



入門講座

専門用語-鉄鋼材料編-2

相変態と熱力学・入門

梶原正憲

Masanori Kajihara

東京工業大学 大学院総合理工学研究科
材料物理科学専攻 助教授

Phase Transformations and Thermodynamics

1 はじめに

鉄や鋼の相変態を理解するための最も重要な学問は、熱力学である。力学や電磁気学とは趣をやや異にし経験論的色彩が強いが、熱力学は初学者にとって理解しづらい学問であるとの印象を与えてきた。しかしながら、少数の基本法則が理解できれば熱力学の修得はそれほど困難でないように思われる。本稿では、参考文献1~4の歴史的な名著を参考とし、鉄や鋼の相変態の理解に必要な熱力学の基本概念に触れてみたいと思う。

2 熱力学の基本法則

相変態を対象とした合金熱力学では、第一法則と第二法則を理解すれば十分である。合金熱力学の重要な関係式のほとんどは、この二つの法則を出発点として導くことができる。

2.1 第一法則

熱力学の第一法則は、エネルギーの保存則である。今、外界より物体に流れ込んだ熱を ΔQ とし物体が外界に対して行った仕事を ΔW とすると、物体の内部エネルギーの変化 ΔE は次式のように表すことができる。

$$\Delta E = \Delta Q - \Delta W \quad \cdots (1)$$

物体が外界に対して純粋な機械仕事のみを行う場合には、圧力 P の外界と接する物体の体積が ΔV だけ変化した際に $\Delta W = P\Delta V$ となり、次式が得られる。

$$\Delta E = \Delta Q - P\Delta V \quad \cdots (2)$$

式(2)の右辺に現れる各パラメータ ΔQ 、 ΔV および P は、全て測定可能である。熱力学の第一法則は、これら測定可能な3つのパラメータより内部エネルギーの変化 ΔE が求め

られることを示している。

2.2 第二法則

熱力学の第二法則は、変化の不可逆性を数学的に表したものである。今、温度 T の物体に外界より ΔQ の熱が流れ込んだ際の物体内部におけるエントロピー変化を ΔS とすると、変化過程が可逆的であるか不可逆的であるかに依存して次式が成立する。

$$\Delta S = \Delta Q / T \quad \text{可逆過程} \quad \cdots (3a)$$

$$\Delta S > \Delta Q / T \quad \text{不可逆過程} \quad \cdots (3b)$$

すなわち、物体のエントロピー変化 ΔS は、可逆過程では $\Delta Q / T$ に等しくなるが不可逆過程では $\Delta Q / T$ よりも大きくなる。

2.3 熱力学的平衡条件

熱力学の第一法則と第二法則を結合すると、非常に有用な関係式を求めることができる。式(3a)および(3b)をそれぞれ $\Delta Q = T\Delta S$ および $\Delta Q < T\Delta S$ と変形して式(2)に代入すると次式が得られる。

$$\Delta E = T\Delta S - P\Delta V \quad \text{可逆過程} \quad \cdots (4a)$$

$$\Delta E < T\Delta S - P\Delta V \quad \text{不可逆過程} \quad \cdots (4b)$$

エントロピー S と体積 V が変化しない($\Delta S = 0$ および $\Delta V = 0$)場合には、式(4a)および(4b)の右辺は0となり

$$\Delta E = 0 \quad \text{可逆過程} \quad \cdots (5a)$$

$$\Delta E < 0 \quad \text{不可逆過程} \quad \cdots (5b)$$

が得られる。式(5a)および(5b)は、物体の内部エネルギー E の値は可逆過程では変化しないが不可逆過程では減少することを示している。すなわち、最終安定状態(平衡状態)では内部エネルギー E が最小値に達する。これが、エントロピーおよび体積が一定の物体に対する熱力学的平衡条件である。

2.4 内部エネルギーの独立変数

最終安定状態すなわち平衡状態では、物体の内部エネルギー E が最小値に達しているため、微小なエントロピー変化 ΔS および体積変化 ΔV に対し変化過程は可逆的となり式(4a)が成立つ。 ΔS および ΔV の絶対値が非常に小さく記号 Δ を微分演算子 d で置換えられる場合には、式(4a)は次式のように表すことができる。

$$dE = TdS - PdV \quad \cdots \cdots (6)$$

式(6)右辺の微分演算子 d の作用する変数の種類に注目すると、内部エネルギー E の独立変数はエントロピー S および体積 V であることが知られる。したがって、

$$E = E(S, V) \quad \cdots \cdots (7)$$

と表すことができる。式(7)の全微分を求めると、平衡状態に対して

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV \quad \cdots \cdots (8)$$

が得られる。式(6)および(8)を比較すると、次の関係式が得られる。

$$T \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \quad \cdots \cdots (9)$$

$$P \equiv - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad \cdots \cdots (10)$$

式(9)および(10)は、温度 T および圧力 P の定義式と見なすことができる。内部エネルギー E の独立変数としてエントロピー S および体積 V を用いると、平衡状態における物体の熱力学的性質を完全に記述でき式(9)および(10)などの関係式を導出することができる。このような性質を持つ熱力学関数を基本関係式と呼ぶ。

2.5 Gibbsエネルギーによる平衡条件

内部エネルギー E はエントロピー S および体積 V を独立変数とする基本関係式であることを2.4節で述べた。しかし、鉄や鋼の相変態に関する実験では、エントロピーや体積よりも温度や圧力を制御する方がはるかに容易である。すなわち、内部エネルギー E を出発点とする式(6)～(10)は、熱力学の第一・第二法則より直ちに導かれる基礎的な関係式であるが、相変態の記述や解析のための道具としては必ずしも利用しやすい形式であるとはいえない。そこで、次式のように定義される新しい熱力学関数 G を考えてみることにする。

$$G \equiv E + PV - TS \quad \cdots \cdots (11)$$

式(11)より関数 G の全微分 dG を求めると

$$dG = dE + (PdV + VdP) - (TdS + SdT) \quad \cdots \cdots (12)$$

となるが、式(4a)および(4b)の Δ 記号を微分演算子 d で置換え式(12)に代入すると次式が得られる。

$$dG = (TdS - PdV) + (PdV + VdP) - (TdS + SdT) \\ = VdP - SdT \quad \text{可逆過程} \quad \cdots \cdots (13a)$$

$$dG < VdP - SdT \quad \text{不可逆過程} \quad \cdots \cdots (13b)$$

式(13a)および(13b)右辺の微分演算子 d の作用する変数に注目すると、内部エネルギー E の独立変数はエントロピー S および体積 V であるのに対し、関数 G の独立変数は温度 T および圧力 P となっていることが知られる。このような実験的に制御しやすいパラメータを独立変数とする熱力学関数 G を発見者の名前に因んでGibbsエネルギーと呼ぶ。Gibbsエネルギー G は、温度 T および圧力 P を独立変数とする基本関係式である。2.4節におけると同様の議論により、平衡状態に対して次式が得られる。

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT \quad \cdots \cdots (14)$$

式(13a)および(14)を比較すると、次の関係式が得られる。

$$V \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad \cdots \cdots (15)$$

$$S \equiv - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad \cdots \cdots (16)$$

式(15)および(16)は、体積 V およびエントロピー S の定義式と見なすことができる。圧力一定および温度一定($dP=0$ および $dT=0$)の場合には

$$dG = 0 \quad \text{可逆過程} \quad \cdots \cdots (17a)$$

$$dG < 0 \quad \text{不可逆過程} \quad \cdots \cdots (17b)$$

となり、平衡状態においてGibbsエネルギー G が最小となる。

3 相平衡

3.1 二相平衡

平衡状態を記述する式(6)および(13a)は、一成成分の物体に対して得られた関係式である。これらの関係式を k 元系(k 種類の成分を含む)物体に拡張するために、次式のような新しいパラメータ μ_i を導入する。

$$dE = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad \cdots \cdots (18)$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad \cdots \cdots (19)$$

ここで、 n_i は各成分のモル数であり μ_i は次式で定義される

化学ポテンシャルである。

$$\begin{aligned}\mu_i &\equiv \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_k} \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_k} \dots\dots\dots (20)\end{aligned}$$

式(20)の中辺の定義式を用いると化学ポテンシャルの独立変数は S 、 V および n_i であるが、右辺の定義式を用いると T 、 P および n_i が独立変数となる。また、式(20)の右辺は部分モルGibbsエネルギー G_i の定義式と一致している。そこで、以下の議論では独立変数が T 、 P および n_i であることを明示的に示すために、化学ポテンシャルの記号として μ_i ではなく G_i を用いることにする。

すでに述べた熱力学的平衡条件を用いると、圧力一定および温度一定の条件下の k 元系合金中において α および β 相の二相平衡が成立する場合には各成分の化学ポテンシャル G_i^θ が各相中で互いに等しくなるという以下の関係式を導くことができる。

$$G_i^\alpha = G_i^\beta \quad (i=1, 2, \dots, k) \dots\dots\dots (21)$$

ところで、次式のように定義される G_m^θ は θ ($\theta = \alpha, \beta$) 相1 mol当りのGibbsエネルギーを示しモルGibbsエネルギーと呼ばれる。

$$G_m^\theta \equiv \frac{G^\theta}{n^\theta} = \frac{G^\theta}{(n_1^\theta + n_2^\theta + \dots + n_k^\theta)} \dots\dots\dots (22)$$

ここで、 n_i^θ は θ 相中の各成分のモル数であり、 n^θ は n_i^θ の総和 ($n^\theta = \sum n_i^\theta$) を示す。平衡状態において圧力、温度および相の組成を指定するとモルGibbsエネルギー G_m^θ の値はユニークに決まる。式(20)および(22)の関係より、化学ポテンシャル G_i^θ はモルGibbsエネルギー G_m^θ から次式のように求められる。

$$G_i^\theta = G_m^\theta - \sum_{j=1}^k x_j^\theta \frac{\partial G_m^\theta}{\partial x_j^\theta} + \frac{\partial G_m^\theta}{\partial x_i^\theta} \quad (i=1, 2, \dots, k) \dots\dots\dots (23)$$

式(23)の x_i^θ は、 θ 相中における成分 i のモル分率 ($x_i^\theta = n_i^\theta / n^\theta$) を示す。同式では、全成分のモル分率 x_i^θ ($i=1, 2, \dots, k$) を G_m^θ の形式的な独立変数としている。式(23)の導出法については、参考文献5などを参照していただきたい。

3.2 共通接線法

3.1節で述べた二相平衡に対する関係式をA-B二元系合金 ($k=2$) に適用してみる。A-B二元系では、 $x_A^\theta + x_B^\theta = 1$ であり x_A^θ が x_B^θ の従属変数となる。このため、 G_m^θ の独立変数は T 、 P および x_B^θ の3つとなり、温度一定および圧力一定の場合には x_B^θ のみとなる。 x_B^θ が唯一の独立変数である場合に

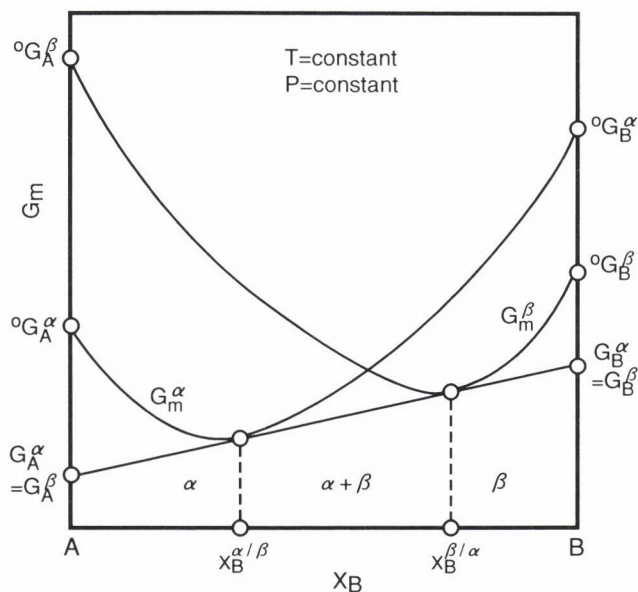


図1 A-B二元系における α および β 相のモルGibbsエネルギー組成曲線

は、図1に模式的に示すように縦軸を G_m とし横軸を x_B とするモルGibbsエネルギー-組成曲線として各相のモルGibbsエネルギー G_m^θ ($\theta = \alpha, \beta$) を図式的に表すことができる。 $x_A^\theta + x_B^\theta = 1$ の関係より $dx_A^\theta = -dx_B^\theta$ となるので、式(23)より以下の関係式が得られる。

$$G_A^\theta = G_m^\theta - x_B^\theta \frac{dG_m^\theta}{dx_B^\theta} \dots\dots\dots (24a)$$

$$G_B^\theta = G_m^\theta + (1 - x_B^\theta) \frac{dG_m^\theta}{dx_B^\theta} \dots\dots\dots (24b)$$

式(24a)および(24b)より、 G_m^θ 曲線の組成 x_B^θ における接線が $x_B = 0$ および $x_B = 1$ の縦軸と交差する切片が化学ポテンシャル G_A^θ および G_B^θ の値を与えることになる。また、式(21)の平衡条件を用いると、 α および β 相の二相平衡組成 $x_B^{\alpha/\beta}$ および $x_B^{\beta/\alpha}$ は、それぞれ G_m^α および G_m^β 曲線の共通接線の接点組成に対応していることが知られる。これらの関係を図1に模式的に示す。このような接点組成を種々の異なる温度に対して求めると、 α/β 相境界線を決定することができる。これが、熱力学的平衡条件に基づいた二元系状態図の計算原理である。

4 析出反応

4.1 析出反応の駆動力

亜共析鋼や過共析鋼をオーステナイト (γFe) 単相領域において固溶化加熱処理した後フェライト (αFe) あるいはセメントイト (Fe_3C) との二相領域で時効加熱処理すると、 γFe 母相から初析の αFe や Fe_3C が析出する。このような析出反応を速度論的立場より定量的に解析するためには、反

応の駆動力に関する知見が重要である。同反応の駆動力は、モルGibbsエネルギー-組成図を用いて求めることができる。

今、A-B二元系の α 母相から β 相が析出する場合を考える。図2は、 α および β 相のモルGibbsエネルギー-組成曲線 G_m^α および G_m^β を模式的に示したものである。 α/β 二相平衡に対する各相の平衡組成 $x_B^{\alpha/\beta}$ および $x_B^{\beta/\alpha}$ は、3.2節で述べた共通接線法により求めることができる。組成 x_B^α の過飽和な α 母相から β 相が析出し、 α および β 相の組成が最終的に平衡組成である $x_B^{\alpha/\beta}$ および $x_B^{\beta/\alpha}$ と一致する場合には、同析出反応の過飽和 α 相1molあたりの全駆動力は、図2の中央部に矢印で示す ΔG_m^p となる。 α 相中における成分AおよびBの化学ポテンシャルを G_A^α および G_B^α とし、 α/β 二相平衡に対する化学ポテンシャルを $G_A^{\alpha/\beta}$ および $G_B^{\alpha/\beta}$ とすると、駆動力 ΔG_m^p は次式のように求められる。

$$\begin{aligned}\Delta G_m^p &= G_m^\alpha(x_B^\alpha) - \{ (1-x_B^\alpha) G_A^{\alpha/\beta} + x_B^\alpha G_B^{\alpha/\beta} \} \\ &= \{ (1-x_B^\alpha) G_A^\alpha(x_B^\alpha) + x_B^\alpha G_B^\alpha(x_B^\alpha) \} - \{ (1-x_B^\alpha) G_A^{\alpha/\beta} + x_B^\alpha G_B^{\alpha/\beta} \} \\ &= (1-x_B^\alpha) \{ G_A^\alpha(x_B^\alpha) - G_A^{\alpha/\beta} \} + x_B^\alpha \{ G_B^\alpha(x_B^\alpha) - G_B^{\alpha/\beta} \} \quad \cdots (25)\end{aligned}$$

ここで、 $G_A^{\alpha/\beta} \equiv G_A^\alpha(x_B^{\alpha/\beta}) = G_A^\beta(x_B^{\beta/\alpha})$
および $G_B^{\alpha/\beta} \equiv G_B^\alpha(x_B^{\alpha/\beta}) = G_B^\beta(x_B^{\beta/\alpha})$ である。

4.2 核生成の駆動力

平均組成 x_B^α の過飽和 α 母相中に揺らぎによって組成 x_B^β の非常に小さな領域が生成し同領域が β 相に相変態すると、 β 相1molあたり ΔG_m^n だけA-B二元系合金のGibbsエネルギーが減少する。このようなGibbsエネルギーの減少分 ΔG_m^n は、 β 相の孤立した核が生成するための駆動力とみなすこ

とができる。図2に示すように G_m^β 曲線の谷部が鋭い形状の場合には、 x_B^β が平衡組成 $x_B^{\beta/\alpha}$ に一致すると駆動力 ΔG_m^n が最大となり核生成が起こりやすくなる。その際、 ΔG_m^n は次式より求められる。

$$\begin{aligned}\Delta G_m^n &= (1-x_B^{\beta/\alpha}) \{ G_A^\alpha(x_B^{\beta/\alpha}) - G_A^\alpha(x_B^{\alpha/\beta}) \} \\ &\quad + x_B^{\beta/\alpha} \{ G_B^\alpha(x_B^{\beta/\alpha}) - G_B^\alpha(x_B^{\alpha/\beta}) \} \quad \cdots (26)\end{aligned}$$

β 相の形状が半径 r の小さな球の場合には、 α/β 界面の界面エネルギー σ に起因して β 相内部の圧力が α 母相よりも $\Delta P^\beta = 2\sigma/r$ だけ高くなる。このような圧力上昇により $\Delta G_m^\beta = V_m^\beta \Delta P^\beta = 2\sigma V_m^\beta/r$ だけ β 相のモルGibbsエネルギーが大きくなるため、 β 相と平衡する α 相の成分Bの濃度が高くなる。この様子を図3に模式的に示す。これが、Gibbs-Thomson効果である。ここで、 V_m^β は β 相のモル体積である。半径 r が小さくなるほど ΔG_m^β は大きくなるが、 $r^* = 2\sigma V_m^\beta / \Delta G_m^p$ なる臨界半径 r^* において $\Delta G_m^\beta = \Delta G_m^p$ となり β 相と平衡する α 相の組成は図2に示した過飽和組成 x_B^α に一致する。このことより、 $r < r^*$ となるような微細な β 相は組成 x_B^α の過飽和 α 相から自発的に生成できないことになる。

しかしながら、多数の微細 β 相粒子が α 母相中に分散すると、粒子分散に起因した配置のエントロピー S_m^{dp} が発生する。このエントロピーの発生により合金全体のモルGibbsエネルギー G_m が減少するが、 S_m^{dp} による G_m の減少分が ΔG_m^p に起因する G_m の増加分を上回れば、合金全体のモルGibbsエネルギーは減少するので $r < r^*$ となる微細粒子が混在していても β 相の核生成は自発的に進行することになる。統計力学的な手法を用いると、 S_m^{dp} の値を評価することが可能である。

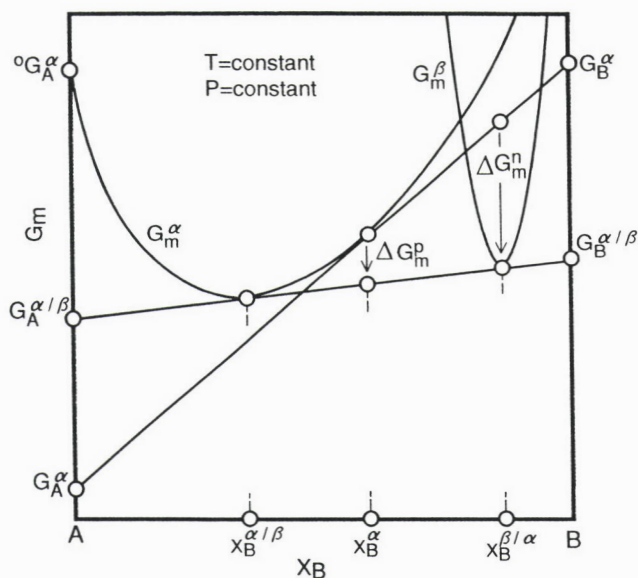


図2 A-B二元系における α および β 相のモルGibbsエネルギー-組成曲線と析出の駆動力

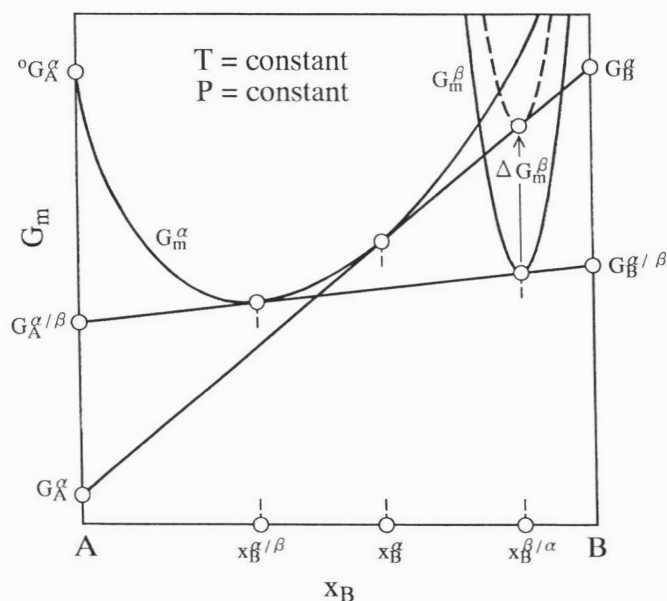


図3 A-B二元系における α および β 相のモルGibbsエネルギー-組成曲線とGibbs-Thomson効果

4.3 準安定組織の形成

最新のFe-C二元系状態図⁶⁾のFe隅側を拡大して図4に示す。図中の実線および破線はそれぞれ安定平衡および準安定平衡に対する相境界線などを示す。図4の安定状態図によると、共析炭素鋼を γ Fe単相領域において固溶化加熱処理した後共析温度以下において時効加熱処理すると、 α Feと黒鉛(Graphite)との二相組織が現れることになる。しかしながら、この時効加熱処理により得られるのは、 α Feとセメントタイト(Fe_3C)の層状二相組織(パーライト組織)である。

図5には、 γ Fe、 Fe_3C およびGraphiteのモルGibbsエネルギー組成曲線 G_m^{γ} 、 G_m^{cm} および G_m^{gr} を模式的に示す。 Fe_3C およびGraphiteは γ Feとは異なり固溶組成範囲が非常に狭いので、図5に示すように G_m^{cm} および G_m^{gr} 曲線は谷部の鋭い形状となっている。 Graphite と平衡する γ Feの組成 $x_C^{\gamma/\text{gr}}$ は、 G_m^{γ} および G_m^{gr} 曲線に対する共通接線の接点組成として図5のように求められる。一方、 Fe_3C と平衡する γ Feの組成 $x_C^{\gamma/\text{cm}}$ は、 G_m^{cm} 曲線が G_m^{γ} および G_m^{gr} 曲線の共通接線よりも高エネルギー側に位置しているために、 $x_C^{\gamma/\text{gr}}$ よりも高炭素濃度側にずれることになる。すなわち、図4のFe-C二元系状態図において Fe_3C と平衡する各相の相境界線はGraphiteとの平衡に対する相境界線よりも常に炭素濃度の高い側に位置することになる。

今、 $x_C^{\gamma/\text{gr}}$ および $x_C^{\gamma/\text{cm}}$ よりも炭素濃度の高い組成 x_C^{γ} の過飽和な γ Fe相を考える。同 γ Fe相から第二相が核生成する際の駆動力は、 Fe_3C が析出する場合には図5に示す ΔG_m^{cm} となりGraphiteが析出する場合には ΔG_m^{gr} となる。図5によると、 $\Delta G_m^{\text{gr}} > \Delta G_m^{\text{cm}}$ となっており Fe_3C よりもGraphiteの方が核生成しやすいことになる。すなわち、安定相であるGraphiteが準安定相である Fe_3C よりも核生成しやすいという相安定性と一致した結論が得られる。しかしながら、パーライト組織に見られるように、実際にはGraphiteよりも Fe_3C のほうが析出しやすい。その理由は、以下のように考えることができる。

γ Fe相から Fe_3C が生成する場合には、生成サイトにすでにFe原子が存在しているため Fe_3C の化学組成を満足するだけの炭素原子が長距離拡散により集まってくればよい。これに対し、 γ Fe相からGraphiteが生成するためには生成サイトからFe原子が掃出されなければならない。 $(\gamma\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{C})$ および $(\gamma\text{Fe} + \text{Graphite})$ 二相平衡の現れる727~1153℃の温度範囲では、 γ Fe中における炭素およびFeの拡散係数はそれぞれ $3.8 \times 10^{-13} \sim 9.9 \times 10^{-11} \text{m}^2\text{s}^{-1}$ および $5.6 \times 10^{-20} \sim 2.0 \times 10^{-15} \text{m}^2\text{s}^{-1}$ となっている⁷⁾。すなわち、同一温度におけるFeの拡散速度は炭素よりも4~7桁程度小さいことになる。このことより、 γ Fe相からGraphiteが

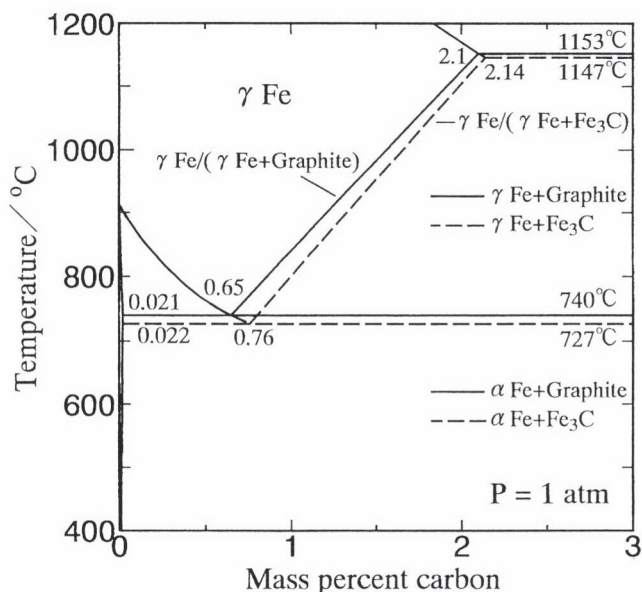


図4 Fe-C二元系状態図⁶⁾のFe隅側の拡大図

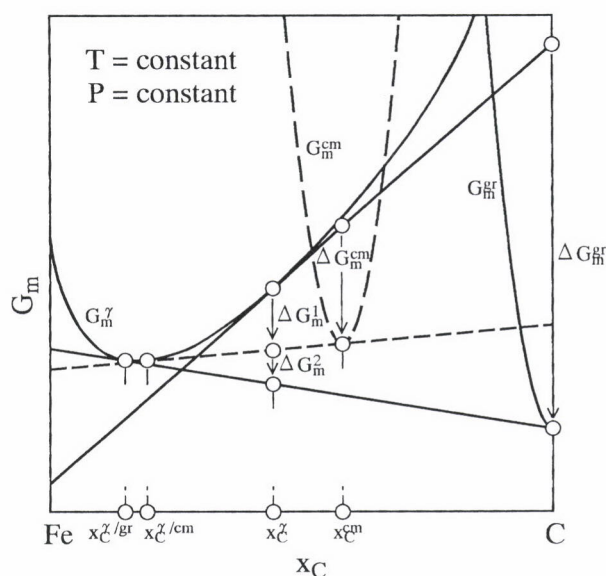


図5 Fe-C二元系におけるオーステナイト(γ Fe)、セメントタイト(Fe_3C)および黒鉛(Graphite)のモルGibbsエネルギー組成曲線 G_m^{γ} 、 G_m^{cm} および G_m^{gr} の模式図

生成し長距離拡散によってFe原子が掃出される速度は、 γ Fe相から Fe_3C が生成するに必要な炭素原子が集まってくる速度よりも4~7桁程度小さくなっているものと考えられる。このため、仮に Fe_3C とGraphiteの安定核が同時に生成したとしても、 Fe_3C はGraphiteよりも成長速度が圧倒的に大きいので $(\gamma\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{C})$ 二相組織が試料全面を覆うことになる。

組成 x_C^{γ} の過飽和な γ Fe相から Fe_3C が生成し γ Fe相の組成が最終的に $x_C^{\gamma/\text{cm}}$ になると、合金全体のモルGibbsエネルギーは図5に示すように ΔG_m^{cm} だけ減少する。 ΔG_m^{gr} は、次式より求められる。

$$\begin{aligned}
\Delta G_m^1 &= G_m^{\gamma}(x_C^{\gamma}) - \{ (1-x_C^{\gamma}) G_{Fe}^{\gamma}(x_C^{\gamma/cm}) + x_C^{\gamma} G_C^{\gamma}(x_C^{\gamma/cm}) \} \\
&= \{ (1-x_C^{\gamma}) G_{Fe}^{\gamma}(x_C^{\gamma}) + x_C^{\gamma} G_C^{\gamma}(x_C^{\gamma}) \} \\
&\quad - \{ (1-x_C^{\gamma}) G_{Fe}^{\gamma}(x_C^{\gamma/cm}) + x_C^{\gamma} G_C^{\gamma}(x_C^{\gamma/cm}) \} \\
&= (1-x_C^{\gamma}) \{ G_{Fe}^{\gamma}(x_C^{\gamma}) - G_{Fe}^{\gamma}(x_C^{\gamma/cm}) \} \\
&\quad + x_C^{\gamma} \{ G_C^{\gamma}(x_C^{\gamma}) - G_C^{\gamma}(x_C^{\gamma/cm}) \} \dots\dots\dots (27)
\end{aligned}$$

上記の(γ Fe+Fe₃C)二相組織が最終安定組織である(γ Fe+Graphite)二相組織に相変態すると、合金全体のモルGibbsエネルギーはさらに ΔG_m^2 だけ減少する。 ΔG_m^2 は、次式のように求められる。

$$\begin{aligned}
\Delta G_m^2 &= (1-x_C^{\gamma}) \{ G_{Fe}^{\gamma}(x_C^{\gamma/cm}) - G_{Fe}^{\gamma}(x_C^{\gamma/gr}) \} \\
&\quad + x_C^{\gamma} \{ G_C^{\gamma}(x_C^{\gamma/cm}) - G_C^{\gamma}(x_C^{\gamma/gr}) \} \dots\dots\dots (28)
\end{aligned}$$

Fe₃Cの生成によって析出の駆動力の大部分が ΔG_m^1 として消費され残りの ΔG_m^2 が僅かであれば、(γ Fe+Fe₃C)→(γ Fe+Graphite)への相変態は容易には進行しないため、(γ Fe+Fe₃C)準安定二相組織が比較的安定に存在できることになる。

5 おわりに

鉄や鋼の相変態を理解するために必要な熱力学の基本概念を簡単に紹介した。一方、拡散律速型相変態に起因する組織変化の速度を定量的に議論するためには、速度論の知識が重要である。拡散は、圧力一定および温度一定の条件

下では物体全体のGibbsエネルギーが最小値に達するように進行する自発的な変化過程である。すなわち、拡散もまた熱力学の第一法則・第二法則に支配された現象であるといえる。熱力学の基本原則を礎とした鉄や鋼の相変態に対する解析法が今後さらに発展することが期待される。

最後に、本稿を執筆する機会を与えていただきました本誌編集委員会の関係者の方々に感謝いたします。

参考文献

- 1) L.S.Darken and R.W.Gurry : Physical Chemistry of Metals, MacGraw - Hill Book Co., Inc., New York, (1953) .
 - 2) H.B.Callen : Thermodynamics, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1960) .
 - 3) H.B.Callen : Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1985) .
 - 4) M.Hillert : Lectures on the Theory of Phase Transformations, TMS AIME, New York, (1975) pp.1-50.
 - 5) 分担執筆：解いてわかる材料工学II, 日本鉄鋼協会監修, 丸善, (1997) pp.1-43.
 - 6) Binary Alloy Phase Diagrams, ed. by T.B.Massalski et al., Vol.1, ASM Int., Ohio, (1990) ,843.
 - 7) 金属データブック, 日本金属学会編, 丸善, (1993) p.22.
- (1997年4月16日受付)