

状態図の見方と活用

千星 聡

本連載では、実用構造金属材料でみられる組織や熱処理を中心とした組織制御法に関する基礎事項とトピックスを概説する。初回本稿では、その布石として「状態図」を取り上げる。状態図は熱処理により組織制御を施すときに重要な指針となる。次稿からは「鑄造材」、「加工材」、「時効硬化材」、「複相材」、「急冷材」に対する組織形成と熱処理の効果について寄稿する。

はじめに

金属材料の力学特性や多くの機能的特性は、その組織や構造に非常に敏感である。よって、材料の特性を存分に引き出すためには、その組織を制御する必要がある。目的の金属組織を得るためには、材料の成分(組成)や製造プロセス条件を最適化することが重要であり、その指針を与えてくれるのが「状態図(phase diagram)」(あるいは相図)である。状態図は、組織の重要な構成要素である「相」が組成や温度、圧力に依存してどのように現れるのかを表現した図面であり、物質の平衡状態を教えてくれる地図である。ここでは、状態図を上手く活用するための基礎的知見を深め、その見方や考え方を解説する。

純物質(一元系)の状態図

水の状態図

状態図に親近感を抱いてもらえるように、身近な水を例に一元系状態図を説明する。図1が水の状態図である。水の状態には氷(固相)^{*1}、水(液相)、

*1 氷は大気圧下では六方晶構造をとるが、さらに高圧(数100気圧)になると正方晶、菱面体晶、単斜晶といくつかの構造変態を起こす¹⁾。(図1ではこれらを省略)。

*2 臨界点とは、気相-液相間の相転移が起こりうる温度および圧力の上限。(臨界点よりも高温、高圧ではどれだけ圧縮、加熱しても気体は決して液化しないし、液体は沸騰しない)。

水蒸気(気相)があり、その相状態は温度 T と圧力 P によって変化することが示されている。ここで、相とは、組成や構造が均質な領域を指す。水(液相)は1気圧下では0℃以下で氷(固相)、100℃以上で水蒸気(気相)となることはご存じだろう。これは、図1中の点A、Bに対応し、それぞれ融解曲線、蒸発曲線上にある。蒸発曲線では圧力が低くなるほど沸点が下がることが表されている。高い山ではご飯が美味しく炊けないので圧力釜が必要になるのは、まさにこの蒸発曲線が原因である。融解曲線は蒸発曲線に比べて圧力による変化が少ない。これは、固相、液相のような凝集系は気相よりも圧力の影響を受けにくいためである。圧力を下げ

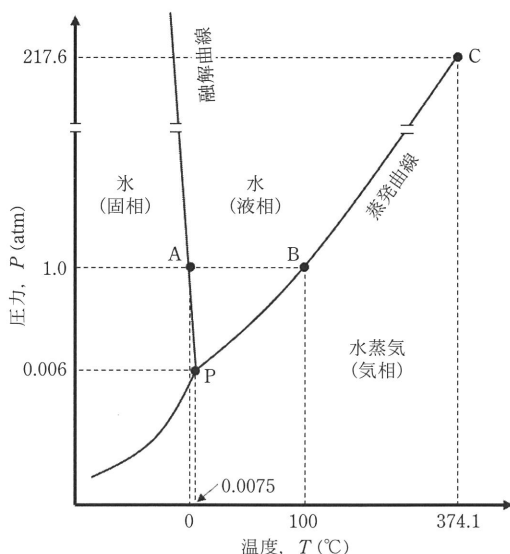


図1 水の状態図。点Pは三重点、点Cは臨界点^{*2}。

ていくと融解曲線と蒸発曲線が点Pで交わる。これは三重点と呼ばれ、固相、液相、気相の三相が共存している状態を示している。これよりも圧力が低くなると、氷の状態から温度を上げたとき直接水蒸気になる。いわゆる、昇華である。

純鉄の状態図

水に限らず、どの物質でも温度と圧力変化によって多かれ少なかれ状態が変化する。図2に純鉄の状態図を示す¹⁾。純鉄は1気圧下において常温から加熱していくと、A₃点(911℃)までは体心立方晶(bcc)構造をとるが、A₃～A₄点(1392℃)の間では面心立方晶(fcc)構造、A₄～融点(1536℃)までは再びbcc構造と同素変態する^{*3}。これらはどれも固相であるが、結晶構造が異なるので別の相である。それぞれの相を α Fe(フェライト)、 γ Fe(オーステナイト)、 δ Feと呼ぶ^{*4}。ちなみに、以前はA₂(770℃)～A₃点の常磁性Feを β Feと称したが今は用いられない。 α Feは常温で圧縮すると130,000気圧で最密六方晶(hcp)構造をもつ ϵ Feに変態し、これに伴って異常体積収縮したり、電気抵抗が2.5倍程度に急増したりする。点Bでは α Fe(bcc)、 γ Fe(fcc)、 ϵ Fe(hcp)の三相が平衡する三重点がみられる。

Gibbsの相律

水や純鉄の状態図から読み取れるように、三重点では三相平衡状態、融解曲線などの境界線上の温度、圧力条件では二相平衡状態、それ以外は単

*3 強磁性 α Fe $\rightleftharpoons$ 常磁性 α Feの変態温度(変態点)をA₂、 α Fe $\rightleftharpoons$ γ Feの変態点をA₃、 γ Fe $\rightleftharpoons$ δ Feの変態点をA₄と称する。ちなみに、Fe-C合金で、セメンタイト(Fe₃C)の磁気変態点(213℃)をA₀、 γ Fe $\rightleftharpoons$ α Fe+Fe₃Cの共析点(723℃)をA₁という。

*4 金属系状態図に現れる固相(固溶体^{*5}、金属間化合物、規則相)の各相を表記するときはギリシャ文字を使うのが通例である。

*5 固溶体とは、溶媒原子に溶質原子が均質に溶け込んだ状態のものである。水に食塩が溶けたものを、(水)溶液もしくは溶体と呼ぶように、溶質元素が溶け込んだ固体を‘固’溶体という。

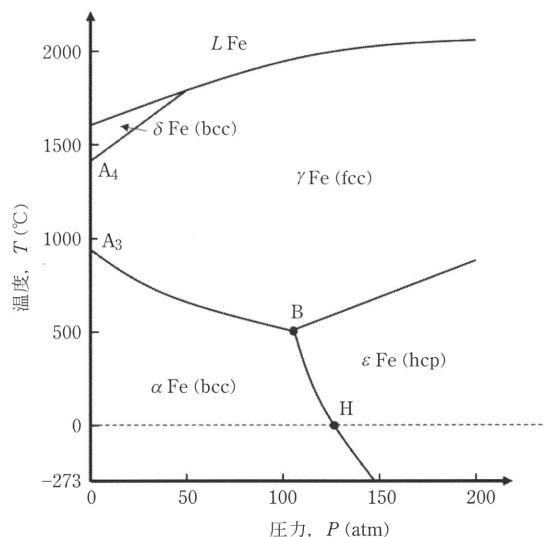


図2 純鉄の高圧状態図。

相状態となる。このように、純物質(一元系)では温度と圧力の2つの変数(自由度2)のもとで平衡状態での相の数が規定される。

一元系に限らず、平衡状態にある多元系(n 元系)の物質では、いくつもの多くの相によって構成されるわけではなく、限られた数の相だけしか共存できない。ここで、 n 元系の物質中にはいくつの相が共存し得るかを示すGibbsの相律(phase rule)を導入しよう。つまり、物質中の相の数を p 、物質の自由度を f とするとこれらの間には次のような式で表せられる。

$$f = n - p + 2 \quad (1)$$

ちなみに、末項の2は温度と圧力の2つの自由度を意味する。式(1)によれば、一元系での自由度は $f = 3 - p$ となり、次のようなことを明示する。

- ・単相平衡：自由度2…任意の温度、圧力で単相となる(自明)。
- ・二相平衡：自由度1…圧力を決めれば、二相平衡となる温度はただ1点に決まる
- ・三相平衡：自由度0…三相平衡となる温度-圧力条件は1点だけであり、自由に選べない。
- ・四相平衡…起こりえない。

圧力が不変(例えば, 大気圧下で一定)とすると, 自由度が1つ減るので, 自由度と相の数の関係は $f' = 2 - p$ となり, 次のように記述できる.

- ・単相平衡: 自由度 1…任意の温度で単相となる(自明).
- ・二相平衡: 自由度 0…二相平衡となる温度はただ1点に決まる
- ・三相平衡: 一温度条件を除いて起らない.

二元系状態図

水-食塩の状態図

ここでも, まずは身近な食塩水を例に二元系状態図を説明する. 図3が水-食塩(NaOH)の二元系状態図である²⁾. 二元系状態図の表示方法はいくつもあるが, 通常は図3のように横軸に組成(濃度), 縦軸に温度をとり, 出現する相をこの二軸がつくる平面内に記入する. 材料工学の分野では圧力一定(大気圧下)での状態変化を調べることが多いため, 圧力は変数として除外することが多い. 対象とするのが液相や固相の凝集系の場合, 多少圧力

が異なっても状態図の様相は大きくは変化しない.

図3によれば, 室温の水に食塩を加えると, ある程度までは水に食塩が完全に溶け込んだ溶体(食塩水)となるが, 食塩の添加量が溶解度を超えると食塩の一部は水に溶け切らなくなり, 食塩水と食塩の二相が混じった状態になる. 100℃近いお湯に溶解限界量の食塩を溶かして, それから室温まで冷やすと食塩の結晶ができるが(図3中写真), これは食塩の溶解度が低温になるほど減少するためである. また, 食塩水を冷やしていくと, 食塩水の濃度にとまって氷が生成される温度が低下する. 冬の雪道に融雪剤として塩を撒くのは, これが理由である. 温度 -21.3°C 以下まで冷やすと食塩水は氷と食塩の二相状態になる. この状態では氷が透明でなく白くみえるが, これは氷中に食塩が分散しているためである.

天秤の法則

二元系物質に式(1)で表せる相律を適用してみよう. ただし, 前述した理由により圧力 P を独立変数として除外した場合では, 相平衡に関する相律は式(1)より自由度は1つ少ないので $f' = n - p + 1 = 3 - p$ となる. つまり,

- ・単相平衡: 自由度 2…任意の温度, 組成で単相となる(自明).
- ・二相平衡: 自由度 1…温度が決まれば, 二相の組成が決まる.
- ・三相平衡: 自由度 0…三相平衡となる温度, 組成条件は一点だけ.
- ・四相平衡…ほぼ起こらない(圧力を変数としたときはあり得る).

相律に基づけば, 状態図での二相領域に存在する各相の量比を算出することができる. 例えば, 海水(濃度3%)を -10°C まで冷やすと, 図3(a)によれば海水は食塩濃度0%の氷と14%の食塩水の二相に分かれる. したがって, 一次方程式を使えば氷の量比 W は79%, 食塩水の量比は21%と算出できる(小中学校で習った食塩水の問題である).

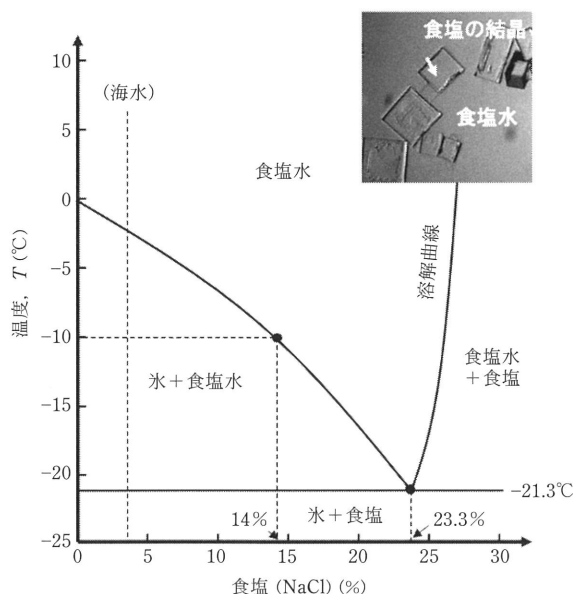


図3 水と食塩(NaCl)の状態図. 図内の写真は過飽和食塩水を冷却した時にみられる食塩水中の食塩の様子.

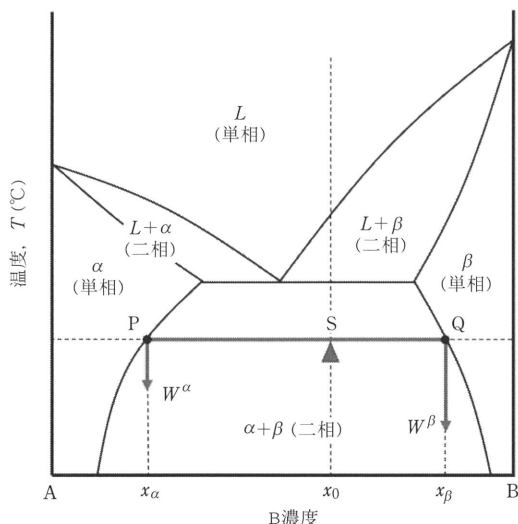


図4 A-B 二元系状態図 (模式図) と天秤の法則.

これを一般化してみよう. 図4のような状態図をもつA-B二元系合金において, 組成 x_0 をもつ合金を温度 T_1 の二相領域で平衡させたとき, 合金中に存在する α 相と β 相の組成(B成分の量)はそれぞれ x_α , x_β となる. 両相の量比を W^α , W^β とすると, 各相に含有されるB成分の量の総和は合金全体で含有するB成分量に等しいから, 次式が成り立つ.

$$W^\alpha \times x_\alpha + W^\beta \times x_\beta = (W^\alpha + W^\beta) \times x_0 \quad (2)$$

これを書き換えると,

$$W^\alpha : W^\beta = (x_\beta - x_0) : (x_\alpha - x_0) \quad (3)$$

となる. これは, 図4中で点Sを支点にとって点PとQにそれぞれ W^α と W^β の重りを乗せた時の天秤の釣り合いの関係と同じ式になる. これを二元合金中の構成相の量比に関する天秤の法則 (lever rule) (別名, てこの原理) という. 両相の分率 W^α , W^β は, 濃度軸が質量単位であれば, 組織中の各相の質量分率, モル分率であれば各相のモル分率を表す. 天秤の法則は相律から派生していることを理解してほしい.

二元系合金の状態図一実例

実際の金属材料はほとんどが二成分以上からの合金として利用されているため, 組成や温度条件

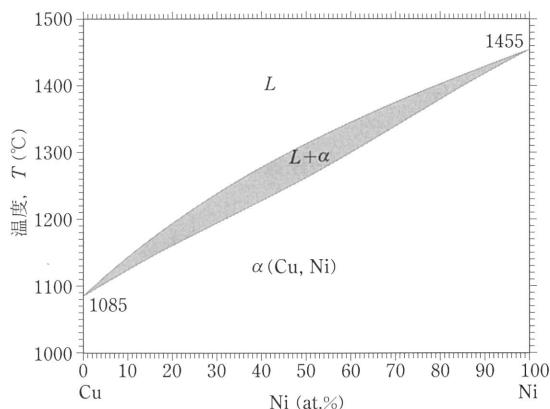


図5 Cu-Ni 二元系状態図³⁾. どの組成でもCu, Niが相互に溶け合う全率固溶型状態図.

による相状態を把握するためには, 二元系状態図および三元系状態図は重要な情報を与える. ここでは, 代表的な二元系合金の状態図を説明する.

Cu-Ni 二元系状態図 (全率固溶型状態図)

図5に銅(Cu)-ニッケル(Ni)二元系合金の状態図を示す. Cu-Ni二元系合金の場合, x 軸の両端はそれぞれ純Cuと純Niを表しており, その間が合金となる. ちなみに, 組成がCu-(10~30)wt.% Niの合金は白銅と称され, 50円や100円硬貨の素材として身近にある. Cu-Ni系合金では, どの組成でも高温まで加熱すると互いに均一に混じりあった液相(L)となる. 温度を冷やして液相線以下の温度になると, 液相中に固相が分散した二相状態になる. 合金では純金属と異なり, 一定温度で凝固せず, 固液二相領域に対応する温度範囲 (凝固区間) に渡って徐々に凝固する (固液二相状態に温度範囲があることも相律で説明できる). 固相線以下の温度になると, 固溶体 (solid solution) 単相^{*5}になる. このように, 液相でも固相状態でも, あらゆる組成で溶け合う合金系を「全率固溶系」という. このような状態図を示すのは, CuとNiが同じ結晶構造 (面心立方晶(fcc)), 同じような電子構造を持っていることにゆえんする.

Pb-Sn 二元系状態図 (共晶型状態図)

二元系合金で両元素の性格が似ている場合は、Cu-Ni 系のように熔融状態でも固相状態でも全率固溶する。これに対し、両元素の組み合わせによっては、水と油の関係のように熔融、固相状態で一部しか混じりあわない、もしくは完全に溶け合わない場合もある。この一例として、鉛(Pb)-すず(Sn) 二元系合金 (いわゆる、はんだ合金) の状態図を図 6 に示す。ここでは、Pb に Sn が固溶した相を α 固溶体、Sn に Pb が固溶した相を β 固溶体と称する。Pb は固相で fcc 構造、Sn は常温・常圧では正方晶構造と異なる結晶構造をもつ。これに起因して、 α 相 (Pb) には Sn が 28.1 at.% 溶け込むが、 β 相 (Sn) には Pb は 1.3 at.% しか溶け込まない。

この合金系では、Pb-73.9 at.% (61.9 wt.%) Sn の組成をもつ合金で融点が 185℃ で最も低くなる。凝固時には、液相から組成 Pb-28.1 at.% Sn の α 相と組成 Pb-98.7 at.% Sn の β 相とが同時に晶出する (三相平衡)。この条件での $L \rightarrow \alpha + \beta$ で表される相変態を共晶反応 (eutectic reaction) という。この反応により得られた凝固組織は α 相と β 相は図 6 内写真のように比較的緻密に混合した組織 (共晶組織) となり、強度の観点からも好都合となる。Pb-73.9 at.% Sn の組成 (共晶組成) をもつ合金は共晶はんだと呼ばれ工業的に重宝されてきたが、最近

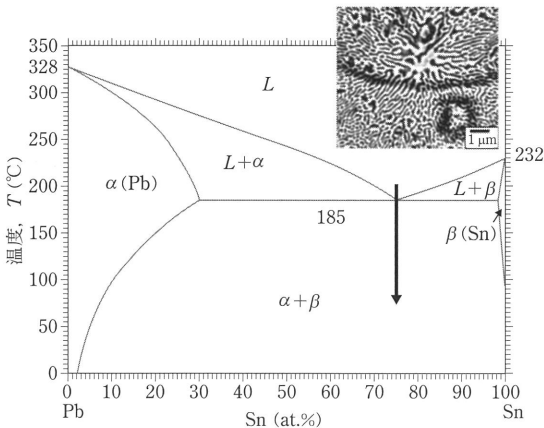


図 6 Pb-Sn 二元系状態図³⁾。共晶点 185℃ では α と β の 2 つの固相が晶出する共晶型状態図。図内の写真は共晶組成合金の凝固組織。

環境問題から Pb の使用が禁止され、いわゆる「鉛フリーはんだ」が各種開発されている。

状態図の活用

ここでは、状態図にまつわるトピックスや技術をいくつか紹介する。

透明な氷の作製²⁾

水道水を冷凍庫に入れて作った氷は白く濁っていて透明ではない。それは、水にわずかに空気が含まれているからである。水と空気の状態図 (図 7) を用いて、この水ができる様子を説明する。

常温の水道水には 0.0030 wt.% の空気が溶け込んでいるが、これを冷却すると -0.0020℃ で氷が初晶として生成される。この時にできる氷は、空気

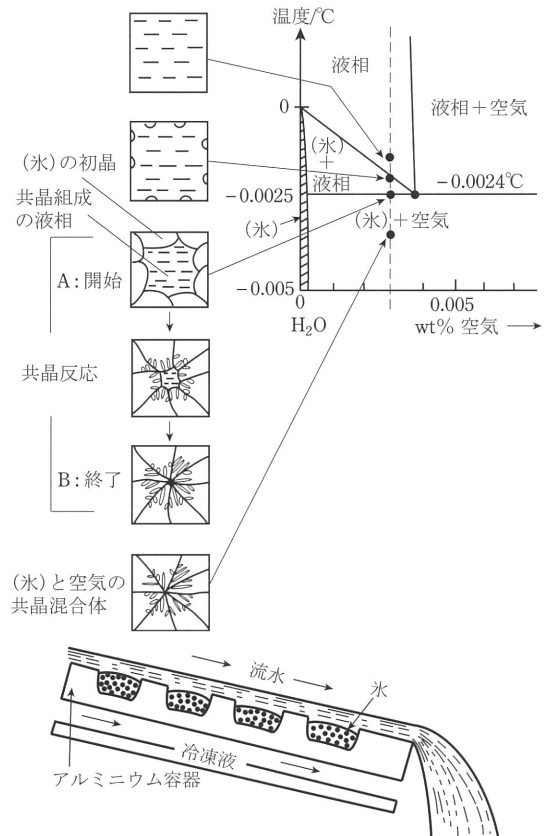


図 7 (上) 水-空気系二元系状態図と氷の凝固過程、(下) 透明な氷の製氷機 (模式図)²⁾。

が極めて少ない透明な氷である。さらに冷却して -0.0024°C の共晶温度に達すると、初晶の氷 20% と空気濃度が 0.0038 wt.% まで濃縮された液相 80% の二相共存状態になる。さらに冷却するとこの液相は氷と空気の混合相となるため、氷中に気泡ができる。重量比はわずか 0.0038 wt.% に過ぎない空気は容積では 2.9% にも達する。これが、氷の内側が曇って見える理由である。

それでは気泡のない透明な氷をつくるにはどうすればいいか。前述の通り、共晶組成の液相は空気濃度が濃縮されているので、その液相を取り除いてやればいい。図 7 はその原理に基づいた製氷機の一例を示している。冷却によりアルミニウム容器界面から氷を成長させつつ、液相を取り除くため水道水をゆっくりと流し続けられれば、液相は共晶組成まで空気が濃縮されることはなくなる。

高純度金属の作製⁴⁾⁵⁾

高純度金属の作製は、研究目的だけでなく、例えば半導体産業における高純度シリコンなどにも求められる技術である。高密度集積回路 (LSI) に使用されるシリコンの純度は 10N (99.99999999%) にも達する。このような高純度半導体や金属の製造には帯溶融法 (zone melting) が有効であり、基本的には前出の「透明な氷の作製」と同様の原理となる。

図 8 (a) に示すような状態図に従って凝固が進行する A-B 二元系合金について、濃度 C_0 の不純物 B を含む純金属 A の高純度化を考えよう。状態図に示されるように、液相と固相の二相領域では、固相の不純物濃度は液相の不純物濃度よりも低いので、凝固過程で先に凝固した領域では不純物濃度が低く、残された液相で不純物濃度が濃縮される。これを利用すれば高純度化が可能になる。つまり、図 8 (b) のような棒状試料を一部分のみを高周波コイルで溶融し、この溶融部分を図の上から下へ移動させると、上部のすでに凝固した領域では不純物濃度は kC_0 まで低下し、溶融部では不純物濃度が濃化される。これを繰り返すと、下末端部を除けば試料全域にわたって高純度化を達成で

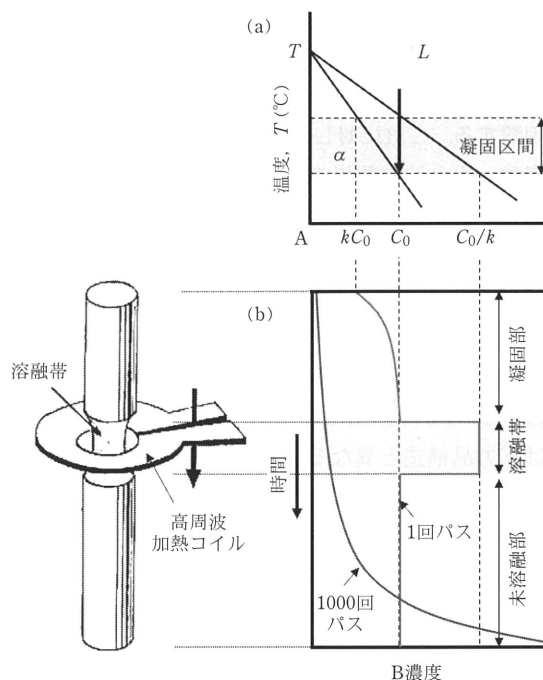


図 8 帯溶融法による高純度化の原理。状態図 (a) にしたがって帯溶融による高純度化が進行するときの材料中不純物濃度分布 (b)³⁾⁴⁾。

きる。状態図の凝固開始時における固相と液相中の不純物の濃度の比率 k を分配係数といい、 k が小さいほど帯融精製法の効率は高くなる。

人工ダイヤモンドの合成¹⁾

18 世紀後半に、ダイヤモンドが炭素でできていることが発見されて以来、世界中で人工ダイヤモンドの合成が試みられた。そして、1954~1955 年に、アメリカのゼネラル・エレクトリック (GE) 社とスウェーデンの ASEA 社が相次いでダイヤモンド合成の成功を発表した。この成功には炭素の高圧状態図が整理されたことが貢献している。つまり、黒鉛とダイヤモンドが平衡する温度と圧力の関係 (T_1 - T_3 線) が熱力学的計算と実測によって定められ、ダイヤモンドの合成に重要な役割を担った。

図 9 に示す状態図によると温度 2000°C では、圧力を 70 kbar (約 70,000 気圧) 以上にすれば、ダイヤモンドができるはずだが、この条件で黒鉛だけ

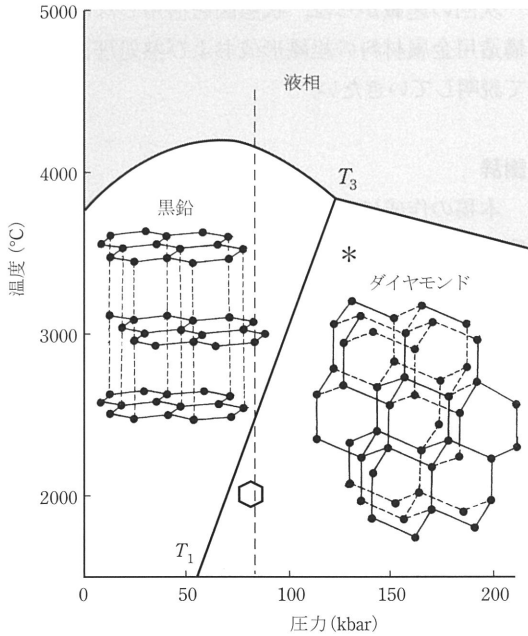


図9 炭素の高圧一元系状態図。*印：直接法によるダイヤモンド生成の条件，六角形：フラックス法によるダイヤモンド生成の条件¹⁾。

を圧縮してもダイヤモンドは合成されなかった。後年になって、はるかに高温 (3500℃)，高压 (130 kbar) の条件でようやくダイヤモンドが合成された (図*印)。これに対し，GE 社とASEA 社では，黒鉛と金属 (Fe や Ni など) の合金を圧縮する方法 (フラックス法 (flux method)) によってダイヤモンドを育成した。

フラックス法によるダイヤモンドの合成は図10に示すFe-C系の超高压状態図によって説明できる。つまり，純黒鉛の融点は80 kbarの超高压下では4000℃を超えるが (図9点線部もしくは図10右端)，Feを含有するにつれ融点は低下する。炭素濃度40 at.%以上の液相を2000℃，80 kbarの条件下で保持すると，黒鉛がFe-C系の液相 (L) に溶け込んで，安定なダイヤモンドとして晶出するというわけである。

この溶解→晶出の速度は炭素 (C) 原子の拡散に律速される。フラックス法では図11に示すように2000℃で拡散距離は1時間あたり30 mm となり，ミリ単位のダイヤモンドの生成が可能となる。こ

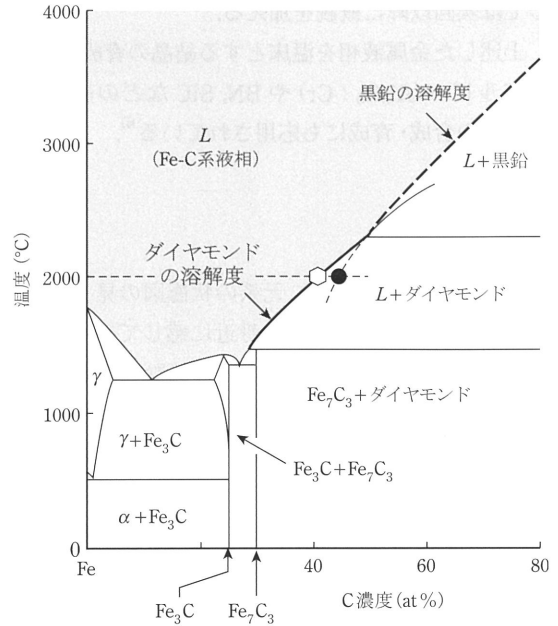


図10 超高压 (80 kbar) での Fe-C 系状態図¹⁾。

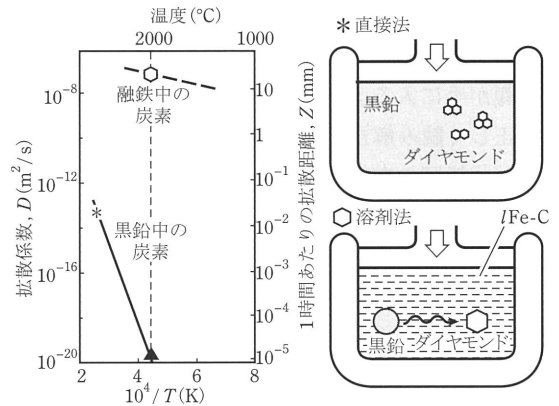


図11 (左) 炭素の拡散係数，(右) Fe-C 系液相をフラックスとするダイヤモンド生成の基本メカニズム模式図¹⁾。

れに対して，黒鉛中の炭素の拡散は1時間あたり10 nm 程度に過ぎないため，単に黒鉛を圧縮するだけではダイヤモンドは生成されにくいことがわかる。

この例から示唆されるように，状態図は平衡状態を表すものであるが，どれくらいの速度で構成元素が拡散して平衡状態に達するかは示されていないことに留意してほしい。相変態の速度論に関

しては次回以降に概説を加える。

上述した金属液相を温床とする結晶の育成法は、人工ルビー ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$) や BN, SiC などの高融点化合物の合成・育成にも応用されている⁶⁾。

おわりに

本稿では、一元系、二元系の状態図の見方と考え方を解説した。状態図を身近に感じてもらうことを念頭に置いたため、敢えて複雑な相変態を示す合金系や多元系の状態図の説明は割愛した。また、本来は状態図の本質を理解するためには熱力学を導入すべきであるが、これも紙面の都合上割愛した。本誌を一読いただき、状態図の意義や必要性を感じてもらえれば、あとは参考文献で紹介した良書にてさらに理解を深めてほしい。

昨今ではデータベースの構築が進み、二元系状態図はほとんど整備されている。計算状態図の進展も著しく、多元系合金の状態図も精度よく予測できるようになりつつある。手を伸ばせば必要な情報が手に入るようになったからこそ、その情報を正しく読み解き、活かす能力が求められる。本誌が状態図の有効性を見直し、研究開発に役立ててもらえるきっかけになれば幸いである。

次回の連載からは、状態図を活用しながら実用構造用金属材料の組織形成および熱処理法について説明していきたい。

謝辞

本稿の作成にあたっては、東北大学金属材料研究所 教授 正橋直哉、准教授 湯蓋邦夫からご助言を賜った。ここに謝意を表する。

参考文献

- 1) 西澤泰二：状態図・七話、アグネ技術センター (2015)。
- 2) 石田清仁：金属，**75** (2005)，541-546。
- 3) H. Okamoto：DESK HANDBOOK, Phase diagrams for binary alloys (2nd ed.), ASM International (2010)。
- 4) 三浦憲司，福富洋志，小野寺秀博：合金状態図，オーム社，(2011)。
- 5) 坂公恭：材料系の状態図入門，朝倉出版，(2012)。
- 6) 大石修司，近藤人資，小林壮，渡辺章司，若林信一，住吉義博：日本化学会誌，**2** (1997)，107-111。

せんぼし・さとし SEMBOSHI Satoshi

2001 東北大学にて博士 (工学) 取得。2003 大阪府立大学工学研究科助手。その間、ゲッティンゲン大学材料物理研究所在外研究員 (2007) として活動。2009 より東北大学金属材料研究所に講師として着任。2013 同所准教授。現在は、主に非鉄金属 (アルミ、銅、チタン、ニッケル等) の合金設計と組織制御、透過型電子顕微鏡による微細組織観察を中心に研究を進めるとともに、産学官連携活動に従事している。