

Fig. 2 The phase diagram of the Al-C system.<sup>5)</sup>  
The dotted line is for regular solution of Al and C, and the dashed and the dotted and dashed lines are for ideal solution of Al, C and Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>.

このモデルは、理想混合状態からの偏倚を、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>という分子が融体中に存在することに帰因させるものである。両者とも、未だ初期の段階であり、不十分さが目につくが、今後ともこのような系において活量測定等が行なわれる可能性は非常に少ないことから、他の良く知られた系との対応関係、モデルの有効性等の検討がなされ、有力な熱力学関数の推定法となることを期待したい。

文 献

- 1) R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley and D. D. Wagman, "Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements", Am. Soc. Metals, Ohio (1973).
- 2) F. P. Bundy, *J. Chem. Phys.* **38**, 618 (1963).
- 3) L. Kaufman and H. Nesor, *CALPHAD* **2**, 295 (1978).
- 4) P. J. Spencer, Ortrud Kubaschewski-von Goldbeck, R. Ferro, R. Marazza, K. Giris and O. Kubaschewski, "Hafnium: Physico-chemical Properties of its Compounds and Alloys" (ed. by K. L. Komarek), *Atomic Energy Review Special Issue No. 8*, IAEA (1981).
- 5) C. N. Cochran, "Metal-Slag-Gas Reactions and Processes" (ed. by Z. A. Fordulis and W. W. Smeltzer), *Electrochemical Soc. N.J.* (1975), pp 299-316.
- 6) I. Eliezer and R. A. Howald, *High Temp. Sci.* **9**, 119 (1977).
- 7) J. Weiss, H. L. Lukas, J. Lorenz, G. Petzow and H. Krieg, *CALPHAD* **5**, 125 (1981).
- 8) J. Ågren, *Met. Trans.* **10A**, 1847 (1979).

コンシステントな熱力学データと状態図データの評価法

(化学技術研究所) 横 川 晴 美

物質の熱力学的理解を得るには、既存の熱力学データの集積・評価の他に、その評価値を用いて熱力学的計算を行なった結果が既存の他の知見(例えば状態図等の相平衡関係)と矛盾しないことが要求される。このことは単に学問上の必要性ばかりでなく、実用上のことからも必要とされている。すなわち、実際に、合金なら合金を使用する場合、どうしても多元系合金へとその使用範囲は拡大してゆく。それに従って、熱力学データ、状態図データが必要とされる系の数は指数関数的に増大してゆく。他方、二元系のひとつの系の熱力学データ状態図データをきちんとそろえるだけでも、非常に多くの実験を必要とし、各データ間での評価を必要とする。従って、増大する多元系に関する情報に対する要望に答えるためには、非常に少ない実験的努力によって正確度の高い情報を与えることが望まれる。そのためには、二元系などのよく理解された知見を基にして、(半経験的)理論によって三次系などに外挿し、実測値と推測値のずれより、三元系に特有な諸係数を決定することが有効である。したがって、外挿の基礎となる二元系のデータは、正確なことが要求される。

今までのデータ集積・評価は、熱力学データ・状態図データを別々に吟味しベスト・ヴァリュをそれぞれ導

出ることが多かった。例えば、Hultgrenらのデータ集<sup>1)</sup>には、熱力データと状態図データと両方を載せているが、両者間の両立性は考慮されておらず、互いに矛盾するケースもあることが指摘されている。

Max Planck InstitutのLukasら<sup>2)</sup>は、状態図データ、熱測定データ、EMF測定データ及び蒸気圧測定データなど性質の異なる実測データを同時に用いて、最小自乗法を行ない、熱力学データと状態図データ間の最適化を行なう方法を開発している。これらのデータ間の関係は、

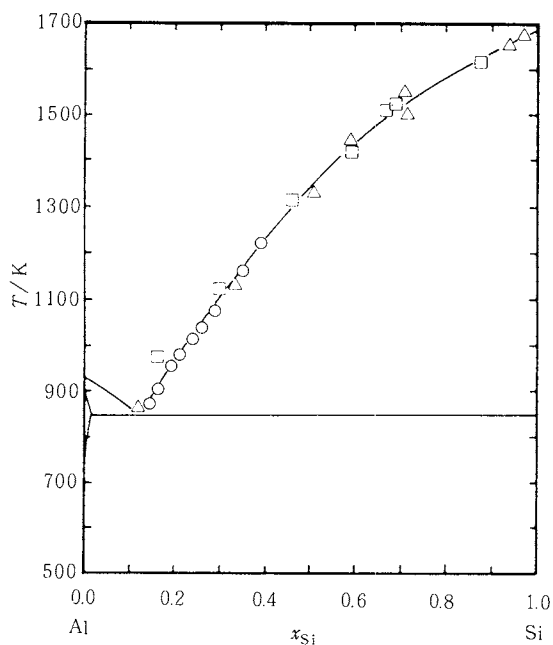


Fig. The optimized phase diagram of the Al-Si system by the least squares method.<sup>3)</sup>

微分積分操作が伴うため、どのような関数系を採用するかが重要な課題となるが、実際にはそれぞれの物質系で提出されている最適な関数系を選ぶことになる。

最小自乗法の詳細は原報にゆずり、ここでは、筆者が興味をもつAl-Si系<sup>3)</sup>の計算結果を紹介する。図に示すように、この系は、共晶型の状態図を示す。したがって、混合エンタルピーは、ゼロに近いことが推測できるが、従来、混合エンタルピーが正になるか負になるかに関して研究者間での不一致があった。Dörnerら<sup>3)</sup>は、Al-Si系の各データ間での両立性を検討し、混合エンタルピーは負であると結論付けている。彼らは、液体合金の熱力学関数の表式として subregular solution(過剰エントロピーも考慮)方式を採用した。

混合エンタルピーが負であることは、最近のBatalinら<sup>4)</sup>による混合エンタルピー測定によって追認された。しかし、彼らのデータは、特異的な組成依存性を示しているため、この点では、Dörnerらの結果とは符号しない。Batalinらの測定には正確度等の報告がないので、組成依存性については、今後の課題となろう。

## 文 献

- 1) R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, and K. K. Kelley, "Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys", Am. Soc. Metals, Ohio (1973).
- 2) H.L. Lukas, E. Th. Henig, and B. Zimmermann, *CALPHAD* 3, 225 (1977).
- 3) P. Dörner, E.-Th. Henig, H. Krieg, H. L. Lukas, and G. Petzow, *CALPHAD* 4, 241 (1980).
- 4) G.I. Batalin, E.A. Beloborodova, A.N. Shlapak, I.V. Nikolaenko, and V.P. Kurach, *Russ. J. Phys. Chem.* 55, 888 (1981).