The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	3成分系平衡状態図の基礎（その1）
Author(s)	長坂, 徹也; 田中, 敏宏
Citation	ふぇらむ. 2005, 10(10), p. 810-815
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26432
rights	©日本鉄鋼協会
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

入門講座

材料技術者・研究者のための状態図-2

3成分系平衡状態図の基礎（その1）

Fundamentals of Ternary Phase Diagrams ; Part I

長坂徹也 Tetsuya Nagasaka　東北大学　大学院環境科学研究科　教授

田中敏宏 Toshihiro Tanaka　大阪大学　大学院工学研究科　教授

1 はじめに

3つの成分よりなる系を三元系と呼ぶ。3種類の酸化物より構成される三元系は、厳密には3つの金属元素と酸素よりなる四元系であるが、ここでは特に断らない限り、酸化物をひとつの成分とみなして説明を続ける。

前稿[1]で相律、$F=C-\sigma+2$（Fは自由度、Cは成分の数、σは相の数）、に基づいて説明したように、一成分系では自由度は最大で2であり、圧力Pと温度Tの関係によって全ての相の安定領域を図示することができた（1成分系状態図）。二成分系では最大自由度はひとつ増えて3になるので、PおよびTに加えて組成（一方の成分の濃度）を考慮しなければ、全ての相の安定領域を図示することはできない。そこで、変数のひとつであるPをある一定値（多くの場合は標準大気圧）に限定することで自由度をひとつ減らし（このような相律を「凝縮系の相律」と呼んでいる）、Tと組成Xの関係として、その条件下での全ての安定相領域を2次元で図示している。これが前稿で解説した二元系状態図である。

三元系になると、最大自由度は更に一つ増えて4になる。従って、圧力を1気圧に限定したとしても、三元系の相平衡は、Fig.1に示すように三次元の三角柱によって表現されることになる。底面は三つの成分を頂点とする正三角形からなっており、各成分の濃度を表している。温度の軸はこの底面に対して垂直である。側面はこの三元系を構成するA-B、B-C、C-A二元系であり、ターミナル二元系という呼び方をする。

Fig.1の場合、各ターミナル二元系はいずれも共晶点p、q、rを持つ単純共晶系であり、このことから容易にわかるように、三角柱の最上部の空間は、均一液相の領域である。均一液相領域の最下端にあたる面は、二元系での液相線が三元系内部に拡張されたものであり、液相面（liquidus surface）または初晶面（primary crystal plane）と呼ばれる。例えば液相面aperは、固相Aと平衡する液相の組成と温度の関係が表されており、液相中への固相Aの溶解度を示している。液相面の間の境界線、pe、qe、reは、二つの結晶相と液相間の平衡を表す線である。例えば、境界線pe上では、液相はAおよびBの結晶と平衡する。各境界線は三元共晶点（ternary eutectic）と呼ばれる点eで交わり、液相と3つの固相が共存することになる。再び相律によれば、圧力が一定の下の3成分系において、相の数が4の時の自由度は0である。すなわち、点eは不変点であり、系に固有のこの点でのみ、液相は3つの固相と同時に共存しえる。なお、点eより低温では液相は存在しない。

三元系では、Fig.1に示したように、例え圧力を固定したとしても、その状態図は三次元的表現にならざるをえない。紙面上あるいはCRT上で正確に状態図を読むためには、2次元での表示が好ましく、そのためには更にもう一つの変数を固定しなければならない。このような理由から、一般的な三元系状態図では、Pに加えてTを固定して相平衡を図示し

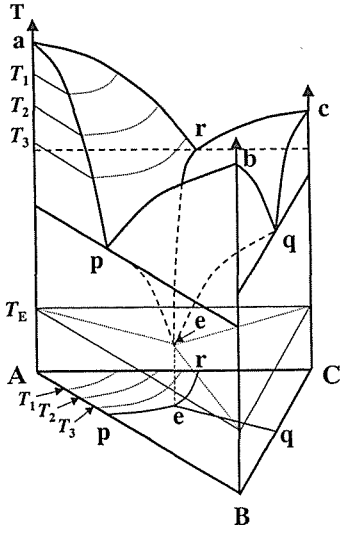

Fig.1　Space figure for ternary phase diagram

ている。この温度の固定方法には、もっぱら二つの方法が取られる。ひとつはFig.1において、ある一定温度で三角柱を切断し、等温断面（isothermal section）を示す方法である。もうひとつは、あたかも山岳地形を地図上に示すような方法で、Fig.1のように液相面の凹凸を底面に投影することで得られるものであり、液相面投影図（liquidus projection）と呼ばれる。いずれも状態図の基本枠は、Fig.1の等温面で示される三角形であり、「三元系状態図」というと、真っ先にこの形が頭に浮かぶ方も多いと思われる。この正三角形を組成三角形と呼び、この中の位置から、直ちに組成を読み取ることができる。二元系状態図では組成の読み方が一次元であるのに対し、三元系では二次元になるため、戸惑う方が多いのもこの点が大きいと思われる。まず以下に組成の読み方について概説する。

2 三元系での組成の読み方

組成三角形の各頂点は、考慮している3つの成分に対応する。いま、Fig.2のようなA-B-C三元系を考え、成分Aをひとつの頂点とすると、底辺BC上ではAの濃度はゼロであり、頂点AでAの濃度は100％となる。すなわち、三角形の高さがAの濃度に相当する。濃度の取り方は、質量％、モル％、モル分率等のいずれでもよく、Fig.2の場合、組成ZではAの濃度は50％である。Fig.2の組成三角形を120度時計回りに回転させ、頂点をBとすれば、底辺CAからの高さがBの濃度になる。組成ZではBの濃度は20％である。A-B-Cの三元系であるから、AとBの濃度が決まればCの濃度は一義的に定まるので、第三成分の濃度を読み取る必要はない。

Fig.2 a）に示すように、点Zを通り、組成三角形の各辺に平行な線、ab、cd、efを引いてみよう。これらの線の各辺との交点から、直ちに各成分濃度を知ることができる。例えば、BfまたはAeから、Cの濃度は30％であることがわかる。また、Fig.2 b）のように各頂点から点Zを通る直線を引くと、各線の辺との交点、g、h、iは点Zにおける成分濃度比を与える。例えばBg：gC＝60：40なので、ZにおけるBとCの濃度比は2：3である。このことから、線Ag上では、BとCの濃度比は常に2：3で一定であることが理解されよう。BをCaO、CをSiO$_2$とすれば、線AgはCaO/SiO$_2$＝2/3（重量比）一定、すなわち等塩基度線に相当することになる。なお、線Ag上でgZ：ZA＝（Aの濃度）：（B＋Cの濃度）に相当し、（B＋C）中のCとBの濃度比は、Bg：gCで与えられるから、それぞれの辺の比率からA-B-C三元系中での各成分結晶の存在割合を知ることができる。これが三元系における「てこの原理」である。これらの取り扱いは正三角形に限らず、変形した不等辺三角形に対しても成り立ち、後述する3元系状態図中の「構成物三角形」内に存在する共存相の濃度または結晶相の存在割合を計算する際に利用できる。

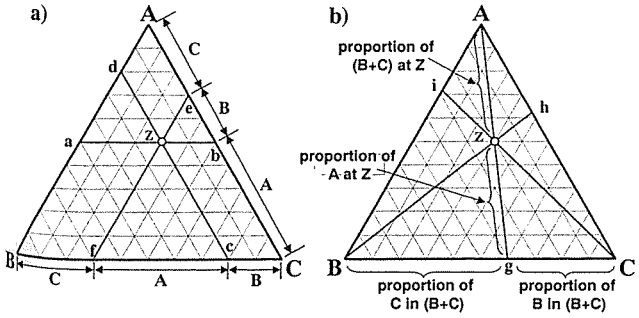

Fig.2 Methods for determining the composition of point Z in the A-B-C ternary system

3 液相面投影図

具体的な酸化物系三元系状態図の例として、Al$_2$O$_3$-MgO-SiO$_2$系の液相面投影図をFig.3に示す。本系は構成基本酸化物としてのAl$_2$O$_3$、MgO、SiO$_2$以外に、MgO・Al$_2$O$_3$などの4つの二元系複合酸化物、および4MgO・5Al$_2$O$_3$・2SiO$_2$など2つの三元系複合酸化物が安定相として存在し、しかもそれらのうちの幾つかは固溶体を形成することから、状態図としてはかなり複雑な部類に入るものである。本系状態図の読み方については、ここでは詳細には触れないが、Fig.3を概観して頂くとわかるように、系全体が①のような幾つかの曲線によって②のような領域に分断されており、各領域間には③のような細い曲線がつながって描かれている。その他、④から⑥のように、枠の形のみならず、二元系状態図の場合とは異なる線、記号が表されていることに気付かれるだろう。②は前述の初晶面であり、①はその初晶面の境界を示す線

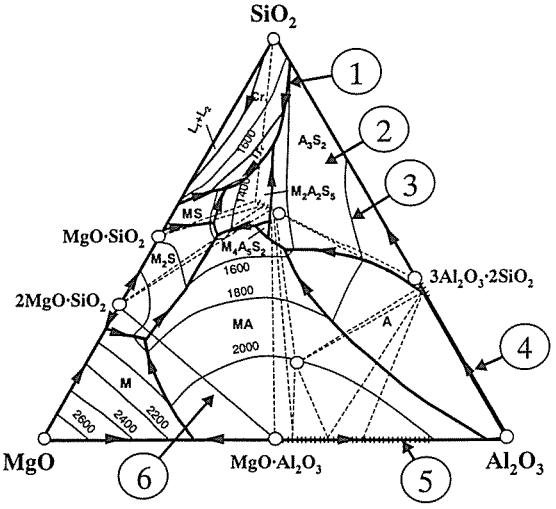

Fig.3 Liquidus projection of Al$_2$O$_3$-MgO-SiO$_2$ system, showing some characteristic parts of ternary phase diagram

(相境界線) である。③は山の等高線に相当する等温線である。④は相境界線の温度に対する勾配を示す記号であり、矢印の方向が低温側である。⑤は固溶体の存在領域を表す記号であり、⑥はアルケマイド線 (Alkemade line) と呼ばれる隣接する初晶同士を結んだ線である。以下、これらについて詳しく説明する。

Fig.1に示したように、本来三角柱で立体的に示される三元系状態図において、液相面を底面の組成三角形上に投影するとFig.4が得られる。これが液相面投影図である。液相面投影図を更によく理解するためには、任意の組成の液体を冷却させていく過程を考えるとよい。この液体の冷却過程は、デコボコした斜面にボールを落とした時、重力のみに支配されて転がっていくボールの軌跡に例えるとわかりやすい。ボールがどこの斜面に落ち、どこを転がって最終的にどこに止まるか、すなわち最終凝固組成などは、Fig.3中の①から⑥の情報から知ることができる。

いま、Fig.4中の組成Xを考えよう。組成XはFig.1で考えると、三角柱中に垂直に立てた針に相当する。この針は面Aperを貫いているので、組成X上で均一液相領域の空間からボールを落下させる (温度を下げる) と、最初に着地する点は面Aperである。面Aperは結晶Aの初晶面であり、Aperに接した瞬間に、固体の結晶Aが析出する。固体として析出するのは純粋なAの結晶のみであるから、残った液体中のAの濃度は低下するが、BとCの比率は一定である。等温線からわかるように、この初晶面は辺perの方向に向かって斜面しているので、ボールはX点から図の下向きに転がり続けるが、面Aperにボールがある限り、この組成の関係は維持される。すなわち、液相の組成はX点と初晶であるAを結んだ線分AXの延長線上を、境界線peとの交点4に向かって変化することになる。線分A4上では、液体は常に純粋なAの固体と平衡する。平衡する複数の相の組成を結んだ線は共役線 (tie lineまたはconode) と呼ばれ、線分A4は液体と結晶Aの共役線である。共役線については次稿で詳しく解説する。

さて、温度がT_4まで低下すると、かなりの量のA結晶を析出させてA濃度が小さくなったボールの均一液体組成は点4に達する。点4は線pe上にあり、peはAとBの初晶面の境界線であることから、ここに達した瞬間に、液相からはAと同時にB結晶が生成される。すなわち、固相はAとBの混合物となり、固相のトータル組成は、Bの生成量が増えるに従って頂点Aから辺AB上をBに向かって移動していく。冷却過程で物質の出入りはないので、試料の全平均組成は常に一定に保持される。従って、この結晶相と平衡する液体を結ぶ共役線は、常に平均組成を示す点Xを通り、ボールは今度は境界線pe上を点eに向って転がり落ちることになる。温度T_5における共役線は5-5′である。ボールは三元共晶温度T_Eに到達すると、この点でようやく転がるのをやめ、動きを停止する。すなわち、液相は新たに結晶Cを析出して最終凝固する。この時の液体と固相の存在割合は、てこの法則より、液体：固体＝6′X：Xeである。固相はAとBにごくわずかにCが混じった混合物であり、A：B＝B6′：6′Aである。共晶温度よりごくわずか低温になると、液相は完全に消滅し、固相はX点の組成に相当する割合のA、B、C結晶の混合物となる。

4 アルケマイド線

三元系において、純酸化物や複合酸化物等の結晶組成を表す点を単純に結んだ直線を二元系ジョインと呼ぶ。これに対して一つの共通の境界線を有する二つの初晶の組成を結んだジョインをアルケマイド線と呼ぶ。Fig.5に例を示そう。この図において、存在する結晶相は、A、B、C、Dの4種類で

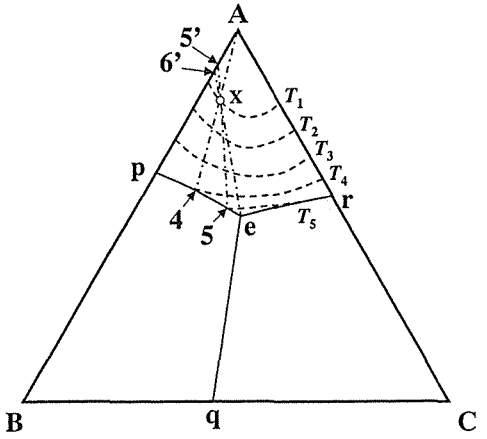

Fig.4 Plane projection of primary crystal phase field in A-B-C ternary system shown in Fig.1

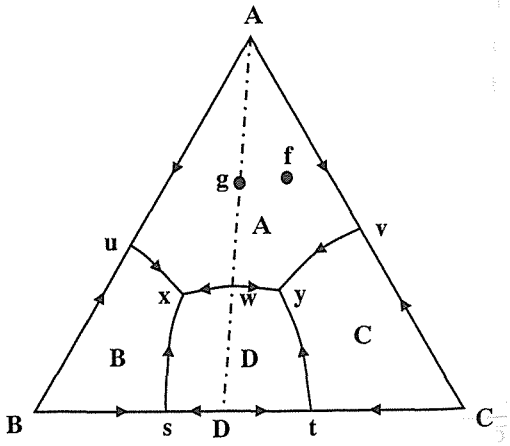

Fig.5 Liquidus projection of A-B-C ternary system, showing Alkemade lines and slopes of phase boundary lines

あり、このうちD相はBとCより構成される複合化合物である。各結晶相を結ぶジョイン、AB、AC、AD、BD、CDはいずれも初晶面が共通の相境界線で隣接しているので、いずれのジョインもアルケマイド線である。しかし結晶BとCは共通の相境界線を持たないので、線BCはアルケマイド線ではない。アルケマイド線は、三元系状態図の相解析を行う場合にとって、極めて重要な線となる。

Fig.5において、組成三角形ABCは、アルケマイド線ADによって、三角形ABDとADCの二つに分割されたと見ることもできる。このような3本のアルケマイド線によって囲まれた領域を、構成物三角形（compositional triangle）と呼び、平衡条件下で凝固する時、構成物三角形内のいかなる組成の融体でも、最終凝固後の結晶相は、その構成物三角形の各頂点に相当する3種の構成物の結晶混合相となる。例えば、Fig.5の組成fは構成物三角形ADC内にあることから、最終凝固後に存在する結晶相は、AとCとDであり、Bは存在しえない。Fig.5におけるADCのような不等辺三角形であっても、前述のようにてこの法則を適用すれば、3種の構成物の割合を容易に求めることができる。Fig.5中のg点のように、その組成がアルケマイド線上にある場合、凝固後の構成結晶相は、そのアルケマイド線の両端を占める相のみであり、この場合はAとDである。AとDの割合は、gを支点としたてこの法則によって与えられる。

アルケマイド線とそれに対応する相境界線との関係については、次のようなアルケマイドの原理が成立することが知られている。すなわち、

「アルケマイド線とそれに対応する相境界線が交わる場合、相境界線ではその交点において温度が最高となり、アルケマイド線ではその交点において温度が最低となる。」

Fig.5では、点s、t、u、v、wがその交点に該当する。従って、例えば境界線xy上では、点wがあたかも山の峠のようになっており、点wからどちらに組成がずれても液相との共存温度は低下する。逆に、アルケマイド線AD上では、点wがあたかも渓谷の底のようになっており、点wからどちらに組成がずれても液相との共存温度は上昇する。すなわち、アルケマイドの原理から、各初晶面および相境界線の傾斜の方向を容易に知ることができる。一般の状態図では、相境界線の低温度側への傾斜方向を矢印で示してある。これがFig.3中の④の矢印である。Fig.5にも同様に矢印を書き込んだが、これによれば、全ての相境界線は、点xまたはyに向かって傾斜しており、点xまたはyはその構成物三角形の中で最も低い地点になっていることがわかる。すなわち、点xおよびyは、構成酸化物の三元共晶点である。

Fig.6は二つの化合物を持つL-M-N三元系状態図の液相面投影図の模式図である。L-MおよびL-Nターミナル二元系はいずれも単純共晶型状態図を持つ系である。RはMとNよりなる二元系化合物、SはA、BおよびCよりなる三元系化合物である。線LM、LN、LS、MR、NR、RS、MS、NSはいずれもアルケマイド線であり、いずれも対応する相境界線を横切ることから、アルケマイドの原理に従って、相境界線の勾配は図中に矢印で示したようになる。このことから、3本の相境界線が交わる点、p、q、r、sはいずれも三元共晶点であることがわかる。すなわち、L-M-N三元系状態図は、上記のアルケマイド線によって4つの擬三元系状態図（いずれも三元共晶型）に分割されていると見ることもできる。この場合、各擬三元系はいずれも構成物三角形になっている。

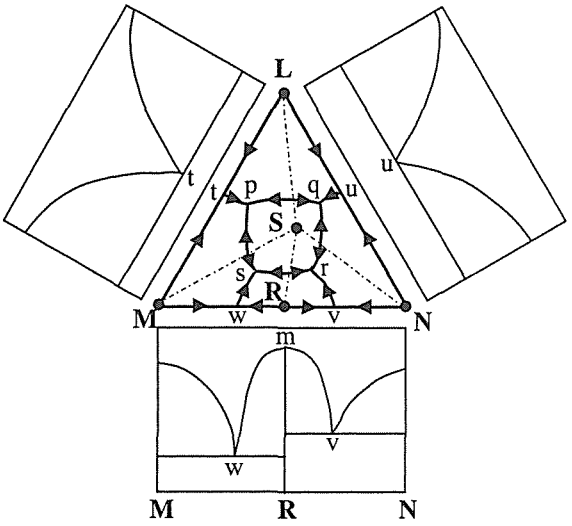

Fig.6 Liquidus projection of L-M-N ternary system, and phase diagram of each terminal binary system

5 包晶反応を持つ三元系状態図

前章では、全ての中間化合物の組成が、その初晶面上に存在する場合について述べた。しかし実際の状態図では、化合物組成がその初晶面上に存在しない例が幾つも存在する。前掲のAl_2O_3-MgO-SiO_2系（Fig.3）においても、二元系化合物MgO・SiO_2や三元系化合物、Sapphirine（4 MgO・5Al_2O_3・2SiO_2）およびCordierite（2 MgO・2Al_2O_3・5SiO_2）の組成は、それぞれの初晶面とは異なる位置にある。特にSapphirineの初晶面は、その組成点よりはるかにSiO_2リッチ側にずれた位置にある。このように、化合物の組成位置がその初晶面内に存在しない場合は、この化合物が包晶反応によって分解することを意味している。このような状況をより単純な仮想的系で示したのがFig.7である。

Fig.7のE-F-G三元系においては、E-FおよびE-Gターミナル二元系はいずれも単純共晶型である。一方、F-Gターミナル二元系は包晶系である。すなわち、この系に存在す

る化合物Hは、加熱過程でn点において包晶反応を起こし、組成vの液相と純粋なGの結晶に分解する。このF-G二元系をFig.6のM-N系と比較するとわかるように、M-N系の化合物Rはm点において化合物と同じ組成の液体へと融解するのに対して、F-G系の化合物Hは、n点で液体を生じるけれども、その組成はHの組成とは異なるvである。このことから、Rのように直接融解する化合物を一致溶融化合物（congruently melting compound）と呼び、これに対してHのように包晶反応を伴って分解する化合物を不一致溶融化合物（incongruently melting compound）と呼ぶ。組成がその初晶面上に存在しない化合物はいずれも後者である。

EとH間のアルケマイド線EHは境界線quを横切っているが、quはEとGの初晶面の境界線であってEとHの初晶面の境界線ではないので、ここにはアルケマイドの原理は適用されない。従って、境界線quはuからqに向かって一方的に低下する勾配となる。では境界線pqの勾配はどうなっているのであろうか。境界線pq はどのアルケマイド線とも交差していない。点pと点qが位置するのは、共に構成三角形EFH内である。EFH内に組成を持つ液体の最終凝固後の構成結晶相はE、FおよびHであり、液相がこの3つの結晶相と共存しえるのは、E、FおよびHの各初晶面が互いに接する点pである。従って、点pはE-F-H擬三元系における共晶点である。すなわち、点pはE-F-H擬三元系で液体が存在できる最も低い温度であるから、境界線pqはqからpに向かって落ち込んでいることになる。

E-F-G三元系内の二つの構成物三角形、EFHおよびEHG内にそれぞれ組成を持つ液体の冷却過程を考えてみよう。まずFig.8のようにEHG内に組成Xがある場合を例にとる。組成X は構成物三角形EHG内に位置するのであるから、最終凝固後の結晶相はE、HおよびGである。その存在割合は、Fig.2 b）に示した要領で、組成Xを通って辺EH、HG、EGに平行な線を引けば直ちに読み取ることができる。組成Xの液相からは、まず初晶Gが析出する。その後、温度低下に伴ってGの析出量を増加させながら、液相の組成はx→aへと変化する。液相組成がbに到達した時点で包晶反応が生じ、化合物Hが晶出する。更に温度が低下すると、液相とGからHが成長し、液相組成はbからcへ変化する。c点における液相と固相の割合、固体中でのGとHの割合も、Fig.4の場合と同様に、c点からX点を通ってアルケマイド線GHに至る補助線を引けば、容易に読み取ることができる。冷却が進行して液組成がq点に達すると、新たにEが晶出して液相がなくなり、最終的にE、HおよびGの固相の混合物となる。すなわち、組成Xの最終凝固点はq点である。

次にFig.9に示すEFH内の組成Yについて考えよう。組成Yの液相からは初晶Gが析出し、液相の組成はYからdに変化して、ここで包晶反応が生じて化合物Hが晶出する。その後、液相とGからHが成長し、q点に達すると、GはHの成長のために消費し尽くされてなくなり、新たにEが晶出す

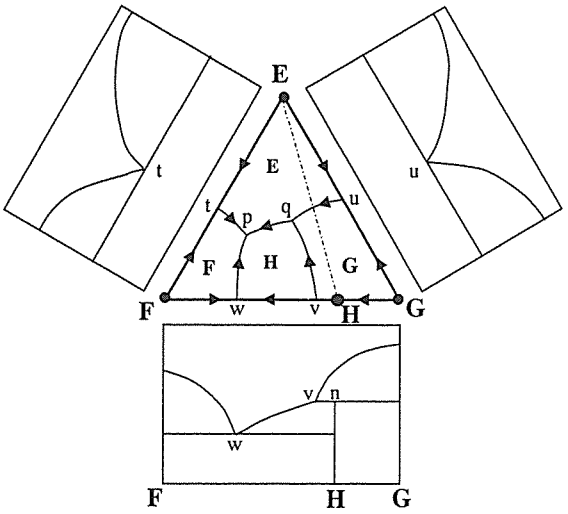

Fig.7 Liquidus projection of E-F-G ternary system, where incongruently melting compound H exists

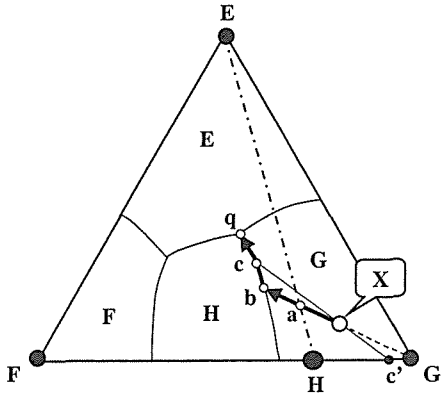

Fig.8 Cooling path of composition X in E-F-G ternary system, where incongruently melting compound H exists

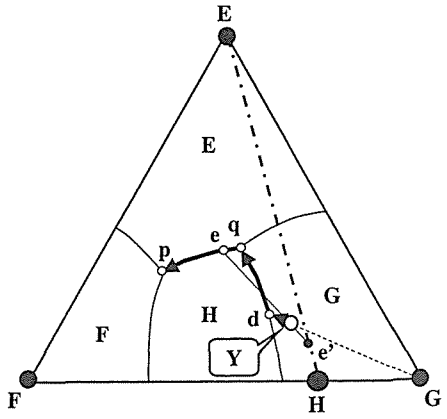

Fig.9 Cooling path of composition Y in E-F-G ternary system, where incongruently melting compound H exists

る。さらに冷却が進行すると、液相組成はq→eに変化し、その間、EとHを晶出しながら、最終的に共晶点pで新たにFを晶出する。すなわち、組成Yの液体の最終凝固点はpであり、ここで固体E、F、Hの混合物となる。

点eにおける液相と固相の割合、固体中でのEとHの割合は、やはり同様にしてe点から組成Yを通って対応するアルケマイド線EHに至る点e'まで補助線を引けば、eY：Ye'、Ee'：e'Hなどから読み取ることができる。

なお、Fig.7からFig.9のような包晶反応が生じる系では、相境界線の形状と組成によって、さらに複雑な反応経路が生じる場合もある。例えば、Fig.10に示した組成Zの液体を冷却して行くと、これまでと同様に、固体を晶出しながら液体組成はf点を経てh点に至る。この場合、Zは構成物三角形IJL中に存在するので、液相の最終凝固点は共晶点pとなる。ゆえに、これまでの説明に従えば、冷却が進行すると、液体組成はh点からq点、i点を経て、p点に到達するはずである。h点はKとLの初晶面の境界線上にあることから、この時の固相中のKとLの割合は、線hzを対応するアルケマイド線KLまで外挿した交点から与えられる。しかし液体hの場合、このようにして線hzをKLまで延長した時の交点は化合物組成の点であるLに一致する。すなわち、てこの法則からは、液体hと平衡する固体中の結晶Kの割合はゼロということになる。点hの手前にあるg点では、g'点の位置からわかるように、わずかに結晶Kが存在しているので、fからhへの冷却の過程で、結晶Kの割合が減少していくことが理解できよう。h点から少しでも冷却が進むと、結晶Kは完全に消失し（このような現象を再吸収、resorptionと呼ぶ）、液組成は線hi上をLの初晶面を横断するように移動して直接i点へ変化する。その後は境界線pq上を移動して、最終凝固点pに到達するのである。これは、冷却（あるいは加熱）の過程で様々な結晶相が晶出されつつも、全体で物質収支が満足されなければならないことから起こる複雑な現象である。すなわち、一見複雑に見える現象でも、実は整然としたルールの下で起こるべくして起こった現象であり、その理解がなされていれば、さらに複雑な状態図の読み取りもできるようになる。再吸収のような現象の詳細は紙面の関係で説明を割愛するが、参考文献2）には詳しい解説が記載されている。

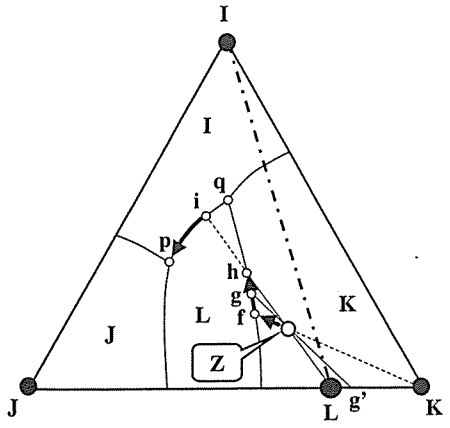

Fig.10 Cooling path of composition Z in I-J-K ternary system, where incongruently melting compound L exists

6 おわりに

本稿では、三元系状態図の組成の読み方や冷却中に出現する相および最終凝固点等を、主に液相面投影図を用いて説明した。固体は全て純粋な固体結晶であるという前提で説明を行ったが、液相面投影図から正確に読み取れるのは本質的には液相の組成のみであって、固体結晶が固溶体を形成する場合は、これまで示してきたようには単純ではない。次稿では、固溶体が存在する場合の状態図の読み方を、主に等温断面図を用いて説明する。

なお、三元系状態図の読み方については優れた解説書があるが、中でも文献2）は豊富な図解と丁寧な説明で我々の理解を助けてくれる名著である。また、米国セラミックス協会から出版されているセラミックス系状態図集の第一巻[3)]の冒頭には、詳細な多元系状態図の読み方が記されている。いずれも特に大学院生や若い鉄鋼技術者には一読して頂きたい文献である。

参考文献

1）中江秀雄：状態図と組織，八千代出版，(2001)
2）C.G. Bergeron and S.H. Risbud： Introduction to Phase Equilibria in Ceramics，The Am. Ceram. Soc. Inc.，Columbus，Ohio，USA，(1984)
3）E.M. Levin， C.R. Robbins and H.F. McMurdie：Phase Diagrams for Ceramists， Vol.1， The Am. Ceram. Soc. Inc.，Columbus，Ohio，USA，(1964)

(2005年7月11日受付)