

週2～3回午前中に活動(料理, 見学会, 英会話教室など)しており, 色々な情報を教えてもらっていた。このような組織は, 名称は多少違うが米国各地に見られる。また, 3才半だった長男は, 渡米1カ月後の12月からAmherst大学内の幼稚園に編入できたので, 平日の午前中を過ごした。ここでは14～15人の生徒を常勤の2人の先生で世話をし, 学期中には大学の教育専攻の学生が加わることもあり比較的目的が届きやすく, よく外部に社会見学していた。今思い返すだけでも, 大学敷地内の美術館や博物館はもとより, 養老院は3回ぐらい行き, 郵便局, 消防署, 他大学の美術館などへ出かけ, 警察の人が来てくれた日もあった。他国から来た研究者の家族が慣れない土地で寂しく暮らしているのは, 研究のためにもマイナスになる, という実利的な理由もあるようだが, 人的流動性が活発化していかざるを得ない今後の社会では, このようなホスピタリティは学ぶべきことと思った。

地域の生活を知る

日常生活において地域情報に対する需要が高いことは, 一般紙以外でも, 多くの情報が無料で得られることに表れている。町の広報は週刊の新聞で, 行事・催し物のお知らせなどはもちろん, 警察の出動記録(交通事故・逮捕から, 酔っばらいを自宅まで送り届けたことまで), 火事, 結婚, 死亡の情報も出る。大学の学生新聞は学期中の月～金曜日発行のタブロイド版12ページ程度で, 大学内はもとより町の店頭でも積まれている。あと, 商業広告紙のようなものが数種あり, とても, 全部は読み切れなかった。また, ラ

ジオはほとんどが半径50km程度の地域局なので, 天気予報・コンサート情報などを報じている。一年間の滞在でも, かなり色々な行事に参加できたのは, これらが大きな助けになった。

融通性ときめ細かさ

生活する上で意外に感じたのは, 制度に融通性があったり, きめ細かいことであった。例えば, 先にも述べた長男の幼稚園入園の件では, 学期中途でありかつ学齢が規定の4才に半年程達していなかったにもかかわらず, 事情を話し特に手がかかるとは思えない由を述べると, 簡単な面接でOKとなった(英語を話せない子に手がかからない訳はないのだが)。細かいことでは, 町の図書館は通常は午後5時閉館だが週1日は午後9時まで開館していたり, 映画館は大人・子供の区分だけでなく, 時間帯によっても料金が異なっていることなど, 色々な例が散見された。最初は少しとまどうが, 慣れると選択肢が広がり便利である。

米国での一年間の生活は, 結局のところ日本を見つめることであった。最後にこの機会を与えてくれた多くの方々に感謝したい。

文 献

- 1) 伊藤真樹: 鉄と鋼, 77 (1991) 1, N 5
- 2) 朝日新聞 1994年5月26, 28日
- 3) J. B. Schor: 窓社 (1993年7月)

(平成6年7月1日受付)

NaCl型複合炭窒化物の相平衡に関する熱力学的解析*

大谷 博司 (東北大学工学部)

目的

IVa族(Ti, Zr, Hf)とVa族(V, Nb, Ta)が形成する炭化物や窒化物は, NaCl型のB1構造を示し, 高融点, 高硬度, 高弾性率, 高熱伝導率など, 他の化合物には見られない優れた特長を有している。しかし, これらの炭化物と窒化物の相平衡は通常かなりの高温においてのみ成立するので, 限られた系でしか研究報告が行なわれていない状況にある。そこで本研究では, (X, Y) (C, N)で表される複合炭窒化物(ただし, X, YはIVa, Va族元素)の相平衡を明確にするため

に, それ自身は炭窒化物相にほとんど固溶しないFeを媒介にして実測可能領域を拡大し, 析出した化合物の組成を実測して平衡データをまず集積する。さらにこの実測データに基づいて, セラミックス材料としての複合炭窒化物間の相平衡を熱力学的に解析することを研究目的とした。

研究結果

複合炭窒化物間の相平衡の実測

本研究では, これまでほとんど実測例のないNaCl型炭窒

* 平成3年度石原・浅田研究助成金交付に対する報告書

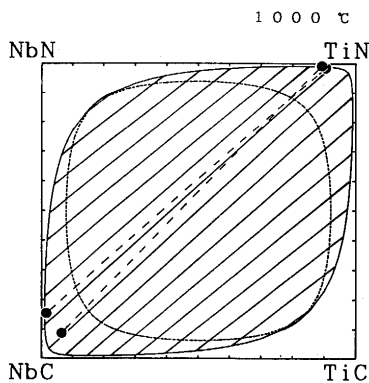


図1 (Ti, Nb)(C, N)系の2相分離の実験結果(実線及び点線は、計算により求めた2相分離線及びスピノーダル曲線)

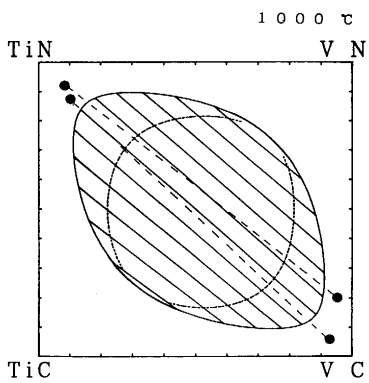


図2 (Ti, V)(C, N)系の2相分離の実験結果(実線及び点線は、計算により求めた2相分離線及びスピノーダル曲線)

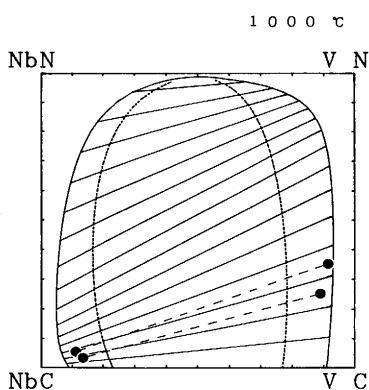


図3 (Nb, V)(C, N)系2相分離の実験結果(実線及び点線は、計算より求めた2相分離線及びスピノーダル曲線)

化合物同士の相平衡データを集積するために、1000~1200°Cにおける(V, Nb)(C, N), (Ti, Nb)(C, N)および(Ti, V)(C, N)各系の化合物間の相平衡を実験的に決定した。

各合金試料は、電解鉄(99.9%), スポンジチタン(99.9%),

純ニオブ(99.8%), 純バナジウム(99.7%)および黒鉛(99.99%)を用いて、高周波誘導溶解により作製した。この際、窒素を溶解炉内に充填して合金中の窒素濃度を調節した。これらの試料は、石英カプセルに真空封入して平衡化のための熱処理を行なった。熱処理時間は1200°Cでは120時間、1100°Cでは240時間、1000°Cでは480時間とした。析出物中のFe, Ti, V, Nbの組成は、抽出レプリカ法により分離した炭窒化物を日立製作所製H-800型STEM-EDXにより分析して決定した。析出物中のCとNの組成は通常の機器分析法では決定できないので、Vegardの法則を仮定することにより格子定数から求めた。

測定した(V, Nb)(C, N), (Ti, Nb)(C, N)及び(Ti, V)(C, N)各系において生ずる炭窒化物の2相分離の実測値の一例を、図1から3の等温断面状態図上に表した。ここで特徴的なことは、(Ti, Nb)(C, N)及び(Ti, V)(C, N)各系において、各2元系では2相分離が生じないにも拘らず、状態図の中央付近に閉じた2相分離領域が出現している点である。なお、図中の実線および点線は後述べる熱力学計算の結果である。

複合炭窒化物間の相平衡の熱力学的解析

遷移金属元素より構成される複合炭窒化物の溶解度ギャップについて、熱力学的解析を行なった。

(a) 自由エネルギーの近似

(X, Y)(C, N)型の炭窒化物の自由エネルギーは副格子モデルにより、次のように記述した。

$$G^s = {}^0G_{XC}Y_XY_C + {}^0G_{YC}Y_YY_C + {}^0G_{XNY_XY_N} + {}^0G_{YNY_YY_N} + RT(y_X \ln y_X + y_Y \ln y_Y + y_C \ln y_C + y_N \ln y_N) + L_{XY}^X Y_X Y_Y Y_C + L_{XY}^Y Y_X Y_Y Y_N + L_{CN}^X Y_X Y_C Y_N + L_{CN}^Y Y_Y Y_C Y_N \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 ${}^0G_{Mi}$ は2元化合物Miの自由エネルギーである。またLは2元化合物間の相互作用エネルギーを表し、 y_i は副格子上での元素iの原子分率である。

(b) 2元化合物の熱力学パラメータの評価

NaCl型結晶構造を有する2元化合物の生成自由エネルギーは、従来の報告値^{1)~5)}に基づき評価した。また2元化合物同士の2相分離は、本研究以外にもKiefferら⁶⁾によりTiC-ZrC, TiC-HfC, HfC-VC, VC-NbC各系について実験的に測定されているので、これらの結果から2元化合物間の相互作用エネルギー L_{jk} を評価した。また、2相分離挙動が実験的に確立されていない擬2元系の相互作用エネルギーについては、(4)式の関係からその値を推定した⁷⁾⁸⁾。

$$L_{jk} = K \left(\frac{\Delta a_{ij-ik}}{\bar{a}_{ij-ik}} \right) \dots \dots \dots (4)$$

ここでKは化合物の弾性定数に依存した係数、 Δa_{ij-ik} はij-ik擬2元系化合物の格子ミスマッチ、 \bar{a}_{ij-ik} は格子定数の平均値

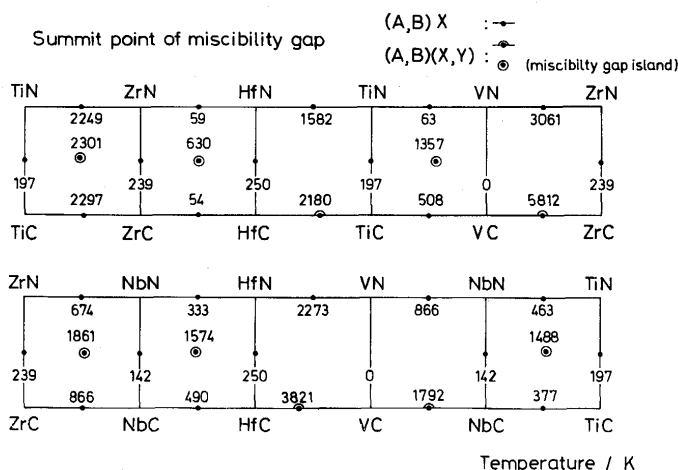


図4 10の(X, Y) (C, N)型複合化合物の2相分離の臨界温度の計算結果

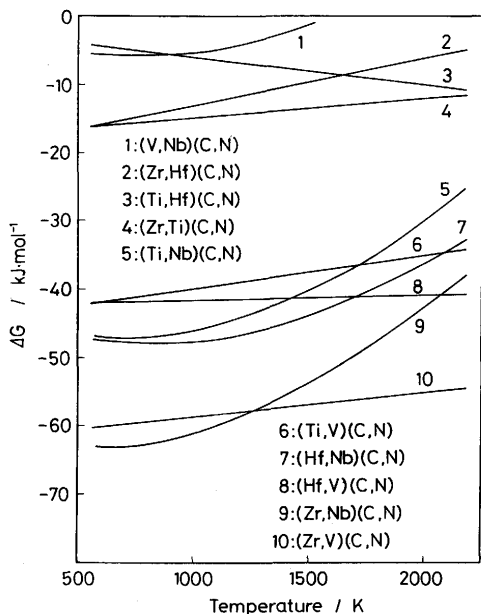


図5 (X, Y) (C, N)型複合化合物のΔGの温度変化

である。係数Kの値は、これまで報告されている相互作用パラメータを整理して決定した。

(c) (X, Y) (C, N)型複合化合物の2相分離

図4に10の(X, Y) (C, N)型複合化合物の2相分離の臨界温度と組成の計算結果を示した。この図に見られるように(Zr, Hf) (C, N), (Zr, Ti) (C, N), (Ti, Nb) (C, N), (Ti, V) (C, N), (Hf, Nb) (C, N)および(Zr, Nb) (C, N)の各系において島状の2相分離が計算された。この点について, Hillert⁹⁾およびRudy¹⁰⁾は, (5)式で示される各2元化合物の生成エネルギーの差がこのような島状の2相分離の形成に大き

く関わっていることを指摘している。

$$\Delta G = {}^{\circ}G_{XC} + {}^{\circ}G_{YN} - {}^{\circ}G_{XN} - {}^{\circ}G_{YC} \dots \dots \dots (5)$$

各(X, Y) (C, N)型複合化合物についてのΔGの値を図5にまとめた。図4と図5を突き合わせると、一般にΔGの絶対値が大きい系ほど2相分離の臨界温度も高いと云う傾向を見いだすことができる。

結論

本研究では, IVa族(Ti, Zr, Hf)とVa族(V, Nb, Ta)が形成するNaCl型の複合炭窒化物の2相分離を, 実験と熱力学的解析の両面から検討し, 以下のような結論を得た。

①(V, Nb) (C, N), (Ti, Nb) (C, N)及び(Ti, V) (C, N)各化合物中において生ずる2相分離を実験的に確立した。特に, (Ti, Nb) (C, N)系と(Ti, V) (C, N)系では, 各擬2元系に存在しない2相分離傾向が, 複合化することによって顕在化し, そのため閉じた2相分離領域が組成領域中央部付近に形成されるなどの新しい知見が明らかになった。

②IVa族とVa族遷移金属の炭化物, 窒化物, 及び炭窒化物の2相分離を熱力学的に計算した。計算結果は実験値と良い一致を示し, 本研究で行った熱力学計算の妥当性が証明された。この計算により, いわゆる島状の2相分離の臨界温度は, 2元化合物の生成エネルギーの差と密接な関係を持つことなどが確かめられた。

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 binary alloys, ASM, Metals Park, Ohio, (1973)
- 2) M.W.Chase, Jr., A.Davies, J.R.Downey, Jr., D.J.Frurip, M.A.McDonald and A.N.Syverud: JANAF Thermochemical Tables, Third Edition, National Bureau of Standards, Washington D.C., (1985)
- 3) I.Barin, O.Knacke and O.Kubaschewski: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag, Berlin, (1977)
- 4) M.Grujicic, L.Kaufman and W.S.Owen: Calphad, **10** (1986), p.37
- 5) O.Kubaschewski and C.B.Alcock: Metallurgical Thermochemistry, 5th edition, Pergamon Press, New York, (1979)
- 6) R.Kieffer, H.Nowotny, A.Neckel, P.Ettmayer and L.Usner: Monatshefte für Chemie, **14** (1968), p.269
- 7) K.Osamura, K.Nakajima and Y.Murakami: J.Jpn. Inst. Met., **36** (1972), p.744
- 8) G.B.Stringfellow: J.Cryst. Growth, **27** (1974), p.21
- 9) M.Hillert and L.-I.Staffansson: Acta Chem. Scand., **24** (1970), p.173
- 10) E.Rudy: J.Less-Common Met., **33** (1973), p.43

(平成6年6月30日)