機能性合金の製造に関する二、三の熱力学的検討

板垣 乙未生¹ 矢澤 彬²

[UDC 669.014:669.851.863]

Some Thermodynamic Considerations on the Production of Functional Alloys

by Kimio ITAGAKI¹ and Akira YAZAWA²

A thermodynamic study was carried out to check the possibility of direct production of the binary transition metal – rare earth alloys from the rare earth raw materials with various alkali or alkali earth metals, based on the evaluated thermodynamic data for the formation of alloys. Due to the large, negative free energy of mixing in the alloy formation, the direct production can take place more preferably on energy basis than getting pure rare earth metals and alloying them with transition metals.

Some thermodynamic data for the III-V metallic compounds, which are very important semi-conductor materials, are also summarized and discussed, intensively related to the production of these materials.

〔1～2. Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy (SENKEN), Tohoku University〕
1. Assoc. Prof., Dr. 2. Prof., Dr.

1. はじめに

金属製錬の分野においては、乾式、湿式製錬や鉄、非鉄製錬を問わず、熱力学に基づいた平衡論的解析手法が現象解明や新プロセスの構築に大きな威力を発揮してきており、製錬熱力学と呼ばれる学問領域にまで発展している。このように育まれた手法が新素材のプロセッシングにも有用であろうことは容易に察せられるが、実際に適用する段階では困難にぶつかる場合が多いように思われる。その原因は、新素材と言われる材料の製造法や技術の進展のテンポが非常に速く技術の体系化、理論化などの基礎的研究の焦点が定まり難いこと、技術や操業データなどの情報が極度に不足していること、などにも求められようが、新素材の製造に関わる物質系の熱力学データが欠落していることが熱力学的手法の適用上の大きな障害となっている。合金や金属化合物の熱力学データはいくつかの成書に収められており、最近のデータに関してはKatayama¹⁾による優れた集録があるが、強磁性体、形状記憶材、水素吸蔵材、磁気冷凍材、光磁気記録材などの各種機能性合金の製造や化合物半導体の製造に関連するレア・アース-遷移金属系の化合物合金、チタニウムの合金、II-VI系やIII-V系の化合物合金などの高温における生成自由エネルギー変化や量などに関する熱力学データは極めて少ない。機能性合金材料や化合物半導体のプロセッシング技術を向上させるうえでこれら関連物質の熱力学データの集積とデータベース化が重要な課題となっている。

本稿では、遷移金属-レア・アース系合金およびIII-V系合金を対象として取り上げ、合金製造における熱力学的解析手法の有用性ならびに熱力学データベースの重要性について述べてみたい。

2. 合レア・アース合金の直接製造に関する熱力学的検討

純粋なレア・アース金属と他種金属を混合、溶解して合金を得

る従来法に置き換わる新製造法として、カルシウム還元や熔融塩電解によりレア・アースの原料ないしは中間産物(酸化物、塩化物、フッ化物など)から1段で化合物を得る直接製造法が提案されており、すでにSm-Co系合金などの製造に実用化されている。

2・1 合金の直接製造法の熱力学的特徴

原料→合金化という直接製造ルートを選ぶことにより、原料→レア・アース金属の製造→合金化という従来法のプロセス工程が大幅に省略される結果、製造コストやエネルギー消費の著しい低減が期待できる訳であるが、このような工程省略の利点の他、直接製造法は次に述べるような熱力学的に興味ある特徴を有している。

レア・アース金属を(RE)、遷移金属(銅を含む)を(TM)、還元剤をZ、(RE)Xをレア・アース原料(X:酸素、塩素、フッ素など)とし、(1)～(3)式を考える。

(1)式はレア・アース原料を還元してレア・アース金属を得る反応を、(2)式はレア・アース金属と遷移金属の混合による合金生成反応を示し、それぞれ従来製造法の個別プロセスの基本反応に相当している。(3)式は直接製造法の基本反応に相当するが、(1)、(2)式の和であり、その標準生成自由エネルギー変化 ΔG_3^0 は(4)式で与えられる。

ところで、(2)式反応の ΔG_2^0 (混合自由エネルギー変化)は常に負の値(合金元素間の親和力が大きいほど、あるいは安定な化合物を生成するほど負に大きくなる)を呈するので、 ΔG_3^0 は ΔG_1^0 よりも負に大きくなる。その結果、熱力学的には(3)式の還元反応は(1)式の還元反応よりも右辺に進行しやすくなる。すなわち、直接製造法は、原料の還元反応の中に合金製造の自由エネルギー変化 ΔG_2^0 を内蔵する結果、レア・アース金属を得る場合よりも弱い

1. 正会員 工博 東北大学助教授 選鉱製錬研究所
2. 正会員 工博 東北大学教授 選鉱製錬研究所

Fig. 1 Phase diagrams of cerium-copper, -nickel, -cobalt and -iron alloys³⁾.

還元力や低い電解電圧で合金の製造が原理上可能になるという熱力学上、平衡論上での利点を有する訳である。

2.2 レア・アース-遷移金属合金の生成自由エネルギー変化

(1)式反応の ΔG_1^0 の値はよく知られており²⁾, (3)式に基づいて合金の直接製造反応を検討する場合には(2)式反応の ΔG_2^0 に関するデータが必要とされる。 ΔG_2^0 は、固相化合物を形成する場合には化合物の生成自由エネルギー変化を表し、溶融合金を生成する場合には混合自由エネルギー変化 ΔG^{mix} に相当するが、残念ながら、遷移金属(銅を含む)とレア・アースとの合金系の ΔG_2^0 に関しては公表データが皆無に近い状態であり、このような状況が合金の直接製造法の熱力学的解析を困難にしている。

実測データが利用できない困難な状況の中にあって、合金状態図から間接的に ΔG^{mix} を求める次に述べるような方法が ΔG_2^0 の算出、推定に対し重要な手掛かりを提供する。図1にCu-Ce, Ni-Ce, Co-Ce, Fe-Ce系合金の状態図³⁾を示したが、他のレア・アース元素と銅、ニッケル、コバルト、鉄との合金状態図も図1と極めて類似している。銅合金とニッケル合金は化学量論組成に近い幾つかの調和融点化合物を形成することが特徴的であり、このような合金系の ΔG^{mix} の推定算出法がWagner⁴⁾により提案されている。Subregular溶液モデルとWagnerの基本式を組み合わせると次式が導出される⁵⁾。

$$(a-b)(x-X)^2 + b(2x^3 - 3x^2X + X^3) + (T^* - T)\Delta S_f^* = 0 \quad (5)$$

$$\zeta = \Delta G^E/x(1-x) = a + bx \quad (6)$$

$$\Psi = 1 + (R/\Delta S_f^*) \{ (1-X) \ln \{ (1-X)/(1-x) \} + X \ln (X/x) \} \quad (7)$$

ここで a , b は(6)式で表される過剰混合自由エネルギー ΔG^E の係数、 X および T^* は調和融点化合物の組成および融点、 x および T は化合物両側の液相線上の組成および温度、 ΔS_f^* は化合物の融解エントロピー、 R はガス定数である。化合物両側の液相線データ³⁾および化合物の融解エントロピーデータ⁶⁾を用い(5)式に基づいて ζ (ないしは ΔG^E)を算出した結果を図2に示した。実線はCu-La, -Ce, -Pr, -Nd, -Sm, -Dy系の値を、破線はNi-La, -Ce, -Pr, -Nd, -Sm, -Dy系の値を示している。なおここで、自由エネルギーの標準状態は純粋融体である。

コバルト合金および鉄合金は調和融点化合物をほとんど形成しないのでWagnerの基本式を適用することは困難であるが、CALPHADの手法⁷⁾を用いて状態図データに基づいて合金融体の ΔG^{mix} を算出することが原理的に可能である。CALPHADの手法の代表的なものは次式で示される ΔG^E に関するRedlich-Kisterの多項式⁸⁾を用いる方法である。

$$\Delta G^E = x_i x_j \sum_{\nu=1}^n (x_i - x_j)^{\nu} L_{ij}^{(\nu)} \quad (8)$$

ここで、

$$L_{ij}^{(\nu)} = A_{ij}^{(\nu)} + B_{ij}^{(\nu)} T \quad (9)$$

Fig. 2 ζ for copper- and nickel-lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, samarium and dysprosium at 1473 K.

この方法は、合金組成 x_i および $x_j (=1-x_i)$ の ν 次の多項式として $i-j$ 2元合金の ΔG^E を記述し、 $i-j$ 合金の状態図データを再現するように次数 ν およびそれぞれの次数に対応する係数項 $L_{ij}^{(\nu)}$ (すなわち $A_{ij}^{(\nu)}$ および $B_{ij}^{(\nu)}$)をコンピュータにより試行錯誤的に決定するもので、計算手法としては自由エネルギー最小値化法(Free Energy-Minimization Method)が一般的に用いられている。Schneider⁹⁾は、強磁性Fe-Nd-B合金の基本として重要なFe-Nd2元系の ΔG^E を本方法により求めているが、 ν および L_{ij} に関して信頼性のある値を得るためには計算の基礎となる状態図データが正確である必要があり、まだ不確実な鉄ないしはコバルトとレア・アースとの合金状態図の精度向上が不可欠である。混合熱や比熱、融解熱などの ΔG^E 以外の熱力学データが存在する場合には、(8)式による数値解析の際に補助的手段としてこれらのデータを併用することにより、 ν および L_{ij} 値の信頼性を大幅に向上させることができる。この方法に関してはLukasら¹⁰⁾によるコンピュータプログラムが有り、欧米ではThermodynamic Optimization Method(Lukas's Program)と呼ばれて多く用いられている。著者ら¹¹⁾も混合熱データ¹²⁾および比熱データ⁶⁾を併用して、酸化物高温超電導体の基本系としても重要なCu-La系およびCu-Y系の ΔG^E の導出をこの方法により試みている。

2.3 熱力学的解析結果

アルカリおよびアルカリ土類金属(Z と記す)を還元剤として用いた場合の合金の直接製造の可能性を各種の条件下でレア・アース原料(酸化物、塩化物、フッ化物)に対して検討することを目的として、合金濃度と気相ポテンシャル(p_{O_2} , p_{Cl_2} , p_{F_2} , p_Z など)の関係を算出した¹³⁾。なおレア・アース元素としてはランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、サマリウム(Sm)、ジスプロシウム(Dy)を取り上げている。

レア・アース酸化物からニッケル合金を(8)式に基づいて製造することを想定した場合の気相分圧と合金組成の関係について1473 Kで算出した結果を図3に示した。図の右側縦軸に平衡酸素分圧(atm)を、左側縦軸には $Z(g) + 1/2 O_2(g) = ZO(s)$ (Z : Ca, Mg, Li, Na)なる関係式を用いて導出されたCa, Mg, Li, Na蒸気の平衡分圧(atm)を示した。図中鎖線で示した水平線はそれぞれカルシウム、マグネシウム、リチウムの凝縮相と共存した場合の各成分の分圧を示しているが、ナトリウムの場合、酸素との親和力がかかなり小さい(還元力が弱い)ため、Na(1)と共存する相関係は図の下方枠外にはみ出す。水平線から上の領域は過飽和状態と

Fig. 3 Partial pressures and alloy compositions for nickel-rare earth alloys when the rare earth oxides are reduced at 1473 K.

なり熱力学的に安定に存在しないので、水平線から下の領域のみが考察の対象となる。図に示されるように、ニッケル合金の出現する p_{O_2} および p_{Ca} 領域はCa(1)の水平鎖線よりもかなり下方に位置しており、これはCa(1)ないしは飽和カルシウム蒸気を用いなくともカルシウム合金や不飽和カルシウム蒸気によりこれらの合金の直接製造が熱力学的には可能であることを意味している。

また、合金中のレア・アース濃度が低くなるほどCa(1)との分圧(ポテンシャル)の差が大きくなっており、Ca(1)ないしはカルシウム飽和蒸気を還元剤として用いた場合の反応駆動力が増大することが明瞭に示されている。一方、Mg(1)を還元剤として用いた場合には、レア・アースの高濃度側の合金は作れないが、 $x_{RE} = 0.2 - 0.4$ 程度の中・低濃度の合金は熱力学的には作製が可能であることが分る。現在関心が寄せられている機能性合金は $SmCo_5$ 、 $Nd_2Fe_{14}B$ 、 $LaNi_5$ 、 $PrNi_5$ などのようにレア・アースの低濃度側のものが多いため、カルシウムよりも安価で還元力の弱いマグネシウムを用いてこれらの合金の直接製造が可能と考えられ、著しい利点もたらされる。ただし、この温度ではMg(1)の呈する飽和蒸気圧が1気圧を超えるので、耐圧性の反応容器が必要とされることになろう。Li(1)を用いた場合には製造可能な合金濃度はさらに低レア・アース側にずれが、その最大濃度は $x_{RE} = 0.15 - 0.3$ のかなり満足できる範囲にある。しかし、Na(1)による合金の直接製造は酸化物を原料とする限り不可能である。

図4にはレア・アース酸化物から銅合金を1473Kの温度で製造することを想定した場合の気相ポテンシャルと合金組成の関係を示したが、基本的な関係は図3のニッケル合金の場合と類似している。しかし合金相と平衡する気相の p_z が高分圧側に、 p_{O_2} は低分圧側にずれており、銅合金を作る場合にはニッケル合金よりも強い還元力が必要とされる。これは、図2に示されるように、(2)式で表されるニッケルの合金生成の自由エネルギー変化(ΔG^B)が銅の場合よりも負に大きくなっていることに起因しており、合金の直接製造における(2)式反応の効果が明瞭に示されている。

レア・アースの塩化物原料およびフッ化物原料を用いニッケル合金を1473Kの温度で直接製造することを想定した場合の気相ポテンシャルと合金組成の関係をそれぞれ図5および図6に示した。塩化物原料を用いた場合、合金の安定領域はCa(1)、Li(1)、Na(1)と平衡するポテンシャルよりかなり下方に存在しており、こ

Fig. 4 Partial pressures and alloy compositions for copper-rare earth alloys when the rare earth oxides are reduced at 1473 K.

れらの還元剤を用いてのニッケル合金の直接製造が熱力学的には可能であることが示されている。ただし還元剤としてMg(1)を用いた場合には全濃度域にわたる合金の直接製造は不可能で、得られる合金濃度はレア・アース成分によりかなり異なることになる。すなわちジスプロシウムでは $x_{Dy} = 0.7 - 0.8$ の高濃度合金が得られるが、サマリウム、ネオジム、プラセオジム、セリウム、ランタンの順に合金中のレア・アース濃度が低くなっている。一方、フッ化物を原料とした場合、Ca(1)、Li(1)を用いると全濃度域の合金の直接製造が熱力学的に可能となるが、Mg(1)、Na(1)を用いた場合には得られる合金濃度は限られてくる。

レア・アースとコバルトないしは鉄との合金は強磁性材として実用上特に重要であるが、(2)式反応の生成自由エネルギー変化に関するデータが極めて不備なので、これらの合金の直接製造の可能性については今のところ定性的な議論に留まらざるを得ない。図1に示すように、ニッケル合金および銅合金が融体側にかなり著しく突出した調和融点化合物を形成するのに対してコバルト合金系や鉄合金系では不調和融点化合物がほとんどであり、なかでも鉄合金では $x_{Co} = 0.33$ を越えるセリウムの高濃度側で共晶型を呈する。このような状態図の傾向から、遷移金属(銅を含む)とレア・アースとの融合金の $\xi (= \Delta G^B / x(1-x))$ は、鉄系、コバルト系、銅系、ニッケル系の順に負に大きな値を示して行くものと考えられる。それゆえ、鉄合金およびコバルト合金と平衡する気相のポテンシャルは、ニッケル合金や銅合金の場合(図3～6)と比べ、高 p_z 側、低 p_{O_2} 側にずれ、より還元性の強い

Fig. 5 Partial pressures and alloy compositions for nickel-rare earth alloys when the rare earth chlorides are reduced at 1473 K.

Fig. 6 Partial pressures and alloy compositions for nickel-rare earth alloys when the rare earth fluorides are reduced at 1473 K.

雰囲気が必要とされるものと考えられる。すなわち、一定の雰囲気下では、ニッケル合金、銅合金、コバルト合金、鉄合金の順に直接製造が困難になって行くと予測される。

以上、合金の直接製造に関して熱力学的解析を試み、プロセス設計の上での熱力学データの重要性について強調したが、本研究で得られた結果はあくまでも平衡論的検討から導出されたものであり、反応速度や拡散などの動力学的因子は考慮されていないこ

とに注意が必要であろう。還元拡散法 (RD法) による合金の直接製造プロセスでは還元金属が生成母合金中へ拡散する過程が非常に重要であることが知られており¹⁴⁾、このように動力学的因子の制御がプロセス成功の鍵となる場合がある。

3. III-V化合物半導体系の熱力学データ

アルミニウム、ガリウム、インジウムなどの周期表13族 (旧Ⅲb族) とリン、ヒ素、アンチモンなどの15族 (旧Ⅴb族) との組み合わせから成るⅢ-V系の化合物合金は各種デバイス用の化合物半導体として実用化が進みつつあり、その製造法も、水平ブリッジマン法 (HB法) や液体封止引き上げ法 (LEC法) などのバルク結晶成長法、液相エビタキシー (LPE) や気相エビタキシー (VPE) などの薄膜析出法など、乾式プロセスとして興味あるものが用いられている。これらの方法はいずれも1000K以上の高温プロセスを基本としており、高温における固相、液相などの凝縮相や気相の制御が重要であるが、現行技術は現場経験の蓄積に負うところが多く、高温相の制御に関して体系的かつ理論的解明は十分とはいえない。そこでⅢ-V系化合物の熱力学データを集積し、プロセスの熱力学的解析、検討を加えることによって化合物半導体の製造法の進歩に寄与することが期待できる。

3・1 Ⅲ-V系化合物の高温における標準生成自由エネルギー変化

Table 1 Standard free energy changes for formation of the III-V metallic compounds.

Reaction	$\Delta G^\circ = A + B \ln T + C T + D T^2 + E T^{-1} + F T^3$ ΔG° in J						Temp. Range (K)
	A	B	C	$D \times 10^3$	$E \times 10^{-5}$	$F \times 10^6$	
In(s) + 1/2As ₂ (g) = InAs(s)	-174700	-47.96	411.81	38.36	-9.53	-	298- 430
In(l) + 1/2As ₂ (g) = InAs(s)	-165900	-9.10	175.47	-0.74	3.90	-	430- 900
In(l) + 1/2As ₂ (g) = InAs(s)	-166200	-9.88	180.76	-0.30	3.90	-	900-1233
In(l) + 1/2As ₂ (g) = InAs(l)	-101100	-19.68	197.60	0.04	-0.51	-	1233-1450
Ga(s) + 1/2As ₂ (g) = GaAs(s)	-200300	-82.88	576.06	128.66	1.25	-	298- 303
Ga(l) + 1/2As ₂ (g) = GaAs(s)	-195700	-6.84	164.08	-0.67	2.80	-	303- 700
Ga(l) + 1/2As ₂ (g) = GaAs(s)	-194300	-4.66	148.91	-1.81	1.25	-	700-1529
Ga(l) + 1/2As ₂ (g) = GaAs(l)	-107300	-21.22	210.66	0.04	-0.51	-	1529-1550
Al(s) + 1/2As ₂ (g) = AlAs(s)	-223500	-11.54	174.93	-9.00	4.90	3.46	298- 933
Al(l) + 1/2As ₂ (g) = AlAs(s)	-232700	-11.16	177.43	-0.81	6.70	-	933-1400
In(s) + 1/2P ₂ (g) = InP(s)	-146000	-40.88	366.43	37.12	6.86	-	298- 430
In(l) + 1/2P ₂ (g) = InP(s)	-137200	-2.02	130.09	-1.99	1.22	-	430- 900
In(l) + 1/2P ₂ (g) = InP(s)	-137500	-2.79	135.38	-1.55	1.22	-	900- 910
In(l) + 1/2P ₂ (g) = InP(s)	-138800	-5.59	154.68	-0.31	2.14	-	910-1353
In(l) + 1/2P ₂ (g) = InP(l)	-60600	-11.35	137.88	0.20	-1.04	-	1353-1700
Ga(s) + 1/2P ₂ (g) = GaP(s)	-189800	-81.48	569.71	129.72	1.05	-	298- 303
Ga(l) + 1/2P ₂ (g) = GaP(s)	-185300	-5.44	157.74	0.40	2.60	-	303- 700
Ga(l) + 1/2P ₂ (g) = GaP(s)	-183900	-3.26	142.56	-0.75	1.05	-	700-1550
Al(s) + 1/2P ₂ (g) = AlP(s)	-216700	4.56	65.11	-11.89	-0.51	3.46	298- 933
Al(l) + 1/2P ₂ (g) = AlP(s)	-225900	4.93	67.62	-3.69	1.29	-	933-1400
In(s) + Sb(s) = InSb(s)	-39000	-22.14	163.81	11.83	6.85	2.99	298- 430
In(l) + Sb(s) = InSb(s)	-30200	16.72	-72.52	-27.27	1.22	2.99	430- 800
In(l) + Sb(s) = InSb(l)	13000	3.37	-52.19	-8.13	-1.00	2.99	800- 900
In(l) + Sb(s) = InSb(l)	12600	2.59	-46.90	-7.69	-1.00	2.99	900- 904
In(l) + Sb(l) = InSb(l)	-4800	3.50	-38.46	-	-	-	904-1500
Ga(s) + Sb(s) = GaSb(s)	-50700	-67.76	391.23	117.31	-0.78	2.99	298- 303
Ga(l) + Sb(s) = GaSb(s)	-46100	8.28	-20.74	-12.01	0.77	2.99	303- 700
Ga(l) + Sb(s) = GaSb(s)	-44700	10.46	-35.92	-13.16	-0.78	2.99	700- 904
Ga(l) + Sb(l) = GaSb(s)	-62100	11.36	-27.48	-5.46	0.22	-	904-1003
Ga(l) + Sb(l) = GaSb(l)	3500	6.59	-65.38	-	-	-	1003-1500
Al(s) + Sb(s) = AlSb(s)	-44200	18.01	-103.58	-20.50	-2.71	6.45	298- 904
Al(s) + Sb(l) = AlSb(s)	-61700	18.92	-95.14	-12.81	-1.71	3.46	904- 933
Al(l) + Sb(s) = AlSb(s)	-70900	19.29	-92.63	-4.61	0.09	-	933-1343
Al(l) + Sb(l) = AlSb(l)	-27500	-15.98	122.92	-	-	-	1343-1520

化合物の標準生成自由エネルギー変化 ΔG^0 に関するデータは気相エビタキシー反応の熱力学的解析に欠くことができない。例えば、(10)、(11)式はそれぞれクロライド法、有機金属気相エビタキシー法 (MOVPE) による GaAs の生成反応の基本式を示すが、これら反応の平衡定数を導出するためには GaAs に関する ΔG^0 が必要である。

Ⅲ-V 系化合物の 1000 K 以上の高温域における ΔG^0 データはまだ少ないので、著者らは、試料の解離揮発を防ぐため密閉型の試料容器を用いた落下型熱量計により含熱量ないしは比熱を測定し、Third Law Method に基づいて ΔG^0 を導出した¹⁵⁾。表 1 に結果を示したが、表中 s, l, g はそれぞれ固相、液相、気相を表す。これらのデータを SOLGASMIX 法や GOTO 法などの複雑多成分系の平衡計算プログラムと組み合わせることにより、気相エビタキシー法の最適条件の検索、設定を行なうことができる。

3.2 Ⅲ-V 系合金融体の熱力学量

合金融体の活量、蒸気圧などの熱力学データや液相線などの状態図データは、高温相の高度な制御技術が必要とするバルク結晶成長法や液相エビタキシー法などで特に重要であるが、必要とされるリン、ヒ素、アンチモンなどの中・高濃度側の合金に関するデータは極めて不足している。これらの成分の希薄溶融合金は、鉄鋼の脱リン、銅や鉛製錬の有害不純物の除去ならびにスパイスの処理など量産金属の製錬に関する基礎研究の分野でこれまでにかなり手広く取り扱われており、近年データ^{16)~18)} が集積されつつあるが、金属製錬で得意とされてきたこれらの研究手法を大幅に取り入れることによって化合物半導体製造の物理化学の進展を期待することができる。そうした試みの一つとして、ここでは著者ら¹⁹⁾ による溶融 In-As および Ga-As 系二元合金の研究結果について紹介したい。ヒ素の中・高濃度合金は高温では非常に大きなヒ素解離圧を呈するので、起電力測定法や蒸気圧測定法などの常用法を用いて活量を測定することは困難であるが、密閉型の試料容器を用いた熱量測定の手段により活量を導出することができる。この方法は定量熱解析法²⁰⁾ と呼ばれ、活量測定の手段としてはかなり特殊なものであるが、本方法を用いて間接的に蒸気圧も導出することができる。図 7、図 8 にそれぞれ In-As 系、Ga-As 系二元合金の温度-組成-蒸気圧相関図を示す。実線はヒ素の全圧 ($P_{\text{total}} = P_{\text{As}} + P_{\text{As}_2} + P_{\text{As}_3} + P_{\text{As}_4}$) を、破線は主要ガス成分である 2 量体 As_2 の分圧を示す。融体中のヒ素濃度が増加するにつれ、また温度上昇とともに P_{total} 、 P_{As_2} もともに急激に増大することが特徴的であり、In-As 系では InAs 化合物組成、融点 1233 K において 0.154 atm、また Ga-As 系では GaAs 化合物組成、融点 1529 K において 1.164 atm の全圧を呈している。また化合物組成に近づくにつれ P_{total} と P_{As_2} の差が大きくなることも特徴的であり、これは融体中のヒ素の活量が大きくなると As_3 、 As_4 などの多量体ガス種の存在割合が増大することに起因している。図には固相化合物 InAs ないしは GaAs と液相との共存関係 (液相線) を実線で示したが、液相線データを含むこのような温度-組成-蒸気圧相関図は、組成制御や化合物の晶出制御など半導体の製造技術の基礎データとして極めて重要である。

4. お わ り に

レア・アース-遷移金属合金およびⅢ-V 系化合物合金を例にして機能性合金材料の製造における熱力学的解析の有用性ならびに熱力学データの重要性について述べたが、おわりに熱力学デー

Fig. 7 Partial and total pressure-temperature-composition diagram of the In-As system ($P_{\text{total}} = P_{\text{As}} + P_{\text{As}_2} + P_{\text{As}_3} + P_{\text{As}_4}$).

Fig. 8 Partial and total pressure-temperature-composition diagram of the Ga-As system ($P_{\text{total}} = P_{\text{As}} + P_{\text{As}_2} + P_{\text{As}_3} + P_{\text{As}_4}$).

タベースについて若干触れてみたい。

情報化の進展とコンピュータ科学の進歩により、近年、欧米では無機金属化合物の熱力学データのベース化 (データバンク化) がいくつか試みられており、西独 Aachen 工大の THERDAS および SAGE、カナダの McGill 大と École Polytechnique の FACT、フィンランド Outokumpu 社の HSC、オーストラリア CSIRO の THERMODATA などが良く知られており、SAGE や HSC はマイコン用のソフトとして市販されている。我が国でも、最近、日本熱測定学会の熱力学データベース作業委員会の手によりマイコン用 BASIC プログラム-MALT が作られ²¹⁾、一般に供せられている。このように熱力学データ処理のソフト化は著しい進展を見せているが、熱力学データベースにおける基本的問題は、データの存在する物質系の数がまだ限られており、新素材の製造で対象とされる新物質に関するデータが極めて不足していることである。上述したデータベースのほとんどは米国 NBS による一連の circular をデータの原点としているため、物質系の数は固相、液相、気相などの状態の相違を考慮しても 2000 個前後の少数であり、このことがデータベース利用上の難点となっている。ハロゲン、レア・アース、アルカリ・アルカリ土類、貴金属、超高熔点金属などの化合物や有機金属化合物など新素材の製造で対象とされる物質系の熱力学データの測定、集積および評価を進めることが新素材製造の熱力学の研究分野における重要な課題となっている。

本研究の遂行に尽力された東北大学金属学特別研究コース 斉国均および東北大学大学院工学研究科 山口勉の両君に謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) Katayama, I. : A Bibliography on Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, and Related Articles, Vol. 1-8, Osaka Univ., Japan
- 2) 斉 国均・板垣乙未生 : 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **43** [1] 53, (1987)
- 3) Massalski, T.B. : Binary Alloy Phase Diagrams, Vols. 1 and 2, American Society for Metals, (1986)
- 4) Wagner, C. : Acta Met., **6**, 308, (1958)
- 5) 板垣乙未生 : 日本金属学会誌, **40**, 1038, (1976)
- 6) 斉 国均・板垣乙未生・矢澤 彬 : 第24回熱測定討論会(東京)講演要旨集, 102, (1988)
- 7) Chang, Y.A. and Smith, J.F. : Calculation of Phase Diagrams and Thermochemistry of Alloy Phases, TMS-AIME, (1979)
- 8) Eriksson, G. and Hack, K. : CALPHAD, **8** [1] 15, (1984)
- 9) Schneider, G., Henig, E. H., Petzow, G. and Stadelmaier, H.H. : Z. Metallkde, **78**, 694, (1987)
- 10) Lukas, H. L., Henig, E. Th. and Zimmermann, B. : CALPHAD, **1** [3], 225, (1977)
- 11) Qi, G., Itagaki, K. and Philip, J. S. : to be published in Z. Metallkde, **80**, (1989)
- 12) Watanabe, S. and Kleppa, O. J. : Metall. Trans., **15B** 357, (1984)
- 13) Qi, G., Itagaki, K. and Yazawa, A. : Proceedings of 1st Intern. Conf. Metallurgy and Materials, Tungsten, Titanium, Rare Earths and Antimony, P.R. China, (1988)
- 14) 斉 国均・日野光久・矢澤 彬 : 昭和63年度日本鉱業会春季大会研究・業績発表会講演要旨集, 297, (1988)
- 15) 山口勉功・板垣乙未生・矢澤 彬 : 第23回熱測定討論会(広島)講演要旨集, 52, (1987)
- 16) Azakami, T. and Hino, M. : Metallurgical Review of MMIJ, **3** [3], 72, (1986)
- 17) Lynch, D. C. : Arsenic Metallurgy Fundamentals and Applications, TMS-AIME, (1988)
- 18) Itagaki, K. and Nishimura, T. : Metallurgical Review of MMIJ, **3** [2], 29, (1986)
- 19) 山口勉功・板垣乙未生・矢澤 彬 : 日本金属学会誌, **52**, 966, (1988)
- 20) Oelsen, W. : Arch. Eisenhüttenw., **26**, 19, (1955)
- 21) 山内 繁 : 熱測定, **12**, 142, (1985)