

## 2. 金属材料のプロセスと組織制御 — 鑄造合金の組織変化 —

### 2.1 共晶型状態図における各相の自由エネルギー

前回の講義において、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した。この理解を基に、共晶 (eutectic) 型状態図を有する系における各相の組成-自由エネルギー曲線を考える。

固相 (solid phase) の混合によるエンタルピーの変化  $\Delta H_{mix}$  が正の大きな値を示す場合、固相の組成-自由エネルギー曲線は二つの極小値を持つ。このような場合、液相 (liquid phase) の組成-自由エネルギー曲線との相対的な位置関係の温度に伴う変化 (相安定性の温度に伴う変化) によって、図 2.1 及び図 2.2 に示すような共晶型の状態図が生じる。図 2.1 の共晶温度 ( $T_4$ ) では、3 相平衡が実現される。

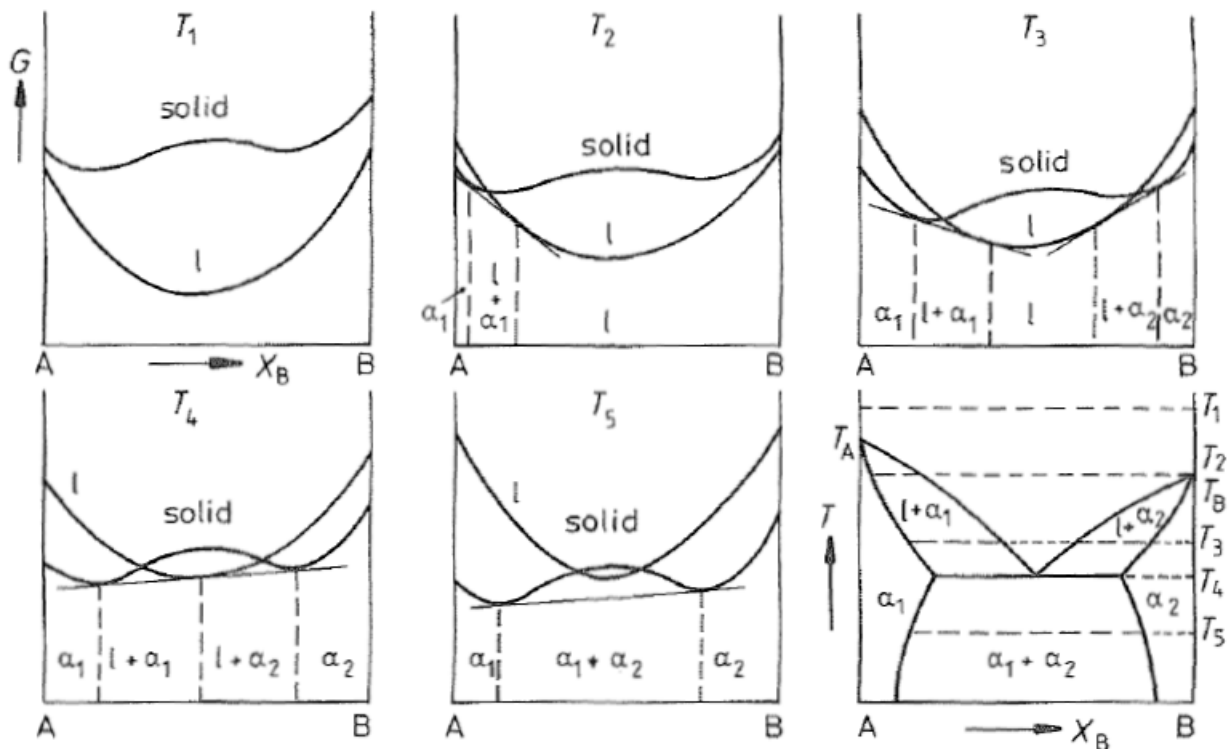


図 2.1 2 種の固相が同じ結晶構造を持つ場合の組成-自由エネルギー曲線と共晶型状態図 [4]

2 種の固相が異なる結晶構造を持つ場合の系が一般的であるが、基本的な考え方は図 2.1 と同じである。その場合の組成-自由エネルギー曲線と共晶型状態図を、図 2.2 に示す。

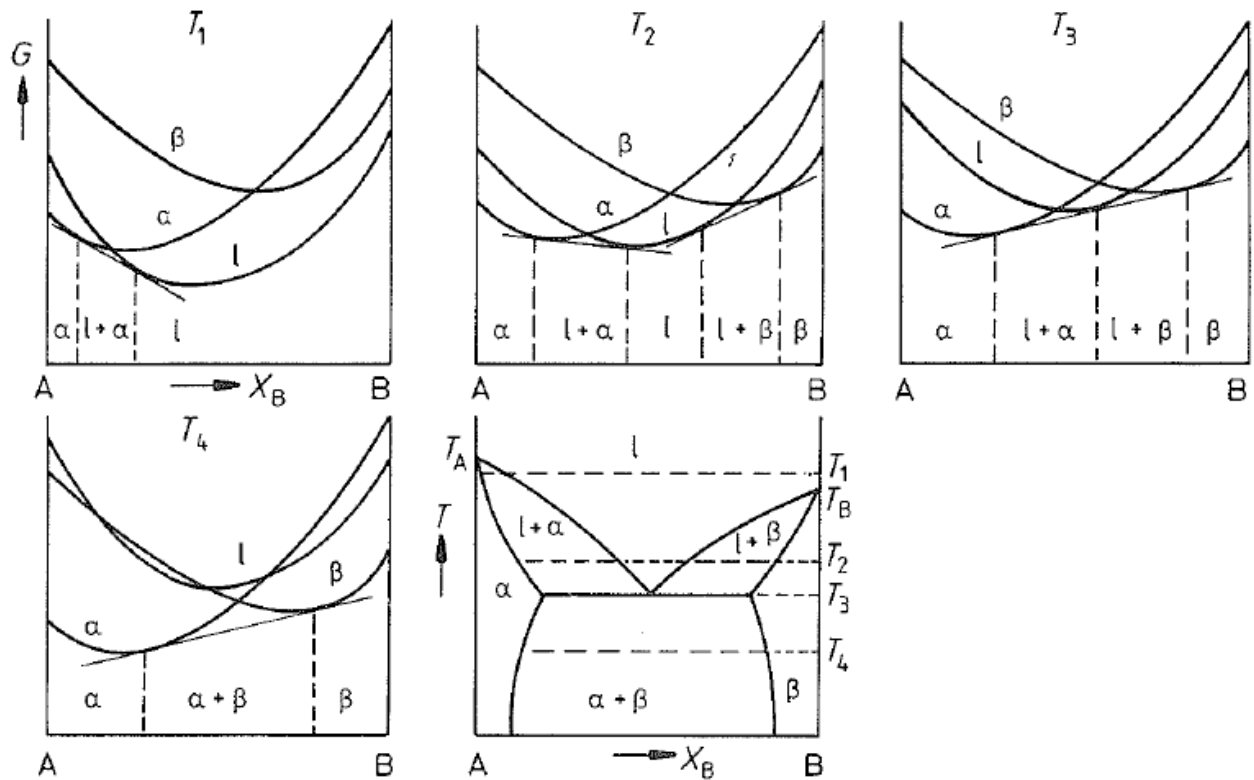


図 2.2 種の固相が異なる結晶構造を持つ場合 ( $\alpha$ 相と $\beta$ 相) の組成-自由エネルギー曲線と共晶型状態図 [4]

## 2.2 共晶型状態図を持つ 2 元系合金の凝固に伴う組織変化

次により実践的に、A-B 2 元系の共晶状態図を基にその合金の凝固に伴う組織変化を考えてみる。

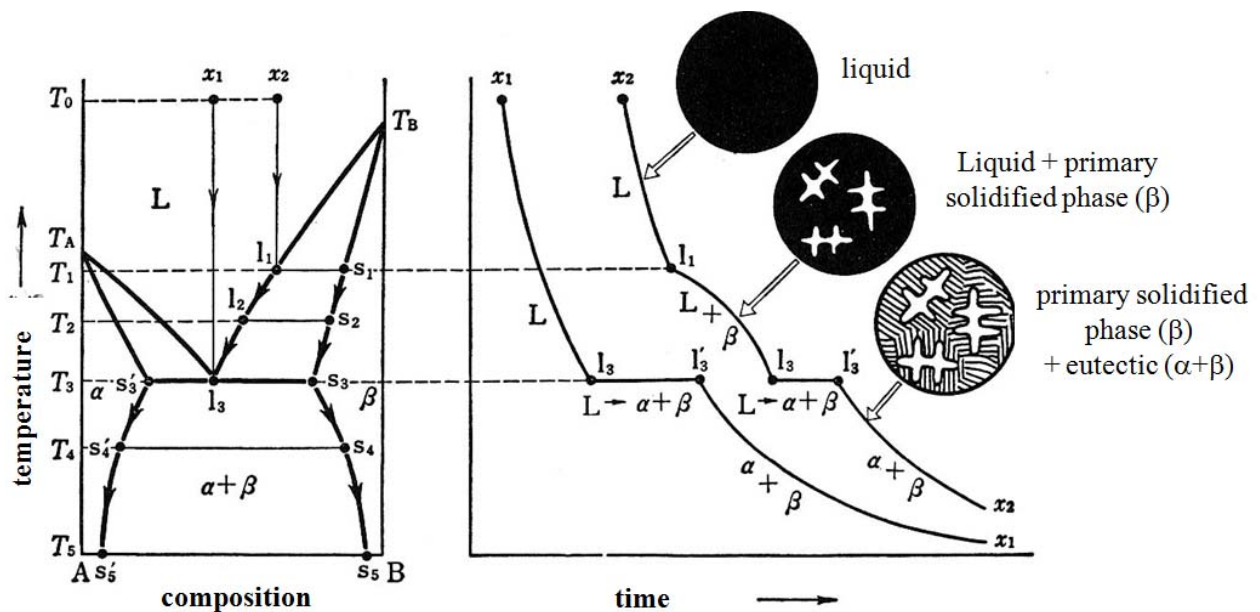


図 2.3 A-B 2 元系共晶状態図と 2 元系合金の凝固過程と冷却曲線 [4]

図 2.3 に A-B2 元系の共晶状態図とその 2 元系合金の凝固に伴う組織変化と冷却曲線を示す。組成  $x_1$  と  $x_2$  の合金の温度を融点以上の  $T_0$  から除冷した場合の組織変化と冷却曲線を考える。

まず組成  $x_2$  の合金は  $T_1 \sim T_3$  の温度範囲で初晶  $\beta$  相の晶出 (crystallization) に伴う潜熱 (latent heat) によって冷却曲線がなだらかになる。非常に遅い冷却速度である場合 (平衡状態を満足しながら温度変化が起こる場合)、晶出した  $\beta$  相の組成は固相線 (solidus line) 上に移動し ( $s_1 \rightarrow s_2 \rightarrow s_3$ )、残った液相は液相線 (liquidus line) 上に移動する ( $l_1 \rightarrow l_2 \rightarrow l_3$ )。  $T_3$  は共晶温度 (eutectic temperature) であり、液相、 $\alpha$  相及び  $\beta$  相の 3 相平衡が成立する。自由度が 0 であるため、3 相が共存する限り温度は一定であり、液相が分解して  $\alpha$  相と  $\beta$  相の 2 相になるまで温度は低下しない。つまり、共晶温度において  $L(l_3) \rightarrow \alpha(s_3') + \beta(s_3)$  の不変系反応が進行する。これを共晶反応 (eutectic reaction) と呼ぶ。

組成  $x_1$  の合金は、 $T_0 \sim T_3$  の温度範囲で単調に冷却されるが、 $T_3$  の共晶温度において一定時間温度一定 ( $l_3 \rightarrow l_3'$ ) となり、共晶反応終了後、冷却される。共晶反応の生成相である  $\alpha$  相及び  $\beta$  相は冷却中も平衡すると仮定すると、 $\alpha$  相及び  $\beta$  相の組成は固溶度線上 (それぞれ  $s_3' \rightarrow s_4' \rightarrow s_5'$ ,  $s_3 \rightarrow s_4 \rightarrow s_5$ ) に変化する。

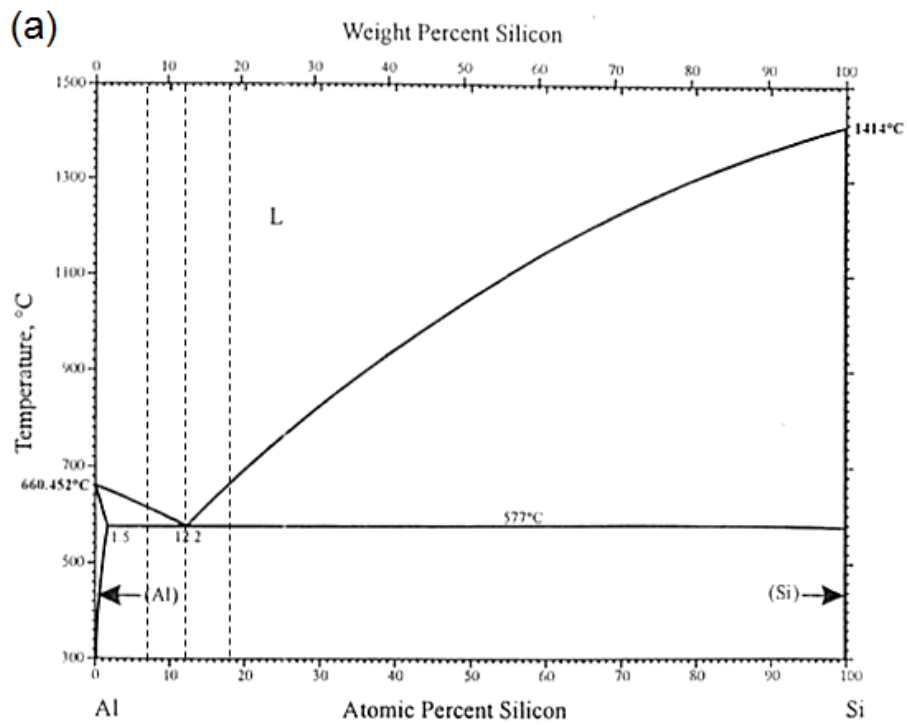
以上のように、熱分析による冷却曲線を記録することによって、水平部分や折点の存在を調べることによって、不変系の反応や 1 変系の反応の有無を実験的に確認することができる。この手法は、状態図を校正するために古くから用いられてきた手段である。

### 2.3 共晶型状態図を持つ 2 元系合金の凝固組織

以上のような 2 元系共晶合金の典型的な例は、Al-Si 2 元系合金である。図 2.4 に、(a) Al-Si 2 元系状態図と (b) 亜共晶 (hypoeutectic) 組成、(c) 共晶 (eutectic) 組成及び (d) 過共晶 (hypereutectic) 組成を持つ Al-Si 2 元系合金の凝固組織を示す。亜共晶組成の Al-7%Si 合金と過共晶組成の Al-18%Si 合金の初晶 (primary solidified phase) は、それぞれ  $\alpha$ -Al (fcc 構造) 及び Si (diamond 構造) である。図 2.3 の模式図と対応させて、Al-Si 合金の凝固組織がどのように形成されるか想像して頂きたい。

#### 参考図書

- [1] Phase Transformations in Metals and Alloys 3<sup>rd</sup> 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 2<sup>nd</sup> edition, Mats Hillert, Cambridge (2008).
- [3] Phase diagrams for Binary Alloys, Hiroaki Okamoto, ASM International (2000).
- [4] 金属組織学, 須藤一, 田村今男, 西澤泰二, 丸善出版 (1972).
- [5] ミクロ組織の熱力学, 西澤泰二, 日本金属学会 (2002).
- [6] アルミニウムの組織と性質, 軽金属学会 (1998).



(b) hypoeutectic (Al-7%Si)    (c) eutectic (Al-12%Si)    (d) hypereutectic (Al-18%Si)

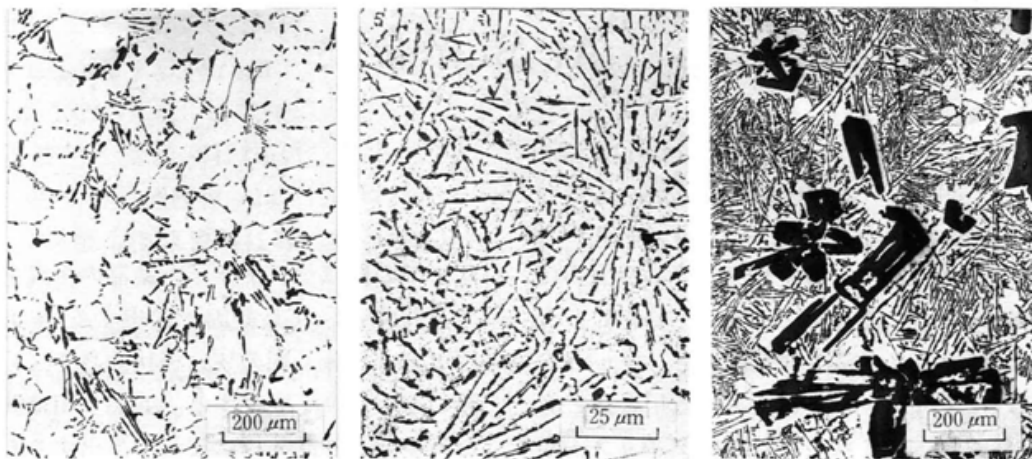


図 2.4 (a) Al-Si 2 元系状態図[3], (b) 亜共晶 (hypoeutectic) 組成, (c) 共晶 (eutectic) 組成及び(d) 過共晶 (hypereutectic) 組成を持つ Al-Si 2 元系鋳造合金の凝固組織[6].