
第 10 章

2 元系状態図

本章では A-B という 2 種類の元素で構成される 2 元系の状態図の求め方を見ていく。状態図はある濃度、温度において、相が混ざっているのか、原子が溶けているのかを示してくれる。統計的な記述や計算値だけからでは理解しづらい熱力学的物理量 (特に自由エネルギー) が、状態図を通して視覚的に理解できる。

10.1 溶体モデル

純物質状態では温度・圧力が定まれば、自由エネルギーはある値をとる。2 元系で混合した状態では自由エネルギーは組成に依存した曲線となる。この状態を**溶体 (solution)**、特に固体の溶体を**固溶体 (solid solution)** と呼ぶ。溶体の自由エネルギーのモデルとして、もっとも簡単な単純平均の偏析極限からはじめて、混合のエントロピーを取り入れた理想溶体近似、混合のエントルピーを取り入れた正則溶体近似について順に見ていこう。

単相 A, B の自由エネルギーを G_A^0, G_B^0 としよう。A, B 原子が混合して 1 モルの溶体を作るとする。A, B 原子の組成を x_A, x_B とすると、自由エネルギーがこの二点を結んだ直線するとき、すなわち

$$G^0 = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 \quad (10.1)$$

は、2 相が完全に分離した状態とみなせる。このような状態は**偏析極限 (segregation limit)** と呼ばれる。自由エネルギー変化はここからのズレで測られる。

次に A, B 原子があらかじめ決まった格子位置にランダムに配置された場合のエント

136 第10章 2元系状態図

ロピー変化を求めよう。これは状態数を数える前章での取り扱いのとおりで、 N 個のサイトに、A,B 原子 N_A, N_B 個を配置する場合の数は、

$$W = \frac{N!}{N_A!N_B!} \quad (10.2)$$

で与えられる。スターリング (Stirling) の公式 ($\ln N! \sim N \ln N - N$) を使って、

$$\begin{aligned} \ln W &= (N \ln N - N) - (N_A \ln N_A - N_A) - (N_B \ln N_B - N_B) \\ &= (N_A + N_B) \ln N - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B \end{aligned} \quad (10.3)$$

となる。ここで $N = N_A + N_B$ とした。各組成は $x_A = N_A/N, x_B = N_B/N$ であるので、ボルツマンのエントロピーの関係を使って、

$$\Delta S = k_B \ln W = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (10.4)$$

が得られる。ここで N は1モルの格子数であるのでアボガドロ数に等しく、 $R = k_B N$ で定義される気体定数を用いている。この項だけを取り入れた混合の自由エネルギーは

$$\Delta G = G_{AB}^{\text{ideal}} - G^0 = -T\Delta S = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (10.5)$$

となり、このような溶体を**理想溶体 (ideal solution)** という。この自由エネルギー曲線の組成依存性 G_{AB}^{ideal} は図 10.1(a) に示したように、直線で表わされる偏析極限の G^0 と下に凸のエントロピー項 $-T\Delta S$ との和で表わされる。

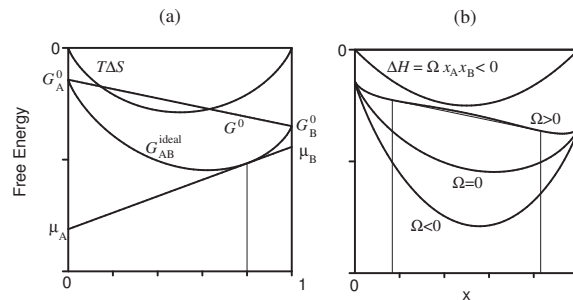


図 10.1 (a) 理想溶体, (b) 正則溶体近似モデルの組成-自由エネルギー図。

つぎに溶体の混合によるエンタルピー変化 ΔH を求めよう。液体や固体などの凝集相では圧力項 (pV) はエネルギー項 (E) にくらべて小さいので、 $H = pV + E \sim E$ と考えてよい。相互作用エネルギーが、もっとも単純な最近接原子対で決まると考える。すなわち A-A, B-B, A-B のそれぞれのボンドの種類で決定されるとする。混合

後のエネルギーは、 $i-j$ のボンドの数を N_{ij} , ボンドのエネルギーを e_{ij} とすると

$$E_{AB} = N_{AA}e_{AA} + N_{BB}e_{BB} + N_{AB}e_{AB} \quad (10.6)$$

で表される。 z を格子点に隣接する格子点の数, **配位数 (coordination number)**, とすると, A 原子のまわりに B 原子が配位する確率は zx_B である. A 原子は全体で Nx_A であるから, N_{AB} は Nzx_Ax_B となる. A-A および B-B ボンドの数はそれぞれ $N_{AA} = 1/2Nzx_A^2$, $N_{BB} = 1/2Nzx_B^2$ で与えられる. ここで $1/2$ は, おおのこのボンドを 2 度数えているからである. これらを上式に代入すると,

$$\begin{aligned} E_{AB} &= \frac{1}{2}Nzx_A^2e_{AA} + \frac{1}{2}Nzx_B^2e_{BB} + Nzx_Ax_Be_{AB} \\ &= \frac{1}{2}Nzx_A(1-x_B)e_{AA} + \frac{1}{2}Nzx_B(1-x_A)e_{BB} + Nzx_Ax_Be_{AB} \\ &= \frac{1}{2}Nzx_Ae_{AA} + \frac{1}{2}Nzx_Be_{BB} + Nzx_Ax_B \left(e_{AB} - \frac{e_{AA} + e_{BB}}{2} \right) \end{aligned} \quad (10.7)$$

となる. 最初の 2 項は偏析極限のエネルギーと等しいので, 混合によるエンタルピー変化は

$$\Delta H = Nz \left(e_{AB} - \frac{e_{AA} + e_{BB}}{2} \right) x_Ax_B = \Omega x_Ax_B \quad (10.8)$$

で求まる. この Ω を **相互作用パラメータ (interaction parameter)** という. 先程求めた, 理想溶体の混合のエンタルピー変化を合わせて, 混合の自由エネルギーは

$$G_m = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + \Omega x_Ax_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (10.9)$$

で与えられる. このような最近接原子対の結合エネルギーのみを考えたモデルを **正則溶体 (regular solution) 近似** という.

相互作用パラメータは混合が起こりやすいか, 起こりにくいかを決定する重要なパラメータである. $\Omega < 0$ では A-B ボンドの結合エネルギーは A-A ボンドと B-B ボンドの平均の結合エネルギーより低く, エネルギー的に安定である. したがって, A-B ボンドは引き寄せあつて, できるだけ多く作ろうとする. 一方, $\Omega > 0$ では逆の状況となり, A-B ボンドは反発しあつて, できるだけ分離する傾向がある. $\Omega = 0$ では混合のエンタルピー変化はゼロであり, 理想溶体近似となる. Ω 値の違いによる, 正則溶体近似の組成-自由エネルギー曲線の振る舞いの違いを図 10.1(b) に示した.

より厳密なモデルとしては, ここで用いたエントロピー・エンタルピーを点近似・最近接相互作用でそれぞれ求める代わりに, 4, 8 面体などのクラスターで求めるクラスター変分法が知られている.

10.2 現実の溶体の過剰自由エネルギーと活量

実在の溶体の混合の自由エネルギーと理想溶体のそれとの差を**過剰自由エネルギー (excess free energy)**と呼ぶ。正則溶体でのそれは

$$\Delta G_m^{\text{EX}} = \Delta G_m - \Delta G_m^{\text{ideal}} = \Omega x_A x_B \quad (10.10)$$

である。この場合には、過剰自由エネルギーは常に濃度に対して左右対称である。現実には Ω が濃度に依存するとして $\Omega = \Omega_0 + \Omega_1 x_B$ などにフィッティングさせる。これを準正則溶体 (sub-regular solution) 近似という。

1 モルあたりの液体の自由エネルギーと化学ポテンシャルの関係は

$$G_{AB} = x_A \mu_A + x_B \mu_B \quad (10.11)$$

である。例えば、図10.1(a)で $x = 0.8$ でのA,B成分の化学ポテンシャル μ_A, μ_B は、その点で引いた接線の $x = 0$ と $x = 1$ での切片に対応している。

理想溶体のA元素の部分モル化学ポテンシャルは、

$$\mu_A = G_A^0 + RT \ln x_A \quad (10.12)$$

で与えられる。現実の化学ポテンシャルは理想溶体からのずれを考えて

$$\begin{aligned} \mu_A &= G_A^0 + RT \ln a_A \\ &= G_A^0 + RT \ln \gamma_A x_A \end{aligned} \quad (10.13)$$

と書ける。 a_A, γ_A をそれぞれ**活量 (activity)**、および**活量係数 (activity coefficient)**とよぶ。図10.2に活量の組成依存性を示した。理想溶体では活量係数は1である。過剰自由エネルギーは活量係数を持ちいて、

$$\Delta G_m^{\text{EX}} = RT(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B) \quad (10.14)$$

と書き表される。

10.3 組成自由エネルギー図

前節までで、2元系の固相、あるいは液相の溶体の自由エネルギーが一定温度でどのような組成依存性をとるかを見た。ここでは、液相と固相の2相が存在する領域で温度によって組成自由エネルギー図がどのように変化し、2元系の状態図ができていくかを見ていこう。単純化のために、固相も全組成で単一相となる全率固溶体を仮定する。このような相から構成される状態図を全率固溶型とよぶ。

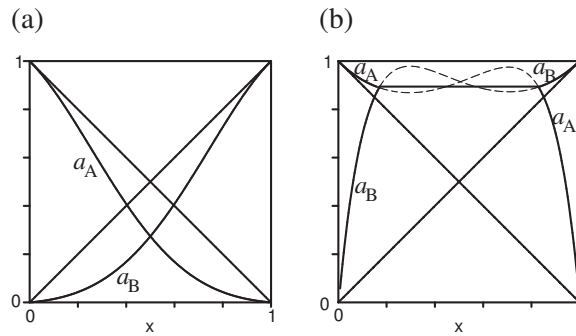


図 10.2 活量の組成依存性. 図 10.1(b) の正則溶体モデルに対応して, (a) $\Omega < 0$, (b) $\Omega > 0$. (b) 中の破線は非平衡領域での活量.

先ず純成分 A の自由エネルギー変化を考える. 第 8 章の図??あたりで議論したように融点 T_{fA} におけるエンタルピー変化は

$$\Delta H_{fA} = T_{fA} \Delta S_{fA} \quad (10.15)$$

と見積もられる. T_{fA} 以下の温度では固相が安定であるが, その温度域まで液相の自由エネルギーを外挿すると, 固相・液相の化学ポテンシャルの差は

$$\mu_A^{0L} - \mu_A^{0S} = \Delta H_{fA} - T \Delta S_{fA} \quad (10.16)$$

となる. 今, 固液 2 相の自由エネルギーの差の変化のみに興味があるので, 固相の自由エネルギーを基準に考える. つまり, $\mu_A^{0S}(T) = 0$ とする. すると,

$$\mu_A^{0L}(T) = \Delta H_{fA} - T \Delta S_{fA} \quad (10.17)$$

となる. 純成分 B についても同様に

$$\mu_B^{0L}(T) = \Delta H_{fB} - T \Delta S_{fB} \quad (10.18)$$

が得られる.

ここで以下の計算を進めるうえで必要となる熱力学量をいくつか仮定する. 純成分 A, B の融点を $T_{fA} = 1500K, T_{fB} = 1000K$ と仮定する. リチャーズの法則が成り立っているとすると, 融解の潜熱は $\Delta H_{fA} = 12.47KJ/mol, \Delta H_{fB} = 8.31KJ/mol$ である. また 2 相は正則溶体近似の相互作用パラメータを $\Omega_L = \Omega_S = 0KJ/mol$, つまり理想溶体を仮定したモデルとする.

A-B2 元系において理想溶体の混合の自由エネルギー変化は (10.5) 式で与えられる. これを ΔG_m^S と表記すると, 固溶体 1 モルのギブスの自由エネルギーは

140 第 10 章 2 元系状態図

$$G^S = x_A^S \mu_A^{0S} + x_B^S \mu_B^{0S} + \Delta G_m^S \quad (10.19)$$

で与えられる。同様に液相のそれも

$$G^L = x_A^L \mu_A^{0L} + x_B^L \mu_B^{0L} + \Delta G_m^L \quad (10.20)$$

となる。 $\mu_A^{0S}(T) = \mu_B^{0S}(T) = 0$ ととして各温度での固・液相の組成自由エネルギー曲線を求めると図 10.3 のようになる。(a) $T = 1500\text{K}$ では純組成 A で融点となり、液相と固相の自由エネルギーが一致している。他の組成域で液相の自由エネルギーが固相のそれよりも低く、液相が安定である。

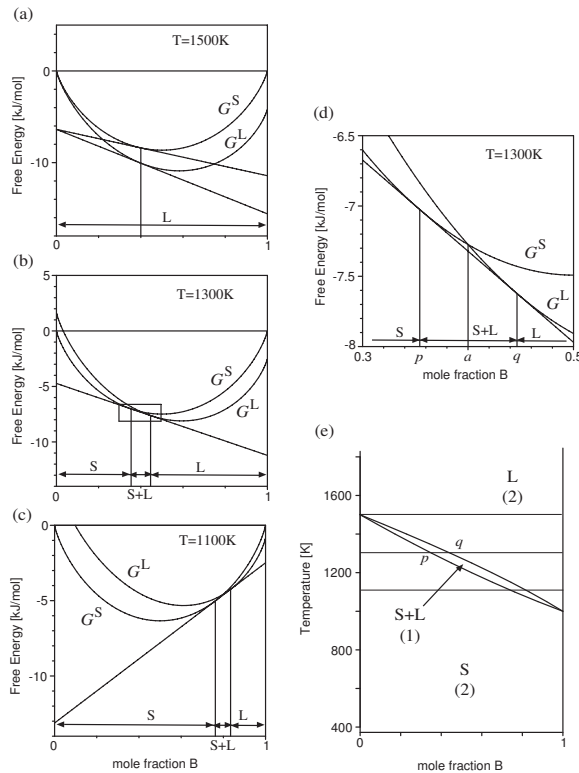


図 10.3 (a),(b),(c) 全率固溶型の組成自由エネルギー図。(d) は (b) の拡大図。(e) はこれらから求めた全率固溶型状態図。記号は本文を参照。

温度が下がり (b) $T = 1300\text{K}$ では液相と固相の自由エネルギーは交差している。(d) はその部分を拡大した図。各成分の化学ポテンシャルが各相で等しいという平衡条件

$$\begin{aligned}\mu_A^S &= \mu_A^L \\ \mu_B^S &= \mu_B^L\end{aligned}\quad (10.21)$$

は、組成自由エネルギー図に当てはめた場合、2相の間の共通接線で与えられる。したがって、共通接線の接点 p, q に挟まれた組成 a では、その組成の液相、固相の自由エネルギーは最安定ではない。自由エネルギーが最低の組み合わせは組成 p の固相と組成 q の液相とが共存した状態であり、固相と液相に分かれる。組成 p よりも低組成側では固相単相が安定であり、組成 q よりも高組成側では液相単相が安定である。

温度がさらに下がると (c) のように、接点は B 成分側に移動していき、温度 $T = 1000\text{K}$ 以下では固相が全組成域で安定となる。

共通接線の接点、すなわち固液共存領域を温度に対してプロットすると図 10.3(e) のようになる。固相と固液共存領域との境界を**固相線 (solidus)**、液体とのそれを**液相線 (liquidus)** と呼ぶ。

圧力一定の状態でのギブスの相律 $f = m - n + 1$ を使って、系の自由度を見ておこう。液相線と固相線に囲まれた領域では相の数 $m = 2$ 、成分数 $n = 2$ であるので、自由度 $f = 1$ となり例えば温度を決めると固相、液相の組成は限定される。一方、それ以外の領域では自由度 $f = 2$ であるので、温度、組成の両方を自由にとることができる。

自由度が 1 の領域での各相の量 f_S, f_L と組成との関係は、10.3(d) に示したように、

$$f_S : f_L = \frac{q - a}{q - p} : \frac{a - p}{q - p}\quad (10.22)$$

となる。この関係を**てこの原理 (lever rule)** という。

10.4 2元系状態図の作成

前節の全率固溶型の状態図で取り上げた理想溶体をもう少し発展させて、正則溶体近似で固相の相互作用パラメータが有限の場合 ($\Omega_S = 16.6\text{kJ/mol}$) を仮定する。これは固相が 2 相分離の傾向がある系に相当する。この場合の固相、液相の組成自由エネルギー図の各温度での様子は図 10.4 のようになる。2相が共存する領域ではそれぞれの共存条件にしたがって、接線が引かれている。最低自由エネルギーにそって領域分けをおこない、状態図を書くと図 10.4 のようになる。ここで () 内の数字はその領域での自由度を表している。

753K での組成自由エネルギー曲線は固相線の 2 点と液相線の 1 点が共通接線で

142 第10章 2元系状態図

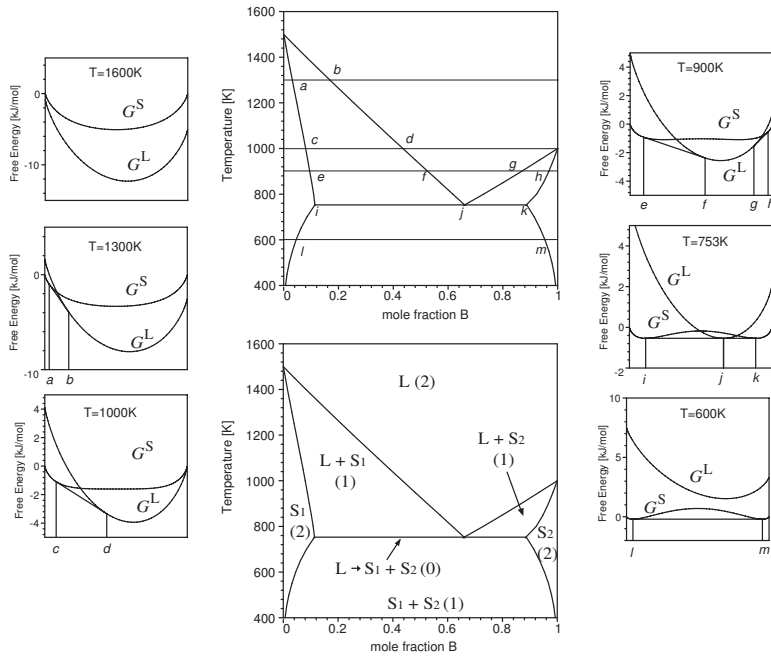


図 10.4 共晶型の組成自由エネルギー図と状態図. 図中の記号は本文を参照

結ばれている。この温度では 3 相が共存しており、その間の組成では $f = 0$ となり自由度は 0 である。これは、この 2 元系特有の不変点であり、その温度も組成も決まっている。このような液相から、二つの固相が出る状態図を共晶型の状態図と呼び、この温度を**共晶温度 (eutectic temperature)**、液相の組成を**共晶組成 (eutectic composition)**という。またこの場合の固相の組成はそれぞれの相の**最大固溶限 (maximum solubility limit)**を示す。

液相、固相それぞれの相互作用パラメータを変えた場合の状態図の変化を図 10.5 に示した。このように相互作用パラメータの変化によって多様な状態図が描かれる。

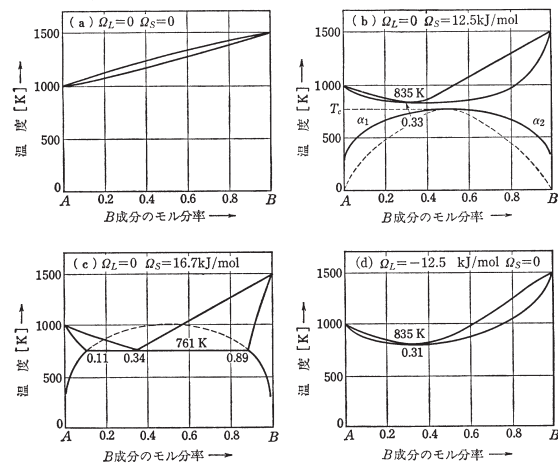


図 10.5 種々の型の状態図.