

1. 緒言 統計熱力学による置換型金属溶体の理想溶液の概念を侵入型元素を含む溶体に拡張する。すなわち母格子点上を置換型元素がランダムに分布し、かつ格子間位置へも侵入型元素がランダムに分布する溶体を理想溶液とする。このような理想溶液中の置換型元素の活量 $Z_j^{(s)}$ および侵入型元素の活量 $Z_j^{(i)}$ はそれぞれ次式で表わされる。

$$Z_j^{(s)} = \frac{n_j^{(s)}}{\sum_i n_i^{(s)}} \left(1 - \frac{\sum_i n_i^{(i)}}{b \sum_i n_i^{(s)}} \right)^b, \quad Z_j^{(i)} = \frac{n_j^{(i)}}{b \sum_i n_i^{(s)}} \left(1 - \frac{\sum_i n_i^{(i)}}{b \sum_i n_i^{(s)}} \right)^{-1} \quad (1)$$

ここで b は母格子点1つ当りの格子間位置の数、 $n_i^{(s)}$ および $n_i^{(i)}$ は置換型あるいは侵入型成分 i のモル数を示している。上式で示される理想溶液の活量を1つの濃度変数として導入しこれを格子比と呼ぶ。また格子分率として置換型元素および侵入型元素に対しそれぞれ

$$y_j^{(s)} = \frac{n_j^{(s)}}{\sum_i n_i^{(s)}}, \quad y_j^{(i)} = \frac{n_j^{(i)}}{b \sum_i n_i^{(s)}} \quad (2)$$

を定義する。これらの濃度変数は Chipman によって導入されたものであるが、彼の定義では侵入型に対しては上記の定義の b 倍になっている。侵入型元素を含まないかあるいは極く微量の場合には格子比および格子分率はともに従来のモル分率と一致する。このような濃度変数を用いると多元系金属溶体の熱力学的過剰量が少なくとも各種元素の配列による理想性から完全に分離できることが期待される。

2. 熱力学関数 濃度変数として格子分率を用いると溶体1モル当りの Gibbs の自由エネルギー G_m は

$$G_m (1 + b \sum_i y_i^{(i)}) = \sum_i y_i^{(s)} \mu_i^{(s)} + b \sum_i y_i^{(i)} \mu_i^{(i)} \quad (3)$$

で与えられる。ここで μ_i は化学ポテンシャルである。また Chipman によって導入された母格子点1モル当りの自由エネルギー G_L とは

$$G_L = \sum_i y_i^{(s)} \mu_i^{(s)} + b \sum_i y_i^{(i)} \mu_i^{(i)} \quad (4)$$

の関係がある。つきに Gibbs-Duhem の関係式は

$$\sum_i y_i^{(s)} d\mu_i^{(s)} + b \sum_i y_i^{(i)} d\mu_i^{(i)} = 0 \quad (5)$$

で与えられる。Maxwell の交叉関係式からは両元素が置換型か侵入型かその組合せによって3つの形の式が得られる。

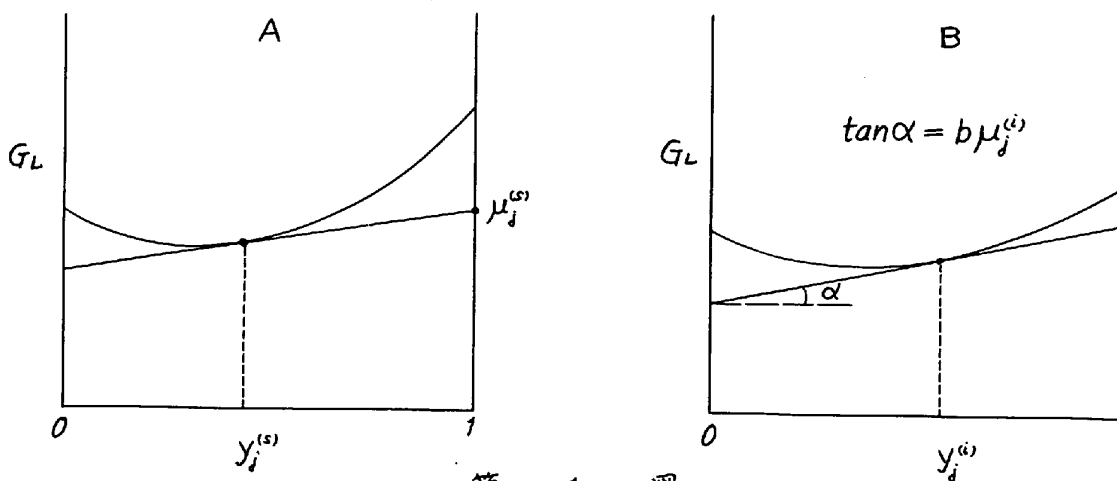
$$(1 - y_k^{(s)}) \frac{\partial \mu_j^{(s)}}{\partial y_k^{(s)}} = (1 - y_j^{(s)}) \frac{\partial \mu_k^{(s)}}{\partial y_j^{(s)}}, \quad (1 - y_k^{(i)}) \frac{\partial \mu_j^{(i)}}{\partial y_k^{(i)}} = \frac{1}{b} \frac{\partial \mu_k^{(s)}}{\partial y_j^{(s)}}, \quad \frac{\partial \mu_j^{(i)}}{\partial y_k^{(i)}} = \frac{\partial \mu_k^{(i)}}{\partial y_j^{(i)}} \quad (6)$$

ここで偏微分は格子分率の比一定の条件で行なう。このように置換型成分どうしの場合には従来のモル分率によるものと同じ形であるが、侵入型成分に対しては違った形になる。 G_m から μ_j を求める式に相当する関係式は格子分率を用いると

$$\mu_j^{(s)} = G_L + (1 - y_j^{(s)}) \frac{\partial G_L}{\partial y_j^{(s)}}, \quad \mu_j^{(i)} = \frac{1}{b} \frac{\partial G_L}{\partial y_j^{(i)}} \quad (7)$$

であって、これらの式の場合も置換型成分の場合に G_m の代りに G_L を用いれば従来の方法と同じやり方でよいが、侵入型の場合には G_L の接線の傾きから $\mu_j^{(i)}$ の得られることが判る。これらの関係を第1図のAおよびBに示した。

つきに溶体1モル当りの混合の自由エネルギー G^M は母格子点1モル当りの混合の自由エネルギー G_L^M とは次のような関係がある。



第 1 図

$$G^M(1 + b \sum_i y_i^{(i)}) = G_L^M = RT \left(\sum_i y_i^{(s)} \ln a_i^{(s)} + b \sum_i y_i^{(i)} \ln a_i^{(i)} \right) \quad (8)$$

すなわち (3) および (4) 式と同じ形式をとる。同様にして Gibbs-Duhem の式および Maxwell の交叉関係式からは (5) および (6) 式において μ_j の代わりに $\ln a_j$ を入れた形になる。

熱力学的過剰量は実在溶液の理想性からの偏りとして定義されるから活量係数 ψ_j は次のように定義するのが合理的である。すなわち置換型、侵入型を問わず

$$\psi_j = a_j / z_j \quad (9)$$

この関係を用いると (3) 式において G_m の代わりに母格子莫 1 モル当りの過剰自由エネルギー G_L^E を、また μ_j の代わりに $\ln \psi_j$ をそれぞれ置きかえた関係式が得られる。(4) ~ (6) 式の形は同様にして、 μ_j の代わりに $\ln \psi_j$ を、(7) 式ではさらに G_L の代わりに G_L^E を用いればそのまま成立する。(9) 式は格子分率を用いて書きかえると

$$\psi_j^{(s)} = \frac{a_j^{(s)}}{(1 - \sum_i y_i^{(i)})^b y_j^{(s)}}, \quad \psi_j^{(i)} = \frac{a_j^{(i)}}{y_j^{(i)}} (1 - \sum_i y_i^{(i)}) \quad (10)$$

であってこれらは任意の結晶構造をもつ多元系で成立するがとくに 3 元系で面心立方格子の場合には $b = 1$ であるから、3 成分ともに置換型元素であれば

$$\psi_j = a_j / y_j = a_j / N_j = \gamma_j \quad j = 1, 2, 3$$

成分 3 のみが侵入型元素のときは

$$\psi_1 = \frac{a_1}{(1 - y_3) y_1}, \quad \psi_2 = \frac{a_2}{(1 - y_3) y_2}, \quad \psi_3 = \frac{a_3}{y_3} (1 - y_3)$$

となり、Chipman の示した関係が得られる。また成分 2 および 3 がともに侵入型元素であれば

$$\psi_1 = \frac{a_1}{1 - y_2 - y_3}, \quad \psi_j = \frac{a_j}{y_j} (1 - y_2 - y_3), \quad j = 2, 3$$

の関係が成立する。