

(311) 鉄基多元系における溶質元素の固液間平衡分配に及ぼす溶質間相互作用の影響

大阪大学 工学部 森田善一郎
大学院 ○田中敏宏

1. 緒言：鉄合金における溶質の固液間平衡分配に及ぼす溶質間相互作用の影響は未だ明確ではない。本研究ではこれを明らかにすることを目的にして、前報¹⁾で示した鉄基三元系合金における係数 k_i^j を多元系合金に対して拡張した。また、Fe-C 基合金における溶質の平衡分配係数を実験的に求め、その結果を固液間分配に及ぼす合金元素の影響を示すパラメータを用いて検討した。さらに、Fe-N、H 基および Fe-P、S 基合金についても種々の検討を行った。

2. 平衡分配係数と溶質間相互作用との関係式の導出：前報¹⁾で示した鉄基三元系における溶質 i の平衡分配係数の合金元素 j による変化を示す係数 $k_i^j = k_o^{i,3}/k_o^{i,2}$ を多元系に拡張し、次式を導いた。

$$\ln k_o^{i,n}/k_o^{i,2} = \ln k_i^j k_i^1 k_i^m \dots = \sum (1 - k_o^j) \epsilon_i^j N_j^1 \quad \left[\begin{array}{l} k_o^{i,n}: n \text{ 元系における } i \text{ の平衡分配係数} \\ \epsilon_i^j: \text{相互作用母係数, } N_j^1: \text{モル分率} \end{array} \right]$$

$$= \sum \delta_i^j N_j^1 \quad \dots(1)$$
 ここで、(1) 式の $\delta_i^j = (1 - k_o^j) \epsilon_i^j$ は鉄基多元系における溶質 i の平衡分配に及ぼす合金元素 j の影響を示すパラメータであると考えられる。すなわち、 δ_i^j が正の場合には溶質 j は k_o^i を増加させ、負の場合には減少させることを意味している。

3. 実験方法：各種 Fe-C 基合金における溶質の平衡分配係数を前報²⁾と同様の方法で実験的に求めた。すなわち、所定の温度で平衡する固液共存相を急冷し各相内の溶質濃度を EPMA で分析した。特に本研究では試料を Cu板上に落下させ、さらに Ar ガスを吹つけて急冷速度を大きくし、また、EPMA 分析では面分析を行い、液相中の組織の乱れによる濃度測定上の誤差を小さくした。

4. 結果：Fig. 1 に Fe-C 基合金における溶質元素の平衡分配係数 k_o^i の実験結果を示す。同図より、Co、Ni、Cuの順に k_o^i が大きくなっていることが認められる。これは、 $\delta_i^C = (1 - k_o^C) \epsilon_i^C$ の ϵ_i^C が正で、その絶対値が Co、Ni、Cuの順に大きくなっていることによると考えられる。次に、Fe-C-Sn-Si系の実験結果について、 k_o^{Sn} は炭素濃度の増加とともに増加しているが、Siの添加により絶対値が減少することが認められる。ここで、 $\epsilon_{Sn}^{Si} > 0$ より ϵ_{Sn}^{Si} だけに着目すると Si は k_o^{Sn} を増加させることになり実験結果を説明できない。しかしながら、高炭素域では $k_o^{Si} > 1$ であることを考慮すると $\delta_{Sn}^{Si} = (1 - k_o^{Si}) \epsilon_{Sn}^{Si} < 0$ となり、Siの添加により k_o^{Sn} は減少することを説明できる。このようにして、固液間平衡分配に及ぼす溶質間相互作用の影響は ϵ_i^j だけでなく、 $\delta_i^j = (1 - k_o^j) \epsilon_i^j$ で評価することが妥当であると考えられる。また、Fig. 2 には、Fe-Ni-Cr合金における窒素の平衡分配係数の Ni および Cr濃度による変化を、(1) 式を用いて計算した結果を示す。以上のように、 δ_i^j を用いて鉄基多元系合金における固液間平衡分配に及ぼす溶質間相互作用の影響を検討することができると考えられる。

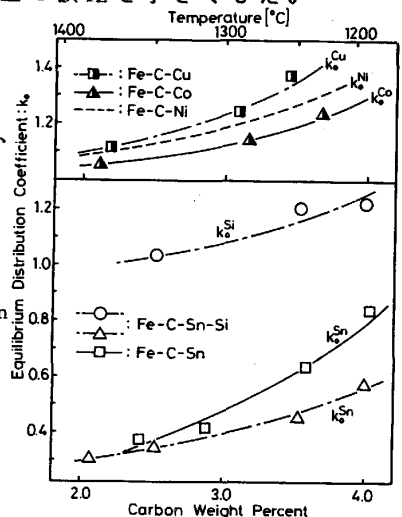


Fig.1 Equilibrium distribution coefficients of some elements in Fe-C base alloys.

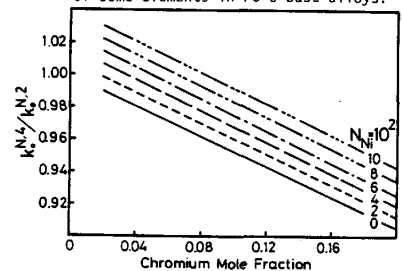


Fig.2 Change of k_4/k_2 of nitrogen with mole fraction of Cr and Ni in Fe-Cr-Ni-N alloy

参考 1) 森田、田中：鉄と鋼 69(1983) S260
文献 2) 森田、田中：鉄と鋼 68(1982) S1021