

無機固体化学

補足：講義資料、補足資料などを <http://lecture.khlab.msl.titech.ac.jp/ynu/isc/> に入れておきます。
レポートを忘れた人は、講義の始めに学籍番号と名前を申し出てください。

第3回 化学反応と簡単な相図の見方 II (2006/4/21)

教科書

相律、相平衡：物理化学の教科書

状態図：プログラム学習 相平衡状態図の見方・使い方、山口明良著、講談社サイエンティフィック

セラミックス全般：セラミックスの化学、柳田博明編著、丸善

参考

エリンガム図、平衡：

固体の熱力学, Richard A. Swalin 著、上原邦雄ほか共訳、コロナ社
酸化物エレクトロニクス、鯉沼秀臣編著、培風館

平衡状態図データベース：

AcerS – NIST, PHASE EQUILIBRIA DIAGRAMS

(NIST Standard Reference Data Base31, The American Ceramic Society, National Institute of Standards and Technology)

熱力学データベース：

MALT for windows with gem & CHD (copyright: MALT group, published by 科学技術社)

1. 物質の合成方法の例

a) 有機化合物

i) 付加反応：2重結合や3重結合を持つ不飽和化合物に別の分子が反応して結合を生成する反応

エチレンからエタンを合成： $C_2H_4 + H_2 \Rightarrow C_2H_6$

ii) 付加重合：単量体が成長鎖末端に付加的に結合することによって高分子を生成する反応。2重結合や3重結合で反応する場合と、環式化合物の開環による場合がある。

エチレンからポリエチレンを合成： $mC_2H_4 \Rightarrow -(C_2H_4)_m-$

iii) 脱水縮合：熱濃硫酸など、脱水効果のある触媒を用いて、有機分子から-Hと-OHを抜き取り縮合させる反応

エタノールからジエチルエーテルを合成： $C_2H_5-OH + HO-C_2H_5 \Rightarrow C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2O$

iv) 挿入反応： σ 結合に不飽和化学種が割り込む反応

アセトアルデヒドを酸化して酢酸を合成： $CH_3-CHO + (O) \Rightarrow CH_3-COOH$

b) 金属、シリコン、合金など

i) 単体原料混合物の熔融固化（むしろ大事なのは、どうやって単体原料を作るか）

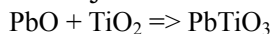
ii) 固相反応法

c) 固相反応法(高温法)による無機化合物の合成

有機化合物の合成では、合成温度は室温付近、あるいは高くてもせいぜい数百度であることが多い。金属を熔融法から作製するときも、数百度、あるいはせいぜい 1500°C 程度で多くのものが融点を超える。ところが、無機化合物の多くは非常に高い融点を持つ（典型的に 1000°C 以上、高いものは 2000°C をはるかに越える）ため、一般には、熔融させずに固体原料の混合物を高温で反応させる方法がとられている。

ここでは、ペロブスカイト型結晶構造をもつ化合物 ABO_3 (A は 2 価陽イオン、B は 4 価陽イオン) を例に、いくつかの合成反応の例と、注意すべき点を紹介する。

PbTiO₃



単純酸化物を混合し、高温(1000~1250°C)に熱するだけで合成できる。

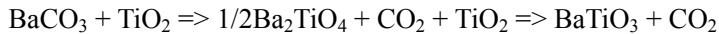
ただし、PbO の蒸気圧が高いため、PbO が蒸発しないようにする工夫が必要。

一般的には、PbO 過剰雰囲気中で焼成する。

BaTiO₃

原理的には $BaO + TiO_2 \Rightarrow BaTiO_3$ の反応で合成できるが、 BaO が空気中の水分、炭酸ガスと反応して $BaCO_3$ 、 $Ba(OH)_2$ を形成しやすいため、正確に秤量することが難しい。

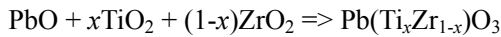
このように酸化物が不安定な場合、安定な化合物、たとえば炭酸化物を原料として使う。 $BaTiO_3$ の合成の場合は、温度を上げていくと $800^\circ C$ 付近で $BaCO_3$ と TiO_2 が反応して Ba_2TiO_4 という化合物が形成され、 $950^\circ C$ 付近から $BaTiO_3$ が生成し始め、 $1200^\circ C$ 以上で単相の $BaTiO_3$ が得られることが知られている。



ただし、これらの温度は必ずしも定まったものではない。 $1200^\circ C$ 以下でも $BaTiO_3$ 単相が熱力学的に安定な相（平衡相）であれば、最終的には単相の試料が得られる。しかしながら、固体原料の反応の多くは、固体内の原子・イオンの拡散が反応速度を律速することが多い。一般に拡散係数も反応速度も熱活性化型の温度依存性 $\exp(-\Delta H/kT)$ を持つため、温度が低くなると、必要な反応時間が急激に長くなるため、低温で平衡相を得ることが現実的には難しいことが多い。

$Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$

$PbTiO_3$ の Ti の一部を Zr で置換した化合物。合成方法は $PbTiO_3$ と同じで、 Ti と Zr の比率を考慮して原料秤量・混合を行えばよい。

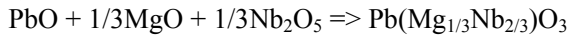


$Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$ 中では、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} は結晶中の同じ位置(B イオンの位置)を不規則に占めている。このような化合物を固溶体(solid solution)といい、 Ti イオンと Zr イオンは $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$ の B サイトに固溶していると表現する。

$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$

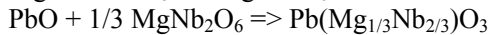
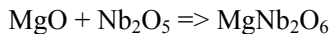
Mg^{2+} 、 Nb^{5+} は平均価数が +4 になる 1:2 の比率でしか同じ結晶構造をとらない。つまり、固溶体を作らない。

$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ の単純酸化物の原料はすべて空気中でも安定なので、つぎの反応で合成できそうに思える。



しかし実際には、 MgO が化学的に安定すぎて、まず PbO と Nb_2O_5 が先に反応し、パイロクロア(pyrochlore)と呼ばれる $(Pb,Mg)_2Nb_2O_7$ (正確には、この化合物は不定比組成を取るため、組成は確定的には書けない)を形成してしまう。十分高温で反応させれば、最終的には熱力学的安定相である $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ が生成するはずだが、実際には温度が高くなるほど PbO の蒸発が進み、組成ずれが起こる。

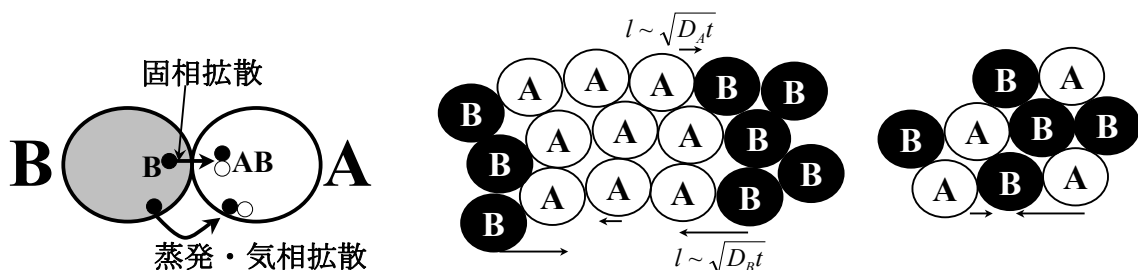
そのためまず、反応性の悪い MgO を先に Nb_2O_5 と高温($1100^\circ C$ 程度)で反応させてコロンバイト(columnbite) $MgNb_2O_6$ という化合物を合成した後、低温でも反応しやすい PbO と混合し反応させる($800^\circ C$ 程度で反応し、単相となる)、2段階の反応過程を使う。この方法はコロンバイト法と呼ばれている。



固相反応法における合成手順と反応過程 (この項は 2005 年度大石先生講義資料を参考にした)

上では、化学反応がどのように起こるかだけに注目して合成方法について述べたが、実際に固相反応法で目的の化合物を合成するには、他に考慮しなければいけない要素がある。以下に、実際のセラミックスの固相反応合成で使われている標準的な手順を示す。

1. 出発原料の粉末を合成する。
2. 原料を必要とされる物質質量比で秤量する。
3. 物質質量比の原料を混合し、乳鉢・乳棒などで粉砕する。
4. 混合物原料を、反応しやすいように押し固めて圧粉体(ペレット状など)などにする。
5. 圧粉体を反応しない容器(るつぼやボート)に入れて炉に入れ、高温にして反応させる。同時に圧粉体が焼き締まって硬くなっていく「焼結」も起こる。(反応焼結)
6. 得られた生成物の相同定を行い、目的の化合物であることを確認する。
もし異相が混じっていたら、再粉砕し、3.の混合からの過程をやりなおす。
必要であれば、より反応しやすくなるように、温度を上げたり反応時間を長くしたりする。
7. 単相の目的化合物ができたならOK。
ただし、得られた焼結体の密度が不十分な場合、より高温・長時間で本焼結をしたり、再度粉砕してもっと粒度の細かい粉末を作製して焼結をやり直したりする。



固相反応法では、粉末原料を押し固めた状態から反応を始める。A と B という粉末原料から AB という化合物を合成するためには、上左図のように B の粉末から A の粉末へ、B の成分（原子、イオン）が移動しなければならない（もちろんその逆でも良い）。このように、濃度の空間的な不均一などがある場合、その不均一をなくして平衡状態に近づくためにおこる物質移動を拡散という。この図では、A の拡散係数が小さいとして、A は B へほとんど拡散しないとして描いている。このような場合、B の成分が A 内に拡散し、A の成分と反応して、AB という化合物をつくる。

このように、固相反応法では、(i) 拡散、と(ii) 反応 の2つの過程を介して目的の化合物を生成する。さらに、拡散経路は、(i) 固体中を通る固相拡散と、(ii) 一度蒸発して B 上で再析出する気相拡散、がある。一般に後者の方が拡散速度は速いが、蒸発速度が律速になることも多く、固相拡散が主で進行する固相反応が多い。また、固相拡散の拡散経路も、(i) 結晶中のすきまを通るもの、(ii) 結晶中の欠陥を介するもの、(iii) 結晶粒界を通るものなどがあるが、一般に、原子が移動できる空隙が多いほうが拡散係数が大きく、この順番で拡散速度が速くなる。

上中図に描いてあるように、ある時間 t の間に原子 B が動ける典型的な距離(拡散長) l は、拡散係数 D_B を用いて $l \sim \sqrt{D_B t}$ と表される。つまり、成分が拡散で移動できる距離は時間の平方根に比例するため、大きな拡散長を実現しようとするれば、 l^2 に比例するだけの長い反応時間が必要になる。

以上のことを考えると、反応時間を短くするためには、(i) 短い拡散長でも十分均一に反応するようにする、(ii) 拡散長を大きくする、(iii) 拡散しやすくするために粉末 A と粉末 B の接触面積を増やす、などの工夫が必要になることがわかるだろう。上記のような合成手順は、これらを考慮して作られたものである。整理しよう。

i) 原料粉末はなるべく細かく粉砕する。

たとえば上右図のように、原料粉体の大きさを小さくすることで、短い拡散長でも均一に反応できるようになる（拡散長 \gg 粉体の最大粒径の条件が必要）。

ii) 原料粉末はなるべく密度の高い圧粉体に成形してから反応させる。

原料を混合粉末のまま高温にするよりも、高圧をかけて密度の高い圧粉体にした方が、粉末粒子どうしの接触面積が増え、固相拡散が起こりやすくなる。

iii) 反応温度を上げる、反応時間を長くする。

拡散係数は一般に熱活性化型 $D = D_0 \exp(\Delta H / kT)$ の温度依存性を持つため、温度を少し上げるだけでも拡散長を大きくできる。反応速度も一般に、 $k = k_0 \exp(\Delta H / kT)$ の温度依存性を持つため、温度を上げることで同時に、反応速度を上げる効果もある。

固相反応法の問題点

長所： 幅広い物質の合成に利用することができる

短所： i) 反応速度が遅い、ii) かなりの高温を必要とする、iii) 生成物の組成が均一でないこともある、

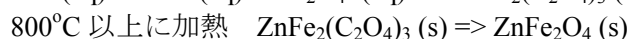
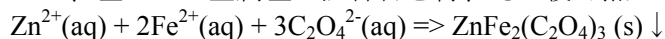
iv) 不安定／吸湿性／非化学量論組成の出発物質は用いることができない（精確に秤量できない）。

その他の無機化合物の合成方法

液相法

固相反応法では、速度の遅い拡散過程が含まれるため、原子レベルで均一な試料を得ることが難しい。そのため、溶液中に原料の金属元素を溶かしておき、同時に沈殿・析出させることで均一な原料混合物を得ることがある。液相法から直接目的の化合物が得られる場合もあるが、多くの場合は、得られた粉体を加熱・反応させて目的の化合物を合成する過程が必要である。ただし、粒径が小さかったり、化学的に活性な状態（化合物、粉末表面、欠陥など）の粉末が得られることも多く、固相反応法に比べて反応温度を下げるができることがある。

共沈法： 目的の金属イオンを含む溶液を作製し、すべての金属イオンを同時に沈殿させるイオンを添加して、塩として金属塩の混合物を得、その後加熱して目的の化合物を合成する。



塩として析出させるほか、溶液の pH により溶解度積を低くして析出させるやり方もある。

ゾルーゲル法： 目的の金属イオンを含むゾル(粒子が液体中にコロイド上に分散した状態)をつくり、溶媒の除去や反応によりゲル化（コロイド状態または重合状態の骨格構造上に溶媒が含まれている半固体状態をゲルと呼ぶ）し、このゲルを加熱して目的の化合物を合成する。

水熱法： 密閉容器内に反応溶液を入れることで、大気圧下における沸点($\sim 100^\circ\text{C}$)以上の高温で液相反応を起こさせ、目的の化合物を合成する。高温、高圧条件による反応速度の向上、高圧下でないと安定でない化合物の合成などが可能。

気相法

超微粒子を作製したり、粒径の揃った粉末を作製したりするために、気相合成法が使われることがある。

減圧雰囲気中で気化した原料を気体中で反応（気相反応）させることで目的の化合物を得ることが多い。

何らかの基板上に生成物を堆積させて薄膜を作製するためにも使われている。薄膜成長法は物理気相成長法(Physical vapor deposition: PVD)と化学気相成長法(Cheical vapor deposition: CVD)に分類することもできる。

- ・ 物理成長法：薄膜を形成する原子・分子などを熔融・気化・イオン衝撃などの物理的な作用で形成する方法（加熱蒸着法、電子線蒸着法、スパッタリング法）
- ・ 化学成長法：薄膜を形成する過程で化学反応が重要な役割を担う方法（化学気相成長法）
- ・ 両者を組み合わせた方法：反応性蒸着法、反応性スパッタリング法

2. 合成反応はどのように進むか：自由エネルギー

1) 熱力学の基本：熱力学については、悩んではいけない。納得しよう。

- ・ 熱力学は、化学反応や状態変化を扱う学問である。それにもかかわらず、原子、分子、結晶など、物質の状態に直接関係する構造は表れない。このような理論を現象論という（⇔ 微視的理論：統計力学）。
- ・ 現象論がどの範囲の事象まで正しいことを記述・予測できるかを判断するのは難しいが、熱力学の場合は、熱力学三法則を基盤として数学的に閉じている。
つまり、三法則が正しい限りは、熱力学の理論には矛盾は起こりえない。
- ・ 熱力学三法則（あるいは他の物理法則や数学の公理についても）は経験的に認められた法則である。
 - ・ 「なぜこれらの法則が成立するのか」を悩んではいけない。
 - ・ 否定できる実験事実がない限り、否定はできない。
 - ・ 否定できる実験事実が見つかった場合は、法則を修正し、その上で数学的に矛盾のない理論体系を再構築する。
- ・ 上記の理由から、熱力学では現象的な量 ($p, V, T, S, U(E), H, A(F), G, n_i, \mu_i$) のみが現れ、熱力学の議論の大部分は数学的な取り扱いが多く、たくさんの数式が出てくる。
=> 数学が苦手な人は熱力学も苦手 => 気にしない

大事なこと：「何を覚えておけば、実際に役に立つか」

2) 化学反応の理解に必要なこと（講義の前提）

- ・ 熱力学三法則
 - 第一法則：エネルギー保存則
孤立系において全エネルギーは一定に保たれる（孤立系において $\Delta U=0$ ）
孤立系でない場合： $\Delta U=q+w$ （系に生じるエネルギー変化 ΔU は熱 q か仕事 w 以外にはない）
 - 第二法則：エントロピー増大の法則
孤立系において自発変化が起こると、系のエントロピーはそれにより増大する。
 - 第三法則：エントロピーの絶対値を決められる
絶対温度が $0K$ に近づくと、系の絶対エントロピーもゼロに近づく。
（完全結晶状態である物質（基底状態が縮退していない）について $\lim_{T \rightarrow 0K} S(T) = 0$ ）

ただし、実際にはつぎの熱力学第零法則も必要

第零法則：二つの系が熱平衡にあり、第三の系が系このうちのいずれかと熱平衡にあれば、もう一つの系とも熱平衡にある。（ $T_A=T_B$ であり $T_C=T_A$ であれば、 $T_C=T_B$ ）

- ・ 熱力学にでてくる変数は限られている： p, V, T, S, n_i, μ_i
このうちの半数だけが自由に变化させられる変数（自由変数）：例： p, T, n_i
（平衡状態ではさらに制約がかかり、自由変数の数は減る（ギブズの相律））
- ・ エントロピー：エントロピーについて直観的に理解できる説明は非常に難しい。とりあえず、熱の移動方向を客観的に決めることができる熱力学関数としてエントロピーが導入されたということを知るだけで満足しておこう。
簡単な説明：このような関数は熱量と温度の関数でなければならないことは自明だが、熱の移動方向を矛盾なく決めることのできる定義として

$$dS = dq/F(T)$$

が考えられる。ここで $F(T)$ は絶対温度の単調増加関数でなければならないが、統計力学から、 $F(T)=T$ であることが確認された。

- ・ エントロピーの微視的な表現：ある特定の微視的な状態に対して分子を振り分けることを考える。もっとも確からしい分布が W 通りの分子の配置の仕方が可能な場合に、系の絶対エントロピーは
$$S = k \ln W$$

となる。ここで k はボルツマン定数。
- ・ ある反応（状態変化）が自発的に進むかどうかは、自由に変えられる状態量（自由変数）の種類により、異

なるエネルギー関数であらわされる。このエネルギー関数を自由エネルギーと呼ぶ。

私たちににとって一番身近な問題は、一定圧力、一定温度の条件であるが、このときは、ギブズエネルギー $G(p, T, n_i)$ が自由エネルギーになる。

- ある反応 $A + B \Rightarrow C + D$ が自発的に進む条件は、自由変数の種類に対応する自由エネルギーを G として、
$$\Delta G = G(C) + G(D) - (G(A) + G(B)) \leq 0$$

等号は平衡反応の場合に成立する。平衡反応は可逆過程だが、不等号は不可逆過程になる。

- 2つ以上の相が存在する場合の熱平衡の条件
 - 共存する各相の温度、圧力は等しい。
 - 成分 i の化学ポテンシャル μ_i は共存する各相内において等しい

なぜか：混合相で平衡状態にある系で、任意の相 1 から物質質量 dn の成分 a を相 2 に移すときの自由エネルギー変化 dG を考える。 $dG = (\mu_2^a - \mu_1^a)dn$ であるが、 $\mu_2^a < \mu_1^a$ であれば、 $dG < 0$ となり、相 1 から相 2 へ成分 a が移動する。逆に、 $\mu_2^a > \mu_1^a$ であれば、相 2 から相 1 へ成分 a が移動することにより、平衡状態へ動くことになる。これらの状況は、最初に各相が平衡にあるという仮定に反するので、平衡状態では、各相における各成分の化学ポテンシャルは等しい ($\mu_1^a = \mu_2^a = \dots = \mu_p^a$) という結論が得られる。

- 熱力学関数と、可逆過程において pV 仕事しかない場合の変数との関係

内部エネルギー	$U(S, V): dU = TdS - pdV$
エンタルピー	$H(S, p) = U + pV: dH = TdS + Vdp$
ヘルムホルツエネルギー	$A(T, V) = U - TS: dA = -SdT - pdV$
ギブズエネルギー	$G(T, p) = H - TS: dG = -SdT + Vdp$

用語

系(system)：考える対象としての、有限の物質あるいは空間

孤立系(isolated system)：物質やエネルギーの出入りがない系

閉じた系(closed system)：エネルギーの出入りはあっても、物質の出入りがない系

状態量(quantity of state)：物質または場の巨視的な状態について定まる量。圧力、体積、温度、エントロピーなどは状態量。

状態変数(variable of state)：状態量を変数として考える場合に状態変数と呼ぶ。系の体積または質量に比例する示量変数(intensive variable)と、不変な示強変数(intensive variable)に分類される。

状態関数：履歴に依存せず、系の状態(状態変数)だけで一意的に決まる関数。熱力学関数(U, H, S, A, G など)は状態関数。

平衡状態(equilibrium state)：熱力学的にもっとも安定な状態であり、それ以上変化しない状態。微視的にも変化のない静的平衡(static equilibrium)と、巨視的には変化のない動的平衡(たとえば正反応と逆反応の速度が等しい場合など)(dynamics equilibrium)がある。熱力学で扱う多くの平衡は動的平衡にある。

相(phase)：系の中で物理化学的(つまり濃度、結晶構造などが)に均一であり、その領域の外側とは明瞭な境界を持って区別できる領域

成分(component)：系を構成する物質

成分の個数：考える相の組成を表すのに必要かつ充分で、独立に変化できる化学成分の最少の個数。合金の状態図の多くの場合では、元素が成分に対応する。ただし、たとえば $Fe_2O_3 - Al_2O_3$ 系の議論をする場合は、金属の Fe や Al を独立に考慮しないため、成分の個数は Fe_2O_3 と Al_2O_3 の2つになる。

もし FeO を考慮に入れる必要がある場合、 $Fe_2O_3 + 1/2O_2 \rightleftharpoons 2FeO$ の反応があるはずなので、 O_2 も成分に含める。ただしこの場合も、原子の O はでてこないで、 O ではなく O_2 を成分とする。

組成(composition)：系を構成する成分の量比

濃度(concentration)：一つの成分の割合

自由度(degrees of freedom)：変数(相の組成、温度、圧力)のうち、相の消失や出現を伴うことなく任意に変化させることのできる変数の個数

変数の微小変化量の表現： d を変数や状態関数の頭につけることにより、その変数、状態関数の微小変化量を表すことにする。 dp, dV, dG など。

状態変化に伴う変数の変化量の表現： Δ を変数の頭につける。たとえば、水が氷になるときのエントロピー変化を $\Delta S = S(\text{氷}) - S(\text{水})$ と書く。

3) 平衡状態で、いくつの変数を決めたら相を決定できるか：ギブズの相律 (Gibbs phase rule)

C 個の成分からなる系において、 P 個の異なる相が存在するとする。この系の状態は、温度 T 、圧力 p 、 P 個の相にそれぞれの成分がどれだけの比率 x_i ($i = 1, \dots, C$ 、 x_i は i 番目の成分の比率)で含まれているか(組成)、を指定しないとイケない。この全変数の数は、組成の変数 PC 個と温度と圧力の変数を加えて、

$$PC + 2$$

である。ただし、これらの変数は、平衡状態の要請などから、すべてを独立には決められない。

それでは、このうちのいくつの変数を決めたら、系の状態は一意的に定まるであろうか。制約条件の一つ目は、

C 個の各成分の総和が 1 にならないといけないことである。この関係式が P 個あるので、自由な変数の数が P だけ減る。制約条件の二つ目は異相平衡の条件から、

$$\mu_1^1 = \mu_2^1 = \dots = \mu_P^1 \quad (\mu_j^i \text{ は } j \text{ 番目の相に含まれている } i \text{ 成分の化学ポテンシャル})$$

$$\dots$$

$$\mu_1^C = \mu_2^C = \dots = \mu_P^C$$

が必要とされる。この条件が全部で C(P-1) である。

これらを考慮すると、自由に変えることのできる変数の数 (自由度 f) は、

$$f = PC + 2 - P - C(P-1) = C - P + 2$$

となる。これをギブズの相律(Gibbs phase rule)と呼ぶ。

3. 反応によってどのようなものができるのか：平衡状態図

1) 酸化物の生成のしやすさを知る：エリンガムダイアグラム

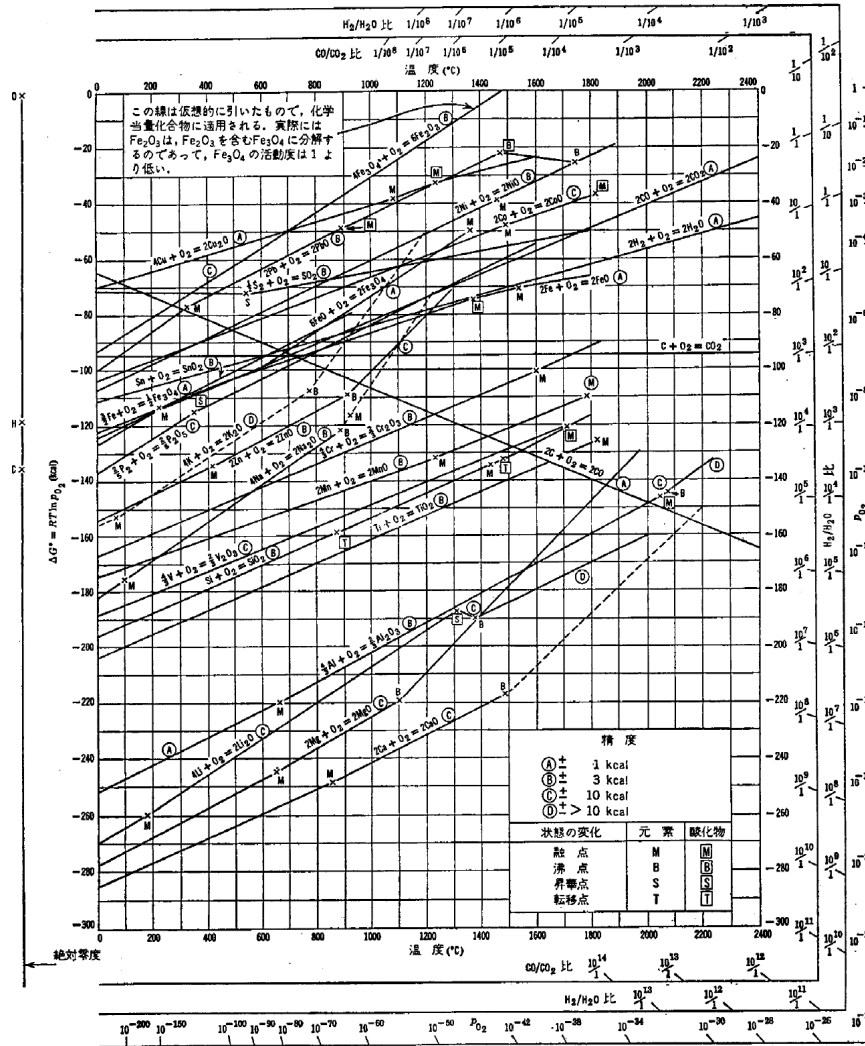
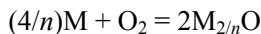


図 7-7 酸化物生成の標準自由エネルギーと温度との関係

F. D. Richardson and J. H. E. Jeffes, *J. Iron Steel Inst.*, 160, 261 (1948) から
L. S. Darken and R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals* McGraw Hill,
New York, 1953 から一部書き直す。

固体の熱力学, Richard A. Swalin 著、上原邦雄ほか共訳、コロナ社、1965 初版、1992 第 15 版

n 価のイオンとなる金属元素 M の酸化反応は、酸素 1 モルを基準にしてつぎのようにあらわされる。



この酸化反応のギブズエネルギー変化 ΔG は

$$\Delta G = 2 \Delta G(M_{2/n}O) - (4/n) \Delta G(M) - \Delta G(O_2)$$

となる。ここで $\Delta G(M_{2/n}O)$, $\Delta G(M)$, $\Delta G(O_2)$ は酸化物、金属、酸素の生成ギブズエネルギーである。1 気圧の標準状態では標準ギブズエネルギー変化 ΔG^0 はつぎのようになる。

$$\Delta G^0 = 2 \Delta G^0(M_{2/n}O) - (4/n) \Delta G^0(M) - \Delta G^0(O_2)$$

ギブズエネルギーは活量 a を用いて

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln a$$

の関係があるから、

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \{ a(M_{2/n}O)^2 / a(M)^{4/n} a(O_2) \}$$

となる。固体 $M_{2/n}O$, M の活量は 1、酸素ガスの活量は圧力 $p(O_2)$ と等しいとおけるので、

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln p(O_2)$$

が得られる。

温度 T 、酸素分圧 $p(O_2)$ で平衡状態にあるときの条件 $\Delta G = 0$ から

$$RT \ln p(O_2) = \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

が得られる。ここで反応物、生成物の標準生成エンタルピーと標準生成エントロピーがわかっているならば、反応の標準生成エンタルピー ΔH^0 と標準エンタルピー変化 ΔS^0 がわかり、 ΔG^0 の温度変化もわかることになる。

そこで、縦軸に $RT \ln p(O_2) = \mu_O$ (μ_O を酸素ポテンシャルと呼ぶ) をとり、横軸に温度 T をとると、平衡が成立している場合は

$$RT \ln p(O_2) = \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

となり、 $RT \ln p(O_2)$ は T に対して、傾きが $-\Delta S^0$ の直線となる。この直線よりも上の領域では

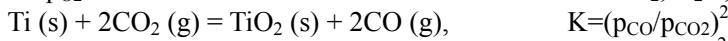
$$RT \ln p(O_2) > \Delta G^0$$

であるから、

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln p(O_2) < 0$$

となる。つまり、酸化反応は正方向に進み、酸化が起こる。このことは、この直線より上では酸化物が安定となることを意味している。逆に、直線より下では金属が安定となる。複数の価数をとる金属元素の酸化物においても同様のプロットを重ねれば、与えられた温度、酸素分圧ではどの酸化物が安定になるのかを図から判断できるようになる。このような図をエリンガム図 (エリンガムダイアグラム) と呼ぶ (上図)。

エリンガム図では、図の上から右を通って下に向けて、3つの数値軸があり、それぞれが内側から CO/CO_2 比、 H_2/H_2O 比、 p_{O_2} に対応している。例えば Ti を例にとって CO_2, H_2O, O_2 との平衡反応と平衡定数 K を考えると、



となる。ある温度 T での平衡におけるそれぞれの比は、図左軸の点 O 、点 H 、点 C から Ti の酸化平衡線上の点へ直線を延ばし、それを外挿して CO/CO_2 比、 H_2/H_2O 比、 p_{O_2} 軸に交った点での値から読み取れる。

2) 物質の状態変化

ここでは、水を例にとって説明しよう。 H_2O は、1 気圧下で $-100^\circ C$ から温度を上げていくと、氷 (固体) \Rightarrow 液体 (水) \Rightarrow 気体 (水蒸気) へと変化する。この変化を、圧力も変数に加えて、横軸に温度、縦軸に圧力をとって、各 T, p における安定な相をプロットしたものが一成分系平衡状態図である (下図)。

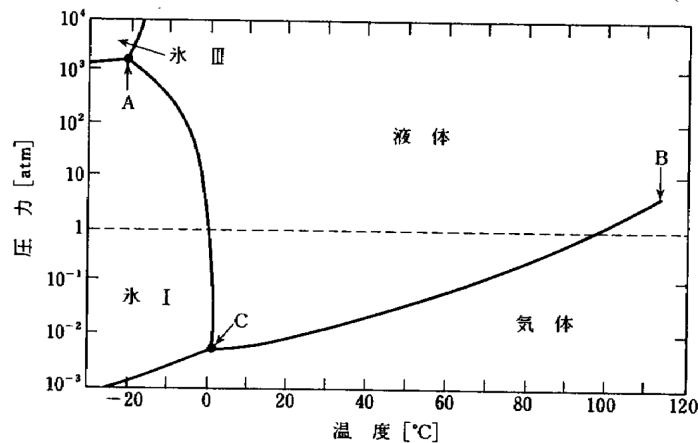


図 3.1 H_2O の状態図

セラミックスの化学 第2版、柳田博明編著、丸善、H5, p.99

平衡状態図の見方

1. ある温度、圧力に対応する点に書かれている相が、平衡状態で安定な相である。
2. その点が境界線上にあれば、その温度、圧力において隣接する相が平衡して共存している。
3. 境界線上になければ、その点に対応する相だけが単独で存在している。

この見方に従うと、上図から、次のようなことが読み取れる。

- 1 気圧で温度を $-20^\circ C$ から $100^\circ C$ に変えたときには、図中の点線に従って氷 I \Rightarrow 液体 \Rightarrow 気体と相が変わっていく。
 - 2000 気圧で温度を上げていくと、氷 III から液体になる。
 - $-20^\circ C$ で圧力を上げていくと、気体から直接氷 I に固化し、1000 気圧を超えると氷 III に変化する。
- このように、温度や圧力を変えて違う相に変化することを、相転移 (相変態) と呼ぶ。
- 水を凍らせてから圧力を下げると、水にならずに直接気体になる (昇華。フリーズドライの原理)。

3) 相律と平衡状態図

H₂O の平衡状態図から、一般的ないくつかの特徴がみられる。

その前に、ギブズの相律からこの系の自由度を求めておこう。成分は H₂O だけなので、C=1 であるので、自由度は $f=C-P+2=3-P$ である。

注意：なぜ H₂O を H と O に分けて考えないのか：H と O が無ければ説明できない物質はこの状態図中にはでてこないの、H, O などを成分として数えてはいけない

上の平衡状態図から読み取れる、H₂O 系の特徴を以下にまとめる。

a) C 点では氷 I、液体、気体の 3 相が平衡して共存していることを示しており、P=3 である。ギブズの相律から、この点の自由度は $f=3-P=0$ となる（不変系と呼ぶ）。

つまり、独立に変えられる変数は存在しないため、 p, T は一点に定まってしまう（この点を「水の三重点」と呼ぶ）。

以前は絶対温度の零度は水の凝固点を基準にしていた(273.15K)が、それだと、圧力も正確に決めなければいけない。そのため現在では、水の三重点が絶対零度の基準になっている。

この系では、他にも氷 I-氷 III-液体の三重点(A)が存在する。

b) C-B 曲線を見ると、この曲線には液体と気体が隣接することから、液体と気体が平衡して共存していることがわかる。つまり、P=2 であり、 $f=1$ になる（一変系と呼ぶ）。このことは、圧力 p を決めれば、C-B 曲線上の温度 T が決まってしまうことに対応している（逆に、 T を決めれば p も決まってしまう）。

c) 曲線上にない「気体」の領域では、平衡状態では気体の相しか存在しない。このとき、P=1, $f=2$ である（二変系）。自由度が 2 であるということは、2 つの独立な変数を決めない限り、一つの状態に決定できないことを意味している。上図に見られるように、 p, T は「気体」領域の範囲内で、お互いに関係のない値を取りえることが、 $f=2$ に対応している。

なお、H₂O の平衡状態図には、いくつかの興味深い特徴がある。

a) B 点よりも高い温度、圧力では、気体と液体の間の相転移がなくなる。つまり、気体と液体の区別が意味を成さなくなり、超臨界流体と呼ばれる相になる。B 点を臨界点、その温度と圧力をそれぞれ、臨界温度、臨界圧力と呼ぶ（H₂O では 647.30°C、215barr）。

b) 氷 I-液体の境界線が負の傾きを持っている。一般的な物質では正になる。理由は「一成分状態図の相境界線を決める：クラペイロンの式」の項参照。

4) 一成分状態図の相境界線を決める：クラペイロンの式

2 相平衡を考えよう。この場合、化学ポテンシャルが等しい。

$$\mu_1 = \mu_2$$

可逆過程において、 pV の仕事しかない場合のギブズエネルギーの変化

$$dG = -SdT + Vdp$$

を n_i で偏微分することにより、

$$d\mu_1 = -\bar{S}_1 dT + \bar{V}_1 dp$$

が得られる（ $\bar{S} = \partial S / \partial n$ 、 $\bar{V} = \partial V / \partial n$ は部分モルエントロピー、部分モル体積と呼ばれる）。 $d\mu_2$ についても同様の式が得られるので、平衡条件から等置して

$$-\bar{S}_1 dT + \bar{V}_1 dp = -\bar{S}_2 dT + \bar{V}_2 dp$$

が成立する。これから、

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}}$$

が得られる。これをクラペイロンの式 (Clapeyron equation) という。ここで、

$$\Delta \bar{S} = \bar{S}_2 - \bar{S}_1$$

$$\Delta \bar{V} = \bar{V}_2 - \bar{V}_1$$

であり、相 1 から相 2 への相転移の際のエントロピー変化と体積変化（正確には部分モル量の変化）をあらわす。

ここで平衡条件

$$\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S$$

を考慮し、部分モル量変化を 1 モルあたりのエンタルピーと体積変化で近似すると、

$$\frac{dp}{dT} \cong \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

が得られる。

このことは、一成分状態図の $p-T$ 曲線の傾きが $\Delta H/T\Delta V$ で決まることを意味している。

通常、固体から液体への相転移では、 $\Delta H > 0$ かつ $\Delta V > 0$ であるから、固体-液体境界の p - T 曲線の傾きは、下図のように、多くの物質で正である（右上がり）。

前出の水の場合は特殊で、氷が水素結合により疎な結晶構造をつくるため、氷から水になるときに体積が減少する。そのため、 p - T 曲線の傾きが負になる。

いずれにしても、固体から気体への相転移では、 ΔV が比較的小さいため、 p - T 曲線の傾きが大きい。それから比べると、液体から気体への相転移では ΔV が大きいいため、 p - T 曲線の傾きが小さいのが一般的である。

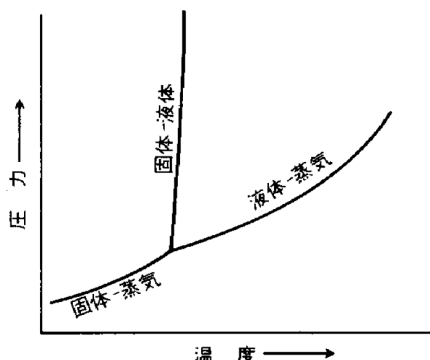


図 10・3 代表的な一成分固体-液体-気体状態図

パーロー物理化学(上)、Gordon M. Barrow, 藤代亮一訳、東京化学同人、第4版、1981、p.280

5) 気体との相境界線を定める：クラウジウス-クラペイロンの式

クラペイロンの式は、考えている相の状態の制約はなかった（つまり、液体であろうが気体であろうが成立する）。ここでは理想気体について考えることで、もっと具体的な表現を導こう。

$$\bar{V} = RT/p \quad (\text{部分モル体積を導入したので、} pV=nRT \text{ の } n \text{ が消えている})$$

気体の体積に比べて固体・液体の体積を無視できると仮定すると、クラペイロンの式から以下の式が得られる。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{T(RT/p)}$$

$$dp/p = \frac{\Delta \bar{H}}{R} \frac{dT}{T^2}$$

これが、クラウジウス・クラペイロンの式 (Clausius-Clapeyron equation) である。

$\Delta \bar{H}$ が温度に依存しない範囲では、温度を T_1 から T_2 に変えたときの気相平衡の圧力変化が

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = -\frac{\Delta \bar{H}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \text{ あるいは } p = \exp \left(-\frac{\Delta \bar{H}}{RT} \right)$$

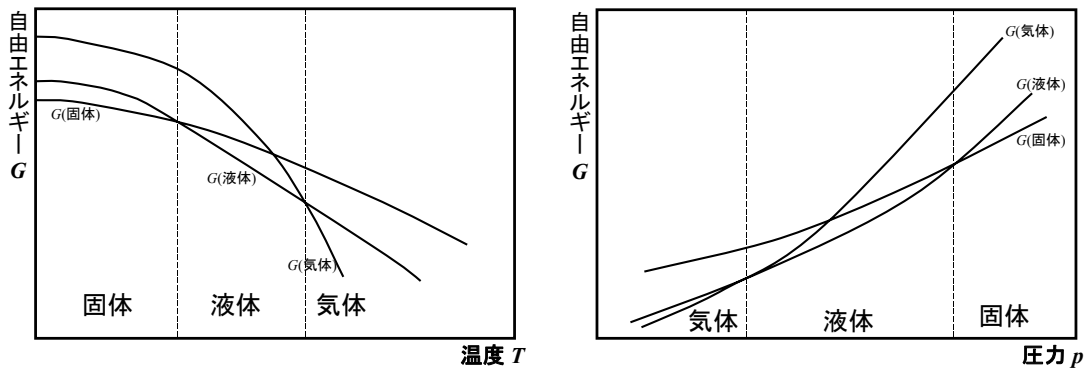
として与えられる。このことから、温度-圧力曲線を実測することにより、相転移に伴うエンタルピー変化が求められる。あるいは、 $\Delta \bar{H}$ がわかっているならば、 p - T 曲線を外挿できる。

6) 一成分系状態図の自由エネルギーからの理解

クラウジウスの式により、平衡状態における p - T 曲線がどのように変わるのかを知ることができた。これはクラウジウスの式の導出時に $\Delta G=0$ の平衡条件を使ったためである。が、上記のような相転移を理解するにはむしろ、原点に立ち戻って自由エネルギーが温度に対してどう変化するのかを知る方がわかりやすいのかもしれない。

自由エネルギーの定義に戻ろう。 $G=U+pV-ST$ から、 U, V が温度に対して大きな変化をしなければ、 G は温度が上がるにつれて小さくなる曲線となる（正確には、Maxwell の関係式の一つ、 $(\partial G/\partial T)_p = -S$ を思い出そう）。ここで、一般に、固体から液体、気体になるにつれて、構造の乱雑さが増大することを考えると、エントロピー S もこの順番で変わることが予想できる (Boltzmann の式から、エントロピーはとりうる微視的状態の数の \log に比例することを思い出そう。これは規則構造をとるときよりも乱雑な構造をとる方が大きくなる)。つまり、固体よりも液体、液体よりも気体の方が、 G の傾きの絶対値は大きい。

以上のことを考慮すると、固体、液体、気体の自由エネルギーの温度変化は下左図のようになることがわかる。平衡状態で安定となる相は、すべての相の中で最も低い自由エネルギーをもつので、図から、温度が上がるにつれて、固体 \Rightarrow 液体 \Rightarrow 気体へと相転移が起こることがわかる。



同様の考察は、横軸に圧力 p をとったときにもできる。Maxwell の関係式の一つ、 $(\partial G / \partial p)_T = V$ がヒントになるので、考えてみよう（上左図）。

7) 二成分系への展開：固溶体の自由エネルギー—組成曲線の簡単な例

二成分系の状態図を自由エネルギーから理解するためには、(i) 自由エネルギーが組成に対してどのように変わるのかということと、(ii) 異なる相がどのような条件で平衡になるのかを考える必要がある。

一般的な形で自由エネルギーの組成依存性を書き下すのは難しいが、よく例に出されるのが、固溶体（2つの成分が結晶中の原子位置をランダムに占めている物質）の例である。 N_A 個の A 原子と N_B 個の B 原子からなる全原子数 N 個の A-B 二成分系置換型固溶体 X を考える。最近接原子対の数を P_{ij} ($i, j = A, B$) は、

$$P_{AA} = 1/2 * N_A * z * x_A = 1/2 * Nz x_A^2$$

$$P_{BB} = 1/2 * N_B * z * x_B = 1/2 * Nz x_B^2$$

$$P_{AB} = N_A * z * x_B = Nz x_A x_B$$

となる。ここで z は最近接配位数である。最近接原子間のみ相互作用エネルギーを考え、それを e_{ij} ($i, j = A, B$) とすると、X のエンタルピーは

$$\begin{aligned} H &= P_{AA} e_{AA} + P_{BB} e_{BB} + P_{AB} e_{AB} \\ &= 1/2 * Nz x_A^2 e_{AA} + 1/2 * Nz x_B^2 e_{BB} + Nz x_A x_B e_{AB} \\ &= H_{AA} x_A + H_{BB} x_B + \Omega x_A x_B \end{aligned}$$

$$H_{AA} = 1/2 * N z e_{AA}, H_{BB} = 1/2 * N z e_{BB}, \Omega = Nz(e_{AB} - (e_{AA} + e_{BB})/2)$$

とあらわされる。

相 X 中では A と B が不規則に配置しているとする、その配置の数 W は

$$W = N! / (N_A! N_B!)$$

となる。 $N \gg 1$ のときに使えるスターリング(Stirling)の近似 $\ln x! = x \ln x - x$ を使うと、混合エントロピー S_m は、

$$\begin{aligned} S_m &= k(\ln N! - \ln(N_A!) - \ln(N_B!)) \\ &= k(N \ln N - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B) \\ &= -kN(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \end{aligned}$$

となる。 N をアボガドロ数として 1 モルあたりのエントロピーに直すと、

$$S_m = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

となる。ここで R は気体定数である。

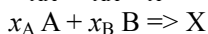
固体中ではこの他にも格子振動などのエントロピーを考える必要があるが、微視的理論からの導出は難しいので、単純な加算則を仮定しよう。

$$S_m' = x_A S_A' + x_B S_B'$$

以上をまとめて X の自由エネルギーを求めると、

$$\begin{aligned} G_X &= H - TS \\ &= H_{AA} x_A + H_{BB} x_B + \Omega x_A x_B - RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) - x_A S_A' T - x_B S_B' T \\ &= G_{AA} x_A + G_{BB} x_B + \Omega x_A x_B - RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \end{aligned}$$

ここで、 $G_{AA} = H_{AA} - S_A' T$ などとおいた。固溶体を生成する反応



における自由エネルギー変化は

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= G_X - x_A G_{AA} - x_B G_{BB} \\ \Delta G_m &= \Omega x_A x_B - RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \end{aligned}$$

であり、これを固溶体の自由エネルギーと呼ぶ。この右辺第一項が混合エンタルピー、第二項を T で除したものが混合エントロピーと呼ばれる。

この式を適当な Ω の値と温度でプロットすると、つぎのようになる（自由エネルギー—組成曲線）。

（混合エンタルピーは、 $\Omega > 0$ のときは凸の曲線であり、 $x_A \sim 0.5$ で極大を取る。 $\Omega < 0$ の時は下に凸の曲線。混合エントロピーに $-RT$ を掛けた右辺第 2 項は、常に下に凸の曲線になることを考えると、計算しなくても下の図の傾向が予想できる。）

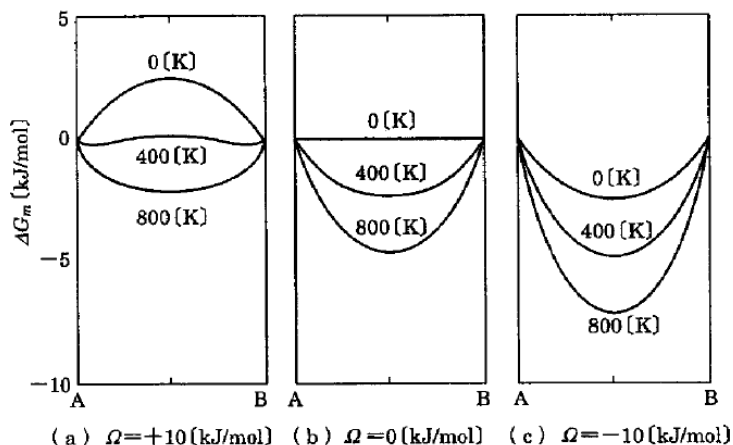


図 4.7 相互作用パラメータと温度による固溶体の自由エネルギーの変化

見方・考え方 合金状態図、三浦憲司、福富洋志、小野寺秀博共著、オーム社、H15、p.97

混合エントロピーは必ず正になるので、混合エンタルピーが負になる場合($\Omega < 0$ 、図(c))には必ず、A,B よりも固溶体の方が自由エネルギーが小さくなることわかる。つまり、あらゆる組成、あらゆる温度で固溶体を形成する。

一方、混合エンタルピーが正の場合(図(a))は、低温では固溶体 X の方が A,B よりも自由エネルギーが高くなる(0K の時)。この場合は固溶体を形成せず、A と B の混合物になった方が全自由エネルギーは小さくなる。

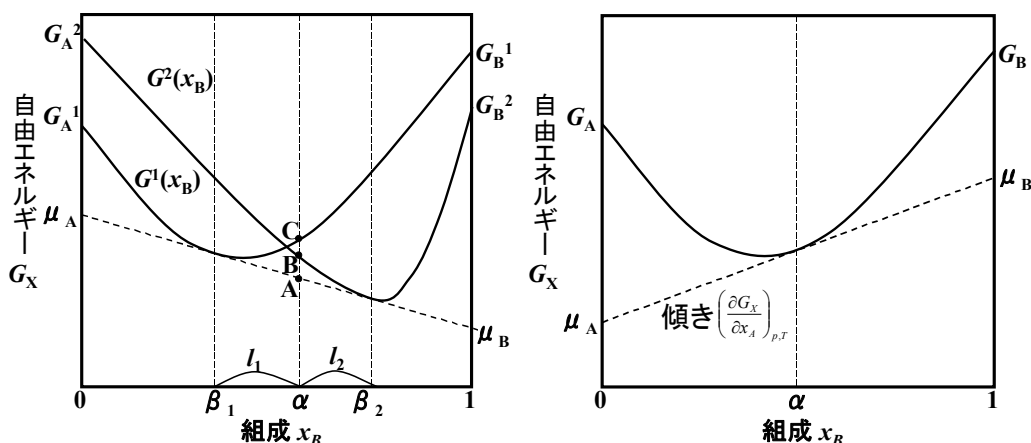
この場合でも、温度が上がってくると混合エントロピーの寄与が大きくなっていき、ある温度で混合エンタルピーより大きくなり混合の自由エネルギーが負になる。たとえば図(a)では、400K の時に $\Delta G_m < 0$ が現れている。この場合、 x_A あるいは x_B が小さい領域では、固溶体を形成する方が自由エネルギーが小さくなるが、 $x_A \sim x_B$ の領域では組成 x_A の固溶体を形成するよりも、異なる組成の固溶体の混合物となる方が自由エネルギーが低くなる(後述の二成分系状態図と同じように理解が可能)。

この簡単なモデルでも、固溶体を形成する場合、反応せず A と B の混合物になる場合、その中間の場合と、それらが温度によってどのように変化するか説明できる。

蛇足： 上記の議論はほぼそのまま、溶液にも当てはまる。混合エントロピーが理想溶液と等しく、混合エンタルピーがゼロでない溶液を正則溶液(溶体)と呼び、理想溶液よりもかなり現実溶液に近いモデルになる。

8) 二成分系への展開：自由エネルギー—組成図 I

前項で、二成分系での自由エネルギーがどのような関数になるのかを調べた。以下では簡単に、全組成で固溶体を形成する上図(c)の自由エネルギー曲線を基本にして、二成分系の平衡状態図がどのような形になるのかを調べていこう。固溶体を形成しない場合でも、以下の議論はすべて成り立つ(もちろん、平衡相は変わってくる)。



まず、上左図のように、2つの相の自由エネルギー—組成図を描き、全自由エネルギーが最低になる点がどこになるかを考えよう。まず簡単に考えられるのは、2つの自由エネルギー曲線 $G^1(x_B)$, $G^2(x_B)$ のうち、小さい値をとればよいということであろう。ところが実際には、 x_1 という組成の相1と、 x_2 という組成の相2の混合物の全自由エネルギーは、点($x_1, G^1(x_1)$)、点($x_2, G^2(x_2)$)を通る直線上にあることも考慮する必要がある。つまり、混合物まで考慮すれば、全自由エネルギーが最低になるのは、図中に点線で描いたように、 $G^1(x_B)$, $G^2(x_B)$ の共通接線を引いた直線上の点である(このときのそれぞれの接点の組成を β_1 , β_2 とする)。ただし、 x_B が $\beta_1 - \beta_2$ の範囲外にあるときは、相1あるいは相2の混合比が負になってしまうため、実際にはそのような相は現れず、相1だけか相

2 だけが現れる。

蛇足になるが、上左図の作図が、異相平衡の条件、「化学ポテンシャル μ_i が等しくなる」と等価であることを確認しておこう。成分 A の組成が x_A である物質 X 中の A の化学ポテンシャル μ_A は、

$$\mu_A = \frac{\partial G_X}{\partial n_A}$$

で定義される。一方、自由エネルギー G_X は、 p, T, n_i の関数であり、一定圧力、一定温度、ある組成 (n_i) における G_X の全微分は

$$dG_X = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

であらわされる。一方で、上式では組成を変えなければ化学ポテンシャルは変化しないので dn_i についてそのまま積分でき、 G_X は化学ポテンシャルと各成分の量を用いて

$$G_X = \mu_A n_A + \mu_B n_B + \dots$$

と書けることがわかる。

ここで二成分系に戻ろう。A, B 二成分系での G_X の全微分は

$$dG_X = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = (\mu_A - \mu_B) dn_A$$

であらわされる。このことから、

$$\mu_A = \mu_B + \left(\frac{\partial G_X}{\partial n_A} \right)_{p,T}$$

が得られる。これから

$$G_X = \mu_A n_A + \mu_B n_B = \mu_B n_A + n_A \left(\frac{\partial G_X}{\partial n_A} \right)_{p,T} + \mu_B n_B = \mu_B + n_A \left(\frac{\partial G_X}{\partial n_A} \right)_{p,T} = \mu_B + x_A \left(\frac{\partial G_X}{\partial x_A} \right)_{p,T}$$

が得られる。ここで、 n_A を n で割り、組成 x_A に直した。これは (x_A, G_X) 点における接線の式に他ならない。また、 $x_A = 0$ のときの G_X 軸切片が B の化学ポテンシャル μ_B に等しいことを意味している。同様に、

$$G_X = \mu_A - x_B \left(\frac{\partial G_X}{\partial x_B} \right)_{p,T}$$

も成り立つことから、 $x_B = 0$ のときの G_X 軸切片が A の化学ポテンシャル μ_A に等しいことがわかる。これを図解すると、上右図のようになる。

このことから、2 つの相がある場合、上左図のように共通接線を引くと、それぞれの相の成分 A および B の化学ポテンシャルは等しくなる。つまり、上左図で共通接線を引いていることは、異相平衡の条件を図示していることと等価である。

9) 平衡状態での相の組成を決める：てこの原理

さて、このときの相 1 と相 2 の組成比 c_1, c_2 を求めてみよう。相 1 と相 2 に含まれる成分の和は、組成 α に等しくならなければならない。 $c_1 + c_2 = 1$ の条件も考慮すると、

$$\alpha = c_1 \beta_1 + c_2 \beta_2 = c_1 (\beta_1 - \beta_2) + \beta_2$$

であるから、

$$c_1 = (\beta_2 - \alpha) / (\beta_2 - \beta_1) = l_2 / (l_1 + l_2)$$

$$c_2 = (\alpha - \beta_1) / (\beta_2 - \beta_1) = l_1 / (l_1 + l_2)$$

が得られる。これを書き直すと、

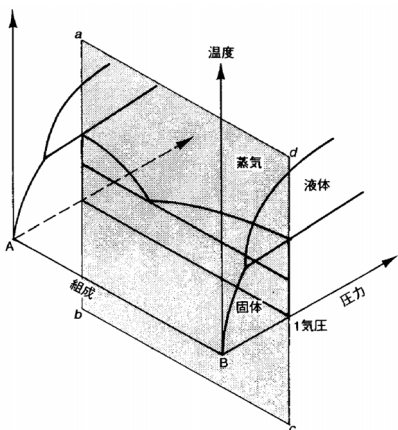
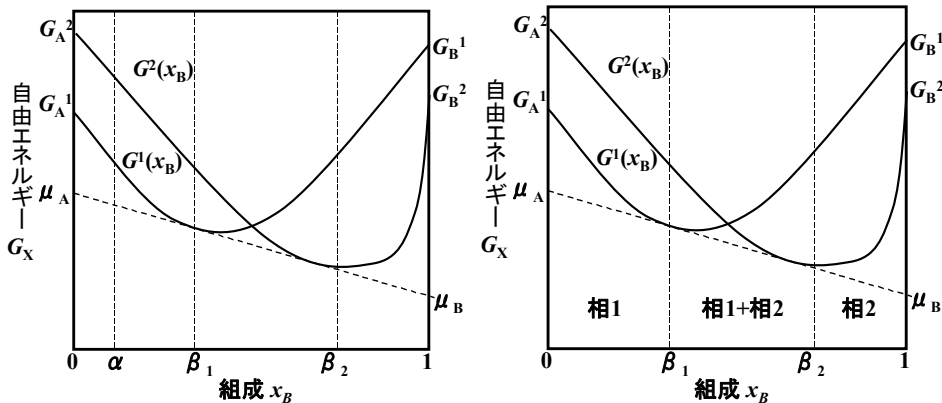
$$c_1 : c_2 = l_2 : l_1, \quad c_1 l_1 = c_2 l_2$$

となる。この式が、相図から組成比を決める際の基本原理になっている。この関係式は、 l_1 と l_2 の長さの両端に c_1 と c_2 のおもりをつけたときに「てこ」がつりあう条件に対応しているので、「てこの原理」と呼ばれている。

この組成 c_1, c_2 の混合物の自由エネルギーは、上右図の点 A で表される。これは、組成 α の相 2 が単独で生成するときの自由エネルギー (点 B)、組成 α の相 1 が単独で生成するときの自由エネルギー (点 C) のどちらよりも低い。このことから、組成 α においては、 β_1 の組成を持つ相 1 と β_2 の組成を持つ相 2 の混合物になることが熱力学的に矛盾がないことが確認できる。

10) 二成分系への展開：自由エネルギー—組成図 II

それでは、同じ自由エネルギー—組成曲線で、組成 α が β_1 と β_2 の間にない場合はどうなるであろうか (下左図)。この場合は、 β_1 と β_2 の混合物としては組成 α を作ることはできないため、組成 α の相 1 だけが生成する。組成に対してそのような相が生成するかを書き込んだのが下中図である。



前出「プログラム学習・・・」、p.20

11) 二成分系相平衡状態図の2次元表現

自由エネルギーは温度、圧力の関数であるため、上中図の相境界組成 β_1 、 β_2 は、温度、圧力とともに変化し、それともない、相1、相1+相2、相2が生成する領域は変わる。そのため、上右図のような組成、圧力、温度に対する3次元の状態図ができる。

ただし、特に固体を主に扱う場合、圧力の変化に伴う相平衡状態図の変化は小さい (H_2O の状態図で、固体-液体境界線は、圧力が大きく変わっても温度はほとんど変化しないことを思い出そう)。そのため、圧力を1気圧にして、横軸を組成、縦軸を温度にとった状態図がよく使われている (上右図の灰色の面)。

12) 二成分系相平衡状態図：全率固溶の場合

成分AとBの二成分系において、固体と液体の2つの相がある場合の例を下左図にしめす。「二成分系への展開：固溶体の自由エネルギー-組成曲線の簡単な例」項で説明した、AとBが完全に固溶する系 (図4.7(c)) が、b点よりも低い温度のs.s. (solid solution: 固溶体)領域に対応する。たとえば、組成X、温度 T_3 以下においては、組成Xの固溶体だけが生成する。

それでは、この組成で温度を上げていったらどうなるであろうか。"s.s.+liq."と書いてある領域は、お約束で「s.s.(固溶体)とliq.(液体)が共存する領域」を現す。これは、「二成分系への展開：自由エネルギー-組成図II」項の図の「相1+相2」に対応している (相1をs.s.、相2をliq.と置き換えて見ればよい)。例えば温度 T_2 においては、 β_1 が下左図の点eに、 β_2 が点gに対応する。点eの左側ではs.s.だけが生成、点gの右ではliq.のみが生成することからも、それぞれの図が対応していることがわかる。さらに「てこの原理」から、系の組成Xが温度 T_2 において平衡状態にあるときは、組成eの固溶体と組成gの液体が組成比 (g-f):(f-e) で生成することがわかる。

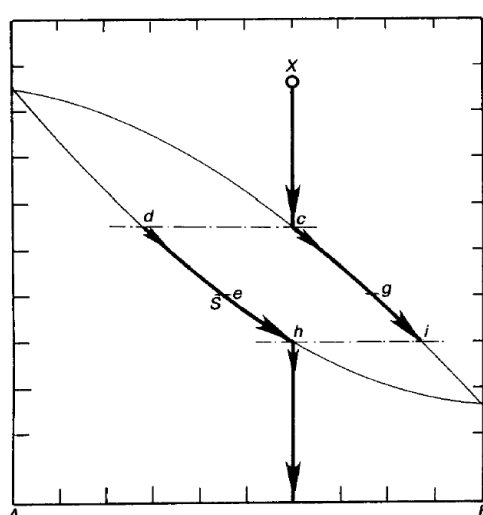
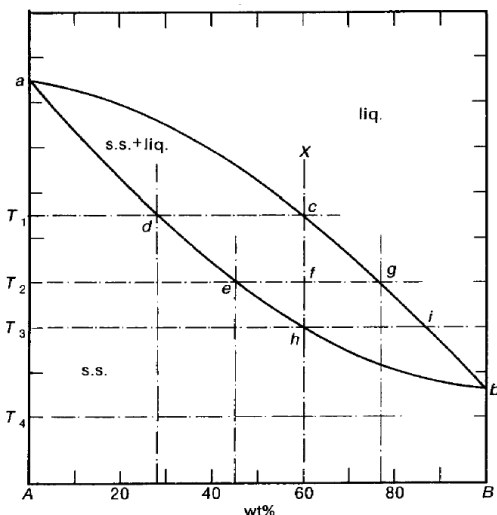


図 3.17 全率固溶体を形成する場合の二成分系の相平衡状態図。 図 3.18 組成物Xの融液の冷却にともなう安定相の組成変動経路。

前出、「プログラム学習・・・」 p.32

以上のことを考慮して、温度 $T > T_1$ において組成Xの液体が、温度を下げるに従ってどのように変化するかを調べてみよう。温度が T_1 になると、曲線 a-c-b (液相線 liquidus と呼ばれる)と交差する。ここから組成dの固溶体が析出し始める。固溶体の量はほとんどゼロであり、液体の組成はほぼXのままである。温度が下がるにつれて、上右図の $c \Rightarrow i$ 矢印線に示すように液体の組成は変化し、 $d \Rightarrow h$ 矢印線に示すように固溶体の組成が変化する。たとえば T_2 になったときは、上述のように、組成eの固溶体と組成gの液体が (g-f):(f-e) の割合の混合物になる (平衡状態図の議論では、各温度で平衡になっていることを前提にする。だから T_1 の時の固溶体の温度を T_2 に下げると、より多くのBを取り込んでeの組成に変わったと考えなければいけない。実際にこのように平衡を保ったまま温度を下げるには、長い時間が必要だが、それらの状態はすべて非平衡状態であり、今回の平衡論

の議論の枠外にある)。さらに温度が下がり、a-e-b 曲線(固相線 solidus)と交わり T_3 に達すると、固溶体の組成が X に一致し、また、液相が消失して、完全に固化する。

このような状態図を「全率固溶型」と呼ぶ。「全率固溶型」の特徴をまとめる。

- ① 一定の融点は存在しない。液体から固体の析出は、温度が連続的に変わりながら継続して起こる。また、析出する固体の組成も温度に依存して変化する。
- ② T_3 以下の温度では単一組成の固溶体になる。

ここで、相律について考えてみよう。C=2 であるので、自由度は $f=C-P+2=4-P$ であるが、圧力を 1 気圧と固定して考える(凝縮系)ので、 $f=3-P$ である。上左図の"s.s.+liq."では $P=2$ であるから、自由度は 1 である。これは、温度と組成のどちらかしか自由ではないことを意味している。例えば、温度を T_2 に決めると、液体の組成は g、固溶体の組成は e に決まってしまう。逆に組成を決めると、温度も決まる。この意味で、自由度が 1 なのである。

一方で s.s.あるいは liq.の領域では、温度を決めても組成は一意的に決まらないし、組成を決めても温度は決まらない。つまり $P=1$ で $f=2$ である。

13) その他の代表的な二成分系相平衡状態図

多成分系の状態図は非常に多岐にわたっていて、それらのすべてを説明するのは難しい。以下、代表的なものについて簡単に説明する。

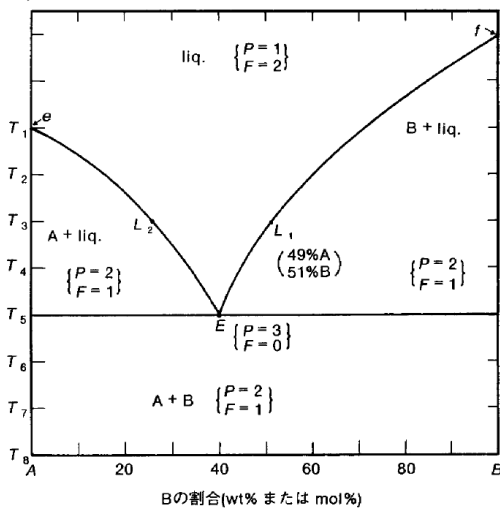
下左図に、共晶型と呼ばれる状態図を示す。この場合、E 点において、3 相 (liq., A, B) が共存する。ここでは圧力を固定して考えるので、自由度は $F=C-P+1=0$ となり、この点は自由度がないことがわかる。点 E の組成の液体を冷却してくると、温度 T_5 において A と B の結晶が同時に析出してくる(共存する固体は A と B だけであることに注意)。このことから点 E およびその温度を共晶点(eutectic point)と呼ぶ。

B の割合が 20%の液体の温度を下げた場合は、温度 T_2 において A が析出を始める。温度が下がっても、A の組成は変わらない(熱力学的に安定な固溶体が存在しないので)が、液体の組成は液相線 T_1 -E に沿って変わっていく。注意が必要なのは、温度が T_5 (共晶温度)に達したときで、その直前まで組成がほぼ E (~40%)の液相と固体 A の混合物だったが、 T_5 に達して平衡状態になると、液相から A と B の固体が析出する。

「共晶型」の特徴をまとめる

- ③ 一般の組成では、一定の融点は存在しない。液体から固体の析出は、温度が連続的に変わりながら継続して起こる。
- ④ T_5 以下の温度(共晶点)ですべての液体が固化する。
- ⑤ 共晶組成のみで、一定温度(共晶点)で液体が完全に固化し、明確な融点を定義できる。

a) 共晶型



b) 化合物 D が存在する場合 (共晶型の組み合わせの場合)

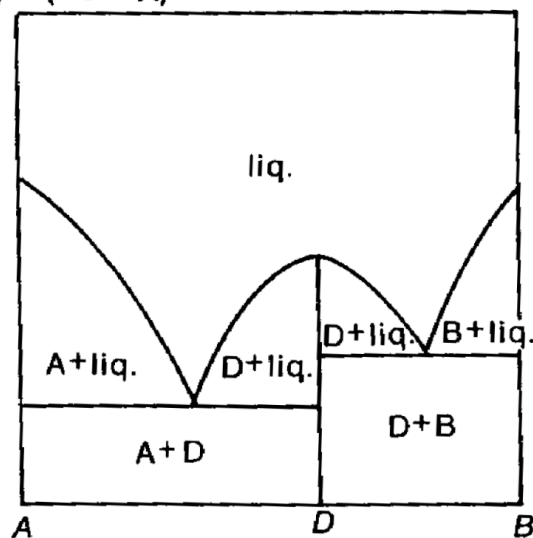


図 3.2 二成分系状態図における自由度 F と相数 P との関係。liq. は融液(液相)を表す*。

前出、「プログラム学習・・・」

「全率固溶型」、「共晶型」のどちらも、A、B の単相あるいは A と B の固溶体と液体だけが出現する状態図であったが、A と B の中間組成を持つ化合物を生成する場合も多い。

(「化合物」とは、化学式を整数比の組成で表すことができ、温度や圧力が変わっても化学組成が変化しないものを指す。それに対して固溶体は、組成が非整数をとる。また、温度、圧力によって安定な組成が変わるものが多い。「非化学量論化合物」あるいは「不定比化合物」というものもあるが、状態図としてはむしろ固溶体と同様に扱えることが多く、ここでは化合物としては考慮しない)

上右図はその一例であるが、ここで、温度が変わっても組成が変わらない直線に対応する D が化合物をあらわしている。この場合は、D の直線を境に左部分と右部分に分けると、それぞれ共晶型の状態図になる。このような場合は、左上図の B を D に置き換えて、全く同じ議論をすればよい。また、D の組成の固体の温度を上げていくと、頂点の温度において同じ組成の液体になって溶解する。このため、この D の組成を一致溶解（合致溶解、調和溶解とも呼ぶ。Congruent melting）組成と呼ぶ。

c) 分解溶解化合物が存在する場合（分解溶解型、包晶型）

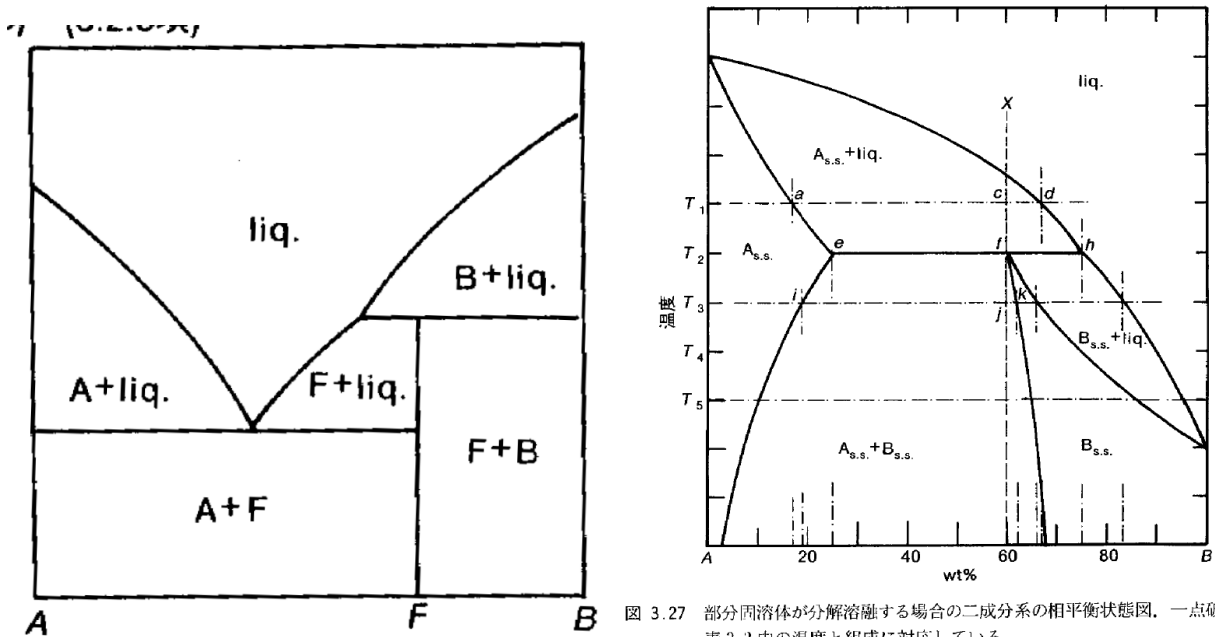


図 3.27 部分固溶体が分解溶解する場合の二成分系の相平衡状態図。一点破線は表 3.3 中の温度と組成に対応している。

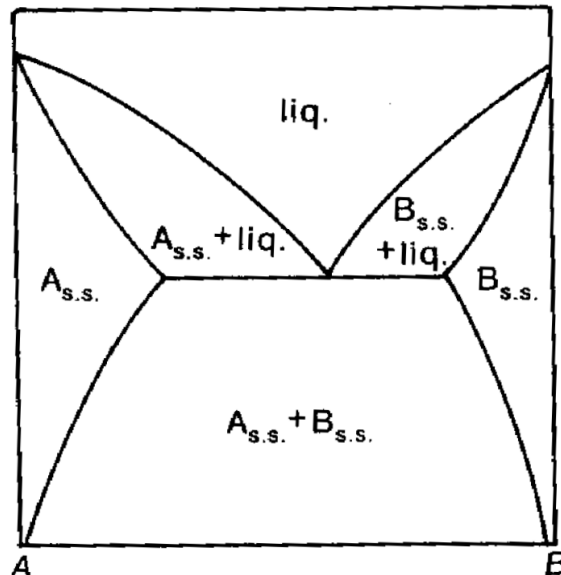
前出、「プログラム学習・・・」

化合物が存在する場合、もっと複雑な反応をする系もある。上左図では、共晶型と包晶型（分解溶解型）と呼ばれる状態図が組み合わさったものである。この系では化合物 F が存在する。ここで、組成が F と B の間にある固体の温度を上げていくことを考えよう。温度が水平な境界線に達すると、A と B の化合物である F は分解して、B と液体になる。これが、「分解溶解(incongruent melting、非調和溶解ともいう)」の語源である。

つぎに、組成が F と B の間にある液体の温度を下げていくことを考えよう。液相線よりも温度が下がると、B を析出しながら温度が下がり、水平な線に到達する。この温度より下では、B と化合物 F の混合物が平衡相になる。この直前までの B の量よりも、B と F の混合相になるときの B の量が少なくなるので、B の一部が液体と反応して、B と F の混合相に分解する。このため、水平線よりも低い温度で得られる組織は、B の周りを F が覆った構造になりやすい。このため、このような組織を包晶(peritectic)組織と呼ぶ（「包晶型」の語源）。このように、包晶組織は分解溶解型の系で観察されることが多い。

上右図には、分解溶解型でよく例に引かれる状態図を示している。たとえば X の組成でどのように相が変わるのか、考えてみよう。

d) 部分固溶体を形成する場合

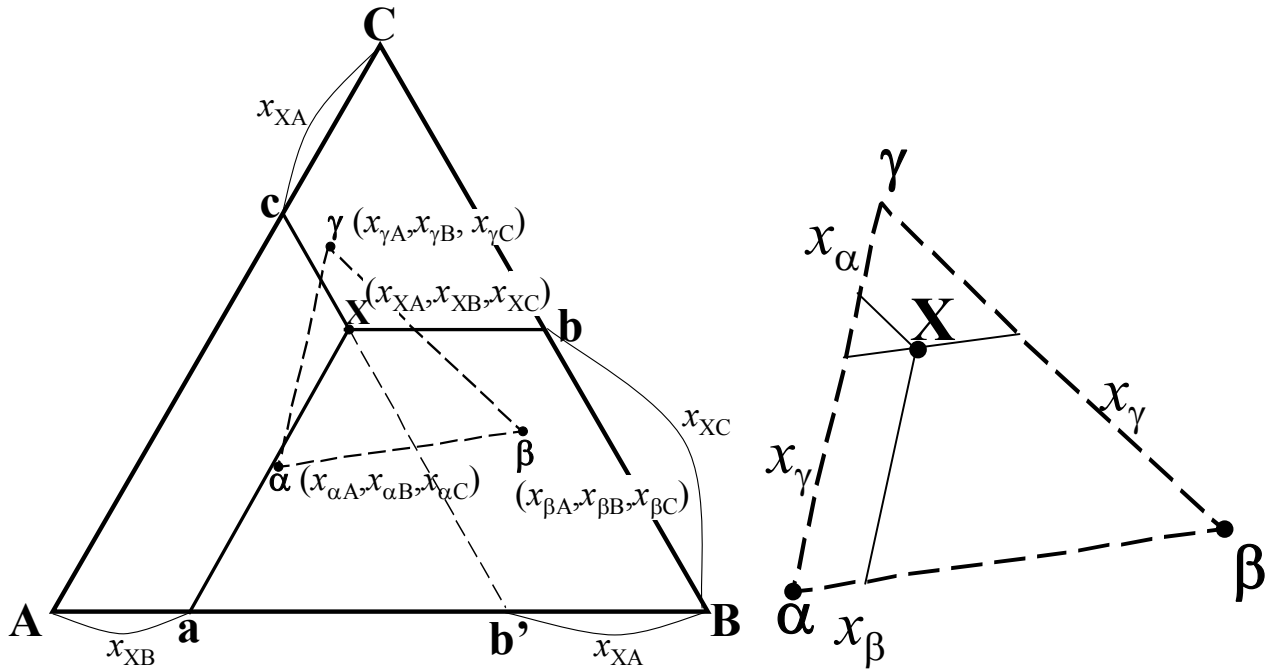


前出、「プログラム学習・・・」

上右図では、 $A_{s,s}$ と $B_{s,s}$ の領域のみで固溶体を形成するが、その中間の組成では単一の固溶体が熱力学的に安定ではない場合を示している。さらに共晶点を持つため複雑に見えるが、基本は今までと同じで、全率固溶型と共晶型の議論をそのまま扱ってはめればよい。知りたい組成、温度においてどの相 (liq., $A_{s,s}$, $B_{s,s}$) が存在しているかが状態図からわかるが、 $A_{s,s}$ の領域内の組成では、系の組成と同じ組成の固溶体だけが存在する。 $A_{s,s}+liq.$ の領域では、その温度で固相線に交わる組成の固溶体 $A_{s,s}$ と、液相線に交わる組成の液体が共存し、その比率はこの原理から求められる。 $A_{s,s}+B_{s,s}$ の場合も同様で、ある温度における $A_{s,s}$ 領域と $A_{s,s}+B_{s,s}$ 領域の境界組成の固溶体と、 $A_{s,s}+B_{s,s}$ 領域と $B_{s,s}$ 領域の境界組成の固溶体 $B_{s,s}$ が共存し、その比率はこの原理によって求められる。

14) 三成分系の2次元相図の基礎

三成分系の状態や相を図示するには、2次元のマップを描くだけで十分である。変数としてはそれぞれの成分の組成があるが、その和は必ず1になるので、自由度は2しかないためである。そのため、3つの成分 A, B, C を頂点とする三角形によって、三成分の相図を表すことができる。通常は A, B, C が対等であることを明確にするため、下左図のような正三角形を使う。ここでは簡単のため、各辺の長さを1としよう。



三角形型図のお約束であるが、組成 (x_{XA}, x_{XB}, x_{XC}) の点 X は、上左図のように決められる。まず、点 X から正三角形の各辺に平行で A-B, B-C, C-A 軸に到達する線 Xa, Xb, Xc を描く。このとき、Aa の長さが成分 B の濃度 x_{XB} に等しくなるように点 X の位置を決める。同様に、成分 A の濃度 x_{XA} は Cc、成分 C の濃度 x_{XC} は Bb の長さになるようにする。各边上での濃度変化を見てみれば、このようなプロットが自然なものであることがわかるだろう。また、B の濃度が、反対側の成分である A 側から交点 a までの長さ Aa で決まるといったように、成分とは反対側の長さで濃度が決まる点は、二成分系相平衡状態図で使った「この原理」と似ている。

点 X の組成を求める別のやり方がある。点 X から B-C 軸に平行な線を A-B 軸側にも引いてみよう。このときできる交点を b' とすると、三角形 ABC と三角形 $Ab'c$ は相似であるから、Cc の長さ x_{XA} と Bb' の長さは等しく、 x_{XA} である。また、三角形 $Ab'c$ の大きさは三角形 ABC の x_{XC} 倍であるから、 ab' の長さは成分 C の濃度 x_{XC} に等しい。つまり、点 X から C-A 軸と C-B 軸に平行な2本の直線を A-B 軸に引くだけで、すべての成分の濃度がわかる。

注意：上記の作図法が正当なものかどうかは、最初に点 X の組成の表し方を決めた時点では自明ではなかった。ただし今では、 $Ab, ab', b'B$ の長さがそれぞれ x_{XA}, x_{XB}, x_{XC} を表すことを確認でき、この和は（濃度の総和であるから）1であり、最初に AB の長さを1としたことと整合する。このことから、最初に前提とした、「 Ab, Bb, Cc の長さで濃度 x_{XA}, x_{XB}, x_{XC} をあらわす」という作図法が、 $x_{XA}+x_{XB}+x_{XC}=1$ の関係を満たさなければいけない三成分系の相図を表現するのに矛盾がないことが確認できる。

以上のように点 X の座標を決めると、非常に簡単な形で点 X の位置を表現できる。点 A, B, C, α, β, γ をあらわすベクトルをそれぞれ太字であらわし、 $x_{XA}+x_{XB}+x_{XC}=1$ の条件を使うと、

$$\mathbf{X} = \mathbf{A} + x_B(\mathbf{B} - \mathbf{A}) + x_C(\mathbf{C} - \mathbf{A}) = x_A\mathbf{A} + x_B\mathbf{B} + x_C\mathbf{C}$$

と、わかりやすい形で表される。この式を導くのに書くベクトル $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$ に特別な仮定はしていないので、正三角形だけではなく、任意の三角形に対して、上記のような座標の定義が成立することがわかる。つまり、三角形 $\alpha \beta \gamma$ に対しても上右図のように座標を定義すれば、

$$\mathbf{X} = x_{\alpha}\mathbf{a} + x_{\beta}\mathbf{b} + x_{\gamma}\mathbf{c}$$

が成立する。つまり、同じ作図法を三角形 $\alpha \beta \gamma$ に行えば、点 X における α, β, γ の組成が決められる。

15) 三成分系相平衡状態図の簡単な見方：入門編

三成分系の状態図の見方を詳しく説明する紙面はないので、必要であれば、専門書を参考にされたい。初学者向けには「プログラム学習 総平衡状態図の見方・使い方」(山口明良著、講談社サイエンティフィク)がわかりやすく書いてある。

とはいっても、三成分系になったからといって、今までと違う議論が必要になったり、新しい物理・化学知識が必要になったりするわけではない。ただ、上述のように、三成分系では、三つの成分に対する相をプロットするのに最低 2 次元の図が必要になる。たとえ圧力を固定したとしても、温度軸を追加すると、下右図のように 3 次元のプロットが必要になるが、このような図を正確に描いたり、読んだり、理解するのは難しい。

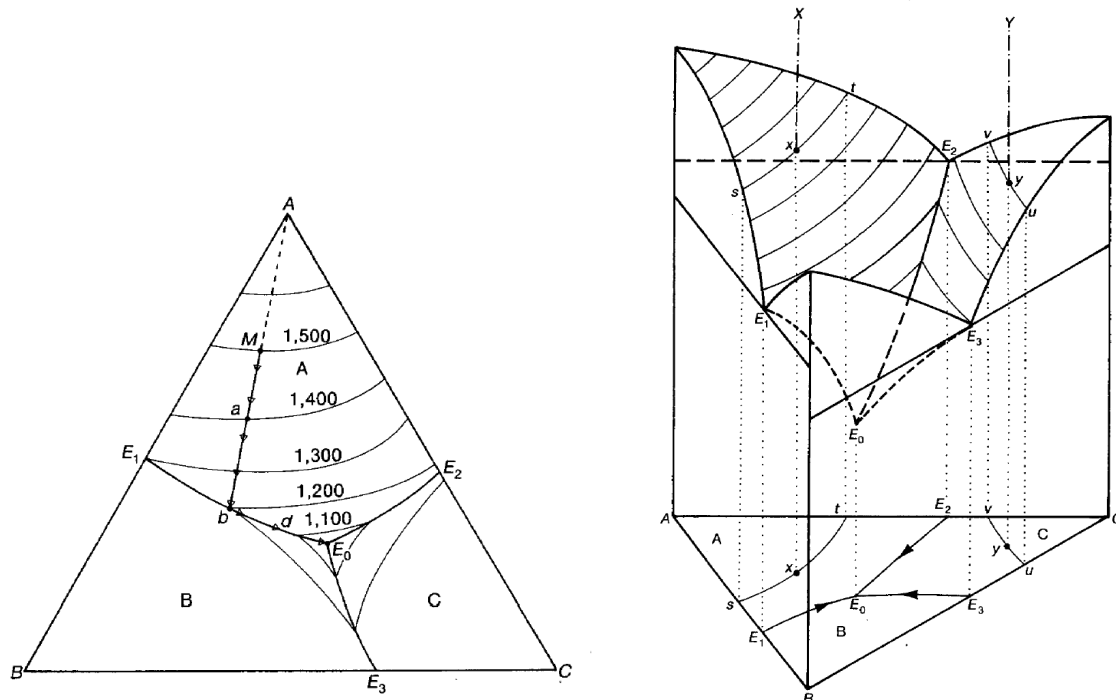


図 4.9 組成物 M の冷却にともなう融液の組成変動経路と析出固相の変化。矢印 図 4.7 A-B-C 三成分系相平衡状態図の構成。立体図(縦軸:温度)と平面投影三角形図。

前出「プログラム学習・・・」、p.59

そのようなわけで、一成分系状態図から二成分系状態図に移ったときに圧力を 1 気圧に固定して圧力軸を消去して 2 次元図になおしたように、三成分系状態図でも、温度軸を消すことで 2 次元図になおした図を使う。ただし、平衡状態図に関する私たちの関心のほとんどは、ある温度においてどのような相が平衡相として出現するかを知ることである。つまり、圧力と違って、温度に関する情報を完全に消してしまうわけにはいかない。そのため、三成分系状態図読む際には、二成分系状態図よりも多くのお約束を知っている必要がある。また、場合によっては、2 次元の状態図から温度軸を含めた 3 次元の状態図に還元して考える必要がある。たとえば、上左図の場合は、共晶組成 E_1, E_2, E_3 があり、それ以外には三角形の頂点に成分 A, B, C より別の化合物は存在しない。そのため、三角形の各辺、A-B, B-C, C-A のそれぞれの二成分系状態図は、上右図に見られるように、共晶型であることが推測できる。上左図では、各二成分系の共晶点より曲線が引かれて、それらが一点 E_0 で終わっている。この線があることから、右上図のように、三成分系も共晶点を持ち、その温度は二成分系の共晶点よりも低い温度であることがわかる。曲線 $E_1-E_0, E_2-E_0, E_3-E_0$ は境界線(boundary lines)と呼ばれ、上右図の 3 次元図が想像できればわかるように、境界線と三角形の各頂点で張られる領域は、成分 A, B, C のそれぞれが液相と共存する領域であることがわかる。これらの領域は、その内部の組成の液体を冷却してきたときに最初に析出する結晶相を表しているため、A, B, C の初晶領域(primary phase field)と呼ばれる。

また、たとえば上左図の M 点(上右図の X 点)の組成の液体を冷却したときにどのようなことがおこるかも、3 次元の状態図を思い浮かべて、A-M 線と温度軸を含む平面の二成分系状態図に焼きなおすことができれば、今までの二成分系状態図の議論がそのまま成立する。まず、最初に析出する相(初晶, primary crystal)は A であることがわかる。三成分系状態図には、上左図のように等温線(isotherms)を描いてあるものがあるので、そのような状態図からは、初晶温度が $1,500^{\circ}\text{C}$ であることがわかる。これより温度を下げていくと、 $A \Rightarrow M$ を延長して初晶面に交わった点の組成の液体と固体 A が共存して平衡にある。このとき、それぞれの量比が「てこの原理」で決められるのも、二成分系と同様である。つまり、2 相共存領域においては、共存相を含む 2 成分状態図に還元して考えることができれば、今までの議論がそのまま使える。この場合、液相の組成は、A-M を外挿した直線が境界線 E_1-E_0 に交わる点 b まで変化することが、上右図から理解できよう。それでは、点 b では何が起るか。こ

の両側の組成は A+liq. と B+liq. であり、この点は A-B 系の共晶点に対応している(正確な意味で A-B 系の共晶点ではない)。つまり、ここでは B も析出し始め、A+B+liq. の共存する相となり、温度の低下とともに液相の組成は b->d->E₀ と変化し、最終的に E₀ 点で A,B,C の結晶が同時に析出し、液体が消失する。以上のように、組成 M の液体を冷却すると、液体の組成は M->D->d->E₀ と変化する。これを、融液組成変動経路という。

さて、A-M 線の延長線上に液相の組成がある場合は、二成分系状態図になおして組成を求めることができた。それでは、たとえば点 d に液相の組成があるような温度の場合、この相はどのような成分をどれだけ含んでいるのであろうか？ この問いに答えるためには、この温度で、どの相が共存しているのかを知る必要がある。既に液体の組成が E₁-E₀ 境界線に到達しているのだから、固体として A と B が存在する。また、点 d の組成の液相も共存する。そこで、共存する 3 つの相の組成を頂点とする三角形 A-B-d を描く。既に上で証明したように、このような場合は、下左図のように一つの頂点を点 M とし、三角形 Abd と相似の三角形 efM を描けばよい。このとき、A, B, C の組成は、

$$A : B : d = (B - f) : (A - e) : (e - f)$$

で求められる。

すべて固体になる温度(つまり E₀ 以下)では、A, B, C の結晶が共存している(他に化合物がないことからわかる)。そのため、この場合の組成は、点 M を頂点として三角形 ABC に相似な三角形を描き、上と同じように組成を求めることができる。

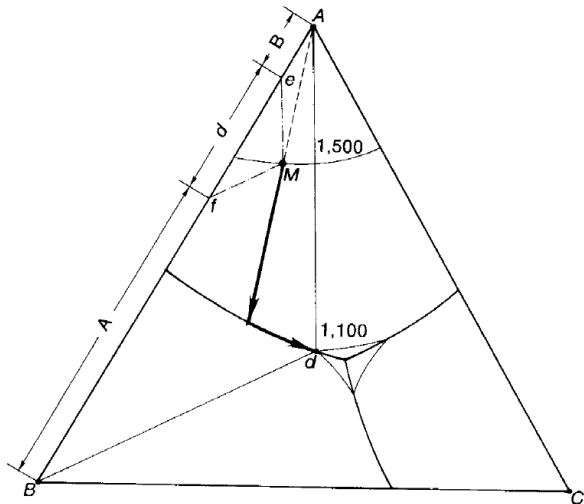


図 4.10 組成物 M の 1,100°C における平衡相の組成および量比の求め方。図中の数字は温度を表す。

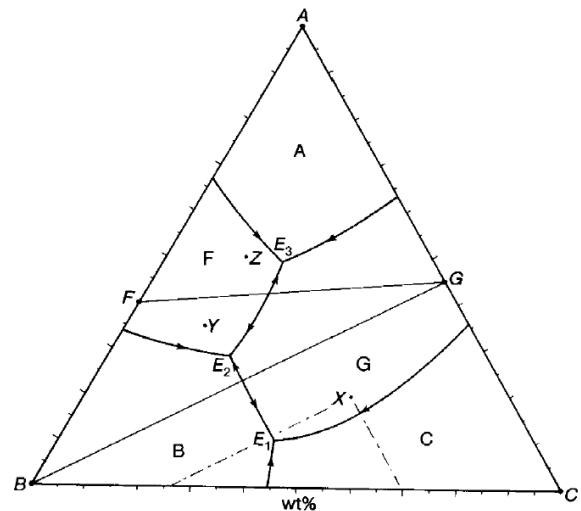


図 4.18 A-B-C 三成分系相平衡状態図における組成三角形、 $\triangle AFG$, $\triangle BFG$, $\triangle BCG$ の 3 つがある。

前出「プログラム学習・・・」、p.65,75

最後に、合致溶解化合物が存在する場合について簡単に述べる。上右図は、合致溶解化合物 F, G を含む共晶型の三成分系相平衡状態図である。この場合は、アルケマイド線(alkemade line)を引くことで、状態図を分割して考えることができる。アルケマイド線とは、境界線で分けられた隣接する 2 つの初晶領域の初晶組成点を結んだ直線のことである。上右図では、たとえば E₁-E₂ 境界線の両側の初晶組成は B と G であるから、B-G がアルケマイド線になる。このようにすることで、例えば組成 X を考える場合、改めて B-C-G 三成分系の状態図だけを考えれば、上記の議論がそのまま使えるようになる。

二成分系と同様、三成分系状態図にも、共晶型、全率固溶型、分解溶解型等や、それらを組み合わせた複雑な状態図が存在する(というよりも、むしろそれらの方が一般的)。それらを読みこなすためには、状態図上に書き込まれた情報(お約束)を読み取ることを学ぶと同時に、なるべく単純な領域の状態図に分割し、その 3 次元図を想像する訓練を積む必要がある。本稿はそこまで触れないが、個別の状態図については、参考書などを参考にされたい。

16) 状態図の応用例

1. 多孔質・柔らかい組織を持つ物質の乾燥法(超臨界乾燥法)

例えば生体組織の電子顕微鏡観察をしようとする場合は、含まれている水分を完全に乾燥させないと真空室に搬送できない。ところが、通常の方法で乾燥(例えば 100°C 付近の温度にする)すると、水蒸気と水が共存する期間があるため、細孔組織中に固体-水-気体界面ができ、水の表面張力による応力が発生する。そのため、柔らかい組織の場合、乾燥時の表面張力による応力で組織が破壊されてしまう。

そこで、液体状態のまま臨界点以上の圧力・温度に上げて、一度超臨界流体の状態にする。その後、臨界圧力以下に圧力を下げ、さらにその後、温度を臨界温度以下に下げると、水から水蒸気への相転移も固体-水-気体界面の形成も伴わずに組織中の水を気体に変え、乾燥させることができる。

2. 帯融精製法(Zone refining) (前出、「見方・考え方 合金状態図」, p.165)

固溶領域の s.s.+liq. 共存領域における液相線と固相線の組成の違いを利用すると、不純物を含む物質の片側か

ら反対側へ、帯状の高温溶融部を連続的に移動させることで、不純物を片側に偏析させることができる。その結果、物質中の不純物を減らすことができる。

3. 透明な氷を作る（前出、「見方・考え方 合金状態図」,p.165）

普通に冷蔵庫で水を凍らせると、気泡を含んだ透明度の悪い氷ができる。水は 0.0030wt%程度(10°C)の空気を溶解していますが、水と空気は-0.0024°C に共晶点をもち、共晶点で水と空気に分解します。このとき発生する空気が逃げる前に凍ってしまうと、氷の内部に気泡を残し、透明度の悪い氷になります。これを防ぐためによく言われているのが、(i) 沸騰させて空気を除いた水を凍らせる、(ii) 割り箸などを敷いてゆっくり凍らせる、などです。上の状態図の考察をすると、水の初晶(初晶温度-0.0020°C)では氷だけが析出することがわかりますから、初晶の氷の上に常に水を流しながら、常に水が初晶の氷として析出する工夫をすれば、透明な氷ができます（と参考文献にかいてある）。

第2回レポート課題

1. 下に、(i) CaO – MgO, (ii) CaO-SrO, (iii) MgO-SrO, (iv) MgO-Al₂O₃ 二成分系の相平衡状態図を示している。この中から好きな状態図を2つ選び、それらの状態図がどのような特徴を持っているのか、また、その特徴やそれぞれの状態図の違いがどのような理由によって生じているものか、自分の考えを述べよ。

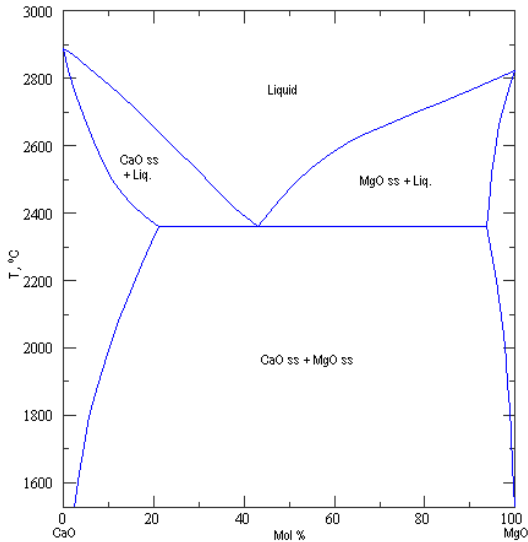
解答に関して、自分で考えた結果であれば、その正誤は評価の対象とはしない。

(平衡状態図データベース「AcerS – NIST, PHASE EQUILIBRIA DIAGRAMS」から引用)

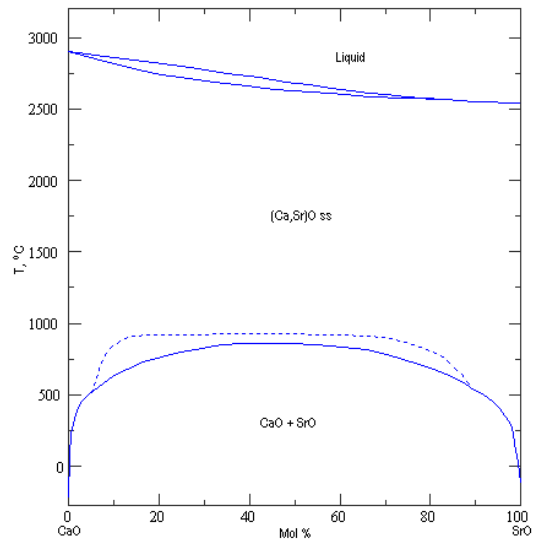
注：MgO-Al₂O₃系状態図で”Spinel”とあるのは、MgAl₂O₄組成を持つ化合物の固溶体である。

図中の点線は、計算して求めた境界線なので、ここでは議論する必要は無い。

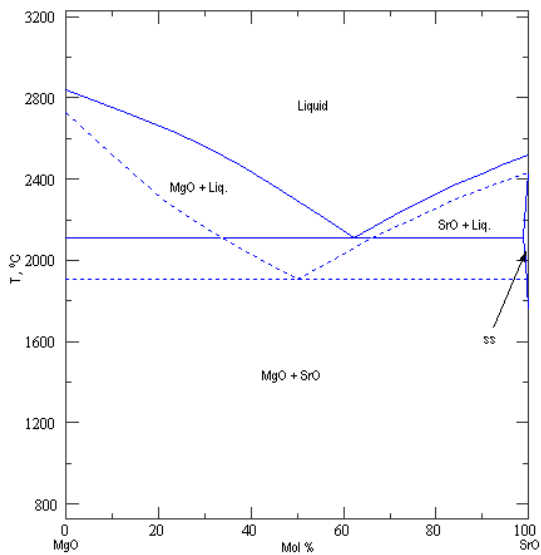
、(i) CaO – MgO



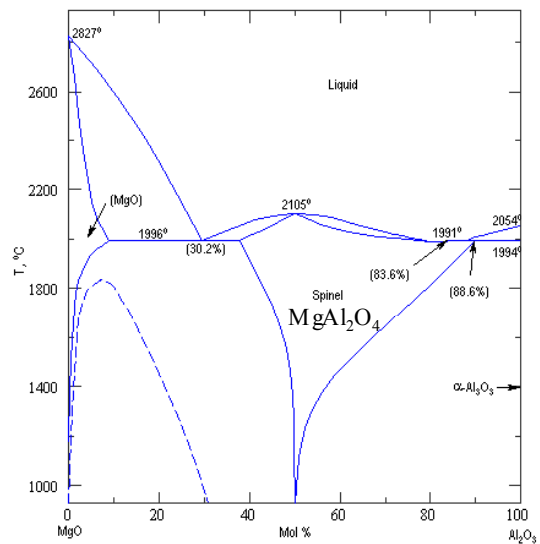
(ii) CaO-SrO



(iii) MgO-SrO



(iv) MgO-Al₂O₃



2. 講義に関する質問、疑問、感想、要望など