

相平衡状態図の読み方

(独)産業技術総合研究所

福 味 幸 平

A Primer on Phase diagrams

Kohei Fukumi

AIST Research Institute for Ubiquitous Energy Devices

相平衡状態図の読み方について説明する。ここでは、2成分系及び3成分系状態図の中の簡単なものを取りあげ、その読み方を中心に扱う。平衡状態図はあくまでも平衡状態を取り扱うものであり、準安定相が形成される場合や、反応の進行が遅い場合には、かならずしも平衡状態図から予測される通りにはならないことに注意が必要である。

1. 基本的な用語の説明

相：物質の状態を定める状態量の全てがある値をとる場合に、その状態を、状態量一組に対応する一つの相と考える。ある部分内で物理的に均質であり、その部分が表面により他の部分と境界によって分けられているとき、その部分を相と呼ぶ。

成分：平衡で存在する各々の相の組成を表すのに必要十分な、独立に変化し得る化学成分の最小の数。

自由度：相の発生や消失を起こすことなく、独立に自由に変え得る強度変数（温度、圧力、成分の濃度等）の数を系の自由度と呼ぶ。言い換えれば、系の状態を完全に決定するために任意

に固定できる変数の数。

相律：平衡にある系では、相の数と自由度の数を足した総数は、独立成分の数に2を足した数に等しくなければならない。すなわち、 $P+F=C+2$ 、 P は相の数、 F は自由度、 C は成分数である。1成分系において3つの相が共存する場合、すなわち、固相、液相、気相が共存する場合、自由度は0である。すなわち、1成分系において3つの相が共存する温度、圧力は一定の値をとる。2成分系において3つの相が共存する場合、すなわち、2種類の固相と1種類の液相が共存する場合、自由度は1である。ここで、圧力を固定すると、3相が共存する組成、温度は一定の値となる。

不変点：圧力、濃度、温度について自由度を持たない状態。圧力を一定にした場合は、濃度、温度について自由度を持たない状態。

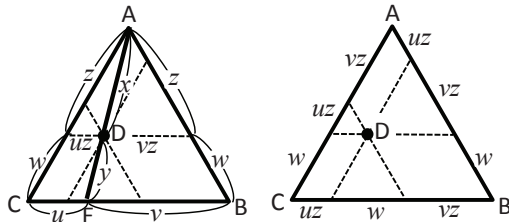
テコの原理：組成Aと組成Bの加重平均で表すことができる組成Cがある。これを数直線で表すと、組成C中の組成A、組成Bの量比は、線分BCの長さ：線分ACの長さの比、すなわち、下図の $x:y$ で表される。組成A、組成B、組成Cの加重平均で表すことができる組成Dがある。これを組成A、B、Cを頂点とする3角図ABCで表す。各辺に平行な直線を補助線として引いておく。組成Dは、組成Aと組成Eの量比、 $y:x$ で表すことができる。

〒563-8577 大阪府池田市緑丘1-8-31

TEL 0727-51-8473

FAX 0727-51-9637

E-mail: fukumi-kohei@aist. go. jp



簡単な幾何学から $y:x=w:z$ である。組成 E における組成 C と組成 B の量比は、 $v:u$ である。すなわち、 $A:B:C=w/(w+z):zu/(w+z)(u+v):zv/(w+z)(u+v)$ 。ここで、 $w+z=u+v=1$ とすると、 $A:B:C=w:zu:zv$ となる。

共結線：ある特定の温度において、お互いに平衡にある 2 つの相の組成を結んだ直線。

液相線（液相面）：液相中への固相の飽和溶解度を示す温度-組成点の軌跡。2 成分系では線となり、3 成分系では面となる。液相線（面）以上の温度では、系は完全に液相であり、液相線（面）上での点は、普通、液相と固相が平衡で存在する。

初相：ある組成について、ただ 1 種類の結晶相が平衡で液相と共存する場合、この結晶相をいう。初相とは、ある組成物を液相から冷却した際に最初に現れる結晶相であり、また逆にその組成物を加熱した際に最後に消失する結晶相である。

固相線（固相面）：ある温度-組成点の軌跡であり、その温度以上では平衡で液相と固相が存在し、その温度以下では固相のみが存在する。固溶体のない 2 成分系、3 成分系では固相線、固相面はそれぞれ、一定温度を示す直線及び平面であり、固溶体のある 2 成分系、3 成分系では固相線、固相面はそれぞれ曲線（曲線と直線）、曲面である。

部分系：2 成分、3 成分系などの系の 1 部分で、独立した 2 成分系、3 成分系などとして取り扱える部分。部分系として選んだ物質は、その部分系の独立成分でなければならない。

3 成分系

境界線：3 成分系相平衡状態図において、2 つの初相の液相面が作る曲線。

初相域：一連の境界線で囲まれた領域。

アルケマーデ線：3 成分系相平衡状態図において、相接する 2 つの初相の組成点を結んだ直線。

アルケマーデ理論：二つの初相域が交叉する境界線上での温度が下がる方向は、常にアルケマーデ線から離れていく方向である。アルケマーデ線が境界線を横切の場合は、その交点が境界線上での温度が最も高い点である。アルケマーデ線が境界線を横切らない場合は、境界線の末端点（その延長線がアルケマーデ線と交わること）が最高温度点にあたる。

共生三角形：3 成分系状態図ではアルケマーデ線により多数の部分系に分割される。すなわち、液相面で会合する初相の組成点を結ぶことにより 3 角形群に分割される。これらの 3 角形を共生 3 角形と呼ぶ。この 3 角形の頂点の 3 物質がその 3 角形の固相温度で析出する最終生成物である。3 成分系状態図で 2 個以上の 3 成分系化合物を生じる場合や、2 個以上の端成分 2 成分系（3 角形の辺の組成）において 22 成分系化合物を生じる場合には、共生図が何種類も考えられるので、共生図は実験によって求められなければならない。

2. 2 成分系相平衡状態図

2 成分であるので、相律 $P+F=C+2$ より、 $P+F=4$ 。圧力を一定とすると、 $P+F=3$ である。従って、2 相共存領域の自由度は 1 であり、温度が決まると 2 相の組成は自動的に決まることになる。3 相共存領域の自由度は 0 であり、2 成分系状態図上では水平線となる。

2.1 完全固溶型

図 1 に全率固溶型の 2 成分系相平衡状態図を示す。横軸は組成であり、縦軸は温度を示して

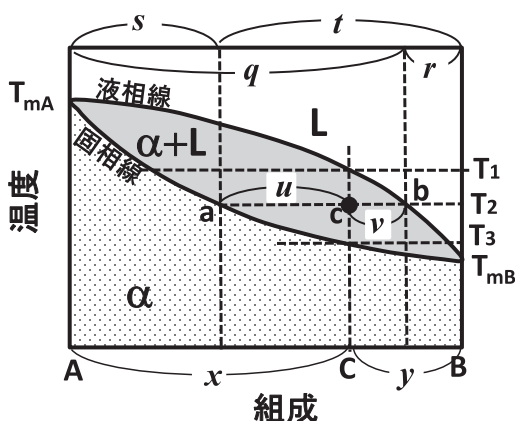


図1 全率固溶型の相平衡状態図

いる。組成は、重量濃度やモル分率で示されている。左端では成分Aが100%，右端では成分Bが100%であることを示している。ここでは成分Aは結晶Aであり，成分Bは結晶Bである。全率固溶体型であるので，成分AとBの間の組成では，固相として固溶体を形成する。 α はAとBの固溶体を示す。図はいくつかの領域に分かれており，Lの領域では全て液相であり単一相であることを， $\alpha+L$ の領域には固溶体 α と液相Lの2相が共存することを， α の領域では固溶体 α が単一相で存在していることを示している。右端（左端）では， T_{mB} （ T_{mA} ）より上の温度では液相のみの単一相であり， T_{mB} （ T_{mA} ）では結晶B（A）と液相の2相が共存し， T_{mB} （ T_{mA} ）より下の温度では結晶B（A）が単一相で存在していることを示している。固溶体 α と液相Lが共存している際の液相の組成，固溶体 α の組成を表しているのが，それぞれ，液相線，固相線である。

次に，図1の状態図から，ある組成の物質がある温度に置かれた際に，どのような相を形成するかを読み取る。ある組成の物質がある温度に置かれたときの状態は，ある組成・ある温度が状態図のどの領域にあるかによって知ることができる。例えば，図中の黒点は，組成Cの物質（物質C）が温度 T_2 に置かれたことを示している。ここで組成Cは成分AとBで表す

ことができ，AC間距離を x ，BC間距離を y とすると，Cに含まれるAとBの比はテコの原理より $y:x$ である。物質Cは温度 T_1 より上の温度では，液相の領域に位置するので完全に液相である。温度 T_1 から固溶体 α が液相中に析出する。温度 T_1 から T_2 の間では，固溶体 α と液相の領域に位置するので，この温度範囲では物質Cは固溶体 α と液相からなる。温度 T_3 以下では固溶体 α の領域に入るので，温度 T_3 以下では物質Cは固溶体 α の1相のみからなる。温度 T_1 より上の温度では1種類の液相のみであるので，液相の組成は物質Cの組成そのものであり，温度 T_3 より下の温度では固溶体 α のみであるので，温度 T_3 以下での固溶体 α の組成は物質Cの組成そのものである。物質Cを温度 T_2 に置いたとき（図中の黒点）は， $\alpha+L$ の領域にあるので，固溶体 α と液相の2相になる。点cを通る水平線を引くと， $\alpha+L$ の領域と α の領域を分ける固相線， $\alpha+L$ の領域とLの領域を分ける液相線に交差する。それぞれの交点をa，bとし，ac間距離を u ，bc間距離を v とする。線分abを共結線と呼ぶ。点aは温度 T_2 での固溶体 α の組成を表しており，点bは液相の組成を表している。固溶体 α と液相の量比は，テコの原理より $v:u$ である。固溶体 α に含まれる成分AとBの比は，線分abを成分A,B（縦軸）まで延長し，点aから縦軸までの距離の比を求めれば良い。すなわち，固溶体 α に含まれる成分AとBの比は $t:s$ である。一方，液相に含まれる成分AとBの比は， $r:q$ である。

このように，ある組成ある温度が，図中の1相領域にあるか2相領域にあるかをまず判断する。1相領域であれば，その1相の組成は，ある組成そのものである。2相領域であれば，ある組成ある温度を通り，横軸に平行な線を引く。すると，その線は，領域を区分する線と2か所で交わる。これが共結線であり，交点が2相のそれぞれの組成である。液相線と交われば，それが液相の組成を表し，固相線と交われ

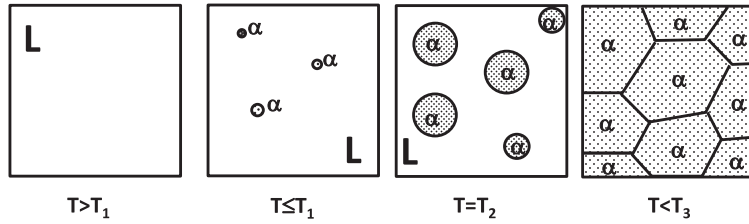


図2 全率固溶型状態図の場合の各温度での組織の模式図

ばそれが固相の組成を表す。各交点と元の組成点の距離の比が、各相の量比となる。いずれも、テコの原理より組成、量比が求まる。

物質Cを冷却した際の各温度での組織の模式図を図2に示した。物質Cは、温度 T_1 より高い温度では完全に液相状態であり相数は1である。これを冷却すると温度 T_1 で固溶体 α が析出し始め、 T_1 より下の温度では、固溶体 α と液相が共存し相数は2になる。 T_3 より下の温度では全て固溶体 α となる。物質Cは、温度 T_1 から T_3 の間で固溶体 α と液相になるが、温度低下とともに固溶体 α 中のB成分の割合が増加しA成分の割合が減少する。従って、 T_1 から T_3 に向かって冷却すると、新たに固溶体 α が析出するとともに、先に（より高温で）析出した固溶体 α から成分Aが排出され、かわりに成分Bが侵入することになる。

固溶体を形成する場合の他のタイプとの比較を図3に示した。ここで、(a)と(b)において、液相線の極小（大）点と固相線の極小（大）点は組成が同じでかつ、液相線と固相線は極小（大）点で接していなければならない。成分Aと成分Bが低温において混合しにくい傾向を持っている場合は、固相が2つに分かれる

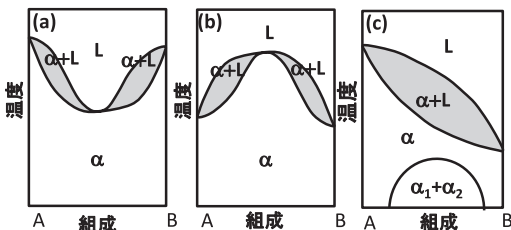


図3 種々の全率固溶型相平衡状態図。

(c)。

2.2 共晶型

図4に共晶型の2成分系平衡状態図を示す。Lの領域では全て液相であり単一相であることを、A+Lの領域では結晶Aと液相の2相が共存することを、B+Lの領域では結晶Bと液相の2相が、A+Bの領域では結晶Aと結晶Bの2相が共存していることを示している。図中の黒点は、組成Cの物質が温度 T_3 に置かれたことを示している。組成Cは、成分Aと成分Bの比が $x:y$ であり、テコの原理より、CからBまでの距離とCからAまでの距離は $x:y$ となっている。黒点はB+Lの領域にあるので、組成Cの物質は温度 T_3 において、結晶Bと液相の混合物となっており、すなわち相数は2になることを示す。黒点を通る水平線を引くと、この水平線はB+Lの領域を形作っている液相線と結晶Bの位置の縦軸を横切る。この交点

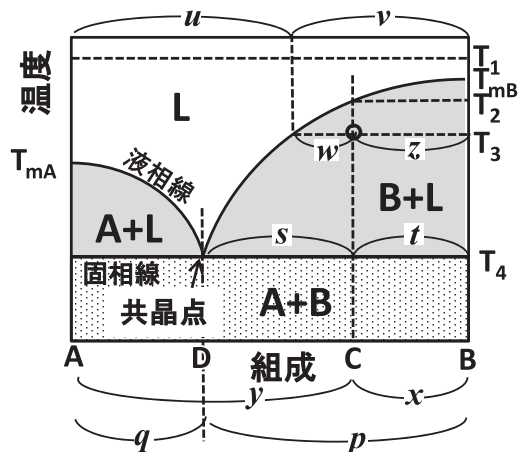


図4 共晶型相平衡状態図

から交点までを共結線と呼ぶ。黒点から液相線までの距離を w ，黒点から結晶 B までの距離を z とすると，液相と結晶 B の量比はテコの原理より $z:w$ となる。液相の組成は，共結線と液相線の交点の組成からとまる。この交点から B までの距離は v ，A までの距離は u であるので，液相中の成分 A と成分 B の比は， $v:u$ である。

結晶 B だけからなる組成 B (図 4 の右端) において， T_{mB} は結晶 B の融点であり， T_{mB} 未満の温度では完全に結晶 B となり， T_{mB} より上の温度では完全に液相になる。組成 C では，温度 T_1 では完全に液相状態であり相数は 1 である。これを冷却すると温度 T_2 で結晶 B が析出し始め (初相は結晶 B)， T_2 より下の温度では，結晶 B と液相が共存し相数は 2 になる。例えば，上述のように温度 T_3 において結晶 B と液相の割合は $w:z$ である。液相中の成分 A と成分 B の比は $v:u$ である。更に冷却し，温度 T_4 直前では，結晶 B と液相の割合は， $s:t$ であり ($z=t=x$)，液相中の成分 A と B の比は $p:q$ である。 T_4 では更に結晶 A と結晶 B が析出し， T_4 より下の温度では全て結晶となる。ここで結晶化物は結晶 A と結晶 B の混合物で

あり，その比は， $x:y$ である。温度 T_4 においてのみ結晶 A，結晶 B，液相の 3 相が共存できるが，相律より自由度はゼロである。すなわち，3 相共存する場合，温度，組成 (結晶 A の組成，結晶 B の組成，液相の組成) は固定されていることになる。D の組成を共晶組成と呼び，この組成の融液では， T_4 になって初めて結晶が析出し，しかも，結晶 A と結晶 B が同時に析出する。

結晶化物の組織について考えると，図 5(a) に示すように，C 組成では，初相として析出する結晶 B は，液相中に析出するため，自由に結晶成長でき，従って大きな結晶粒となる。その後，温度 T_4 から析出する結晶 A と結晶 B は，初相として析出した結晶 B の隙間に，微細な粒子として析出する。共晶組成 D では，温度 T_4 で結晶 A と結晶 B が同時に微細な粒子として析出する。反応の観点からは，液相から A と B が析出するので反応式 $L \leftrightarrow A+B$ で示すことができる。(次に示す有限混溶共晶では $L \leftrightarrow \alpha + \beta$)。

図 6 に有限混溶共晶型の相平衡状態図を示す。図 6 中の α ， β は固溶体である。 α は結晶 A への固溶， β は結晶 B への固溶を表す。

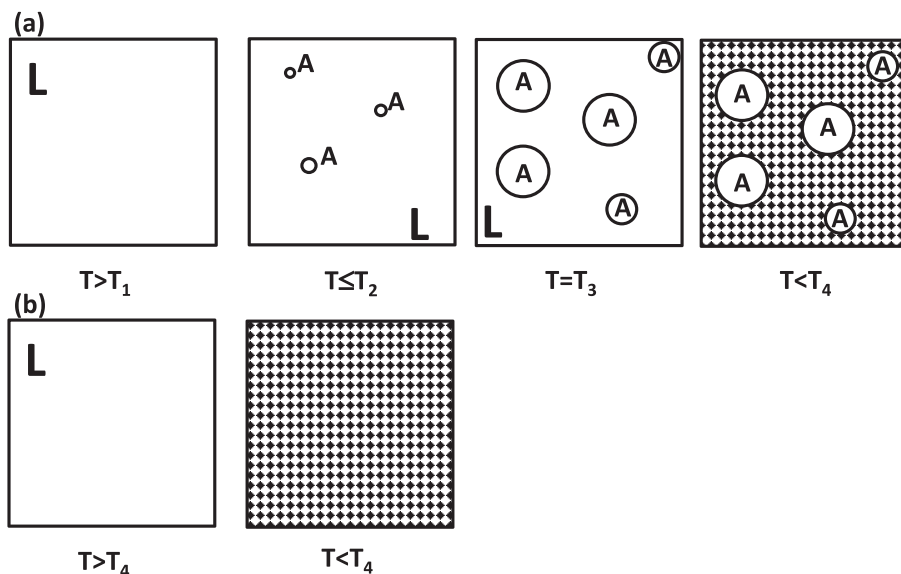


図 5 (a)組成 C 及び(b)組成 D (共晶組成) における組織の模式図。温度は図 4 に対応。

基本的には、共晶系と同様である。図6に示す組成 C_1 の融液は、温度 T_1 より高温では均一な融液である。この融液を冷却すると、温度 T_1 で組成 c の固溶体 β が析出し始める。温度 T_2 では、液相の組成は f 、固溶体 β の組成は g である。温度 T_3 になると、 α と β が析出し、 T_3 より低い温度では、液相はなくなる。共晶組成以外の組成の場合、析出する固溶体の組成は温度とともに変化する。平衡状態を維持するに十分な程ゆっくりした冷却速度の場合には、先に析出した固溶体中の成分と液相中の成分でやりとりが生じ、各温度の固溶体組成に変化する。 C_2 組成の融液は、 T_4 で α が析出し、 T_4 から T_5 の間は液相と α となる。 T_5 より低い温度では液相はなくなり、 T_5 から T_6 の間は、 α のみである。 T_6 以下では、固溶限界を超え、 α から β が析出する。 C_3 組成の融液を冷却すると、この状態図で示す温度範囲内では最終的に固相

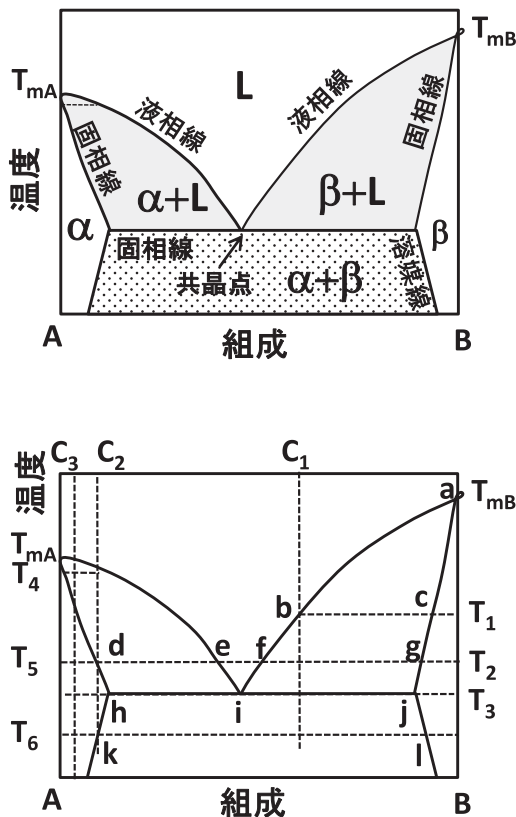


図6 有限混溶共晶型相平衡状態図

として α のみが生じる。液相、 α 、 β の割合、液相、 α 、 β の組成はテコの原理から求まる。各温度における液相と固相の自由エネルギー曲線の模式図を参考のために図7に示す。温度 T_{mB} では点 a において、固溶体 β の自由エネルギーと液相の自由エネルギーが一致しており、結晶 B は温度 T_{mB} において固相と液相が共存することが、すなわち T_{mB} が結晶 B の融点であることが分かる。点 a 以外の組成では、液相の自由エネルギーが固相の自由エネルギーより低いので、 T_{mB} において点 a 以外の組成で液相であることが分かる。温度 T_2 においては、 d - e 、 f - g において、液相と固相の自由エネルギー曲線の間で共通接線を引くことができる。共通接線は、二つの相が混合した場合の自由エネルギーを表すことになる。 d - e の間において、固溶体 α と液相の間の共通接線は、固溶体 α 単独、液相単独の自由エネルギー曲線より下の位置にある。すなわち、 d - e 間では、固溶体 α 、液相が単独で存在するよりも、固溶体 α と液相が混合している方が安定であることが分かる。従って、 d - e においては固溶体 α と液相が共存する。 f - g 間では固溶体 β と液相が共

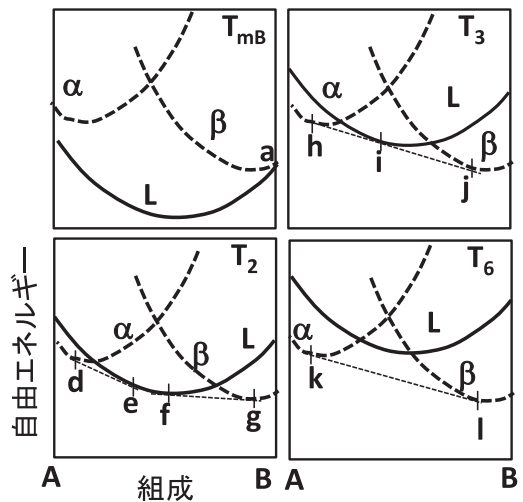


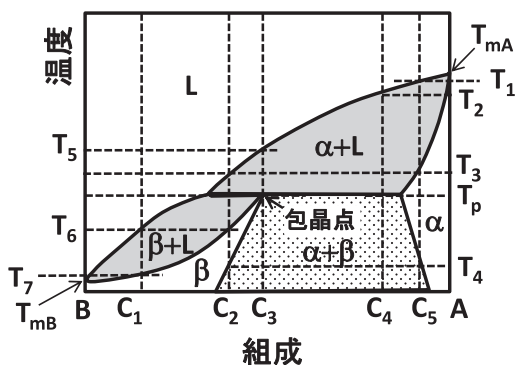
図7 有限混溶融共晶型の場合の、温度 T_{mB} 、 T_2 、 T_3 、 T_6 (図6に対応) における自由エネルギーと組成の関係。太い実線は液相を、太い破線は固相を示す。細い破線は接線を示す。図中のアルファベットは図6中のアルファベットに対応。

存する。点dよりも左側では、固溶体 α の自由エネルギーが一番低いので、固溶体 α が単独で存在し、e-f間では、液相の自由エネルギーが一番低いので、液相が単相で存在し、点gより右側では、固溶体 β 自由エネルギーが一番低いので、固溶体 β が単独で存在する。共晶点温度においては、固溶体 α 、固溶体 β 、液相の自由エネルギー曲線の間で共通接線を引くことができる。

2.3 包晶型

図8に包晶型の相平衡状態図を示す。図の下に各組成の各温度範囲において存在する相を示す。 C_1 及び C_5 組成では、上述の全率固溶型や有限混晶共晶型と同じである。 C_2, C_3, C_4 組成では、 T_p より上の温度では $\alpha+L$ であるが、 T_p において $\alpha+L \rightarrow \beta$ なる包晶反応が起こり、 T_p より上の温度で生じていた固溶体 α と液相とが反応し、固溶体 β が生成する。特に、 C_3 組成では、 T_p において全ての固溶体 α が一旦固溶体 β に変化する。

温度 T_p における相変化について考えてみる(図9)。ここで L_p, β_p, α_p は T_p における液相、固溶体 β 、固溶体 α の組成を示す。 L_p 中の成分AとBの比はテコの原理より $u:v$ であり、



C_1 組成: $L \rightarrow T_6 \leftarrow \beta+L \rightarrow T_7 \leftarrow \beta$
 C_2 組成: $L \rightarrow T_3 \leftarrow \alpha+L \rightarrow T_p \leftarrow \beta+L \rightarrow T_6 \leftarrow \beta \rightarrow T_4 \leftarrow \alpha+\beta$
 C_3 組成: $L \rightarrow T_5 \leftarrow \alpha+L \rightarrow T_p \leftarrow \alpha+\beta$
 C_4 組成: $L \rightarrow T_2 \leftarrow \alpha+L \rightarrow T_p \leftarrow \alpha+\beta$
 C_5 組成: $L \rightarrow T_1 \leftarrow \alpha+L \rightarrow T_3 \leftarrow \alpha \rightarrow T_4 \leftarrow \alpha+\beta$

図8 包晶型の相平衡状態図

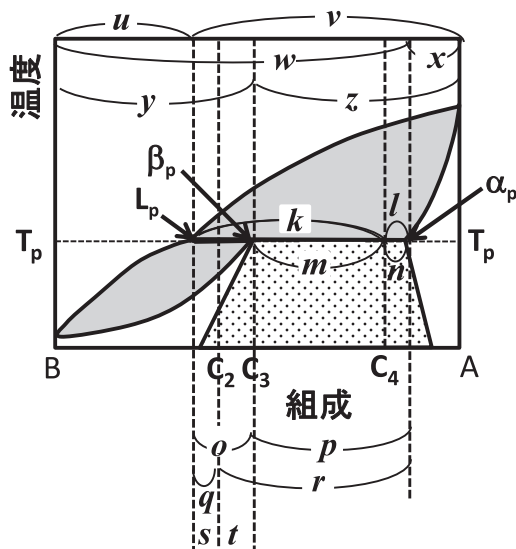


図9 包晶系における、 T_p 温度での相変化。 C_4, C_3, C_2 は図8に対応

β_p 中のAとBの比は $y:z$ 、 α_p 中のAとBの比は $w:x$ である。 C_4, C_3, C_2 組成では T_p において、 $\alpha+L \rightarrow \beta$ なる包晶反応が起こるが、固溶体 β が析出しはじめる前は、組成 α_p の固溶体 α が融液中に析出しており、融液の組成は L_p である。 C_4, C_3, C_2 組成では固溶体 α と融液の比は、それぞれ、 $k:l, o:p, q:r$ である。 C_4 組成では、温度 T_p において、組成 α_p の固溶体 α と組成 L_p の融液が一部反応し、組成 β_p の固溶体 β が固溶体 α の結晶を包み込むように析出する。反応後の T_p における固溶体 α と β の比は $m:n$ である。 C_3 組成では、反応後 T_p において一旦全ての固溶体 α が消失し全て固溶体 β になる。 C_2 組成でも固溶体 α は T_p において消失し、固溶体 β と液相になる。組成 β_p の固溶体 β と組成 L_p の液相の量比は、 $s:t$ である。 C_4, C_3, C_2 組成の融液を冷却した際の組織の模式図を図10に示す。

2.4 安定溶融、分解溶融、固相分解

図11(a)の組成 $AxBy$ 化合物は、温度 T_m で分解することなく溶融し、安定溶融と呼ばれる。この場合、(Aと $AxBy$)、($AxBy$ とB)

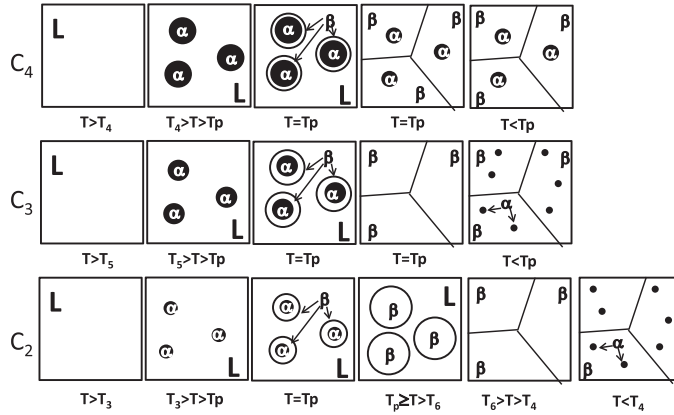


図 10 組成 C_4 , C_3 , C_2 における組織の模式図。温度は図 8 に対応

は 2 つの独立した共晶系として取り扱うことができる。一方、図 11(b) の組成 $AxBy$ の化合物は、温度 T_d で A と液相に分解し、これは分解溶融と呼ばれる。分解溶融については、融液を冷却する方向から反応を考えると、包晶系と同様、 $A+L \rightarrow AxBy$ なる反応が生じている。図 12 は、固相分解化合物がある場合の相平衡状態図であり、固相の $AxBy$ 化合物が、固相におい

て成分 A, B に分解する。

2.5 共析反応を伴う場合

共晶反応では図 6 に示すように、3 相共存領域において、液相と 2 つの固相が共存するが、共析反応では図 13 に示すように、3 相共存領域（共析点のある水平線）において、3 つの固相 α , β , γ が共存する。

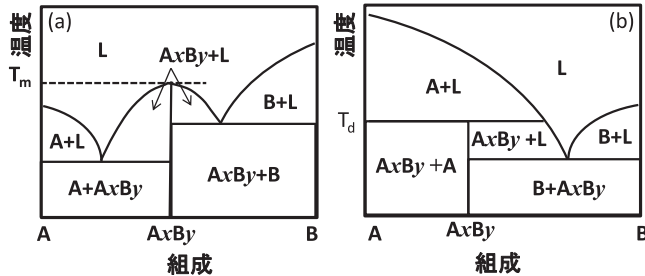


図 11 (a) 安定溶融型 (b) 分解溶融型の相平衡状態図

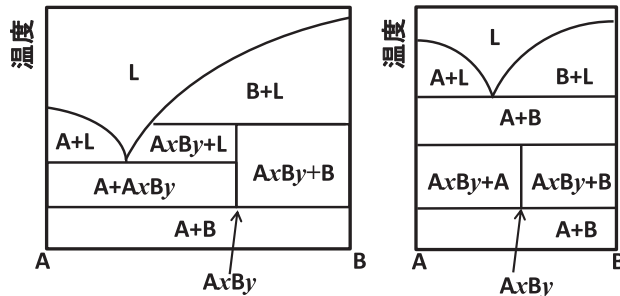


図 12 固相分解化合物がある場合の相平衡状態図

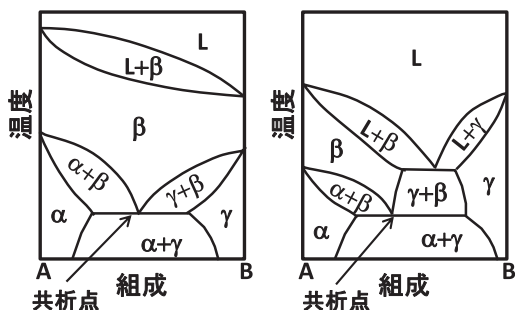


図 13 共析反応がある場合の相平衡状態図

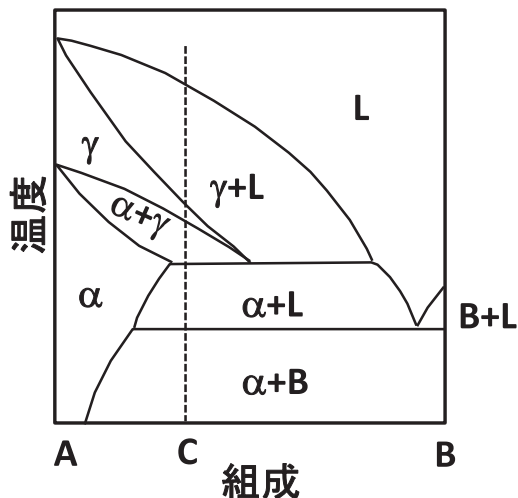


図 14 再融型の相平衡状態図

2.6 再融反応がある場合

図 14 の組成 C の融液を冷却した際の相変化は、 $L \rightarrow \gamma + L \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \alpha + L \rightarrow \alpha + B$ であり、一旦全て固相になったのち、一部再溶融する。

2.7 液相が 2 相に分離する場合

液相が 2 相に分離する場合の相平衡状態図を図 15 から 17 に示す。2 成分系においては、2

液相と固相 α の共存領域は相律より自由度がゼロとなり、不変であり、温度一定である。図 15(a) は偏晶型と呼ばれ、2 液相の領域が液相

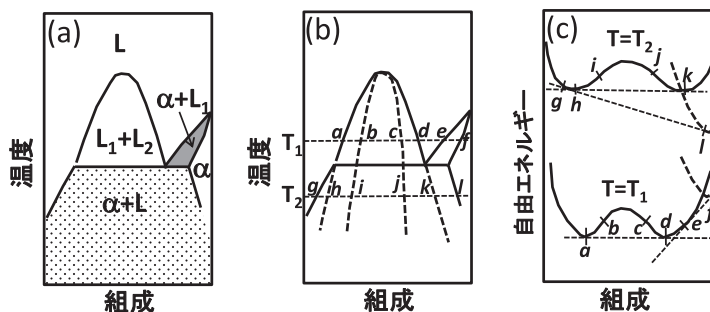


図 15 偏晶反応を示す場合の (a) (b) 相平衡状態図と (c) 自由エネルギー。 (c) において、太い実線は液相の太い点線は固相の自由エネルギーを示す。細い点線は接戦を示す。

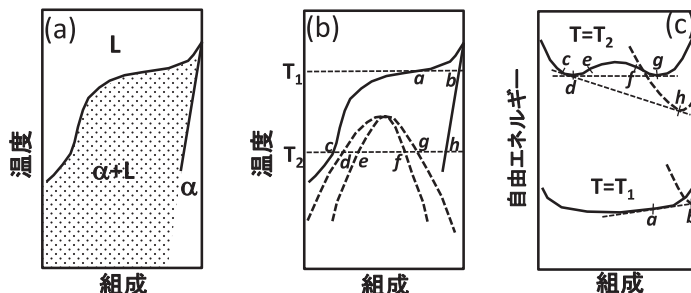


図 16 2 液相分離が液相線の下に隠れている場合の (a) (b) 相平衡状態図と (c) 自由エネルギー。 (c) において、太い実線は液相の太い点線は固相の自由エネルギーを示す。細い点線は接戦を示す。

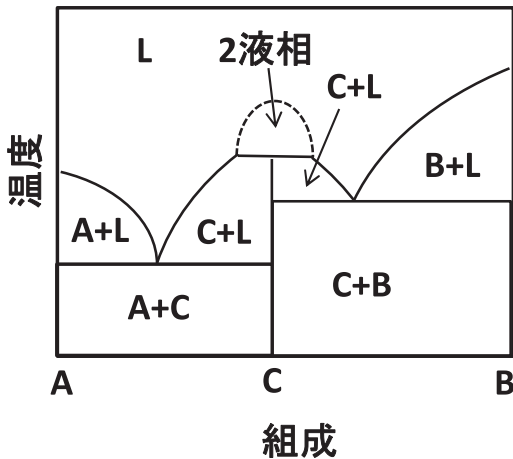


図 17 固相が分解溶解し、2 液相に分離する場合の相平衡状態図。

線より高温側に既に存在している。図 15(b)は 15(a)と同じ図であり、図 15(c)の自由エネルギー図の各点と対応させている。 $T=T_1$ における a と d は、液相の自由エネルギー曲線において極小値付近で接線を引いた場合の接点である。b, c は自由エネルギーの 2 次微分がゼロの点である。 $T=T_1$ において、a から d の範囲の組成では 2 相に分かれた方が自由エネルギーが低くなり、従って、液相は 2 相に分離する。その中で、a から b, c から d の組成範囲では自由エネルギーの 2 次微分は正であり 1 液相状態は準安定状態である。この領域では、核生成-成長機構により液相分離が生じる。一方、b から c の組成範囲では自由エネルギーの 2 次微分が負であり、1 液相状態は不安定である。従って、b から c の間の組成では液相はスピノーダル分解により容易に 2 液相に分離する。自由エネルギーの 2 次微分がゼロである点を結んだ曲線 (図 (b) の i, b, c, j を結ぶ曲線) をスピノーダル線と呼び、この範囲内ではスピノーダル分解する。

図 16 は液相分離が液相線の下に隠れている場合を示しており、この場合液相線はシグモイダルな曲線となる。自由エネルギー曲線からわかるように、平衡状態では、すなわち、固相を形成する場合には液相は 2 相に分かれない。固

相を形成しない場合、すなわち、ガラスを形成した場合、 T_2 で再加熱すると 2 液相への分離が観察されることとなる。図 17 は、固相が分解溶解し、2 液相に分離する場合の相平衡状態図である。

3. 3 成分系相平衡状態図

3 成分系において固溶体を形成する場合には、各温度、組成における共結線を実験的に求めなければならない。2 液相分離についても固溶体を形成する場合と同様、各温度、組成における共結線を実験的に求めなければならない。一方、固溶体を形成しない場合には、析出する固相の組成が決まっているので、液相面の情報から結晶化の道筋を決めることができる。ここでは、固溶体を形成しない場合について取り扱う。

3.1 共晶系

図 18 に共晶系の 3 成分系相平衡状態図を示す。平面 3 角形は組成を示し、紙面に垂直方向が温度軸である。図 18 の状態図において、2 成分系 AC, BC, AB は共晶系 (図 4) であり、3 成分系 ABC も共晶系である。点 1, 2, 3 は 2 成分系の共晶点であり、点 4 は 3 成分系の共晶点である。A-1-4-3 で囲まれた領域は、初相が A (融液を冷却した際に 1 番最初に析出する固相が A)、B-2-4-3 で囲まれた領域は初相が B、C-1-4-2 で囲まれた領域は初相が C である。境界線 1-4 は、固相 A と C が析出する際の液相の組成、境界線 2-4 は固相 B と C が析出する際の液相の組成、境界線 3-4 は固相 A と B が析出する際の液相の組成を示す。等温線 T_1 から T_0 は、液相面の温度を示しており、初相が析出し始める温度である。図中の矢印は、温度が下がる方向を示している。

液相面は初相が析出し始める温度を示している。液相面は、液相と 1 種類の固相が共存する温度・組成領域の上面を表していることになる。次に、液相と 1 種類の固相が共存する領

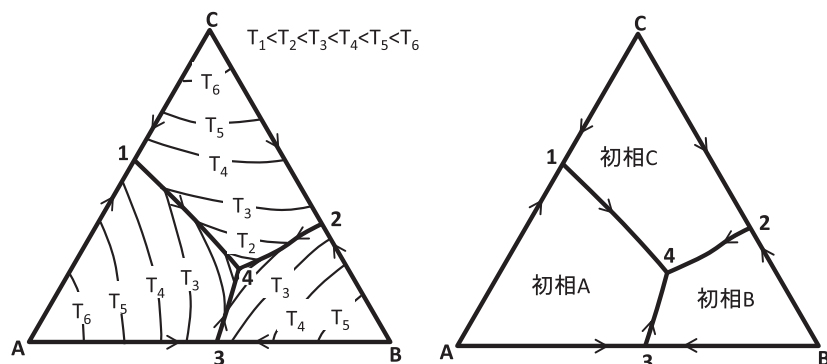


図 18 共晶系の 3 成分系相平衡状態図

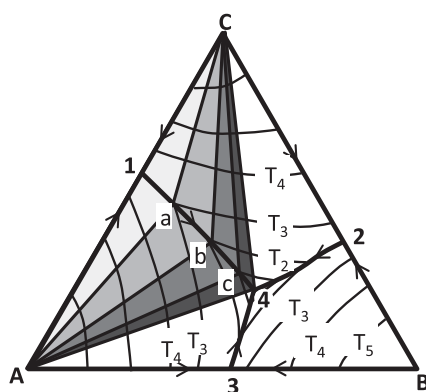


図 19 共晶系 (図 18) における 1 液相 2 固相領域 (固相 A, C 及び液相)

域の底面を求める。この領域の底面とはすなわち、液相と 2 種類の固相が共存する温度・組成領域の上面である。図 19 において、境界線 1-4 が液相面上の等温線 T_3 , T_2 , T_1 を横切る点を a, b, c とすると、3 角形 AaC は温度 T_3 において固相 A と固相 C と液相が共存する組成域を示し、3 角形 AbC は温度 T_2 においてこれら 3 相が共存する組成域を示し、3 角形 AcC は温度 T_1 においてこれら 3 相が共存する組成域を示し、3 角形 A4C は 3 成分系共晶温度においてこれら 3 相が共存する組成域を示していることになる。すなわち、A-a-C 線、A-b-C 線、A-c-C 線、A-4-C 線は、液相と固相 A と固相 C が共存する領域の等温線を表すことになる。従って、これらの等温線は、液相と固相 A と固相 C の 3 相が共存する領域の上面を表していることになる。この領域の最高温度の位

置は AC 線であり、その温度は AC 2 成分系の共晶温度である。最低温度の位置は A-4-C 面であり、その温度は 3 成分系の共晶温度である。残りの領域についても同様に 1 液相 2 固相の 3 相共存領域を求めることができる。1 液相 2 固相の 3 相共存領域の底面は、固相 A, B, C が共存する領域の上面と一致し、三角形 ABC 内で一定であり 3 成分共晶温度である。固相 A, B, C が共存する領域は三角形 ABC を底面とする三角柱である。

図 20 は各温度で、どの組成点において、どのような相が存在するかを示しており、図 18 から求めることができる。次に融液からの結晶化経路について説明する。図 21 の組成 a の融液を冷却すると、組成 a は A の初相域に位置しているので、まず温度 T_5 で固相 A が析出する。更に冷却すると、固相 A の析出が進み、液相の組成は直線 Aa の延長線上にそって変化してゆく。(初相が A であるので、組成点 A から a に線を引く。) 温度 T_4 (点 b) では、液相と固相 A の割合は、Aa:ab である。液相の組成は点 b で示される。更に冷却が進むと、直線 A-a の延長線は境界線 1-4 にぶつかる (点 c)。するとここで、固相 A と固相 C が析出する。すなわち、温度 T_3 で固相 A, C が析出する。更に冷却が進むと、更に固相 A, C が析出し、液相の組成は境界線 1-4 にそって点 4 に向かう。例えば、温度 T_2 (点 d) では液相の組成は点 d で表される。固相は A と C からなっ

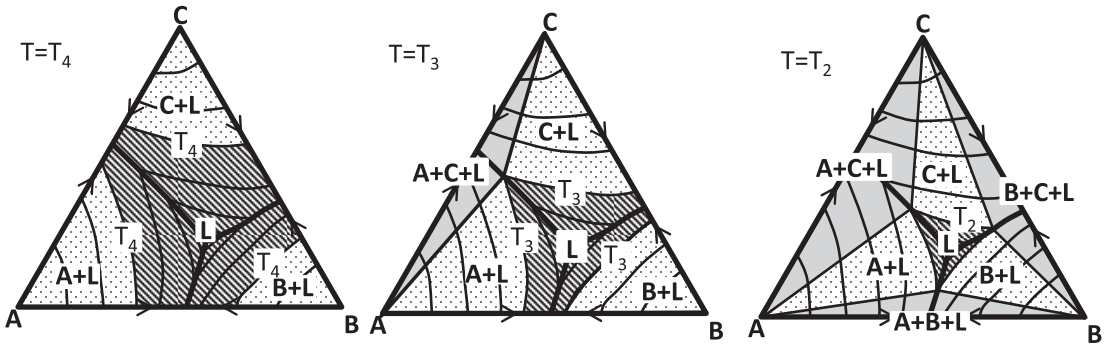


図20 図18の状態図において各温度で存在する相

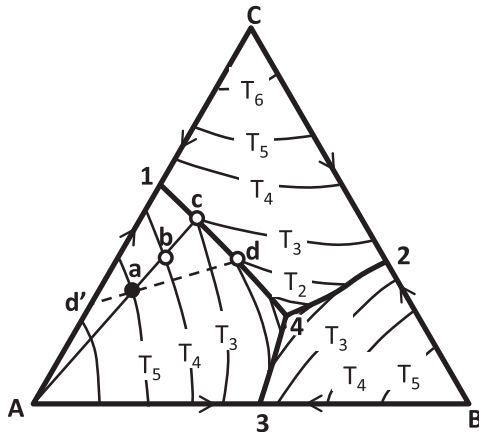


図21 図18の状態図における結晶化経路

ており、AとCの割合は、 $d'C:d'A$ である。液相と全固相の割合は、 $d'a:da$ である。(T₂において新たに析出した固相のAとCの割合は、境界線1-4の点dにおける接線が直線A-Cと交差する点で与えられる。)更に冷却が進み、3成分系の共晶点温度4に至ると、固相A、B、Cが析出する。最終的な固相A、B、Cの割合は、当然ながら点aで表される。最終的な生成物はAとCの大きな結晶と、AとBとCの小さな結晶(共晶)との混合物となる。

図22は成分Aと成分Bの間に化合物Xを形成する場合であり、Xは安定溶融(図11(a))である。線分CXはアルケマーデ線であり、三成分系状態図を複数の三角形群に分割する。分割された三角形内において、平衡状態で結晶化する最終相はその三角形の頂点で表すことができる。すなわち、三角形ACX内の組成

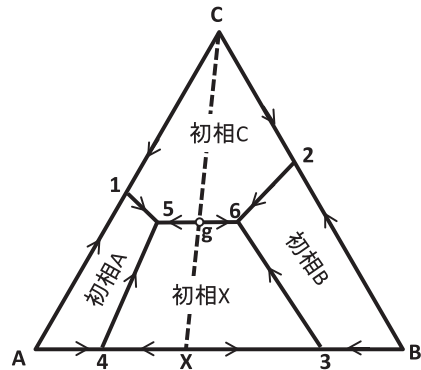


図22 成分A、Bからなる化合物Xを形成する場合。Xは安定溶融する。

の融液を冷却すると最終相は固相A、C、Xからなり、BCX内の組成では最終相はB、C、Xからなる。

固相CとXを結ぶ線の両側に共晶点5,6がある場合、これは、三角形ACXと三角形BCXとして独立して取り扱うことができる。アルケマーデの理論より、初相Cと初相Xの境界線5-6において、組成CとXのアルケマーデ線(直線CX)から離れる方向に向かって温度が低下する。従って、アルケマーデ線CXと境界線5-6の交点をgとすると、境界線5-gは5に向かって、境界線6-gは6に向かって温度が低下する。

3.2 3成分包晶点を持つ場合

図23に3成分包晶点を持つ場合の相平衡状態図を示す。成分Aと成分Bの間に化合物Xを形成する場合であり、Xは安定溶融である。

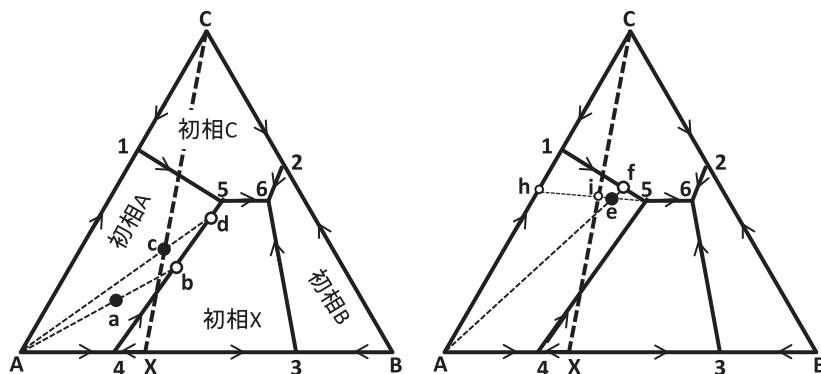


図 23 3成分包晶点を持つ場合の相平衡状態図と結晶化経路

三角形 ACX 内の組成では最終的に固相 A, C, X からなり, BCX 内の組成では最終的に B, C, X からなる。固相 C と X を結ぶアルケマーデ線の片側に点 5, 6 があるので, 三角形 ACX と三角形 BCX は独立して取り扱うことはできない。アルケマーデの理論より, 初相 C と初相 X の境界線 5-6 において, 組成 C と X のアルケマーデ線 (直線 CX) から離れる方向に向かって温度が低下する。境界線 1-5 はアルケマーデ線 AC から離れる方向に温度が低下し, 境界線 4-5 はアルケマーデ線 AX から離れる方向に温度が低下する。

融液からの結晶化経路について説明する。図 23 に示す組成 a の融液を冷却すると, a-b に沿って液相組成が変化するとともに固相 A が析出し, b-5 に沿って液相組成が変化し固相 A と X が析出する。境界線 5-4 の接線と線分 AX (境界線 5-4 は初相 A と初相 X の境界線なので線分 AX と比較する) は交差するので, 5 に至るまでは先に析出した固相 A が減少することはない。5 に至ると, 先に析出した固相 A が減少し ($A+L \rightarrow X$), 固相 X と固相 C が析出する。組成 a は三角形 ACX 内にあるので, 最終的な生成物は A と X と C である。従って, 5 が終点である。

CX 線上の組成 c の融液を冷却すると, c-d 線に沿って液相組成が変化するとともに固相 A が析出し, 更に, d-5 に沿って液相組成が変化し固相 A と X が析出する。5 に至ると, 固

相 A は完全になくなり, 固相 C と固相 X になる。

組成 e の融液を冷却すると, e-f に沿って液相組成が変化するとともに固相 A が析出し, 次に f-5 に沿って液相組成が変化するとともに固相 A, C が析出する。5 に至ると固相 A が消失し X が形成される。点 5 において固相 A の消失が始まる前の液相と全固相の組成は点 5 と点 h で表され, その量比は $h-e : 5-e$ で表される。ここで h は e-5 の延長線と線分 AC の交点である。一方, 固相 A が消失した後の液相と全固相の組成は点 5 と点 i で表され, その量比は $i-e : 5-e$ である。ここで i は e-5 の延長線と線分 AX の交点である。点 i は固相 C と固相 X からなっていることから, 固相 A が消失することが分かる。更に 5-6 に沿って液相組成が変化するとともに固相 X と固相 C が析出する。最終的には, 固相 C, X, B からなり, その組成比は当然ながら e で表される

3.3 分解溶融 2 成分化合物がある場合

分解溶融 2 成分化合物がある場合の相平衡状態図を図 24 示す。この図では A-B 2 成分系に分解溶融化合物 (図 11 (b)) がある。組成 a の融液を冷却すると, a-b に沿って液相組成が変化するとともに固相 A が析出し, b-5 に沿って液相組成が変化するとともに, 固相 A が減少し固相 X が析出する。ここで, 境界線 5-4 の接線は線分 AX (境界線 5-4 は初相 A と初

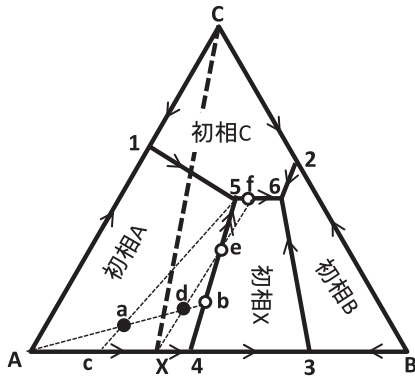


図 24 2成分系に分解溶解化合物を含む場合

相 X の境界線なので線分 AX と比較する) とは交差しないので、固相 A は減少することとなる。しかし、点 5 と点 a を結ぶ直線は、線分 AX と交差する (点 c) ので固相 A が完全に消失することはない。組成 a は三角形 ACX 内にあるのでゴールは点 5 であり、点 5 において更に固相 A が減少するとともに固相 X と固相 C が析出し、最終的に固相 A, X, C の混合物となる。

組成 d の融液を冷却すると、d-b に沿って液相組成が変化するとともに固相 A が析出する。そして b-5 に沿って液相組成が変化しながら固相 A が減少 (溶解) し固相 X が析出していく。しかしながら液相組成が点 e に到達すると、e-d の延長線が点 X と一致するので、全固相の組成は X になり固相 A は残っていない。境界線 4-5 は固相 A と固相 X の境界を表しているから点 e からは境界線 4-5 から離れることになる。液相組成が e の時には固相は X のみなので、今度は組成点 X と e を結ぶ線に沿って液相組成は変化するとともに、固相 X が析出増加していく。すると組成点 X と e を結ぶ線は線分 5-6 に突き当たる (点 f)。次に、f-6 に沿って液相組成が変化するとともに、固相 X と固相 C が析出する。最後に 6 に到達すると固相 X, C, B が析出する。ここで、境界線 4-5 には矢印が 2 重になっており、変更曲線と呼ばれる。

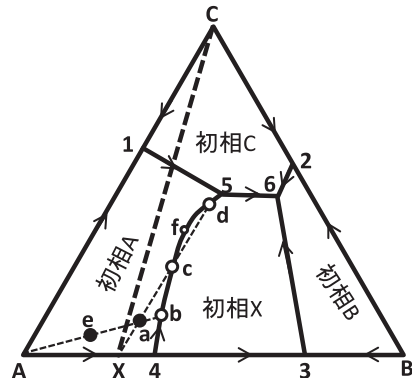


図 25 逆行結晶化のある場合

3.4 逆行結晶化

図 25 において、組成 a の融液を冷却すると、a-b に沿って液相組成が変化するとともに固相 A が析出する。更に冷却すると、b-5 に沿って、液相組成が変化しながら、固相 A が減少し固相 X が析出する。点 c に至ると c-a の延長線が点 X と一致するので、全固相の組成は固相 X となり固相 A が完全に消失する。液相組成が c の時には固相は X のみなので、今度は組成点 X と c を結ぶ線に沿って液相組成が変化するとともに固相 X が析出増加してゆく。しかし、この直線は再び点 d で境界線 4-5 に突き当たる。すると、境界線 4-5 は固相 X と固相 A の境界線なので、固相 A が析出する。この際、5-d の接線が線分 AX と交差しない (線分 AX を A 側に延長した半直線と交差する) ならば固相 X は減少し、線分 AX と交差するならば固相 X も増加する。点 5 に至ると固相 C と X が析出し、再び固相 A は完全に消失する。次に、境界線 5-6 に沿って固相 C と X が析出する。点 6 に至ると固相 B が析出する。

組成 e の融液を冷却すると、e-b に沿って液相組成が変化するとともに固相 A が析出する。更に冷却すると b-5 に沿って、液相組成が変化しながら固相が析出する。点 b から点 f までは、境界線 4-5 の接線は線分 AX と交差しない (線分 AX を X 側に延長した半直線と

交差する)ので、固相 A は減少し固相 X が析出する。点 f から点 d までは、境界線 4-5 の接線は線分 AX と交差するので、固相 A と固相 X が析出する。点 d から点 5 までは、境界線 4-5 の接線は線分 AX と交差しない(線分 AX を A 側に延長した半直線と交差する)ので、固相 A が析出し固相 X が減少する。点 5 に至ると、固相 A が一部消失し、固相 X と固相 C が析出する。

3.6 2 液相分離が存在する場合

2 液相分離が存在する場合について、2 成分系相平衡状態図との違いについて簡単に触れておく。3 成分系において 2 液相が存在する領域では、2 液相の組成は共結線が求まっていなければ知ることはいない。(しばしば、液相面上の共結線が示してあるので、その場合、液相面以下の温度での 2 液相の組成と量比が求まる。) 2 液相と 1 固相が共存する領域は、3 相共存領域である。2 成分系では相律より 3 相共存は自由度がゼロとなり、温度一定である。すなわち、平衡状態では液相線より下では 2 液相領域は存在しない。これに対し、3 成分系では相律より 3 相共存しても自由度は 1 であるので、平衡状態でも液相線より下に 2 液相領域が存在する。初相域の境界線に 2 液相領域が重なっている場合は、この領域では 4 相共存領域にな

り、相律より自由度がゼロである。すなわち、この領域では境界線は温度一定になる。境界線が温度一定であるが、アルケマーデの理論より、結晶化はアルケマーデ線から離れる方向に進行する。

3.7 断面図

これまでの説明で、組成点と組成点を結んだ間の 3 成分系相平衡状態図の断面図を書くことができる。しかしながら、3 成分系相平衡状態図の断面図は、各温度においてどのような相が存在するかを示すものであり、各相の存在比を示すものではないことに注意を要する。

参考文献

1. 一・二成分系状態図, 橋本謙一著, (社) 窯業協会 昭和 43 年
2. 平衡状態図の基礎, 平野賢一, 根本實訳, P. Gordon 著, 丸善, 昭和 46 年
3. W. G. Moffatt, G. W. Pearsall and J. Wulff, The Structure and Properties of Materials, Vol. 1, Structure, Chap. 7, pp. 148-174 (Wiley, 1967, New York).
4. E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie, General Discussion of Phase Diagrams in *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. 1, pp. 5-36 (American Ceramics Society, 1964, Ohio).
5. E. M. Levin, Liquid Immiscibility in Oxide Systems in *Phase Diagrams: Materials Science and Technology*, Vol. 3, edited by A. M. Alper, Chap. V., pp 143-236, (Academic, 1970, New York)