Fowler&Guggenheim の擬化学モデル（ quasi-chemical model ）を改良した **MQM**（ Modified Quasi-chemical Model ）について説明する。

**Multicomponent**

本書の目的： コンポーネント CaO とコンポーネント SiO2 を含む系の 33.3mol%SiO2 における液相のギブス自由エネルギー値を考察すること。

本書では、液相中の配位数とは何かについて、液相中の短範囲規則化とは何かについて、議論しない。

原子の場合
m 原子の第一近接位置に n 原子が存在する場合の対配置反応
(mm) + (nn) = 2(mn)
を考える。この反応に伴うギブスエネルギー変化を $\triangle g_{mn}$ とする。
ただし mn 対と nm 対は等価とする。

コンポーネント m とコンポーネント n の液相の場合も同様に考え、
(mm) + (nn) = 2(mn) [ 1 ]
コンポーネント m の配位数を $Z_m$ 、モル数を $n_m$ とする。
そして $n_{mn}$ を (mn)対のモル数とする。ただし $n_{mn}$ と $n_{nm}$ は同量とする。

$$Z_m n_m = 2n_{mm} + \sum_{n\neq m} n_{mn} \qquad [\,2\,]$$

Pair fractions を $X_{mn}$ とし、overall mole fractions を $X_m$ とし、Coordination_equivalent fractions を $Y_m$ とする。

$$X_{mn} = n_{mn} \,/ \sum n_{ij} \qquad [\,3\,]$$

$$X_m = n_m \,/ \sum n_i \qquad [\,4\,]$$

$$Y_m = Z_m n_m \,/ \sum (Z_i n_i) = Z_m X_m \,/ \sum (Z_i X_i) \qquad [\,5\,]$$

ただし $X_{mn}$ と $X_{nm}$ は同量とする。
式[2] を式[3]と[5]に代入し

$$Y_m = X_{mm} + \sum_{n\neq m} X_{mn} \,/2 \qquad [\,6\,]$$

を得る。

ギブス自由エネルギーは次式となる。

$$G = \sum n_m\, g_m^0 - T\Delta S^{config} + \sum\sum_{n>m} n_{mn}\,(\Delta g_{mn}/2) \qquad [7]$$

ここで $g^0{}_m$ は、純コンポーネント m のモルギブスエネルギーであり、
$\triangle S^{config}$は m-n 対ランダム混合エントロピーである。

$$\Delta S^{config} = -R\sum n_m \ln(X_m) - R\left(\sum n_{mm} ln(X_{mm}/Y_m^2) + \sum\sum_{m>n} n_{mn} ln(X_{mn}/2Y_mY_n)\right) \qquad [8]$$

相互作用パラメータ項に濃度依存を導入し、

$$\Delta g_{mn} = \Delta g_{mn}^0 + \sum_{(i+j)\geq 1} q_{mn}^{ij}\, Y_m^i Y_n^j \qquad [9]$$

$$q_{mn}^{ij} = \left(\omega_{mn}^{ij} - \eta_{mn}^{ij} T\right)$$

Redlich-Kister form

$$\Delta g_{mn} = \Delta g_{mn}^0 + \sum_{i\geq 1} {}^iL_{mn}(Y_m - Y_n)^i \qquad [10]$$

pair fractions form

$$\Delta g_{mn} = \Delta g_{mn}^0 + \sum_{(i+j)\geq 1} g_{mn}^{ij}\, X_{mm}^i X_{nn}^j \qquad [11]$$

と表す。
[7]式を具体的に展開してみると、

$$G = (n_{11}g_{11}^0 + n_{12}g_{12}^0 + n_{22}g_{22}^0 + n_{13}g_{13}^0 + \cdots) - T\Delta S^{config} + \sum\sum_{n>m} (n_{mn}/2)\,(\Delta g_{mn} - \Delta g_{mn}^0) \qquad [17]$$

$\Sigma n_{ij}$ で割り、

$$\begin{aligned} \text{g (per mole of pairs)} &= (X_{11}g_{11}^0 + X_{12}g_{12}^0 + X_{22}g_{22}^0 + X_{13}g_{13}^0 + \cdots) \\ &+RT(X_{11}lnX_{11} + X_{12}lnX_{12} + X_{22}lnX_{22} + \cdots) \\ &+\mathrm{RT}\left(\sum \frac{2X_m}{Z_m} lnX_m - X_{11}lnY_1^2 - X_{22}lnY_2^2 - X_{12}ln(2Y_1Y_2) - \cdots\right) + g^E \end{aligned} \qquad [18]$$

ここで

$$g^E = \left(\frac{X_{12}}{2}\right)(\Delta g_{12} - \Delta g_{12}^0) + \left(\frac{X_{13}}{2}\right)(\Delta g_{13} - \Delta g_{13}^0) + \cdots \qquad [19]$$

である。

理解しやすいように、A-B ２元系について式を書き直してみる。

(A－A)＋(B－B)＝2(A－B) B-1

この対反応の自由エネルギー変化を △$g_{AB}$＝ ω － η*T で表現する。

$$Z_A n_A = 2n_{AA} + n_{AB}$$ B-2

$$Z_B n_B = 2n_{BB} + n_{AB}$$ B-3

$$X_{ij} = n_{ij}/(n_{AA} + n_{BB} + n_{AB})$$ B-4

$X_{AB}$ の値はギブスエネルギー最小化から求めるので、後述の式 B-12 を用いる。

$$X_A = n_A/(n_A + n_B) = 1 - X_B$$ B-5

$$Y_A = Z_A n_A/(Z_A n_A + Z_B n_B) = Z_A X_A/(Z_A X_A + Z_B X_B)$$

$$= 1 - Y_B$$ B-6

$$Y_A = X_{AA} + X_{AB}/2$$ B-7

$$Y_B = X_{BB} + X_{AB}/2$$ B-8

$$G = (n_A g_A^0 + n_B g_B^0) - T\Delta S^{config} + (n_{AB}/2)\Delta g_{AB}$$ B-9

$$\Delta S^{config} = -R(n_A lnX_A + n_B lnX_B)$$

$$-R\left[n_{AA} ln(X_{AA}/Y_A^2) + n_{BB} ln(X_{BB}/Y_B^2) + n_{AB} ln\left(X_{AB}/(2Y_A Y_B)\right)\right]$$ B-10

平衡条件より

$$X_{AB}^2/(X_{AA}X_{BB}) = 4exp(-\Delta g_{AB}/ZRT)$$ B-11

$$X_{AB}/2 = 2X_A X_B/(1+\xi)$$ B-12

$$\xi = \left[1 + 4X_A X_B\left(e^{(\omega-\eta T)/ZRT} - 1\right)\right]^{\frac{1}{2}}$$ B-13

さらに、△$g_{AB}$＝ ω － η*T には濃度依存があるとし

$$\Delta g_{AB} = (\omega_{AB}^0 - \eta_{AB}^0 T) + \sum_{i+j\geq 1}(\omega_{AB}^{ij} - \eta_{AB}^{ij} T) Y_A^i Y_B^j$$ B-14

とする。 B-14 式は Coordination_equivalent fractions のべき乗項で表現する。

次の B-15 式は pair fractions のべき乗項で表現する。

$$\Delta g_{AB} = \Delta g_{AB}^0 + \sum_{i\geq 1} g_{AB}^{i0} X_{AA}^i + \sum_{j\geq 1} g_{AB}^{0j} X_{BB}^j$$ B-15

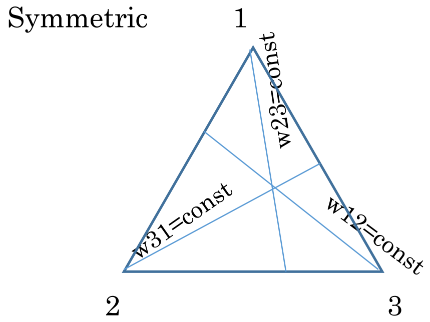
文献ではこの式表現が用いられ、i , j それぞれ 7 までのべき乗項が用いられている。

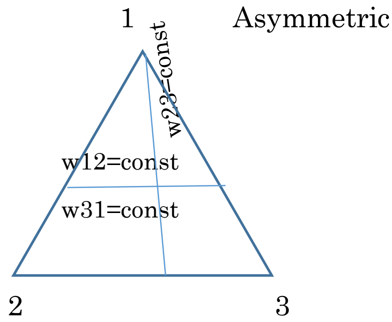
他の文献ではこの $\Delta g_{AB}^0$ , $g_{AB}^{i0}$ , $g_{AB}^{0j}$ の値・温度式が発表されている。

３元系

<u>1986Pelton_(17B_805_815) の Fig.9 より</u>

（２元系の値から３元系の） 相互作用 ω を symmetric もしくは asymmetric に推定する
各軸の濃度は equivalent fraction $Y_1$, $Y_2$, $Y_3$ に対応する。



４つの場合を考える

symmetric model, by Eqs. [9] or [10]

$$\Delta g_{12} = \left( \Delta g_{12}^{0} + \sum_{(i+j)\geq 1} q_{12}^{ij} \left(\frac{Y_1}{Y_1+Y_2}\right)^{i} \left(\frac{Y_2}{Y_1+Y_2}\right)^{j} \right) + \sum q_{12(3)}^{ijk} \left(\frac{Y_1}{Y_1+Y_2}\right)^{i} \left(\frac{Y_2}{Y_1+Y_2}\right)^{j} Y_3^k \qquad [20]$$

右辺 3 項目のシグマは k ≥ 1, i ≥ 0, j ≥ 0

asymmetric model, by Eqs. [9] or [10]

$$\Delta g_{12} = \left( \Delta g_{12}^{0} + \sum_{(i+j)\geq 1} q_{12}^{ij} Y_1^i (1-Y_1)^j \right) + \sum q_{12(3)}^{ijk} Y_1^i (1-Y_1)^j \left(\frac{Y_3}{Y_2+Y_3}\right)^{k} \qquad [21]$$

symmetric model, by Eqs. [11]

$$\Delta g_{12} = \left( \Delta g_{12}^{0} + \sum_{(i+j)\geq 1} g_{12}^{ij} \left(\frac{X_{11}}{X_{11}+X_{12}+X_{22}}\right)^{i} \left(\frac{X_{22}}{X_{11}+X_{12}+X_{22}}\right)^{j} \right)$$

$$+ \sum g_{12(3)}^{ijk} \left(\frac{X_{11}}{X_{11}+X_{12}+X_{22}}\right)^{i} \left(\frac{X_{22}}{X_{11}+X_{12}+X_{22}}\right)^{j} Y_3^k \qquad [25]$$

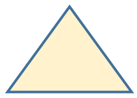
右辺 3 項目のシグマは k ≥ 1, i ≥ 0, j ≥ 0

asymmetric model, by Eqs. [11]

$$\Delta g_{12} = \left( \Delta g_{12}^{0} + \sum_{(i+j)\geq 1} g_{12}^{ij} X_{11}^i (X_{22}+X_{23}+X_{33})^j \right)$$

$$+ \sum g_{12(3)}^{ijk} X_{11}^i (X_{22}+X_{23}+X_{33})^j \left(\frac{Y_3}{Y_2+Y_3}\right)^{k} \qquad [26]$$

<u>具体的な式の展開</u>




1993Eriksson_(24B_807_816)
では CaO-Al2O3-SiO2 擬３元系の
相互作用パラメータは
Asymmetric ( with SiO2 as component “1” ) を利用し、

$\omega$ (Ca-Si)  -88144 *( $Y_{AlO1.5}$ / ($Y_{CaO}$ + $Y_{AlO1.5}$ ) )**2

$\omega$ (Al-Si)  -48668 *( $Y_{CaO}$ / ($Y_{CaO}$ + $Y_{AlO1.5}$ ) )**1

とある。

式[21] の右辺第３項を展開してみる。

右下添字　　はコンポーネントを表す。　　「1」は SiO2
「2」は CaO
「3」は AlO1.5

右肩　i　j　k　はべき乗数を表す。　　(ただし k=0 は無い)

| i | j | k | |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 1 | q001 * ( Y3 / ( Y2 + Y3 ) ) |
| 0 | 0 | 2 | q002 * ( Y3 / ( Y2 + Y3 ) )**2 |
| 1 | 0 | 1 | q101 * $Y_1^1$ * ( Y3 / ( Y2 + Y3 ) ) |
| 1 | 0 | 2 | q102 * $Y_1^1$ * ( Y3 / ( Y2 + Y3 ) )**2 |
| 0 | 1 | 1 | q011 * ( 1 - $Y_1$ ) * ( Y3 / ( Y2 + Y3 ) ) |
| 0 | 1 | 2 | q012 * ( 1 - $Y_1$ ) * ( Y3 / ( Y2 + Y3 ) )**2 |

したがって、q( SiO2, CaO, (AlO1.5) ) $^{002}$ = -88144
q( SiO2, AlO1.5, ( CaO ) ) $^{001}$ = -48668
と解釈できる。

A-B ２元系において、A=CaO、B=SiO2 を考える。

$X_A=X_B=1/2$ の位置に対ができるのでなく、$X_A=2/3$, $X_B=1/3$ の位置に対ができる場合を考える。この時 $Y_A=Y_B=1/2$ になるように変数換算する。配位数をそれぞれ $b_A*z$ と $b_B*z$ とし、equivalent fractions $Y_A$ と $Y_B$ は

$$Y_A = \frac{b_A X_A}{b_A X_A + b_B X_B}\ , Y_B = \frac{b_B X_B}{b_A X_A + b_B X_B}$$

とする。$Y_A=Y_B=1/2$ を満たす $b_A$ と $b_B$ を求める。

$b_B*z$ = - [ ln(r) +((1-r)/r) ln(1-r) ] / ln2

$b_A = b_B / (1-r)$

の関係から　z = 2,　r = 1/3

$b_A$ = 0.6887　　　CaO に該当

$b_B$ =1.3774　　　SiO2 に該当

を得る。

Partial Molar Properties

A-B ２元系における化学ポテンシャルおよび活量は

$$\Delta G_A = \mu_A = RTln(a_A)$$

$$= \mathrm{RTln}(X_A) + \frac{b_A z}{2} RTln\left(\frac{X_{AA}}{Y_A^2}\right) - b_A\left(\frac{X_{AB}}{2}\right) Y_B \frac{\partial(\omega - \eta T)}{\partial Y_A}$$

$$\Delta G_B = \mu_B = RTln(a_B)$$

$$= \mathrm{RTln}(X_B) + \frac{b_B z}{2} RTln\left(\frac{X_{BB}}{Y_B^2}\right) + b_B\left(\frac{X_{AB}}{2}\right) Y_A \frac{\partial(\omega - \eta T)}{\partial Y_B}$$

となる。

A-B ２元系における自由エネルギーは

$$\triangle G^m = \triangle H - (\triangle S + S^E) * T$$

となり、これは　Gibbs energy of mixing of liquid に相当する。

$$\Delta \mathrm{H} = (b_A X_A + b_B X_B)(X_{AB}/2)\omega$$

$$\Delta S^{ideal} = -R(X_A ln X_A + X_B ln X_B)$$

$$S^E = -\frac{Rz}{2}(b_A X_A + b_B X_B)\left(X_{AA} ln\frac{X_{AA}}{Y_A^2} + X_{BB} ln\frac{X_{BB}}{Y_B^2} + X_{AB} ln\frac{X_{AB}}{2Y_A Y_B}\right) + (b_A X_A + b_B X_B)(X_{AB}/2)\eta$$

本書は文献 2001Pelton (32A_1355_1360) を元に株式会社材料設計技術研究所が作成した。

平成 28 年 3 月 31 日　（全 7 枚）