'72－S374
(92)
609.404: 548.315: 536.65

濃度として格子分率を用いた場合の活量計算法

京都大学 工学部　○諸 岡　明
工博 盛　利 貞

1. 緒 言　多元系溶体における成分 k の化学ポテンシャル（あるいは活量，活量係数等）がすべての組成域において判っている場合に他成分 j の化学ポテンシャル等を求める方法を示す．これには従来種々の方法が知られているが，ここではいかなる仮定も含まず直接計算のできる方法として Scimar[1] の方法および Schuhmann[2] の方法で格子分率を用いた場合について述べる．これら２つの方法は数学的には同じものである．

2. Scimarの方法　Maxwell の交叉式を用いるとつぎの４つの組合せの式が得られる．

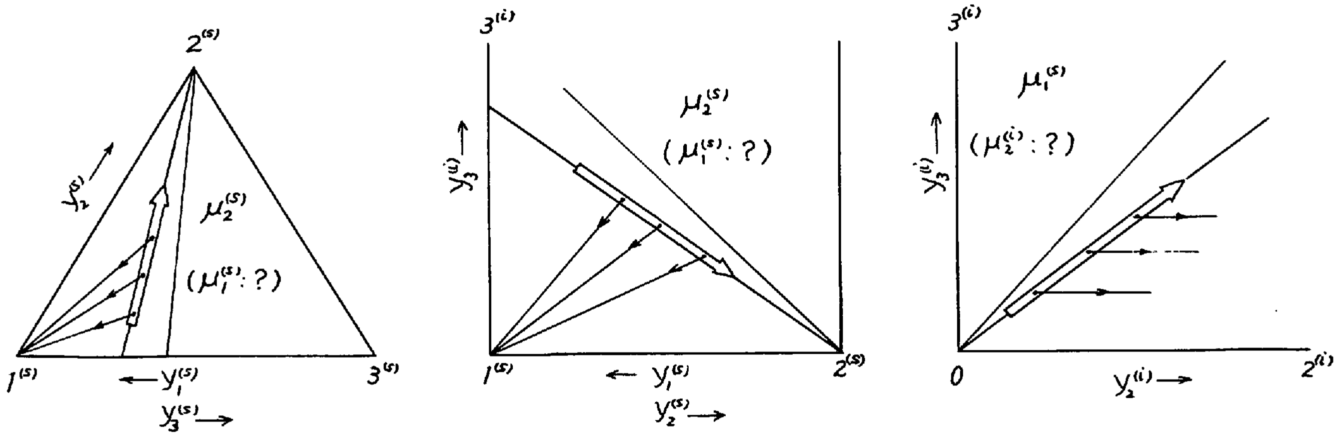
$$\mu_j^{(s)} = \mu_j^{(s)}(at\ y_k^{(s)} = y_k^{\circ}) + \int_{y_k^{\circ}}^{y_k^{(s)}} \frac{1-y_j^{(s)}}{1-y_k^{(s)}} \frac{\partial \mu_k^{(s)}}{\partial y_j^{(s)}} dy_k^{(s)} \tag{1}$$

$$\mu_j^{(s)} = \mu_j^{(s)}(at\ y_k^{(i)} = y_k^{\circ}) + b\int_{y_k^{\circ}}^{y_k^{(i)}} (1-y_k^{(i)}) \frac{\partial \mu_k^{(i)}}{\partial y_j^{(s)}} dy_k^{(i)} \tag{2}$$

$$\mu_j^{(i)} = \mu_j^{(i)}(at\ y_k^{(s)} = y_k^{\circ}) + \frac{1}{b}\int_{y_k^{\circ}}^{y_k^{(s)}} \frac{1}{1-y_k^{(s)}} \frac{\partial \mu_k^{(s)}}{\partial y_j^{(i)}} dy_k^{(s)} \tag{3}$$

$$\mu_j^{(i)} = \mu_j^{(i)}(at\ y_k^{(i)} = y_k^{\circ}) + \int_{y_k^{\circ}}^{y_k^{(i)}} \frac{\partial \mu_k^{(i)}}{\partial y_j^{(i)}} dy_k^{(i)} \tag{4}$$

これらの式において被積分項中の微係数は $y_1/\cdots/y_{j-1}/y_{j+1}/\cdots/=const.$ の方向のものであるのに対して積分経路は $y_1/\cdots/y_{k-1}/y_{k+1}/\cdots=const.$ の方向である．これらは具体的には濃度－化学ポテンシャル図の組合せから７つの場合に分けられる．３元系の場合，被積分項中の微係数の方向および積分経路の方向についてこれら７つの場合のうち３つを図示すれば図 1 のとおりである．



⇨ 積分経路，　→ 微係数方向

図 1

3. Schuhmannの方法　Gibbs-Duhem の式を変形すると一般に

$$\mu_j = \mu_j(at\ \mu_k = \mu_k^{\circ}) - \int_{\mu_k^{\circ}}^{\mu_k} \left(\frac{\partial n_k}{\partial n_j}\right)_{\mu_k, n_{\ell}(\ell \neq j,k)} d\mu_k \tag{5}$$

の成立していることが判る．ここで積分経路は y_k 以外の格子分率の比が一定であるような経路である．

また（5）式中の被積分項の値はつぎのようにして等活量線図より求められる．すなわち

j：置換型，k：置換型 $(\partial n_k/\partial n_j)_{\mu_\ell, n_{\ell'}(\ell'\neq j,k)} = y_k^{(s)\circ}/y_j^{(s)\circ}$ （j-k binary）　（6）

j：侵入型，k：侵入型　〃　$= \dfrac{y_k^{(i)\circ}(1\text{-}k \text{ binary})}{y_j^{(i)\circ}(1\text{-}j \text{ binary})}$　（7）

j：置換型，k：侵入型　〃　$= b\,y_k^{(i)\circ}$（j-k binary）　（8）

j：侵入型，k：置換型　〃　$= 1/b\,y_j^{(i)\circ}$（j-k binary）　（9）

この方法においても前の方法と同様7つの場合があって3元系についてそのうち3つの場合を第1図に対応させて積分経路および被積分項を求めるに必要な濃度座標を示したのが図 2 である．

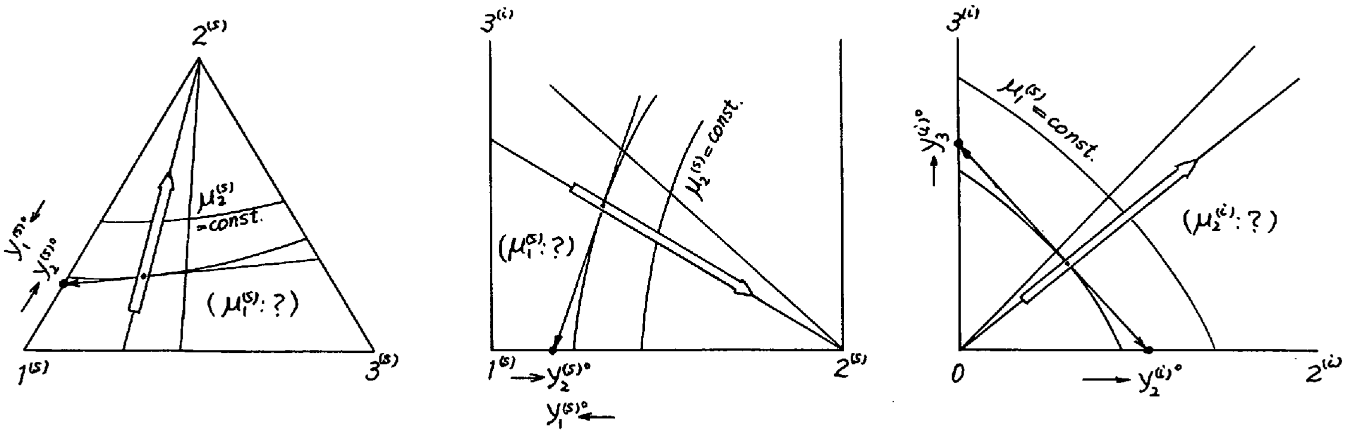


図　2

また，この方法はMaxwellの交叉式からも誘導できる．すなわちJacobianを用いれば一般に

$$\left(\frac{\partial \mu_\ell}{\partial n_j}\right)_{n_{\ell'}(\ell'\neq j)} \left(\frac{\partial n_j}{\partial n_k}\right)_{\mu_\ell, n_{\ell''}(\ell''\neq \ell,k)} = -\left(\frac{\partial \mu_\ell}{\partial n_k}\right)_{n_{\ell'}(\ell'\neq k)} \tag{10}$$

の成立していることが判るから，これにMaxwellの交叉式を用いると（5）式が得られる．すなわちScimarの方法とSchuhmannの方法とは数学的には同じものである．

文　献

1．　R. Scimar：C. N. R. M. (1965) 3. pp 23～27
2．　R. Schuhmann：Acta Met., 3 (1955) pp 219～226