



入門講座

状態図(相変態編)—自信を持って使うための熱力学基礎— 序文

Phase Diagrams (in view of Phase Transformation) —The Thermodynamic Basis to Use It with Confidence— Preface

小野寺秀博
Hidehiro Onodera

(独)物質・材料研究機構
材料研究所 所長

1 はじめに

材料特性は、その材料を構成する相の構造や組織形態に大きく依存するため、特性の優れた材料を開発するには、物質の化学組成、温度、圧力の相互関係を示す状態図の情報が不可欠である。CALPHAD (CALculation of PHase Diagram) 法¹⁾の発展と商用の状態図計算ソフトの普及により、実用的な多元系についても精度の高い状態図計算が可能となっている。状態図計算は材料研究にとって極めて有効であるが、実際に活用する際には注意すべきことも多い。

そこで、本シリーズは、特に相変態を対象とし、解析対象によって考慮すべき問題と解決法について解説を行い、応用例を数多く紹介することにより、材料開発や材料研究における状態図計算や熱力学解析の有効性を理解し、実際に活用していただくことを目的として企画した。

2 状態図とは

状態図は合金の化学組成、温度、圧力(通常は1気圧)を固定した時の構成相の構造と割合を示すものである。状態図は元来組織観察や熱分析などにより実験的に決められてきており、それらを集大成したHansenの2元系合金状態図集²⁾が有名である。

図1はA元素とB元素からなる共晶型の2元系状態図の模式図である。液相、2種類の固溶体相(α 及び β)から構成され、 T_0 の温度で、濃度 c の液相から濃度 a の α 相と濃度 b の β 相が同時に生成する下記の共晶反応が生じることを表している。



固溶体相 α は純元素Aの結晶にB元素がランダムに混合された構造で、純元素Aの結晶構造が維持されている状態を表す。

β はその逆で、純元素Aの結晶にB元素が混合された構造を表す。

また、 x_0 の濃度の合金は、温度 T_2 では濃度 x_a の α 相と濃度 x_β の β 相からなり、その量比は下記のとこの原理(lever rule)により状態図から読み取ることができる。

$$W_\alpha / W_\beta = (x_0 - x_\beta) / (x_a - x_\beta) \quad \cdots \cdots (2)$$

ここで、濃度を重量%(mass%)で表した場合は、 W_α / W_β は α 相と β 相の重量比を表し、濃度をモル%(mol%またはat%)で表した場合はモル比(原子数比)を表す。

3 計算状態図と熱力学モデル

実用的な多元系について全てを実験的に状態図を作成することは不可能である。そこで、熱力学モデルに基づいて計算により状態図を求めようとするCALPHADの手法が誕生した。熱力学モデルの高度化と熱力学データベースの整備により著しい発展を遂げており、実用的な多元系についても精度

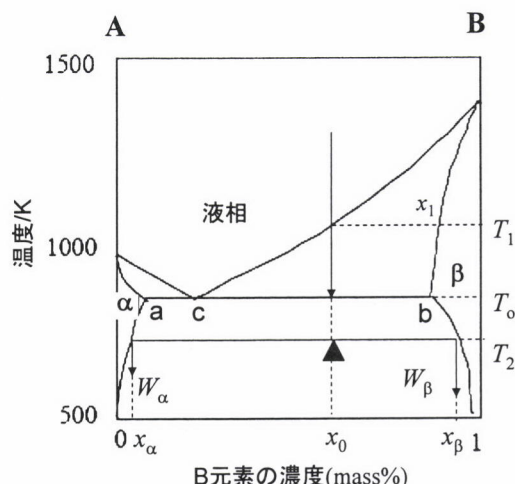


図1 共晶型A-B2元系状態図の模式図

の高い状態図計算が可能となっている。Thermo-calc³⁾, ChemSage⁴⁾, F* A* C* T⁵⁾, Pandat⁶⁾などが商用ソフトウェアとして販売されており、複雑な多元系実用合金の状態図を精度良く再現できるため、材料開発や解析に活用されている。

状態図に表れる境界線は構成相の間の平衡関係を表している。図2、(a)の模式的な状態図で、温度Tにおける α 相と β 相の平衡状態は図2、(b)に示す両相の自由エネルギー曲線の共通接線で表される。接点の濃度 x_1 と x_2 が共存する(平衡する)両相の濃度であり、各温度における平衡濃度を連続的に示したのが図2、(a)の相境界である。共通接線とy軸($X=0$)および $X=1$ の直線との交点はそれぞれの化学ポテンシャルを表し、ある温度Tにおける平衡の条件は各成分の両相中の化学ポテンシャルが等しいことを示す下記で表される。

$$\mu_A^{\alpha}(x_A) = \mu_A^{\beta}(x_B), \quad \mu_B^{\alpha}(x_A) = \mu_B^{\beta}(x_B) \quad \cdots \cdots (3)$$

最も基本的な正則溶体モデルでは固溶体の自由エネルギーを次式で表す。

$$G = x_A G_A + x_B G_B + \Omega x_A x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad \cdots \cdots (4)$$

G_A 、 G_B は純元素の自由エネルギー、 Ω は相互作用エネルギー、 $RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ は混合の配置エントロピーである。

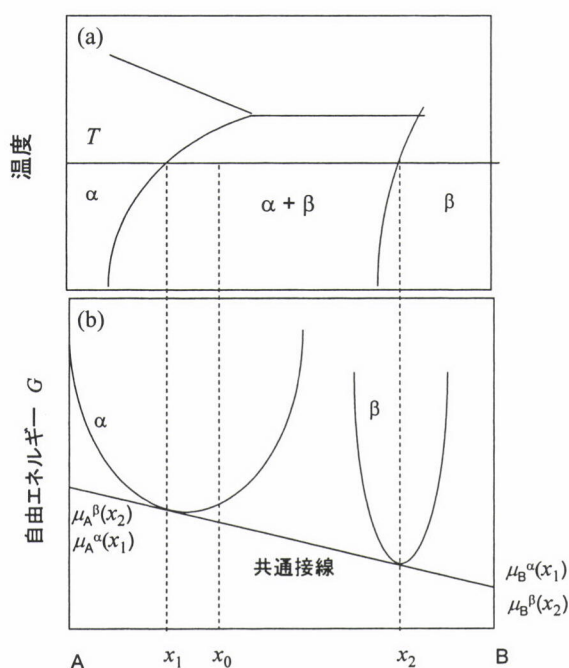


図2 平衡状態図と自由エネルギーの関係

正則溶体モデルは、原子の完全に無秩序な分布を仮定した荒い近似法ではあるが、原子間の結合力を表すパラメータ Ω によって状態図の形状は大きく変化し、全率固溶型、共晶型、包結晶型などの基本形を再現することが可能である。 Ω に温度依存性や組成依存性を取り入れた拡張⁷⁾を施すことで、現実の複雑な形状の状態図が再現されている。

また、多くの合金系で、NiAlや Ni_3Al などの整数比の化学量論組成で規則相が現れるが、かなり広い組成範囲で安定な場合が多い。このような組成範囲を有する規則構造を取り扱うために副格子モデル⁸⁾が考案された。完全に規則状態にあるNiAl金属間化合物では、Niはbcc格子の体心位置を占め、Alは全ての体隅位置を占める(B2規則構造)。これらのNi格子およびAl格子を副格子として、区別して取り扱う拡張を行ったのが副格子モデルである。Thermo-calc³⁾ではこの副格子モデルが使用されており、複雑な多元系実用合金の状態図を精度良く再現できる。

以上に相平衡計算の手法と熱力学モデルを紹介したが、これは転位、結晶粒界、異相界面などの欠陥や弾性歪を含まない、理想的な条件での計算である。現実の材料では、これらの欠陥が含まれており、相安定性や相平衡に大きな影響を与えている。従って、これらの問題を扱うには、系の自由エネルギーを評価するに当たって、異相境界や結晶粒界などの欠陥のエネルギーや弾性歪エネルギーを考慮するなどの対策が必要となる。そこで、本シリーズでは、特に相変態を取り扱うに当たって重要となる基本的なこれらの問題について解説を行う。

4 相変態と状態図

合金で現れる最も基本的な構造変化は凝固である。今、図1に示した模式的な状態図で、濃度 x_0 の合金を液体状態から冷却した場合、液相線と交わる温度 T_1 で凝固が開始し、濃度 x_s の固相が晶出する。その後、温度低下とともに固相の量は増加するとともにその濃度は固相線に沿って低下する。温度 T_2 の共晶温度に到達すると、残っている液相が全て共晶反応により固相となり、凝固が完了する。図3には個々の冷却過程に対応する冷却曲線とその組織形態の変化を模式的に示した。状態図からは、凝固開始温度、最初に晶出してくる固相の構造と濃度、共晶反応温度、最終的な構成相の種類、割合、および濃度が読み取れるが、このような組織形態の変化までは表していない。

材料組織の予測や制御には、計算状態図による平衡組織の情報だけでは不十分であり、時間とともに変化する組織の予測手法が必要である。相変態の進行過程では、構造変化の生じる界面近傍では局所的に準安定な平衡状態が成り立つ場合

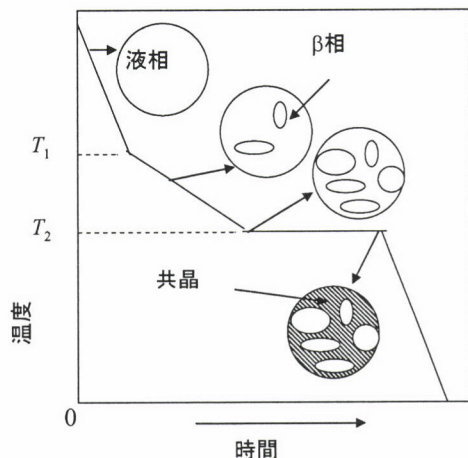


図3 図1における濃度 x_0 の合金の冷却曲線と凝固組織変化を示す模式図

が多い。この場合の熱力学的な取り扱いも重要であり、本シリーズのトピックスとして取り上げる。

相変態や組織形成過程の動力学を記述するための手法として、近年注目されている手法にフェーズフィールド法⁹⁾がある。フェーズフィールド法は、組織の形態を濃度や規則度等の複数の変数で表現し、その時間・空間変化を発展方程式に基づいて計算することにより組織形成過程を解析する方法である。フェーズフィールド法では先に述べた相変態に影響を与える粒界や界面の影響、弾性歪の影響を取り込むことが可能であり、これにより現実の材料における様々な組織形成過程のダイナミクスが次々と解明され¹⁰⁾、実用的な合金系での組織予測が可能となりつつある。これについても本シリーズで解説を行う。

5 おわりに

本シリーズでは、状態図計算に関する基礎知識も含めて、実際の合金において、相変態を通じて形成される組織や組織の形成過程の解析に状態図計算の手法を活用する上で必要となる基本的問題について解説するとともに、材料研究や材料

開発への応用例を数多く紹介することで状態図計算の有効性を理解して頂くことを目指している。界面エネルギーの取り扱い、異相界面での相平衡モードと変態の熱力学、析出物の溶解度と熱力学、状態図の計算プログラム、自由エネルギーを記述する熱力学パラメータ、相変態の動力学解析手法として期待されるPhase-field法、状態図計算の材料研究における活用例(凝固、接合)、状態図計算の材料開発への応用例(薄銅板、厚銅板、耐熱銅、条銅・棒銅)について、本序文も含めて合計14回の記事が企画されている。

参考文献

- 1) L. Kaufman and H. Bernstein : Computer Calculation of Phase Diagrams, Academic Press, New York and London, (1970)
- 2) M. Hansen and K. Anderko : Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, (1958)
- 3) B. Sundman, B. Jansson and J.-O. Andersson : CALPHAD, 9 (1985), 153.
- 4) G. Eriksson and K. Hack : Metall. Trans., B, 21B (1990), 1013.
- 5) A. D. Pelton : High Temp. Sci., 26 (1988-89), 231.
- 6) S.L. Chen, S. Daniel, F. Zhang, Y.A. Chang, X.Y. Yan, F.Y. Xie, R. Schmid-Fetzer and W.A. Oates : CALPHAD 26 (2002), 175.
- 7) 西澤泰二, 長谷部光弘 : 鉄と鋼, 67 (1981), 1887.
- 8) M. Hillert and L. I. Staffansson : Acta Chem. Scand., 24 (1970), 3618.
- 9) R. Kobayashi : Bull.Jpn. Soc.Ind.Appl.Math., 1 (1991), 22.
- 10) T. Koyama and H. Onodera : Mater. Trans., JIM, 44 (2003), 1523.

(2006年2月22日受付)