

# 1 結晶構造

## 1.1 原子

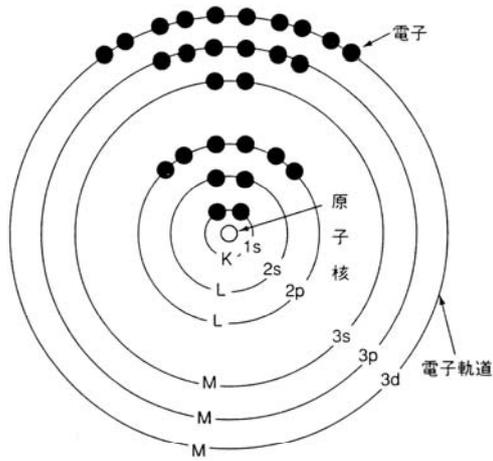


図 1-1 原子核をとりまく各軌道の電子配置図

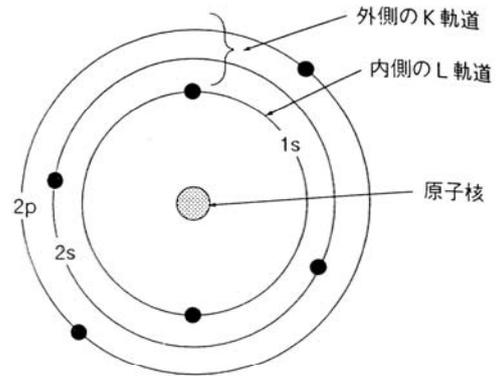
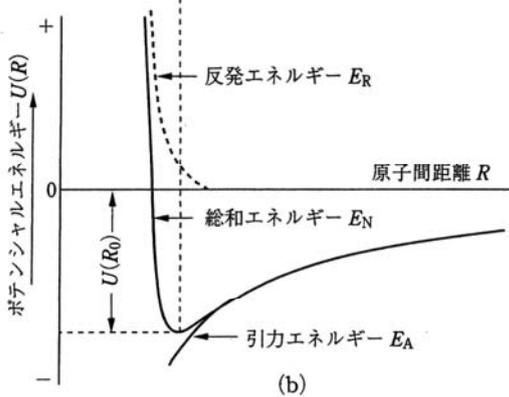
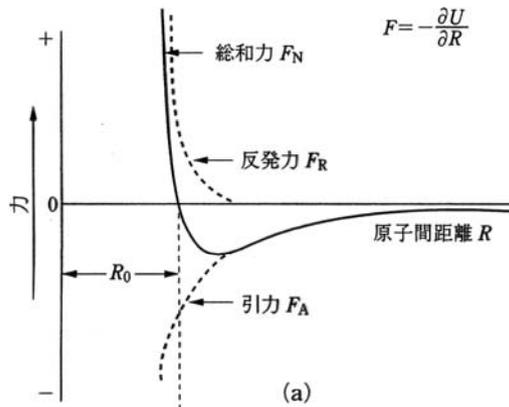


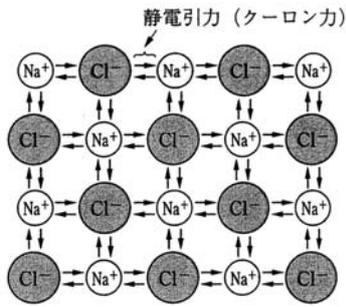
図 1-2 炭素原子の模式図



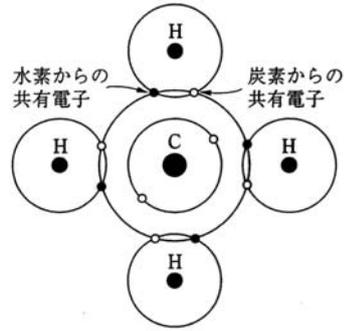
2つの原子を  
距離Rに近づける



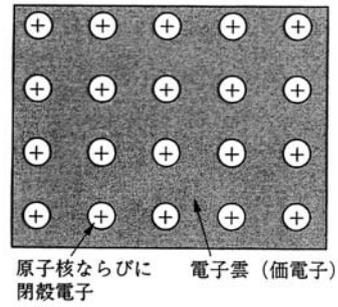
図 1-3 2つの原子の原子間距離の関数として与えられる力(a)とポテンシャルエネルギー(b)



(a) イオン結合(NaCl)

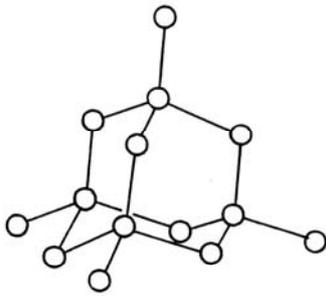


(b) 共有結合(CH<sub>4</sub>)

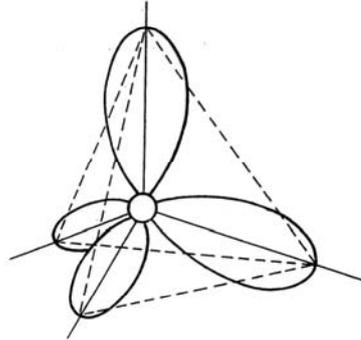


(c) 金属結合

図 1-4 化学結合のいろいろ



(a) ダイヤモンド型構造



(b) 四面体方位にのびた sp<sup>3</sup> 混成軌道

図 1-5 ダイヤモンド型構造と混成軌道

## 化学結合の種類

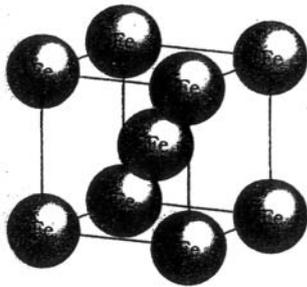


図 1-6 体心立方構造 (BCC: α-Fe)

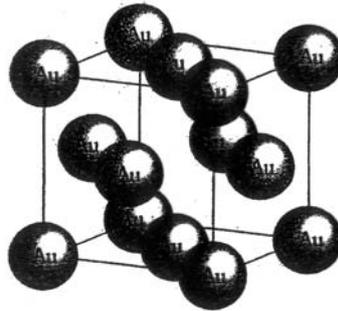


図 1-7 面心立方構造 (FCC: Au)

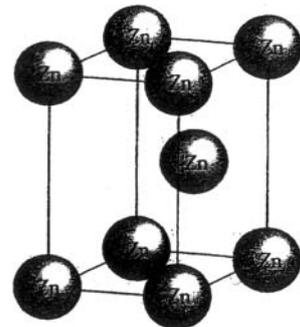


図 1-8 六方最密充填構造 (HCP: Zn)

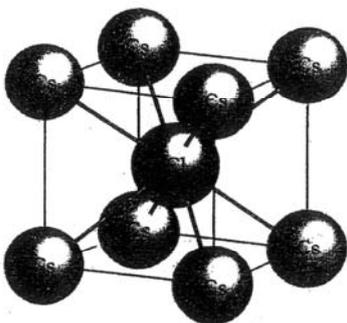


図 1-9 塩化セシウム型構造 (CsCl)

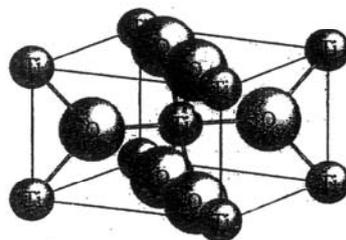


図 1-10 ルチル型構造 (TiO<sub>2</sub>)

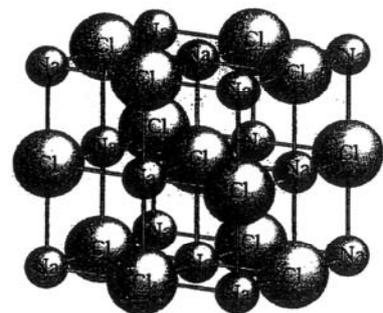


図 1-11 岩塩型構造 (NaCl)

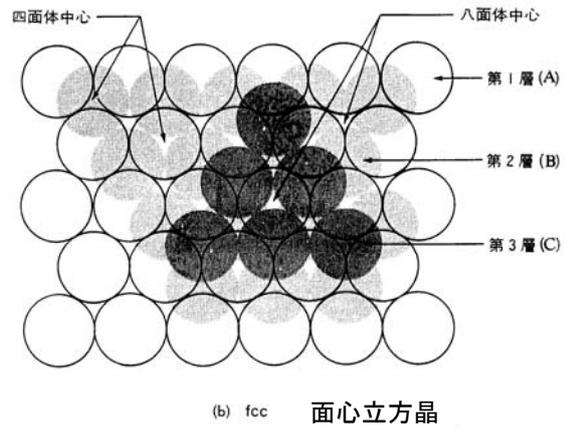
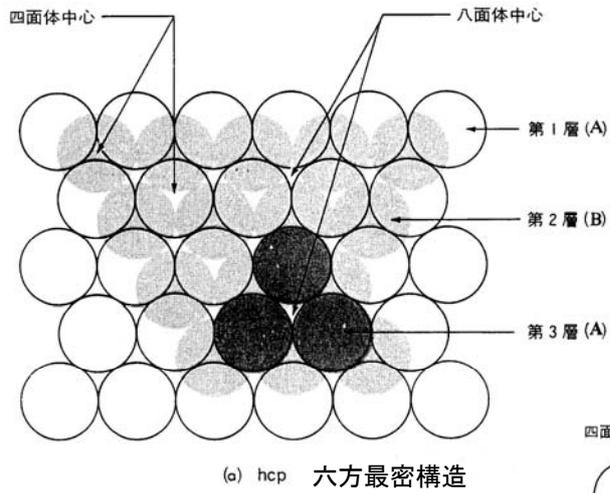
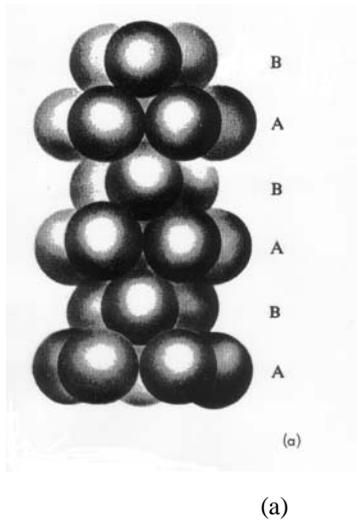


図1-10 六方晶および面心立方晶における原子充填構造における八面体中心および四面体中心



(a) 六方晶、(b) 面心立方晶 に対する原子の積み重ねと単位胞

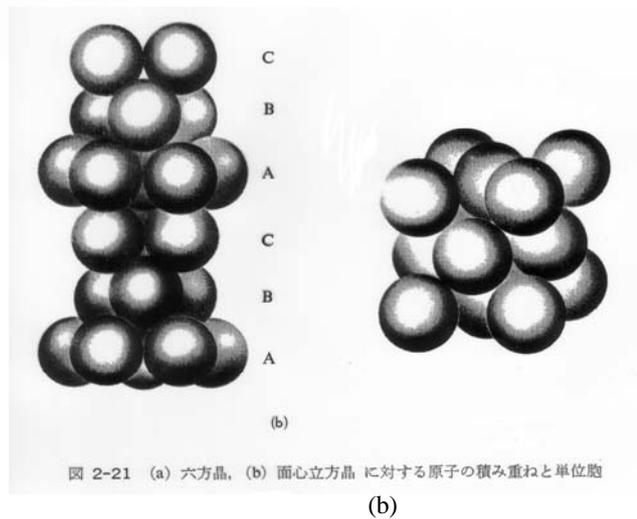
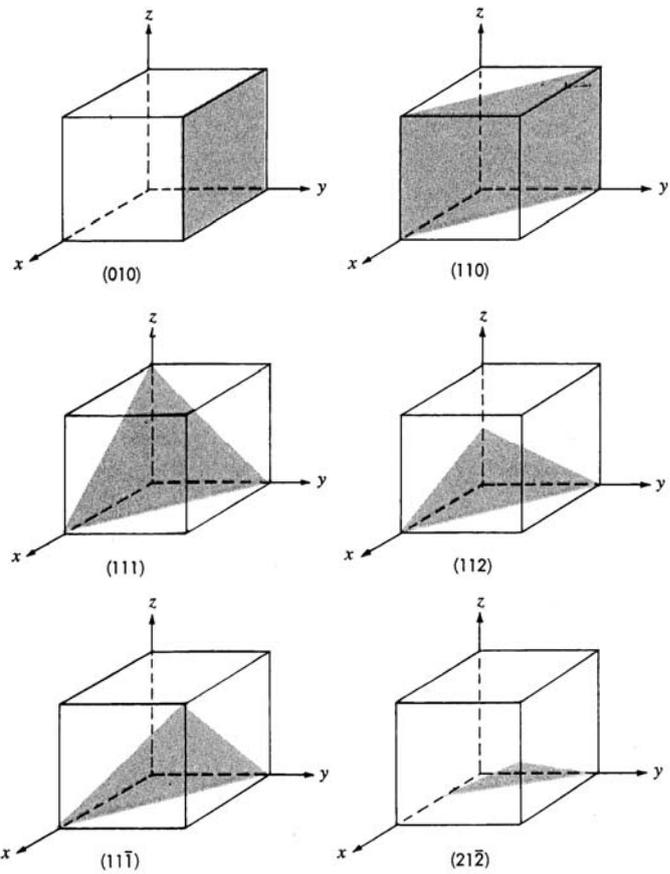


図 2-21 (a) 六方晶、(b) 面心立方晶 に対する原子の積み重ねと単位胞



$$\frac{1}{x\text{切面}} : \frac{1}{y\text{切面}} : \frac{1}{z\text{切面}}$$

$$\left( \frac{1}{001} \frac{1}{100} \right) = (010)$$

面 [111] 群は(111) (111) (111) 等を含む  
 方向 <100> 方向は[100][010][001] 等を含む

図1-11 立方晶単位胞中のいくつかの面

### 1-5 不完全結晶

- 1 点欠陥 0次元
- 2 線欠陥 1次元
- 3 面欠陥 2次元
- 4 バルク欠陥 3次元

#### 点欠陥

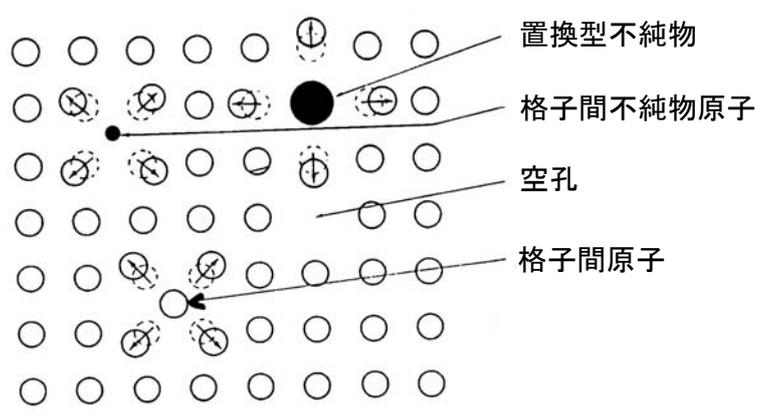


図1-12 結晶中の種々の点欠陥

# 線欠陥

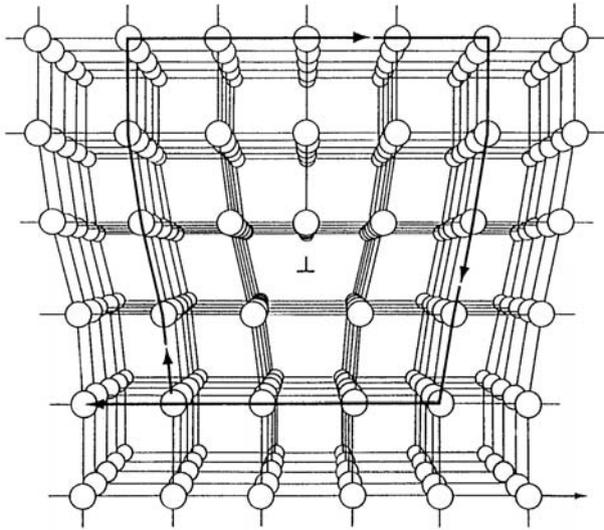


図1-13 刃状転位中の原子配列

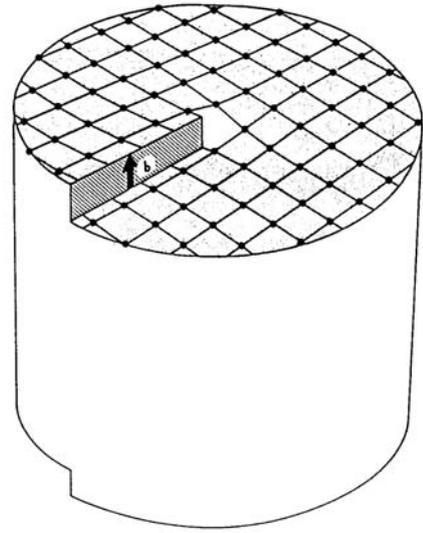


図1-14 らせん転位の原子配列  
(ベクトルbは原子の変位の方向と量を表す)

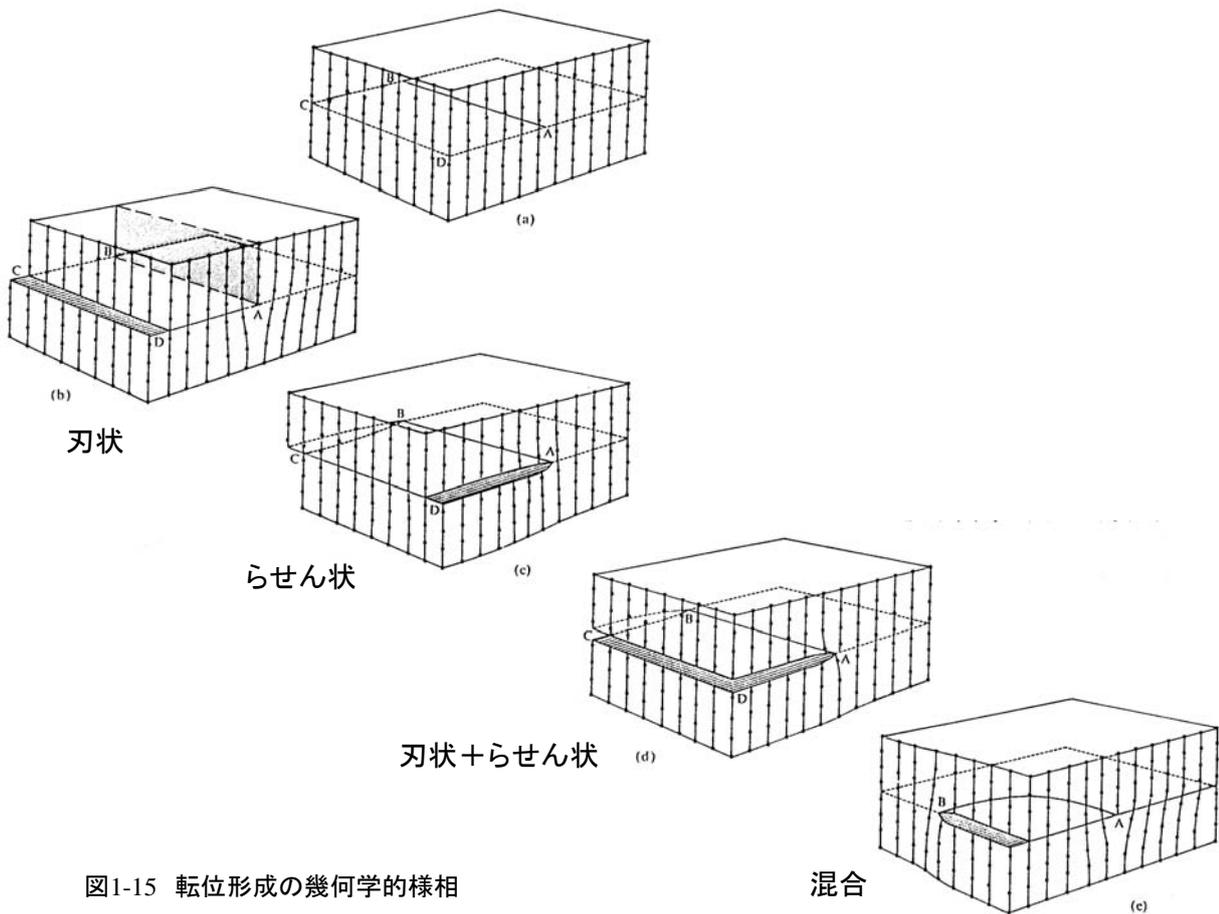


図1-15 転位形成の幾何学的様相

# 線欠陥は動く！

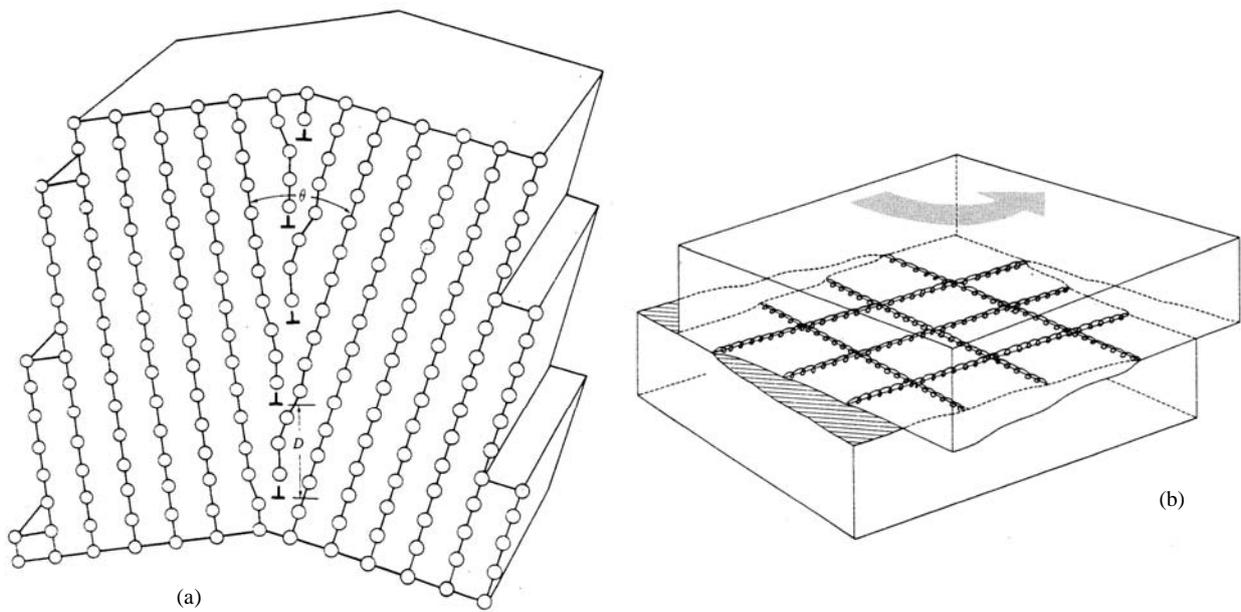


図1-16 (a) 小角粒界中の刃状転位 (b) 小ねじれ角粒界中のらせん転位

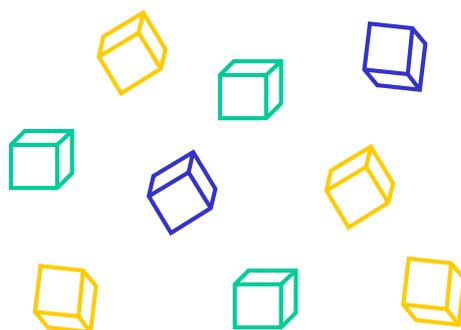
## 面状欠陥

### 積層欠陥



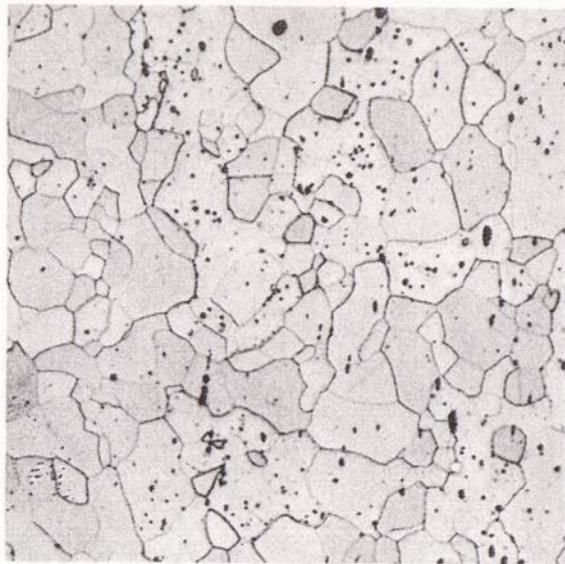
図1-17

### 多結晶間の粒界

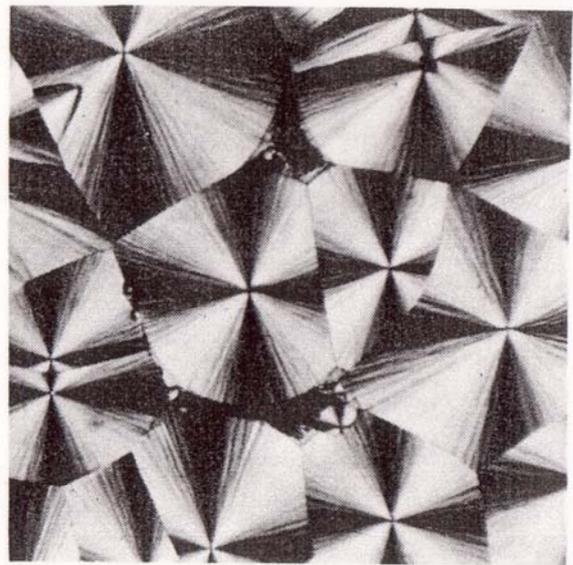


異なる方向を向く  
単結晶の集まり } 単結晶間の境界

図1-18



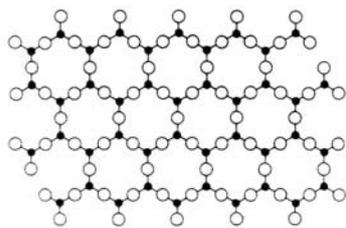
(a) 鉄 (100X)



(b) ポリエチレン

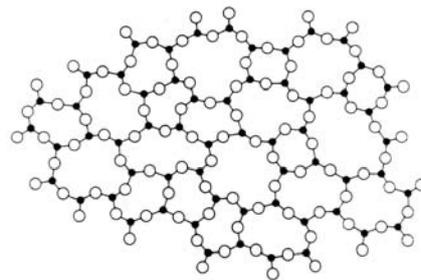
図1-19 粒界 (a) 多結晶鉄、(b) 多結晶ポリエチレン。C. Young, R. Koch (Stanford University and Prentice-Hall, Inc.) の許可により T. Alfrey, E. F. Gurnee (*Organic Polymers*, 1967) より転載

## アモルファス(非晶質)材料



石英

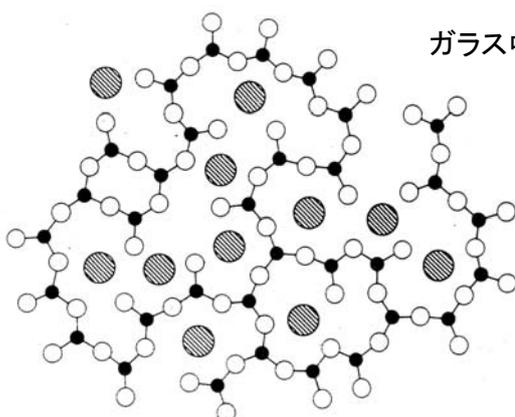
(a)



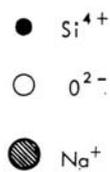
アモルファス

(b)

(a) 結晶構造 (b) アモルファス構造 の図示



ガラス中の不純物



ナトリウム-酸化ケイ素ガラスの様式図

## 2. 平衡

### 熱力学

★1種類の元素のみからなる材料において

1. 固体⇄液体⇄気体の変化
2. 結晶構造 (fcc, bcc等) の温度依存性
3. 純度100%の材料が得られないこと
4. 結晶欠陥がゼロの材料が得られないこと

★複数の原素からなる材料において

構成原素の濃度と温度で状態が変化の様子

熱平衡⇄化学平衡

一番低いエネルギー状態をもつ原子の配列・結合

ギブスの自由エネルギー  $G = E - TS$

### 2-1 最低限必要な熱力学

#### 熱力学の第一法則

一つの系とその周辺との間のエネルギー交換では

$$dE = dQ - dW$$

$$\left\{ \begin{array}{l} dE : \text{系の内部エネルギー} \\ dQ : \text{系の吸収した熱エネルギー} \\ dW : \text{系のなした仕事量} \end{array} \right.$$

一定圧では  $dE = dQ - pdV$

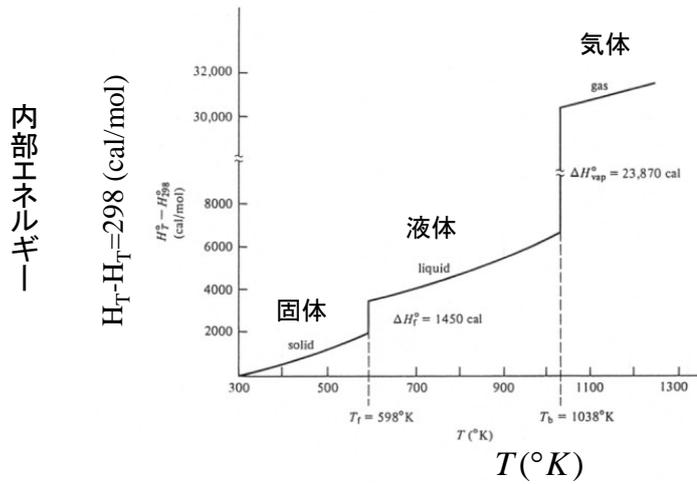
ここでエンタルピーHを定義する

$$H \equiv E + pV \quad (\because Q = E)$$

$$dE = dH - pdV$$

# エンタルピーの変化

Cd の例 ( $H_T - H_{T'} = 298$ )



実際に固体や液体では  $H \equiv E + pV \simeq E$

温度Tがあがると、HとEは増える  
 しかし、不連続は予測できない

↑ 内部エネルギー

## 熱力学の第2法則

変化する方向を示す

二つの容器に入った異なる気体を一つにあわせる

↓  
 気体分子は交ざりあう(非可逆的)

↓  
 エントロピーSが増加

$$dS > \frac{dQ}{T} \text{ (非可逆的)}$$

$$dS > \frac{dQ}{T} \text{ (可逆的)}$$

第2法則

$$dS = k_B \ln \left( \frac{W_2}{W_1} \right) \quad W_2 > W_1$$

## ギブスの自由エネルギー

$$dE = dQ - PdV$$

$$dE < TdS - PdV$$

$$dG \equiv dE - TdS + dW < 0$$

固体が溶ける→内部エネルギー dEは増加

しかし潜熱分 dSが急増するため dEは下がる

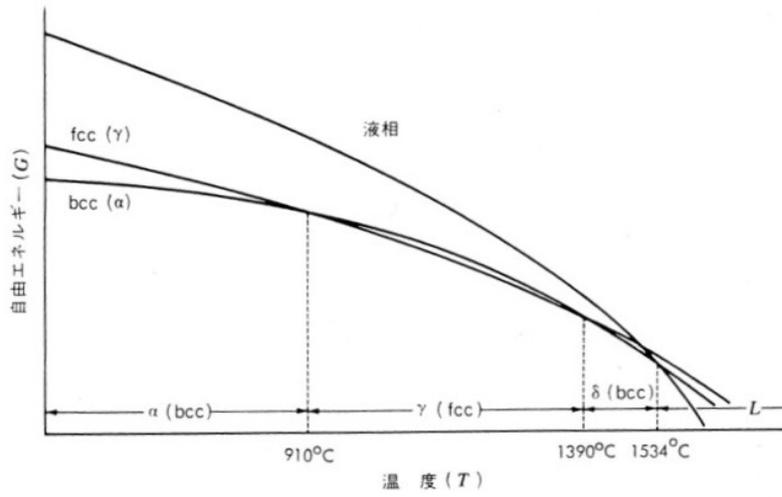


図2-4 純鉄における相の自由エネルギー-温度曲線

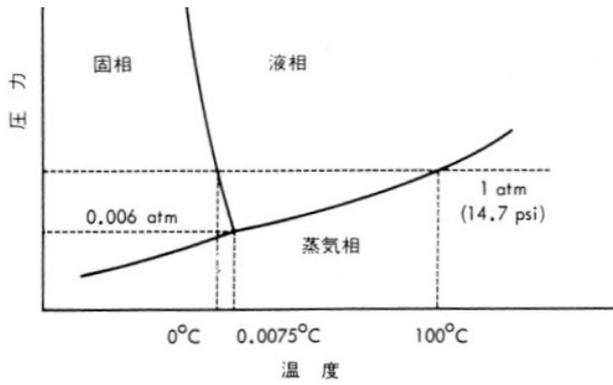


図2-5 水についての圧力-温度状態図

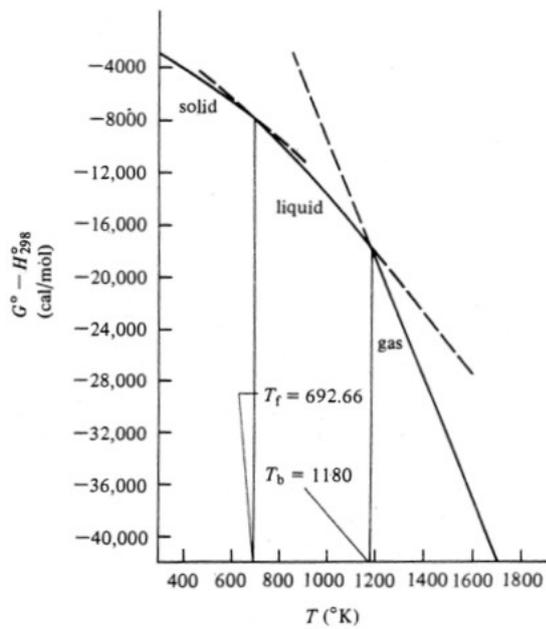


図2-2 Temperature dependence of the Gibbs free energy of Zn in the solid (hcp), liquid, and gas phases. The solid lines correspond to stable phases and the dashed lines to metastable ones.

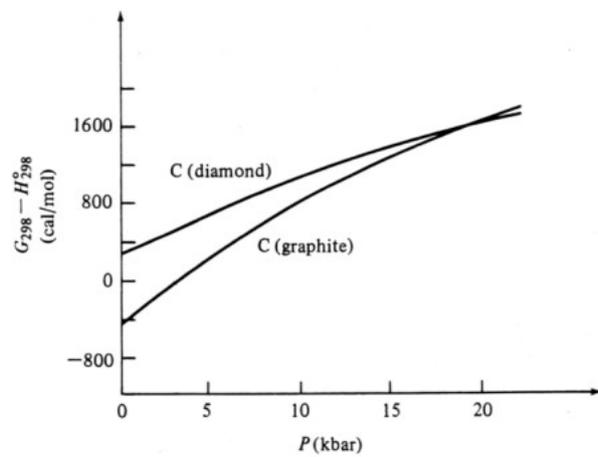


図2-3 Pressure dependence of the Gibbs free energies of carbon in graphite and diamond structures.

純度100%の材料は得られない！

鉄(Fe)の中にSやPがなければサビない。

例: FeがSを全く含まない系はできるか？

$$\text{標準自由エネルギー} \equiv G_0$$

★Sが $n_i$  個入ると内部エネルギー変化 $\Delta E$ は

$$\Delta E = n_i \Delta E_i$$

★エントロピーは

Sは鉄の格子位置にはいると仮定して

N個のFe格子中の  $n_i$  個 ( $n_i = 1, 2, \dots, u_i$ ) の

Sがはいる場合のエントロピーは？

$n_i = 1$ で配列WはN通り

$n_i = 2$ で配列Wは  $\frac{N(N-1)}{2}$  通り

$u_i$ で配列Wは  $\frac{N(N-1)(N-2)\dots(N-n_i+1)}{1,2,3\dots n_i}$

分子分母に  $(N - n_i)!$  をかけると

$$W = \frac{N!}{n_i!(N - n_i)!}$$

ここで  $\Delta S = k \ln \left( \frac{W_2}{W_1} \right) \quad W_2 > W_1$

$$= k \ln \frac{N!}{n_i!(N - n_i)!} \quad \because W_1 = 1$$

$$G = G_0 + n_i \Delta E_i - kT \ln \frac{N!}{n_i!(N - n_i)!}$$

純度100%の材料はできない！

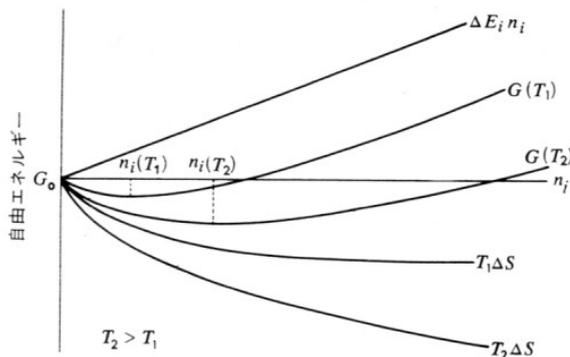


図2-6  $n_i$ 個の不純物原子を含む固溶体の内部エネルギー、エントロピーおよび自由エネルギー

$$G = G_0 + n_i \Delta E_i - kT \ln \frac{N!}{n_i!(N - n_i)!}$$

$$\frac{\partial G}{\partial n_i} = 0 \text{ が平衡の } n_i = N \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{kT}\right)$$

欠陥がゼロの完全結晶はできない！

空孔を生成するエネルギー  $\Delta E_v = 3eV$  とすると

$$n_v = N \exp\left(-\frac{\Delta E_v}{kT}\right)$$

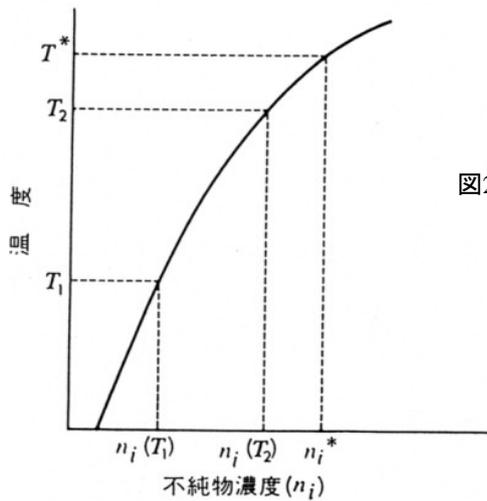
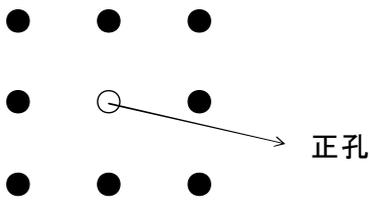


図2-7 温度の関数としての不純物原子の平衡濃度

種々の温度での原子空孔の形成エネルギーおよび平衡原子空孔濃度

元素	$\Delta E_v$ (eV)	$T_m^*$ (°C)	平衡原子空孔濃度 (原子空孔/cm <sup>3</sup> )			
			25°C	300°C	600°C	$T_m^*$
Ag	1.1	960	$1.5 \times 10^4$	$1.5 \times 10^{13}$	$3 \times 10^{16}$	$7.8 \times 10^{17}$
Al	0.76	660	$1.0 \times 10^{10}$	$1.2 \times 10^{16}$	$2.4 \times 10^{18}$	$5.0 \times 10^{18}$
Au	0.98	1063	$1.5 \times 10^6$	$1.5 \times 10^{14}$	$1.5 \times 10^{17}$	$1.2 \times 10^{19}$
Cu	1.0	1083	$1.1 \times 10^6$	$1.4 \times 10^{14}$	$1.4 \times 10^{17}$	$9.0 \times 10^{18}$
Ge	2.0	958	< 1	$1.3 \times 10^5$	$1.3 \times 10^{11}$	$8.2 \times 10^{13}$
K	0.40	63	$2.1 \times 10^{15}$	液体	液体	$1.3 \times 10^{16}$
Li	0.41	186	$4.7 \times 10^{15}$	液体	液体	$1.4 \times 10^{18}$
Mg	0.89	650	$4.4 \times 10^7$	$6.4 \times 10^{14}$	$3.5 \times 10^{17}$	$5.7 \times 10^{17}$
Na	0.40	98	$4.0 \times 10^{15}$	液体	液体	$1.0 \times 10^{17}$
Pt	1.3	1769	8.7	$2.7 \times 10^{11}$	$2.0 \times 10^{15}$	$4.2 \times 10^{19}$
Si	2.3	1412	< 1	$3.1 \times 10^2$	$2.5 \times 10^9$	$8.0 \times 10^{15}$

表2-1

\* 融解温度

$N \approx 10^{23} \text{cm}^{-3}$

2つの原子を混ぜると (Ni-Cuの側)

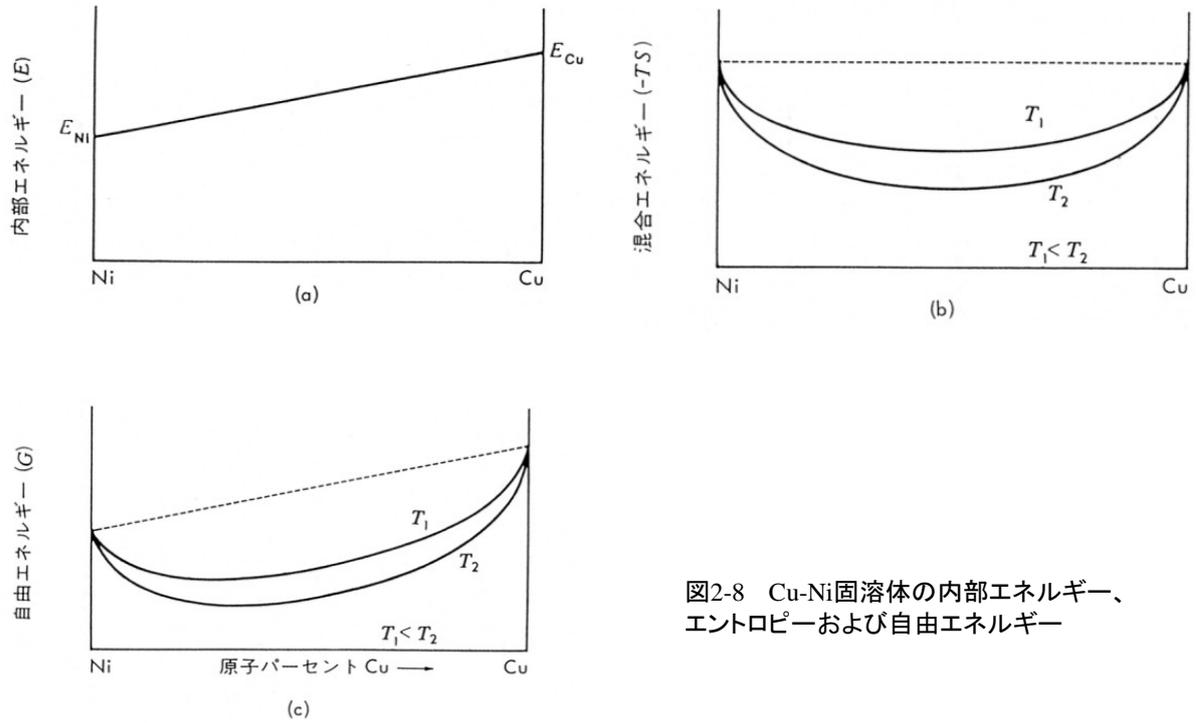


図2-8 Cu-Ni固溶体の内部エネルギー、エントロピーおよび自由エネルギー

2元相図

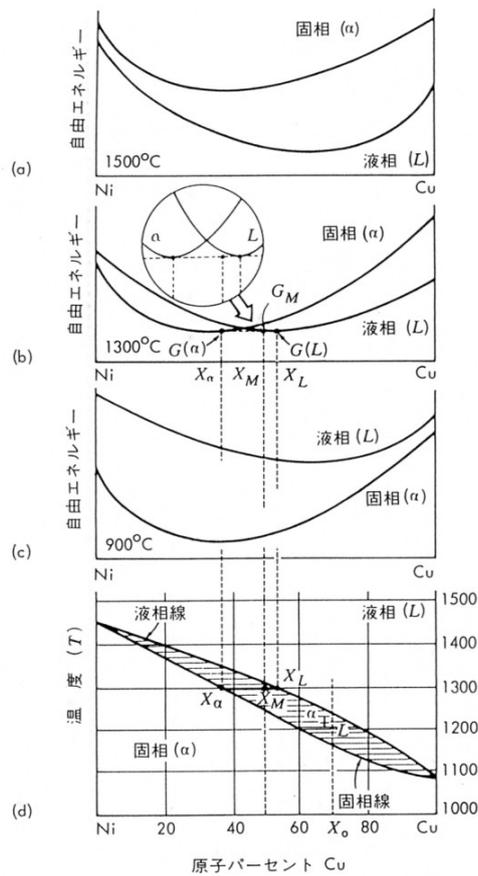
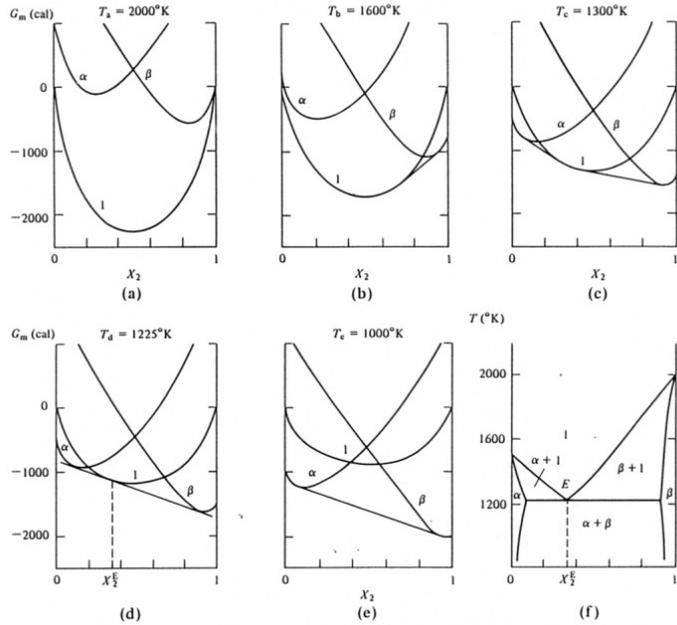


図2-9 1500°C、1300°C、900°Cにおける自由エネルギー曲線およびNi-Cu合金系の平衡状態図

共晶の場合

$\alpha$  : Ni + ちよつとの Cu 面心  
 $\beta$  : Cu + ちよつとの Ni 体心

Figure 2-10 Eutectic system with three different structures. The free energy curves and phase diagram are calculated on the basis of the following data:  $T_{L,1} = 1500^\circ\text{K}$ ,  $T_{L,2} = 2000^\circ\text{K}$ ,  $\Delta H_{f,1} = 3000 \text{ cal/mol}$ ,  $\Delta H_{f,2} = 4000 \text{ cal/mol}$ ,  $\Delta G_1^{\alpha \rightarrow \beta} = 2000 + 0.5T \text{ cal/mol}$ ,  $\Delta G_2^{\alpha \rightarrow \beta} = -3000 - 0.5T \text{ cal/mol}$ ;  $C_p^\alpha = C_p^\beta = C_p^l$  for both components 1 and 2; the solutions are assumed regular with  $\Omega^l = \Omega^\alpha = 2000 \text{ cal}$  and  $\Omega^\beta = 4000 \text{ cal}$ .



てこの規則

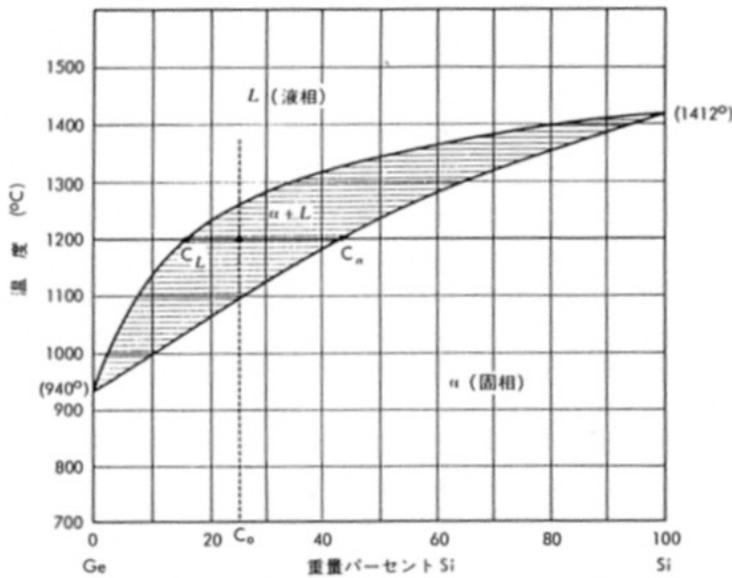


図2-11 Ge-Si 平衡状態図

# Ni-Mo系

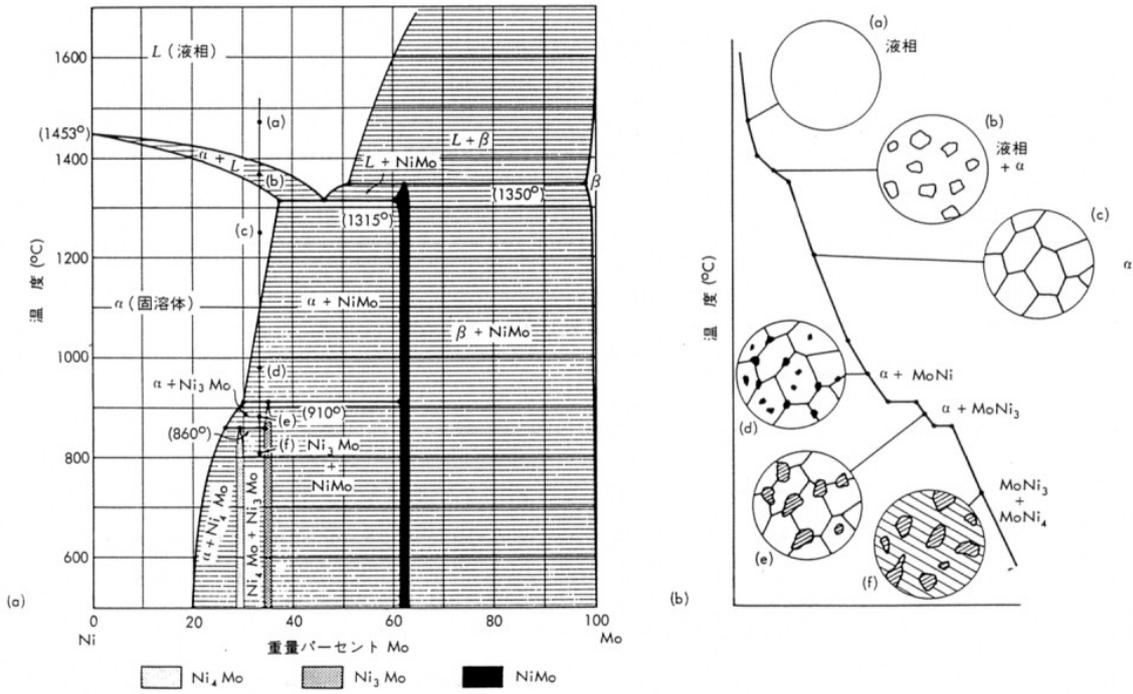
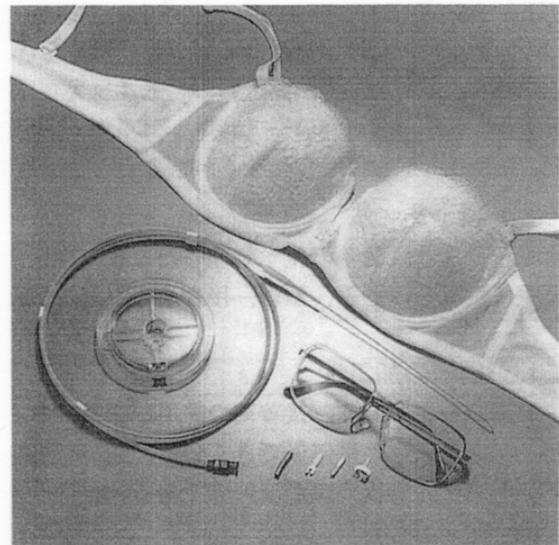
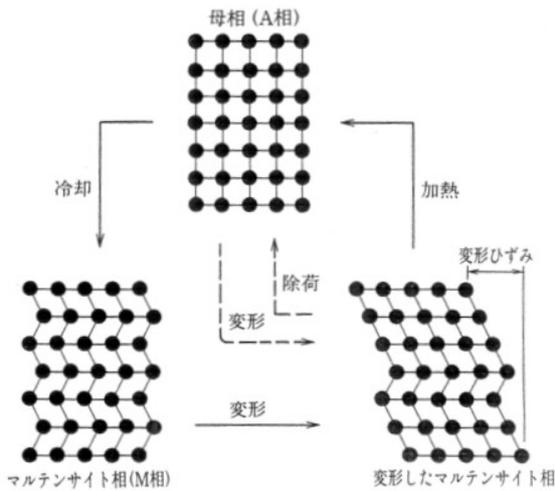


図2-12 Ni-Mo 状態図と Ni-33% Mo 合金の冷却曲線

# 形状記憶合金



### 3. 反応速度

熱平衡状態を得るには時間がかかる。

fcc → bcc  
 { 核生成  
 { 核成長

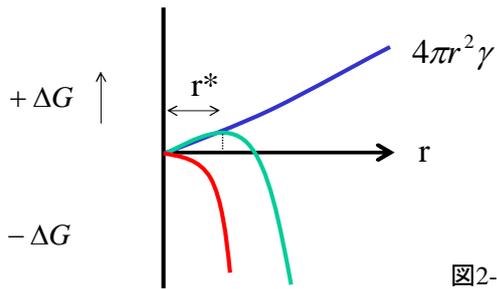
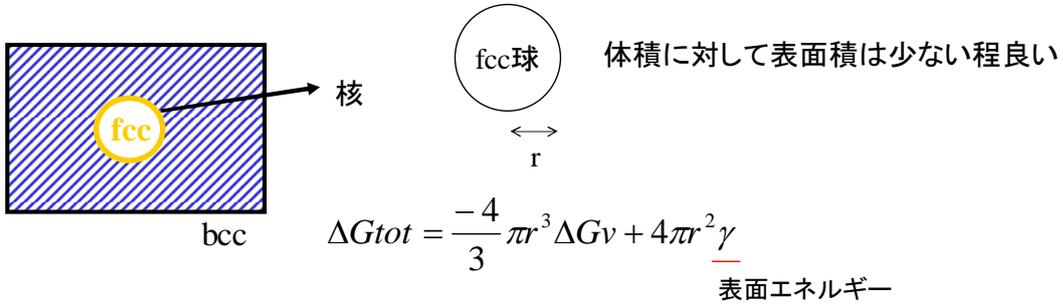


図2-13

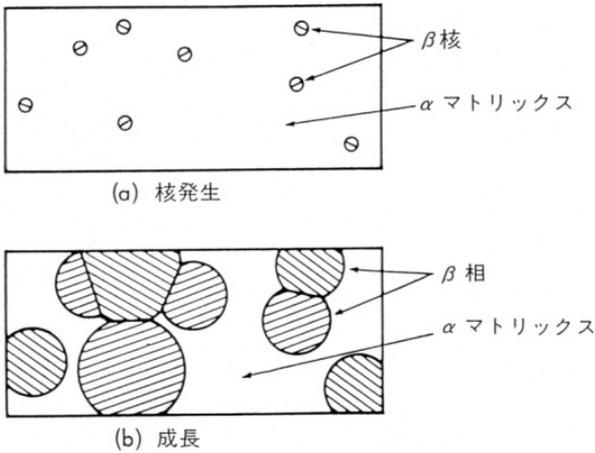


図2-14 αマトリックス中におけるβ相の核発生と成長 (a) 核発生、(b) 成長

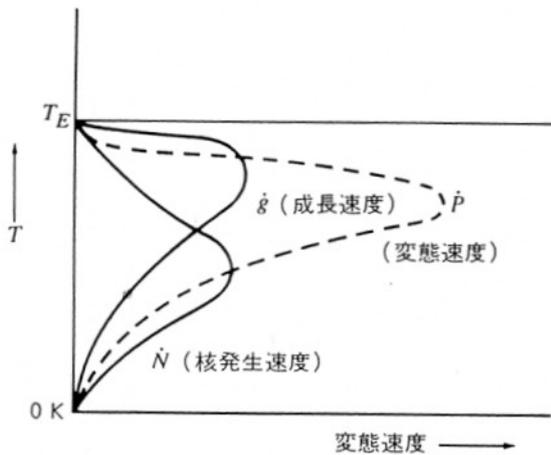


図2-15 核発生、成長および変態に及ぼす温度と過冷却の影響

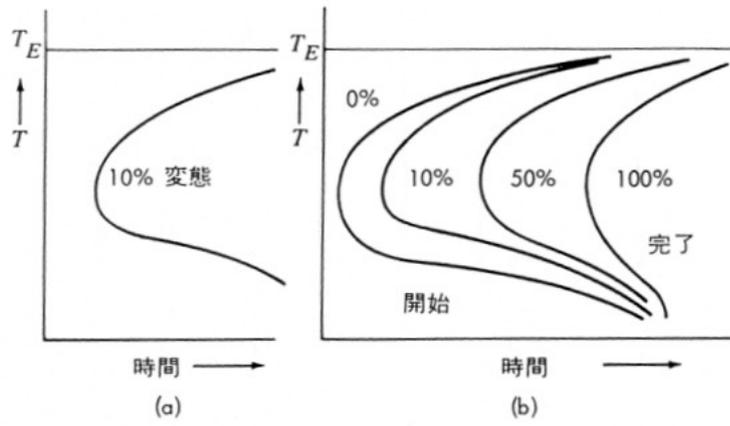


図2-16 ある変態に対する時間-温度-変態曲線 (T-T-T曲線)

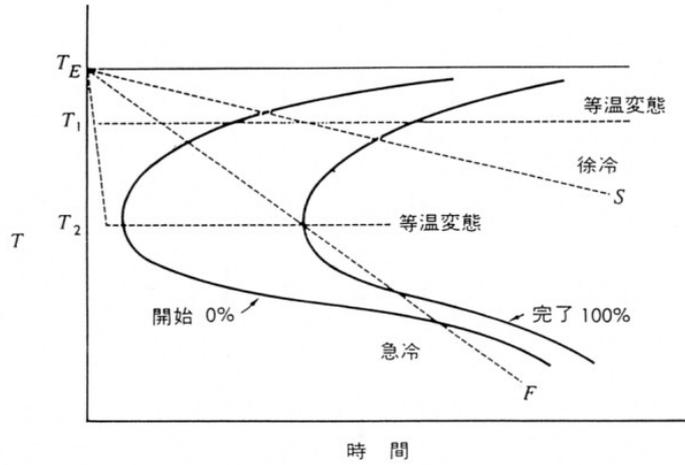


図2-17 変態速度に及ぼす冷却速度および変態温度の影響