

(83) Fe-C 2元系溶体中の炭素の活量に関する統計熱力学的考察

京都大学工学部冶金学教室 工博 藤村侯夫
工博 盛利貞

I. 緒言 Fe-C 2元系溶体中のCの活量に関する統計熱力学的な取り扱いはすでに堀川¹⁾、八木と小野²⁾、丹羽ら³⁾あるいは Shvartsman⁴⁾による報告があるが本研究においては本系の原子配列に対してFeのfcc擬格子にC原子が侵入型と置換型の混在型を仮定して a_c の理論曲線を導き、理論値の検討では従来の実測に基づく a_c 線との比較にとどまらず、Cの混合の部分モルエンタルピー $-H_c^M$ 、混合の部分モルエントロピー $-S_c^M$ あるいは相互作用係数 ϵ_c^E などのC濃度との関係についても他の理論値および実測値を含めて比較検討した。

II. 理論および考察 従来の溶体モデルではC原子はFeの擬格子に対して侵入あるいは置換型に存在するとしていたが本研究では混在型を仮定してFe原子4個に対してC原子1個の割合で許される侵入型位置と置換型位置にC原子が存在するというモデルを用いた。ただし製鋼温度範囲のFeのC飽和溶解度がほぼ0.2モル分率であることが上述のモデルの侵入型位置にのみC原子が存在する場合のC濃度0.2モル分率と一致することからC原子の大部分は侵入型位置にあるという考え方によって置換型格子点の総数は近似的にFe原子の数 N_{Fe} とみなし、原子対の数を求めた。Fe-C 2元系溶体の分配関数(P.F.) Ω (P.F.)

$= \sum_{(P.F.)} g_{Fe}^{n_{Fe}} g_C^{n_C} g(n_{Fe}, n_C, P.F.) \cdot \exp(-E_c/RT) \dots (1)$ とおけば溶体全体の配列のエネルギー $-E_c$ およびFe, C原子の配列の仕方の数 g を求めればギブスの自由エネルギーが得られる。この場合(1)式のFe, C原子の内部自由度の分配関数 g_{Fe}, g_C は一定とみなした。結果的には a_c の理論式として $RT \ln a_c = (\mu_c^i - \mu_c^0) + \bar{E}_{FeC} \cdot N_c / (1 - N_c) + RT \ln \{4N_c / (5 - 9N_c)\}$ を得、実測値との対比によってエネルギー項 $(\mu_c^i - \mu_c^0)$ 、 \bar{E}_{FeC} の評価を行なった。

1550°Cにおける a_c の濃度式として $\log a_c = -10/417 + (965/417) \cdot \{N_c / (1 - N_c)\} + \log \{4N_c / (5 - 9N_c)\} \dots (2)$ と導いた。(2)式による a_c 線を図1に他の理論線および実測線とともに示した。本研究で結論的に得られた主な内容は1)図1より(2)式による a_c 線は実測値にかなりよく一致を示した。この点については他のモデルによる理論線にもよく一致を示すもの、例えば曲線2, 5がある。2) H_c^M の値は他の理論値も含めてほぼ N_c とともに増加するのに対して実測値は2~8 kcal/molの間で傾向は明確でない。3) S_c^M の値は理想混合の場合と比較して(2)式の値が実測値と同様の傾向を示した。4) ϵ_c^E の N_c との関係を図2に示したが(2)式の値は実測に基づく線6, 7に近いが勾配は逆である。理論線5を除いて3, 4はかなり差がある。最近のChipman⁵⁾の報告でこれまでの実測値と新しい方法で整理した結果では ϵ_c^E の値が(2)式に値、勾配とも近いのは興味深く今後の問題点と示唆するものである。

1) 堀川：鉄と鋼，44(1958)，p.533~541 2) 八木，小野：鉄と鋼，49(1963)，p.133~138 など 3) 丹羽，下地，新明：学振19巻-6544(1961)12月 4) Shvartsman, Tomilin：日ソ鉄鋼物理化学シンポジウム論文集(1967)，日本鉄鋼協会 5) J. Chipman：Met. Trans. 1(1970)，p.2163~2168

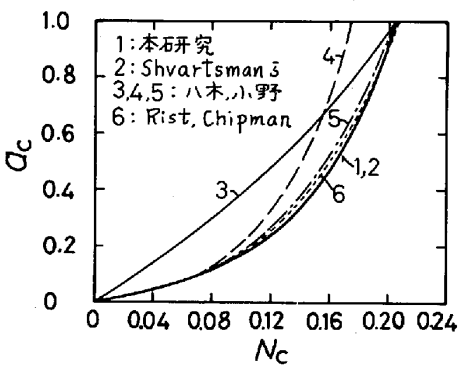


図1 炭素の活量曲線(1550°C)

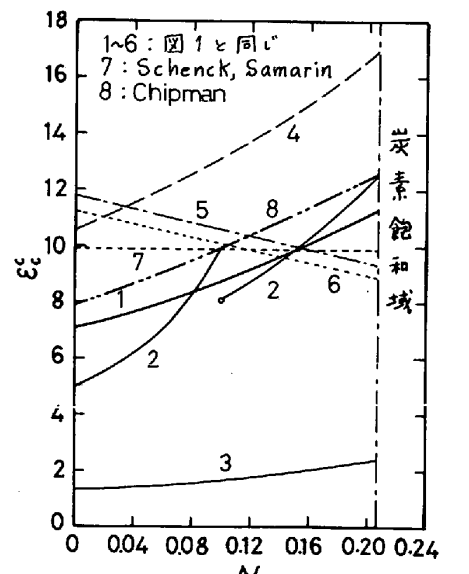


図2 ϵ_c^E と炭素濃度との関係(1550°C)