



第3章 平衡状態

目的 物質の平衡状態と自由エネルギーの関係を理解するとともに、平衡状態図の基礎的な知識を習得する。

- 1. 自由エネルギー
 - 1.1 平衡状態
 - 1.2 熱力学第1法則および第2法則
 - 1.3 自由エネルギー
- 2. 平衡状態と自由エネルギー
 - 2.1 レバールール
 - 2.2 平衡状態と自由エネルギー
- 3. 平衡状態図
 - 3.1 全率固溶型平衡状態図
 - 3.2 共晶型および共析型平衡状態図
 - 3.3 包晶型および包析型平衡状態図

演習問題



1. 自由エネルギー

1.1 平衡状態 (equilibrium state)

平衡状態 外界の条件が一定な時に、系が最終的に到達する安定状態。

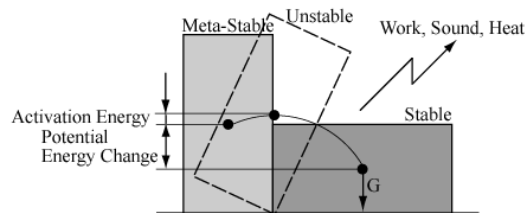


図1 物体が倒れる際の位置エネルギーの変化

平衡状態に到達した後に、外界から仕事、熱などのエネルギーが加えられる。



系内に変化が生じ、新たな平衡状態へ向かう。



1. 自由エネルギー

1.2 熱力学第1法則および第2法則

下図に示すように、圧力 p の下にある球形の固体(半径 r , 表面積 A , 体積 V)を考える。

今、物体には外から熱エネルギー ΔQ が投入された。これにより、物体の内部エネルギー U (原子の運動エネルギー+位置エネルギー)は変化する。同時に物体は熱膨張し、外へ仕事 $p\Delta V$ をする。

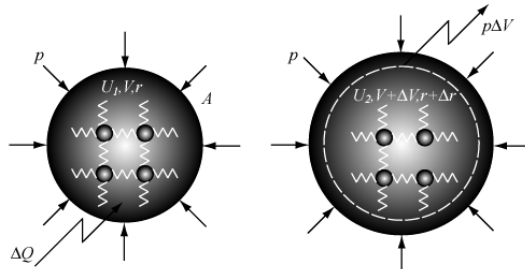


図2 熱力学第1法則の説明図



1. 自由エネルギー

球が熱膨張して半径が Δr 増加した時、球の体積変化 ΔV は、

$$\Delta V = \frac{4}{3}\pi\{(r + \Delta r)^3 - r^3\} \cong 4\pi r^2 \Delta r \quad (1)$$

よって、外になされた仕事は、

$$pA\Delta r = p(4\pi r^2)\Delta r = p\Delta V \quad (2)$$

熱力学第1法則

投入された熱エネルギーから外になした仕事を差し引いた値が内部エネルギーの変化であることを示す法則。内部エネルギーの変化を ΔU と記載すれば、

$$\Delta U (= U_2 - U_1) = \Delta Q - p\Delta V \quad (3)$$

熱力学第2法則

化学反応や変化の方向を規定する法則。エントロピーを S 、温度を T で表せば、

$$\Delta S \geq \Delta Q/T \quad (4)$$

なお、可逆変化の場合には上式で等号が成立する。



1. 自由エネルギー

1.3 自由エネルギー

式(3)に式(4)を代入すると, $\Delta U + p\Delta V - T\Delta S \leq 0$ (5)

p および T が一定であれば, $\Delta(U + pV - TS) \leq 0$ (6)

上式の括弧内をギブスの自由エネルギー(Gibbs free energy)と定義する.

$$G \equiv U + pV - TS \quad (7)$$

式(6)をギブスの自由エネルギーを用いて書き直せば,

$$\Delta G \leq 0 \quad (8)$$

つまり, 系内の状態はギブスの自由エネルギーが減少する方向へ進み, $\Delta G = 0$ となった際に平衡状態となる.



1. 自由エネルギー

例) 純鉄の相変化

任意の温度における相は自由エネルギーが最小となる相である.

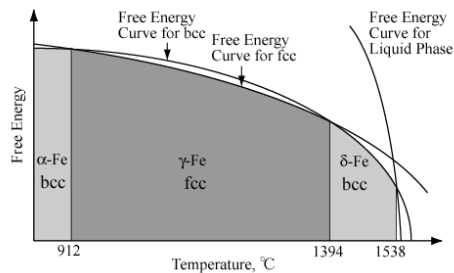


図3 純鉄における相と自由エネルギーの関係

図より,	912°C以下では	体心立方(bcc)構造
	912°C~1394°Cでは	面心立方(fcc)構造
	1394~1538°Cでは再度,	体心立方(bcc)構造
	1538°Cを超えると	液相



2. 平衡状態と自由エネルギー

2.1 レーバールール (lever rule)

X金属にY金属が $c\%$ 含まれている。下図に示すように、この合金がA相およびB相に分離したとする。

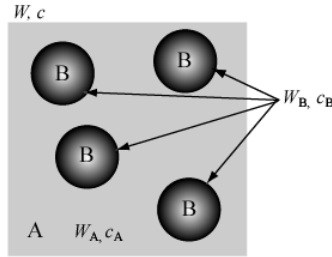


図4 2相に分離した合金

ここで、

A相の質量は W_A で、Y金属を $c_A\%$ 含み、
B相の質量は W_B で、Y金属を $c_B\%$ 含む。
ただし、 $c_A < c_B$ とする。

合金の全質量を W とすると

$$\begin{cases} W = W_A + W_B \\ cW = c_A W_A + c_B W_B \end{cases} \quad (9)$$

よってB相の質量比は、

$$\frac{W_B}{W} = \frac{c - c_A}{c_B - c_A} \quad (10)$$



2. 平衡状態と自由エネルギー

2.2 平衡状態と自由エネルギー

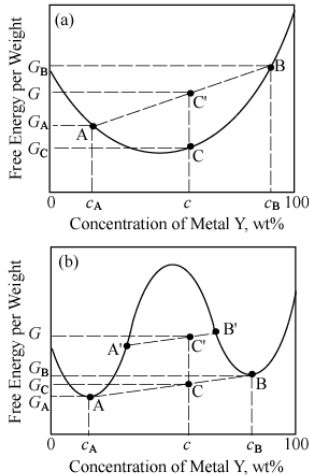


図5 自由エネルギー—組成曲線

X金属とY金属から構成される合金で、Y金属の含有量と自由エネルギー G (単位質量当たり)との関係は、図の(a)か(b)のどちらかになる。

上記の合金がA相とB相に分離したと仮定すると、合金の全自由エネルギーは、

$$GW = G_A W_A + G_B W_B \quad (11)$$

また、

$$W = W_A + W_B \quad (12)$$

上記の2式より、

$$G = G_A + (G_B - G_A) \frac{W_B}{W} \quad (13)$$

さらに上式に式(10)を代入すれば、

$$G = G_A + (G_B - G_A) \frac{c - c_A}{c_B - c_A} \quad (14)$$



2. 平衡状態と自由エネルギー

図5(a)の場合

合金が2相に分離したと仮定すると、式(14)は全自由エネルギー G が図5(a)の C' 点の値になることを示す。したがって、 G が最小となるのは $G_A = G_B$ ($c = c_A = c_B$)の条件が成立する C 点である。このことは合金が単相となることを意味する。

図5(b)の場合

上記と同様に考えれば、図5(b)で式(14)で示される G が最小となる場合、

$c < c_A, c_B < c$ の時、合金はY金属の含有率が c の単相となる。

$c_A < c < c_B$ の時、合金はY金属の含有率が c_A および c_B の2相となる。

なお、 c_A および c_B は、自由エネルギー組成曲線に接線を引くことにより求められる。

以上のように、平衡状態で存在する相は自由エネルギーに関する考察から明確に説明できる。



3. 平衡状態図

3.1 全率固溶型平衡状態図

X, Y 両金属がどのような割合でも溶け合う場合、平衡状態図は全率固溶型になる。Y金属の濃度を $c\%$ とする。図(b)で太線が液相(記号L)、3本の細線が各温度での固相(S)の自由エネルギー曲線を示す。

図(a)のa点(温度 T_1): 液相の自由エネルギーが固相より低いため全て液相。

b点: 液相中に固相が晶出。

c点(温度 T_2): Y金属の濃度は固相が c_S 、液相は c_L (前説参照)。

e点(温度 T_3): 固相の自由エネルギーが液相より低いため全て固相(単相)。

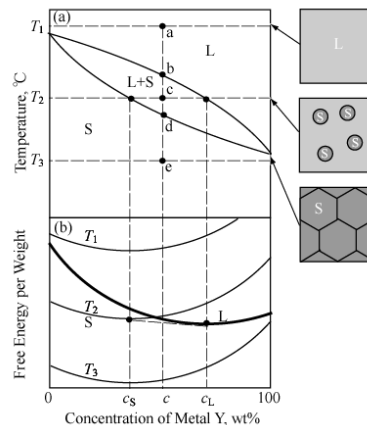


図6 全率固溶型平衡状態図の説明図



3. 平衡状態図

3.2 共晶型および共析型平衡状態図

X, Y 両金属が、一部溶け合う場合、平衡状態図は共晶型あるいは共析型平衡状態図になる。

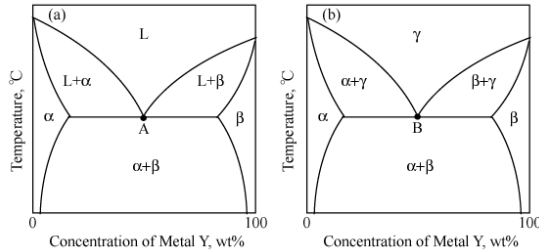


図7 (a) 共晶型平衡状態図, (b) 共析型平衡状態図

図(a)のA点: 液相L→固相 $\alpha + \beta$ への反応が生じる点=共晶点 (eutectic point)
 図(b)のB点: 固相 $\gamma \rightarrow$ 固相 $\alpha + \beta$ への反応が生じる点=共析点 (eutectoid point)



3. 平衡状態図

Y金属濃度が $c_e\%$ の場合

a点, b点(温度 T_1, T_2): 液相の自由エネルギーが固相より低いため全て液相。



c点(温度 T_3): 共晶反応(液相→ $\alpha + \beta$ 相)が生じる。 α 相と β 相のY金属濃度は両脇の記号「○」の値。

Y金属濃度が $c_1\%$ の場合

A点(温度 T_1): 液相の自由エネルギーが固相より低いため全て液相。



B点(温度 T_2): 初晶 α が晶出する。この時、 α 相と液相のY金属濃度は両脇の記号「○」の値。



C点(T_3): B点で液相だった領域に共晶反応が生じ、初晶 $\alpha +$ 共晶($\alpha + \beta$)。

※ $c > c_e$ の時、初晶は β 相となる。

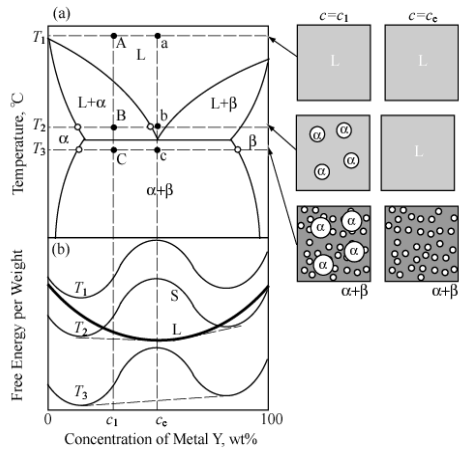


図8 共晶型平衡状態図の説明図



3. 平衡状態図

3.3 包晶型および包析型

X, Y 両金属が、一部溶け合うが、融点に著しい相違がある場合

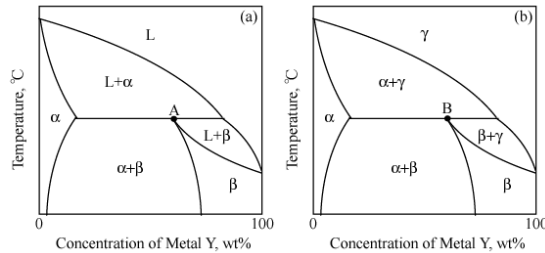


図9 (a) 包晶型平衡状態図, (b) 包析型平衡状態図

図(a)のA点: 液相L+固相 α →固相 $\alpha + \beta$ へ反応が生じる点=包晶点(peritectic point)
 図(b)のB点: 固相 γ +固相 α →固相 $\alpha + \beta$ へ反応が生じる点=包析点(peritectoid point)



3. 平衡状態図

Y金属濃度が $c_1\%$ の場合

- A₁: 液相→
- A₂: 初晶 α + 液相→
- A₃: 初晶 α + β 相→
- A₄: (α 相 + 析出した微細 β 相) + (β 相 + 析出した微細 α 相)

Y金属濃度が $c_p\%$ の場合

- B₁: 液相→
- B₂: 初晶 α + 液相→
- B₃: β 相→
- B₄: β 相 + 析出した微細 α 相

Y金属濃度が $c_2\%$ の場合

- C₁: 液相→
- C₂: 初晶 α + 液相→
- C₃: β 相 + 液相→
- C₄: β 相

複雑な平衡状態図であっても、多くの場合、基本的な平衡状態図の組合せである。

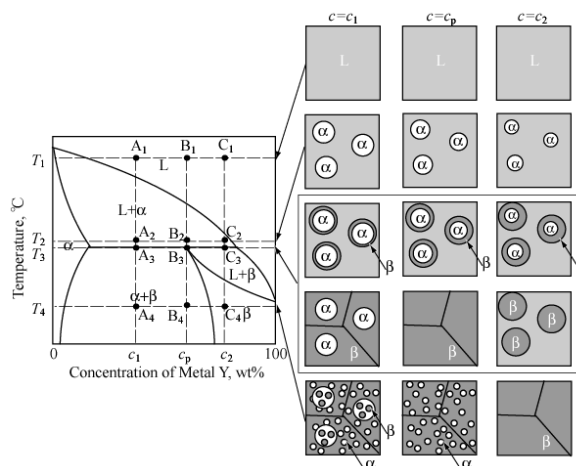


図10 包晶型平衡状態図の説明図



演習問題

問題 1 右図はAg-Cu系の平衡状態図である。以下の問に答えなさい。

- (1) この平衡状態図は何型か答えなさい。
- (2) Cuの含有量が28.5%で温度が779°Cの特徴的な点の名称を答えなさい。
- (3) (2)で答えた点直下の温度で、 α 相および β 相に含まれるCuの量を答えなさい。
- (4) (3)の場合について、全質量に対する α 相の質量の比を求めなさい。

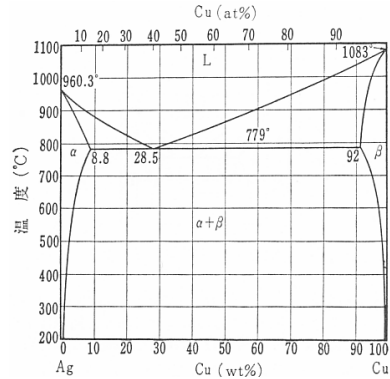


図11 Ag-Cu系平衡状態図



演習問題

問題 2 下図は、問題1に示したAg-Cu系合金の微視組織である。

- (1) 図(a)の白色部は初晶 α 相である。現在、温度が779°C直下であると仮定する。この材料に含まれるCu量はどのような範囲にあるか。図11を参照して答えなさい。
- (2) 室温での微視組織が図(b)に示す様相であった。この合金に含まれるCuの量を図11を参照して答えなさい。

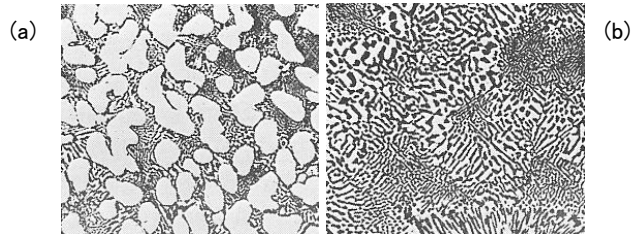


図12 Ag-Cu合金の微視組織



演習問題

問題 3 下図はX, Y両金属からなる合金のある温度における自由エネルギー組成曲線である。図のLは液相をSは固相を表す。

- (1) Y金属を c_1 %含む場合、この合金はどのような相を有するのか答えなさい。
- (2) Y金属を c_2 %含む場合、この合金はどのような相を有するのか答えなさい。

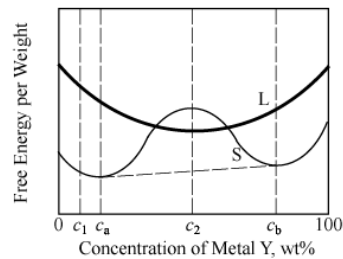


図13 合金の自由エネルギー組成曲線



演習問題解答(修正)

問題 1

- (1) 共晶型平衡状態図
- (2) 共晶点
- (3) α 相中に8.8%, β 相中に92%
- (4) 式(9)より, $\frac{W_\alpha}{W} = \frac{c - c_\beta}{c_\alpha - c_\beta} = \frac{28.5 - 92}{8.8 - 92} = 76.3\%$

問題 2

- (1) 初晶 α 相+共晶組織なので, 8.8~28.5%
- (2) 共晶組織なので, 28.5%

問題 3

- (1) Y金属を c_1 %含む固相(単相)
- (2) Y金属をそれぞれ c_a , c_b %含む2つの固相