

2-2 合金と平衡状態図*



田中 敏 宏**

Alloys and Equilibrium Phase Diagrams*

by TANAKA Toshihiro**

キーワード 相平衡, 共晶系, 包晶系, 材料組織, 自由エネルギー

1. 緒 言

溶接プロセスや、材料設計、材料プロセッシングにおいて、合金の平衡状態図の情報は不可欠である。平衡状態図は、いま問題となっている温度や組成に対して、その合金がどのような相(液相?, 固相?, 固相に対しても、どのような結晶構造を持った固相であるか? など)に対する情報を教えてくれる。勿論、平衡状態図なので厳密には長時間安定に保持した場合に得られる状態を表しているが、よほどの高速の現象でない限り、出現する相に関する有益な情報を種々得ることができる。ただし、実際の合金の平衡状態図は2成分系に対しても非常に複雑なものも多く、どのような知識と理解を最低限身につけておかなければいけないのか? と利用するに当たっては不安になることも多い。そこで本稿では2成分系の合金状態図に的を絞って、どのような項目を基本的に理解しておけば、平衡状態図から得られる情報を有効に利用できるかを述べたいと思う。本稿では次のような項目について概説する。

- 1) 2成分系合金状態図の分類
- 2) 平衡状態図と材料組織の関係

2. 2成分系合金状態図の分類

平衡状態図を厳密に分類すると、圧力や化学ポテンシャル(1モルあたりの自由エネルギー)や活量を縦軸・横軸にとる場合も含めて、様々な形態の状態図が存在する。しかしながら本稿では、ごく一般的に2成分系合金

の平衡状態図として示されることの多い「縦軸に温度、横軸に合金成分の濃度」を示した平面図としての平衡状態図を扱うことにする。

上述のように、実際の2成分系平衡状態図は単純なものだけでなく、一見しても複雑な形状を示すものが多い。しかしながら、両脇の純成分を表す軸と中間相がある場合には、それらの間の部分的な組成域や、温度軸に沿って液相と固相、あるいは数個の固相間だけに着目すると、その多くは図1に示す4種類の平衡状態図¹⁾の組み合わせである場合がほとんどであることに気づくであろう。図1は左から、

- [1] 全率固溶型状態図
 - [2] 共晶型状態図
 - [3] 包晶型状態図
 - [4] 2液相分離型(偏晶型)状態図
- を示している。

[1]の全率固溶型状態図は、固相においても全組成域にわたって原子が互いに混合し、固溶体を作る合金系の状態図である。[2]および[3]の共晶型ならびに包晶型の状態図は、構成成分の固体同士の結晶構造が異なる場合などにおいて、全組成域では固溶体を作らずに、固相が分離する場合に生じる平衡状態図である。[4]の2液相分離型(偏晶型)状態図は構成成分間の相互作用が互いに反発する傾向の強い場合で、特に液相においても2液相分離するような場合に現れる平衡状態図である。

これらの4種類の平衡状態図が基本的には実際の多くの平衡状態図の基本形になっていることを理解していたくために、次のような取り扱いを紹介する。

平衡状態図の熱力学的な取り扱いにおいては、図2に示すように固相と液相に対する自由エネルギー曲線に対して共通接線を引くと平衡状態図が得られる²⁻⁴⁾。ここで自由エネルギー曲線とは、各相の自由エネルギーを種々の温度に対して組成の関数として図2に示すように表示

*原稿受付 平成20年6月30日

** 大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School, Osaka University

したものである。物質・状態の安定性は自由エネルギーの大小で決まり、与えられた温度と組成に対して、固相の自由エネルギーが液相のそれよりも低ければ固相が安定であり、その逆であれば液相が安定になる。ただし、両者が共存する組成域では、自由エネルギー曲線が交差するので、2つの自由エネルギー曲線に対して共通接線を引き、その接点が液相線、固相線に相当する。このように自由エネルギーと平衡状態図の間には対応関係がある。その際、正則溶体近似を用いるとA-B 2成分系合金における液相と固相の自由エネルギーは次の(1)、(2)式で表すことができる。

$$G^{Liquid} = X_A^{Liquid} \cdot \Delta G_A^{0,L-S} + X_B^{Liquid} \cdot \Delta G_B^{0,L-S} + X_A^{Liquid} \cdot X_B^{Liquid} \cdot \Omega_{AB}^{Liquid} + RT (X_A^{Liquid} \ln X_A^{Liquid} + X_B^{Liquid} \ln X_B^{Liquid}) \quad (1)$$

$$G^{Solid} = X_A^{Solid} \cdot X_B^{Solid} \cdot \Omega_{AB}^{Solid} + RT (X_A^{Solid} \ln X_A^{Solid} + X_B^{Solid} \ln X_B^{Solid}) \quad (2)$$

上式において、

G^{Phase} : 各相 (Phase=Liquid (液相) または Solid (固相)) の自由エネルギー

X_i^{Phase} : 成分 (i=A または B) の各相 (Phase=Liquid (液相) または Solid (固相)) におけるモル分率

$\Delta G_A^{0,L-S}$, $\Delta G_B^{0,L-S}$: 純粋成分 A と B の液相における自由エネルギー

R : ガス定数, T : 温度

Ω_{AB}^{Phase} : 正則溶体近似における各相 (Phase=Liquid (液相) または Solid (固相)) の相互作用パラメータ

ここで、自由エネルギーの基準 (自由エネルギーの値に数値を当てはめるためにはゼロとなる点を定義する必要がある) を純粋な固相にとると、純粋成分の液相の自由エネルギーが $\Delta G_A^{0,L-S}$, $\Delta G_B^{0,L-S}$ で表され、固相のそれはゼロという扱いになり、上述の(1)、(2)式のような形になる。また Ω_{AB}^{Phase} は異種成分間 (A-B 間) の相互作用を表すパラメータであり、同種原子間に比べて異種原子間に互い

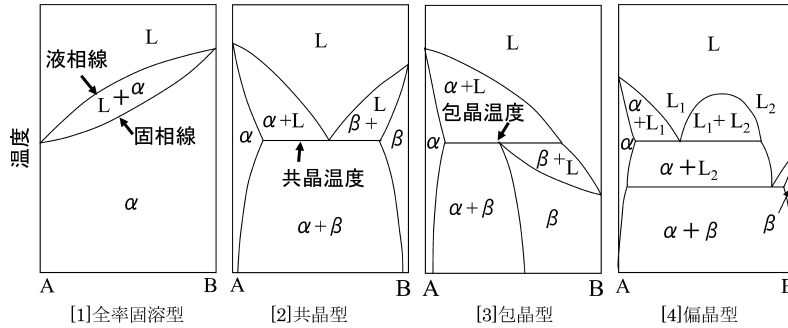


図1 基本的な2成分系平衡状態図¹⁾

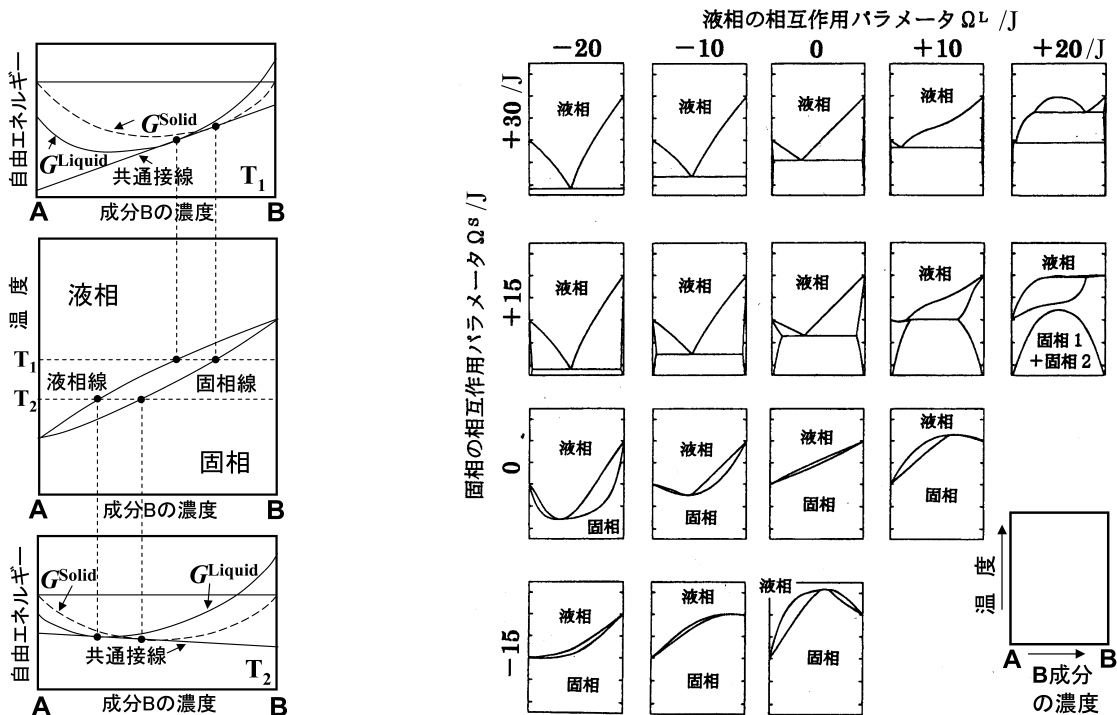


図2 自由エネルギー曲線と平衡状態図の関係

図3 正則溶体近似による相互作用パラメータと平衡状態図の変化

に反発する傾向がある場合には Ω_{AB}^{Phase} は正の値をとり、その傾向が強ければ絶対値も大きくなる。逆に異種原子間に同種原子間に比べて互いに引き合う傾向がある場合には Ω_{AB}^{Phase} は負の値をとり、その傾向が強ければ絶対値も大きくなる。そこで、上述の ΔG_A^{OLS} 、 ΔG_B^{OLS} を固定し（これはA、B成分の融点を固定することに相当する）、さらに固相と液相の相互作用パラメータ Ω_{AB}^{Phase} を正から負へと変化させて、2成分系平衡状態図を描くと図3のようになる。この図は最初にPeltonとThompson⁹⁾が発表したものである。図3においては、縦方向に固相の相互作用パラメータを下から上に向かって負から正に変化させ、一方、横方向には左から右に向かって、液相における相互作用パラメータを負から正に変化させている。その際の固相および液相における相互作用パラメータの値に対応する平衡状態図の形が図3に示されている。同図に示すように、A、B成分の融点を同図に示すすべての平衡状態図に対して固定しても、固相と液相の相互作用パラメータを変化させると、上述の4種類の平衡状態図が現れ、状態図集に掲載されている比較的簡単な平衡状態図の多くが、この図面の中に表されていることがわかる。特に、上述の相互作用パラメータと状態図の変化を対応づけると、概ね、液相も固相も Ω_{AB}^{Phase} が負、すなわち異種原子間に同種原子同士よりも互いに引き合う傾向がある場合には固相において固溶体が安定に存在し、「全率固溶体型」になる。一方その逆として、液相も固相も Ω_{AB}^{Phase} が正、すなわち異種原子間に同種原子同士よりも互いに反発する傾向が強い場合には、2液相分離型（偏晶型）になる。また、液相における Ω_{AB}^{Phase} が負で、固相においては正となる場合には、液相では異種原子は混合しやすいが、固相では分離傾向にあるために、全体として共晶型になることがわかる。

実際の平衡状態図の形が複雑なのは、中間相と呼ばれる化合物相や、その固溶体が存在するためである。温度域を限定して、純成分と中間相、あるいは中間相同士の領域を見ると、上述の4種類の状態図が存在し、全体としてはそれらの組み合わせから成り立っていることに気づくと思う。例えば、簡単な例として、図4に中間相が金属間化合物相であり、その中間相と2つの純成分がそれぞれ左右に共晶型の状態図を形成する場合を示す。特に図4の場合には、中間相の化合物 A_xB_y は非化学量論組成（固溶体としての化合物相）を有し、かつ液相線温度の頂点においては化合物としての融点を有している（この型の融解をCongruent meltingと呼ぶ。）。この型の中

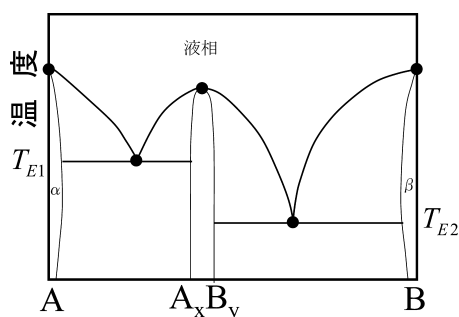


図4 中間相を含む2成分系平衡状態図の一例

間相を考慮にいれ、図1の4つの型と組み合わせると、2成分系合金の平衡状態図のほとんどの形状を描くことができる。

このように、平衡状態図を理解するための手始めの段階としては、上述の4種類の状態図の読み方を理解することが基本となる。また、図3に示すように、平衡状態図は構成成分間の相互作用を相平衡という形で表しており、平衡状態図の基本形は比較的単純な熱力学量の変化によって生じていることをご理解いただければと思う。

3. 平衡状態図と材料組織の関係

この節では、上述の [1], [2], [3] の3つの基本的な平衡状態図について、ある組成に対して液相の高温状態から徐々に温度を下げた場合の相変化や材料組織の変化を説明し、平衡状態図が示している内容や平衡状態図の読み方を理解していただきたいと思う。なお、ここでは液相が関与する平衡状態図について述べるが、液相を固体の母相と考え、温度の低下に従って、そこから別の固相が析出すると考えれば、固体だけを対象とする場合にも以下の取り扱いは応用展開できる。

3.1 全率固溶型平衡状態図

最初に、上記図1 [1] の全率固溶型状態図について、液相から固相が晶出する際の凝固組織の変化について説明する。本稿では、冷却過程において常に共存する相は平衡状態にあるとする。図5中の点(1)の均一な液相の状態から徐々に冷却すると、点(2)で液相線に達した瞬間に α 相の固相が晶出する⁹⁾。この時、平衡状態で晶出する α 相の組成は点(2')の濃度となる。合金においては平衡共存する液相と固相の組成は一般に異なり、凝固偏析の原因となるが、その基本的な状況を液相線と固相線は示している。徐々に冷却を続けると、 α 相の存在割合が増加する（点(3)の状態）。その際の平衡共存する濃度(3')の液相と濃度(3'')の α 相の存在割合は後述の「てこの法

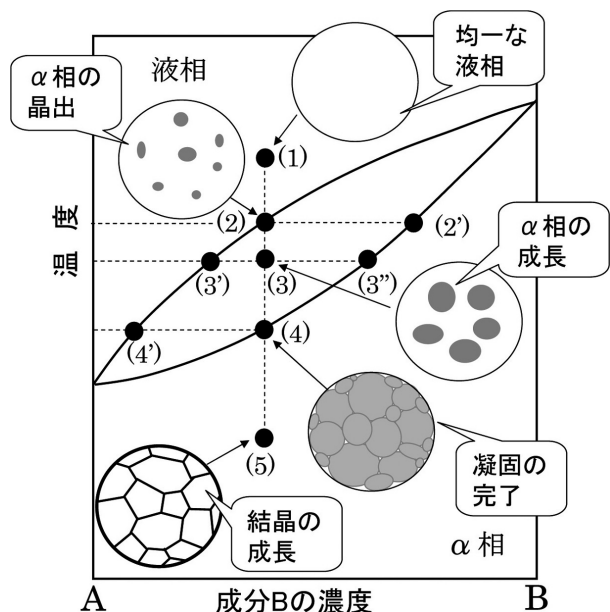


図5 全率固溶型平衡状態図において液相から冷却した場合の材料組織変化の様子⁹⁾

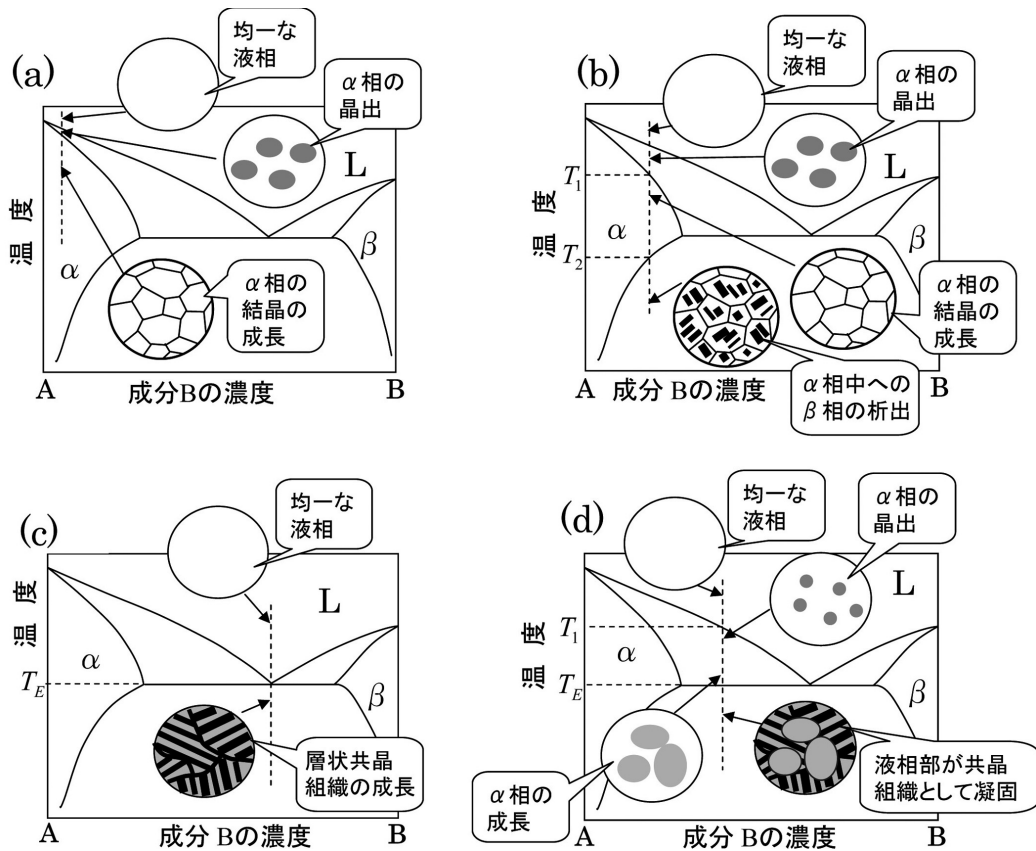


図6 共晶型平衡状態図において液相から冷却した場合の材料組織変化の様子⁶⁾

則（てこの原理）」を利用して計算できる。固相線の温度(4)に達すると濃度(4')の液相は無くなり、さらに冷却すると粒界を伴った完全な固相の組織となる(5)。

3.2 共晶型平衡状態図

次に、図1[2]の共晶型状態図において、液相から種々の組成で平衡凝固させた際の凝固組織の模式図を図6(a)～(d)に示す⁶⁾。(a)の組成では、液相から α 相が晶出し、前述の図5の場合と同様の組織形成が生じる。(b)の組成では、 α 相の晶出が生じ、さらに温度が下がって固相線(T_1)に達すると、(a)と同様の組織が得られるが、さらに温度が低下し、 T_2 の温度に達すると、 β 相が α 相中に析出する。次に(c)の組成は共晶点を通るため、共晶温度 T_E まで液相が存在した後、共晶温度において α 相と β 相が晶出し、層状またはロッド状の2相が共存する共晶反応特有の組織となる。最後に(d)の組成では、先ずにおいて α 相が晶出し、温度の低下とともに徐々に α 相の量が増える。共存する液相は共晶点組成へ向かって液相線に沿って濃度に変化し、共晶温度 T_E において共晶反応を生じて α 相と β 相からなる共晶組織へと変化する。そのため、図中に示したように初晶の α 相と共晶組織が混在した組織となる。

なお、共晶反応が生じる際に層状の組織が形成される機構は次のように考えられている⁷⁾。

図7の①で示した α 相が先ず最初に核生成し、次にこの α 相に隣接して②および③で示した β 相が形成されると考える。その際、A成分の濃度が高い α 相と液相の界面近傍の液相中では平衡状態図に示すようにB成分の濃度が高

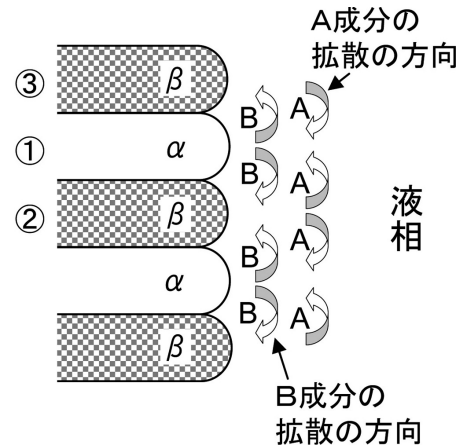


図7 共晶組織の形成機構の説明図⁷⁾

く（ α 相と平衡する液相の濃度、つまり共晶組成ではB成分の濃度が α 相中のB成分の濃度に比べて高い）、一方、B成分の濃度が高い β 相と液相の界面近傍の液相中では逆にA成分の濃度が高くなっている（ β 相と平衡する液相の濃度、つまり共晶組成ではA成分の濃度が β 相中のA成分の濃度に比べて高い）。その結果、固相と接する液相界面では、両成分ともに界面に沿う方向に局所的に濃度勾配が生じ、図7に示した矢印の方向に沿って拡散が進行する。そのため、各々の固相の成長先端部においては他の固相の核生成が生じる傾向が抑制され（逆の言い方をすると、 α 相の前面には α 相の主成分であるA

原子が拡散によって集まり、一方、β相の前面にはβ相の主成分であるB原子が拡散によって集まるので、液相と固相の界面に垂直な方向へ固相がさらに定常的に成長するための条件が整えられる。この結果、固相はその方向へ長く伸びた層となって成長する。

3.3 包晶型平衡状態図

次に包晶型状態図において、液相から平衡凝固させた際の凝固組織の模式図を図8に示す¹⁾。同図(a)に示した X_B^0 の組成の液相から降温する場合、温度 T_1 においてα相が晶出し始める。温度が包晶温度 T_p に達するまで液相中のα相の量が増え、両者が共存する組織となる。 T_p に達すると、β相がα相と液相の界面においてα相を包むように晶出し始める。図8(a)に示した組成では、この包晶温度 T_p において液相は消え、温度の低下と共にα相の周辺にβ相が成長した(α相を包むようにβ相が成長した)2相共存組織になる。

次に図8(b)に示した X_B^1 の組成の液相から降温する場合には、温度 T_1 においてα相が晶出し始め、温度が包晶温度 T_p に達するまで液相中のα相の量が増え、両者が共

存する組織となる。 T_p に達すると、β相がα相と液相の界面においてα相を包むように晶出し始める。図8(b)に示した組成では、この包晶温度 T_p においてα相は消え、温度の低下と共にβ相と液相が共存する組織に変化する。その後 T_3 の温度に達すると凝固が完了し、すべてβ相の固相組織となる。以上は平衡状態を保ちつつ凝固が進行する場合であるが、 X_B^1 の組成においても、通常の凝固では、初期に晶出したα相が残ったままβ相の晶出・成長が進み、α相を包むようにβ相が成長した組織になることが多い²⁾。

4. てこの法則(てこの原理)^{2, 6)}

共晶型平衡状態図を例にとって、平衡共存する2相の割合を状態図から算出する方法を説明する。共晶型の平衡状態図においては、図9に示すように、例えば X_B^0 という組成の液体を冷却した場合、温度において液相とα相が平衡共存する。この時、液相とα相の組成をそれぞれ X_{B,T_1}^{Liq} , $X_{B,T_1}^α$ とすると、液相とα相の割合は次式で表すことができる。

$$(液相の量) : (α相の量) = \frac{X_B^0 - X_{B,T_1}^α}{X_{B,T_1}^{Liq} - X_{B,T_1}^α} : \frac{X_{B,T_1}^{Liq} - X_B^0}{X_{B,T_1}^{Liq} - X_{B,T_1}^α} \quad (3)$$

上式の関係は、 X_B^0 の濃度を支点にして、液相の量はα相側の濃度差($X_{B,T_1}^{Liq} - X_B^0$)、α相の量は液相側の濃度差($X_{B,T_1}^{Liq} - X_{B,T_1}^α$)に比例し、てこを用いた力の釣り合いの関係に相当する。そこで、上式を用いて2相共存域におけるそれぞれの相の量の割合を評価する方法を「てこの法則(てこの原理)」と呼んでいる。

図9において共晶温度 T_B よりも低い温度域では、α相とβ相が平衡共存するが、例えば温度 T_2 においてα相とβ相の割合は次式で表すことができる。

$$(α相の量) : (β相の量) = \frac{X_{B,T_2}^β - X_B^0}{X_{B,T_2}^β - X_{B,T_2}^α} : \frac{X_B^0 - X_{B,T_2}^α}{X_{B,T_2}^β - X_{B,T_2}^α} \quad (4)$$

平衡状態図は、与えられた温度、組成においてどのような相が存在するのを示しているが、この「てこの法則」を利用すれば、共存する相の割合を定量的に評価で

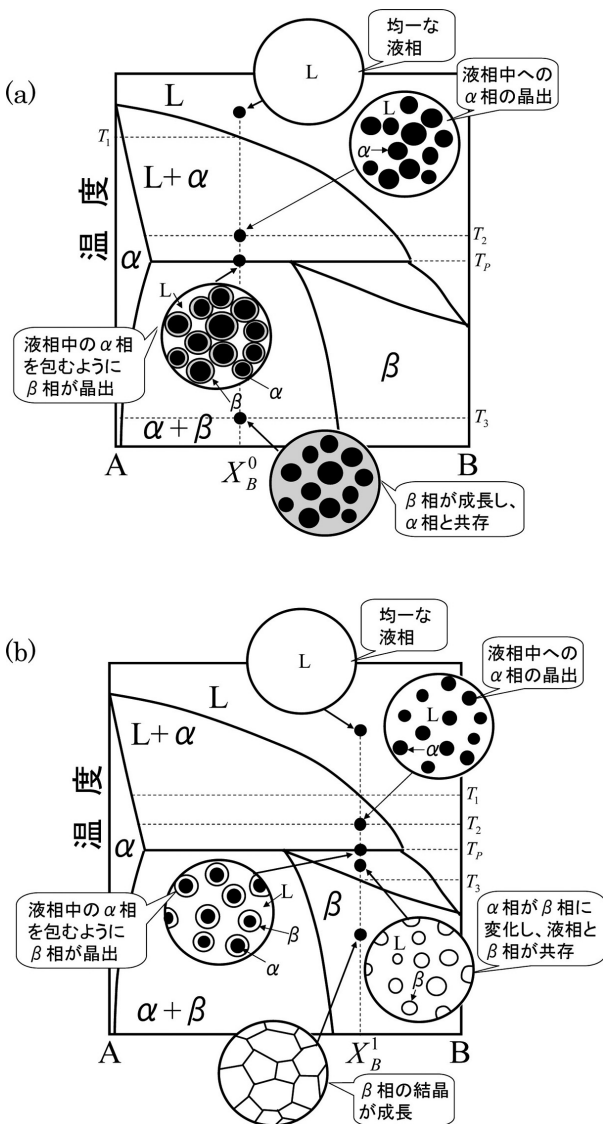


図8 包晶型平衡状態図において液相から冷却した場合の材料組織変化の様子¹⁾

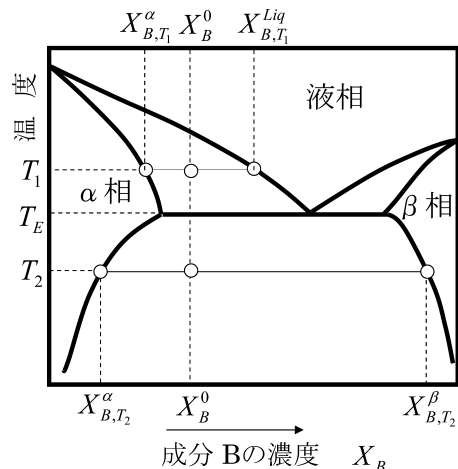


図9 てこの原理の説明図⁶⁾

きる。ただし、あくまでも平衡状態で共存する場合であり、固相中の成分の拡散が遅い場合には平衡状態に達しないため、固相線が平衡状態図に示されている位置からずれることが多く、この法則から得られる定量性は満足できないことに注意すべきである。

5. おわりに

本稿では2成分系の平衡状態図について概説した。平衡状態図集を眺めると一体何種類の平衡状態図が存在し、どれだけの知識がないと有効に活用できないのかと思っ
てしまいがちであるが、ここで述べたように基本的には数種類の基本形を理解すれば、状態図から組織形成の様子を読み取れることを理解していただきたい。

なお、上述のように、本稿で述べた内容は主として液相から固相に変態する場合を扱い、溶接プロセス時に液相が生じてその後凝固組織が形成されることを念頭においた。しかしながら、熱処理プロセスにおいて、母相が固相であり、温度の低下等によって他の固相が析出する場合にも、本稿で述べた状態図に従う組織変化が生じる。一般に液相から固相が現れることを「晶出」と言い、固相から他の固相が現れることを「析出」と呼ぶ。この呼称に従えば、本稿中の「晶出」という言葉を「析出」と

呼び変えていただければ（「共晶」は「共析」，「包晶」は「包析」になる），固相を対象とする相変態に対しても本稿の内容は展開できる。

本稿では概説にとどまっているが、詳細は参考文献に示した優れた資料・書籍をご参照いただきたい。特に、参考文献の2)と6)には、平衡状態図と材料組織の関係について、非平衡状態における組織変化についても詳しく、かつ丁寧に解説されている。本稿でも多数の図面、説明を参考にして引用している。

参考文献

- 1) 佐久間建人：「セラミック材料学」，海文堂。
- 2) P. Gordon 著，平野賢一，根本實共訳：「平衡状態図の基礎」，丸善。
- 3) C.H.P. Lupis: 「Chemical Thermodynamics of Materials」, North-Holland.
- 4) D.R. Gaskell: 「Introduction to the Thermodynamics of Materials」, Third Edition, Taylor & Francis.
- 5) A.D. Pelton and W.T. Thompson: Prog.Solid State Chem., 10 (1975), 119.
- 6) W.D.キャリスター（入戸野修監訳）：「材料の科学と工学」 [1] 材料の微細構造，培風館。
- 7) 横山 亨：「図解 合金状態図読本」，オーム社。
- 8) 山口明良：「相平衡状態図の見方・使い方」，講談社サイエンティフィック。