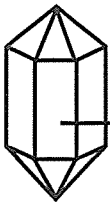


Title	3成分系平衡状態図の基礎（その2）
Author(s)	長坂, 徹也; 田中, 敏宏
Citation	ふえらむ. 2005, 10(11), p. 855-861
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26434
rights	©日本鉄鋼協会
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University



入門講座

材料技術者・研究者のための状態図-3

3成分系平衡状態図の基礎 (その2)

Fundamentals of Ternary Phase Diagrams ; Part II

長坂徹也

Tetsuya Nagasaka

田中敏宏

Toshihiro Tanaka

東北大学 大学院環境科学研究科
教授

大阪大学 大学院工学研究科 教授

はじめに

前稿では三元系状態図の前半として液相面投影図を中心に解説した¹⁾。本稿では、後半として等温断面図を中心に、その読み方を説明する。液相面投影図は、その系が純酸化物および化学量論組成の化合物のみで構成される場合には、相平衡を読み解く上で特に大きな支障はないが、固溶体が存在する場合には、等温断面図は俄然その威力を発揮する。製鉄・製鋼工程で扱われる酸化物系には固溶体を形成するものが少なくないので、固溶体を含む相平衡を正しく理解することは有益である。

2 等温断面図

Fig.1 (前稿の Fig.3) では Al_2O_3 - MgO - SiO_2 系状態図の液相面投影図を例示したが、Fig.2はこの三元系の $1600^\circ C$ における等温断面図である。Fig.1中における $1600^\circ C$ の等温線を赤ペン等でトレースした上でFig.2と比較すると、液相面投影図と等温断面図の関係がよくおわかり頂けると思われるが、等温断面図には液相面投影図には直接的には示されない①から⑥のような特徴があることにも気づかれるだろう。

①の領域は均一相領域であり、Fig.2の場合は液相の単相領域である。液相を山岳地帯のくぼみの部分にできた湖水に例えると、ある標高(温度)に湖水の水面があるとした時の水面の輪郭に相当するものが②の線分であり、 $1600^\circ C$ における Al_2O_3 - MgO - SiO_2 系融体の液相線の一部である。くぼみが複数あるような地形であれば、ひとつの等温断面図中に複数の均一液相領域が現れる場合もある。液相線は液相と平衡する固相の種類に依存して異なった線分になる。例えばFig.2の②の液相線の場合、平衡する固相はCristbalite (SiO_2) である。これに対してab、bc、cd、deにおいては、液相と平衡する固相はMullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、

Corundum (Al_2O_3)、Spinel ($MgO \cdot Al_2O_3$)、Forsterite ($2MgO \cdot SiO_2$) である。

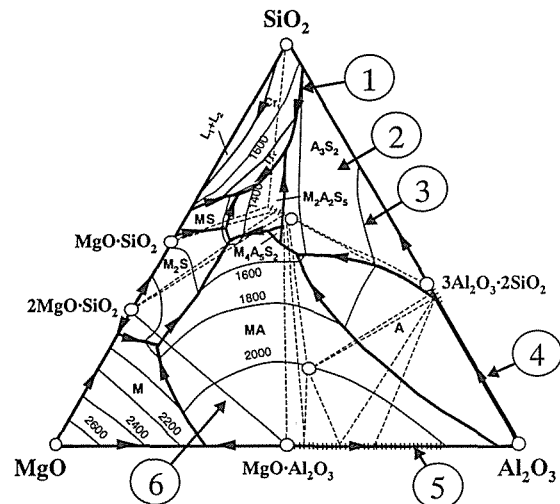


Fig.1 Liquidus projection of Al_2O_3 - MgO - SiO_2 system, showing some characteristic parts of ternary phase diagram²⁾

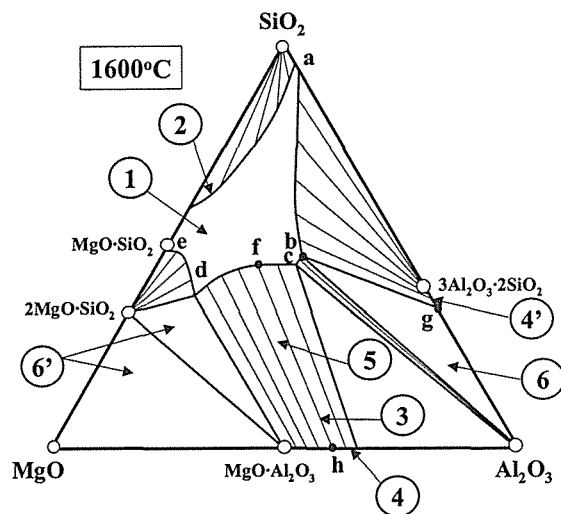


Fig.2 Isothermal section of Al_2O_3 - MgO - SiO_2 system at $1600^\circ C$, showing some characteristic parts of ternary phase diagram

ここで、Corundum (アルミナ) と Forsterite は、化学量論組成の酸化物であって、その組成は常に一定であるが、これらに対して Mullite と Spinel は、基本的結晶構造を維持したまま Al/Si 比あるいは Mg/Al 比が変化する固溶体である。固溶体は条件によって組成が変化し得るので、例えば線分 cd 上の液相が Spinel と平衡することはわかって、一体どの組成の Spinel と平衡するのかわかるのは、液相面投影図からは直接読み取ることができない。しかしながら等温断面図では、平衡する相同士が③のような線分で結ばれているので、直ちにそれを知ることができる。③の線分は共役線 (tie line または conode) と呼ばれており、二元系では等温線の一部であることからほとんど重要性が認識されないが、三元系の等温断面図では極めて重要な情報を与えるものである。例えば、③の共役線上の組成では、f の組成の液相が h の組成のスピネル固溶体と平衡している。固溶体を形成しない Cristbalite、Corundum や Forsterite へは、共役線がその組成 1 点に集中しているのに対して、Mullite や Spinel のような固溶体では、④あるいは④' のように、液相との共役線が、ある組成幅の中でシフトしていることから、固溶体の存在を知ることができる。このような共役線が描かれた⑤のような領域は、二相共存領域である。

また、三元系の等温断面図では、⑥や⑥' で示されるような、空白の三角形領域が現れる。これらは三相共存領域である。例えば領域⑥内のいかなる組成においても、Corundum、組成 g のムライト、組成 b の液相の 3 相が常に共存する。また⑥' の上の領域では、組成 d の液相が Forsterite およびほぼ化学量論組成の Spinel の 2 固相と平衡し、下の領域では Periclase (マグネシア、MgO)、Forsterite、ほぼ化学量論組成の Spinel の 3 つの固相が平衡する。3 相の存在割合は、3 相共存三角形内のどこに全組成があるかによって、前稿で説明した「てこの法則」によって求めることができる。

3 凝固パス解析

焼結や高炉プロセスにおける鉱石中の反応、製鋼スラグによる溶鋼処理条件、冷却過程におけるスラグ中の結晶析出、あるいはセラミックスやガラスの高温プロセッシング等、酸化物を的確に取り扱うためには、平衡状態で起こり得る反応や、融解、分解、相平衡等を正確に予測することが非常に重要である。とりわけ、任意組成において、昇温あるいは冷却によって安定相がどのように変化するかを知ることは、実際の工業プロセスを制御する上でも極めて有益である。ここでは、等温断面図を用いて三元系酸化物を冷却していった場合の凝固パスについて考えることにする。

Fig.3 は、仮想的な A-B-C 三元系の立体状態図である。

本系は、Fig.4 に展開図を示すように、A リッチな α 相と、B-C リッチな β 相の二つの固溶体を持つ系である。A-B 系、A-C 系は固溶体を持つ共晶系であり、それぞれの共晶点を p、q とする。A-B 系、A-C 系における α 相および β 相の固溶限をそれぞれ s、t、u、v とおく。B-C 系は全率固溶系である。A-B-C 三元系の液相面投影図では、q から p に向かって α 相と β 相の相境界線が横断している。点線 st、uv は、三元系内における α 相と β 相の固溶限を示している。いま、 α 相の初晶面上にある組成 X を対象に、この組成 X の液体を高温での均一液体状態から冷却して凝固させた場合の相変化を考えてみよう。このような任意の組成一定での冷却過程の追跡を、等値線解析 (isoplethal study) または凝固パス解析と呼ぶ。等値線解析とは、ある地点から垂直に細いパイプを打ち込んでボーリング調査をするような地質、地層の解析を意味する

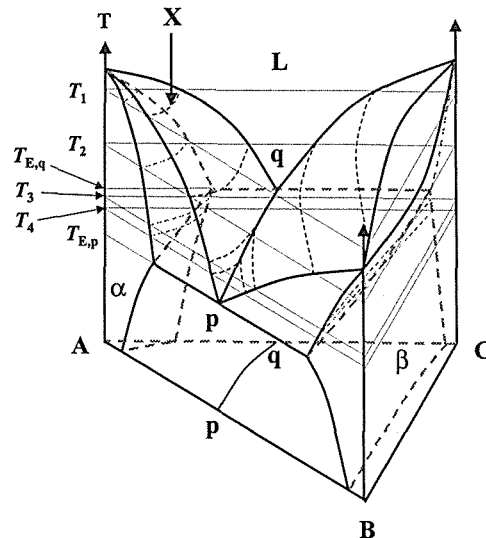


Fig.3 Ternary system with two solid solutions

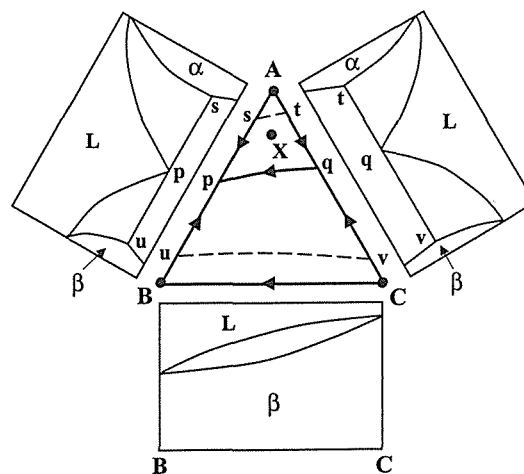


Fig.4 Liquidus projection of A-B-C ternary system involving two solid solution phases, and phase diagram of each terminal binary system

地質学の用語である。このように、状態図はしばしば地形図に例えて説明される傾向があり、非常に興味深い。

等温断面図は、Fig.3の立体図を、任意の温度で水平に切断したときの断面に他ならない。Fig.3の温度 T_1 、 T_2 、 $T_{E,q}$ (A-C二元系の共晶温度)、 T_3 、 T_4 、 $T_{E,p}$ (A-B二元系の共晶温度)における等温断面図をFig.5に連続して掲げる。温度 T_1 は組成Xの液体が初晶面に接する最高温度であり、凝固開始温度である。Xは α 相の初晶面上にその組成があることから、ここで析出する固相は α 相である。この時の α 相の組成は、 T_1 図におけるL- α の2相共存域で、Xを一端とした共役線の α 相側の他端 (図中のa点) で与えられる。

温度が T_2 に低下すると、L- α の2相共存域は拡大しつつ三元系中央側へシフトするため、Xの組成点は完全にL- α 2相共存域に入る。液相からはA成分リッチな α 相が析出し、その量を増していくので、液相中のAの濃度は徐々に低下していくことになる。冷却過程で物質の出入りはないので、試

料の初期組成は常に維持されなければならない。従って、物質収支より、 α 相と平衡する液組成を結ぶ共役線は常に投影面図中の点Xを通り、この共役線の両端、b点およびc点は α 相と液相の組成になる。その時の両相の比率は「この法則」より、 $\alpha : L = cX : Xb$ で与えられる。

温度が $T_{E,q}$ まで低下すると、 $\alpha + L$ および $\beta + L$ の固液共存領域は益々拡大し、 α 相と β 相の液相線は、A-C二元系の共晶点qで互いに接触するに至る。この時のXの α 相と液相の組成は、それぞれd点、e点で与えられる。

温度 $T_{E,q}$ では点qに相当する α 相と β 相の液相線の一致点は、更に温度が低下するとアルケマイド線ACを離れ、Fig.4中の液相面投影図での曲線qpで示される相境界線に沿って三元系内部に移動していき、その後には固相同士の $\alpha + \beta$ 2相共存領域、および $\alpha + \beta + L$ の3相共存領域が出現する。均一液相領域は益々縮小する。温度 T_3 では、組成Xは $\alpha + \beta + L$ 3相共存領域に入り、組成gの液相、組成fの α 相、およびごく微量のhの組成を持つ β 相が平衡する。

引き続き冷却が進行して T_4 になると、やがて組成Xは $\alpha + \beta + L$ 3相共存領域の α - β 共役線上に至る。この時の平衡相は、jの α 相、kの β 相およびごく微量のiの液相であり、この温度で凝固が完了する。すなわち、 T_4 は組成Xの最終凝固温度である。温度が更に低下して $T_{E,p}$ になると、液相の安定領域は消滅し、全組成域で安定相は α 相、 β 相のみとなる。この温度では、組成Xは、ほぼ同じ組成の α 相とごく微量のmの β 相の2相である。

温度 T_1 から $T_{E,p}$ までの液相、 α 相、 β 相の組成の変化を連続して示したものがFig.6である。組成Xの液体の冷却過程においては、液相組成は $X \rightarrow c \rightarrow e \rightarrow g \rightarrow i$ と変化して最終凝固点に達する。 α 相組成は $a \rightarrow b \rightarrow d \rightarrow f \rightarrow j \rightarrow X$ 、 β 相組成は $h \rightarrow k \rightarrow m$ と変化することがわかる。固溶体を持たない系においては、冷却に伴って出現する固体の組成は一定、も

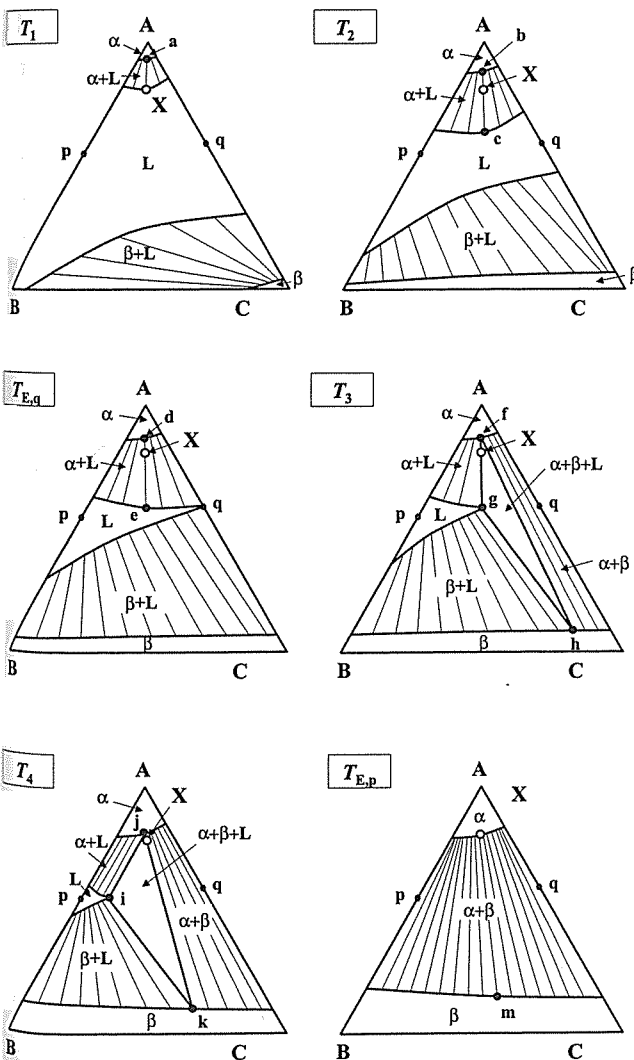


Fig.5 Isothermal sections of A-B-C ternary system at T_1 , T_2 , $T_{E,q}$, T_3 , T_4 and $T_{E,p}$

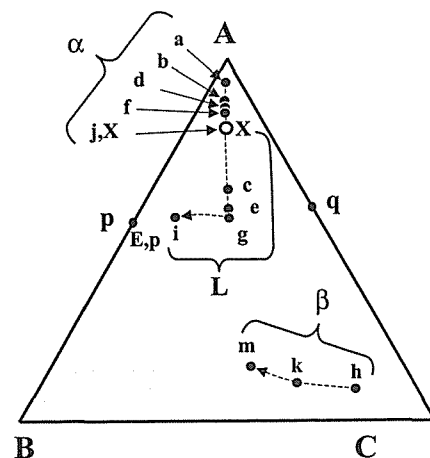


Fig.6 Cooling path of liquid and solid solutions for the composition of X

しくは不連続に別の相に変化するのみであるが、固溶体を持つ系ではFig.6に見られるように、固相の組成は連続的かつ複雑に変化する。このような変化を液相面投影図から正確に予測することは困難である。すなわち、固溶体を持つ系においては等温断面図が重要な意味を持つことを御理解頂けよう。

4 相解析図

前章で記述したように、Fig.5の各温度において組成Xに「てこの法則」を適用すれば、その組成について、出現する相の割合を温度の関数として評価することができる。このような、出現する各平衡相の存在割合と温度の関係図を相解析図という。相解析図は、例えば鉄鉱石の焼結プロセスやセラミックスの液相焼結の時のように、ある温度でどの程度の量の液相が存在し得るかを予測する場合などに極めて有益な情報を与えてくれる。以下に例を示そう。

Fig.7は、Wustite (Fe₂O)、Pseudo-wollastonite (CS : CaO · SiO₂)、Melilite (またはGhelenite、2CaO · SiO₂ · Al₂O₃) で構成される擬三元系状態図の液相面投影図である。本系にはOlivine (Fe₂O · CaO · SiO₂) と呼ばれる三元系複合酸化物が存在し、状態図中央をMeliliteとOlivineのアルケマイド線(一点鎖線)が引かれていて、本擬三元系を更にふたつの擬三元系に分割している。なお、Olivineは厳密には固溶体であるが、この擬三元系状態図上ではその固溶体範囲を表現することはできない。

本系には基本的に4種類の固相が存在しているので、液相面投影図も4つの初晶面から構成されている。前述のように、本擬三元系はふたつの構成物三角形からなっているので、それぞれに共晶点c (1178°C) およびd (1180°C) が存在する。ここで、Melilite-CS-Olivineの構成物三角形内にある点aおよびbの組成を考えよう。点aはCSの初晶面上に組成が

あり、点bの組成はMeliliteの初晶面上に位置している。これらの点について、Fig.5の場合と同様に、均一液相温度領域からの冷却過程を考える。本系の場合は固溶体の存在が無視できるので、凝固過程における組成の変化を追跡することは比較的容易である。

これらの冷却過程に「てこの法則」を適用して相解析図を描いた結果をFig.8に示す。組成点aは、CSの初晶面における1300°Cの等温線上にほぼ位置していることから、1300°CでCSを析出することで凝固が開始される。その後、Meliliteの析出を伴って、最終的にc点において凝固が完了する。組成点bでは、約1380°CでMeliliteを初晶を析出することが読み取れる。その後、Olivineの析出を伴って、c点において最終凝固する。Fig.8によれば、a、bいずれにおいても、共晶点を中心にごくわずかに温度を変化させると、全体の約40%を占める大量の液相が、一度に出現もしくは消失することを示唆している。

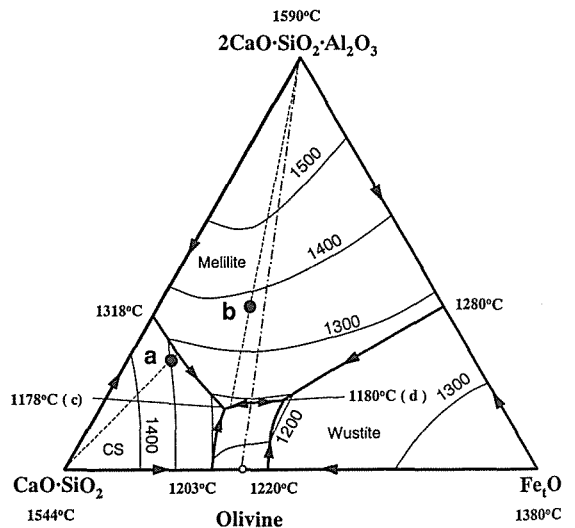


Fig.7 Liquidus projection of Fe₂O-Melilite-Pseudo-wollastonite pseudoternary system³⁾

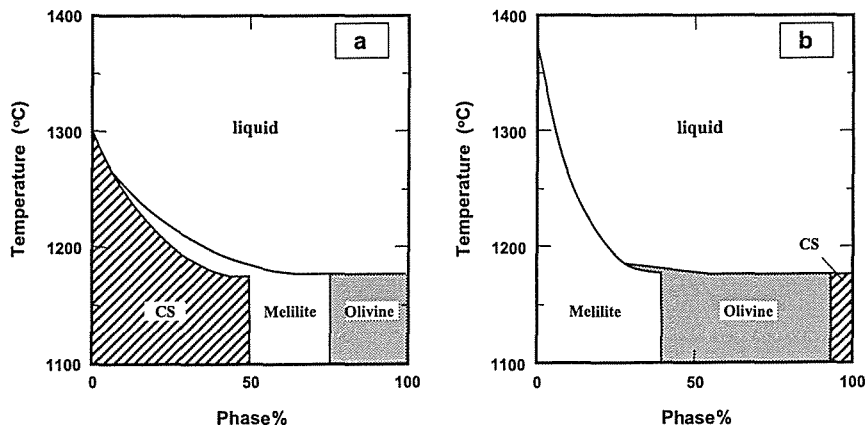


Fig.8 Phase analysis diagrams for the compositions of a and b in Fig.6

5 二液相分離

一部の珪酸塩やリン酸塩系では、ふたつの液相が水と油のように分離したまま安定に存在する場合がある。このような現象を二液相分離 (liquid immiscibility) と呼ぶ。二液相分離領域を持つ三元系状態図を模式的に Fig.9 に示す。ターミナル二元系のうち、D-E系が二液相分離を示し、その領域が三元系内部に広がっている様子が描かれている。例えば二液相分離領域内にある組成点Yにおいては、温度 T_1 ではsおよびtの液相が平衡する。点uは、ふたつの液相の組成が等しくなり、二液相分離が解消される点であり、臨界点 (critical point) と呼ばれることがある。

鉄鋼製錬で扱う酸化物系で二液相分離を示す系は多くないが、脱リンスラグの基本系である $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系では、俗称で「レンズ」と呼ばれている広い二液相分離範囲が現れる⁴⁻⁶⁾。その様子を、同三元系の液相面投影図と 1600°C における等温断面図として合わせて Fig.10 に示す。上図 (液相面投影図) のグレー部分がいわゆる「レンズ」であり、この領域内の大部分で Fe_tO に富んだ L_1 と低 Fe_tO 濃度の L_2 の二液相分離が生じる。下図の等温断面図を見るとわかるように、このレンズの内部は非常に複雑である。レンズの領域は、tricalcium phosphate ($3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$: C_3P) とほぼ純粋な Fe_tO に近い組成の L_1 の固液共存領域によって大きく上下に分割されており、この固液共存領域と二液相分離領域 (グレー部分) の間の極めて狭い空間には、 $\text{C}_3\text{P}+\text{L}_1+\text{L}_2$ の3相共存領域がある。すなわち、レンズは基本的に5層構造になっていることがわかる。複雑な液相面投影図から等温断面図を描き出す作業は、ぜひ一度読者御自身の手で試みられることを強くお勧めする。状態図の読み方の演習になるのみならず、製

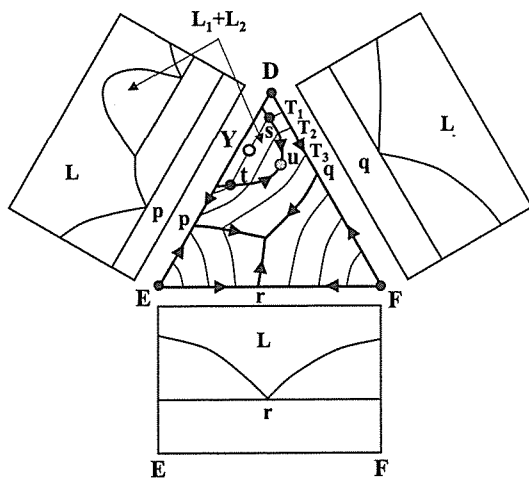


Fig.9 Liquidus projection of D-E-F ternary system involving liquid immiscibility, and phase diagram of each terminal binary system

錬反応の本質を理解することにもつながると思われる。

6 鉄等の酸化物を含む系の状態図

耐火物やセラミックス材料を構成するアルミナ、シリカ、マグネシア等は、酸化物として非常に安定であり、容易には金属まで還元することはできない。これに対して、鉄鋼製錬における酸化鉄のように、素材製造プロセスでは、比較的容易に酸化・還元できる酸化物が多く取り扱われている。条件によって酸化・還元が起こるため、その相平衡は安定な酸化物のみからなる系に比較すると一層複雑となる。

例として $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系を考えてみよう。本系は厳密には $\text{Fe}-\text{Ca}-\text{Si}-\text{O}$ 四元系であり、本質的には Fig.11 のような四面体でその組成を表すべきものである。しかしながら

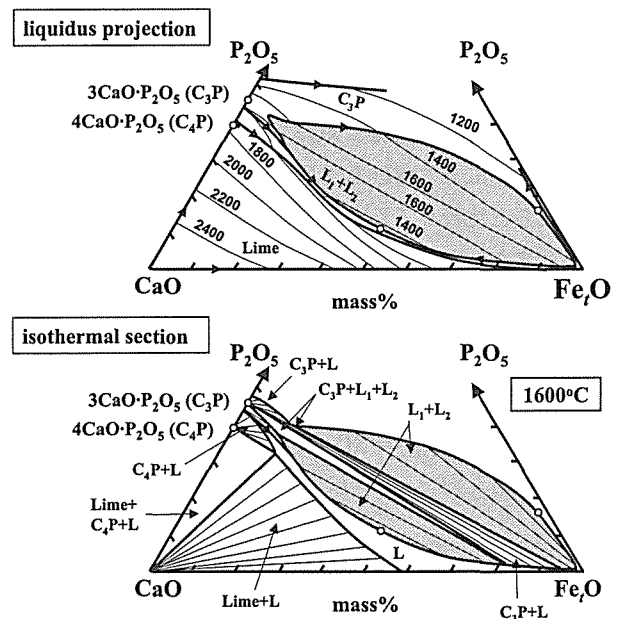


Fig.10 Liquidus projection and isothermal section at 1600°C of $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ system

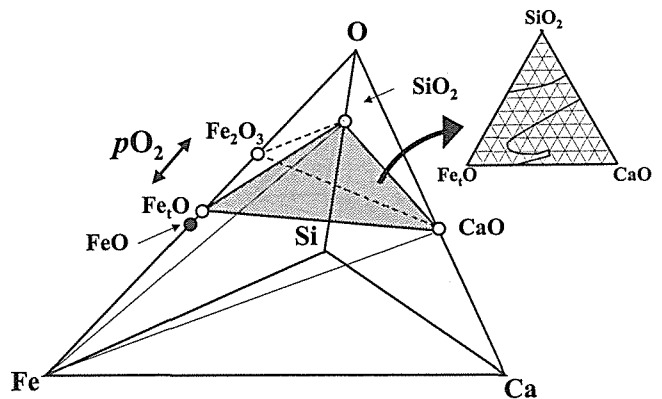
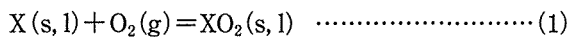


Fig.11 Plane of $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ or $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ ternary oxide system in $\text{Fe}-\text{Ca}-\text{Si}-\text{O}$ quaternary system at 1600°C

CaやSiは、強還元性雰囲気には維持されない限り、容易に酸素と結びついて酸化物として安定に存在するので、これらは常にCaO、SiO₂として取り扱って大きな支障はない。一方、Feは容易に酸素との間で酸化・還元反応を起こすので、酸素分圧等の条件によってFe、Fe_tO、Fe₃O₄、Fe₂O₃の間で安定相を変化させることができる。ここでFe_tO (Wustite)とは、金属鉄と平衡する酸化鉄であり、tは1より小さい値である。すなわち、Wustiteは酸素原子の数より鉄原子の数が少ない鉄欠損型の酸化物であって、化学量論組成のFeOは安定相としては存在しない。従って、金属鉄と共存し得るのはFe_tOであり、転炉スラグの基本系として扱うべき系は、Fig.11中のグレーの面である。高温の転炉スラグを大気にさらした場合の反応を考える時、Fe_tOは容易に酸化されるので、考慮すべき系はむしろ点線で示したFe₂O₃-CaO-SiO₂系である。高炉上部ではこれらの中間の条件になる。このように、酸化鉄等を含む系の相平衡は、温度と酸素分圧によってFig.11に示すように変化するので、このことをよく理解した上で状態図を利用して頂く必要がある。

Fig.12に、仮想的な系、XO₂-YO-Z₂O₃系状態図の等温断面図を示す。ここでYOとZ₂O₃は非常に安定な酸化物であり、それらと比較してXは酸素との親和力が弱い金属であるとする。また、Fig.12は金属Xと共存する条件での状態図である。純粋な金属Xが共存し、XとXO₂との間で可逆的の反応が起こり得るとしているため、次のような反応を考えることができる。



$$K_1 = a_{XO_2} / P_{O_2} \cdot a_X = a_{XO_2} / P_{O_2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここでK₁は(1)式の反応の平衡定数であり、温度一定ならば一定値を取るため、(1)式の反応で規定される系の平衡酸素分圧は、XO₂の活量で決まることになる。すなわちFig.12

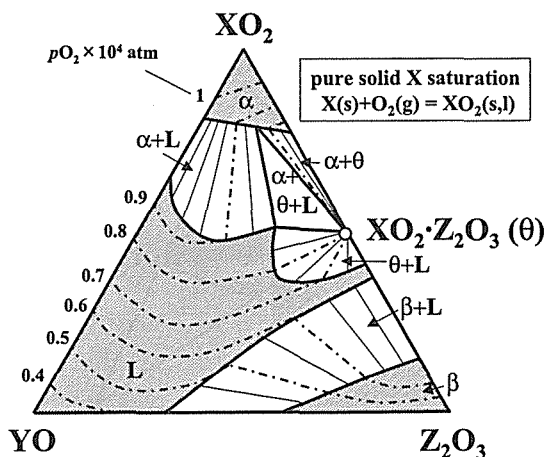


Fig.12 Isothermal section of XO₂-YO-Z₂O₃ ternary system

中にXO₂の等活量線を引くと、それは系の等酸素分圧線と等価である。Fig.12にはそのようにして求めた等酸素分圧線が描いてある。当然のことながら、2相共存域では共役線と等酸素分圧線は等しく、3相共存三角形内では酸素分圧は常に一定である。

ところで、スラグ中における金属元素の酸化還元平衡 (Redox) については、スラグの塩基度や精錬能を示す指標として、これまで様々な議論がなされてきた。特に酸化鉄を含むスラグ中のFe³⁺/Fe²⁺平衡は、重要な物理化学的パラメーターとして、実測例も多い。スラグ中のFe³⁺/Fe²⁺比は、塩基度の上昇と共に増加し、塩基度が低下すると小さくなるのが知られているが、このことは状態図上ではどのように反映されているのだろうか。このことについて少し考えてみよう。

製鋼温度におけるFeO-Fe₂O₃-M_xO_y系状態図の等温断面を模式的にFig.13に示す。ここでFeOは化学量論組成の酸化鉄 (FeO) であり、前述のように金属鉄と平衡する純溶融酸化鉄の組成はFeO組成より酸素リッチ側にある。これがFig.13中のw点に相当し、1400℃付近ではFe₂O₃濃度にして約11 mass%である。ここにM_xO_yを添加した場合、FeOとFe₂O₃の比が一定、もしくはFe₂O₃濃度が一定に維持されるとすると、M_xO_yを加えたことによるスラグ中の金属鉄の液相線 (鉄飽和線) は、図中の1もしくは2のように変化するはずである。実際はM_xO_yがCaOのような塩基性酸化物の場合、鉄飽和線は3のようにFe₂O₃リッチ側へシフトし、Fe³⁺/Fe²⁺比は上昇する。逆にM_xO_yがSiO₂のような酸性酸化物の場合、鉄飽和線は4のようにFeOリッチ側へシフトし、Fe³⁺/Fe²⁺比は低下する。このことからわかるように、鉄飽和線の傾向から、M_xO_yが塩基性酸化物か酸性酸化物かを大略判断することができる。

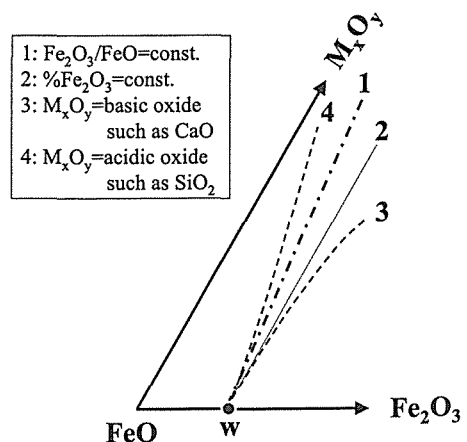


Fig.13 Effect of M_xO_y on the liquidus line of metallic iron in FeO-Fe₂O₃ system

7 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、主に固溶体を持つ系の等温断面図を用いて説明した。また酸素分圧によって組成が変化する系の状態図についても触れておいた。状態図は自然現象としての相平衡を、忠実にグラフ化したものであるが、深く勉強していくと、極めて巧妙に作られた図であることに驚くことがある。また、安定、準安定を問わず、全ての相平衡は熱力学的根拠を持って出現している。次稿は最終回として、状態図の熱力学的基礎について説明する。

参考文献

- 1) 長坂徹也, 田中敏宏: ふえらむ, 10 (2005), 810.
- 2) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists, Vol. 1, The Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, (1964), 246.
- 3) 同上, 288.
- 4) A. Muan and E. F. Osborn: Phase equilibria among oxides in steelmaking, Addison-Wesley, NY., (1965), 122.
- 5) G. Trömel and H. W. Fritze: Arch. Eisenhüttenwes., 30 (1959), 461.
- 6) G. Trömel, W. Fix and H. W. Fritze: Arch. Eisenhüttenwes., 32 (1961), 353.

(2005年8月12日受付)