けられた隣接する2つの初晶領域の初晶組成点を結んだ直線のことである。上右図では、たとえば  $E_1$ - $E_2$  境界線の両側の初晶組成は B と G であるから、B-G がアルケマイド線になる。このようにすることで、例えば組成 X を考える場合、改めて B-C-G 三成分系の状態図だけを考えれば、上記の議論がそのまま使えるようになる。

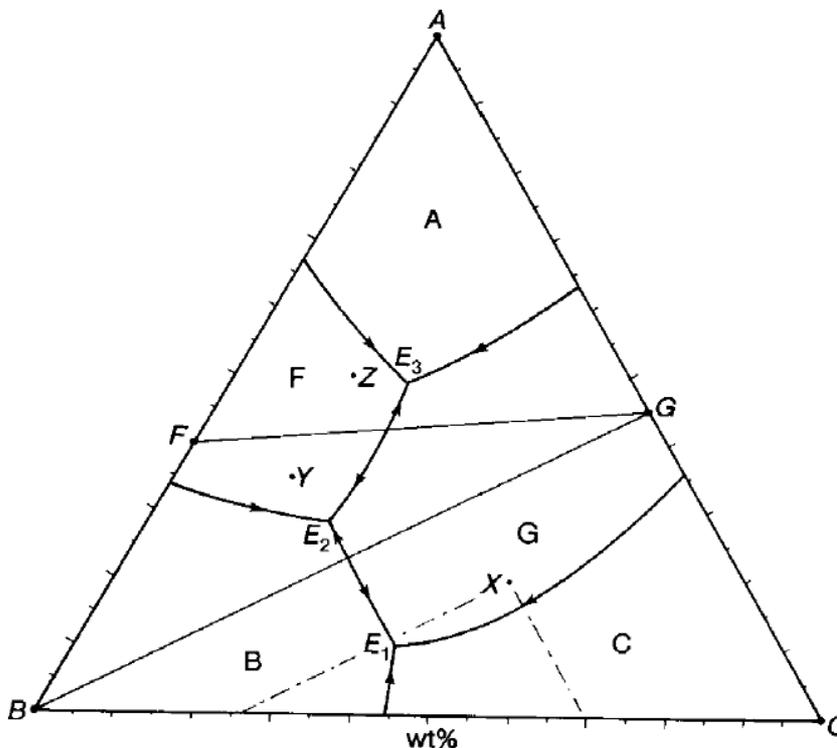


図 4.18 A-B-C 三成分系相平衡状態図における組成三角形、 $\triangle AFG$ ,  $\triangle BFG$ ,  $\triangle BCG$  の3つがある。

二成分系と同様、三成分系状態図にも、共晶型、全率固溶型、分解溶融型等や、それらを組み合わせた複雑な状態図が存在する（というよりも、むしろそれらの方が一般的）。それらを読みこなすためには、状態図上に書き込まれた情報（お約束）を読み取ることを学ぶと同時に、なるべく単純な領域の状態図に分割し、その3次元図を想像する訓練を積む必要がある。本稿はそこまで触れないが、個別の状態図については、参考書などを参考にされたい。

## 16) 状態図の応用例

### 1. 多孔質・柔らかい組織を持つ物質の乾燥法（超臨界乾燥法）

例えば生体組織の電子顕微鏡観察をしようとする場合は、含まれている水分を完全に乾燥させないと真空室に搬送できない。ところが、通常の方法で乾燥(例えば 100°C 付近の温度にする)すると、水蒸気と水が共存する期間があるため、細孔組織中に固体-水-気体界面ができ、水の表面張力による応力が発生する。そのため、柔らかい組織の場合、乾燥時の表面張力による応力で組織が破壊されてしまう。

そこで、液体状態のまま臨界点以上の圧力・温度に上げて、一度超臨界流体の状態にする。その後、臨界圧力以下に圧力を下げ、さらにその後、温度を臨界温度以下に下げると、水から水蒸気への相転移も固体-水-気体界面の形成も伴わずに組織中の水を気体に変え、乾燥させることができる。

### 2. 帯融精製法(Zone refining)（前出、「見方・考え方 合金状態図」, p.165）

固溶領域の s.s.+liq. 共存領域における液相線と固相線の組成の違いを利用すると、不純物を含む物質の片側から反対側へ、帯状の高温溶融部を連続的に移動させることで、不純物を片側に偏析させることができる。その結果、物質中の不純物を減らすことができる。

### 3. 透明な氷を作る（前出、「見方・考え方 合金状態図」, p.165）

普通に冷蔵庫で水を凍らせると、気泡を含んだ透明度の悪い氷ができる。水は 0.0030wt%程度(10°C)の空気を溶解していますが、水と空気は-0.0024°C に共晶点をもち、共晶点で水と空気に分解します。このとき発生する空気が逃げる前に凍ってしまうと、氷の内部に気泡を残し、透明度の悪い氷になります。これを防ぐためによく言われているのが、(i) 沸騰させて空気を除いた水を凍らせる、(ii) 割り箸などを敷いてゆっくり凍らせる、などです。上の状態図の考察をすると、水の初晶(初晶温度-0.0020°C)では氷だけが析出することがわかりますから、初晶の氷の上に常に水を流しながら、常に水が初晶の氷として析出する工夫をすれば、透明な氷ができます（と参考文献にかいてある）。

## 3. 反応によってどのようなものができるのか：平衡状態図

### 1) 酸化物の生成のしやすさを知る：エリンガムダイアグラム

$n$  価のイオンとなる金属元素 M の酸化反応は、酸素 1 モルを基準にしてつぎのようにあらわされる。



この酸化反応のギブズエネルギー変化  $\Delta G$  は

$$\Delta G = 2 \Delta G(M_{2/n}O) - (4/n) \Delta G(M) - \Delta G(O_2)$$

となる。ここで  $\Delta G(M_{2/n}O)$ ,  $\Delta G(M)$ ,  $\Delta G(O_2)$  は酸化物、金属、酸素の生成ギブズエネルギーである。1 気圧の標準状態では標準ギブズエネルギー変化  $\Delta G^0$  はつぎようになる。

$$\Delta G^0 = 2 \Delta G^0(M_{2/n}O) - (4/n) \Delta G^0(M) - \Delta G^0(O_2)$$

ギブズエネルギーは活量  $a$  を用いて

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln a$$

の関係があるから、

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \{a(\text{M}_{2/n}\text{O})^2 / a(\text{M})^{4/n} a(\text{O}_2)\}$$

となる。固体  $\text{M}_{2/n}\text{O}$ ,  $\text{M}$  の活量は 1、酸素ガスの活量は圧力  $p(\text{O}_2)$  と等しいとおけるので、

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln p(\text{O}_2)$$

が得られる。

温度  $T$ 、酸素分圧  $p(\text{O}_2)$  で平衡状態にあるときの条件  $\Delta G = 0$  から

$$RT \ln p(\text{O}_2) = \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

が得られる。ここで反応物、生成物の標準生成エンタルピーと標準生成エントロピーがわかっているならば、反応の標準生成エンタルピー  $\Delta H^0$  と標準エンタルピー変化  $\Delta S^0$  がわかり、 $\Delta G^0$  の温度変化もわかることになる。

そこで、縦軸に  $RT \ln p(\text{O}_2) = \mu_{\text{O}}$  ( $\mu_{\text{O}}$  を酸素ポテンシャルと呼ぶ) をとり、横軸に温度  $T$  をとると、平衡が成立している場合は

$$RT \ln p(\text{O}_2) = \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

となり、 $RT \ln p(\text{O}_2)$  は  $T$  に対して、傾きが  $-\Delta S^0$  の直線となる。この直線よりも上の領域では

$$RT \ln p(\text{O}_2) > \Delta G^0$$

であるから、

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln p(\text{O}_2) < 0$$

となる。つまり、酸化反応は正方向に進み、酸化が起こる。このことは、この直線より上では酸化物が安定となることを意味している。逆に、直線より下では金属が安定となる。複数の価数をとる金属元素の酸化物においても同様のプロットを重ねれば、与えられた温度、酸素分圧ではどの酸化物が安定になるのかを図から判断できるようになる。このような図をエリンガム図 (エリンガムダイアグラム) と呼ぶ (上図)。

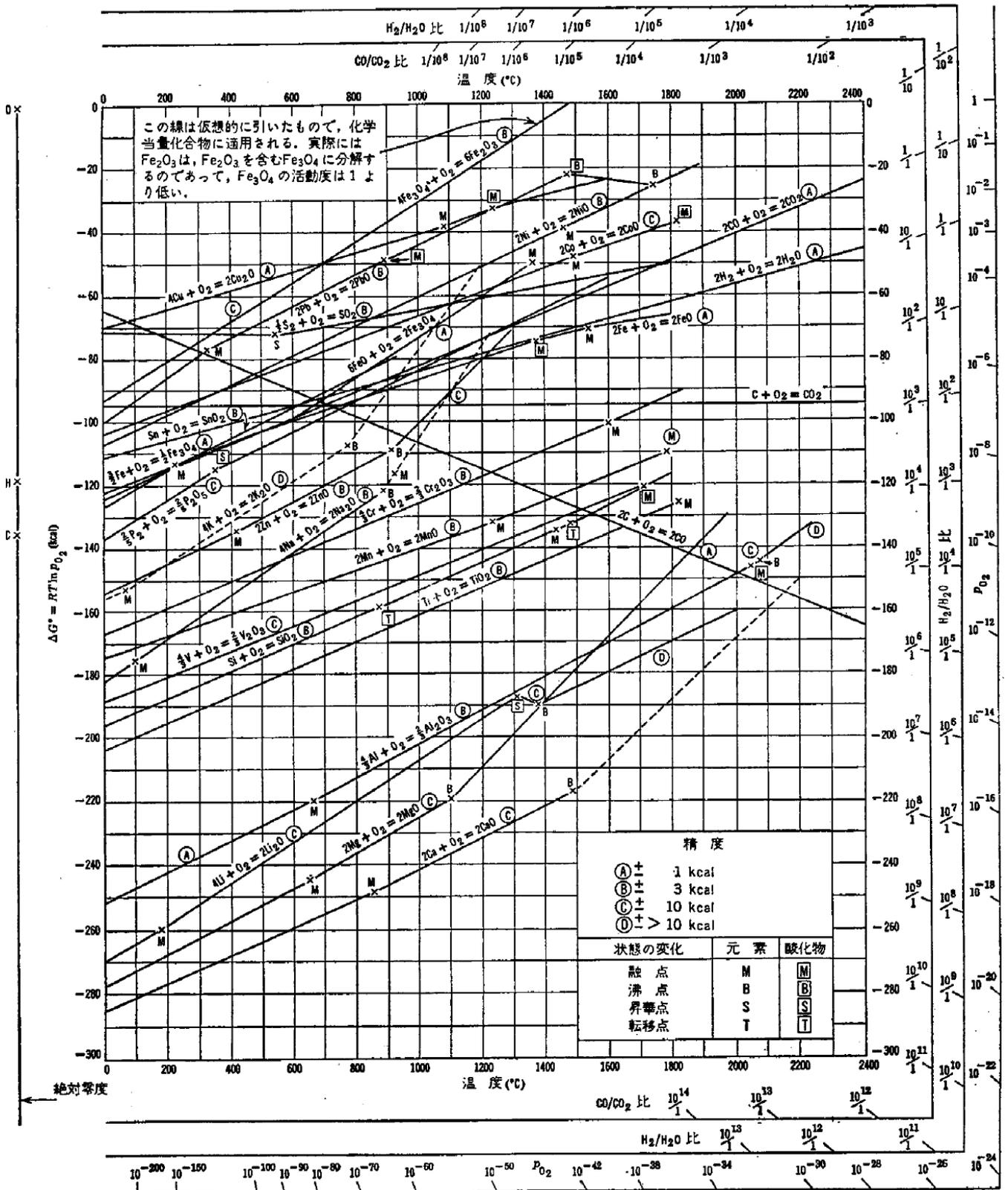


図 7.7 酸化物生成の標準自由エネルギーと温度との関係

F. D. Richardson and J. H. E. Jeffes, *J. Iron Steel Inst.*, 160, 261 (1948) から  
 L. S. Darken and R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals* McGraw Hill,  
 New York, 1953 から一部書き直す。

## 第2回レポート課題

1. 下に、(i) CaO – MgO, (ii) CaO-SrO, (iii) MgO-SrO, (iv) MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二成分系の相平衡状態図を示している。

この中から好きな状態図を2つ選び、それらの状態図がどのような特徴を持っているのか、また、その特徴やそれぞれの状態図の違いがどのような理由によって生じているものか、自分の考えを述べよ。

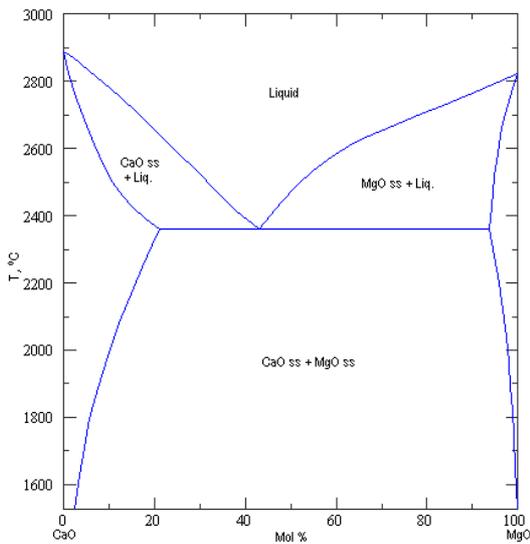
解答に関して、自分で考えた結果であれば、その正誤は評価の対象とはしない。

(平衡状態図データベース「AcerS – NIST, PHASE EQUILIBRIA DIAGRAMS」から引用)

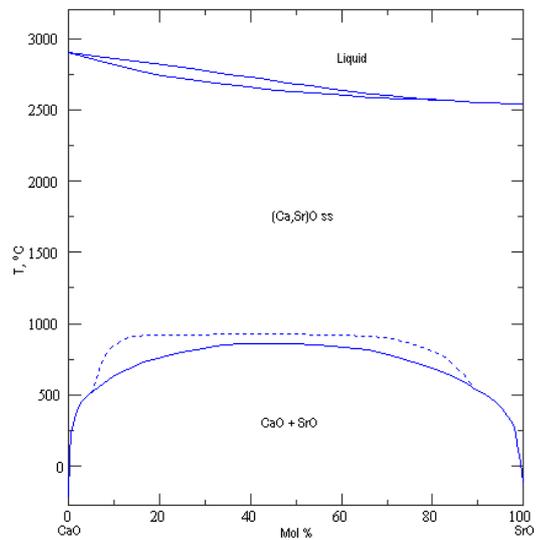
注：MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系状態図で”Spinel”とあるのは、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>組成を持つ化合物の固溶体である。

図中の点線は、計算して求めた境界線なので、ここでは議論する必要は無い。

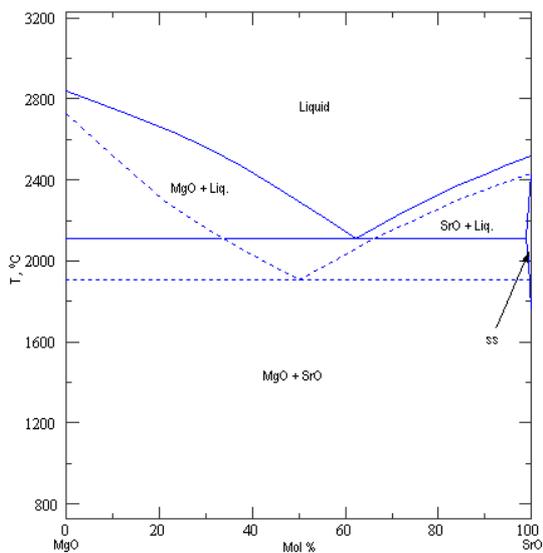
、(i) CaO – MgO



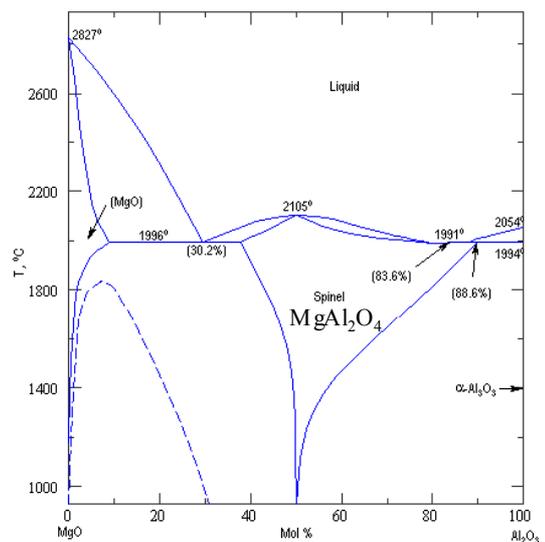
(ii) CaO-SrO



(iii) MgO-SrO



(iv) MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



2. 講義に関する質問、疑問、感想、要望など