



# 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的基礎-2

## 異相界面での各種平衡モードを考慮した相変態の熱力学と状態図

Thermodynamics and Phase Diagrams of Phase Transformation Considering Various Equilibrium Modes at Inter-phase Boundary

長谷部光弘 九州工業大学 工学部物質工学科 教授  
Mitsuhiro Hasebe

### 1 はじめに

合金状態図はこれまでによく研究されており、状態図集としてまとめられている<sup>1)</sup>。しかし、これらの状態図はあくまでも合金が最終的に到達する状態を示す「平衡」状態図である。

一般に多くの材料は熱処理などを行うことで、その組織を調整して使用される。熱処理のような過程は平衡状態に向かう途中の「非平衡」状態であるので、この現象を考える場合に平衡状態図をそのまま用いることはできない。それでもなお、その材料が最終的にとる「平衡」状態を知ることは組織制御の第一歩であり、したがって、材料の研究・開発にとって状態図は有用である。

ここでは、拡散速度が大きく異なる置換型元素と侵入型元素が重要な合金元素として添加されている鉄鋼材料を念頭において、その相変態における異相界面でのいろいろな平衡モードと状態図の関係について解説する。

状態図としてもっとも基本的な情報である。図1のように縦軸を温度とする二元系状態図において共役線は水平線であるので、普通はこれを描かない。

図2はFe-Cr-C三元系の1000℃における等温断面状態図

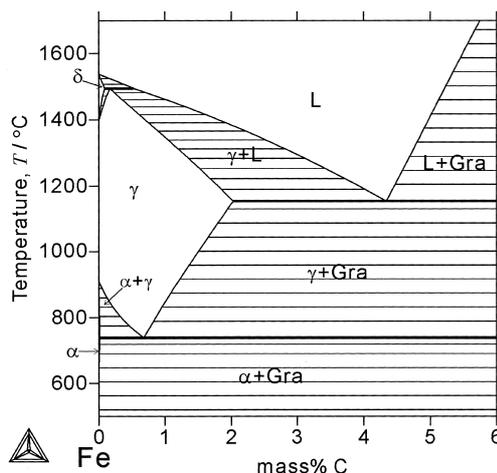


図1 Fe-C二元系状態図 (Graは黒鉛)

### 2 共役線と活量線

本題に入る前に、問題を理解する上で必要となるので、まず平衡状態図における共役線と等活量線について説明しておこう。

#### 2.1 共役線

平衡状態図とは、基本的には合金系が与えられた条件(温度、圧力、組成)の下でどういう「組成」のどの「相」で構成されているのかを示すものである。図1はFe-C二元系の平衡状態図である。よく見る状態図集の図とは少し違って、二相領域に水平な細線が引かれている。これは「共役線」(tie line、元は共軛線と書かれた)と呼ばれるもので、この二相領域ではどういう組成を持つ相が平衡しているのかを示す状

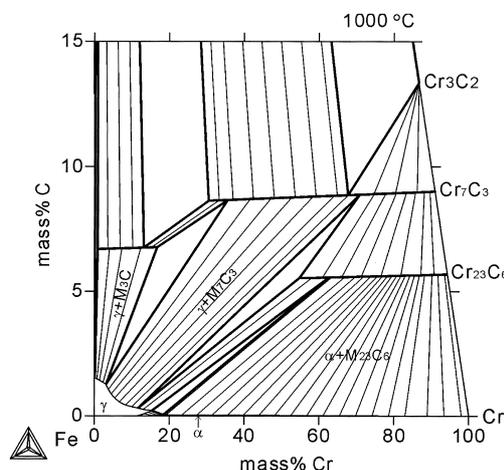


図2 Fe-Cr-C三元系等温状態図 (1000℃)

である。この図でも二相領域の細線が共役線である。二相領域の共役線が分かれば、天秤の法則でそれぞれの存在割合も計算できる。しかし共役線が描かれていないと、例えば $\gamma + M_7C_3$ 二相領域で、どの組成の $\gamma$ 相とどの組成の $M_7C_3$ 炭化物相が平衡するのかという基本的な情報が得られないことになる。

図3はFe-Cr-C三元系における13.0 mass%Cr等濃度断面(縦断面)状態図である。図2と比べれば分かるように、共役線は紙面を突き切るように存在する。したがって、この図からは状態図としての基本的な情報のうち、どのような相で構成されているかは分かるが、それらの相の組成についての情報は紙面上にないので分からない。

以上のことから、完全な状態図と言えるのは、共役線が描かれているかあるいは描かれていなくても分かるものでなければならないので、二元系状態図と三元系の等温状態図ということになる。特にここで問題にする異相界面を考える場合には、この共役線が必須である。残念ながら現在の状態図集に収録されているほとんどの三元系等温状態図は、この共役線が描かれていない不完全なものである。しかし最近のCALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) 法<sup>2)</sup>による計算状態図では共役線も正しく描くことができる。

2.2 等活量線

鉄鋼の重要な成分である炭素や窒素については、例えば浸炭、窒化のようにガス雰囲気との平衡も考慮することがある。このような問題では濃度よりも活量で考える方がよい場合がある。

図4はFe-C二元系状態図上にCの等活量線(iso-activity line)を描いた図である。ここでC活量の基準状態は黒鉛としている。図5はFe-Cr-C三元系の1000℃における等温状態図上にCの等活量線を描いた図である。共役線は互いに平

衡する相の組成を結んだものであり、そこではすべての成分について化学ポテンシャルつまり活量が等しい(相平衡の条件)ので、共役線も等活量線の一部である。図5のC等活量線はCr濃度の増加に伴って高C側に偏倚している。つまりFe-C合金にCrを加えていくと、同じC濃度であっても活量は小さくなる。これはFe中においてCrとCの親和力が強いためCはCrに引き付けられ、有効な(見かけ上の)C量が減少することを示している。SiのようにFe中でCとは反発し合う場合には、逆の傾きになる。この図から、例えば温度1000℃、C活量0.2の雰囲気中で加熱した場合を考えると、純Feでは約0.45 mass% Cまで、Fe-5 mass% Cr合金では約0.7 mass% Cまで浸炭されることが分かる。

このように熱力学量の一つである活量も非常に重要な情報であるが、この活量線が描かれている状態図もほとんどない。しかし、これもCALPHAD法による計算からは得ることができる。

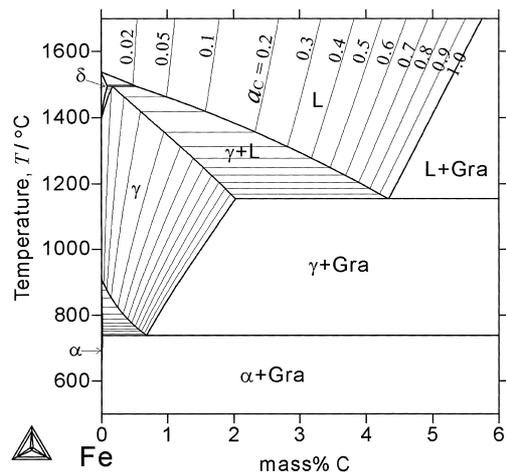


図4 Fe-C二元系における炭素の等活量線図

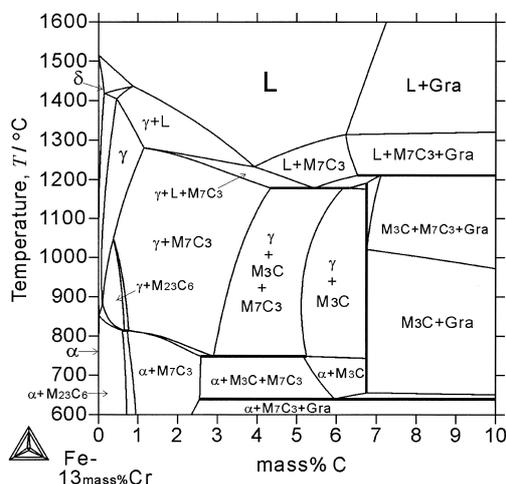


図3 Fe-Cr-C三元系の13mass%Crにおける等濃度断面状態図

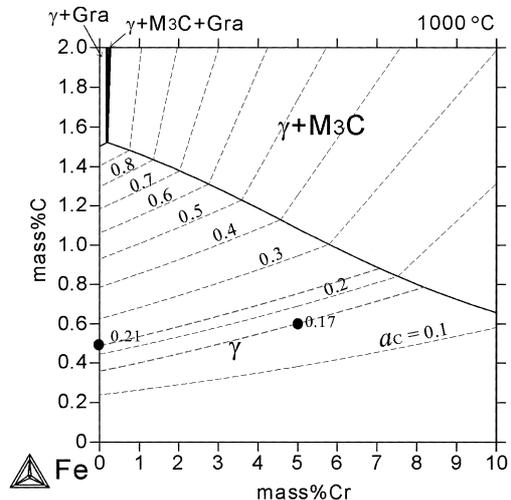


図5 Fe-Cr-C三元系の1000℃における炭素の等活量線図

### 2.3 パラ平衡<sup>3)</sup>

鋼にはCrやNiなどの置換型元素とCやNの侵入型元素が合金元素として添加されている。鋼中におけるCやNの拡散速度は900℃で置換型元素の約 $10^5 \sim 10^6$ 倍であり、また500℃における値は鉄の融点近傍における置換型元素の値に匹敵する。このように置換型元素と侵入型元素で拡散性に大きな差がある場合、低温では拡散速度が遅い成分は動かないままCやNについてのみ平衡する状態が考えられる。この特殊な平衡関係をパラ平衡 (para-equilibrium) と呼ぶ。

Fe-X-C三元系でXが $\gamma$ 安定化元素である場合について、 $A_1 \sim A_3$ 温度間での $\alpha/\gamma$ 平衡の模式図を図6に示す。この横軸はCを除いたFeとXのみを考えた場合のXのモル分率(これを $u$ 分率と呼ぶ)で表している。この値はC濃度が小さい場合には合金中のXのモル分率にほぼ等しい。図中の破線がパラ平衡状態図で、当然ながら共役線は垂直線となる。また完全な平衡の場合と違って、パラ平衡の場合は共役線上であってもC以外の成分(今の場合FeとX)の化学ポテンシャルや活量は一定でない。

パラ平衡に対して実線で描いた完全な平衡状態のことをオロソ平衡と呼ぶこともある<sup>3)</sup>。

## 3 拡散

相変態を考える上で、拡散は必ず関係してくる。特に鉄鋼材料ではCrとCのように拡散速度が大きく異なる成分を含むので、多元系における拡散現象について理解しておく必要がある。

まず図7のようなFe-0.5 mass % CのブロックとFe-5 mass % Cr-0.6 mass % Cのブロックを貼り合わせた拡散対を作製し、これを1000℃に加熱したときを考えてみる。二つのブロックの大きさが等しいとすると、この拡散対全体としての組成はFe-2.5 mass % Cr-0.55 mass % Cであるので、

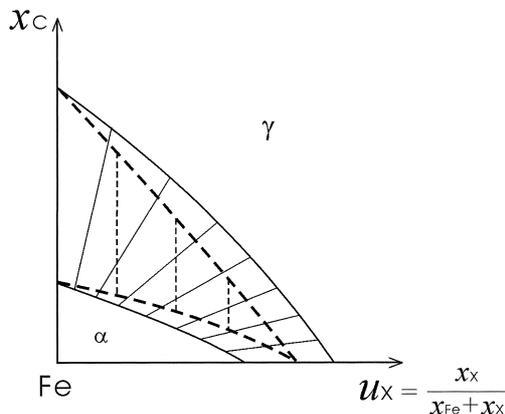


図6 Fe-X-C三元系における $\alpha/\gamma$ 間のオロソ平衡(実線)とパラ平衡(破線)

最終的な平衡状態は図5の状態図から $\gamma$ 単相となることが分かる。つまりCもCrも濃度の高い右側のブロックから濃度の低い左側のブロックへと拡散し、最終的には均一になる。

ところで拡散初期はどうだろうか？ 右側のブロックがCrを含まないFe-0.6 mass % Cの二元系合金であれば、Cは濃度の高い右側から左側へ拡散していく。しかし、原子の拡散流速はその化学ポテンシャル勾配に比例するのであって、多元系における拡散では必ずしも単純に濃度勾配に沿って起こるわけではない。図7の場合のC活量(黒鉛基準)を図5で見ると、左側のFe-0.5 mass % Cでは0.21であるが、右側のFe-5 mass % Cr-0.6 mass % Cでは0.17と小さい。したがってこの場合、拡散の初期にはC濃度の低い(活量の大きい)左側からC濃度の高い(活量の小さい)右側に炭素が拡散することになる。このような現象を逆拡散(up-hill diffusion)と呼んでいる<sup>4)</sup>。図8および図9はこの拡散対について拡散方程式を計算して得られたCおよびCrの濃度プロファイルである。CrはCに比べると拡散が非常に遅いので、図9が示すように拡散時間が $10^9$ s経過しても接合部近傍を除けば左側では0%、右側では5 mass %と元のままである。した

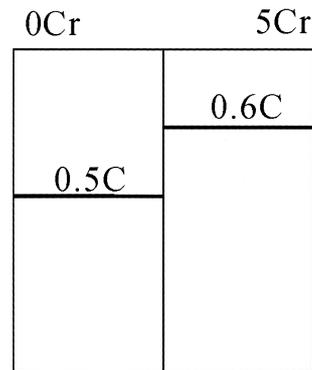


図7 Fe-0.5mass % C/Fe-5mass % Cr-0.6mass % C拡散対

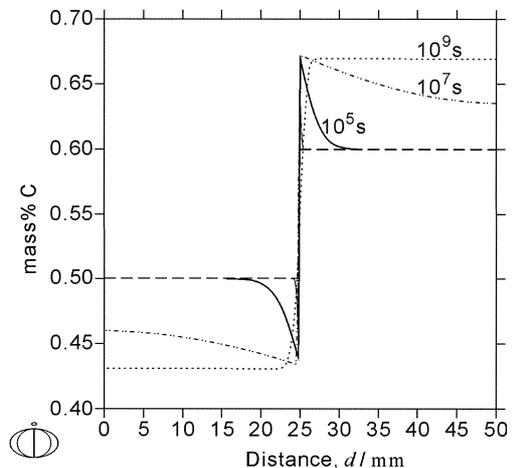


図8 Fe-0.5mass % C/Fe-5mass % Cr-0.6mass % C拡散対におけるC濃度プロファイル

がって、接合部から離れた場所でのCの拡散はその濃度勾配に沿って起こっている。しかし、接合部近傍では時間が $10^7$ sでもCはまだ左側から右側へと逆拡散しており、 $10^9$ sでようやく右側から左側のブロックへ、つまりC濃度の高い方から低い方へと拡散している。なお図示していないが、最終的には一様に0.55 mass% C、2.5 mass% Crとなる。

## 4 各種平衡モードにおける相変態<sup>3)</sup>

ここでは、高温で $\gamma$ 単相にしたFe-X-C三元系合金を $\alpha + \gamma$ 二相領域に過冷したときの $\alpha$ 相が成長する $\gamma/\alpha$ 変態を例にとり、 $\alpha/\gamma$ 異相界面における各種の平衡モードと状態図の関係を考える。図10~12には各モードにおける変態途中におけるCの濃度プロファイルの状態図の左側に、Xの濃度プロファイルを下側に示している。いずれの場合も $\alpha/$

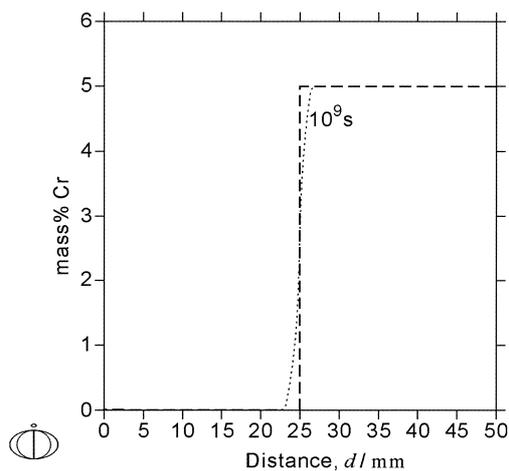


図9 Fe-0.5mass% C/Fe-5mass% Cr-0.6mass% C拡散対におけるCr濃度プロファイル

$\gamma$ 界面から離れた $\gamma$ 相の組成は元の合金組成となるように描いている。

### 4.1 非分配パラ平衡条件

まず過冷が非常に大きく、置換型元素のFeとXは全く拡散できない場合を考える。合金組成が図10中の○であるとすれば、図のように母相 $\gamma$ と成長相 $\alpha$ の区別なく、合金中ではどこでもFeとXの濃度比つまり $u$ 分率は同じである。 $\alpha/\gamma$ 界面におけるC濃度は図のようにパラ平衡組成(●)をとる。この場合はFe-C二元系と同様に考えることができ、 $\alpha$ 相前方の $\gamma$ 相から遠方へCが拡散することで $\alpha$ 相が成長する。つまり $\alpha$ 相の成長はCの拡散に律速される。

### 4.2 非分配局所平衡 (NPLE) 条件

次に過冷は大きい、置換型元素のFeとXが少しは拡散

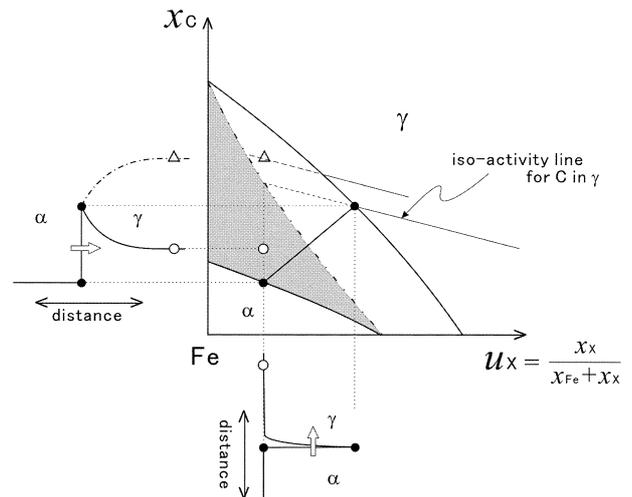


図11 非分配局所平衡 (NPLE) 条件での $\gamma/\alpha$ 変態

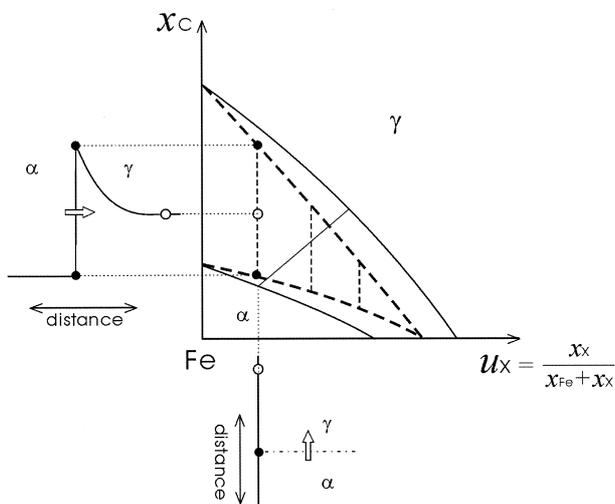


図10 非分配パラ平衡条件での $\gamma/\alpha$ 変態

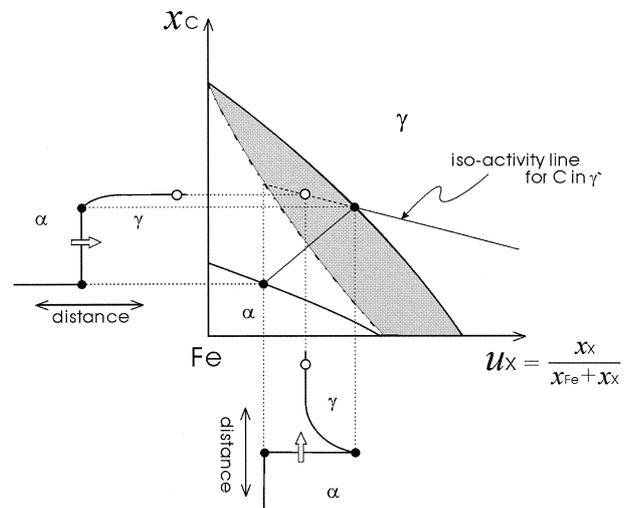


図12 分配局所平衡 (PLE) 条件での $\gamma/\alpha$ 変態

できる場合を考える。ただし、成長相  $\alpha$  のFeとXの濃度比は合金と同じで、 $\alpha/\gamma$ 界面では局所平衡が成り立つとする。局所平衡 (local equilibrium) とは、合金全体を見れば平衡ではない場合でも、小さい領域で考えればそこでは熱力学的平衡が成り立つということである。つまり  $\alpha/\gamma$ 界面で局所平衡が成り立つとは、 $\alpha$ 相と $\gamma$ 相の界面組成は状態図に示される値をとるということである。仮定から、成長相  $\alpha$  の組成は合金と同じ  $u$  分率を持つ  $\alpha/\alpha+\gamma$ 境界の値となり、 $\gamma$ 相側の界面組成はこれと平衡する (共役線で結ばれる)  $\gamma/\alpha+\gamma$ 境界の値となる。合金組成を図11中の○とすれば、Xの濃度プロファイルは  $\alpha/\gamma$ 界面近傍でスパイクを持つ形となる。この場合界面近傍で大きな濃度勾配を持つXも拡散するが量的には僅かで、 $\alpha$ 相の成長速度を支配するのは基本的にはCの拡散となる。このような成長条件を非分配局所平衡 (No Partition-Local Equilibrium, NPLE) と呼ぶ。

それでは同じFeとXの濃度比でC濃度が高くグレー領域を外れた組成△の合金について考えてみよう。このときのC濃度プロファイルは一点鎖線のようになると推測される。しかし、これでは  $\alpha/\gamma$ 界面における  $\gamma$ 相のCの (濃度ではなく) 活量がより遠方の  $\gamma$ 相の値より低いので、Cの拡散は遠方から  $\alpha$ 相側へ向かうことになり  $\alpha$ 相は成長することができない。このNPLEの条件で  $\alpha$ 相が成長できるかできないかの境界は、 $\gamma/\alpha+\gamma$ 境界と同じC活量値の等活量線上で合金と同じ  $u$  分率を持つ組成となる。つまり、この条件で  $\alpha$ 相が成長できるのは合金の組成が図11のグレー領域内にある場合だけである。

### 4.3 分配局所平衡 (PLE) 条件

過冷がもう少し小さい場合で、合金組成が図12のグレー領域内にある○とする。このときには、前節で述べたようにNPLE条件での  $\alpha$ 相成長は考えられない。 $\alpha$ 相が成長するためには合金元素Xの分配も必要になり、成長速度は置換型成分の拡散に律速されることになる。この場合Cの拡散は置換型成分に比べて非常に速いので、変態が進行中は合金内のど

こでもCの活量は同じになることが可能となる。つまり  $\gamma$ 相中の組成プロファイルはCの等活量線上の値をとり、これと同じC活量を持つ  $\alpha/\alpha+\gamma$ 境界の組成を持つ  $\alpha$ 相が成長することになる。

## 5 おわりに

前章の三例は作図上同じ平衡状態図を用い、合金組成の違いとして述べてきた。しかし、実際のケースにおいては、どれか一つのモードで変態が完了するのではなく、パラ→NPLE→PLEへといろいろな各段階を経る。鉄鋼材料には拡散速度が大きく異なる置換型元素と侵入型元素が主要な成分として添加されていることから、 $\gamma/\alpha$ 変態一つを考えてもいろいろなケースが考えられる。今回はその中でも典型的な例のみをFe-X-C三元系に限定し、且つ  $\gamma/\alpha$ 変態界面の遠方における未変態部では元の状態が残っている場合、つまり変態としては初期の段階について考えてきた。また、合金系としては実用材料のように、さらに多元系になっても置換型・侵入型元素を含む合金の相変態では、その基本的な考えは同じである。

### 参考文献

- 1) 例えば, O.A.バニフ, 江南和幸, 長崎誠三, 西脇醇: 鉄合金状態図集—二元系から七元系まで—, アグネ技術センター, (2001)
- 2) N. Saunders and A.P. Miodownik: CALPHAD, A Comprehensive Guide, Pergamon, (1998)
- 3) M.Hillert: Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: A Thermodynamic Basis, Cambridge University Press, (1998)
- 4) 西澤泰二: ミクロ組織の熱力学, 日本金属学会, (2005)

(2006年4月6日受付)