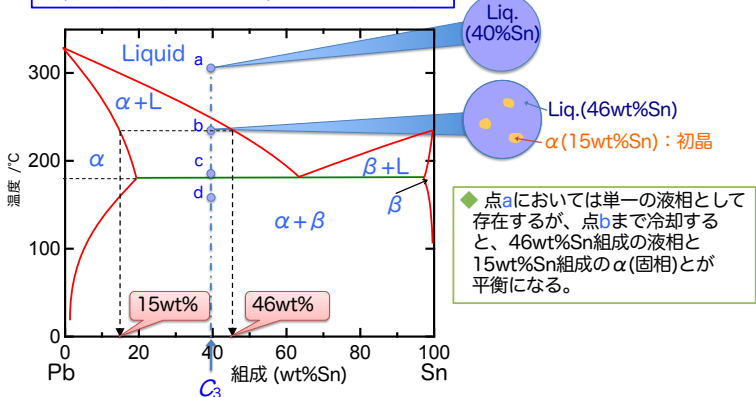
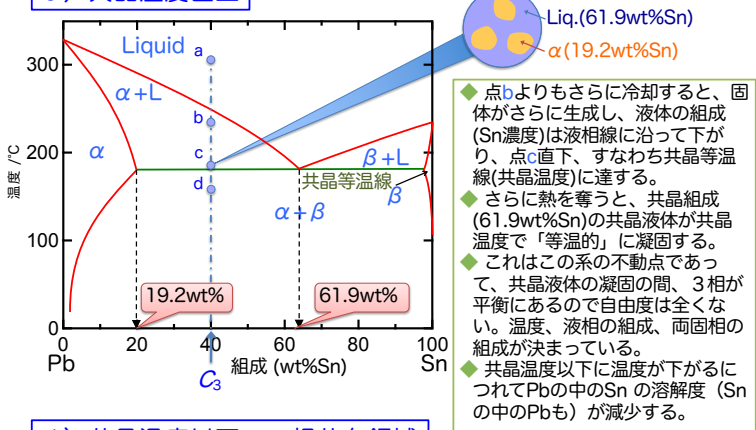


共晶型状態図の凝固組織：C<sub>3</sub>

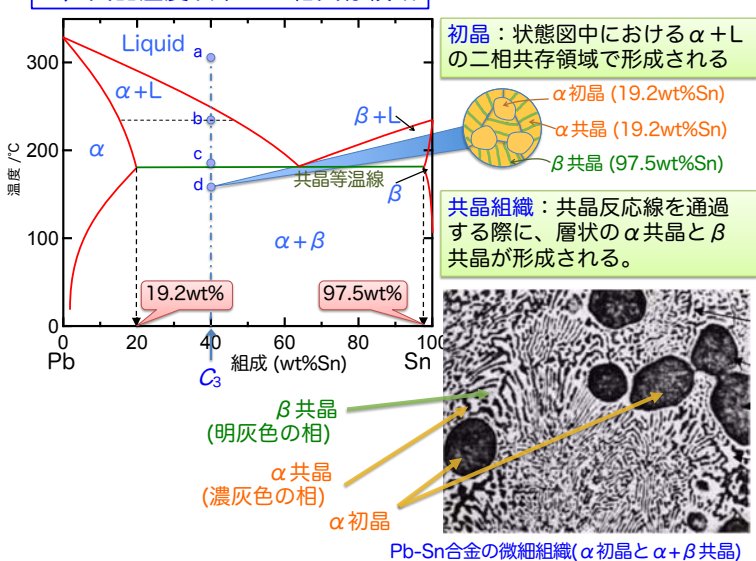
a) 液相領域 & b) 固液共存領域



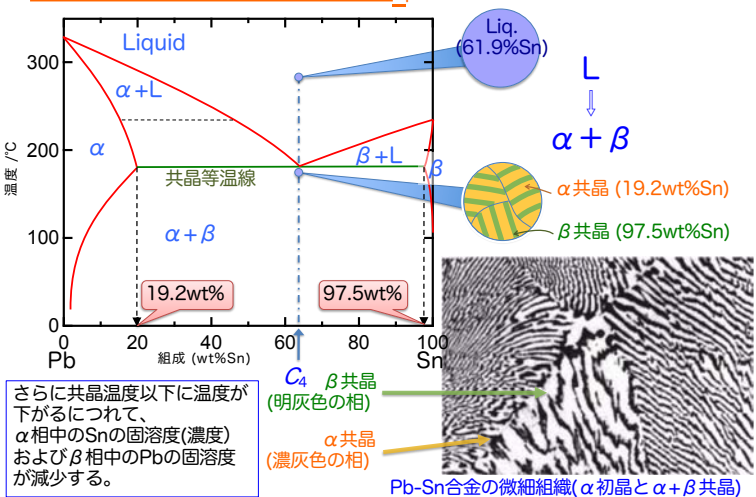
c) 共晶温度直上



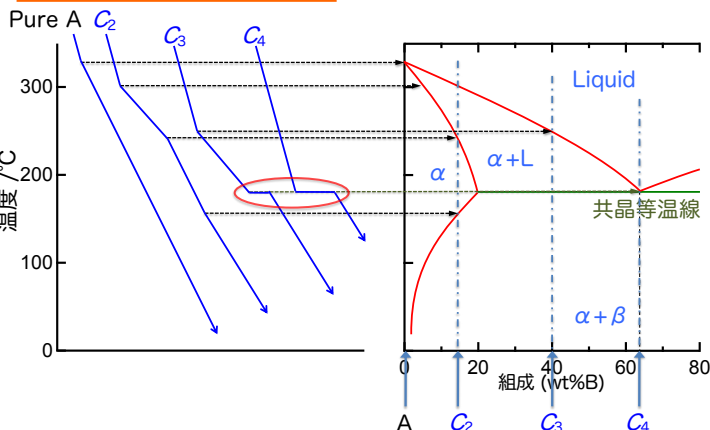
d) 共晶温度以下：二相共存領域



共晶型状態図の凝固組織：C<sub>4</sub>

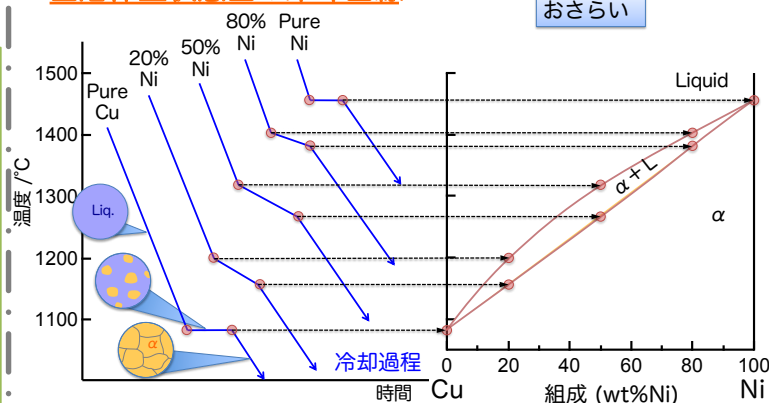


共晶型状態図の冷却曲線



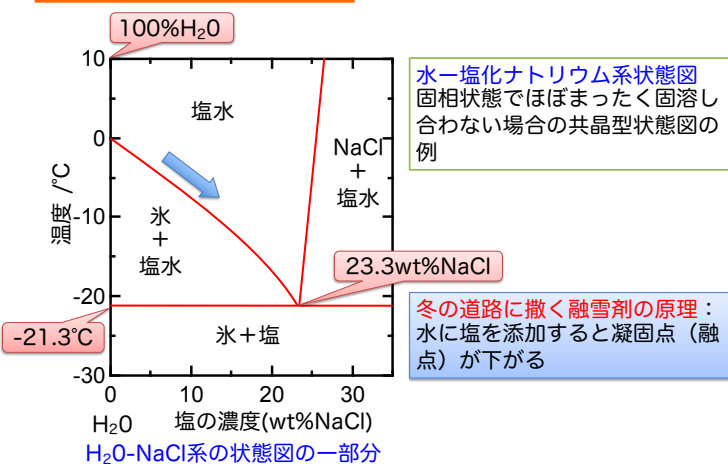
冷却過程で共晶等温線に達すると、共晶反応が「等温的」に進行し、凝固する。

固溶体型状態図の冷却曲線



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、徐々に温度は下がる。

身の回りの共晶型状態図



成分としては、元素だけでなく、合金や化合物(ex. NaCl, H<sub>2</sub>O)なども用いられる。

6) 不変系反応

二元系合金における不変系反応

- 二元系の不変系反応 (不変反応; invariant reaction)
- ◆ 冷却時に、1相が2相に分離するもの
- ◆ 冷却時に、2相が反応して第3の異なる相を生ずるもの

ギブスの相律：F=C-P+1

状態図において圧力一定 (1atm) なので自由度が1減っている

成分(C)：2 (2元系合金)  
相(P)：3 (1+2相または2+1相)

∴ 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。

⇒共晶反応に代表されるように、冷却過程で不変系反応の温度に達すると、不変系反応が「等温的」に進行する。

分解型不変系反応

冷却時に、1相が2相に分離するもの

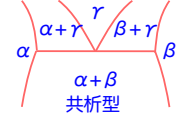
共晶反応 (eutectic reaction)

液相L 冷却 → 固相α + 固相β



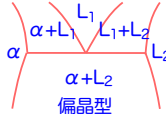
共析反応 (eutectoid reaction)

固相γ 冷却 → 固相α + 固相β



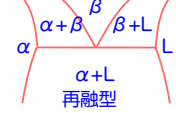
偏晶反応 (monotectic reaction)

液相L1 冷却 → 固相α + 液相L2



再融反応 (remelting reaction)

固相β 冷却 → 固相α + 液相L

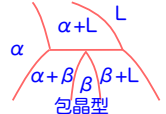


加成型不変系反応

冷却時に、2相が反応して第3の異なる相を生ずるもの

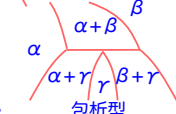
包晶反応 (peritectic reaction)

液相L + 固相α 冷却 → 固相β



包析反応 (peritectoid reaction)

固相α + 固相β 冷却 → 固相γ



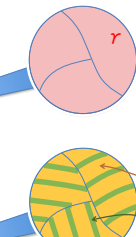
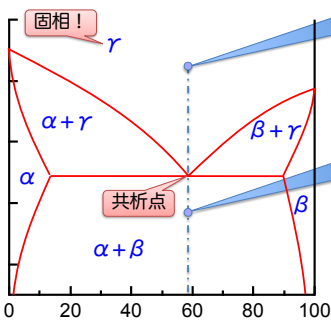
合成反応 (syntectic reaction)

液相L1 + 液相L2 冷却 → 固相β



共析型状態図

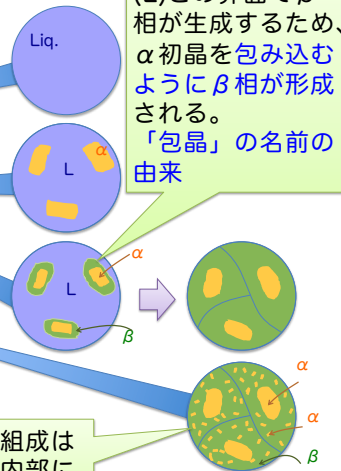
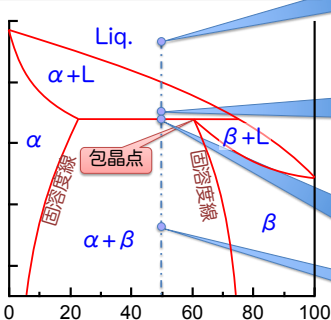
固相γ 冷却 → 固相α + 固相β



固相から新たな2つの固相が生成する反応

包晶型状態図

液相L + 固相α 冷却 → 固相β



包晶反応の終了後に生じたβ相の組成は固相度線に沿って変化し、β相の内部にα相の析出物が形成される。

Note)

包晶温度前後でのこの法則の利用方法に注意。α+L共存域では、液相線とα固相線を用い、包晶温度以下(α+β共存域)ではそれぞれの固溶度線を用いる。また包晶組成以外では右の組織模式図のように、全ての相が包晶反応するわけではない(α初晶が残留する)。

様々な状態図と固体中の拡散

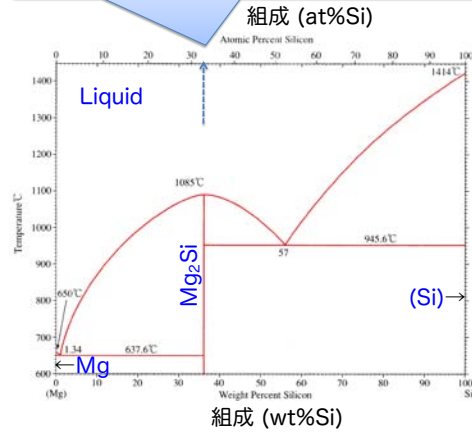
- 1) 二元系合金状態図の例
- 2) 固体中の拡散
- 3) 拡散と相変態
- 4) 2成分系(二元系)の相律の考え方
- 5) 共晶反応の状態図
- 6) 不変系反応

1) 二元系状態図の例

Mg-Si系状態図

ほとんどお互いの元素を固溶しない典型的な共晶型状態図

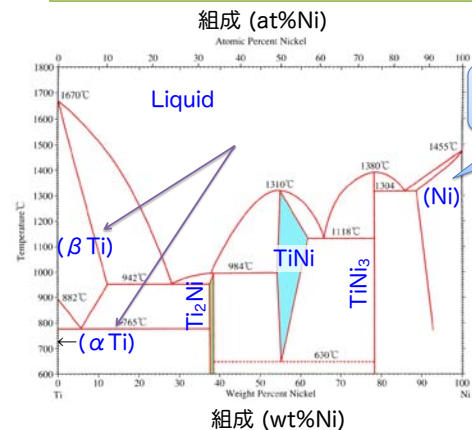
MgとSiの化学量論比が2:1なので、at%で見た方がわかりやすい。⇒33.3at%Si



中間相(金属間化合物)としてMg<sub>2</sub>Siを形成する。この中間相化合物も固溶幅を持たないので、状態図の形からLine Compoundとも呼ばれる。

Ti-Ni系状態図

Ti側に共析反応と3つの共晶反応をもち、さらに3つの中間相をもつ状態図



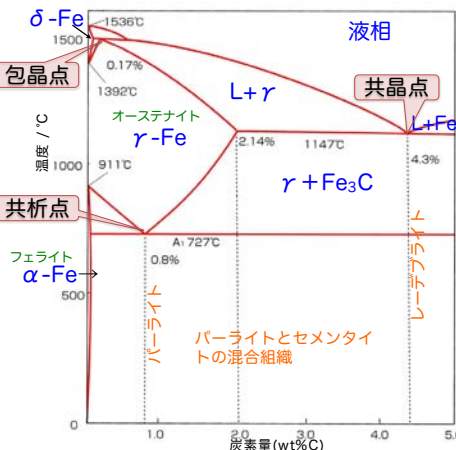
固溶体を( )で囲んで記述する。ex) Niの固溶体: (Ni)

TiNi<sub>3</sub>は固溶幅を持たない ⇒ Line Compound

Ti<sub>2</sub>NiとTiNiは、構成元素比は必ずしも化学量論比ではなく、広い組成範囲(固溶限)を持っている。

Note) NiTiは形状記憶合金として良く知られている。

鉄-炭素系状態図



パーライトとは、フェライト(α-Fe)とセメンタイト(Fe<sub>3</sub>C)との混合組織の名称

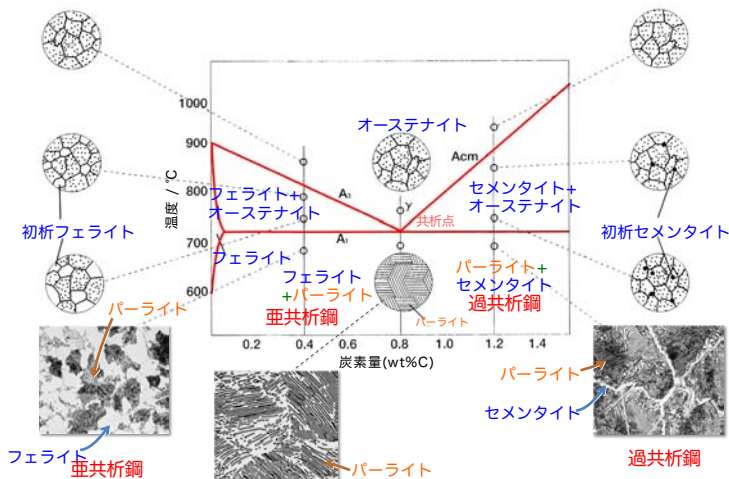
レーデブライトは、オーステナイト(γ-Fe)とセメンタイト(Fe<sub>3</sub>C)との混合組織の名称

Fe<sub>3</sub>Cの化合物名はセメンタイト

純Fe { α-Fe: ~911°C  
γ-Fe: 911~1392°C  
δ-Fe: 1392~1536°C  
液相: 1536°C(融点)~

ギリシア文字のアルファベットは α, β, γ, δ, ... ⇒ β-Feは? cf) 純Feのキュリー温度(磁気変態点)は770°C

鉄-炭素系状態図と微細組織



2) 固体中の拡散

拡散の現象論

エンツツの煙は空気中に広がり、やがて見えなくなる。  
 ビーカーの水に垂らした1滴のインクは、水をかき混ぜなくてもいつしか広がって、全体を淡く色づける。



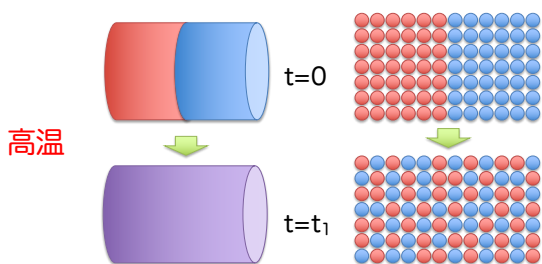
液体においては巨視的な流れがなくても分子の移動(=拡散)が起こり、水とインクが違いに混ざり合う。

気体や液体だけでなく、

原子が整然と配列している固体では、  
 気体や液体に比べると原子は動きにくい、  
 固体でも拡散は起こっている。

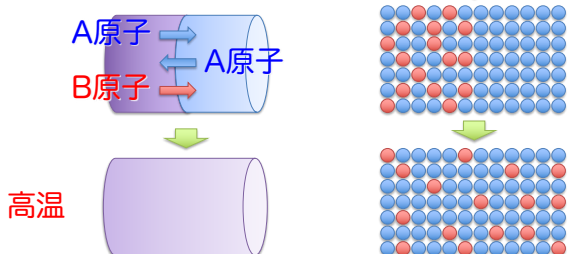
固体中の拡散現象 (拡散対の実験)

物質Aと物質Bの界面近くで、A原子は物質B側へ、B原子は物質A側へと流れ込み、物質Aと物質Bが混合する。



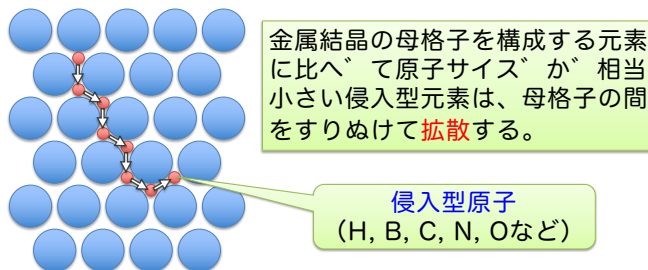
固体中の拡散 (拡散対の実験)

A-x%B固溶体とA純物質を拡散接合した場合でも、見かけ上はB原子がA純物質側に移動しただけに見えるが、実際は、双方のA原子もやりとりをしている。



固体中の(原子)拡散

侵入型原子の拡散

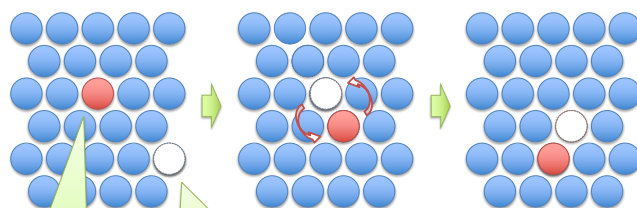


金属結晶の母格子を構成する元素に比べて原子サイズが相当小さい侵入型元素は、母格子の間をすりぬけて拡散する。

侵入型原子 (H, B, C, N, Oなど)

空孔型の拡散

置換型原子などの場合、原子空孔を媒介として、結晶格子にある原子が位置交換することで拡散する。

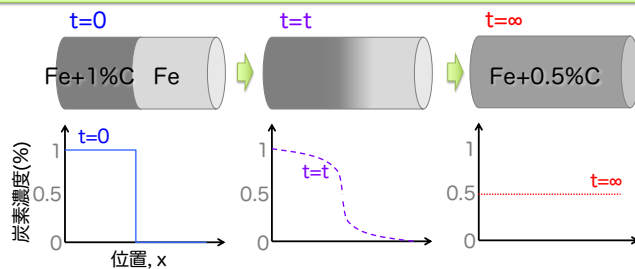


置換型原子 (原子)空孔

かくさんつい 拡散対とFickの法則

Note) ・CはFeの侵入型元素である。

純Feと炭素を含むFeの棒を接合し高温に保持したとする。  
 十分長時間経過すると炭素が拡散し、炭素濃度は均一になる。



拡散対の濃度分布の時間変化

Fick (フィック) の法則: 拡散による濃度変化を記述する式  
 Fickの第1法則

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{定常状態}$$

J: 溶質原子の流束 (単位時間当たりの単位面積を通過する粒子数, あるいはモル数)。[mol/m<sup>2</sup>s]

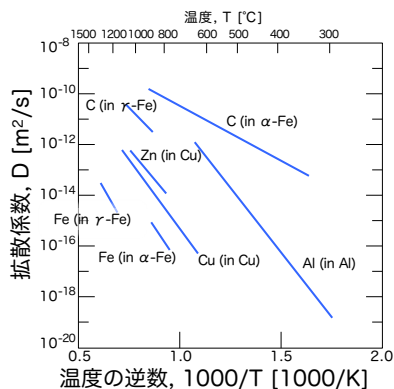
D: 拡散係数。[m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> (または cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>)]

c: 溶質原子のモル濃度。[mol m<sup>-3</sup>]

Fickの第2法則

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{非定常状態 (実際の拡散現象のほとんどの場合)}$$

拡散係数の温度依存性



拡散におけるアレニウスの式

$$D = D_0 \exp \left[ -\frac{Q_D}{RT} \right]$$

Q<sub>D</sub>: 拡散の活性化エネルギー

拡散係数がDである粒子がt時間に移動する平均距離dは、近似的に

$$d = \sqrt{Dt}$$

で与えられる。

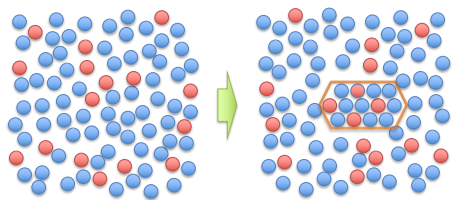
Note) 左図における、ある温度での24時間後の原子の平均移動距離を求めてみよう。

拡散係数のアレニウスプロット

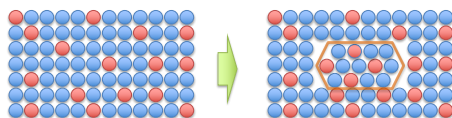
### 3) 拡散と相変態

#### 液相中と固相中での析出

液相中では、原子移動が比較的速いため析出（晶出）速度も比較的速い。

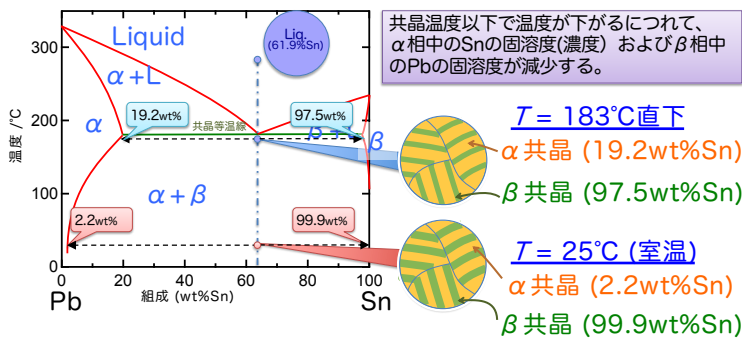


固相中では、原子配列が決まり、互いの原子の結合エネルギーが大きいため原子移動が遅く、析出も遅い（時間がかかる）。



#### 固相状態での相の濃度変化

共晶温度以下の降温過程では、 $\alpha + \beta$ の固相共存領域にある。 $\alpha$ 相と $\beta$ 相のPbおよびSnが固相拡散し、濃度の再分配が起こる。

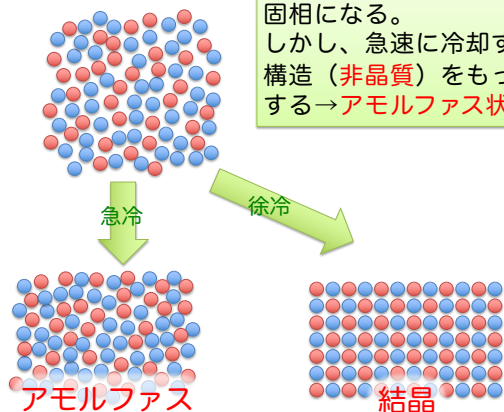


共晶温度以下で温度が下がるにつれて、 $\alpha$ 相中のSnの固溶度(濃度)および $\beta$ 相中のPbの固溶度が減少する。

$T = 183^\circ\text{C}$ 直下  
 $\alpha$ 共晶 (19.2wt%Sn)  
 $\beta$ 共晶 (97.5wt%Sn)  
 $T = 25^\circ\text{C}$  (室温)  
 $\alpha$ 共晶 (2.2wt%Sn)  
 $\beta$ 共晶 (99.9wt%Sn)

#### アモルファス

液相から冷却すると、通常は結晶状態の固相になる。しかし、急速に冷却すること液体状態の構造（非晶質）をもったまま固体を形成する→アモルファス状態。



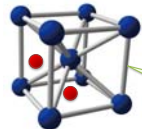
冷却速度が早く、結晶化のための原子が再配列、つまり原子の拡散が間に合わず、拡散速度の極めて遅い固相の低温状態になってしまう。

#### 鋼の焼き入れ

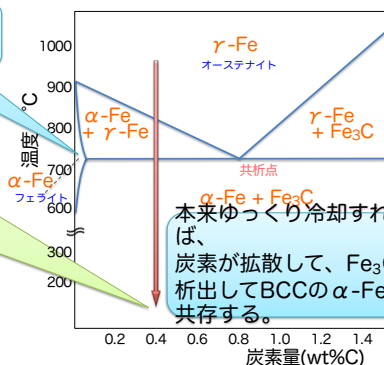
$\alpha$ -Fe (BCC)の炭素の固溶限は約0.02% C

急冷することで、FeはBCCの $\alpha$ -Feになるのだが、炭素原子は拡散する時間がないためにFeに過飽和に固溶したまま冷却される。

マルテンサイト



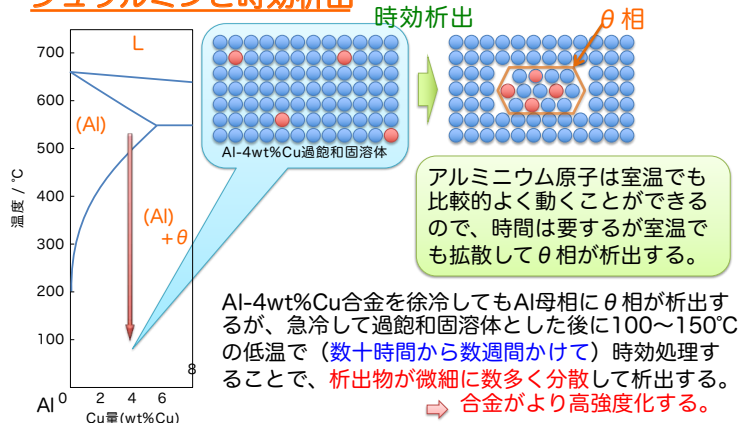
鋼の硬さが増大する。



本来ゆっくり冷却すれば、炭素が拡散して、 $\text{Fe}_3\text{C}$ が析出してBCCの $\alpha$ -Feと共存する。

炭素は過飽和に（固溶限より多く）固溶し、FeはBCCの立方体より少し歪んでいる。

#### ジュラルミンと時効析出



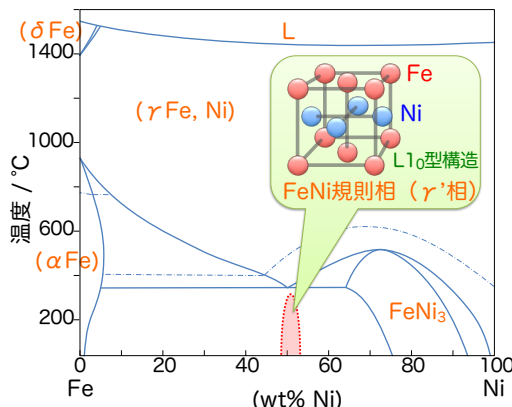
時効析出

$\theta$ 相

アルミニウム原子は室温でも比較的よく動くことができるので、時間は要するが室温でも拡散して $\theta$ 相が析出する。

Al-4wt%Cu合金を徐冷してもAl母相に $\theta$ 相が析出するが、急冷して過飽和固溶体とした後に100~150°Cの低温で（数十時間から数週間かけて）時効処理することで、析出物が微細に数多く分散して析出する。  
 ⇒ 合金がより高強度化する。

#### 惑星科学の分野で鉄隕石から見つかった平衡相 ( $\gamma'$ -FeNi相)



鉄隕石に含まれる tetraenaite ( $\gamma'$ 相) は、 $1^\circ\text{C}/100$ 万年という超々徐冷で形成される相である。

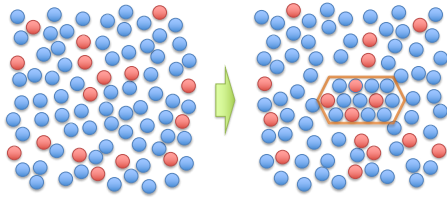
#### Fe-Ni 二元系平衡状態図 ( $\gamma'$ 相を追加)

$\gamma'$ 相は人工的な徐冷環境では見つけることが出来なかった平衡相である。本来は安定な化合物であるが、300°C以下の低温ではFeやNiの拡散係数が極めて低い（拡散がほとんど起こらない）ため人工的に合成するのは極めて難しい。

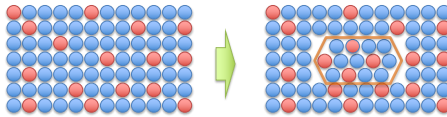
### 3) 拡散と相変態

#### 液相中と固相中での析出

液相中では、原子移動が比較的速度いため析出（晶出）速度も比較的速度い。

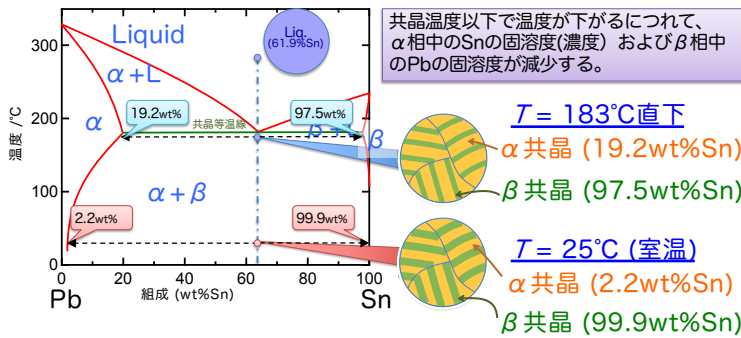


固相中では、原子配列が決まり、互いの原子の結合エネルギーが大きいため原子移動が遅く、析出も遅い（時間がかかる）。



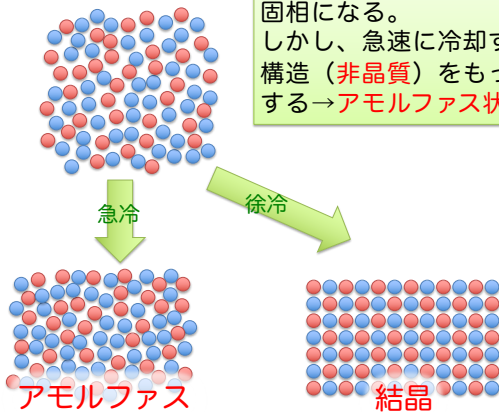
#### 固相状態での相の濃度変化

共晶温度以下の降温過程では、 $\alpha + \beta$ の固相共存領域にある。 $\alpha$ 相と $\beta$ 相のPbおよびSnが固相拡散し、濃度の再分配が起こる。



#### アモルファス

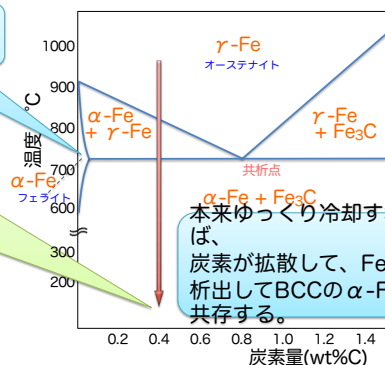
液相から冷却すると、通常は結晶状態の固相になる。しかし、急速に冷却すること液体状態の構造（非晶質）をもったまま固体を形成する→アモルファス状態。



冷却速度が早く、結晶化のための原子が再配列、つまり原子の拡散が間に合わず、拡散速度の極めて遅い固相の低温状態となってしまう。

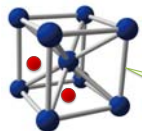
#### 鋼の焼き入れ

$\alpha$ -Fe (BCC)の炭素の固溶限は約0.02% C



急冷することで、FeはBCCの $\alpha$ -Feになるのだが、炭素原子は拡散する時間がないためにFeに過飽和に固溶したまま冷却される。

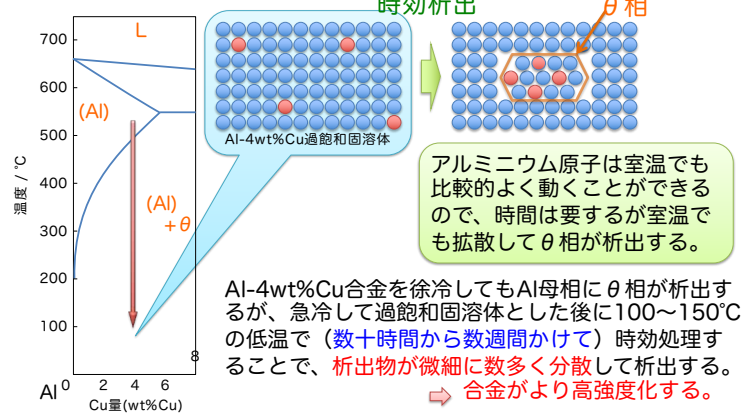
マルテンサイト



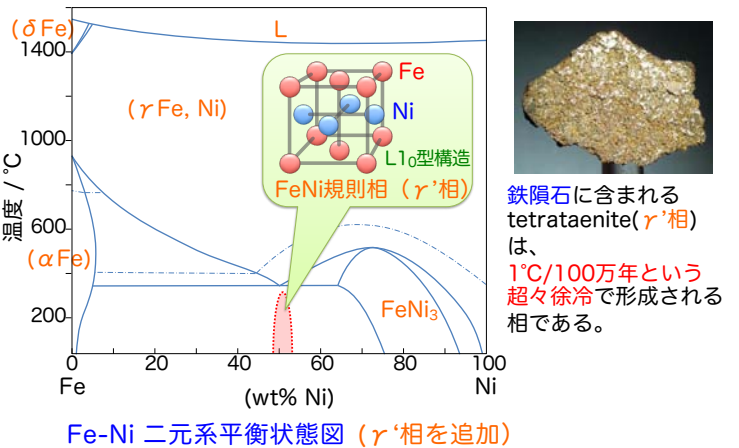
鋼の硬さが増大する。

炭素は過飽和に（固溶限より多く）固溶し、FeはBCCの立方体より少し歪んでいる。

#### ジュラルミンと時効析出

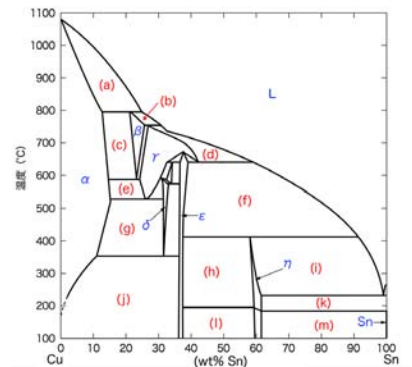


#### 惑星科学の分野で鉄隕石から見つかった平衡相 ( $\gamma'$ -FeNi相)

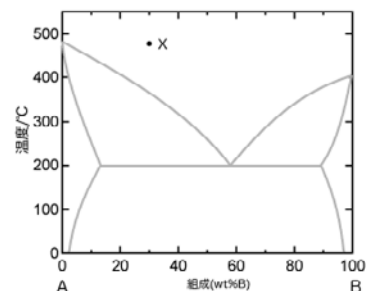


$\gamma'$ 相は人工的な徐冷環境では見つかることが出来なかった平衡相である。本来は安定な化合物であるが、300°C以下の低温ではFeやNiの拡散係数が極めて低い（拡散がほとんど起こらない）ため人工的に合成するのは極めて難しい。

図中の二相共存領域(a)~(m)の出現相（構成相）を答えよ。



#### Cu-Sn 二元系平衡状態図



- 右の共晶状態図は相境界線によって6つの領域に分けられ、図中に書き込み。ただし、A側とB側の固溶体相にはそれぞれ
- X点の組成、温度を持つA-B合金を非常にゆっくりとした速