



状態図と熱分析チャート

前園明一

(受取日：2005年4月23日，受理日：2005年5月23日)

Phase Diagram and Thermal Analysis Charts

Akikazu Maesono

(Received April 23, 2005; Accepted May 23, 2005)

The basic relationship between binary phase diagrams and the thermal analysis charts is described. The phase diagram of Al-Mg system is determined based on the DSC charts. An interesting mystery is given on the freezing behavior of water-ethyl alcohol system; The DSC charts cannot be interpreted based on the simple phase diagram.

熱分析による状態図の作り方についての解説はすでに多数発表されているが，DSCを使っての状態図の作り方の解説はそれ程多くはないように思われる。そこで，比熱測定とともにDSC（またはDTA）を使って状態図を作る場合について，ごく入門的な解説をしてご参考に供したいと思う。

1. 状態図とは¹⁾

多数の原子の集合体で空間的に均一な巨視的性質をもつものを相という。一つの相から他の異なる相へ変化することを相変態（または相転移）という。固体の相（固相という）が温度とともに融解して液体の相（液相という）に変化する場合などがこれにあたる。固相でも結晶状態が温度とともに変化して別の結晶状態に変化する，いわゆる固相間の相転移もある。2種類の単体元素，A，Bを合金にした場合，2成分系（または2元系）といい，3種類の成分A，B，Cの場合は3成分系（または3元系）という。4元系以上はまとめて多元系ということもある。

2元系では横軸（X軸）に合金濃度（質量%または原子%），縦軸（Y軸）に温度を目盛れば，状態図は2次元平面で表現できる。3元系では3成分の濃度表示は正三角形となり，温度は紙面に垂直なZ軸となり，立体表示となる。

この解説では主に2元系を対象にする。

2. 状態図のルール

2.1 相律

状態図の基本的なルールに相律というのがある。1876年アメリカのJ. W. Gibbsによって発表されたもので，構成する成分数をC，共存する相の数をPとすると，その系の自由度の数Fは

$$F = C - P + 2 \quad (1)$$

によって与えられるという関係を相律という。圧力を1気圧で一定とすると自由度が1だけ減るから(1)式は

$$F = C - P + 1 \quad (2)$$

となる。2成分系では3相共存の場合に $F = 2 - 3 + 1 = 0$ となり，自由度はゼロ，つまりある一定の温度で起こり（不変系という），この熱変化は潜熱となる。熱分析ではこの潜熱が意味をもってくる。

2.2 てこの法則

状態図の第2のルールとして，共存する相の量比について「てこの法則」というのがある。Fig.1のA，Bからなる2元系状態図で，組成Cの合金が α 相のPと β 相のQに分離共存している場合を考え，Pの質量%を W_α ，Qの質量%を

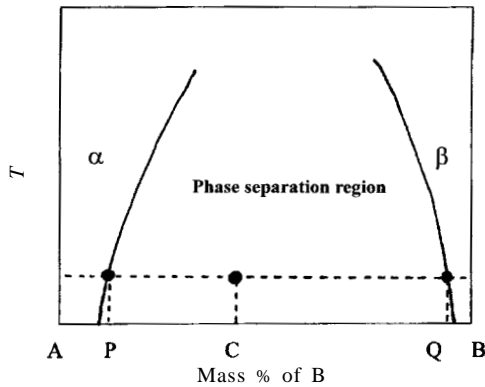


Fig.1 Lever rule in phase diagram.

W_β とすると,

$$W_\alpha / W_\beta = QC / CP \quad (3)$$

または

$$W_\alpha \times CP = W_\beta \times QC \quad (4)$$

の関係をてこの法則という。この関係を別の見方をすると、長さPCと長さCQの「てこ」を考え、Cの位置を支点としてPの位置に質量% W_α を、Qの位置に質量% W_β をそれぞれ荷重して釣り合いをとった天秤と見ることができるので、天秤の法則ともいわれる。この法則により2相が共存している場合にその質量比を状態図から読みとることができる。

3. 状態図の型

2元系の状態図で固相-液相の相変態はFig.2に示すように、五つの基本形に分けられる。¹⁾ 五つのうち、全互溶解型、相互溶解度型と異なり、共晶型、包晶型、偏晶型では加熱または冷却過程で3相共存点が現れる。冷却過程では:

- 共晶反応: $L_e \rightarrow \alpha + \beta$
- 包晶反応: $L_p + \alpha \rightarrow \beta$
- 偏晶反応: $L \rightarrow L_1 + L_2, L_1 \rightarrow L_2 + \alpha$

加熱過程では上の各反応の逆反応となる。また、上の各反応がすべて固相で起こる場合、共析反応、包析反応、偏析反応という。冷却過程では:

- 共析反応: $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$
- 包析反応: $\gamma + \alpha \rightarrow \beta$
- 偏析反応: $\gamma \rightarrow \gamma_1 + \gamma_2, \gamma_1 \rightarrow \gamma_2 + \alpha$

4. 液相線, 固相線の熱分析

Fig.3に液相線と固相線を模式的に示した。組成 X_0 の α

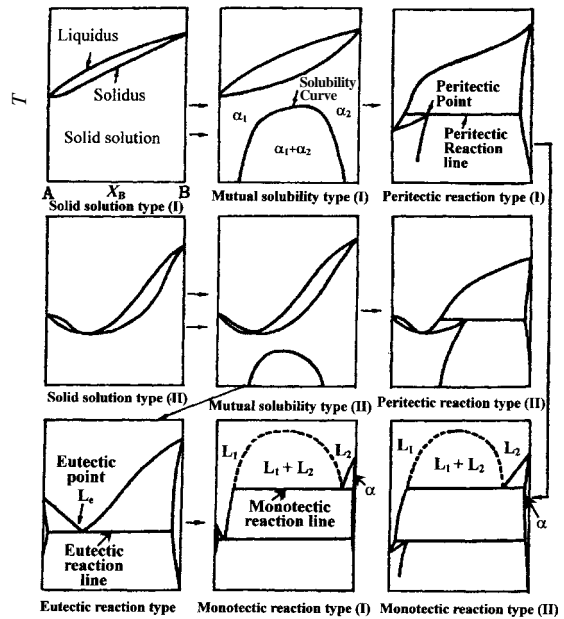


Fig.2 Fundamental types in binary phase diagrams.¹⁾

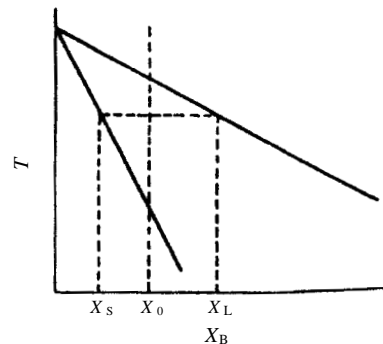


Fig.3 Liquidus and solidus.

固溶体の固相から加熱して液相に相変態する場合、この試料の比熱はどのような軌跡をたどるかを考えてみる。²⁾ 温度 T における液相線の組成を X_L , 固相線のそれを X_S とすると、固相の割合 m_T はてこの法則により

$$m_T = (X_L - X_0) / (X_L - X_S) \quad (5)$$

温度が dT だけ上昇したときの液相線の組成変位および固相線の変位をそれぞれ dX_L , dX_S とすれば、温度 $T + dT$ における固相の量 $m_T + dm_T$ は、

$$m_T + dm_T = \{(X_L + dX_L) - X_0\} / \{(X_L + dX_L) - (X_S + dX_S)\} \quad (6)$$

したがって温度上昇による固相の割合の増分は、

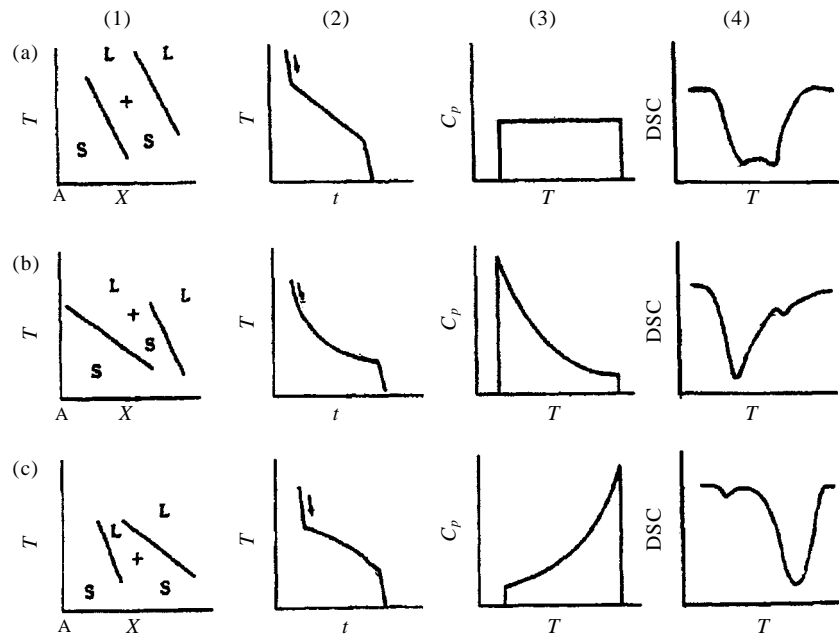


Fig.4 Thermal analysis curves vs. configuration of liquidus and solidus: (a), liquidus is parallel to solidus; (b), liquidus goes away from solidus with temperature; (c), liquidus and solidus draw together with temperature; (1), configuration of liquidus and solidus; (2), cooling curve as a relation between temperature and time; (3), heat capacity curve vs. temperature; (4), DSC curve on heating.

$$dm_T = \{(X_L - X_0)dX_S + (X_0 - X_S)dX_L\} / (X_L - X_S)^2 \quad (7)$$

1 K 温度降下することにもなう固相割合の増分 dm_T/dT は、

$$dm_T/dT = \{(X_L - X_0)dX_S/dT + (X_0 - X_S)dX_L/dT\} / (X_L - X_S)^2 \quad (8)$$

となる。第一近似として、固相が晶出する際の発熱や融解の吸熱は組成成分や温度に依存しないと仮定すると、 dm_T/dT は比熱に比例したものと考えることができるから、

$$C_p = \text{const.} \{ (X_L - X_0)dX_S/dT + (X_0 - X_S)dX_L/dT \} / (X_L - X_S)^2 \quad (9)$$

(9)式において $X_S \approx 0$ で、固相の α 固溶体への B の溶解度が無視できる程に小さい場合には、 $dX_S/dT = 0$ となり、(9)式は単純化されて(10)式を得る。

$$C_p = \text{const.} (X_0 dX_L/dT) / X_L^2 \quad (10)$$

また、液相線と固相線をそれぞれ単純化のために直線と仮定し、 $T = C_1 X_B + C_2$ とおけば(9)式から比熱の温度曲線(11)式が求められる。

$$C_p = \text{const.} (T_0 - T_m) / (T - T_m)^2 \quad (11)$$

ここで T_m は純金属 A または B の融点を表す。

5. 全率固溶体の熱分析

全率固溶体形状状態図を示す系について(a)~(c)の典型的な3試料の組成(1)、固相-液相の冷却曲線(2)、比熱曲線(3)、DSC 曲線(4)の模式図をFig.4に示した。²⁾

(a) 液相線の温度勾配と固相線のそれがほぼ等しい場合：(9)式の dX_S/dT と dX_L/dT が相等しいから(12)式が得られ、比熱は固液共存区間では定数となり、比熱曲線(3)は矩形の形となる。

$$C_p = \text{const.} (dX_L/dT) / (X_L - X_S) = \text{const.} \quad (12)$$

DSC 曲線は比熱曲線から推定される模式曲線である。

(b) 温度上昇とともに液相線と固相線が互いに離れていく場合：(9)式の分母は温度上昇とともに大きくなるので、固相線を切った点で比熱はピークとなり、温度上昇とともに T^2 の曲線で減衰して小さくなる。固相線が水平に近い程、比熱のピークは急峻になるから、DSC 曲線も鋭いピークを描く。共晶反応や包晶反応と間違いやすい形となる。ただ共晶反応や包晶反応と異なる点は潜熱がないことである。

(c) 温度上昇とともに液相線と固相線が互いに接近していく場合：(9)式の分母は温度上昇とともに小さくなるので、比

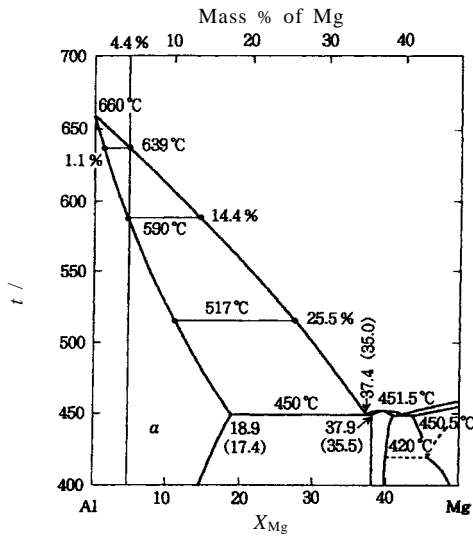


Fig.5 Phase diagram of Al-Mg system.

熱は温度上昇とともに急激に増大し、液相線を切る温度でピークとなる。この場合も比熱にピークが現れるが、潜熱はない。

6. DSC 曲線から液相線・固相線を求める方法

DSCのピークの形や温度は昇温速度や冷却速度によって大きく変化するから、液相線、固相線は単純には決まらない。その例をAl-Mg系の二元合金についてみてみよう。Fig.5はAl-Mg系合金の状態図、Fig.6は4.4%Mgの合金試料の加熱・冷却のDSC曲線、Fig.7は各特性温度の昇温・冷却速度依存性である。冷却過程のDSC曲線では凝固発熱のピークの立ち上がり点を凝固開始点とし、ピークの終了点を凝固終了点とした。また昇温過程のDSC曲線に現れる融解の吸熱ピークの立ち上がり点を融解開始点とした。液相線、固相線を求める場合、冷却過程のDSCからと昇温過程のDSC曲線からと2通りがある。まず冷却過程のDSCからみてみよう。

6.1 冷却過程のDSC曲線

Fig.6の冷却過程DSC曲線における発熱ピークの立ち上がり点から凝固開始点が求められる。冷却速度を変えても凝固開始点635は動かない。4.4%Mg合金の液相線温度はこの凝固開始点の635としてよいだろう。他方、固相線温度はどうか。Fig.6の冷却のDSC曲線を見ると、凝固開始点よりピーク点までのDSC曲線は急峻であるのに、ピーク点以後の形は長い裾野を引き、容易にベースラインに復帰しようとしな。そして落ち着く凝固終了点は冷却速度の上昇とともに低温側にずれ込む。何故このようなDSC曲線となるのか、考えてみる。

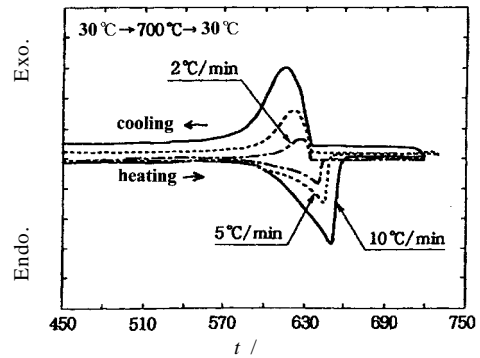


Fig.6 Heating and cooling DSC curves of Al-Mg 4.4 wt% alloy: heating or cooling rate, 2, 5, 10 °C/min⁻¹.

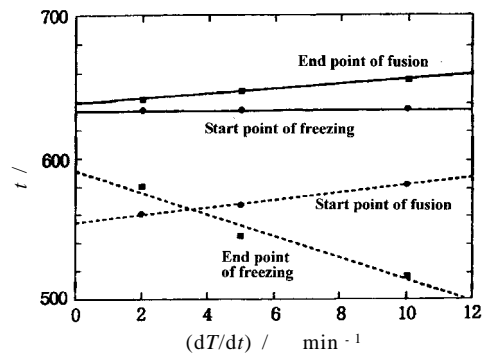


Fig.7 Start and end points of melting and solidifying peaks vs. heating or cooling rate in DSC of Al-4.4 wt% Mg alloy sample.

約700 °Cまで加熱された試料液体はほぼ4.4%Mg濃度の均質液体と考えてよいだろう。この液相温度が液相線温度に達すると、Fig.5の状態図で決まる1.1%Mg固相が晶出する。温度が低下すると、相図上では固相の組成は4.4%Mgに向かって変化すべきであるが、固相内における原子の拡散は一般に遅い過程であり、固相の組成は温度で決まる平衡濃度より低濃度に留まる。このため、逆に、液相の組成が温度で決まる平衡濃度より高濃度となり、凝固終了温度が590 °Cではなくて、より低温度で固相線に出会うことになる。この現象は、冷却速度が大きいほど固相線は低濃度側にシフトする。言い換えれば見かけの固相線はFig.5の平衡線より左側にシフトすることになる。逆に、冷却速度が小さくなるほど、Fig.5の平衡状態の固相線温度に近づく筈である。したがって、凝固終了温度の直線の冷却速度がゼロに外挿した値は固相線温度と考えてよいであろう。

6.2 昇温過程のDSC曲線

Fig.6の昇温過程のDSC曲線を見ると、融解の開始点が

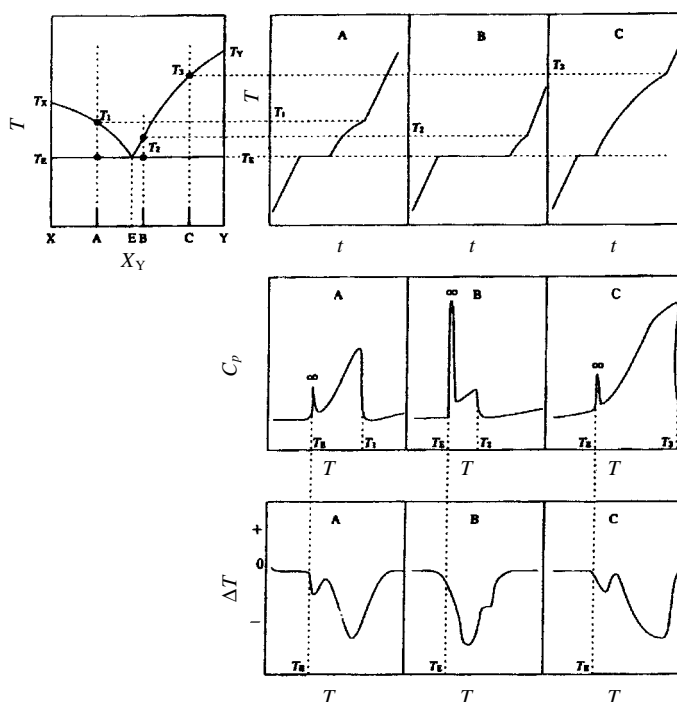


Fig.8 Phase diagram of eutectic system and the thermal analysis curves: , phase diagram of an XY binary system showing a eutectic reaction; ~ , heating curves of the samples with compositions A, B, and C, respectively; ~ , heat capacity curves; ~ , DTA or DSC curves; E, eutectic composition.

はっきりしない。昇温速度ゼロの外挿値は555 となる。これは試料中のMg濃度が必ずしも均一ではなく、試料中で最も高いMg濃度の部分から融解を始めていったものと考えられる。このように昇温過程のDSCは試料中濃度の不均質などの影響に大きく左右されるから固相点温度を見出すことは得策でない。

これに反して、融解終了点の昇温速度外挿値はFig.7で見ると平衡値の639 に一致した値となっている。おそらく融解の過程で試料内の拡散により試料内のMg濃度の均一化が進み、昇温速度が小さくなるとともに平衡値に接近したものと考えられる。

結論として、昇温過程のDSC曲線からは融解終了点より液相線温度が求められるとみてよいように思う。ただし、速度を変えた測定により速度ゼロの外挿値とする。

6.3 液相線、固相線の別の求め方

上にみたように、DSCによって液相線温度および固相線温度は決めることができそうだが、必ずしも容易ではない。昇温速度や冷却速度を変えた測定を1組成点の試料につき、少なくとも3回はせねばならず、速度ゼロの外挿値の精度を上げるためにもっと遅い速度を選ぶとさらに測定時間がかかることになる。そこで別の方法は?となる。

一つの方法は固相線の直下温度に長時間保持して試料内の拡散により十分に均質化した後に加熱して昇温過程の熱分析曲線から平衡値を求める方法がある。Fe-C系の γ 鉄固溶体(オーステナイト)の固相線は、1000 以上の高温に40時間以上も保持した熱処理の後に加熱曲線の測定によって固相線温度が求められた。³⁾ 均質化処理には時間がかかるが、1回の昇温過程の測定で確定的なデータが得られるという利点がある。

もう一つの方法は断熱法による比熱測定である。⁴⁾ この方法は平衡状態に近い形で測定が進むから、吸熱変化のない温度範囲の昇温速度を $1 \sim 2 \text{ min}^{-1}$ で測定すれば、ただ1回の昇温測定で準平衡値が得られるという利点がある。また吸熱変化の場合に潜熱かそうでないかの判定ができる。DSCやDTAでは潜熱があるのかないかの判定が困難という点が欠点である。断熱法による比熱測定法にはいろいろな方法が試みられたが、日本では高木・長崎による方法が合金の状態図などの研究に使用された。^{5,6)}

7. 共晶の熱分析

Fig.8に、共晶型2元系状態図の模式図、共晶組成Eの近傍のBとそれを挟む二つの組成点A、Cの3試料の加熱曲

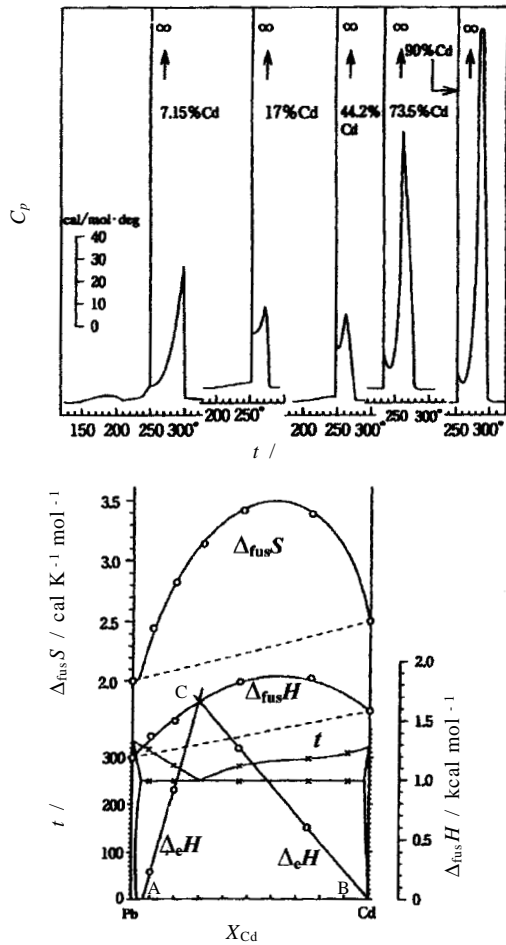


Fig.9 Phase diagram of Pb-Cd system and the thermal analysis.⁵⁾

線 ~ , 比熱曲線 ~ , DTAまたはDSC曲線 ~ を模式的に示した。この系の状態図ではA, B両金属とも互いの溶解度がほとんどゼロと仮定したが、このような場合の液相線の比熱は(10), (11)式ですでに与えられている。

共晶組成 X_e の冷却曲線では温度-時間曲線上に共晶温度 T_e で水平線(停点という)が現れる。これは共晶反応が相律により3相共存の条件では不変系反応で、共晶温度に一定に保たれたまま液相から固相に変態することを示している。この共晶反応の熱量変化を共晶熱(または共晶エネルギー)という。共晶エネルギーは純金属の融解熱と同じように潜熱である。共晶組成以外の組成の試料の共晶熱を求め、組成成分に対してプロットすると、Fig.9のPb-Cd系の状態図⁵⁾に示すような三角形ABCが得られる。この三角形の頂点Cの組成は共晶組成に一致し、底辺の交点A, Bは共晶の範囲、すなわち共晶温度における α 固溶体および β 固

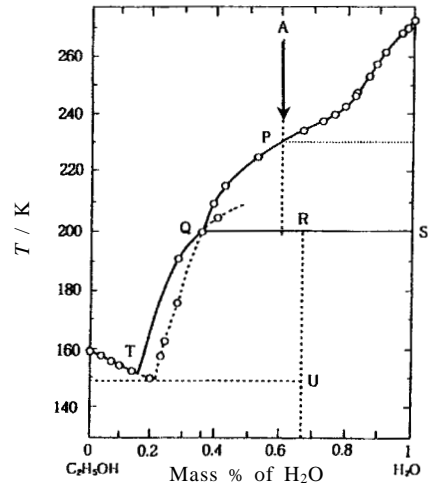


Fig.10 Phase diagram of water-ethyl alcohol.⁷⁾

溶体のそれぞれの最大溶解度を示している。また比熱の測定から融解のエントロピーを求め、組成Xに対してプロットすると、混合のエントロピー(理論値は $X = 0.5$ において $R \ln 2 = 1.37 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)の曲線が得られ、ほぼ理論値に近い値が実現されていることがわかる。

8. 水・エタノール系状態図とDSC

最後に状態図とDSCの興味深い話題の一つとして水・エタノール系状態図について述べ、熱分析による状態図の研究が奥深い面白さをもっていることを強調してこの解説の結びとする。

Fig.10にJ. B. Ottらによる水・エタノール系の状態図⁷⁾を示した。図中の点線は準安定相によるものという。状態図は試料液体を室温から液体室素温度に急冷または徐冷して固化させたものを加熱の方向で測定した熱分析と誘電率の測定結果から得たものである。^{7,8)} これらの研究方法の問題点は液体室素温度への急冷と考えられた。そこで、室温から正確に一定の冷却速度(-2 min^{-1})で徐冷するDSCを試みた。⁹⁾ 試料として40%エタノール-水溶液を選んだ。

40質量%エタノール水溶液を室温から冷却していく場合を、Fig.10の状態図から想定してみる。A点から冷却して約-40に達すると、溶液から氷を析出し、さらに冷却がすすむと、氷が晶出し続け、残った溶液のエタノール濃度は高くなり、P-Qの液相線をたどる。温度が-73(200K)で包晶反応(Q+S→R)を生じ(Rはエタノール33質量%の化合物)、この温度以下の冷却では溶液濃度がT点の共晶点(85%, 153K)で固化が完了する。

しかし実際のDSCではこのとおりにはならず、Fig.11の

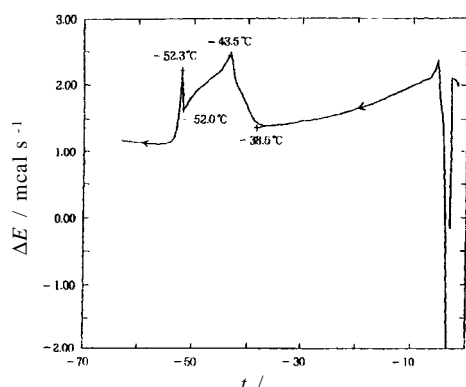


Fig.11 First cooling run DSC of whisky with 40 % ethyl alcohol: sample mass, 0.01 mg; cooling rate, 2 min⁻¹.

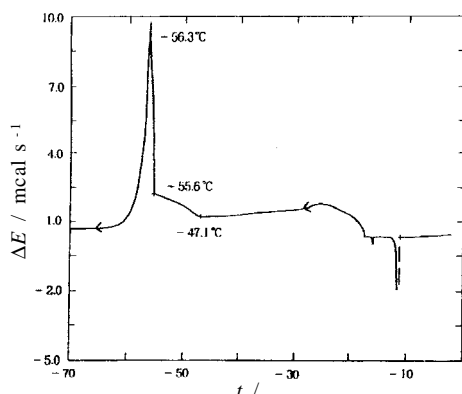


Fig.12 Second cooling run DSC of whisky with 40 % ethyl alcohol: sample mass, 0.01 mg; cooling rate, 2 min⁻¹.

DSC 曲線となる。試料はエタノール濃度 40 % のウィスキー。- 39 から発熱が始まり、これは Fig.10 の状態図の液相線で氷を晶出する発熱に対応している。DSC 曲線ではさらに低温の - 52 で鋭い発熱ピーク（ピーク X という）が現れているが、状態図からはこのような反応は見当たらず意味不明である。ウィスキーの味覚テストを行うと、ウィスキーの銘柄によってこのピークの高さに違いがみられ、ピークが高いものほど口に含んだときのまるやかさが強い。この DSC の再現性をみるために、- 90 からいったん室温に戻して同じ条件で冷却の DSC を測定すると、Fig.12 となる。Fig.11 と比較すると、第 1 回目は - 39 から始まった

発熱は、第 2 回目では - 47 に移行するとともに小さく抑えこまれ、代わってピーク X は 5 倍以上にも肥大化する。もう一度この実験を繰り返すと、もはや - 39 から始まる発熱は全く消滅して、ピーク X だけになってしまう。このピーク X だけのウィスキーの味覚は実にまるやかでうまい。この効果はウィスキーの種類や銘柄に全く無関係に生じ、さらに驚くべきことにただの水 - エタノール溶液でも同様な効果が得られたことである。

以上の現象は Fig.10 の状態図からは説明できず、この原因もいまだ不明である。エタノール - 水系のハイドレート形成が原因であるという解釈はあるが確証はない。

文 献

- 1) 長崎誠三, 金属物性基礎講座, 第 1 巻, 金属物性入門, 丸善, 171 (1977).
- 2) 長崎誠三, 金属 57, 62 (1987).
- 3) 田中良平, 鉄と鋼 53, 1586 (1967).
- 4) H. Moser, *Physik. Z.* 37, 737 (1936); J. H. Awbery and E. Griffiths, *Proc. Roy. Soc. (London)* A174, 1 (1940); I. Backhurst, *J. Iron. Steel Inst.*, 124 (1958); 長崎誠三, 高木 豊, *応用物理* 17, 105 (1948).
- 5) 長崎誠三, 藤田英一, *日本金属学会誌* 16, 313 (1952).
- 6) 長崎誠三, 久松敬弘, *生産研究* 2, 97 (1950).
- 7) J. B. Ott, J. R. Goates, and B. A. Waite, *J. Chem. Thermodynamics* 11, 739 (1979).
- 8) P. Boutron and A. Kaufman, *J. Chem. Phys.* 68, 5032 (1978).
- 9) 江原勝夫, 前園明一, 第 21 回熱測定討論会要旨集 12 (1985).

要 旨

状態図と熱分析チャートとの関係を解説した。Al-Mg 合金の DSC チャートから液相線と固相線の決定のための方法を述べた。水 - エタノール系の冷却 DSC には状態図からは解釈できない興味深い不思議な現象が現れることを紹介した。

前園明一 Akikazu Maesono
アグネ技術センター (株), Agne
Gijutsu Center, TEL. 03-3409-5329,
FAX. 03-3409-8237, e-mail: kinzoku@
agne.co.jp