

1. 金属材料のプロセスと組織制御 —平衡状態図の基礎—

1.1 周期律表から見る平衡状態図

金属 (metals) 及び合金 (alloys) は、我々の身の回りをはじめ社会の様々な場面で使用されている。金属は、周期表中の元素の 4/5 を占める。これらはそれぞれ特徴的な物性を有する。多くの場合、その特徴の主要因は結晶構造 (crystal structure) に由来する。同族元素 (congener) は類似の物性を示すことはよく知られているが、金属においても同族元素の多くは同じ結晶構造を有する (同一温度、圧力下において)。

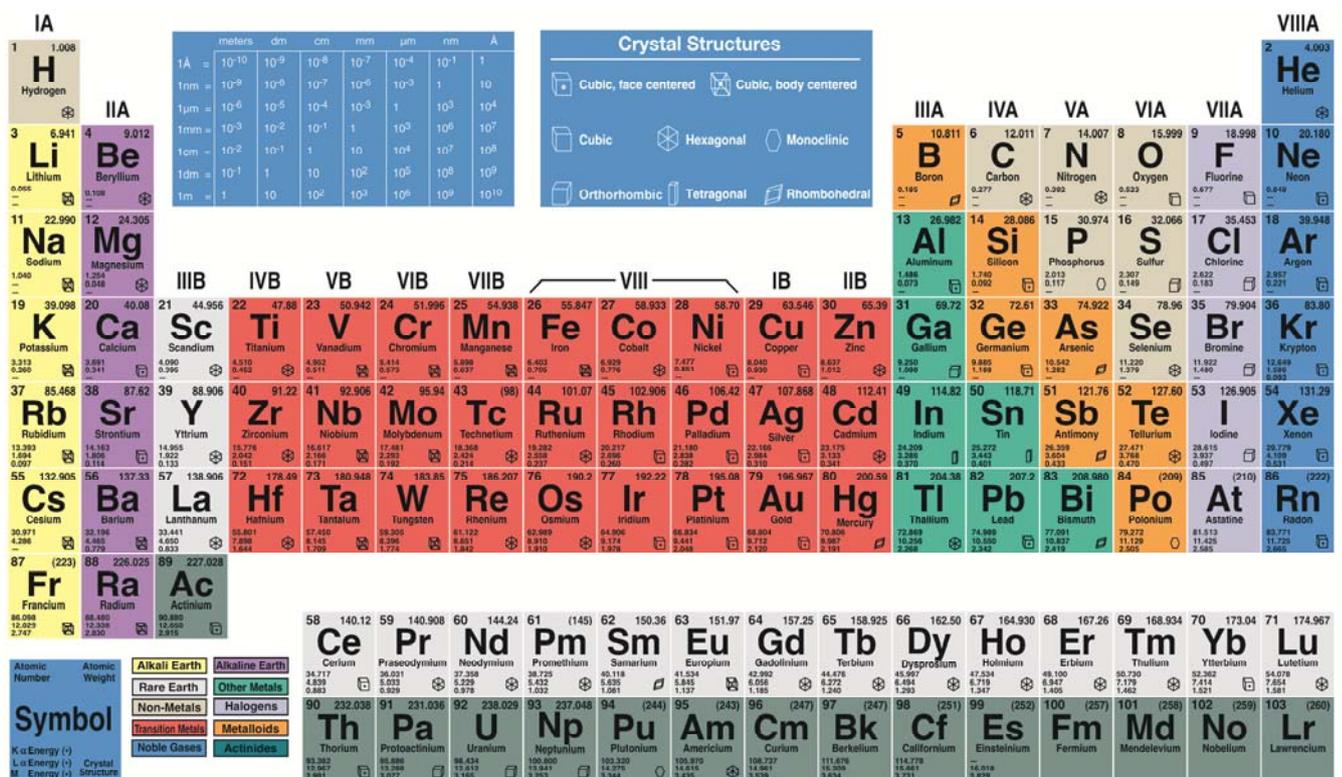


図 1.1 周期表—Periodic Table of Elements (www.edax.com から引用)

例えば、6B 族における同族元素である Cr と Mo は体心立方 (body-centered cubic: bcc) 構造を有し、8 族元素の Ni と Pd は面心立方 (face-centered cubic: fcc) 構造を有する。これらの 2 元系状態図 (binary phase diagram) を、図 1.2 に示す。これら 2 元系は、全率固溶型の状態図を示す。すなわち、固相線 (solidus line) 以下において Mo と Cr は bcc 構造を有した相を形成し、お互いに固溶する。このことは同じ同族元素である Ni—Pd 2 元系においても同様であり、Ni と Pd は fcc 構造を有する単一相を形成する。

一方、異族元素の 2 元系では多くの場合、複数の相を形成する (図 1.3)。Cr—Ni 2 元系において、Cr 濃度の高い bcc 相 (A2 相) と Ni 濃度の高い fcc 相 (A1 相) がそれぞれ単相領域を持ち、それらの中間において bcc 相と fcc 相の二相域が形成される。また、Mo—Pd 2 元系においても同様であるが、本 2 元

系では Mo-Pd の中間相として六方細密充填 (hexagonal closed-pack: hcp) 構造を有する MoPd 相が形成する。したがって、2 元系状態図のおおまかな特徴 (熱力学的な特徴) は、周期表から予想することができる。

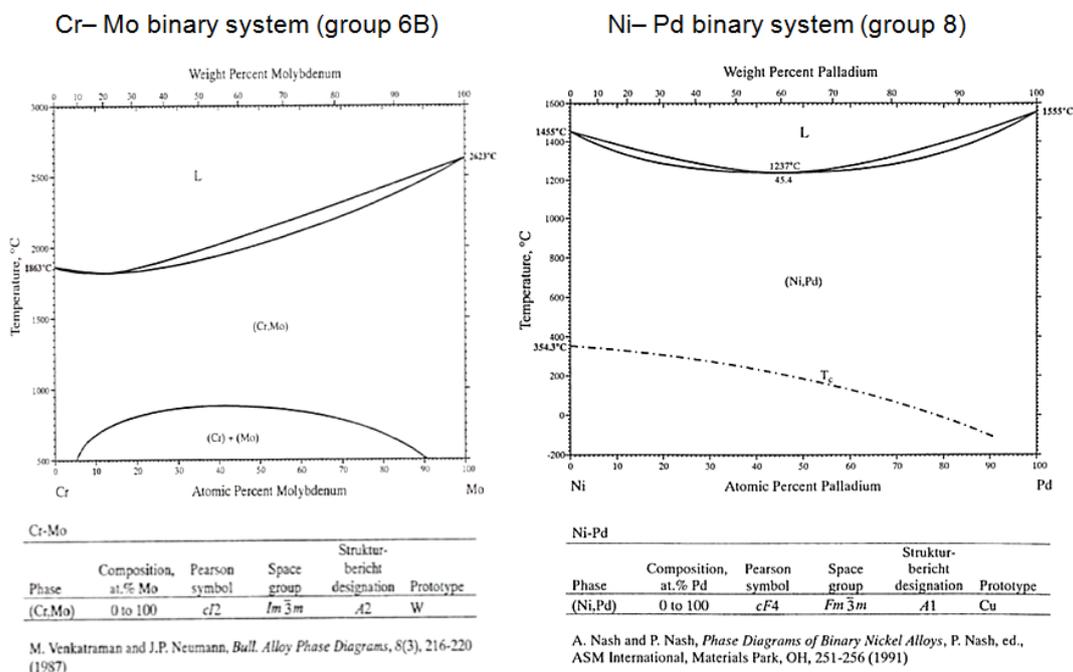


図 1.2 同族元素の 2 元系状態図の例 (Cr–Mo, Ni–Pd) [4]

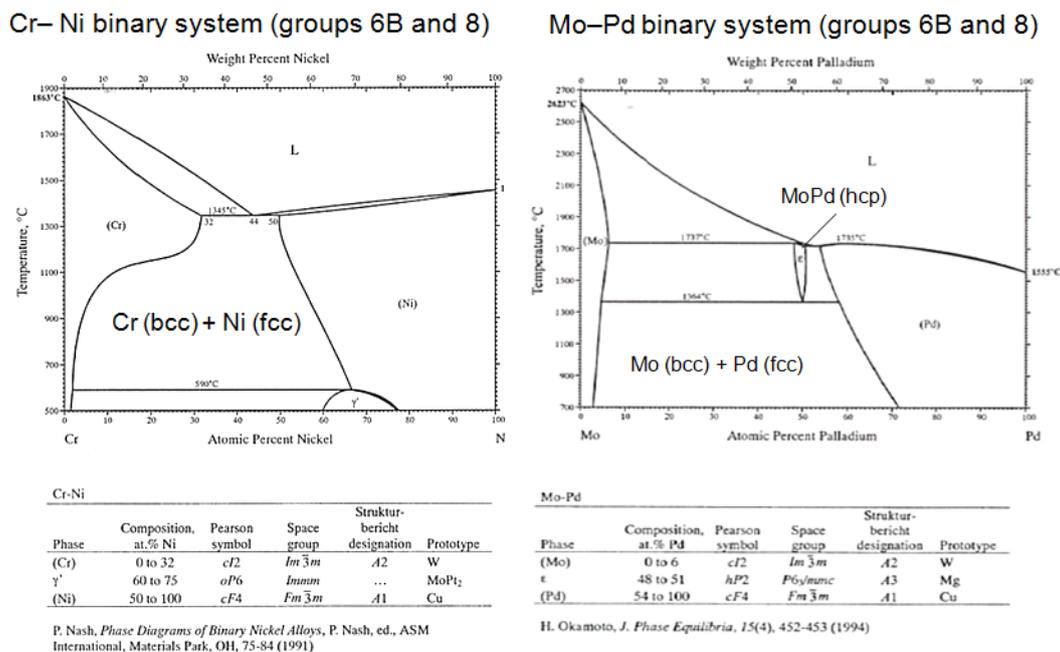


図 1.3 異族元素の 2 元系状態図の例 (Cr–Ni, Mo–Pd) [4]

しかし、これは必ずしもすべての金属に適用されるものではない。むしろ遷移金属元素（ d 軌道の自由電子を持つ金属元素）において主に認められる傾向である。アルカリ金属である Mg（ $3s$ 軌道の最外殻電子）や 3 価の金属である Al 等（ $3s$ 軌道、 $3p$ 軌道の外殻電子を含む）はほとんどの場合、2 元系においても多数の金属間化合物（intermetallic compound）を形成する（図 1.4）。

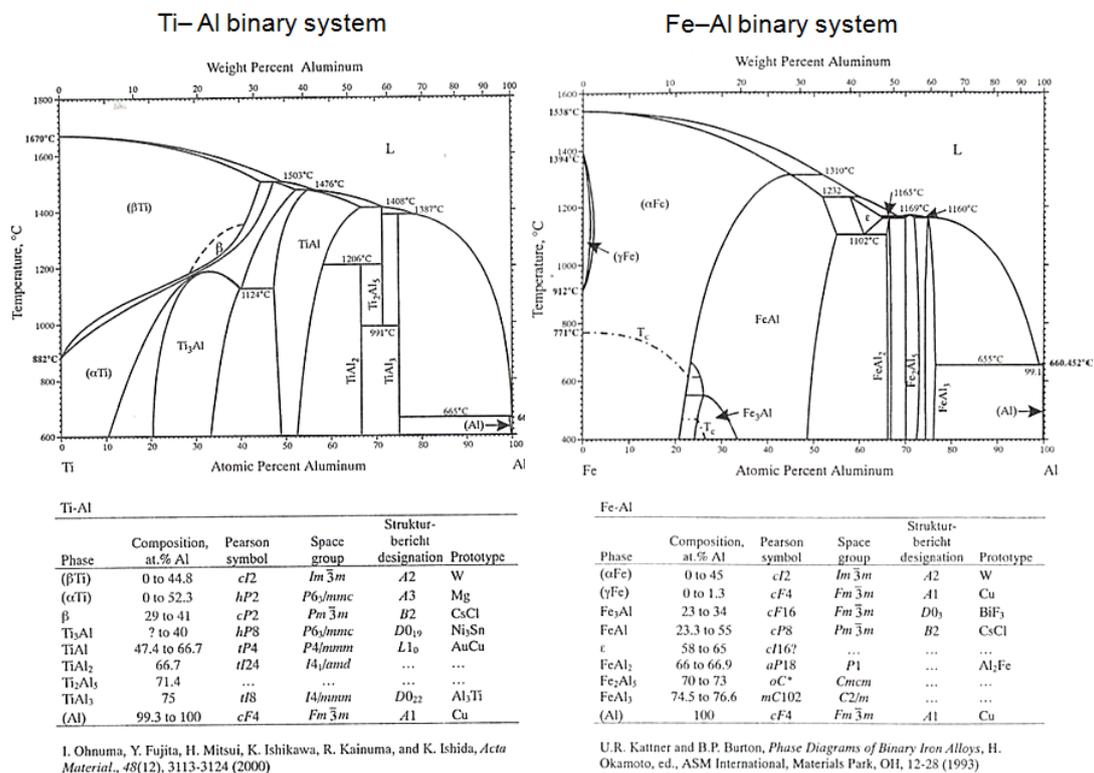


図 1.4 Ti-Al 及び Fe-Al 2 元系状態図 [4]

本講義で対象とする金属材料は、アルミニウム (Al) 合金、マグネシウム (Mg) 合金、チタン (Ti) 合金、銅 (Cu) 合金、ニッケル (Ni) 基合金である。原子番号の小さい Al や Mg は同族の合金元素を添加する場合は少ない (Mg-Ca 合金等が挙げられる)。一方、遷移金属元素である Ti, Cu 及び Ni の合金元素は多くの場合、遷移金属元素である。このような場合、金属組織に及ぼす合金元素の効果を予想するには、先ず周期表から母合金と合金元素の関係を調べるのが良いと思われる。

1.2 異相平衡の基本則

平衡状態図の熱力学的意味を理解するためには、異相平衡のための共通接線則（2 元系において）を理解する必要がある。平衡状態図はある組成を持った合金における温度と相領域の関係を示す地図のような役割を果たすだけでなく、その熱力学的意味を理解すると、各相の有する自由エネルギー（平衡状態図の場合は圧力 1 atm を前提とした Gibbs の自由エネルギー）の相対的な関係が理解できる。これは、非平衡状態における相の変化（金属組織の変化）を理解することなどにも応用できるため、是非状態図

の物理的な意味を理解して欲しいと考える（とはいえ、講義をする高田も 100%理解しているとは到底言えないが...）。

先ず簡単のために 1 成分系（1 元素のみの系）を考える。I 相と II 相が平衡するためには、両相の Gibbs の自由エネルギー G_A^I と G_A^{II} が交差して、 $G_A^I = G_A^{II}$ が成立することを意味する。

$$G_A^I = G_A^{II} \quad (1 \text{ 成分系の相平衡条件}) \quad (1.1)$$

したがって、図 1.5(a) における 1 成分系では自由エネルギーの交点が平衡温度となる。

次に 2 成分系（2 元系）を考える。A-B 2 元系の α 相と β 相の平衡条件は、化学ポテンシャル（chemical potential, μ ）を用いて以下の条件で成立する。

$$\begin{aligned} \mu_A^\alpha &= \mu_A^\beta \\ \mu_B^\alpha &= \mu_B^\beta \end{aligned} \quad (1.2)$$

この式は、 α 相における A 元素及び B 元素の化学ポテンシャル（ $\mu_A^\alpha, \mu_B^\alpha$ ）が β 相のもの（ μ_A^β, μ_B^β ）と等しい場合、平衡が成立することを意味する。これを 2 成分系の組成-自由エネルギー上で表すと、 α 相の自由エネルギー（ G^α ）と β 相の自由エネルギー（ G^β ）の曲線の共通接線の横軸接点が平衡組成に対応することを意味する（図 5(b)）。この共通接線と縦軸の接点が $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$ （A 軸上） $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$ （B 軸上）であるため、(1.2) 式を満たしていることがわかる。これを 2 元系における"共通接線則"と呼び、本則を用いて 3 元系で平衡相を記述する場合は共通接面となる。

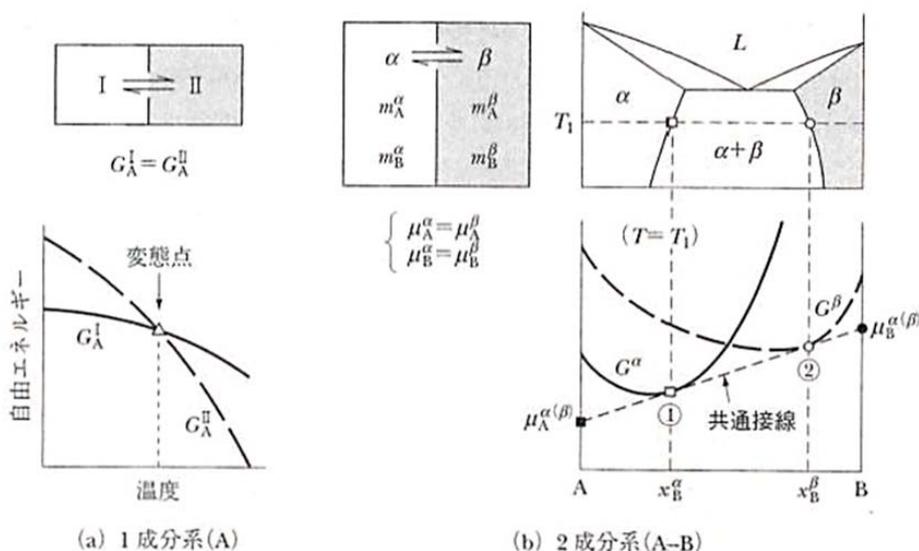


図 1.5 1 成分系と 2 成分系の異相平衡の条件：(a) 1 成分系（A 元素）では I 相と II 相の自由エネルギー（ G_A^I, G_A^{II} ）の交点が平衡温度，(b) 2 成分系（A 元素と B 元素）では、 α 相と β 相の組成-自由エネルギー（ G_α, G_β ）の共通接点①②が平衡組成 [5]。

上記のように状態図の相領域は、各相の組成－自由エネルギー曲線の共通接線を投影したものであることを理解すべきである。

1.3 異相平衡の基本則

相平衡の条件式 (1.2) は、多元系 (n 成分系) の多相平衡へ拡張できる。その場合、異相平衡が成立するためには、各成分の化学ポテンシャルが等しいことが必要である。そのため n 成分系 (A, B, C...の n 元素) において q 種の異なる相 (1, 2, 3...q) が平衡することを考えると、下記のように条件式の総数は $n(q-1)$ である。

$$\begin{aligned}\mu_A^1 &= \mu_A^2 = \mu_A^3 \dots \mu_A^q \\ \mu_B^1 &= \mu_B^2 = \mu_B^3 \dots \mu_B^q \\ &\dots \\ \mu_n^1 &= \mu_n^2 = \mu_n^3 \dots \mu_n^q\end{aligned}$$

また組成変数の総数は下記のように $q(n-1)$ であるため、独立な組成変数 fc は次式にて表される。

$$fc = q(n-1) - n(q-1) = n - q \quad (1.3)$$

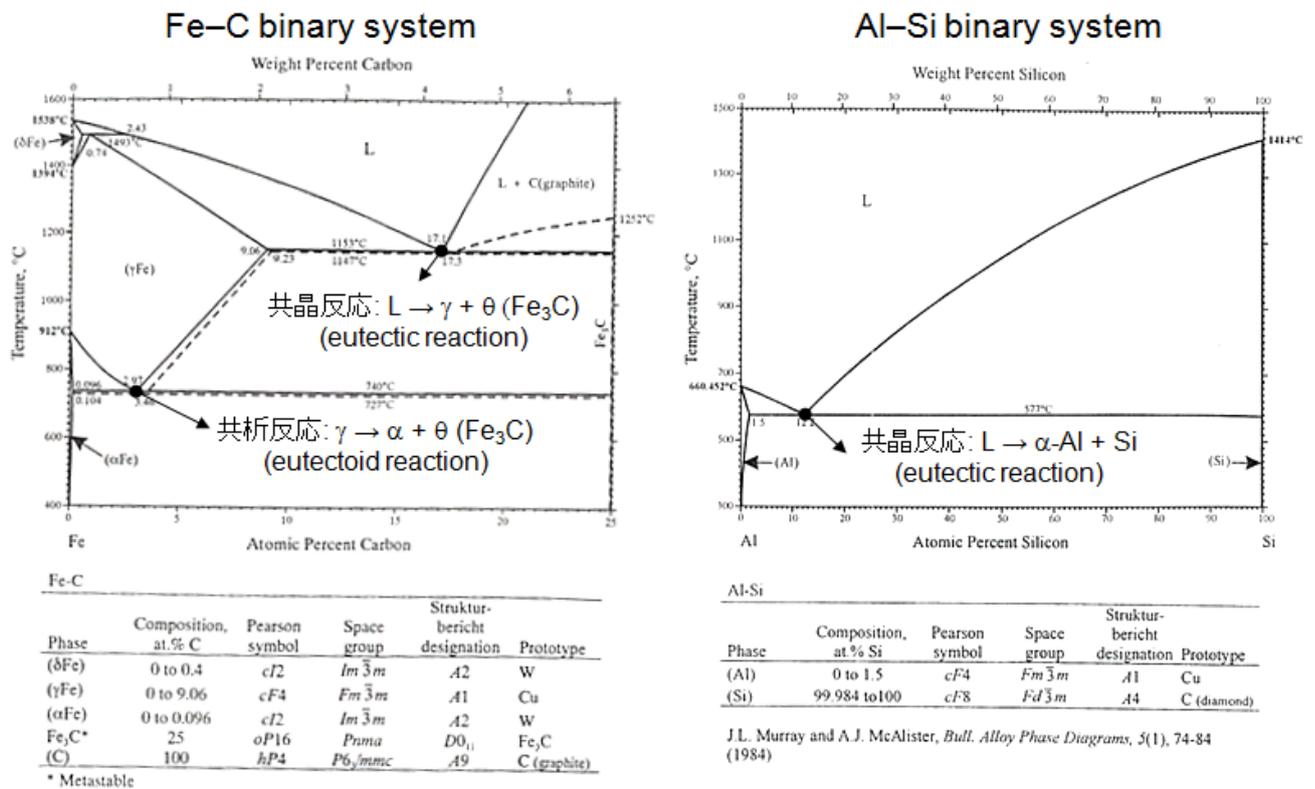
相平衡は組成だけでなく、温度と圧力にも依存するため、独立変数 f の総数は以下のようになる。

$$f = fc + 2 = n - q + 2 \quad (1.4)$$

実際の状態図において圧力は一定であるため、変数がひとつ減るため、次式の方が現実に即したものとなる。

$$f' = fc + 1 = n - q + 1 \quad (1.5)$$

これらの式を Gibbs の相律 (Gibbs phase rule) と呼び、 f (または f') を自由度 (degree of freedom もしくは number of degree of freedom) と呼ぶ。自由度 = 0 の場合は不変系 (invariant system) と呼び、この場合、組成、温度、圧力一定条件しか存在しえない平衡状態であることを意味する。例えば、2 元系状態図 (図) の場合、共晶 (eutectic) 反応が発生する 3 相平衡 (液相 + 2 種の固相) は自由度 0 ($f' = 2 - 3 + 1 = 0$) であるため、共晶温度及び共晶組成は不変でなければならない。そのため、2 元系における共晶反応が起こる温度及び組成は点で示される。



H. Okamoto, *J. Phase Equilibria*, 13(5), 543-565 (1992)

図 1.6 共晶反応及び共析反応を持つ 2 元系状態図：Fe-C 及び Al-Si 2 元系 [4]

参考図書

- [1] Phase Transformations in Metals and Alloys 3rd edition, David A. Porter, Kenneth E. Easterling and Mohamed Y. Sherif, CRC Press (2009).
- [2] Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations -Their Thermodynamic Basis 2nd edition, Mats Hillert, Cambridge (2008).
- [3] Materials Science and Engineering 8th edition, William D. Callister and David G. Rethwisch, Wiley (2011).
- [4] Phase diagrams for Binary Alloys, Hiroaki Okamoto, ASM International (2000).
- [5] ミクロ組織の熱力学, 西澤泰二, 日本金属学会 (2002).