

## 論 文

Central Atoms Model による多成分 Fe  
および Fe-C 基稀薄合金の  $\alpha$ - $\gamma$  相境界  
の計算

榎 本 正 人\*

Calculation of  $\alpha$ - $\gamma$  Phase Boundaries in Dilute Fe and Fe-C  
Base Multicomponent Alloys from the Central Atoms Model

Masato ENOMOTO

## Synopsis :

The generalized central atoms model of multicomponent interstitial solutions is placed in a form which permits direct application to the calculation of  $\alpha$ - $\gamma$  phase boundaries in dilute Fe and Fe-C base multicomponent alloys. Example calculations are made of the ortho and paraequilibrium boundaries in the systems containing two species of substitutional alloying elements in which experimental data on carbon activity, equilibrium tie-line and/or phase boundaries are available. The calculation can be readily extended to the systems containing more than two species of alloying elements. It is expected that the use of this model facilitates the evaluation of thermodynamics of  $\alpha$ - $\gamma$  transformation in steel.

## 1. 結 言

Fe-C および Fe-C 基合金の  $\alpha$ - $\gamma$  変態の熱力学に関しては、実用上の重要性から、これまで種々の統計熱力学モデルを用い、数多くの研究がなされてきた<sup>1)2)</sup>。最も基本的な Fe-C 系に対する溶体モデルとしては SMITH<sup>3)</sup>による正則溶体モデル、FOWLER-GUGGENHEIM<sup>4)</sup> および MCLELLAN-DUNN<sup>5)</sup> らに代表される擬化学モデル、MCLELLAN<sup>6)</sup> らによる blocking model、およびそれらに準ずる何種類かのモデル<sup>7)~10)</sup> をあげることができる。最近では自由エネルギーの化学的相互作用の部分を改良した central atoms model によつて C (炭素) の活量が解析される一方<sup>11)</sup>、自由エネルギーの磁性項の取り扱いも改良され、それによつて  $\alpha$ - $\gamma$  相境界の解析が行われている<sup>12)13)</sup>。

Fe-X2 元合金では主に正則溶体モデルを使つてデータの解析がなされ<sup>14)~16)</sup>、KAUFMAN-NESOR<sup>17)</sup> は正則溶体近似に準ずる表式を用いて、2元合金の過剰自由エネルギーを広範囲に収録している。

しかしながら、成分元素の数と共に理論的研究は急速に減少する。Fe-C-X 系に関する先駆的な仕事として AARONSON-DOMIAN-POUND<sup>18)</sup> は Fe-C 系の統計熱力学に磁性、非磁性成分を分離した Fe-X 系に対する ZENER の理論<sup>19)</sup> をくみ入れて Fe-C-X 合金の初析フェライト

反応の自由エネルギー変化を計算した。相境界の計算では正則溶体モデルを侵入型固溶原子を含めた非化学量論相に適用した HILLERT-STAFFANSON<sup>20)</sup> のモデルによる UHRENIUS<sup>21)</sup> らの計算活量の濃度依存性を WAGNER<sup>22)</sup> の相互作用パラメータを使つて表した式をそのまま使用する GILMOUR-PURDY-KIRKALDY<sup>23)</sup> の計算、FOO-LUPIS<sup>24)</sup> により一般化された central atoms model を使つた ENOMOTO-AARONSON<sup>25)</sup> の計算などがあるが、それ以上の多成分系については特定の合金系について散見されるにすぎない<sup>2)</sup>。

LUPIS-ELLIOTT<sup>26)</sup>、およびそれとほとんど同時に独立に MATHIEU ら<sup>27)</sup> によつて考案された central atoms model は次のような特徴を有する。最も単純な溶体の理論である理想溶液モデルは原子間の相互作用を無視し、固溶原子の完全な無秩序分布を仮定する。一方、正則溶体モデルは原子の無秩序分布は仮定するが原子間の相互作用を混合エンタルピとしてとり入れる。さらに進んで擬化学モデルでは相互作用に伴う無秩序分布からのずれをとり入れ、数学的に原子対の分布を考慮するのに等価な理論となつており、逐次現実の溶体にむかつて考察の精度が高められていく<sup>28)</sup>。Central atoms model は個々の原子を順次中心原子と見なし、それを囲む近接殻内の溶質、溶媒原子の配置の確率を計算することから、数学的には近接殻内の原子配置の分布を考慮するのと等

昭和 57 年 10 月 18 日受付 (Received Oct. 18, 1982)

\* 金属材料技術研究所筑波支所 Ph. D. (Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen Sakuramura Niihari-gun 305)

価であり<sup>28)</sup>, 現在最も進んだ溶体の理論と考えられている. また, 配置エントロピの他に振動エントロピも含まれることも, 他のモデルとの大きな相違点である<sup>28)</sup>.

さらに, このモデルは非常に多様性にとみ, 通常の溶液, 固溶体をはじめ, スラッグ, 非化学量論的化合物などへの応用が可能であると共に<sup>29)</sup>, 数学的煩雑さ, 熱力学データ集積の困難さをいとわなければ, 近接殻の数を増やして近似を高めることもできる. Foo-LUPIS<sup>24)</sup>は最近接殻の原子配置のみを考慮して, 侵入型固溶元素を含む多成分系固溶体に対する central atoms model の一般化を行い, それによつて  $r$  (オーステナイト) 中, あるいは溶融鉄における C, N (窒素) の活量に与える合金元素の影響を解析している. この理論は単に C や N の活量の解析にとどまらず, これら侵入型固溶元素が重要な役割を果たす鉄合金の熱力学的性質の記述に非常に適していると考えられる. 置換型固溶元素のみからなる系も全く同様にとり扱うことができる.

本報告の主たる目的は, このモデルによる多成分稀薄固溶体の各成分の活量を計算にすぐ使える形で提示し, それを使つて固溶体同士の相平衡の例である鉄合金の  $\alpha$ - $\gamma$  平衡の計算例を示すことにある. 計算は, 2種類以上の置換型合金元素を含む系で行い, 相境界など可能なかぎり実験データとの比較を行う.

## 2. Fe-C- $X_1$ - $\dots$ - $X_{m-1}$ 系における各成分元素の活量の表式

Central atoms model は, 近接殻内に特定の原子配置の起こる確率とその状態の縮重度を計算し, ラグランジュの未定数法<sup>30)</sup>によつて最大確率をとる原子配置を求めている. これにより溶体の過剰自由エネルギー,  $G^{EX}$ , をして成分  $i$  の活量  $a_i$  が計算される. Foo-LUPIS の記法に従うと, 侵入型副格子に C を 1 種類だけ含む場合, Fe ( $i=1$ ), 置換型固溶原子 ( $i=2, \dots, m$ ) および C の活量はそれぞれ,

$$\begin{aligned} \ln a_1 &= (1-Z-rZ') \ln Y_1 + \{r(1-z')-z\} \ln Y_V \\ &\quad - \{Z \ln [1 + \sum_{j=2}^m y_j w_j] + z \ln [1 + y_c w_c] + rZ' \ln [1 + \sum_{j=2}^m y_j w_j'] + rz' \ln [1 + y_c w_c']\} \dots \dots \dots [1-A] \\ \ln a_i &= \ln r_i^\circ + \ln Y_i - (Z+rZ') \ln Y_1 + \{r(1-z')-z\} \ln Y_V \\ &\quad + Z \ln w_i + z \ln w_i' - \{Z \ln [1 + \sum_{j=2}^m y_j w_j (1-\lambda_{ij})] \\ &\quad + z \ln [1 + y_c w_c (1-\lambda_{ic})] + rZ' \ln [1 + \sum_{j=2}^m y_j w_j'] + rz' \ln [1 + y_c w_c']\} \dots \dots \dots [1-B] \\ \ln a_c &= \ln (r_c^\circ) + \ln y_c + Z' \ln w_c + 2z' \ln w_c' \\ &\quad - Z' \{ \ln [1 + \sum_{j=2}^m y_j w_j' (1-\lambda_{jc})] - \ln [1 + \sum_{j=2}^m y_j w_j'] \} \dots \dots \dots [1-C] \end{aligned}$$

と書き表される†. ここに,  $Y_i$  は置換型あるいは侵入型副格子内での溶質原子  $i$  の濃度,  $y_i$  はそれぞれの副格子内の溶媒原子 (置換型では Fe, 侵入型では vacancy (V)) に対する溶質原子濃度比である. これらはそれぞれ通常のコル分率  $X_i$  と,

$$Y_i = \frac{X_i}{1-X_c}, \quad Y_c = \frac{X_c}{r(1-X_c)}, \quad Y_V = 1 - Y_c \dots [2]$$

および,

$$\begin{aligned} y_i &= \frac{X_i}{1-X_c - \sum_{j=2}^m X_j}, \quad y_c = \frac{X_c}{r\{1-X_c(1+1/r)\}}, \\ y_V &= 1 \dots \dots \dots [3] \end{aligned}$$

の関係がある.

$Z$  および  $z$  は置換型副格子に対する置換型副格子と侵入型副格子の最近接殻内の配位数 ( $\gamma$  と  $\alpha$  に対してそれぞれ  $Z=12, 8; z=6, 6$ ),  $Z'$  および  $z'$  は侵入型副格子に対する置換型および侵入型副格子の配位数 ( $Z'=6, 2; z'=12, 4$ ),  $r$  は置換型副格子数に対する侵入型副格子数の比 ( $r=1, 3$ ) である. また,  $\lambda_{ij}$  は溶質原子  $i$  と  $j$  の相互作用係数 (後述) である.

$w_i$  および  $w_i'$  はラグランジュの未定数であるが, これらは次のようにして決められる. 原子配置の確率計算のさいに, 各成分原子の総数は一定でなければならぬので, 質量平衡方程式 (mass balance equation) と呼ばれる限定条件が付加される<sup>24)</sup>. 置換型原子については, この限定条件は (文献 24) の [40] および [42] 式,

$$\sum_{j=1}^m n_j \frac{Z y_j w_j (1-\lambda_{ij})}{1 + \sum_{k=2}^m y_k w_k (1-\lambda_{jk})} = Z n_i \quad i=2, \dots, m \quad [4-A]$$

$$n_c \frac{Z' y_i w_i' (1-\lambda_{ic})}{1 + \sum_{k=2}^m y_k w_k' (1-\lambda_{kc})} = z n_i \quad i=2, \dots, m \quad [4-B]$$

† [1]式は文献 24) の [31]~[33]式から, 複雑ではあるが直接導くことができるのでページ数の関係で導出の過程は省略する. 3元系 ( $m=2$ ) の場合の類似の式の変形は文献 25) に示されている.

と書かれる。ここに、 $n_i$  は溶質原子  $i$  の総数である。左辺で分数の形にかかっている量は中心原子  $j$  の最近接領域内に  $i$  番目の溶質原子が存在する確率に相当する量である。[4-B] 式は中心原子が C の場合である<sup>24)</sup>。

[4]式は  $w_i$  と  $w_i'$  についての  $2(m-1)$  ケの連立方程式となつている。これらは Fe-C-X 系では解析的に解くことができるが<sup>24)</sup>、一般に多成分系では非常に複雑であり、成分の数が変わるたびに数値的に解くのは多大な労力を要する。そこで、

$$w_i(\text{あるいは } w_i') \equiv 1 + \sum_j a_j^{(i)} y_j + \sum_{j,k} b_{jk}^{(i)} y_j y_k + \dots \dots \dots [5]$$

と置けば、[4]式に代入して同次項の係数を比較することにより  $a_j^{(i)}, b_{jk}^{(i)}, \dots$  を決めることができる。 $y_i$  に関する 2 次の項までとつた  $w_i$  の表式として、

$$w_i = 1 + \sum_{j=2}^m \lambda_{ij} y_j + \sum_{j=2}^m \lambda_{ij} (\lambda_{ij} + \lambda_{jj} - 1) y_j^2 + \sum_{\substack{j=2 \\ j \neq i}}^m \{ \lambda_{ii} (2\lambda_{ij} - 1) + \lambda_{ij} (\lambda_{ii} + \lambda_{ij} - 1) \} y_i y_j + \sum_{\substack{j < k \\ j, k \neq i}} \{ \lambda_{ij} (\lambda_{ik} + \lambda_{jk} - 1) + \lambda_{ik} (\lambda_{ij} + \lambda_{jk} - 1) \} y_j y_k + \dots \dots \dots i=2, \dots, m \dots \dots \dots [6-A]$$

$$w_c = 1 + \sum_{j=2}^m \lambda_{jc} y_j + \sum_{j=2}^m \lambda_{jc} (\lambda_{jc} - 1) y_j^2 + \sum_{j < k} \{ \lambda_{jc} (\lambda_{kc} - 1) + \lambda_{kc} (\lambda_{jc} - 1) \} y_j y_k + \sum_{j=2}^m \lambda_{jc}^2 y_j y_c + \dots \dots \dots [6-B]$$

$$w_i' = 1 + \lambda_{ic} y_c + \lambda_{ic} (\lambda_{ic} - 1) y_c^2 + \sum_{j=2}^m \lambda_{ic} \lambda_{jc} y_j y_c + \dots \dots \dots i=2, \dots, m \dots \dots \dots [6-C]$$

$$w_c' = 1 + \lambda_{cc} y_c + \lambda_{cc} (2\lambda_{cc} - 1) y_c^2 + \dots \dots \dots [6-D]^{24)}$$

が得られる。[6-D]式は置換型溶質原子の有無に無関係であり、すでに FOO-LUPIS<sup>24)</sup> によつて得られたものである。よつて、相互作用係数  $\lambda_{ij}$  が知られていれば、溶質原子  $i$  の活量が [6] 式を [1] 式に代入することによつて求められる。

鋼に含まれる侵入型固溶元素の濃度は通常非常に小さい。したがつて、置換型合金元素の濃度が余り大きくない範囲では、[6]式の展開式で十分な精度が達成される。容易に計算されるように、 $\lambda_{ij}$  は WAGNER の相互作用パラメータ<sup>22)</sup>と、

$$\epsilon_i^{(j)} = 2Z\lambda_{ij} \dots \dots \dots [7-A]$$

$$\epsilon_c^{(i)} = 2Z'\lambda_{ic} \dots \dots \dots [7-B]^{24)}$$

$$\epsilon_c^{(c)} = \left(1 + \frac{1}{r}\right) + \frac{2z'}{r} \lambda_{ic} \dots \dots \dots [7-C]^{24)}$$

の関係があるので、溶質原子  $i$  の活量のデータから  $\lambda_{ij}$  を定めることができる。

### 3. $\alpha$ - $\gamma$ 相境界の計算および実験データとの比較

#### 3.1 Fe-X<sub>1</sub>-X<sub>2</sub> 合金

Fe-C 基合金の前に、置換型溶質元素のみからなる系

のうち比較的広範囲の温度、濃度領域にわたつて  $\alpha + \gamma$  領域の存する Fe-Mn-Cr<sup>31)</sup> および Fe-Ni-Cr<sup>32)</sup> 合金について相境界を計算した。完全平衡の相境界は、

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\gamma \quad i=1, 2, \text{ および } 3 \dots \dots \dots [8]$$

の 3 ケの連立方程式を解いて得られる。ここに、 $\mu_i = \mu_i^\alpha + RT \ln a_i$  は  $i$  原子の化学ポテンシャル、 $\mu_i^\circ$  は成分  $i$  の標準ギブス自由エネルギー (Standard Gibbs Free Energy) であり、両相の差  $\mu_i^{\gamma'} - \mu_i^{\alpha'}$  は文献 17) に集録されている。[1-A] および [1-B] 式から、この系における活量をまとめて書くと、

$$\ln a_i = \delta_{ii}' \ln \gamma_i^\circ + \ln Y_i - Z \ln Y_1 + \delta_{ii}' Z \cdot \ln w_i - Z \ln [1 + y_2 w_2 (1 - \lambda_{i2}) + y_3 w_3 (1 - \lambda_{i3})] \quad i=1, 2 \text{ および } 3 \dots \dots \dots [9]$$

ここに、便宜上、

$$\delta_{ii}' = \begin{cases} 0 & i = 1 \\ 1 & i \neq 1 \end{cases}$$

と定義する。 $\lambda_{i1} = 0$  である<sup>24)</sup>。 $w_2$  および  $w_3$  もまとめて記すと、[6-A] から、

$$w_1 = 1 + \lambda_{21} y_2 + \lambda_{31} y_3 + \lambda_{21} (\lambda_{21} + \lambda_{22} - 1) y_2^2 + \lambda_{31} (\lambda_{31} + \lambda_{33} - 1) y_3^2 + \{ \lambda_{11} (2\lambda_{23} - 1) + \lambda_{23} (\lambda_{11} + \lambda_{23} - 1) \} y_2 y_3 + \dots \dots \dots i=2 \text{ および } 3 \dots \dots \dots [10]$$

となる、[9]、[10] および [6-A] 式からわかるように、計算に必要な熱力学データは  $\alpha$  および  $\gamma$  中での  $\ln \gamma_i^\circ$ 、 $\epsilon_i^{(j)}$ 、 $\epsilon_c^{(i)}$ 、 $\mu_i^\circ$  である。このうち、前 2 つは Fe-X 2 元合金の値であり、種々の測定法により定められた数多くのデータが存するが<sup>33)</sup>、一方 Fe-Ni 合金の  $\alpha$  相のように低温でのみ存在する相はデータがほとんどない。そこで、KAUFMAN-NESOR<sup>17)</sup> による過剰自由エネルギーの表式をこのようなデータの集大成として考え、よく知られた関係式、

$$\mu_i^{\alpha x} = G^{\alpha x} + (1 - X_i) \frac{dG^{\alpha x}}{dX_i} \dots \dots \dots [11-A]$$

Table 1. Thermodynamic coefficients in Fe-X binary alloys used in the calculation.

Alloys	$\ln \gamma_i$	$\epsilon_i^{(1)}$	$\mu_i^\gamma - \mu_i^\alpha, \text{ J/mol}$	ref.
Fe-Cr	$\alpha$ $-1.28 + \frac{3020}{T}$	$2.52 - \frac{6039}{T}$	$10460 + 0.628T$	(17)
	$\gamma$ $-0.755 + \frac{890.7}{T}$	$1.51 - \frac{1781}{T}$		
Fe-Mn	$\alpha$ $-0.564 + \frac{493.1}{T}$	$-1.89 - \frac{724.6}{T}$	$1477 - 0.514T - 2.74 \times 10^{-3}T^2 + 1.65 \times 10^{-6}T^3$	(17)
	$\gamma$ $2.04 - \frac{2270}{T}$	$-4.09 + \frac{4511}{T}$		
Fe-Ni	$\alpha$ $1.60 \times 10^{-4}T - 1.91 + 10^{-7}T^2 + \frac{161}{T}$	$7.88 \times 10^{-3}T - 2.41 \times 10^{-6}T^2 - \frac{4559}{T}$	$3933 + 4.11 \times 10^{-3}T^2 - 0.485 \times 10^{-5}T^3 + 1.41 \times 10^{-9}T^4$	(17)
	$\gamma$ $-4.61 \times 10^{-4}T + 1.97 + 10^{-7}T^2 + \frac{251.6}{T}$	$7.72 \times 10^{-3}T - 3.29 \times 10^{-6}T^2 - \frac{9397}{T}$		

$$\ln \gamma_i = [\mu_i^{\circ X}]_{X_i=0} \dots\dots\dots [11-B]$$

$$\epsilon_i^{(1)} = \left[ \frac{\partial \mu_i^{\circ X}}{\partial X_i} \right]_{X_i=0} \dots\dots\dots [11-C]$$

を用いて  $\ln \gamma_i$  および  $\epsilon_i^{(1)}$  を求めた (Table 1). ここに、 $\mu_i^{\circ X}$  は成分  $i$  の部分モル過剰 (ギブス) 自由エネルギーである. Fe の  $\mu_i^\gamma - \mu_i^\alpha$  は ORR-CHIPMAN<sup>34)</sup> の表をラグランジュの補間式<sup>35)</sup>で内挿して求めた. 以下で相境界の計算された温度はいずれもこれらの熱力学係数を求めるもととなつた自由エネルギーの表式の有効温度範囲に入っている<sup>17)</sup>.

一方、 $\epsilon_i^{(j)}$  は 3 元系での値であり、鉄合金ではこれらに関するデータは非常に乏しい. しかしながら、LUPIS-ELLIOTT<sup>36)</sup>によれば、2 元系の  $\epsilon_i^{(1)}$  および  $\epsilon_j^{(j)}$  が余り大きくない場合にはそれらを用い、

$$\epsilon_i^{(j)} \approx \frac{1}{2} \left\{ \epsilon_i^{(1)} + \epsilon_j^{(j)} - Z \left( \frac{\epsilon_i^{(1)}}{Z_j} \right)_{\text{binary } i-j} \right\} \dots [12]$$

の関係がある. ここで、第 3 項の  $i-j$  2 元合金は Fe に性質がより近い元素を溶媒にとり<sup>†2</sup>,  $Z_j$  はその相の結晶格子中の配位数である. この関係式は定性的な指針を与えるのみとされているが、非鉄金属で実験値と比較され良好な一致を見ている<sup>36)</sup>. これらの状況を考慮して本報では [12] 式を使用した (Table 2). 計算にはニュートンの逐次近似法<sup>37)</sup>を用いた.

Fig. 1 および 2 に計算結果を示す. 本結果は数値の選び方、特に  $\epsilon_i^{(j)}$  の値にかなり敏感であり、Fig. 2 (a) では [12] 式を使うよりも Fe-Ni-Cr 合金の同温度の活量の測定値<sup>38)</sup>から、著者により求められた値 ( $\epsilon_{Ni,\gamma}^{Cr} =$

†2  $Ge^{\circ X}$  の形<sup>17)</sup> から、 $i=Mn, j=Cr$  の場合はどちらをとつても同じ結果となる.  $i=Ni, j=Cr$  ではやや恣意的であるが、後出の  $\epsilon_{Ni,\gamma}^{Cr}$  の実験値により近い値を与える Cr を溶媒元素にとつた.

Table 2.  $\epsilon_i^{(j)}$  calculated from eq. [12].

	$\alpha$	$\gamma$
$\epsilon_{Mn}^{(Cr)}$	$1.58 - \frac{4439}{T}$	$-0.03 - \frac{749}{T}$
$\epsilon_{Cr}^{(Ni)}$	$-5.03 + 3.94 \times 10^{-3}T - 1.21 \times 10^{-6}T^2 + \frac{9195}{T}$	$0.755 + 3.85 \times 10^{-3}T - 3.21 \times 10^{-6}T^2 - \frac{4583}{T}$

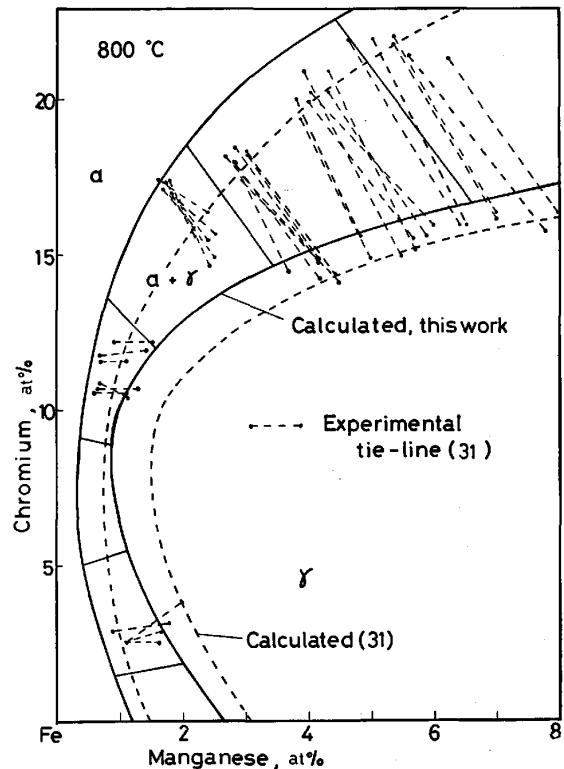


Fig. 1. Isothermal section of the Fe-rich corner of the Fe-Cr-Mn equilibrium phase diagram at 800°C.

0.7,  $\epsilon_{Ni,\alpha}^{Cr}$  はデータがなく 0 とした) を使つた方が測定

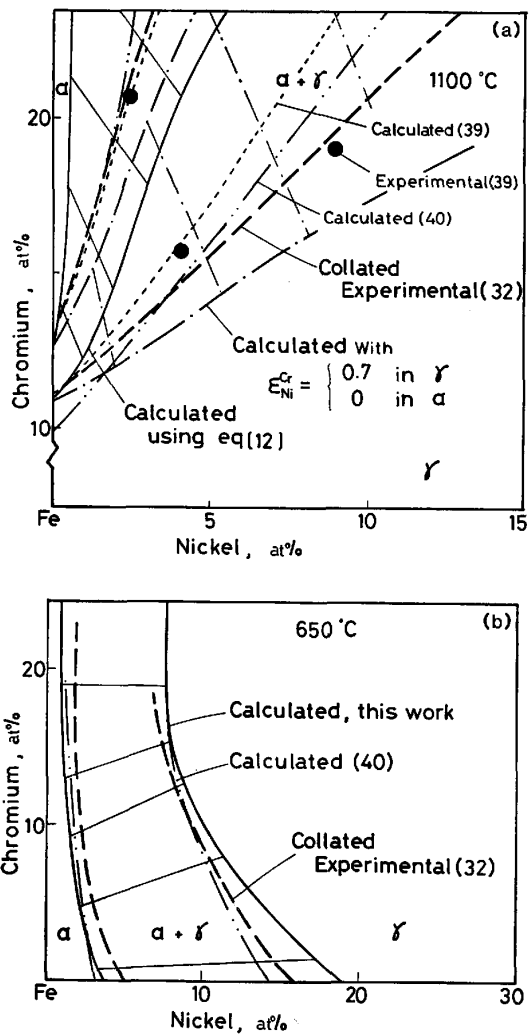


Fig. 2. Isothermal section of the Fe-rich corner of the Fe-Ni-Cr equilibrium phase diagram (a) at 1100°C and (b) at 650°C.

による境界線<sup>32)39)</sup> および他の計算結果<sup>39)40)</sup> とよく一致する。本結果は相境界の濃度を直接パラメータの決定に使用する計算方法<sup>31)39)</sup> に比べると一致の度合はやや劣るが、種々の Fe-X<sub>i</sub>-X<sub>j</sub> 合金で溶質元素の活量を測定して  $\epsilon_i^{(j)}$  の値を決めれば一致の度合を改善することができよう。このようにして決められた値は次節に述べる Fe-X<sub>i</sub>-X<sub>j</sub>-C 系の計算、あるいは合金元素の数が増えた場合にもそのまま使用することができる。

この計算法でより厳密に取り扱われたのは化学的相互作用に関する部分であつて、それにもかかわらず Fig. 2b で 650°C という磁気変態温度以下で良好な一致が見られるのは、[11-A] 式で用いた  $G^{ex}$  の表式に磁気エネルギーの分もあらかじめ含まれていることによると考えられる。磁気エネルギー項の分離に関しては ZENER による示唆<sup>41)</sup> 以来いくつかの研究があるが<sup>42)43)</sup>、このモデルの枠組みで強磁性体理論をとり入れさらに計算を改

良することは今後の課題である。

### 3.2 Fe-Ni-Cr-C 合金

#### 3.2.1 Cの活量の実験データとの比較

GREENBANK<sup>44)</sup>は  $\gamma$  領域で種々の組成の Fe-Ni-Cr-C と Fe-C 合金の試験片を H<sub>2</sub>と CH<sub>4</sub> の混合気体中で平衡させたあと、各合金の C濃度を測定している。このデータを本理論と比較するために次のような計算を行った。すなわち、両合金での C濃度は、

$$[\ln a_c]_{Fe-C} = [\ln a_c]_{Fe-Ni-Cr-C} \dots\dots\dots [13]$$

を満たしており、C濃度の関係は [13] 式を解くことによつて得られる。左辺の2元系では<sup>11)</sup>、

$$\ln a_c = \ln (r\gamma_c^2) + \ln y_c + 2z' \ln w'_c \dots\dots\dots [14]$$

また、4元系では [1-C] 式より、

$$\begin{aligned} \ln a_c = & \ln (r\gamma_c^2) + \ln y_c + Z' \ln w_c + 2z' \ln w'_c \\ & - Z' \{ \ln [1 + y_2 w'_2 (1 - \lambda_{2c}) + y_3 w'_3 (1 - \lambda_{3c})] \\ & - \ln [1 + y_2 w'_2 + y_3 w'_3] \} \dots\dots\dots [15] \end{aligned}$$

となる。ここに、 $w'_2$  と  $w'_3$  は [6-C] 式より、

$$\begin{aligned} w'_i = & 1 + \lambda_{ic} \gamma_c + \lambda_{ic} (\lambda_{ic} - 1) \gamma_c^2 \\ & + \lambda_{ic} \lambda_{2c} \gamma_2 \gamma_c + \lambda_{ic} \lambda_{3c} \gamma_3 \gamma_c + \dots \\ & i = 2 \text{ および } 3 \dots\dots\dots [16-A] \end{aligned}$$

また、

$$\begin{aligned} w_c = & 1 + \lambda_{2c} \gamma_2 + \lambda_{3c} \gamma_3 + \lambda_{2c} (\lambda_{2c} - 1) \gamma_2^2 + \lambda_{3c} (\lambda_{3c} - 1) \gamma_3^2 \\ & + \{ \lambda_{2c} (\lambda_{3c} - 1) + \lambda_{3c} (\lambda_{2c} - 1) \} \gamma_2 \gamma_3 \\ & + \lambda_{2c}^2 \gamma_2^2 \gamma_c + \lambda_{3c}^2 \gamma_3^2 \gamma_c + \dots \dots\dots [16-B] \end{aligned}$$

である。 $w'_c$  は [6-D] 式をそのまま用いる。[14] 式は [15] 式で  $\gamma_2 = \gamma_3 = 0$  とおいたものに他ならない。計算は前と同じニュートン法で行い、これに必要な Fe-C-X 合金の  $\gamma$  中の  $\ln r\gamma_c^2$ 、 $\epsilon_c^{(c)}$  および  $\epsilon_c^{(x)}$  の表式を Table 3 に示した。

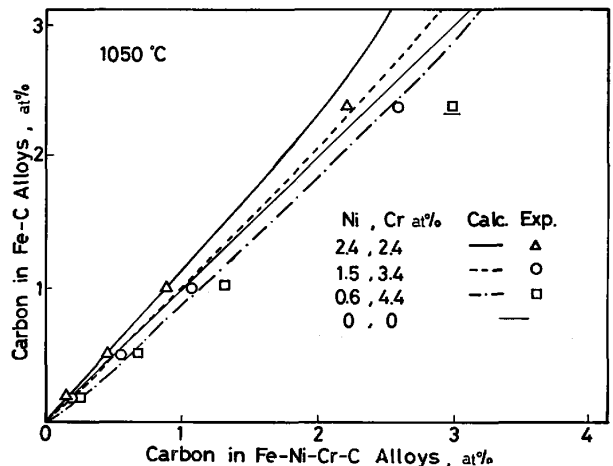


Fig. 3. Carbon concentration in Fe-Ni-Cr-C alloys as a function of that in Fe-C binary alloys coequilibrated in a hydrogen-methane atmosphere at 1050°C. A line under the symbol designates carbide precipitation<sup>44)</sup>.

Table 3. Activity coefficients and interaction parameters of carbon used in the calculation.

$\ln \gamma_c^0$	ref.	$\lambda_{cc}$	ref.	X	$\epsilon_c^{(X)}, \gamma$	ref.
$\alpha$ $-5.19 + \frac{12430}{T}$	(58)	—		Cr	$24.4 - \frac{38400}{T}$	(56)
$\gamma$ $-2.1 + \frac{5300}{T}$	(11)	$1 - \exp(-0.10 - \frac{290}{T})$	(11)	Ni	$-2.2 + \frac{7600}{T}$	(56)

Fig. 3 に見られるように、低濃度では実験データは計算した曲線の上によくのついているが、高濃度になるにつれずれが大きくなっている。これが最近接殻しか考慮しないなどの理論面の不十分さによるものか、計算に使用した熱力学係数 (特に  $\epsilon_c^{(X)}$ ) によるものか、あるいは C 濃度の系統的な測定誤差によるものかを判断することができない。Ni と Cr をほぼ等量含む合金 ( $\Delta$ 印) では、計算、実験とも傾き 1 の直線より上側に位置し、Cr による C の活量を減少する効果が Ni による増加の効果を上回っていることを示している。

3.2.2  $\alpha$ - $\gamma$  相境界

完全平衡 (ortho-equilibrium, 以下、オルソ平衡と記す) の相境界は 4 つの連立方程式、

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\gamma} \quad i=1, 2, 3 \text{ および } C \dots \dots \dots [17]$$

を解いて得られる。C が存在するときの置換型原子の活量を改めて書き下すと、

$$\begin{aligned} \ln a_i = & \delta'_{i1} \ln \gamma_i^{\alpha} + \ln Y_i - (Z+rZ') \ln Y_1 \\ & + \{r(1-z') - z\} \ln Y_{\gamma} + \delta'_{i1} \{Z \ln w_i + z \ln w'_i\} \\ & - \{Z \ln [1 + y_2 w_2 (1 - \lambda_{2i}) + y_3 w_3 (1 - \lambda_{3i})] \\ & + z \ln [1 + y_c w_c (1 - \lambda_{ic})] + rZ' \ln [1 + y_2 w'_2 + y_3 w'_3] \\ & + rz' \ln [1 + y_c w'_c]\} \quad i=1, 2 \text{ および } 3 \dots \dots [18] \end{aligned}$$

となる。計算は [6-D], [10], [15], [16] および [18] 式を [17] 式に代入して行われる。ニュートン法ではこれは  $4 \times 4$  行列の逆行列を計算する操作の繰り返しである。求める精度が得られるまでに必要な回数は方程式の数が増えてもさほど増加しない。

Fig. 4 に等 Ni 濃度断面におけるオルソ平衡の相境界の温度変化を示した<sup>45)</sup>。 $\alpha$  中の  $\epsilon_c^{(X)}$  はほとんど測定されておらず、すべて 0 とした。 $\alpha$  中の C 濃度は非常に小さいのでこれによる誤差も小さいと考えられる。ここでは炭化物との平衡相境界は含まれていないが、UHRENIUS<sup>21)</sup>による計算結果から、Cr のかなりの低濃度側まで (750°C で ~1.5 at%) 炭化物との 2 相領域が及んでいると見られる。なお、この系で比較に供する実験データは見当たらない。

Fe-C 基合金では C と他の合金元素との拡散速度の違いから合金元素の分配がほとんど起こらない para-equilibrium (以下、パラ平衡と記す) と呼ばれる擬平衡状

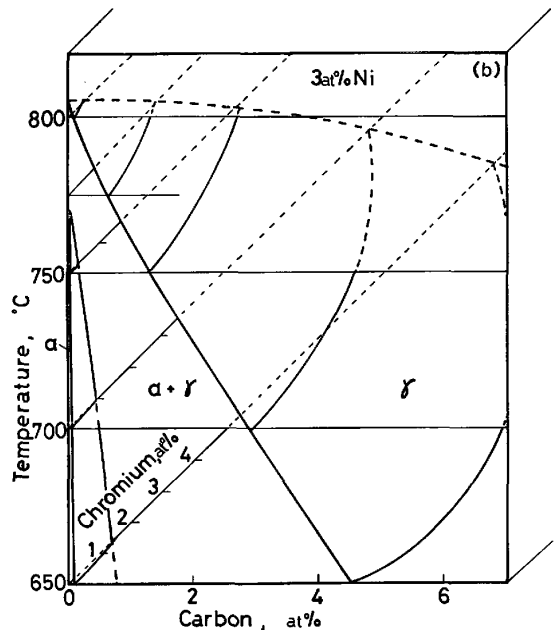
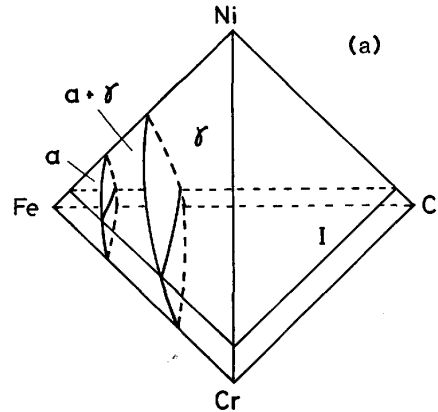


Fig. 4. (a) Schematic illustration of an isotherm of the Fe-Ni-Cr-C phase diagram. (b) Space isopleth ( $X_{Ni}=3 \text{ at}\%$ ) through the Fe-rich corner. It is the stacking of the section I in (a) at different temperatures.

態が考えられ<sup>23)46)~48)</sup>、局所平衡 (local equilibrium)<sup>49)</sup> と並んで変態の速度論の解明に重要な役割を果たしている。この状態に対する熱力学的条件は、一般の多成分系では、

$$\mu_c^{\alpha} = \mu_c^{\gamma} \dots \dots \dots [19-A]$$

$$(\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\gamma}) + \sum_{i=2}^m \theta_i (\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\gamma}) = 0 \dots \dots \dots [19-B]$$

と書かれる<sup>50)</sup>。ここに、 $\theta_i \equiv \gamma_i^{\alpha} = \gamma_i^{\gamma} = \text{const.}$  である。Fig.

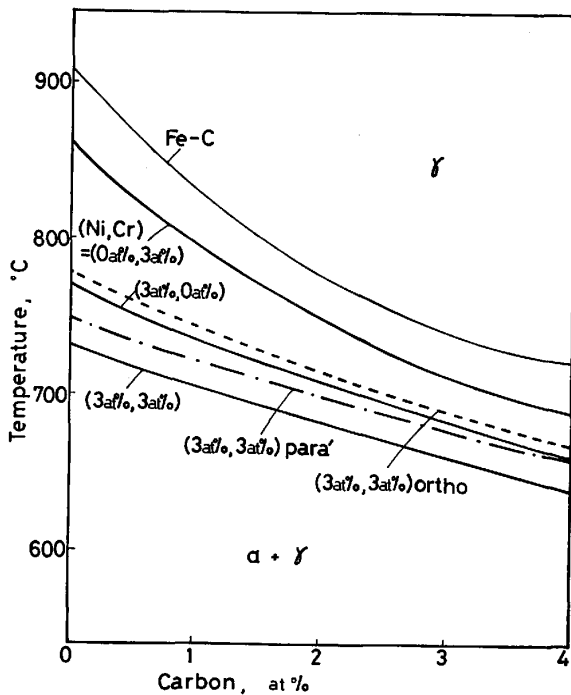


Fig. 5. Changes in the position of the paraequilibrium boundary with the composition in the Fe-Ni-Cr-C system (solid curves), together with the ortho ( $Ae_3$ , a broken curve), and the para' (see text, a dash-dot curve) equilibrium boundaries in the isoconcentration section at  $X_{Ni} = X_{Cr} = 3at\%$ .

5にNiとCrの成分の変化に伴うパラ平衡 $\gamma/(\alpha+\gamma)$ 境界(no-partition boundaryとも呼ぶ<sup>47)</sup>の位置の変化を示す。両元素とも $\gamma$ 安定化元素であるため、この境界はFe-C合金の $\gamma/(\alpha+\gamma)$ 境界に比べ下降している。

Fig. 5には、完全平衡境界の $X_{Ni} = X_{Cr} = 3at\%$ における等濃度断面上の位置も示してある。HILLERT<sup>51)</sup>、RUBBERG<sup>52)</sup>によつて論じられたように、パラ平衡の2相領域はオルソ平衡の内側に存していることがわかる<sup>†3</sup>。また、図中パラ'(para')と記した境界はFe中のNiとCrの拡散速度がかなり異なるため<sup>53)54)</sup>、Crについては分配がおこり、Niは分配されないと想定して計算したものである。2相領域の拡がりは、パラ平衡<パラ'平衡<オルソ平衡の順になっていることがわかる。

#### 4. 結 言

以上、一般化されたcentral atoms model<sup>24)</sup>を用いて侵入型固溶原子を含む多成分系における各成分元素の活量の表式を導き、Fe基およびFe-C基合金でパラ平衡およびオルソ平衡を含む $\alpha-\gamma$ の平衡相境界を計算して可能なかぎり実験値と比較した。合金元素の数が3つ

<sup>†3</sup> 図には $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 境界が省略してあるため、 $\gamma/(\alpha+\gamma)$ 境界が単に下側に移動しているように見える。

以上に増えても必要な実験データは基本的に変わりなく、Fe- $X_1$ - $X_2$ 合金の $\gamma$ と $\alpha$ 中の $\epsilon_i^{\gamma}$ さえ知られば、全く同様に計算することができる。ここに示した溶体の理論にかかわらず、概して特殊な仮定を排斥し、一般性を維持しようとするほど計算は複雑になるのが常であり、本報告でも得られた表式が他の多成分系のモデル<sup>37)55)~57)</sup>に比べ煩雑であるように見える。

しかしながら、たとえばFe-C-X合金の場合をとると計算に必要なパラメータの数は0と仮定したものも含め、HILLERT-STAFFANSONの正則溶液モデル<sup>21)</sup>では14個であるのに対し、本モデルでは10個と少なく、また、すでに見てきたようにパラメータの決定に必要な熱力学的諸データが容易に測定される量であること、中心原子のエネルギーが最近接殻の固溶原子の数に線型に依存することを仮定するかぎり、最高3元系までの測定データでよいことなどはこのモデルの統計力学的な厳密さと共に大きな利点と考えられる。とりわけ鋼では侵入型固溶元素はもちろん、少量の合金元素で熱力学的性質が大きく変わることが多く、そのような場合、ここで示した $w_i$ の展開は2次までで十分妥当である。これらのことから、このモデルの使用により、鋼の $\alpha-\gamma$ 変態の解析が促進されることを期待できる。

この研究を遂行するにあたり助言をいただいたクライマクス・モリブデン社の和田次康氏、川鉄技研の小原隆史氏、金材技研筑波の強力材料部の諸氏、およびその他の方々に感謝する。

#### 文 献

- 1) 和田次康: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1058; Trans. ISIJ, 8 (1968), p. 1
- 2) 西沢泰二, 長谷部光弘: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1887, p. 2086
- 3) R.P. SMITH: J. Amer. Chem. Soc., 68 (1946), p. 1163
- 4) R.H. FOWLER and E.A. GUGGENHEIM: Statistical Thermodynamics (1939) [Cambridge University Press, New York]
- 5) R.B. MCLELLAN and W.W. DUNN: J. Phys. Chem. Solids, 30 (1969), p. 2631
- 6) R.B. MCLELLAN, T.L. GARRARD, S.J. HOROWITZ, and J.S. SPRAGUE: Trans. Metall. Soc. AIME, 239 (1967), p. 528
- 7) L. KAUFMAN, S.V. RADCLIFFE, and M. COHEN: Decomposition of Austenite by Diffusional Process, ed. by V.F. ZACKAY and H.I. AARONSON (1962) p. 313 [John Wiley & Sons, New York]
- 8) L.S. DARKEN and R.P. SMITH: J. Amer. Chem. Soc., 68 (1946), p. 1172
- 9) H.I. AARONSON, H.A. DOMIAN, and G.M. POUND: Trans. Metall. Soc. AIME, 236 (1966), p. 753

- 10) G.J. SHIFLET, J.R. BRADLEY, and H.I. AARONSON: Metall. Trans., 9A (1978), p. 999
- 11) E.-H. FOO and C.H.P. LUPIS: Proceedings ICSTIS, Suppl. Trans. ISIJ, 11(1971), p.404
- 12) J. ÅGREN: Metall. Trans., 10A(1979), p.1847
- 13) 大谷博司, 長谷部光弘, 西沢泰二: 鉄と鋼, 68 (1982), S 530
- 14) M. HILLERT, T. WADA, and H. WADA: JISI, 205 (1967), p. 539
- 15) G. KIRCHNER, T. NISHIZAWA, and B. UHRENIUS: Metall. Trans., 4 (1973), p. 167
- 16) G. KIRCHNER, H. HARVIG, and B. UHRENIUS: Metall. Trans., 4 (1973), p. 1059
- 17) L. KAUFMAN and H. NESOR: Calphad, 2 (1978), p. 55, p. 81, p. 117, p. 295, p. 325, 3 (1979), p. 45
- 18) H.I. AARONSON, H.A. DOMIAN, and G.M. POUND: Trans. Metall. Soc. AIME, 236(1966), p. 768
- 19) C. ZENER: Trans. Metall. Soc. AIME, 203 (1955), p. 619
- 20) M. HILLERT and L.-I. STAFFANSON: Acta Chem. Scand., 24 (1970), p. 3618
- 21) B. UHRENIUS: Hardenability Concepts with Application to Steel, ed. by D.V. DOANE & J.S. KIRKALDY (1978), p. 28 [TMS-AIME]
- 22) C. WAGNER: Thermodynamics of Alloys(1952) [Addison-Wesley, Cambridge, Mass.]
- 23) J.B. GILMOUR, G.R. PURDY, and J.S. KIRKALDY: Metall. Trans., 3 (1972), p. 1455
- 24) E.-H. FOO and C.H.P. LUPIS: Acta Metall., 21 (1973), p. 1409
- 25) M. ENOMOTO and H.I. AARONSON: Submitted to Calphad
- 26) C.H.P. LUPIS and J.F. ELLIOTT: Acta Metall., 15 (1967), p. 265
- 27) J.-C. MATHIEU, D. DURAND, and E. BONNIER: J. Chim. Phys., 62(1965)11-12, p. 1289
- 28) C.H.P. LUPIS: Lecture notes at Carnegie-Mellon University, 発刊予定
- 29) C.H.P. LUPIS, L. PARGAMIN, and J.C. BOWKER: Unpublished research at Carnegie-Mellon University (1971 and 1979)
- 30) たとえば, 数学概論 (応用編) (寺沢寛一編) (1960), p. 364 [岩波書店]
- 31) G. KIRCHNER and B. UHRENIUS: Acta Metall, 22(1974), p. 523
- 32) Metals Handbook, Vol. 8, 8th ed. (1973) [ASM]
- 33) たとえば, 片山 巖, 幸塚善作: 日本金属学会会報, 21 (1982), p. 242
- 34) R.L. ORR and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 239(1967), p. 630
- 35) たとえば, 山内二郎, 森口繁一, 一松信共編: 電子計算機のための数値計算法 I (1965), p. 74 [培風館]
- 36) C.H.P. LUPIS and J.F. ELLIOTT: Acta Metall., 14(1966), p. 1019
- 37) たとえば, 長谷部光弘, 西沢泰二: 日本金属学会会報, 11 (1972), p. 879
- 38) F.N. MAZANDARANY and R.D. PEHLKE: Metall. Trans., 4(1973), p. 2067
- 39) M. HASEBE and T. NISHIZAWA: Applications of Phase Diagrams in Metallurgy and ceramics, ed. by G.C. CARTER, NBS Special publications 496, Vol. 2(1978), p. 911
- 40) L. KAUFMAN and H. NESOR: Z. Metallkd., 64 (1973), p. 249
- 41) C. ZENER: Trans. Metall. Soc. AIME, 203 (1955), p. 619
- 42) T. NISHIZAWA, M. HASEBE, and M. KO: Acta Metall., 27(1979), p. 817
- 43) M. HILLERT and M. JARL: Calphad, 2(1978), p. 227
- 44) J.C. GREENBANK: JISI, 210(1972), p. 111
- 45) F.N. RHINES: Phase Diagrams in Metallurgy (1956), p. 220 [McGraw-Hill, New York]
- 46) A. HULTGREN: Trans. ASM, 39(1947), p. 915
- 47) H.I. AARONSON and H.A. DOMIAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 236(1966), p. 781
- 48) M. HILLERT: Phase Transformation, ed. by H. I. AARONSON (1970), p. 181 [ASM]
- 49) M. HILLERT: The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids (1969), p. 231 [Institute of Metals, London]
- 50) M. ENOMOTO and H.I. AARONSON: submitted to Scripta Metall.
- 51) M. HILLERT: Jernkontorets Ann., 136(1952), p. 25
- 52) E. RUDBERG: 同上, 136 (1952), p. 91
- 53) J. FRIEDBERG, L.E. TORNDALH, and M. HILLERT: Jernkontorets Ann., 153(1969), p.263
- 54) 及川 洪: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1489
- 55) F. KOHLER: Monat. für Chemie, 91 (1960), p. 738
- 56) J.S. KIKALDY, B.A. THOMSON, and E.A. BAGANIS: Hardenability Concepts with Applications to Steel, ed. by D.V. DOANE and J.S. KIRKALDY (1978), p. 82[TMS-AIME]
- 57) N.A. GOKCEN: Scripta Metall., 16 (1982), p. 723
- 58) W.W. DUNN and R.B. MCLELLAN: Metall. Trans., 2 (1971), p. 1079