



入門講座

材料技術者・研究者のための状態図-4

平衡状態図の熱力学の基礎

Fundamentals of Thermodynamics on Phase Diagrams

田中敏宏

大阪大学 大学院工学研究科 教授

Toshihiro Tanaka

長坂徹也

東北大学 大学院環境科学研究科
教授

Tetsuya Nagasaka

1 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ェ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^{2, 3, 4)}。これらの熱力学データベースとその応用ソフトウェアを利用すれば、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ェ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^{5, 6, 7)}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。

2 平衡状態図と自由エネルギー曲線^{8, 9, 10, 11)}

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^{Liquid} が固相の自由エネルギー G^{Solid} 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。

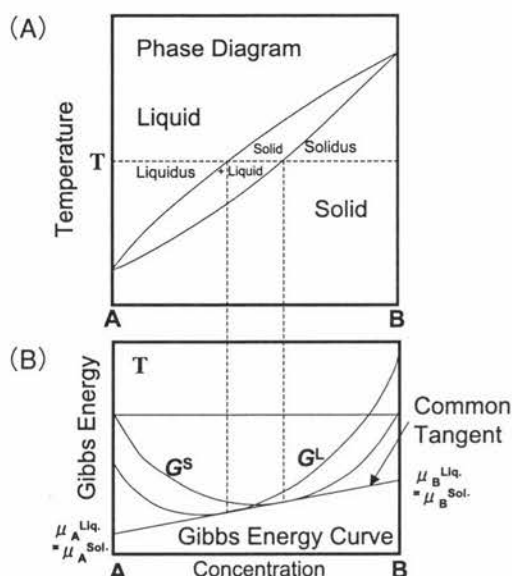


Fig.1 Relationship between Phase Diagram and Gibbs Energy

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

$$\mu_B^{Liquid} = \mu_B^{Solid} \dots\dots\dots (2)$$

(1)、(2) 式において、 μ_i^{Liquid} 、 μ_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。

$$\mu_A^{Phase} = G^{Phase} - N_B^{Phase} \frac{\partial G^{Phase}}{\partial N_B^{Phase}} \dots\dots\dots (3)$$

$$\mu_B^{Phase} = G^{Phase} + (1 - N_B^{Phase}) \frac{\partial G^{Phase}}{\partial N_B^{Phase}} \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 μ_A^{Phase} 、 μ_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^{Phase} : 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_B^* において自由エネルギー G^{Phase} 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 α 、 β 、 γ ...の多相平衡条件は次式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} \mu_A^\alpha &= \mu_A^\beta = \mu_A^\gamma = \dots \\ \mu_B^\alpha &= \mu_B^\beta = \mu_B^\gamma = \dots \\ \mu_C^\alpha &= \mu_C^\beta = \mu_C^\gamma = \dots \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (5)$$

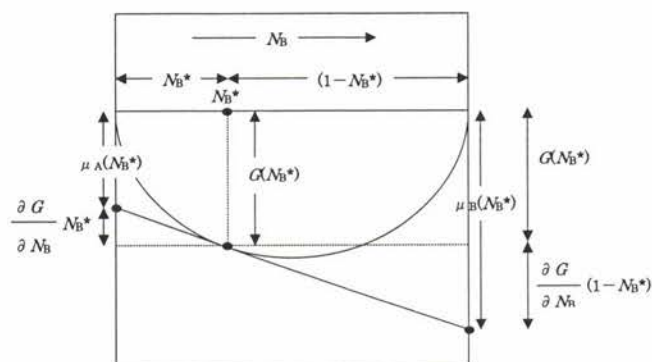


Fig.2 Relationship between Chemical Potentials and Gibbs Energy

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 T_1 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_6 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_2 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_2 が純粋な B 成分の融点である。同様に温度 T_5 は純粋な A 成分の融点であることがわかる。 T_2 と T_5 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^{8, 9, 10, 11)}

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^{Liquid} は次の 3 つ [A]、[B]、[C] の項からなる。

$$\begin{aligned} G^{Liquid} &= N_A^{Liquid} \cdot \Delta G_A^{o, L-a} + N_B^{Liquid} \cdot \Delta G_B^{o, L-a} \quad [A] \\ &+ G^{Excess, L} \quad [B] \\ &+ RT (N_A^{Liquid} \ln N_A^{Liquid} + N_B^{Liquid} \ln N_B^{Liquid}) \quad [C] \end{aligned} \dots\dots\dots (6)$$

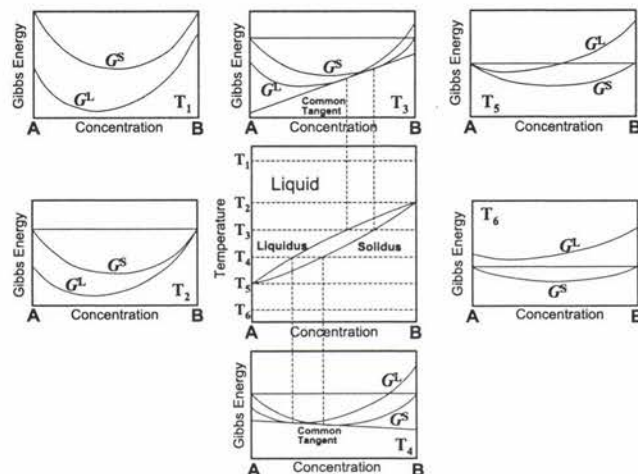


Fig.3 Gibbs Energy Curves of Solid and Liquid Phases at Various Temperature

- [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； $\Delta G_A^{o, L-S}$, $\Delta G_B^{o, L-S}$: 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、 $\Delta G_A^{o, L-S}$, $\Delta G_B^{o, L-S}$ について説明を加えると、自由エネルギー G^{Liquid} 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-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」ととると、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 $\Delta G_A^{o, L-S}$, $\Delta G_B^{o, L-S}$ 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。

$$G^{Liquid} = N_A^{Liquid} \cdot \Delta G_A^{o, L-S} + N_B^{Liquid} \cdot \Delta G_B^{o, L-S} + G^{Excess, L} + RT(N_A^{Liquid} \ln N_A^{Liquid} + N_B^{Liquid} \ln N_B^{Liquid}) \quad (7)$$

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

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。

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

$$\Delta G_B^{o, L-S} = \Delta G_{T,B}^{o, Liquid} - \Delta G_{T,B}^{o, Solid} \quad (10)$$

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。

(9)、(10) 式において、 $\Delta G_{T,i}^{o, Phase}$ は、例えば、後述の (36) ~ (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 $G^{Excess, L}$ 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 $G^{Excess, S}$ 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。

- 1) 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

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

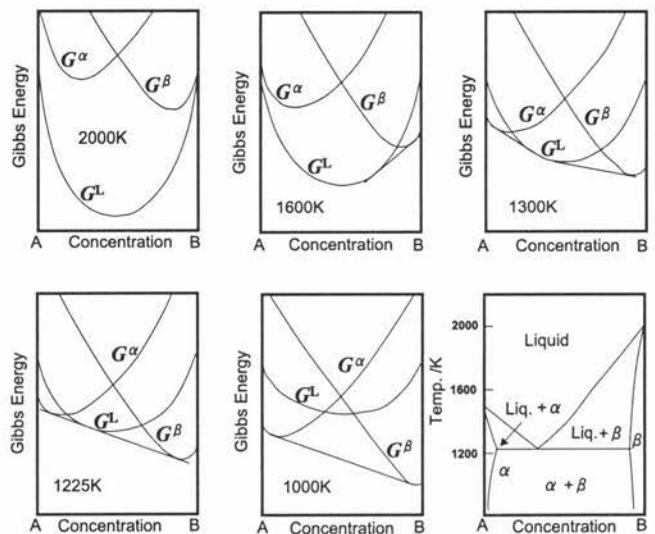


Fig.4 Relationship between Phase Diagram in Eutectic Type and Gibbs Energy Curves

- 2) 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

$$G^{\alpha} = N_A^{\alpha} \cdot \Delta G_A^{\alpha, \alpha-L} + N_B^{\alpha} \cdot \Delta G_B^{\alpha, \alpha-L} + G^{Excess, \alpha} + RT(N_A^{\alpha} \ln N_A^{\alpha} + N_B^{\alpha} \ln N_B^{\alpha}) \quad \dots\dots\dots (12)$$

- 3) 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

$$G^{\beta} = N_A^{\beta} \cdot \Delta G_A^{\beta, \beta-L} + N_B^{\beta} \cdot \Delta G_B^{\beta, \beta-L} + G^{Excess, \beta} + RT(N_A^{\beta} \ln N_A^{\beta} + N_B^{\beta} \ln N_B^{\beta}) \quad \dots\dots\dots (13)$$

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。

$$G^{Excess, Phase} = W^{Phase} \cdot N_A^{Phase} \cdot N_B^{Phase} \quad \dots\dots\dots (14)$$

ここで、 W^{Phase} : 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。

$$\begin{aligned} \mu_A^{Liquid} &= W^{Liquid} \cdot (N_B^{Liquid})^2 + RT \ln (1 - N_B^{Liquid}) \\ \mu_B^{Liquid} &= W^{Liquid} (1 - N_B^{Liquid})^2 + RT \ln N_B^{Liquid} \\ \mu_A^{\alpha} &= \Delta G_A^{\alpha, \alpha-L} + W^{\alpha} (N_B^{\alpha})^2 + RT \ln (1 - N_B^{\alpha}) \\ \mu_B^{\alpha} &= \Delta G_B^{\alpha, \alpha-L} + W^{\alpha} (1 - N_B^{\alpha})^2 + RT \ln N_B^{\alpha} \\ &\dots\dots\dots (15) \end{aligned}$$

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。

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

$$\begin{aligned} W^{Liquid} (1 - N_B^{Liquid})^2 + RT \ln N_B^{Liquid} \\ = \Delta G_B^{\alpha, \alpha-L} + W^{\alpha} (1 - N_B^{\alpha})^2 + RT \ln N_B^{\alpha} \quad \dots\dots (17) \end{aligned}$$

上の式は、温度一定の場合に未知数を N_B^{Liquid} と N_B^{α} 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) と N_B^{α} (固相 (α 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^{8, 9, 10, 11)}

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_xB_y が平衡共存する場合に、平衡状態図と自由エネルギーの関係はFig.5のよう

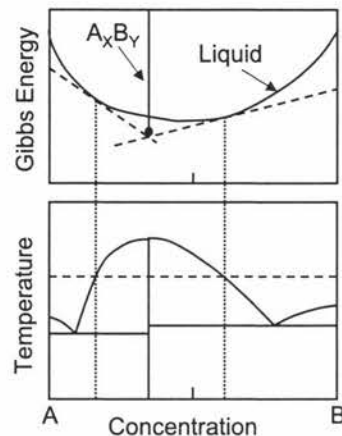


Fig.5 Phase Equilibria between Liquid Phase and Compound Phase

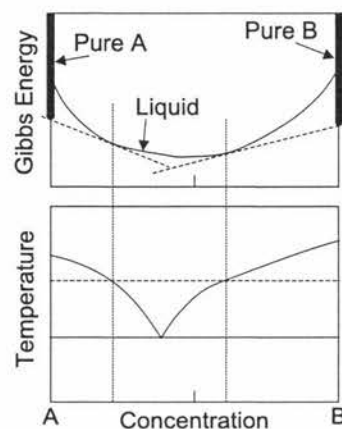


Fig.6 Phase Equilibria between Liquid Phase and Pure Components

になり、次式が成り立つ。

$$G_{A_xB_y} = x \cdot \mu_A^{A_xB_y} + y \cdot \mu_B^{A_xB_y} \quad \dots\dots\dots (18)$$

$$\mu_A^{A_xB_y} = \mu_A^{Liquid} \quad \dots\dots\dots (19)$$

$$\mu_B^{A_xB_y} = \mu_B^{Liquid} \quad \dots\dots\dots (20)$$

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。

$\mu_A^{A_xB_y}$ 、 $\mu_B^{A_xB_y}$: それぞれ化合物 A_xB_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 μ_A^{Liquid} 、 μ_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、

$$\begin{aligned} \mu_A^{Liquid} &= \Delta G_A^{\alpha, L-S} + W^{Liquid} \cdot (N_B^{Liquid})^2 \\ &\quad + RT \ln (1 - N_B^{Liquid}) \quad \dots\dots\dots (21) \end{aligned}$$

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

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、

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

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とると、固相、液相の自由エネルギーは次式のようになる。

$$\mu_A^{Pure, Solid} = \Delta G_A^{o, S-S} = 0 \dots (24)$$

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

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

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。

5 平衡状態図の計算例¹²⁾

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。

$$\Delta G_{FeO}^{o, L-S} = \Delta H_{m, FeO} - T \cdot \frac{\Delta H_{m, FeO}}{T_{m, FeO}} \dots (27)$$

$$\Delta G_{MnO}^{o, L-S} = \Delta H_{m, MnO} - T \cdot \frac{\Delta H_{m, MnO}}{T_{m, MnO}} \dots (28)$$

これより、液相においてFeO、MnOの化学ポテンシャルは

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

$$\begin{aligned} \text{MnO : } \mu_{MnO}^{Liquid} &= \Delta G_{MnO}^{o, L-S} + RT \ln a_{MnO}^{Liquid} \\ &= \Delta H_{m, MnO} - T \cdot \frac{\Delta H_{m, MnO}}{T_{m, MnO}} \\ &\quad + RT \ln N_{MnO}^{Liquid} \dots (30) \end{aligned}$$

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

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

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

相平衡条件は、

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

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、温度一定の条件下で未知数 N_{MnO}^{Liquid} 、 N_{MnO}^{Solid} が決定できる。

$$\begin{aligned} \Delta H_{m, MnO} - T \cdot \frac{\Delta H_{m, MnO}}{T_{m, MnO}} + RT \ln N_{MnO}^{Liquid} \\ = RT \ln N_{MnO}^{Solid} \dots (34) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{m, FeO} - T \cdot \frac{\Delta H_{m, FeO}}{T_{m, FeO}} + RT \ln (1 - N_{MnO}^{Liquid}) \\ = RT \ln (1 - N_{MnO}^{Solid}) \dots (35) \end{aligned}$$

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^{8, 9, 10, 11)}

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、 α 相、 β 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、 α 相、 β 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。

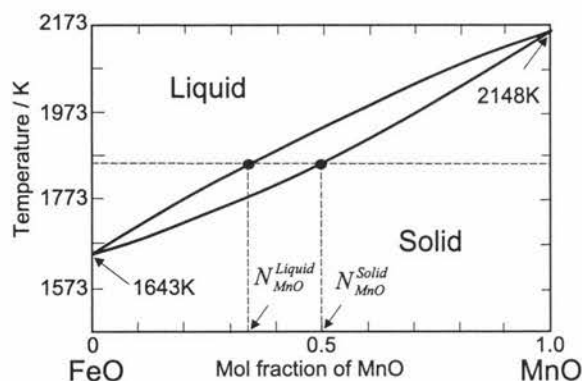


Fig.7 Phase Diagram of FeO-MnO system

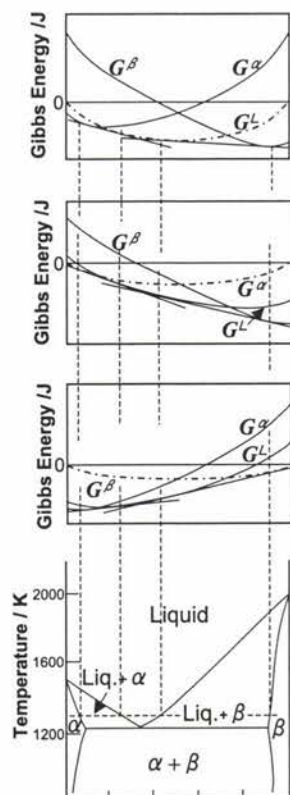


Fig.8 Gibbs Energy Curves of Solid and Liquid Phases for Various Standards

7 純粋成分の自由エネルギー関数^{8, 9, 10, 11, 13)}

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 $\Delta G_{T,i}^o$ の Δ 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 $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態を温度 T^* で経た際の β 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 ΔH_{298}^o 、標準エントロピー変化 S_{298}^o ならびに各相(Phase)における比熱 $C_p(Phase)$ を利用して次のように表される。

$$\Delta G_{T,i}^{\alpha, \beta} = \Delta H_{T,i}^o - T \cdot \Delta S_{T,i}^o \quad \dots\dots\dots (36)$$

$$\Delta H_{T,i}^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^{T^*} C_p(\alpha) dT + \Delta H_{T^*}^{\alpha \rightarrow \beta} + \int_{T^*}^T C_p(\beta) dT \quad \dots\dots\dots (37)$$

$$\Delta S_{T,i}^o = S_{298}^o + \int_{298}^{T^*} \frac{C_p(\alpha)}{T} dT + \frac{\Delta H_{T^*}^{\alpha \rightarrow \beta}}{T^*} + \int_{T^*}^T \frac{C_p(\beta)}{T} dT \quad \dots\dots\dots (38)$$

ΔH_{298}^o 、 ΔS_{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 $\Delta G_{T,i}^{\alpha, \beta}$ 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¹⁰⁾。

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

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 ΔH_{298}^o 、 ΔS_{298}^o 、 $C_p(Phase)$ などの基本量から求めた種々の相 β に対する(39)式の $\Delta G_{T,i}^{\alpha, \beta}$ 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、 $\Delta G_{T,i}^{\alpha, \beta}$ を計算する。

8 過剰自由エネルギー^{8, 9, 10, 11)}

次に、過剰自由エネルギー G^{Excess} 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-溶質間の相互作用を表すA, B成分の活用係数 γ_A 、 γ_B の間には、

$$G^{Excess} = RT(N_A \ln \gamma_A + N_B \ln \gamma_B) \dots\dots\dots (40)$$

の関係がある。また、(40) 式より、

$$\begin{aligned} & G^{Excess} + RT(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B) \\ &= RT(N_A \ln \gamma_A + N_B \ln \gamma_B) + RT(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B) \\ &= RT(N_A \ln a_A + N_B \ln a_B) \dots\dots\dots (41) \end{aligned}$$

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-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^{11, 14)}。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、 $\Delta G_{T,i}^0$ 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 γ_A 、 γ_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：

$$G^{Excess} < 0 \Leftrightarrow \gamma_A < 1, \gamma_B < 1 \Leftrightarrow W^{Phase} < 0 \dots\dots\dots (42)$$

・相分離傾向のある系：

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

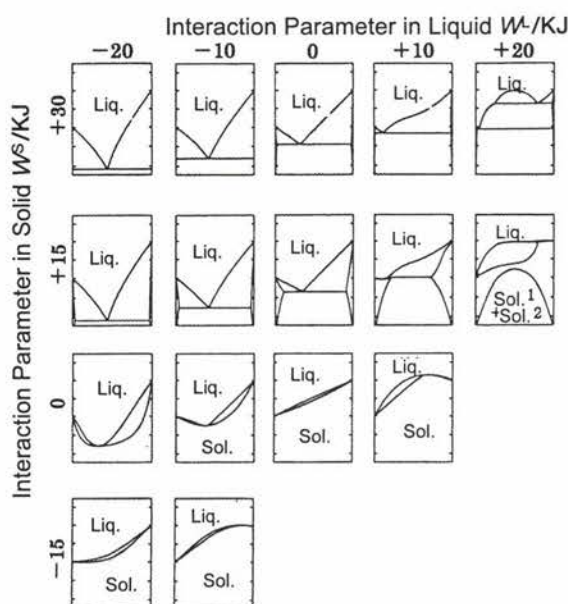


Fig.9 Change in Phase Diagrams with Interaction Energy in Solid and Liquid Phases

過剰自由エネルギーについては、合金、熔融塩、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^{8, 13)}
- (2) イオン性溶体や化合物相に対する Sublattice モデル^{15, 16, 17)}
- (3) 溶融酸化物系に対する Gaye のモデル¹⁸⁾
- (4) Pelton らによる溶融スラグ系に対する準化学モデル¹⁹⁾ など

9 多成分系における相平衡^{8, 9, 10, 11)}

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是一致するため、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ェアでは、系全体の自由エネルギーの最小値を求める

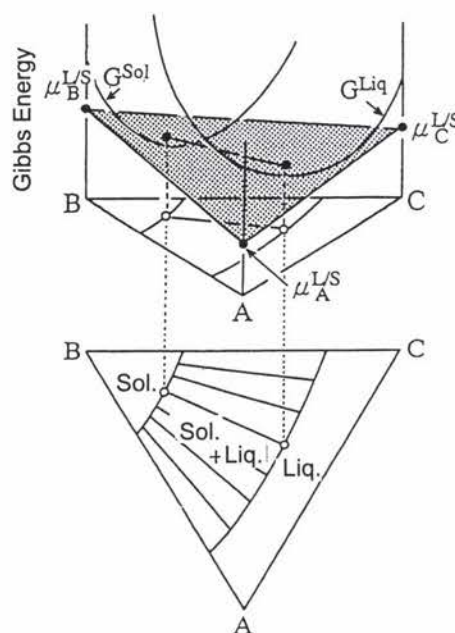


Fig.10 Relationship between Phase Diagram and Gibbs Energy Curves in Ternary System

種々の手法が考案されて用いられている。文献^{20,21)}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。

10 おわりに

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: 鉄と銅, 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: ふえらむ, 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.
- 8) M. Hillert: Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations, Cambridge University Press, (1998)
- 9) P. Gordon: 平衡状態図の基礎, 平野賢一, 根本実訳, 丸善, (1979)
- 10) 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—問題とその解き方—, アグネ技術センター, (1985), 138.
- 13) 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.
- 15) 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.
- 18) H. Gaye and J. Welfringer: Proc. 2nd Int. Symp. Metall. Slags & Fluxes, (1984), 357.
- 19) 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)
- 21) G. Eriksson and K. Hack: Metall. Trans. B., 21B (1990), 1013.

(2005年10月18日受付)