

基礎材料組織学 第 10 回

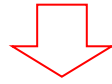
- 前回：
- ・ 純金属の凝固
 - ・ 平衡状態図の概要
 - ・ 1 成分系平衡状態図
 - ・ 2 成分系（2 元系）平衡状態図



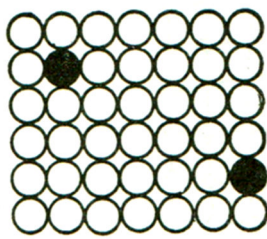
- 今回：
- ・ 固溶体の概要
 - ・ 全率固溶型平衡状態図

10.1 固溶体の概要

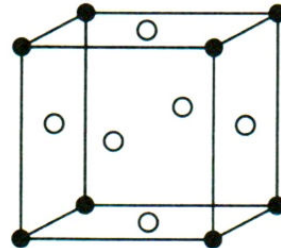
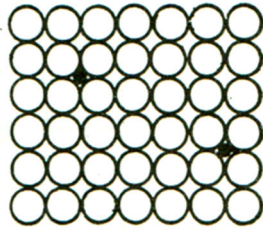
●溶解状態の合金をゆっくり冷却・凝固させた場合を考える



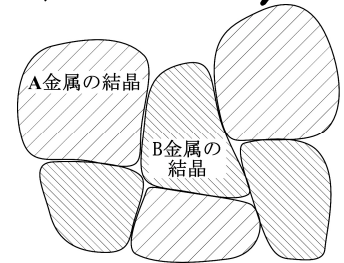
- (a) 固溶体: 原子レベルで不規則に結晶内に混ぜ込まれた状態
- (b) 金属間化合物: 結晶の特定の位置に異なる元素の原子が入り込み、規則的構造を形成した状態
- (c) 結晶粒レベルの混合体: 個々の元素がそれぞれ別の結晶を形成し、それが入り混ぜられている状態。(原子レベルでは混ぜていない)



(a) 固溶体



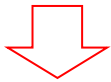
(b) 金属間化合物



(c) 混合相

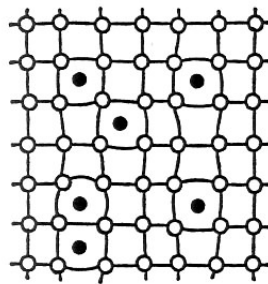
図 10.1 合金の状態

[新版 基礎機械材料学, 朝倉書店]

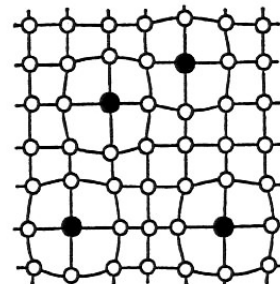


●固溶体の形態

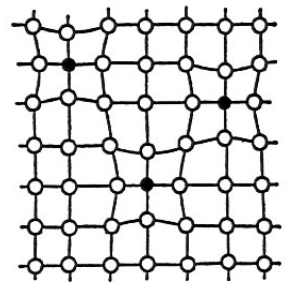
- ① 侵入型固溶体: 結晶内の比較的空いたスペースに異なる元素の原子が入り込んだ状態。
- ② 置換型固溶体: 結晶を形成する元素の原子と、異なる元素の原子が入れ替って混ぜた状態。



(a) 侵入型



(b) 置換型 (溶質原子が大きい場合)



(c) 置換型 (溶質原子が小さい場合)

図 10.2 固溶体の形態

[新版 基礎機械材料学, 朝倉書店]

●2 元系平衡状態図における固溶体

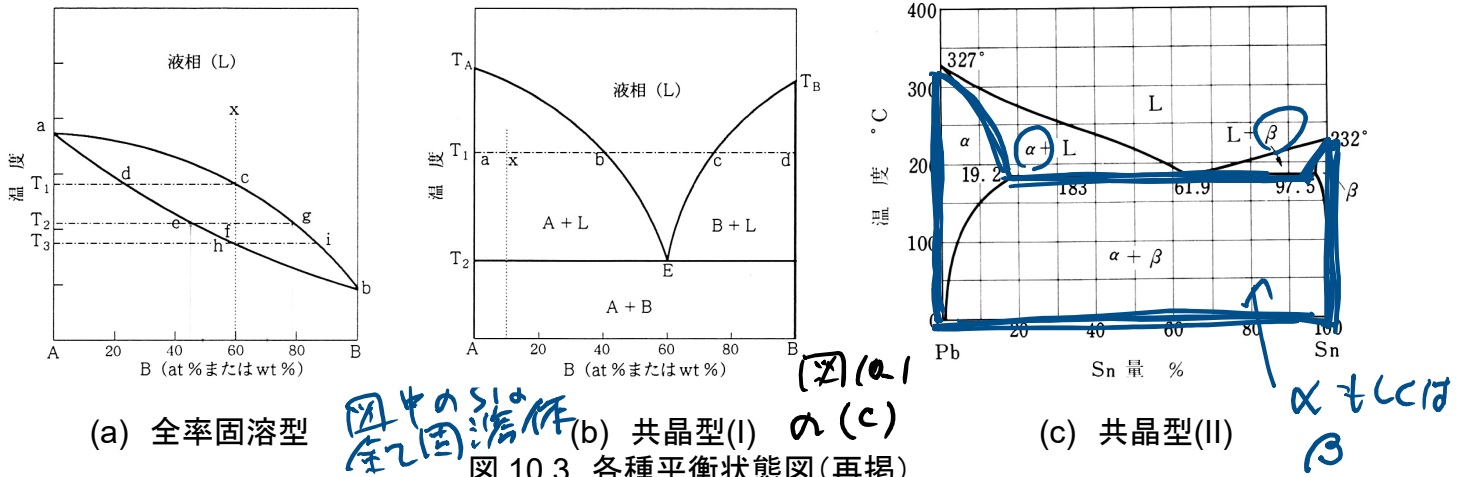


図 10.3 各種平衡状態図(再掲)

[二元合金状態図集, アグネ技術センター]

- ・全率固溶型: A金属とB金属が全ての組成範囲で固溶体を形成する。
- ・共晶型(I): A金属とB金属が全く固溶体を形成しない限られた範囲で固溶体を形成し(αおよびβ)、αとβも混ざり合う(α+β)。
- ・共晶型(II):

10.2 全率固溶型平衡状態図

- Xの状態(組成: A金属40%-B金属60%, 液相)からゆっくり冷却していく

- ・液相線との交点cを下回ると
→ L + S 領域に入る
→ S(AとBの固溶体)の**晶出**開始

- ・冷却を続け、固相線との交点kを下回ると
晶出完了, S 領域に入る。

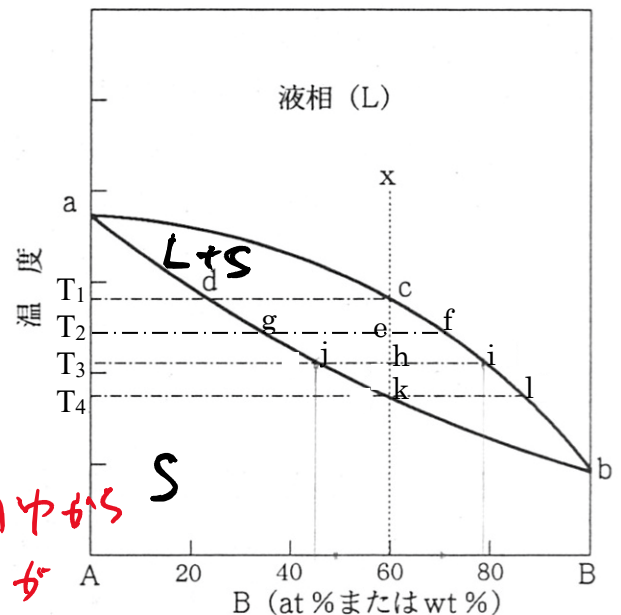


図 10.4 全率固溶型平衡状態図

[二元合金状態図集, アグネ技術センター]

●前述の晶出過程において、

i) 液相/固相の存在割合の変化
 → 液相: 減少, 固相: 増加

ii) 液相・固相それぞれの組成の変化

A金属とB金属の混合割合

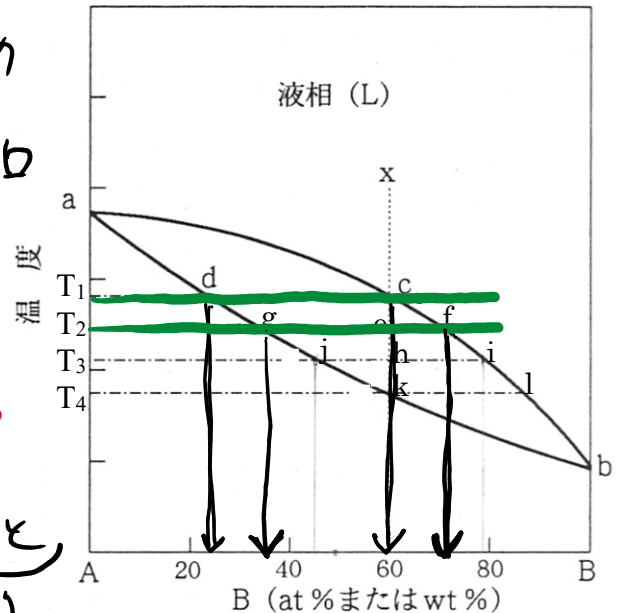


図 10.4 全率固溶型平衡状態図(再掲)

ii) 組成変化の把握方法: その状態(温度)における水平線(タイライン)を状態図中に描き、その状態が含まれる領域に於ける左側の境界との交点から組成を読み取る。

① X から温度 T_1 (液相線との交点 c) 直下まで冷却: $L+S$ 領域に入る、固相(AとBの固溶体) 晶出開始
 わずかに下回ること

・ T_1 において水平線を描く

固相線との交点: d

液相線との交点: c

・その位置の組成:

B25% - A75%

B60% - A40%

∴その瞬間の

固相の組成

液相の組成

② 更に温度 T_2 (e 点) まで冷却:

・ T_2 で水平線

g 点 (B35% - A65%)

f 点 (B70% - A30%)

T_2 での固相組成

液相組成

- ・最初に晶出してくる固相: A 金属の割合が高い
→ A 金属の方が凝固温度が高いため
- ・先に晶出した固相の組成: 温度低下に伴い変化する。

- ③ 更に温度 T_4 (固相線との交点 k) 直上 まで冷却: L+S 領域内、晶出終了
 水が氷に上回れる
- ・ T_4 で水平線 → k 点 (B60%-A40%), l 点 (B90%-A10%)
- ④ 更に温度 T_4 直下 まで冷却: S 領域に入る、晶出完了
 氷が水に下回れる
- ・固相 (A と B の固溶体) のみ, 組成: k 点 (B60%-A40%)

・例題: 図 10.4 の X の状態から T_3 まで冷却した時,

- a) どの領域内にあるか b) 液相の組成 c) 固相の組成 を答えよ。

a) L+S 領域
 液相と, A 金属と B 金属の固溶体の混合領域

b) B78%-A22% (e 点)

c) B45%-A55% (i 点)

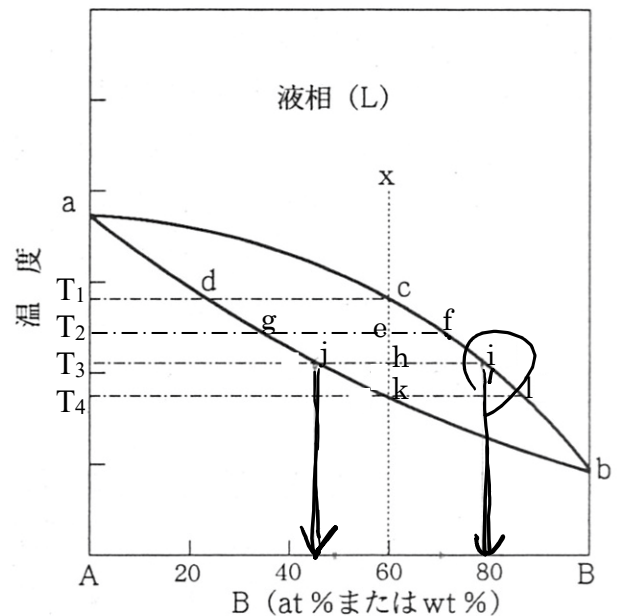


図 10.4 全率固溶型平衡状態図(再掲)

10.3 てこの関係

●右図 X からの冷却時の, L+S 領域内での
晶出に伴う 2 つの変化

i) 液相／固相の存在割合の変化

→ 固相増加, 液相目減

ii) 液相・固相それぞれの組成の変化(説明済)

i) 存在割合変化の把握方法: 「てこの関係」
を用いる

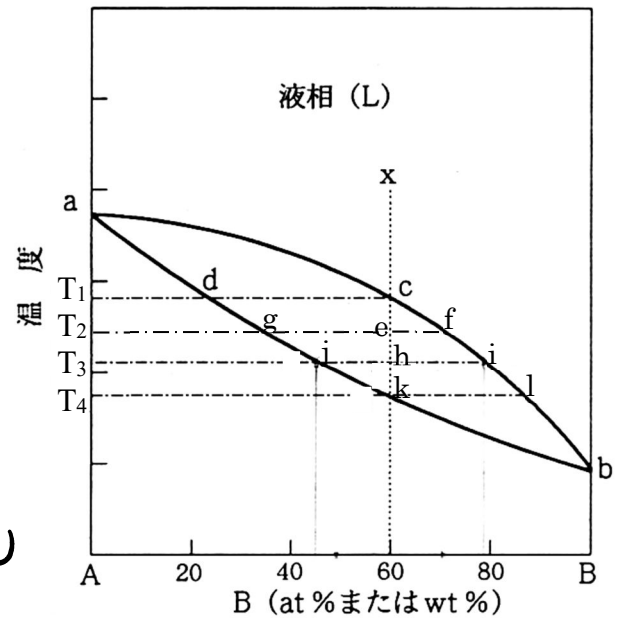


図 10.4 全率固溶型平衡状態図(再掲)

10.3 第 10 回講義に関する意見・感想・質問のまとめ

●意見・感想

- ・高校で習ったことと同じ考えだった, 固溶体により結晶にひずみが入ることが印象に残った, 温度変化に伴い液相と固相で組成が変化するのが不思議だった, 固溶体の詳しい内容がわかった, 晶出過程を理解できた, グラフの読み取りは仕組みさえわかれば簡単に解けそう, グラフの読み取りは意外と簡単, 前回理解しきれていなかった平衡状態図に関する解像度が上がった, 去年曖昧だった図の理解が深まった: 24
- ・今回の小テストは解きやすかった, 難易度はちょうど良かった, 内容をしっかり理解して挑んだからすぐ解けた, 小テストを通じて固溶体をまだ理解していないことを実感した, 難易度は低かった, 復習を増やしたのでかなり時間が余った, 復習が不十分だった, 簡単で安心した, 前回欠席したが講義プリントで勉強して小テストを受けられた, 小テストで間違えた, 解答に自信がなかった: 13 ← 今回の小テストは平均 7.7 点, 満点 30 名でした. こういう簡単な問題で確実に点数を取っておきたいですね.
- ・講義プリントでしっかり復習する, 固相と固溶体の区別をしっかりとる, 平衡状態図の読み取り方を復習する, テストが近いのでしっかりと復習する, 例題がまだ完全に理解しきれてないので復習する, テストで記述していくには今の理解度では足りないと感じた, 複雑な状態図の領域をしっかりと意識して理解する, 最近復習が雑になっているので気を引き締める, : 13
- ・ミラー指数についてまだわからないことがあるのでレポートはそれにする, 図書館で書籍を探したことは一度もないのでこの機会に利用方法を覚える, 少しずつ図書館で資料を調べて進める, 課題を早めに進めておきたい: 5 ← 図書館で資料を調べるという方法は今時の若い人にはかなり馴染みが薄いとは思いますが, 速報性はなくても検証が重ねられた確実な情報を調べるには良い方法ですよ.
- ・スムーズに内容を理解できた, わかりやすく授業を受けられた, 組成割合の出し方の説明がわかりやすかった, とてもわかりやすかった: 4
- ・前回の授業内容の解釈が少し間違っていたことに今回気づけた, 組成の読み取り方を間違えて覚えてしまっていた, 相の状態を曖昧に理解していることがわかった: 3 ← 理解の誤りに気づけたことは良いことですね.
- ・液相と固相の存在割合と A 金属と B 金属の組成割合がごちゃごちゃして難しい, ここ最近の授業の内容についていけない: 2 ← ついていけない原因は, 欠席がちなこととそれをカバーする勉強が足りていないからでしょう.
- ・いまだ欠席 0 なので最後まで休まないよう努力する, 体調を崩して 2 回欠席してしまったのもう 1 回も欠席しない: 2 ← 前にも言ったかも知れませんが, 安易に欠席をする人が多いことが気に掛かります.
- ・教室のエアコンが効きすぎていて半袖だと寒いので対策する ← 今日も 25℃ 設定でしたので, 極端に冷やしたわけではありません. 教室内で完全に均一な温度になっているわけではないので(後ろの方は比較的効いていませんし, 風が直接あたるかあたらないかでかなり体感は変わります), 可能な対策をしてみてください.

●質問

- ・A と B がどんなものでも平衡状態図は A → B に向けて右下に行くのか? ← 本授業で示している全率固溶型の場合は, 単純に「A の凝固温度 > B の凝固温度」という設定になっているからだと思います.
- ・レポート課題は家にある教科書などから探してもいいか? ← 出典が明記できるなら OK です.
- ・晶出とは析出の一種なのか? 晶出は「凝析」と何が違うのか? ← 析出は数回後に説明しますが, 「固相内から異なる固相が新たに形成される」現象を指します. 「凝析」という現象は不勉強ですが初めて聞きました.

調べましたが全然異なる現象ですね。

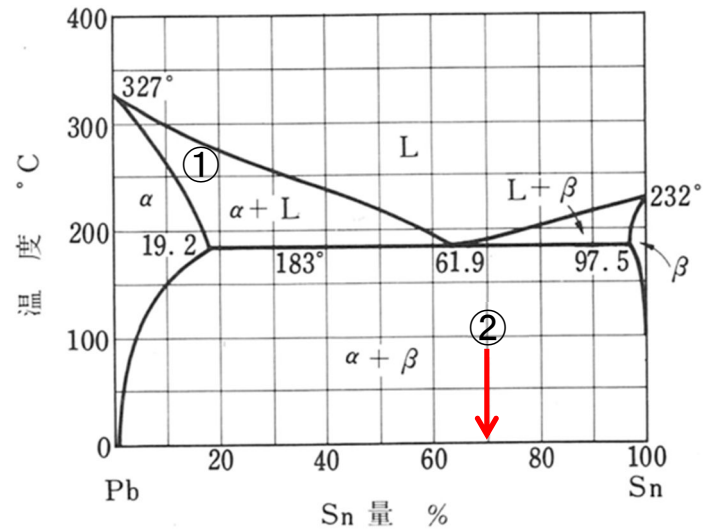
- ・共晶型 I と II の区別がよくわからない←今日の説明聞いてました？最もはっきりした違いは「固溶体形成の有無」です。
- ・固溶体を加熱したときは冷却をさかのぼるようにして溶解が起きるのか？←これは正直考えたことがありませんでした、凝固(冷却)に関しては速度による影響(原子の拡散速度に起因する)がありますが、加熱に関しては最終的には液相になってしまう(原子の自由運動が可能になる)ため、加熱速度の影響はあまり考えなくてもいいのでは、という気がします。
- ・金属間化合物は平衡状態図上でどう表記されるのか？←決まった組成割合(例えば A:B=7:3 のような)をとりますので、平衡状態図上では「横軸に垂直な線」として現れます。
- ・共晶型 II の「 $\alpha + \beta$ 」はどういう組織の状態なのか？← α 固溶体の結晶と β 固溶体の結晶が混ざり合った組織となります。
- ・晶出した固相の組成が変わるメカニズムがやはりよくわからない←晶出開始時は A の割合が高い状態で晶出が進みますが、そうすると晶出のタイミングが異なる固相の間では濃度勾配が生じることになります。濃度勾配は原子拡散の駆動力となりますので、均一な濃度になる方向で原子拡散が進み(ここでの冷却の条件は「平衡状態を保つ」ことですから、原子拡散も十分に進むことになります)、最終的に均一な濃度(=晶出時濃度から低下する)になります。
- ・合金が 3 つ以上の成分でできているときも固溶体は形成されるのか？←形成されます。
- ・固溶体の形態は結晶の密度や原子の大きさである程度決まるのか？←その通りです。詳しくは「ヒューム-ロザリーの法則」で調べてみてください。
- ・固溶体は温度によって変化するのか？←前回説明したように、固溶体において溶質原子が固溶できる量(固溶限)は温度によって変化します。
- ・レポートを Word で出すときに図を載せるには写真でいいか？ レポートの提出は学情システム上からか？←この 2 つの質問は、如何に他人の話を上の空で聞いているかという紛れもない証拠ですよな・・・「図は手書き」「レポートは定期試験と一緒に回収」って言いましたよね？
- ・大学生の時は研究に没頭するような学生だったか？どういうモチベーションで博士まで進学したのか？←研究室に入った最初の頃は、研究のことをよくわかっていなくてすぐ帰ってました・・・(結構夜遅くまで実験をやるような研究室だったにも関わらず)。博士進学も、どっちかというバブル崩壊直後で就職状況が良くなかったのも、一旦時期をずらそうか、くらいの考えでした。まあ私のいた研究室が博士進学者が結構いて、それほど高いハードルじゃなく思えたという状況もありましたが。

10.4 第 9 回小テスト解答

S

Q. 図の共晶型 (II) 平衡状態図において、以下の問いに答えよ。[各 4, 3, 3 点]

- 図中①の領域に存在する相 (正確に記述すること)
- 純 Pb の凝固温度
- 図中②における組成 (Pb と Sn のそれぞれの%)



A.

- ①において存在する相: L と α (もしくは「液相と α 固溶体」・・・単に「固相」では減点)
- 左端縦軸 (Pb 100%) における液相線の位置 (327°C と表記) から 327°C
- 横軸より Sn: 70%, よって Pb: 30%