

基礎材料組織学 第9回

- 前回：
- ・ 臨界分解せん断応力
 - ・ 結晶粒微細化
 - ・ ホール・ペッチの関係式



- 今回：
- ・ 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

9.1 金属の凝固

- 金属を炉中で一旦溶融したのち、ゆっくり冷却しながら温度を測定→経過時間に対してプロット

・純金属の場合

- ab 間: 金属が液相状態で冷却
bc 間: 凝固温度、全体が凝固するまで一定温度をとる
cd 間: 金属が固相状態で冷却

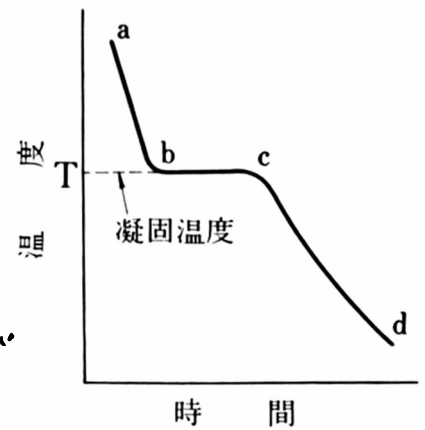


図 9.1 純金属の熱分析曲線
[大学基礎 機械材料 SI 単位版, 実教出版]

・合金の場合

・ $T_A L_p L_q T_B$: 液相線

・ $T_A S_p S_q T_B$: 固相線

・中間: 液相と固相の混合状態

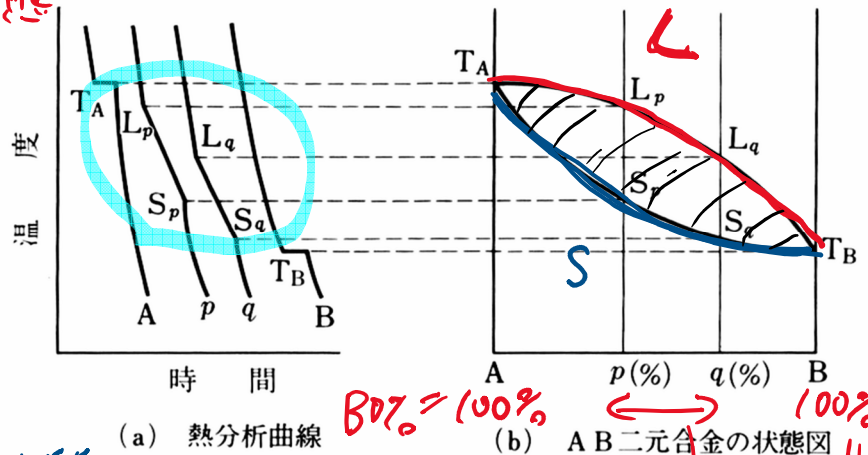
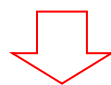


図 9.2 合金の熱分析曲線と状態図

[大学基礎 機械材料 SI 単位版, 実教出版]

- ・ A 金属: 凝固温度 T_A (一定)
- ・ B " : " T_B (")
- ・ A 金属に $p\%$ の B 金属を含む合金: L_p にて凝固開始、 S_p にて終了 (状態変化と温度変化が同時に進行)
- ・ A 金属に $q\%$ の " : L_q " S_q にて " "



- ・ (a) の各曲線で得られた各点を, 合金濃度に対応してプロット

→ (b), 平衡状態図

9.2 平衡状態図の概要および1成分系平衡状態図

ある物質や合金などで、相が変化する境界を
圧力や温度、組成の変数との関係で図示したもの。

「系」：扱う対象物

「相」：系を構成する均一な部分・領域。同じ物質でも
状態が異なれば異なる相とみなす。 H_2O
↑
水蒸気/水/氷

「成分」：系を構成する物質の種類。

「組成」：成分の量比。

・氷水：1成分2相

・塩水(塩が完全に溶け切っている場合)：2成分1相

→ 複数の物質の混合状態でも完全に混ざり合っ
て均一な状態なら「1相」

・塩水(塩が飽和し水中に溶け残っている場合)：2成分2相

●例：水の平衡状態図

・水蒸気(気相・V)、水(液相・L)
氷(固相・S)が存在する。

・各相の境界線上：2つの相が
平衡して共存

・三重点：3つの相が平衡して
共存する唯一の位置。

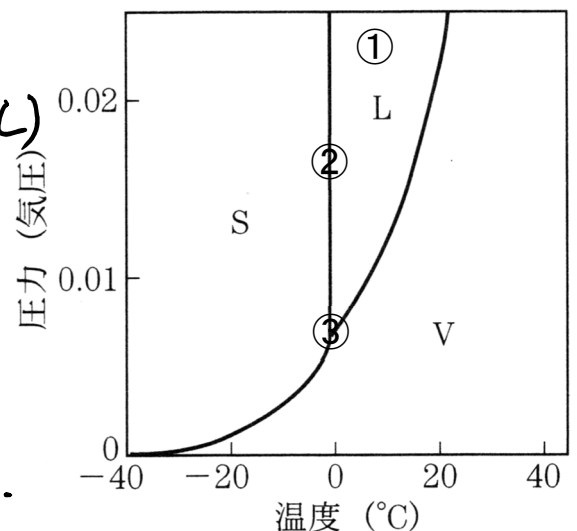


図 9.3 水の平衡状態図

[新版 基礎機械材料学, 朝倉書店]

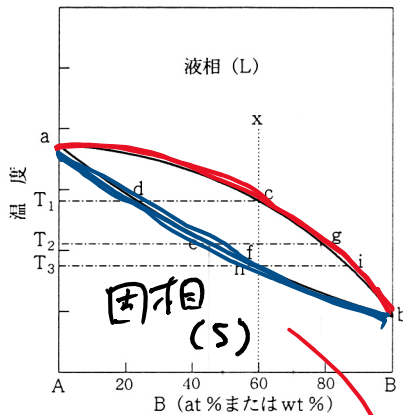
●状態変化に及ぼす圧力の影響

・気相⇌液相：顕著な影響 ... 気圧と水の沸点の関係

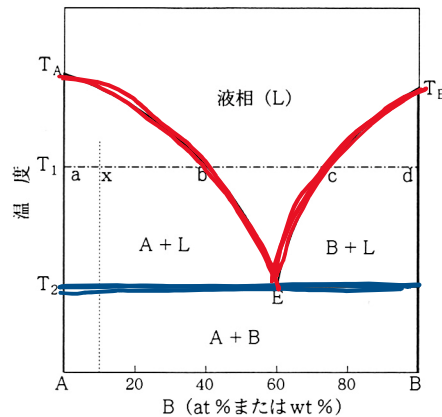
・液相⇌固相：ほとんど影響を受けない ... 凝固点系

9.3 2成分系(2元系)平衡状態図

● 2成分系(2元系)における状態変数: 温度と組成 (圧力: 大気圧と想定)



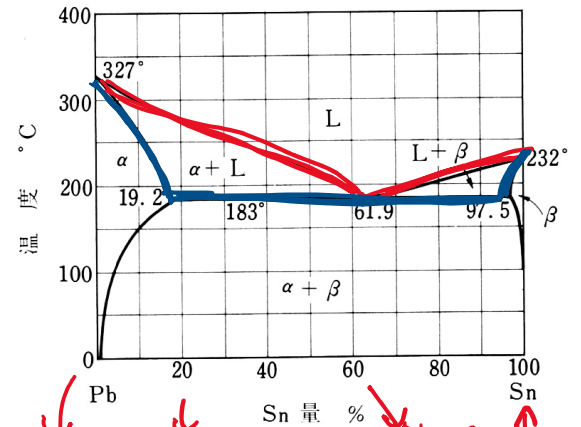
(a) 全率固溶型



(b) 共晶型(I)

図 9.4 各種平衡状態図

[二元合金状態図集, アグネ技術センター]



(c) 共晶型(II)

● 軸の意味

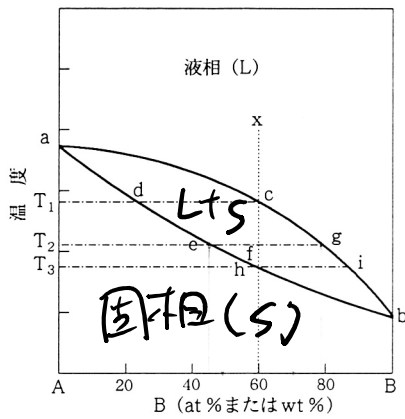
- ・縦軸: 温度, $[^{\circ}\text{C}]$ もしくは $[\text{K}]$
- ・横軸: 横軸右端に言載されている元素の組成割合.
wt% (重量%) もしくは at% (原子数%)

● それぞれの線の意味

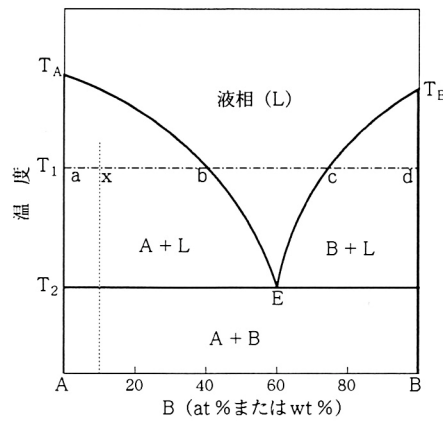
- ・液相線: (赤), その以上は全て液相と見る線.
- ・固相線: (青), その以下は全て固相と見る線.

● 固溶体について

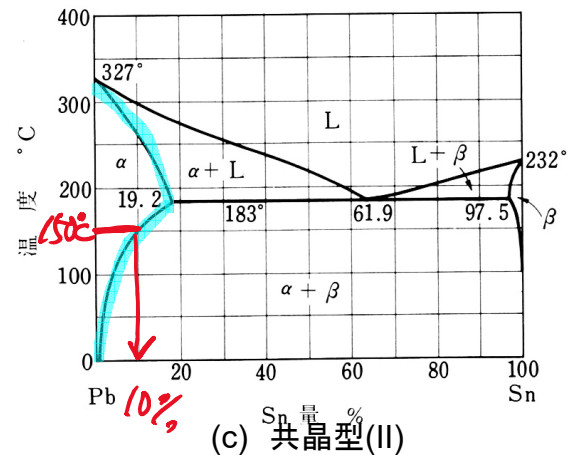
- ・ α 固溶体: A金属中にB金属が固相状態で混ざったもの.
- ・ β 固溶体: B " A
- ・固溶体の名付け方: ギリシャ文字で表す可.



(a) 全率固溶型



(b) 共晶型(I)



(c) 共晶型(II)

図 9.4 各種平衡状態図(再掲)

●それぞれの領域の意味

L: 液相単相領域

S: 固相 //

A: A 金属単相領域

B: B 金属 //

 α : α 固溶体単相領域 β : β 固溶体 //

} L+S: 液相と固相の混合領域

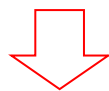
} A+B: A 金属と B 金属の混合領域 (固相)

} $\alpha+\beta$: α 固溶体と β 固溶体の混合領域 (固相)

● α 固溶体における B 金属の固溶量

 β // A //

} 温度によって変化する

例: α 固溶体に於ける
150°Cでの Sn 固溶量
→ 最大 10%

溶解度曲線

9.4 第9回講義に関する意見・感想・質問のまとめ

●意見・感想

- ・小テストの時間が足りなかった。復習したがまだ不安なためもう一度復習する、少し難しかった、初の参考問題なしの小テストだったが解くことができた、有効数字を間違えてしまった、解き方はわかっていたのに時間が足りなかった、頭の回転が足りなかった、図示の理解が足りなかった、共晶型について復習する、前回授業の復習をすれば参考問題がなくても解けることがわかった、自分がいかに初見問題に弱いかを実感した、ミラー指数に対する理解が足りていないと感じた、間違っただけを終了間際に気づいた、早めにきたが図を描くのが苦手で難しかった、難易度はちょうど良い、提出日を間違えて記入してしまった、計算ミスしてしまった、今日も満点が取れてよかった、確実に間違っている答えが出て悲しくなった:30 ← 今回の小テストは平均 5.5 点、満点 11 名でした。やはりミラー指数およびすべり系の理解が不十分(すべり方向をすべり面上に描かない、 ϕ と θ がどこにあたるかわかっていない、そもそも指数を正確に図示できていない)な人がまだまだ多いようです、
- ・今回は例題がないのでしっかりと復習に取り組む、次の小テストに向けてしっかりと復習する、授業中に強調された箇所を中心に復習する、グラフを中心に勉強する、講義を理解できなかったので復習する、新しい言葉がいっぱい出てきて覚えるのが大変、共晶型の固相線が分かりにくいので復習する、コツコツ勉強する、今まで参考問題頼りだったのでしっかりと復習する:16
- ・今までの考え方と同じだったので応用できそう、平衡状態図で材料の状態が表されることを学んだ、なんとなくの知識が説明により理解につながった、語句の意味を確認できた、別の講義でも「系」や「相」を学んだが意味を知らなかったので理解できてよかった、金属に平衡状態があることを初めて聞いた、平衡状態図の見方を理解できた、金属の平衡状態図は初めて見たので面白かった:14
- ・ α 固溶体と β 固溶体の違いがわからなかった、固溶体の理解が難しかった:3 ← 授業中にも話したように、次回冒頭で詳しく説明しますが、 α と β の違いは本日の 3 ページ目に書いてあります、
- ・初見のグラフがいくつか出てきた、液相と固相について理解するのが難しかった、後半の内容が複雑だった:3
- ・全体的にわかりやすかった、ちょうど良い難易度だった:2
- ・また電卓を忘れてしまった ← 定期試験時じゃなくてよかったですね、
- ・最近夕方からの頭痛に悩まされている ← 気圧によって頭痛を生じるのは聞いたことがあります、
- ・この科目と材料評価学は 3 年実験において復習または実際の測定によって応用できることを痛感した ← 1 周目で気付けたらよかったですね、

●質問

- ・合金の凝固時に温度変化があるのはなぜか、合金の L や S が TA や TB となぜ一致しないのか? ← 合金の凝固時に温度変化がある原因は、凝固開始時の材料中に組成割合の偏りがあるため(凝固温度が高い A 金属成分が濃い領域では凝固が早く開始するが、凝固温度が低い B 金属成分が濃い領域では凝固開始が遅くなりある程度液相が維持されるため)です。またそもそも合金の凝固開始温度が純金属の凝固温度と一致しない原因は、固体側の生成自由エネルギー $\Delta G(\text{solid})$ と液体側の生成自由エネルギー $\Delta G(\text{liq})$ との大小関係によって決まる凝固温度において、混合により $\Delta G(\text{liq})$ が小さくなるためです、
- ・Pb-Sn 平衡状態図では Sn50%-Pb50%のような金属は取りえないのか? ← Sn50%-Pb50% もちろん取りえますが、Pb-Sn 系は共晶型(II)なので、Sn50%-Pb50%組成は室温では「 α 固溶体と β 固溶体の混合状態(平衡状態図中の " $\alpha + \beta$ 領域") という組織となります、
- ・ β は固相として存在するのか?(B の融点より高い?) ← 固相です。1 番目の質問の回答と逆パターンで、

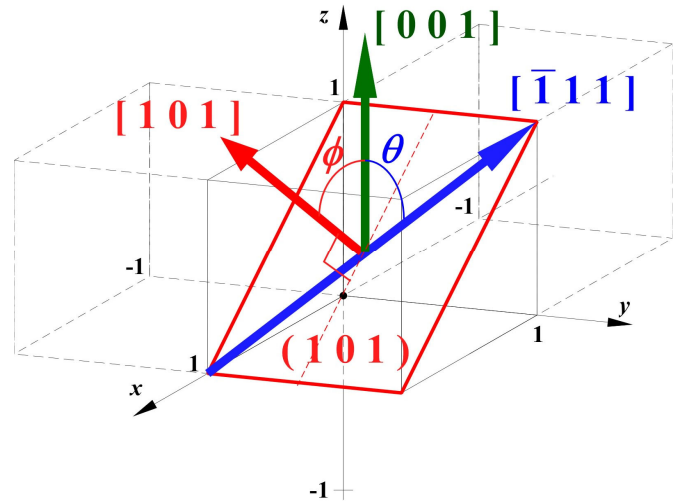
この場合 A との混合により $\Delta G(\text{liq})$ が大きくなる (A 金属の方が凝固温度が高い) ためです。

- ・気相での金属を利用しているものはあるのか？ ← 金属を気相状態から冷却して薄膜を作る技術が存在します。
- ・「氷の入った炭酸水」は 2 成分 3 相になるのか？ ← そうですね。炭酸ガスが飽和して常に液相中に気体として存在している状態であればそうかと思います。
- ・最後の説明 (α 固溶体における溶解度が最大 10%) が理解できなかった ← 固溶体とは、例えば「水 (溶媒) の中に塩 (溶質) を混ぜた状態」の固体版と考えてください。水と塩の場合でも、塩の溶解度には上限がありますよね？
- ・水の状態図の気体「V」は何の略か？なぜ Gas の「G」ではない？ (3 名) ← 「水蒸気 Vapor」の V です。
- ・小テストで法線を書かなければならない時どのように書けばいいのかわからなくなった ← 法線とは「垂直方向」を規定するものですので、垂直記号を付してもらえば絵として不出来でも正しいと解釈します。
- ・定期試験で「持ち込み可」となっているがどのような場面で使うのか？ ← 試験時間の最初から最後まで見てもらっていいです。
- ・水の三重点を実際に見ることはできるのか？ ← 専用の密閉容器と真空ポンプと温度調節器があれば可能です。
- ・休んだ分のプリントはもらえるのか、自分で印刷するのか？ ← 授業後に余ったプリントはその都度捨ててしまいますので、研究室 HP の授業ページから該当回の未記入 PDF ファイルを自分でダウンロードして印刷してください。

9.5 第8回小テスト解答

ある bcc 単結晶金属を $[001]$ 方向に引張応力 20.0 MPa で引張る場合、 (101) 面 $[\bar{1}11]$ 方向における分解せん断応力を考える。

Q.1 引張方向、すべり面、すべり面の法線方向、すべり方向を右図に図示せよ。[4 点]



Q.2 分解せん断応力 τ [MPa] を求めよ。[6 点]

A.2 上図より、すべり面法線方向 $[101]$ と引張方向 $[001]$ のなす角 ϕ は

$$\cos \phi = \frac{|1 \times 0 + 0 \times 0 + 1 \times 1|}{\sqrt{(1)^2 + (0)^2 + (1)^2} \sqrt{(0)^2 + (0)^2 + (1)^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (= \text{幾何学的判断から } \phi = \frac{\pi}{4}, (45^\circ) \text{ でもよい})$$

引張方向 $[001]$ とすべり方向 $[\bar{1}11]$ のなす角 θ は幾何学的判断が難しいので式から求める

$$\cos \theta = \frac{|(-1) \times 0 + 1 \times 0 + 1 \times 1|}{\sqrt{(0)^2 + (0)^2 + (1)^2} \sqrt{(-1)^2 + (1)^2 + (1)^2}} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

従って分解せん断応力の定義式 $\tau = \sigma \cos \phi \cos \theta$ より $\tau = 8.164 \dots = 8.16 \text{ MPa}$

注！ ϕ と θ の算出根拠が記されていない解答は減点とする。