

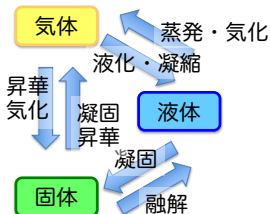
金属の相平衡

- 1) 相平衡と相変態
- 2) 相を決定する因子
- 3) 合金の固溶限と微細組織
- 4) 相平衡と相律

1) 相平衡

物質の状態(State)と相(Phase)

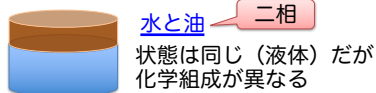
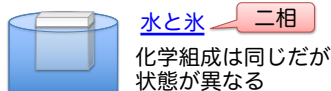
物質の三態



相の概念

化学的、物理的に均一な物質の部分

→ある系からnm³オーダーの2つの部分を取り出した時に、この2つの部分が同一の組成、物性を示す場合、同一の相であるという。



このほかの状態として、アモルファス状態、プラズマ状態などがある、材料学入門では議論しない

系と相平衡

系(system): (物質平衡論における狭義)

同一の成分から生じる、一連の合金、化合物、および混合物。またはそれらを生じる成分の組み合わせ。

- 用例) ① 2成分系を“2元系”、3成分系を“3元系”、・・・
 ② 鉄と炭素で構成される系を“鉄-炭素系 (Fe-C系)”
 水とNaClならば、“水-NaCl系”

相平衡(Phase Equilibrium):

同じ物質または成分の出入りのない系が、複数の異なる相を取るとき、これらの相の間で平衡状態になること



氷と水の共存

相変態

相変態 (Phase Transformation): 相が変化すること。

気体、液体、固体と状態が変化することや、固体状態でも結晶構造が変化することも相変態と呼ぶ。

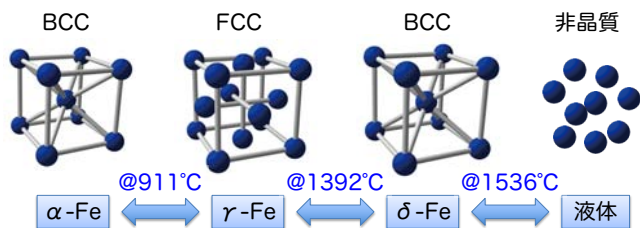
- 例) ① H₂Oが温度や圧力などの変化で、水蒸気 (気体)、水 (液体)、氷 (固体) と相が変化。
 ② 融点以下 (固体状態) の鉄 (Fe) の同素変態。

似た用語に、相変化、相転移がある。これらの言葉を厳密に定義して、違いを説明するのは難しいが、材料学においては相変化はあまり用いられず、相変態と相転移がしばしば用いられる。

相変化は、狭義では、状態 (気体、液体、固体) が変化することのみを指すが、一般に相変態との違いはほとんどない。

相転移の中には、相変態も含まれるが、学問分野や対象とする転移現象によって使い方が厳密に定義され、例えば超伝導転移、構造相転移などのように用いられることが多い。物理学における相転移を定義する試みは多種あるが、本講義では議論しない。

鉄の同素変態 ~鉄の結晶構造の温度依存性~



温度や圧力によって、(固体状態で)結晶構造が変化(変態)する元素、化合物がいくつかある。

それぞれが「相」

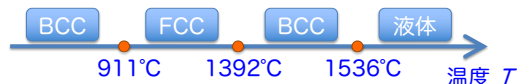
結晶構造が変化することによって、固体の密度だけでなく、様々な性質が変化する。

2) 相を決定する因子

相を決定する因子

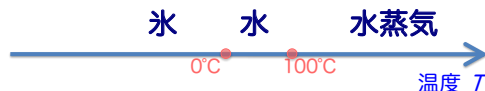
温度

鉄の同素変態



純金属で、圧力が一定ならば、温度が分かると相の状態 (結晶構造) が分かる。

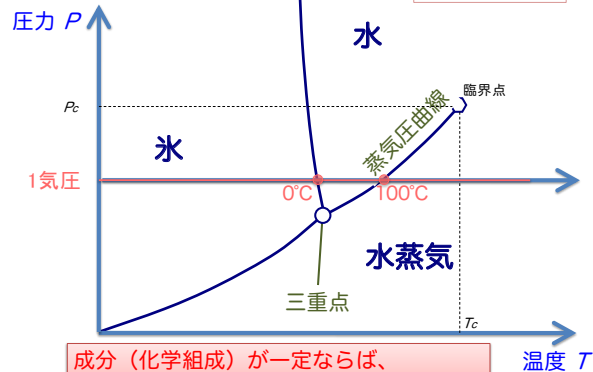
水の状態変化



圧力を因子に加えると...

相を決定する因子

温度と圧力



成分 (化学組成) が一定ならば、圧力と温度が分かると相の状態が分かる。

示強変数と示量変数

示量性: (定義) 系の大きさ、体積、質量に比例すること

示量(性)変数 体積、質量、物質質量など

示強(性)変数

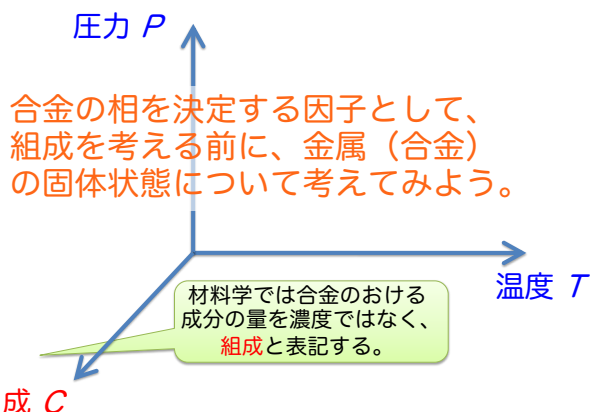
示量性を持たない状態変数
 ⇒ある物 (系) を部分的に切り分けた時、その量が変化しない

温度、圧力 (密度)、濃度など

→ 相を決定する因子

状態変数 (状態量): 巨視的な物質系または場の状態だけで一意的に決まり、過去の履歴や経路には依存しない物理量。状態変数同士の関係を表す数式を状態方程式という。

相を決定する因子



合金の相を決定する因子として、組成を考える前に、金属 (合金) の固体状態について考えてみよう。

材料学では合金における成分の量を濃度ではなく、組成と表記する。

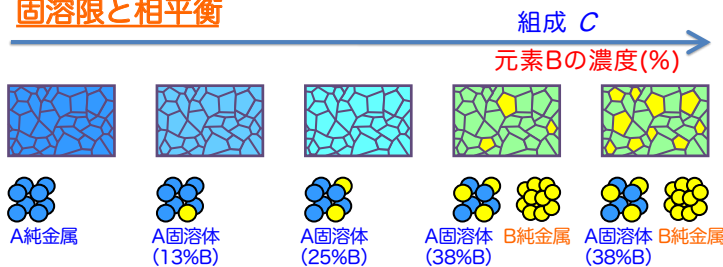
3) 合金の固溶限と微細組織

合金の種類と構造

合金

- Solid Solution 固溶体合金**
 - 不規則に混じる
 - 侵入型固溶体 例) 鋼 (Fe-0.5%Cなど)
 - 原子半径が小さな**侵入型元素** (●) が結晶格子間に進入
 - 侵入型元素: B, C, Si, など
 - 置換型固溶体 例) 真鍮 (Cu-Zn)
 - 結晶構造を維持したまま Cu(FCC)の位置(サイト)を Znに置換できる(約38%まで)
 - 「**固溶限**」という
- Intermetallics 金属間化合物**
 - 例) $Cu_{2.6}Au_{1.4}$, $(Cu_{0.98}Pd_{0.02})_3Au$
 - 結晶構造中に規則的に配位
 - 成分元素は整数比を取り化学式で表されることが多いが、金属間化合物に整数比以外の元素が固溶することもあるので、必ずしも実際の金属間化合物の相が整数比の成分比をとるとは限らない。

固溶限と相平衡



A相に元素Bは38%まで固溶する (固溶限)

固溶限を超えて元素Bの濃度を増やすと、別の結晶構造の相 (図では**純金属B**) が生じる。

固溶限と相平衡についてイメージをつかむために…水の食塩を入れ続けると、最初は食塩水の濃度が高くなっていくが、飽和食塩水の濃度になると、これ以上食塩は溶けず、容器の底に沈殿する食塩の粒が増えていく。

合金の微細組織

微細組織・微細構造 (microstructure): 合金の特性は、その相の性質だけでなく、ミクロレベルでどのような組織形態を持っているかに依存する。それゆえ微細組織は、**相の数、性質、形態や大きさ**で特徴付けられる。

合金: パーライト (共析鋼) ・合金全体の組成: Fe-0.77%C

出現している相

フェライト相 (Fe-0.02%C固溶体)

+

セメンタイト相 (Fe₃C化合物)

4) 相平衡と相律

ギブスの相律 (Phase Rule)

(ギブスの) 相律: 相平衡を律している条件系の自由度を規定する式で、相と成分で規定される。

$$F = C - P + 2$$

式中の“2”は、示強変数の温度と圧力が与える自由度

F: 自由度 C: 成分の数 P: 相の数

- 例) 2成分1相⇒自由度3
- 1成分2相⇒自由度1
- 1成分1相⇒自由度2
- 1成分3相⇒自由度0

自由度 (Degree of freedom) :

一般に、変数のうち独立に選べるもの数。すなわち、全変数の数から、それら相互間に成り立つ関係式 (束縛条件、拘束条件) の数を引いたもの。

自由度が0の系を**不変系**、自由度が1、2、3を**一変系**、**二変系**、**三変系**という。

1成分系の相律

$$F = C - P + 2 \quad (F: \text{自由度} \quad C: \text{成分の数} \quad P: \text{相の数})$$

1相の場合 **自由度2** ⇒2つの状態変数で状態を記述できる

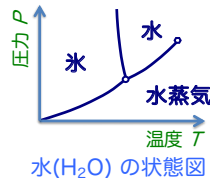
(例) 理想気体の状態方程式

$$P V_m = R T \quad (\text{モル体積: } V_m = V/n)$$

3つの示強性状態変数 (示強変数): 圧力 P, 温度 T, モル体積 V_m

2つの示強変数を自由に決めることができる⇒**自由度2**

1成分系では、自由度が最大2であるから、2つの示強性状態変数を座標軸にとって相の間の平衡関係を図示できる。例えば、2つの状態変数として温度と圧力を選び、このような図を**状態図**または**相図**と呼ぶ。



2相の場合 →**自由度1**

二相平衡: 固相-液相、液相-気相などの2つの相が共存する場合、自由度は1になる。

例えば、温度を決めれば飽和蒸気圧が決まる。

Clausius-Clapeyronの式:

物質が二相平衡の状態にあるとき温度、圧力、及び2相それぞれの体積の関係を表した式

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T (V^{(\beta)} - V^{(\alpha)})}$$

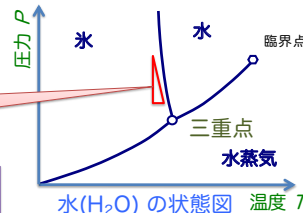
気液平衡ならば、ΔH: モル蒸発熱(気化熱)、V^(気)-V^(液)
固液平衡ならば、ΔH: モル融解熱、V^(液)-V^(固)となる。

一般に ΔHは正、V^(気)-V^(液)も正。

また、**多くの場合**V^(液)-V^(固)は正であるが、**例外も**、、、

氷の凝固・融解

水が凍ると体積が増える。つまり、V^(液)-V^(固)は**負**となる。



つまり $\frac{dP}{dT}$ が負

実は、金属など無機材料の多くが、凝固により体積が小さくなる。

3相の場合 →**自由度0** ⇒**三重点**

凝固膨張 (融解収縮) する水

$$V^{(\text{液})} - V^{(\text{固})} \text{は負} \Rightarrow \frac{dP}{dT} \text{が負} \Rightarrow \text{圧力によって融点低下}$$

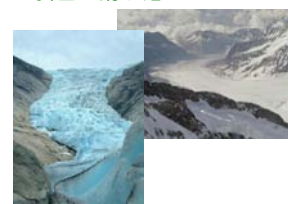


圧力 エッジ

圧力により氷が溶けて生じた水の膜

細いエッジはスケートシューズと氷面の間の圧力を増加させる。氷は圧力が上がると融点下がるので、氷上の摩擦力が減少して滑りやすくなる。

氷河は降り積もって固まった雪が自重で溶けてジリジリ斜面を滑り落ちるもの



凝固の際に体積収縮する水 (圧力が上がると融点下がるので溶けやすくなる水) ならではの自然現象

多成分系などの自由度について

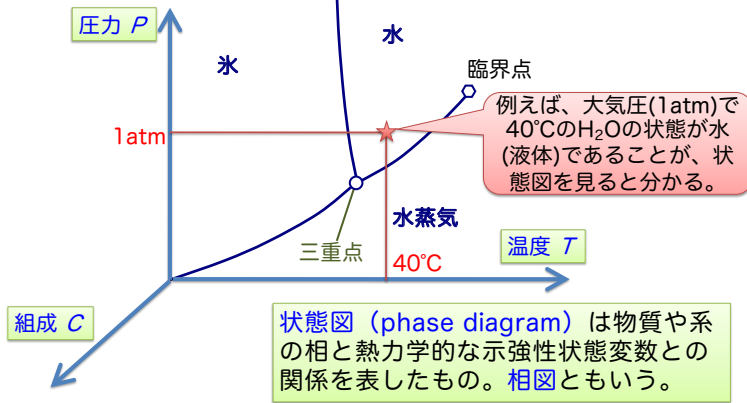
- ◆ 化学反応 (素反応) が起こりうる場合は、反応式の一つ一つが束縛条件の数となる。
- ◆ 混合ガスなどの場合は、モル分圧の平衡式の数が束縛条件の数となる。ただし、常温常圧付近の空気などは、互いに化学反応を起こさないことを前提に、混合ガス→空気として、1成分として扱える。

合金の平衡状態図

- 1) 状態図
- 2) 状態図の読み方
- 3) 状態図の作り方
- 4) 2成分系（二元系）の相律の考え方
- 5) 共晶反応の状態図
- 6) 不変系反応
- 7) 二元系合金状態図の例

1) 状態図

示強性状態変数と状態図



合金の二元系平衡状態図

二元系 : 2成分
 平衡 : 十分長い時間が経過した安定な状態
 状態図 : 相の状態を表す地図

状態図の役割 : 状態図は組成、温度、圧力の様々な組み合わせで示される、物質の状態や平衡相の地図である。
 →多くの材料技術における操作は、大気圧下 (1atm) で行われる為、しばしば組成-温度図が用いられる。

二元系状態図は多くの技術者、研究者によって広く用いられている。
 →相変態や得られる微細組織を予測するのに役立つ

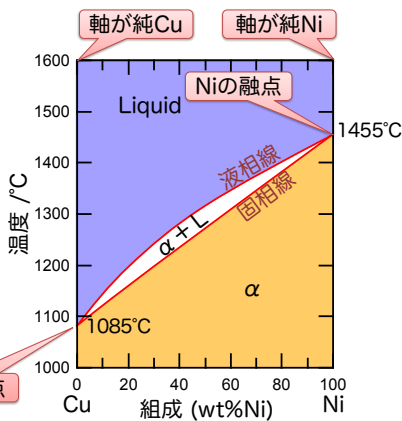
濃度(組成)の単位 : mass%(質量%)と wt%(重量%)について
 濃度の記述として、SI単位の規格や、物理的な解釈として正しいmass%を使うことが正しい(望ましい)とされているが、世界的にも合金系状態図ではwt%を使用していることがほとんどなので、状態図の横軸には本講義でもwt%を用いています。

合金の二元系状態図

合金の二元系状態図は一般に
 ・縦軸に温度(°CまたはK)
 ・横軸に組成(wt%またはat%)
 で記述される。

単成分系(純物質)で固相の融解は、**融点**でのみ起こる。

多成分系(二元系以上)での固相の融解は、**固相線と液相線**で囲まれた温度領域で起こる。この領域では固相と液相が平衡状態



全率固溶の二元系状態図

全率固溶系 : 固溶限なく互いに全量(全率)で固溶する。
 →固相でも液相でも完全に混じり合う

全率固溶系の一例 : Cu-Ni二元系
 状態図は3つの領域に分けられる
 ・液相(L)
 ・液相(L)+固相(α) : 固液共存領域
 ・固相(α)

液相線(Liquidus line) : 液体から固体が出現しはじめる温度
 固相線(Solidus line) : 全てが固体になる温度

(Note) しばしば固相はギリシア文字($\alpha, \beta, \gamma, \dots$) と略号を付される。

2) 状態図の読み方

状態図を読む

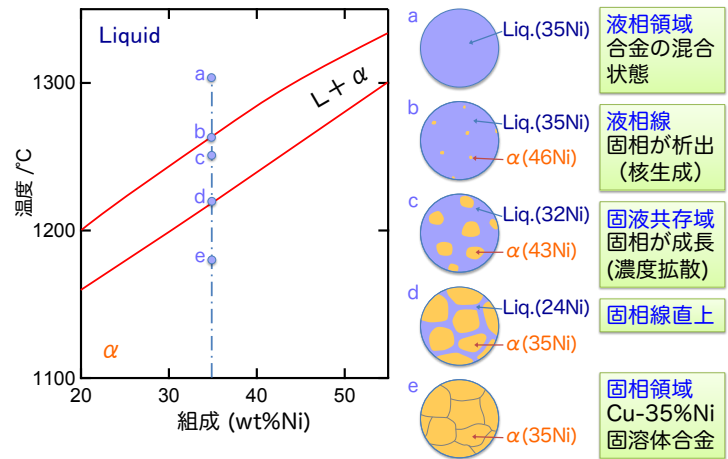
温度と組成が与えられると状態図から次の情報が得られる。

- 1) 存在する相
- 2) それらの相のそれぞれの組成
- 3) それらの相の割合

凝固過程における微細組織の変化

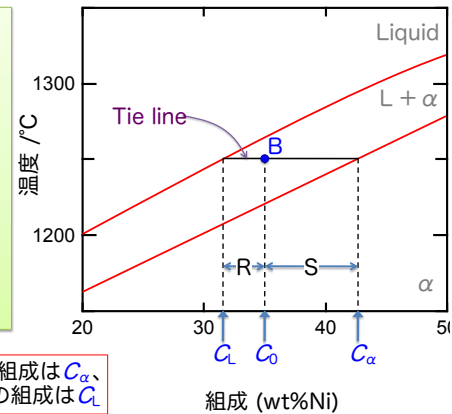
→凝固過程では固相の割合が増えるだけでなく、各相の組成も変化する

Cu-35wt%Ni合金の平衡凝固過程における微細組織変化



二相共存領域における各相の組成の求め方

- 1) 組成と温度を定める
 →point B
- 2) 二相共存領域における**タイライン(Tie line)**または等温線(isotherm)を描く
- 3) 液相線および固相線との交点が、それぞれ液相および固相の組成(C_L, C_α)と決定される



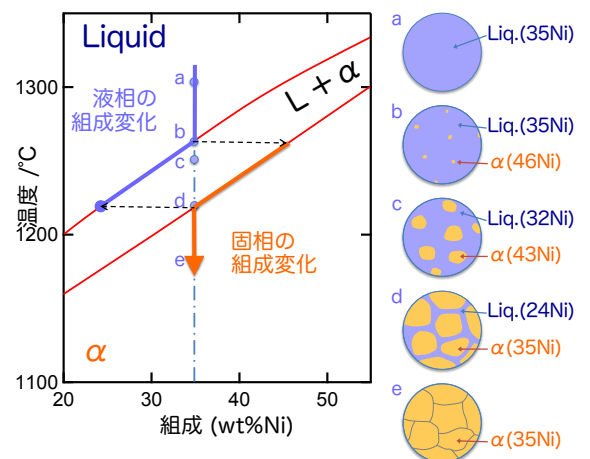
Point B における、固相の組成は C_α 、
 液相の組成は C_L

ex.) Cu-35wt%Niの1250°Cにおける固相は32wt%Ni、液相は43wt%Ni

凝固過程における相の組成変化

→凝固過程では固相の割合が増えるだけでなく、各相の組成も変化する

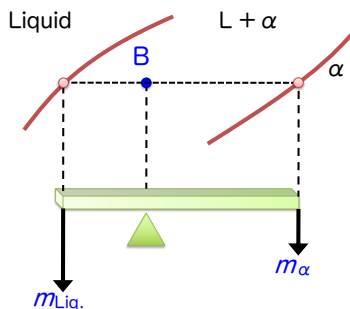
Cu-35wt%Ni合金の平衡凝固過程における微細組織と組成変化



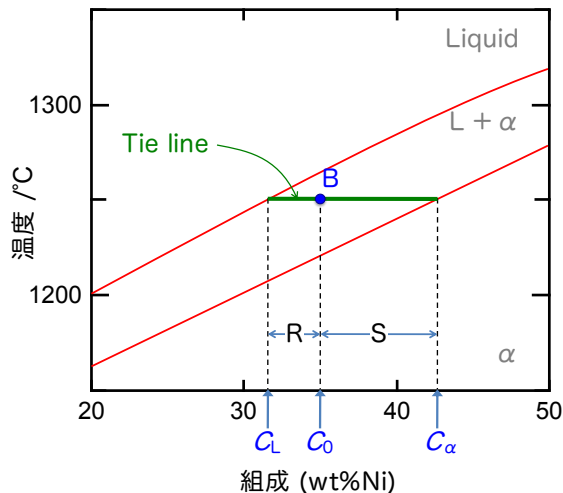
二相共存領域における相の割合の求め方

てこの法則(Lever Rule)

- 組成と温度を定める
- 二相共存領域における**タイライン**を描く
- 相の割合は、もう一方の相との相境界までの**タイラインの長さ**を**タイライン全長**で割ることで決められる。



Note) てこの法則を**天秤の法則**ということもある。



てこの法則：

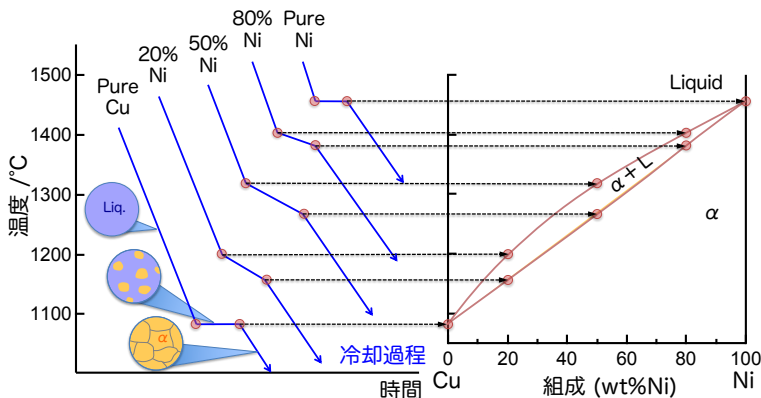
平衡状態の凝固では液相は液相線に沿って、固相は固相線に沿って組成変化し、固相と液相の割合はてこの法則に従う。
各相の重量比率

$$W_L = \frac{S}{R+S} = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L} \quad W_\alpha = \frac{R}{R+S} = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L}$$

Note) 実際の凝固は非平衡状態で進み溶質元素は液相に濃縮され、固相、液相ともに内部に濃度勾配が生じる。成分の移動は液相内では拡散と対流が生じ、固相では拡散が生じる。

3) 状態図の作り方

状態図の作り方



冷却過程において時間変化をみると：
Pure Cu, Pure Niなど純物質は、融点(凝固点)が一定で、凝固中は温度変化しない。固溶体(混合物)は、凝固過程において降温速度は低下するが、逐次に温度は下がる。

平衡状態図を作るためのデータは、様々な実験手法で得られる。主な手法として...

- ◆ 熱分析
- ◆ 金属組織の観察
- ◆ 回折実験による相測定 など

4) 2成分系 (二元系) の相律の考え方

2元系状態図における相律

(ギブスの) 相律：相平衡を律している条件系の自由度を規定する式で、相と成分で規定される。

$$F = C - P + 2$$

F:自由度 C:成分の数 P:相の数

式中の"2"は、示強変数の温度と圧力が与える自由度

横軸に組成、縦軸に温度を取る二元系状態図は、圧力が一定(1気圧下)である。このため、**圧力一定**における状態図では、**自由度が1減る**。つまり、圧力一定の条件下では、下記のように表すことができる。

(圧力一定の場合の) 相律の式：

$$F = C - P + 1$$

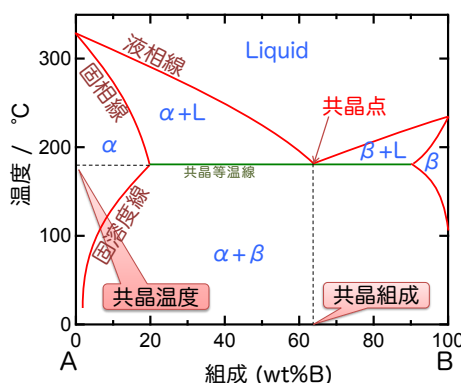
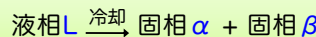
F:自由度 C:成分の数 P:相の数

式中の"1"は、示強変数の温度が与える自由度

5) 共晶反応の状態図

二元系の共晶型状態図

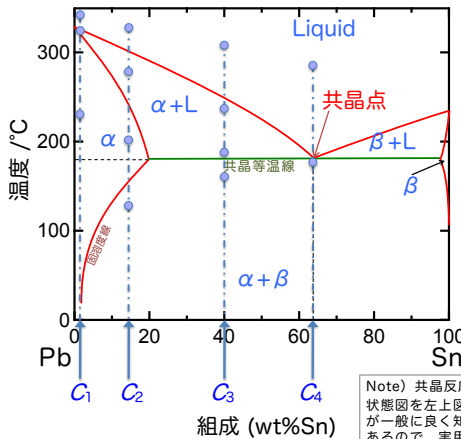
共晶反応 (eutectic reaction)



- ◆ 共晶反応は、ただ一つの液相が冷却中分離して異なる二つの固相になる反応である。
- ◆ 共晶冷却反応中、液相Lは固相 α および固相 β と平衡状態にある。
- ◆ 共晶点(三相平衡)の自由度は $F = 0$
⇒ 3相が一つの温度でしか平衡状態であることができないことを意味する。(不変系)
- ◆ この特別な温度は共晶温度と呼ばれ、平衡状態図において等温線で表される。

A, B 両元素が、液体状態では任意の割合に完全に解け合うが、固体状態ではある限度内(固溶限)だけ解け合う。
⇒ 全率固溶体と比較して、共晶状態図は固体状態での溶解性の範囲が限られているときに生ずる状態図の一例。

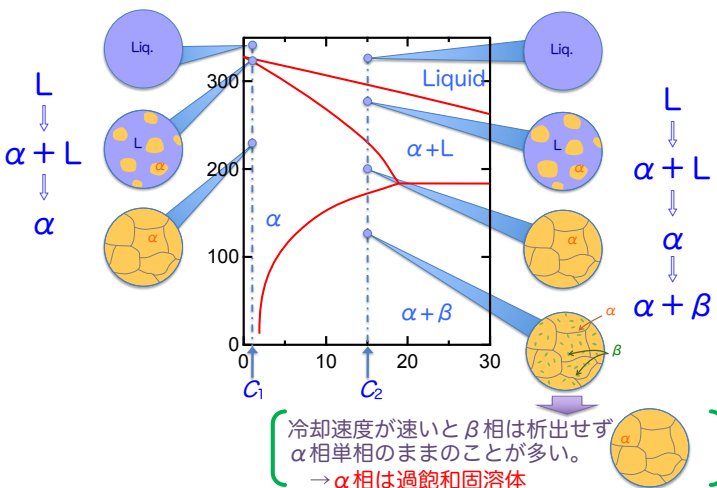
合金の共晶型状態図



- ◆ 共晶組成：共晶点における組成
- ◆ Pbをベースとすると、 α の固溶限から共晶組成までの組成を**亜共晶**、共晶組成から β の固溶限までを**過共晶**という。(Snベースだと、逆になる。)
- ◆ 二相共存 (ex.固液共存) 領域における**各相の組成や割合は、てこの法則を用いて求める**ことができる。

Note) 共晶反応の一つの例として、Pb-Sn 2元合金の状態図を左上图に示す。この合金の組成は、PbとSnとが一般によく知られている「はんだ」の主要成分金属であるので、実用的にも重要である。
状態図からわかるようにこの系についての最も明らかな事実の一つは、Pb-Sn 合金が一般的に純Pbや純Snよりも低い温度で溶融することである。

共晶型状態図の凝固組織：C₁&C₂



冷却速度が速いと β 相は析出せず α 相単相のままのことが多い。
→ α 相は過飽和固溶体