

第5章 化学的自由エネルギー評価法

4章の発展方程式の導出にて説明したように、組織形成を記述する発展方程式の基本は、組織の有する全自由エネルギーである。したがって、この全自由エネルギーが必要十分な精度で記述できることが、組織形成を解析する上において、最も重要なポイントとなる。したがって、以下本章から9章まで、組織の有する全自由エネルギーの評価法について順次説明していく。まず本章では化学的自由エネルギーについて解説する。

5-1 正則溶体近似における化学的自由エネルギー関数

ここでは組織形成に関係する化学的自由エネルギーで最も大切な、平衡状態図計算に用いられる合金の化学的自由エネルギーの定式化について説明する。特に近年、計算による状態図構築の分野が大きく発展しており、化学的自由エネルギーに関する熱力学的データベースも充実し、工学的に実用段階に入りつつある。この熱力学的データベースの最も定番となっている方法論が CALPHAD 法⁽¹⁾とよばれる状態図の熱力学データベース構築法である。そこで以下では、現在、平衡状態図の計算分野でスタンダードとなった CALPHAD 法について具体的に説明する。

まず、A-B 2元系における不規則固溶体 α 相の化学的自由エネルギーは、

$$G_c^\alpha(c_B, T) = {}^0G_A^\alpha(T)c_A + {}^0G_B^\alpha(T)c_B + L_{A,B}c_Ac_B + RT(c_A \ln c_A + c_B \ln c_B) \quad (1)$$

と表現される。 c_i は i 成分の濃度（2元系であるので $c_A + c_B = 1$ ）、 R は気体定数、 T は絶対温度、 ${}^0G_i^\alpha(T)$ は純成分 i の標準自由エネルギー、および $L_{A,B}$ は原子間相互作用パラメータである。 ${}^0G_i^\alpha(T)$ は全ての元素について、温度の関数としてデータベース化され、文献[2]にまとめられている。通常、の正則溶体近似では、 $L_{A,B}$ は組成に依存しない定数とされるが、実際の合金では、 $L_{A,B}$ は組成と温度の展開式で表現され、CALPHAD 法では $L_{A,B}$ を

$$L_{A,B}(c_B, T) = L_{A,B}^{(0)}(T) + L_{A,B}^{(1)}(T)(c_A - c_B) + L_{A,B}^{(2)}(T)(c_A - c_B)^2 + \dots \quad (2)$$

の形式に表現する方法が採用され、展開係数 $L_{A,B}^{(i)}(T)$ が温度の関数としてデータベース化されている。なお $(c_A - c_B)$ について、元素名のアルファベットの若い方を A に取る約束になっている。

固溶体が磁性相である場合には、式(1)にさらに磁気過剰自由エネルギー G_{mag} が加算される⁽³⁾。

G_{mag} は、

$$G_{mag} = RT \ln(\beta_0 + 1) \cdot g(\tau) \quad (3)$$

にて与えられ、 β_0 はボーア磁子で規格化された1原子当たりの磁化の強さ、 τ はキュリー温度 T_C で規格化された温度 $\tau \equiv T/T_C$ で、 $g(\tau)$ は、

$$g(\tau) \equiv 1 - \frac{1}{D} \left\{ \frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right\}, \quad (\tau \leq 1) \quad (4)$$

$$g(\tau) \equiv -\frac{1}{D} \left(\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right), \quad (\tau > 1)$$

$$D \equiv \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1 \right)$$

にて定義される。固溶体が bcc 構造の場合、 $p = 0.40$ であり、それ以外の構造では $p = 0.28$ となる。個々の合金系の特徴は全て β_0 と T_C に反映される。つまり、 β_0 と T_C は組成の関数として表現され、

例えば A-B-C 3 元合金では、

$$\begin{aligned} T_C(c_A, c_B, c_C) &= {}^\circ T_A c_A + {}^\circ T_B c_B + {}^\circ T_C c_C + T_{AB} c_A c_B + T_{BC} c_B c_C + T_{CA} c_C c_A + T_{ABC} c_A c_B c_C \\ \beta_0(c_A, c_B, c_C) &= {}^\circ \beta_A c_A + {}^\circ \beta_B c_B + {}^\circ \beta_C c_C + \beta_{AB} c_A c_B + \beta_{BC} c_B c_C + \beta_{CA} c_C c_A + \beta_{ABC} c_A c_B c_C \end{aligned} \quad (5)$$

と表される。 ${}^\circ T_i$ は純成分 i のキュリー温度、 ${}^\circ \beta_i$ は純成分 i の 1 原子当たりの磁化の強さである。組成の係数の値が各合金系に対してデータベース化されているので、 G_{mag} は組成と温度の関数となる。

5-2 副格子モデルも基づく化学的自由エネルギー関数

以上は、不規則固溶体における化学的自由エネルギーの表現であるが、規則相や侵入型原子が関与する不規則固溶体の化学的自由エネルギー式の表現には副格子モデル⁽¹⁾が使用される。副格子モデルはその名が示すとおり、元の結晶構造を、複数のサブ格子（これが副格子と呼ばれる所以）に分解し、それぞれの副格子は不規則固溶体相と近似して、かつ副格子間の相互作用を考慮する化学的自由エネルギー表現法である。侵入型固溶体の場合には、侵入位置が 1 つの副格子とみなされる。

副格子の状態を記述する変数は個々の副格子における溶質濃度 y_i^s である。つまり、副格子 s における i 原子のサイト占有率 y_i^s が、 $y_i^s = n_i^s / N^s$ にて定義される。 N^s は副格子 s における全サイト数であり、 n_i^s は副格子 s 上に存在する i 原子の数である。また侵入型位置を副格子 s と見なした場合、侵入型位置における i 原子の占有率は、 $y_i^s = n_i^s / (n_{Va}^s + \sum_j n_j^s)$ と表される。 n_{Va}^s は侵入型位置における空孔数で（ここでは侵入原子が占有していない侵入サイトを空孔とみなしている）、 n_i^s は侵入している原子数である。また全体の結晶における i 成分の濃度は、以上から、 $x_i = \sum_s N^s y_i^s / \sum_s N^s (1 - y_{Va}^s)$ にて与えられる。

具体例として、Fe-Cr-C 3 元系を考えてみよう。結晶格子は bcc とし、副格子としては、bcc 母格子とその侵入型位置を考慮する。したがって、副格子としての表記は、 $(\text{Cr,Fe})_I(\text{C,Va})_3$ と表現される。左右の括弧がそれぞれ bcc 格子 I および侵入位置の副格子 II を意味し、括弧の添え字 1 と 3 は、bcc 格子点 1 個につき、侵入型位置 3 個が存在することを意味する。括弧内はその副格子に属する元素名で、空孔を Va と表現した。この場合の混合の化学的自由エネルギーは、

$$\begin{aligned} G_c &= y_{Cr}^I y_{Va}^{II} {}^0 G_{Cr,Va}^{\alpha} + y_{Fe}^I y_{Va}^{II} {}^0 G_{Fe,Va}^{\alpha} + y_{Cr}^I y_C^{II} {}^0 G_{Cr,C}^{\alpha} + y_{Fe}^I y_C^{II} {}^0 G_{Fe,C}^{\alpha} \\ &+ RT \left\{ \frac{1}{4} \left(y_{Cr}^I \ln y_{Cr}^I + y_{Fe}^I \ln y_{Fe}^I \right) + \frac{3}{4} \left(y_C^{II} \ln y_C^{II} + y_{Va}^{II} \ln y_{Va}^{II} \right) \right\} \\ &+ \left\{ y_{Cr}^I y_{Fe}^I \sum_j L_{(\text{Cr,Fe}),Va}^{(j)} (y_{Cr}^I - y_{Fe}^I)^j \right\} y_{Va}^{II} + \left\{ y_{Cr}^I y_{Fe}^I \sum_j L_{(\text{Cr,Fe}),C}^{(j)} (y_{Cr}^I - y_{Fe}^I)^j \right\} y_C^{II} \\ &+ \left\{ y_C^{II} y_{Va}^{II} \sum_j L_{\text{Cr}(C,Va)}^{(j)} (y_C^{II} - y_{Va}^{II})^j \right\} y_{Cr}^I + \left\{ y_C^{II} y_{Va}^{II} \sum_j L_{\text{Fe}(C,Va)}^{(j)} (y_C^{II} - y_{Va}^{II})^j \right\} y_{Fe}^I \end{aligned} \quad (6)$$

と表現される。 ${}^0 G_{i,j}^{\alpha}$ は、副格子 I と II が、それぞれ全て i 成分と j 成分で満たされている状態の化学的自由エネルギーである（添え字の " : " は副格子を分ける記号を意味する）。したがって、 ${}^0 G_{i,j}^{\alpha}$ が関与する始めの 4 項は、いわば化学量論組成の化合物の自由エネルギーを、副格子濃度で重みつき平均した量となっている。2 段目は原子配置のエントロピーに起因するエネルギー項で、係数の 1/4 と 3/4 は副格子 I と II の全サイト数の比率である。残りの項は原子間相互作用パラメータに関する項である。まず中括弧内を見ると例えば、 $y_{Cr}^I y_{Fe}^I \sum_j L_{(\text{Cr,Fe}),Va}^{(j)} (y_{Cr}^I - y_{Fe}^I)^j$ となっており、これは、副格子 I 内での Cr 原子と Fe 原子の相互作用を表している。総和の部分が先の式(2)の形式になって

いる ($j = 0, 1, 2, \dots$)。展開係数 $L_{(Cr,Fe):Va}^{(j)}$ は温度の関数として状態図の熱力学的データベースにデータ化されている。添え字の $(Cr,Fe):Va$ は、副格子 I 内で Cr と Fe が存在し、副格子 II は全て Va であることを意味している。この相互作用項は 1 つの副格子内のみでの相互作用であるが、式(6)では、これを外側の副格子濃度で重みつき平均して、全体の原子間の相互作用を定式化している。

なお、Fe-C 2 元系では、 $y_{Cr}^I = 0$ 、 $y_{Fe}^I = 1$ とすれば良いので、

$$G_c = y_{Va}^{II} G_{Fe:Va}^a + y_C^{II} G_{Fe:C}^a + \frac{3}{4} RT \left(y_C^{II} \ln y_C^{II} + y_{Va}^{II} \ln y_{Va}^{II} \right) + y_C^{II} y_{Va}^{II} \sum_j L_{Fe:(C,Va)}^{(j)} (y_C^{II} - y_{Va}^{II})^j \quad (7)$$

となる。この自由エネルギー表記は、侵入型位置の副格子における、C-Va 擬 2 元系の固溶体の自由エネルギー表記に形式的に等しい。注意すべき点は、この場合、母格子の bcc は全て Fe 原子で占有されている点である。つまり式(7)の化学的自由エネルギーは、Fe 原子 1 モル当たりの自由エネルギーであり、Fe-C 2 元系 1 モル当たりの自由エネルギーではない。Fe-C 2 元系 1 モル当たりの自由エネルギーに換算するには、式(7)右辺に $x_{Fe} = 1 - x_C$ をかければよい。なお磁気過剰自由エネルギーも考慮する場合には、単純に式(3)を加算すればよい。

副格子モデルに基づく化学的自由エネルギー表記は、始めに副格子のとり方とそれぞれの副格子に属する元素の選定、すなわち、 $(Cr,Fe)_1(C,Va)_3$ の形式をどのように設定するかから始まる。これが決まると、その形式に合わせて式の形は自動的に定式化される。さらに、式(6)のように表現した場合、このエネルギーは、 $(Cr,Fe)_1(C,Va)_3$ を 1 つの化合物分子と見なして、その分子 1 モルのエネルギーであることに注意する必要がある (原子 1 モルではない)。

ところで、実際に副格子モデルを利用して、規則相の化学的自由エネルギー G_c^{ord} を計算する場合、注意する点がある。実際の計算では、規則相の化学的自由エネルギー G_c^{ord} は、不規則相の化学的自由エネルギー $G_c^{dis}(x_i)$ に、規則化の過剰エネルギーを加算する形式

$$G_c^{ord} = G_c^{dis}(x_i) + \left\{ G_c^{ord}(y_i^I, y_i^{II}) - G_c^{ord}(x_i) \right\} \quad (8)$$

にて計算される⁽⁴⁾。 $G_c^{ord}(y_i^I, y_i^{II})$ は副格子モデルに基づく自由エネルギーで、 $G_c^{ord}(x_i)$ は関数 $G_c^{ord}(y_i^I, y_i^{II})$ において強制的に $y_i^I = y_i^{II} = x_i$ と置き不規則状態にした自由エネルギーである。一見、式(8)の定義は無意味のように見える。本来 $G_c^{dis}(x_i) = G_c^{ord}(x_i)$ であるはずで、 $G_c^{ord} = G_c^{ord}(y_i^I, y_i^{II})$ となって、副格子モデルの自由エネルギー $G_c^{ord}(y_i^I, y_i^{II})$ のみから G_c^{ord} は計算されると考えるのが自然である。しかし多くの場合、現実の熱力学的データベースにおいて、 $G_c^{dis}(x_i) = G_c^{ord}(x_i)$ が満足されない。これは通常、 $G_c^{dis}(x_i)$ と $G_c^{ord}(y_i^I, y_i^{II})$ の熱力学的データが異なる研究者によって評価されているからである。つまり $G_c^{dis}(x_i)$ と $G_c^{ord}(x_i)$ の間には少なからず数値誤差が出てしまう。平衡状態図の化学的自由エネルギー計算において、まず不規則相の自由エネルギーを共通基盤に考える慣習になっているので、したがって、式(8)の形式が採用されたわけである。

5-3 まとめ

以上、CALPHAD 法を基本とした化学的自由エネルギーの定式化について説明した。化学的自由エネルギーの表現形式には、ここで説明した以外にも、クラスター変分法⁽⁵⁾を用いる場合、Landau 展開を用いる場合や Phase-field 法における表記などがある⁽⁶⁾。実際に組織形成の計算を行うに際して、状態図に直結する化学的自由エネルギー周辺の定量的評価法を理解しておくことは非常に大切である。

参考文献

- (1) N.Saunders and A.P.Miodownik : "CALPHAD", Pergamon, (1998).
- (2) A.T.Dinsdale: CALPHAD, **15**(1991), 317.
- (3) M.Hillert and M.Jarl: CALPHAD, **2**(1978), 227.
- (4) I.Ansara, N.Dupin and B.Sundman: CALPHAD, **21**(1997), 535.
- (5) 菊池良一, 毛利哲雄 : 「クラスター変分法」、森北出版, (1997).
- (6) 小山敏幸: 日本金属学会会報"まてりあ", **42**(2003), 397.

***** 参考 *****

固体や液体の熱力学において、しばしば理解の障壁となるのが活量の概念である。以下では、活量の定義および化学的自由エネルギーとの関係について説明する。

1. 標準状態の定義について

標準状態の定義には Raoult 基準と Henry 基準がある。i 成分の化学ポテンシャルは、

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \gamma_i c_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \gamma_i + RT \ln c_i$$

と表現され、活量係数の項は理想溶液からのずれを表す人為的フィッティングパラメータ項である（これは理想溶液の体系が熱力学では基準になるために、論理体系を崩さずに実在材料と理想溶液との差を考慮しようとする、活量係数の利用が最もシンプルな補正法になっている）。まず標準状態が Raoult 基準である場合の活量係数は、次のように定義される。

「Raoult 基準」

$$\lim_{c_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$$

この定義は、純物質の標準状態を $\mu_i^0(T)$ とすることを意味している。これにより、 $\mu_i^0(T)$ の物理的意味が非常に明確になるので、熱力学的な考察には通常のこの基準が使用される。このように Raoult 基準が純物質を基礎に定義されるのに対して、実用的には、希薄溶液を基礎に定義された標準状態が有益な場合が多い。なぜならば、鉄鋼材料や Al 合金のように微量添加元素によって材料特性を制御する場合が実際には多いからである。

希薄溶液では、活量が近似的に濃度に比例することが知られている。この経験則は Henry の法則と呼ばれる（これは希薄溶液では、活量を濃度でテイラー展開したときに 1 次項まででかなり十分に近似できることを意味している）。この比例係数を γ_i^0 とすると、活量は

$$a_i = \gamma_i^0 c_i$$

と記述できる。この条件下で、化学ポテンシャルを Raoult 基準の標準状態にて記述すると、

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^0(T) + RT \ln a_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \gamma_i^0 c_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \gamma_i^0 + RT \ln c_i \\ &= \mu_i^{0(R)}(T) + RT \ln \gamma_i^0 + RT \ln c_i \end{aligned}$$

となる。なお $\mu_i^0(T)$ が Raoult 基準の量であることを明示するために $\mu_i^{0(R)}(T) = \mu_i^0(T)$ と記した。さて、Henry 基準の標準状態を $\mu_i^{0(H)}(T)$ は、

$$\mu_i^{0(H)}(T) = \mu_i^{0(R)}(T) + RT \ln \gamma_i^0$$

にて定義される。すなわち、

$$\mu_i = \mu_i^{0(H)}(T) + RT \ln c_i$$

である。これより、Henry 基準では活量係数は、

「Henry 基準」

$$\lim_{c_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1$$

と定義されなくてはならないことがわかる。なぜならば、 $c_i \rightarrow 0$ で標準状態は $\mu_i^{0(H)}(T) = \mu_i^{0(R)}(T)$ でなくてはならないからである。また重要な点は、Raoult 基準と Henry 基準では標準状態の定義は異なるが、当然ながら化学ポテンシャルは等しくなっている点である。Henry 基準を用いる利点は、この基準を採用すると、 $\mu_i^{0(H)}(T)$ も $\mu_i^{0(R)}(T)$ も温度のみの関数であるので、濃度だけで化学ポテンシャルの値を得ることができる点である。ちょうど、Raoult 基準において活量係数の項に温度および組成依存性の両者が含まれていたのに対して、Henry 基準では Henry の法則をフィルターとして、この両者を分離したことになる。明らかに Henry 基準を採用した方が、解析が簡単になり実用的に Henry が多用される所以である。したがって実用性を重視して、Henry 基準では濃度が mass% で記述される傾向にある。ただし、以上の定式化では、Raoult 基準を基礎に Henry 基準を定義したので、全て mol% を採用している。

以上は、標準状態の基準に関する説明であるが、次に活量係数について見ていこう。

2. 活用係数の組成による展開について

実際の溶液では、活用係数は、温度および組成によって展開され、定式化される場合が多い。簡単のために AB 2 元系を対象としよう。各成分の化学ポテンシャルは、

$$\begin{aligned}\mu_A &= \mu_A^0(T) + RT \ln a_A = \mu_A^0(T) + RT \ln \gamma_A + RT \ln c_A \\ \mu_B &= \mu_B^0(T) + RT \ln a_B = \mu_B^0(T) + RT \ln \gamma_B + RT \ln c_B\end{aligned}$$

にて与えられる。標準状態として Raoult 基準を採用する。Gibbs-Duhem の式から、

$$\sum_i c_i d\mu_i + SdT - VdP = 0$$

である。温度および圧力一定では、

$$\sum_i c_i d\mu_i = 0$$

となり、いま、A,B 2 元系を考慮しているので、

$$\begin{aligned}d\mu_A &= RTd \ln \gamma_A + RTd \ln c_A \\ d\mu_B &= RTd \ln \gamma_B + RTd \ln c_B\end{aligned}$$

より、

$$\begin{aligned}c_A d\mu_A + c_B d\mu_B &= 0 \\ c_A \{RTd \ln \gamma_A + RTd \ln c_A\} + c_B \{RTd \ln \gamma_B + RTd \ln c_B\} &= 0 \\ c_A \left\{ d(RT \ln \gamma_A) + \frac{1}{c_A} dc_A \right\} + c_B \left\{ d(RT \ln \gamma_B) + \frac{1}{c_B} dc_B \right\} &= 0 \\ c_A d(RT \ln \gamma_A) + c_B d(RT \ln \gamma_B) + d(c_A + c_B) &= 0 \\ c_A d(RT \ln \gamma_A) + c_B d(RT \ln \gamma_B) &= 0\end{aligned}$$

となる。ここで活量係数の項を次のように組成で展開する（展開係数は温度の関数である）。

$$RT \ln \gamma_A = a_1 c_B + a_2 c_B^2 + a_3 c_B^3 + \dots$$

$$RT \ln \gamma_B = b_1 c_A + b_2 c_A^2 + b_3 c_A^3 + \dots$$

これより、

$$d(RT \ln \gamma_A) = (a_1 + 2a_2 c_B + 3a_3 c_B^2) dc_B$$

$$d(RT \ln \gamma_B) = (b_1 + 2b_2 c_A + 3b_3 c_A^2) dc_A$$

であり、Gibbs-Duhem の式に代入・整理して、

$$c_A d(RT \ln \gamma_A) + c_B d(RT \ln \gamma_B) = 0$$

$$c_A (a_1 + 2a_2 c_B + 3a_3 c_B^2) dc_B + c_B (b_1 + 2b_2 c_A + 3b_3 c_A^2) dc_A = 0$$

$$(1 - c_B)(a_1 + 2a_2 c_B + 3a_3 c_B^2) dc_B - c_B \{b_1 + 2b_2(1 - c_B) + 3b_3(1 - c_B)^2\} dc_B = 0$$

$$(1 - c_B)(a_1 + 2a_2 c_B + 3a_3 c_B^2) - c_B \{b_1 + 2b_2(1 - c_B) + 3b_3(1 - c_B)^2\} = 0$$

$$a_1(1 - c_B) + 2a_2 c_B(1 - c_B) + 3a_3 c_B^2(1 - c_B) - b_1 c_B - 2b_2 c_B(1 - c_B) - 3b_3 c_B(1 - c_B)^2 = 0$$

$$a_1 - a_1 c_B + 2a_2(c_B - c_B^2) + 3a_3(c_B^2 - c_B^3) - b_1 c_B - 2b_2(c_B - c_B^2) - 3b_3(c_B - 2c_B^2 + c_B^3) = 0$$

$$a_1 - (a_1 + b_1 - 2a_2 + 2b_2 + 3b_3)c_B - (2a_2 - 2b_2 - 3a_3 - 6b_3)c_B^2 - 3(a_3 + b_3)c_B^3 = 0$$

を得る。これは組成に関する恒等式であるので、濃度変数の係数は全て0にならなくてはならない。したがって、

$$a_1 = 0$$

$$a_1 + b_1 - 2a_2 + 2b_2 + 3b_3 = 0$$

$$2a_2 - 2b_2 - 3a_3 - 6b_3 = 0$$

$$a_3 + b_3 = 0$$

である。これより、

$$b_1 - 2a_2 + 2b_2 - 3a_3 = 0$$

$$2a_2 - 2b_2 + 3a_3 = 0$$

であり、各係数間には、

$$a_1 = b_1 = 0$$

$$b_2 = a_2 + \frac{3}{2}a_3$$

$$b_3 = -a_3$$

の関係が成立しなくてはならない。したがって、

$$RT \ln \gamma_A = a_1 c_B + a_2 c_B^2 + a_3 c_B^3 = a_2 c_B^2 + a_3 c_B^3$$

$$RT \ln \gamma_B = b_1 c_A + b_2 c_A^2 + b_3 c_A^3 = \left(a_2 + \frac{3}{2} a_3 \right) c_A^2 - a_3 c_A^3$$

が得られる。さらに展開を組成に関する2次の項までで打ち切り、 $a_3 = 0$ と仮定すると、改めて $a_2 = \Omega$ と置いて、

$$RT \ln \gamma_A = a_2 c_B^2 = \Omega(1 - c_A)^2$$

$$RT \ln \gamma_B = a_2 c_A^2 = \Omega(1 - c_B)^2$$

となる。したがって、化学ポテンシャルは、

$$\mu_A = \mu_A^0(T) + \Omega(1 - c_A)^2 + RT \ln c_A$$

$$\mu_B = \mu_B^0(T) + \Omega(1 - c_B)^2 + RT \ln c_B$$

と表現され、混合の自由エネルギーは、

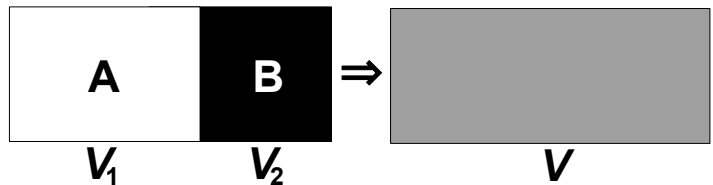
$$\begin{aligned} G_c &= c_A \mu_A + c_B \mu_B \\ &= c_A \left\{ \mu_A^0(T) + \Omega(1 - c_A)^2 + RT \ln c_A \right\} + c_B \left\{ \mu_B^0(T) + \Omega(1 - c_B)^2 + RT \ln c_B \right\} \\ &= c_A \mu_A^0(T) + \Omega c_A (1 - c_A)^2 + RT c_A \ln c_A + c_B \mu_B^0(T) + \Omega c_B (1 - c_B)^2 + RT c_B \ln c_B \\ &= \mu_A^0(T) c_A + \mu_B^0(T) c_B + \Omega \{ c_A (1 - c_A)^2 + c_B (1 - c_B)^2 \} + RT (c_A \ln c_A + c_B \ln c_B) \\ &= \mu_A^0(T) c_A + \mu_B^0(T) c_B + \Omega c_A c_B (c_B + c_A) + RT (c_A \ln c_A + c_B \ln c_B) \\ &= \mu_A^0(T) c_A + \mu_B^0(T) c_B + \Omega c_A c_B + RT (c_A \ln c_A + c_B \ln c_B) \end{aligned}$$

と計算される。つまり通常の正則溶体近似と、活量係数の項を組成の2次式とした近似は等価であることがわかる。

3. 混合のエントロピーについて

A-B 2 元系における混合のエントロピーを求めてみよう。右図のように、体積 V_1 の A 成分と、体積 V_2 の B 成分が混合して、体積 V の均一状態へ移行すると考える。この時、各成分 1 モル当たりのエントロピー変化量は、

$$\Delta S_A = R \ln \frac{V}{V_1}, \quad \Delta S_B = R \ln \frac{V}{V_2}$$



X 成分のモル分率を c_X とすると、混合のエントロピー変化 ΔS_m は、モル分率で重み付平均して、

$$\Delta S_m = c_A \Delta S_A + c_B \Delta S_B = R \left(c_A \ln \frac{V}{V_1} + c_B \ln \frac{V}{V_2} \right)$$

と与えられる。A 成分と B 成分のモル体積が等しい場合、 $c_A = V_1 / V$ および $c_B = V_2 / V$ であるので、

$$\Delta S_m = R \left(c_A \ln \frac{V}{V_1} + c_B \ln \frac{V}{V_2} \right) = -R \left(c_A \ln \frac{V_1}{V} + c_B \ln \frac{V_2}{V} \right) = -R (c_A \ln c_A + c_B \ln c_B)$$

となる。この式が混合のエントロピー変化を表す式であるが、式の導出において、"A成分とB成分のモル体積が等しい場合"という前提がある点に注意しなくてはならない。特に高分子におけるポリマーアロイやセラミクスなど分子を扱う化学的自由エネルギーでは、混合のエントロピーの対数部分に関しては、常に体積変化に立ち戻って考察し直すべきである。

4. SGTE data for pure element についてのまとめ

4-1 Gibbs 自由エネルギーの基準

"Standard element reference"として 298.15K における純物質のエンタルピーを基準とする。またこの値は G-H_{SER} と表記される (例外はリンのみで、白リンを基準にとる)。エントロピーについては明確な絶対基準があるので、エントロピーに新たな基準を加える必要はない。したがって、エンタルピー部分にのみエネルギーの基準を設定すれば良い。G-H_{SER} はこのような考えの下に定義された基準である。

4-2 Gibbs 自由エネルギー関数の表記

Gibbs 自由エネルギー関数を、

$$G = a + bT + cT \ln T + \sum_i d T^i$$

にて表現する。ここで、

$$S = -b - c - c \ln T - \sum_i i d T^{i-1}$$

$$H = a - cT - \sum_i (i-1) d T^i$$

$$C_p = -c - \sum_i i(i-1) d T^{i-1} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

である。もちろん、

$$G = H - TS$$

$$= a - cT - \sum_i (i-1) d T^i - T \left\{ -b - c - c \ln T - \sum_i i d T^{i-1} \right\}$$

$$= a - cT - \sum_i (i-1) d T^i + bT + cT + cT \ln T + \sum_i i d T^i$$

$$= a + bT + cT \ln T + \sum_i d T^i$$

となる。a, b, c, および d は定数で、i は整数であり代表値としては 2, 3, および -1 である。

4-3 Gibbs 自由エネルギー関数における圧力項の表記

Gibbs 自由エネルギー関数における圧力項は、

$$G_{pres} = \frac{A \exp(a_0 T + a_1 T^2 / 2 + a_2 T^3 / 3 + a_3 T^{-1})}{(K_0 + K_1 T + K_2 T^2)(n-1)} \left[\{1 + nP(K_0 + K_1 T + K_2 T^2)\}^{1-1/n} - 1 \right]$$

と表される。A, a₀~a₃, K₀~K₂, および n は定数で、P は圧力である。また、

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T, \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \kappa = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

が成立し、 V はモル体積、 α は膨張係数、および κ は圧縮率である。特に $K_0 \sim K_2$ が典型的な値で、 P が 10^5 Pa 以下の場合、 $nP(K_0 + K_1T + K_2T^2) \ll 1$ として、

$$\begin{aligned} G_{pres} &= \frac{A \exp(a_0T + a_1T^2/2 + a_2T^3/3 + a_3T^{-1})}{(K_0 + K_1T + K_2T^2)(n-1)} \left[\{1 + nP(K_0 + K_1T + K_2T^2)\}^{1-1/n} - 1 \right] \\ &\cong \frac{A \exp(a_0T + a_1T^2/2 + a_2T^3/3 + a_3T^{-1})}{(K_0 + K_1T + K_2T^2)(n-1)} \left[1 + (1-1/n)nP(K_0 + K_1T + K_2T^2) - 1 \right] \\ &= \frac{A \exp(a_0T + a_1T^2/2 + a_2T^3/3 + a_3T^{-1})}{(K_0 + K_1T + K_2T^2)(n-1)} \left[(n-1)P(K_0 + K_1T + K_2T^2) \right] \\ &= AP \exp(a_0T + a_1T^2/2 + a_2T^3/3 + a_3T^{-1}) \\ &\cong AP(1 + a_0T + a_1T^2/2 + a_2T^3/3 + a_3T^{-1}) \end{aligned}$$

と変形できる。以上から A は $T = 0(\text{K})$ および $P = 0(\text{Pa})$ におけるモル体積であることがわかる。また圧力項に関するエントロピー、エンタルピー、および定圧比熱は、

$$\begin{aligned} S_{pres} &= -AP(a_0 + a_1T + a_2T^2 - a_3T^{-2}) \\ H_{pres} &= AP(1 - a_1T^2/2 - 2a_2T^3/3 + 2a_3T^{-1}) \\ C_{pres} &= -AP(a_1T + 2a_2T^2 + 2a_3T^{-2}) \end{aligned}$$

にて与えられる。

4-4 Gibbs 自由エネルギー関数における磁気項の表記

Gibbs 自由エネルギー関数における磁気過剰自由エネルギーは、

$$G_{mag} = RT \ln(B_0 + 1) \cdot g(\tau)$$

にて与えられる。 B_0 はボーア磁子である。ここで、

$$\begin{aligned} g(\tau) &= 1 - \frac{1}{D} \left\{ \frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right\}, \quad (\tau \leq 1) \\ g(\tau) &= -\frac{1}{D} \left(\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right), \quad (\tau > 1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D &= \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \\ p &= 0.40, \quad (\text{for bcc_A2}) \\ p &= 0.28, \quad (\text{for other common phases}) \\ \tau &= T / T_{Curie} \end{aligned}$$

である。したがって、磁気項に関するエントロピー、エンタルピー、および定圧比熱は、

$$S_{mag} = -R \ln(B_0 + 1) \cdot f(\tau)$$

$$f(\tau) = 1 - \frac{1}{D} \left\{ \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{2\tau^3}{3} + \frac{2\tau^9}{27} + \frac{2\tau^{15}}{75} \right) \right\}, \quad (\tau \leq 1)$$

$$f(\tau) = \frac{1}{D} \left(\frac{2\tau^{-5}}{5} + \frac{2\tau^{-15}}{45} + \frac{2\tau^{-25}}{125} \right), \quad (\tau > 1)$$

$$H_{mag} = RT \ln(B_0 + 1) \cdot h(\tau)$$

$$h(\tau) = \frac{1}{D} \left\{ -\frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{2} + \frac{\tau^9}{15} + \frac{\tau^{15}}{40} \right) \right\}, \quad (\tau \leq 1)$$

$$h(\tau) = -\frac{1}{D} \left(\frac{\tau^{-5}}{2} + \frac{\tau^{-15}}{21} + \frac{\tau^{-25}}{60} \right), \quad (\tau > 1)$$

および

$$C_{Pmag} = R \ln(B_0 + 1) \cdot c(\tau)$$

$$c(\tau) = \frac{1}{D} \left\{ \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(2\tau^3 + \frac{2\tau^9}{3} + \frac{2\tau^{15}}{5} \right) \right\}, \quad (\tau \leq 1)$$

$$c(\tau) = \frac{1}{D} \left(2\tau^{-5} + \frac{2\tau^{-15}}{3} + \frac{2\tau^{-25}}{5} \right), \quad (\tau > 1)$$

となる。

また例えば、A-B-C 3 元合金では、通常、キュリー温度とボーア磁子は合金組成の関数として、

$$T_{Curie}(c_A, c_B, c_C) = {}^\circ T_A c_A + {}^\circ T_B c_B + {}^\circ T_C c_C + T_{AB} c_A c_B + T_{BC} c_B c_C + T_{CA} c_C c_A + T_{ABC} c_A c_B c_C$$

および

$$B_0(c_A, c_B, c_C) = {}^\circ B_A c_A + {}^\circ B_B c_B + {}^\circ B_C c_C + B_{AB} c_A c_B + B_{BC} c_B c_C + B_{CA} c_C c_A + B_{ABC} c_A c_B c_C$$

と表される。 ${}^\circ T_X$ は純成分 X のキュリー温度で、 ${}^\circ B_X$ は純成分 X のボーア磁子の値である。純鉄では、 ${}^\circ T_{Fe}^{bcc} = 1043(K)$ および ${}^\circ B_{Fe}^{bcc} = 2.22$ となる。