

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-10

凝固における熱力学・状態図の適用

Application of Thermodynamics and Phase Diagram to Solidification

野村宏之

名古屋大学 大学院工学研究科 教授

Hiroyuki Nomura

滝田光晴

名古屋大学 大学院工学研究科 助教授

Mitsuharu Takita

1 はじめに

材料の研究、開発においては材料の組織、構造および材料特性を的確に把握し、物質の組成や温度に応じた相変態についての多くの情報を得ておくことが不可欠である。中でも多くの情報を与える状態図は合金の化学組成、温度、圧力を決めたときの構成相の構造と割合を示した、いわば熱力学の集大成であり、材料の研究では十分に活用することが必要である。ここで取り上げる凝固現象は材料製造の多くで避けて通れないものであり、凝固時に現れる組織、構造は材料特性への決め手になる。それだけにまず状態図により凝固時の物理的および化学的变化を熟知しておくことが望まれる。

状態図は多くの熱力学的情報を含んでおり奥深く、それを十分に使いこなすことは困難であるともいえる。また状態図は平衡の熱力学データに基づいて作られているので、実際の現象やプロセスにおいて状態図を活用するには注意が必要である。本稿では凝固を例にとって状態図との関連で次の3つの問題、

1. 凝固における固液の元素分配と状態図
2. 凝固における過冷現象と状態図
3. 半凝固プロセスと状態図

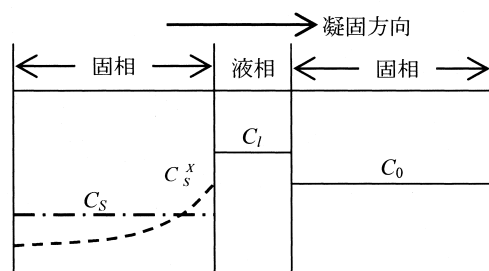
を取り上げ、以下平易な解説を試みる。

2 凝固における固液の元素分配と状態図

2.1 平衡状態図を求める方法について

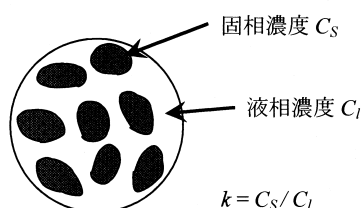
合金における溶質元素の固液間平衡分配係数の値は、平衡する固相と液相における溶質濃度の比で表され、合金の凝固時のマイクロ偏析をはじめとする諸現象を解析する上できわめて重要なパラメータであることが知られている。平衡分配係数の値は図1に示すように、(a) ゾーンメルティング法を用いて知る方法、(b) 合金急冷により知る方法、(c) 状態図より知る方法がある。これらは古くから知られている方法ではあるが、知りたい平衡分配係数について平衡状態図が完備されていないかあるいは実験から求めることが容易ではない場合が多い。また多元系での平衡分配係数を知ることはさらに

(a) ゾーンメルティング法



— · — · — 平衡凝固 $k = C_s / C_l$
 - - - - - 非平衡凝固 $k = C_s^x / C_l$

(b) 合金急冷法



$k = C_s / C_l$

(c) 状態図より知る方法

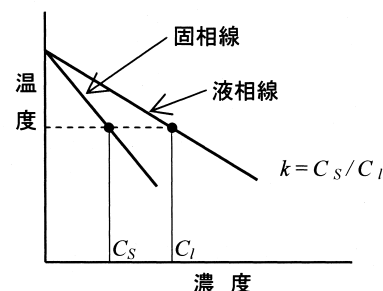


図1 平衡分配係数の求め方

困難である。一方、近年発展著しい計算状態図を用いれば、かなり複雑な合金系に対して平衡分配係数の予測が可能になる^{1,2)}。ここでは森田、田中³⁾が鉄合金に対して熱力学に基づいた平衡分配係数の詳細な検討を行っており、測定値との対比により有益な結果を得ているので、紹介する。

2.2 平衡分配係数を求めるための熱力学的取扱い^{3,4)}

Fe-X二元系合金に対して固相と液相の溶質Xの化学ポテンシャルは、

$$\mu_X^S = \mu_X^S + \Delta \bar{G}_X^{EX,S} + RT \ln N_X^S \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\mu_X^L = \mu_X^L + \Delta \bar{G}_X^{EX,L} + RT \ln N_X^L \quad \dots\dots\dots (2)$$

与えられる。ここで μ_X はXの化学ポテンシャル、 $\dot{\mu}_X$ はXの標準状態の化学ポテンシャル、 $\Delta \bar{G}_X^{EX}$ はXの部分モル過剰自由エネルギー、 R はガス定数、 T は温度である。固液の平衡条件は

$$\mu_X^L = \mu_X^S \quad \dots\dots\dots (3)$$

であるから溶質Xの平衡分配係数 k_0^X は、

$$\begin{aligned} \ln k_0^X &= \ln (N_X^S / N_X^L) \\ &= (\dot{\mu}_X^L - \dot{\mu}_X^S) / RT + (\Delta \bar{G}_X^{EX,L} - \Delta \bar{G}_X^{EX,S}) / RT \\ &\dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

により得られる。これにより各種熱力学的データを用いてFe基二元系合金の平衡分配係数が求められる。例えば正則溶液を考え、X濃度が希薄の場合には、 $\Delta \bar{G}_X^{EX,L} = \Omega_{FeX}^L$ 、 $\Delta \bar{G}_X^{EX,S} = \Omega_{FeX}^S$ となり、

$$k_0^X = \exp \left(\frac{\dot{\mu}_X^L - \dot{\mu}_X^S + \Omega_{FeX}^L - \Omega_{FeX}^S}{RT} \right) \quad \dots\dots\dots (5)$$

が得られる。ここで Ω_{FeX} はFe-Xの相互作用エネルギーである。つまり k_0^X は溶質の融解の自由エネルギーおよびFe-X間の相互作用エネルギーの差で決まることがわかる。

次にFe-X-Y三元系合金の溶質の平衡分配係数について検討する。 $\Delta \bar{G}_X^{EX}$ は溶質濃度が希薄な三元系溶体に対して次のように表される⁵⁾。

$$\Delta \bar{G}_X^{EX} = RT \ln \gamma_X = RT (\ln \dot{\gamma}_X + \epsilon_X^X N_X + \epsilon_X^Y N_Y) \quad \dots\dots (6)$$

ここで γ は活量係数、 $\dot{\gamma}$ はHenry基準の活量係数、 ϵ は相互作用母係数を示す。(6)式を(4)式に入れると、三元系におけるXの平衡分配係数 $k_0^{X,3}$ が得られる。

$$\begin{aligned} \ln k_0^{X,3} &= \frac{\dot{\mu}_X^L - \dot{\mu}_X^S}{RT} + \ln \frac{\dot{\gamma}_X^L}{\dot{\gamma}_X^S} + (\epsilon_X^{X,L} - \epsilon_X^{X,S} k_0^{X,2}) N_X^L \\ &+ (\epsilon_X^{Y,L} - \epsilon_X^{Y,S} k_0^{Y,3}) N_Y^L \quad \dots\dots\dots (7) \end{aligned}$$

ここで $N_Y^L = 0$ とするとFe-X二元系の場合となり、

$$\ln k_0^{X,2} = \frac{\dot{\mu}_X^L - \dot{\mu}_X^S}{RT} + \ln \frac{\dot{\gamma}_X^L}{\dot{\gamma}_X^S} + (\epsilon_X^{X,L} - \epsilon_X^{X,S} k_0^{X,2}) N_X^L \quad \dots\dots\dots (8)$$

が得られる。(7)、(8)両式より、二元系および三元系の平衡分配係数の比 $k_0^{X,3}/k_0^{X,2}$ として以下のように求められる。

$$\ln k_0^{X,3} / \ln k_0^{X,2} = (\epsilon_X^{Y,L} - \epsilon_X^{Y,S} k_0^{Y,3}) N_Y^L \quad \dots\dots\dots (9)$$

上式をFe-C合金に適用すると、 $\epsilon_X^{C,S} = m_{\epsilon_X}^{C,L}$ とおけるので、(9)式は

$$\ln k_0^{X,3} / \ln k_0^{X,2} = (1 - m k_0^{C,3}) \epsilon_X^{C,L} N_C^L \quad \dots\dots\dots (10)$$

となる。図2はFe-X-C三元合金における各種溶質元素の分配係数の比 $k_0^{X,3}/k_0^{X,2}$ に及ぼす炭素濃度の影響について実験値と計算値を示した⁵⁾。

図から実測値は計算値とよく一致することがわかる。このように凝固解析に不可欠な平衡分配係数の熱力学的取り扱いの概要を示したが、これは多元系においても状態図の液相線と固相線が熱力学的パラメータの利用により推定できることを示している。ただし、二元系の平衡分配係数 $k_0^{X,2}$ の値には測定値のばらつきが大きいものもあり、本手法を利用するときには注意が必要である。

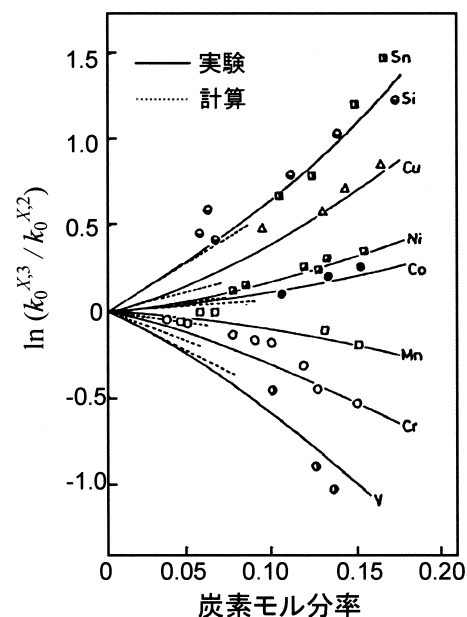


図2 Fe-C合金の炭素濃度による $k_0^{X,3}/k_0^{X,2}$ の変化

3 凝固における過冷現象と状態図 (Al凝固を例にとって)

状態図に基づいて合金の凝固現象を検討する場合、凝固温度や析出 (あるいは晶出) 相を特定することが困難なことが多い。それについては、状態図があくまでも平衡状態での関係を示すものであり、実際の凝固は非定常な動的現象であることが一因となっている。凝固時の過冷も重要な動的現象の一つであり、析出 (晶出) 相の核の生成、成長が絡んでおり、プロセスの詳細な検討は一般に容易であるとはいえない。ここではAl-Si過共晶合金を例にとって著者らの研究室で得られた、凝固時のSi晶出温度、晶出相と合金成分の関係を調べた結果を述べる。

3.1 過共晶Al合金の凝固とSi晶出温度

ここでは、Cu<0.01 mass%，Fe<0.001 mass%の高純度Al-17 mass%Si合金を対象に、Pを0.1 mass%含む場合と含まない場合の2通りについて凝固させ過冷現象とSiの析出状態の相違を観察し、図3に示すAl-Si系状態図との関連を述べる。なおPは凝固中AlPを生成し、Si結晶晶出時の核となることが報告されている^{6,7)}。したがってPが存在しないときは、Siの核生成が遅れ、Si晶出温度は平衡状態の安定系で求められた液相線温度よりも低い温度となることが考えられる。

図4は溶融Al-Si合金を3通りの初期温度に対して、約0.1 mass%のPを含む場合と含まない場合で凝固させたときの冷却曲線である。なお本実験では図4 (a)，(b) でわかるように液相線温度 (663℃) 付近の冷却速度は初期温度が高

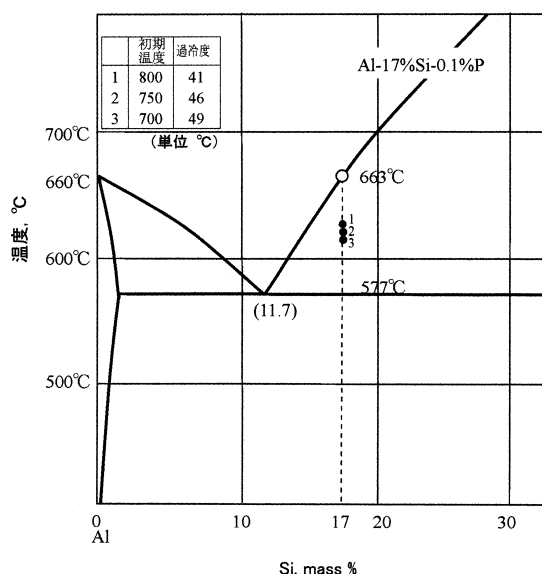


図3 Al-Si系状態図およびAl-17mass%Si合金のSi晶出温度

い方が小さくなることがわかっており、このことを利用し、初期温度を変えてSi晶出への冷却速度の影響を調べた。図を見ると液相線温度663℃に対してSiが41～49℃過冷して晶出していることがわかる。

得られた過冷度を図3の状態図⁸⁾上に示す。この合金の共晶温度は577℃であるので、この場合には液相線と共晶線の中間の温度位まで過冷されていることになる。また図より、初期温度が低く冷却速度が大きいほど過冷度が増していることがわかる。一方Pを含まない場合には、過冷はすると考えられたが、冷却曲線上に初晶Si晶出の明確な兆候が現れず、過冷度を読みとることはできない。これは、溶融合金共晶温度付近まで過冷され、初晶Siが共晶温度直上付近で晶出したためと考えられるが、詳細は今後の検討課題である。

3.2 初晶Siの形態について

図5に各条件について得られた初晶Siの形態を示す。これから、Pを含んだ場合と含まない場合で結晶形態が大きく異なることがわかる。Pを含む場合、多角形の塊状のものが多く、Pを含まない場合はほぼ放射状に棒状の結晶が出ていたことがわかる。Si結晶はもともとファセット状であり、核生成が困難な結晶であるといわれている。Pが存在しない場合、Si晶出の核生成サイトになるようなAlPの生成はなく、図5に見るように、数少ないSi結晶が瞬時に放射状に生成したと考えられる。一方Pを含む場合にはAlPの

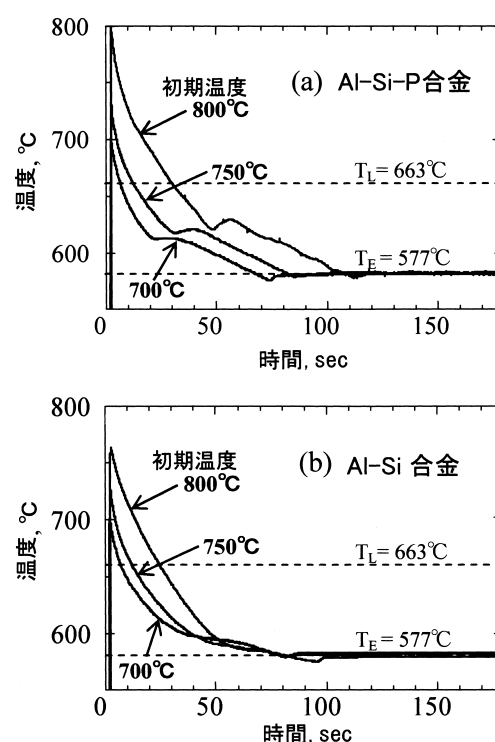


図4 Al-Si-(P)合金の冷却曲線 (T_L:液相線温度、T_E:共晶線温度)

核生成サイトより多数のSiが図3に示すような過冷度をもつ温度で生成したと見られる。このようにAl-Si合金のSiの晶出には核生成への障壁が存在し、通常の溶解・凝固では状態図液相線の温度でSiが晶出することはかなり困難であり、過共晶Al-Si合金凝固において液相線を活用する場合には注意を要する。なお図4において本合金の固相線は約100 sec以後でほぼ一定温度となっており、その温度は合金の共晶温度577℃に近い。このことからPの有無にかかわらず共晶温度の過冷はほとんどないことがわかる。

4 半凝固プロセスにおける状態図利用（鋳鉄を例にとって）

4.1 鋳鉄半凝固プロセスの特徴

半凝固鑄造プロセス^{9,10)}とは、完全に溶融した合金の温度を固液共存域まで下げ、固相粒子と液相が混在する半凝固スラリーを作り出し、これを鋳型に鑄造するプロセスである。本プロセスはAl合金に対してはすでに実用化されており、高機能品のニアネットシェイプ成形に利用されている。しかしながら鋳鉄など高融点材料への応用は遅れており、実用化を目指す研究が行われている。この半凝固プロセスは、析出固相を微細化させることにより、均質な粒状組織が得られる、凝固潜熱をすでに一部放出しているため金型に加わる熱負荷が減少し金型の寿命が向上する、などの利点を有している。

著者らは、炭素量を過共晶領域にまで増加させて、鋳鉄の諸機能を向上させる一方で、機械的特性を維持した新しい鋳鉄を開発する目的で、半凝固プロセスの導入を試みた¹¹⁻¹³⁾。

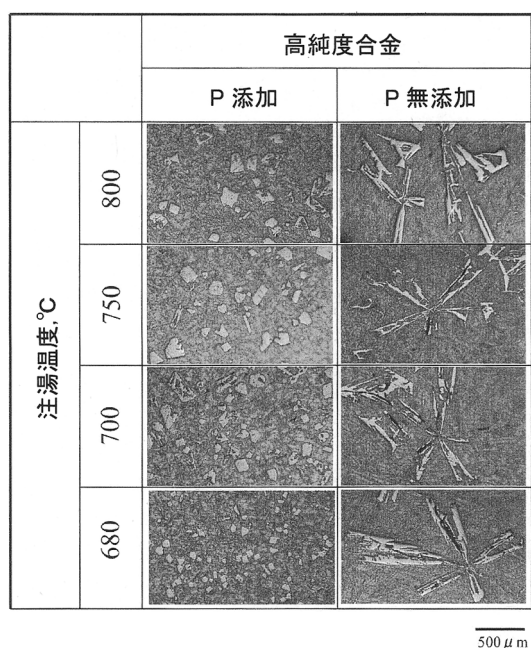


図5 P添加の有無による初晶Si形態の違い

溶融状態の高炭素鋳鉄を、温度を下げていく過程で晶出した初晶黒鉛及び共晶組織を微細化・分散させ、同時に黒鉛の浮上を防ぎ、高品質かつ高機能鋳鉄の開発を目指す。特に本研究では、Fe-C-Si三元平衡状態図からその存在が示される、黒鉛+オーステナイト+液相の三相共存温度域に着目し、この温度域で攪拌することにより初晶黒鉛のみならず共晶組織をも微細化した新しいタイプの鋳鉄を作ることができたので、以下に紹介する。

4.2 半凝固プロセスの実験方法

本研究で用いた鋳鉄素材は、C：4.26 mass %、Si：1.78 mass %である。本研究では円筒攪拌子による機械的攪拌法を用いて鋳鉄の半凝固スラリーを作製した。図6に実験条件をSiを含むFe-C系状態図¹⁴⁾上に模式的に示す。なおここでは近似的にSi 2 mass %の場合の状態図を適用して考えることとした。実験手法は、素材が完全に溶解後、攪拌を続けながら降温し、半凝固体の温度が1160℃ないし1150℃になった時点で半凝固体をつぼごと水冷した。水冷温度1160℃は、Fe-C系状態図において、本研究の組成(Si=1.78 mass %)で二相(液相+黒鉛)共存温度域であり、1150℃は、三相(液相+黒鉛+オーステナイト)共存温度域内に位置する。

4.3 組織と特性

図7に回転速度300 rpmで攪拌した試料の顕微鏡組織を示す。(1)に示す二相共存温度域の半凝固温度1160℃で水冷した試料では、初晶黒鉛が塊状に晶出しており、マトリックスは、残存した液相が冷却された共晶状組織となり、デンドライト状のオーステナイトが晶出している。

(2)は三相共存温度1150℃で水冷した試料の組織を示す。

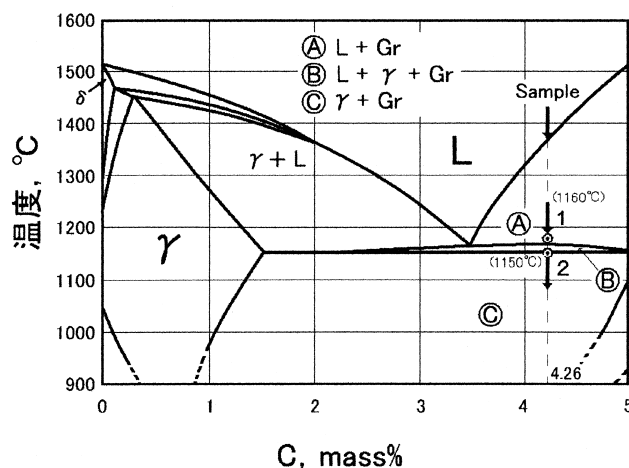


図6 Si 2mass %含むFe-C合金の状態図
(1, 2: 半凝固保持温度)

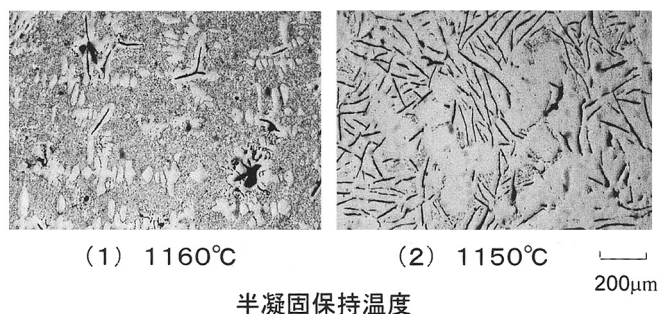


図7 半凝固保持温度の凝固組織への影響

初晶黒鉛だけでなく共晶セルも微細になり、均一な組織であった。これは、共晶凝固中にも攪拌が行われるため、オーステナイトおよび黒鉛からなる共晶セルが機械的に破碎され、微細化されたものと考えられる。

図8は3相共存温度で半凝固体を作製し、1150℃に保持して水冷により得られたサンプルの機械的特性を示したものである。図でわかるように攪拌速度を高くすると黒鉛サイズ、共晶セルも微細化され、引張強度と伸びが向上することがわかる。本例は、Siを含む鋳鉄ではFe-C二元系状態図ではなく、Fe-C-Si三元系状態図で凝固中の相の存在を事前に的確に把握し、それを半凝固プロセスに適用した例である。多元系合金の凝固では共晶反応生成物などが二元系とは異なって複雑になることが多く、温度とともにその組成も変化する。通常の液相からの casting・凝固とは異なって、固液共存温度保持を利用する半凝固プロセスでは、微細分散し、かつ変化した共晶組成に応じた鋳物特性を得ることができると期待できる。

5 まとめ

本稿では状態図と凝固プロセスとの関わりについて、特に固液の元素分配について液相線濃度と固相線濃度の比（平衡分配係数）を熱力学的計算で求める例、Al合金の凝固で過冷が生ずる場合の過冷条件と晶出結晶についての例、鋳鉄半凝固プロセスにおいて三元共晶融液の存在と組織形成の例を紹介した。凝固現象を考える場合に状態図からいろいろな種類の情報が得られ、それらを使いこなすことが、凝固の深い理解への第一歩であり、さらには材料開発への道標を与えてくれる。しかしながら実際の凝固プロセスはほとんどが非平衡プロセスであり、平衡状態図を利用する場合には注意すべきことも多い。凝固組織の制御や凝固材料の特性開発に携わる

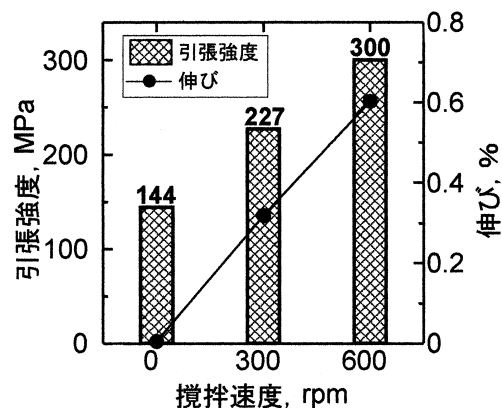


図8 半凝固プロセスによる鋳鉄の機械的性質（半凝固保持温度 1150℃）

研究者、技術者に本稿が少しでも参考となれば幸いである。

参考文献

- 1) 小野寺秀博：ふえらむ，11 (2006)，291.
- 2) 阿部太一：ふえらむ，11 (2006)，520.
- 3) 森田善一郎，田中敏宏：鉄と鋼，74 (1988)，1210.
- 4) 郡司好喜：鉄と鋼，80 (1994)，N176.
- 5) Z. Morita, T. Tanaka, N. Inai, A. Kiyose and Y. Katayama：Trans. ISIJ，28 (1988)，198.
- 6) C. R. Ho and B. Canter：Acta Metall. mater.，43 (1995)，3231.
- 7) 加藤鋭次，野村宏之，大城直人：軽金属，46 (1996)，377.
- 8) M. Hansen：Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Co. Inc.，(1958)，132.
- 9) D. B. Spencer and M. C. Flemings：Met. Trans.，3 (1972)，1925.
- 10) M. C. Flemings and R. Mehrabian：AFS Trans.，5 (1974)，2121.
- 11) 邱培琪，野村宏之，滝田光晴，今泉賢：鋳造工学，71 (1999)，404.
- 12) 邱培琪，野村宏之，滝田光晴：鋳造工学，71 (1999)，685.
- 13) P. Qui, H. Nomura and M. Takita：Int. J. of Cast Metals Res.，13 (2000) 13，93.
- 14) 堤信久：鋳造，コロナ社，(1976)，168.

(2006年10月25日受付)