Fe-C-X*i* 多元系の化学的自由エネルギー

by T.Koyama

１．変数設定

$[G^{\alpha}]^{para}$	：常磁性状態におけるαFe の Gibbs エネルギー
$[\Delta G^{\alpha}]^{ferro}$	：磁気変態に伴う自由エネルギー変化
x_C^{α}	：炭素の原子分率
y_C^{α}	：侵入型副格子内における炭素の原子分率
x_i^{α}	：置換型元素 X$_i$ の原子分率
Y_i^{α}	：置換型元素 X$_i$ の置換格子上における原子分率
a	：主格子点数
c	：副格子点数
c/a	：Fe１原子あたりの格子間原子サイト数
$[{}^{\circ}G_{Fe}^{\alpha}]^{para}$	：常磁性純αFe の Gibbs エネルギー
$[{}^{\circ}G_{X_i:Va}^{\alpha}]^{para}$	：X$_i$ 原子１モル当たりの Gibbs エネルギー（全侵入型位置が全て空孔 Va で占有されている場合）
$[{}^{\circ}G_{X_i:C}^{\alpha}]^{para}$	：X$_i$ 原子１モル当たりの Gibbs エネルギー（全侵入型位置が全て炭素原子 C で占有されている場合）
$[L_{Fe,X_i:Va}^{\alpha}]^{para}$	：置換型原子１モルあたりの Fe-X$_i$ 原子間の相互作用エネルギー (全侵入型位置が Va に占有された場合)
$[L_{Fe,X_i:C}^{\alpha}]^{para}$	：置換型原子１モルあたりの Fe-X$_i$ 原子間の相互作用エネルギー (全侵入型位置が C に占有された場合)
$[L_{Fe:C,Va}^{\alpha}]^{para}$	：侵入型原子１モルあたりの C と Va の相互作用エネルギー（置換格子サイトが全て Fe 原子で占有されている場合）
$[L_{X_i:C,Va}^{\alpha}]^{para}$	：侵入型原子１モルあたりの C と Va の相互作用エネルギー（置換格子サイトが全て X$_i$ 原子で占有されている場合）
${}^{\circ}G_C^{gr}$	：グラファイトの標準生成エネルギー
$[\mu_{Fe}^{\alpha}]^{para}$	：αFe の化学ポテンシャル
$[\mu_C^{\alpha}]^{para}$	：炭素の化学ポテンシャル
$[\Delta G^{\alpha}]^{ferro}$	：Gibbs エネルギー内の強磁性項
$[\Delta{}^{\circ}G_{Fe}^{\alpha}(T^*)]^{ferro}$	：強磁性純αFe の Gibbs エネルギー
m_i	：常磁性の程度を表すパラメータ
T_C^{α}	：合金のキュリー温度
${}^{\circ}T_C^{\alpha}$	：純 Fe のキュリー温度
ΔT_C^{α}	：炭素濃度によるキュリー温度の変化率
$[\Delta{}^{\circ}H_{Fe}^{\alpha}(T^*)]^{ferro}$	：純αFe の強磁性エンタルピー
$[\Delta\mu_{Fe}^{\alpha}]^{ferro}$	：強磁性によるαFe の化学ポテンシャルの変化量
$[\Delta\mu_C^{\alpha}]^{ferro}$	：強磁性による炭素の化学ポテンシャルの変化量

２．**Fe-C-**X３元系における自由エネルギーモデル

まず各相の化学的自由エネルギーを、

$$G^{\alpha} = [G^{\alpha}]^{para} + [\Delta G^{\alpha}]^{ferro} \tag{1}$$

のように常磁性項と強磁性項に分ける。主格子点数と侵入型位置数の比率を$(a:c)$と置くと、副格子(侵入型位置)上における C 原子の分率 y_C^{α} は、

$$y_C^{\alpha} = \frac{x_C^{\alpha}}{\frac{c}{a}(1-x_C^{\alpha})} = \frac{a}{c}\frac{x_C^{\alpha}}{1-x_C^{\alpha}} \tag{2}$$

にて与えられ、関係式

$$\begin{aligned} & a + cy_C^{\alpha} = a + c\frac{a}{c}\frac{x_C^{\alpha}}{1-x_C^{\alpha}} = a\left(1+\frac{x_C^{\alpha}}{1-x_C^{\alpha}}\right) = a\left(\frac{1-x_C^{\alpha}+x_C^{\alpha}}{1-x_C^{\alpha}}\right) = \frac{a}{1-x_C^{\alpha}} \\ & \therefore\ \frac{1}{a+cy_C^{\alpha}} = \frac{1-x_C^{\alpha}}{a}, \qquad 1-x_C^{\alpha} = \frac{1}{1+(c/a)y_C^{\alpha}} \end{aligned} \tag{3}$$

が成立する。一方、置換型元素 X の全原子数に対する原子分率を x_X^{α} とすると、X の主格子(置換格子)上における原子分率Y_i^{α} は、

$$Y_X^{\alpha} = \frac{x_X^{\alpha}}{1-x_C^{\alpha}} \tag{4}$$

となる。また $y_{Va}^{\alpha} + y_C^{\alpha} = 1$ および $Y_{Fe}^{\alpha} + Y_X^{\alpha} = 1$ である。Hillert と Staffansson の正則溶体副格子モデルに基づき、$(Fe,X)_a(C,Va)_c$ 1 モル当たりの化学的自由エネルギーは、

$$\begin{aligned} [G^{\alpha}]^{para} = {} & aY_{Fe}^{\alpha}y_{Va}^{\alpha}[{}^{\circ}G_{Fe:Va}^{\alpha}]^{para} + aY_X^{\alpha}y_{Va}^{\alpha}[{}^{\circ}G_{X:Va}^{\alpha}]^{para} + aY_{Fe}^{\alpha}y_C^{\alpha}[{}^{\circ}G_{Fe:C}^{\alpha}]^{para} + aY_X^{\alpha}y_C^{\alpha}[{}^{\circ}G_{X:C}^{\alpha}]^{para} \\ & + aY_{Fe}^{\alpha}Y_X^{\alpha}\{y_{Va}^{\alpha}[L_{Fe,X:Va}^{\alpha}]^{para} + y_C^{\alpha}[L_{Fe,X:C}^{\alpha}]^{para}\} \\ & + cy_{Va}^{\alpha}y_C^{\alpha}\{Y_{Fe}^{\alpha}[L_{Fe:Va,C}^{\alpha}]^{para} + Y_X^{\alpha}[L_{X:Va,C}^{\alpha}]^{para}\} \\ & + aRT\{Y_{Fe}^{\alpha}\ln Y_{Fe}^{\alpha} + Y_X^{\alpha}\ln Y_X^{\alpha}\} + cRT\{y_{Va}^{\alpha}\ln y_{Va}^{\alpha} + y_C^{\alpha}\ln y_C^{\alpha}\} \end{aligned}$$

であるので、$(Fe,X)_1(C,Va)_{c/a}$ 1 モル当たりの化学的自由エネルギーは、

$$\begin{aligned} [G^{\alpha}]^{para} = {} & Y_{Fe}^{\alpha}y_{Va}^{\alpha}[{}^{\circ}G_{Fe:Va}^{\alpha}]^{para} + Y_X^{\alpha}y_{Va}^{\alpha}[{}^{\circ}G_{X:Va}^{\alpha}]^{para} + Y_{Fe}^{\alpha}y_C^{\alpha}[{}^{\circ}G_{Fe:C}^{\alpha}]^{para} + Y_X^{\alpha}y_C^{\alpha}[{}^{\circ}G_{X:C}^{\alpha}]^{para} \\ & + Y_{Fe}^{\alpha}Y_X^{\alpha}\{y_{Va}^{\alpha}[L_{Fe,X:Va}^{\alpha}]^{para} + y_C^{\alpha}[L_{Fe,X:C}^{\alpha}]^{para}\} \\ & + \frac{c}{a}y_{Va}^{\alpha}y_C^{\alpha}\{Y_{Fe}^{\alpha}[L_{Fe:Va,C}^{\alpha}]^{para} + Y_X^{\alpha}[L_{X:Va,C}^{\alpha}]^{para}\} \\ & + RT\{Y_{Fe}^{\alpha}\ln Y_{Fe}^{\alpha} + Y_X^{\alpha}\ln Y_X^{\alpha}\} + \frac{c}{a}RT\{y_{Va}^{\alpha}\ln y_{Va}^{\alpha} + y_C^{\alpha}\ln y_C^{\alpha}\} \end{aligned} \tag{5}$$

にて与えられる。Fe-C 2 元系の場合には、$Y_X^{\alpha} = 0$ および $Y_{Fe}^{\alpha} = 1$ となるので、

$$[G^\alpha]^{para} = y_{Va}^\alpha[{}^\circ G_{Fe:Va}^\alpha]^{para} + y_C^\alpha[{}^\circ G_{Fe:C}^\alpha]^{para} + \frac{c}{a} y_{Va}^\alpha y_C^\alpha [L_{Fe:Va,C}^\alpha]^{para} + \frac{c}{a} RT\{y_{Va}^\alpha \ln y_{Va}^\alpha + y_C^\alpha \ln y_C^\alpha\} \tag{6}$$

と表現される。これを全元素数が１モルの場合に換算すると、

$$\begin{aligned}\frac{1}{1+(c/a)y_C^\alpha}[G^\alpha]^{para} &= (1-x_C^\alpha)[G^\alpha]^{para} \\ &= (1-x_C^\alpha)\{y_{Va}^\alpha[{}^\circ G_{Fe:Va}^\alpha]^{para} + y_C^\alpha[{}^\circ G_{Fe:C}^\alpha]^{para}\} \\ &\quad + \frac{c}{a}(1-x_C^\alpha) y_{Va}^\alpha y_C^\alpha [L_{Fe:Va,C}^\alpha]^{para} \\ &\quad + \frac{c}{a}(1-x_C^\alpha) RT\{y_{Va}^\alpha \ln y_{Va}^\alpha + y_C^\alpha \ln y_C^\alpha\}\end{aligned} \tag{7}$$

となり、通常の Fe-C２元系の化学的自由エネルギー表記

$$\begin{aligned}[G_0^\alpha]^{para} &= (1-x_C^\alpha)\left\{y_{Va}^\alpha[{}^\circ G_{Fe:Va}^\alpha]^{para} + y_C^\alpha[{}^\circ G_{Fe:C}^\alpha]^{para}\right\} + \frac{c}{a}(1-x_C^\alpha) y_C^\alpha y_{Va}^\alpha [L_{Fe:C,Va}^\alpha]^{para} \\ &\quad + \frac{c}{a}(1-x_C^\alpha) RT\left\{y_C^\alpha \ln y_C^\alpha + y_{Va}^\alpha \ln y_{Va}^\alpha\right\} \\ &= (1-x_C^\alpha) y_{Va}^\alpha[{}^\circ G_{Fe:Va}^\alpha]^{para} + \frac{a}{c} x_C^\alpha[{}^\circ G_{Fe:C}^\alpha]^{para} + x_C^\alpha y_{Va}^\alpha [L_{Fe:C,Va}^\alpha]^{para} \\ &\quad + \frac{c}{a} RT(1-x_C^\alpha)\left\{y_C^\alpha \ln y_C^\alpha + y_{Va}^\alpha \ln y_{Va}^\alpha\right\}\end{aligned} \tag{8}$$

に一致する。

$[{}^\circ G_{Fe:Va}^\alpha]^{para}$ は Fe 原子１モル当たりの Gibbs エネルギー（侵入型原子サイトが全て空孔で占有されている場合で、純 Fe の自由エネルギー$[{}^\circ G_{Fe}^\alpha]^{para}$ に等しい）、$[{}^\circ G_{Fe:C}^\alpha]^{para}$ は Fe 原子１モル当たりの Gibbs エネルギー（侵入型原子サイトが全て炭素原子で占有されている場合）、および$[L_{Fe:C,Va}^\alpha]^{para}$ は侵入型位置における C と空孔Vaの相互作用エネルギーで,
侵入型位置１モル当たりの量である。さらに

$$
\begin{aligned}
[G_0^{\alpha}]^{para} &= (1-x_C^{\alpha})y_{Va}^{\alpha}[{}^{\circ}G_{Fe:Va}^{\alpha}]^{para} + \frac{a}{c}x_C^{\alpha}[{}^{\circ}G_{Fe:C}^{\alpha}]^{para} + x_C^{\alpha}y_{Va}^{\alpha}[L_{Fe:C,Va}^{\alpha}]^{para} \\
&\quad + \frac{c}{a}RT(1-x_C^{\alpha})\left\{y_C^{\alpha}\ln y_C^{\alpha} + y_{Va}^{\alpha}\ln y_{Va}^{\alpha}\right\} \\
&= (1-x_C^{\alpha})[{}^{\circ}G_{Fe:Va}^{\alpha}]^{para} - (1-x_C^{\alpha})y_C^{\alpha}[{}^{\circ}G_{Fe:Va}^{\alpha}]^{para} + \frac{a}{c}x_C^{\alpha}[{}^{\circ}G_{Fe:C}^{\alpha}]^{para} \\
&\quad + x_C^{\alpha}[L_{Fe:C,Va}^{\alpha}]^{para} - x_C^{\alpha}y_C^{\alpha}[L_{Fe:C,Va}^{\alpha}]^{para} + \frac{c}{a}RT(1-x_C^{\alpha})\left\{y_C^{\alpha}\ln y_C^{\alpha} + y_{Va}^{\alpha}\ln y_{Va}^{\alpha}\right\} \\
&= (1-x_C^{\alpha})[{}^{\circ}G_{Fe:Va}^{\alpha}]^{para} + x_C^{\alpha}\left\{\frac{a}{c}[{}^{\circ}G_{Fe:C}^{\alpha}]^{para} - \frac{a}{c}[{}^{\circ}G_{Fe:Va}^{\alpha}]^{para} + [L_{Fe:C,Va}^{\alpha}]^{para}\right\} \\
&\quad - x_C^{\alpha}y_C^{\alpha}[L_{Fe:C,Va}^{\alpha}]^{para} + \frac{c}{a}RT(1-x_C^{\alpha})\left\{y_C^{\alpha}\ln y_C^{\alpha} + y_{Va}^{\alpha}\ln y_{Va}^{\alpha}\right\} \\
&= (1-x_C^{\alpha})[{}^{\circ}G_{Fe}^{\alpha}]^{para} + x_C^{\alpha}[G_C^{\alpha Fe}]^{para} - x_C^{\alpha}y_C^{\alpha}[L_{Fe:C,Va}^{\alpha}]^{para} \\
&\quad + \frac{c}{a}RT(1-x_C^{\alpha})\left\{y_C^{\alpha}\ln y_C^{\alpha} + y_{Va}^{\alpha}\ln y_{Va}^{\alpha}\right\}
\end{aligned} \tag{9}
$$

と変形でき、

$$
\begin{aligned}
[G_0^{\alpha}]^{para} &= [{}^{\circ}G_{Fe}^{\alpha}]^{para}(1-x_C^{\alpha}) + [G_C^{\alpha Fe}]^{para}x_C^{\alpha} - [L_{Fe:C,Va}^{\alpha}]^{para}x_C^{\alpha}y_C^{\alpha} \\
&\quad + \frac{c}{a}RT(1-x_C^{\alpha})\left\{y_C^{\alpha}\ln y_C^{\alpha} + (1-y_C^{\alpha})\ln(1-y_C^{\alpha})\right\}
\end{aligned} \tag{10}
$$

と書き直すことが出来る。ここで、

$$
[G_C^{\alpha Fe}]^{para} = \frac{a}{c}[{}^{\circ}G_{Fe:C}^{\alpha}]^{para} - \frac{a}{c}[{}^{\circ}G_{Fe:Va}^{\alpha}]^{para} + [L_{Fe:C,Va}^{\alpha}]^{para} \tag{11}
$$

と置いた。物理的にこの量は希薄溶液における C 原子の自由エネルギーを意味している。さらに上式の$[G_C^{\alpha Fe}]^{para}$のエネルギーの基準をグラファイトに取ることにし、

$$
[\Delta G_C^{\alpha Fe}]^{para} = [G_C^{\alpha Fe}]^{para} - {}^{\circ}G_C^{gr} \tag{12}
$$

を導入すると、最終的に、

$$
\begin{aligned}
[G_0^{\alpha}]^{para} &= [{}^{\circ}G_{Fe}^{\alpha}]^{para}(1-x_C^{\alpha}) + [\Delta G_C^{\alpha Fe}]^{para}x_C^{\alpha} - [L_{Fe:C,Va}^{\alpha}]^{para}x_C^{\alpha}y_C^{\alpha} \\
&\quad + \frac{c}{a}RT(1-x_C^{\alpha})\left\{y_C^{\alpha}\ln y_C^{\alpha} + (1-y_C^{\alpha})\ln(1-y_C^{\alpha})\right\}
\end{aligned} \tag{13}
$$

を得る。またこれより各成分に対する化学ポテンシャルは、

$$
\begin{aligned}
[\mu_{Fe}^{\alpha}]^{para} &= [{}^{\circ}G_{Fe}^{\alpha}]^{para} + \frac{c}{a}[L_{Fe:C,Va}^{\alpha}]^{para}(y_C^{\alpha})^2 + \frac{c}{a}RT\ln(1-y_C^{\alpha}) \\
[\Delta\mu_C^{\alpha}]^{para} &= [\Delta G_C^{\alpha Fe}]^{para} - 2[L_{Fe:C,Va}^{\alpha}]^{para}y_C^{\alpha} + RT\ln\frac{y_C^{\alpha}}{1-y_C^{\alpha}}
\end{aligned} \tag{14}
$$

となる。

３．Fe-C-X$_i$ 多元系における自由エネルギーモデル

置換型元素 X$_i$ の全原子に対する原子分率を x_i^α とすると、X$_i$ の置換格子上における原子分率 Y_i^α は、

$$Y_i^\alpha = \frac{x_i^\alpha}{1-x_C^\alpha} \tag{15}$$

にて与えられる。侵入型元素は C のみを考慮しているので、Fe-C-X$_i$ 多元系における自由エネルギーは、

$$\begin{aligned}
[G^\alpha]^{para} = {} & Y_{Fe}^\alpha y_{Va}^\alpha [{}^\circ G_{Fe:Va}^\alpha]^{para} + y_{Va}^\alpha \sum_i Y_{X_i}^\alpha [{}^\circ G_{X_i:Va}^\alpha]^{para} + Y_{Fe}^\alpha y_C^\alpha [{}^\circ G_{Fe:C}^\alpha]^{para} + y_C^\alpha \sum_i Y_{X_i}^\alpha [{}^\circ G_{X_i:C}^\alpha]^{para} \\
& + Y_{Fe}^\alpha \sum_i Y_{X_i}^\alpha \{ y_{Va}^\alpha [L_{Fe,X_i:Va}^\alpha]^{para} + y_C^\alpha [L_{Fe,X_i:C}^\alpha]^{para} \} \\
& + \sum_{i,j} Y_{X_i}^\alpha Y_{X_j}^\alpha \{ y_{Va}^\alpha [L_{X_i,X_j:Va}^\alpha]^{para} + y_C^\alpha [L_{X_i,X_j:C}^\alpha]^{para} \} \\
& + \frac{c}{a} y_{Va}^\alpha y_C^\alpha \{ Y_{Fe}^\alpha [L_{Fe:Va,C}^\alpha]^{para} + \sum_i Y_{X_i}^\alpha [L_{X_i:Va,C}^\alpha]^{para} \} \\
& + RT \sum_i \{ Y_{Fe}^\alpha \ln Y_{Fe}^\alpha + Y_{X_i}^\alpha \ln Y_{X_i}^\alpha \} + \frac{c}{a} RT \{ y_{Va}^\alpha \ln y_{Va}^\alpha + y_C^\alpha \ln y_C^\alpha \}
\end{aligned}$$

と表現される。次にこれを元素 1 モル当たりに換算する。

$$(1-x_C^\alpha)[G^\alpha]^{para}$$

$$= (1-x_C^\alpha)\left\{Y_{Fe}^\alpha y_{Va}^\alpha[{}^\circ G_{Fe:Va}^\alpha]^{para} + y_{Va}^\alpha\sum_i Y_{X_i}^\alpha[{}^\circ G_{X_i:Va}^\alpha]^{para} + Y_{Fe}^\alpha y_C^\alpha[{}^\circ G_{Fe:C}^\alpha]^{para} + y_C^\alpha\sum_i Y_{X_i}^\alpha[{}^\circ G_{X_i:C}^\alpha]^{para}\right\}$$

$$+ (1-x_C^\alpha)Y_{Fe}^\alpha\sum_i Y_{X_i}^\alpha\{y_{Va}^\alpha[L_{Fe,X_i:Va}^\alpha]^{para} + y_C^\alpha[L_{Fe,X_i:C}^\alpha]^{para}\} + (1-x_C^\alpha)\sum_{i,j} Y_{X_i}^\alpha Y_{X_j}^\alpha\{y_{Va}^\alpha[L_{X_i,X_j:Va}^\alpha]^{para} + y_C^\alpha[L_{X_i,X_j:C}^\alpha]^{para}\}$$

$$+ \frac{c}{a}(1-x_C^\alpha)y_{Va}^\alpha y_C^\alpha\{Y_{Fe}^\alpha[L_{Fe:Va,C}^\alpha]^{para} + \sum_i Y_{X_i}^\alpha[L_{X_i:Va,C}^\alpha]^{para}\}$$

$$+ RT(1-x_C^\alpha)\sum_i\{Y_{Fe}^\alpha \ln Y_{Fe}^\alpha + Y_{X_i}^\alpha \ln Y_{X_i}^\alpha\} + \frac{c}{a}(1-x_C^\alpha)RT\{y_{Va}^\alpha \ln y_{Va}^\alpha + y_C^\alpha \ln y_C^\alpha\}$$

$$= (1-x_C^\alpha)\left\{Y_{Fe}^\alpha y_{Va}^\alpha[{}^\circ G_{Fe:Va}^\alpha]^{para} + y_{Va}^\alpha\sum_i Y_{X_i}^\alpha[{}^\circ G_{X_i:Va}^\alpha]^{para}\right\} + \frac{a}{c}\left\{Y_{Fe}^\alpha x_C^\alpha[{}^\circ G_{Fe:C}^\alpha]^{para} + x_C^\alpha\sum_i Y_{X_i}^\alpha[{}^\circ G_{X_i:C}^\alpha]^{para}\right\}$$

$$+ y_{Va}^\alpha x_C^\alpha\{Y_{Fe}^\alpha[L_{Fe:Va,C}^\alpha]^{para} + \sum_i Y_{X_i}^\alpha[L_{X_i:Va,C}^\alpha]^{para}\}$$

$$+ (1-x_C^\alpha)Y_{Fe}^\alpha\sum_i Y_{X_i}^\alpha\{y_{Va}^\alpha[L_{Fe,X_i:Va}^\alpha]^{para} + y_C^\alpha[L_{Fe,X_i:C}^\alpha]^{para}\}$$

$$+ (1-x_C^\alpha)\sum_{i,j} Y_{X_i}^\alpha Y_{X_j}^\alpha\{y_{Va}^\alpha[L_{X_i,X_j:Va}^\alpha]^{para} + y_C^\alpha[L_{X_i,X_j:C}^\alpha]^{para}\}$$

$$+ RT(1-x_C^\alpha)\sum_i\{Y_{Fe}^\alpha \ln Y_{Fe}^\alpha + Y_{X_i}^\alpha \ln Y_{X_i}^\alpha\} + \frac{c}{a}(1-x_C^\alpha)RT\{y_{Va}^\alpha \ln y_{Va}^\alpha + y_C^\alpha \ln y_C^\alpha\}$$

$$= (1-x_C^\alpha)\left\{Y_{Fe}^\alpha[{}^\circ G_{Fe:Va}^\alpha]^{para} + \sum_i Y_{X_i}^\alpha[{}^\circ G_{X_i:Va}^\alpha]^{para}\right\}$$

$$- (1-x_C^\alpha)\left\{Y_{Fe}^\alpha y_C^\alpha[{}^\circ G_{Fe:Va}^\alpha]^{para} + y_C^\alpha\sum_i Y_{X_i}^\alpha[{}^\circ G_{X_i:Va}^\alpha]^{para}\right\} + \frac{a}{c}\left\{Y_{Fe}^\alpha x_C^\alpha[{}^\circ G_{Fe:C}^\alpha]^{para} + x_C^\alpha\sum_i Y_{X_i}^\alpha[{}^\circ G_{X_i:C}^\alpha]^{para}\right\}$$

$$+ y_{Va}^\alpha x_C^\alpha\{Y_{Fe}^\alpha[L_{Fe:Va,C}^\alpha]^{para} + \sum_i Y_{X_i}^\alpha[L_{X_i:Va,C}^\alpha]^{para}\}$$

$$+ (1-x_C^\alpha)Y_{Fe}^\alpha\sum_i Y_{X_i}^\alpha\{y_{Va}^\alpha[L_{Fe,X_i:Va}^\alpha]^{para} + y_C^\alpha[L_{Fe,X_i:C}^\alpha]^{para}\}$$

$$+ (1-x_C^\alpha)\sum_{i,j} Y_{X_i}^\alpha Y_{X_j}^\alpha\{y_{Va}^\alpha[L_{X_i,X_j:Va}^\alpha]^{para} + y_C^\alpha[L_{X_i,X_j:C}^\alpha]^{para}\}$$

$$+ RT(1-x_C^\alpha)\sum_i\{Y_{Fe}^\alpha \ln Y_{Fe}^\alpha + Y_{X_i}^\alpha \ln Y_{X_i}^\alpha\} + \frac{c}{a}(1-x_C^\alpha)RT\{y_{Va}^\alpha \ln y_{Va}^\alpha + y_C^\alpha \ln y_C^\alpha\}$$

ここで、

$$
-(1-x_C^\alpha)\left\{Y_{Fe}^\alpha y_C^\alpha[{}^\circ G_{Fe:Va}^\alpha]^{para}+y_C^\alpha\sum_i Y_{X_i}^\alpha[{}^\circ G_{X_i:Va}^\alpha]^{para}\right\}+\frac{a}{c}\left\{Y_{Fe}^\alpha x_C^\alpha[{}^\circ G_{Fe:C}^\alpha]^{para}+x_C^\alpha\sum_i Y_{X_i}^\alpha[{}^\circ G_{X_i:C}^\alpha]^{para}\right\}
$$

$$
+y_{Va}^\alpha x_C^\alpha\left\{Y_{Fe}^\alpha[L_{Fe:Va,C}^\alpha]^{para}+\sum_i Y_{X_i}^\alpha[L_{X_i:Va,C}^\alpha]^{para}\right\}
$$

$$
=-\left\{\frac{a}{c}x_C^\alpha Y_{Fe}^\alpha[{}^\circ G_{Fe:Va}^\alpha]^{para}+\frac{a}{c}x_C^\alpha\sum_i Y_{X_i}^\alpha[{}^\circ G_{X_i:Va}^\alpha]^{para}\right\}+\frac{a}{c}\left\{Y_{Fe}^\alpha x_C^\alpha[{}^\circ G_{Fe:C}^\alpha]^{para}+x_C^\alpha\sum_i Y_{X_i}^\alpha[{}^\circ G_{X_i:C}^\alpha]^{para}\right\}
$$

$$
+y_{Va}^\alpha x_C^\alpha\left\{Y_{Fe}^\alpha[L_{Fe:Va,C}^\alpha]^{para}+\sum_i Y_{X_i}^\alpha[L_{X_i:Va,C}^\alpha]^{para}\right\}
$$

$$
=\frac{a}{c}Y_{Fe}^\alpha x_C^\alpha[{}^\circ G_{Fe:C}^\alpha]^{para}-\frac{a}{c}x_C^\alpha Y_{Fe}^\alpha[{}^\circ G_{Fe:Va}^\alpha]^{para}+y_{Va}^\alpha x_C^\alpha Y_{Fe}^\alpha[L_{Fe:Va,C}^\alpha]^{para}
$$

$$
+\frac{a}{c}x_C^\alpha\sum_i Y_{X_i}^\alpha[{}^\circ G_{X_i:C}^\alpha]^{para}-\frac{a}{c}x_C^\alpha\sum_i Y_{X_i}^\alpha[{}^\circ G_{X_i:Va}^\alpha]^{para}+y_{Va}^\alpha x_C^\alpha\sum_i Y_{X_i}^\alpha[L_{X_i:Va,C}^\alpha]^{para}
$$

$$
=\frac{a}{c}Y_{Fe}^\alpha x_C^\alpha[{}^\circ G_{Fe:C}^\alpha]^{para}-\frac{a}{c}x_C^\alpha Y_{Fe}^\alpha[{}^\circ G_{Fe:Va}^\alpha]^{para}+x_C^\alpha Y_{Fe}^\alpha[L_{Fe:Va,C}^\alpha]^{para}-y_C^\alpha x_C^\alpha Y_{Fe}^\alpha[L_{Fe:Va,C}^\alpha]^{para}
$$

$$
+\frac{a}{c}x_C^\alpha\sum_i Y_{X_i}^\alpha[{}^\circ G_{X_i:C}^\alpha]^{para}-\frac{a}{c}x_C^\alpha\sum_i Y_{X_i}^\alpha[{}^\circ G_{X_i:Va}^\alpha]^{para}+x_C^\alpha\sum_i Y_{X_i}^\alpha[L_{X_i:Va,C}^\alpha]^{para}-y_C^\alpha x_C^\alpha\sum_i Y_{X_i}^\alpha[L_{X_i:Va,C}^\alpha]^{para}
$$

$$
=x_C^\alpha\left\{\frac{a}{c}Y_{Fe}^\alpha[{}^\circ G_{Fe:C}^\alpha]^{para}-\frac{a}{c}Y_{Fe}^\alpha[{}^\circ G_{Fe:Va}^\alpha]^{para}+Y_{Fe}^\alpha[L_{Fe:Va,C}^\alpha]^{para}\right\}-y_C^\alpha x_C^\alpha Y_{Fe}^\alpha[L_{Fe:Va,C}^\alpha]^{para}
$$

$$
+x_C^\alpha\left\{\frac{a}{c}\sum_i Y_{X_i}^\alpha[{}^\circ G_{X_i:C}^\alpha]^{para}-\frac{a}{c}\sum_i Y_{X_i}^\alpha[{}^\circ G_{X_i:Va}^\alpha]^{para}+\sum_i Y_{X_i}^\alpha[L_{X_i:Va,C}^\alpha]^{para}\right\}-y_C^\alpha x_C^\alpha\sum_i Y_{X_i}^\alpha[L_{X_i:Va,C}^\alpha]^{para}
$$

$$
=x_C^\alpha Y_{Fe}^\alpha\left\{\frac{a}{c}[{}^\circ G_{Fe:C}^\alpha]^{para}-\frac{a}{c}[{}^\circ G_{Fe:Va}^\alpha]^{para}+[L_{Fe:Va,C}^\alpha]^{para}\right\}-y_C^\alpha x_C^\alpha Y_{Fe}^\alpha[L_{Fe:Va,C}^\alpha]^{para}
$$

$$
+\sum_i Y_{X_i}^\alpha\left[x_C^\alpha\left\{\frac{a}{c}[{}^\circ G_{X_i:C}^\alpha]^{para}-\frac{a}{c}[{}^\circ G_{X_i:Va}^\alpha]^{para}+[L_{X_i:Va,C}^\alpha]^{para}\right\}-y_C^\alpha x_C^\alpha[L_{X_i:Va,C}^\alpha]^{para}\right]
$$

$$
=x_C^\alpha Y_{Fe}^\alpha[\Delta G_C^{\alpha Fe}]^{para}-x_C^\alpha y_C^\alpha Y_{Fe}^\alpha[L_{Fe:Va,C}^\alpha]^{para}+\sum_i Y_{X_i}^\alpha\left[x_C^\alpha[\Delta G_C^{\alpha X_i}]^{para}-x_C^\alpha y_C^\alpha[L_{X_i:Va,C}^\alpha]^{para}\right]
$$

$$
=x_C^\alpha\left\{Y_{Fe}^\alpha[\Delta G_C^{\alpha Fe}]^{para}+\sum_i Y_{X_i}^\alpha[\Delta G_C^{\alpha X_i}]^{para}\right\}-x_C^\alpha y_C^\alpha\left\{Y_{Fe}^\alpha[L_{Fe:Va,C}^\alpha]^{para}+\sum_i Y_{X_i}^\alpha[L_{X_i:Va,C}^\alpha]^{para}\right\}
$$

と変形できるので、

$$
\begin{aligned}
&(1-x_C^\alpha)[G^\alpha]^{para} \\
&=[G_0^\alpha]^{para} \\
&=(1-x_C^\alpha)\left\{Y_{Fe}^\alpha[{}^\circ G_{Fe:Va}^\alpha]^{para}+\sum_i Y_{X_i}^\alpha[{}^\circ G_{X_i:Va}^\alpha]^{para}\right\} \\
&\quad-(1-x_C^\alpha)\left\{Y_{Fe}^\alpha y_C^\alpha[{}^\circ G_{Fe:Va}^\alpha]^{para}+y_C^\alpha\sum_i Y_{X_i}^\alpha[{}^\circ G_{X_i:Va}^\alpha]^{para}\right\}+\frac{a}{c}\left\{Y_{Fe}^\alpha x_C^\alpha[{}^\circ G_{Fe:C}^\alpha]^{para}+x_C^\alpha\sum_i Y_{X_i}^\alpha[{}^\circ G_{X_i:C}^\alpha]^{para}\right\} \\
&\quad+y_{Va}^\alpha x_C^\alpha\{Y_{Fe}^\alpha[L_{Fe:Va,C}^\alpha]^{para}+\sum_i Y_{X_i}^\alpha[L_{X_i:Va,C}^\alpha]^{para}\} \\
&\quad+(1-x_C^\alpha)Y_{Fe}^\alpha\sum_i Y_{X_i}^\alpha\{y_{Va}^\alpha[L_{Fe,X_i:Va}^\alpha]^{para}+y_C^\alpha[L_{Fe,X_i:C}^\alpha]^{para}\} \\
&\quad+(1-x_C^\alpha)\sum_{i,j} Y_{X_i}^\alpha Y_{X_j}^\alpha\{y_{Va}^\alpha[L_{X_i,X_j:Va}^\alpha]^{para}+y_C^\alpha[L_{X_i,X_j:C}^\alpha]^{para}\} \\
&\quad+RT(1-x_C^\alpha)\sum_i\{Y_{Fe}^\alpha\ln Y_{Fe}^\alpha+Y_{X_i}^\alpha\ln Y_{X_i}^\alpha\}+\frac{c}{a}(1-x_C^\alpha)RT\{y_{Va}^\alpha\ln y_{Va}^\alpha+y_C^\alpha\ln y_C^\alpha\} \\
&=x_{Fe}^\alpha[{}^\circ G_{Fe:Va}^\alpha]^{para}+\sum_i x_{X_i}^\alpha[{}^\circ G_{X_i:Va}^\alpha]^{para}+x_C^\alpha\left\{Y_{Fe}^\alpha[\Delta G_C^{\alpha Fe}]^{para}+\sum_i Y_{X_i}^\alpha[\Delta G_C^{\alpha X_i}]^{para}\right\} \\
&\quad-x_C^\alpha y_C^\alpha\left\{Y_{Fe}^\alpha[L_{Fe:Va,C}^\alpha]^{para}+\sum_i Y_{X_i}^\alpha[L_{X_i:Va,C}^\alpha]^{para}\right\} \\
&\quad+(1-x_C^\alpha)Y_{Fe}^\alpha\sum_i Y_{X_i}^\alpha\{y_{Va}^\alpha[L_{Fe,X_i:Va}^\alpha]^{para}+y_C^\alpha[L_{Fe,X_i:C}^\alpha]^{para}\} \\
&\quad+(1-x_C^\alpha)\sum_{i,j} Y_{X_i}^\alpha Y_{X_j}^\alpha\{y_{Va}^\alpha[L_{X_i,X_j:Va}^\alpha]^{para}+y_C^\alpha[L_{X_i,X_j:C}^\alpha]^{para}\} \\
&\quad+RT(1-x_C^\alpha)\sum_i\{Y_{Fe}^\alpha\ln Y_{Fe}^\alpha+Y_{X_i}^\alpha\ln Y_{X_i}^\alpha\}+\frac{c}{a}(1-x_C^\alpha)RT\{y_{Va}^\alpha\ln y_{Va}^\alpha+y_C^\alpha\ln y_C^\alpha\}
\end{aligned}
\tag{16}
$$

を得る。具体的に Fe-C-Cr-Co-W 多元系を考えてみよう。化学的自由エネルギーを書き下すと、

$$
\begin{aligned}
&[G_0^\alpha]^{para} \\
&=x_{Fe}^\alpha[{}^\circ G_{Fe:Va}^\alpha]^{para}+x_{Cr}^\alpha[{}^\circ G_{Cr:Va}^\alpha]^{para}+x_{Co}^\alpha[{}^\circ G_{Co:Va}^\alpha]^{para}+x_W^\alpha[{}^\circ G_{W:Va}^\alpha]^{para} \\
&\quad+x_C^\alpha\left\{Y_{Fe}^\alpha[\Delta G_C^{\alpha Fe}]^{para}+Y_{Cr}^\alpha[\Delta G_C^{\alpha Cr}]^{para}+Y_{Co}^\alpha[\Delta G_C^{\alpha Co}]^{para}+Y_W^\alpha[\Delta G_C^{\alpha W}]^{para}\right\} \\
&\quad-x_C^\alpha y_C^\alpha\left\{Y_{Fe}^\alpha[L_{Fe:Va,C}^\alpha]^{para}+Y_{Cr}^\alpha[L_{Cr:Va,C}^\alpha]^{para}+Y_{Co}^\alpha[L_{Co:Va,C}^\alpha]^{para}+Y_W^\alpha[L_{W:Va,C}^\alpha]^{para}\right\} \\
&\quad+(1-x_C^\alpha)\left[\begin{aligned}&Y_{Fe}^\alpha Y_{Cr}^\alpha\{y_{Va}^\alpha[L_{Fe,Cr:Va}^\alpha]^{para}+y_C^\alpha[L_{Fe,Cr:C}^\alpha]^{para}\}+Y_{Fe}^\alpha Y_{Co}^\alpha\{y_{Va}^\alpha[L_{Fe,Co:Va}^\alpha]^{para}+y_C^\alpha[L_{Fe,Co:C}^\alpha]^{para}\} \\ &+Y_{Fe}^\alpha Y_W^\alpha\{y_{Va}^\alpha[L_{Fe,W:Va}^\alpha]^{para}+y_C^\alpha[L_{Fe,W:C}^\alpha]^{para}\}+Y_{Cr}^\alpha Y_{Co}^\alpha\{y_{Va}^\alpha[L_{Cr,Co:Va}^\alpha]^{para}+y_C^\alpha[L_{Cr,Co:C}^\alpha]^{para}\} \\ &+Y_{Cr}^\alpha Y_W^\alpha\{y_{Va}^\alpha[L_{Cr,W:Va}^\alpha]^{para}+y_C^\alpha[L_{Cr,W:C}^\alpha]^{para}\}+Y_{Co}^\alpha Y_W^\alpha\{y_{Va}^\alpha[L_{Co,W:Va}^\alpha]^{para}+y_C^\alpha[L_{Co,W:C}^\alpha]^{para}\}\end{aligned}\right] \\
&\quad+RT(1-x_C^\alpha)\{Y_{Fe}^\alpha\ln Y_{Fe}^\alpha+Y_{Cr}^\alpha\ln Y_{Cr}^\alpha+Y_{Co}^\alpha\ln Y_{Co}^\alpha+Y_W^\alpha\ln Y_W^\alpha\} \\
&\quad+\frac{c}{a}(1-x_C^\alpha)RT\{y_{Va}^\alpha\ln y_{Va}^\alpha+y_C^\alpha\ln y_C^\alpha\}
\end{aligned}
\tag{17}
$$

と表現される。さて、ここで、実際の相分解において、α相内で変化する溶質原子濃度が Cr とWのみである場合、他の溶質原子濃度は平均組成と等しくなり定数と置くことが出来る。すなわち、擬三元系として扱うことが出来る。

４．磁気自由エネルギー

次に磁気過剰自由エネルギーは、比例変換法に基づき、

$$[\Delta G^{\alpha}]^{ferro} = \left(1 - \sum_i m_i x_i^{\alpha}\right)\left(\frac{T_C^{\alpha}}{{}^{\circ}T_C^{\alpha}}\right)[\Delta^{\circ}G_{Fe}^{\alpha}(T^*)]^{ferro} \tag{18}$$

にて与えられる。m_i は常磁性の程度を表すパラメータで、$m_C = 1$ である。T_C^{α} は合金固溶体のキュリー温度で、${}^{\circ}T_C^{\alpha}$ は純 Fe のキュリー温度である。また T_C^{α} および変換温度 T^* は、

$$T_C^{\alpha} = {}^{\circ}T_C^{\alpha} + \Delta T_C^{\alpha} x_C^{\alpha} \tag{19}$$

$$T^* = T\,\frac{{}^{\circ}T_C^{\alpha}}{T_C^{\alpha}} \tag{20}$$

にて定義される。ΔT_C^{α} は C 濃度によるキュリー温度の変化率である。以上から、磁気過剰自由エネルギーに起因する化学ポテンシャルは、

$$\begin{aligned} [\Delta\mu_{Fe}^{\alpha}]^{ferro} &= \left(\frac{T_C^{\alpha}}{{}^{\circ}T_C^{\alpha}}\right)[\Delta^{\circ}G_{Fe}^{\alpha}(T^*)]^{ferro} - x_C^{\alpha}(1 - x_C^{\alpha})\left\{\frac{[\Delta^{\circ}H_{Fe}^{\alpha}(T^*)]^{ferro}}{{}^{\circ}T_C^{\alpha}}\right\}\Delta T_C^{\alpha} \\ [\Delta\mu_C^{\alpha}]^{ferro} &= (1 - x_C^{\alpha})^2\left\{\frac{[\Delta^{\circ}H_{Fe}^{\alpha}(T^*)]^{ferro}}{{}^{\circ}T_C^{\alpha}}\right\}\Delta T_C^{\alpha} \end{aligned} \tag{21}$$

と与えられる。