

東京大学大学院
東京大学工学部

○ 山田 朗
梅田 高照

1. 緒言

ある合金系における自由エネルギーを熱力学的モデル及びパラメーターを用いて表す事によってその系の状態図を計算してゆく手法が近年開発され、さまざまな合金系において、その応用が試みられつつある。しかしながら、これまでに発表報告されている例はほとんど系全体を対象とした巨視的な視点に立ったものであり、系全体の状態図の近似・解析としては妥当であると思われるが、ある特定の領域に対する現象への応用といった面ではいまだ不十分といわざるをえない。これは、モデルとして採用される熱力学的関数の適合性、それによって得られる状態図の近似と自由エネルギーの近似の妥当性等、さまざまな問題がその特定の領域において露呈されるからであり、必ずしも計算された状態図が正確とは言えない。

本研究では、Fe-Cr-Ni系の高Fe領域における平衡分配係数、熱分析等の実験値を、比熱、活量、潜熱等の文献値とあわせて、その領域におけるタイラインを含む固相面・液相面のフィッティングを試み、凝固過程における溶質挙動の解析等への応用・考察を行なった。

2. 計算方法

用いられた自由エネルギーモデルはHillert等によって提案された拡張正則溶体モデル(2元系、3元系相互作用パラメーターと呼ばれる項を導入することにより正則溶体モデルを拡張したもの)である。フィッティングの対象として同系における液相・固相平衡組成、Schürmann、Raynor等によってまとめられた液相・固相面、などの状態図上のデータにあわせ、比熱、混合・溶融エンタルピー、活量等の熱力学データを用いた。

これらのデータは全てパラメーターの関数として整理され、おのこのデータに付随する測定精度を考慮して、計算結果と測定値の誤差の二乗和が最小となるようにパラメーターを決定した。

3. 結果

得られたFe-Cr-Ni系における液相、固相面をSchürmannの状態図と比較したものをFig. 1, 2に示す。また、液相・固相平衡組成を実験値と比較したものをFig. 3に示した。

4. 考察

この例においては、ある領域を中心にフィッティングをおこなう場合重要なのはその系を構成する各2元系であり、2元相互作用パラメーターにより多元系状態図のほとんど全てが決定される。今回得られた液相・固相面と、その主な情報源であるSchürmannの状態図との差異は、Fig. 3に示されたようにおもにγ相におけるタイラインの長さ-液相・固相組成の差-にあらわれているが、これはFe-Ni系のフィッティング不足に基づくものである。

5. 結言

- 1) 多元系状態図をフィッティングするためには、各2元系におけるパラメーターの推定に細心の注意が必要である。
- 2) 熱力学データ等直接的データが不足している場合はT₀曲面のフィッティングで十分な目的を達することが可能である。
- 3) このために、液相・固相平衡組成のデータがきわめて有効となりうる。

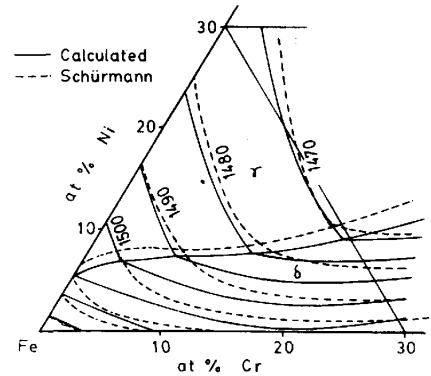


Fig.1 Liquidus Projection

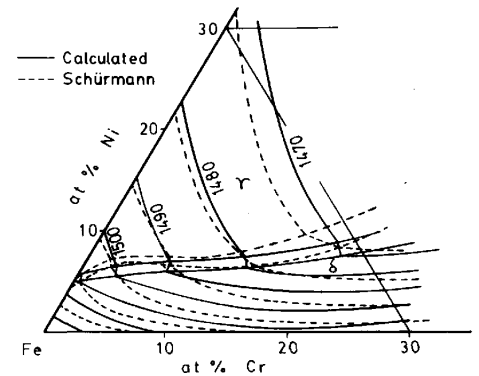


Fig.2 Solidus Projection

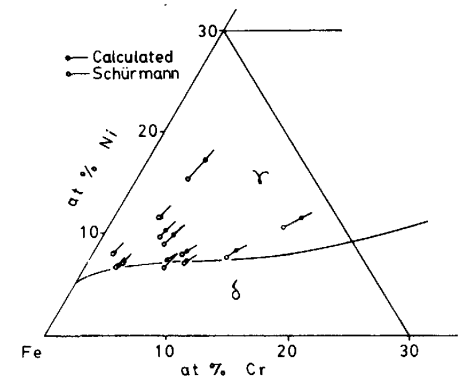


Fig.3 Tie-lines Plotted on Liquidus Projection