Publication: lifemater.com, Author: peekAboo, Creation: 2022/1/27

二元系合金の二相平衡（物質量から定式化）

1. 共通接線則の導出

A-B 二元系合金の二相平衡を考える。成分 A の総物質量を n_{A}、成分 B の総物質量を n_{B} とし、平衡する二つの相を α 相, β 相とする。

相 P 中の成分 X の物質量を n_X^P とすると、物質量保存より、以下の式が成立する。

$$n_X = n_X^{\alpha} + n_X^{\beta} . \tag{1-1}$$

相 P の単位物質量当たりのギブスエネルギーを g^P とすると、系全体のギブスエネルギー G は、以下のように表現できる。

$$G = \left(n_{\mathrm{A}}^{\alpha} + n_{\mathrm{B}}^{\alpha}\right) g^{\alpha} + \left(n_{\mathrm{A}}^{\beta} + n_{\mathrm{B}}^{\beta}\right) g^{\beta} . \tag{1-2}$$

Eq. (1-1)の拘束条件のもとに、G が最小になるときが平衡状態に対応する。$n_{\mathrm{A}}^{\alpha}, n_{\mathrm{B}}^{\alpha}, n_{\mathrm{A}}^{\beta}, n_{\mathrm{B}}^{\beta}$ の 4 つの変数に対して、Eq. (1-1)の二つの拘束条件があるため、自由変数を $n_{\mathrm{A}}^{\alpha}, n_{\mathrm{B}}^{\alpha}$ の二つとして考える。この時、G の極小化条件は、

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{A}}^{\alpha}} = 0 , \tag{1-3}$$

となる。Eq. (1-1)より、

$$n_X^{\beta} = n_X - n_X^{\alpha} ,$$

となるので、

$$\left(\frac{\partial n_{\mathrm{A}}^{\beta}}{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}} = \left(\frac{\partial n_{\mathrm{B}}^{\beta}}{\partial n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{A}}^{\alpha}} = -1 , \tag{1-4}$$

$$\left(\frac{\partial n_{\mathrm{B}}^{\beta}}{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}=\left(\frac{\partial n_{\mathrm{A}}^{\beta}}{\partial n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}=0, \tag{1-5}$$

となるので、Eq. (1-3)の左辺の偏微分を計算すると、

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial G}{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}&=\left\{\begin{array}{l}\left(\left(\frac{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}+\left(\frac{\partial n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\right)g^{\alpha}+\left(n_{\mathrm{A}}^{\alpha}+n_{\mathrm{B}}^{\alpha}\right)\left(\frac{\partial g^{\alpha}}{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\\+\left(\left(\frac{\partial n_{\mathrm{A}}^{\beta}}{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}+\left(\frac{\partial n_{\mathrm{B}}^{\beta}}{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\right)g^{\beta}+\left(n_{\mathrm{A}}^{\beta}+n_{\mathrm{B}}^{\beta}\right)\left(\frac{\partial g^{\beta}}{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\end{array}\right\}\\&=\left(1+0\right)g^{\alpha}+\left(n_{\mathrm{A}}^{\alpha}+n_{\mathrm{B}}^{\alpha}\right)\left(\frac{\partial g^{\alpha}}{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}+\left(-1+0\right)g^{\beta}+\left(n_{\mathrm{A}}^{\beta}+n_{\mathrm{B}}^{\beta}\right)\left(\frac{\partial g^{\beta}}{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}},\\&=g^{\alpha}-g^{\beta}+\left(n_{\mathrm{A}}^{\alpha}+n_{\mathrm{B}}^{\alpha}\right)\left(\frac{\partial g^{\alpha}}{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}+\left(n_{\mathrm{A}}^{\beta}+n_{\mathrm{B}}^{\beta}\right)\left(\frac{\partial g^{\beta}}{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\end{aligned}$$

となる。g^{P}は相P中の成分Xの濃度c_{X}^{P}に依存すると考えられる。濃度と物質量の間には、

$$c_{X}^{P}=\frac{n_{X}^{P}}{n_{\mathrm{A}}^{P}+n_{\mathrm{B}}^{P}}, \tag{1-6}$$

の関係があるため、

$$c_{\mathrm{A}}^{P}+c_{\mathrm{B}}^{P}=1, \tag{1-7}$$

の関係式が成立する事に注意すれば、g^{P}はc_{B}^{P}によって決まる量となるので、Eq. (1-5)より、

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial g^{P}}{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}&=\frac{\mathrm{d}g^{P}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{P}}\left(\frac{\partial c_{\mathrm{B}}^{P}}{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}=\frac{\mathrm{d}g^{P}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{P}}\left(\frac{\partial}{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\left(\frac{n_{\mathrm{B}}^{P}}{n_{\mathrm{A}}^{P}+n_{\mathrm{B}}^{P}}\right)\\&=\frac{\mathrm{d}g^{P}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{P}}\frac{1}{\left(n_{\mathrm{A}}^{P}+n_{\mathrm{B}}^{P}\right)^{2}}\left(\left(\frac{\partial n_{\mathrm{B}}^{P}}{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\left(n_{\mathrm{A}}^{P}+n_{\mathrm{B}}^{P}\right)-n_{\mathrm{B}}^{P}\left(\left(\frac{\partial n_{\mathrm{A}}^{P}}{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}+\left(\frac{\partial n_{\mathrm{B}}^{P}}{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\right)\right),\\&=-\frac{\mathrm{d}g^{P}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{P}}\frac{n_{\mathrm{B}}^{P}}{\left(n_{\mathrm{A}}^{P}+n_{\mathrm{B}}^{P}\right)^{2}}\left(\left(\frac{\partial n_{\mathrm{A}}^{P}}{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\right)=-\frac{\mathrm{d}g^{P}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{P}}\frac{c_{\mathrm{B}}^{P}}{\left(n_{\mathrm{A}}^{P}+n_{\mathrm{B}}^{P}\right)}\left(\frac{\partial n_{\mathrm{A}}^{P}}{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\end{aligned}$$

とできる。これを代入すると、

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}} = g^{\alpha} - g^{\beta} - \left(n_{\mathrm{A}}^{\alpha} + n_{\mathrm{B}}^{\alpha}\right)\frac{\mathrm{d}g^{\alpha}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\frac{c_{\mathrm{B}}^{\alpha}}{\left(n_{\mathrm{A}}^{\alpha} + n_{\mathrm{B}}^{\alpha}\right)}\left(\frac{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}} - \left(n_{\mathrm{A}}^{\beta} + n_{\mathrm{B}}^{\beta}\right)\frac{\mathrm{d}g^{\beta}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\beta}}\frac{c_{\mathrm{B}}^{\beta}}{\left(n_{\mathrm{A}}^{\beta} + n_{\mathrm{B}}^{\beta}\right)}\left(\frac{\partial n_{\mathrm{A}}^{\beta}}{\partial n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{B}}^{\alpha}},$$
$$= g^{\alpha} - g^{\beta} - \frac{\mathrm{d}g^{\alpha}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\alpha}}c_{\mathrm{B}}^{\alpha} + \frac{\mathrm{d}g^{\beta}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\beta}}c_{\mathrm{B}}^{\beta}$$

となる。よって、Eq. (1-3)より、

$$g^{\alpha} - g^{\beta} - \frac{\mathrm{d}g^{\alpha}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\alpha}}c_{\mathrm{B}}^{\alpha} + \frac{\mathrm{d}g^{\beta}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\beta}}c_{\mathrm{B}}^{\beta} = 0, \tag{1-8}$$

となる。同様に Eq. (1-3)の中辺の偏微分を計算すると、

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{A}}^{\alpha}} = g^{\alpha} + \left(n_{\mathrm{A}}^{\alpha} + n_{\mathrm{B}}^{\alpha}\right)\left(\frac{\partial g^{\alpha}}{\partial n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{A}}^{\alpha}} - g^{\beta} + \left(n_{\mathrm{A}}^{\beta} + n_{\mathrm{B}}^{\beta}\right)\left(\frac{\partial g^{\beta}}{\partial n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{A}}^{\alpha}},$$

$$\left(\frac{\partial g^{P}}{\partial n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{A}}^{\alpha}} = \frac{\mathrm{d}g^{P}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{P}}\left(\frac{\partial c_{\mathrm{B}}^{P}}{\partial n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{A}}^{\alpha}} = \frac{\mathrm{d}g^{P}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{P}}\left(\frac{\partial}{\partial n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\left(\frac{n_{\mathrm{B}}^{P}}{n_{\mathrm{A}}^{P} + n_{\mathrm{B}}^{P}}\right)$$
$$= \frac{\mathrm{d}g^{P}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{P}}\frac{1}{\left(n_{\mathrm{A}}^{P} + n_{\mathrm{B}}^{P}\right)^{2}}\left(\left(\frac{\partial n_{\mathrm{B}}^{P}}{\partial n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\left(n_{\mathrm{A}}^{P} + n_{\mathrm{B}}^{P}\right) - n_{\mathrm{B}}^{P}\left(\frac{\partial n_{\mathrm{B}}^{P}}{\partial n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}\right)$$
$$= \frac{\mathrm{d}g^{P}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{P}}\frac{1}{\left(n_{\mathrm{A}}^{P} + n_{\mathrm{B}}^{P}\right)^{2}}\left(\left(n_{\mathrm{A}}^{P} + n_{\mathrm{B}}^{P}\right) - n_{\mathrm{B}}^{P}\right)\left(\frac{\partial n_{\mathrm{B}}^{P}}{\partial n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{A}}^{\alpha}} = \frac{\mathrm{d}g^{P}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{P}}\frac{n_{\mathrm{A}}^{P}}{\left(n_{\mathrm{A}}^{P} + n_{\mathrm{B}}^{P}\right)^{2}}\left(\frac{\partial n_{\mathrm{B}}^{P}}{\partial n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{A}}^{\alpha}} = \frac{\mathrm{d}g^{P}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{P}}\frac{c_{\mathrm{A}}^{P}}{\left(n_{\mathrm{A}}^{P} + n_{\mathrm{B}}^{P}\right)}\left(\frac{\partial n_{\mathrm{B}}^{P}}{\partial n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{A}}^{\alpha}}$$
,

となるので、

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{A}}^{\alpha}} = g^{\alpha} - g^{\beta} + \left(n_{\mathrm{A}}^{\alpha} + n_{\mathrm{B}}^{\alpha}\right)\frac{\mathrm{d}g^{\alpha}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\frac{c_{\mathrm{A}}^{\alpha}}{\left(n_{\mathrm{A}}^{\alpha} + n_{\mathrm{B}}^{\alpha}\right)}\left(\frac{\partial n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}{\partial n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{A}}^{\alpha}} + \left(n_{\mathrm{A}}^{\beta} + n_{\mathrm{B}}^{\beta}\right)\frac{\mathrm{d}g^{\beta}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\beta}}\frac{c_{\mathrm{A}}^{\beta}}{\left(n_{\mathrm{A}}^{\beta} + n_{\mathrm{B}}^{\beta}\right)}\left(\frac{\partial n_{\mathrm{B}}^{\beta}}{\partial n_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\right)_{n_{\mathrm{A}}^{\alpha}},$$
$$= g^{\alpha} - g^{\beta} + \frac{\mathrm{d}g^{\alpha}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\alpha}}c_{\mathrm{A}}^{\alpha} - \frac{\mathrm{d}g^{\beta}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\beta}}c_{\mathrm{A}}^{\beta}$$

となる。よって、Eq. (1-3)より、

$$g^{\alpha} - g^{\beta} + \frac{\mathrm{d}g^{\alpha}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\alpha}}c_{\mathrm{A}}^{\alpha} - \frac{\mathrm{d}g^{\beta}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\beta}}c_{\mathrm{A}}^{\beta} = 0, \tag{1-9}$$

となる。Eq. (1-8, 1-9)より、

$$-\frac{\mathrm{d}g^{\alpha}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\alpha}}c_{\mathrm{B}}^{\alpha} + \frac{\mathrm{d}g^{\beta}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\beta}}c_{\mathrm{B}}^{\beta} = \frac{\mathrm{d}g^{\alpha}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\alpha}}c_{\mathrm{A}}^{\alpha} - \frac{\mathrm{d}g^{\beta}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\beta}}c_{\mathrm{A}}^{\beta},$$

となるので、これを整理すると、

$$
\begin{aligned}
&\frac{\mathrm{d}g^{\alpha}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\alpha}}c_{\mathrm{A}}^{\alpha}+\frac{\mathrm{d}g^{\beta}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\beta}}c_{\mathrm{B}}^{\alpha}=\frac{\mathrm{d}g^{\alpha}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\alpha}}c_{\mathrm{B}}^{\beta}+\frac{\mathrm{d}g^{\beta}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\beta}}c_{\mathrm{A}}^{\beta}\\
&\frac{\mathrm{d}g^{\alpha}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\left(c_{\mathrm{A}}^{\alpha}+c_{\mathrm{B}}^{\alpha}\right)=\frac{\mathrm{d}g^{\beta}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\beta}}\left(c_{\mathrm{B}}^{\beta}+c_{\mathrm{A}}^{\beta}\right)\qquad ,\\
&\frac{\mathrm{d}g^{\alpha}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\alpha}}=\frac{\mathrm{d}g^{\beta}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\beta}}
\end{aligned}
$$

となる。これを Eq. (1-8)に適用すれば、

$$
g^{\alpha}-g^{\beta}-\frac{\mathrm{d}g^{\alpha}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\alpha}}c_{\mathrm{B}}^{\alpha}+\frac{\mathrm{d}g^{\beta}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\beta}}c_{\mathrm{B}}^{\beta}=g^{\alpha}-g^{\beta}-\frac{\mathrm{d}g^{\alpha}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\left(c_{\mathrm{B}}^{\alpha}-c_{\mathrm{B}}^{\beta}\right)=0\,,
$$

となるので、まとめると、二相平衡の条件式は、

$$
\frac{\mathrm{d}g^{\alpha}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\alpha}}=\frac{\mathrm{d}g^{\beta}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\beta}}\,, \tag{1-10}
$$

$$
g^{\alpha}-g^{\beta}=\frac{\mathrm{d}g^{\alpha}}{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}^{\alpha}}\left(c_{\mathrm{B}}^{\alpha}-c_{\mathrm{B}}^{\beta}\right), \tag{1-11}
$$

となる。