



入門講座

平衡状態図の活用－3

状態図から読み取る微細組織の変化

Understand Microstructure Evolution Based on Phase Diagram

宮本吾郎

Goro Miyamoto

東北大学

金属材料研究所

准教授

1 はじめに

状態図は“合金の地図”と称されるように、材料開発の基本となるものである。しかし地図記号の意味や地図の読み方が分からなければ、地図があっても目的地にたどり着けないように、状態図もその意味を読み取るには、その背景にある相平衡や自由エネルギーといった熱力学に関する基本知識が不可欠である。最近では状態図を計算できるソフトウェアが普及し手軽に多元系の状態図を計算できるため、状態図を読み取ることができれば、まずは対象とする材料の状態図を計算し、熱処理中に起こりうる組織変化を想定することで、処理条件の適切な選択が容易となる。

本シリーズの入門講座では「平衡状態図の活用」と題して、溶融状態や凝固に焦点をあてて、これまでに二回、状態図に関して解説されている^{1,2)}。第三回となる本記事では固相中の相変態に絞って、基本となる二元系状態図から組織変化を読み取るために最低限必要なことを解説する。

2 状態図と相平衡

この解説では、二種類の元素 (A, B) からなる合金を考え、二元系状態図に存在する相を α , β , γ と表すこととする。ここで相とは、物理的もしくは化学的に区別できるマクロに均一な部分³⁾と定義される。気相、液相、固相はそれぞれ異なる相であるし、結晶構造の異なる領域や、同じ結晶構造でも組成の異なる領域はいずれも異なる相である。

状態図からは、各温度と組成において安定に存在する相の種類と数が読み取れる。例えば、図1 (a) の全率固溶型状態図は、温度 T_1 では全組成にわたって β 相が安定であるのに対して、低温の T_3 ではいずれの組成でも α 相が安定となることを示している。さらに、温度 T_2 ではグレーの組成範囲で ($\alpha + \beta$) 二相が安定となり、各相の平衡組成は X_B^α および X_B^β で表される。平衡する二相の組成を状態図上で結んだ線を共役

線 (タイライン) と呼ぶ。三元系であれば、二成分の組成を軸に取った等温断面図を用いれば状態図上にタイラインを示せるが、四元系以上では二次元の紙面にタイラインを示すことはできない。しばしば学会や論文で多成分系の縦断面状態図に現れる相境界組成をタイラインと間違えて解析している場合があるため、注意が必要である。

系に含まれる元素の量は一定であるため (質量保存の法則)、 α , β の組成と、合金に含まれる B 組成 (X_B^0) の間には、 β 相の割合 (f^β) を用いて下記の関係が成り立つ。

$$X_B^0 = (1 - f^\beta) X_B^\alpha + f^\beta X_B^\beta \quad \text{..... (1)}$$

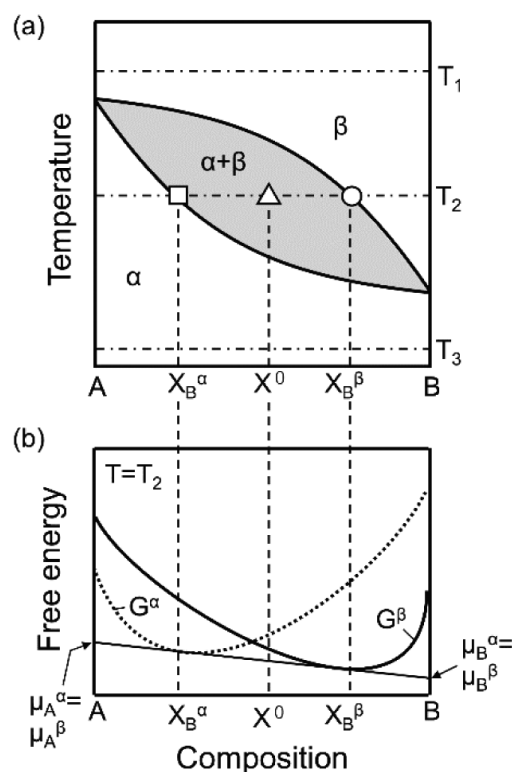


図1 (a) 全率固溶型状態図、(b) T_2 における自由エネルギー曲線

式 (1) より、てこの原理 (Lever rule) が導かれる。

$$f^\beta = \frac{X_B^0 - X_B^\alpha}{X_B^\beta - X_B^\alpha} \quad (2)$$

ここで組成 X_B^α や X_B^β が重量濃度であれば f^β は重量割合、原子濃度であれば原子割合になることに注意されたい。 f^β を実測しやすい体積率 V^β に変換するためには、例えば原子割合からは式 (3) の様に α, β 相のモル体積 (V_m^α, V_m^β) を用いて変換してやれば良い。

$$V^\beta = \frac{f^\beta}{f^\alpha V_m^\alpha / V_m^\beta + f^\beta} \quad (3)$$

式 (3) のモル体積を密度の逆数に置き換えれば、重量割合から体積率への変換式が得られる。

温度や組成によって平衡相が変化することは、自由エネルギーの変化によって理解される。図1 (b) は温度 T_2 における α, β の自由エネルギー曲線である。自由エネルギーとは、系の内部エネルギーと原子の乱雑さ (エントロピー) の関数であり、ある特定の温度、圧力及び組成の条件の下での平衡状態は、自由エネルギー最小で表される³⁾。純Aにおいては、この温度では α の方が自由エネルギーが低いため α 相が安定相である。B組成が多少増加しても α が安定相であることに変わりはない。このように溶質元素を添加しても結晶構造が変わらず、新たな相も出現しないとき溶質元素は固溶しているという。一方、B-rich側では β の方が自由エネルギーが低いため β 相が安定相である。中間の組成で α と β の自由エネルギーは交差し、両相の自由エネルギー曲線に共通接線を引くことができる。自由エネルギー曲線と共通接線の接点 (X_B^α, X_B^β) の間の組成では、 α や β 単相で存在するよりも、($\alpha + \beta$) の二相で存在する方が、自由エネルギーを下げるができる。二相平衡状態の自由エネルギー ($G^{\alpha+\beta}$) は共通接線に対応し、下式で表される。

$$G^{\alpha+\beta} = f^\alpha \cdot G^\alpha(X_B^\alpha) + f^\beta \cdot G^\beta(X_B^\beta) \quad (4)$$

ここで、 $G^\alpha(X_B^\alpha)$ および $G^\beta(X_B^\beta)$ はそれぞれ組成 X_B^α の α 、 X_B^β の β 1 mol あたりの自由エネルギーである。また、自由エネルギー曲線に対する接線の $X_B=0$ の切片と $X_B=1$ の切片がそれぞれ成分AおよびBの部分モル自由エネルギー (化学ポテンシャル) であることから、相平衡の条件を式 (5) のように、各成分の化学ポテンシャルが両相で等しい、と捉えることもできる。

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta, \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta \quad (5)$$

組成 X_B の α 相におけるA, Bの化学ポテンシャルは式 (6a), (6b) により表される。

$$\mu_A^\alpha = G^\alpha(X_B) - X_B \frac{\partial G^\alpha}{\partial X_B} \quad (6a)$$

$$\mu_B^\alpha = G^\alpha(X_B) + (1 - X_B) \frac{\partial G^\alpha}{\partial X_B} \quad (6b)$$

状態図は自由エネルギー曲線の形状に大きく影響されるため、組織変化を理解するためには自由エネルギー曲線の理解が重要となる。

3 自由エネルギー曲線とスピノーダル分解

A-B 2元系の固溶体の自由エネルギーは下式で表される。

$$G = (1 - X_B)G_A^0 + X_B G_B^0 + \Delta G^{\text{excess}} + RT \{ (1 - X_B) \ln(1 - X_B) + X_B \ln(X_B) \} \quad (7)$$

$(1 - X_B)G_A^0 + X_B G_B^0$: 純A, Bの自由エネルギーを表す項

ΔG^{excess} : 混合のエントロピー項 (原子間の相互作用を表す項)

$RT \{ (1 - X_B) \ln(1 - X_B) + X_B \ln(X_B) \}$: 混合のエントロピー項

ここで G_A^0, G_B^0 は純A, 純B 1molの自由エネルギー、 R, T はそれぞれガス定数と絶対温度であり、 ΔG^{excess} は式 (8) で表される。

$$\Delta G^{\text{excess}} = \Omega_{AB} X_B (1 - X_B) \quad (8)$$

ここで、 Ω_{AB} は相互作用パラメータであり、A, B間に相互作用の無い $\Omega_{AB}=0$ の場合を理想溶体と呼び、A-B間に引力型相互作用が働く場合には $\Omega_{AB}<0$ 、斥力型相互作用が働く場合には $\Omega_{AB}>0$ となる。実際の合金では、 Ω_{AB} は温度や組成によって変化するが、正則溶体モデルでは相互作用パラメータを定数と近似する。また、 Ω_{AB} は、配位数 (z) とアボガドロ数 (N)、A-B, A-A, B-B原子対の結合エネルギー ($\epsilon_{AB}, \epsilon_{AA}, \epsilon_{BB}$) を用いて、式 (9) のように表される。

$$\Omega_{AB} = zN \left(\epsilon_{AB} - \frac{\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}}{2} \right) \quad (9)$$

A-B間に引力型相互作用が働く場合 ($\Omega_{AB}<0$) には、A-A対、B-B対の平均結合エネルギーに比べて、A-B対の結合エネルギーが低いので、A-B対を作った方がエネルギー的に安定する。つまり、A原子の周りにB原子が、B原子の周りにA原子が集まりやすくなる。逆に、A-B間に斥力型相互作用が働く場合 ($\Omega_{AB}>0$) には、A原子の周りにはA原子が、B原子の周りにはB原子が集まりやすくなる。

図2に $\Omega_{AB}=0, \Omega_{AB}<0, \Omega_{AB}>0$ における自由エネルギー曲線を示す。図2 (a) は理想溶体 ($\Omega_{AB}=0$) の場合であり、0K, T_1, T_2 と温度が高くなるにつれて混合のエントロピー項の影

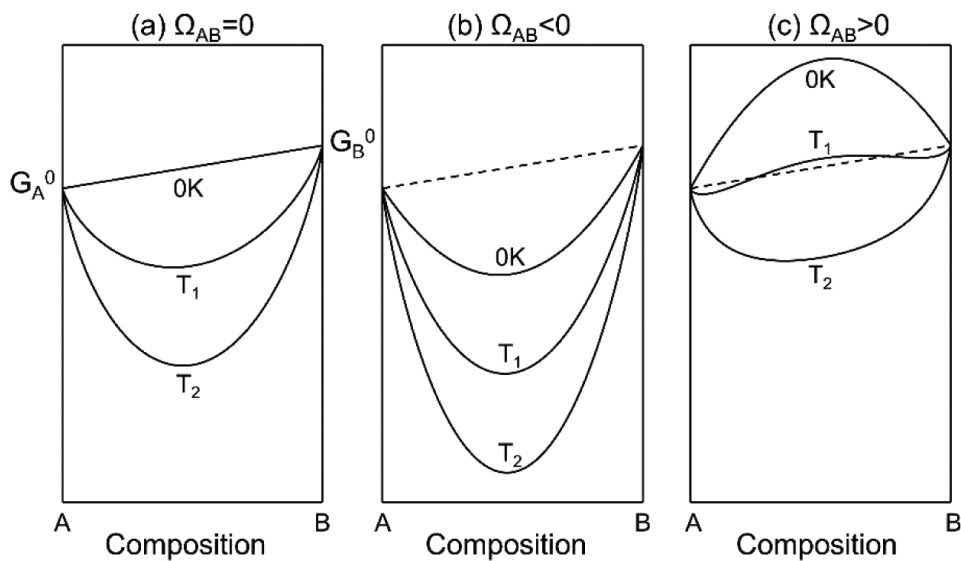
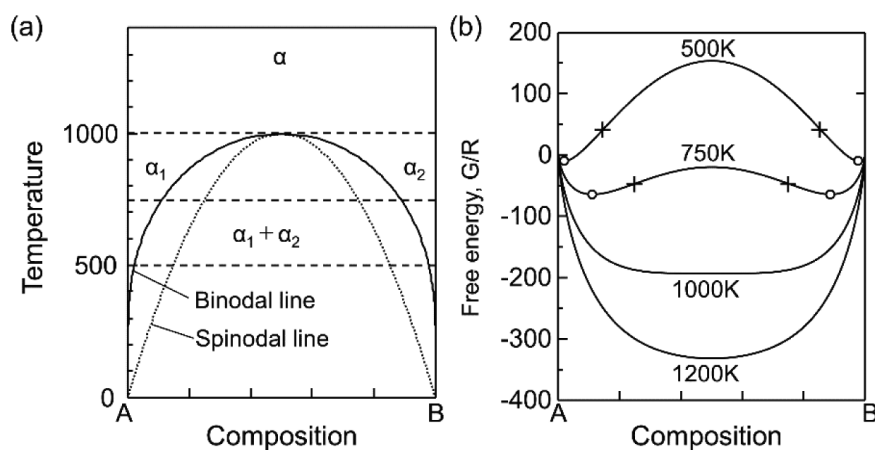
図2 Ω_{AB} と温度による自由エネルギー曲線の変化、(a) $\Omega_{AB} = 0$ 、(b) $\Omega_{AB} < 0$ 、(c) $\Omega_{AB} > 0$ 

図3 (a) 二相分離型状態図と(b) 自由エネルギー曲線

響が大きくなるため自由エネルギーは負に大きくなる。A-B間に引力相互作用が働く ($\Omega_{AB} < 0$) と、A-Bが混在する中間組成で理想溶体よりも自由エネルギーが減少する (図2 (b))。一方、A-B間に反発の相互作用が働く ($\Omega_{AB} > 0$) と、自由エネルギーは理想溶体よりも上昇し、混合のエントロピーの影響が小さくなる低温では、自由エネルギーに二つの極小が現れるようになる (図2 (c) の T_1)。そこでは、共通接線を引くことができるため、同じ結晶構造においてB元素濃度の薄い領域と濃い領域の二相が平衡状態で共存する。これを二相分離と呼ぶ。二相分離における各相の組成は式 (10)⁴⁾ で表され、状態図中ではbinodal線として表される。

$$0 = \Omega_{AB} (1 - 2x_B) + RT \ln \left(\frac{x_B}{1 - x_B} \right) \quad \text{..... (10)}$$

図3 (a) に示すようにbinodal線の内側では α 相はAが濃化した α_1 とBが濃化した α_2 に分離する。

自由エネルギー曲線の変曲点 ($\partial^2 G / \partial X^2 = 0$, 図3 (b) 中の+) の軌跡を表したものが図3 (a) の点線であり、この曲線をspinodal曲線という。spinodal曲線は式 (11)⁴⁾ で表される。

$$0 = \frac{\partial^2 G}{\partial x_B^2} = -2\Omega_{AB} + T \left(\frac{1}{x_B} + \frac{1}{1 - x_B} \right) \quad \text{..... (11)}$$

Binodal線とspinodal線の間で組成では、図4 (a) の白丸 (○) の組成で示すように、多少の濃度ゆらぎであれば系の自由エネルギーは増加してしまうため、ゆらぎはすぐに消滅してしまう。しかし、○における接線と自由エネルギーの交差した組成 (△) 以上の組成を持つ核が発生すれば、自由エネルギーが下がる方向に進む。このように、ある濃度を持つ領域が新

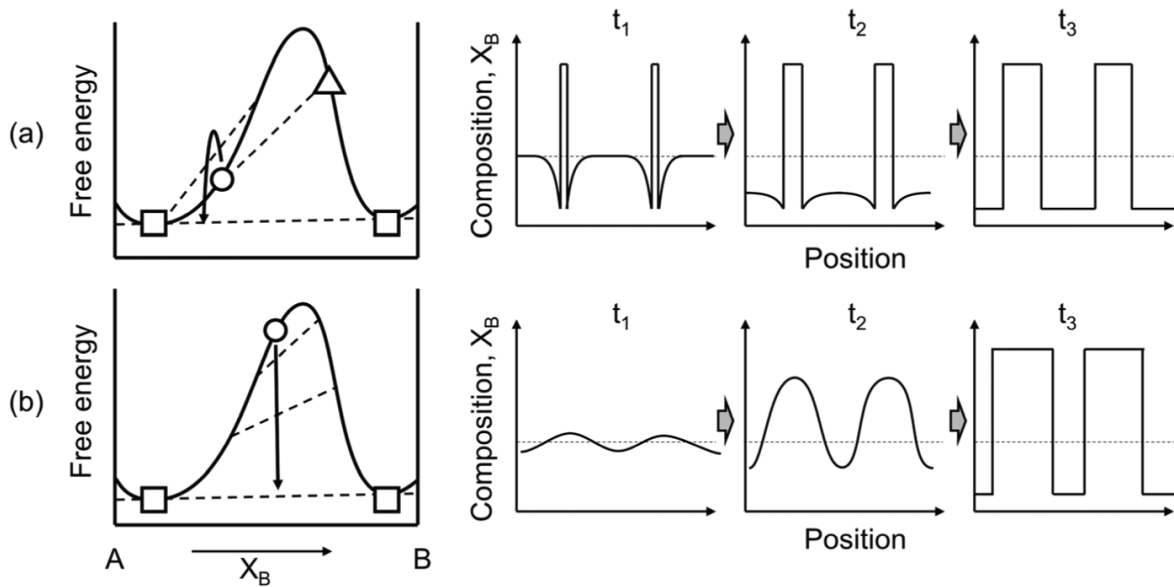


図4 (a) 核生成・成長型および (b) スピノーダル分解における自由エネルギーの変化と組織変化

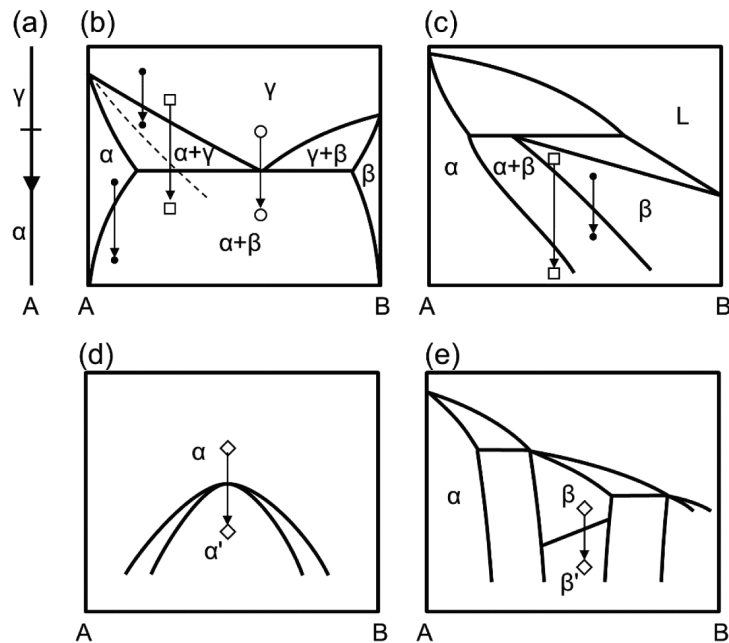


図5 種々の相変態と状態図の関係、(a) 同素変態、(b) 共析型状態図、(c) 包晶型状態図、(d)、(e) 規則/不規則変態。●析出、□マッシュ/マルテンサイト変態、○共析変態、◇規則/不規則変態 (参考文献³⁾を参考に作成)

たに発生し、あまり組成を変えることなく成長していくような相分解を核生成・成長型と呼ぶ。

一方、spinodal線の内側の組成では、図4 (b) に示すようにわずかな濃度ゆらぎであっても自由エネルギーは減少するため、ゆらぎの濃度変調は単調に増加していき、核生成を必要とせず相分解する。このような相分解をスピノーダル分解と呼ぶ。

4 種々の相変態と状態図

固相において発現する代表的な相変態とその状態図を図5に示す。図5 (a) は純物質における同素変態であり、金属元素ではFeやTi, Co, Mn, Snなどが同素変態を有することが知られている。図5 (b), (c) はそれぞれ共析型状態図と包晶型状態図である。これらの状態図中に●で表しているのが、過飽和な母相から新たな相が生成する析出反応 ($\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$) で

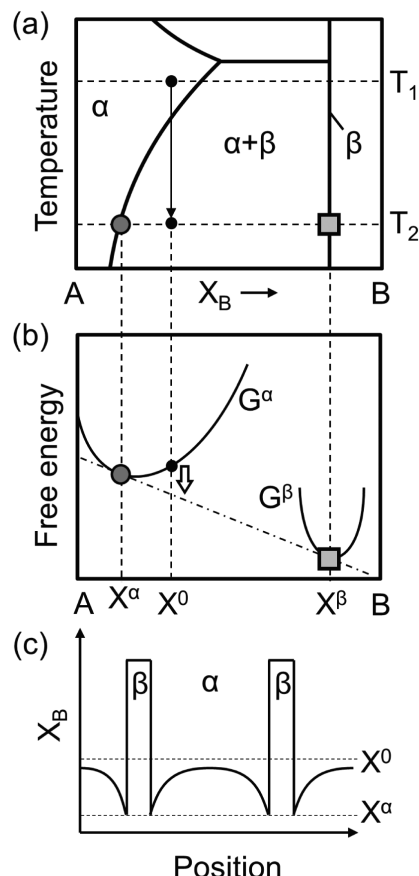


図6 析出における (a) 状態図、(b) 自由エネルギー曲線、(c) 組成の変化

あり、○は一つの固相から結晶構造の異なる二つの相が生成する共析反応 ($\alpha \rightarrow \beta + \gamma$) である。□は一つの固相が別の結晶構造の固相へ変わる相変態 ($\alpha \rightarrow \beta$) であり、マルテンサイト変態やマッシブ変態がこれに該当する。また、図5 (d), (e) には、規則／不規則変態の状態図を示している。それぞれの特徴について下記で述べる。

4.1 析出 ($\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$)

図6に示すように α 単相を冷却して ($\alpha + \beta$) 二相域で保持すると、過飽和な母相 (α') から、組成と通常、結晶構造も異なる β が一部生成する。これを析出反応と呼ぶ。図6 (a) 中の $\alpha / (\alpha + \beta)$ 相境界が固溶限である。固溶限は式 (12)⁵⁾ で近似されるように温度低下に伴い急激に減少するため、温度低下に伴い析出反応が生じる。

$$x_B^e = A \exp\left(-\frac{\Delta Q}{RT}\right) \dots \dots \dots (12)$$

ここで、Aは前指数項、 ΔQ はエンタルピー変化であり、それぞれ析出物と母相の組み合わせによって決まる定数である。通常の析出反応では、図6 (c) に示すように β 析出の進行に

伴い母相の過飽和度が徐々に失われて母相組成は平衡組成 (X_a) に近づくことで、($\alpha + \beta$) 二相平衡状態に達する。析出反応前後の自由エネルギー差 (反応の駆動力) は、図6 (b) の矢印で示される。同一組成であれば低温になるほど、同一温度であれば固溶限からの過飽和度が高くなるほど、反応の駆動力は大きくなる。核生成の駆動力も同様の傾向を示すが、二つの駆動力は定義が異なるため、両者を混同しないように注意が必要である⁴⁾。

4.2 マッシブ変態／マルテンサイト変態 ($\gamma \rightarrow \beta$)

純物質でなくても、組成変化を伴わずに別の結晶構造へと変態しうる。その代表例が、マルテンサイト変態やマッシブ変態である。マルテンサイト変態とは、せん断機構によって原子が移動して結晶構造が変わる無拡散変態であるのに対して、マッシブ変態とは母相／生成相界面での原子の短距離拡散によって結晶構造が変化する拡散変態である。マルテンサイトは母相と結晶方位関係を持ち、特定の結晶面 (晶癖面) に沿って生成するが、マッシブ変態では、母相に対して特定の方位関係を持たない界面が移動することで変態が進行し、生成相の形態は不定形である (図7 (a))。両変態で変態組織は大きく異なるものの、熱力学的には類似している。

組成 X_0 の合金を γ 単相域から冷却した時の自由エネルギーの変化を考える (図7 (b), (c))。温度 T_1 では、($\alpha + \gamma$) 二相域であるが、 X_0 における自由エネルギーは α の方が高いため、 α が生成するためには組成変化 (つまり析出反応) が必要である。一方、より低温の T_2 では、 X_0 の α の自由エネルギーが γ よりも低いいため組成変化を伴わずに α が生成しうる。図中に▲で示す α , γ の自由エネルギーが交差する点を T_0 温度と呼ぶ。 T_0 温度の軌跡を表したものが図7 (b) に示す T_0 線であり、 T_0 線は ($\alpha + \gamma$) 二相域の大よそ中央に位置し、 T_0 線以下でマルテンサイト変態やマッシブ変態の駆動力が生じる。従って、マルテンサイト変態開始温度 (M_s 点) やマッシブ変態開始温度を考える際には、 $\alpha / (\alpha + \gamma)$ 相境界ではなく、 T_0 温度を基準として考えることになる。

4.3 共析変態 ($\gamma \rightarrow \alpha + \beta$)

共析変態とは、一つの相 (γ) から結晶構造の異なる二つの相 ($\alpha + \beta$) が同時に生成する相変態である。A-B 二元系における共析型状態図を図8 (a) に示す。共析型状態図には、 α , β , γ の3つの単相領域が存在し、 γ は幅広い組成で安定なのに対して、 α と β 単相域は、それぞれ純A, 純Bに近い組成にのみ存在する。 α と β の最大固溶限を結ぶと、組成軸と平行な水平線となる。これが共析温度であり、平衡状態において γ が存在する最も低い温度を示している。

共析型合金では、 γ 単相域からグレーの領域に冷却すると

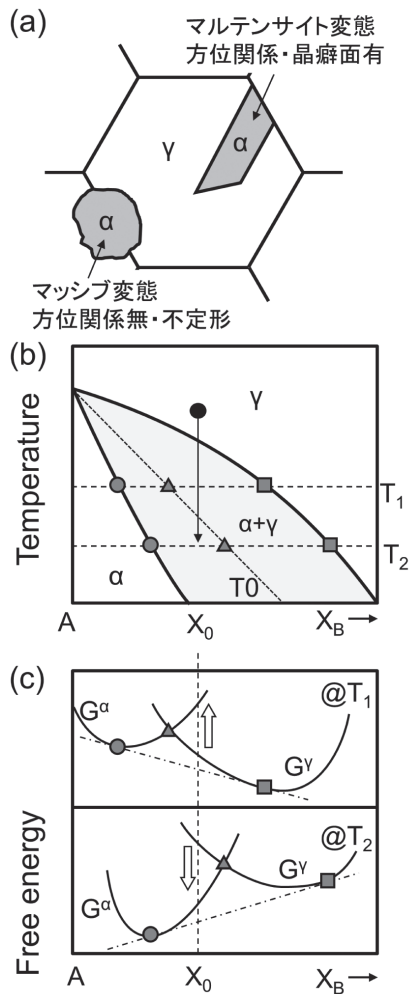


図7 マルテンサイト変態とマッシュ変態、(a) 状態図、
(b) 自由エネルギー曲線

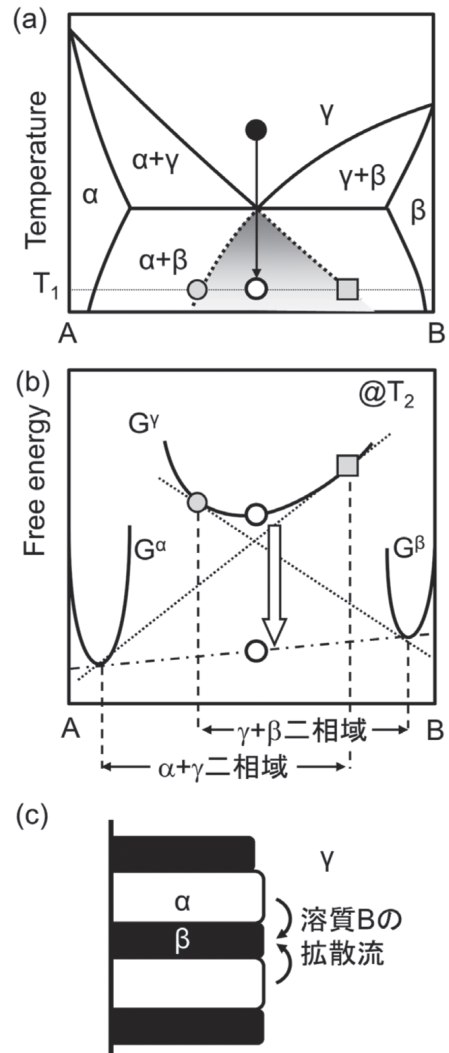


図8 (a) 共析型状態図、(b) 自由エネルギー曲線、
(c) ラメラ組織と溶質拡散

共析変態が生じる。図8 (b) に示すように温度 T_1 においてこの合金組成では $(\gamma+\alpha)$ 二相域かつ $(\gamma+\beta)$ 二相域であり、 γ は α 、 β 両方に対して過飽和であるため、 $(\alpha+\beta)$ が同時に γ から生成できる。多くの場合、共析変態では α と β が交互に積層したラメラ組織が形成され、変態温度が低下するほど変態の駆動力(図8 (b)における矢印)が増大するためラメラ間隔は減少する。図8 (c) はラメラ組織の成長先端の模式図である。一般的に共析変態では成長先端の極近傍のみで組成変化が生じるため、ラメラ組織から離れた γ 母相の組成は不変であり、一定の成長速度、ラメラ間隔で成長することが多い。

4.4 規則／不規則変態(α (不規則) $\rightarrow \alpha'$ (規則))

上述した相変態はいずれも、溶質／溶媒原子が不規則に配列したランダム固溶体を対象としている。一方、異種原子が隣接しやすい傾向を持つ場合($\Omega_{AB} < 0$)には、図9 (a) に示すように温度低下とともに特定の原子配列を持つ規則相が生成

する場合がある。これを不規則-規則変態と呼ぶ。なお、ここでは同数のA、B原子からなる正方格子において、A原子の隣接サイトが全てB原子で占められている例を示したが、実際には様々な組成比、原子配列を持つ規則相が報告されている。

図9 (b), (c) は温度低下によって不規則 $\rightarrow$ 規則変態が生じる状態図と自由エネルギー曲線の一例である。高温では、エントロピーの影響が大きいため不規則相(α)が安定であるが、温度が低下するとエントロピーの影響が小さくなり、ある組成領域において規則相の自由エネルギーが不規則相のものを下回る場合がある。この時、不規則相と規則相の自由エネルギー曲線に共通接線を引くことができ、 $X_2 \sim X_3$ の範囲では規則相(α')が安定となり、 $X_1 \sim X_2$ および $X_3 \sim X_4$ では($\alpha + \alpha'$)の二相が安定となる。なお、規則相の自由エネルギーは成分原子の配列の規則性を表す規則度にも影響されるが、図9 (c) では簡単のため規則相の自由エネルギーを一つの曲線で表している。

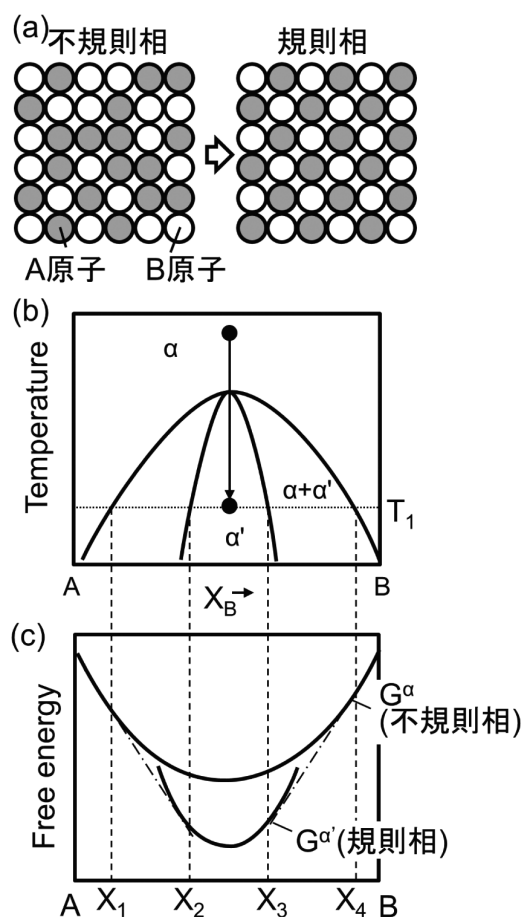


図9 不規則→規則変態における (a) 原子配列の変化、
(b) 状態図と (c) 自由エネルギー曲線

5 終わりに

本解説では、二元系に絞って状態図から組織変化を読み取るために必要な熱力学的に関する基本知識を概説した。紙面に限りがあり、表層的な解説になってしまったことをご容赦願いたい。より深く勉強したい方には、本誌に合計14回にわたり連載された入門講座「自信を持って使うための熱力学的基礎」⁶⁾に、熱力学の基礎から実材料への応用例までが網羅されており大変参考になる。ミクロ組織における熱力学を詳述した教科書⁴⁾と合わせてご覧いただきたい。本稿が、状態図を活用した材料開発や材料研究の一助となれば望外の喜びである。

参考文献

- 1) 植田滋：ふえらむ, 23 (2018), 534.
- 2) 山本郁：ふえらむ, 23 (2018), 596.
- 3) キャリスター：材料の科学と工学 ([1] 材料の微細構造), 培風館, (2002)
- 4) 西澤泰二：ミクロ組織の熱力学, 日本金属学会, (2005)
- 5) D.Porter, K.E.Easterling and M.Y.Sherif : Phase Transformations in Metals and Alloys 3rd ed., CRC Press, (2009)
- 6) 状態図 (相変態編) - 自信を持って使うための熱力学的基礎, ふえらむ, 11 (2006) ~ 12 (2007), <https://y100.isij.or.jp/ferrum/genre/nyumonkoza/souhentai.html>

(2018年9月25日受付)