

第2回 状態図の熱力学

2.1 Gibbs の自由エネルギー

相変態 (phase transformation) とは, 合金 (すなわち系) 中に存在する単独あるいは複数の相が, 異なる相 (あるいは複数の相) に変化することを意味する. 相変態が起こるには, 系に存在する相が平衡状態に存在する相 (平衡相) より不安定である必要がある. その安定性 (stability) 及び駆動力 (driving force) は, 熱力学を基に議論することができる. 一定圧力条件下で, 相の安定性はギブスの自由エネルギー (Gibbs free energy) によって定義される.

ギブスの自由エネルギー G は, 以下により定義される.

$$G = H - TS \quad (2.1)$$

H はエンタルピー (enthalpy), T は絶対温度, S はエントロピーである. エンタルピー H は系が有する熱量の尺度であり, 以下の式で定義される.

$$H = E + PV \quad (2.2)$$

ここで, E は系の内部エネルギー, P は圧力, V は体積である. 内部エネルギーは, 系中の原子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーからなる. 凝固体または液体のような凝集系の場合, 圧力と体積の項 ((2.2)式における PV) は E に比べて非常に小さいため, $H \cong E$ である. 本講義では, エンタルピー及びエントロピーの物理的意味は理解しているものとし, 詳細は省略する.

熱力学に基づくと, 一定温度及び一定圧力下の閉じた系 (一定質量かつ組成) において, Gibbs の自由エネルギー G が最小値の場合, 系は平衡状態 (equilibrium) といえる. これは次式によって定義される.

$$dG = 0 \quad (2.3)$$

具体的には, 系が最も安定な状態にあり, 無限時間置いても変化が起こらない場合, 平衡状態にあるといえる. 図 2.1 に, 平衡状態を模式的に示したものを示す. A の状態は, (2.3)を満たし, 最小の自由エネルギー G を持つ安定平衡 (stable equilibrium) である. B の状態は極小値を示すが, 最小の G を示さない. これを, 準安定平衡 (metastable equilibrium) という. 両者の中間の $dG \neq 0$ の状態は, 不安定状態 (unstable) であり, 安定状態に向かおうとする. この安定状態に向かおうとする相の変化が, 相変態に対応する.

相変態の駆動力は系の自由エネルギーの減少である. 例えば, 状態 B から状態 A に変化する自由エネルギーの減少 ΔG は以下のように表されることができる.

$$\Delta G = G_A - G_B < 0 \quad (2.4)$$

ここで, G_A と G_B はそれぞれ相変態前 (状態 B) と後 (状態 A) の系の自由エネルギーである. 相変態は必ずしも直接安定平衡に向かうとは限らず, いくつかの準安定平衡を経て安定平衡にたどり着く場合も多い.

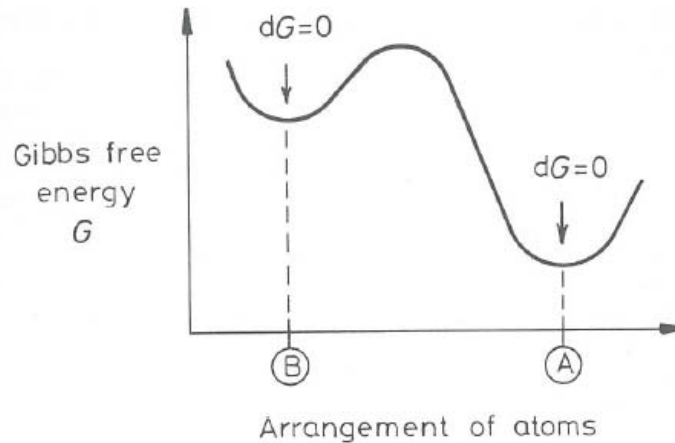


図 2.1 一定温度・圧力下の閉じた系における原子配列の変化に伴う Gibbs の自由エネルギー G の変化

(2.1)式より, 小さな自由エネルギー G を得るには, エンタルピー H が小さく, エントロピー S が大きいことが望ましい. したがって, 低温では, 内部エネルギー (エンタルピー) の小さい固体 (強い原子間結合を持つことを意味する) が安定となる傾向がある. 高温ではエンタルピー項 ($-TS$) が支配的となるため, より原子が自由に動ける液体や気体が安定となる. 圧力の変化を考慮する場合, (2.2)式より, 高圧下において小さな体積を有する相がより安定であるといえる.

2.2 2成分系における Gibbs の自由エネルギー

1成分系の Gibbs の自由エネルギーは, 圧力と温度の関数として表される. 実際の材料は2元系以上の多成分系となるため, 本講義では2成分系 (元素 A と元素 B から成る A-B 2元系合金) の熱力学を取り扱う. 1成分系の自由エネルギーの基本式については, 参考図書を参考されたい [1, 2].

純金属 A と純金属 B が同じ結晶構造を持ち, 両元素はお互いに完全固溶する同一の結晶構造を有する固溶体 (solid solution) を形成する (全率固溶型の状態図) と考える. ここで, 1 mol の均一な A-B 固溶体中に, 元素 A が X_A mol, 元素 B が X_B mol 存在するとする. これは, 以下の式で表される.

$$X_A + X_B = 1 \quad (2.5)$$

ここで, X_A , X_B は, 合金中のモル分率 (mole fraction) と定義される.

X_A mol の A 原子のみから成る相と X_B mol の B 原子のみから成る相の場合, それらの相の自由エネルギー (G_1) は, 以下のように表される.

$$G_1 = X_A G_A + X_B G_B \quad (\text{J/mol}) \quad (2.6)$$

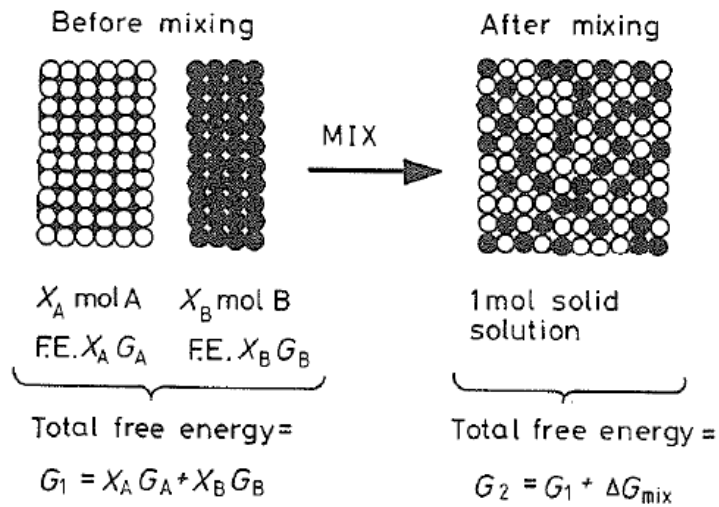


図 2.2 A 原子と B 原子が混合に伴う自由エネルギー G の変化 (混合前 G_1 , 混合後 G_2)

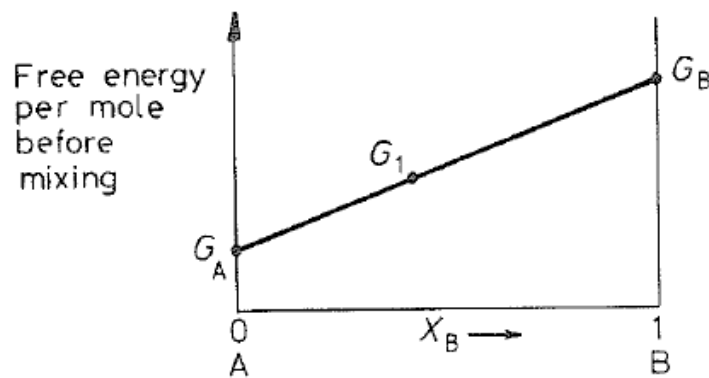


図 2.3 A 原子及び B 原子混合前の自由エネルギー G_1 の組成に伴う変化

ここで, G_A 及び G_B は, 純 A 金属, 純 B 金属の標準モル自由エネルギーである. G_1 は, 図 2.3 の組成-自由エネルギー線図で表すことができる.

原子 A と B の混合により自由エネルギーは変化し, 固溶体の自由エネルギー G_2 は混合によるエネルギー変化 ΔG_{mix} を用いて, 以下のように表される.

$$G_2 = G_1 + \Delta G_{mix} \quad (2.7)$$

混合前の状態の自由エネルギーを $G_1 = H_1 - TS_1$, 混合後の状態の自由エネルギーを $G_2 = H_2 - TS_2$ と表すと, (2.7) は以下のようになり, 混合による自由エネルギーの変化 ΔG_{mix} は, 混合によるエンタルピーの変化 ΔH_{mix} と混合によるエントロピーの変化 ΔS_{mix} に分けられることがわかる.

$$H_2 - TS_2 = H_1 - TS_1 + \Delta G_{mix} \quad (2.8)$$

$$\Delta G_{mix} = H_2 - H_1 - T(S_2 - S_1) = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (2.9)$$

最も簡単な場合として, 混合によるエンタルピーの変化 $\Delta H_{mix} = 0$ の場合を考える. これを理想溶体 (ideal solution) と呼び, A-B 原子間の相互作用が全くない場合を示す. この状態は, 次式で表される.

$$\Delta G_{mix} = -T\Delta S_{mix} \quad (2.10)$$

統計熱力学 (statistical thermodynamics) から, エントロピーは乱雑さ (randomness) と, 次式のボルツマンの式 (Boltzmann equation) によって表される.

$$S = k \ln \omega \quad (2.11)$$

k はボルツマン定数, ω は乱雑さの尺度である. 一般に固体のエントロピーは熱的寄与分 S_{th} (固体中の振動の組み合わせ) と配列の寄与分 S_{config} (固体 (固溶体) 中の原子の並びの組み合わせ) に分けられる. ここで, 混合に伴う体積及び熱の変化がないと仮定すると, ΔS_{mix} は S_{config} となる.

A-B 元素固溶体になる前 (原子 A と B の混合前) において (Fig. 2.2 の左図), A 原子と B 原子は分離しているため, 並び方の組み合わせは 1 通りである. すなわち, $S_1 = k \ln(1) = 0$ である. したがって, 混合によるエンタルピーの変化 ΔS_{mix} は混合後のエンタルピー S_2 で表される.

$$\Delta S_{mix} = S_2 - S_1 = S_2 \quad (2.12)$$

A 原子と B 原子が置換型に固溶し, すべての配置が等しい確率で生じることを仮定すると, 固溶体中の原子の配列の数 ω_{config} は, A 及び B 原子の数 N_A, N_B を用いて次式で表される.

$$\omega_{config} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (2.12)$$

1 mol の固溶体である場合, N_A, N_B はアボガドロ数 N_a を用いて次式で表される.

$$N_A = X_A N_a \quad N_B = X_B N_a \quad (2.13)$$

この場合 N は非常に大きな数であるため, スターリングの公式 (Stirling's approximation) を用いると, $\ln N! = N \ln N - N$ と近似できる. $N_a k = R$ の関係 (R : ガス定数) を用いると, 混合によるエンタルピーの変化 ΔS_{mix} は次のように表される.

$$\begin{aligned} \Delta S_{mix} &= S_2 = k \{ \ln(N_A + N_B)! - \ln N_A! - \ln N_B! \} \\ &= k \{ (N_A + N_B) \ln(N_A + N_B) - (N_A + N_B) - (N_A) \ln(N_A) + (N_A) - (N_B) \ln(N_B) + (N_B) \} \\ &= \frac{R}{N_a} \{ (X_A N_a + X_B N_a) \ln(X_A N_a + X_B N_a) - (X_A N_a) \ln(X_A N_a) - (X_B N_a) \ln(X_B N_a) \} \end{aligned}$$

$X_A + X_B = 1$ ((2.5)式) であるため, $(X_A N_a + X_B N_a) \ln(X_A N_a + X_B N_a) = (X_A N_a) \ln(N_a) + (X_B N_a) \ln(N_a)$ である. したがって, 次式が導ける.

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (2.14)$$

X_A, X_B は 1 より小さい値であるため, 混合によるエントロピーの変化 ΔS_{mix} は正の値となる. これは, 原子の混合によりエントロピーの増加が生じることを意味する.

混合の自由エネルギー変化 ΔG_{mix} は, (2.10)式から以下のようになる.

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (2.15)$$

X_A, X_B は 1 より小さいため, 混合による自由エネルギーの変化 ΔG_{mix} は負の値となる. そのため, 下図のように ΔG_{mix} は A 原子と B 原子の数の比が 1 になる場合最小値を示し, 高温ほど負に大きくなる.

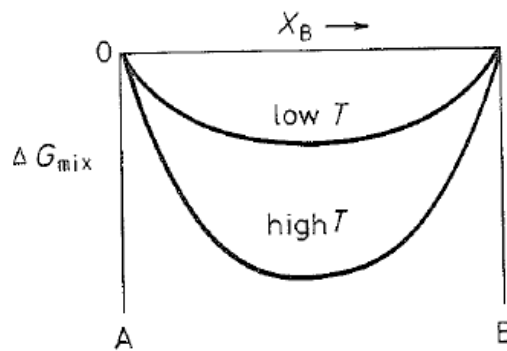


図 2.4 理想溶体における混合による自由エネルギーの変化 ΔG_{mix} の温度・組成依存性の模式図

固溶体 (理想溶体) の自由エネルギー G は, 以下のように表される.

$$\begin{aligned} G &= G_2 = G_1 + \Delta G_{\text{mix}} \\ &= X_A G_A + X_B G_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \end{aligned} \quad (2.16)$$

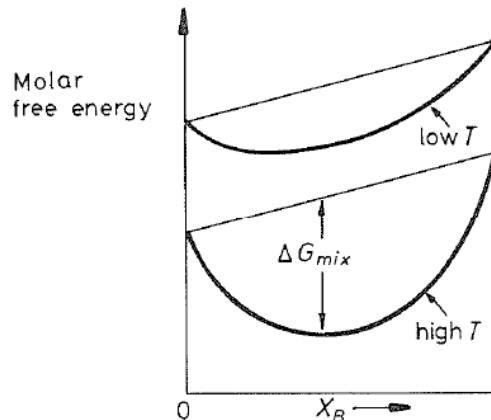


図 2.5 理想溶体における 1mol 当たりの自由エネルギー G の組成・温度による変化

以上のように、固溶体の組成 - 自由エネルギー曲線は下に突の曲線となる。この曲線の特徴はほとんどの相において適用されるが、混合によるエンタルピーの変化 ΔH_{mix} の寄与が著しく大きい相、すなわち特殊な原子間結合から成る結晶構造を持つ相（複雑な結晶構造を持つ化合物）等には適用されない場合がある。

2.3 化学ポテンシャル

化学ポテンシャルは二相間の平衡を共通接線を基に考えるために重要であるため、物理的意味を理解しておく必要がある。そこでその理解のために、系（合金）に原子が加えられたり、系から原子が取り除かれた場合の相の自由エネルギーの変化を考えてみる。

一定温度及び圧力下において、わずかな A 原子 (dn_A) が相に加えられると、系の総自由エネルギーはわずかに増加する (dG')。 dn_A が十分小さい場合、 dG' は加えられた A 原子の量 (dn_A) に比例すると考えられる。したがって、以下の式が成立する。

$$dG' = \mu_A dn_A \quad (T, P, n_B \text{ 一定}) \quad (2.17)$$

ここで比例定数 μ_A を、その相における A 元素の部分モル自由エネルギー (partial molar free energy) または A 元素の化学ポテンシャル (chemical potential) という。 μ_A は相の組成に依存するため、 dn_A は相の組成に対して十分小さい必要がある。また、(2.17)式から、化学ポテンシャルの定義式が得られる。

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_A} \right)_{T, P, n_B} \quad (2.18)$$

これを 2 元系（温度・圧力一定）に適用すると、次式となる。

$$dG' = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad (2.19)$$

ここで、 X_A mol の A 原子と X_B mol の B 原子 ($X_A + X_B = 1$) を 2 元系に加えると、系の自由エネルギーは 1 mol 当たりの自由エネルギー G だけ増加すると考えると、(2.19)式より次式が導ける。

$$G = \mu_A X_A + \mu_B X_B \quad (\text{J mol}^{-1}) \quad (2.20)$$

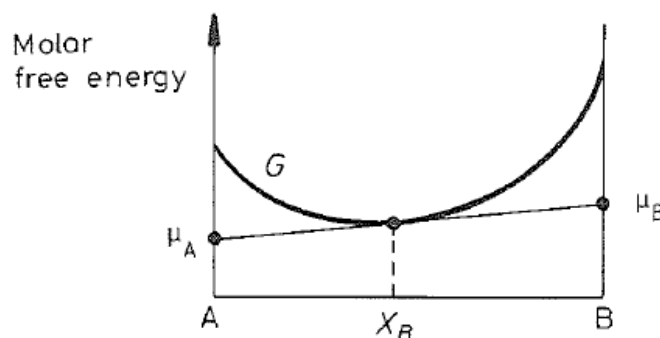


図 2.6 固溶体の自由エネルギー曲線 $G = X_A G_A + X_B G_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$ と化学ポテンシャル μ_A, μ_B の関係

図 2.6 に示すように, G が X_B の関数である場合, μ_A と μ_B は組成 X_B における G の接線が組成-自由エネルギー曲線の両端の縦軸と交わる点に対応する. (これは, 二相間の平衡を理解する上で重要である)
(2.16) 式と(2.20)式を比較すると, μ_A と μ_B は以下のように理解できる.

$$\mu_A = G_A + RT \ln X_A \quad \mu_B = G_B + RT \ln X_B \quad (2.21)$$

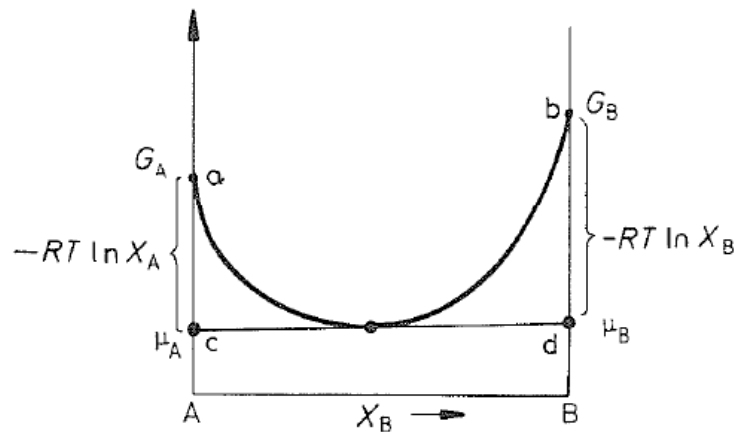


図 2.7 理想溶体における自由エネルギー曲線と化学ポテンシャルの関係

これまで議論した固溶体は理想溶体 (混合によるエンタルピー変化 $\Delta H_{mix} = 0$) であるが, これは現実的には存在せず, 実際には混合により吸熱 (endothermic) または発熱 (exothermic) 反応が起こる. 混合によるエンタルピー変化 ΔH_{mix} が, 隣接原子間の結合のみに起因すると仮定した場合, $\Delta H_{mix} = \Omega X_A X_B$ と定義され (Ω : 相互作用パラメータ), その固溶体を正則溶体 (regular solution) と呼ばれる. これは, 原子 A と原子 B の原子間距離や結合エネルギーが組成に依存しない場合と考えられる. Ω は原子間の相互作用を反映しており, 引きあう場合は負, 反発する場合は正の値を持つ. 正則溶体モデルの詳細は時間の関係上省略するが, 結晶の固溶体を理解する上で重要であるため (化合物の熱力学的性質は Ω が支配しているといっても過言ではない), 参考図書 [1, 2] を参考にして頂きたい.

前回学習したように, 2 元系における A-B 2 元系の α 相と β 相の平衡条件は, 化学ポテンシャル (chemical potential, μ) を用いて以下の条件で成立する.

$$\begin{aligned} \mu_A^\alpha &= \mu_A^\beta \\ \mu_B^\alpha &= \mu_B^\beta \end{aligned} \quad (1.2)$$

今回の自由エネルギー曲線と化学ポテンシャルの関係を理解した上で, α 相の自由エネルギー (G^α) と β 相の自由エネルギー (G^β) の曲線の共通接線の横軸接点が平衡組成に対応すること (図 1.5) を理解して頂きたい.

参考図書

- [1] Phase Transformations in Metals and Alloys 3rd edition , David A. Porter, Kenneth E. Easterling and Mohamed Y. Sherif, p. 4-11, CRC Press (2009).
- [2] ミクロ組織の熱力学, 西澤泰二, p. 13-47, 日本金属学会 (2002).

演習問題 2

学籍番号: _____

氏名: _____

全率固溶型の2元系状態図(a)に対応する温度 T_1 , T_2 , T_3 における液相と固相の組成 - 自由エネルギー曲線の模式図を(b-d)に描きなさい。

