



# 入門講座

鋼の凝固入門-1

## 凝固現象の基礎と数理 I 熱力学・状態図

Fundamentals and Theories of Solidification Phenomena I:  
Thermodynamics and Phase Diagrams

大出真知子

Machiko Ode

物質・材料研究機構  
主任研究員

### 1 はじめに

製鉄プロセスだけでなく材料の利用現場においても凝固に対する理解を得ることは有益である。それは、1) 凝固中に生成した引け巣やボイド、割れや偏析などの欠陥をその後の処理で取り除くことが不可能／困難であること、2) 鋳造が複雑形状を持つ金属部品の大量生産に適したプロセスであること、3) 溶接やろう付け、はんだ付けなどの接合技術に金属の凝固が利用されていることなどの理由からである。「鉄の凝固入門」シリーズでは凝固現象の基礎数理を4回に分けて紹介した後、凝固過程の観察・解析技術、計算機シミュレーション、連続鋳造を含む各種鋳造法、溶接技術まで解説を予定している。本稿では「凝固現象の基礎数理」として熱力学を、特にギブスの自由エネルギーをキーワードとして、平衡状態図や核生成現象などについて紹介する。

ここで  $U$  は内部エネルギー、 $T$  は温度、 $S$  はエントロピーである。第二項が仕事として使うことができない熱エネルギー分である。ヘルムホルツの自由エネルギーは等温等積を前提としているが、ギブスは等温等圧条件で利用可能なエネルギー分を定義するため、自由エネルギー  $G$  を下記の通り導入した<sup>1)</sup>。

$$G = U + PV - TS = H - TS \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $H$  はエンタルピーであり体積変化による系のエネルギー変化に対応する。ギブスの自由エネルギーを用いると、熱力学第2法則は「系の自発的变化は変化による自由エネルギー変化が負 ( $\Delta G < 0$ ) の時に起こる」と言い換えることができる。つまり、ギブスによって系の平衡状態では  $\Delta G = 0$  となる、という基準が与えられた。

### 2 ギブスの自由エネルギー

エンジンなどの熱機関の発明によって、人々は熱と仕事が互換であることに気が付いた。

そして、エネルギーは形を変えながらも総量が保存されるという「熱力学第一法則：エネルギー保存の法則」を見出すことになる。しかし、ほぼ同時に仕事として取り出せるエネルギーに制限があることに気付く。一旦熱エネルギーに変換されてしまった他のエネルギーを元の状態に戻すためには、外界から何らかの新たなエネルギーが必要になる。この制約は「熱力学第二法則：エントロピー増大の法則」と呼ばれ、ヘルムホルツはこの「自由に」取り出し可能な仕事量 (エネルギー) を定義するために自由エネルギー  $F$  を提案した。

$$F = U - TS \dots\dots\dots (1)$$

### 3 平衡状態図

平衡状態図は合金の組成、温度と圧力 (通常は1気圧) を決めた時、その合金が平衡状態で含む相とその組成、比率を示してくれる。凝固現象の多くは固液界面エネルギー寄与が無視できないこと、また連続冷却条件下でプロセスが進むなど、状態図の“守備範囲外”も多い。しかし、状態図は凝固現象の理解を助ける貴重な“道しるべ”であり、材料設計の基礎資料としての価値は十分に高い。

平衡状態図は、所定の合金を必要十分な時間等温熱処理することで得られた平衡相の組成と存在比を測定することのほか、熱分析や拡散対等から得られた情報より実験的に作成できる。一方、構成相のギブスの自由エネルギー関数が得られていれば、それを基に計算で作図することも可能である。次節でギブスの自由エネルギー関数から平衡状態図を描画する方法について述べる。

### 3.1 ギブスの自由エネルギーと平衡状態図

ギブスの自由エネルギー(以下、自由エネルギー)から状態図を作成する方法について説明する。図1に2元系合金の温度 $T_1$ におけるの $\alpha$ 固相と液相の組成-自由エネルギー曲線を示す。合金濃度を $c^0$ とし、系が液相状態である場合の自由エネルギー $G^L(c^0)$ と固相状態である場合のエネルギー $G^\alpha(c^0)$ の関係を考える。図より $G^\alpha(c^0) - G^L(c^0) < 0$ となり、固相状態の方が液相状態よりエネルギー的に安定となる。しかし、系が図1中に示される濃度 $c_e^\alpha$ と $c_e^L$ の固液二相共存状態である場合、系の全自由エネルギー値は $f_e^\alpha \cdot G(c_e^\alpha) + f_e^L \cdot G(c_e^L)$  ( $f_e^\alpha$ と $f_e^L$ は相の存在比)となり $G^\alpha(c^0)$ よりさらに小さくなる。図から明らかなように、2つの自由エネルギー関数に共通接線が引ける場合、その接点間の濃度を平均組成とする系は、濃度 $c_e^\alpha$ と $c_e^L$ の2相共存状態で自由エネルギーが最小-平衡状態-になる。このように自由エネルギー関数の共通接線を探し、接点濃度を温度毎にプロットしていくと平衡状態図が作成できる。ここで平衡状態の相の比率 $f_e^\alpha$ と $f_e^L$ は、溶質保存 $c^0 = c_e^\alpha f_e^\alpha + c_e^L f_e^L$ の条件と、 $f_e^\alpha + f_e^L = 1$ から

$$f_e^\alpha = \frac{c_e^L - c^0}{c_e^L - c_e^\alpha}, \quad f_e^L = \frac{c^0 - c_e^\alpha}{c_e^L - c_e^\alpha} \dots\dots\dots (3)$$

となる。この相比の関係を“てこの原理”と呼ぶ。このように自由エネルギー関数が与えられると状態図を書くことができ、得られた状態図から所定の温度での平衡相とその平衡濃度、存在比を求めることができる。3相平衡も同様の原理で、

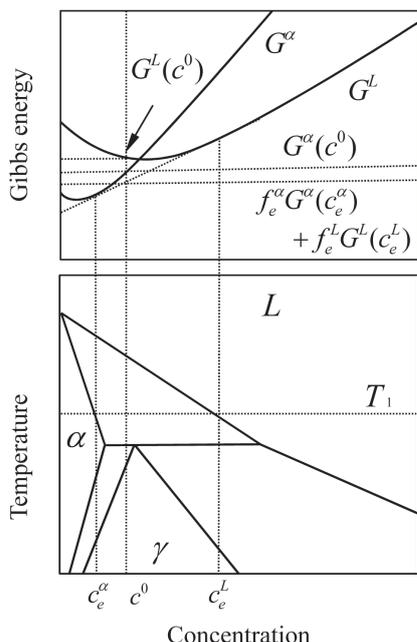


図1 固溶体合金相における自由エネルギーと平衡状態図の関係

例えば温度 $T_p$ の時のエネルギー関数(図2)は3相の自由エネルギーに共通接線を引くことができる。

3元系の場合には共通接線ではなく共通接平面を考えることで2元系同様に扱うことができる。しかし殆どの鉄鋼材料は4成分以上の多元系合金であり、自由エネルギー関数が分かっても状態図を描画することは簡単にはできない。さらに2元、3元系状態図から読み取れる情報から実用材料の平衡情報を得ることは難しく、計算状態図の利用が不可欠となる。

### 3.2 計算状態図の基礎

自由エネルギー最小条件をコンピューターで計算し、平衡状態図を描画するものがCALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) ソフトウェアである。多成分合金の場合には状態図集で希望する状態図が見つかるとは限らない。一方、鉄基合金のCALPHADデータベースでは20以上の添加元素が考慮されており、その範疇であれば任意の擬二元系状態図、擬三元系等温断面図を作成することができる。CALPHADソフトの草分け的存在と言えば、Thermo-Calcであろう<sup>2)</sup>。初期のThermo-Calcのインターフェースはテキストベースの対話形式で、初期入力値として状態図の軸の他に計算開始点(状態図中の自由度0となる変数一式)が要求されていた。筆者の経験では計算開始点を単相安定領域から選ぶと、Thermo-Calcの計算が失敗することがある。これは、単相安定領域であるにも関わらず平衡する相の組み合わせ(相境界線)の探索を開始させるためである。その結果、状態図の計

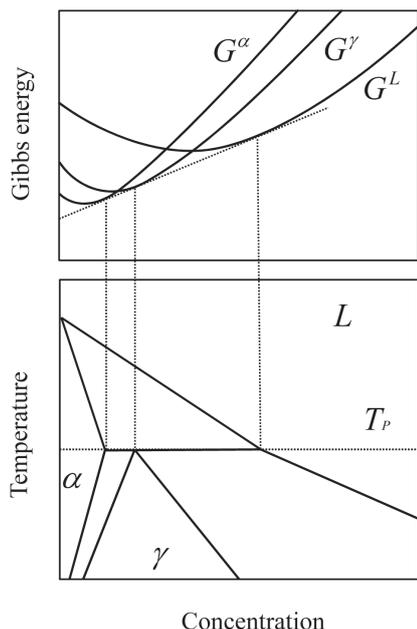


図2 包晶温度での各相の自由エネルギーの関係

算の初期入力値として適切な条件選択を行うため実験状態図が必要になる、というジレンマが発生し多くの計算状態図入門者が挫折することになる。しかし、CALPHADソフトウェアはバージョンアップを繰り返して洗練されてきており現在は初期値に計算開始点が陽に必要とされていない。またGUI版の開発、Thermo-Calc以外にも機能を絞った廉価なソフトウェアが発売されるなど<sup>3)</sup>、計算状態図入門者に“やさしい”状況となっている。

また、CALPHADソフトウェアには状態図描画だけでなく、自由エネルギーを評価(アセスメント)するモジュールが組み込まれているものがある。アセスメントでは、まず自由エネルギーが再現すべき条件の収集を行う。同時に、各相に対して固溶体ならば正則溶体モデル、金属間化合物は副格子モデルを適用する。以下に正則溶体モデルの自由エネルギー関数を示す。

$$G^\phi = \sum_i (x_i^0 G_i^\phi + RTx_i \ln x_i) + \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \Omega_{i,j} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} x_i x_j x_k \Omega_{i,j,k} \dots \dots (4)$$

ここで、 $G^\phi$ 、 $R$ 、 $x_i$ は相 $\phi$ の自由エネルギー、気体定数、成分 $i$ のモル濃度である。 $G_i^\phi$ は相 $\phi$ が純 $i$ 成分の時の自由エネルギーであり、SGTE (Scientific Group Thermodata Europe)<sup>4)</sup>のデータベースから引用する。第2項は混合のエントロピー項、第3項以降は原子間相互作用による過剰自由エネルギー項で $\Omega$ は相互作用パラメータである。 $\Omega$ は $AB_2$ 元系合金の場合、Redlich-Kister級数で表される。

$$\Omega_{A,B} = \sum_n L_{AB}^n (x_A - x_B)^n \dots \dots (5)$$

$$L_{AB}^n = a + bT + cT \ln T + \dots$$

相互作用係数 $L^0, L^1, L^2 \dots$ は、2成分間の相互作用は概ね2以下、3成分間以上は $L^0$ のみ考慮する場合が多い。そして各係数内の温度項の比例係数を最小二乗法により最適化する。モデルの詳細は割愛するが、CALPHAD法のアセスメントは金属間化合物に対しても相互作用係数の温度関数の比例係数を決める作業である<sup>5)</sup>。

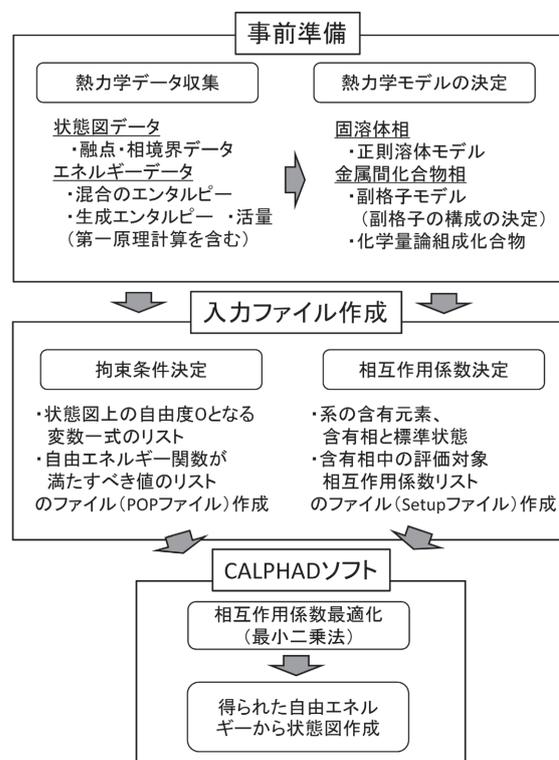
図3にCALPHADアセスメントの流れ図をしめす。自由エネルギー関数が再現すべき条件とは、融点や相境界上の平衡濃度点など状態図の直接情報と、反応熱や活量などエネルギー関連に大別される。結果としての出力値は相互作用パラメータの温度係数である。入力値が十分ある方がアセスメントの精度は良くなる。しかし、入力値の相互パラメータの次数や副格子モデルの取り方、実験結果の重みづけ方法など、自由度が高い中で確からしい状態図を作り上げるのは熟練を

要する作業となる。

以上のように自由エネルギーの評価は、アセスメント時に入力した情報を再現するように作られている。裏を返せば入力していない組成域の再現性は保証されていない。商用データベースには適用組成域と計算可能相が、論文発表されたデータベースにもアセスメントに用いた入力値が明記されているので注意されたい。また、データベース自体が多元系で構築されていたとしても、相互作用エネルギー項は3成分間までしか考慮されていない。これは4成分間の相互作用を見積もるに足る精緻な実験報告が無いことや、鉄鋼材料を始めとする多くの実用合金では高い含有量の合金成分は限られており、4成分間以上の相互作用は無視できるためである。

## 4 相成長の駆動力

過冷却液体から固相が晶出して成長するといった、系の相変態過程の駆動力もギブスの自由エネルギーから見積もることができる。以下では、核生成の駆動力を化学ポテンシャルの考え方と古典的核生成理論から説明し、最後に凝固中の界面に働く駆動力についても触れる。



計算と実験(入力値)が...良く合う:アセスメント終了  
 ...合わない:熱力学モデルの見直し、拘束条件の編集を行い、パラメータ再最適化

図3 CALPHAD法による自由エネルギーアセスメント

4.1 古典的核生成理論

古典的核生成理論では核生成の駆動力を自由エネルギーから見積もる。図4に示すように、平均組成  $c^0$  の系が熔融状態から温度  $T_1$  まで過冷却したとする。系に固相  $\alpha$  が核生成するための駆動力は、液相の自由エネルギーに  $c^0$  で接線を引き  $c_e^\alpha$  まで外挿した値と  $G^\alpha(c_e^\alpha)$  との差  $\Delta G_1$  となる。ここで、 $G^L(c_e^\alpha) - G^\alpha(c_e^\alpha)$  ではなく、図の  $\Delta G_1$  となることを理解するために、化学ポテンシャルを用いる必要がある。

化学ポテンシャル  $\mu$  はギブスによって導入された概念で、等温等圧下で自由エネルギーと以下の関係にある。

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 $i$  は成分、 $n_i$  はモル数である。成分  $i$  の原子が同じ原子種に囲まれている場合（純物質中）と、異なる原子種に囲まれている場合（合金中）では、原子間の相互作用により系の一部として保持するエネルギー量が異なる。この合金中の各成分原子が相の自由エネルギーへ寄与するエネルギー量の原子1個当たりの原子種別平均値が化学ポテンシャルであり、同じ原子種であっても組成によって異なる値を取る。化学ポテンシャルは通常1モル当たりの値として規格化され、平均組成  $c^0$  での1モル当たりの自由エネルギーは、

$$G^L(c_0) = \sum_i x_i \mu_i^L(c_0) \dots\dots\dots (7)$$

と表される。ここで、 $x_i$  は成分  $i$  のモル分率である。また上式を図4中に図示すると、液相の溶質と溶媒の化学ポテンシャルはそれぞれ、 $G^L$  の  $c^0$  での接線と両縦軸との交点となる。

核生成の駆動力に話を戻す。平均組成  $c^0$  の系であっても熱ゆらぎによって局所的に  $c^0$  とは異なる原子の構成比の原子

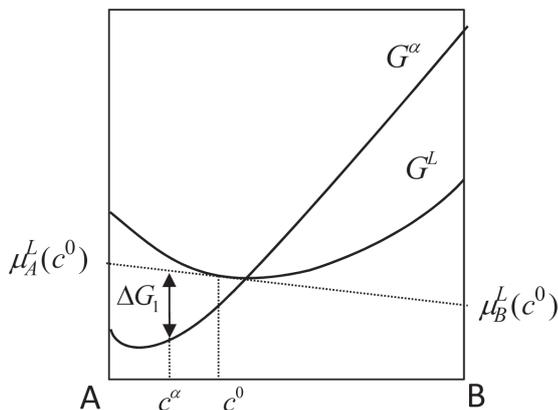


図4 核生成の駆動力と化学ポテンシャル

集団が生じる。その微視的領域（原子集団）の自由エネルギーはその原子1個当たりのエネルギーをその構成比で足し合わせて規格化したものとなるため、 $G^L$  の  $c^0$  接線上に存在する。つまり液相中に局所濃度  $c_e^\alpha$  を持つ固相核の前段階の原子集団（エンブリオ）が発生した場合、そのエネルギーも接線上の濃度  $c_e^\alpha$  の値となる。ちなみに  $G^L(c_e^\alpha) - G^\alpha(c_e^\alpha)$  の値は、平均組成  $c_e^\alpha$  の液相から  $c_e^\alpha$  の固相が核生成するための駆動力である。

このように、液相が過冷却し、核生成の駆動力  $\Delta G$  が生じたとしてもすぐに固相の核は生成しない。液相から固相が生成する時に同時に生成される固液界面に過剰エネルギーが存在するためである。この界面の過剰エネルギーが界面エネルギーと呼ばれる。

半径  $r$  の球形の固相が生成した時の自由エネルギー変化  $\Delta g$  は、

$$\Delta g = -\frac{\Delta G}{V_m} \frac{4\pi}{3} r^3 + \sigma \cdot 4\pi r^2 \dots\dots\dots (8)$$

となる。ここで、 $V_m$  はモル体積、 $\sigma$  は固液界面エネルギーであり、第一項が固相への変態による自由エネルギー利得、第二項は固液界面生成に必要なエネルギーである。 $\Delta g$  の概形を図5に示す。 $r^*$  で極大値  $\Delta g_{r^*}$  を示し、熱ゆらぎによって半径  $r < r^*$  のエンブリオが発生したとしても、半径増大方向の自由エネルギー変化が正となるためエンブリオは自発的に成

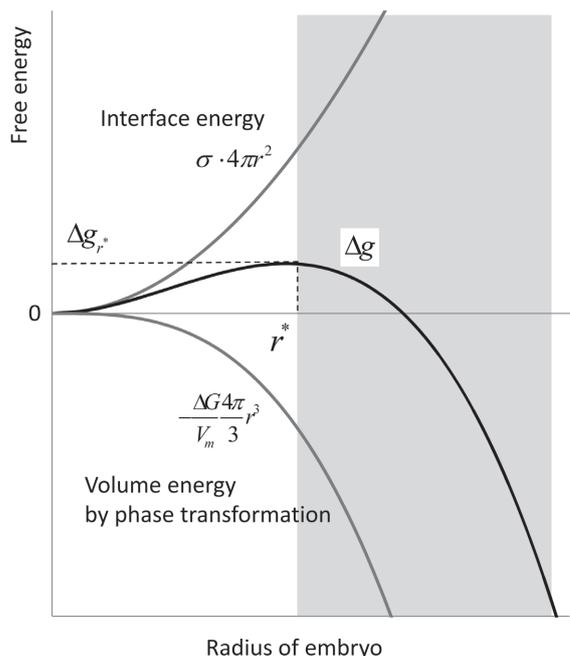


図5 エンブリオ生成による自由エネルギー変化（斜線部では核生成が速やかに起こるためエンブリオとしては存在しない）

長できない。一方、半径  $r=r^*$  のエンブリオが発生すると成長による  $\Delta g$  の変化が負となり自発的变化が可能、つまり固相成長が始まる。ここで  $r^*$  を温度  $T_l$  での臨界核半径と呼ぶ。臨界核の一モル当たりの数  $N_{r^*}$  は、統計熱力学によって、

$$N_{r^*} = N \exp(-\Delta g_{r^*} / k_B T_l) \dots\dots\dots (9)$$

と求めることができる。  $N$  は1モル原子数、  $k_B$  はボルツマン係数である。

この臨界核に原子が1個でも加われば核として成長していくと考えると核生成の頻度  $I$  は、上記の核密度に対して原子付加に関する係数  $\beta$  を掛け合わせた数となる。

$$I = N_{r^*} \cdot \beta \dots\dots\dots (10)$$

ここで  $\beta$  は臨界核の表面状態と原子の移動頻度に関する項からなる<sup>6,7)</sup>。以上は均質核生成理論とよばれ、均質な液相から固相核が析出する場合を想定している。実際の核生成は、鋳型表面や非固溶粒子など既存の固液界面上に起こることが一般的である。このような核生成は不均質核生成とよばれ、式(8)の各項が、異質核と固相の接触角の関数により補正される。

#### 4.2 固液界面の駆動力

核生成の後の固相の成長プロセスにおける駆動力も核生成と同じように考えることができる。  $c_i^L$ ,  $c_i^a$  を固液界面前後の液相と固相の濃度とすれば固液界面成長の駆動力は、

$$\Delta G_{L \rightarrow a} = G^L(c_i^L) - G^a(c_i^a) - \mu^L(c_i^L)(c_i^L - c_i^a) \dots\dots\dots (11)$$

となる。これは濃度  $c_i^L$  で液相の自由エネルギーに接線を引き、  $c_i^a$  まで外挿した値と、  $G^a(c_i^a)$  の差である。多成分系の場合、式(11)第3項が成分数だけ追加される。

ギブスの自由エネルギーは系が進むべき方向とその駆動力を与えてくれる。しかし実際にどのような凝固組織が形成されるかは駆動力だけでなく、伝熱、界面エネルギーや溶質原子の拡散によって決まる。その詳細については、シリーズ第2回「凝固現象の基礎と数理Ⅱ：界面成長・デンドライト成長」で述べられる。

## 5 おわりに

本稿では「凝固現象の基礎と数理Ⅰ」として、凝固に関わる熱力学と状態図について解説を試みた。紙面の関係で「基礎と数理」というタイトルにも関わらず、数式の展開等に十分なスペースを割くことを出来なかった。これについては参考文献<sup>6,7)</sup>に詳しい。また、熱力学の中で分かりにくい概念であるエントロピーやエンタルピーを簡単にしか説明できなかった。こちらも良書があるので参考にして頂きたい<sup>8)</sup>。本稿が読者の凝固現象理解の一助になれば幸いである。

#### 参考文献

- 1) J.W.Gibbs : The Scientific papers, 1 (1906) , Dover Pub.
- 2) ThermoCalc : <http://www.thermocalc.com/>
- 3) PANDAT : <http://www.computherm.com/>,  
CaTCalc : <http://staff.aist.go.jp/k.shobu/CaTCalc/>,  
FactSage : <http://www.factsage.com/>
- 4) A.T.Dinsdale : CALPHAD, 15 (1991) 4, 317.
- 5) 阿部太一：材料設計計算工学計算熱力学編, 内田老鶴圃, (2011)
- 6) W.Kurz and D.J.Fisher : Fundamental of Solidification phenomena, (1998) , Trans Tech Pub.
- 7) 西澤泰二：ミクロ組織の熱力学, 日本金属学会, (2005)
- 8) 渡辺啓著：エントロピーから化学ポテンシャルまで, 裳華房, (1997)

(2013年5月20日受付)