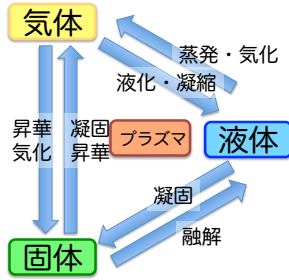


1. 材料の相平衡

物質の三態 (四態)

固体、液体、気体の3つの状態で三態 (プラズマ状態を入れて四態)



材料の性質、特性

原則として固体状態の化学物質・素材や固体のデバイスに用いられる物質を指し、一般に**構造材料**と**機能性材料**に分類される。

構造的要因:

機械的強度 (延性、展性、靱性、硬度など)、密度など

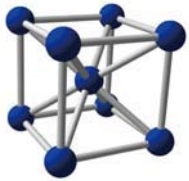
⇒ **構造材料 (強度材料、機械材料)**

機能的要因:

熱伝導率、電気伝導性、半導性、誘電性・光学特性、磁性・超伝導、その他エネルギー変換能など

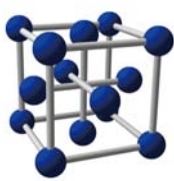
⇒ **機能性材料**

固体の結晶構造の例



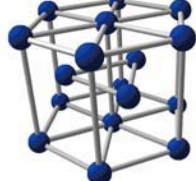
体心立方格子構造

Body Centered Cubic (BCC) Structure



面心立方格子構造

Face Centered Cubic (FCC) Structure



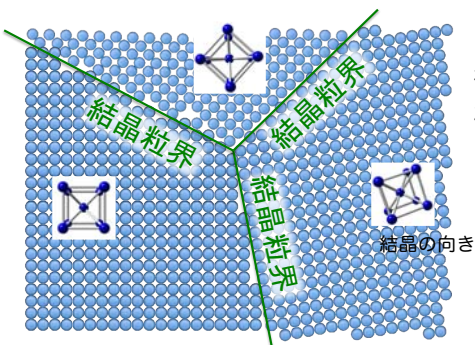
六方晶最密充填構造

Hexagonal Close-Packed (HCP) Structure

α -Fe	δ -Fe	γ -Fe	←同素体	Co	Zn
Mn	Cr	Ni	Cu	Zr	α -Ti (<880°C)
Mo	W	Au	Pt	Mg	
Nb	β -Ti (>880°C)	Al	Ag		
		Si			

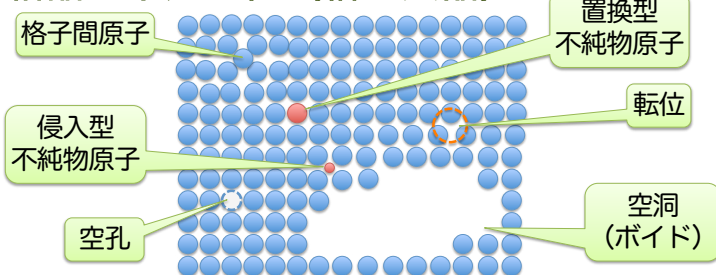
立方、六方など7つの結晶系がある

多結晶体と結晶粒界



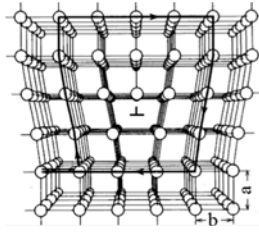
多くの金属は、微細な単結晶で構成される**多結晶体**である。

結晶の不完全性 (格子欠陥)

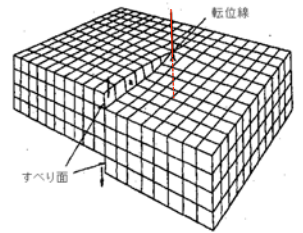


結晶の不完全性 (つづき)

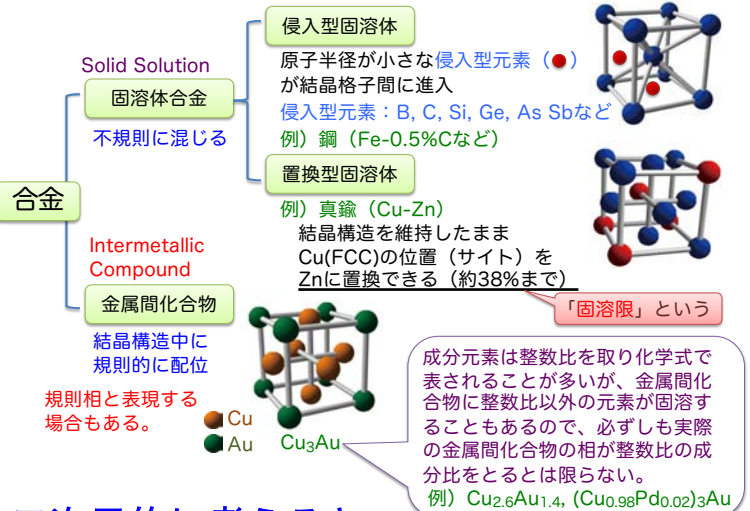
刃状転位



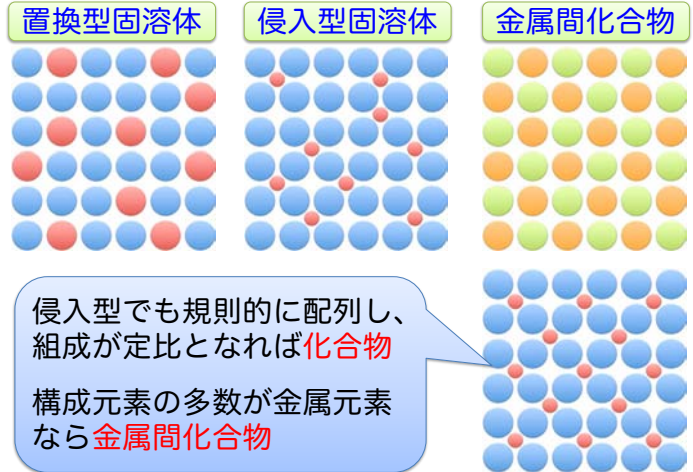
らせん転位



合金の種類と構造



二次元的に考えると、、、



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。

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

Note) しばしば固相はギリシア文字(α, β, γ, ...)と略号を付される。

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

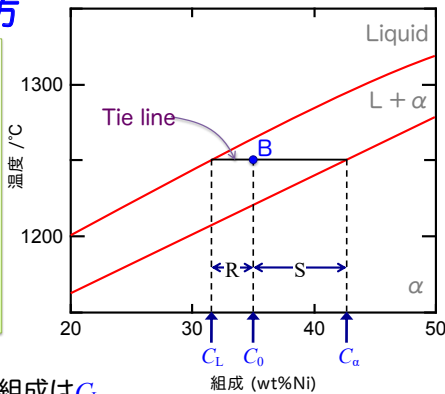
- 状態図は3つの領域に分けられる
- ・液相(L)
 - ・液相(L)+固相(α): 二相共存(固液共存)領域
 - ・固相(α)

液相線(Liquidus line): 冷却過程において、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

二相共存領域における各相の組成・割合

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

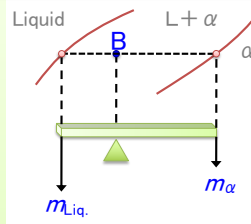


Point Bにおける、固相の組成はC_α、液相の組成はC_L

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

相の割合の求め方

Note) てこの法則を天びんの法則ということもある。



- 1) 組成と温度を定める
- 2) 二相共存領域における**タイライン**を描く
- 3) 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。

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。

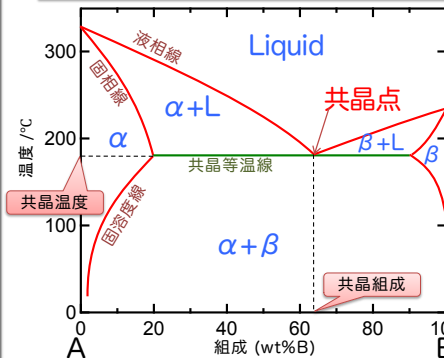
各相の重量比率

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

二元系の共晶型状態図

共晶反応 (eutectic reaction)

液相L 冷却 → 固相α + 固相β



- ◆ **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。

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。

◆ 共晶点(三相平衡)の自由度は

$$F = 0 \quad (=C-P+1=2-3+1)$$

⇒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。

◆ 共晶組成: 共晶点における組成

◆ A元素をベースとすると、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。(B元素ベースだと、逆になる。)

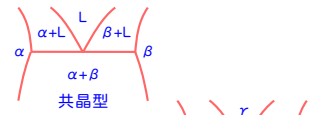
◆ 二相共存(ex.固液共存)領域における各相の組成や割合は、てこの法則を用いて求めることができる。

分解型不変系反応

冷却時に、1相が2相に分離するもの

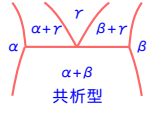
共晶反応 (eutectic reaction)

液相L 冷却 → 固相α + 固相β



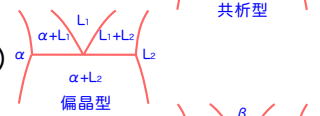
共析反応 (eutectoid reaction)

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

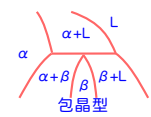


加成型不変系反応

冷却時に、2相が反応して第3の異なる相を生ずるもの

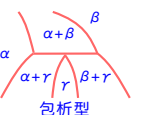
包晶反応 (peritectic reaction)

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

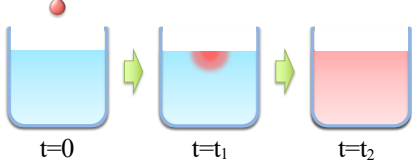


2. 固体中の拡散と拡散方程式

拡散の現象論

エントツの煙は空气中に広がり、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。

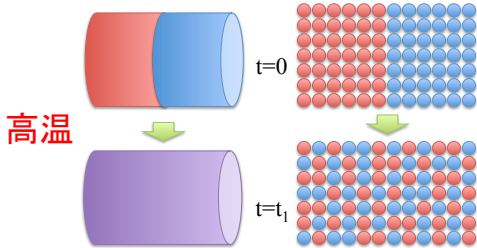
拡散(diffusion)： 粒子、熱、運動量などが広がる現象

気体や液体だけでなく、

固体内でも、原子、イオン、欠陥は動く(拡散する)。

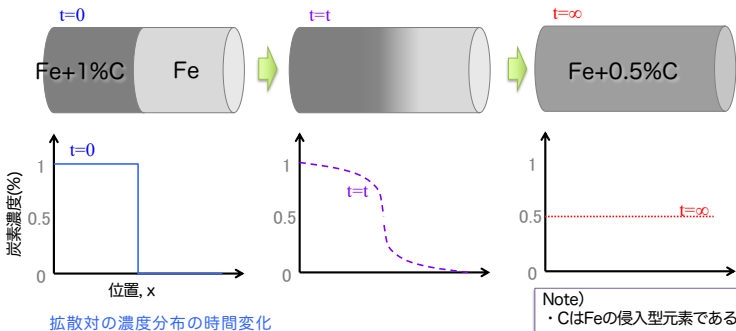
固体内の拡散

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。**



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。

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。



フィックの法則 (Fick's law)

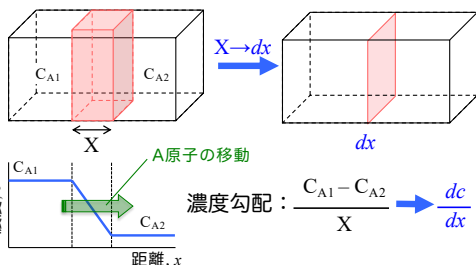
拡散による濃度変化を記述する式

フィックの第1法則 (Fick's first law)：

J ：原子流束 (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/m²s]
 D ：拡散係数 (diffusion coefficient) [m²s⁻¹]
 c ：溶質原子のモル濃度 [mol m⁻³]
 x ：距離 [m]

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

[cm²s⁻¹] が使われることもある。



AB 2成分系 (成分Aの移動に関して)

- ① Aの濃度が高い方から低い方へAは移動する。
- ② 単位時間当たりのAの移動量はAの濃度勾配に比例する。
- ③ 単位時間当たりのAの移動量は物質移動面積(通過面積)に比例する。

フィックの法則 (つづき)

濃度の時間変化、距離変化を加味して考える (実際の系に近い)

時間 Δt の間に $x \sim (x+\Delta x)$ の領域に流入する溶質の量は

$$\Delta J = J(x)\Delta t - J(x+\Delta x)\Delta t$$

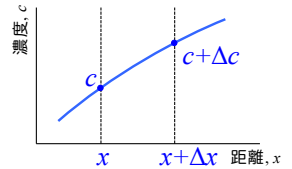


であり、これが Δx 間の溶質濃度増大 ΔC となるから

$$\Delta C = -\frac{J(x+\Delta x)\Delta t - J(x)\Delta t}{\Delta x}$$

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = -\frac{J(x+\Delta x) - J(x)}{\Delta x}$$

従って、 $\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}$



Fickの第1法則の式から

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} (-D \frac{\partial c}{\partial x}) = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{但し} D \text{が} c \text{に依存しない場合})$$

フィックの第2法則 (Fick's second law)：

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

D ：拡散係数 [m²s⁻¹]
 c ：溶質原子のモル濃度 [mol m⁻³]
 x ：距離 [m]
 t ：時間 [t]

アレニウスの式

アレニウスの式： ある**温度**での**化学反応の速度**を予測する式 (Arrhenius equation)

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

A ：温度に無関係な定数 (頻度因子)
 E_a ：活性化エネルギー (1モルあたり)
 R ：気体定数
 T ：温度

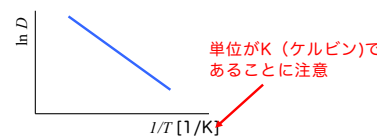
拡散係数のアレニウスの式：拡散係数の温度依存性

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

D ：拡散係数
 D_0 ：定数 (振動数因子)
 Q ：拡散の活性化エネルギー
 R ：気体定数、 T ：温度

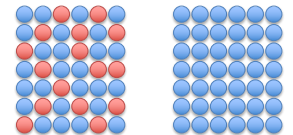
アレニウスプロット：

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{RT}$$

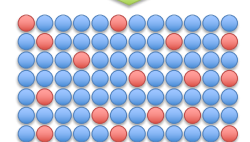
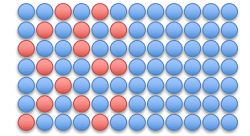


固体中の拡散 (拡散対の実験)

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。



高温

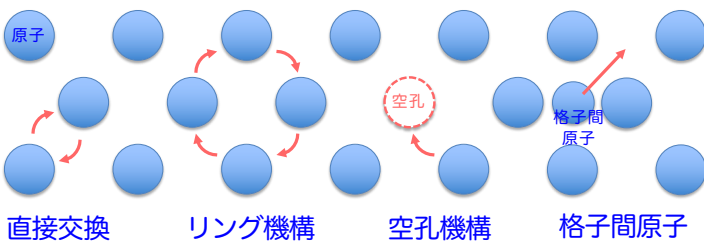


拡散現象は、強く温度に異存。室温以下では、固体内の拡散は通常顕著ではない。

固体中の原子の移動と拡散

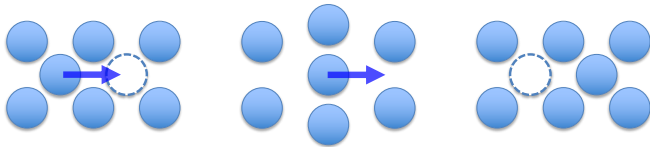
原子スケールの拡散の機構

1) 原子スケールの拡散機構の種類 :



2) 空孔機構 (vacancy mechanism) :

原子空孔を媒介として、結晶格子上的にある原子が位置交換することで拡散する。



同種原子の自己拡散 (self diffusion) のほか、置換型原子の拡散、合金原子の相互拡散 (inter-diffusion) などで起こることが多い。

格子中には熱平衡状態で空孔がある濃度で安定に存在する。その熱平衡濃度 C_v は、

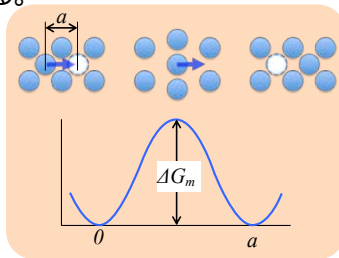
$$C_v = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_f}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{kT}\right)$$

上式より、温度が上昇すると、空孔の熱平衡濃度は急激に増加することがわかる。

空孔形成のための
 自由エネルギー変化 : ΔG_f
 エントロピー変化 : ΔS_f
 エンタルピー変化 : ΔH_f

移動する原子が隣の空孔サイトにジャンプする過程では、隣接する原子を押しつけて歪ませる。

この ΔG_m を原子移動の活性化エネルギー (activation energy for migration) という。あらゆる平衡にある系において、原子は互いに衝突し、振動エネルギーを交換している。原子が空孔にエネルギーの山を越えてジャンプする確率 p は、



$$p = v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) = v \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right)$$

v は格子振動の振動数で、あまり低温でなければおよそ $10^{12} \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 程度の値をもち、通常の有限温度の範囲内では温度に依存しないと見なせる。

1秒間に p の頻度で山を乗り越えようとしても、隣に空孔がなければ原子の移動は不可能である。一つの原子の隣に空孔が存在する確率は空孔の濃度 C_v そのものと考えて良いから、原子の移動速度は pC_v に比例する。

従って、拡散係数 D は、

$$D \propto v \exp\left(-\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{kT}\right)$$

拡散係数のアレニウスの式

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

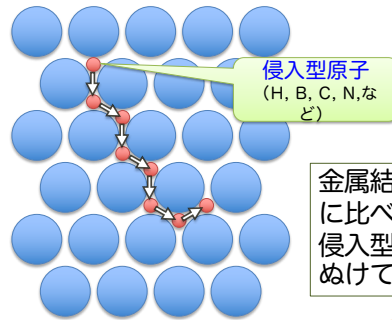
エネルギーを
で表した式

エネルギーを
で表した式

空孔機構による自己拡散の活性化エネルギーは空孔の形成エネルギーと原子移動の活性化エネルギーの和として表されることがわかる

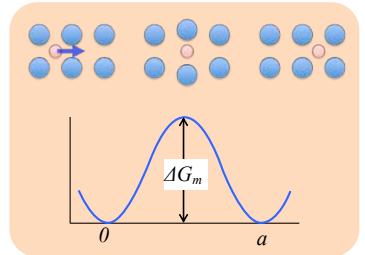
3) 格子間原子 :

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 (格子間原子) でも、隣の格子間サイトにジャンプする過程では、隣接する原子を押しつけて歪ませる。空孔機構と同様に、これを乗り越えさせるためには、系の自由エネルギーを ΔG_m 増加させる必要がある。



すなわち、結晶中の原子は熱振動により隣接するサイトにジャンプする頻度によって拡散係数が求められる。

$$D = \frac{a^2}{6} v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) = \frac{a^2}{6} v \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right)$$

温度に依存しない項

空孔機構の時と同様に、温度に依存しない項を D_0 として、1モル当たりのエネルギーとしてまとめ直すと、

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{拡散係数のアレニウスの式})$$

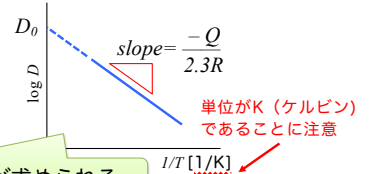
拡散のアレニウスの式

これまで述べてきたように、いずれの拡散機構 (空孔型、格子間型) でも拡散係数は、アレニウスの式で記述され、拡散は熱活性化型の物理現象であることが確かめられた。つまり温度が上昇すると拡散係数は急激に増加する。

一方、拡散係数を参照する場合、しばしばグラフで表される場合がある。この場合、縦軸に表せる拡散係数は自然対数ではなく常用対数であることが一般的である。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

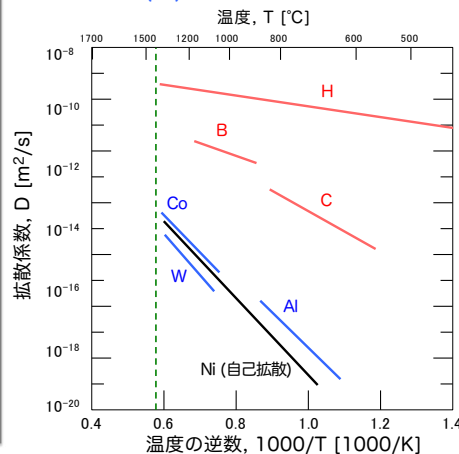
$$\log D = \log D_0 - \frac{Q}{2.3R} \frac{1}{T}$$



切片と傾きから、それぞれ D_0 と Q が求められる。

拡散係数の温度依存性

ニッケル(Ni)中の種々の元素の拡散係数



実際の例としてNi中の種々の元素の拡散係数のアレニウスプロットを示す。

H, B, CはNi中で侵入型に固溶

大きい
↓
拡散係数
↑
小さい

Co, Al, Wなどは置換型固溶元素
Niは自己拡散係数

拡散方程式の解

1) 定常状態での拡散

溶質濃度 c が時間 t と共に変化しない拡散を定常状態の拡散という。

つまり、Fickの第1法則では $J = \text{一定}$ 、第2法則では $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$ であるからそれぞれ、

$$\frac{\partial c}{\partial x} = A, \quad \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0$$

これらの解はいずれも、

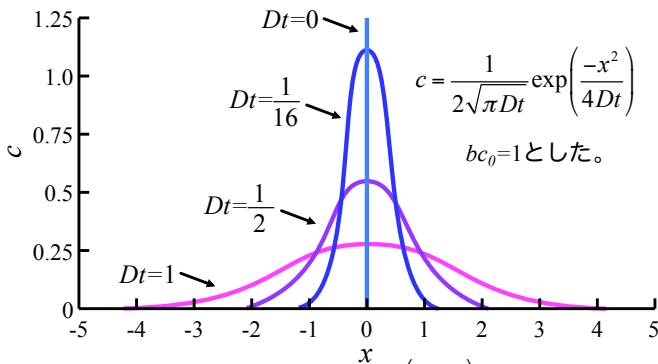
$$c = Ax + B \quad (A, B \text{ は定数})$$

定常状態では、溶質濃度 c は距離 x の1次式で表され、直線関係がある。

2) 非定常状態での拡散

溶質濃度 c が時間 t と共に変わる非定常状態の拡散について、長い棒に挟んだ薄膜状拡散源 (厚さ b , 溶質濃度 c_0) を考える。Fickの第2法則の式の解は、

$$c(x, t) = \frac{bc_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right)$$



濃度分布 $c = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right)$ の時間変化

(溶質の総量は一定であり、曲線の面積は同じであることに注目)

上述の解を $bc_0 = 1$, $\sqrt{2Dt} = \sigma$ とすると、

$$c(x, \sigma) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\sigma^2}} \exp\left(\frac{-x^2}{2\sigma^2}\right) \leftarrow \text{正規分布関数となる。}$$

正規分布関数の性質より、曲線で囲まれる面積 (溶質の成分) が下記の範囲に含まれる割合は次のようになる。

- $\square \square \square x \square \square \square$ 68.3%
- $\square 2 \square \square x \square \square 2 \square$ 95.6%
- $\square 3 \square \square x \square \square 3 \square$ 99.7%

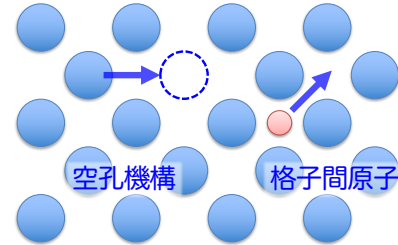
棒の長さが $3 \square \sim 4 \square$ より長ければ、(半)無限媒質とみなせる。ここで、

平均拡散距離 $\bar{x} = \sqrt{2Dt}$

3. 各種拡散

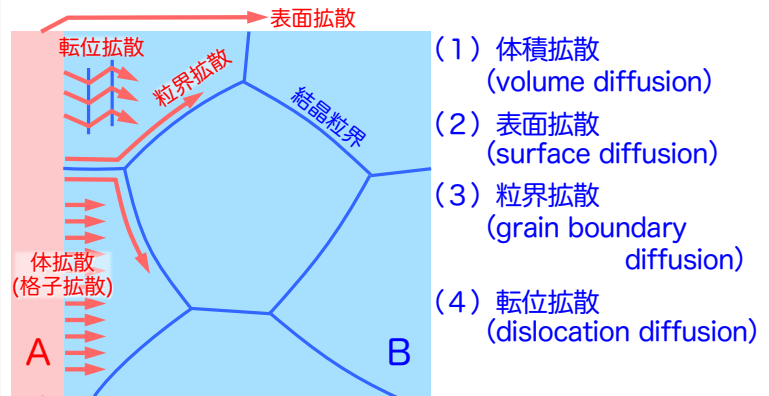
体拡散 (格子拡散)

これまでの空孔機構や格子間原子による拡散は、比較的完成度の高い結晶格子中 (結晶粒内) の拡散を考えてきた。これを、体拡散 (volume diffusion) または格子拡散 (lattice diffusion) という。



一方、実際の材料中には空孔以外にも種々の格子欠陥 (lattice defect) が存在し、それら格子欠陥に沿ってより高速の拡散が生じる。

拡散経路 (diffusion path)



金属材料におけるAの各種拡散経路

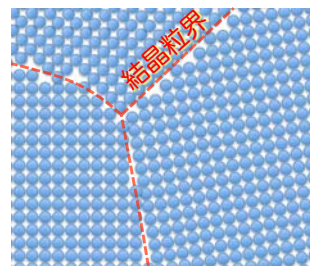
高速拡散経路

1) 表面拡散 (surface diffusion) :

物質の自由表面は、原子の拘束が極めて小さいため、原子の移動 (拡散) は物質内部 (体拡散) より容易に生じる。

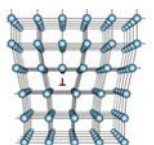
2) 粒界拡散 (grain boundary diffusion) :

多結晶体 (polycrystal) における結晶粒界 (grain boundary) は、一般的に結晶粒子内部よりも原子が疎であるため、体拡散より原子の移動が容易。



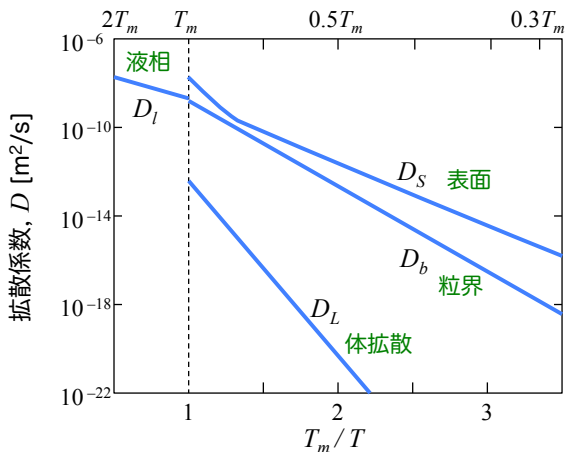
3) 転位拡散 (dislocation diffusion) :

転位 (dislocation) の芯 (core) 近傍は、原子の配列が乱れて疎な状態になっている。高温では体拡散が早く起こるが、低温では転位拡散の寄与が大きくなる。特に加工材は転位密度が増加しているため影響は大きい。



高速拡散経路 (つづき)

一般的に、 $D_S(\text{表面}) > D_b(\text{粒界}) > D_L(\text{体拡散})$ である。



FCC金属における自己拡散係数 (T_m : 融点)

一般的なバルク多結晶金属材料の結晶粒径は数1~1000 μm 程度で、粒界の総面積が表面積より大きい。つまり、表面より粒界拡散を十分に考慮することが重要である。
また、全ての温度域で $D_b > D_L$ であるが、単位体積あたりの体拡散成分は粒界に比べて圧倒的に大きいため、高温域では体拡散が支配的である。

0.7~0.8 T_m 以上 : 体拡散が支配的
以下 : 粒界拡散が支配的
さらに低温域 : 表面拡散の影響大

濃度勾配が小さい系の拡散

これまで拡散現象を定式化する理解のため、拡散係数 D が濃度に依存しないと仮定し、「拡散係数 D は定数である」ことを前提として説明してきた。

自己拡散 (self diffusion) :

その物質を構成している原子が拡散する。

例) Fe中のFeの拡散

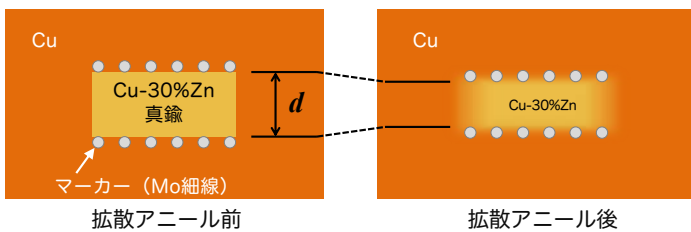
※区別がつかないので放射性同位体を使う→トレーサー拡散

不純物拡散 (impurity diffusion) :

A原子からなる物質中のごく微量濃度のB原子の拡散。

拡散係数の濃度依存性を考慮することが必要な場合を考え、次の相互拡散では2種の異なる金属を接合し、広い濃度範囲にわたる拡散プロファイルを扱う。

カーケンドール効果 (Kirkendall effect)



カーケンドールの実験

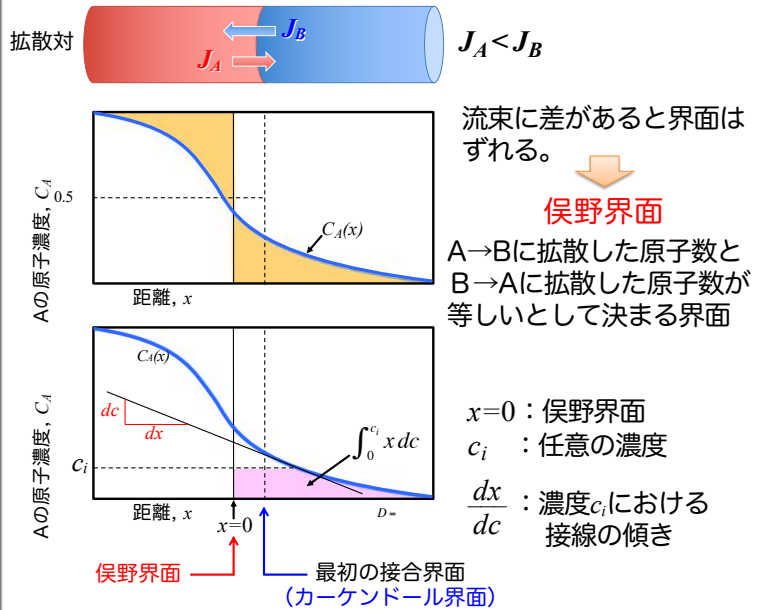
Moマーカは拡散アニールによって内側へ移動する。

(マーカ-の移動は拡散が原因)

これは、ZnがCuより早く拡散する ($D_{Zn} > D_{Cu}$) ためである。

注) MoはCu, Znのいずれとも合金をつくらない (反応しない)

相互拡散 (inter-diffusion)



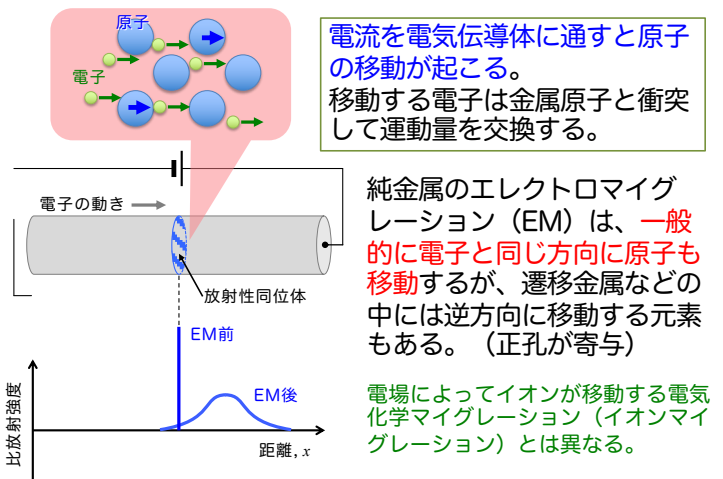
ボルツマン-俣野の解析 (図式解法による相互拡散係数の求め方)

$$\text{相互拡散係数} : \tilde{D}(c_i) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dc} \right)_{c=c_i} \int_0^{c_i} x dc$$

ここで、 $\tilde{D}_{AB} = D_A N_B + D_B N_A$ (固有拡散係数 : D_A, D_B)

原子分率 : N_A, N_B ($N_A + N_B = 1$)

エレクトロマイグレーション (electromigration)



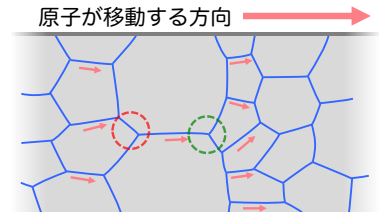
集積回路におけるエレクトロマイグレーション

集積回路の配線 : Al, Cu

集積回路における配線の原子は電子が動く方向に掃き寄せられ、カソード側には原子が不足し、過剰になった空孔がボイド (void) を形成、アノード側では原子が過剰になりヒロック (hilok) を形成し、隣を走る配線と接触しショートする。

粒界が不揃いな配線部における欠陥の発生

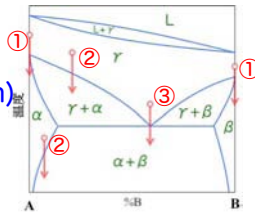
粒界をメジャーな拡散経路とすると左から3本の経路が合流するあたり○でヒロックが、5本に分岐するあたり○で空洞が形成される。



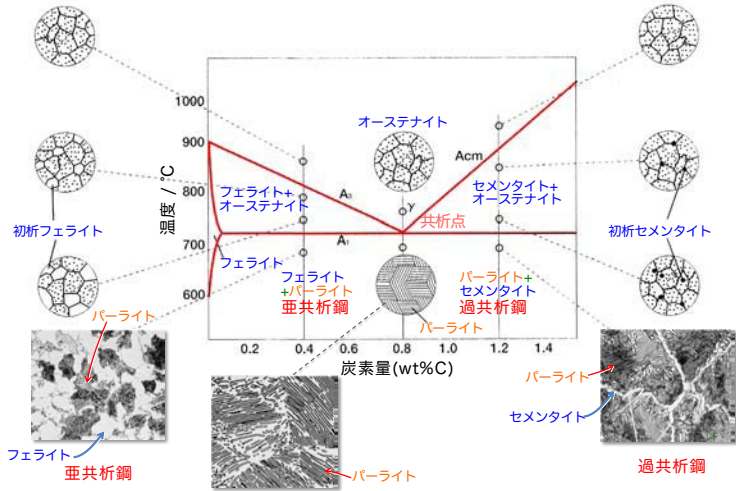
4. 拡散変態

拡散変態の種類

- 1) 同素変態^① (allotropic transformation)
ex) $\delta\text{-Fe}(\text{bcc}) \leftrightarrow \gamma\text{-Fe}(\text{fcc}) \leftrightarrow \alpha\text{-Fe}(\text{bcc})$
- 2) 析出^② (precipitation)
ex) $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$
- 3) 共析変態^③ (eutectoid transformation)
ex) $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$
- 4) 規則変態 (ordering transformation)
ex) $\alpha'(\text{disordered}) \rightarrow \alpha(\text{ordered})$
- 5) マッシブ変態 (massive transformation)
ex) 2成分以上の合金系で、 $\beta \rightarrow \alpha$

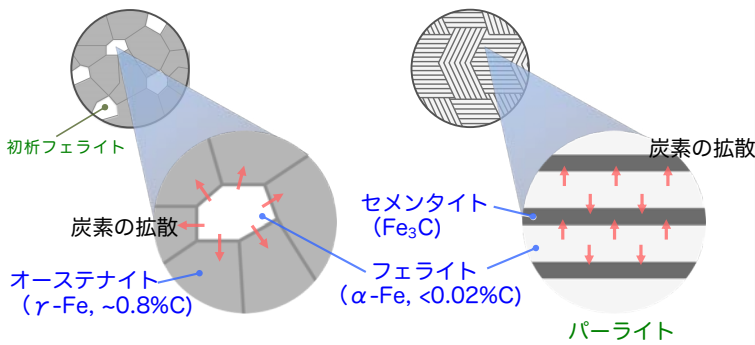


鉄-炭素系状態図と微細組織



鋼の相変態における炭素の拡散

- 析出 (precipitation) 共析 (eutectoid)



フェライト (ferrite)
オーステナイト (austenite)
セメンタイト (cementite)

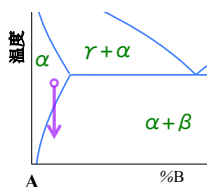
パーライト (pearlite) :
鋼の共析反応によってできた層状の微細組織
パーライトのみで出来た鋼を共析鋼と呼ぶ。

5. 核生成

過飽和固溶体

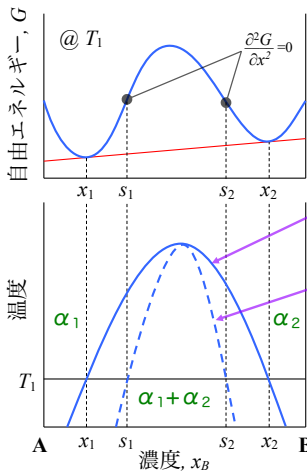
過飽和固溶体 (super-saturated solid solution) :

急冷すると溶質の拡散が間に合わず(無拡散) α 相の構造を低温でも維持できる。



過飽和固溶体であっても、結晶構造が変化するマルテンサイト変態は無拡散変態の一種である。(後述)

核生成-成長型分解とスピノーダル分解



正則溶体近似

$$G = x_A \mu_A + x_B \mu_B + \Omega x_A x_B$$

相互作用パラメタ $\Omega > 0$ の場合、2相分離

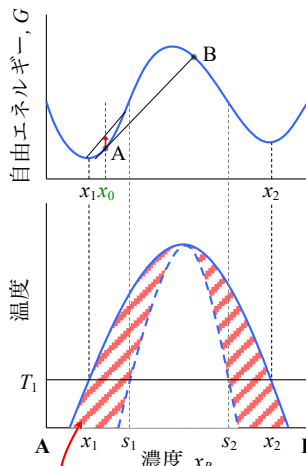
バイノーダル (binodal) 線

スピノーダル (spinodal) 曲線

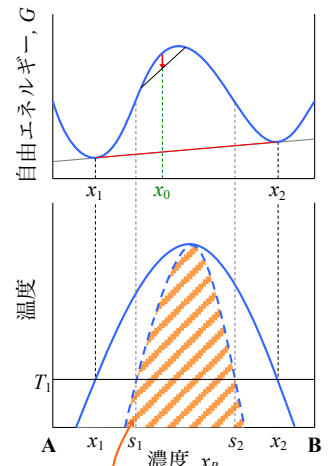
変曲点 ($\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} = 0$) における

組成 s_1, s_2 の温度軌跡

核生成-成長型分解 :
(nucleation - growth)



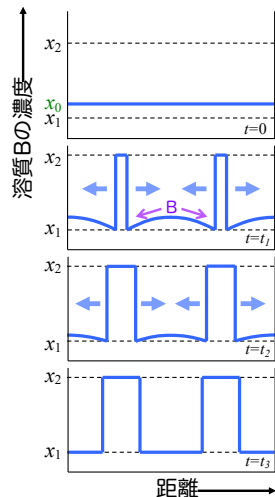
スピノーダル分解 :
(spinodal decomposition)



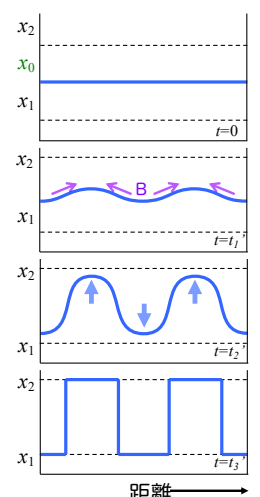
バイノーダル線とスピノーダル曲線に挟まれた領域

- x_0 のように濃度ゆらぎが発生しても平均的自由エネルギーは上昇するので、揺らぎは均一化して元にもどる。
- 点Aにおける接線が交わる点Bよりも高い濃度の核が発生すると自由エネルギーが下がる。
→ 組成を変えることなくサイズのみが増す。

- 組成 x_0 の固溶体中で濃度揺らぎが発生すると平均的自由エネルギーは低下。
- 連続的に濃度変動が大きくなっていき、最終的に安定組成である x_1 と x_2 に到達する。



核生成-成長型相分解



スピノーダル分解

相分解における組成プロファイルの変化

相変態の駆動力

相変態の駆動力 (driving force) :
相変態前後での化学自由エネルギーの差 (低下量ゆえ負)

純金属の $\alpha \rightarrow \beta$ 変態の駆動力 :

$$\Delta G_V = G^\alpha - G^\beta = (H^\alpha - H^\beta) - T(S^\alpha - S^\beta) = \Delta H - T\Delta S$$

潜熱 (= ΔH)

平衡温度 T_E では $\Delta G_V = 0$ であるから、 $\Delta S = \frac{\Delta H}{T_E}$
従って、 ΔH と ΔS が温度に依らず一定とすると、

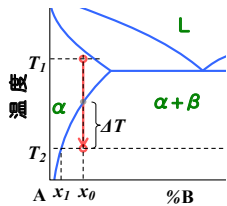
純金属の相変態の駆動力 :

$$\Delta G_V = \Delta H \left(\frac{T_E - T}{T_E} \right) = \Delta H \frac{\Delta T}{T_E}$$

過冷度 ΔT が大きいほど駆動力は大きい

合金における1つの相から
2相に相変態する場合の駆動力

過冷度 ΔT が大きいほど
駆動力は大きい



核生成 (nucleation)

母相 (matrix) の中に非常に小さな新相の粒子が核 (nucleus) として生じる現象を核生成 (nucleation) という。固体中の原子も温度に応じて熱振動している。こうした状況において種々の大きさの微小な新相のタネ (エンブリオ) が熱的ゆらぎによってある確率で生じると考える。

均一核生成 (homogeneous nucleation) :
母相中に均一に核が形成される。

不均一核生成 (heterogeneous nucleation) :
特定の場所 (結晶粒界や転位) に優先的に核が形成される。

均一核生成

核生成の際の自由エネルギー変化

単純な同素変態 ($\beta \rightarrow \alpha$) を考える。

ある過冷状態では、新相が生じた方が系の体積エネルギーは減少するから新相のエンブリオの大きさ r を大きくする方向に働く。一方で母相中に新相が生じると界面が形成され、界面エネルギーは増加するため、 r を小さくする方向に働く。

従って、エンブリオが生じることによる系の自由エネルギー変化は、

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 (\Delta G_V + \Delta G_S) + 4\pi r^2 \sigma$$

核生成のトータル自由エネルギー変化 ΔG

ΔG_V : 単位体積あたりの自由エネルギー変化

ΔG_S : 単位体積あたりの弾性歪みエネルギー変化

σ : 単位面積あたりの界面エネルギー

臨界半径 $r^* = - \frac{2\sigma}{\Delta G_V + \Delta G_S}$

エンブリオ (embryo) のサイズ

$r < r^* \rightarrow r$ は減少し消滅

$r^* < r \rightarrow$ さらに成長し安定な析出核となる。

過冷度が増すほど駆動力 ΔG_V は大きくなる。

r^* が小さくなる。

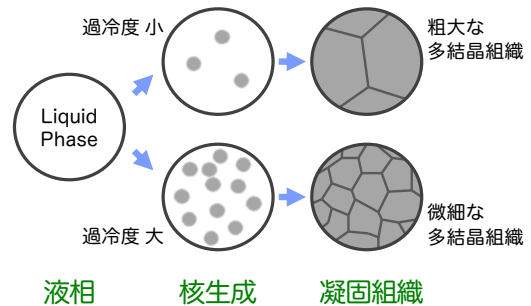
過冷度が増すほど核発生は容易になる。

凝固の場合の核生成

液相から固相への凝固の場合の核生成も前述の均一核生成と同じ取り扱いが良いが、この場合はひずみエネルギーが発生しないので、 $\Delta G_S = 0$ としてよい。

過冷度が増すほど ΔG_V は大きくなり核発生は容易になる。

冷却速度が大きいほど (急冷) より微細な組織が得られる。



核生成速度 (核生成頻度)

核生成速度, I : 原子の拡散に関係

半径 r^* の大きさのゆらぎ (エンブリオ) の数 N_r ,

$$N_r = N \exp \left(- \frac{\Delta G^*}{kT} \right)$$

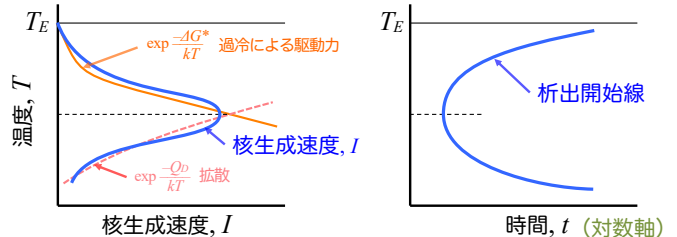
原子が母相から核に入るときの拡散速度は

$\exp(-Q_D/kT)$ に比例するので、

$$I = B \exp \left(- \frac{\Delta G^* + Q_D}{kT} \right)$$

ΔG^* : 核生成の活性化エネルギー $\rightarrow T_E$ で無限小、過冷されるほど増大

Q_D : 拡散の活性化エネルギー \rightarrow 温度が低下するほど小さくなる



核生成速度と析出開始線 (変態開始線) の温度依存性

復習 系、相平衡、相変態

系 (system) : (物質平衡論における狭義)

同一の成分から生じうる、一連の合金、化合物、および混合物。またはそれらを生じう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

相変態 (phase transformation) :

相が変化する。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 状態変化 :

(例) H_2O 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 (状態) が変化。

② 固相における結晶構造の異なる相への変化 :

(例) 鉄 (Fe) の同素変態。