

Title	平衡状態図の熱力学の基礎
Author(s)	田中, 敏宏; 長坂, 徹也
Citation	ふぇらむ. 2006, 11(1), p. 15-22
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26436
rights	◎日本鉄鋼協会
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

教授



#### $\langle \rangle$ 緒言

1980年後半からのパソコンの普及に伴い、平衡状態図の 計算を主な目的とする熱力学データベースと応用ソフトウエ アが身近なツールとして発展してきた1)。当初、様々な熱力 学データベースが存在したが、データベース特有の「大きな ものほど有利な原理」が働き、現在では、一般の利用者も取 り扱える2,3の熱力学データベースが世界的規模で普及し ている<sup>2,3,4)</sup>。これらの熱力学データベースとその応用ソフ トウエアを利用すれば、2元系、3元系の平衡状態図を計算 して図示できるだけでなく、多成分系における多相平衡を比 較的容易に計算できる。特に最近のソフトウエア技術の発展 に伴い、画面上でボタン操作のみによって簡単に平衡状態図 の計算ができるようになってきた。そのため、便利さとは裏 腹に、相平衡の熱力学的原理を知らなくても計算ができると いう問題が生じる。本シリーズでは、これまで3回の入門講 座<sup>5,6,7)</sup>を通じて、主として状態図の読み方を解説してきた。 4回目の本稿では、上記の昨今の状態図の取り扱いに熱力学 データベースが利用されていることを考慮し、平衡状態図の 熱力学的考え方の基礎をまとめることとした。熱力学につい ては数多くの書籍が出版されており、また相平衡の原理につ いても材料熱力学関係の書籍、解説記事には多くの説明がな されているので、本稿では、「平衡状態図の熱力学的計算」 に特に着目し、その理解のための最小限の基礎事項について 説明する。



まず最初に、A-B2成分系の液相と固相の2相平衡を考え る。平衡状態図は物質の安定状態を示したものであり、一方、 物質の安定状態は自由エネルギーが最も低い状態として現れ

る。したがって、平衡状態図中のすべての「相」の自由エネ ルギーを各温度、各組成に対して求めて、その「値」を比較 すれば、その温度、組成で安定な相がわかる。

Fig.1 (A) のような平衡状態図はFig.1 (B) に示す液相と 固相の自由エネルギー曲線から決定される。すなわち、 Fig.1(B)に示すように、B成分の低濃度域では、液相に対 する自由エネルギーG<sup>Liquid</sup>が固相の自由エネルギーG<sup>Solid</sup>に 比べて低いため、この領域では液相が固相に比べて安定とな る。一方、B成分の高濃度域では、逆に固相の自由エネルギ ーが液相の自由エネルギーに比べて低いため、固相が安定相 として存在する。これらの中間領域では、液相と固相の自由 エネルギー曲線に"共通接線"を引き、その接点がそれぞれ 液相線濃度と固相線濃度に対応する。これはA-B2成分系に おける液相と固相の2相平衡条件が次のように与えられてい ることと関係する。



Fig.1 Relationship between Phase Diagram and Gibbs Energy

$\mu_A^{Liquid} = \mu_A^{Solid}$	(1)
$\mu_{B}^{Liquid} = \mu_{B}^{Solid}$	

(1)、(2) 式において、 $\mu_i^{Liquid}$ 、 $\mu_i^{Solid}$ はそれぞれi成分 (i = A or B)の液相、固相に対する化学ポテンシャルである。

化学ポテンシャルの値は、それぞれの相において温度と濃度によって変化するが、各相 (Phase)の自由エネルギー  $G^{Phase}$  (Phase = Liquid or Solid)から次の(3)、(4)式を用いて求めることができる。

ここで、 $\mu_A^{Phase}$ 、 $\mu_B^{Phase}$ : A, B成分の各相 (Phase = Liquid (液相) またはSolid (固相)) における化学ポテンシャル

 $N_B^{Phase}$ : B成分の各相 (Phase = Liquid (液相) またはSolid (固相)) におけるモル分率

G<sup>Phase</sup>:各相 (Phase = Liquid (液相) またはSolid (固相)) の自由エネルギー

(3)、(4)式の関係は、Fig.2に示すように今着目している 濃度*N<sub>B</sub>*\*において自由エネルギー*G<sup>Phase</sup>*の曲線に接線を引き、 その接線の純粋なA,B成分の濃度における切片がそれぞれ A,B成分の化学ポテンシャルに相当することを示している。 したがって、2相平衡が成り立つ際、2つの相の自由エネル ギー曲線に引いた共通接線は、先の(1)、(2)式の相平衡条 件と対応することになる。

一般に、A-B-C-…多成分系における $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ …の多相 平衡条件は次式で与えられる。



Fig.2 Relationship between Chemical Potentials and Gibbs Energy

すなわち、各成分の各相における化学ポテンシャルが等し いという条件のもとで相平衡が決まる。Fig.1に示した平衡 状態図について、さらに温度を変化させた場合の様子を詳し く調べるとFig.3のようになる。これらは、 $T_1$ から $T_6$ までそ れぞれの温度における液相と固相の自由エネルギー曲線を描 いたものである。例えば温度T1では全組成域において、液 相の自由エネルギーが固相の自由エネルギーよりも低いため 液相が安定となる。逆に温度 T<sub>6</sub>では、固相が全濃度域で安 定であることが理解できる。温度T,では、全濃度域におい て液相の自由エネルギーが固相の自由エネルギーに比べて低 いため、液相が安定相として存在しているが、純粋なB成分 に対しては、液相と固相の自由エネルギー曲線が等しいこと がわかる。つまり、この温度では、純粋なB成分は液相と固 相の自由エネルギーが等しいため両相が共存できる。言い換 えると、この温度T<sub>2</sub>が純粋なB成分の融点である。同様に 温度T<sub>5</sub>は純粋なA成分の融点であることがわかる。T<sub>2</sub>とT<sub>5</sub> の間の温度では、液相と固相が共存し、自由エネルギーの共 通接線の接点が液相線、固相線に対応していることは先の Fig.1に示したとおりである。

# ③ 溶体の自由エネルギー<sup>6,9,10,11)</sup>

さて、Fig.1とFig.3に示した自由エネルギー曲線は、どのようにして求められるのであろうか? 一般に液相の自由 エネルギー *G<sup>Liquid</sup>* は次の3つ [A]、[B]、[C] の項からなる。

 $G^{Liquid} = N_A^{Liquid} \cdot \Delta G_A^{o, L-\alpha} + N_B^{Liquid} \cdot \Delta G_B^{o, L-\alpha}$ [A] +  $G^{Excess, L}$ [B] +  $RT \left( N_A^{Liquid} \ln N_A^{Liquid} + N_B^{Liquid} \ln N_B^{Liquid} \right)$ [C] .....(6)



Fig.3 Gibbs Energy Curves of Solid and Liquid Phases at Various Temperature

[A]:純粋成分に対する自由エネルギーを表す項

[B]: 異種成分間の相互作用を表す項

[C]:混合のエントロピー項

(6) 式において、 $N_A^{Liquid}$ ,  $N_B^{Liquid}$ :液相におけるA、B成分のモル分率、R:ガス定数、T:温度; $\Delta G_A^{o,L-a}$ ,  $\Delta G_B^{o,L-a}$ : 純粋成分の液相における自由エネルギー; $G^{Excess,L}$ :液相における過剰自由エネルギーである。

(6) 式は、純粋な液体のA成分と純粋な液体のB成分を混 合した際に液体状態の溶体がもつ自由エネルギーを表してい る。ただし、 $\Delta G_A^{o,L-\alpha}$ ,  $\Delta G_B^{o,L-\alpha}$ について説明を加えると、 自由エネルギー G<sup>Liquid</sup>の値を実際に計算する際には、どこか に「0」を設定しないと、自由エネルギーの「値」は求められ ない。通常は、298K、1気圧のもとで安定な純粋物質に対 する自由エネルギーを基準にしている。しかしながら、特に 液相などの高温を対象として相平衡を計算する際には、関係 する相だけを取り扱えば相平衡の計算は可能となる。言い換 えると、自由エネルギーの基準は任意に選択できる。例えば、 液相一固相平衡を扱う際に、自由エネルギーの基準を「純粋 な固体 | にとると、溶体を生成する前の純粋な液体の自由エ ネルギーが純粋な固体状態から見た場合にどれだけ異なった 自由エネルギーを有するかを $\Delta G_{A}^{\varrho,L-a}$ ,  $\Delta G_{B}^{\varrho,L-a}$ の項を用い て数値として表せば、Fig.1やFig.3の自由エネルギー曲線 を描くことができる。純粋な固体を基準にした場合、純粋な 固体の自由エネルギーはゼロになる。したがって、液相と固 相の自由エネルギーは次のように表現できる。

 $G^{Liquid} = N_{A}^{Liquid} \cdot \Delta G_{A}^{o, L-S} + N_{B}^{Liquid} \cdot \Delta G_{B}^{o, L-S} + G^{Excess, L} + RT (N_{A}^{Liquid} \ln N_{A}^{Liquid} + N_{B}^{Liquid} \ln N_{B}^{Liquid})$ (7)

 $G^{\text{Solid}} = G^{\text{Excess, S}} + RT(N_A^{\text{Solid}} \ln N_A^{\text{Solid}} + N_B^{\text{Solid}} \ln N_B^{\text{Solid}})$ (8)

ここで、 $G^{Liquid}$ ,  $G^{Solid}$ :液相、固相の自由エネルギー  $\Delta G_A^{o, L-S}$ ,  $\Delta G_B^{o, L-S}$ :純粋成分の固相を自由エネルギーの 基準に取った際の液相の自由エネルギーであり、純粋な固体 と液体の自由エネルギーの差として、次式で表される。

 $\Delta G_A^{o, L-S} = \Delta G_{T,A}^{o, Liquid} - \Delta G_{T,A}^{o, Solid} \dots \dots \dots \dots \dots (9)$ 

これは純粋成分が固相から液相に変態する際の融解の自由エ ネルギー変化に相当する。

 $\binom{(9)}{(10)}$ 式において、 $\Delta G_{T,i}^{o, Phase}$ は、例えば、後述の (36)  $\sim$  (39) 式を用いて計算できる。

また、(6) 式において、液相における過剰自由エネルギー *G<sup>Excess, L</sup>*は、純粋な液体A, Bを互いに混合、溶解させた場 合の異種原子間の相互作用によって生じる自由エネルギーを 表し、一方、固相における過剰自由エネルギー*G<sup>Excess, S</sup>*は、 純粋な固体A, Bを混合、溶解させた場合の異種原子間の相 互作用を表している。

先に示したFig.3の自由エネルギー曲線は、純粋成分の固 相を自由エネルギーの基準に選択しているため、固相の自由 エネルギーは純粋成分組成で「0」になっている。

以上のように、溶体を構成する各成分の純粋状態の自由エ ネルギーと過剰自由エネルギー(異種成分間の相互作用エネ ルギー)に関する情報があれば、平衡状態図を熱力学的計算 によって求めることができる。

次に、酸化物系では共晶型の平衡状態図が多いが、液相と 2つの固相 (例えば、α相とβ相) が存在する場合の平衡状 態図と自由エネルギー曲線の関係はFig.4のようになる。こ こでは、自由エネルギーの基準を純粋な物質の液相にとって いる。この場合、各相の自由エネルギーは次のように表現で きる。

 液相をエネルギーの基準とした液相に対する自由エネル ギー曲線

$$G^{\text{Liquid}} = G^{\text{Excess, L}} + RT \left( N_A^{\text{Liquid}} \ln N_A^{\text{Liquid}} + N_B^{\text{Liquid}} \ln N_B^{\text{Liquid}} \right)$$
(11)



Fig.4 Relationship between Phase Diagram in Eutectic Type and Gibbs Energy Curves

17

 液相をエネルギーの基準とした α相に対する自由エネル ギー曲線

 液相をエネルギーの基準とした β相に対する自由エネル ギー曲線

$$G^{\beta} = N_{A}^{\beta} \cdot \Delta G_{A}^{o, \beta-L} + N_{B}^{\beta} \cdot \Delta G_{B}^{o, \beta-L} + G^{Excess, \beta} + RT(N_{A}^{\beta} \ln N_{A}^{\beta} + N_{B}^{\beta} \ln N_{B}^{\beta}) \quad \dots \dots \dots \dots \dots (13)$$

Fig.4に示した例では、過剰自由エネルギーは次式に示す正 則溶体近似を用いている。

ここで、WPhase:A-B異種原子間の相互作用エネルギー

この近似を用いると、例えば液相とα相の平衡を考える際、 純粋な成分の液相を自由エネルギーの基準に選んだ場合に は、関係する各相中の各成分の化学ポテンシャルは(3)、(4) 式を利用して次のように求められる。

$$\mu_{A}^{Liquid} = W^{Liquid} \cdot (N_{B}^{Liquid})^{2} + RT \ln (1 - N_{B}^{Liquid})$$

$$\mu_{B}^{Liquid} = W^{Liquid} (1 - N_{B}^{Liquid})^{2} + RT \ln N_{B}^{Liquid}$$

$$\mu_{A}^{a} = \Delta G_{A}^{o, a-L} + W^{a} (N_{B}^{a})^{2} + RT \ln (1 - N_{B}^{a})$$

$$\mu_{B}^{a} = \Delta G_{B}^{o, a-L} + W^{a} (1 - N_{B}^{a})^{2} + RT \ln N_{B}^{a}$$

$$(15)$$

このとき、(1)、(2)式の相平衡条件を用いると次式が得られる。

$$W^{Liquid} (N_B^{Liquid})^2 + RT \ln (1 - N_B^{Liquid}) = \Delta G_A^{\alpha, \alpha - L} + W^{\alpha} (N_B^{\alpha})^2 + RT \ln (1 - N_B^{\alpha}) \quad \dots \dots (16)$$

上の式は、温度一定の場合に未知数を $N_B^{Liquid} \ge N_B^{\alpha}$ の2つ とする2元連立方程式であり、数値計算によって温度*T*にお ける $N_B^{Liquid}$ (液相線濃度)  $\ge N_B^{\alpha}$ (固相( $\alpha$ 相)線濃度)を決 定できることを意味している。

#### (4) 液相と化合物の相平衡<sup>8,9,10,11)</sup>

さて、固相が前述のように固溶体ではなく、Fig.5に示す ように化学量論組成を有する化合物であったり、あるいは、 Fig.6のような純粋物質である場合には、どのように考えれ ばよいであろうか? 液相と化合物*A*,*B*,が平衡共存する場 合には、平衡状態図と自由エネルギーの関係はFig.5のよう



Fig.5 Phase Equilibria between Liquid Phase and Compound Phase



Fig.6 Phase Equilibria between Liquid Phase and Pure Components

になり、次式が成り立つ。

ここで、 $G_{A_xB_y}$ :化合物 $A_xB_y$ の1モルあたりの自由エネルギーであり、 $x \cdot A + y \cdot B = A_xB_y$ の反応について、A成分、B成分の適当な基準に対して評価した反応の自由エネルギー変化として表すことができる。

 $\mu_A^{A_x B_y}$ 、 $\mu_B^{A_x B_y}$ :それぞれ化合物 $A_x B_y$ 中のA, B成分の化学 ポテンシャル

液相中のA,B成分の化学ポテンシャル $\mu_A^{Liquid}$ 、 $\mu_B^{Liquid}$ は 温度一定の条件下で液相のB成分濃度 $N_B^{Liquid}$ のみの関数となる。例えば、正則溶体近似の場合、

$$\mu_A^{Liquid} = \Delta G_A^{o, L-S} + W^{Liquid} \cdot (N_B^{Liquid})^2 + RT \ln (1 - N_B^{Liquid}) \qquad (21)$$

18

$$\mu_B^{Liquid} = \Delta G_B^{o, L-S} + W^{Liquid} \cdot (1 - N_B^{Liquid})^2 + RT \ln N_D^{Liquid} \dots (22)$$

ここで、 $\Delta G_A^{o,L-S}$ 、 $\Delta G_B^{o,L-S}$ 、 $W^{Liquid}$ は温度の関数である。 したがって、上記 (18) ~ (20) 式は3つ未知数 $N_B^{Liquid}$ 、 $\mu_A^{A_x B_y}$ 、  $\mu_B^{A_x B_y}$ を有する3元連立方程式となり、数値解析によって  $N_A^{A_x B_y}: N_B^{A_x B_y} = x : y$ の組成を有する化合物 $A_x B_y$ と平衡す る液相の組成 $N_B^{Liquid}$ を決定できる。

次に、純粋成分と液相が平衡する共晶型の状態図も酸化物 系ではよく現れるが、この場合には、自由エネルギーと平衡 状態図の関係はFig.6のように表すことができる。この場合、 純粋A成分と液相の平衡は、

$$\mu_A^{Pure, Solid} = \mu_A^{Liquid} \qquad (23)$$

例えば、正則溶体近似を用い、また自由エネルギーの基準を 純粋な固相に取ると、固相、液相の自由エネルギーは次式の ようになる。

$$\mu_A^{Liquid} = \Delta G_A^{o, L-S} + W^{Liquid} \cdot (N_B^{Liquid})^2 + RT \ln (1 - N_A^{Liquid})^2 \dots (25)$$

$$\therefore 0 = \Delta G_A^{o, L-S} + W^{Liquid} \cdot (N_B^{Liquid})^2 + RT \ln (1 - N_A^{Liquid})^2 \dots (26)$$

ここで、 $\Delta G_A^{o,L-s}$ 、 $W^{Liquid}$ は温度の関数なので、一定温度 の条件下では (26) 式を満たす $N_B^{Liquid}$ (液相線濃度)を数値解 析で解けば決定できる。純粋B成分と平衡共存する液相に対 しても同様の関係から液相線濃度を決定できる。

### シ 平衡状態図の計算例<sup>12)</sup>

FeO-MnO系を例にとって、簡単な平衡状態図の計算例 を説明する。FeO-MnO系溶体は、Fig.7に示すレンズ状の 全率固溶体を有する状態図をもつため、液体および固体状態 の双方において近似的に理想溶体(過剰自由エネルギー項を 無視できる)として扱うことができると仮定する。ここで自 由エネルギーの基準を純粋な固体FeOと固体MnOにとる と、純粋な液相MnOと液相FeOの自由エネルギーは、それ ぞれの純物質iの融解の自由エネルギー変化 $\Delta G_i^{o,L-s}$ となる が、近似的に融解熱と融点を利用して次のように記述でき る。

これより、液相においてFeO、MnOの化学ポテンシャルは

FeO : 
$$\mu_{FeO}^{Liquid} = \Delta G_{FeO}^{o,L-S} + RT \ln a_{FeO}^{Liquid}$$
  
=  $\Delta H_{m,FeO} - T \cdot \frac{\Delta H_{m,FeO}}{T_{m,FeO}}$   
+  $RT \ln (1 - N_{MnO}^{Liquid})$  .....(29)

MnO : 
$$\mu_{MnO}^{Liquid} = \Delta G_{MnO}^{o, L-S} + RT \ln a_{MnO}^{Liquid}$$

$$= \Delta H_{m, MnO} - T \cdot \frac{\Delta H_{m, MnO}}{T_{m, MnO}}$$

 $+ RT \ln N_{MnO}^{Liquid}$  .....(30)

一方、固相に対しては、基準を純粋な固体にとっているので、 純粋成分に対する自由エネルギー項はゼロとなり、

$$\operatorname{FeO}: \mu_{FeO}^{Solid} = RT \ln a_{FeO}^{Solid} = RT \ln (1 - N_{MnO}^{Solid}) \cdots (31)$$

MnO : 
$$\mu_{MnO}^{Solid} = RT \ln a_{MnO}^{Solid} = RT \ln N_{MnO}^{Solid}$$
 .....(32)

相平衡条件は、

$$\mu_{MnO}^{Liquid} = \mu_{MnO}^{Solid}, \quad \mu_{FeO}^{Solid} = \mu_{FeO}^{Solid}.....(33)$$

これより、次の (34)、 (35) 式が得られ、両辺の指数関数 (exponential function) をとると、簡単な2元連立方程式と なり、温度一定の条件の下で未知数 N<sup>Liquid</sup>、N<sup>Solid</sup>が決定で きる。

$$\Delta H_{m, MnO} - T \cdot \frac{\Delta H_{m, MnO}}{T_{m, MnO}} + RT \ln N_{MnO}^{Liquid}$$

$$\Delta H_{m,FeO} - T \cdot \frac{\Delta H_{m,FeO}}{T_{m,FeO}} + RT \ln \left(1 - N_{MnO}^{Liquid}\right)$$
$$= RT \ln \left(1 - N_{MnO}^{Solid}\right) \qquad (35)$$

Fig.7は上記の手順を用いて計算したFeO-MnO系平衡状態 図の計算結果である。

# 6) 自由エネルギーの基準<sup>8,9,10,11)</sup>

さて、ここで相平衡を評価する際の自由エネルギーの基準 について述べる。先に示した各相の自由エネルギーの式の形 は決まっているが、自由エネルギーの基準の選び方は利用者 にとって任意に選択できる。この点を理解するために、先の Fig.4において、1300Kに対して、自由エネルギーの基準を 液相、 $\alpha$ 相、 $\beta$ 相に変えた場合(それぞれ、純粋成分の自由 エネルギーの値が「0」になっていることに注意)の自由エネ ルギー曲線とそれによる相平衡関係の計算結果をFig.8に示 す。同図に示すように、自由エネルギーの基準を液相、 $\alpha$ 相、  $\beta$ 相のいずれに選んでも、得られる相平衡関係は同じ結果と なることがわかる。



Fig.7 Phase Diagram of FeO-MnO system



Fig.8 Gibbs Energy Curves of Solid and Liquid Phases for Various Standards



前節までに扱った各相の自由エネルギー関数における純粋 成分の自由エネルギー $\Delta G_{T,i}^{o}$ と過剰自由エネルギー $G^{Excess, Phase}$ について熱力学データベースを利用する立場からさらに説明 を加える。

純粋成分の自由エネルギー $\Delta G_{T,i}^{\alpha}$ の $\Delta$ はどこかに基準をとっていることを意味し、通常、298K,1気圧で安定な物質を基準にしている。例えば、純粋成分*i*を常温(298K)から  $\alpha$ →  $\beta$ 相変態を温度*T*\*で経た際の $\beta$ 相の温度*T*における自由 エネルギー $\Delta G_{T,i}^{\alpha\beta}$ は熱力学量の中でも最も基本的な熱力学 量である標準エンタルピー変化 $\Delta H_{298}^{\alpha}$ 、標準エントロピー変 化*S*<sub>298</sub>ならびに各相(Phase)における比熱*C*<sub>p</sub>(*Phase*)を利 用して次のように表される。

$$\Delta G_{T_i}^{o,\beta} = \Delta H_{T_i}^o - T \cdot \Delta S_{T_i}^o \qquad (36)$$

$$\Delta H^o_{T,i} = \Delta H^o_{298} + \int^T_{298} C_p(\alpha) dT + \Delta H^a_{T^{\bullet}} + \int^T_{T^{\bullet}} C_p(\beta) dT$$
(37)

$$\Delta S_{T,i}^{o} = S_{298}^{o} + \int_{298}^{T} \frac{C_{p}(\alpha)}{T} dT + \frac{\Delta H_{T}^{\alpha \cdot \beta}}{T^{*}} + \int_{T}^{T} \frac{C_{p}(\beta)}{T} dT \qquad (38)$$

 $\Delta H_{298}^{o}, \Delta S_{298}^{o}$ ならびに $C_{p}$  (*Phase*) は各種データ集に一覧表 が掲載されているので、それらの情報から $\Delta G_{T,i}^{o,j}$ を計算でき る。その結果は、温度の関数として次式のように近似でき る<sup>10)</sup>。

$$\Delta G_{T,i}^{\alpha,\beta} = A + B \cdot T + C \cdot T \cdot \ln T + D \cdot T^{2} + E \cdot T^{3}$$
  
+ F/T (A, B, …は定数) …………(39)

世界的な規模で利用されている熱力学データベースには、 すでに $\Delta H_{298}^{o}$ 、 $\Delta S_{298}^{o}$ 、 $C_{p}$  (*Phase*) などの基本量から求めた 種々の相 $\beta$ に対する (39) 式の $\Delta G_{T,i}^{o,\beta}$ の温度依存性の情報が 収録されている。上記の温度式の形式は一般的に認知されて おり、実際のデータベースに収録されているデータは (39) 式の係数のみである。これらの係数をコンピュータが順に読 み込み、上の (39) 式に当てはめて、 $\Delta G_{T,i}^{o,\beta}$ を計算する。

## **8** 過剰自由エネルギー<sup>8,9,10,11)</sup>

次に、過剰自由エネルギー*G<sup>Excess</sup>* について説明する。A-B2成分系の過剰自由エネルギーと溶媒一溶質間の相互作用 を表すA, B成分の活用係数 <sub>YA</sub>、 <sub>YB</sub>の間には、

の関係がある。また、(40)式より、

 $G^{Excess} + RT(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B)$ =  $RT(N_A \ln \gamma_A + N_B \ln \gamma_B) + RT(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B)$ =  $RT(N_A \ln a_A + N_B \ln a_B)$  .....(41)

ここで、 $a_A = \gamma_A \cdot N_A$ 、 $a_B = \gamma_B \cdot N_B$  ( $a_A$ 、 $a_B$ :活量)

今、過剰自由エネルギーの意味を理解するために、前述の (14) 式の正則溶体近似を利用して固相一液相平衡を(14) 式 の $W^{Phase}$ の符号と値を変化させて計算した場合の状態図の変 化をFig.9に示す<sup>11,14)</sup>。この図では、融点と融解熱をすべて 固定しており、言い換えると、 $\Delta G^{o}_{T,i}$ は共通である。Fig.9 に示すように、 $W^{Phase}$ の値、または過剰自由エネルギーがプ ラスで絶対値が大きければ、液相、固相ともに異種成分が分 離する傾向のあることがわかる。一方、マイナスで絶対値が 大きい場合には、濃度全域に渡って異種成分が互いに溶解す る傾向のあることがわかる。すなわち、A-B 異種原子間相 互作用と過剰自由エネルギー $G^{Excess}$ 、活量係数 $\gamma_A$ 、 $\gamma_B$ さら には、前述の(14) 式の正則溶体近似における相互作用エネ ルギー $W^{Phase}$ の間には、次のような関係がある。

・化合物生成傾向のある系:  $G^{\text{Excess}} < 0 \Leftrightarrow \gamma_A < 1$ 、 $\gamma_B < 1 \Leftrightarrow W^{\text{Phase}} < 0$  ………(42)

・相分離傾向のある系:

$$G^{Excess} > 0 \Leftrightarrow \gamma_A > 1, \quad \gamma_B > 1 \Leftrightarrow W^{Phase} > 0 \quad \dots \dots \dots \dots (43)$$



Fig.9 Change in Phase Diagrams with Interaction Energy in Solid and Liquid Phases

過剰自由エネルギーについては、合金、溶融塩、酸化物な ど、対象とする物質に対して、様々なモデルが提案されてお り、確定したものはない点に注意すべきである。ただし、世 界的な規模で利用されている熱力学データベースでは、過剰 自由エネルギーに関しては、下記に示すようないくつかの代 表的なモデルが標準的に組み込まれており、その特徴を理解 しておくことが重要である。それぞれのモデルの詳細につい ては、下記の文献に記載されているので参照されたい。

- (1) Redlich Kister- Muggianu 多項式<sup>8, 13)</sup>
- (2) イオン性溶体や化合物相に対する Sublattice モデル<sup>15, 16, 17)</sup>
- (3) 溶融酸化物系に対する Gaye のモデル<sup>18)</sup>
- (4) Pelton らによる溶融スラグ系に対する準化学モデル<sup>19)</sup>など

### **9** 多成分系における相平衡<sup>8.9,10,11)</sup>

本稿では主として2成分系の相平衡条件を述べたが、3成 分系では、Fig.10に示すように共通接平面によって相平衡 条件が成り立っている。さらに、多成分系の多相平衡条件は 前述の(5)式の通りであり、正則溶体近似を用いた2成分系 に対する相平衡条件から得られる(16)、(17)式と同様に、 多成分系においても、未知数と条件式の数は一致するため、 数値計算によって多元連立方程式を解けばよい。

この解き方には様々な方法があるが、熱力学応用計算ソフ トウエアでは、系全体の自由エネルギーの最小値を求める



Fig.10 Relationship between Phase Diagram and Gibbs Energy Curves in Ternary System

種々の手法が考案されて用いられている。文献<sup>20,21)</sup>には、 自由エネルギーの最小値を求める方法が丁寧に解説されてい る。

## むわりに

第1回の解説の最後にも述べたが、状態図の使い方を習得 するには、原理だけを知っているだけでなく、とにかく使っ てみることが大切である。平衡状態図の熱力学的計算につい ても同様であり、正則溶体近似ならば非常に簡単に計算がで き、また、本稿で述べた基準の取り方も、一度、自ら計算し てみると、理解が一気に進む。本稿では、状態図と熱力学の 関わりのうち、特に最近の計算機やインターネットの急速な 発展とともに利用度が拡大されてきた熱力学データベースを 利用した平衡状態図の熱力学的計算の取り扱いに関わる初歩 的事項を扱った。また、熱力学データベースを利用する際に、 パッケージソフトの外側からではなかなかわかりにくい注意 点をいくつか取り上げた。下記に示した文献を参考に、本稿 を批判的にお読みいただきながら、平衡状態図の熱力学に関 する理解を一層深めていただければ幸いである。

#### 参考文献

- 1) 松宮徹, 清瀬明人:鉄と鋼, 88 (2002), 51.
- 2)田中敏宏,飯田孝道:日本金属学会会報,32(1993), 535.
- 3)日本金属学会セミナーテキスト,材料開発・設計にお ける状態図の基礎と応用,(1994)
- 4) 新熱測定の進歩,日本熱測定学会編,(1990)
- 5) 田中敏宏,長坂徹也:ふぇらむ,10(2005),674.
- 6) 長坂徹也, 田中敏宏:ふえらむ, 10 (2005), 810.
- 7) 長坂徹也, 田中敏宏:ふえらむ, 10 (2005), 855.

- M. Hillert : Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations, Cambridge University Press, (1998)
- P. Gordon:平衡状態図の基礎,平野賢一,根本実訳, 丸善,(1979)
- C.H.P. Lupis : Chemical Thermodynamics of Materials, North-Holland, New York, (1983)
- 11) D.R. Gaskell : Introduction to the Thermodynamics of Materials, Taylor & Francis, (1995)
- 12) 早稲田嘉夫:熱力学一問題とその解き方一,アグネ技 術センター,(1985),138.
- K. Hack : The SGTE Casebook / Thermodynamics at Work, Materials Modelling Series, The Institute of Materials, (1996)
- 14) A.D. Pelton and W.T. Thompson : Prog. Solid State Chem. 10 (1975), 119.
- M. Hillert and L.I. Staffansson : Acta Chem. Scand., 24 (1970), 3618.
- 16) A.D. Pelton : CALPHAD 12 (1988), 127.
- 17) J. Sangster and A.D. Pelton : J. Phys. Chem. Ref. Data 16 (1987), 509.
- H. Gaye and J. Welfringer : Proc. 2nd Int. Symp. Metall. Slags & Fluxes, (1984), 357.
- A.D. Pelton and M. Blander : Metall. Trans. B, 17B (1986), 805.
- 20)阿竹徹編著,加藤直,川路均,齋藤一弥,横川晴美共著:熱力学,丸善,(2001)
- G. Eriksson and K. Hack : Metall. Trans. B., 21B (1990), 1013.

(2005年10月18日受付)