

希土類金属合金の熱力学

韓 雄熙

希土類金属は鉄鋼プロセスから精密部品等の機能性材料の原料までの広い分野で用いられており、リサイクルプロセスの研究および開発が進んでいる。希土類金属を工業的に製造するためには、希土類金属および他の元素等との反応関係を理解しなければならない。その上で、必要となるデータの一つが熱力学データである。本研究では複数の試料を同時に封入し測定できるマルチクヌーセンセル質量分析法によって希土類金属系の蒸気圧および活量を調査した。

本研究で用いたマルチクヌーセンセル質量分析法は高温、高真空下でクヌーセンセルから流出した蒸気を質量分析装置によってイオン電流として検出する方法である。二つ以上のクヌーセンセルを質量分析装置内に封入し、蒸気圧が既知の標準試料および測定試料のイオン電流を検出した。イオン電流測定はクヌーセンセルを挿入しているセルホルダーを回転させ、クヌーセンセルから蒸発した標準試料および測定試料の蒸気を真空容器の上部に設置した四重極質量分析装置によりイオン化し、比電荷ごとにイオン電流として測定した。標準試料および測定試料から検出されたそれぞれのイオン電流値の比を取ることで活量を算出した。クヌーセンセルは Mo 製のものを用いた。オリフィスはそれぞれの実験条件に合わせ直径を 0.4mm から 1.19mm まで変えて測定を行った。また、内部のつぼをクヌーセンセルに入れ各々の実験を行った。内部のつぼの材質は測定試料の条件に合わせ(Al_2O_3 、Mo、Ta)選択した。

クヌーセンセル質量分析法により活量が正しく測定されることを確認するため、Fe-Cu および Cu-P 合金の活量および蒸気圧を測定した。Fe-Cu および Cu-P 合金の測定では両方ともにオリフィス径 0.4 mm のものを用いた。Fe-Cu 合金中 Cu の活量は 1200 から 1650 K において、 γFe 固相単相、 γFe 固相+液相と γFe 固相+Cu 固相の二相共存、液相単相の相領域で Cu の活量を調査した。標準試料である純 Cu と Fe-Cu 合金試料を同時に封入しイオン電流を測定し、検出された純 Cu のイオン電流値と Fe-Cu 合金試料のイオン電流値を比較して、合金中の Cu の活量を算出した。そのとき純 Cu からは比電荷 63、65 のイオン電流が検出され、これらを足したものを Cu のイオン電流として計算に用いた。測定の結果、Fe-Cu 合金中の Cu の活量は全組成にわたり温度の上昇に伴い減少することがわかった。また、二相共存領域では、合金組成を変えても Cu の活量は一定になり、 γFe 固相単相となる Cu の最低濃度である 7 at% Cu 合金中 Cu の活量が最も低くて、液相単相となる 97at% Cu 合金 中 Cu の活量が最も高くなった。また、Cu の活量は全組成にわたりラウール法則より正に偏奇しており、温度の上昇に伴い活量が減少しラウール法則に近付いた。Cu-P 合金中の P と平衡する P_2 の蒸気圧は、1202 から 1476K まで、Cu 固相、Cu 固相+液相の二相共存および液相単相の相領域で P_2 の蒸気圧を調査した Cu-0.47at% P 合金を標準試料として用い、Cu-P 合金中の P と平衡する P_2 の蒸気圧を算出した。P は質量数 31 の原子のみが存在し、本研究では合金試料から比電荷 62 のイオン電流が検出され P_2 が検出されたことを確認した。 P_2 蒸気圧の測定の結果、液相での P_2 蒸気圧は合金中の P 濃度が増加するに伴い直線的に増加し、Cu-P 合金中の P は Henry 則に従い、かつ合金中の P

濃度は P_2 蒸気圧の平方根に比例するため合金中の P は Sievert 法則に従うことがわかった。融点以下の P_2 蒸気圧は、同一温度において、Cu 固相単相領域では合金中の P 濃度の増加とともに上昇し、Cu 固相+液相二相共存領域では Cu-P 合金の組成が変化しても平衡する P_2 蒸気圧は一定となった。また、二相共存領域の P_2 の蒸気圧は温度が上昇させると 1247 K までは増加し、それ以上の温度では減少した。

希土類金属単相の蒸気圧は標準試料(Cu, Ni, Y)と希土類金属(Y, Sc, La, Ce)のイオン電流値を比較し算出した。初めに、標準試料に Cu, Ni を用いて Y の蒸気圧測定を行った。オリフィス径は 0.4, 0.5 mm のものを用いた。純 Y と純 Ni あるいは純 Y と純 Cu を同時に封入しイオン電流測定を行った。純 Y は質量数 89 のみ存在し、Y からは比電荷が 89 のイオン電流が検出され、Y のイオン電流として計算に用いた。Ni は様々な質量数の同位体が存在するが、そのうち比電荷 58, 60 のイオン電流が明確に検出され、比電荷 58, 60 測定値から Ni の同位体の存在比を用いて Ni のイオン電流を算出し計算に利用した。測定の結果、測定条件を変えても、各々の測定実験から算出した Y の蒸気圧はよく一致することがわかった。次は純 Sc の蒸気圧を標準試料の純 Y と純 Cu と同時に封入しイオン電流測定を行った。オリフィス径は 0.4 mm のものを用いた。Sc は質量数が 45 のみ存在し、比電荷 45 のイオン電流が検出され、Sc のイオン電流として計算に利用した。測定の結果、二つの標準試料(Cu, Y)から Sc の蒸気圧を算出しても、Sc の蒸気圧はよく一致することがわかった。次は純 Ce と純 La の蒸気圧を標準試料である純 Y と同時に封入してイオン電流測定を行った。オリフィス径は 0.4, 0.94, 1.19 mm のものを用いた。La, Ce は様々な質量数の同位体が存在するし、La からは比電荷 139, Ce からは比電荷 140 のイオン電流が明確に検出され、La と Ce の同位体の存在比を用いて La および Ce のイオン電流値を各々算出した。測定の結果、各々の実験の条件から算出した La と Ce の蒸気圧はよく一致することがわかった。

希土類金属中で、酸素の固溶度が高い Y を用いて、Y-O 合金中の Y の活量を調査した。Y-O 合金中の Y の活量測定は 1473 K から 1573 K まで、 $\alpha Y(s)$, $\beta Y(s)$, $\alpha Y(s)+\beta Y(s)$ および $\beta Y(s)+Y_2O_3(s)$ の二相共存の領域相で行った。測定では標準試料である純 Y と Y-O 合金試料を同時に封入してイオン電流を測定し、検出された純 Y と Y-O 合金試料中の Y のイオン電流値を比較し Y の活量を算出した。オリフィス径は 0.4 mm のものを用いた。測定の結果、同一温度では酸素濃度の増加に伴い Y の活量が減少し、二相共存領域($\alpha Y(s)+\beta Y(s)$ および $\beta Y(s)+\beta Y_2O_3(s)$) では Y の活量は一定となることがわかった。また、13.1 at%O および 15.2 at%O 合金は温度の上昇に伴い、13.1 at%O については 1498 K から二相共存領域から $\beta Y(s)$ 単相に、15.2 at%O については 1573 K から $\beta Y(s)$ 単相に変わり、Y の活量は二相共存領域の Y の活量より減少することがわかった。

希土類金属と Fe との合金として Y-Fe および La-Fe(s)合金中の活量測定を行った。Y-Fe 合金の測定は 1473 から 1573 K まで、 $Fe_{17}Y_2(s)+Fe_{23}Y_6(s)$, $Fe_{23}Y_6(s)+Fe_3Y(s)$, $Fe_3Y(s)+液相$, 液相+ $\alpha Y(s)$ の二相共存と液相単相の相領域で行った。測定では標準試料である純 Y, 純 Fe と Y-Fe

合金試料を同時に封入してイオン電流を測定した。Fe は様々な質量数の同位体が存在し、比電荷 54、56 のイオン電流が明確に検出され、これを足したものを Fe のイオン電流として用いた。オリフィス径は 0.4mm のものを用いた。Y-Fe 合金の測定では、まず同一温度では Y の濃度の増加に伴い Y の活量は増加し Fe の活量は減少した。液相単相領域で得られた Y と Fe の活量は温度の上昇とともに両方とも少し増加した。液相+ α Y 固相二相共存領域で測定した 83.3、87.8 at%Y の合金中の Y および Fe の活量は一定となり、温度の上昇に伴い Y の活量は増加し、Fe の活量は減少した。また、83.3 at%Y 合金は 1548 K から液相単相に測定相が変り、Y の活量は減少し、Fe の活量は増加した。Fe₃Y+液相の二相共存領域では温度の上昇に伴い Y の活量は減少し、Fe の活量は増加した。23.1 at%Y 合金を用いた Fe₂₃Y₆ + Fe₃Y から液相単相までの測定では Fe の活量は 1498 K まではほとんど変化せず、1523 K からは増加することが分かった。Fe の活量の温度に対する変化から、1498 K までは Fe₂₃Y₆ (s) + Fe₃Y (s) の二相が共存しており、1523 K からは合金の一部あるいは全体が液相になったと考えた。15.1 at%Y 合金では Fe の活量は 1573 K 温度で急に高くなることから、1573 K において測定相が Fe₁₇Y₂ (s) + Fe₂₃Y₆ (s) の二相共存から液相に変わったことと考えた。二相共存領域で得た Y と Fe の活量を用いて中間化合物の生成自由エネルギー変化を求めた。La-Fe 合金の活量は 1473 から 1598 K まで、 γ Fe 固相+液相の二相共存の相領域で La および Fe の活量を得た。測定では標準試料である純 La、純 Fe と La-Fe 合金試料を同時に封入してイオン電流測定を行った。オリフィス径は 1.19 mm のものを用いた。La-Fe 合金の測定では、同一温度において合金中の La 濃度の増加に伴い La の活量が増加し、Fe の活量は減少した。液相単相領域で測定し得られた La および Fe の活量の温度上昇に対する増減は、一定な傾向を持つことが各々の組成の合金において確かめられた。39.3 at%La の場合は、1548 K までは γ Fe 固相+液相の二相共存領域であり、温度上昇に対して La の活量は減少し、Fe の活量は増加した。1553 K からは液相単相領域となり Y、Fe の活量は両方ともほとんど変化しなかった。