

論 文

Fe-C 2 元系における C の固液間の分配

岡本 平*・森田善一郎*²・香川 明男*³・田中 敏宏*⁴

Partition of Carbon between Solid and Liquid in Fe-C Binary System

Taira OKAMOTO, Zen-ichiro MORITA, Akio KAGAWA, and Toshihiro TANAKA

Synopsis :

In order to investigate carbon distribution between solid and liquid phases in Fe-C binary system, austenite-liquid phases equilibrated in the temperature range from 1150 to 1400°C were quenched and the carbon concentrations in each phase were determined by EPMA analysis.

The results obtained are summarized as follows :

- (1) Solidus and liquidus obtained coincided well with the curves given in other recent works.
- (2) Diffusion distance of carbon from liquid-solid interface into solid phase during quenching was calculated. From the results of the calculation, it became clear that carbon concentration in the center of solid phase was not influenced by the carbon diffusion during quenching.
- (3) Equilibrium distribution coefficient of carbon in Fe-C system was determined thermodynamically. Solidus corresponding to the liquidus obtained experimentally was calculated by using the above coefficient and it was in good agreement with the experimental one.

1. 緒 言

鉄合金における合金元素の固液間の平衡分配挙動の解明は、鉄合金の凝固時の諸現象を考察する上できわめて重要である。一方、鉄鋼の基礎系である Fe-C 2 元系合金における C の固液間の分配についても、従来いくつかの研究がなされているが、それらの結果、特に固相線については研究者による差異が認められ、また、従来の研究では十分な考察がなされていないように思われる。そこで本研究では Fe-C 2 元系合金について、平衡状態で共存する固液相を急冷して固相・液相の炭素濃度を EPMA で測定し、C の固液間の濃度分布を決定した。また、拡散速度の大きいといわれている C を含む Fe-C 系に、本実験方法を適用する場合の妥当性についても検討し、さらに、本実験で得られた濃度分布についての結果を、従来の状態図および熱力学的データを用いて求めた固相線の計算結果と合わせて比較検討した。

2. 実 験

2.1 実験装置ならびに試料作成操作

実験試料の作成装置を Fig. 1 に示す。炉内をアルゴ

ンガスで置換した後、試料装入口から約 7 g の試料をアルミナるつぼ内に装入する。試料を完全に溶解させた後に、オーステナイトと融液が共存する 1150°C から 1400°C の範囲の所定の温度へ冷却して一定時間保持、平衡の状態に到達後にストッパーを引き上げて、るつぼ

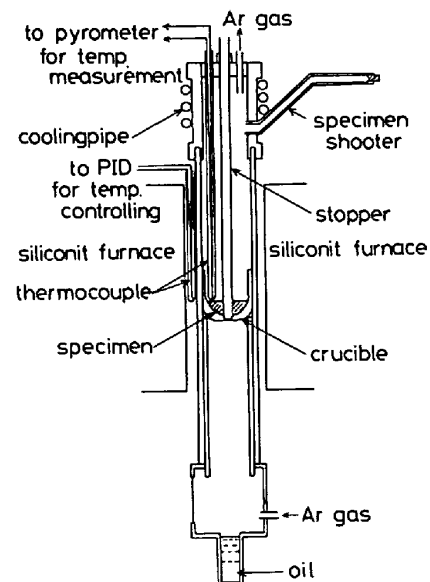


Fig. 1. Apparatus for quenching specimen.

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 5 月 6 日受付 (Received May 6, 1981)

- * 大阪大学産業科学研究所 工博 (The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University)
- *² 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)
- *³ 大阪大学産業科学研究所 (The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University)
- *⁴ 大阪大学大学院 (Graduate School, Osaka University)

Table 1. Chemical composition and equilibration temperature for Fe-C specimen.

No.	Temp. (°C)	C (Wt%)	Si	Mn	P	S	Al
1	1173	3.81	0.153	<0.005	0.003	0.005	0.111
2	1248	3.30	0.164	<0.005	0.003	0.003	0.164
3	1323	2.57	0.104	<0.005	0.003	0.004	0.080
4	1359	2.41	0.109	0.010	0.003	0.004	0.064
5	1399	1.79	0.065	<0.005	0.003	0.005	0.025

の底部にあけた穴から試料を油の中へ落下させ、急冷試料を作製した。なお、炉の均熱帯は縦方向に 5 cm あり、試料の高さは 1 cm 以内であるから試料内温度分布は均一であり、平衡温度において固相は液相中にはほぼ均一に分布していたものと考えられる。ただし、平衡時、密度差にもとづく固体の沈降により、試料底部での固体

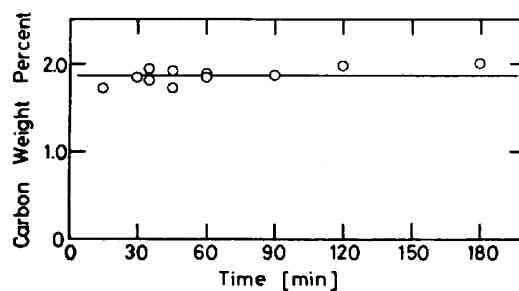


Fig. 2. Carbon concentration in austenite of Fe-C alloy held at 1173°C with equilibration time.

の割合は上方よりも、やや多くなっていた可能性はあるが、この点については今後の検討を要するものと思われる。

2.2 試料ならびに平衡保持温度

実験で使用した試料の組成および平衡保持温度を

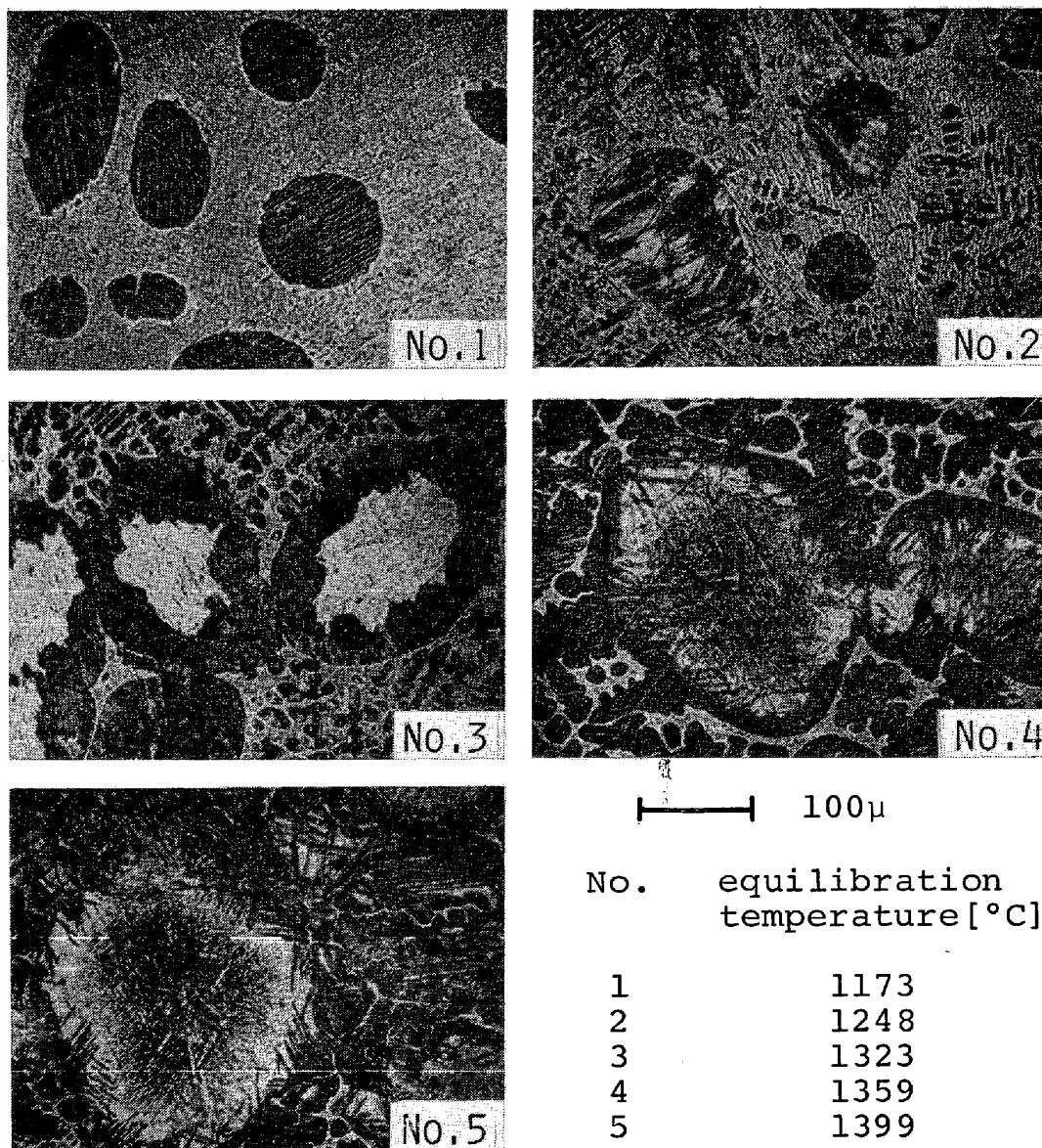


Photo. 1. Microstructure of quenched specimen.

Table 1 に示す. これらの試料は, 高周波誘導炉を用いて電解鉄および電極黒鉛より溶製した. 平衡保持温度は, 実験操作上の理由から固相率が数%から 10% の範囲内にあるように選んだ.

2.3 平衡時間測定

固液平衡到達に必要な時間を検討するために, 最も低い温度で保持した試料を用いて保持時間を変化させ, 固相中の炭素濃度の変化を調べた. Fig. 2 にその結果を示す. 同図から明らかなように, 保持時間が 30 min 程度で平衡に達していることが認められたが, さらに十分な平衡状態を確立させるという意味で, 以後の実験では保持時間は 1 h とした.

2.4 急冷試料のミクロ組織と EPMA による濃度分布の測定

急冷された試料は球形で, 固相は試料内に均一に分布していた. Photo. 1 に Fe-C 急冷試料の光学顕微鏡組織を示す. No. 1 が最も低温, No. 5 が最も高温に保持した試料である. 写真の中で, 球状の部分が急冷前の固相部であり, 残りが液相部を示している. これらの写真から, 高温保持の試料ほど液相部に急冷中に晶出したデンドライト量が増加しており, また, No. 1, No. 5 の試料では, 液相部に明瞭なデンドライトが観察されないことがわかる. これは, No. 1 の試料については, 組成が共晶組成に近いために, その温度から冷却, 凝固させた場合, 晶出するオーステナイト量がきわめて少ないことによると考えられる. また, No. 5 の試料については, 炭素含有量がオーステナイト中の最大炭素固溶度以下であるため共晶が晶出せず, 凝固完了時には全体がオーステナイト相になるためと考えられる. また, 低温保持試料では固相の平均直径は 100~200 μ 程度であるが, 高温保持試料では, 保持中におこる固相の粗大化が低温保持試料よりも速いために, 固相の平均直径は約 300 μ に増大していることが認められる. これらのおのおの

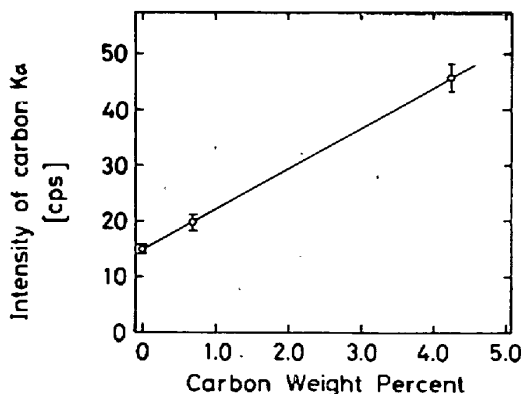


Fig. 3. The calibration curve for carbon in electron probe micro analysis.

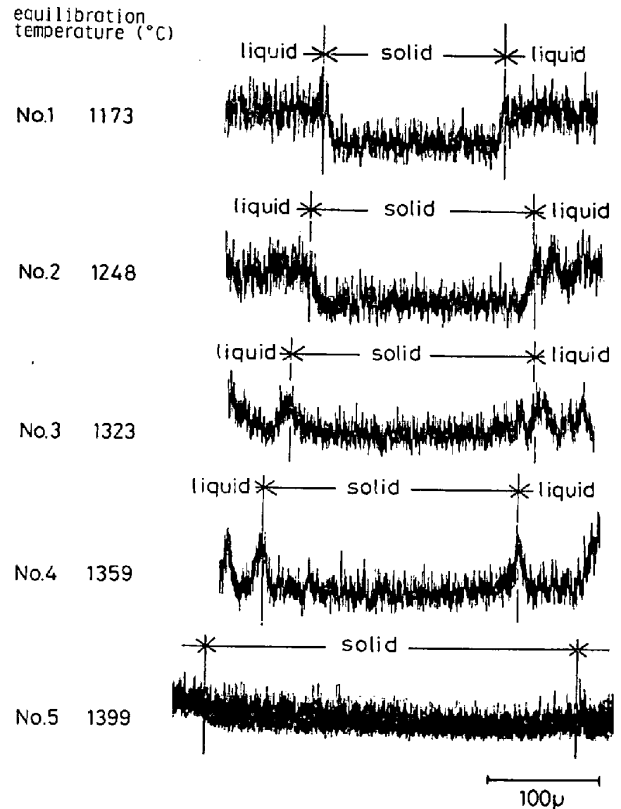


Fig. 4. Carbon distribution in quenched specimen.

の試料について, 固相および液相の C の濃度分布を EPMA で測定した. すなわち, 固相中央を通る直線に沿って線分析を行った. 特に, 液相部の炭素濃度の測定については, 組織が不均一となつているため, 固相直径の 2~3 倍の距離にわたって炭素濃度を測定し, その平均をとつた. その際, 本実験においては, 電解鉄, 0.69 wt% C を含む鋼, 4.24 wt% C を含む鑄鉄を用いて, X線強度と炭素含有量の関係を求め, Fig. 3 に示すような検量線を作成し, これを用いて炭素濃度を決定した.

2.5 濃度分布

Fig. 4 に EPMA による濃度分布の測定結果の一例を示す. 同図から, 高温保持試料ほど液相部に晶出するデンドライト量が増大するため, 濃度分布の乱れも大きくなつていることが認められる. ただし, No. 1 および No. 5 の試料については, Photo. 1 に示したように液相部に明瞭なデンドライト組織が存在せず, 均一な組織になつているために, 炭素濃度の分布も比較的均一になつていることがわかる. さらに, 各試料とも固相中央部は均一な濃度分布を示し, ほぼ平坦になつていることが認められる. なお, 本実験における固相中の平衡炭素濃度の決定に際しては, この平坦部の値を採用した.

3. 結果ならびに考察

3.1 実験結果

Fe-C 系における固相・液相の炭素濃度の測定結果の平均値, ならびにそれらを曲線で近似して求めた固相線・液相線を Fig. 5 に示す. また同図には比較のために, 液相線としては, BUCKLEY and HUME-ROTHERY¹⁾の結果を, また固相線としては, BENZ and ELLIOTT²⁾, ADCOCK³⁾, および HONDA and ENDO⁴⁾の結果を合わせて示す. 液相線については BUCKLEY ら以外にも多くの測定がなされているが, それらの結果はいずれも BUCKLEY らの結果とほぼ一致しているので, ここでは, それらの結果の比較図示を省略した. 一方, 固相線については, 本図に示した HONDA らの結果のような下に凸形のもの, BENZ らのような結果の直線状のもの, あるいは ADCOCK の結果のように上に凸形のものなど固相線の形状は多様であり, 従来言われているように, 固相線の決定が液相線の決定よりも困難であるということを示しているものと思われる. 本実験結果については, 液相線は BUCKLEY らの結果と良い一致を示しており, さらに得られた液相線を延長すると現在一般に認められている共晶点とも一致する. 次に固相線については, BENZ らの結果と比較的良好一致を示しているが, HONDA らの結果とはかなり大きく異なっていることがわかる. また, Fig. 5 には熱力学的データより計算した固相線も合わせて示す. なお, この計算の詳細については, 後に, 3.3 の考察の項で述べる.

3.2 実験方法の有効性と結果の妥当性に関する検討

次に本実験方法の有効性ならびにその結果の妥当性について検討する. すなわち, 拡散速度が大きいといわれている C を含む Fe-C 系に本実験方法を適用する場合, 急冷中に C の固体内拡散が生じ, 場合によっては, 急冷

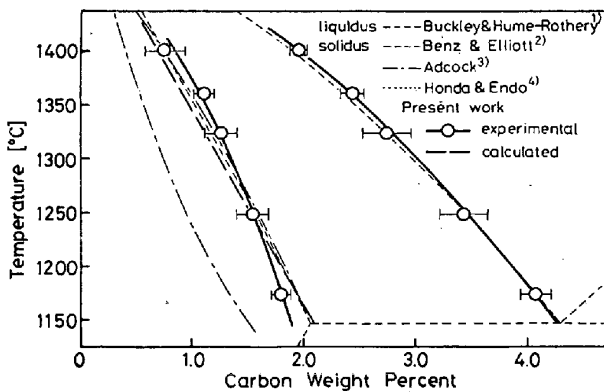


Fig. 5. Experimental and calculated results corresponding to solidus and liquidus of austenite-liquid iron equilibrium Fe-C system.

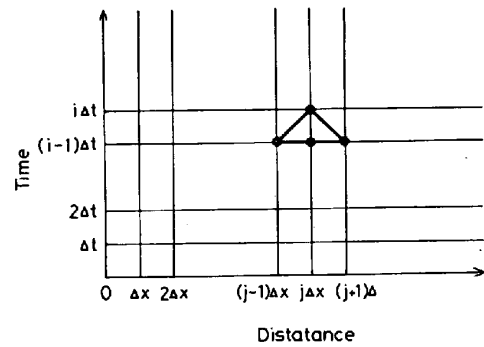


Fig. 6. Explicit method.

後の固相内炭素濃度が固液平衡時の値を示さないことも考えられる. そこで本研究では, 急冷中の温度変化に伴う固液界面の固相炭素濃度の変化と, 固相内の C の拡散係数の変化を考慮し, 本実験で求めた冷却速度のデータを用いて, 急冷中に C が固液界面から固相内へ拡散する距離を計算した. まず, この現象が 1 次元の C の拡散であると仮定して, (1) 式の Fick の第 2 法則を (2) 式の差分方程式に変形する. ここでは, Fig. 6 に示すように前進差分法を用いて計算した. また, 拡散係数の値としては, 炭素濃度が 0.6 wt %, 温度が 900~1400°C で測定された Fe-C 合金のオーステナイト内 C の拡散係数の値⁵⁾が, 本実験の C 含有量にも適用できると仮定した.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \dots \dots \dots (1)$$

$$\frac{C_{i,j} - C_{i-1,j}}{\Delta t} = D \cdot \frac{C_{i-1,j-1} - 2C_{i-1,j} + C_{i-1,j+1}}{(\Delta x)^2} \dots \dots \dots (2)$$

$$D = 1.75 \times 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{27.1 \times 10^3}{RT}\right) = 1.75 \times 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{27.1 \times 10^3}{R(T_0 - V \cdot \Delta t \cdot i)}\right) \dots (3)$$

ここで, i, j : Fig. 6 における縦軸の時間および横軸の距離のそれぞれのステップ数

V : 冷却速度 [K/s]

T_0 : 平衡保持温度 [K]

$T_0 - V \cdot \Delta t \cdot i$: 急冷開始後のステップ i での温度 [K]

また, 初期条件, 境界条件をそれぞれ (4), (5) 式に示す.

$$C_{0,j} = C^0 \dots \dots \dots (4)$$

$$C_{i,0} = C^0 + \frac{V}{m} \cdot \Delta t \cdot i \dots \dots \dots (5)$$

ここで, C_0 : 平衡保持中の固相濃度 [wt%]

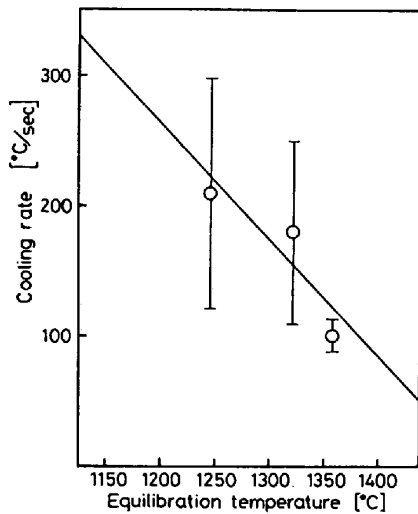


Fig. 7. Change of cooling rate of Fe-C alloy with equilibration temperature before cooling.

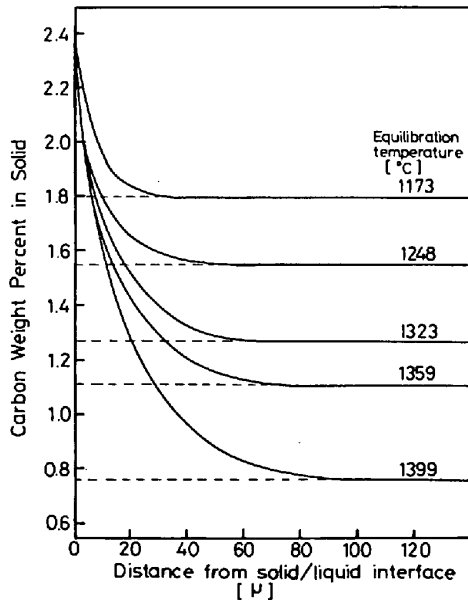


Fig. 8. Carbon diffusion distance in solid phase during quenching.

m : 固相線勾配 [K/wt%]

冷却速度 V は、本実験で得られた急冷試料の組織観察よりデンドライトの枝間隔を測定し、(6)式⁶⁾を用いて計算した。

$$V = \left\{ \frac{340 \times \left[\frac{1}{\%C} - \frac{1}{4.3} \right]^{0.35}}{Z} \right\}^{100/27} \dots \dots \dots (6)$$

ここで、 Z : 2次デンドライトアームスペーシング [μ] 冷却速度の測定結果を Fig. 7 に示す。なお、No. 1 および No. 5 の試料については、液相部に明瞭なデンドライトアームが観察されなかつたために、冷却速度としては、他の保持温度の試料より求めた冷却速度と温度の関

係を直線近似し、その外挿値を採用した。以上の条件を考慮し、(2)式の差分方程式によつて急冷中のCの拡散による固相内濃度分布の変化を計算した。結果の一例を Fig. 8 に示す。同図は各保持温度の試料が、共晶温度以下 100°C まで過冷して凝固完了すると仮定した場合の、その時点での固相中におけるCの濃度分布を示したものである。同図より、Cの拡散距離は高温保持試料でも固液界面から 100μ 以下であることがわかる。この結果を、先に組織写真で示した固相の直径、すなわち、低温保持試料では約 $100\sim 200\mu$ 、高温保持試料では約 300μ であつたことと対比すると、本実験における急冷試料は固相中央の炭素濃度を使うかぎり、十分平衡状態を再現していることが確認できたと思われる。

なお、ストッパーを抜いて試料が油中に落下する間の温度降下が考えられるが、これについては、試料が落ちる前から落下して油中に入るまでに 0.35 s かかり、予備実験の結果から試料表面で約 15°C の温度降下が生じることがわかつた。そこで、試料が油冷される前に試料全体の温度が 15°C 降下すると考えて、Fig. 7 を求めたのと同様の計算を行つたところ、その結果から求められるCの固体中への拡散距離は、Fig. 7 から求められる値とほとんど変わらないことがわかつた。このことから、油冷される前の落下中に起こる温度降下は無視しうるものとした。

また、本実験における一つの問題点として、実験試料中の微量不純物の影響が考えられるが、この点については今回の実験では明確にすることはできなかつた。この点に関しては、今後さらに検討する必要があると思われる。

3.3 平衡分配係数および固相線の熱力学的導出

本実験で得られたCの固液間における分配について熱力学的考察を行うために、既知の熱力学的データを用いて、本実験で得られた液相線に対応すべき固相線を計算で求め、実験結果と比較検討した。今、液相と固相との二相平衡を考えると、それぞれの相中のCの化学ポテンシャル μ_c^l 、 μ_c^s はそれぞれ(7)、(8)式で与えられる。

$$\mu_c^l = \mu_c^l + RT \ln \gamma_c^l \cdot N_c^l \dots \dots \dots (7)$$

$$\mu_c^s = \mu_c^s + RT \ln \gamma_c^s \cdot N_c^s \dots \dots \dots (8)$$

ここで、 μ_c は標準状態における化学ポテンシャル、 γ は活量係数、 N はモル分率、 R はガス定数、 T は絶対温度、添字 l, s は液体および固体状態を示す。固液二相平衡条件

$$\mu_c^l = \mu_c^s \dots \dots \dots (9)$$

より、(7)、(8)式を等置し展開すると(10)式が導かれ、液相と固相のC濃度の比で表される平衡分配係数

k_0 が得られる.

$$k_0 = \frac{N_c^s}{N_c^l} = \frac{\gamma_c^l}{\gamma_c^s} \cdot \exp\left(\frac{\mu_c^l - \mu_c^s}{RT}\right) \dots\dots\dots (10)$$

ここで、液相、固相中の C の標準状態として固体黒鉛をとると

$$\mu_c^l = \mu_c^s \dots\dots\dots (11)$$

となるので(10)式はさらに次式のようになる.

$$k_0 = \frac{\gamma_c^l}{\gamma_c^s} \dots\dots\dots (12)$$

従つて、活量係数 γ_c^l , γ_c^s に既知の熱力学的データを代入し、(12)式から得られる平衡分配係数を用いて、実験で得られた液相線に対応すべき固相線を計算により求めることができる.

3.4 熱力学的計算に必要な数値の検討

(12)式によつて平衡分配係数 k_0 が計算できることがわかつたが、この計算に必要な熱力学的数値を十分に検討する必要がある. そこで、溶鉄およびオーステナイト中の C の活量に関するデータを集め、その中から本実験温度範囲 (1150~1400°C) に適用でき、かつ、活量が温度および濃度の関数として表されているものを選んだ. これらのデータの検討の方法として、本研究では、

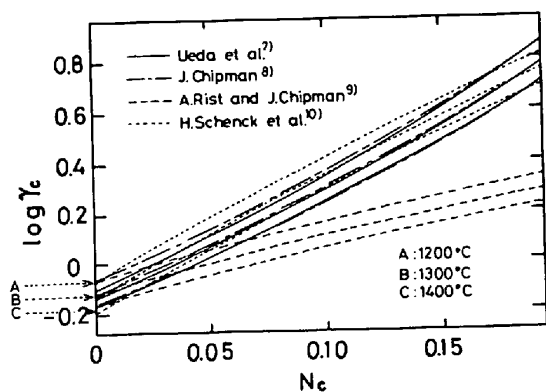


Fig. 9. Activity coefficient for carbon in liquid iron.

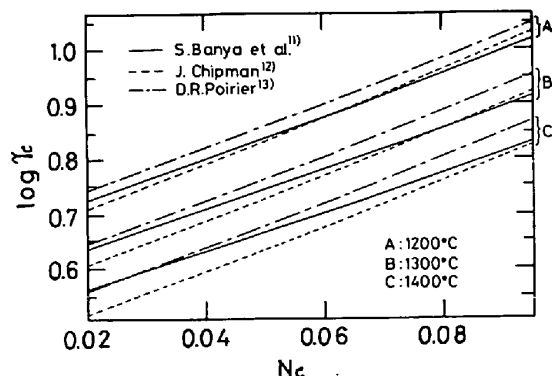


Fig. 10. Activity coefficient for carbon in austenite.

これらに関する従来のデータのうち引用度の高いものを選び、さらに、それらのデータの収束性のよいものを採用することにした. Fig. 9, 10 にそれぞれ、溶鉄中およびオーステナイト中の C の活量に関する従来の代表的な研究結果^{7)~13)}から、1200, 1300, 1400°C における $\log \gamma_c$ と N_c の関係を示す. Fig. 9 より、溶鉄中の C の活量のデータについては、CHIPMAN⁸⁾と上田ら⁷⁾のものがきわめてよく一致していることがわかる. ここで、CHIPMAN のものは、固液二相平衡条件を用いてオーステナイト中の C の活量から計算により求めたものであるので、本研究における考察に採用するには問題があるように思われる. 一方、上田らのデータは CHIPMAN のものより新しく、また、CHIPMAN の方法とは異なり、Fe-C 溶液の Fe の蒸発速度に関する実験から求められたものであるので、本考察に対しては CHIPMAN のものより適切であると考え、ここでは次式で示されるような上田らの結果を採用した.

$$\log \gamma_c^l = \left(\frac{5300}{T} + 0.507\right) \cdot \frac{N_c^l}{1 - N_c^l} + \left(\frac{694}{T} - 0.587\right) \dots\dots\dots (13)$$

次に、オーステナイト中の C の活量のデータについては、Fig. 10 より BANYA ら¹¹⁾のものが、高温側では CHIPMAN¹²⁾のデータに、また、低温側では POIVIER¹³⁾のデータに比較的近い値をとることから、ここでは次式で示される BANYA らのデータをオーステナイト中の C の活量係数として選んだ.

$$\log \gamma_c^s = \left(\frac{3770}{T} - 10.53\right) + \left(0.43 + \frac{3900}{T}\right) \cdot \frac{N_c^s}{1 - N_c^s} + 2.72 \log T - \log(1 - N_c^s) \dots\dots\dots (14)$$

3.5 熱力学的計算結果

上述の (13), (14) 式を (12) 式に代入し、さらに

$$N_c^s = k_0 \cdot N_c^l$$

の関係を用いて N_c^s を消去し、本実験結果の N_c^l の値を代入することによつて平衡分配係数 k_0 および本実験結果の液相線に対応すべき固相線を算出した. 計算結果を Fig. 5 に示す. 同図から明らかなように、計算結果は本実験結果と比較的良好一致を示しており、本実験結果が熱力学的観点からも妥当であると考えることができ、HONDA らの結果は熱力学的計算とは一致しないことがわかる. また、本研究で行つたような、熱力学的データを用いて液相線に対応すべき固相線を導出するという方法は、例えば熱分析などのように、液相線は比較的精度よく得られるが、固相線の測定精度が劣るといふような場合の固相線の推定または確認の方法として有効で

あると思われる。

4. 結 言

Fe-C 2元合金について平衡状態で共存する固液相を急冷して固相、液相の炭素濃度を EPMA で測定し、C の固液間の濃度分布を求めた。また、本実験の問題点と考えられる急冷中のCの固相内拡散について検討した。さらに、実験で得られた液相線に対応すべき固相線を熱力学的方法により計算し、本実験方法の有効性ならびに本実験結果の妥当性を確認することができた。本実験方法は合金元素の分配係数を求める方法として、近年、多くの研究者によつて利用されているが、Fe-C系を対象にした例は少なく、この点から、本結果はCを含む多元系鉄合金に対して、本実験方法を適用する研究の基礎的資料として有効であると考えられる。

文 献

- 1) R. A. BUCKLEY and W. HUME-ROTHERY: JISI, 196(1960), P. 403
- 2) M. G. BENZ and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 221(1961), P. 323

- 3) F. ADCOCK: JISI, 135(1937), P. 720
- 4) K. HONDA and H. ENDO: Science Repts. Tohoku Univ., 16(1927), P. 235
- 5) D. F. KALINOVICH, I. I. KOVENSII, and M. D. SMOLIN: Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved, Fiz, 9 (1971), P. 116
- 6) T. OKAMOTO and H. MATSUMOTO: 39th International foundry congress, Philadelphia May (1972)
- 7) 上田陽, 藤村候夫, 盛利貞: 鉄と鋼, 61(1975), p. 42
- 8) J. CHIPMAN: Met. Trans., 1(1970), P. 2163
- 9) A. RIST and J. CHIPMAN: Revue de Metallurgie 53(1956), P. 796
- 10) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and M. GLOZ: Arch. Eisenhüttenw., 42(1971), P. 307
- 11) S. BANYA, J. F. ELLIOTT, and J. CHIPMAN: Met. Trans., 1(1970), P. 313
- 12) J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), P. 2
- 13) D. R. POIRIER: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), P.685