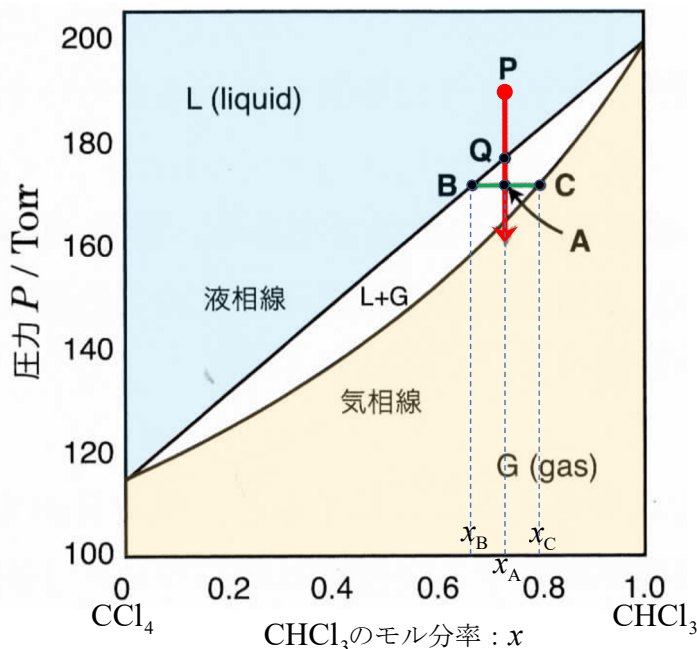


§ 二成分系での相図

自由度は最大3なので、2成分系の完全な状態図には、温度 T 、圧力 P 、系の組成 x の3次元座標が必要。通常は、この内1つを固定し、残る2変数の座標で表現する。次の3パターンがある。

- (1) 圧力 P －組成 x 状態図 (2) 温度 T －組成 x 状態図 (3) 圧力 P －温度 T 状態図

§ 圧力 P －組成 x 状態図

$\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ 溶液の圧力－組成図 ($T = 25^\circ\text{C}$)

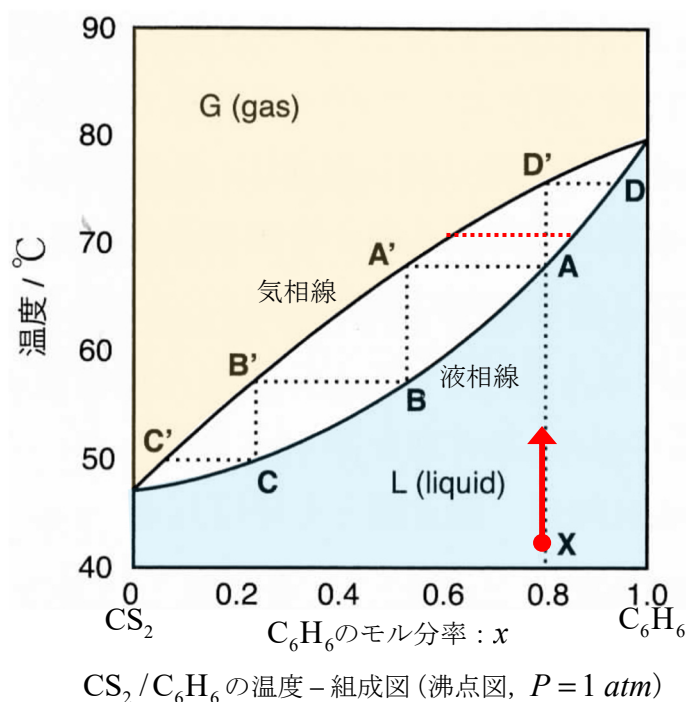
四塩化炭素 CCl_4 とクロロホルム CHCl_3 の2成分系、気液平衡の圧力－組成図においては、液相(L)、気相(G)がそれぞれ一様な単相であり、L+G領域では気液が共存している。温度一定の条件下で、点Pから圧力を降下させる。点Qで液相線(liquidus curve)に到達すると、液体は蒸発を始める。この時、蒸気中にはより蒸気になりやすい CHCl_3 の割合が多くなる。更に圧力を下げると点Aを通る水平線BC(平衡連結線(tie line))は、平衡にある液相(組成 x_B)と気相(組成 x_C)を結んでいる。点Aでの液相の組成は点Bの組成 x_B であり、点Aでの気相の組成は点Cの組成 x_C である。2相共存領域内の点Aの組成を x_A とする。 n_L 、 n_G を点Aで分離共存している液相、気相それぞれに存在する2成分の物質量の和とすると、 CHCl_3 の物質量について、

$$x_A(n_L + n_G) = x_B n_L + x_C n_G \rightarrow n_L \text{ で除して} \rightarrow x_A \left(1 + \frac{n_G}{n_L}\right) = x_B + x_C \frac{n_G}{n_L} \rightarrow x_A - x_B = \frac{n_G}{n_L} (x_C - x_A)$$

$$\therefore \frac{n_L}{n_G} = \frac{x_C - x_A}{x_A - x_B} = \frac{AC}{AB} : \text{てこの原理} \quad \leftarrow \text{液相と気相の存在比は線分 AC と AB の比で与えられる}$$

問題： 2成分の2相共存領域の自由度は2であり、圧力－組成図においては温度一定であるので、残る自由度は1である。このことが2相の組成とどのように関係するか述べよ。

解： 点Aでの組成を考える。残る自由度1は圧力の指定に使われるので、組成変化に対する自由度は残らない。2相共存のとき、液相と気相のそれぞれの組成は、連結線の両端の点の組成となり、固定されている。よって、相律とは矛盾しない。

§ 温度 T - 組成 x 状態図

2 成分系の気液平衡を圧力一定（大気圧）で、温度 - 組成図で表したものを**沸点図**と呼ぶ。

L, G はそれぞれ均一な液相, 気相である。液相線は特に沸騰曲線と呼ばれ, 気相線は凝集曲線または液化曲線と呼ばれる。

点 X の組成の溶液を加熱して点 A に到達すると沸騰が始まる。気液 2 相共存状態となる。このとき生じる蒸気の組成は点 A' の組成に等しい。そのまま加熱して温度を上げてゆくと, 溶液の組成は, A → D のように変化する。一方, 蒸気の組成は, A' → D' と変化する。

点 D' に達すると液体はすべて蒸発し, 気相の組成は最初の組成（点 X の組成）に等しくなる。

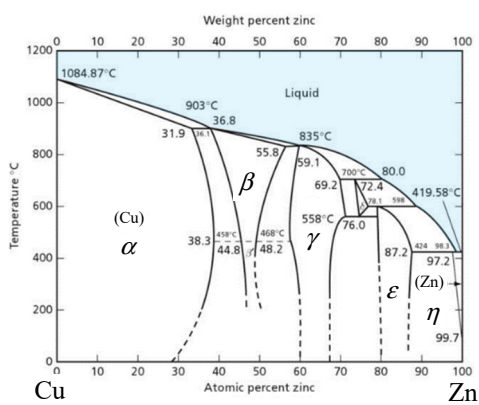
分留： 溶液が点 A に到達したときに生じた蒸気（点 A' の組成）を凝縮させると, 生じた溶液は, もとの溶液よりも CS_2 富組成の点 B の組成を持つ。これを再加熱して生じる蒸気の組成は点 B' の組成となる。これを凝縮させると, 更に CS_2 富組成の点 C の組成を持つに至る。

これを繰り返すことで, **沸点の低い成分を留出させることができる**。この操作を**分留**という。

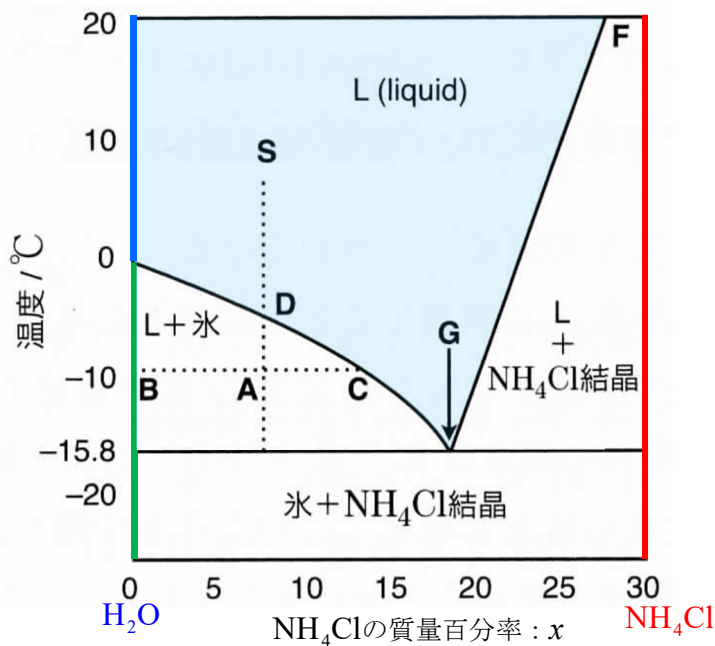
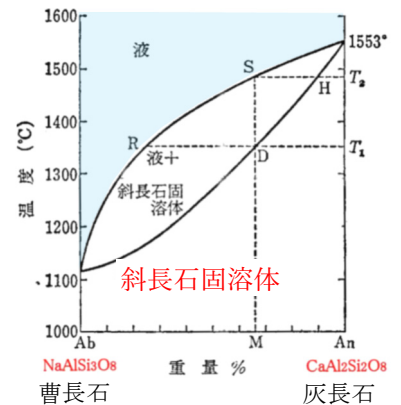
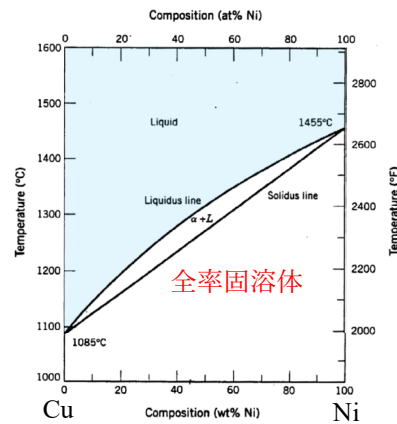
※石油化学コンビナートでは, 様々な炭化水素の混合液体である原油を沸点の違いを利用して分離精製している。

§ 固液平衡の温度－組成図

固相と液相の間の平衡を固液平衡という．固相で 2 成分が任意の割合の混合物(固溶体)を形成する場合は，前図の $G \rightarrow L$, $L \rightarrow S$ (固相) に置き換えた図になる．例えば，Cu-Zn(真鍮)，Cu-Ni(白銅)，曹長石-灰長石(斜長石)．ある組成の液相から降温してどのように固相が晶出するか理解できる．



(Cu), (Zn)は固溶体

 $\text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4\text{Cl}$ の温度－組成図(融点図, $P = 1 \text{ atm}$)

固相では 2 成分相互の溶解度がほとんどない場合，例えば水 H_2O と塩化アンモニウム NH_4Cl の 2 成分系の固液平衡に関する温度－組成図は融点図とも呼ばれる．「L」領域は塩化アンモニウム水溶液単相，「L+氷」の領域は水溶液と氷の 2 相共存，そして「L+ NH_4Cl 結晶」の領域では溶液と NH_4Cl 結晶の 2 相が共存する．

点 S の溶液を冷却してゆくと，点 D に到達すると氷が晶出し始める．点 D が 0°C 以下なのは NH_4Cl が溶けたことによる凝固点降下である．更に温度を下げて点 A に至ると，溶液(点 C の組成)と氷の 2 相が共存する．氷：溶液の存在比は $AC : AB$ となる．更に温度を下げてゆくと，溶液の組成は $C \rightarrow G$ と変化し， NH_4Cl の含有量が増加する． -15.8°C になると，系全体は固化し，「氷+ NH_4Cl 結晶」の領域では氷と NH_4Cl 結晶で均一な単相となることはなく，それぞれの微結晶が共存する．

点 G と同じ組成の溶液は一定の融点(凝固点)で凝固し，同じ組成の混合固体となる．この現象は共晶と呼ばれる．点 G は共晶点または共融点と呼ばれる． \Leftrightarrow 共析と区別される！

問題： 共晶点における自由度は？

解：

2 成分系を考えているので $c = 2$.

点 G では、溶液 + 氷 + NH_4Cl 結晶の 3 相が共存しているので $p = 3$.

$$\therefore f = 2 + c - p \Big|_{\substack{c=2 \\ p=3}} = 1$$

この 1 の自由度は、融点図では圧力 $P = \text{一定}$ であるので、最終的には自由度は 0 となる.

言い換えると、よって、共晶点における温度と組成は、物質の組み合わせに固有な値となる. //

凝固点降下：

氷に NH_4Cl を質量百分率 10% を混ぜたとする.

混合直後は 0°C 付近の氷と NH_4Cl 結晶の 2 固相の混合物である.

この状態は非平衡状態である.

したがって、系はその後、その領域の安定相である溶液へと変化し始める.

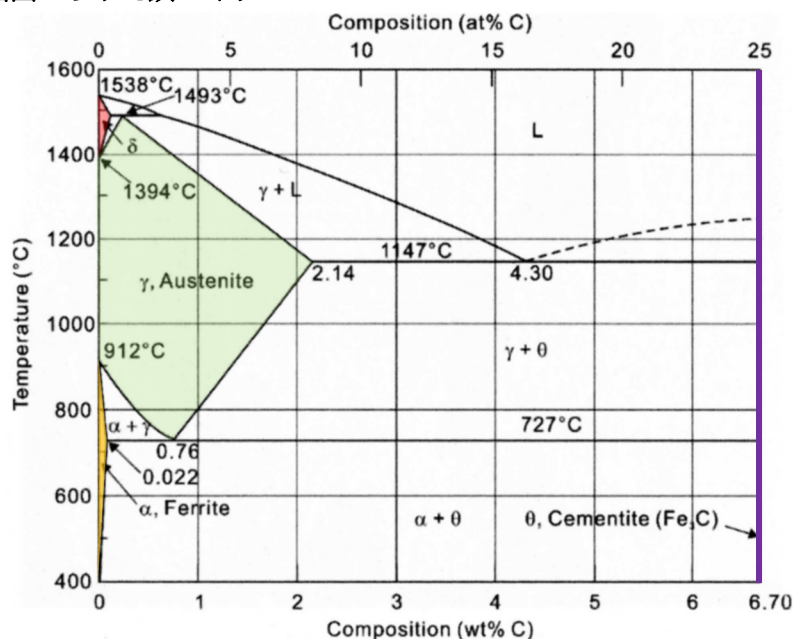
このため、氷は融けることになる.

氷は融解に際して周囲から熱を吸収する (333.4 kJ/kg) ので、系の温度は低下する.

条件を整えれば、共晶点の温度まで系の温度を下げるができる.

この性質のため NH_4Cl は寒剤として利用される.

§ § 相図からみた鉄づくり

Fe / Cの温度 - 組成図 ($P = 1 \text{ atm}$)

鉄は酸化物として産出し、還元されて鉄となる。

古来、還元には木炭やコークスの燃焼で生じる CO(g) が利用された。



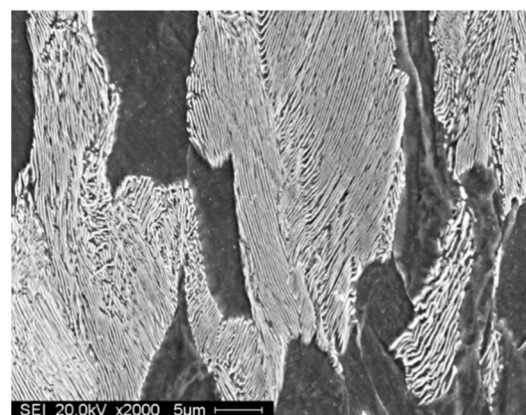
このプロセスでは炭素が豊富に存在するから、還元された鉄は炭素と固溶体として得られるのが普通である。

常温で安定な体心立方構造の α 鉄（フェライト）は 912°C で面心立方構造の γ 鉄（オーステナイト）に相転移する。その後、 γ 鉄は 1394°C で再び体心立方構造の δ 鉄に転位し、1538°C で融解する。

炭素原子は鉄の結晶の隙間に入り込むことで固溶される。フェライトとオーステナイトでは結晶構造の違いに起因して固溶可能な炭素の量が大きく異なる。固溶限はフェライトは 0.022 wt%，オーステナイトは 2.14 wt% である。相図の右端は 6.70 wt% の θ 相、 Fe_3C （セメンタイト）である。

高炉中で生成した溶鉄は、炉床部で過剰の炭素と触れることで常に炭素飽和溶解度に達している。高炭素濃度の溶鉄（L）は温度低下により、相図中の点線の下に移行する。この領域は溶鉄とセメンタイトの 2 相共存であるから、固相セメンタイトが晶出する。同時に溶鉄の組成は点線に沿って変化する。こうして得られる鉄鉄の組成は共晶点に近い数 wt% 程度となる。銑鉄は 1147°C という低温で融解するから鑄造に向いており、**共晶点** に近い組成の鉄は鑄鉄と呼ばれる。

より強度を得ようとすれば、オーステナイトの下にある共析点近傍の組成 (0.76 wt% C) が望ましい。(純鉄はむしろ柔らかく実用的でない) オーステナイトが共析晶としてフェライトとセメンタイトに分解するとき、これらが交互に薄層状になったパーライトと呼ばれる特徴的組織となり、極めて高い強度となる。いわゆる鋼とはパーライトに対応する。銑鉄から鋼を作るためには脱炭が必要である。これを転炉を用いて行う。



パーライト

§ 二相共存合金の自由エネルギー

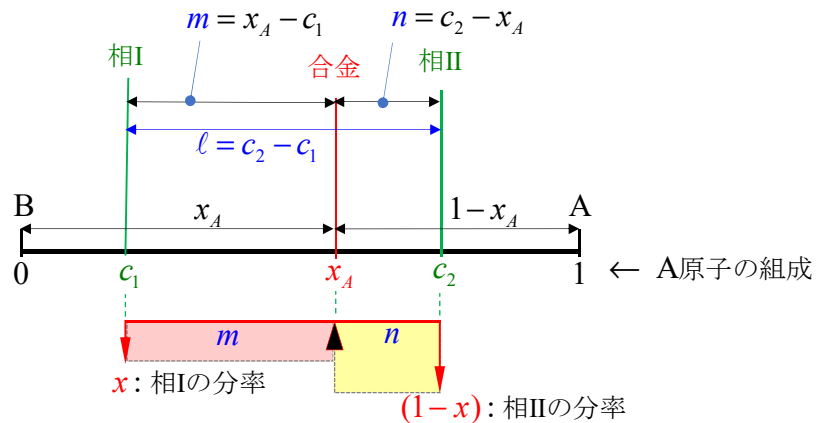
てこの法則 lever rule 注: 濃度 (質量単位(mass%, wt%), モル単位(mol%, at%))

A 及び B の原子よりなる二元合金系を考える.

全原子数を N とする. A 原子の組成を x_A とする. B 原子の組成は $(1-x_A)$ となる.

この合金が A 原子組成 c_1 の相 I と A 原子組成 c_2 の相 II に相分離した状態にあるとする.

相 I の存在分率を x とし, 相 II の存在分率は $(1-x)$ とする.



A 原子の総数は Nx_A である. 相 I 中の A 原子の数は Nc_1x , 相 II 中の A 原子の数は $Nc_2(1-x)$ である.

A 原子の総数は変わらないから, $Nx_A = Nc_1x + Nc_2(1-x)$

$$\Leftrightarrow x_A = x c_1 + (1-x) c_2 \quad \Leftrightarrow x(c_1 - c_2) = x_A - c_2$$

$$\therefore \text{相 I の存在分率: } x = \frac{c_2 - x_A}{c_2 - c_1}, \text{ and } \text{相 II の存在分率: } 1-x = \frac{(c_2 - c_1) - (c_2 - x_A)}{c_2 - c_1} = \frac{x_A - c_1}{c_2 - c_1}$$

さらに図 6 のように, $m = x_A - c_1$, $n = c_2 - x_A$, $l = c_2 - c_1$ とすると,

$$x = \frac{c_2 - x_A}{c_2 - c_1} = \frac{n}{l}, \text{ and } 1-x = \frac{x_A - c_1}{c_2 - c_1} = \frac{m}{l}$$

比を取って,

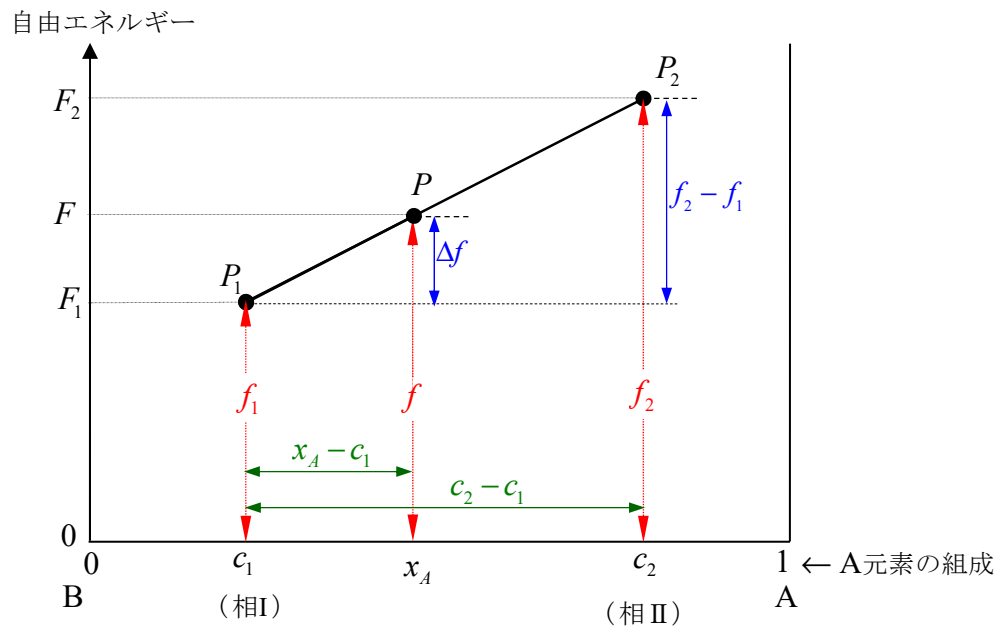
$$\frac{x}{1-x} = \frac{\frac{n}{l}}{\frac{m}{l}} = \frac{n}{m} \quad \Leftrightarrow x : 1-x = n : m$$

$$\therefore x m = (1-x) n \quad \text{てこの法則} \quad (1)$$

自由エネルギー と てこの法則

A 原子組成 x_A の A-B 二元合金が, 相 I, 相 II に分離している.

1 mol 当りの相 I, 相 II の自由エネルギーをそれぞれ F_1 , F_2 とし, 混合物の自由エネルギーを F とする.



二元合金の自由エネルギーとてこの法則

$F_1 = f_1$, $F_2 = f_2$ とすると,

$$F = f_1 + (f_2 - f_1) \frac{(x_A - c_1)}{(c_2 - c_1)}$$

$$\downarrow \leftarrow \frac{x_A - c_1}{c_2 - c_1} = \frac{\Delta f}{f_2 - f_1} \quad \text{なので}$$

$$\therefore F = f_1 + (f_2 - f_1) \frac{\Delta f}{f_2 - f_1} = f_1 + \Delta f = f$$

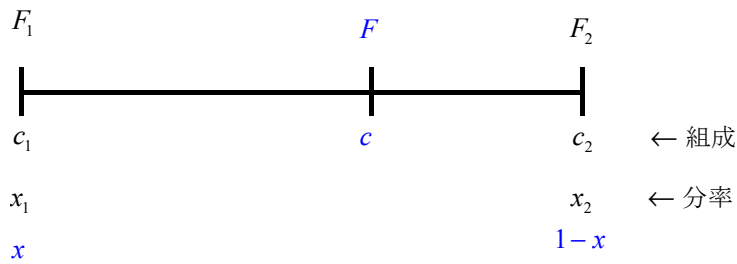
つまり P は P_1 と P_2 を結ぶ直線上で, 組成 x_A に対応する点である.

i.e., 二相が混合(二相分離)している合金の自由エネルギーは

それぞれの自由エネルギーを示す点を結ぶ直線上で組成 x_A に対応する点 P で与えられる.

$$\text{注: } \text{てこの法則より } (f_2 - f_1) : \Delta f = (c_2 - c_1) : (x_A - c_1) \Leftrightarrow \Delta f = (f_2 - f_1) \frac{(x_A - c_1)}{(c_2 - c_1)}$$

自由エネルギー てこの法則 (もう一つの見方)



てこの法則: $x(c - c_1) = (1 - x)(c_2 - c)$

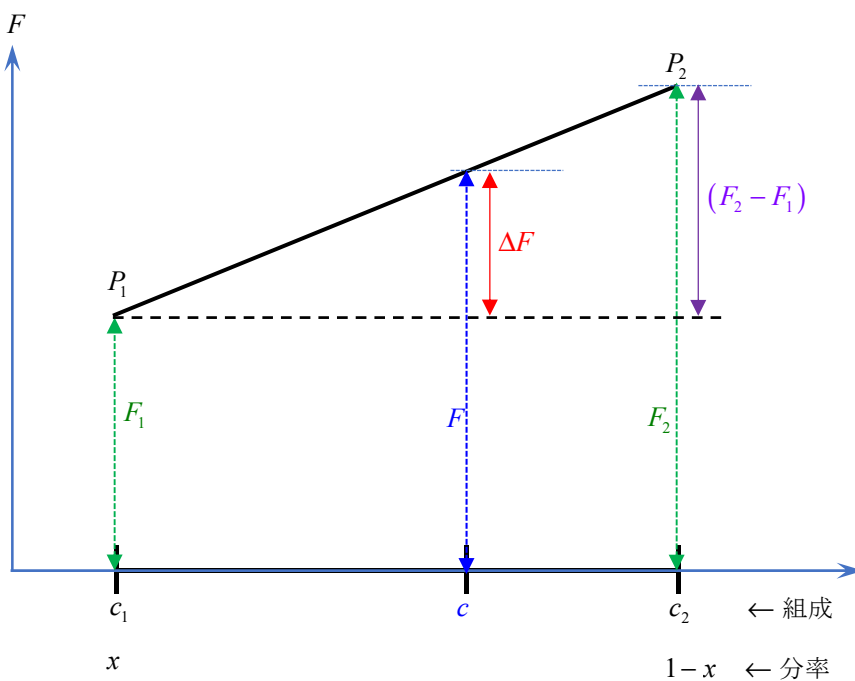
書き換えて

$$x(c - c_1 + c_2 - c) = c_2 - c$$

$$x = \frac{c_2 - c}{c_2 - c_1} \rightarrow 1 - x = \frac{c_2 - c_1}{c_2 - c_1} - \frac{c_2 - c}{c_2 - c_1} = \frac{c_2 - c_1 - c_2 + c}{c_2 - c_1} = \frac{c - c_1}{c_2 - c_1}$$

$$\begin{aligned} \therefore F &= xF_1 + (1 - x)F_2 \\ &= \frac{c_2 - c}{c_2 - c_1} F_1 + \frac{c - c_1}{c_2 - c_1} F_2 \\ &= \frac{c_2 - c_1 + c_1 - c}{c_2 - c_1} F_1 + \frac{c - c_1}{c_2 - c_1} F_2 \\ &= \left(\frac{c_2 - c_1}{c_2 - c_1} + \frac{c_1 - c}{c_2 - c_1} \right) F_1 + \frac{c - c_1}{c_2 - c_1} F_2 \\ &= \left(1 + \frac{c_1 - c}{c_2 - c_1} \right) F_1 + \frac{c - c_1}{c_2 - c_1} F_2 \end{aligned}$$

$$\therefore F = F_1 + \frac{c - c_1}{c_2 - c_1} (F_2 - F_1) \quad \text{ここで, } \frac{c - c_1}{c_2 - c_1} (F_2 - F_1) \equiv \Delta F \quad \text{とすると}$$

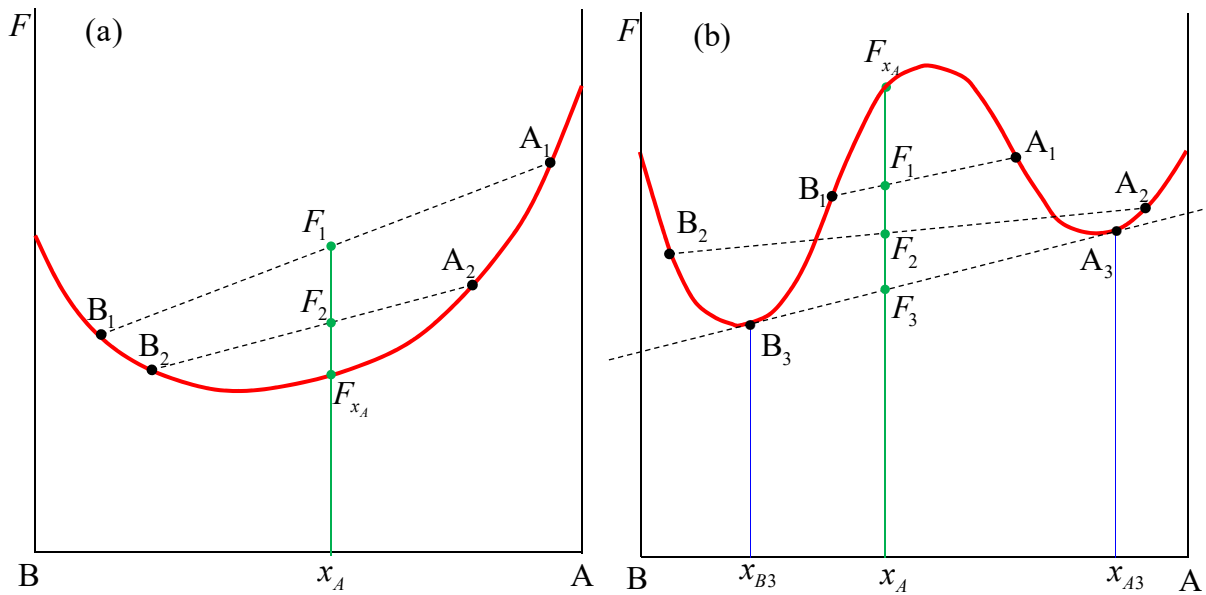


P_1 と P_2 を結んだ直線と組成 c の交点が、その組成の F

§ 平衡状態

A 原子と B 原子の二元系の自由エネルギー F の組成依存性は、下図(a), (b)のいずれかの形となる。

自由エネルギー



(a)の場合

組成 x_A の合金が相 A_1 と相 B_1 が混合共存している時、自由エネルギーは F_1 となる。

組成 x_A の合金が相 A_2 と相 B_2 が混合共存している時、自由エネルギーは F_2 となる。

二相共存状態の自由エネルギーは常に単相状態の自由エネルギー F_{x_A} より大きくなる。

これはすべての組成において成立する。図(a)のように下に凸の自由エネルギーの場合は全組成において単相状態(F_{x_A})となり二相共存状態は実現されない。

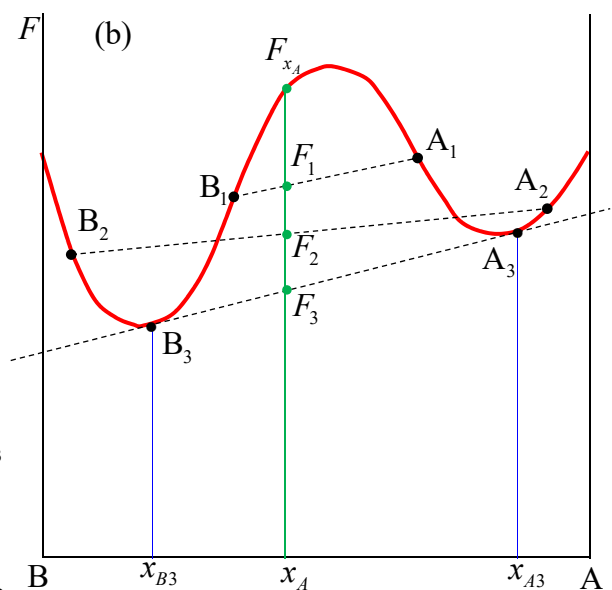
(b)の場合

組成 x_A の合金の自由エネルギーは次のようになる。

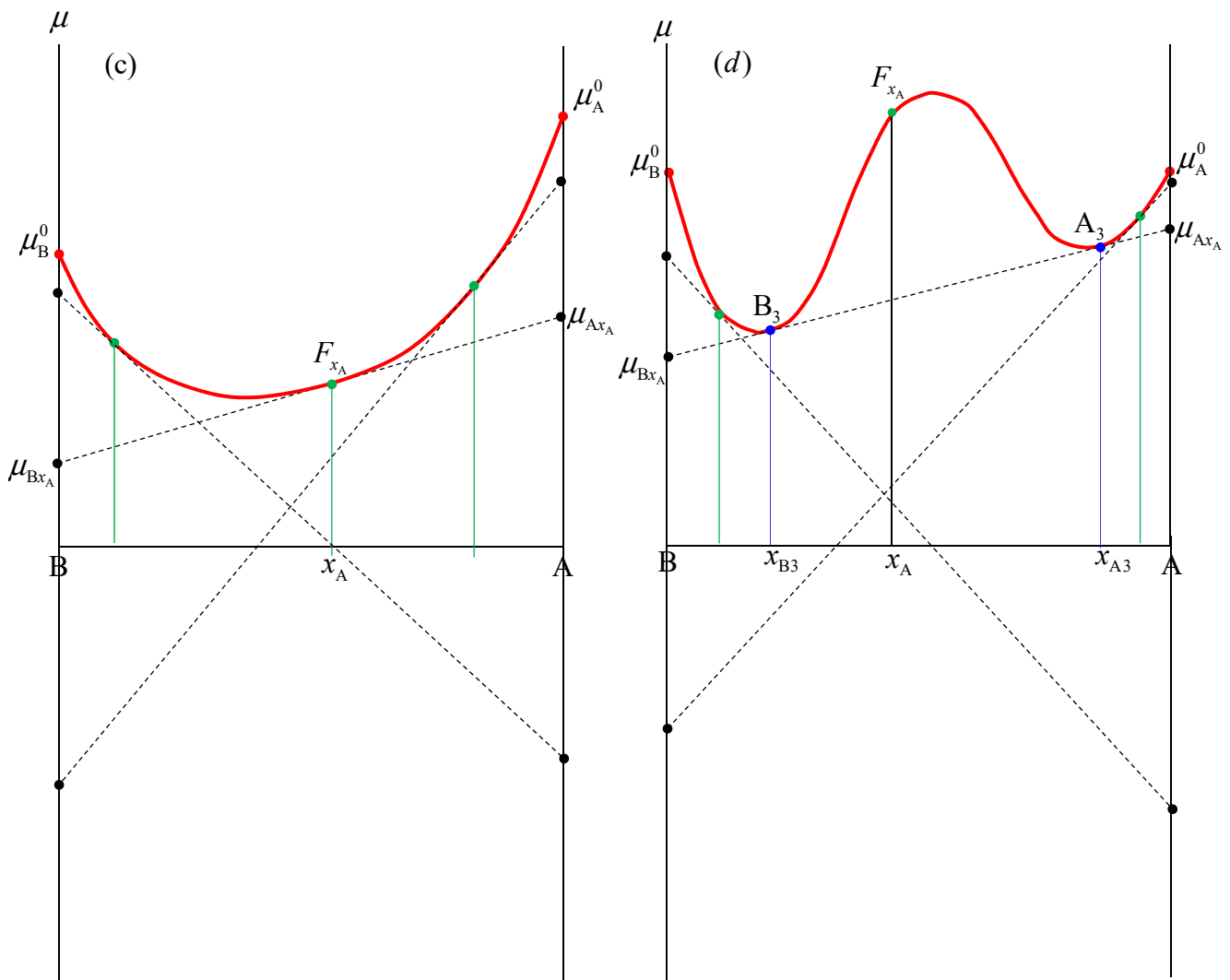
状態	自由エネルギー
組成 x_A の単相状態	F_{x_A}
相 A_1 と相 B_1 の混合共存	F_1
相 A_2 と相 B_2 の混合共存	F_2
相 A_3 と相 B_3 の混合共存	F_3

$F_{x_A} > F_1 > F_2 > F_3$ であり $x_{B3} < x_A < x_{A3}$ である限り、相 A_3 と相 B_3 の混合共存状態が最も安定で平衡状態となる。

$0 < x_A < x_{B3}$, $x_{A3} < x_A < 1$ の場合は単相状態が安定となる。



化学ポテンシャル



図(a)の場合

化学ポテンシャルを考えると図(c)となる。

F_{x_A} において接線を引く。A軸($x_A = 1$), B軸($x_A = 0$)との交点を μ_{Ax_A} , μ_{Bx_A} とする。

μ_{Ax_A} , μ_{Bx_A} はそれぞれ組成 x_A の単相合金中の A原子, B原子の化学ポテンシャルである。

図(b)の場合

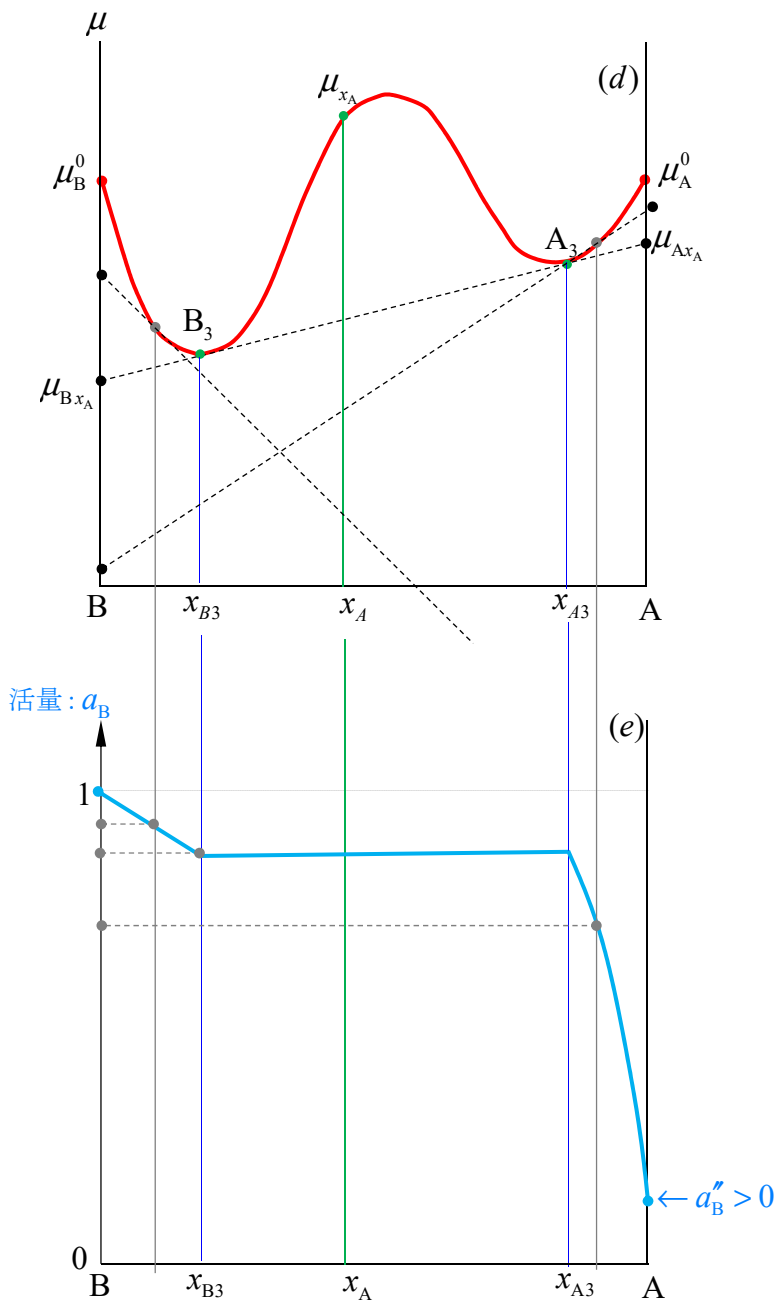
x_{B3} , x_{A3} で傾きを共有する接線を引き(図(d)) A軸, B軸との交点を μ_{Ax_A} , μ_{Bx_A} とする。

μ_{Ax_A} は, x_{A3} の単相 A_3 中および x_{B3} の単相 B_3 中の A原子の化学ポテンシャルである。

μ_{Bx_A} は, x_{A3} の単相 A_3 中および x_{B3} の単相 B_3 中の B原子の化学ポテンシャルである。

言い換えると,

二相分離で平衡の時は各相中での A原子, B原子それぞれの化学ポテンシャルは一定に保たれる。

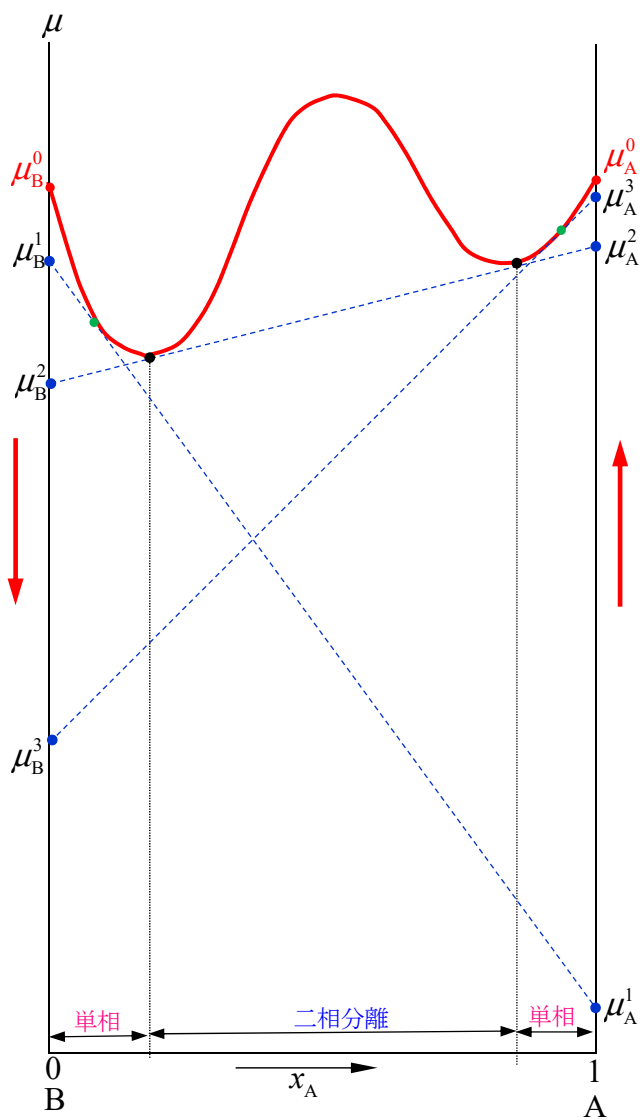


図(d)の μ_A^0, μ_B^0 はそれぞれ純金属A中でのA原子の化学ポテンシャル, 純金属B中でのB原子の化学ポテンシャルである.

これは活量(activity): a を用いて次のように表現できる.

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln a_B \quad (2)$$

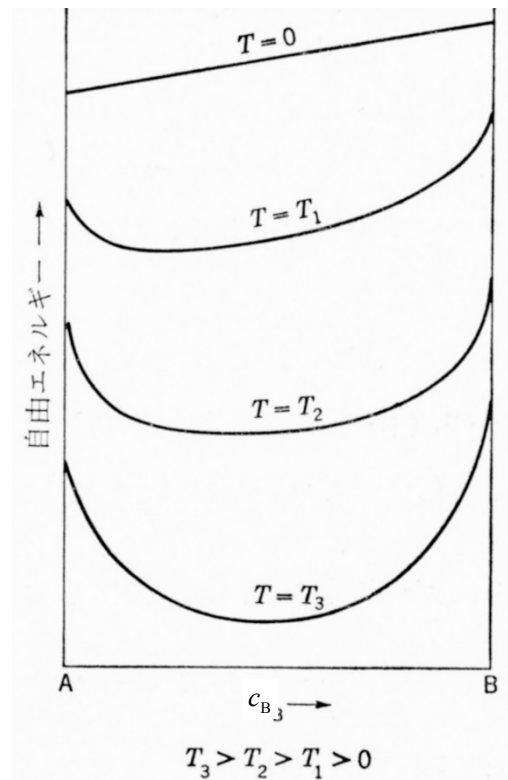
このグラフは, 図(e)のようになる. 二相分離の組成範囲での活量は一定である.



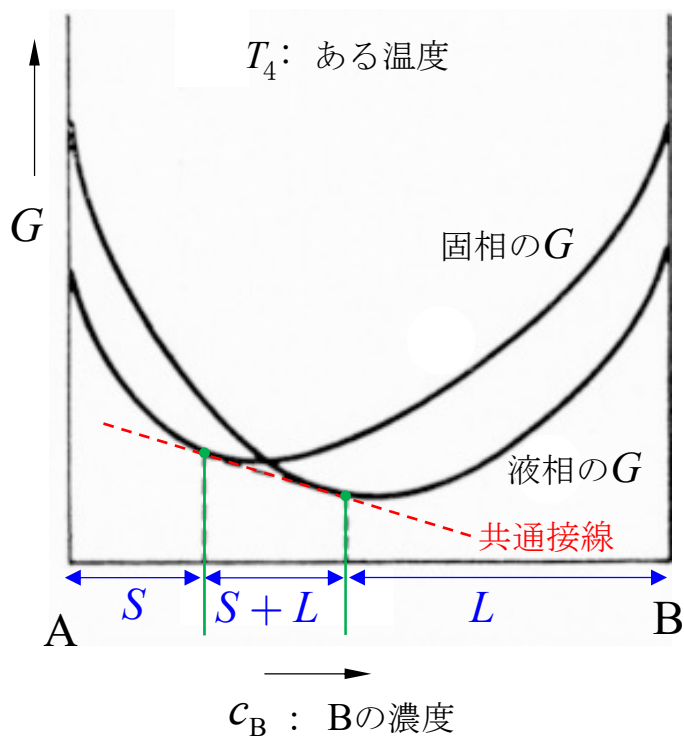
金属材料学 講義ノートより

二成分系 全率固溶体

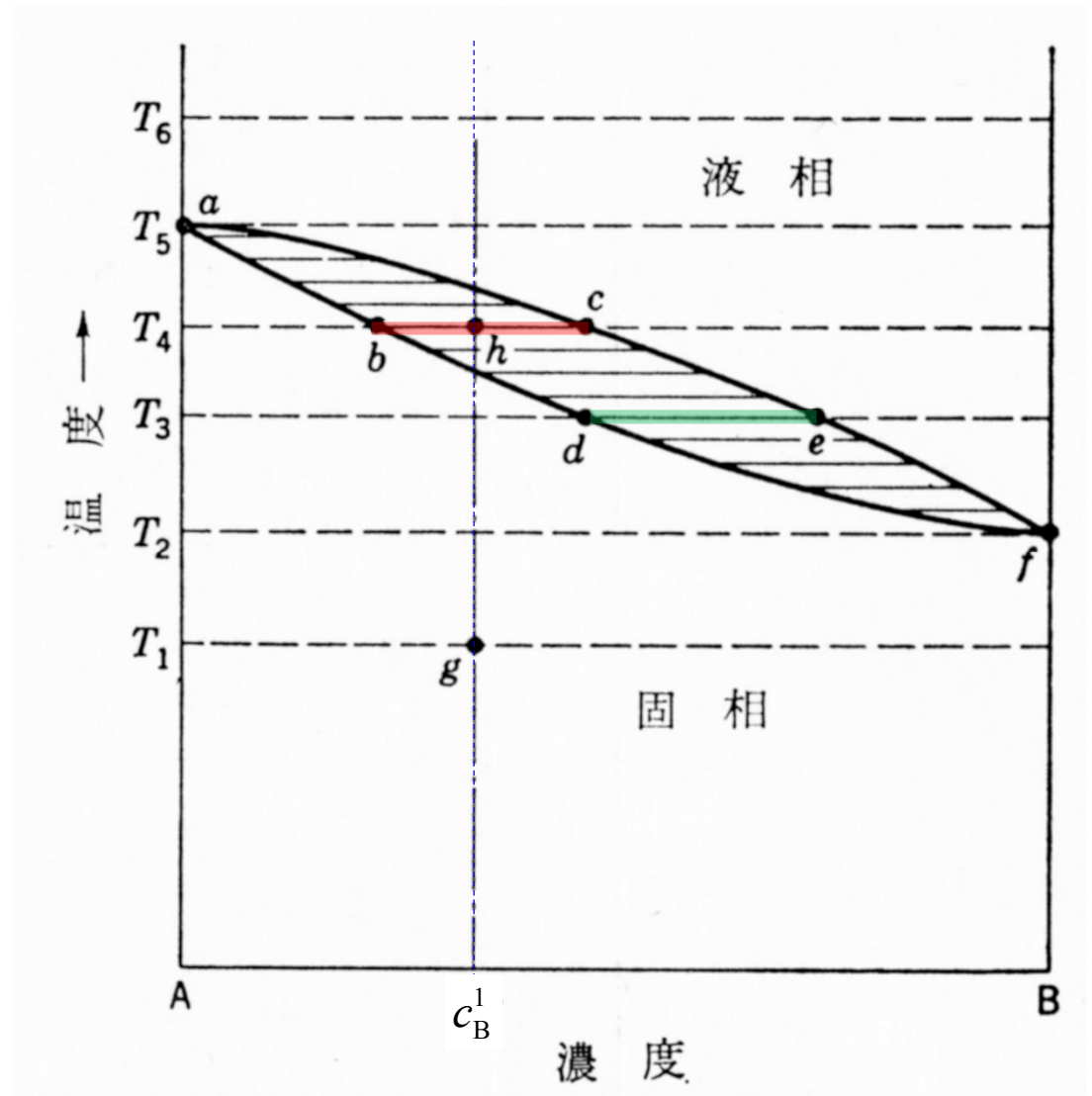
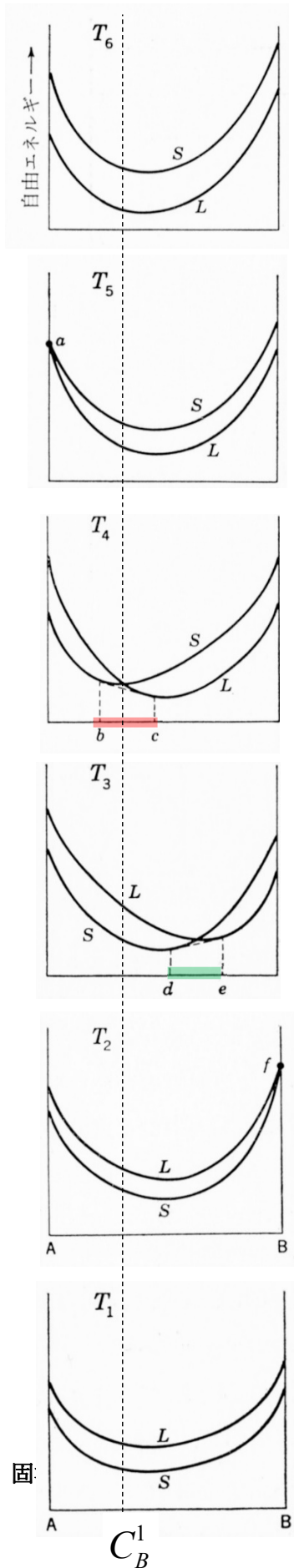
$$G = U + PV - TS$$



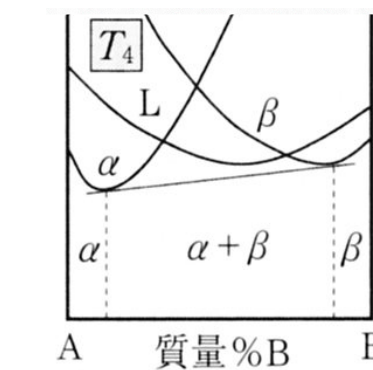
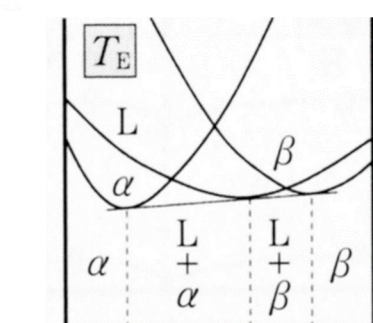
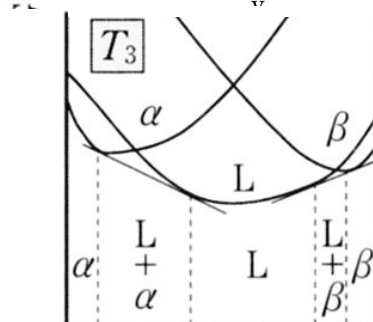
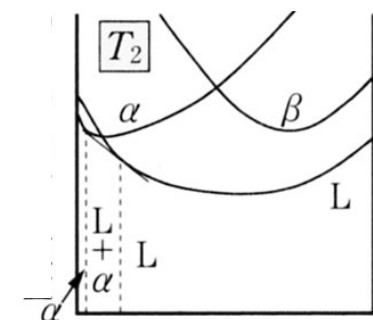
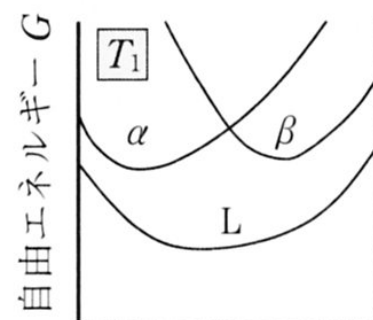
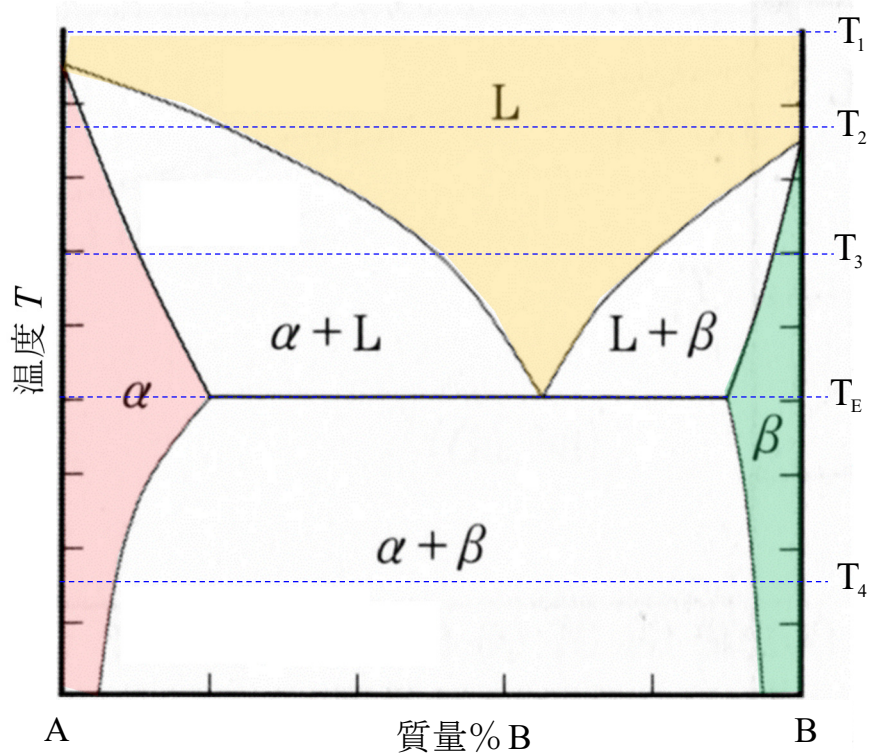
高温になると、混合のエントロピー: $-T\Delta S_{mix}$ が効いてきて、 G は下に凸の曲線になる



固相, 液相の G の温度変化



全率固溶体の状態図



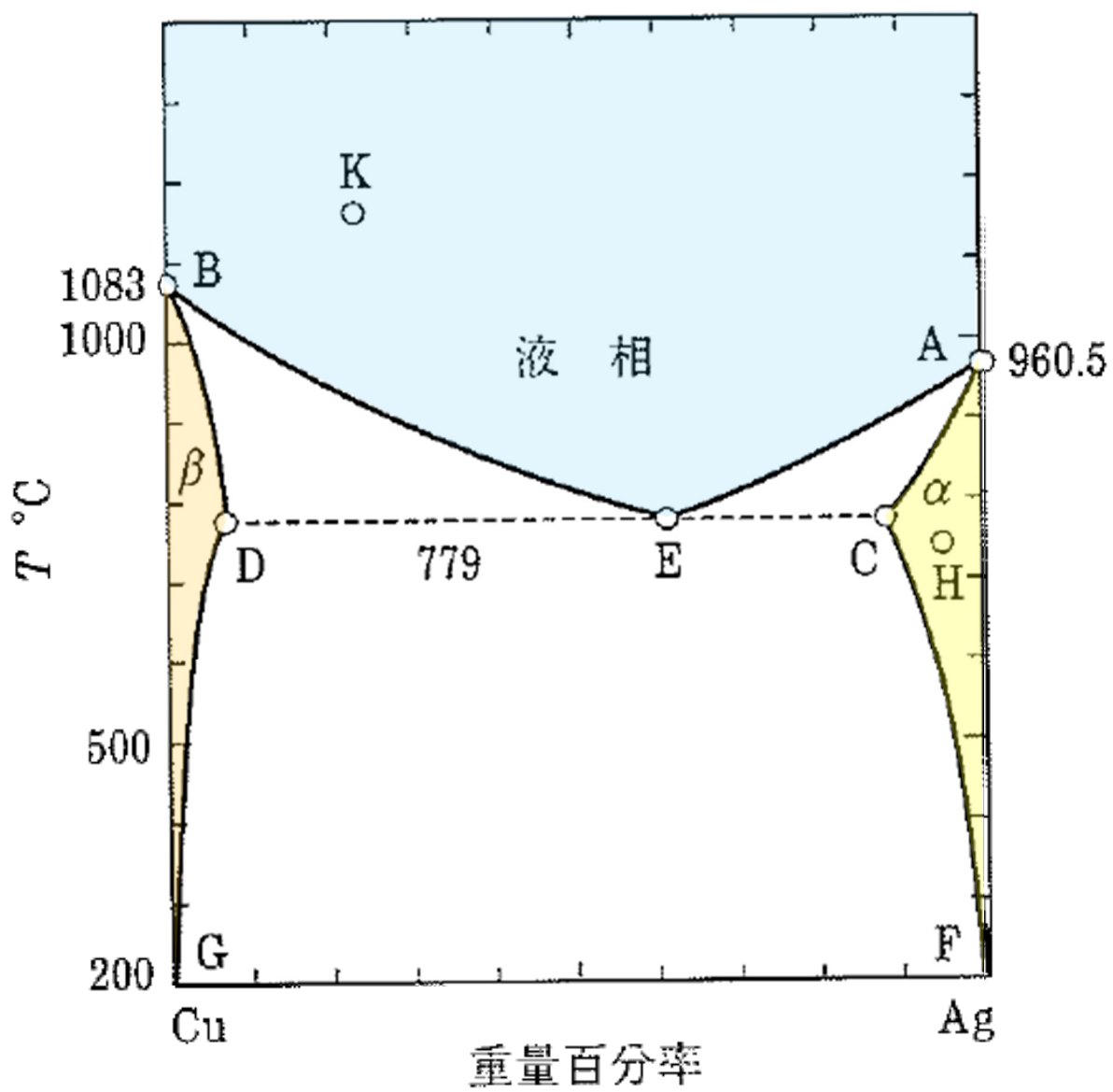


図 1

