

© 1988 ISIJ

解 説

鉄合金における溶質元素の固液間
平衡分配係数の熱力学森田 善一郎*・田中 敏宏*²Thermodynamics on the Equilibrium Distribution Coefficients of Solute
Elements between Solid and Liquid Phases in Iron Alloys

Zen-ichiro MORITA and Toshihiro TANAKA

1. 緒 言

鉄合金における溶質元素の固液間平衡分配係数の値は、平衡する固相・液相中の溶質濃度の比で表され、鉄合金の凝固時のミクロ偏析をはじめとする諸現象を解析する上できわめて重要なパラメーターであることが知られている。鉄基2元系合金の場合には平衡状態図から簡単にその値を読み取ることができるが、3元系以上の多成分系鉄合金においては、溶質間相互作用の影響のために2元系の場合とは異なった値をとるものと考えられる。しかしながら、この点についての詳細な実験的・理論的研究結果はいまだ十分に蓄積されているとは言い難い。

本稿では、従来報告されている鉄合金における溶質元素の平衡分配係数の値を集録するとともに、多成分系鉄合金における溶質元素の固液間平衡分配を溶体熱力学の立場から検討した著者らの研究結果を中心に述べる。

2. 鉄合金における溶質元素の平衡分配係数の報告値

平衡分配係数 k_0^X は次式に示すように、平衡する固相と液相における溶質濃度の比で表される。

$$k_0^X = N_x^s / N_x^l \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$k_0^X = [\text{Mass \% X}]^s / [\text{Mass \% X}]^l \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 N_x は溶質 X のモル分率、 $[\text{Mass \% X}]$ は溶質 X の質量パーセント、また、添え字の L, S はそれぞれ液相、固相を示す。

Table 1, 2 および Fig. 1~5 に従来報告されている鉄合金における各種溶質元素の平衡分配係数 k_0^X の値をまとめて示した^{1)~45)}。Table 1 は主として Fe 基2元系合金を対象として報告された k_0^X の値を整理したものである^{1)~23)}。Fe 基合金における平衡分配係数につ

いては高橋ら⁴⁶⁾⁴⁷⁾による詳細な報告があるが、ここではさらに k_0^X のデータを追加し、後で述べるように k_0^X の物理的意味を明確にするため周期律表の形に整理してみた。Fig. 1, 2 は Fe-Cr-Ni 系^{24)~30)}、Fig. 3 は Fe-Cr-C 系における平衡分配係数の報告値を示している^{31)~33)}。Fig. 4 は Fe-C 基合金における液相-オーステナイト相平衡に対する各種溶質元素の平衡分配係数の炭素濃度による変化^{32)~40)}、また Fig. 5 は鉄合金における酸素の平衡分配係数に及ぼす各種合金元素の影響を示している⁴¹⁾。さらに Table 2 にはその他の多成分系鉄合金における平衡分配係数の値を示した^{33)38)42)~45)}。以上の表および図より明らかなように、Fe 基2元系における平衡分配係数については報告値の間のばらつきがきわめて大きく、推奨されるべき値はいまだ定まっていない。また、多元系合金については、Fe-C 基合金に対する報告値は多いが、他の合金鋼についての平衡分配係数の報告値はいまだ十分蓄積されているとは言い難い。

3. 平衡分配係数の一般的な熱力学的取扱い

次に、平衡分配係数 k_0^X についての熱力学的取扱いを、Fe-X2 元系合金を例にとつて述べる。この合金における固相、液相中の溶質 X の化学ポテンシャルは次の(3)、(4)式で与えられる³⁹⁾⁴⁸⁾⁴⁹⁾。

$$\mu_x^s = \mu_x^s + \Delta \bar{G}_x^{E,s} + RT \cdot \ln N_x^s \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\mu_x^l = \mu_x^l + \Delta \bar{G}_x^{E,l} + RT \cdot \ln N_x^l \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 μ_x は溶質 X の化学ポテンシャル、 μ_x^s は溶質 X の標準状態の化学ポテンシャル、 $\Delta \bar{G}_x^{E,x}$ は溶質 X の部分モル過剰自由エネルギー、 R はガス定数、 T は絶対温度である。固液平衡条件

$$\mu_x^l = \mu_x^s \quad \dots\dots\dots (5)$$

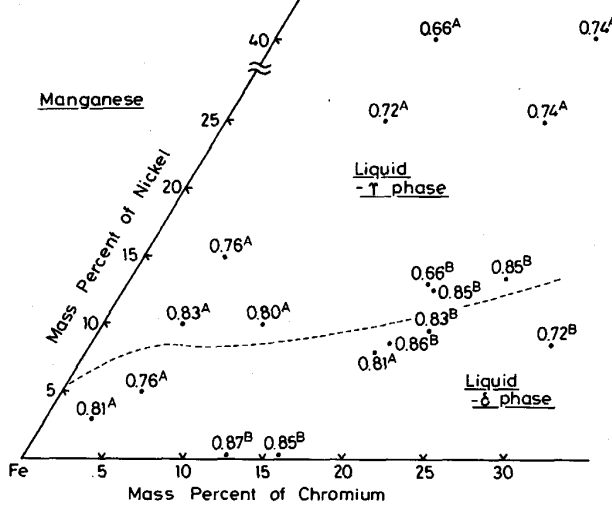
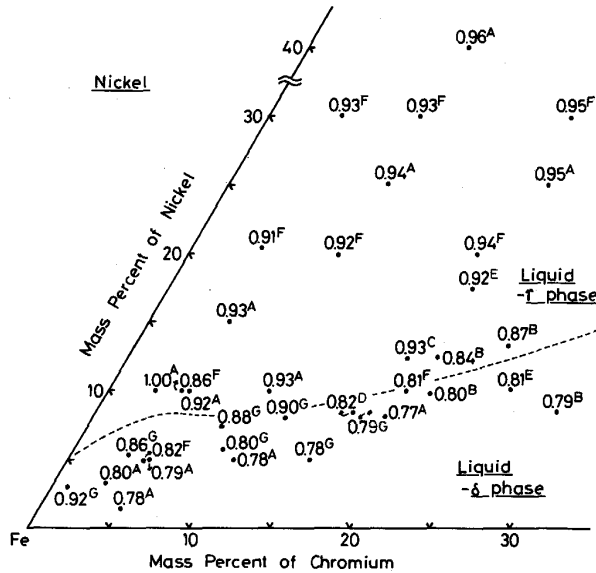
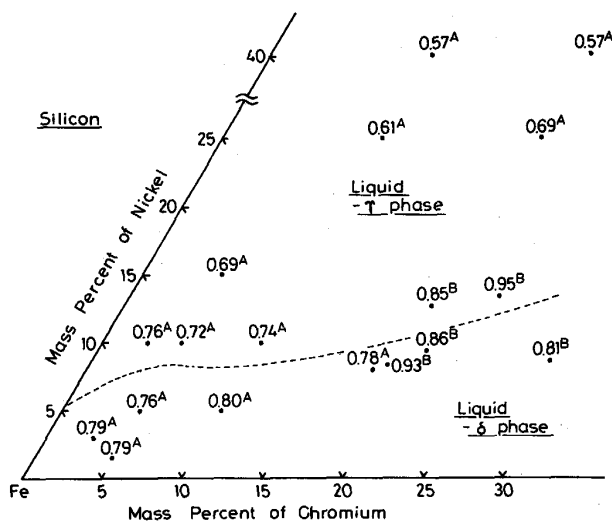
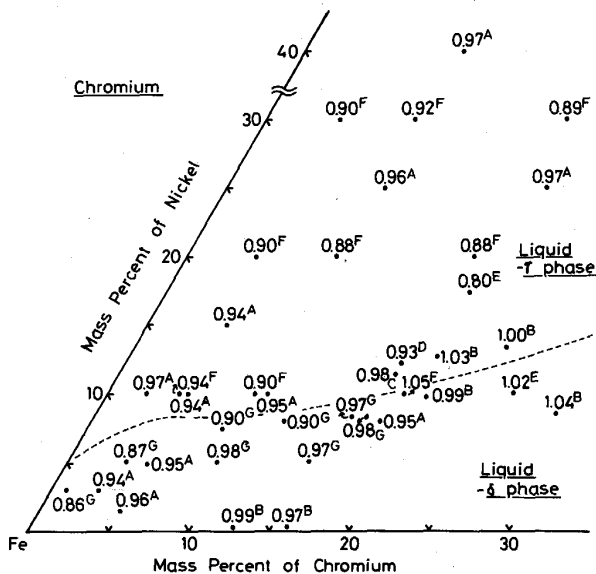
より、溶質 X の平衡分配係数 k_0^X が次式のように得られる。

昭和 62 年 10 月 8 日受付 (Received Oct. 8, 1987) (依頼解説)

* 大阪大学工学部教授 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

*² 大阪大学工学部助手 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University)

Key words: equilibrium distribution coefficient multi-component; iron alloy; thermodynamics.



References A : 24) ; B : 25) ; C : 26) ; D : 27) ; E : 28) ; F : 29) ; G : 30)

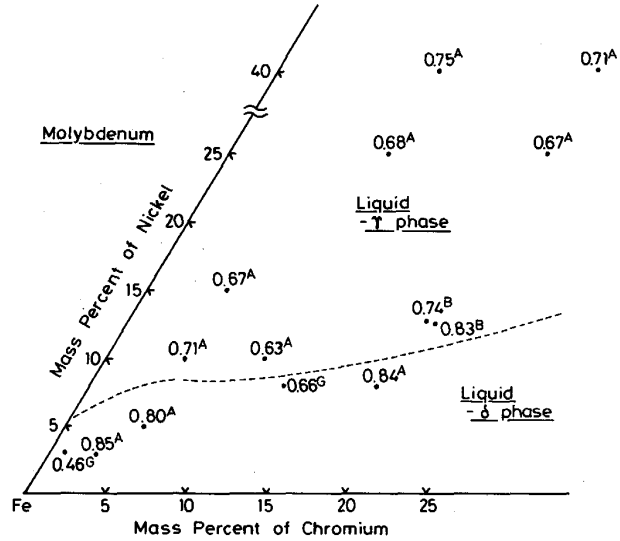
Fig. 1. Equilibrium distribution coefficients of Cr and Ni in Fe-Cr-Ni base alloys.

平衡分配係数が求められる。

特に、溶質 X の濃度が無限希薄の場合、言い換えると、Fe の融点近傍の温度においては、(7)式においてラウールの法則が成り立つことより、次の(8)式が得られる。

$$k_0^X = 1 + m \cdot \Delta H_{m,Fe} / RT_{m,Fe}^2 \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 $T_{m,Fe}$, $\Delta H_{m,Fe}$ はそれぞれ純 Fe の融点および融解熱である。また、 $m = (T - T_{m,Fe}) / N_X^L (< 0)$ は液相線勾配を示している。(8)式において $\Delta H_{m,Fe} / RT_{m,Fe}^2$ は溶質 X の種類によらず一定であるから k_0^X は液相線勾配のみに依存し、平衡状態図において液相線の勾配の大きな元素ほど k_0^X の値は小さくなることを意味している。Fe 基 2 元系合金において液相

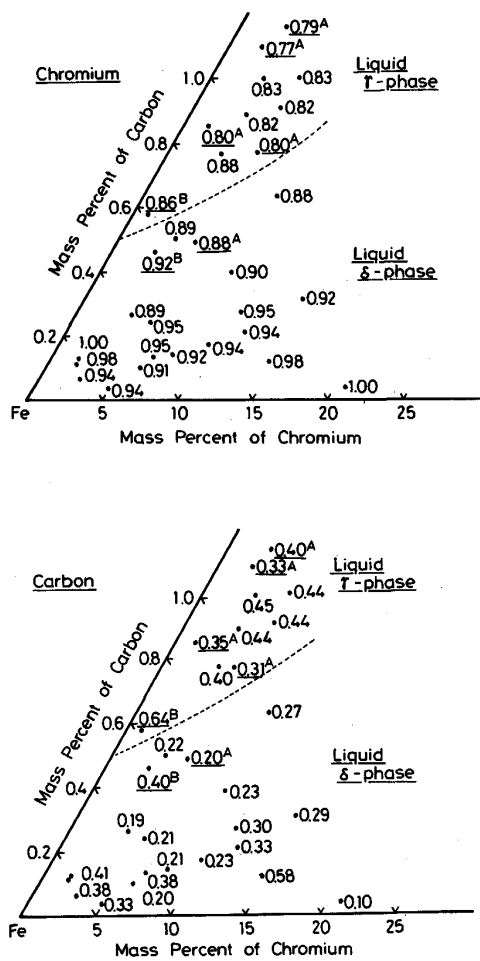


References A : 24) ; B : 25) ; G : 30)

Fig. 2. Equilibrium distribution coefficients of Si, Mn and Mo in Fe-Cr-Ni base alloys.

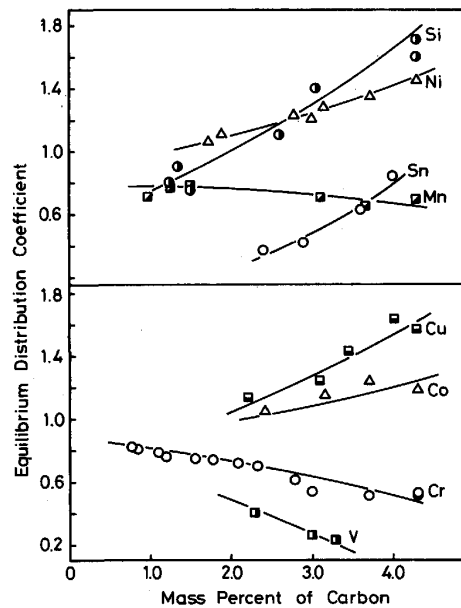
Table 2. Equilibrium distribution coefficients of various elements in multi-component iron alloys.

Composition (Mass%)														
Cr	C	Si	Mn				k_0^{Cr}	k_0^C	k_0^{Si}	k_0^{Mn}	(Ref.)			
1.00	0.58	0.30	0.45				0.86	0.64	0.87	0.86	(33)			
0.93	1.50	0.30	0.47				0.82	0.59	0.77	0.78	(33)			
1.47	0.98	0.29	0.45				0.82	0.56	0.80	0.71	(33)			
2.90	0.83	0.33	0.43				0.92	0.64	0.82	0.84	(33)			
2.88	1.62	0.33	0.47				0.83	0.68	0.85	0.83	(33)			
C	Si	P	S	Ni	Cr	Mo	k_0^C	k_0^{Si}	k_0^P	k_0^S	k_0^{Ni}	k_0^{Cr}	k_0^{Mo}	(Ref.)
0.35	0.27	0.006	0.006	---	1.19	0.268	0.34	0.80	0.23	0.11	---	0.87	0.64	(42)
0.99	0.22	0.012	0.008	---	1.48	---	0.53	0.87	0.26	0.20	---	0.78	---	(42)
0.10	0.38	0.012	0.008	10.08	19.35	---	---	---	0.36	0.12	0.84	---	---	(42)
C	Si	Mn	P	S	Al		k_0^C	k_0^{Si}	k_0^P	k_0^S	(Ref.)			
0.328	0.32	0.42	0.47	0.0045	0.15		0.31	0.77	0.29	---	(45)			
0.473	0.30	0.42	0.006	0.281	0.16		0.34	0.73-0.75	---	0.030-0.035	(45)			
Carbon Steel	Ni-Mn-Mo Steel		Ni-Cr-Mo-V Steel				SK 5 (JIS)							
k_0^C	k_0^C	k_0^{Mo}	k_0^C	k_0^{Mo}	k_0^{Cr}	(Ref.)	k_0^C	k_0^{Si}	k_0^{Mn}	k_0^P	k_0^S	(Ref.)		
0.45	0.41	0.47	0.35	0.47	0.76	(44)	0.39	0.88	0.82	0.25	0.02	(43)		
k_0^X at the eutectic temperature in Fe-C base alloys (Ref. 38)														
X :	Si	Ni	Co	Cu	Al	Cr	Mn	Mo	W	Ti	N	P	S	B
$k_0^X :$	1.71	1.46	1.18	1.57	1.15	0.53	0.70	0.41	0.26	0.04	2.04	0.15	0.06	0.06



References Without underline : 31)
With underline A : 32) ; B : 33)

Fig. 3. Equilibrium distribution coefficients of Cr and C in Fe-Cr-C base alloys.



References Si : 34), 35), 36) ; Ni : 38), 39) ; Sn : 40) ; Mn : 33), 36), 38) ; Cu : 38), 40) ; Co : 38), 40) ; Cr : 32), 33), 34), 37), 38) ; V : 39)

Fig. 4. Change in equilibrium distribution coefficients of various elements with the concentration of carbon in Fe-C base alloys.

線勾配は元素の周期律表に従つてほぼ周期的に変化することが知られており⁵⁰⁾⁵¹⁾、これより平衡分配係数についても原子番号による周期的変化が予想される。Fig. 6はTable 1に示した k_0^X の値の原子番号による変化を示したものであり、かなりのばらつきが認められるが、ほぼ周期的変化を示している。

一方、(6)式において、正則溶体(すなわち、Fe-X間の相互作用パラメーター Ω_{FeX} を用いて、 $\Delta G^{Ex,L} =$

$N_{Fe}^L N_X^L \Omega_{FeX}^L$, $\Delta G^{E_x,S} = N_{Fe}^S N_X^S \Omega_{FeX}^S$ となる。)を仮定すると、溶質 X の濃度が無限希薄の場合には、

$$\Delta \bar{G}_X^{E_x,L} = \Omega_{FeX}^L, \Delta \bar{G}_X^{E_x,S} = \Omega_{FeX}^S \dots\dots\dots (9)$$

となり、次式が得られる³⁹⁾⁴⁸⁾⁴⁹⁾。

$$k_0^X = \exp \{ (\mu_X^L - \mu_X^S + \Omega_{FeX}^L - \Omega_{FeX}^S) / RT \} \dots (10)$$

上式より、溶質 X の平衡分配係数は溶質の融解の自由エネルギーと Fe-X 間の相互作用エネルギーの固液間の差で決まることがわかる。西沢⁴⁹⁾は、上式を溶質 X の融解のエントロピー $\Delta S_{m,X}$ を用いて(11)式のように書き換え、平衡分配係数が著しく小さくなる条件として、下の2点を挙げている。

$$k_0^X = \exp [\{ \Delta S_{m,X} (T_{m,X} - T_{m,Fe}) + \Omega_{FeX}^L - \Omega_{FeX}^S \} / RT] \dots\dots\dots (11)$$

- 1) 溶質元素の融点が高い場合 ($T_{m,X} < T_{m,Fe}$)
- 2) 固相よりも液相において溶質 X と溶媒 Fe の混じり合う傾向の強い場合 ($\Omega_{FeX}^L \ll \Omega_{FeX}^S$)

Hume-ROTHERY ら⁵⁰⁾⁵¹⁾は k_0^X と直接関係する固相線・液相線勾配について、それらを支配する諸因子を溶質元素の族番号により整理し、その周期的変化について詳し

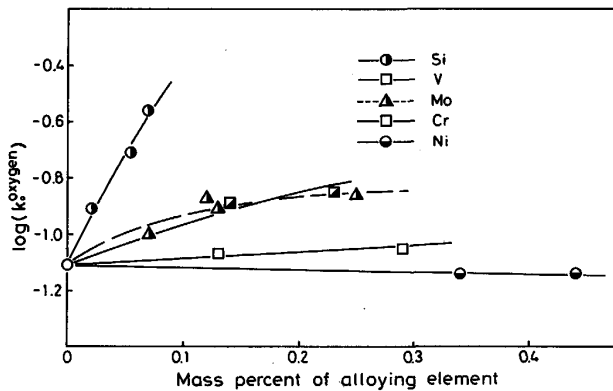


Fig. 5. Effects of various elements on the equilibrium distribution coefficient of oxygen in iron alloys.

く論じている。また最近著者らは、(10), (11)式中の固相と液相の Fe-X 間の相互作用エネルギーの差について、弾性連続体理論などの立場から検討を行い、溶質元素の物性値より k_0^X を評価できる理論式を導出した⁵²⁾。しかしながら、高温における物理定数などの不足および溶質が半金属・非金属の場合の Fe-溶質元素間の複雑な相互作用の取扱いなどに関して改良すべき問題が残されている。

今後、Fe 基 2 元系における k_0^X の正確な値を決定するためには、精密な実験値の蓄積とともに、Fe に対する各元素の物理的・化学的性質を考慮し、 k_0^X を支配する因子についてより詳細な定量的検討が行われることも必要であろう。

4. 3 元系鉄合金における溶質元素の平衡分配係数

次に、Fe-X-Y3 元系合金の場合について、溶質の平衡分配係数 k_0^X に及ぼす溶質間相互作用の影響について述べる。WAGNER⁵³⁾によると(6)式中の $\Delta \bar{G}_X^{E_x}$ は溶質濃度が希薄な 3 元系溶体に対して次のように書くことができる。

$$\Delta \bar{G}_X^{E_x} = RT \cdot \ln \gamma_X = RT (\ln \gamma_X + \epsilon_X^X N_X + \epsilon_X^Y N_Y) \dots\dots\dots (12)$$

- ここで、 γ_X : 溶質 X の活量係数
- γ_X^0 : 無限希薄状態における溶質 X の活量係数
- ϵ_X^X : 溶質 X の自己相互作用母係数
- ϵ_X^Y : 溶質 Y の溶質 X に対する相互作用母係数

(12)式を(6)式に代入すると、3 元系における溶質 X の平衡分配係数 $k_0^{X,3}$ は次のようになる。

$$\ln k_0^{X,3} = (\mu_X^L - \mu_X^S) / RT + \ln (\gamma_X^L / \gamma_X^S) + (\epsilon_X^{X,L} - \epsilon_X^{X,S} k_0^{X,3}) N_X^L + (\epsilon_X^{Y,L} - \epsilon_X^{Y,S} k_0^{Y,3}) N_Y^L \dots\dots (13)$$

一方、Fe-X 2 元系の場合には、上式において $N_Y^L = 0$ であるから

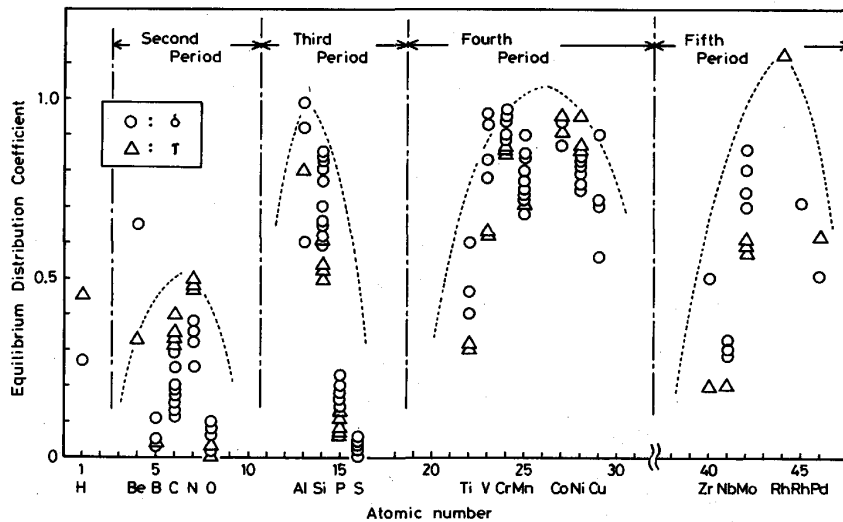


Fig. 6. Relationship between the equilibrium distribution coefficients of solute elements and its atomic number in iron alloys.

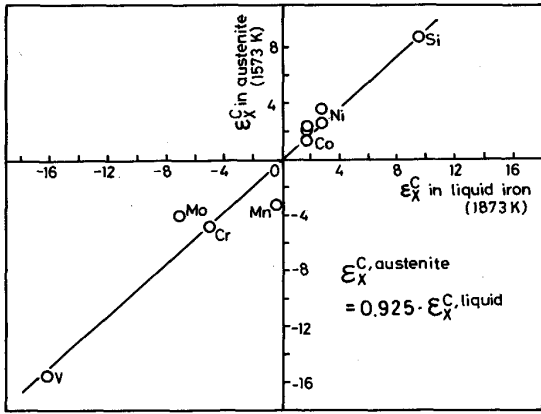


Fig. 7. Relationship between $\epsilon_X^{C,L}$ and $\epsilon_X^{C,S}$ in iron alloys.

$$\ln k_0^{X,2} = (\mu_X^L - \mu_X^S) / RT + \ln(\gamma_X^L / \gamma_X^S) + (\epsilon_X^{X,L} - \epsilon_X^{X,S} k_0^{X,2}) N_X^L \dots (14)$$

後に Fig. 9 に示すように、(13)、(14)式中の右辺第3項 ($\epsilon_X^{X,L} - \epsilon_X^{X,S} k_0^{X,2}$) N_X^L は他の項に比べて $k_0^{X,3}$ に対する寄与が小さいため、(13)式の右辺第1～3項は(14)式の右辺に近似的に等しいと考えられ、これより次の(15)式が得られる⁵⁴⁾。

$$\ln(k_0^{X,3} / k_0^{X,2}) = (\epsilon_X^{Y,L} - \epsilon_X^{Y,S} k_0^{X,3}) N_Y^L \dots (15)$$

(15)式において、左辺は溶質 X の平衡分配係数の3元系と2元系の比を表しており、合金元素 Y の添加による溶質 X の平衡分配係数の値の変化を示すパラメータであると考えられる。そこで、著者らはこの平衡分配係数の比 $k_0^{X,3} / k_0^{X,2}$ を分配相互作用係数 (Distribution interaction coefficient) k_X^Y と定義した⁵⁴⁾。すなわち、

$$k_X^Y = k_0^{X,3} / k_0^{X,2} \dots (16)$$

特に Fe-C 基合金においては、 $\epsilon_X^{C,L}$ と $\epsilon_X^{C,S}$ の間に Fig. 7 に示すような直線関係が認められることから³⁹⁾、

$$\epsilon_X^{C,S} = m \epsilon_X^{C,L} \dots (17)$$

とおくことにより次式が得られる。ここで m は比例定数である。

$$\ln(k_0^{X,3} / k_0^{X,2}) = (1 - m k_0^{C,3}) \epsilon_X^{C,L} N_C^L \dots (18)$$

例えば、先に Fig. 4 に示した Fe-C-X3 元系合金における各種溶質元素の平衡分配係数の値を用いて $\ln k_X^C = \ln(k_0^{X,3} / k_0^{X,2})$ を求めた結果を Fig. 8 に示す。なおここで、 $k_0^{X,2}$ としては文献²⁾、²³⁾の値を用いた。(18)式において $m \sim 1$ (Fig. 7) であり、また $k_0^{C,3} \sim 0.3$ (Table 1) であることから、鉄中で炭素と負の相互作用を示す ($\epsilon_X^{C,L} < 0$) 元素 X (V, Cr など) の平衡分配係数は炭素濃度の増加とともに減少し、一方、鉄中で炭素と正の相互作用を示す ($\epsilon_X^{C,L} > 0$) 元素 X (Si, Ni, Cu など) の平衡分配係数は炭素濃度の増加とともに増大すると考えられる。これは Fig. 8 に示した結果と良く対応している。このように、 $k_0^{X,3} / k_0^{X,2}$ を用いて

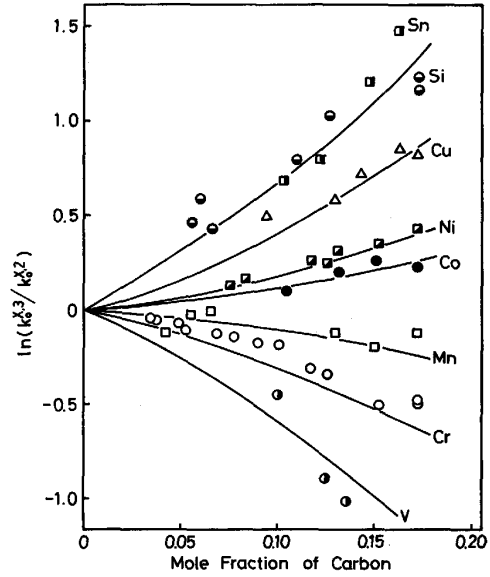


Fig. 8. Change in $\ln(k_0^{X,3} / k_0^{X,2})$ of various elements with the concentration of carbon in Fe-C base alloys.

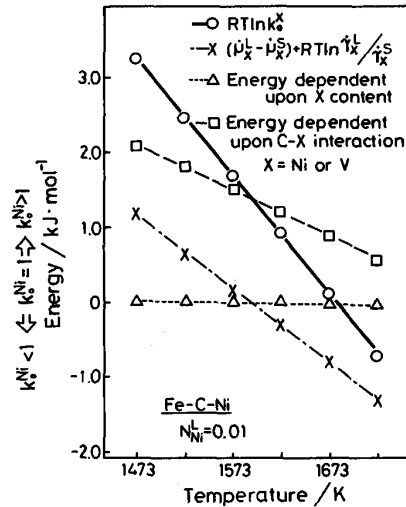


Fig. 9. Change in various energy components concerning the equilibrium distribution of Ni between solid and liquid phases with temperature.

整理することにより各元素の k_0^X に及ぼす炭素の影響が明瞭に示されることがわかる。

次に(13)式を用いて、一例として Fe-C-Ni 系における $k_0^{X,3}$ (X=Ni) に対する各項の寄与率を調べた³⁹⁾。

$$RT \cdot \ln k_0^{X,3} = \frac{(\mu_X^L - \mu_X^S) + RT \cdot \ln(\gamma_X^L / \gamma_X^S)}{\text{温度のみに依存するエネルギー}} + \frac{RT(\epsilon_X^{X,L} - \epsilon_X^{X,S} k_0^{X,3}) N_X^L}{\text{溶質 X の濃度に依存するエネルギー}} + \frac{RT(\epsilon_X^{C,L} - \epsilon_X^{C,S} k_0^{C,3}) N_C^L}{\text{C-X 間の相互作用に依存するエネルギー}} \dots (19)$$

結果を Fig. 9 に示す. 同図より, Fe-C 基合金においては C-X 間の相互作用が $k_0^{X,3}$ の絶対値に大きな影響を及ぼしていることがわかる.

以上のように, 非常に簡単な計算により, 3 元系鉄合金における平衡分配係数の溶質間相互作用による変化の様子を知ることができる. 鋼中でミクロ偏析が特に問題となる P, S についても, これらの平衡分配係数に及ぼす各種合金元素の影響を検討できる⁵⁴⁾. なお, Fe-C 系合金における溶質元素の k_0^X については, 共晶点における溶質の固液間分配も含めて, 香川ら^{34)~38)}により詳しい実験ならびに熱力学計算がなされている.

5. 多元系鉄合金における溶質元素の平衡分配係数

先に述べた平衡分配係数の取扱いは, 容易に多元系にも拡張できる. すなわち, (12)式を多元系に拡張した $\Delta G_x^{E^x} / RT = \ln \gamma_x$

$$= \ln \gamma_x + \epsilon_x^X N_X + \epsilon_x^Y N_Y + \epsilon_x^Z N_Z + \dots \quad (20)$$

を(6)式に代入し, 3 元系の場合と同様な取扱いを行うことにより, 多元系における溶質 X の平衡分配係数 $k_0^{X,M}$ (M: Multi-component) を表す次式が得られる.

$$\ln(k_0^{X,M} / k_0^{X,2}) = (1 - m k_0^{Y,M}) \epsilon_x^{Y,L} N_Y^L + (1 - m' k_0^{Z,M}) \epsilon_x^{Z,L} N_Z^L + \dots \quad (21)$$

ここで右辺において, 各合金元素に対する項はすべて $(1 - m k_0^{Y,M}) \epsilon_x^{Y,L}$ という形をしており, この項の符号および絶対値の大小により, 着目している元素 X の平衡分配係数の値が添加元素によつてどのように変化するか決定される. そこで著者らはこの項を分配相互作用パラメーター (Distribution interaction parameter) δ_x^Y と定義した²⁴⁾. すなわち,

$$\delta_x^Y = (1 - m k_0^{Y,M}) \epsilon_x^{Y,L} \quad (22)$$

なお, 先に定義した分配相互作用係数は多成分系においては次のように表される.

$$k_0^{X,Z} \dots = k_0^{X,M} / k_0^{X,2} \quad (23)$$

(20), (21)式は, 溶質濃度を質量パーセントで表示して取り扱うこともできる. 例えば, Fe-Cr-Ni 系合金に微量含まれる Si の平衡分配係数の合金元素濃度による変化を求める場合には次式が導かれる.

$$\log(k_0^{Si,4} / k_0^{Si,2}) = (1 - m k_0^{Cr,4}) e_{Si}^{Cr,L} [\text{Mass\%Cr}]^L + (1 - m' k_0^{Ni,4}) e_{Si}^{Ni,L} [\text{Mass\%Ni}]^L \quad (24)$$

ここで, $e_{Si}^{Cr,L}$, $e_{Si}^{Ni,L}$ は相互作用助係数である. 上式を用いて $k_0^{Si,4} / k_0^{Si,2}$ を計算する際, $k_0^{Cr,4}$, $k_0^{Ni,4}$ は Si の濃度が希薄であることから, それぞれ Fe-Cr-Ni 3 元系における, $k_0^{Cr,3}$, $k_0^{Ni,3}$ に近似的に等しいと考え, 例えば YAMADA ら⁵⁵⁾ が報告している Fe-Cr-Ni 3 元系状態図の計算値を用いることができる.

計算結果²⁴⁾を Fig. 10 に示す. 同図には比較のため(24)式と同様な式により Fe-Cr-C 系合金における

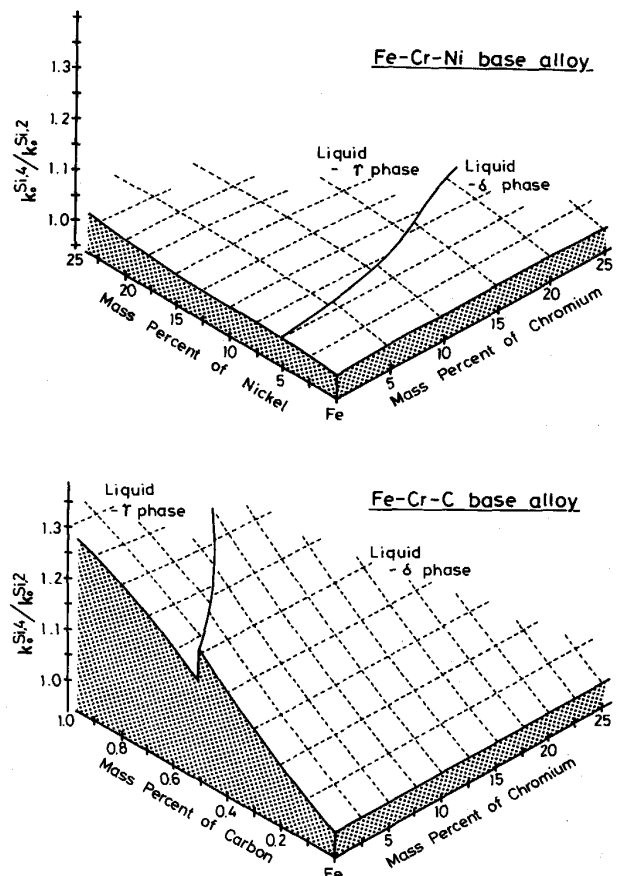


Fig. 10 Change in $k_0^{Si,4} / k_0^{Si,2}$ with the concentrations of Cr and Ni in Fe-Cr-Ni base alloys and Cr and C in Fe-Cr-C base alloys.

Si の平衡分配係数の Cr, C 濃度依存性を求めた結果も示した. Fig. 10 より, Fe-Cr-Ni 系合金においては Si の平衡分配係数の Cr, Ni 濃度依存性がきわめて小さく, 一方, Fe-Cr-C 系合金においては Si の固液間平衡分配に及ぼす炭素の影響が大きく, 溶質の固液間平衡分配を支配する因子の一つとして重大な役割を演じていることがわかる.

近年コンピューター計算によつて平衡状態図を作成する手法が発展してきたが⁵⁷⁾⁵⁸⁾, この手法を用いて多成分系鉄合金における溶質元素の平衡分配係数を計算しようとする試みが YAMADA ら⁵⁵⁾, KUNDRAT ら³¹⁾⁵⁶⁾, 石田²²⁾によつてなされている. 一般に多成分系合金における相平衡を計算するためには, 各相について多成分系溶体の過剰自由エネルギー ΔG^{E^x} を求めねばならない. この際一つの方法として合金を構成する各 2 元系の過剰自由エネルギーの組合せにより多元系における ΔG^{E^x} を求める近似式が種々提案されている⁵⁹⁾. しかしながら, 厳密には単に 2 元系における過剰自由エネルギーの組合せだけでは不十分であり, いくつかの Fe 基 3 元系合金において固液間平衡についての実験値を再現するため, 3 成分間の相互作用を示すパラメーターの導出がなされ

ている³¹⁾⁵⁵⁾⁵⁶⁾。4元系以上の合金に対する取扱いはさらに複雑となるため、今後計算に必要な熱力学データの蓄積が進められる一方で、2元系または3元系における過剰自由エネルギーを用いて4元系以上の合金系における ΔG^{Ex} を表す適切な近似式の導出も必要となるであろう。

6. 鉄合金における液相- δ 相間および液相- γ 相間における平衡分配係数の関係

最後に鉄合金における液相- δ 相間および液相- γ 相間における平衡分配係数の関係について述べる。鉄合金において液質濃度が希薄な場合、液相- δ 相間および液相- γ 相間における平衡分配係数 $k_0^{X,\delta}$ 、 $k_0^{X,\gamma}$ は次の(25)式で関係づけられる²¹⁾。

$$RT \cdot \ln(k_0^{X,\delta} / k_0^{X,\gamma}) = \Delta \bar{G}_X^{\delta-\gamma} \dots\dots\dots (25)$$

ここで $\Delta \bar{G}_X^{\delta-\gamma}$ はフェライト-オーステナイト安定化パラメーターであり、石田らにより各元素に対する値が報告されている⁶⁰⁾。

上式より、フェライト安定化元素であるTi, Moなどに対しては $\Delta \bar{G}_X^{\delta-\gamma} > 0$ となり

$$k_0^{X,\delta} > k_0^{X,\gamma}$$

一方、オーステナイト安定化元素であるCu, Niなどに対しては $\Delta \bar{G}_X^{\delta-\gamma} < 0$ となり

$$k_0^{X,\delta} < k_0^{X,\gamma}$$

の関係が成り立つ。過去に報告されている平衡分配係数の値はほぼ上の条件が満たされている。

7. 結 言

平衡分配係数は、その定義から見かけ上はきわめて単純なパラメーターであるが、本稿で述べたように、熱力学的な観点からは固相と液相における溶媒-溶質間の複雑な相互作用によつて決定されるもので、その詳細については現時点でも不明確な点が多い。合金成分の平衡分配係数の値そのものについては古くから報告がなされているが、精度の高い実験の遂行がきわめて困難であるため報告者間による測定値のばらつきが大きい。また実験そのものの信頼性に欠けることなどのため、確度の高い平衡分配係数の値を推奨することが今日まで困難であり、この分野における研究発展のひとつの障壁になつていようと思われる。

一方、近年多成分系における平衡分配係数の正確な値が要求されてきているが、このような場合には測定上の技術的困難さに加えて、複雑な溶質間相互作用が関与するためその解析もきわめて煩雑になることが考えられる。

このような背景のもとで今後はより精度の高い測定が実施しうよう努力するとともに、それから得られる確度の高い情報を蓄積し、さらにそれらを基にして平衡分配係数の物理的意味をより明確にしていくことが必要で

あると思われる。熱力学はこのひとつの手段として今後有効であろう。

文 献

- 1) A. HAYS and J. CHIPMAN: Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng., **135** (1939), p. 85
- 2) J. CHIPMAN: Basic Open Hearth Steelmaking (1951), p. 644 [the American Institute of Mining and Metallurgical Engineering, New York]
- 3) R. L. SMITH and J. L. RUTHERFORD: J. Met., **9** (1957), p. 478
- 4) W. A. TILLER: J. Iron Steel Inst., **192** (1959), p. 338
- 5) W. A. FISCHER, H. SPITZER and M. HISHINUMA: Arch. Eisenhüttenwes., **31** (1960), p. 365
- 6) W. A. FISCHER and R. ÜBEROI: Arch. Eisenhüttenwes., **33** (1962), p. 661
- 7) 大岡耕之, 三村 宏, 矢野清之助, 添田精一: 日本金属学会誌, **27** (1963), p. 342
- 8) W. Hume-ROTHERY and R. A. BUCKLEY: J. Iron Steel Inst., **202** (1964), p. 531
- 9) E. T. TURKDOGAN: Trans. Metall. Soc. AIME, **233** (1965), p. 2100
- 10) M. T. HEPWORTH, R. P. SMITH and E. T. TURKDOGAN: Trans. Metall. Soc. AIME, **236** (1966), p. 1278
- 11) 和田次康, 和田春枝: 日本金属学会講演概要, **31** (1967), p. 174
- 12) A. HOFFMANN: Arch. Eisenhüttenwes., **39** (1968), p. 191
- 13) 草野昭彦, 伊藤公允, 佐野幸吉: 鉄と鋼, **54** (1968), p. 553
- 14) F. OETERS and K. RÜTTIGER: Arch. Eisenhüttenwes., **40** (1969), p. 603
- 15) W. A. FISCHER and H. FRYE: Arch. Eisenhüttenwes., **41** (1970), p. 293
- 16) 高橋忠義, 工藤昌行, 市川 洸, 田中順一: 鉄鋼の凝固 (日本鉄鋼協会編) (1977), p. 104
- 17) 藤沢敏治, 今岡和也, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 196
- 18) 中村 泰, 江阪久雄: 鉄と鋼, **67** (1981), S 140
- 19) 西沢泰二: 第90・91回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1983), p. 1
- 20) M. C. M. CORNELISSEN: Ironmaking Steelmaking, **13** (1986), p. 204
- 21) Z. MORITA and T. TANAKA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **26** (1986), p. 114
- 22) 石田清仁: 状態図の基礎から応用まで (日本金属学会編) (1987), p. 49
- 23) 上島良之, 小松伸行, 溝口庄三, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 1551
- 24) Z. MORITA, T. TANAKA, N. IMAI, A. KIYOSE and Y. KATAYAMA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **28** (1988), p. 198
- 25) 鈴木 真, 浅野 剛, 梅田高照, 木村康夫: 鉄と鋼, **66** (1980), S 748
- 26) U. SIEGEL and A. HAAS: Neue Hütte, **29** (1984), p. 211
- 27) E. SCHÜRMANN and J. BRAUCKMANN: Arch. Eisenhüttenwes., **48** (1977), p. 3
- 28) J. HERITIER and J. LEVY: Scr. Metall., **10** (1976), p. 107
- 29) T. OKAMOTO, K. KISHITAKE and K. MURAKAMI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **21** (1981), p. 641
- 30) E. SCHÜRMANN and H. J. VOSS: Arch. Eisenhüttenwes., **48** (1977), p. 129
- 31) D. M. KUNDRAT, M. CHOCHOL and J. F. ELLIOTT: Metall. Trans. B, **15** (1984), p. 663
- 32) A. J. W. OGILVY, A. OSTROWSKI and D. H. KIRKWOOD: Met.

- Sci., **15** (1981), p. 168
- 33) T. UMEDA, Y. KIMURA, M. SUZUKI and T. OGATA: Proceedings of the 4th Japan-Germany Seminar on Basic Principles of Solidification of Steel with Special Regard to Continuous Casting, Tokyo (1980) Nov., p. 106
- 34) A. KAGAWA and T. OKAMOTO: *J. Mater. Sci.*, **19** (1984), p. 2306
- 35) A. KAGAWA and T. OKAMOTO: *Met. Sci.*, **14** (1980), p. 519
- 36) A. KAGAWA, K. IWATA, A. A. NOFAL and T. OKAMOTO: *Mater. Sci. Technol.*, **1** (1985), p. 678
- 37) A. KAGAWA, S. MORIYAMA and T. OKAMOTO: *J. Mater. Sci.*, **17** (1982), p. 135
- 38) 香川明男, 岡本 平: 鑄物, **57** (1985), p. 113
- 39) Z. MORITA and T. TANAKA: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **23** (1983), p. 824
- 40) 森田善一郎, 田中敏宏: 鉄と鋼, **69** (1983), S1023
- 41) K. NISHIKAWA, A. KUSANO, K. ITOH and K. SANO: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **10** (1970), p. 83
- 42) 鈴木 章, 長岡 豊: 日本金属学会誌, **32** (1968), p. 625
- 43) 高橋忠義: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 2176
- 44) 鈴木是明, 谷口晃造, 広田 謙: 鉄と鋼, **64** (1978), S606
- 45) 鈴木 真, 梅田高照, 木村康夫: 鉄と鋼, **67** (1981), S142
- 46) 高橋忠義, 工藤昌行, 市川 洵: 鉄鋼の凝固 (日本鉄鋼協会編) (1977)
- 47) 高橋忠義: 第3版鉄鋼便覧 I (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 193 [丸善]
- 48) 西沢泰二: 鑄物, **56** (1984), p. 53
- 49) 西沢泰二: 状態図の基礎から応用まで (日本金属学会編) (1987), p. 19
- 50) A. K. SINHA, R. A. BUCKEY and W. Hume-ROTHERY: *J. Iron Steel Inst.*, **207** (1969), p. 36
- 51) R. A. BUCKLEY and W. Hume-ROTHERY: *J. Iron Steel Inst.*, **201** (1963), p. 227
- 52) 田中敏宏, 森田善一郎, 清瀬明人, 今井規雄: 鉄と鋼, **73** (1987), S894
- 53) C. WAGNER: *Thermodynamics of Alloys* (1952) [Addison-Wesley Pub., London]
- 54) Z. MORITA and T. TANAKA: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **24** (1984), p. 206
- 55) A. YAMADA, T. UMEDA and Y. KIMURA: Proceedings of The 10th Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes, Paper No. 16, Tokyo (1985)
- 56) D. M. KUNDRAT: *Metall. Trans. A*, **17** (1986), p. 1825
- 57) L. KAUFMAN and H. BERNSTEIN: *Computer Calculation of Phase Diagrams* (1970) [Academic Press, New York]
- 58) 西沢泰二, 長谷部光弘: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 1887, p. 2086
- 59) 例えば, F. KÖHLER: *Monatsh. Chemie*, **91** (1960), p. 738, G. W. TOOP: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **233** (1965), p. 850
- 60) 石田清仁, 西沢泰二: 日本金属学会誌, **36** (1972), p. 270