



入門講座

平衡状態図の活用 - 1

液相の状態を読み取ろう

How to Read State of Liquid from Phase Diagram?

東北大学
多元物質科学研究所
准教授 植田 滋
Shigeru Ueda

東北大学
多元物質科学研究所
助教 高 旭
Xu Gao

1 はじめに

平衡状態図の活用を目的とした入門講座のシリーズとして液相に関する解説を行うことになった。基礎的な状態図の利用法に関する入門講座はこれをはじめてではなく、2005-2006年に「材料技術者・研究者のための状態図」として4回のシリーズ¹⁻⁴⁾が掲載されている。本シリーズでも基礎的な部分は重複している、詳細な説明は前シリーズを参照していただきたい。前講座から10年以上経過した現在でも状態図の重要性には変化がない。この間実験による測定の報告もあるが、熱力学データベースの開発は著しい。熱力学データベースを用いて、知りたい平衡状態に対する条件を代入すれば測定例の無い系に対する状態図も得られ、その精度も向上している。その一方で、使用者の側で必要な情報に対する妥当な条件を選択することが出来なければ、有意な結果を得ることが出来ない。そこで状態図の読み取り方と熱力学的な原理を理解することで、状態図から抽出および推測できる情報を増加し、様々な由来による平衡状態図を適切に利用するための解説を行う。状態図の成り立ちや熱力学については多くの書籍、解説が存在するため詳細はそれらを参照いただきたい。本稿では、基礎的な二元系平衡状態図の説明を行い、状態図の形態と熱力学的諸量の関係について二元系金属を例に示し、状態図から読み取れる液体の状態を説明する。

2 状態図と相律^{1,5-10など}

物質が安定に存在する領域を、示強性変数の空間に表したものの状態図と呼ぶ。純物質においてはP (圧力) -T (温度) -v (体積) 空間に表示できるが、通常はそのP-T平面、P-v平面への射影を用いることが多い。純物質の例としてH₂Oを例に挙げる、Fig.1はP-T平面に固体(氷) -液体(水) -気体(水蒸気)の安定領域を示したものである。それぞれの領域の境界線上では、固-液-気体が共存する。液-気の境界線から

は圧力の上昇と共に沸点が上昇することが読み取れ、圧力と温度に一定の相関があることが分かる。また、固-液と共存する気体の圧力は三重点で一意に決まる。以上のように共存相と温度、圧力には一定の関係があり、変化可能な変数の数を自由度という。自由度は相律として以下の式により $F = C - P + 2$ と表すことができ、F、C、P、+2はそれぞれ自由度、構成成分数、共存する相の数、温度と圧力である。

Fig.1に戻ると、

各相の安定領域： $F = C - P + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$ ：温度と圧力を個別に変化できる。

境界線上： $F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$ ：温度か圧力を変化すると他方が従属する。

三重点上： $F = C - P + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$ ：温度も圧力も変化できない。

この場合の構成成分はH₂OのみでC=1であるが多元系の場合Cの数を変化すればよい。状態図における共存相は相律に従うので、状態図から共存相を読み取るうえで必要な情報となる。

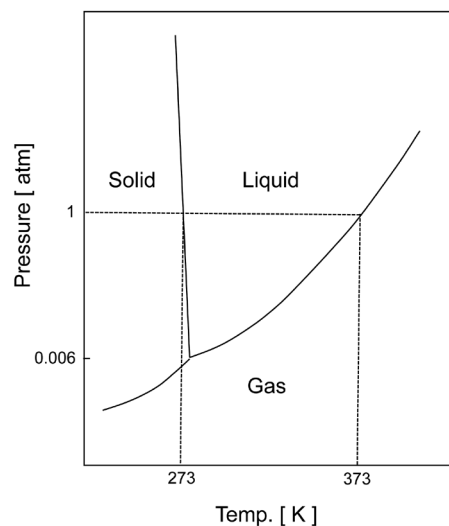


Fig.1 Phase diagram for the water system.

3 状態図と溶液^{5-10など}

多元系の場合、溶体、化合物が安定となる場合があり、一成分系に比べ共存可能な相が増え状態図は複雑となる。ここでは二成分系を取り上げ、代表的な二元系状態図をFig.2¹¹⁾に示す。図中で液相はL、固相は α 、 β のような記号で示す。Fig.2 (a) - (d) はそれぞれ、(a) 二成分が固体で完全に固溶する系「全率固溶型状態図」、(b) 固相が α 、 β 相に分離する「共晶型状態図」、(c) 冷却時に固相 α と液相から固相 β が生成する「包晶型状態図」、(d) 冷却時に液相 L_1 から固相 α と液相 L_2 が生成する「偏晶型状態図」を表す。

全率固溶型と共晶型の固相部分を比較すると、それぞれ単相、二相となり、構成成分A,Bの相互の固溶のし易さが異なることが分かる。包晶型ではBの融点以上の温度域まで固相の二相共存が存在する。一般に液相-液相は固相-固相に比べ固溶し易いが、偏晶型ではA,Bが液相温度域で極めて溶融しにくい二液相が共存する領域がある。

3.1 溶液・固溶体の化学ポテンシャル

鉄鋼製錬・精錬で対象とする系では、酸化物（スラグ）と鉄合金が共存し平衡に向かう反応が進行する。スラグ-鉄間での平衡では、スラグを構成する各酸化物の活量と鉄中の各成分の活量および酸素ポテンシャルが等しくなる必要がある。そのためスラグ、鉄共に液体の成分活量に関する研究が数多く行われてきた。ここでは詳細な測定データは取り扱わず定性的な状態図と成分の活量の相関から、状態図からある程度熱力学的状態を読み取ることを扱う。

混合のギブスの自由エネルギー変化と平衡相の関係についての一般的な説明に則り、Fig.3に架空の二元系の全率固溶系状態図と混合のギブス自由エネルギー変化の関係を示す。元素A,Bから構成される溶液および固溶体は、原子間の相互作用と混合のエントロピーにより相のギブスの自由エネルギーが決定される。孤立系ではギブス自由エネルギーが減少

する方向に変化し、平衡状態が実現するため、各相の持つギブス自由エネルギーの相対的評価が状態決定の基礎になる。横軸は組成を示し、温度Tにおける純粋な固体を標準状態としている。

固相と液相が共存する温度域では、液相のギブス自由エネルギー線 G^L （破線）と固相のギブスエネルギー線 G^S （実線）とは交差するので、両者に対して共通接線を引くことができる。

この共通接線の切片からそれぞれ、

$$\mu_A^S = \mu_A^L, \quad \mu_B^S = \mu_B^L \quad \dots\dots\dots (1)$$

の関係が得られる。

これは、二成分系における平衡の条件である。系のギブス自由エネルギーが最も低くなる状態は、共通接点の組成の左側では G^L に、二つの接点の間では、接線に、右側では G^S にな

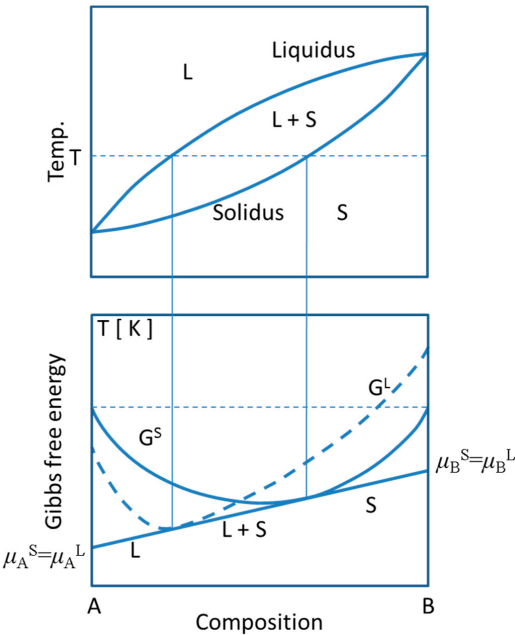


Fig.3 Relationship between phase diagram and Gibbs energy.

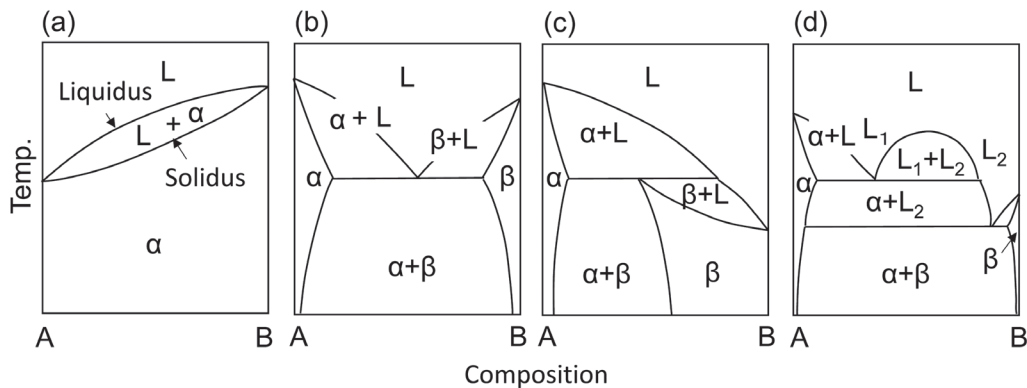


Fig.2 Schematics of binary phase diagrams.

る。すなわち左側では液相、接点間では接点組成の液相と固相、右側では固相が平衡相として出現する。 G^L の接点はその温度における液相線の組成に、 G^S の接点はその温度における固相線の組成に対応する。

状態図の形態と、溶液および固溶体の生成のし易さには混合の際に生成するエネルギーが関与する。ここではA-B二元系の溶液の生成を考える。純粋なAとBを混合した際、生成する溶液のギブス自由エネルギーから混合前の純物質の自由エネルギー G_i を引いたものが混合のギブス自由エネルギー変化 ΔG_M に相当する。A,Bそれぞれ n_A 、 n_B モルからなる溶液の混合のギブス自由エネルギー変化は

$$\Delta G^M = n_A(\mu_A - G_A) + n_B(\mu_B - G_B) = n_A \overline{G}_A^M + n_B \overline{G}_B^M \quad (2)$$

ここで $\overline{G}_i^M$ はiの部分モルギブス自由エネルギーである。基準を μ^* にとった化学ポテンシャル μ と活量 a の関係

$$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln a_i \quad (3)$$

から混合のギブス自由エネルギー変化は

$$\Delta G^M = RT(n_A \ln a_A + n_B \ln a_B) \quad (4)$$

となる。溶液一モルあたりの混合のギブス自由エネルギー変化は

$$\Delta G_m^M = RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B) \quad (5)$$

と表せる。ここで X_i はiのモル分率を示す。

$$\Delta G_m^M = X_A \cdot \overline{\Delta G}_A^M + X_B \cdot \overline{\Delta G}_B^M \quad (6)$$

であるから、同様に混合のエンタルピー変化、エントロピー変化はそれぞれ

$$\Delta S_m^M = X_A \cdot \overline{\Delta S}_A^M + X_B \cdot \overline{\Delta S}_B^M \quad (7)$$

$$\Delta H_m^M = X_A \cdot \overline{\Delta H}_A^M + X_B \cdot \overline{\Delta H}_B^M \quad (8)$$

式6-8の関係は以下ようになる。

$$\Delta G_m^M = \Delta H_m^M - T \Delta S_m^M \quad (9)$$

Aの混合の部分モル自由エネルギー変化とAの活量、部分モルエンタルピー変化、エントロピー変化の関係は

$$\overline{\Delta G}_A^M = RT \ln a_A = \overline{\Delta H}_A^M - T \overline{\Delta S}_A^M \quad (10)$$

となる。

3.2 理想溶液、正則溶液、実在溶液

液体を熱力学的に整理しモデル化すると少ない測定あるいは状態図の情報から多くの熱力学的知見を抽出できる。こ

では理想溶液、正則溶液による実在溶液の近似について説明する。

活量がモル分率に一致する溶液を理想溶液という。一般に活量 a とモル分率 X の関係は活量係数 γ を用いて表記できる。

$$a_i = \gamma_i \cdot X_i \quad (11)$$

即ち理想溶液では $\gamma_i = 1$ となり、

$$RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B) = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (12)$$

なので、混合のギブスの自由エネルギー変化は式5より

$$\Delta G_m^M = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) = \Delta H_m^M - T \Delta S_m^M \quad (13)$$

となる。また、式10は

$$\overline{\Delta G}_A^M = RT \ln X_A = \overline{\Delta H}_A^M - T \overline{\Delta S}_A^M \quad (14)$$

となる。これらの関係において、混合のギブス自由エネルギー変化は無秩序混合でのエントロピーと等しく、理想溶液の混合のエンタルピー変化、エントロピー変化はそれぞれ

$$\Delta H_m^M = 0 \quad (15)$$

$$\Delta S_m^M = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (16)$$

と与えられる。

現実の系では異なるA, Bの混合によって発生する混合熱が0の場合はなく上記のような溶体の扱いが適切な場合はほとんどない。しかし、溶体内において構成するA,Bがほぼ無秩序に混合する場合がある。この場合混合のエントロピーが理想溶液と同様な値を示すため、混合のエントロピーが理想溶液と等しい溶液を正則溶液とよぶ¹²⁾。正則溶液ではギブスの自由エネルギー変化 ΔG_m^{Reg} はエントロピーが理想溶液の混合のエントロピー ΔS_m^{id} と等しいため、理想溶液との差となる過剰項として混合のエンタルピー変化 $\overline{\Delta H}_i^{Reg}$ を導入して

$$\Delta G_m^{Reg} = \Delta H_m^{Reg} - T \Delta S_m^{id} \quad (17)$$

と表される。即ち過剰項は式(12)、(13)、(16)より

$$\Delta H_m^{Reg} = RT(X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B) \quad (18)$$

$$\overline{\Delta H}_i^{Reg} = RT \ln \gamma_i \quad (19)$$

となる。

正則溶液においては混合の際の熱の出入りは、活量係数と直結することが分かる。

さらに、厳密には正則溶液ではないが、構成成分のファンデルワールス定数が等しいならば、

$$RT \ln a_B = RT \ln X_B + \alpha X_A^2 \quad (20)$$

となり、 α は定数を示す。 α が定数の場合は対称溶液と呼ばれ、狭義の正則溶液¹²⁾ といえる。

実在溶液では構成成分は理想混合しないため、混合のエントロピーは無秩序混合によるエントロピーと異なる。成分の混合に偏りが生じ理想混合から乖離すると正則溶液としての表現が的確でなくなるため、以下の様な過剰エントロピー項 $\Delta \bar{S}_i^M$ を導入する必要がある。

$$\Delta \bar{S}_i^M = \Delta \bar{S}_i^E - R \ln X_i \quad (21)$$

A,B 二元系の理想溶液、正則溶液、実在溶液に関する、熱力学的諸量の関係をまとめると Table1 のようになる⁹⁾。

4 状態図と混合エネルギーの関係

A-B 二元系における液相および固相の混合のしやすさは、A、B 混合のギブスの自由エネルギー変化と相関関係がある。また、混合のエントルピー変化から各成分の活量係数、活量を導出可能なことから、状態図と混合のエントルピー変化や

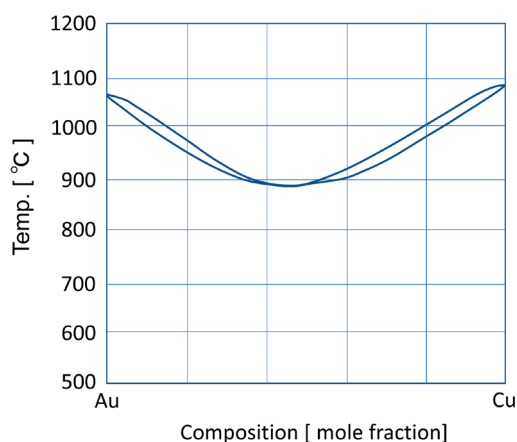


Fig.4 Phase diagram for the Au-Cu system.

成分の活量係数の概数が読み取れる。実際には液相と固相の溶体の構造が異なるため、液相、固相それぞれのA,Bの相互作用の関係により状態図の概形は決定される、詳細は田中ら入門講座を参照していただきたい^{4,9)}。ここでは精錬反応において重要な値である液相の活量と熱の出入り、状態図の概形の関係について実例によりこれらの値を比較したい。

Fig.4¹³⁾ に全率固溶型状態図としてAu-Cu二元系状態図を示す。液相の最低温度は1162KでAu、Cuのいずれの融点よりも低い、このような状態図は液相の混合のエントルピー変化が負でかつ、固相の混合のエントルピー変化の絶対値が小さい場合に現れ、定融点合金と呼ばれる。板垣らの実測による1373KにおけるAu-Cu系の混合熱と ξ 関数をFig.5¹⁴⁾ に示す。 ξ は

$$\xi = \frac{\Delta H}{X_{Cu}(1-X_{Cu})} \quad (22)$$

を表し、組成依存性を含んだ式20の α に相当する。1373Kでは全域単相の液相である。

混合熱はほぼ下に凸の放物線を示し、その最小値は-4.42kJ/molであり発熱反応である。 ξ は組成により変化するが、変化の

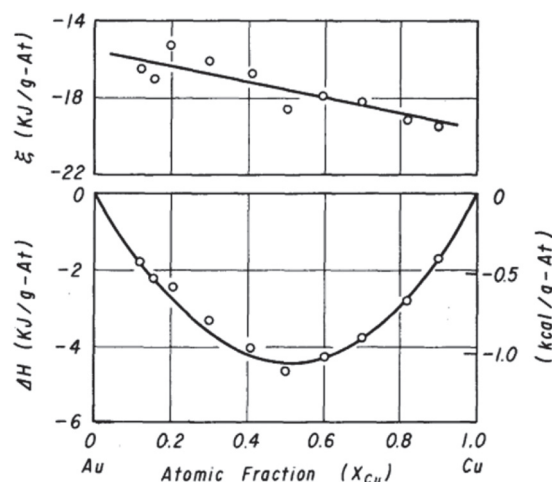


Fig.5 Heats of mixing and ξ function in Cu(1)-Au(1)¹⁴⁾.

Table1 Mixing and Excess Thermodynamic Functions

Solution	ΔG_m^M	ΔH_m^M	ΔS_m^M
Ideal	$RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) = -T \Delta S_m^{Mid}$	0	$-R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$
Regular	$RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B)$ $= \Delta H_m^M - T \Delta S_m^{Mid}$	$\Delta H_m^M = RT(X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B)$	$-R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$
Real	$RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B) = \Delta H_m^M - T \Delta S_m^M$	ΔH_m^M	$\Delta S^E - R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$
Solution	$\Delta \bar{G}_i^M$	$\Delta \bar{H}_i^M$	$\Delta \bar{S}_i^M$
Ideal	$RT \ln X_i = -T \Delta \bar{S}_i^{Mid}$	0	$-R \ln X_i$
Regular	$RT \ln a_i = \Delta \bar{H}_i^M - T \Delta \bar{S}_i^{Mid}$	$\Delta \bar{H}_i^M = RT \ln \gamma_i$	$-R \ln X_i$
Real	$RT \ln a_i = \Delta \bar{H}_i^M - T \Delta \bar{S}_i^M$	$\Delta \bar{H}_i^M$	$\Delta \bar{S}_i^E - R \ln X_i$

幅は小さく-18kJ/mol程度の値を示す。 ξ が一定値である場合式20として表される正則溶液の様なふるまいとなる。

Fig.6にAu-Cu二元系の1550Kにおける活量¹⁵⁾を示す。この活量はHultgrenにより当時の蒸気圧測定による結果をまとめた活量である。負に偏倚しており、活量係数が1より小さいことが分かる。

正則溶液を仮定した場合、活量係数と混合のエンタルピー変化の関係は

$$\Delta H_m^{Reg} = RT(X_{Au} \ln \gamma_{Au} + X_{Cu} \ln \gamma_{Cu}) < 0 \quad (23)$$

となり、Auの部分モルエンタルピー変化は

$$\overline{\Delta H_{Au}} = RT \ln \gamma_{Au} < 0 \quad (24)$$

板垣らによる $\xi = -15550 - 4160X_{Cu}$ J/molを用いて、混合のエントロピーを理想混合によるものとする

$$\Delta G_m^M = \xi \cdot X_{Cu}(1 - X_{Cu}) + RT(X_{Cu} \ln X_{Cu} + X_{Au} \ln X_{Au}) \quad (25)$$

$$RT \ln a_{Au} = RT \ln X_{Au} + \xi X_{Cu}^2 \quad (26)$$

により1373Kにおける活量が導出できる。

板垣らの混合熱と無秩序混合によるエントロピーから導出されるAu-Cu二元系のAuの活量とHultgrenによりまとめられた1550KにおけるAu-Cu二元系のAuの活量を比較してFig.6に比較して示す。実線がHultgrenによりまとめられたAuの活量、破線が板垣らの値をもとに導出した1373KにおけるAuの活量である。どちらの値も負に偏倚する。無秩序混合を仮定した後者は、前者に対して若干大きい値となったがほぼ同様の値を示すことが分かる。

両者の温度の違いによる差を補正するために、1373Kから1550Kでの活量を以下のように推定する。正則溶液の場合

$$RT \ln \gamma_{Au} = \xi X_{Cu}^2 \quad (27)$$

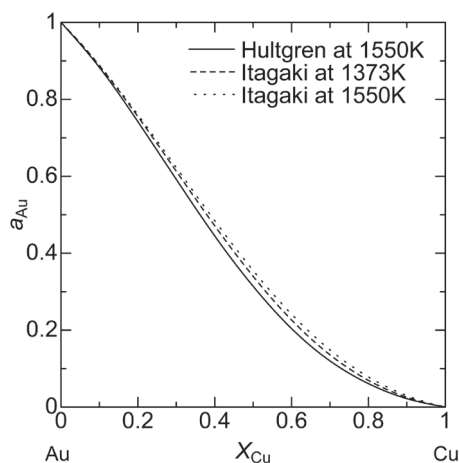


Fig.6 Activity of Au for the molten Au-Cu alloy.

なので、この二元系が正則溶液であると仮定する活量係数は過剰エンタルピーのみに依存し、温度依存性がないため、以下のように1373Kでの活量係数から1550Kの活量係数を導出できる。

$$R \cdot 1550 \cdot \ln \gamma_{Au \text{ at } 1550K} = R \cdot 1373 \cdot \ln \gamma_{Au \text{ at } 1373K} \quad (28)$$

この補正によりFig.6中の点線の値を得た。この差の原因として1) 測定誤差と、2) 混合の過剰エントロピーによることが挙げられるが、いずれにせよその値は小さいと考えてよいだろう。現実には、熱量測定の際に既に対象となる系では無秩序混合は起きていないため、混合熱には過剰エントロピーの影響が含まれている。Au-Cu二元系は正則溶液に近い挙動を示し、正則溶液を仮定し混合のエンタルピー変化から、活量や混合のギブスの自由エネルギー変化を導出してもある程度妥当な値が得られると判断できる。

次に固相で固溶域が小さい共晶型状態図としてFig.7¹³⁾にAg-Cu二元系状態図を示す。Ag、Cuそれぞれ融点以下における他方の溶解度は低く典型的な共晶型である。

板垣らの実測による1373KにおけるAg-Cu系の混合熱と ξ 関数をFig.8¹⁴⁾に示す。Fig.7から1373Kにおいてはすべての組成において単相の液相である。混合熱はほぼ放物線を示し、その最大値は3.67kJ/molである。また ξ は組成により変化するが、変化量は少なく全域でおよそ15kJ/molである。

Fig.9にHultgrenによりまとめられたAg-Cu二元系の1423KにおけるAgの活量を示す。図中の実線で示されるように活量線は正に偏倚する。正則溶液を仮定した場合、活量係数と混合のエンタルピー変化の関係は

$$\Delta H_m^{Reg} = RT(X_{Ag} \ln \gamma_{Ag} + X_{Cu} \ln \gamma_{Cu}) > 0 \quad (29)$$

となり、Agの部分モルエンタルピー変化は

$$\overline{\Delta H_{Ag}} = RT \ln \gamma_{Ag} > 0 \quad (30)$$

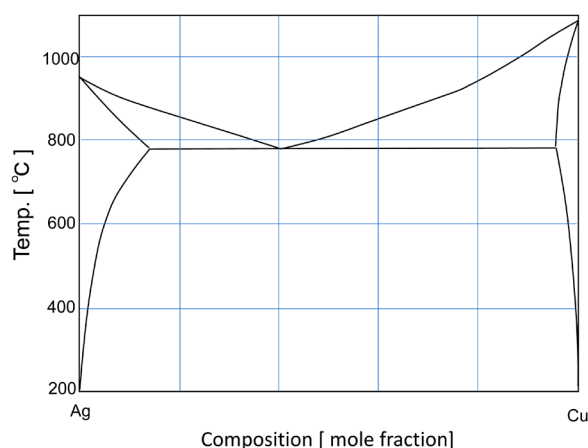


Fig.7 Phase diagram for the Ag-Cu system.

板垣らにより測定された値は $\xi = 12950 + 3350X_{\text{Cu}}$ J/mol であるため、混合のエントロピーを理想混合によるものとする

$$RT \ln a_{\text{Ag}} = RT \ln X_{\text{Ag}} + \xi X_{\text{Cu}}^2 \quad (31)$$

1373Kにおける活量が導出できる。板垣らの混合熱と無秩序混合によるエントロピーから導出されるAg-Cu二元系のAgの活量とHultgrenによりまとめられた1423KにおけるAg-Cu二元系のAgの活量¹⁵⁾を比較してFig.9の破線として示す。Hultgrenの値は正則溶液として混合のエントルピー変化を用いて導出した値より、Cu濃度が高い領域で僅かに小さい値を示す。この値は複数の蒸気圧測定などを用いて導出したAgの活量から決定した値であり、熱量測定とは異なる方法から得られた値である。

両者の温度の違いを

$$R \cdot 1423 \cdot \ln \gamma_{\text{Ag at 1423K}} = R \cdot 1373 \cdot \ln \gamma_{\text{Ag at 1373K}} \quad (32)$$

により補正し得られた値を点線で示した。高温ほど活量係数が1に近づくためHultgrenの値に若干近づいたが、まだ等しくはない。この差の原因としてAg-Cu系と同様の事象が挙げられるが、いずれにせよその値は小さいと考えてよいだろう。

次に過剰項の組成依存性の大きい例としてCu-Sn二元系を取り上げる。この系は混合の自由エネルギー変化に対称性がなく、式20の α が定数とならないため一般的に正則溶液とされない。Fig.10¹³⁾にCu-Sn二元系状態図を示す。1373Kでは全組成で液相であるが、銅濃度が高い組成域の低温部では複数の中間化合物が存在する。1373KにおけるCu-Sn系の混合熱と ξ 関数をFig.11¹⁴⁾に示す。

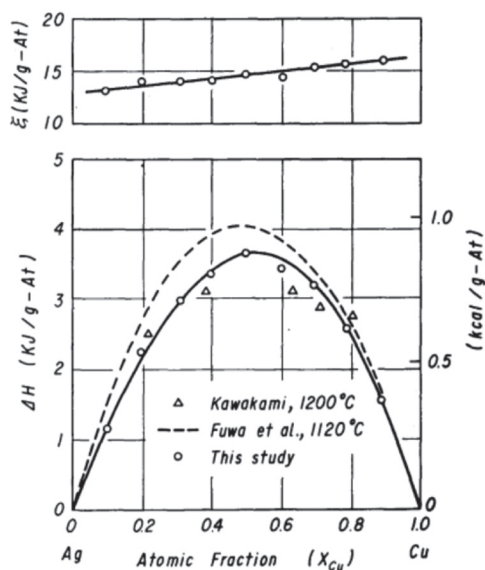


Fig.8 Heats of mixing and ξ function in Cu(I)-Ag(I)¹⁴⁾.

混合熱はSn-Cu比に対して非対称に変化する。高Cu側で負に大きく、高Sn側で僅かに正の値を示す。反応熱の最小値は $X_{\text{Cu}} = 0.767$ において-3640J/molである。 ξ はCu濃度の影響を強く受け、 $\xi = 3090 - 10890X_{\text{Cu}} - 15070X_{\text{Cu}}^2$ ($X_{\text{Cu}} = 0.11-0.47$)、 $\xi = 17390 - 49220X_{\text{Cu}}$ ($X_{\text{Cu}} = 0.47-0.92$)と表されるように X_{Cu} の増加にともない単調に減少する。

板垣らの混合熱と無秩序混合によるエントロピーから導出されるCu-Sn二元系のCu活量とHultgrenによりまとめられた1400KにおけるAg-Cu二元系の活量¹⁵⁾を比較してFig.12に示す。実線はHultgrenのまとめた値、破線は混合熱と無秩序混合によるエントロピーから導出した値を示す。両者の温度が近いいため、温度による活量への影響は小さいとして、温度補正を行っていない。

状態図に表されるように固相の高Cu域ではCu-Sn間の親和性が高く中間化合物を生成する。1373Kにおいてこの系は液相であるが、混合熱は負の値、即ち発熱であるためSnの活

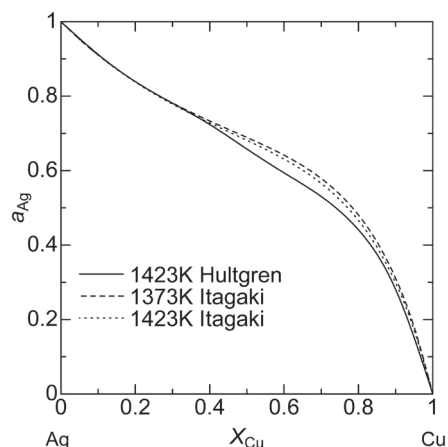


Fig.9 Activity of Ag for the molten Ag-Cu alloy.

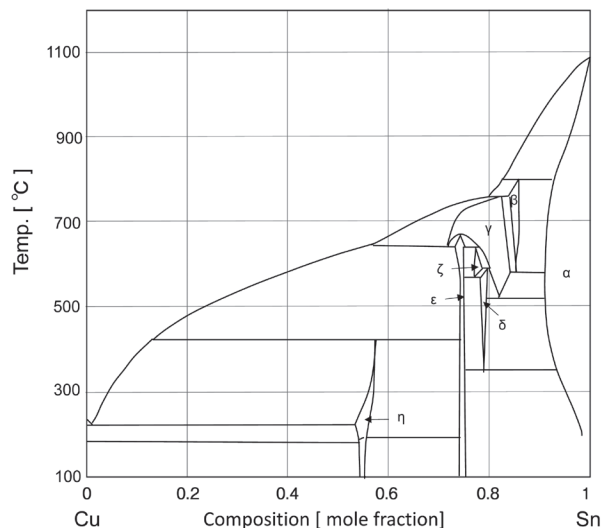
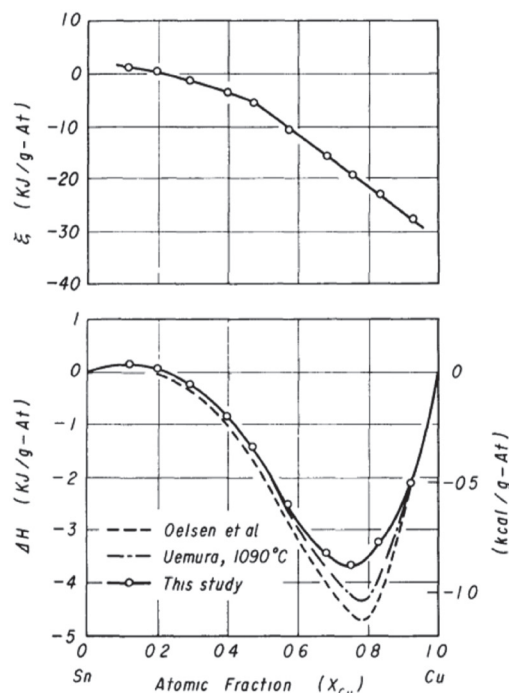


Fig.10 Phase diagram for the Cu-Sn system.

Fig.11 Heats of mixing and ξ function in Cu(I)-Sn(I)¹⁴⁾.

量は負に偏倚する。一方低Cu域では、固相のSnと η の間には化合物がなく、互いの固溶度は小さい。1373Kはこの液相線に対して500~900K高い温度であり、混合熱は組成により変化するものの小さい絶対値を示す。Snの活量は線形に減少し、広い組成範囲でラウール則が成立する。一方Cuの活量は両者で明確に異なる値を示す。Cu-Sn二元系は過剰エンタルピー変化の非対称性があり通常正則溶液として扱われないが、ここで示したように無秩序混合のエントロピーを用いた活量の導出は不適切であることが分かる。

5 おわりに

溶液のモデル化を考える場合、正則溶液近似は便利であり少数の測定値から多くの情報を導出することが出来る。系を単純化するためにCuを含む金属二元系を取り上げ状態図の型と混合のエンタルピー変化や活量の関係の傾向を具体的に見てきた。混合のエンタルピー変化と理想混合による混合のエントロピーを用いて活量の値を導出し、他の方法から得られた実測データと比較したが、系により「合う」「合わない」が生じることが実感できたと期待する。どのようなモデルに対してどのような値を用いるかは、正確な値を得るための重要な問題であり、利用者の側もどのような、経緯で得られた値か注意が必要である。

本稿は平衡状態図の活用の一環として正則溶体、理想溶体、二液相分離などを対象に液相の状態を読み取ることで企

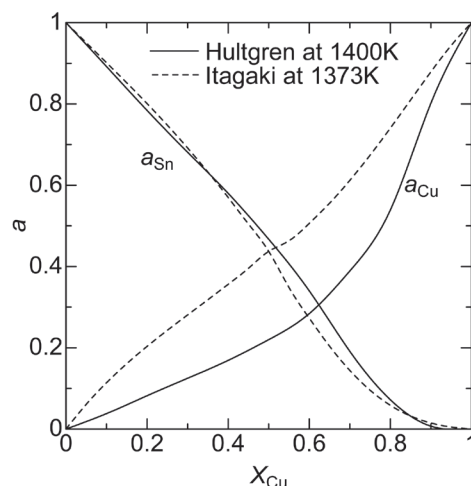


Fig.12 Activity of Cu and Sn for the molten Cu-Sn alloy.

画された。いずれも状態図や化学熱力学の教科書の前半部分に丁寧に説明される。また田中、長坂らの入門講座も読みやすくまとまっているので是非そちらもご一読いただき、理解を深めていただければ幸いである。

参考文献

- 1) 田中敏宏, 長坂徹也: ふえらむ, 10 (2005), 674.
- 2) 長坂徹也, 田中敏宏: ふえらむ, 10 (2005), 810.
- 3) 長坂徹也, 田中敏宏: ふえらむ, 10 (2005), 855.
- 4) 田中敏宏, 長坂徹也: ふえらむ, 11 (2006), 15.
- 5) 伊藤公久: マテリアルサイエンスの基礎熱力学, 八千代出版, 東京, (2000)
- 6) 松下幸雄: 冶金物理化学, 丸善, 東京, (1970)
- 7) 矢沢彬の熱力学問題集, 早稲田嘉夫他編, 内田老鶴圃, 東京, (2011)
- 8) 王崇琳: 相図理論及其応用, 高等教育出版社, 北京, (2008)
- 9) C.H.P.Lupis: Chemical Thermodynamics of Materials, Elsevier science Publishing Co., New York, (1983)
- 10) D.R.Gaskell: Introduction to metallurgical thermodynamics 2nd ed., Hemisphere publishing Co., (1981)
- 11) 佐久間健人: セラミック材料学, 海文堂, 東京, (1990)
- 12) J.H.Hildebrand: J. Amer. Chem. Soc., 51 (1929), 66.
- 13) 長崎誠三, 平林真編: 二元系状態図集, アグネ技術センター, 東京, (2001)
- 14) 板垣乙未生, 矢沢彬: 日本金属学会誌, 35 (1971), 383.
- 15) R.Hultgren: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, (1973)

(2018年7月26日受付)