The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	高炭素鉄合金の凝固における合金元素の挙動に関する研究
Author(s)	香川, 明男
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1904
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

高炭素鉄合金の凝固における
合金元素の挙動に関する研究

1985年

香 川 明 男

目　　次

第１章　総論　・・・

４－２節　実験方法　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・５１
４－３節　実験結果および考察
４－３－１　室温におけるセメンタイトの格子定数に及ぼす磁歪の効果・・・５３
４－３－２　セメンタイトの格子定数の焼鈍温度依存性・・・・・・・・・・５８
４－４節　結言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６０

第５章　共晶凝固における合金元素の固液間での分配

５－１節　緒言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６２
５－２節　安定系および準安定系共晶凝固時の平衡分配係数の測定
５－２－１　帯溶融実験用試料の作製　・・・・・・・・・・・・・・・６２
５－２－２　帯溶融実験　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６３
５－２－３　帯溶融した試料中のけい素とクロムの濃度分布・・・・・・・・６４
５－２－４　けい素およびクロムの共晶／溶鉄間での平衡分配係数・・・・・６９
５－３節　合金元素の共晶／溶鉄間での平衡分配係数の熱力学的計算・・・・・７２
５－４節　結言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・７７

第６章　高炭素鉄合金の凝固における窒素の分配

６－１節　緒言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・７９
６－２節　実験方法
６－２－１　セメンタイト／オーステナイト間での窒素の分配・・・・・・・８０
６－２－２　オーステナイト／溶鉄間での窒素の分配・・・・・・・・・・・８１
６－３節　実験結果
６－３－１　セメンタイト／オーステナイト間での窒素の平衡分配係数・・・８３
６－３－２　オーステナイト／溶鉄間での窒素の平衡分配係数・・・・・・・８４
６－４節　考察
６－４－１　窒素の平衡分配係数　・・・・・・・・・・・・・・・・・８６
６－４－２　凝固時の窒素の分配と気泡の生成　・・・・・・・・・・・８７

６－５節　結言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・９１

第７章　鉄－炭素二元共晶温度と共晶凝固に及ぼす合金元素の影響

７－１節　緒言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・９２
７－２節　Ｆｅ－Ｃ基三元系における二元共晶温度ならびに共晶組成の計算
７－２－１　計算式の導出　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・９３
７－２－２　共晶温度を左右する因子　・・・・・・・・・・・・・・・１０１
７－２－３　二元共晶温度の合金元素濃度依存性　・・・・・・・・・・１０３
７－３節　鋳鉄の共晶凝固への合金元素の効果
７－３－１　合金元素の共晶／溶鉄間での平衡分配係数と黒鉛化との関係　１０７
７－３－２　黒鉛化への影響因子　・・・・・・・・・・・・・・・・・・１１０
７－４節　結言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１１５

第８章　総括　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１１７

謝辞　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１２２
参考文献　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１２３
本研究に関する発表論文　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１２８

第１章　総論

鋳物は溶解と凝固という過程を経て製造されるが，溶湯に含まれる合金元素は凝固の過程において固液間に異なった濃度で分配される。この合金元素の分配は凝固組織の形成に影響を及ぼし，ミクロ偏析や鋳造欠陥の発生に影響するので重要である。

凝固時の合金元素の分配現象によって引き起こされるミクロ偏析が材料の機械的性質を著しく劣化させることはよく知られている。[1-3]　ロール材として使用されるクロムを含む過共析鋼においては，凝固時のクロムの偏析に起因した炭化物の二次偏析が生じ[4,5]，このためにロールの磨耗量が場所的に異なり，ロール表面に凹凸が生じることが報告されている。炭化物の二次偏析を防止するには凝固時のクロムの偏析をなくす必要があり，このために凝固時のクロムの分配挙動が明らかにされねばならない。過共析鋼の凝固においては溶鉄から初晶オーステナイトが晶出し，合金元素は溶鉄とオーステナイト間に分配される。高炭素鉄合金に含まれる合金元素の分配は，その元素の平衡分配係数によって定量化されるが，オーステナイト／溶鉄間での合金元素の平衡分配係数は，炭素や他の合金元素との間の相互作用によって変化するため，鉄基二元系での値とは異なるものである。これまで鉄基二元系での平衡分配係数は多数報告されている[6-16]が，高炭素側での鉄－炭素基三元系あるいは多元系での平衡分配係数については十分明らかにされていない。したがって合金元素の凝固時の挙動を議論するさい，まず，その元素の平衡分配係数を求める必要がある。

亜共晶組成の鋳鉄の凝固においては，初晶オーステナイトの晶出に引き続いて共晶凝固が起こる。このさい，黒鉛共晶が形成されるかレデブライトが形成されるかは合金元素によって大きく左右される。たとえば，合金ねずみ鋳鉄においては高強度化ならびに肉厚感受性の低減のために，クロム，バナジウム，モリブデン，ニッケルなどの合金元素が添加されるが，強力な炭化物形成元素であるクロムやバナジウムは材料の品質を著しく低下させるチルあるいは共晶セル境界炭化物の発生を誘発する。また，けい素やニッケルなどの黒鉛化促進元素でも，これらを多量に含む鋳鉄においては共晶セル境界炭化物が形成されることがある。これまで共晶凝固と合金元素との関係は黒鉛共晶とレデブライトの成長速度ならびに共晶温度に及ぼす合金元素の影響をもとに議論されてきたが，共晶の成長速度への合金元素の影響については，けい素，クロムなどの２，３の元素の影響が報告されて

いるだけで[17-19]，その他の多くの元素については明らかにされていない。また共晶温度への合金元素の影響については，CharbonnierとMargerie[20]によって合金元素のミクロ偏析をもとに定性的な議論がなされているが，けい素やクロムを含む２，３の系について求められている共晶温度の実測値においては研究者によって異なった結果が得られている。[17,18,21-23]　共晶凝固時の黒鉛化との関係において，セメンタイト／オーステナイト間での合金元素の分配[24,25]や溶鉄の炭素活量への合金元素の影響[26]も議論されているが，これらのパラメータと黒鉛化との関係の理論的根拠は明らかでない。本来，共晶温度は，その系における熱力学的平衡条件より決定されるものであるから，共晶温度への合金元素の影響は共晶凝固時に共存する相の熱力学的性質から理論的に評価され得るものであり，共晶凝固時の黒鉛化と合金元素の関係も共存相の熱力学的安定性から知られるものと考えられるが，これまで，共晶温度に及ぼす合金元素の影響ならびに黒鉛化現象を理論的に取り扱った研究は数少ない。

凝固時のガス元素の分配に関連した問題として，鋳造欠陥のひとつである気泡またはピンホールが鋳物に発生することがある。尿素系フラン・レジン鋳型やヘキサメチレンテトラミンを添加したシェル鋳型が使されるときには，鋳造時に溶湯と鋳型との反応によって多量のアンモニアガスが鋳型から発生し，このアンモニアガスの分解によって溶湯中の窒素が急増することがある。このような多量の窒素を含んだ溶湯が凝固するときには窒素による気泡が生成する危険性がある。この問題に関しては，凝固時の窒素の分配挙動が明らかにされねばならない。

以上の合金元素の分配に関連したいくつかの問題においてセメンタイトの平衡組成への合金元素の影響について検討する必要がある。

鉄ー炭素二元系に形成されるセメンタイトが共析温度以上の高温では化学量論的組成より低い炭素濃度をもつことが，すでに１９４４年にPetch[27]によって指摘されており，共晶温度におけるセメンタイトの平衡炭素濃度が２，３の研究者によって推定されている[28,29]が，セメンタイトの平衡炭素濃度に及ぼす合金元素の影響については明らかにされていない。また，多くの研究者の間で議論が分かれているセメンタイトへのけい素の固溶の問題[24,30-38]も明らかにされねばならない。

以上のような背景から，本研究ではセメンタイトの平衡組成への合金元素の影響，高炭素鋼および鋳鉄の凝固における合金元素の平衡分配係数および鋳鉄の共晶凝固への合金元

素の影響について調べ，合金元素の分配に関連した上記の問題を解明するための基礎的な知見を得ることを目的とした。

本論文の第２章以降の構成と内容を以下に述べる。

第２章においては，オーステナイト／溶鉄間での種々の合金元素の平衡分配係数を熱力学的計算より求め，計算値と実測値との比較から平衡分配係数の計算方法の有効性について述べ，さらにクロムのミクロ偏析の低減方法について検討を加えた。

第３章と第４章においては，セメンタイトの格子定数の精密測定からセメンタイトへのけい素の固溶の問題とセメンタイトの平衡組成に及ぼす合金元素の影響について述べた。

第５章においては，共晶凝固時の合金元素の平衡分配係数を帯溶融法で求める方法について述べ，さらに平衡分配係数を評価する計算式を導出し，その有効性について述べた。

第６章においては，高炭素鋼および鋳鉄の凝固時の窒素の分配を調べ，凝固時の窒素による気泡の生成条件について検討した。

第７章においては，鉄－炭素基三元系での二元共晶温度ならびに共晶組成を計算する式を導出し，鋳鉄の共晶凝固に及ぼす合金元素の影響を熱力学的に考察した。

第８章においては，本研究で得られた結果を総括した。

第２章　オーステナイト／溶鉄間での合金元素の分配

２－１節　緒言

鋳物や鋳塊における合金元素のミクロ偏析は，冷却速度や合金の組成などにも影響されるが，その元素の平衡分配係数に密接に関連し，平衡分配係数が１より離れるほどミクロ偏析は大きくなる。ミクロ偏析をなくすために通常は均質化焼鈍が行われる。また鍛造は材料の均質化には有効な手段となるが，均質化焼鈍が不完全な場合には，たとえば，鋼における帯状組織（banded structure)として偏析が残り，使用中に材料が破損するといった事故を誘発する。ロール材として使用されるクロムを含む過共析鋼においては，すでに述べたように凝固時のクロムの偏析に起因した炭化物の二次偏析が生じる。Ｆｅ－Ｃ－Ｃｒ過共析鋼における炭化物の二次偏析は，Roseら[4]，DohertyとMelford[39]，Flemingsら[40]および岸武ら[5]によって調べられており，そこではクロムの偏析比と冷却速度あるいは炭素含有量の関係が議論されている。岸武らは，さらに，クロムの偏析に及ぼすけい素とニッケルの添加の影響を調べているが，クロムの平衡分配係数がこれらの元素によって影響されるかどうかを明らかにしていない。適当な合金元素の添加により，クロムの偏析に起因した炭素の二次偏析を防止するには，まず，これらの合金元素がクロムの凝固時の偏析にどのように影響するかを知る必要がある。Ｆｅ－Ｃ－Ｃｒ三元系におけるオーステナイト／溶鉄間でのクロムの平衡分配係数は炭素とクロムの相互作用によりＦｅ－Ｃｒ二元系での値とは異なるであろうし，またクロムの濃度にも依存するであろう。さらに，この系に合金元素を添加したときには，クロムと合金元素間の相互作用ならびに炭素と合金元素間の相互作用などの複雑な影響を受けて，クロムの平衡分配係数が変化することが予想される。

本章では，Ｆｅ－Ｃ基三元系ならびに多元系合金における合金元素の平衡分配係数に及ぼす合金元素間相互作用の影響を明らかにするために，まず，Ｆｅ－Ｃ－Ｘ三元系のいくつかの系について合金元素のオーステナイト／溶鉄間での平衡分配係数を測定し，得られた実測値と熱力学的計算値を比較することにより，平衡分配係数の計算方法の有効性について検討した。さらに，この計算法を四元系に適用し，Ｆｅ－Ｃ－Ｓｉ－ＸおよびＦｅ－Ｃ－Ｃｒ－Ｘ四元系合金におけるけい素とクロムの平衡分配係数に及ぼす第４元素の影響を調べた。

２－２節　実験方法ならびに実験結果

２－２－１　Ｆｅ－Ｃ－Ｘ（Ｘ＝Ｃｒ，Ｓｉ，Ｍｎ）三元系における合金元素の平衡分配係数

電解鉄，電極黒鉛，電解クロム，金属けい素および電解マンガンから，第３元素としてＣｒ，ＳｉおよびＭｎを含むＦｅ－Ｃ合金を高周波溶解炉で溶製し，溶湯を内径10㎜φの金型に鋳込んで，表２－１に示す亜共晶合金の丸棒試料を作製した。　オーステナイト／溶鉄間での炭素と第３元素の平衡分配係数を測定するために，表２－１に示した合金の約10gを図２－１に示した炉内のアルミナ製るつぼ中で溶解したのち，固相率が約10%となる温度まで冷却し，その温度に保持してオーステナイト中と溶鉄中の合金元素濃度を平衡させた。この固液共存状態で平衡させた試料を図２－１のストッパーを引き上げることによって，るつぼ底に開けた孔より油中あるいは10%KOH水溶液中へ落下させて急冷した。

表２－１　試料の化学組成

System	Equilibration temperature(K)	Composition(wt%)			
		C	Cr	Si	Mn
Fe-C-Cr	1478	3.66	0.51	-	-
	1518	3.04	0.42	-	-
	1523	3.04	0.42	-	-
	1578	2.77	0.38	-	-
Fe-C-Si	1473	3.04	-	1.16	-
	1473	3.01	-	2.20	-
	1473	2.69	-	3.13	-
	1573	2.59	-	1.09	-
	1573	2.40	-	2.06	-
	1573	2.13	-	3.07	-
	1673	1.36	-	0.94	-
	1673	0.90	-	1.88	-
	1673	0.76	-	2.82	-
Fe-C-Mn	1473	3.66	-	-	0.86
	1473	3.44	-	-	1.91
	1473	3.48	-	-	3.06
	1573	3.12	-	-	0.94
	1573	2.85	-	-	1.75
	1573	2.88	-	-	2.82
	1673	0.93	-	-	0.68
	1673	1.34	-	-	1.62
	1673	1.22	-	-	2.80

予備実験で，後述の方法で測定した合金元素の平衡分配係数と保持時間の関係を1473K保持の試料について調べた結果，保持時間が１時間以上では実験誤差範囲内で平衡分配係数は一定になることが知られた。そこで表２－１の各温度における保持時間は60分ないし90分とした。急冷試料を２つに切断し，切断面をエメリー紙およびアルミナ粉末を使ってバフで順次研磨したのち，３％ナイタールで腐食して組織観察を行った。この結果，高温保持中の試料の脱炭ならびに油中への急冷時の浸炭はみられなかった。断面組織における初晶オーステナイトと急冷前の液相部にビッカース硬度計で圧痕をつけて目印とし，再び断面を研磨して腐食組織を除去したのち，初晶オーステナイトと液相部の合金元素濃度をＸ線マイクロアナライザーを使って，加速電圧20kV,試料電流0.02μAで分析した。クロムの濃度分布の一例を図２－２に示した。オーステナイトおよび液相部の合金元素濃度として各々10ヶ所の平均をとり，オーステナイト中の合金元素濃度と液相部の合金元素濃度の比として合金元素の平衡分配係数をもとめた。このようにして得られたクロム，けい素，およびマンガンの平衡分配係数を図２－３と図２－４に示した。これらの図において，液相線温度の低下は液相線上の炭素濃度の増加を意味する。図２－３に示したように，クロム

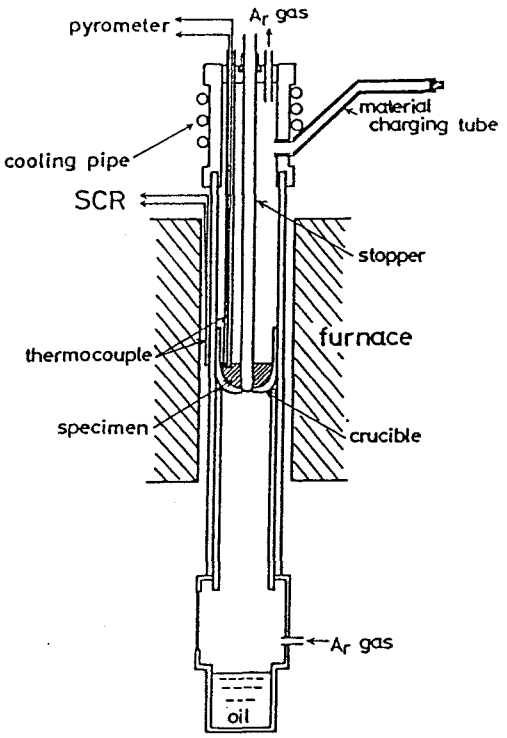


図２－１　固液共存試料の急冷実験用装置

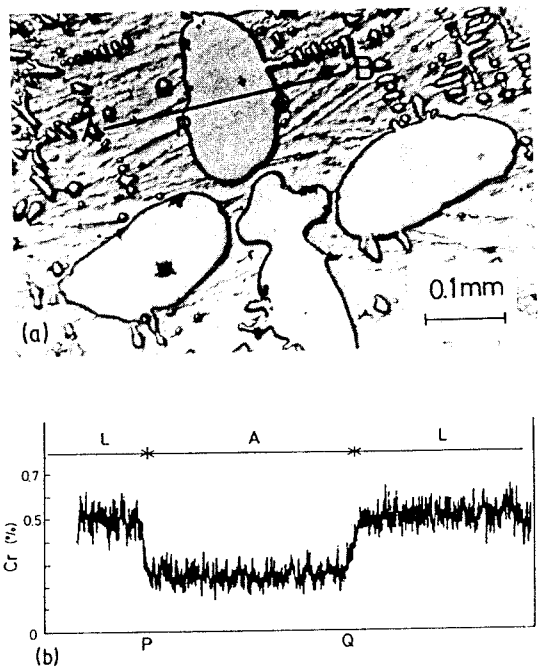


図２－２　固液共存状態から急冷したＦｅ－Ｃ－Ｃｒ合金の組織とクロム分布

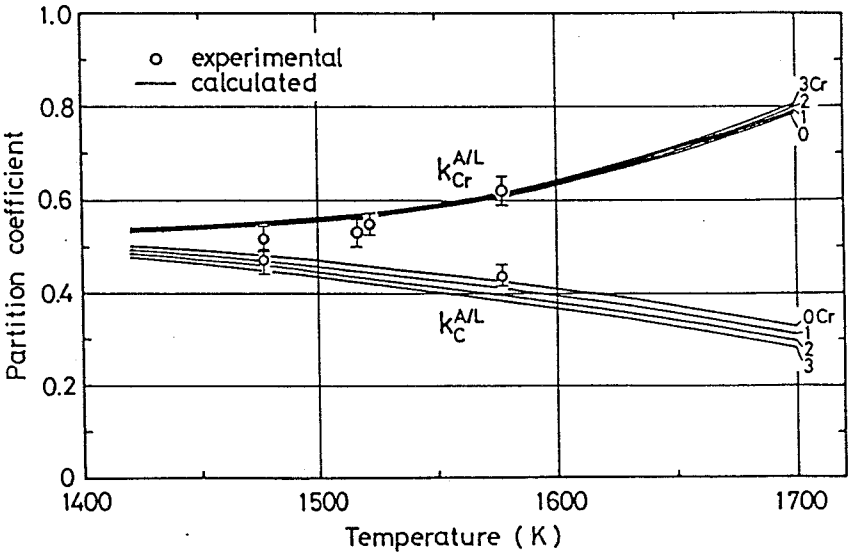


図２－３　Ｆｅ－Ｃ－Ｃｒ合金におけるクロムと炭素のオーステナイト／溶鉄間での平衡分配係数

の平衡分配係数は１より小さく，初晶オーステナイトの晶出に伴いクロムは溶鉄中へ排出される。液相線炭素濃度の増加とともにクロムの平衡分配係数は小さくなり，共晶温度においてはＦｅ－Ｃｒ二元系での値の半分近くまで減少する。これより，クロムのミクロ偏析比は合金の炭素濃度が高いほど大きくなることが知られる。図２－４に示したマンガンの平衡分配係数も同様の炭素濃度依存性を示す。一方，けい素の平衡分配係数は低炭素濃度域では１より小さく，炭素濃度が高くなるとともに増大して約２％Ｃを含む合金で１となり，それ以上の炭素濃度では１より大きくなる。したがって，けい素の偏析傾向は約２％Ｃを境に異なり，それより低炭素側では初晶オーステナイトの晶出時に溶鉄中へ排出され，高炭素側では逆に初晶オーステナイトに富化することがわかる。このけい素の偏析傾向の逆転は炭素とけい素の相互作用の結果と考えられる。Ｆｅ－Ｃ－Ｍｎ合金におけるマンガンと炭素の平衡分配係数は合金のマンガン含有量にほとんど影響されないが，Ｆｅ－Ｃ－Ｓｉ合金においては，けい素と炭素の平衡分配係数は明瞭なけい素濃度依存性を示し，合金のけい素含有量が高くなるほど，これらの元素の平衡分配係数は小さくなる。けい素が液相線の炭素濃度を低炭素側へ変移させることはよく知られているが，炭素の平衡分配

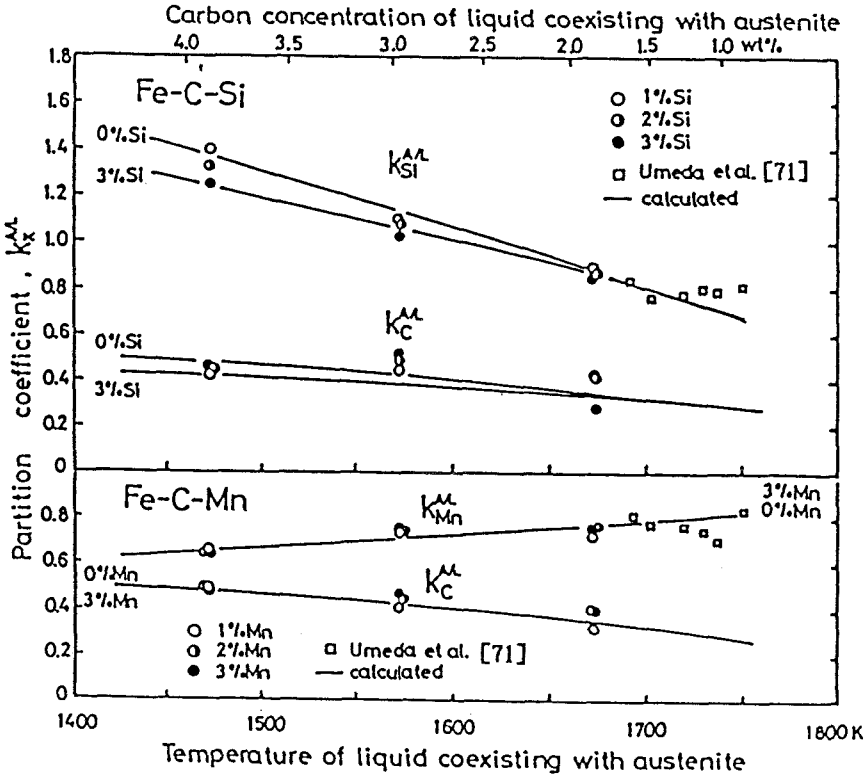


図２－４　Ｆｅ－Ｃ－Ｓｉ合金およびＦｅ－Ｃ－Ｍｎ合金における合金元素のオーステナイト／溶鉄間での平衡分配係数（図中の横軸の炭素濃度は鉄－炭素二元系状態図の液相線の炭素濃度を示す）

係数が，けい素により減少するということは，オーステナイトの固相線がさらに低炭素側へ変移することを意味している。このことはフェライト安定化元素としてのけい素の効果として理解される。同様の効果は図２－３に示したＦｅ－Ｃ－Ｃｒ合金におけるクロムについてもみられる。

２－２－２　Ｆｅ－Ｃ－Ｓｉ－Ｍｎ合金，Ｆｅ－Ｃ－Ｃｒ－Ｎｉ合金　およびＦｅ－Ｃ－Ｃｒ－Ｔｉ合金での合金元素の平衡分配係数

電解鉄，電極黒鉛，金属けい素，および電解マンガンから，Ｆｅ－Ｃ共晶合金，Ｆｅ－10％Ｓｉ合金，およびＦｅ－20％Ｍｎ合金を高周波溶解炉を使ってアルゴン雰囲気下で溶製した。これらの二元合金から表２－２に示す組成のＦｅ－Ｃ－Ｓｉ－Ｍｎ合金を作製し，１４７３Ｋ，１５７３Ｋ，および１６７３Ｋにおいて，前項と同様の方法で合金元素の平衡分配係数をもとめた。また，上記のＦｅ－Ｃ共晶合金と電解クロム，モンドニッケル，スポンジチタンから Ｆｅ－2.8％Ｃ－1％Ｃｒ－1％Ｎｉ合金とＦｅ－2.8％Ｃ－1％Ｃｒ－1％Ｔｉ合金を作製し，１５７３Ｋにおける合金元素の平衡分配係数をもとめた。以上の実験に先立ち，Ｆｅ－Ｃ－1％Ｓｉ－1％Ｍｎ合金について合金元素の平衡分配係数と保持時間の関係を１４７３Ｋにおいて調べた。図２－５に示した結果から，けい素，マンガン，および炭素の分配係数は保持時間が１時間以上では一定とみなせることが知られた。これより上記の合金についての保持時間は，１４７３Ｋ，１５７３Ｋ，１６７３Ｋの保持時間において，すべて９０分とした。得られた結果を図２－６および図２－７に示した。

表２－２　固液共存状態からの急冷実験に使用したＦｅ－Ｃ－Ｓｉ－Ｍｎ合金の化学組成

No.	System	Equilibration temperature (K)	Composition(wt%)		
			C	Si	Mn
1	Fe-C-Si-Mn	1473	3.62	1.11	0.94
2		1473	3.21	2.17	0.96
3		1473	2.84	3.32	0.95
4		1573	2.54	1.11	0.90
5		1573	2.29	2.07	0.90
6		1573	2.09	3.22	0.88
7		1673	0.98	0.82	0.76
8		1673	0.72	2.03	0.69
9		1673	0.29	3.10	0.62

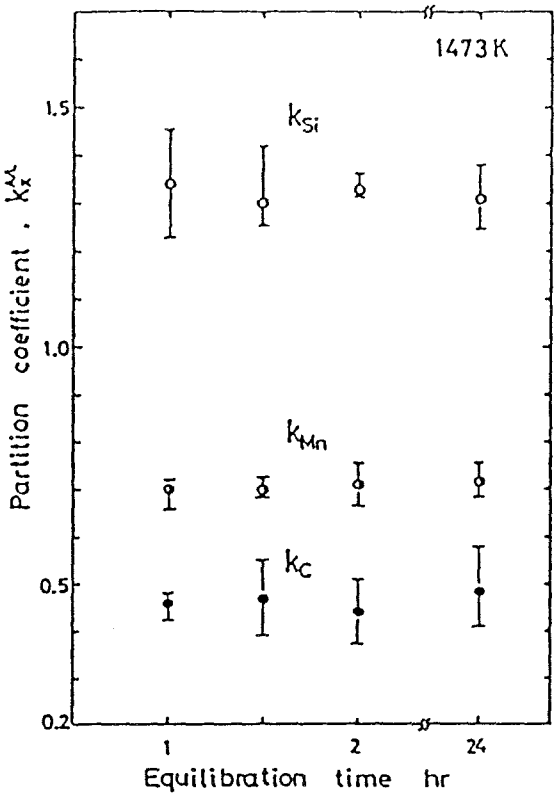


図２－５　Ｆｅ－Ｃ－１％Ｓｉ－１％Ｍｎ合金における合金元素の平衡分配係数と平衡化処理時間の関係

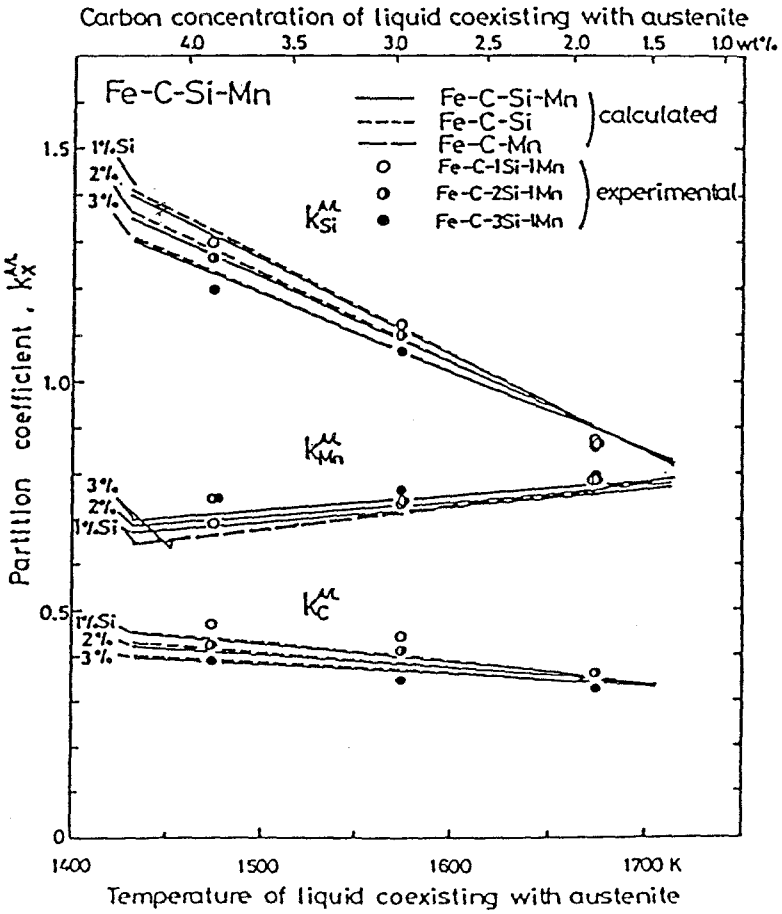


図２－６　Ｆｅ－Ｃ－Ｓｉ－Ｍｎ合金における合金元素のオーステナイト／溶鉄間での平衡分配係数（図中の横軸の炭素濃度は鉄－炭素二元系状態図の液相線の炭素濃度を示す）

Ｆｅ－Ｃ－Ｓｉ－Ｍｎ合金においては，けい素の平衡分配係数はマンガンによってほとんど変化しないが，マンガンの平衡分配係数はＦｅ－Ｃ－Ｍｎ三元系における値に比べて増大する傾向が認められる。また，Ｆｅ－Ｃ－Ｃｒ三元系でのクロムの平衡分配係数は，この系にニッケルを添加しても変化しないが，チタンの添加はクロムの平衡分配係数を増大させる効果がみられる。このような平衡分配係数への元素間相互作用の影響は，炭素と第３元素間，炭素と第４元素間，ならびに第３元素と第４元素間の相互作用の重畳効果の結果であり，各々の元素の平衡分配係数は，これらの相互作用を直接的にあるいは間接的に受けて変化するものと考えられるが，この点については２－３－３項で詳細な考察を行った。

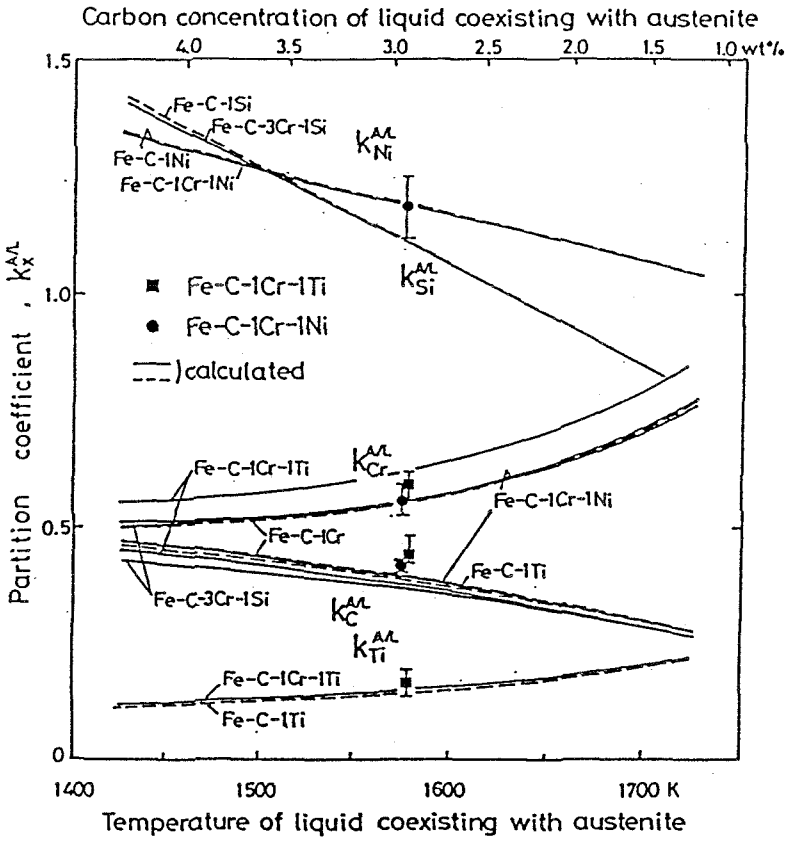


図２－７　Ｆｅ－Ｃ－Ｃｒ－ｊ（ｊ＝Ｓｉ，Ｎｉ，Ｔｉ）四元系における合金元素のオーステナイト／溶鉄間での平衡分配係数の計算値（図中の横軸の炭素濃度は鉄－炭素二元系状態図の液相線の炭素濃度を示す）

２－３節　オーステナイト／溶鉄間での合金元素の平衡分配係数の計算

平衡分配係数の理論的計算については丹羽[41]によって，その系の熱力学的性質から検討が加えられているが，理論と実験結果との対比は２，３の系において定性的に議論されているだけで，そこでの理論式にもとづく議論は二元系に終始し多元系へ拡張した理論式については触れていない。これまで平衡分配係数の計算は特定の系において実測された平衡分配係数の妥当性を検討するために行われてきているのが現状であり，平衡分配係数の計算の有効性，計算値の精度については多くの系で明らかにされていない。多元系における合金元素の平衡分配係数は，平衡する２相中の元素の化学ポテンシャルが等しいという平衡条件が，その系のすべての元素について満足されるとき一意的に決まるものであるから，個々の元素についての平衡条件を連立させて得られる解として平衡分配係数が与えられることとなる。この場合，平衡分配係数は，温度と組成の他に，合金元素間の相互作用の影響を受けて変化すると考えられるので，計算値の精度を問題にする上で，それらの因子を詳細に検討する必要がある。以下においては，Ｆｅ－Ｃ基三元系におけるオーステナイト／溶鉄間での平衡分配係数の計算について述べ，さらに，その計算方法をＦｅ－Ｃ基四元系および多元系に適用する場合の平衡分配係数への元素間相互作用の影響について考察した。

２－３－１　Ｆｅ－Ｃ－Ｘ三元系での合金元素の平衡分配係数

今，Ｆｅ－Ｃ－Ｘ亜共晶合金においてオーステナイトと溶鉄が固液共存域の温度Ｔで平衡するとき，炭素および第３元素の両相中の化学ポテンシャルが等しいという平衡条件から（２－１）式と（２－２）式が，それぞれ，炭素と第３元素について与えられる。

$$\frac{\gamma_C^A N_C^A}{\gamma_C^L N_C^L} = \exp\left(\frac{\dot{\mu}_C^L - \dot{\mu}_C^A}{RT}\right) = W_C^{A\to L} \qquad (2\text{-}1)$$

$$\frac{\gamma_X^A N_X^A}{\gamma_X^L N_X^L} = \exp\left(\frac{\dot{\mu}_X^L - \dot{\mu}_X^A}{RT}\right) = W_X^{A\to L} \qquad (2\text{-}2)$$

式中の記号の説明は本章の終りにまとめて示してある。

（２－１）式と（２－２）式における合金元素のオーステナイト中および溶鉄中のモル濃度比は，それらの元素の平衡分配係数を重量パーセントの比で表わすものとすると，変換係数Ｆを介してモル濃度比と平衡分配係数の関係が以下の式で与えられる。

$$N_C^A \ / \ N_C^L = Fk_C^{A/L} \tag{2-3}$$

$$N_X^A \ / \ N_X^L = Fk_X^{A/L} \tag{2-4}$$

ここで，

$$F = \frac{(wt\%Fe)^L/M_{Fe}+(wt\%C)^L/M_C+(wt\%X)^L/M_X}{(wt\%Fe)^A/M_{Fe}+(wt\%C)^A/M_C+(wt\%X)^A/M_X} \tag{2-5}$$

$$k_C^{A/L} = (wt\%C)^A/(wt\%C)^L \tag{2-6}$$

$$k_X^{A/L} = (wt\%X)^A/(wt\%X)^L \tag{2-7}$$

（２－１）式中の炭素の活量係数については，Ｆｅ－Ｃ二元系での液相中の活量係数が，Ristら[42],Chipman[43],Schenckら[44],および Sigworthら[45]によって報告されており，オーステナイト中の活量係数は，Chipman[46],Poirier[47],および Banyaら[48]によって与えられている。オーステナイト中の炭素の活量係数は測定者によって，ほぼ一致した値が得られている。ここでは平均的な値を示すBanyaらの値を採用した。溶鉄中の活量係数は上記の測定者間での平均的な値を示すChipmanの値を採用した。BanyaらとChipmanによって与えられている式をＦｅ－Ｃ－Ｘ三元系に適用すると（２－８）式，（２－９）式が得られる。

$$\ln \gamma_C^A = \frac{8680}{T} - 24.24 + 2.72\ln T + \left(0.99+\frac{8980}{T}\right)\frac{N_C^A}{1-N_C^A} - \ln(1-N_C^A) + \varepsilon_C^{X,A}N_X^A \tag{2-8}$$

$$\ln \gamma_C^L = \frac{2720}{T} - 2.00 + (1.66+\frac{7830}{T})\frac{N_C^L}{1-N_C^L}$$

$$- \ln(1-2N_C^L) + \varepsilon_C^{X,L} N_X^L \qquad (2\text{-}9)$$

（２－２）式中の第３元素Ｘの活量係数を相互作用母係数を使って表わすと以下の式が得られる。

$$\ln \gamma_X^A = \ln \dot{\gamma}_X^A + \varepsilon_X^{X,A} N_X^A + \varepsilon_X^{C,A} N_C^A \qquad (2\text{-}10)$$

$$\ln \gamma_X^L = \ln \dot{\gamma}_X^L + \varepsilon_X^{X,L} N_X^L + \varepsilon_X^{C,L} N_C^L \qquad (2\text{-}11)$$

（２－３）～（２－１１）式を使って（２－１）式と（２－２）式を平衡分配係数の関数として書き直すと，炭素について（２－１２）式が，第３元素について（２－１３）式が得られる。

$$Fk_C^{A/L} = \left(\frac{1 - Fk_C^{A/L} N_C^L}{1 - 2N_C^L} \right) \exp\{ 22.24 - 5960/T - 2.72\ln T$$

$$+ (1.66 + \frac{7830}{T})\frac{N_C^L}{1 - N_C^L} - (0.99 + \frac{8980}{T})\frac{Fk_C^{A/L} N_C^L}{1-Fk_C^{A/L} N_C^L}$$

$$+ (\varepsilon_C^{X,L} - \varepsilon_C^{X,A} Fk_X^{A/L}) N_X^L \} \qquad (2\text{-}12)$$

$$Fk_X^{A/L} = W_X^{A\to L} \left(\frac{\dot{\gamma}_X^L}{\dot{\gamma}_X^A} \right) \exp\{ (\varepsilon_X^{X,L} - \varepsilon_X^{X,A} Fk_X^{A/L}) N_X^L + (\varepsilon_X^{C,L} - Fk_C^{A/L} \varepsilon_X^{C,A}) N_C^L \}$$

$$(2\text{-}13)$$

（２－１２）式においては，（２－８)式と(２－９）式中の炭素の活量係数は黒鉛を標準状態としているので，$\dot{\mu}_C^L = \dot{\mu}_C^A$ すなわち $W_C^{A\to L} = 1$ となる。（２－１３）式における $W_X^{A\to L}$ は元素Ｘの熱力学的データから算出される。また相互作用母係数は活量係数の濃度依存性として種々の文献に与えられている。これより，（２－１２）式と（２－１３）式は炭素ならびに第３元素Ｘの平衡分配係数と温度の関数となり，両式を変数 $k_C^{A/L}$ と $k_X^{A/L}$ について連立させて解くことにより，これらの平衡分配係数が温度（または液相線の炭素濃度）の関数として得られる。

表２－３に示した１３種の合金元素を第３元素として含む，Ｆｅ－Ｃ基三元系における炭素と第３元素の平衡分配係数を液相線の炭素濃度の関数として算出した。計算に用いた熱力学データならびに相互作用母係数の文献値を表に併せて示した。Ｆｅ－Ｃ－Ｃｒ系およびＦｅ－Ｃ－Ｍｎ系での$W_{Cr}^{A\to L}$ と $W_{Mn}^{A\to L}$の値は以下の式より求めた。

$$
\begin{aligned}
W_X^{A\to L} &= \exp\left(\frac{\dot{\mu}_X^L - \dot{\mu}_X^A}{RT}\right) \\
&= \exp\left\{\left(\frac{\dot{\mu}_X^L - \dot{\mu}_X^F}{RT}\right) + \left(\frac{\dot{\mu}_X^F - \dot{\mu}_X^A}{RT}\right)\right\} \\
&= \exp\left(\frac{\dot{\mu}_X^F - \dot{\mu}_X^A}{RT}\right) \exp\left\{\frac{\Delta H_{f,X}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,X}}\right)\right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{RT}\left(\int_{T_{f,X}}^{T} \Delta C_p dT - T\int_{T_{f,X}}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT\right)\right\}
\end{aligned}
\tag{2-14}
$$

ここに，　$\Delta C_p = C_p^L - C_p^F$　(2-15)

（２－１４）式による $W_{Cr}^{A\to L}$ と $W_{Mn}^{A\to L}$ の計算では以下の値を使った。

クロム；　$T_{f,Cr} = 2130$ K　[49]

$\Delta H_{f,Cr} = 5000$ cal/mole　[49]

$\dot{\mu}_{Cr}^F - \dot{\mu}_{Cr}^A = -2500-0.15T$ cal/mole　[50]

$\Delta C_p = 3.56 - 2.36\times10^{-3}T + 0.88\times10^{5}T^{-2}$ cal/mole·K　[49]

マンガン；　$T_{f,Mn} = 1517$ K　[49]

$\Delta H_{f,Mn} = 3500$ cal/mole　[49]

$\dot{\mu}_{Mn}^F - \dot{\mu}_{Mn}^A = 430 - 0.305T$ cal/mole　[50]

$\Delta C_p = -0.1$ cal/mole·K　[49]

表２－３　平衡分配係数 $k_X^{A/L}$ の計算に使用した熱力学データの文献値

Cr	$\ln(\gamma_{Cr}^{\circ L}/\gamma_{Cr}^{\circ A}) = 3.83 - 1577/T - 0.3305 \ln T$ [45][50]
	$\frac{\mu_{Cr}^{\circ L} - \mu_{Cr}^{\circ A}}{RT} = 11.73 + 160/T + 0.9\times10^{-4}T - 1.79 \ln T$ [49][50]
	$\epsilon_C^{Cr,L} = 2.58 - 12670/T$ [53]
	$\epsilon_C^{Cr,A} = 22.58 - 38750/T$ [54]
Mn	$\ln(\gamma_{Mn}^{\circ L}/\gamma_{Mn}^{\circ A}) = 0.382 - 670/T$ [45][55]
	$\frac{\mu_{Mn}^{\circ L} - \mu_{Mn}^{\circ A}}{RT} = 16.8 + 250/T + 8.96\times10^{-4}T - 1.115\times10^{-4}T^{-2} - 2.5 \ln T$ [49][50]
	$\epsilon_C^{Mn,L} = 4.42 - 11980/T$ [56]
	$\epsilon_C^{Mn,A} = -4930/T$ [57]
Ni	$\ln(\gamma_{Ni}^{\circ L}/\gamma_{Ni}^{\circ A}) = 0.327 - 1259/T + 4.61\times10^{-4}T - 1.964\times10^{-7}T^2$ [51]
	$\frac{\mu_{Ni}^{\circ L} - \mu_{Ni}^{\circ A}}{RT} = 2063/T - 1.194$ [49]
	$\epsilon_C^{Ni,L} = 8750/T - 1.59$ [53]
	$\epsilon_C^{Ni,A} = 4640/T + 0.65$ [58]
Co	$\ln(\gamma_{Co}^{\circ L}/\gamma_{Co}^{\circ A}) = 0.55 - 550/T - 2.51\times10^{-4}T + 5.2\times10^{-8}T^2$ [51]
	$\frac{\mu_{Co}^{\circ L} - \mu_{Co}^{\circ A}}{RT} = 1862/T - 1.053$ [49]
	$\epsilon_C^{Co,L} = 4380/T - 0.58$ [53]
	$\epsilon_C^{Co,A} = 2.62 - 410/T$ [59][60]
N *1	$(k_N^{A/L})^* = \exp(1672/T - 1.69)$ [61][62]
	$\log f_N^L = (280/T - 0.055)(\%C)^L + 0.005((\%C)^L)^2$ [61]
	$\log f_N^A = (395/T - 0.183)(\%C)^A$ [63]
Si	$(k_{Si}^{A/L})^* = 0.5$ [7]
	$\epsilon_C^{Si,L} = 18800/T - 0.353$ [45]
	$\epsilon_C^{Si,A} = 17000/T - 0.163$ [56]

continued

Cu	$(k_{Cu}^{A/L})^{*} = 0.88$ [7]
	$\varepsilon_C^{Cu,L} = 12900/T - 1.727$ [53]
	$\varepsilon_C^{Cu,A} = 11930/T - 1.597$ *2
Mo	$(k_{Mo}^{A/L})^{*} = 0.6$ [7]
	$\varepsilon_C^{Mo,L} = 7.88 - 21880/T$ [53]
	$\varepsilon_C^{Mo,A} = 5.76 - 21880/T$ [64]
W	$(k_{W}^{A/L})^{*} = 0.5$ [7]
	$\varepsilon_C^{W,L} = -11988/T$ [65]
	$\varepsilon_C^{W,A} = -7885/T$ [66]
Ti	$(k_{Ti}^{A/L})^{*} = 0.3$ [11]
	$\varepsilon_C^{Ti,L} = 42.84 - 94884/T$ [53]
	$\varepsilon_C^{Ti,A} = 39.63 - 87768/T$ *2
P	$(k_{P}^{A/L})^{*} = 0.06$ [7]
	$\varepsilon_C^{P,L} = 10466/T$ [65]
	$\varepsilon_C^{P,A} = 8305/T$ *2
S	$(k_{S}^{A/L})^{*} = 0.02$ [7]
	$\varepsilon_C^{S,L} = 7922/T + 7.554$ [53]
	$\varepsilon_C^{S,A} = 7328/T + 6.987$ *2
B	$(k_{B}^{A/L})^{*} = 0.05$ [11]
	$\varepsilon_C^{B,L} = 4680/T$ [67]
	$\varepsilon_C^{B,A} = 4330/T$ *2

*1 $k_N^{A/L} = (k_N^{A/L})^{*} f_N^{L}/f_N^{A}$

*2 $\varepsilon_C^{X,A} = 0.925\,\varepsilon_C^{X,L}$[52]より推定

† $k_X^{A/L}$の計算における相互作用係数についてはWagnerの関係式[68], $\varepsilon_C^{X} = \varepsilon_X^{C}$ を使った。

ＮｉとＣｏについての $W_X^{A\to L}$ の値は文献[51]から採用した。また窒素に関しては，後述のＦｅ－Ｎ二元系での平衡分配係数，$k_N^{A/L,B}$ を使ってＦｅ－Ｃ－Ｎ三元系での平衡分配係数をもとめた。

$$k_N^{A/L,B} = \frac{(\dot{\gamma}_N^L / \dot{\gamma}_N^A)}{F} \tag{2-16}$$

他の合金元素については $(\dot{\gamma}_X^L/\dot{\gamma}_X^A)$ または $(\dot{\mu}_X^L - \dot{\mu}_X^A)$ の計算に必要なデータが文献に与えられていないので以下の計算法によった。

Ｆｅ－Ｘ二元系のオーステナイト／溶鉄間での元素Ｘの平衡分配係数は（２－１７）式で与えられる。

$$k_X^{A/L,B} = \frac{(\dot{\gamma}_X^L / \dot{\gamma}_X^A)}{F} \exp\left(\frac{\dot{\mu}_X^L - \dot{\mu}_X^A}{RT}\right) \tag{2-17}$$

元素Ｘの濃度が希薄な場合には，（２－１３）式は上式の関係を使つて次式のように書き表わされる。

$$k_X^{A/L} = k_X^{A/L,B} \exp\{(\varepsilon_X^{C,L} - \varepsilon_X^{C,A} F k_C^{A/L}) N_C^L\} \tag{2-18}$$

（２－１８）式の指数項は炭素と第３元素Ｘ間の相互作用の寄与を表わしている。
これより，平衡分配係数 $k_X^{A/L}$ は二元系での平衡分配係数と炭素／元素Ｘ間の相互作用に依存することとなる。図２－８に第３元素がＣｒとＮｉの場合の $k_X^{A/L}$ へのこれらの因子の寄与を示した。図から知られるように，これらの元素の平衡分配係数の温度依存性（または液相線の炭素濃度依存性）は炭素と第３元素Ｘ間の相互作用項に強く依存しており，Ｆｅ－Ｘ二元系の平衡分配係数 $k_X^{A/L,B}$ は温度変化に対してほぼ一定とみなせる。そこで，この二元系の平衡分配係数を温度に依存しないと仮定して，表２－３に示したＳｉ，Ｃｕ，Ｍｏ，Ｗ，およびＴｉの平衡分配係数を算出した。　これらの元素のうち，オーステナイト中での炭素との相互作用母係数が明らかにされていないものについては，液相中の相互作用母係数から，　$\varepsilon_C^{X,A} = 0.925\ \varepsilon_C^{X,L}$ で示される関係[52]を使つて推定した。（２－１２）式および（２－１３）式から算出した，Ｃｒ，Ｍｎ，Ｎｉ，Ｃｏ，およびＮの平衡

分配係数を図２－９に示した。また（２－１８）式を使って算出した，Ｓｉ，Ｃｕ，Ｍｏ，Ｗ，Ｔｉ，Ｐ，ＳおよびＢの平衡分配係数を図２－１０に示した。これらの平衡分配係数の計算値と図中に併せて示した本研究の実測値ならびに他の研究者によって報告されている実測値との間にはよい一致がみられる。図２－１０の結果は，Ｆｅ－Ｃ基三元系における第３元素の平衡分配係数の温度依存性が炭素と第３元素間の相互作用を反映したものであり，Ｆｅ基二元系での平衡分配係数は温度によらず一定であるとした仮定が妥当なものであることを裏付けている。したがって図２－９および図２－１０に示した平衡分配係数の変化は主に液相線の炭素濃度の変化に起因するものであることが知られる。表２－３に示した合金元素は，Ｆｅ基二元系においては，すべて１より小さな平衡分配係数をもち，オーステナイトの晶出に際して，これらの合金元素は融液中へ排出されるが，炭素濃度が高くなるにつれて，Ｓｉ，Ｎｉ，Ｃｏ，Ｃｕ，およびＮの平衡分配係数は増大し，共晶組成においては１より大きくなる。このことは，高炭素濃度の合金においては，これらの元

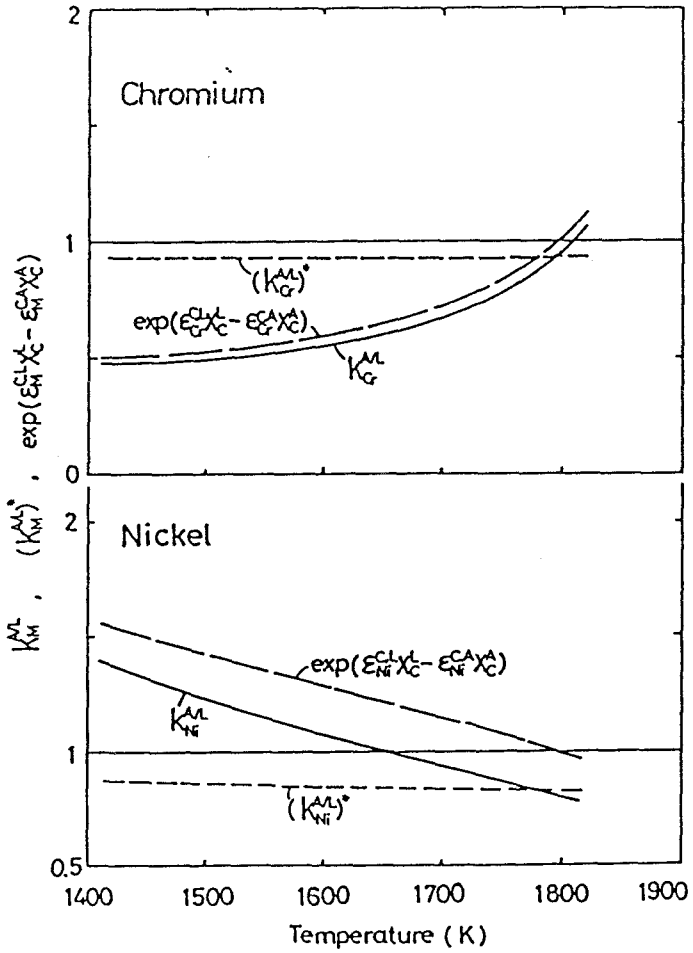


図２－８　Ｆｅ－Ｃ－Ｃｒ系およびＦｅ－Ｃ－Ｎｉ系におけるクロムとニッケルの平衡分配係数，$k_{Cr}^{A/L}$，$k_{Ni}^{A/L}$への影響因子

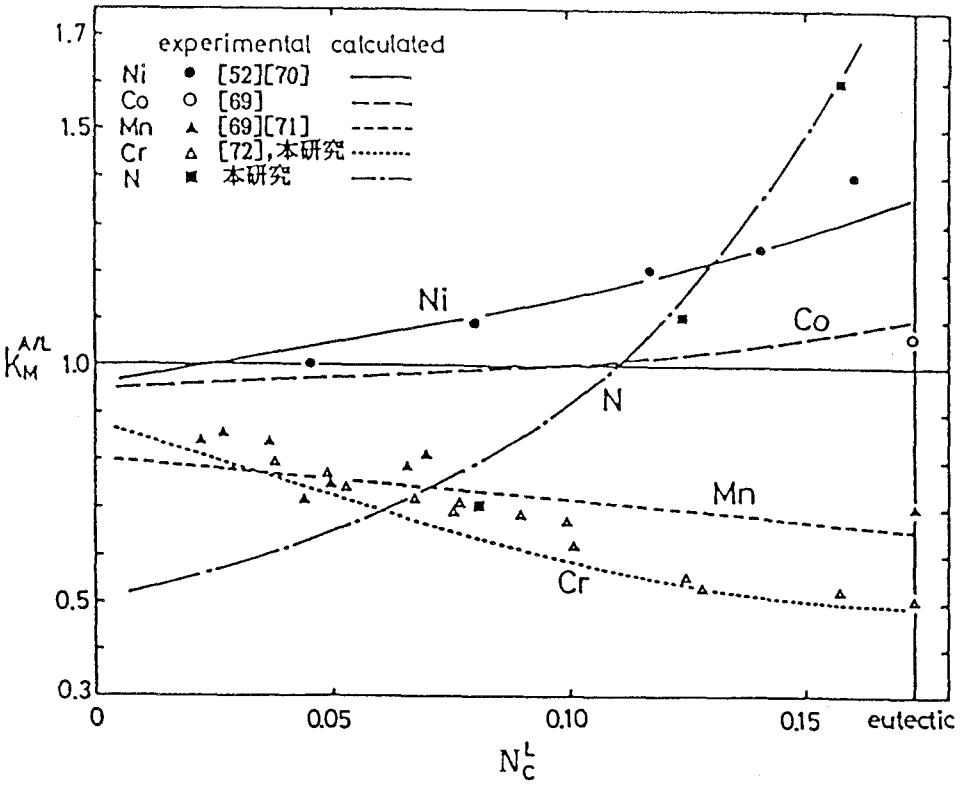


図２－９　Ｆｅ－Ｃ基三元合金における第３元素のオーステナイト／溶鉄間での平衡分配係数

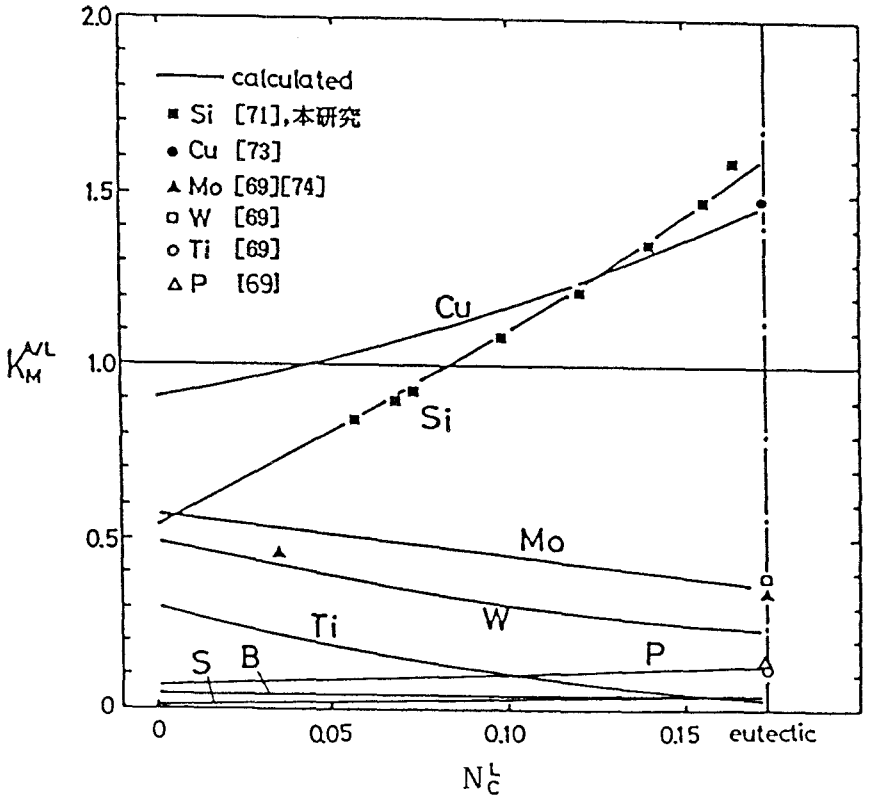


図２－１０　（２－１８）式より算出した，Ｆｅ－Ｃ基三元合金における第３元素のオーステナイト／溶鉄間での平衡分配係数

素は融液より晶出する初晶オーステナイト中へ富化することを意味している。他方，Ｃｒ，Ｍｎ，Ｍｏ，Ｗ，およびＴｉの平衡分配係数は，上記の合金元素とは逆に，炭素濃度の増加とともに，二元系における値よりも，さらに小さくなり，合金の炭素濃度が高いほど，これらの元素の偏析傾向が著しくなることがわかる。このような平衡分配係数の炭素濃度依存性は，表２－３に示した炭素と第３元素間の相互作用係数の符号から理解される。すなわち，正の相互作用係数をもつ，Ｓｉ，Ｎｉ，Ｃｏなどの元素では炭素濃度の増加とともに平衡分配係数は増大し，負の相互作用係数をもつ，Ｃｒ，Ｍｎ，Ｍｏなどの元素では減少する。

図２－９および図２－１０に示した平衡分配係数の計算値は，第３元素の濃度が希薄な場合のものであるが，Ｆｅ－Ｃ－Ｃｒ系，Ｆｅ－Ｃ－Ｓｉ系，およびＦｅ－Ｃ－Ｍｎ系での第３元素の濃度依存性の計算例を図２－３および図２－４に併せて示した。この場合の計算に使った自己相互作用母係数の文献値を表２－４に示した。図２－３および図２－４にみられるように，クロムおよびマンガンの平衡分配係数のクロムまたはマンガンの濃度

表２－４　Ｆｅ－Ｃ基四元系における合金元素のオーステナイト／溶鉄間での平衡分配係数の計算に使った相互作用母係数

System	Interaction coefficient	
	Liquid	Austenite
Fe-C-Si-Mn	$\varepsilon_{Si}^{Si,L}$= 10.6+4000/T [57]	$\varepsilon_{Si}^{Si,A}$= 7.5+5900/T *
	$\varepsilon_{Mn}^{Mn,L}$= -1060/T [57]	$\varepsilon_{Mn}^{Mn,L}$= 0.183-2675/T *
	$\varepsilon_{Si}^{Mn,L}$= -1.20-2800/T *	$\varepsilon_{Si}^{Mn,A}$= $\varepsilon_{Si}^{Mn,L}$
Fe-C-Cr-Si	$\varepsilon_{Cr}^{Cr,L}$= 2.52-5000/T [51]	$\varepsilon_{Cr}^{Cr,A}$= 4.14-16400/T [54]
	$\varepsilon_{Cr}^{Si,L}$= 4.34-11400/T *	$\varepsilon_{Cr}^{Si,A}$= $\varepsilon_{Cr}^{Si,L}$
Fe-C-Cr-Ni	$\varepsilon_{Ni}^{Ni,L}$= 0.654+2010/T [45]	$\varepsilon_{Ni}^{Ni,A}$= -500/T+9.22x10^{-4}T -3.9284x10^{-7}T^{2} [45]
	$\varepsilon_{Cr}^{Ni,L}$= -2010/T [51]	$\varepsilon_{Cr}^{Ni,A}$= $\varepsilon_{Cr}^{Ni,L}$
Fe-C-Cr-Ti	$\varepsilon_{Ti}^{Ti,L}$= 5070/T [45]	$\varepsilon_{Ti}^{Ti,A}$= $\varepsilon_{Ti}^{Ti,L}$
	$\varepsilon_{Cr}^{Ti,L}$= 22060/T [45]	$\varepsilon_{Cr}^{Ti,A}$= $\varepsilon_{Cr}^{Ti,L}$

＊　Wagnerの式より推定

依存性は比較的小さいが，けい素の場合は明瞭な濃度依存性がみられ，けい素濃度の増加でけい素の平衡分配係数は小さくなる。けい素の平衡分配係数の濃度依存性の計算結果は図中に示した実測値と良く一致する。炭素の平衡分配係数はクロムおよびけい素の濃度の増加とともにＦｅ－Ｃ二元系の値より小さくなるが，マンガン濃度によって，ほとんど変化しない。測定誤差を考慮すれば，炭素の平衡分配係数の計算値も実測値に一致しているといえる。

２－３－２　Ｆｅ－Ｃ基多元系での合金元素の平衡分配係数

多元系での合金元素の平衡分配係数は前項に示した（２－１２）式および（２－１３）式を多元系に拡張した式から三元系の場合と同様に算出される。Ｆｅ－Ｃ基ｎ元系における炭素と合金元素ｉ（i=3,4,･･･,n)の平衡分配係数は以下に示す$k_C^{A/L}$，$k_3^{A/L}$，･･･,$k_n^{A/L}$を変数とする（ｎ－１）ヶの連立式を解くことにより得られる。

$$Fk_C^{A/L} = \left(\frac{1 - Fk_C^{A/L}N_C^L}{1 - 2N_C^L}\right)\exp\{\,22.24 - \frac{5960}{T} - 2.72\ln T + \left(1.66 + \frac{7830}{T}\right)\frac{N_C^L}{1 - N_C^L} - \left(0.99 + \frac{8980}{T}\right)\frac{Fk_C^{A/L}N_C^L}{1 - Fk_C^{A/L}N_C^L} + \sum_{i=3}^{n}\left(\varepsilon_C^{i,L} - \varepsilon_C^{i,A}Fk_i^{A/L}\right)N_i^L\,\} \qquad (2\text{-}19)$$

$$Fk_i^{A/L} = W_i^{A\to L}\left(\frac{\dot{\gamma}_i^L}{\dot{\gamma}_i^A}\right)\exp\{\left(\varepsilon_i^{C,L} - Fk_C^{A/L}\varepsilon_i^{C,A}\right)N_C^L + \sum_{j=3}^{n}\left(\varepsilon_i^{j,L} - Fk_j^{A/L}\varepsilon_i^{j,A}\right)N_j^L\} \qquad (i=3,4,\cdots,n) \qquad (2\text{-}20)$$

ここに，

$$F = \frac{(wt\%Fe)^L/M_{Fe} + (wt\%C)^L/M_C + \sum_{i=3}^{n}(wt\%i)^L/M_i}{(wt\%Fe)^A/M_{Fe} + (wt\%C)^A/M_C + \sum_{i=3}^{n}(wt\%i)^A/M_i} \qquad (2\text{-}21)$$

（２－１９）式と（２－２０）式を使ってＦｅ－Ｃ基四元系の合金元素の平衡分配係数を計算するにあたって，まず，平衡分配係数への合金元素間の相互作用の影響を三元系ならびに四元系について検討した。

Ｆｅ－Ｃ－Ｘ三元系では元素Ｘの平衡分配係数への炭素と元素Ｘ間の相互作用の寄与は次式で表わされる。

$$Z_X(=k_X^{A/L,T}/k_X^{A/L,B}) = \exp\{(\varepsilon_X^{C,L} - Fk_C^{A/L,T}\varepsilon_X^{C,A})N_C^L\}$$

$$\simeq \exp\{(1 - k_C^{A/L,T})\varepsilon_X^{C,L}N_C^L\} \qquad (2\text{-}22)$$

通常$k_C^{A/L,T}<1$であるので，$k_X^{A/L,T}$は元素Ｘが炭素活量を増大させる場合（$\varepsilon_X^{C,L}>0$）には炭素濃度の増加とともに増大し，逆に元素Ｘが炭素活量を低下させる場合（$\varepsilon_X^{C,L}<0$）には減少することとなる。

Ｆｅ－Ｃ－ｉ－ｊ四元系においても（２－１３）式，（２－２０）式から以下の式が得られる。

$$Z_i(=k_i^{A/L,Q}/k_i^{A/L,T}) = \exp\{(1-Z_i)\alpha_i + (1-Z_C)\beta_i + \gamma_i\} \qquad (2\text{-}23)$$

ここで，

$$Z_C = k_C^{A/L,Q}/k_C^{A/L,T}$$

$$\alpha_i = k_i^{A/L,T}\varepsilon_i^{i,A}N_i^L \qquad (2\text{-}24)$$

$$\beta_i = k_C^{A/L,T}\varepsilon_i^{C,A}N_C^L \qquad (2\text{-}25)$$

$$\gamma_i = (\varepsilon_i^{j,L} - \varepsilon_i^{j,A}k_j^{A/L,Q})N_j^L \qquad (2\text{-}26)$$

$$\simeq (1 - k_j^{A/L,Q})\varepsilon_i^{j,L}N_j^L$$

（２－２３）式におけるα_iはｉ元素の物性で特徴づけられ，β_iは炭素とｉ元素間の相互作用の寄与，γ_iは元素ｉ／ｊ間の相互作用の寄与を表わしている。（２－２３）式の右辺の指数項中の第１項は他項に比べて，通常 1/10～1/100の値をとるので，Ｆｅ－Ｃ－ｉ三元系に第４元素ｊを添加したときのｉ元素の平衡分配係数の変化は，炭素／ｉ元素間の相互作用へのｊ元素の影響と元素ｉ／ｊ間の相互作用の２つの因子によって左右される。第４元素ｊと炭素についても（２－２３）式と同様の式が得られる。ｊ元素の平衡分配係数もｉ元素と同様の２つの因子に影響され，炭素の平衡分配係数は炭素とｉ元素またはｊ元素

間の２つの相互作用の影響を受けて変化することとなる。表２－５には，Ｆｅ－Ｃ－Ｓｉ系およびＦｅ－Ｃ－Ｃｒ系に種々の第４元素を１ at%添加したときの 1573K（液相線の炭素濃度３wt%に対応）における各元素についてのＺの値を示した。表中の第４元素の多くでは，けい素ならびにクロムの平衡分配係数への影響は小さいが，けい素の平衡分配係数へのボロンおよびリンの影響とクロムの平衡分配係数へのリンとチタンの影響は比較的大きいようである。これらの元素は１より，かなり小さな平衡分配係数をもち，かつ，けい素またはクロムとの間に大きな相互作用をもつ元素として特徴づけられる。これらの元素のうち，ボロンとリンの濃度は，通常の鋼や鋳鉄においては不純物レベルであるので，それらの影響は無視し得るとみてよいだろう。　表２－５に示した四元系のうち，Ｆｅ－Ｃ－Ｓｉ－Ｍｎ系は三元系でのけい素とマンガンの平衡分配係数の値は，四元系になると，どちらも１に近づく傾向を示し，両元素の偏析傾向が相殺し合うという興味ある結果が得られる。同様の結果は Ｆｅ－Ｃ－Ｓｉ系にクロムを添加した場合にも期待される。けい素

表２－５　Ｆｅ－Ｃ－ｉ三元系での第３元素の平衡分配係数に及ぼす第４元素添加の影響（３％Ｃ，1573K）

i	j	ϵ_i^j †3	Z_i	$k_i^{A/L,Q}$	Z_j	$k_j^{A/L,T}$	$k_j^{A/L,Q}$
Si †1	B	11.56	1.064	1.18	0.936	0.05	0.05
	Cr	-2.91	0.987	1.10	1.011	0.55	0.56
	Cu	4.20	0.977	1.08	0.989	1.19	1.18
	Mn	-2.98	0.982	1.09	1.010	0.71	0.72
	N	7.07	0.973	1.08	0.978	1.12	1.10
	Ni	1.38	0.985	1.09	0.999	1.20	1.20
	P	17.24	1.100	1.22	0.901	0.10	0.09
	S	9.31	1.021	1.13	0.979	0.04	0.04
	V	6.35	1.035	1.15	0.958	0.41	0.39
Cr †2	Co	-5.56	1.033	0.57	0.979	1.03	1.01
	Cu	-4.82	1.041	0.57	0.987	1.19	1.17
	Mo	-0.01	1.021	0.56	0.985	0.42	0.41
	N	-12.16	1.027	0.56	0.955	1.12	1.07
	Ni	-1.28	1.022	0.56	0.999	1.20	1.20
	P	-7.53	0.953	0.52	0.972	0.10	0.10
	S	-2.63	1.002	0.55	1.021	0.04	0.04
	Ti	14.03	1.140	0.63	1.038	0.15	0.16

†1　$k_{Si}^{A/L,T}$= 1.11, $\epsilon_{Si}^{Si,A}$= 11.25, X_{Si}^{L}= 0.02

†2　$k_{Cr}^{A/L,T}$= 0.55, $\epsilon_{Cr}^{Cr,A}$= -6.29, X_{Cr}^{L}= 0.01

†3　文献[45]およびWagnerの式[68]から推定

とバナジウムの組合せは上記の系とは反対の相互作用を示し，Ｆｅ－Ｃ－Ｓｉ系にバナジウムを添加することによって，けい素のミクロ偏析は促進される。また，Ｆｅ－Ｃ－Ｃｒ－Ｔｉ系ではチタンはクロムの平衡分配係数に比較的大きな影響をもつが，チタンの平衡分配係数へのクロムの効果は非常に小さい。同様のことがＦｅ－Ｃ－Ｓｉ－Ｖ系でのバナジウムの平衡分配係数にもみられる。図２－６および図２－７に，それぞれ，Ｆｅ－Ｃ－Ｓｉ－Ｍｎ系およびＦｅ－Ｃ－Ｃｒ－Ｘ（Ｘ＝Ｓｉ，Ｎｉ，Ｔｉ）系での合金元素の平衡分配係数を（２－１９）式と（２－２０）式より算出した結果を示した。また，上記の計算に使用した熱力学的データを表２－４に示した。Ｆｅ－Ｃ－Ｓｉ－Ｍｎ系においては，１wt%マンガンの添加によって高炭素濃度域でのけい素の平衡分配係数は幾分減少し，一方，マンガンの平衡分配係数はＦｅ－Ｃ－Ｍｎ三元系での値よりも増大する。マンガン添加によるけい素の平衡分配係数の変化は図中に示した実測値においては誤差範囲内の変化しか認められないが，けい素によってマンガンの平衡分配係数が増大する効果は実測値においても裏付けられる。また，炭素の平衡分配係数はマンガンによってほとんど影響されない。このような相互作用の効果は炭素濃度が減少するにつれ小さくなる。　Ｆｅ－Ｃ－Ｃｒ－Ｘ四元系においては，クロムおよび炭素の平衡分配係数は１wt%のけい素またはニッケルの添加によってほとんど変化しないが，チタンの添加はクロムの平衡分配係数を増大させ炭素のそれを低下させる効果がある。このチタン添加の効果は，先に述べたように，チタンとクロムとの相互作用の寄与と，炭素／クロム間の相互作用へのチタンの影響の２つに分けて考えられる。そこで，Ｆｅ－Ｃ－Ｃｒ－Ｔｉ系でのクロムの平衡分配係数への（２－２３）式の各因子の影響について以下に検討した。

（２－２３）式における右辺指数項の影響を$P_1(=(1-Z_{Cr})\alpha_{Cr})$，$P_2(=(1-Z_C)\beta_{Cr})$，および$P_3(=\gamma_{Cr})$として，$Z_{Cr}$の対数ならびに$Z_{Cr}$への各因子の寄与，$P_1$，$P_2$，$P_3$を液相線温度の関数として算出した結果を図２－１３に示した。クロムの平衡分配係数へのP_1の影響は無視できるほど小さい。P_2およびP_3は低温ほど大きくなるが，それらの寄与は符号が異なることから，低温でのクロムの平衡分配係数は両因子の効果が打ち消し合った結果を反映していることとなる。温度が高くなると炭素とクロム間の相互作用項へのチタンの影響（P_2）は急速に小さくなり，高温では，クロムの平衡分配係数の変化はクロムとチタンの相互作用の結果を反映していることが知られる。　Ｆｅ－Ｃ－Ｓｉ－

Ｍｎ系におけるマンガンの平衡分配係数でも，P_2 ，P_3 両因子は同様の傾向を示す。図２－７にみられたクロムの平衡分配係数へのチタン添加の効果はＦｅ－Ｃ－Ｃｒ鋼におけるクロムのミクロ偏析の軽減にチタンの添加が有効であることを示唆しているが，実用鋼でのチタンの添加量は材質上通常１％以内に限られるので，チタン添加によるクロムのミクロ偏析の顕著な軽減効果は期待できないであろう。

以上の結果より，Ｆｅ－Ｃ基四元系あるいは多元系における合金元素の平衡分配係数への合金元素間相互作用の効果は，Ｆｅ－Ｃ－Ｃｒ－Ｔｉ系のような特別な系を除けば比較的小さく，Ｆｅ－Ｃ基三元系での平衡分配係数とほぼ同一とみなすことができる。

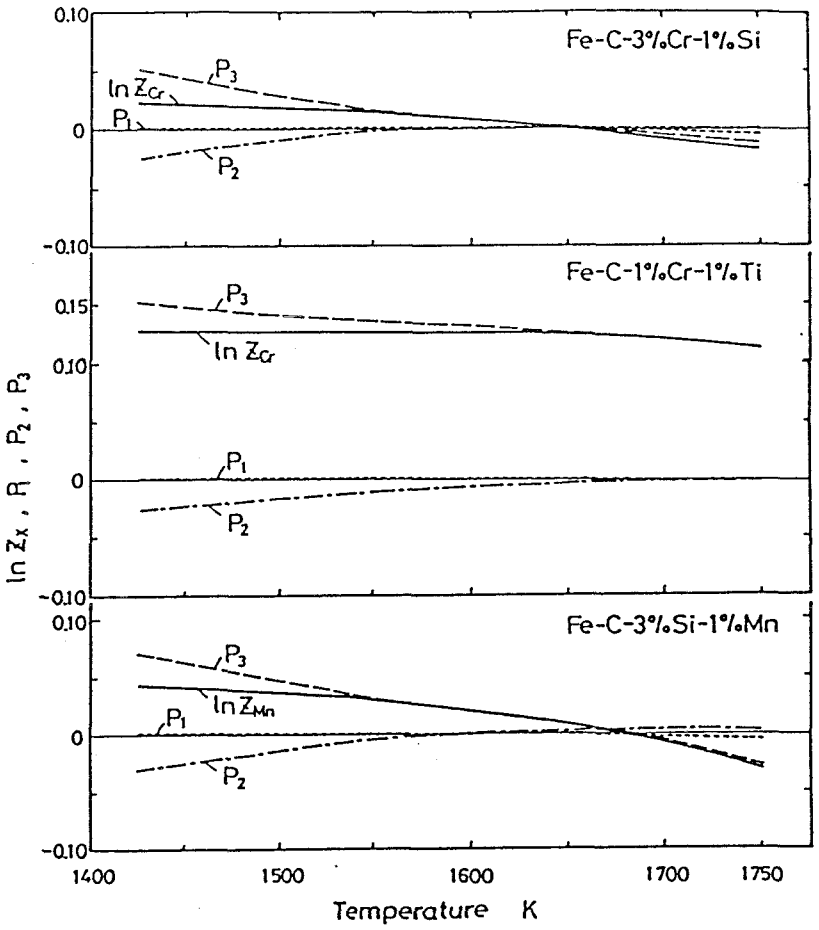


図２－１１　Ｆｅ－Ｃ－Ｃｒ－Ｓｉ系，Ｆｅ－Ｃ－Ｃｒ－Ｔｉ系，およびＦｅ－Ｃ－Ｓｉ－Ｍｎ系における$\ln Z_{Cr}$および$\ln Z_{Mn}$へのP_1 ，P_2 ，P_3 因子の寄与

２－４節　結言

Ｆｅ－Ｃ－Ｘ三元系における合金元素の平衡分配係数の計算法について詳細な検討を加え，さらに計算値と実測値との比較から計算方法の妥当性ならびに精度について調べた結果，平衡分配係数の熱力学的計算法の有効性が明らかになった。

次に，平衡分配係数に及ぼす合金元素間相互作用の影響を理論的に評価し，Ｆｅ－Ｃ－ｉ－ｊ四元系での第３元素ｉの平衡分配係数が，元素ｉ／ｊ間の相互作用と炭素／元素ｉ間の相互作用におよぼす元素ｊの影響の２つの効果で変化することを示した。三元系における平衡分配係数の計算法を多元系に拡張した式を使って種々のＦｅ－Ｃ基四元系における合金元素の平衡分配係数を算出した。それより，平衡分配係数への第３元素と第４元素の元素間相互作用の効果は多くの系で無視できるほど小さく，Ｆｅ－Ｃ－Ｃｒ－Ｔｉ系のような特別な系を除いては，Ｆｅ－Ｃ基三元系での平衡分配係数と同一とみなせることが知られた。Ｆｅ－Ｃ－Ｃｒ－Ｔｉ系では，Ｆｅ－Ｃ－Ｃｒ三元系でのクロムの平衡分配係数がチタン添加により増大することから，クロムのミクロ偏析の軽減にチタンの添加が有効であることが示された。しかし実用鋼ではチタンの添加量に制限があることから，高炭素鋼のような炭素含有量が高い材料中のクロムのミクロ偏析をチタンの添加によって大きく低減させることは期待できないことを明らかにした。

本章における計算式中の記号の説明

γ_i^{ν} ；ν相における元素ｉの活量係数

γ_i^{ν} ；Ｆｅ－ｉ二元系のν相における元素ｉの無限希薄濃度での活量係数

N_i^{ν} ；ν相中の元素ｉのモル濃度

μ_i^{ν} ；ν相における元素ｉの純粋状態における化学ポテンシャル

R ；ガス定数

T ；温度（K）

$k_i^{A/L,T}$ ；Ｆｅ－Ｃ－ｉ三元系におけるオーステナイト（A）／溶鉄（L）間での元素ｉの平衡分配係数

$k_i^{A/L,Q}$ ；Ｆｅ－Ｃ－ｉ－ｊ四元系におけるオーステナイト／溶鉄間での元素ｉの平衡分配係数

$k_i^{A/L,B}$ ；Ｆｅ－ｉ二元系におけるオーステナイト／溶鉄間での元素ｉの平衡分配係数

$(wt\%i)^{\nu}$ ；ν相における元素ｉの重量パーセント

M_i ；元素ｉの原子量

$\varepsilon_i^{j,\nu}$ ；ν相における元素ｉ／元素ｊ間の相互作用母係数

$T_{f,i}$ ；元素ｉの融点（K）

$\Delta H_{f,i}$ ；元素ｉの溶融潜熱

C_p^{ν} ；ν相における比熱

第３章　セメンタイトの格子定数に及ぼすけい素の影響

３－１節　緒言

可鍛鋳鉄用白鋳鉄を高温で焼鈍すると，セメンタイトは黒鉛と鉄固溶体に分解する。この黒鉛化速度はセメンタイトの熱力学的な安定性に関係し，セメンタイトに固溶した合金元素に影響される。白鋳鉄の黒鉛化速度が鋳鉄のけい素含有量が高くなると増大することは，よく知られている。このけい素の影響が，セメンタイトにけい素が固溶してセメンタイトが不安定になるためであるのか否かについて，これまで数多くの研究が行われてきたが，これを実証するに至っていない。

セメンタイトへのけい素の固溶の有無を調べるために，抽出セメンタイトの化学分析[24,30-32]，Ｘ線マイクロアナライザー（ＥＰＭＡ）による分析[33]，格子定数測定[34-37]，ならびにキュリー点の測定[30,34,35,38]が，行われてきた。抽出セメンタイトの化学分析では，セメンタイトにけい素が少量固溶するという結果が得られているが，この場合，セメンタイトの抽出時にけい素を多量に固溶するフェライトが完全に除去されたかどうかについての疑問が残る。また，ＥＰＭＡ分析では，研究者によって固溶するという結果と固溶しないという結果が示されているが，この場合，電子線のビーム径に対し測定対象とするセメンタイトの大きさが十分でないと誤まった結果が得られるおそれがある。格子定数測定およびキュリー点の測定でも固溶に関して相反する結果が報告されており，測定精度の問題，さらにはセメンタイトの平衡炭素濃度が温度とともに変化することが考慮されていないといった問題があげられる。

セメンタイトの平衡炭素濃度の変化については，すでにPetch[27]が1.8wt%Ｃの炭素鋼中のセメンタイトの格子定数を測定し，共析温度以上でセメンタイトの格子定数が温度とともに変化することを１９４４年の論文で明らかにしており，その格子定数変化がセメンタイトの平衡炭素濃度の変化によることを指摘している。また，セメンタイトのキュリー点も焼鈍温度により変化することや，高温の平衡組成をもつ共晶セメンタイトを共析温度以下で長時間保持することによりセメンタイト中にフェライトが析出することを示した岡本らの研究[75]はセメンタイトの平衡炭素濃度が温度により変化することを裏付けている。

本章では，セメンタイトにけい素が固溶するかどうか，さらに,セメンタイトの平衡炭素濃度に及ぼすけい素の影響を明らかにするために，Ｆｅ－Ｃ－Ｓｉ合金より抽出したセメ

ンタイトの格子定数の焼鈍温度依存性について調べた。

３－２節　実験方法

電解鉄，電極黒鉛，および金属けい素を高周波炉で真空溶解し，溶湯を内径18mmの金型に鋳込んでＦｅ－Ｃ合金とけい素含有量の異なるＦｅ－Ｃ－Ｓｉ合金を溶製した。試料の化学組成を表３－１に示す。Ｆｅ－3.4%Ｃ－2.5%Ｓｉ合金は凝固時の黒鉛化を防ぐために内径5mmの金型に鋳込んだものである。この合金の鋳放し試料の組織には少量のシリコ・カーバイドが認められたが，その試料より電解抽出したセメンタイトのＸ線回折図形には，シリコ・カーバイドは検出されなかった。また，鋳放し試料を１１７３Ｋで２分間熱処理した試料にはシリコ・カーバイドはみられなかった。表３－１の試料から切り出した円柱状試片を石英管中に真空封入し，８７３Ｋから１２７３Ｋまでの間の所定の温度に保持したのち，氷水中に焼き入れた。共晶合金の焼入試料は共晶セメンタイトとマルテンサイトからなり，共析セメンタイトはみられなかった。焼入試料から，図３－１に示した装置を使って，共析セメンタイトまたは共晶セメンタイトを電解抽出した。共晶セメンタイトの電解抽出は，0.5Ｎ塩酸水溶液中で甘こう電極に対して－0.20Ｖの陽極電位で行った（図３－２）。共析セメンタイトの場合は，上記の電解液では収率が悪いため，0.2Ｎ塩酸水溶液に５%クエン酸を加えた溶液中で電解抽出を行った。抽出セメンタイトを60°Ｃに加熱した５%Na_2CO_3 水溶液，純水，エチルアルコールで，順次，洗浄したのち真空乾燥した。得られたセメンタイト粉末試料に，けい素粉末を内部標準として加え，これのＸ線回折図形を114.60mm径の集中カメラを用いて，ＦｅＫα線で撮影した。得られた図形の回折線の

表３－１　試料の化学組成

Alloy	C (wt%)	Si (wt%)
Fe-4.3C	4.24	-
Fe-4.3C-1Si	4.30	0.94
Fe-3.4C-2.5Si	3.35	2.45
Fe-0.8C	0.80	-
Fe-0.7C-1Si	0.69	0.96
Fe-0.7C-3Si	0.71	3.16

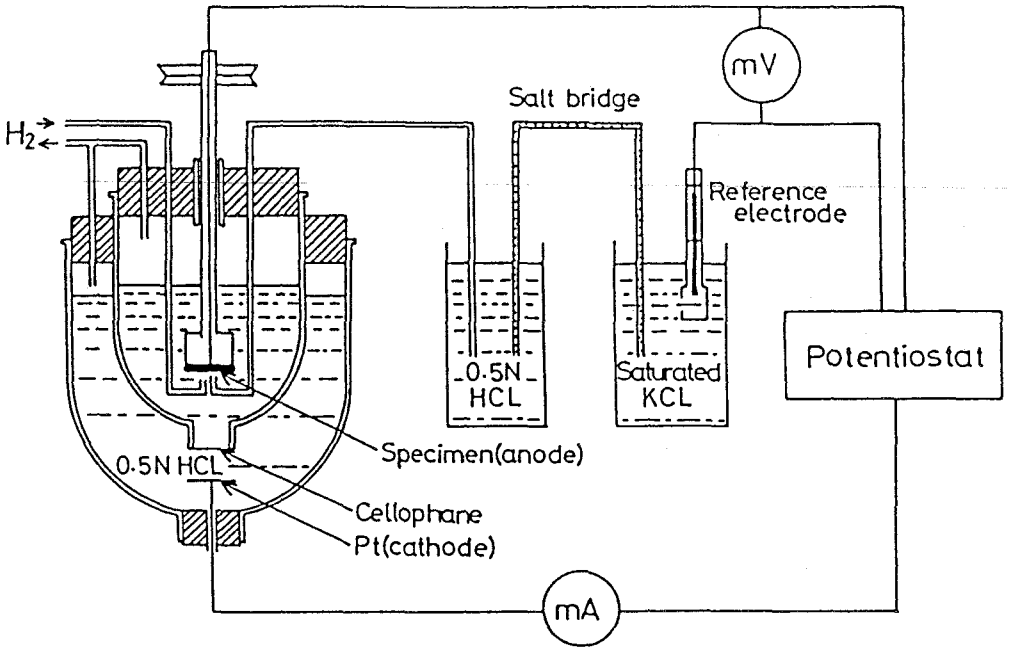


図３－１　セメンタイトの電解抽出装置

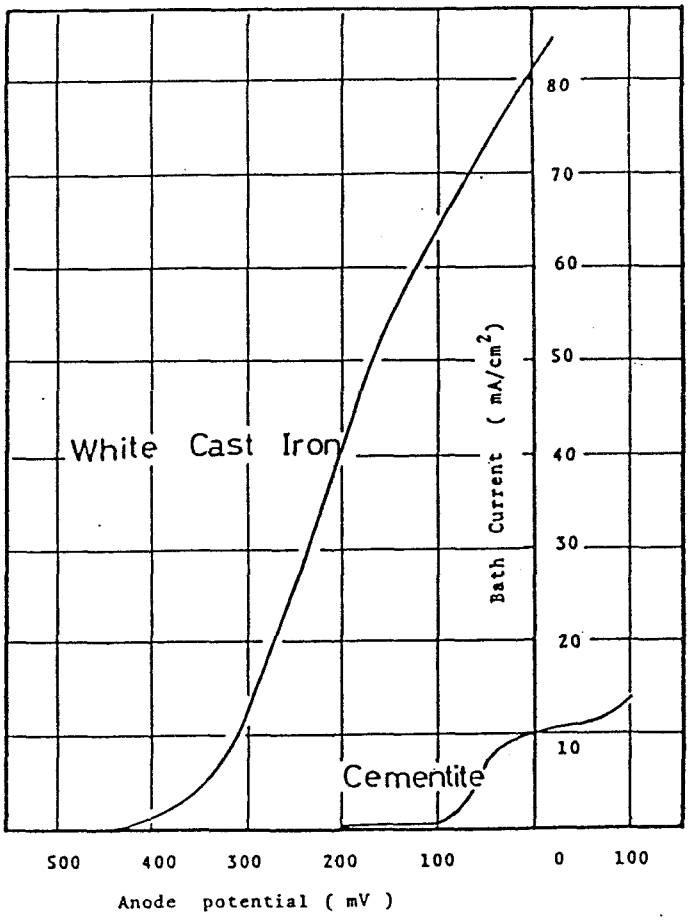


図３－２　セメンタイトの分極曲線

ピーク位置から，次節で述べる格子定数計算プログラムを用いて，セメンタイトの格子定数を算出した。

上記の格子定数の測定は室温において行ったが，セメンタイトは室温において，通常，強磁性であり，得られた格子定数は磁歪を受けている。この格子定数への磁歪の影響を明らかにするために，２，３のセメンタイト試料について格子定数の温度依存性を測定した。試料加熱装置を装着したＸ線回折装置を使って，回折線のピーク角をフィクスト・ポイント法により測定し，上述の格子定数計算プログラムを用いて，室温から５７３Ｋまでの所定の温度におけるセメンタイトの格子定数を算出した。

このようにして得られるセメンタイトの格子定数へのけい素の影響を総合的に検討するために，格子定数測定に使用した試料のキュリー点を測定し，さらに，セメンタイトのけい素固溶量を化学分析により測定した。また,これとは別に，一方向凝固したＦｅ－Ｃ－1.9％Ｓｉ－１％Ｃｒ合金中の共晶セメンタイト内のけい素濃度をＸ線マイクロアナライザーを使って分析した。キュリー点の測定は，磁気天秤を使って，6.4×10^5Ａ／ｍの磁場中で行い，得られた磁化－温度曲線から図３－３に破線で示した外挿線の交点の温度として加

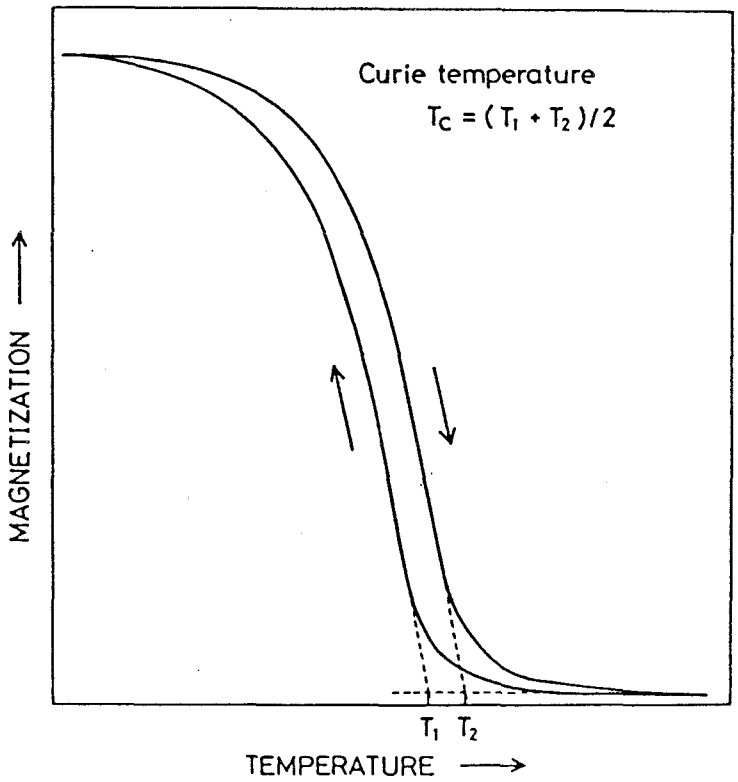


図３－３　セメンタイトのキュリー点の決定法

熱時と冷却時のキュリー点をもとめ，これらの平均値をキュリー点とした。得られたキュリー点の精度は±３Ｋ以内であった。

３－３節　格子定数の計算

背面反射法により得られる格子定数の系統的誤差は，Braggの式から知られるように，回折角が高角度ほど小さくなる（図３－４）。Cohen[76]によると，sin θ > 0.7（回折角２θ > 114°）で与えられる高角度の回折線を採用すれば系統的誤差は無視できるほど小さいとのことである。本研究では，２θ > 133° の回折線を採用した。セメンタイトの格子定数測定に使用した回折線は，(2 2 5),(2 0 6),(1 2 6),(2 4 3),(2 1 6),および(3 1 5) の指数をもつＦｅ$K_{\alpha1}$（$\lambda_{K\alpha1}$=1.93597Å)およびＦｅ$K_{\alpha2}$（$\lambda_{K\alpha2}$=1.9399Å)線の計１２本であり，内部標準としてのけい素（a_{Si} =5.43010Å）[77]の回折線は，(5 1 1)$K_{\alpha1}$，$K_{\alpha2}$の２本を使った。格子定数の測定での系統的誤差は，カメラ半径の不正確による誤差，試料位置のずれによる誤差，フィルムの収縮による誤差，および試料によるＸ線の吸収から生じる誤差が考えられる[78]。これらの誤差にもとずくBragg角θのずれを$\Delta\theta$とすると，Braggの式は（３－１）式で表わされる。

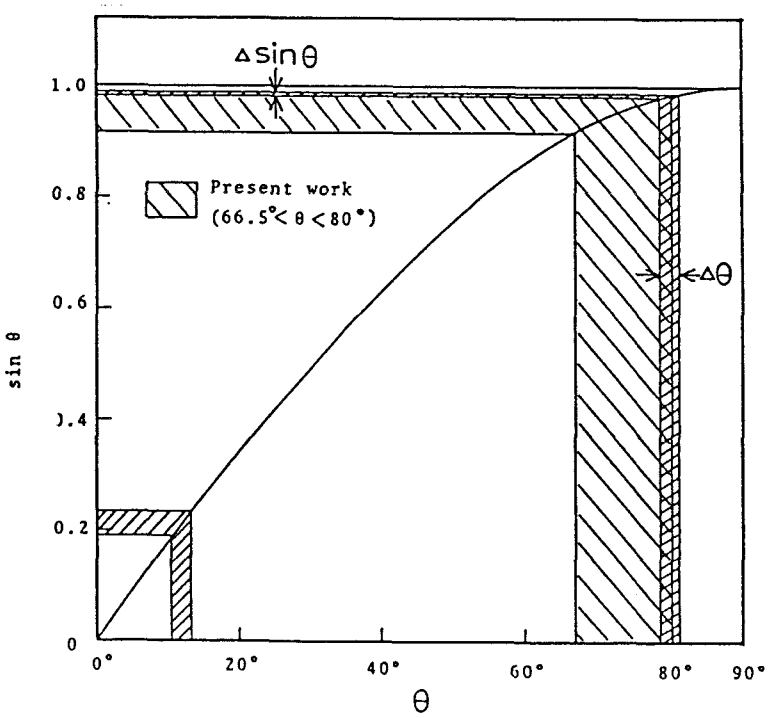


図３－４　格子定数の系統的誤差と回折角θの関係

$$\frac{n\lambda}{2d} = \sin(\theta + \Delta\theta)$$

$$= \cos\{\frac{1}{2}(\phi + \Delta\phi)\} \qquad (3\text{-}1)$$

ここで，$\phi = \pi - 2\theta$，dは面間隔，λは波長である。

上式を２乗して右辺を展開すれば，（３－２）式が得られる。

$$\frac{n^2\lambda^2}{4d^2} = \cos^2(\frac{1}{2}\phi) - \frac{1}{2}\Delta\phi\sin\phi \qquad (3\text{-}2)$$

図３－５に示すように，１つの回折角２θで反射された回折線はフィルム上で２本の回折線として現われる。これらの回折線間の距離をＳ，カメラの直径をＲとすると，図３－５から，両者の間には $S = 2\phi R$ なる関係がある。

これより，（３－３）式が得られる。

$$\Delta\phi = (\frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta R}{R})\phi \qquad (3\text{-}3)$$

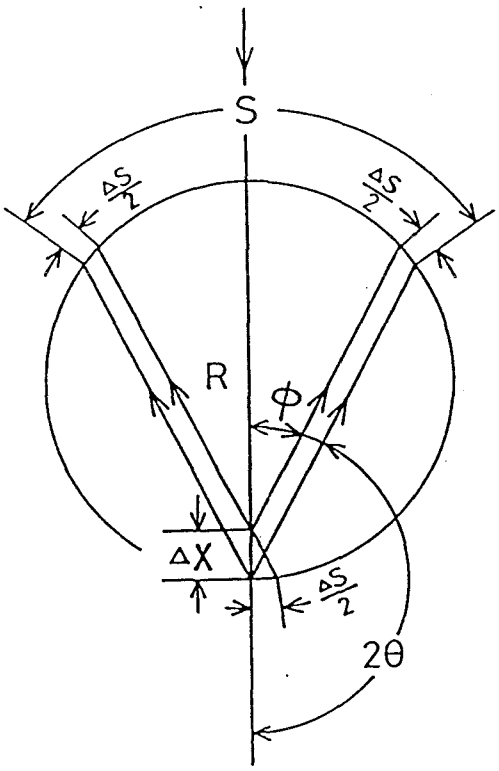


図３－５　フィルム上の回折線間の距離，回折角，およびカメラ直径の間の関係

ΔSは，次式に示すように，回折線間の距離の測定誤差ΔS_m，試料位置のずれによる誤差ΔS_x，入射X線の垂直方向の広がりから生じる誤差ΔS_h，および試料によるX線の吸収から生じる誤差ΔS_{abs}からなる。

$$\Delta S = \Delta S_m + \Delta S_x + \Delta S_h + \Delta S_{abs} \qquad (3\text{-}4)$$

ΔS_mには，回折線位置の読み取り誤差の他に，フィルムの伸縮による誤差も含まれる。本研究では，回折線位置をスケーラで，±0.025mmの精度で読み取り，1本の回折線位置は，3回の測定値の平均をとった。さらに，フィルムの伸縮による誤差を小さくするために，フィルムの乾燥温度に注意を払い，回折線位置の測定は，フィルム撮影時とほぼ同じ温度で行った。

ΔS_xは，入射X線方向の試料位置のずれをΔxとすると，図3－5から，

$$\Delta S_x \simeq 2\ \Delta x \tan \phi \qquad (3\text{-}5)$$

で与えられる。今,(2 2 5) に対して，$\phi = 47°$，$\Delta x = 0.1$mmとすれば，$\Delta S_x = 0.214$ mmとなる。この誤差は，他の因子による誤差よりも，1オーダ大きい。

ΔS_hは，入射X線の垂直方向の広がりをhとすれば，

$$\Delta S_h = (\ S/2\ )(\tan \phi / \phi)(h/2R)^2 \qquad (3\text{-}6)$$

で与えられる[76]。今，$h = 1.5$mm，$\phi = 47°$ (0.82rad)，$S = 188$mm ($(2\ 2\ 5)_{K\alpha 1}$について)，$R = 114.6$mmのとき，$\Delta S_h = 0.004$mmとなり，回折線位置の読み取り誤差に比べて十分小さく無視できる。

ΔS_{abs}は，Warren[78]によれば，Feに対して，$\mu r = 5.73$ (Fe-K_α線に対する質量吸収係数$\mu/\rho = 72.8$cm^2/g[79]で，$\rho = 7.87$g/cm^3, $r = 0.1$mm) のとき，$\Delta S_{abs} = 0.03$mmとなり，この誤差は，回折線位置の読み取り誤差と同程度である。

以上のことから，格子定数の計算では，試料位置のずれによる誤差ΔS_xとカメラ半径の誤差ΔRを考慮した。この場合，（3－2）式および（3－3）式から，次式が得られる。

$$\sin^2\theta = \cos^2\left(\frac{1}{2}\phi\right)$$

$$= \frac{n^2\lambda^2}{4d^2} + \frac{1}{2}\left(\frac{2\ \Delta x \tan \phi}{S} + \frac{\Delta R}{R}\right)\phi \sin\phi \qquad (3\text{-}7)$$

内部標準にけい素を使ったときの残差方程式は，（３－８）式で与えられる。

$$\$ = \sin^2\theta - \sin^2\theta_{obs}$$

$$= \frac{n^2\lambda^2}{4d^2} + \frac{\phi\sin\phi\ \tan\phi}{S}\Delta x + \frac{\phi\sin\phi}{2R}\Delta R - \sin^2\theta_{obs} \qquad (3\text{-}8)$$

ここに，ｄはセメンタイトまたはけい素の面間距離であり，斜方晶構造をもつセメンタイト（図３－６参照）の面間距離は次式で与えられる。

$$\frac{1}{d_C^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad (3\text{-}9)$$

ここで，ｈ，ｋ，ｌは面指数，ａ，ｂ，ｃはセメンタイトの３つの格子定数である。したがって，（３－８）式は，これら３つの格子定数と△ｘおよび△Ｒの５つの未知数を含んでいる。各回折線から得られる残差の２乗の総和Σ$\$^2$ を最小とするように，コンピュータを使って各未知量を決定した。格子定数の計算プラグラムを図３－７に示した。得られたセメンタイトの格子定数の精度は±0.0005Å以内であった。

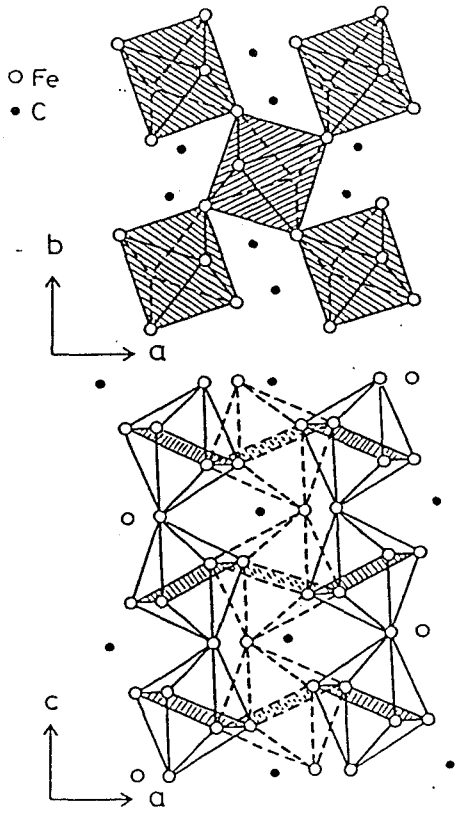


図３－６　セメンタイトの構造

LATTICE PARAMETERS OF CEMENTITE

```
0001          DIMENSION X(100),IH(9,100),TITL(20),..AV(3),Y(10,100),TTH(100)
0002          DIMENSION I(100)
0003          DOUBLE PRECISION A(5,6),DET
0004          PI=3.14159265
0005          IR=5
0006          IP=6
        C     READ DATA
0007     1001 CONTINUE
0008          READ(IR,100)TITL
0009      100 FORMAT(20A4)
0010          NR=0
0011          DO 10 I=1,100
0012          READ(IR,101)X(I),(IH(J,I),J=1,9)
0013      101 FORMAT(F10.5,9I5)
0014          NR=NR+1
0015          IP(IH(9,I).NE.0)GO TO 11
0016       10 CONTINUE
0017          GO TO 1000
0018       11 READ(IR,102)WAV,RO,ASILI,IEND
0019      102 FORMAT(5F10.5,20X,I2)
        C     CALCULATION OF GO
0020          R=0.0
0021          GO=0.0
0022          DO 30 I=1,NR
0023          IP(IH(8,I).NE.0)GO TO 30
0024          R=R+1.0
0025          GO=GO+X(I)
0026       30 CONTINUE
0027          GO=GO/R-RO*PI
        C    KANSOKU HOTEISIKI NO KEISUU
0028          DO 41 I=1,NR
0029          W=(X(I)-GO)/RO
0030          IF(W.GT.PI) W=W-PI-PI
0031          TTH(I)=180.0*W/PI
0032          IW=IH(7,I)
0033          WA=WAV(IW)
0034          DO 40 J=1,3
0035          Y(J,I)=FLOAT(IH(J,I)**2)*WA*WA/4.0
0036       40 CONTINUE
0037          Y(5,I)=SIN(W)*TAN(W)/(2.0*RO)
0038          Y(4,I)=SIN(W)*(PI-W)/(2.0*RO)
0039          Y(8,I)=SIN(W/2.0)**2
0040          Y(7,I)=FLOAT(IH(4,I)**2+IH(5,I)**2+IH(6,I)**2)*WA*WA/(4.0*ASILI*AS
             +ILI)
0041          Y(6,I)=Y(8,I)-Y(7,I)
0042       41 CONTINUE
        C     NORMAL EQUATION
0043          DO 50 I=1,5
0044          DO 50 J=1,6
0045          A(I,J)=0.0
0046       50 CONTINUE
0047          DO 52 N=1,NR
0048          DO 52 I=1,5
0049          DO 52 J=1,6
0050          A(I,J)=A(I,J)+Y(I,N)*Y(J,N)
0051       52 CONTINUE
0052          CALL INVERD(A,5,6,5,6,DET,IEX,ILL)
0053          IF(ILL.NE.0)GO TO 1000
0054          AS=A(1,6)
0055          BS=A(2,6)
0056          CS=A(3,6)
0057          DR=A(4,6)
0058          DG=A(5,6)
0059          WAS=A(1,1)
0060          WBS=A(2,2)
0061          WCS=A(3,3)
0062          WOR=A(4,4)
0063          WOG=A(5,5)
        C     STANDARD DEVIATION
0064          SUM=0.0
0065          DO 60 I=1,NR
0066          WW=Y(1,I)*AS+Y(2,I)*BS+Y(3,I)*CS
0067          Y(10,I)=WW
0068          W=WW+Y(4,I)*DR+Y(5,I)*DG-Y(6,I)
0069          SUM=SUM+W*W
0070          Y(9,I)=W
0071          WL=SQRT(WW)
0072          T(I)=360.0*ARSIN(WL)/PI
0073       60 CONTINUE
0074          SUM=SUM/FLOAT(NR-5)
0075          SIGAS=SQRT(WAS*SUM)
0076          SIGBS=SQRT(WBS*SUM)
0077          SIGCS=SQRT(WCS*SUM)
0078          SIGDR=SQRT(WOR*SUM)
0079          SIGDG=SQRT(WOG*SUM)
0080          AC=SQRT(1.0/AS)
0081          BC=SQRT(1.0/BS)
0082          CC=SQRT(1.0/CS)
0083          DAC=0.5*AC*SIGAS/AS
0084          DBC=0.5*BC*SIGBS/BS
0085          DCC=0.5*CC*SIGCS/CS
0086          RCORR=RO+DR
0087          GCORR=GO+DG
```

continued

```
      C     OUTPUT
0088        WRITE(IP,200)TITL
0089    200 FORMAT(1H1,20A4)
0090        WRITE(IP,201)
0091    201 FORMAT(90H0          POSITION     HC    KC    LC    HS    KS    LS   WAV
           1SYM   FIN                                   // )
0092        DO 70 I=1,NR
0093        WRITE(IP,202)X(I),(IH(J,I),J=1,9)
0094    202 FORMAT(9X,F10.5,9I5)
0095     70 CONTINUE
0096        WRITE(IP,203)WAV,RO,ASIL1
0097    203 FORMAT(19H0          LAMDA 1     ,F10.7,15H      LAMDA 2     ,F10.7,15H
           1   LAMDA 3    ,F10.7,//12H       RADIUS,F9.6,13H    STANDARD   ,F10.5)
0098        WRITE(IP,204)NR,AC,DAC,BC,DBC,CC,DCC,RCORR,SIGOR,GCORR,SIGOG,GO
0099    204 FORMAT(29H0          NUMBER OF REFLECTION,I3,///9X,5H A = ,F10.6,3H
           1( ,F8.6,3H ) ,/9X,5H B = ,F10.6,3H ( ,F8.6,3H ) ,/9X,5H C = ,F10.6
           2,3H ( ,F8.6,3H ) ///9X,20H    CORRECTED RADIUS ,F10.5,3H ( ,F7.5,3H
           3 ) ,/9X,20H    CORRECTED ORIGIN ,F10.5,3H ( ,F7.5,3H ) ,10H
           4GO,F10.5///)
0100        WRITE(IP,205)
0101    205 FORMAT(10X,70H NO          H     K     L    2THETA(O)   2THETA(C)
           1 Q(CALC)    DELTA-Q)
0102        DO 80 I=1,NR
0103        WRITE(IP,206)I,IH(1,I),IH(2,I),IH(3,I),TTH(I),T(I),Y(10,I),Y(9,I)
0104    206 FORMAT(10X,I3,5X,3I5,F10.2,F10.2,2(5X,F10.8))
0105     80 CONTINUE
0106   1000 CONTINUE
0107        IF(IEND.NE.0)GO TO 1001
0108        STOP
0109        END
```

図３－７　セメンタイトの格子定数計算プログラム

３－４節　実験結果

３－４－１　セメンタイトの格子定数の焼鈍温度依存性

セメンタイトの格子定数ならびに単位胞体積と焼鈍温度との関係を図３－８に示した。焼鈍温度が高くなると，●印で示したＦｅ－Ｃ共晶合金中のセメンタイトのａ軸，ｂ軸の格子定数は減少し，ｃ軸の格子定数は増大する。この格子定数変化は，図中に□印で示したPetch[27]の結果とよく一致する。注１）　Ｆｅ－Ｃ－Ｓｉ共晶合金中のセメンタイトの格子定数変化も，Ｆｅ－Ｃ共晶合金中のセメンタイトの場合と同様の傾向を示すが，格子定数の焼鈍温度依存性は，けい素含有量の大きな試料では小さくなり，焼鈍温度が高いほど，このけい素の効果は顕著にみられる。鋳放し試料中の共晶セメンタイトの格子定数は約１２７３Ｋで焼鈍した場合の値に近く，けい素の影響も明瞭にみられる。一方，焼鈍温度が共析温度以下になると，共晶セメンタイトの焼鈍温度の違いによる格子定数変化は比較的小さくなり，８７３Ｋ以下の焼鈍温度では格子定数はほぼ一定となる。また，図中に○，▽，△印で示した共析セメンタイトと，●，▼，▲印で示した共晶セメンタイトでは，共析温度以下での格子定数に実験誤差以上の差違は認められず，けい素の影響もみられない。図３－８にみられる焼鈍温度の変化にともなう各軸の格子定数変化は，セメンタイトの平衡組成が温度によって異なることを意味している。けい素を含まないＦｅ－Ｃ合金中のセ

メンタイトの格子定数変化は，Petchがすでに指摘しているように，セメンタイトの平衡炭素濃度の違いによるものであり，高温で形成される共晶セメンタイトは化学量論的組成より低い炭素濃度をもつと考えられる。このことは，Ｆｅ－Ｃ合金の鋳放し試料を７７３Ｋ付近の温度で保持した試料中にフェライト析出物がみられることを明らかにした岡本ら[75]の研究で裏付けられる。一方，けい素を含む合金中のセメンタイトの格子定数がけい素含有量によって変化する原因としては，けい素によるセメンタイトの平衡炭素濃度変化と，けい素のセメンタイトへの固溶の２つが考えられる。この点については次節で詳しく検討する。

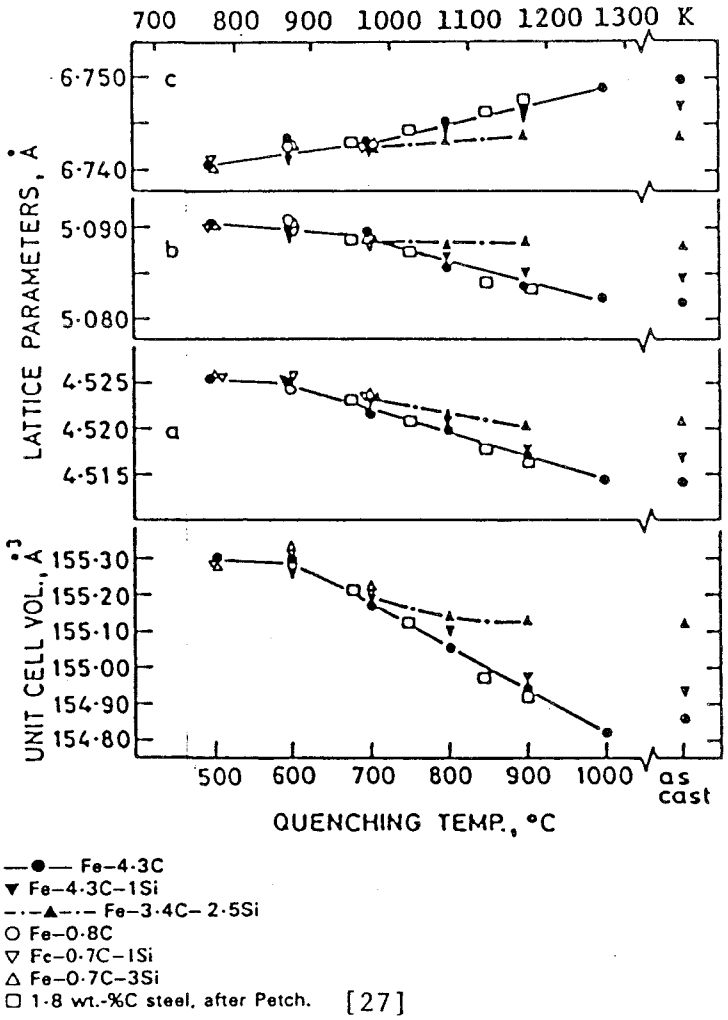


図３－８　セメンタイトの格子定数ならびに単位胞体積と焼鈍温度の関係

注1）　Petchは１９４４年の論文でセメンタイトの格子定数をÅ単位で表示している。格子定数でのÅの使用は１９４３年のWilson[80]の提案によるもので，以前の単位はkxであった。Petchの研究は，丁度，その端境期に行われたもので，彼によって与えられた格子定数をÅ単位ではなくkx単位とみなしてÅ単位に換算すると，その値は他の研究者[81-83]によって与えられている値によく一致する。図３－８には，１kx＝1.00202Åなる関係を使ってÅに換算した値を示した。

３－４－２　セメンタイトの格子定数に及ぼす磁気変態の影響

図３－９にみられるように共晶セメンタイトのキュリー点は焼鈍温度が高くなるほど低下する。Ｆｅ－Ｃ合金の場合，共晶温度で形成されるセメンタイトのキュリー点は，図３－９の直線関係の外挿から約４５７Ｋと推定される。室温で測定されたＦｅ－Ｃ合金ならびにＦｅ－Ｃ－Ｓｉ合金中のセメンタイトは強磁性であるから，セメンタイトの格子定数は，セメンタイトの平衡炭素濃度の如何にかかわらず磁歪の影響を受けているものと考えられる。そこで，８７３Ｋと１２７３Ｋで焼鈍したＦｅ－Ｃ共晶合金中のセメンタイトについて格子定数の温度依存性を測定した。得られた結果を図３－１０に示す。セメンタイトの格子定数ならびに単位胞体積の温度依存性はキュリー点以下で熱膨張係数がゼロ近くになる，いわゆるインバー特性を示す。キュリー点以下での単位胞体積と温度との関係

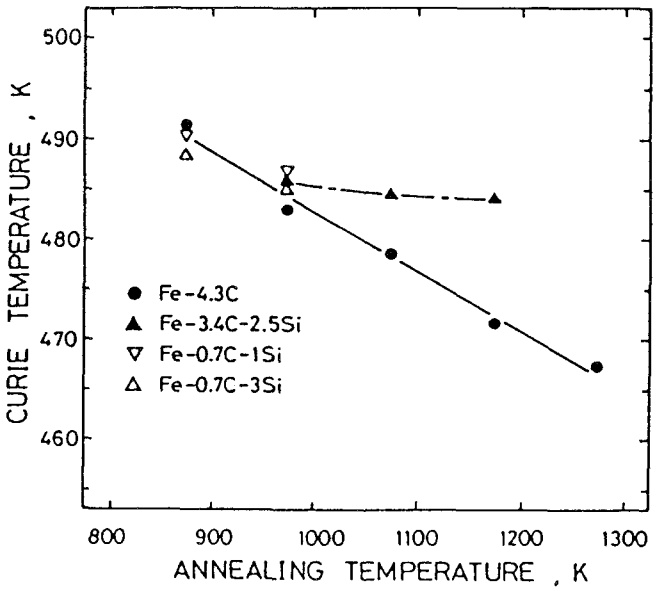


図３－９　セメンタイトのキュリー点と焼鈍温度の関係

を示す図中の点線は，Jellinghaus[84]によって得られた合成セメンタイトの熱膨張曲線をもとにして，キュリー点以上での単位胞体積を外挿したもので，常磁性状態での単位胞体積を示す。これよりセメンタイト格子はキュリー点以下で強磁性にもとづく正の磁歪を受けて膨張していることが知られる。各軸の格子定数をみると，ｂ軸は最も大きな磁歪による膨張がおこっているのに対して，ｃ軸は磁歪の寄与が小さい。１２７３Ｋでの平衡炭素濃度をもつセメンタイトの格子定数ならびに単位胞体積への磁歪の影響は，８７３Ｋでの平衡炭素濃度をもつセメンタイトに比べて小さくなる。それゆえに，この磁歪の影響はこ

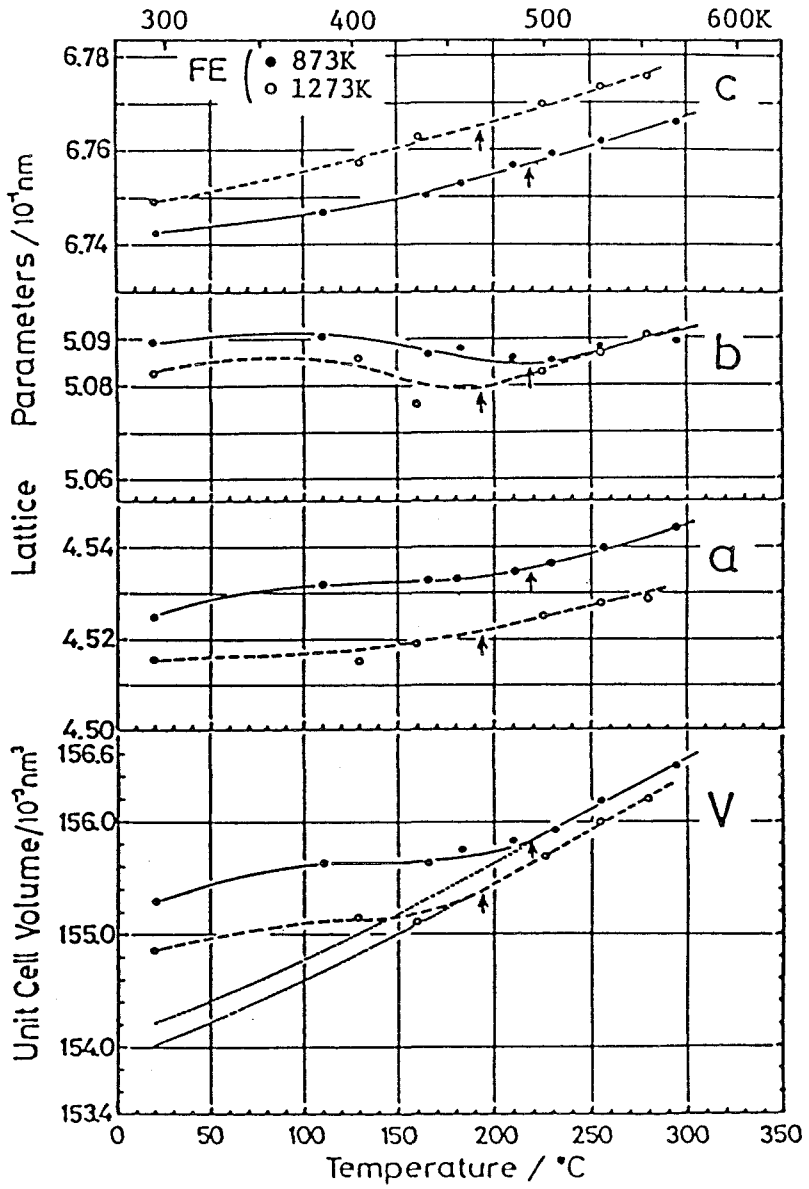


図３－１０　873Kおよび1273Kで焼鈍したＦｅ－Ｃ合金より抽出したセメンタイトの格子定数ならびに単位胞体積の温度依存性

れらのセメンタイトのキュリー点に関連し，キュリー点の低いセメンタイトの方が格子定数への磁歪の寄与は小さいことが知られる。また，図中に点線で示した常磁性状態のセメンタイトの単位胞体積は高温で平衡させたセメンタイトの方が低温で平衡させたセメンタイトより小さい。

３－５節　考察

Ｆｅ－Ｃ－Ｓｉ合金中のセメンタイトは，けい素を含まない合金中のセメンタイトと同様に，焼鈍温度の上昇とともに，ａ，ｂ軸の格子定数は減少し，ｃ軸の格子定数は増大するという傾向を示し，合金のけい素含有量が高いほど，この格子定数変化は小さくなる。また，焼鈍温度が９７３Ｋ以下の場合には，セメンタイトの格子定数へのけい素の影響はみられなくなる。けい素を含む合金中のセメンタイトの格子定数がけい素含有量によって変化する原因として，けい素によるセメンタイトの平衡炭素濃度の変化とセメンタイトへのけい素の固溶の２つが考えられることを前節で指摘した。これまで，けい素を含有させた合金中のセメンタイトの格子定数がけい素を含有させない合金中のセメンタイトのそれと異なる場合には後者の原因によると一般に考えられてきた。セメンタイトへのけい素の固溶の有無を調べるために，これまでに行われた研究において採られた測定方法と得られた結果を表３－２にまとめて示した。表にみられるように同じ測定方法でも研究者によって異なった結果が得られている。抽出セメンタイトの化学分析では，けい素が検出されるという結果が得られており，Ｘ線マイクロアナライザーによるセメンタイト内けい素の分析では，固溶するという結果と固溶しないという結果が示されている。また，格子定数，キュリー点の測定においても，研究者によって異なる結果が得られている。これらの実験方法の中で，抽出セメンタイトの化学分析では，抽出時に，けい素を多量に固溶するフェライトが完全に除去されたかどうかが問題である。また，Ｘ線マイクロアナライザー分析では，電子線径に対し，測定しようとするセメンタイトが十分に大きく，かつ，測定面下のフェライトの影響を受けないことが必要となる。本研究では，このような点に留意して，一方向凝固したＦｅ－3.5％Ｃ－1.9％Ｓｉ－１％Ｃｒ合金中の共晶セメンタイト内に含まれるけい素をＸ線マイクロアナライザーを使って分析した（図３－１１）。それよりセメンタイト中のけい素濃度は，0.018％以下という結果が得られた。大平ら[85]も，セメンタイトにけい素がほとんど固溶しないという結果を得ている。Ｘ線マイクロアナライザーの

表３－２　セメンタイトへのけい素の固溶に関するこれまでの研究で採られた測定方法と得られた結果

Workers	results	experimental method*
Wittmoser & Gras[24]	insoluble	C.A.
Sato & Nishizawa[30]	soluble	A_o and C.A.
Sato,Kaneko & Nishizawa[31]	soluble	C.A.
Hultgren & Kuo[32]	insoluble	C.A.
Igarashi,Ohira & Horigome[34]	soluble	A_o and L.P.
Owen[35]	insoluble	L.P.
Pearce & Evans[36]	soluble	L.P.
Ashton & Newall[37]	soluble	L.P.
Street[38]	insoluble	A_o
Ohira,Watanabe & Rin[85]	insoluble	EPMA
Burke[86]	soluble	EPMA

* A_o : Curie point measurement

C.A. : Chemical analysis of extracted cementite

L.P. : Lattice parameter measurement

EPMA : Electron probe microanalysis

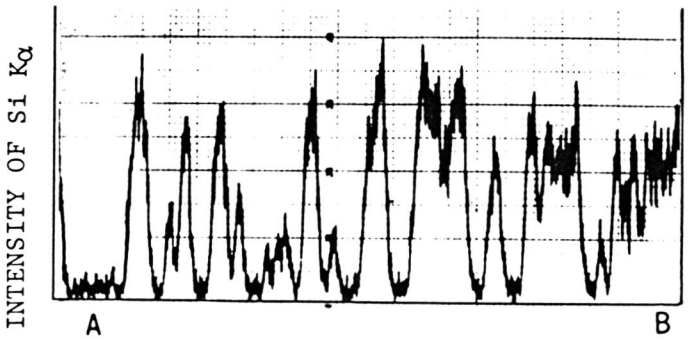


図３－１１　一方向凝固したFe-3.5%C-1.92%Si-1%Cr合金中のけい素分布

供試合金から注意深く電解抽出した共晶セメンタイト中のけい素含有量は，化学分析では，0.13wt%とかなり大きな値となった。この値は他の研究者が化学分析で得た値と同じレベルである(表３－３)。化学分析による結果とＸ線マイクロアナライザー分析結果との食い違いは，化学分析では，セメンタイトの抽出時にフェライトが完全に分離されないで残った結果であると考えられる。Ｘ線マイクロアナライザー分析により得られた値は，けい素がセメンタイトにほとんど固溶しないことを示しており，けい素を含む合金中のセメンタイトの格子定数が，共析温度以上で，けい素含有量により変化することをセメンタイトへのけい素の固溶で説明することはできない。もし，セメンタイトにけい素が固溶しているならば，そのセメンタイトの格子定数とキュリー点との関係はＦｅ－Ｃ合金中のセメンタイトに対する格子定数とキュリー点との関係から異なるはずである。このような見地から，格子定数の測定に使用した抽出セメンタイトのキュリー点を測定した。　図３－９に示したＦｅ－Ｃ合金およびＦｅ－Ｃ－Ｓｉ合金中のセメンタイトのキュリー点と焼鈍温度の関係は，図３－８に示した単位胞体積と焼鈍温度の関係に類似している。　セメンタイトの

表３－３　抽出セメンタイト中のけい素の化学分析結果

Alloy	%Si in cementite	Workers
Fe-C-0.11%Si	0.008	
Fe-C-0.66%Si	0.03	Sato & Nishizawa [30]
Fe-C-1.82%Si	0.06	
Fe-2.6%C-1.0%Si	0.04	
Fe-3.6%C-1.0%Si	0.08	Sato, Kaneko, and Nishizawa [31]
Fe-4.2%C-1.0%Si	0.17	
Fe-3.0%C-2.0%Si	0.14	
Fe-4.0%C-2.0%Si	0.28	
Fe-2.83%C-0.53%Si	0.04	
Fe-2.93%C-1.07%Si	0.07	Wittmoser and Gras [24]
Fe-2.57%C-2.36%Si	0.16	
Fe-2.74%C-2.34%Si	0.08	
Fe-3.16%C-1.1%Si	0.17	
Fe-3.18%C-1.10%Si	0.25	Nishi & Ueda [87]
Fe-3.08%C-1.09%Si	0.24	
Fe-4.30%C-0.94%Si	0.04	
Fe-3.35%C-2.45%Si	0.15	present work
Fe-3.50%C-1.92%Si-1%Cr	0.13	

キュリー点と単位胞体積との関係は，図３－１２に示したように，Ｆｅ－Ｃ合金とＦｅ－Ｃ－Ｓｉ合金の種類に無関係に一つの直線で示される。図３－１３に示すように，Ｃｒ，Ｍｎ，Ｍｏ，またはＮｉを含むセメンタイトでは，図３－１２に示した直線関係から大きくずれる。このずれはセメンタイトに固溶したこれらの合金元素が，格子定数とキュリー点にその元素特有の影響をもつためと考えられる。したがって，図３－１２の直線上のキュリー点の変化はセメンタイトの炭素濃度の変化に起因するものといえる。

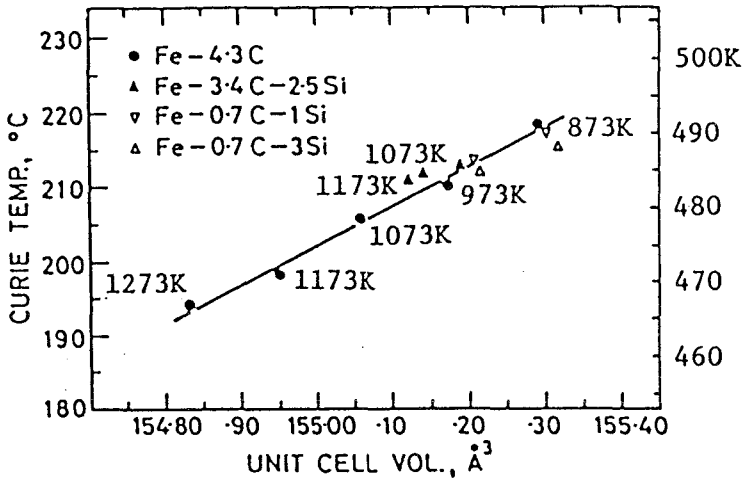


図３－１２　Ｆｅ－Ｃ合金およびＦｅ－Ｃ－Ｓｉ合金中のセメンタイトのキュリー点と単位胞体積の関係

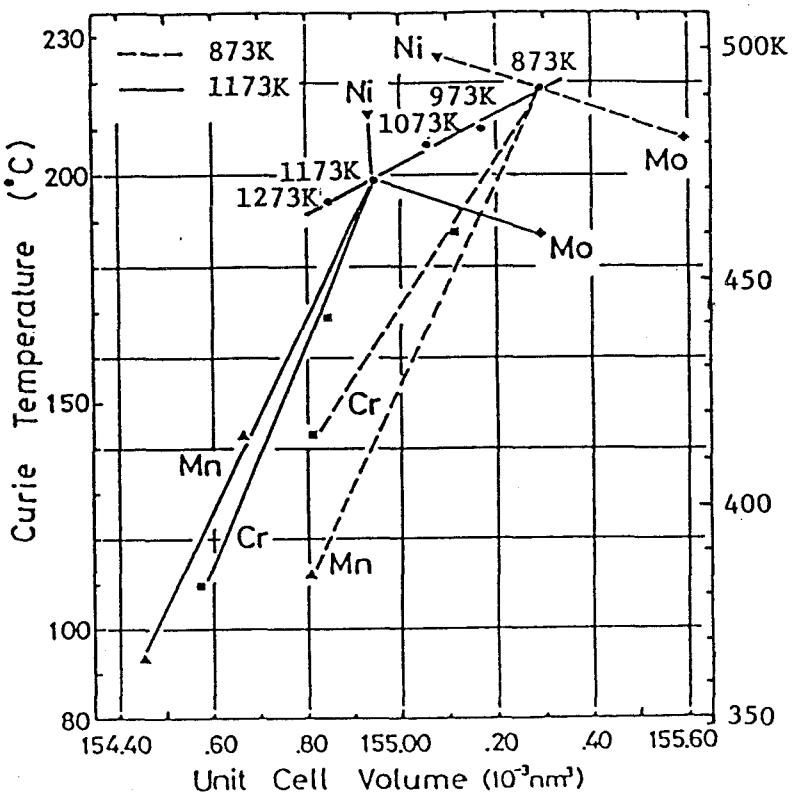


図３－１３　Ｃｒ，Ｍｎ，Ｎｉ，またはＭｏを含むセメンタイトのキュリー点と単位胞体積

以上の結果から，けい素はセメンタイトにほとんど固溶しないと結論される。Ｆｅ－Ｃ－Ｓｉ合金中のセメンタイトにみられた格子定数の焼鈍温度依存性はセメンタイトにけい素が固溶することによるのではなく，セメンタイトと平衡するオーステナイト中のけい素の影響によってセメンタイトの平衡炭素濃度が増大した結果と考えると，うまく説明される。オーステナイトにけい素が固溶することによるセメンタイトの平衡炭素濃度の増加は，図３－１４に模式的に示した自由エネルギー曲線により次のように理解される。

今，けい素を含まないＦｅ－Ｃ合金中のセメンタイトとオーステナイトが平衡するとき，両相の平衡炭素濃度が，それぞれ，ａ点，ｂ点で与えられるとする。この系に同一温度においてけい素が加えられると，けい素はセメンタイトにはほとんど固溶せずオーステナイトに多量に固溶するので，図のようにセメンタイトの自由エネルギー曲線を変化させることなくオーステナイトのそれを大きく低下させる[88]。その結果，セメンタイトの平衡炭素濃度はａ′点へと増大する。

表３－４にみられるように，Petch(1944)によって与えられたセメンタイトの格子定数は本研究の９７３Ｋ焼鈍試料中のセメンタイトの格子定数に一致する。また，LipsonとPetch(1940)とJack(1948)の合成セメンタイトについての値も，それぞれ，本研究の８７３Ｋ焼鈍試料および９７３Ｋ焼鈍試料中のセメンタイトの格子定数に一致する。Petch(1944)の結果では６７３Ｋと９５３Ｋの焼鈍温度の違いで格子定数は変化していない。これに対して本研究の結果では焼鈍温度が７７３Ｋの場合と９７３Ｋの場合で，それらの格子定数には

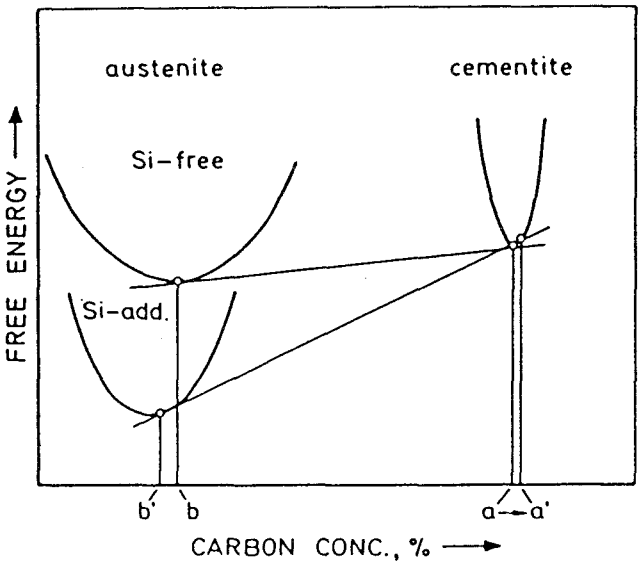


図３－１４　セメンタイト／オーステナイト平衡における各相の自由エネルギーへのけい素の影響

表３－４　セメンタイトの格子定数 (Å)

Workers	a	b	c	treatment
Lipson & Petch[89] (1940)	4.5235	5.0890	6.7433	873K,17hr annealed
Petch [27] (1944)	4.5230	5.0890	6.7428	slow cooled from 1173K
	4.5232	5.0890	6.7429	673K,6hr annealed
	4.5233	5.0888	6.7431	953K,6hr annealed
Jack [81] (1948)	4.5244	5.0885	6.7431	synthesized at 973K
present work	4.5251	5.0905	6.7414	773K,100hr annealed
	4.5248	5.0896	6.7430	873K,170hr annealed
	4.5219	5.0893	6.7431	973K,100hr annealed

測定誤差以上の差違がみられる。Petchの６７３Ｋ焼鈍試料の保持時間は６時間であり，本研究の７７３Ｋ焼鈍試料の保持時間（100時間）に比べるとかなり短い。このため，Petchの６７３Ｋ焼鈍試料中のセメンタイトは平衡に達していないものと考えられる。表に示した本研究の結果は共析温度以下でもセメンタイトの平衡組成は変化することを示しているが，８７３Ｋ以下での格子定数変化は非常に小さいことから，本研究の７７３Ｋ焼鈍試料

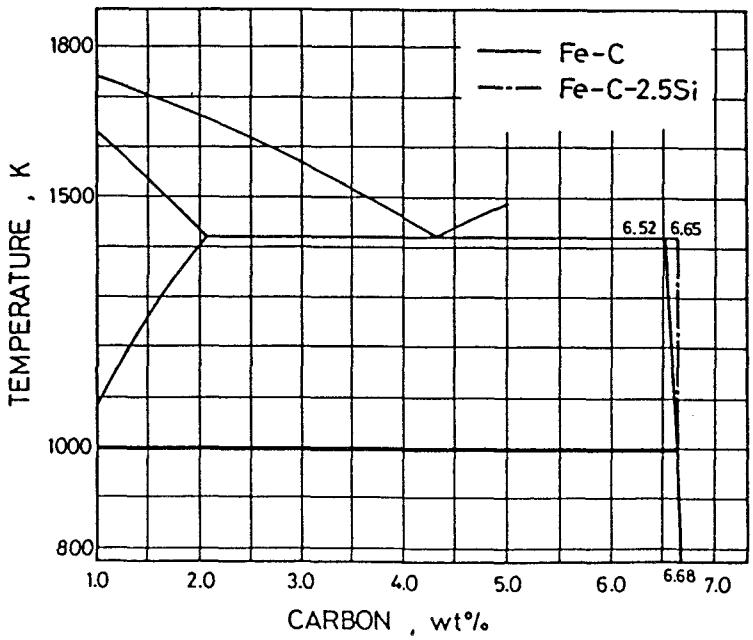


図３－１５　Fe-Fe_3C系平衡状態図

中のセメンタイトの平衡炭素濃度は化学量論的組成に近いものと考えられる。岡本ら[75]は７７３Ｋで平衡させたＦｅ－Ｃ合金中のセメンタイトが化学量論的組成（6,68wt％Ｃ）をもつものとして，７７３Ｋに長時間保持した鋳放し試料中の共晶セメンタイトに現われるフェライト量を定量し，それよりセメンタイトの平衡炭素濃度として6.55wt%を与えている。このセメンタイトの単位胞体積は彼らによって154.77$Å^3$と与えられており,この値は図３－８の結果から１３２３Ｋでの平衡炭素濃度をもつセメンタイトの単位胞体積に相当することが知られる。そこで，１３２３Ｋでのセメンタイトの平衡炭素濃度を6.55wt%とし，７７３Ｋでのセメンタイトの平衡炭素濃度を6.68wt％Ｃとして，７７３Ｋから共晶温度までのセメンタイトの平衡炭素濃度を推定した。このさい，格子定数は平衡炭素濃度の一次式で与えられるとし，ａ，ｂ，ｃ軸の格子定数から得られる平衡炭素濃度の平均をとった。このようにして得られた結果を図３－１５のHansen[90]の状態図上に併せて示した。図のようにＦｅ－Ｃ合金中のセメンタイトの平衡炭素濃度は温度が高くなると低炭素側へずれ，共晶温度における値は6.52wt%と推定された。この値は，１９７２年にХраиов[28]によって示されたＦｅ－Ｃ二元系平衡状態図（図３－１６）に与えられている共晶温度における値,6.4wt%より幾分高い。けい素を含む合金中のセメンタイトの平衡炭素濃度は合金のけい素含有量が増大すると高炭素側へ移動し，化学量論的組成に近づくことが知られる。

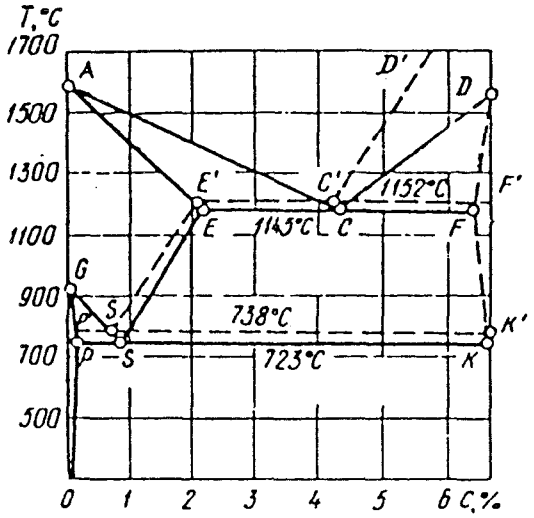


図３－１６　Ｆｅ－Ｃ系平衡状態図（Храиов[28]）

３－６節　結言

セメンタイトへのけい素の固溶量とセメンタイトの平衡炭素濃度へのけい素の影響を明らかにするために，Ｆｅ－Ｃ合金とＦｅ－Ｃ－Ｓｉ合金より電解抽出したセメンタイトの格子定数を焼鈍温度の関数として測定した。Ｆｅ－Ｃ合金から抽出したセメンタイトの格子定数は焼鈍温度が高くなると，ａ軸，ｂ軸では減少し，ｃ軸では増大した。Ｆｅ－Ｃ－Ｓｉ合金より電解抽出したセメンタイトの格子定数もＦｅ－Ｃ合金中のセメンタイトと同じ傾向の焼鈍温度依存性を示したが，Ｘ線マイクロアナライザーを使って分析した共晶セメンタイトのけい素固溶量は0.018wt%以下であり，けい素はセメンタイトにほとんど固溶しないことが知られた。上記の抽出セメンタイト試料について測定したキュリー点は単位胞体積と同様の焼鈍温度依存性を示し，両者の間にはＦｅ－Ｃ合金とＦｅ－Ｃ－Ｓｉ合金より抽出したセメンタイトに対して同一の直線関係がみられた。以上の結果より，けい素はセメンタイトにほとんど固溶せず，けい素を含む合金中のセメンタイトの格子定数ならびにキュリー点の焼鈍温度依存性は，セメンタイトと平衡するオーステナイトにけい素が固溶することによりセメンタイトの平衡炭素濃度が変化したことに起因することが明らかとなった。

室温において測定された格子定数はセメンタイトが強磁性状態にあることから正の磁歪を受けて増大している。焼鈍温度の違いによる磁歪の寄与の変化ならびに常磁性状態の格子定数の変化はセメンタイトの平衡炭素濃度の変化に対応する。Ｆｅ－Ｃ合金中のセメンタイトの平衡炭素濃度は７７３Ｋでは，Fe_3Cで表わされる化学量論的組成に近いと考えられることから，室温で測定されたセメンタイトの格子定数の焼鈍温度依存性が平衡炭素濃度の変化に比例するとして，７７３Ｋから共晶温度までのセメンタイトの平衡炭素濃度を推定した。Ｆｅ－Ｃ合金中のセメンタイトの平衡炭素濃度は７７３Ｋより高温では温度の上昇とともに減少し，共晶温度での平衡炭素濃度は6.52wt%と推定された。けい素はセメンタイトの平衡炭素濃度の温度依存性を小さくし，合金のけい素含有量が増加するとともにセメンタイトの平衡炭素濃度は増大して化学量論的組成に近づく。

第4章　クロム，マンガン，ニッケル，またはモリブデンを含むセメンタイトの格子定数

4－1節　緒言

固溶体や化合物の格子定数の測定から，それらの組成，密度などについて有益な情報を得ることができる。前章では，けい素を含む合金中のセメンタイトの格子定数測定から，セメンタイトの平衡炭素濃度がどのように変化するかを明らかにした。けい素はセメンタイトにほとんど固溶しないことが知られたが，他の多くの合金元素は多かれ少なかれセメンタイト中への固溶度をもっており，セメンタイトに固溶した合金元素は，その固溶量にしたがって，セメンタイトの格子定数，キュリー点，ならびに密度を変化させる。これまで，セメンタイトの格子定数へのクロムとマンガンの影響が Kudielka[91]，Dugginら[92]，および重松[93]によって調べられている。彼らの研究によると，セメンタイトのクロムまたはマンガン濃度が増加すると，その濃度に比例して室温におけるセメンタイトの格子定

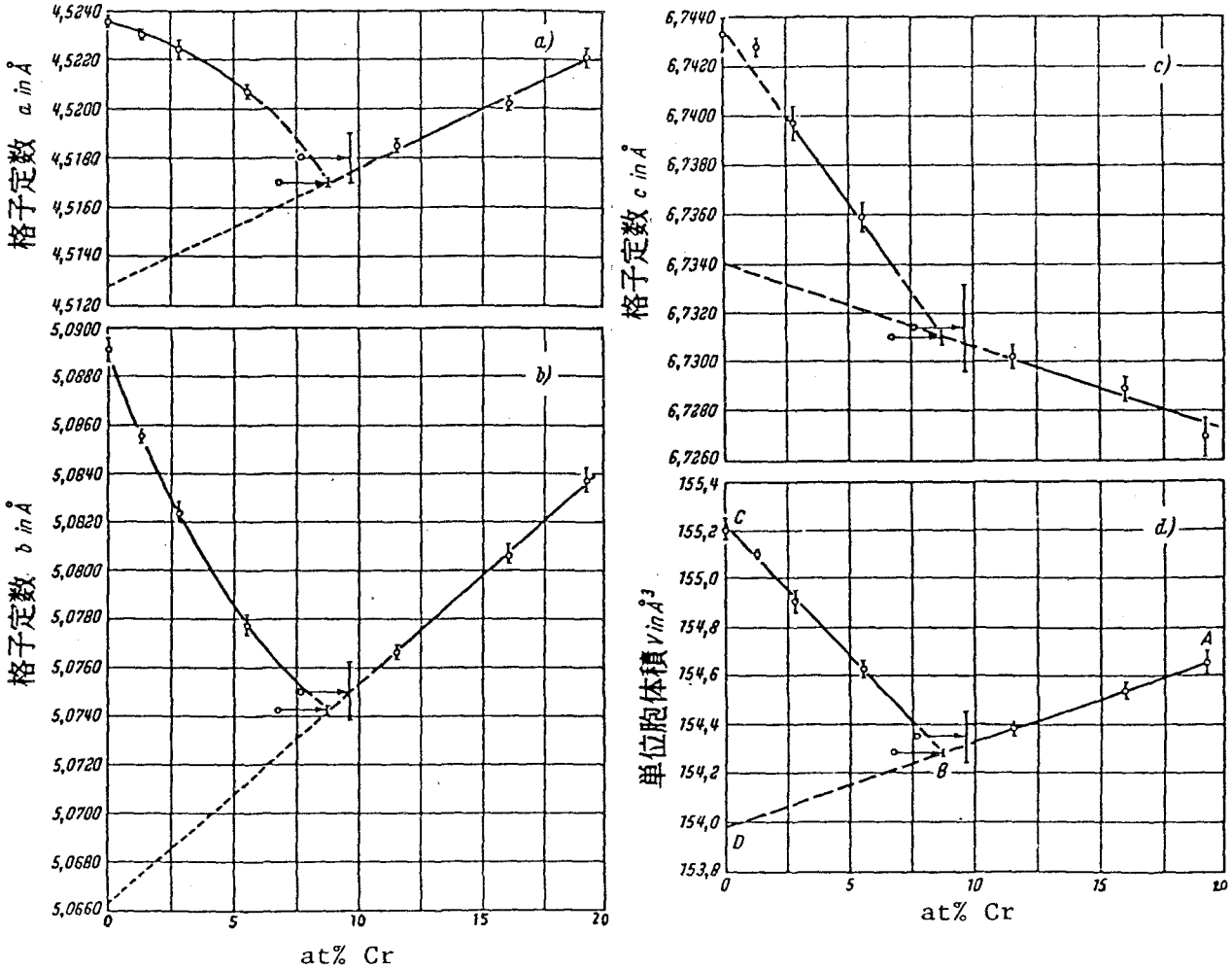


図4－1　室温で測定されたセメンタイトの格子定数ならびに単位胞体積とクロム濃度の関係[91]

数は変化するが，クロムまたはマンガン濃度がある値以上になると，この変化の傾向が異なる。（たとえば　図４－１）　これは，この値以下の濃度範囲では，室温のセメンタイトは強磁性であり，その格子定数はつねに磁歪の影響を受けているが，それ以上の濃度となると常磁性となるためである。それゆえにセメンタイトの格子定数に及ぼす合金元素の影響を２つに分けて考える必要がある。１つは磁歪への影響であり，他は磁歪がない状態でのセメンタイトの格子定数への影響である。磁歪はキュリー点以上の温度で測定された格子定数を室温へ外挿して得られる‘常磁性状態の格子定数’と実測値との差から知ることができる。

本章では，セメンタイトの格子定数ならびに磁歪への合金元素の影響を明らかにするために，873K～1273Kで焼鈍した Fe-C-X(X=Cr,Mn,Mo,Ni)合金中のセメンタイトの格子定数を室温から 573Kの温度範囲で測定した。得られた結果から，セメンタイトの平衡炭素濃度に及ぼすこれらの合金元素の影響について考察した。

４－２節　実験方法

表４－１に示した組成をもつ三元合金を，電解鉄,電極黒鉛,電解クロム,電解マンガン，モリブデン，およびモンドニッケルから作製した。これらの素材を真空中またはアルゴンガス雰囲気下で高周波誘導炉を使って溶解し，溶鉄を金型に鋳込んで直径10mmの丸棒試料

表４－１　試料の化学組成（wt%）

alloy	C	Cr	Mn	Mo	Ni	Symbol
Fe-C	4.24	-	-	-	-	FE
Fe-C-1Cr	4.10	0.92	-	-	-	CR1
Fe-C-2Cr	3.91	2.09	-	-	-	CR2
Fe-C-2Mn	4.05	-	1.75	-	-	MN1
Fe-C-4Mn	4.07	-	3.81	-	-	MN2
Fe-C-1Mo	4.28	-	-	0.96	-	MO1
Fe-C-2Mo	3.08	-	-	1.96	-	MO2
Fe-C-1.5Ni	4.25	-	-	-	1.42	NI1
Fe-C-5Ni	3.77	-	-	-	5.33	NI2

とした。これらの試料は共晶セメンタイトとパーライトまたはマルテンサイトからなっている。丸棒試料から円板状試片を切り出し，これを石英管中に真空封入して，873K～1273Kの間の所定の温度で長時間保持し，セメンタイトの合金元素濃度がその温度の平衡値となるようにした。この平衡を達成するための保持時間を表４－２に示した。５％Ｎｉを含むNI2合金中のセメンタイトは黒鉛化しやすいので,この合金の保持時間は他に比べてかなり短くした。　焼鈍後の試料は保持温度より直ちに氷水中へ焼入れた。これらの焼入試料から電解抽出した炭化物をＸ線回折法により同定した結果，MO2合金を除いて，炭化物はセメンタイトのみからなることが知られた。これらのセメンタイトの合金元素濃度を化学分析によってもとめた結果を表４－３に示す。化学分析値は対象とする合金元素がセメンタイトの固溶限にあることを示した。他方，MO2合金の電解抽出残さには，セメンタイト以外に鉄－モリブデン炭化物が含まれていた。セメンタイトへのモリブデンの固溶限は Bowman [94]と佐藤ら[30]によって調べられているが，彼らによって与えられた固溶限には大きな差違がみられる。Bowmanによると，Fe-C-Mo亜共析合金の焼入れ後，978Kで焼戻した試料から電解抽出した炭化物の化学分析結果より示されるセメンタイトへのモリブデンの固溶限は約３％となる。一方，佐藤らは 973Kで 50時間焼鈍したモリブデン鋼から電解抽出したセメンタイトのキュリー点の測定結果から，モリブデンの固溶限を 1.8%としている。MO2

表４－２　合金試料の熱処理温度および保持時間(hr)

Temperature (K) / Alloy	873	973	1023	1073	1173	1273
FE	170	100	-	50	24	24
CR1*	360	244	-	100	46	24
CR2*	360	244	-	100	46	24
MN1*	340	-	170	-	24	-
MN2*	340	-	170	-	24	-
MO1	720	-	170	-	24	-
MO2	720	-	170	-	24	-
NI1	120	-	-	-	24	-
NI2	170	-	48	-	1/3	-

＊上記の熱処理前に１３２３Ｋで２４hr焼鈍

表4－3　セメンタイトの合金元素濃度（wt%）

Temperature(K) / Alloy (Alloying element)	873	973	1023	1073	1173	1273
CR1 (Cr)	1.46	1.43	-	1.44	1.48	1.57
CR2 (Cr)	3.47	3.39	-	3.37	3.49	3.69
MN1 (Mn)	2.43	-	2.31	-	2.34	-
MN2 (Mn)	4.85	-	4.65	-	4.71	-
MO1 (Mo)	1.20	-	1.31	-	1.35	-
MO2 (Mo)	3.1*	-	3.2*	-	3.0*	-
NI1 (Ni)	0.59	-	-	-	0.47	-
NI2 (Ni)	2.48	-	1.98	-	2.08	-

＊X線マイクロアナライザー分析

合金の抽出残さのモリブデン含有量は，これらの固溶限を超えていることから，この合金より抽出した炭化物にはセメンタイト以外の炭化物が含まれることが確認される。したがって，MO2合金中のセメンタイトのモリブデン含有量は比較的大きなセメンタイトについてX線マイクロアナライザーを使って測定した。得られたモリブデンの固溶量を表4－3に併せて示した。各温度で焼鈍した試料から抽出したセメンタイトの格子定数を室温で測定し，さらに，それらのキュリー点を測定した。いくつかのセメンタイトについて，室温から573Kの温度範囲で格子定数の温度依存性を調べた。　なお，セメンタイトの格子定数測定ならびにキュリー点の測定は第3章で述べた方法と同じである。

4－3節　実験結果および考察

4－3－1　室温におけるセメンタイトの格子定数に及ぼす磁歪の効果

図4－2に，873Kで焼鈍した合金から抽出したセメンタイトの格子定数と単位胞体積をセメンタイト中の合金元素濃度に対して示した。クロムは，a，b，c，3軸の格子定数ならびに単位胞体積を減少させる。マンガンは，a，b軸の格子定数を減少させるが，c軸の格子定数は，マンガンによって，ほとんど変化しない。これらの結果は，Kudielka[91]，重松[93]，および Fasiskaと Jeffrey[95]の結果に一致するが，格子定数の値は幾分異なる。　ニッケルはクロムと同様の効果を示すが，モリブデンは3つの格子定数，単位

胞体積ともに大きく増大させる効果がみられる。室温において測定された格子定数は，すでに述べたように，常磁性状態の格子定数と磁歪による効果の和として与えられる。合金元素は常磁性状態の格子定数ならびに磁歪に，その元素特有の影響を及ぼすものと考えられるが，室温の格子定数は図にみられるように，合金元素の濃度にほぼ比例して変化する。８７３Ｋおよび１１９３Ｋで焼鈍した合金から抽出したセメンタイトのキュリー点は，図４－３に示すように，セメンタイト中の合金元素濃度に比例して変化する。クロム，マンガン，およびモリブデンは，セメンタイトのキュリー点を低下させ，ニッケルは

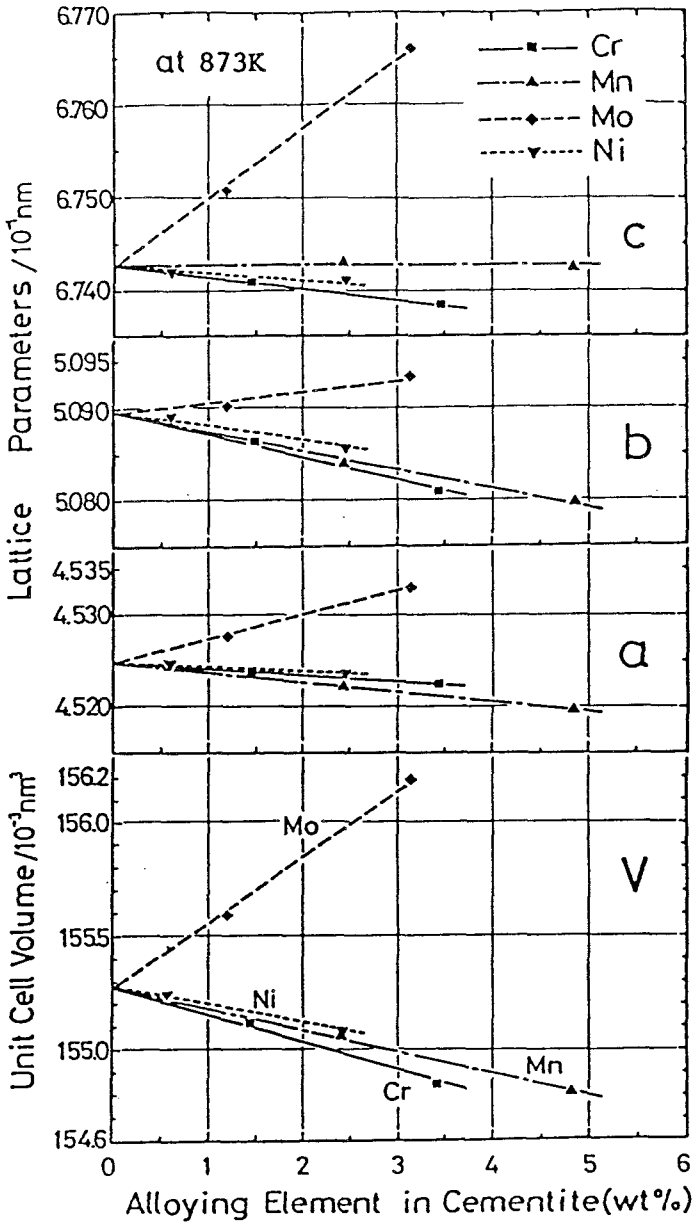


図４－２　873Kで焼鈍した合金から抽出したセメンタイトの格子定数ならびに単位胞体積への合金元素の影響

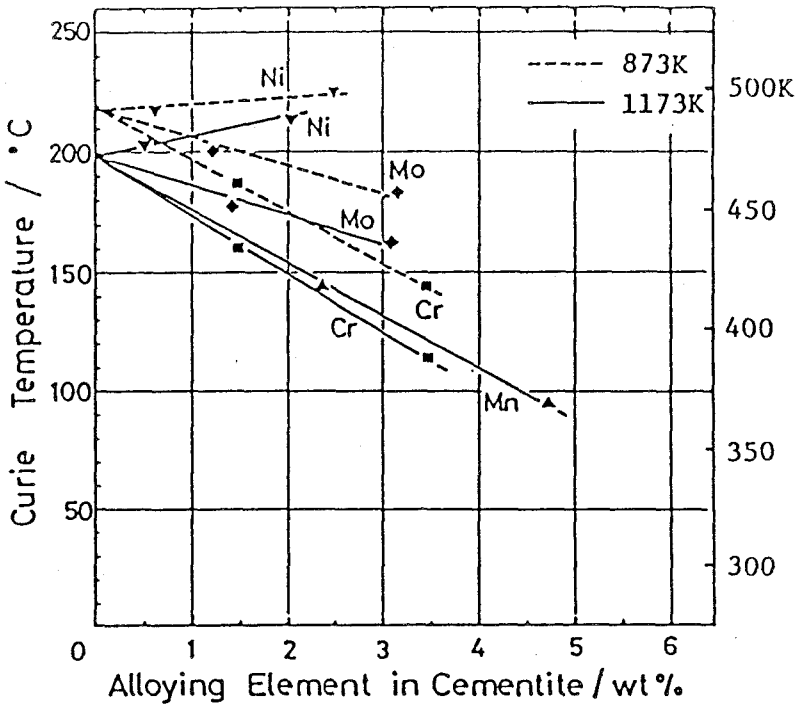


図４－３　873Kおよび1173Kで焼鈍した合金から抽出したセメンタイトのキュリー点とセメンタイト中の合金元素濃度の関係

上昇させる。また焼鈍温度を８７３Ｋから１１７３Ｋに上げると，合金元素の種類によらずキュリー点は低下する。この焼鈍温度の違いによるキュリー点の変化は，クロム，マンガン，モリブデンを含むセメンタイトでは約２５Ｋで，ほぼ一定となるが，ニッケルを含むセメンタイトでは，ニッケル量が高くなると焼鈍温度の影響は小さくなる。これは前章で述べたけい素の場合に似ている。

強磁性状態にあるセメンタイトの格子定数は磁歪の影響を強く受ける。室温においてセメンタイトが常磁性となるために必要なクロムおよびマンガン濃度よりも高い濃度範囲では，ｃ軸の格子定数がクロムによって減少する以外は，ａ軸とｂ軸の格子定数および単位胞体積は，クロム，マンガン濃度の増加で増大することが示されている[91-93]。Pauling[96]は，セメンタイト格子中の鉄原子と置換する元素は，その元素と鉄の結合半径の違いによって，セメンタイトの格子定数を増減させることを指摘している。たとえば，ニッケル，鉄，マンガン，クロム，およびモリブデンの結合半径は，最近接原子数が１２の場合には，それぞれ１．２４４，１．２６０，１．２６８，１．２７６，および１．３８６ｘ１０$^{-1}$nmで与えられ，この順に結合半径は大きくなる。これより，常磁性状態におけるセメンタイト格子は，クロム，マンガン，モリブデンによって膨張し，ニッケルによって収

縮することが予想される。他方，クロムとマンガンは，１％当たり２２～２５Ｋの割合でセメンタイトのキュリー点を大きく低下させる。したがって，クロムまたはマンガンを含む強磁性のセメンタイトの格子定数と単位胞体積がこれらの元素の濃度の増加とともに減少するのは，鉄原子との置換による寸法効果によるよりも磁歪を大きく低下させるためであるといえる。

セメンタイトへのクロムおよびマンガンの固溶量に比べて，モリブデンの固溶量はセメンタイト以外の炭化物を形成するために約３％以内に限られる。また，ニッケルは図４－３にみられるように，他の元素の効果とは逆にセメンタイトのキュリー点を上昇させる。したがって，モリブデンやニッケルを含むFe-C基三元合金中のセメンタイトは室温で常磁性とはなり得ない。そこで，これらの元素の常磁性状態の格子定数ならびに磁歪への効果を明らかにするために，873Kで焼鈍した合金から抽出したセメンタイトの格子定数を室温から 573Kの温度範囲で測定した。その結果を図４－４に合金元素を含まないセメンタイトならびにクロムを含むセメンタイトについての結果とともに示した。各々の曲線は図中に矢印で示したキュリー点以下の温度でなだらかな山形を示している。このことは，温度の上昇とともに格子定数への磁歪の効果が減少することを表わしている。どのセメンタイトにおいても，各軸の格子定数への磁歪の寄与はｂ軸，ａ軸，ｃ軸の順に小さくなっている。このように磁歪は異方性をもっており，ａ軸，ｂ軸は温度上昇に伴なう磁歪の減少と熱膨張とがつり合う結果として現われるインバー特性を示す。この結果としてセメンタイトの単位胞体積はキュリー点以下約100Kまでの温度範囲でインバー特性を示す。図中の点線はキュリー点以上の温度での常磁性セメンタイトの単位胞体積の値を低温に外挿したものである。この外挿において各セメンタイトの熱膨張係数が７％クロムを含むセメンタイトの熱膨張係数[84]と同じと仮定した。モリブデンは常磁性状態の単位胞体積を大きく増大させるが，クロムとニッケルによるその変化は比較的小さい。常磁性状態の単位胞体積への，これらの元素の影響は結合半径の大きさから理解される。各々のセメンタイトでの磁歪の大きさは単位胞体積の実測値と点線で与えられる外挿値の差として与えられる。図の結果より，室温における磁歪はセメンタイトのキュリー点が高くなるほど大きくなることがわかる。図４－３にみられるように，873Kで焼鈍した試料中のセメンタイトのキュリー点は，モリブデン１％当たり約１２Ｋ低下し，ニッケルでは１％当たり約３Ｋ上昇する。これより，モリブデンは室温における磁歪を小さくすることが知られるが，この磁歪への効果よ

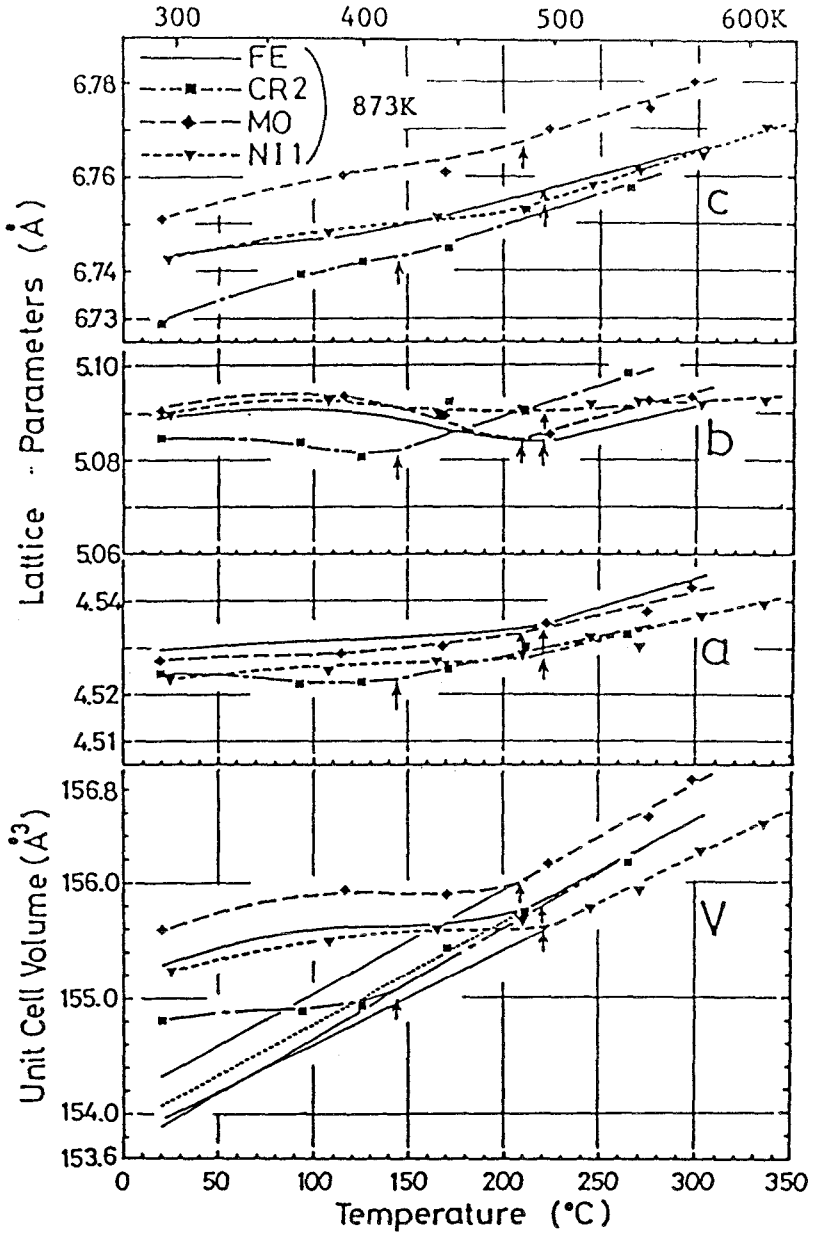


図４－４　873Kで焼鈍した合金から抽出したセメンタイトの格子定数ならびに単位胞体積の温度依存性

りも常磁性状態の単位胞体積を増大させる効果の方が大きいために，室温の格子定数および単位胞体積を増大させる（図４－２）。常磁性セメンタイトの格子定数に現われるモリブデンの置換効果は磁歪の小さなｃ軸の格子定数に，はっきりとみられる。一方，ニッケルはセメンタイトのキュリー点を上昇させて室温における磁歪を大きくするが，この効果はモリブデンよりも，さらに小さい。このため，図４－２にみられるように，格子定数および単位胞体積はニッケルの結合半径が鉄より小さいことによる置換効果によって減少することとなる。

以上のように，合金元素を固溶することによる室温でのセメンタイトの格子定数変化は磁歪と置換効果の両者の変化によっておこるが，クロムやマンガンは主に磁歪を変化させ，モリブデンやニッケルは置換効果によって格子定数を変化させる。室温の格子定数は，どちらの効果による場合にも，セメンタイト中の合金元素濃度に比例して変化する。

4－3－2　セメンタイトの格子定数の焼鈍温度依存性

合金元素を含まないセメンタイトの格子定数ならびに単位胞体積は焼鈍温度とともに変化すること，さらに，この格子定数変化がセメンタイトの平衡炭素濃度の変化によることを，前章で述べた。合金元素を含むセメンタイトの格子定数は，平衡炭素濃度の変化の他に，セメンタイトに固溶した合金元素の種と濃度によっても変化する。図4－5～図4－7に，クロム，マンガン，モリブデン，およびニッケルを含むセメンタイトの格子定数ならびに単位胞体積を焼鈍温度に対して示した。図のように，a，b軸の格子定数ならびに単

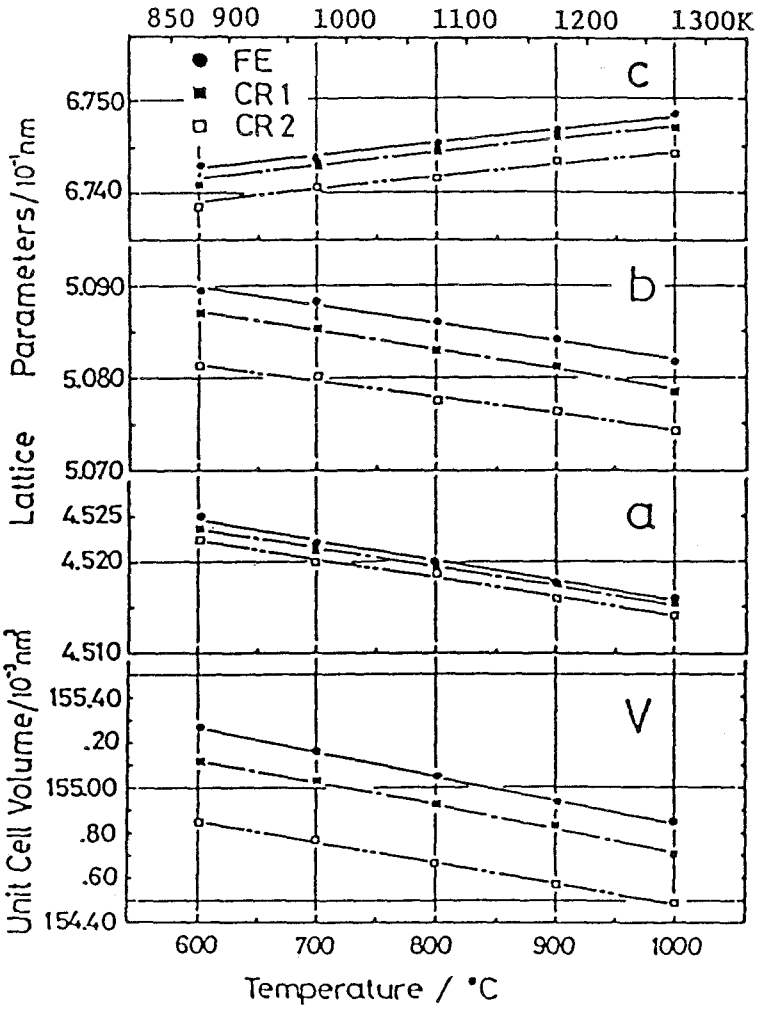


図4－5　クロムを含むセメンタイトの格子定数ならびに単位胞体積の焼鈍温度依存性

位胞体積は焼鈍温度の上昇とともに直線的に減少し，ｃ軸の格子定数は直線的に増大する。このような格子定数変化は合金元素の種類によらず合金元素を含まないセメンタイトの場合と同様である。表４－３に示したように，セメンタイト中の合金元素濃度は，焼鈍温度の違いで多少異なるが，図４－５～図４－７にみられる焼鈍温度の違いによる格子定数変化は焼鈍温度の変化による合金元素濃度の違いによる格子定数変化よりも，ずっと大きいことが図４－２の結果から知られる。これより，図に示された格子定数の焼鈍温度依存性はセメンタイトの平衡炭素濃度の変化を反映したものと考えられる。クロム，マンガン，およびモリブデンは，合金元素を含まないセメンタイトの格子定数ならびに単位胞体積の焼鈍温度依存性に，ほとんど影響を及ぼさないことから，これらの元素を含むセメンタイトの平衡炭素濃度と温度の関係はＦｅ－Ｃ二元合金中のセメンタイトの場合と同じであると考えられる。一方，ニッケルを含むセメンタイトでは，特にｂ軸の格子定数の焼鈍温度

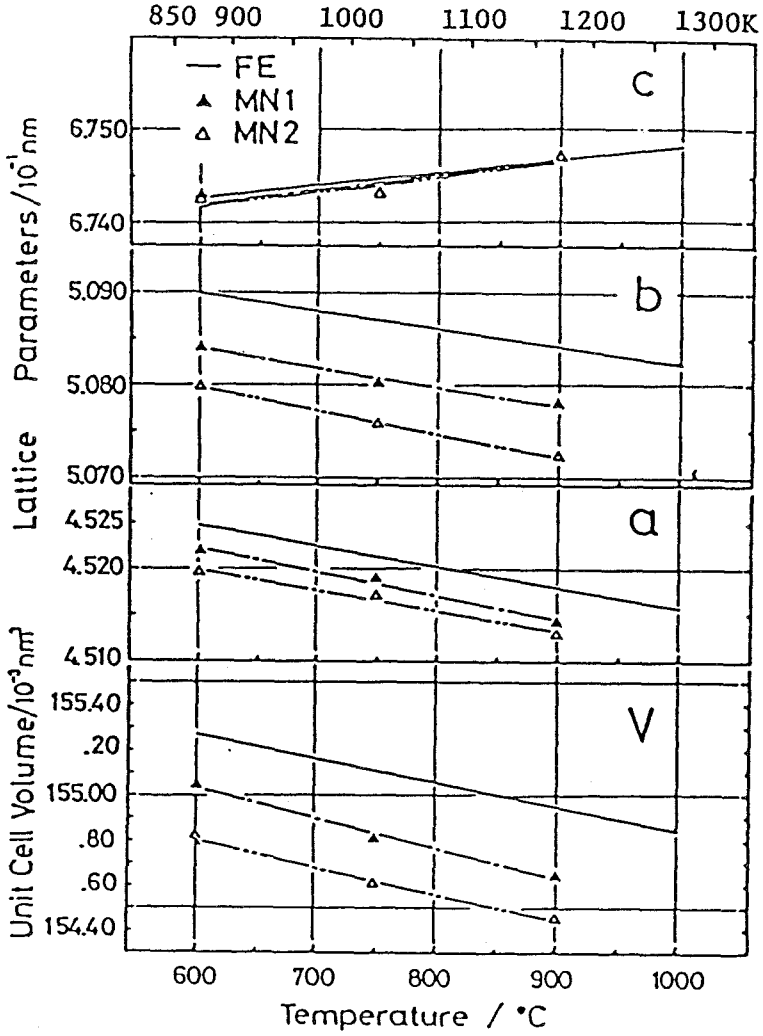


図４－６　マンガンを含むセメンタイトの格子定数ならびに単位胞体積の焼鈍温度依存性

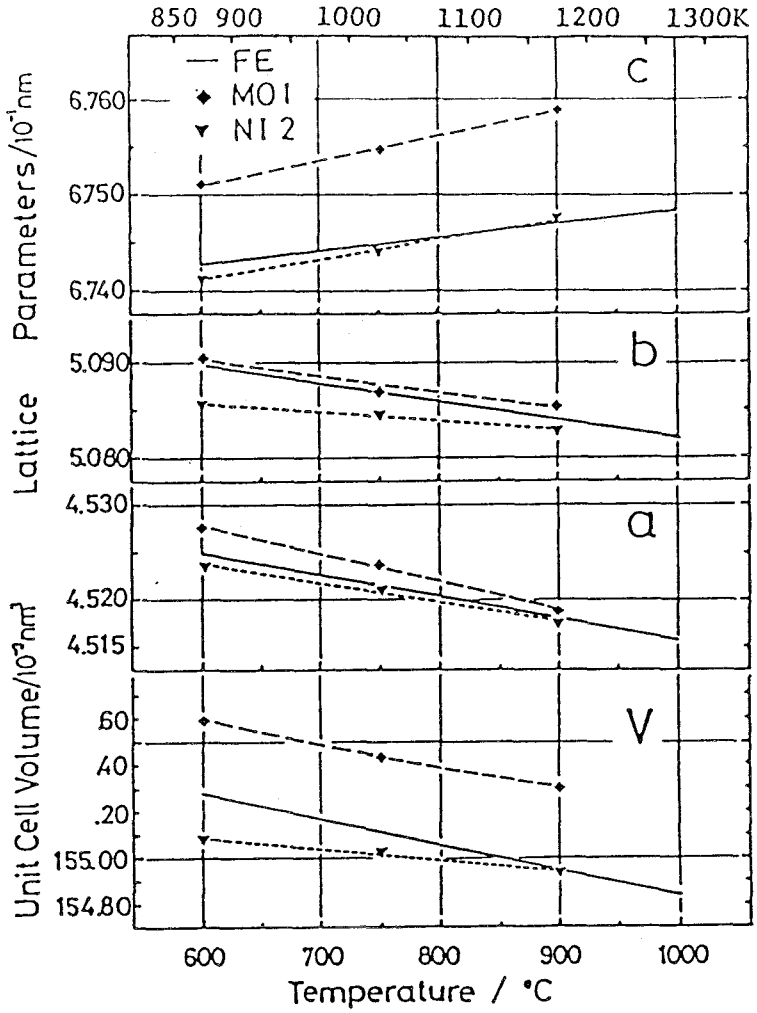


図4－7　モリブデンまたはニッケルを含むセメンタイトの格子定数ならびに単位胞体積の焼鈍温度依存性

依存性が小さくなる結果焼鈍温度による単位胞体積の変化も小さくなる。これより，ニッケルは，前章で示したけい素と同様に，高温におけるセメンタイトの平衡炭素濃度を増大させることが知られる。しかし，このニッケルの効果はけい素ほど顕著ではない。

４－４節　結言

第３元素として，クロム，マンガン，モリブデン，およびニッケルを含むＦｅ－Ｃ基三元合金から電解抽出したセメンタイトの格子定数の温度依存性ならびに焼鈍温度依存性を調べた。セメンタイトは，キュリー点以下の温度において，正の磁歪を受けており，室温において測定された格子定数は，常磁性状態の格子定数と磁歪による格子の膨張の和として表わされる。格子定数への合金元素の影響は異方性を示すが，常磁性状態の格子定数への影響は鉄と合金元素の結合半径の大小関係から評価され，磁歪への影響はセメンタイトのキュリー点への影響から知ることができる。クロムとマンガンは磁歪を著しく減少させ，室温における格子定数を低下させる。これに対して，鉄より大きな結合半径をもつモリブデンは，常磁性状態の格子定数を増大させ，室温の格子定数を増大させる。また，鉄より結合半径が小さいニッケルは，モリブデンとは逆に，常磁性状態の格子定数を低下させ，室温の格子定数を減少させる。

合金元素を含むセメンタイトの室温において測定された格子定数は焼鈍温度によっても変化する。ニッケルは合金元素を含まないセメンタイトの格子定数の焼鈍温度依存性を小さくする効果を示す。これより，ニッケルは，けい素と同様に，高温におけるセメンタイトの平衡炭素濃度を増大させることが知られた。他方クロム，マンガン，およびモリブデンを第３元素として含むセメンタイトの格子定数は合金元素を含まないセメンタイトと同様の焼鈍温度依存性を示すことから，これらの元素はＦｅ－Ｃ二元系のセメンタイトの平衡炭素濃度に，ほとんど影響しないことがわかった。

第５章　共晶凝固における合金元素の固液間での分配

５－１節　緒言

鋳鉄に現われる複雑な変化に富んだ凝固組織を論ずるさい，鋳鉄中に含まれる合金元素および不純物元素の共晶凝固時の分配挙動を考慮する必要がある。共晶凝固の固液界面温度が準安定系共晶温度より高いときには，黒鉛共晶が形成される。一方，冷却速度が大きい場合や合金元素が富化した層が固液界面前方に生じ，その結果，界面温度が準安定系共晶温度より低下するようなときには，レデブライトが形成される。けい素は黒鉛共晶の形成を促進する元素のうちの典型的な元素であり，クロムは，反対に，黒鉛共晶の形成を阻害する効果をもつことはよく知られている。けい素は，安定系共晶温度を上昇させ，準安定系共晶温度を低下させることによって，安定系共晶凝固をおこりやすくする。他方，クロムは，けい素とは逆に，安定系共晶温度を低下させ，準安定系共晶温度を上昇させる結果，準安定系凝固を促進する効果をもつ。このことは，安定系共晶凝固時の共晶／溶鉄間での平衡分配係数が，けい素では１より大きく，クロムでは１より小さいことを意味し，他方，準安定系共晶凝固時の平衡分配係数は，けい素では１より小さく，クロムでは１より大きいことを示している。

これまで安定系共晶凝固における固液間でのいくつかの元素の平衡分配係数がMerchant [97]によって報告されているが，準安定系共晶凝固時の平衡分配係数は明らかにされていない。

本章では，帯溶融法によって，安定系および準安定系共晶凝固時のけい素およびクロムの平衡分配係数を測定した。また，種々の合金元素の平衡分配係数を熱力学的に算出して，計算方法の有効性ならびに平衡分配係数の合金元素濃度依存性について検討を加えた。

５－２節　安定系および準安定系共晶凝固時の平衡分配係数の測定

５－２－１　帯溶融実験用試料の作製

少量のけい素またはクロムを第３元素として含むＦｅ－Ｃ共晶合金を，電解鉄，電極黒鉛，金属けい素（９９．９９９％），および電解クロム（９９．９％）から溶製し，溶湯を内径10mmφの金型に鋳込んで丸棒試料とした。これらの丸棒試料の作製にあたっては，溶湯の脱ガスに特に注意を払った。もし溶湯の脱ガスが不十分なときには，試料内部に気

泡を生じ，帯溶融実験において溶融帯の表面に酸化膜を生じ，溶融帯の幅が不安定になるため，正常な一方向凝固を起こしにくくする。このため溶湯を１７７３Ｋに１時間，真空中に保持して十分な脱ガスを行ったのち，真空中で金型へ鋳込んだ。このようにして作製した丸棒試料の組織観察と化学分析により，それらが共晶組成のものかどうかを調べた。試料表面を研磨したのち，Ｘ線透過試験によって，それらの丸棒試料が十分長い健全な領域をもっているかどうかを調べ，これより，10mmφx200mmの帯溶融実験用試料を切り出した。試料のけい素またはクロム含有量は 0.1～0.6wt%の範囲で変化させた。これは，けい素およびクロム含有量が小さいほど平面状固液界面が得られやすく，帯溶融実験には都合が良いが，他方，これらの元素の濃度が低すぎても高すぎても，安定系および準安定系共晶凝固時のうちの，どちらか一方が起こりにくくなるためである。

５－２－２　帯溶融実験

帯溶融法には図５－１に示す浮遊帯域溶融法を採用した。帯溶融装置は，加熱システムとして水平に三重に巻いた誘導コイルを内蔵している。上記の丸棒試料を長さ約60mmと120mmとなるように２つに切断し，これらを帯溶融装置内の上下のチャックによって垂直に固定し，向かい合った切断面位置で，試料をアルゴン雰囲気中で溶かして，６～７mm幅の溶

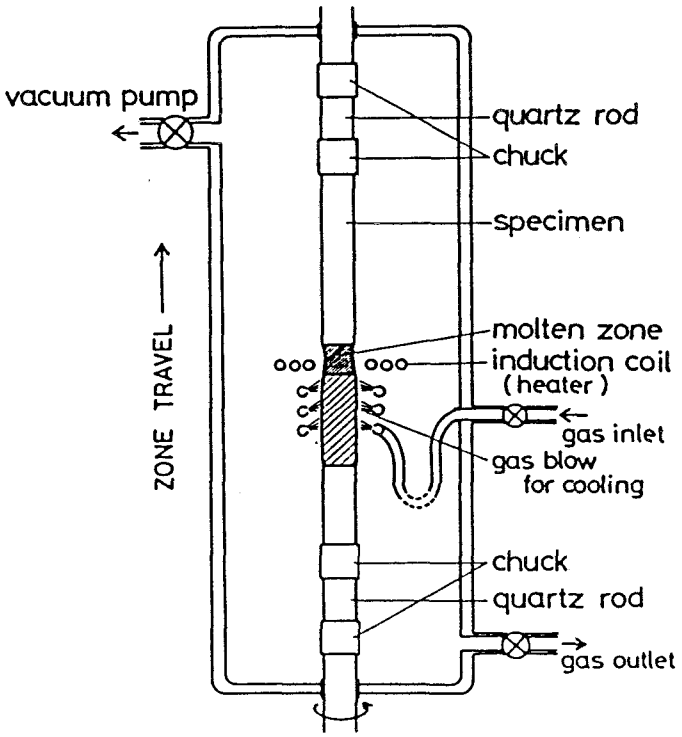


図５－１　浮遊帯域溶融装置

融帯を作る。その状態で十分な時間保持して熱的に安定化させたのち，溶融帯を一定の速度で，50～70mmの距離にわたって下から上へ移動させ，最終溶融帯をアルゴンガスを吹きつけて急冷した。溶融帯の移動速度は 0.61～6.12cm/hrの範囲内にあった。帯溶融実験中は溶融帯の下の試料を 20～30rpmの速度で回転させた。予備実験において，安定した溶融帯幅を維持するための方法について種々検討した結果，図５－１に示すように，溶融帯下部の凝固した試料の高温部にアルゴンガスを吹きつける方法が，もっとも簡便で有効であることがわかった。そこで上記の帯溶融実験においては，溶融帯を移動させながら溶融帯下部にアルゴンガスを吹きつけた。この方法により，溶融帯下部の固液界面近傍の固体中の温度勾配が大きくなり，安定した溶融帯が得られた。帯溶融した試料を２つに縦に切断し，一方を組織観察用に使い，もう一方をＸ線マイクロアナライザー分析または化学分析による，けい素およびクロムの濃度分布の測定用に使った。

５－２－３　帯溶融した試料中のけい素とクロムの濃度分布

けい素およびクロムを含む試料の帯溶融後の縦断面組織を，それぞれ，図５－２，図５－３，および図５－４に示す。図５－２ａ，ｂ，ｃは0.68cm/hrの溶融帯移動速度で帯溶融した試料の，それぞれ，開始部，中央部，および最終部の組織を示す。図５－２ａの左半分は未溶解の試料組織を示す。帯溶融実験を行う前の試料は，レデブライト組織をもっていたことから，この組織中の細かい黒鉛粒はセメンタイトが黒鉛化分解したものである。帯溶融した領域には粗大な片状黒鉛が観察される。帯溶融開始部では，片状黒鉛は方向性をもたないが，凝固が進行するにつれて，その成長方向は溶融帯の移動方向に，ほぼ平行になり，片状黒鉛の大きさも均一になる。この均一な黒鉛組織は最終溶融帯の直前まで続く。図５－２ｃの右半分にみられる最終溶融帯は急冷されており，微細な黒鉛が観察されるが，レデブライトはみられない。これは，最終溶融帯中のけい素濃度が十分高く，黒鉛共晶凝固をおこしたことによると考えられる。一方，図５－３にみられるように，低けい素含有量の試料の組織は均一なレデブライトが溶融帯の移動方向に整列した組織となり，最終溶融帯の組織は細かい均一なレデブライトとなる。図５－４に示したクロムを含む試料においても，けい素を含む試料と同様の組織が観察される。帯溶融した試料中のけい素ならびにクロムの濃度分布を，それぞれ，図５－５と図５－６に示した。けい素を含む合金を帯溶融したのちの，けい素濃度分布を化学分析により調べた。

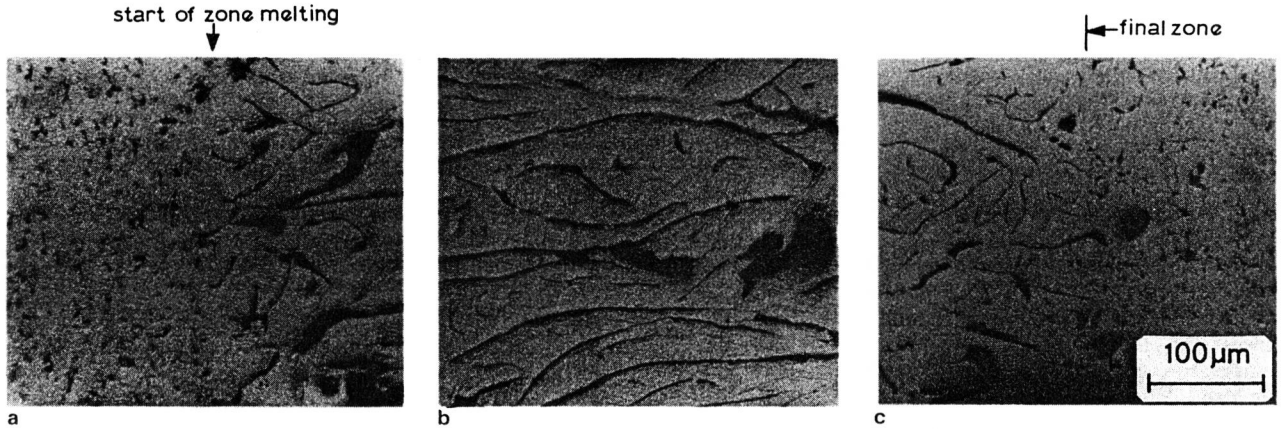


図５－２　0.19x10^{-3}cm/sの溶融帯移動速度で帯溶融したＦｅ－Ｃ－0.54％Ｓｉ共晶合金の縦断面組織

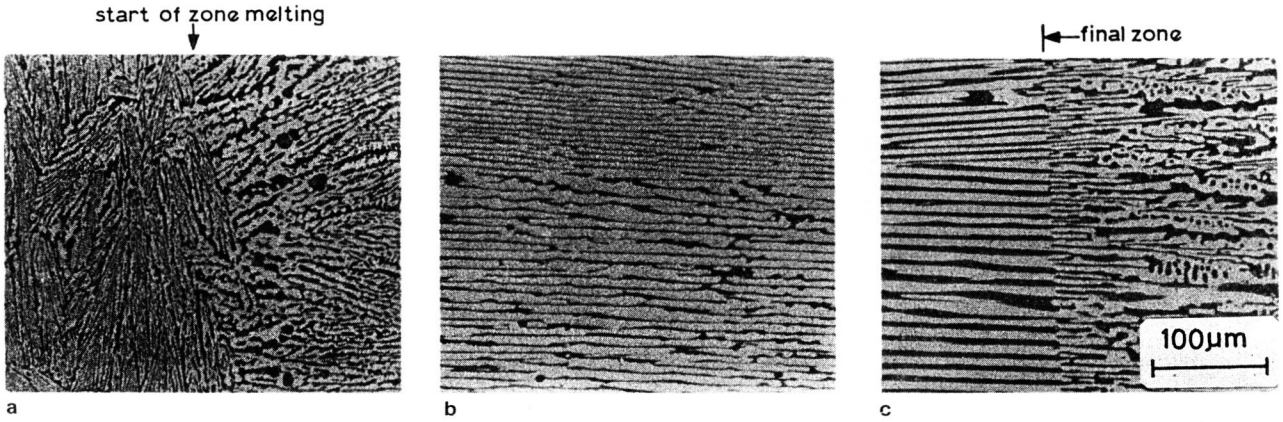


図５－３　0.33x10^{-3}cm/sの溶融帯移動速度で帯溶融したＦｅ－Ｃ－0.15％Ｓｉ共晶合金の縦断面組織

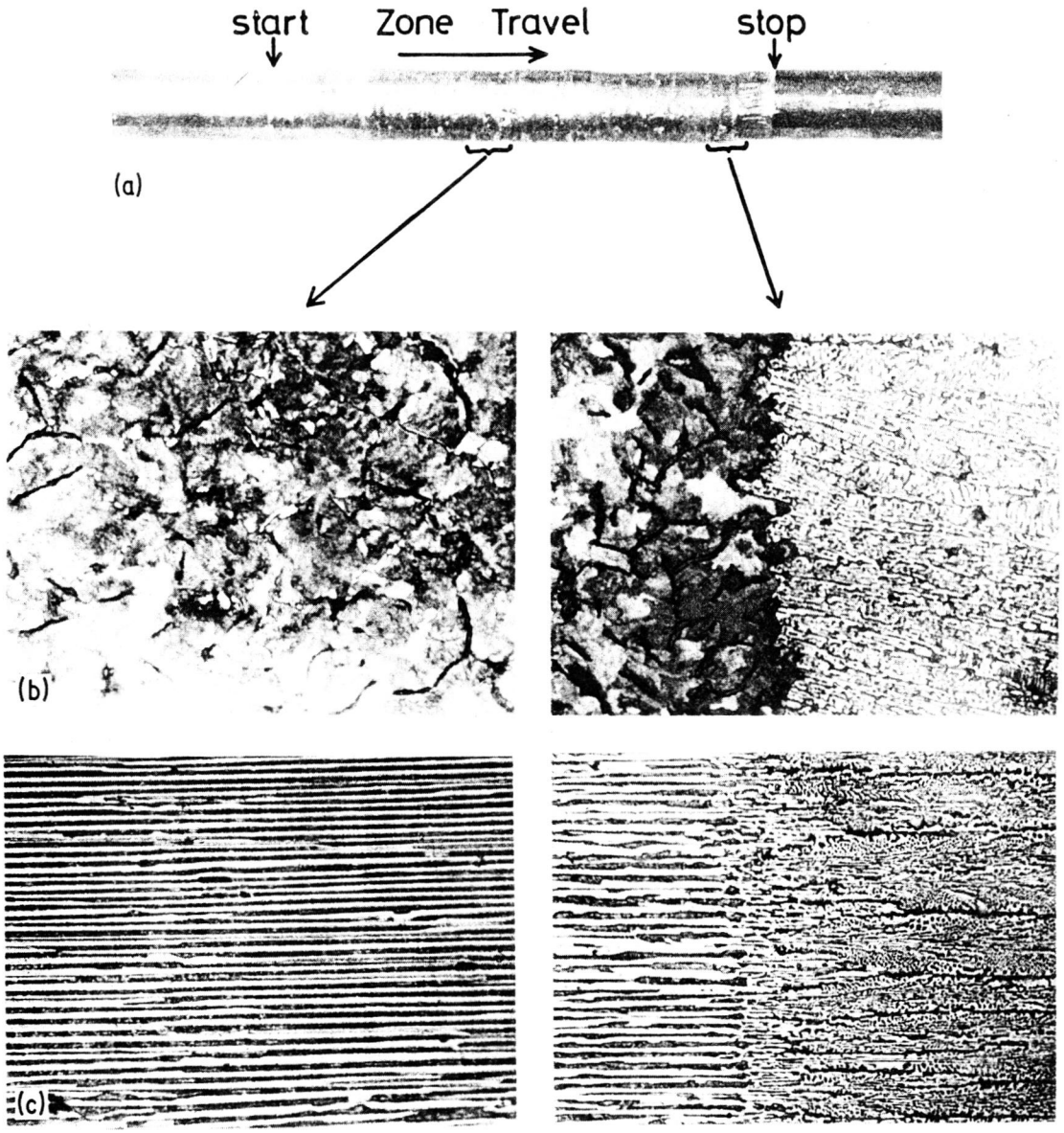


図５－４　帯溶融したＦｅ－Ｃ－Ｃｒ共晶合金の縦断面組織（(a)帯溶融した合金，(b)オーステナイト－黒鉛共晶凝固，(c)オーステナイト／セメンタイト共晶凝固）

図５－５は1.37cm/hrの溶融帯移動速度で帯溶融した試料の溶融帯移動方向での，けい素分布を示している。帯溶融した試料中の溶質分布はPfannの式[98]で表わされる。

$$\frac{C_S}{C_0} = 1 - (1-k_E)\exp(-k_E X/\ell) \qquad (5\text{-}1)$$

ここで，C_Sは帯溶融し始めた位置からXの距離での溶質濃度，C_0は試料中の溶質元素の平均濃度，ℓは溶融帯の幅，k_Eは，共晶／溶鉄間での溶質元素の実効分配係数である。

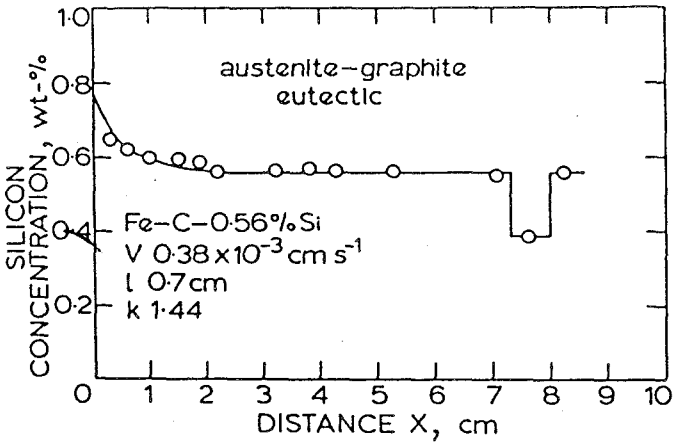
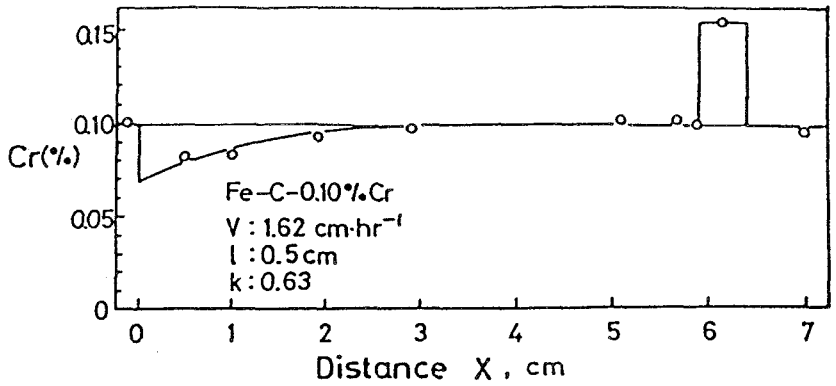
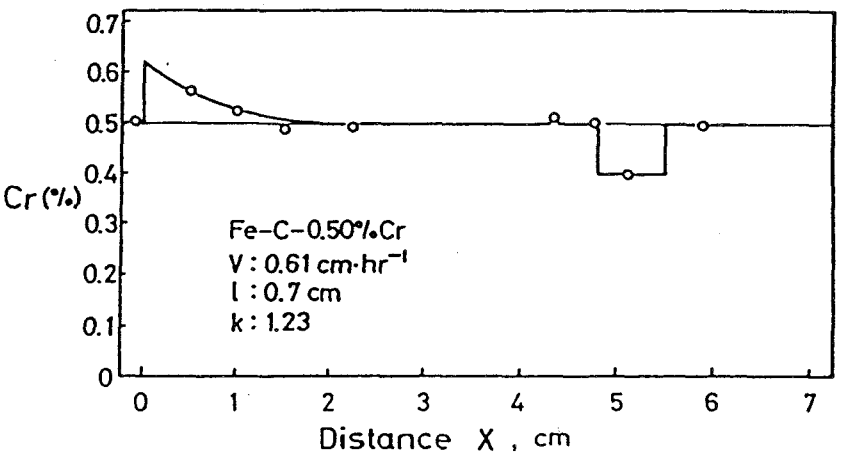


図５－５　帯溶融したＦｅ－Ｃ－0.56％Ｓｉ合金中のけい素分布
（オーステナイト－黒鉛共晶凝固）



(a) Austenite-graphite eutectic



(b) Austenite-cementite eutectic

図５－６　帯溶融したＦｅ－Ｃ－Ｃｒ共晶合金中のクロム分布
(a)オーステナイト－黒鉛共晶凝固
(b)オーステナイト／セメンタイト共晶凝固

本実験の帯溶融した試料中のけい素濃度分布は（５－１）式で表わされるはずであるが，図５－５に示された結果は，とくに帯溶融の開始部において，Pfannの式にあわない。この様な理論式との食い違いは他の帯溶融した試料においてもみられた。本実験では２本の丸棒試料の向かい合った端部を最初に溶かして溶融帯を作り，その状態で約３０分間保持したのち，帯溶融を開始した。溶解直後は試料の平均濃度に等しかった溶融帯中のけい素濃度は，この保持中に溶融帯に接する未溶解の固相部の濃度と平衡するように拡散がおこり変化すると考えられる。このために，帯溶融開始部のけい素分布がPfannの式に合致しなかったのであろう。したがって，このような濃度分布から（５－１）式にもとづいて合金元素の実効分配係数を求める方法は不適当であると考えられる。そこで，本研究では，最終溶融帯中の合金元素濃度とその溶融帯の直前の固相中の合金元素濃度をＸ線マイクロアナライザーで測定し，後者の合金元素濃度を前者のそれで割った値として実効分配係数を求めた。このようにしてもとめたけい素およびクロムの実効分配係数を使って，Pfannの式より算出したこれらの元素の濃度分布を図５－５と図５－６に実線で示した。けい素は，レデブライトとして凝固する場合には，溶鉄中へ排出され，最終溶融帯のけい素濃度は試料の平均濃度より高くなる。黒鉛共晶として凝固するときには，これとは逆に，けい素は凝固した共晶中に富化する結果，最終溶融帯中では試料の平均濃度より低くなる。これより，けい素の分配係数は，レデブライト凝固時は１より小さく，黒鉛共晶凝固時は１より大きくなることが知られる。図５－６に示したクロムの濃度分布は，けい素とは逆になり，クロムの分配係数は，レデブライト凝固する場合は１より大きく，黒鉛共晶として凝固するときには１より小さくなる。種々の溶融帯移動速度で得られた，けい素およびクロムの実効分配係数を，それぞれ，表５－１および表５－２に示した。

表５－１　帯溶融実験より得られたけい素の実効分配係数

Eutectic solidification		
Si, wt-%	Zone-travelling velocity, cm s^{-1}	k_E
Austenite–graphite		
0·54	$0{\cdot}19 \times 10^{-3}$	1·54
0·56	0·38	1·44
0·27	0·83	1·25
Austenite–cementite		
0·15	$0{\cdot}33 \times 10^{-3}$	0·80
0·17	0·83	0·84
0·17	1·07	0·87
0·17	1·70	0·90

表５－２　帯溶融実験より得られたクロムの実効分配係数

Austenite-graphite eutectic solidification			Austenite-cementite eutectic solidification		
Cr wt%	Zone travelling velocity cm/hr	k_E	Cr wt%	Zone travelling velocity cm/hr	k_E
0.12	0.61	0.53	0.50	0.61	1.23
0.10	1.14	0.60	0.59	1.80	1.15
0.10	1.62	0.63	0.59	3.00	1.10
0.10	3.06	0.78			

これらの表にみられるように，けい素およびクロムの実効分配係数は溶融帯の移動速度が大きくなるほど１に近づく傾向を示す。

５－２－４　けい素およびクロムの共晶／溶鉄間での平衡分配係数

図５－３および図５－４ｃにみられるように，準安定系共晶(レデブライト)として凝固するときには，固液界面はかなり平滑となる。この場合，電磁気力によるバルク液体のかくはんによって固液界面前方の融液中の拡散層の厚さは減少するものと考えられる。他方，安定系共晶（黒鉛共晶）として凝固する場合には，片状黒鉛は融液中へ突き出して成長し，隣り合う片状黒鉛の間には融液の溝が生じるために，固液界面は微視的には凹凸のある形状となるであろう。ShürmannとLöblich[99]は一方向凝固したＦｅ－Ｃ－３％Ｓｉ共晶合金中のパーライト変態したオーステナイト中のけい素濃度分布を凝固方向に垂直な方向で測定し，片状黒鉛近傍ではオーステナイトの中央部より，けい素濃度が高くなることを指摘しているが，本実験の帯溶融試料においては，図５－７に示したように，片状黒鉛の間のオーステナイト中のけい素濃度は，ほぼ均一であった。これはShürmannらの実験に比べて，

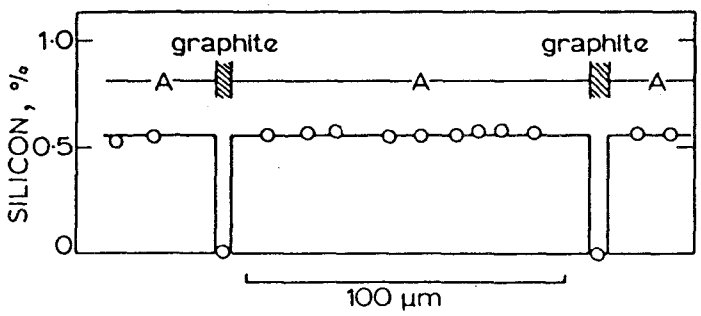


図５－７　図５－２に示した試料の凝固方向に垂直な方向でのけい素分布

本実験では固液界面前方の融液中の温度勾配が大きいために，凝固が比較的平面状の界面を維持した状態で進行したことによると思われる。

Burtonら[100]は固液界面が平面であるとき,合金元素の実効分配係数k_Eと平衡分配係数k_0との関係が，（５－２）式で与えられることを示している。

$$k_E = \frac{k_0}{k_0 + (1-k_0)\exp(-\frac{R\delta}{D})} \qquad (5\text{-}2)$$

ここに，Ｒは成長速度，δは拡散層の厚さ，Ｄは融点における融液中の合金元素の拡散係数である。

（５－２）式は次式のように書き直される。

$$\ln\left|1 - \frac{1}{k_E}\right| = \ln\left|1 - \frac{1}{k_0}\right| - \frac{R\delta}{D} \qquad (5\text{-}3)$$

これより，固液界面が平面であるときには，（５－３）式の左辺の対数項は成長速度の一次関数として表わされることになる。この直線の勾配はδ／Ｄを与え，これより，合金元素の拡散係数が知られれば拡散層厚さδが計算できる。表５－１と表５－２に示したけい素とクロムの実効分配係数から算出した（５－３）式の左辺の値を成長速度（溶融帯移動速度）に対してプロットした結果を，それぞれ，図５－８および図５－９に示す。図のように，実験点は（５－３）式で与えられる直線関係で表わされ，その勾配から得られる安定系および準安定系共晶凝固に対するδ／Ｄの値は，けい素を含む合金では，それぞれ，910sec/cmおよび580sec/cm，クロムを含む合金では，それぞれ,1690sec/cm および 1070 sec/cmとなる。溶鉄中のクロムの拡散係数として $1\times10^{-5}cm^2/sec$[101]を採用すると，クロムを含む合金の固液界面前方の拡散層厚さは，安定系および準安定系共晶凝固に対して，それぞれ，0.17mmおよび0.11mmとなる。一方，炭素飽和溶鉄中のけい素の拡散係数は多くの研究者によって報告されているが[101-106]，それらの値は研究者間でかなり大きなバラツキを示している。そこで，けい素を含む合金とクロムを含む合金での拡散層厚さがほぼ等しいと考えられることから,クロムを含む合金について得られたδの値を使って,けい素の溶鉄中の拡散係数を求めることができる。得られたけい素の拡散係数は$1.9\times10^{-5}cm^2/sec$

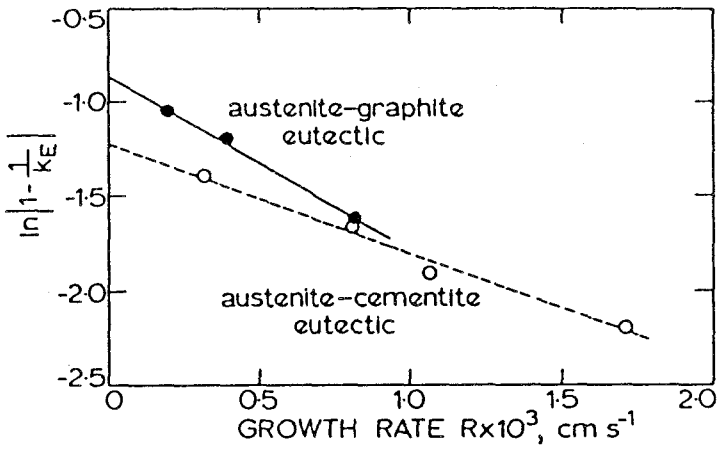


図５－８　ln|1-1/k_E|と成長速度Ｒの関係（Ｆｅ－Ｃ－Ｓｉ合金）

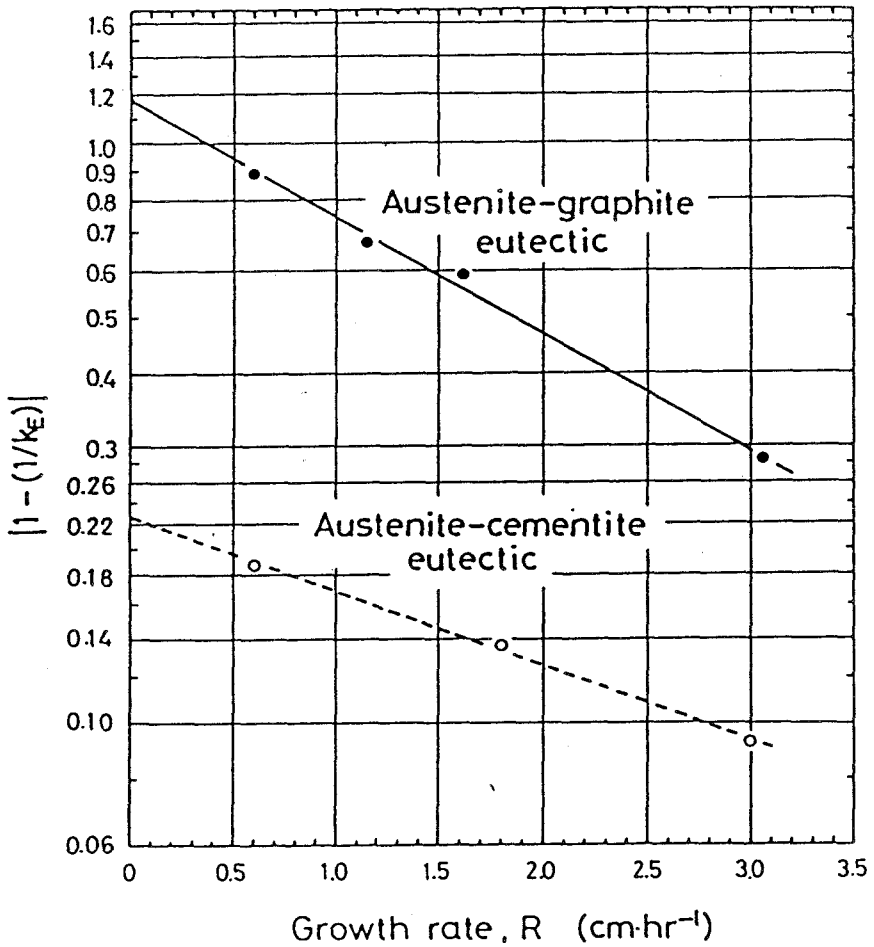
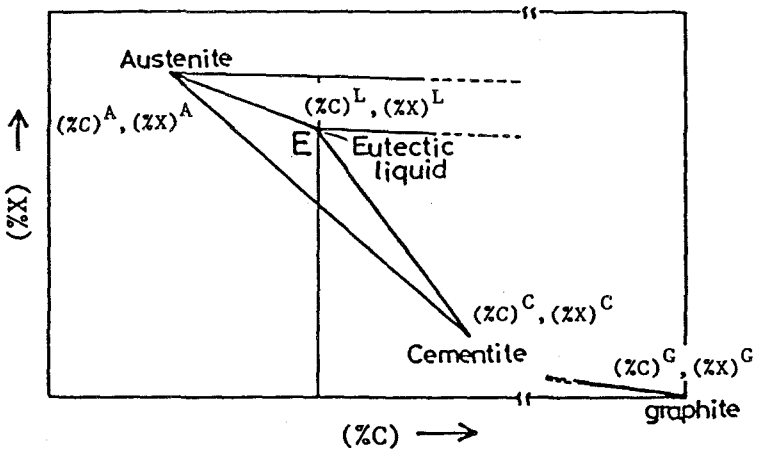


図５－９　ln|1-1/k_E|と成長速度Ｒの関係（Ｆｅ－Ｃ－Ｃｒ合金）

となり，この値は先の文献値の平均的な値に一致する。クロムを含む合金について得られたδの値から，安定系共晶凝固時の拡散層厚さは準安定系共晶凝固時のそれの約１，６倍大きいことが知られる。安定系共晶凝固時のけい素およびクロムの実効分配係数が，準安定系共晶凝固時に比べて，大きな成長速度依存性を示すという事実は，拡散層厚さの違いから説明される。図５－８および図５－９における直線の縦軸との切片（$\ln|1-1/k_E|$）から，共晶凝固時のけい素およびクロムの平衡分配係数がもとめられる。けい素の平衡分配係数は安定系および準安定系共晶凝固で，それぞれ，1.73および0.77となり，クロムの平衡分配係数は，それぞれ，0.48および1.28となる。

５－３節　合金元素の共晶／溶鉄間での平衡分配係数の熱力学的計算

安定系共晶凝固時には固液界面近傍のオーステナイト，黒鉛，および共晶溶鉄間で合金元素は，それぞれの相における平衡濃度で分配される。また準安定系共晶凝固においても，オーステナイト，セメンタイト，および共晶溶鉄中の合金元素の濃度は平衡関係を示す。図５－１０に示すように，共晶凝固においては，安定系および準安定系共晶凝固の各々に対して，３つの平衡分配係数が定義できる。すなわち，前者では，オーステナイト／溶鉄間，オーステナイト／黒鉛間，および溶鉄／黒鉛間での，それぞれの平衡分配係数，$k_X^{A/L}$，



Stable	Metastable
$k_X^{A/L} = (\%X)^A/(\%X)^L$	$k_X^{A/L} = (\%X)^A/(\%X)^L$
$k_X^{G/L} = (\%X)^G/(\%X)^L$	$k_X^{C/L} = (\%X)^C/(\%X)^L$
$k_X^{G/A} = (\%X)^G/(\%X)^A$	$k_X^{C/A} = (\%X)^C/(\%X)^A$

図５－１０　安定系および準安定系共晶凝固時に共存する各相間での合金元素の平衡分配係数

$k_X^{G/A}$，および $k_X^{G/L}$であり，後者では，オーステナイト／溶鉄間，セメンタイト／オーステナイト間，およびセメンタイト／溶鉄間での，それぞれの平衡分配係数，$k_X^{A/L}$，$k_X^{C/A}$，および $k_X^{C/L}$である。黒鉛には合金元素が固溶しないとみなせるので，$k_X^{G/A}$(=(%X)^G/(%X)^A)および$k_X^{G/L}$(=(%X)^G/(%X)^L)はゼロとなる。また，安定系および準安定系のオーステナイト／溶鉄間での平衡分配係数は，それらの系の炭素濃度差が小さいときには，等しいとみなせる。準安定系においては，図５－１０から知られるように，$k_X^{A/L}$ (=(%X)^A/(%X)^L)，$k_X^{C/A}$ (=(%X)^C/(%X)^A)，$k_X^{C/L}$(=(%X)^C/(%X)^L)の３つの平衡分配係数のうちの２つが知られれば残りの平衡分配係数がわかる。すなわち，これらの平衡分配係数の間には（５－４）式が成り立つ。

$$k_X^{C/L} = k_X^{A/L}\ k_X^{C/A} \tag{5-4}$$

これより，安定系および準安定系共晶凝固に対する共晶／溶鉄間での合金元素Ｘのそれぞれの平衡分配係数，K^SおよびK^Mは，$k_X^{A/L}$ と$k_X^{C/A}$の２つの平衡分配係数の関数として以下の式で与えられる。

$$K^S = f^A\ k_X^{A/L} \tag{5-5}$$

$$K^M = [\ f^{A'} + (1-f^{A'})\ k_X^{C/A}\ ]\ k_X^{A/L} \tag{5-6}$$

ここで，f^A および $f^{A'}$は，それぞれ，安定系および準安定系共晶中のオーステナイトの重量分率である。$k_X^{A/L}$の計算値は第２章で，すでに示した。一方，セメンタイト／オーステナイト間での平衡分配係数の計算については，高ら[107]によって詳しく報告されている。これらの平衡分配係数とＦｅ－Ｃ二元系平衡状態図より知られる f^A と$f^{A'}$の値を使って，合金元素が希薄な場合の平衡分配係数K^SおよびK^Mが計算できる。表５－３に種々の合金元素の共晶／溶鉄間での平衡分配係数の計算結果を示す。Ｎｉ，Ｃｏ，Ａｌなどの黒鉛化促進元素では，けい素と同様に，安定系共晶凝固時の平衡分配係数は１より大きくなり，共晶凝固に際して，これらの元素は共晶中へ富化する傾向をもつ。他方，準安定系共晶凝固時の平衡分配係数は１より小さく，これらの元素は共晶凝固時に溶鉄中へ排出されることが知られる。前節で示したように，クロムの共晶凝固時の平衡分配係数は，これらの黒鉛化促進元素とは反対の分配挙動を示すが，クロムと同じ黒鉛化阻害元素であるマンガン，モリブデン，タングステンなどの平衡分配係数は，安定系および準安定系の両共晶凝固に

表5－3　Fe－C－X系における合金元素Xの平衡分配係数

X	$k_X^{A/L}$ cal.	$k_X^{A/L}$ obs.	$k_X^{C/A}$ cal.	$k_X^{C/A}$ obs.	K^S	K^M	ΔK $(=K^M-K^S)$
Si	1.59	1.6*1	-	≈0*1	1.55	0.78	-0.77
Ni	1.36	1.5*2	0.34	0.32*3	1.33	0.90	-0.43
Co	1.10	1.05*4	0.58	0.54*3	1.07	0.86	-0.21
Cu	1.46	1.5*5	-	0.09*4	1.43	0.78	-0.65
Al	-	1.07*4	-	0.04*4	1.05	0.55	-0.50
Cr	0.49	0.51*1	4.3	4*3	0.48	1.32	0.84
Mn	0.65	0.7*4	1.7	1.6*4	0.64	0.90	0.26
Mo	0.38	0.35*4	-	1.7*4	0.37	0.52	0.15
W	0.24	0.39*4	-	1.9*4	0.23	0.35	0.12
Ti	0.04	-	-	2.42*4	0.04	0.07	0.03
N	1.90	1.9*1	-	1.2*1	1.86	2.09	0.23
P	0.14	-	-	0.63*4	0.14	0.11	-0.03

*1)present work, *2)[52], *3)[107], *4)[69], *5)[73]

対して，ともに1より小さく，共晶凝固時にこれらの元素は常に溶鉄中へ排出されることとなる。このような偏析傾向は安定系共晶凝固時の方が著しい（$K^S < K^M < 1$）。窒素は，これとは逆に，安定系と準安定系の両共晶凝固時に共晶中へ多く取り込まれる（$K^M > K^S > 1$）。表5－3に示した平衡分配係数は，合金元素濃度が希薄な場合の計算値であったが，以下においては，共晶凝固時の平衡分配係数が合金元素の濃度によって，どのように変化するかを，第3元素としてけい素とクロムを含む場合について調べた。

共晶凝固時の平衡分配係数の合金濃度依存性は（5－5）式と（5－6）式中の f^A，$f^{A'}$，$k_X^{A/L}$，および $k_X^{C/A}$ の濃度依存性から評価される。高らはモル濃度比で表わしたセメンタイト／オーステナイト間の平衡分配係数を与える理論式を次式で示している。

$$p_X^{C/A} = p_{Fe}^{C/A} \exp\left\{ \frac{\Delta G_X^{A\to C} + \Omega_{FeX}^A - \Omega_{FeX}^C + W_{XC}^A N_C^A}{RT} \right\}$$

$$= p_{Fe}^{C/A} \exp\left\{ \frac{A_X^{C/A} + W_{XC}^A N_C^A}{RT} \right\} \qquad (5\text{-}7)$$

ここで，$\Delta G_X^{A\to C}$はオーステナイトと黒鉛から4/3グラム原子のFe_3Cが形成される場合の生成自由エネルギーと，X原子と黒鉛から4/3グラム原子のX_3Cが形成される場合の生成自由エネルギーとの差であり，Ω_{FeX}^A と Ω_{FeX}^Cは，それぞれ，Ｆｅ－Ｘ二元系のオーステナイト中および$(Fe,X)_3C$ 中でのＦｅ原子とＸ原子との相互作用パラメータ，W_{XC}^A はＦｅ－Ｃ－Ｘ三元系でのオーステナイト中のＸ原子と炭素原子との相互作用パラメータである。
モル濃度で表わした平衡分配係数 $p_X^{C/A}$と重量パーセントで表わした平衡分配係数$k_X^{C/A}$との間には以下の関係がある。

$$p_X^{C/A} = F' \ k_X^{C/A} \tag{5-8}$$

ここで，F' は（２－５）式のＦと同様の変換係数で次式で与えられる。

$$F' = \frac{(\%Fe)^A/M_{Fe} + (\%C)^A/M_C + (\%X)^A/M_X}{(\%Fe)^C/M_{Fe} + (\%C)^C/M_C + (\%X)^C/M_X} \tag{5-9}$$

ここで，$(\%i)^A$および$(\%i)^C$は，それぞれ，オーステナイトおよびセメンタイト中のｉ元素の重量パーセントを表わし，M_iはｉ元素の原子量を示す。
安定系および準安定系共晶凝固時のモル濃度比で表わした，それぞれの平衡分配係数，P^SおよびP^Mは，各々の系での共晶中のオーステナイトのモル分率をn^Aおよび$n^{A'}$とすると，以下の式で表わされる。

$$P^S = n^A \ p_X^{A/L} \tag{5-10}$$

$$P^M = [n^{A'} + (1-n^{A'}) \ p_X^{C/A}] \ p_X^{A/L} \tag{5-11}$$

（５－８）～（５－１１）式と第２章の（２－４）式から，合金元素濃度が小さいときには $P^S=K^S$および$P^M=K^M$となり，共晶凝固時の平衡分配係数はモル濃度比で表わしても重量パーセント比で表わしても等しくなることが知られるが，セメンタイト／オーステナイト間での平衡分配係数は，（５－８）式のF'値が共晶温度において0.86(N_X=0のとき）という値をとることから，モル濃度比で表わした値と重量パーセント比で表わした値で大きく異なることに注意する必要がある。（５－７）式と（５－８）式より次式が得られる。

$$k_X^{C/A} = k_{Fe}^{C/A} \exp\{ \frac{A_X^{C/A} + W_{XC}^A N_C^A}{RT} \} \tag{5-12}$$

クロムについては Cr_3Cの生成自由エネルギーが知られていないので$\Delta G_{Cr}^{A\to C}$を理論的に評価することはできない。また，$A_{Cr}^{C/A}$の値のクロム濃度依存性も明らかでないが，このパラメータのクロム濃度依存性は小さいとみなせるので[107]，クロムについての（５－１２）式は$k_{Fe}^{C/A}$とN_C^Aのクロム濃度依存性を考慮すればよいこととなる。また，けい素については，第３章で明らかにしたように，けい素はセメンタイトにほとんど固溶しないので$k_{Si}^{C/A}=0$となる。（５－５）式および（５－６）式で f^A，$f^{A'}$，および $k_X^{C/A}$ の合金元素濃度依存性を一次式で与えて算出した，けい素およびクロムの共晶／溶鉄間での平衡分配係数を，合金中のそれらの元素の濃度の関数として，それぞれ，図５－１１と図５－１２に実測値とともに示した。けい素の平衡分配係数は，安定系および準安定系ともに，けい素濃度の増加とともに減少するが，安定系共晶凝固時の平衡分配係数は，より顕著なけい素濃度依存性を示す。これに対して，クロムの平衡分配係数は，安定系および準安定系ともにほとんどクロム濃度依存性を示さない。（５－５）式と（５－６）式における f^A と $f^{A'}$ は，けい素またはクロム濃度が数パーセント以内では，それらの濃度によって大きく変化しないので，けい素の平衡分配係数の濃度依存性は$k_{Si}^{A/L}$のそれを反映したものであり，クロムの安定系共晶凝固時の平衡分配係数も$k_{Cr}^{A/L}$の濃度依存性を示したものであることが知られる。準安定系共晶凝固時のクロムの平衡分配係数は$k_{Cr}^{A/L}$と$k_{Cr}^{C/A}$の両平衡分配係数の

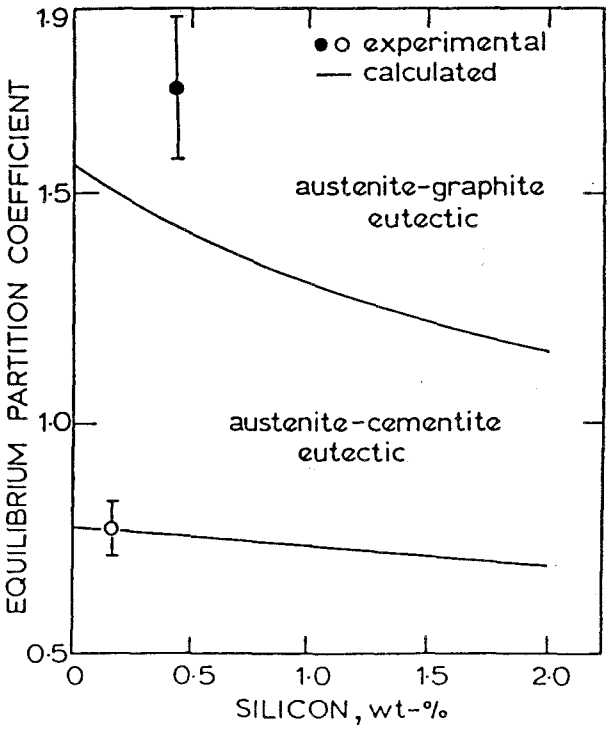


図５－１１　共晶／溶鉄間でのけい素の平衡分配係数のけい素濃度依存性

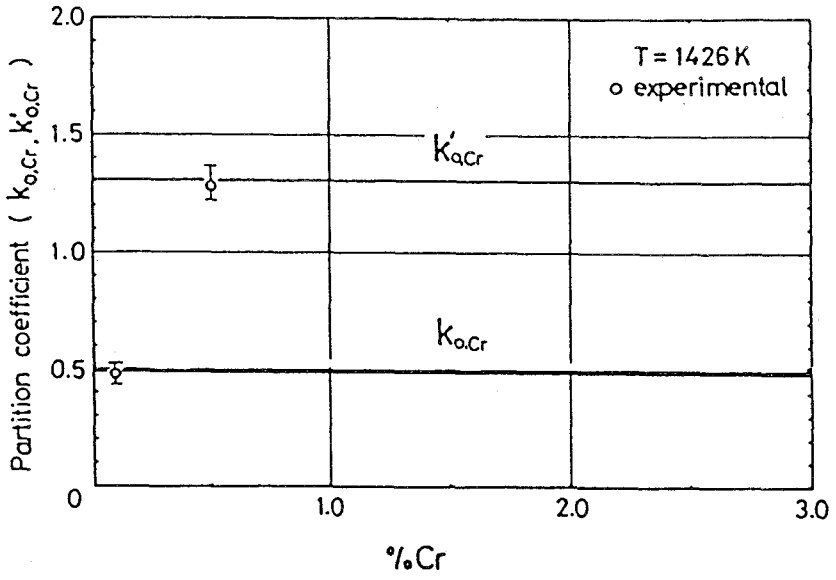


図５－１２　共晶／溶鉄間でのクロムの平衡分配係数のクロム濃度依存性

影響を受けるが，（５－７）式から算出した $k_{Cr}^{C/A}$ は，$k_{Cr}^{A/L}$ と同様に，ほとんどクロム濃度によって変化しない。これより，共晶凝固時の平衡分配係数がクロム濃度に大きく依存しないことが理解される。

5－4節　結言

安定系および準安定系共晶凝固時の共晶／溶鉄間での，けい素およびクロムの平衡分配係数を帯溶融法によりもとめた。帯溶融中は平面状固液界面が維持されており，これらの共晶凝固に対してBurtonの式が成立することを示した。すなわち，実効分配係数 k_E の値は溶融帯移動速度（成長速度 R）に関係づけられ，$\ln|1-1/k_E|$ とRとの間には直線関係がみられた。この直線関係をR＝0に外挿して得られる安定系および準安定系での，それぞれの平衡分配係数，K^S および K^M は，けい素については，K^S=1.73および K^M=0.77となり，クロムについては，K^S=0.48および K^M=1.28が得られた。他方，熱力学的計算によってもとめられた種々の合金元素の平衡分配係数は以下の４つのグループに分類されることが知られた。

1）　$K^S > 1$，$K^M < 1$　・・・・・　Si，Ni，Co，Cu，Al

2）　$K^S < 1$，$K^M > 1$　・・・・・　Cr

3）　$K^S < 1$，$K^M < 1$　・・・・・　Mn，Mo，W，Ti，S，P，B

4）　$K^S > 1$，$K^M > 1$　・・・・・　N

さらに，けい素とクロムの平衡分配係数の濃度依存性を算出した結果，けい素の平衡分配係数はけい素濃度が高くなると減少し，とくに，安定系共晶凝固時の平衡分配係数は顕著なけい素濃度依存性を示すが，クロムの平衡分配係数は安定系および準安定系ともに，ほとんどクロム濃度依存性を示さないことが知られた。また，平衡分配係数の計算値と帯溶融法によって得られた実測値との間にはよい一致がみられることから，共晶凝固時の平衡分配係数の熱力学的計算法の有効性が示された。

第６章　高炭素鉄合金の凝固における窒素の分配

６－１節　緒言

鋳造欠陥のひとつに気泡またはピンホールの発生がある。この気泡やピンホールの原因となる溶湯に含まれるガスは鋳造時に溶湯鋳型反応によって鋳型から発生したガスにより急増されることがある。また，溶湯中のガス量は凝固の過程での溶鉄と晶出固体へのガス元素の分配挙動によっても変化すると考えられる。鋳鉄のように炭素濃度が高い場合には，炭素とガス元素との相互作用によって，その分配挙動が大きく変化する。たとえば，溶鉄に関しては１７２３～２０２３Ｋの温度範囲で測定され[61,108]，オーステナイトに関しては１．１％以下の炭素含有量で１３２３～１５２３Ｋの温度範囲で測定された[62,63]窒素の溶解度データから推定すると，窒素は鋳鉄溶湯の凝固に際して初晶オーステナイトに富化することが知られ，他方，溶鉄およびオーステナイトの窒素溶解度は，ともに炭素含有量が増加すると著しく減少することが知られる。したがって鋳鉄が凝固するとき，溶鉄の窒素含有量は初晶オーステナイトの晶出に伴って次第に減少するが，他方，溶鉄の窒素溶解度も減少するので，凝固前の溶湯窒素量が高い場合には凝固中に溶鉄の窒素が過飽和になり，窒素による気泡の生成が起こると考えられる。

尿素系フラン・レジン鋳型やヘキサメチレンテトラミン（ＨＭＴ）を添加したシェルモールド鋳型が使用されるとき，尿素やＨＭＴの分解によって鋳造時に多量のアンモニアガスが発生し，このアンモニアの分解によって，窒素ガスを生じ，溶湯の窒素含有量が増加する。この結果，窒素ガスによる気泡の生成が問題となる。しかし，鋳鉄の組成および凝固温度における，溶鉄／初晶オーステナイト間と溶鉄／共晶間での窒素の分配が明らかにされていないので，窒素による気泡形成の条件は明らかでない。

本章では，窒素による気泡の生成に関連して，鋳鉄の凝固における窒素の挙動を明らかにするために，オーステナイトと溶鉄との間およびセメンタイトとオーステナイトとの間の窒素の分配を調べた。さらに，得られた結果から，種々の炭素濃度をもつ鋳鉄が凝固するさいの窒素の分配挙動とそれらの鋳鉄の窒素過飽和度を求めて，気泡生成の可否について考察した。

６－２節　実験方法

６－２－１セメンタイト／オーステナイト間での窒素の分配

セメンタイト／オーステナイト間での窒素の平衡分配係数を調べるための供試材料として，溶製方法の異なる２系列の共晶組成に近いＦｅ－Ｃ合金を準備した。これらの合金の化学組成を表６－１に示す。ここでN_Tは全窒素，N_Sは塩酸可溶性窒素　N_Iは塩酸不溶性窒素を意味し，両シリーズの合金で全窒素量は似た値を示すが，N_SとN_Iの値は明らかに相違している。これらの合金は，電解鉄と電極黒鉛をアルミナるつぼに入れ，高周波溶解炉を使ってアルゴンガス雰囲気下で溶解して作製したものである。Ｎ１シリーズの合金試料は原材料を溶解後，溶鉄を真空脱ガスしたのち，窒素雰囲気下で約４０分保持して直ちに大気中で250mmx10mmφの金型に鋳込んだものである。この合金の鋳放し状態での窒素分析値は表６－１に示すように，N_Sが低く，N_Iがかなり高い値を示した。また，この合金のアルミニウムとけい素の含有量は，電解鉄を原材料としているにもかかわらず，かなり高くなっている。これは合金の溶製時に比較的高い温度（約１７７３Ｋ）に溶鉄が長時間保持されたために，るつぼからけい素とアルミニウムが還元されて入ったためである。この合金の鋳放し試料の塩酸不溶性残さについて得られたＸ線回折図形を図６－１に示した。図のＸ線回折図形には，Si_3N_4,AlN,およびSiO_2の回折線が観察されることから，N_Iとして分析された窒素はSi_3N_4や AlNとして存在していることが知られる。Ｎ２シリーズの合金では，アルミニウムやけい素の混入をさけN_Sを高くするために，原材料の溶解後に溶鉄を脱ガス処理したのち，アルゴンガス雰囲気中で約１７２３Ｋに２０分間保持し，鋳込み直前に溶鉄にフェリシアン化カリ約0.1%を添加して，かくはんしたのち，前述の金型に大気中で鋳込んで作製した。

各シリーズの棒状鋳物の黒皮をグラインダーで研削したのち，40mm長さの丸棒試片に切断した。これらの個々の試片を石英管に封入し，オーステナイト温度域の１０７３Ｋで５日間，１１２３Ｋで３日間，１１７３Ｋで２日間，または１２２３Ｋで１日間保持の熱処

表６－１　Ｎ１およびＮ２合金の化学組成

Alloy	Chemical composition					
	C wt%	Si wt%	Al wt%	N_T ppm	N_S ppm	N_I ppm
N1	4.12	0.29	0.28	85	26	59
N2	4.15	0.02	0.008	80	58	22

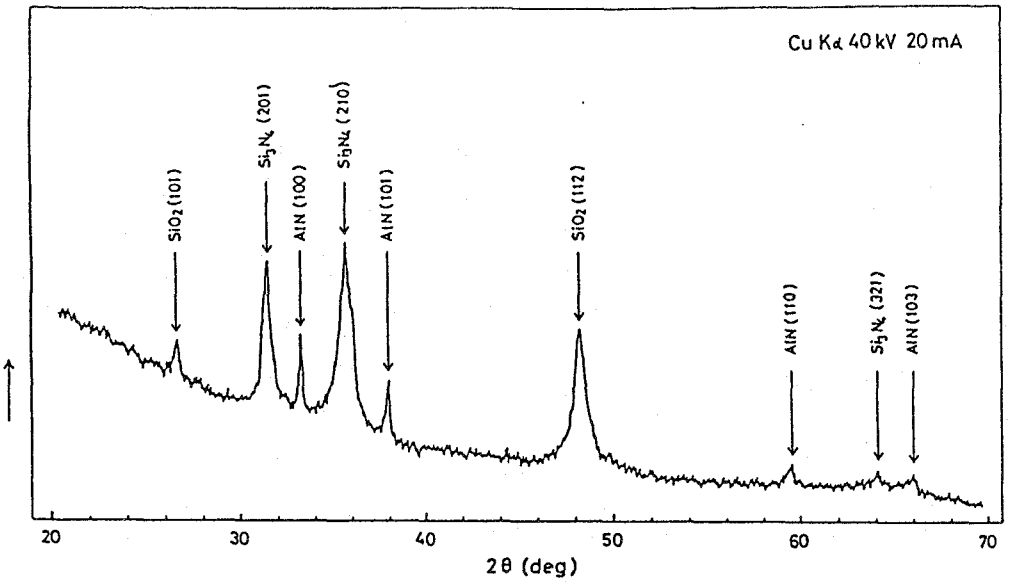


図６－１　Ｎ１合金の鋳放し試料中の酸不溶残さのＸ線回折図形

理を行った。こののち，試片を保持温度から氷水中に焼入れ，試料の組織観察を行って黒鉛化していないことを確認し，つづいて試料表面の汚れを落したのち，100～200メッシュに粉砕して窒素分析用の粉末試料とした。これらの熱処理試料の一部から合金のN_S およびN_I を分析し，残りからセメンタイトを電解抽出してセメンタイトのN_S およびN_I を分析した。セメンタイトの抽出は３－２節に述べた方法によって行った。また，窒素の定量分析はＪＩＳ（G1228-1969）の中和滴定法によった。

６－２－２　オーステナイト／溶鉄間での窒素の分配

オーステナイト溶鉄間での窒素の平衡分配係数を求めるために，窒素含有量の異なるＦｅ－Ｃ合金を１気圧の窒素雰囲気下でＦｅ－Ｃ二元系平衡状態図の液相線温度直上または固相線温度直下に保持したのち急冷し，それらの窒素含有量を分析して，それぞれ，溶鉄およびオーステナイトの窒素溶解度を求めた。この実験に使用した合金は，先の６－２－１の実験に使用したＮ２シリーズの合金に電解鉄を加えて，表６－２に示す炭素含有量に調整したものである。溶鉄の窒素溶解度測定用試料は，図６－２（ａ）に示した装置を使って約１０ｇの合金を溶かし，これを液相線直上の温度で所定の時間保持したのち，油中に急冷したものである。一方，オーステナイトの窒素溶解度測定用試料は表６－２の合金から約１０ｇの薄片状試料を切り出し，これを耐火物でコートしたモリブデン製バスケットに入れて，図６－２（ｂ）に示した装置で固相線温度直下の温度に所定時間保持したのち，バスケットごと合金を水中に急冷したものである。合金の保持温度と保持時間を表

表6－2　溶鉄およびオーステナイトの窒素溶解度測定用合金の化学組成と熱処理条件

Alloy	C wt %	Holding Temp. (K)	Holding Time (min)
L1	3.98	1478	60
L2	3.55	1536	60
L3	3.21	1578	60
L4	2.76	1622	40
L5	2.18	1674	40
Γ1	1.44	1536	150
Γ2	1.08	1593	120
Γ3	0.86	1613	90
Γ4	0.40	1691	90

L：溶鉄の窒素溶解度測定用合金
Γ：オーステナイトの窒素溶解度測定用合金

6－2に併せて示した。表に示した保持時間は，予備実験において，合金が大気圧の窒素と平衡するのに要する時間を調べて決定した。急冷試料の表面の汚れを落したのち，アセトンと純水で順次洗浄したものを粉砕して，その試料の窒素，炭素，けい素，およびアルミニウムを分析した。分析結果ならびに組織観察から，るつぼによる汚染ならびに試料の脱炭はみられなかった。

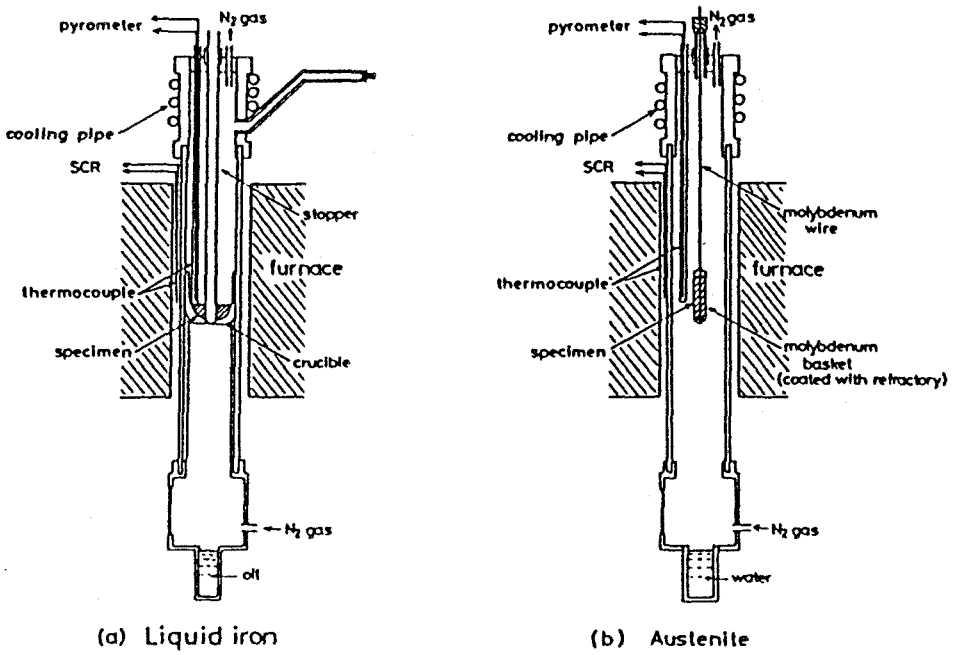


図6－2　溶鉄(a)およびオーステナイト(b)の窒素溶解度測定装置

６－３節　実験結果

６－３－１　セメンタイト／オーステナイト間での窒素の平衡分配係数

図６－３と図６－４に，それぞれ，Ｎ１シリーズおよび Ｎ２シリーズの合金の熱処理試料と同試料から抽出したセメンタイトの窒素分析結果を示す。熱処理試料のN_T 量は，Ｎ１シリーズで60～70ppm，Ｎ２シリーズで約60ppmで，表６－１に示した鋳放し試料の値の約３／４に減少している。このことはN_S とN_I についてもいえる。この減少は，熱処理中に合金中の窒素が合金外へ出たために起こったものと考えられる。セメンタイトのN_S 量とN_I 量は，Ｎ１，Ｎ２両シリーズの合金とも１０７３Ｋから１２２３Ｋまでのすべて

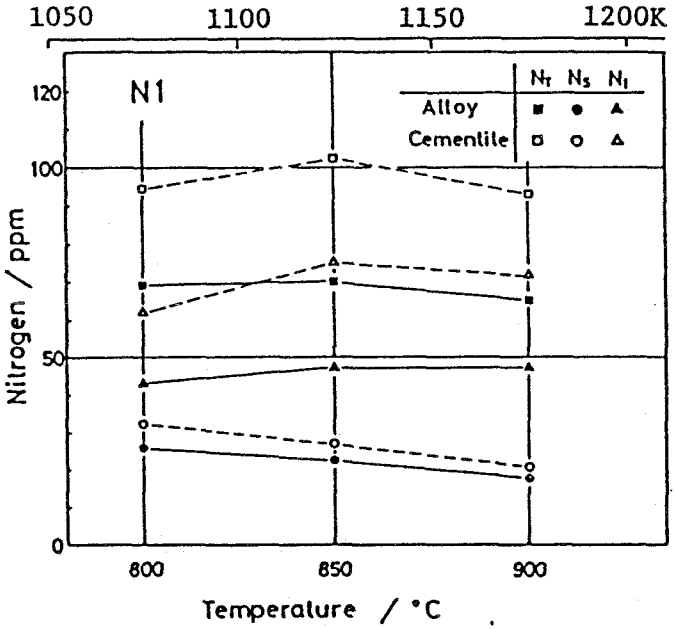


図６－３　Ｎ１シリーズ熱処理試料およびそれより抽出したセメンタイトの窒素量

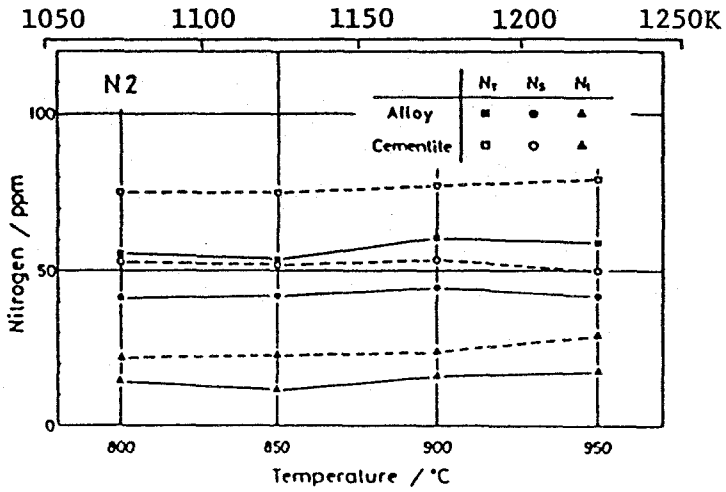


図６－４　Ｎ２シリーズ熱処理試料およびそれより抽出したセメンタイトの窒素量

の保持温度において合金試料の値よりも高い。これより，オーステナイトのN_S量とN_I量は，逆に，試料のそれらの値よりも低くなる。オーステナイト中およびセメンタイト中の溶解窒素が酸可溶性窒素によって表わされるならば，セメンタイト／オーステナイト間での平衡分配係数（セメンタイト中の酸可溶性窒素／オーステナイト中の酸可溶性窒素）は，図６－３と図６－４の結果から図６－５に示すようになる。このさい，オーステナイトの窒素含有量 N_S^A を，試料の窒素量 N_S，抽出セメンタイトの窒素量 N_S^C，およびＦｅ－Ｃ二元系平衡状態図[90]から知られるオーステナイトの重量分率 f^A から次式により算出した。

$$N_S^A = [\ N_S - (1-f^A)N_S^C\ ]\ /f^A \qquad (6\text{-}1)$$

図６－５から知られるように，窒素の平衡分配係数は，Ｎ１シリーズでは幾分バラツキが大きいが，これとＮ２シリーズ間で，ほぼ類似の傾向を示し，保持温度が，１０７３Ｋから１２２３Ｋへ上昇すると，その値は２から１．５へ減少する。

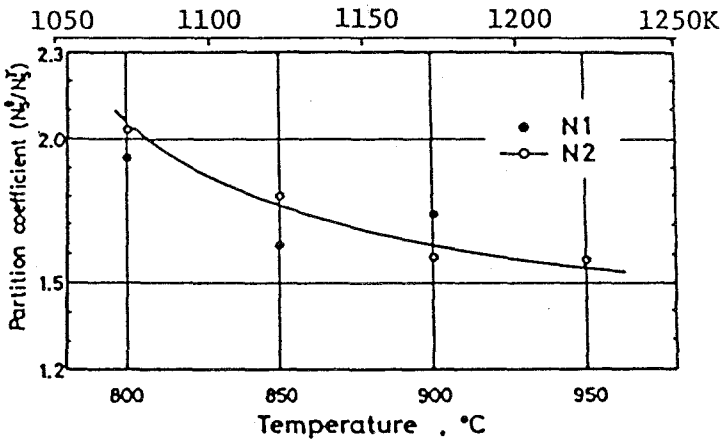


図６－５　セメンタイト／オーステナイト間での窒素の平衡分配係数

６－３－２　オーステナイト／溶鉄間での窒素の平衡分配係数

液相線温度および固相線温度近傍で，１気圧の窒素雰囲気と平衡する溶鉄とオーステナイトの窒素含有量を，それらの炭素含有量に対してプロットすると図６－６の結果が得られる。本研究で使用した合金の組成では，溶鉄中にはSi_3N_4やAlNは形成されないが，オーステナイト中にはこれらの窒化物が形成されうることが溶解度積のデータ[109]から示される。したがって，ここでは溶鉄中ならびにオーステナイト中の窒素溶解度を塩酸可溶性窒

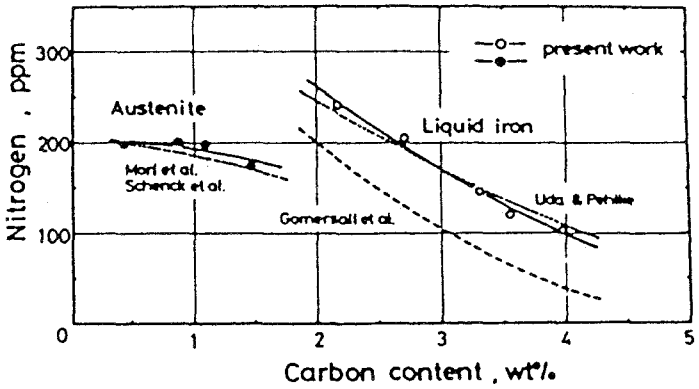


図６－６　溶鉄およびオーステナイトの窒素溶解度

素（N_S）の値で示した。Ｆｅ－Ｃ系二元平衡状態図の液相線に沿う溶鉄の窒素溶解度は，図に示すように，炭素含有量の増加にともなって減少する。また，固相線に沿うオーステナイトの窒素溶解度も，溶鉄のそれと同様に，炭素含有量の増加とともに減少する。図６－６に，２，３の研究者による，１７２３Ｋ～２０２３Ｋの高温溶鉄の窒素溶解度データ[61,108]と，約１．１％以内の炭素濃度のオーステナイトについての１３２３～１５２３Ｋでの窒素溶解度データ[62,63]から，液相線および固相線に沿う溶鉄とオーステナイトの窒素溶解度を求め，これらを併せて示した。本実験の結果は，溶鉄についてはUdaら[61]のデータに基づく値とよい一致を示し，他方，オーステナイトにおいては，Schenckら[62]によるＦｅ－Ｎ系オーステナイトの窒素溶解度データと盛ら[63]によって求められた窒素と炭素との間の相互作用助係数を使って算出した値とよく一致する。図６－６に示された結果から，オーステナイト／溶鉄間での窒素の平衡分配係数と温度（または溶鉄の炭素含有量）の関係が図６－７のように求められる。オーステナイト／溶鉄間での平衡分配係数は，

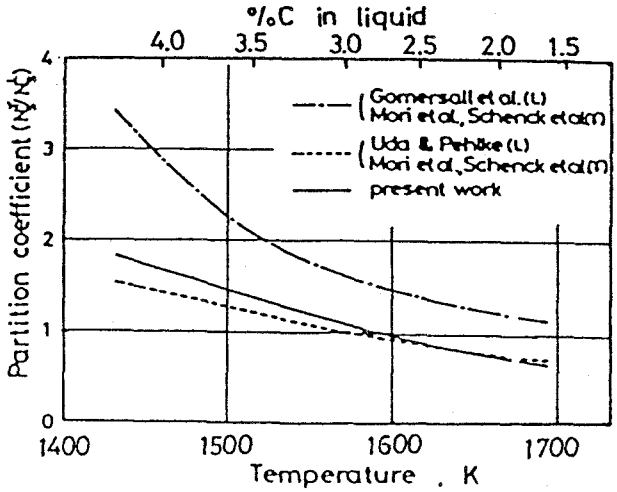


図６－７　オーステナイト／溶鉄間での窒素の平衡分配係数

低温では1よりも大きいが，温度の上昇とともに減少し，１５９３K以上の高温では1よりも小さくなる。したがって，溶鉄からオーステナイトが晶出する場合，１５９３K以上の高温では窒素は溶鉄中に排出され，それ以下の温度では，逆に，オーステナイト中に濃縮され，溶鉄中では希薄化することになる。

６－４節　考察

６－４－１　窒素の平衡分配係数

図６－５に示したセメンタイト／オーステナイト間での窒素の平衡分配係数，$k_N^{C/A}$と図６－７に示したオーステナイト／溶鉄間での窒素の平衡分配係数$k_N^{A/L}$は，温度が高くなるにつれて，それぞれ，ある値に収束する傾向がみられる。これらの平衡分配係数をアレニウスの式で表わすと，次のようになる。

$$k_N^{C/A} = 0.284 \exp(4130/RT) \tag{6-2}$$

$$k_N^{A/L} = 0.0023 \exp(19080/RT) \tag{6-3}$$

共晶凝固時の共晶／溶鉄間での窒素の平衡分配係数$K^{S/L}$は，黒鉛／溶鉄間での窒素の平衡分配係数を$k_N^{G/L}$，セメンタイト／溶鉄間でのそれを$k_N^{C/L}$で表わすと，次のような関係になる。

安定系共晶凝固：

$$K_S^{S/L} = f^A k_N^{A/L} + f^G k_N^{G/L} \tag{6-4}$$

準安定系共晶凝固：

$$\begin{aligned} K_M^{S/L} &= f^A k_N^{A/L} + f^C k_N^{C/L} \\ &= [\ f^A + f^C k_N^{C/A}]\ k_N^{A/L} \end{aligned} \tag{6-5}$$

ここで f^A，f^G，および f^Cは，それぞれ，共晶中のオーステナイト，黒鉛，およびセメンタイトの重量分率を示す。黒鉛に窒素が溶けないとすると，$k_N^{G/L}=0$ となり，（６－２）式～（６－５）式から共晶凝固時の窒素の共晶／溶鉄間での平衡分配係数が次のように得られる。

$$K_S^{S/L} = 1.9 \ , \quad K_M^{S/L} = 2.2$$

6－4－2　凝固時の窒素の分配と気泡の生成

本実験で得られた平衡分配係数を使って，高炭素Ｆｅ－Ｃ系合金の凝固中の温度変化にともなう各相中の窒素の濃度変化を次に示す（６－６）式～（６－８）式によって計算した。この計算においては，窒素と炭素は凝固時に各相内で均一に分布し，各相間での濃度比が平衡分配係数に従うと仮定した。この仮定は，一般にデンドライト凝固における，これらの元素の挙動を考えるさいに容認されている。

初晶オーステナイト晶出中は，

$$\left.\begin{aligned} N^L &= \frac{N_0}{1 - f^A(1-k_N^{A/L})} \\ N^A &= k_N^{A/L}\ N^L \end{aligned}\right\} \qquad (6\text{-}6)$$

ここで，Ｎ　は重量パーセントで表わした溶湯中の窒素の初期濃度である。

共晶凝固中は，

$$\left.\begin{aligned} N^L &= \frac{N_0}{1 - f^G + (k_N^{A/L}-1)\,f^A} \\ N^A &= k_N^{A/L}\ N^L \end{aligned}\right\} \qquad (6\text{-}7)$$

$$\left.\begin{aligned} N^L &= \frac{N_0}{1 + (k_N^{A/L}-1)\,f^A + (k_N^{A/L}\ k_N^{C/A}-1)\,f^C} \\ N^A &= k_N^{A/L}\ N^L \\ N^C &= k_N^{A/L}\ k_N^{C/A}\ N^L \end{aligned}\right\} \qquad (6\text{-}8)$$

凝固後は，

$$\left.\begin{aligned} N^A &= \frac{N_0}{k_N^{C/A} + f^A(1-k_N^{C/A})} \\ N^C &= k_N^{C/A}\ N^A \end{aligned}\right\} \qquad (6\text{-}9)$$

図６－８は，窒素初期濃度が100ppmで炭素含有量が異なる合金溶湯を凝固させるとき，温度変化にともなう溶鉄とオーステナイトの窒素濃度変化を示したものである。たとえば，２．５％Ｃの合金溶湯の温度が低下するとき，液相線温度のＡ点で初晶オーステナイトの

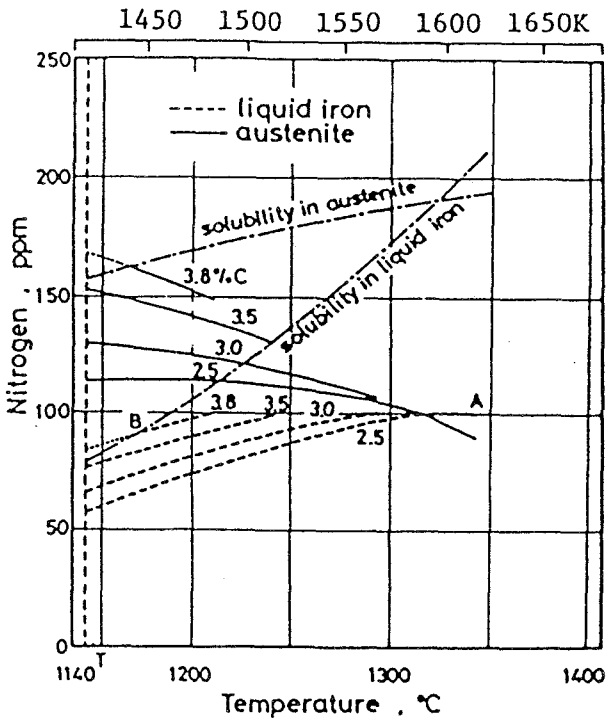


図６－８　100ppmの窒素初期濃度をもつ種々の炭素含有量の鋳鉄が凝固するときの溶鉄およびオーステナイトの窒素濃度変化

晶出が起こり，溶鉄中の窒素濃度は破線で示すように約１５９３Ｋまでわずかに増加し，次に減少する。一方，初晶オーステナイトの窒素濃度は実線で示すように増加する。図中の一点鎖線は図６－６で示した溶鉄とオーステナイトの窒素溶解度であるが，２．５％Ｃ，３．０％Ｃ，３．５％Ｃの合金では，温度が共晶温度に達するまで，溶鉄，オーステナイトともに溶解度を超えることはない。　炭素含有量が３．８％の場合には，たとえ凝固前の溶鉄の窒素初期濃度が溶解度以内であっても，Ｂ点の温度で窒素は両相で過飽和になる。溶鉄中で窒素が過飽和になると気泡生成のための駆動力が発生し，溶鉄中に気泡が生成する可能性が生じる。オーステナイト中の窒素が過飽和となるとε相が形成されるであろう。その場合，オーステナイトの窒素濃度は溶解度曲線に近づき，それに沿って変化する。もし窒素の過飽和溶鉄内で気泡の生成が起こりにくいときには，オーステナイト中でのε相の生成のために溶鉄中の過飽和窒素が消費され，溶鉄の窒素量は飽和値に近づくと考えられる。今，溶鉄中の窒素が過飽和となっても気泡を作らず，また，オーステナイト中の窒素も過飽和のままで存在しうるとすると，溶鉄の窒素量は（６－６）式に従って表わされるはずである。このような場合，ある温度における溶鉄の窒素濃度（N^L）を，その温度における１気圧の窒素と平衡する溶鉄の窒素溶解度（N^{L*}）で割った値を溶鉄の窒素飽和度（N^L / N^{L*}）と呼ぶと，この飽和度が１より大きいほど，溶鉄中で窒素はより過飽和

になっていることとなる。凝固中に溶鉄の窒素飽和度が変化することは図６－８から明らかである。また，この図から共晶温度に達したとき飽和度が最大となることがわかる。炭素含有量が異なる合金の凝固中に達しうる最大飽和度と，その合金溶湯の窒素初期濃度との関係は図６－９のようになる。この図は，合金溶湯の窒素含有量が飽和度１．０の曲線よりも低い場合には，この合金は凝固中に溶鉄内で窒素が過飽和にならないことを示し，この曲線より高い飽和度の場合には，凝固中に窒素が過飽和となり，窒素気泡が生成する可能性があることを示している。図にはＦｅ－Ｃ二元系状態図の液相線に沿う溶鉄の窒素溶解度曲線が大気と平衡する場合と１気圧の窒素と平衡する場合について示されている。２．５％Ｃの合金を大気中で溶解すると，溶湯中には図の２点鎖線で示される溶解度の187 ppm まで窒素が含有される。この窒素初期濃度で凝固するときには，共晶温度における溶湯の窒素飽和度は１．３６となる。これに対して３．５％Ｃの合金では，溶湯の窒素初期濃度は117ppmで，共晶温度に達したとき，溶湯の窒素飽和度は１．１３となる。これより，合金の炭素含有量が低いほど凝固中に到達しうる飽和度も大きくなり，気泡が生成しやすいことが知られる。

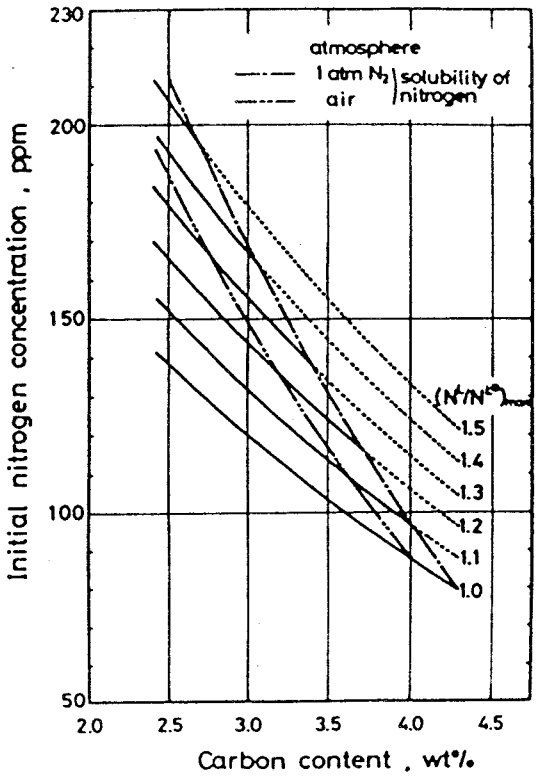


図６－９　凝固中のＦｅ－Ｃ合金溶湯の最大飽和度に及ぼす窒素初期濃度と炭素含有量の影響

以上はけい素を含まないＦｅ－Ｃ合金についての結果であるが，一般の鋳鉄のようにけい素を含む合金の場合に対しては図６－１０のような結果が得られる。図６－１０には，けい素を１％および２％含有するＦｅ－Ｃ－Ｓｉ合金についての結果が示されている。けい素を含む場合には，図６－６に示した本実験の結果に窒素とけい素との相互作用助係数として，溶鉄についてはUdaら[61]の値（e_N^{Si} =171/T-0.031+0.0037(%C)）を使い，オーステナイトについては盛ら[63]の値（e_N^{Si} =-360/T+0.349）を使って，液相線および固相線上の溶鉄とオーステナイトの窒素溶解度をもとめた。これらの値から，Ｆｅ－Ｃ合金の場合と同様にして，図６－１０の各曲線が得られる。このさい，Ｆｅ－Ｃ－Ｓｉ合金の凝固時のけい素の平衡分配係数としては，実測値からもとめた関係式，

$$k_{Si}^{A/L} = 0.0148 \exp(13510/RT) \qquad (6\text{-}10)$$

を使い，けい素の分配については，Scheilの式にしたがって固相内で不均一に分布するとして凝固中に溶鉄の窒素飽和度が１．０となる溶湯内窒素の初期濃度を炭素とけい素の含有量の関数として算出した。また，合金のけい素含有量が３％以下で窒素量が200ppm以下では，共晶温度における溶鉄およびオーステナイト中にSi_3N_4は形成されないことが熱力学データ[109]から知られる。したがって，Ｆｅ－Ｃ－Ｓｉ合金の場合にも図６－９のＦｅ－

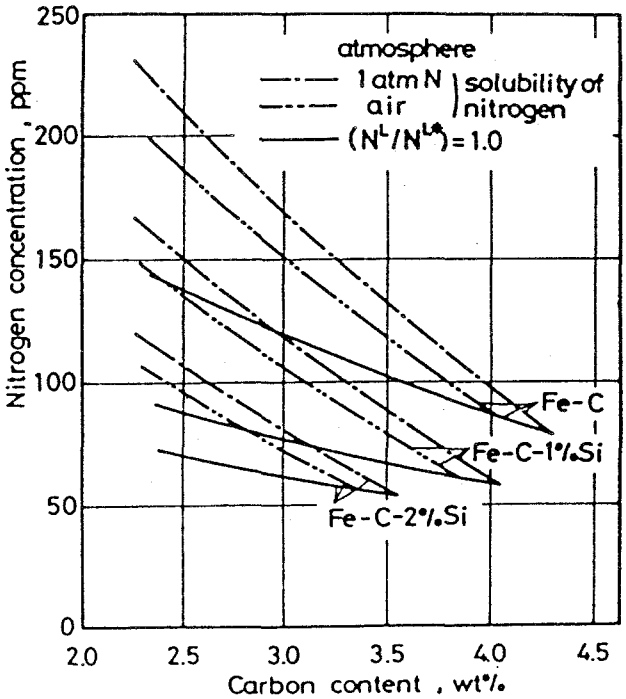


図６－１０　凝固中の鋳鉄溶湯内で窒素飽和度が1.0になるときの窒素初期濃度と炭素含有量の関係

Ｃ合金と同様に，合金の凝固中に溶鉄内で気泡生成の危険性をともなう窒素の溶湯内初期濃度が図６－１０より知られる。図の結果は，溶鉄とオーステナイト内で窒化物が形成されない窒素およびけい素の濃度範囲においては，合金のけい素含有量の増加とともに窒素気泡の生成が抑制されることを示している。これより，鋳鉄溶湯に窒素が大気中の窒素分圧と平衡する値まで溶けているときには，炭素含有量およびけい素含有量が低い鋳鉄ほど，凝固中に溶鉄の窒素は過飽和となりやすく，気泡を生成する危険性が高いことに留意する必要があろう。

６－５節　結言

窒素は，セメンタイトとオーステナイトとの間の分配では，セメンタイトに富化し，その富化傾向は温度が高くなると小さくなる。一方，オーステナイトと溶鉄との間の分配では，約１５９３Ｋ以上の温度において窒素は溶鉄へ排出され，それ以下の温度では，逆に，オーステナイトに富化する。以上の結果を使って，Ｆｅ－Ｃ合金およびＦｅ－Ｃ－Ｓｉ合金溶湯の凝固中の溶鉄とオーステナイトの窒素濃度変化を算出し，凝固中に溶鉄内で窒素が過飽和とならない最大の溶鉄内窒素初期濃度をもとめた。その結果，鋳鉄溶湯の窒素が大気と平衡している場合には，炭素含有量およびけい素含有量が低い鋳鉄ほど凝固中に溶鉄の窒素は過飽和になりやすく，窒素気泡生成の危険性が高いことが示された。

第７章　鉄－炭素二元共晶温度と共晶凝固に及ぼす合金元素の影響

７－１節　緒言

Ｆｅ－Ｃ合金に第３元素を添加したときの二元共晶温度は，三元系状態図が確立されている系では，その状態図から推定できるが，共晶温度の第３元素濃度依存性の詳細については多くのＦｅ－Ｃ基三元系で明らかでない。これまで，共晶温度に及ぼす合金元素の影響については，Oldfield[21,22]ならびに岸武ら[17,18]によってクロムとけい素の影響が報告されている。Oldfieldは0.015-1.19%Ｃｒまたは0.5-2.0%Ｓｉを含む鋳鉄の凝固温度を冷却速度の関数としてもとめ，冷却速度をゼロに外挿して得られる温度を共晶温度として，共晶温度へのクロムとけい素の影響を示しているが，けい素濃度をゼロに外挿した共晶温度はＦｅ－Ｃ二元系平衡状態図に示されている値とは，かなり異なっている。共晶温度に及ぼす第３元素の影響を実験的にもとめようとする場合，凝固時の黒鉛化の面で第３元素とは反対の作用をもつ第４元素の添加が必要となる場合がある。第３元素が黒鉛化促進元素であるときには，準安定系の凝固温度は冷却速度が小さい領域では測定しにくく，第３元素が炭化物安定化元素であるときには，逆に，安定系の凝固温度が測定しにくい。Oldfieldが実験で使用した，けい素を含む鋳鉄試料にはマンガンやクロムが含まれ，クロムを含む鋳鉄試料には約１．９%のけい素が含まれている。さらに，これらの試料には少量のチタンや硫黄も含まれている。このため彼によって得られた共晶温度は，これらの元素の影響が複雑に作用した結果を示していると考えられる。他方，共晶温度に及ぼす合金元素の影響の理論解析がLupis[110]によって報告されている。Lupisは状態図の幾何学的解析をもとにして共晶温度に及ぼす第３元素の影響を与える式を導出しているが，理論式の適用は第３元素の濃度が微量な場合に限られる。Ｆｅ－Ｃ系の共晶温度に及ぼす合金元素の影響は鋳鉄凝固時の黒鉛化現象との関連で議論されてきた。これまで，鋳鉄の黒鉛化に及ぼす合金元素の影響は，その元素の安定系および準安定系共晶温度の差に及ぼす影響[20,23,111]，セメンタイト／オーステナイト間での分配現象[24,25]，および溶鉄の炭素活量への影響[26]をもとに議論されてきたが，共晶温度差に及ぼす影響を除いては，これらのパラメータと黒鉛化現象との関連性は明らかにされていない。鋳鉄の黒鉛化現象は黒鉛の核生成と成長という２つの現象に分けて議論される。前者は組成，溶解条件のほか，溶解素材の履歴，いわゆる鋳鉄の遺伝性，など種々の複雑な影響因子を含んでいる。後者の

成長については，黒鉛共晶およびレデブライトの成長速度が過冷度の２乗に比例することが実験的に示されており[17,18,111]，それぞれの成長速度定数をK_G およびK_L とし，共晶温度差を ΔT_E とすると，両共晶の成長速度が等しくなるときの黒鉛共晶温度に対する過冷度 ΔT_C は $\Delta T_E / (1-\sqrt{K_G / K_L})$ で与えられる。これより，ΔT_E または K_G / K_L を大きくする元素は黒鉛化を促進し，逆の場合は黒鉛化を阻害することが知られる。過冷度と成長速度の関係については，いくつかの理論式が提案されており，協同成長（cooperative growth）についてはJacksonとHunt[112]の式が実測値と比較的よく合うことが知られている。他方，黒鉛共晶凝固に対しては，Satoら[113]が黒鉛と接するオーステナイトの一部は黒鉛と協同成長し，残りのオーステナイトは非協同成長（non-cooperative growth)をするとして成長速度が過冷度の２乗に比例する関係式を理論的に導出しているが，界面エネルギーについての測定値の精度の問題や速度論的な（kinetic）因子を考慮していないこと[114]などのため，定量的には実験結果との間に差違がみられる。このようなことから，共晶の成長速度定数に及ぼす合金元素の影響についての理論的な評価は現時点では困難であるが定性的には合金元素の共晶凝固時の分配挙動から知られる。

本章では，まずＦｅ－Ｃ二元系状態図をもとにしてＦｅ－Ｃ基三元系での二元共晶温度を算出する式を導き，共晶温度への影響因子について考察した。さらに，鋳鉄の共晶凝固時に共存する相の熱力学的安定性から，鋳鉄凝固時の黒鉛化への影響因子を理論的に導出し，これより共晶凝固に及ぼす合金元素の影響について調べた。

７－２節　Ｆｅ－Ｃ基三元系における二元共晶温度ならびに共晶組成の計算

７－２－１　計算式の導出

図７－１に示すように安定系共晶温度および共晶組成は，オーステナイトの液相線（ＢＣ）と溶鉄への黒鉛の溶解度線（Ｃ’Ｄ’）の交点Ｃ’で与えられ，準安定系共晶温度および共晶組成はＢＣとセメンタイトの溶解度線（ＣＤ）の交点Ｃで与えられる。今，共晶温度近傍では，曲線ＢＣ，Ｃ’Ｄ’，およびＣＤは直線で近似でき，それぞれ，（７－１）式～（７－３）式のように表わすことができる。

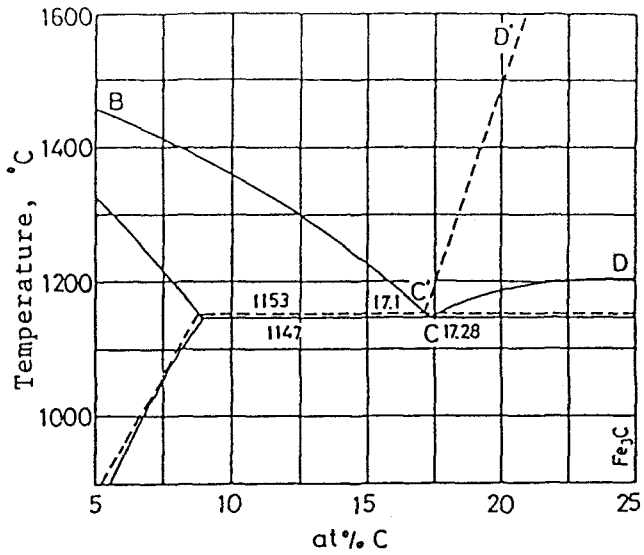


図７－１　Ｆｅ－Ｃ二元系平衡状態図[90]（溶鉄へのセメンタイトの溶解度線ＣＤは文献[115]による）

$$T^{L(A)} = aN_C^{L(A)} + b \tag{7-1}$$

$$T^{L(G)} = cN_C^{L(G)} + d \tag{7-2}$$

$$T^{L(C)} = eN_C^{L(C)} + f \tag{7-3}$$

ここで，$T^{L(A)}$，$T^{L(G)}$，および$T^{L(C)}$は，それぞれ，オーステナイトの液相線，黒鉛の溶解度線，およびセメンタイトの溶解度線の温度であり，$N_C^{L(A)}$，$N_C^{L(G)}$，$N_C^{L(C)}$は，それらの炭素モル濃度である。（７－１）式～（７－３）式における定数ａ～ｆはＦｅ－Ｃ二元系平衡状態図[90,115]から以下のように与えられる。

$$\left.\begin{array}{ll} a = -36 & (K/at\%) \\ b = 2036 & (K) \\ c = 109 & (K/at\%) \\ d = -436 & (K) \\ e = 21 & (K/at\%) \\ f = 1063 & (K) \end{array}\right\} \tag{7-4}$$

第３元素が添加されたときの，$N_C^{L(A)}$，$N_C^{L(G)}$，および$N_C^{L(C)}$の変化を，それぞれ，$\Delta N_C^{L(A)}$，

$\Delta N_C^{L(G)}$，および $\Delta N_C^{L(C)}$とし，勾配a，c，eは変化しないものとすると，（7－5）式～（7－7）式が得られる。

$$T^{L(A)} = a(N_C^{L(A)} - \Delta N_C^{L(A)}) + b \tag{7-5}$$

$$T^{L(G)} = c(N_C^{L(G)} - \Delta N_C^{L(G)}) + d \tag{7-6}$$

$$T^{L(C)} = e(N_C^{L(C)} - \Delta N_C^{L(C)}) + f \tag{7-7}$$

安定系共晶温度T_E^S においては，$T^{L(A)} = T^{L(G)} = T_E^S$ ，$N_C^{L(A)} = N_C^{L(G)} = N_E^S$ であり，準安定系共晶温度T_E^M においては，$T^{L(A)} = T^{L(C)} = T_E^M$ ，$N_C^{L(A)} = N_C^{L(C)} = N_E^M$ であるから，これより以下の２組の連立方程式が得られる。

安定系：

$$T_E^S = a(N_E^S - \Delta N_C^{L(A)}) + b \tag{7-8}$$

$$T_E^S = c(N_E^S - \Delta N_C^{L(G)}) + d \tag{7-9}$$

準安定系：

$$T_E^M = a(N_E^M - \Delta N_C^{L(A)}) + b \tag{7-10}$$

$$T_E^M = e(N_E^M - \Delta N_C^{L(C)}) + f \tag{7-11}$$

これを解いて，a～fに（7－4）式の数値を代入することにより，共晶温度ならびに共晶組成に及ぼす第３元素Xの影響を表わす以下の式が得られる。

安定系：

$$\Delta T_E^S\ (K/at\%X) = 27.1\ (\Delta N_C^{L(A)} - \Delta N_C^{L(G)}) \tag{7-12}$$

$$\Delta N_E^S\ (/at\%X) = 0.247\ \Delta N_C^{L(A)} + 0.753\ \Delta N_C^{L(G)} \tag{7-13}$$

準安定系：

$$\Delta T_E^M\ (K/at\%X) = 13.3\ (\Delta N_C^{L(A)} - \Delta N_C^{L(C)}) \tag{7-14}$$

$$\Delta N_E^M\ (/at\%X) = 0.633\ \Delta N_C^{L(A)} + 0.367\ \Delta N_C^{L(C)} \tag{7-15}$$

これらの式中の，$\Delta N_C^{L(A)}$，$\Delta N_C^{L(G)}$，および$\Delta N_C^{L(C)}$は以下のようにもとめられる。
今，1－2－3三元系において，α，β 2相が平衡するとき，第1，第2元素について，（7－16）式と（7－17）式が得られる。

$$\dot{\mu}_1^{\alpha} + RT \ln \gamma_1^{\alpha} N_1^{\alpha} = \dot{\mu}_1^{\beta} + RT \ln \gamma_1^{\beta} N_1^{\beta} \tag{7-16}$$

$$\dot{\mu}_2^{\alpha} + RT \ln \gamma_2^{\alpha} N_2^{\alpha} = \dot{\mu}_2^{\beta} + RT \ln \gamma_2^{\beta} N_2^{\beta} \tag{7-17}$$

ここで，$\dot{\mu}_i^{\nu}$，γ_i^{ν}，N_i^{ν}，R，およびTは，すでに第2章末で説明した。
両式を N_3^{β} で微分すると，以下の式が得られる。

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_1^{\alpha}}{\partial N_2^{\alpha}} - \frac{1}{N_1^{\alpha}}\right)\frac{dN_2^{\alpha}}{dN_3^{\beta}} + \left(\frac{\partial \ln \gamma_1^{\alpha}}{\partial N_3^{\alpha}} - \frac{1}{N_1^{\alpha}}\right)\frac{dN_3^{\alpha}}{dN_3^{\beta}}$$

$$= \left(\frac{\partial \ln \gamma_1^{\beta}}{\partial N_2^{\beta}} - \frac{1}{N_1^{\beta}}\right)\frac{dN_2^{\beta}}{dN_3^{\beta}} + \left(\frac{\partial \ln \gamma_1^{\beta}}{\partial N_3^{\beta}} - \frac{1}{N_1^{\beta}}\right) \tag{7-18}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_2^{\alpha}}{\partial N_2^{\alpha}} + \frac{1}{N_2^{\alpha}}\right)\frac{dN_2^{\alpha}}{dN_3^{\beta}} + \left(\frac{\partial \ln \gamma_2^{\alpha}}{\partial N_3^{\alpha}}\right)\frac{dN_3^{\alpha}}{dN_3^{\beta}}$$

$$= \left(\frac{\partial \ln \gamma_2^{\beta}}{\partial N_2^{\beta}} + \frac{1}{N_2^{\beta}}\right)\frac{dN_2^{\beta}}{dN_3^{\beta}} + \frac{\partial \ln \gamma_2^{\beta}}{\partial N_3^{\beta}} \tag{7-19}$$

（7－18）式および（7－19）式より，$\frac{dN_2^{\alpha}}{dN_3^{\beta}}$ を消去して整理すると次式が得られる。

$$\frac{dN_2^{\beta}}{dN_3^{\beta}} = \left\{ \frac{(p_3^{\alpha/\beta} - p_1^{\alpha/\beta})N_1^{\beta}}{1 - p_2^{\alpha/\beta}} - \varepsilon_2^{3,\beta} N_2^{\beta} \right\} / (1 + N_2^{\beta} \varepsilon_2^{2,\beta}) \tag{7-20}$$

ここで，$P_3^{\alpha/\beta} = dN_3^{\alpha}/dN_3^{\beta}$，$P_1^{\alpha/\beta} = N_1^{\alpha}/N_1^{\beta}$，$P_2^{\alpha/\beta} = N_2^{\alpha}/N_2^{\beta}$，$\varepsilon_2^{2,\beta} = \partial \ln \gamma_2^{\beta}/\partial N_2^{\beta}$，$\varepsilon_2^{3,\beta} = \partial \ln \gamma_2^{\beta}/\partial N_3^{\beta}$ で$P_1^{\alpha/\beta}$，$P_2^{\alpha/\beta}$，および$P_3^{\alpha/\beta}$は，それぞれ，1，2，3元素のα／β間でのモル濃度比で表わした平衡分配係数，$\varepsilon_2^{2,\beta}$および $\varepsilon_2^{3,\beta}$は，それぞれ，第2元素のβ相中の自己相互作用母係数および第2元素と第3元素間の相互作用母係数である。

これより，Ｆｅ－Ｃ－Ｘ系においては以下の式が得られる。

$$\frac{\Delta N_C^{L(A)}}{N_X} = \left\{ \frac{(p_X^{A/L} - p_{Fe}^{A/L})N_{Fe}^L}{1 - p_C^{A/L}} - \varepsilon_C^{X,L} N_C^L \right\} / (1 + N_C^L \varepsilon_C^{C,L}) \qquad (7\text{-}21)$$

$$\frac{\Delta N_C^{L(G)}}{N_X} = \left\{ \frac{(p_X^{G/L} - p_{Fe}^{G/L})N_{Fe}^L}{1 - p_C^{G/L}} - \varepsilon_C^{X,L} N_C^L \right\} / (1 + N_C^L \varepsilon_C^{C,L})$$

$$= - \varepsilon_C^{X,L} N_C^L / (1 + N_C^L \varepsilon_C^{C,L}) \qquad (7\text{-}22)$$

$$\frac{\Delta N_C^{L(C)}}{N_X} = \left\{ \frac{(p_X^{C/L} - p_{Fe}^{C/L})N_{Fe}^L}{1 - p_C^{C/L}} - \varepsilon_C^{X,L} N_C^L \right\} / (1 + N_C^L \varepsilon_C^{C,L}) \qquad (7\text{-}23)$$

第３元素が希薄なときには，（７－２１）式～（７－２３）式中の N_{Fe}^L ，N_C^L ，$p_{Fe}^{\nu/L}$ ，$p_C^{\nu/L}$ （ν＝Ａ，Ｃ）はＦｅ－Ｃ二元系での値を用いることができる。

Neumannら[26]は，合金元素を添加したときの溶鉄の炭素溶解度の変化 $\Delta N_C^{L(G)}$ が，合金元素が希薄なとき，その元素の濃度 N_X に比例するとして，溶解度パラメータｍ（＝ $\partial \Delta N_C^{L(G)} / \partial N_X$ ）を種々の元素についてもとめている。ｍ値と同様にして，オーステナイト／溶鉄平衡の液相線の炭素濃度およびセメンタイトの溶解度線の炭素濃度に及ぼす合金元素の影響を表わすパラメータを，それぞれ，ｎ（＝ $\partial \Delta N_C^{L(A)} / \partial N_X$ ）および ℓ （＝ $\partial \Delta N_C^{L(C)} / \partial N_X$ ）で定義できる。ｎ，ｍ，および ℓ 値は，それぞれ，合金元素が希薄なときの（７－２１）式～（７－２３）式で与えられる。Ｆｅ－Ｃ二元平衡状態図より，安定系共晶温度（Ｔ＝１４２６Ｋ）では，

$$\begin{cases} N_{Fe}^L = 0.829 \\ N_C^L = 0.171 \\ p_{Fe}^{A/L} = 1.10 \\ p_C^{A/L} = 0.51 \end{cases}$$

となり，$\varepsilon_C^{C,L}$ ＝ 7820/T+3.66[116]を採用すると，これらの値と（７－２１）式および（７－２２）式から以下の式が得られる。

$$n = 0.67\ p_X^{A/L} - 0.067\ \varepsilon_C^{X,L} - 0.73 \tag{7-24}$$

$$m = -\ 0.067\ \varepsilon_C^{X,L} \tag{7-25}$$

準安定系共晶温度（T＝１４２０K）では以下の数値が得られる。

$$\left\{\begin{array}{l} N_{Fe}^{L} = 0.827 \\ N_{C}^{L} = 0.173 \\ p_{Fe}^{A/L} = 1.10 \\ p_{C}^{A/L} = 0.52 \\ p_{Fe}^{C/L} = 0.91 \\ p_{C}^{C/L} = 1.45 \end{array}\right.$$

これらの値と（７－２１）式および（７－２３）式から，

$$n = 0.66\ p_X^{A/L} - 0.067\ \varepsilon_C^{X,L} - 0.73 \tag{7-26}$$

$$\ell = -\ 0.72\ p_X^{C/L} - 0.067\ \varepsilon_C^{X,L} + 0.65 \tag{7-27}$$

が得られる。（５－１０）式から，P^S ＝０．９１ $p_X^{A/L}$ となるから，これと（７－１２）式，（７－２４）式，および（７－２５）式より，安定系共晶温度に及ぼす第３元素の影響を与える次式が得られる。

$$\begin{aligned} \Delta T_E^S\ (K/at\%) &= 27.06(n-m) \\ &\simeq 19.8(P^S-1) \end{aligned} \tag{7-28}$$

また，（５－１１）式から，P^M ＝０．４８ $p_X^{A/L}$ ＋０．５２ $p_X^{C/L}$ となるから，これと（７－１４）式，（７－２６）式，および（７－２７）式から，準安定系共晶温度に及ぼす第３元素の影響を与える式が得られる。

$$\begin{aligned} \Delta T_E^M\ (K/at\%) &= 13.26(n-\ell) \\ &\simeq 18.3(P^M-1) \end{aligned} \tag{7-29}$$

（７－１３）式，（７－１５）式，（７－２８）式，（７－２９）式から算出した ΔT_E^S，ΔN_E^S，

表7－1　安定系および準安定系共晶温度ならびに共晶組成に及ぼす合金元素の影響

M	$P_x^{A/L}$	$P_x^{C/L}$	P^S	P^M	ΔP	n	m	l	ΔT_E^S °C/at%X	ΔT_E^M °C/at%X	$\Delta T_E^{(x)}$ °C/at%X	ΔN_E^S at%/at%X (wt%/wt%X)	ΔN_E^M at%/at%X (wt%/wt%X)	U^S °C/at%X	U^M °C/at%X	ΔU °C/at%X
Si	1.71	0	1.55	0.78	-0.77	-0.45	-0.86	-0.21	10.91	-3.25	14.16	-0.76(-0.33)	-0.36(-0.15)	10.73	-4.14	14.87
Ni	1.46	0.43	1.33	0.90	-0.43	-0.06	-0.31	0.04	6.50	-1.33	7.83	-0.25(-0.05)	-0.03(-0.01)	6.44	-1.88	8.32
Co	1.18	0.59	1.07	0.86	-0.21	-0.11	-0.17	0.06	1.48	-2.23	3.81	-0.15(-0.03)	-0.05(-0.01)	1.37	-2.63	4.00
Cu	1.57	0.12	1.43	0.78	-0.65	-0.18	-0.49	0.08	8.41	-3.32	11.73	-0.41(-0.08)	-0.09(-0.02)	8.39	-4.14	12.53
Al	1.15	0.03	1.05	0.55	-0.50	-0.56	-0.60	0.03	0.91	-7.74	8.65	-0.59(-0.26)	-0.35(-0.16)	0.98	-8.46	9.44
Cr	0.53	1.96	0.48	1.32	0.84	0.04	0.42	-0.34	-10.23	4.97	-15.20	0.33(0.08)	-0.10(-0.02)	-10.14	6.02	-16.16
Mn	0.70	1.03	0.64	0.90	0.26	0.002	0.27	0.18	- 7.15	-2.33	-4.82	0.20(0.04)	0.07(0.02)	-7.02	-1.88	-5.14
Mo	0.41	0.60	0.37	0.52	0.15	0.04	0.50	0.72	-12.36	-8.90	-3.46	0.39(0.05)	0.29(0.04)	-12.29	-9.02	-3.27
W	0.26	0.42	0.23	0.35	0.12	0.003	0.56	0.91	-15.05	-11.89	-3.16	0.43(0.03)	0.34(0.02)	-15.02	-12.22	-2.80
Ti	0.04	0.09	0.04	0.07	0.03	0.90	1.60	2.19	-18.91	-16.91	-2.00	1.43(0.36)	1.37(o.35)	-18.72	-17.48	-1.24
N	2.04	2.12	1.86	2.09	0.23	0.03	-0.60	-1.48	16.87	19.67	-2.80	-0.45(-0.38)	-0.52(-0.44)	16.77	20.49	-3.72
P	0.15	0.08	0.14	0.11	-0.03	-1.12	-0.49	0.10	-16.98	-16.05	-0.93	-0.65(-0.25)	-0.67(-0.26)	-16.77	-16.73	-0.04
S	0.06	-	0.06	-	-	-1.57	-0.88	-	-18.53	-	-	-1.05(-0.40)	-	-18.33	-	-
B	0.06	0.22	0.06	0.15	0.09	-0.91	-0.22	0.27	-18.53	-15.47	-3.06	-0.39(-0.42)	-0.48(-0.52)	-18.33	-15.98	-2.34

ΔT_E^M ，および ΔN_E^M の値を表７－１に示した。

Lupis[110]は第３元素Ｘの微量添加による共晶温度の変化を次式で与えている。

$$\left(\frac{dT_E}{dN_X}\right)_{N_X\to 0} = -\frac{RT_E^2}{\Delta H_E}\left\{-n^{\alpha}\left(\frac{\gamma_X^L}{\gamma_X^{\alpha}}\right)\exp\left(\frac{\dot{\mu}_X^L-\dot{\mu}_X^{\alpha}}{RT_E}\right)\right.$$

$$\left.-n^{\beta}\left(\frac{\gamma_X^L}{\gamma_X^{\beta}}\right)\exp\left(\frac{\dot{\mu}_X^L-\dot{\mu}_X^{\beta}}{RT_E}\right)\right\} \qquad (7\text{-}30)$$

ここで，T_E は二元共晶温度，ΔH_E は共晶の溶融潜熱，n^{α} および n^{β} は，それぞれ，共晶中のα相およびβ相のモル分率，γは活量，$\dot{\mu}$ は純粋状態での自由エネルギー，Ｒはガス定数である。（５－１０）式，（５－１１）式と（７－３０）～（７－３２）式から，Ｆｅ－Ｃ－Ｘ三元系における安定系および準安定系の二元共晶線の初期勾配，それぞれ，U^S （＝ $(dT_E^S / dN_X)_{N_X\to 0}$ ）および U^M （＝ $(dT_E^M / dN_X)_{N_X\to 0}$ ）が（７－３３）式および（７－３４）式で与えられる。

$$p_X^{A/L} = \left(\frac{\gamma_X^L}{\gamma_X^A}\right)\exp\left(\frac{\dot{\mu}_X^L-\dot{\mu}_X^A}{RT}\right) \qquad (7\text{-}31)$$

$$p_X^{C/L} = \left(\frac{\gamma_X^L}{\gamma_X^C}\right)\exp\left(\frac{\dot{\mu}_X^L-\dot{\mu}_X^C}{RT}\right) \qquad (7\text{-}32)$$

$$U^S = -\frac{R(T_E^S)^2}{\Delta H_E^S}\left(P^S-1\right) \qquad (7\text{-}33)$$

$$U^M = -\frac{R(T_E^M)^2}{\Delta H_E^M}\left(P^M-1\right) \qquad (7\text{-}34)$$

Ｆｅ－Ｃ二元系においては，T_E^S ＝１４２６Ｋ[90]，T_E^M ＝１４２０Ｋ[90]，ΔH_E^S ＝８６７７Ｊ／ｍｏｌｅ[117]，および ΔH_E^M ＝８９３６Ｊ／ｍｏｌｅ[117]が与えられているから，これより，（７－３３）式，（７－３４）式は以下の式に書き直される。

$$U^S\ (\mathrm{K/at\%}) = 19.5\ (P^S-1) \qquad (7\text{-}35)$$

$$U^M\ (\mathrm{K/at\%}) = 18.8\ (P^M-1) \qquad (7\text{-}36)$$

Ｌｕｐｉｓの式から導びかれた（７－３５）式および（７－３６）式から得られるU^SとU^Mの値を表７－１に比較のために示した。ΔT_E^SとU^Sとの間ならびに，ΔT_E^MとU^Mとの間には良い一致がみられる。Ｌｕｐｉｓの式では，U^SとU^Mを求めるために，共晶温度と共晶の溶融潜熱が与えられねばならないのに対して，（７－１２）式および（７－１４）式では，二元系平衡状態図のオーステナイトの液相線，溶鉄への黒鉛ならびにセメンタイトの溶解度線の勾配をもとにしている点が異なる。本節で導出した計算式によれば，第３元素の平衡分配係数が知られれば，二元系平衡状態図をもとにして，共晶温度に及ぼす第３元素の影響が比較的簡単に知られる。

７－２－２　共晶温度を左右する因子

表７－１に示したｎ値とℓ値の符号は，（７－２１）式および（７－２３）式の右辺のカギ括弧内の２つの項の大小関係によって決まり，ｍ値の符号は（７－２２）式から，知られるように，$\varepsilon_C^{X,L}$の符号に左右されることがわかる。ｎ値とｍ値は，窒素を除いては，同符号をとり，これらは$\varepsilon_C^{X,L}$の符号に対応している。したがって（７－２８）式は，安定系共晶温度の変化が炭素と元素Ｘ間の相互作用に関連することを示している。これに対して，ℓ値と$\varepsilon_C^{X,L}$との間には対応関係がみられないことから，準安定系共晶温度は，さらに複雑な因子の影響を受けると考えられる。（７－２９）式から，後者の因子は準安定系共晶凝固時の平衡分配係数P^Mにすべて含まれることとなり，（P^M－１）の符号は２つの平衡分配係数，$p_X^{A/L}$と$p_X^{C/L}$の大小関係によって決まる。図７－２に示したように，安定系および準安定系共晶凝固時の各相中の合金元素濃度間の関係は２つの三角形で表わされる。図で，P^S＝ＡＳ／ＡＥ，P^M＝ＡＭ／ＡＥであるから，共晶凝固時の平衡分配

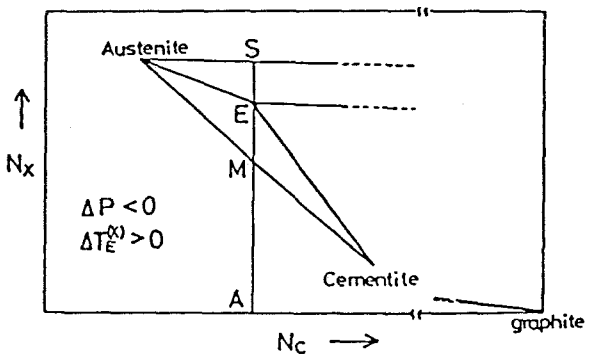


図７－２　安定系および準安定系共晶凝固時の各相中の合金元素濃度間の関係

係数が１より小さいかまたは大きいかは，これらの三角形が上向きか下向きかできまる。（７－２８）式および（７－２９）式の関係から，各相中の合金元素濃度が上向の三角形で与えられるときには，第３元素の添加で平衡共晶温度は低下し，下向きの三角形で与えられるときには上昇することとなる。図７－３には，$p_X^{A/L}$ ，$p_X^{C/L}$ ，および $p_X^{C/A}$ の３つの平衡分配係数の１に対する大小関係の組合せで，合金元素の濃度三角形がどのように

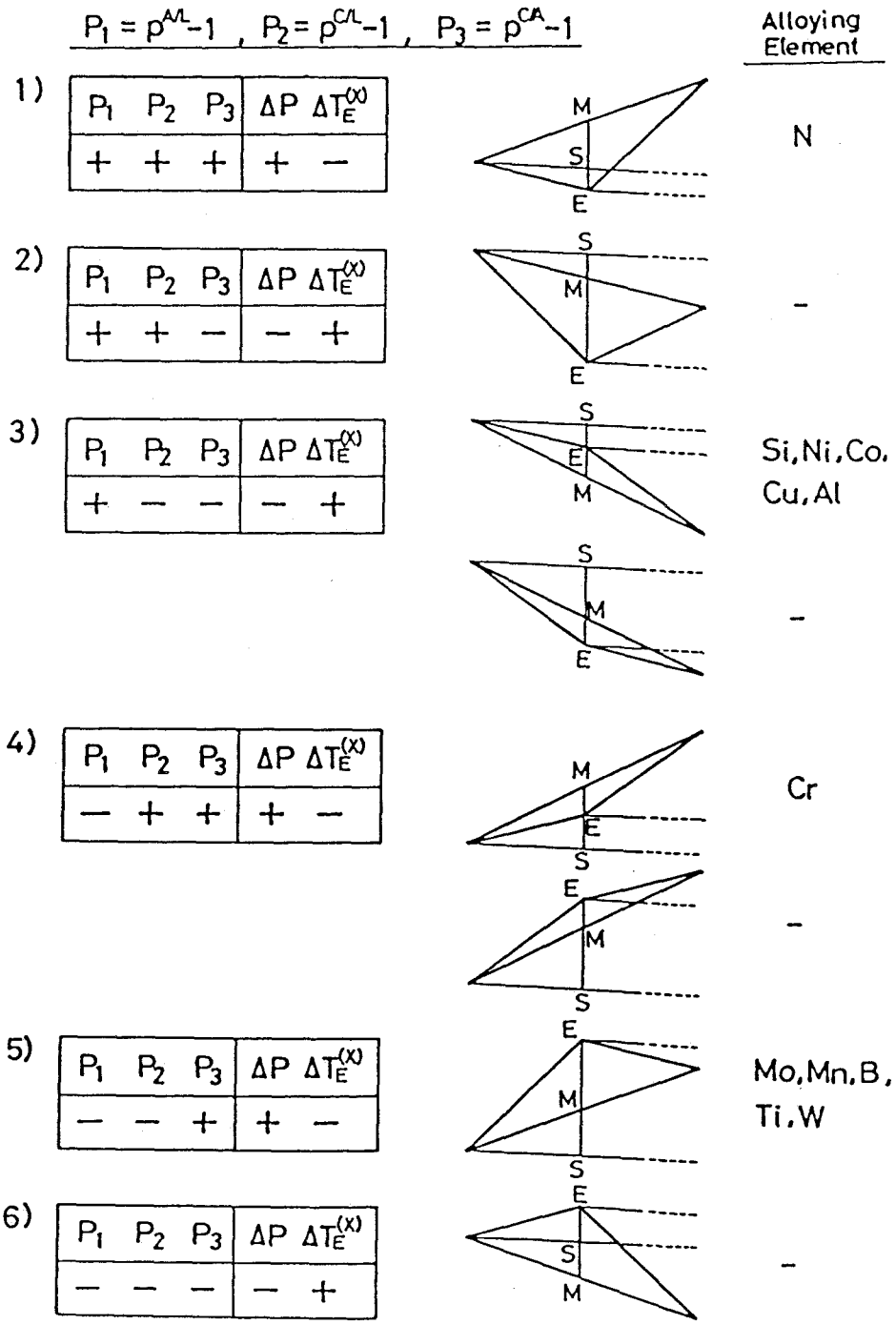


図７－３　共晶凝固時の合金元素の濃度三角形

なるかが示されている。これより，三角形の種類は６種に分類される。このうち，１）と２）の元素は安定系および準安定系の両共晶凝固を上昇させる。これに属する元素として窒素があげられる。３）と４）の元素は，一方の共晶温度を上昇させ，他方を低下させる。Ｓｉ，Ｎｉ，Ｃｏ，Ｃｕ，Ａｌ，およびＣｒがこれに属するが，Ｃｒは他の元素とは反対方向に共晶温度を変化させる。５）と６）の元素は，両共晶温度をともに低下させる元素であり，Ｍｏ，Ｍｎ，Ｂ，Ｔｉ，Ｗがこれに属する。このように元素によって安定系および準安定系の各々の共晶凝固への影響は異なるが，両共晶温度の差に及ぼす影響では，共晶温度差を拡大する２），３），６）の元素と，共晶温度差を減少させる１），４），５）の元素の２つのグループに大別される。前者のグループは右下がりの三角形で特徴づけられ，後者のグループは右上がりの三角形で示される。この三角形が右上がりか右下がりかはセメンタイト／オーステナイト間での平衡分配係数が１より大きいか小さいかに対応している。これより，共晶温度差に及ぼす合金元素の影響はセメンタイト／オーステナイト間での平衡分配係数に関連することが知られる。

７－２－３　二元共晶温度の合金元素濃度依存性

二元共晶温度の合金元素濃度依存性を計算するには（７－２１）～（７－２３）式中の平衡分配係数，$p_X^{\nu/L}$，$p_C^{\nu/L}$，$p_{Fe}^{\nu/L}$（ν＝Ａ，Ｇ，Ｃ）ならびにN_C^LとN_{Fe}^Lに濃度依存性を考慮すればよいことになる。この場合，（７－２１）式と（７－２３）式中の$p_{Fe}^{A/L}$と$p_{Fe}^{C/L}$は合金元素濃度が数パーセントの範囲内では，Ｆｅ－Ｃ二元系の値に近似的に等しいとおくことができる。また，（７－４）式の定数ａ，ｃ，ｅは合金元素濃度によらず一定とした。なお，以下の記述においては共晶の炭素濃度をN_E^L（＝N_C^L）で表わすことにする。（７－１２)式，(７－１４)式，(７－２１）～（７－２３）式から次の式が得られる。

$$\frac{dT_E^S}{dN_X} = \frac{2706(1-N_E^L p_C^{A/L})(P^S-1)}{(1+N_E^L \varepsilon_C^{C,L})(1-p_C^{A/L})} \tag{7-37}$$

$$\frac{dT_E^M}{dN_X} = \frac{1326\ p_C^{A/L}(1-N_E^L)(1-p_C^{C/A})(P^M-1)}{(1+N_E^L \varepsilon_C^{C,L})(1-p_C^{A/L})(1-p_C^{C/L})} \tag{7-38}$$

上式中の$p_C^{C/A}$は，合金元素が鉄と置換する場合，次式で与えられる。

$$p_C^{C/A} \simeq \frac{1}{4N_E^L p_C^{A/L}} \tag{7-39}$$

これより，N_E^L，$p_C^{A/L}$，P^S，およびP^Mを合金元素の濃度関数として与えることによって，二元共晶温度が合金元素濃度の関数として与えられる。図７－４と図７－５に，それぞれ，けい素とクロムを含むＦｅ－Ｃ基三元系での二元共晶温度の計算結果を示す。計算に使用したN_E^L，$p_C^{A/L}$，P^S，およびP^Mの濃度関数を第２章と第５章に示した結果をもとにして一次式または二次式で与えた。図中にはOldfield[21,22]と岸武ら[17,18]によって報告されている実測値を併せて示した。また，図の点線は合金元素の濃度依存性を考慮しない（７－２１）～（７－２３）式からの計算値を示しており，これと実線で示した濃度依存性を考慮した計算値は，けい素ではかなり異なるが，クロムではよく似た値を示す。岸武らによって与えられている共晶温度は計算値にほぼ一致しているが，Oldfieldによって示されたけい素を含む鋳鉄についての実測値は上記の計算値ならびに岸武らの結果より低く，すでに述べたように，けい素濃度をゼロに外挿した共晶温度はＦｅ－Ｃ二元

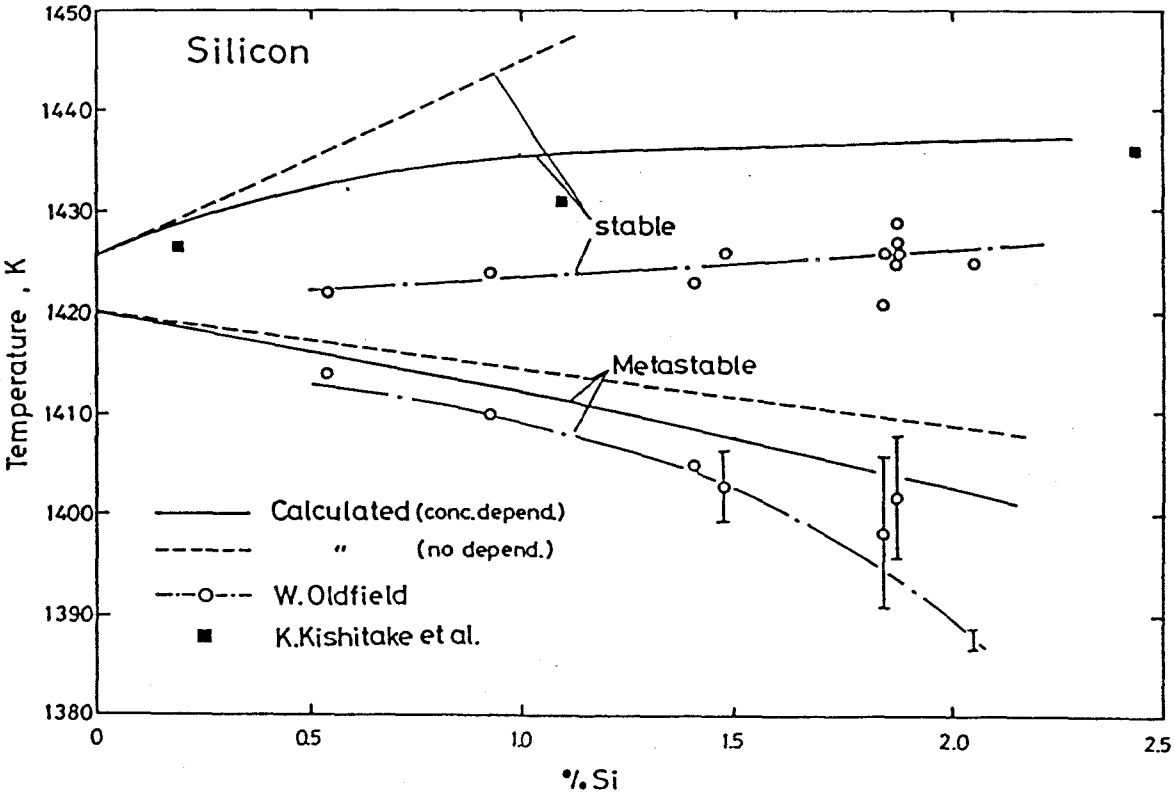


図７－４　安定系および準安定系共晶温度に及ぼすけい素の影響

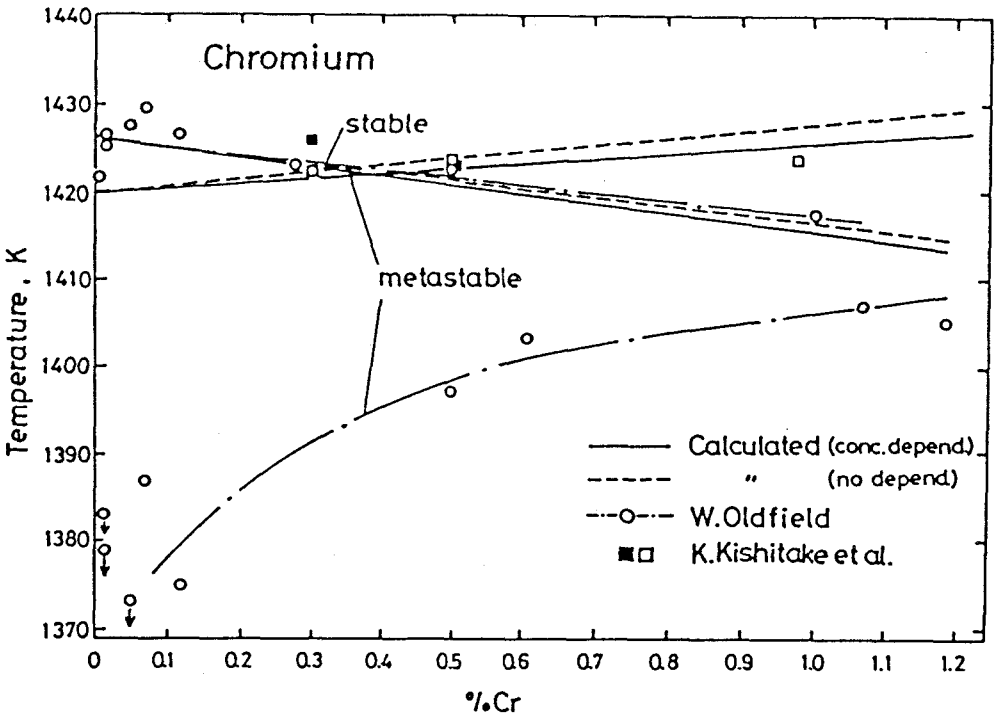


図７－５　安定系および準安定系共晶温度に及ぼすクロムの影響

平衡状態図の共晶温度には一致しない。この原因として，鋳鉄に含まれる少量のマンガン，硫黄，クロム，およびチタンの影響が考えられる。同様にOldfieldが使ったクロムを含む鋳鉄にも，けい素，マンガン，硫黄，およびチタンが含まれているので，これらの鋳鉄の共晶温度は多元系におけるものとみなす必要がある。そこで，以下において，Ｆｅ－Ｃ－Ｃｒ－Ｓｉ－Ｍｎ－Ｔｉ－Ｓ多元系における二元共晶温度の計算を行った。すでに第２章で指摘したように，多元系における合金元素の平衡分配係数への元素間相互作用の影響は，炭素またはチタンとの相互作用を除いては小さい。さらに，Oldfieldが使用した鋳鉄試料中のチタンは最大０．１７％であるので，この場合，チタンとの相互作用の効果も無視しうる。これより，上記の多元系における共晶温度は，各元素の共晶温度への影響を個々に計算してもとめた。Oldfieldによって示されている鋳鉄試料の化学組成から，けい素を含む鋳鉄はＦｅ－Ｃ－Ｓｉ－0.5%Ｍｎ－0.1%Ｃｒ－0.17%Ｔｉ－0.1%Ｓ，クロムを含む鋳鉄はＦｅ－Ｃ－Ｃｒ－1.9%Ｓｉ－0.5%Ｍｎ－0.17%Ｔｉ－0.1%Ｓとして算出した二元共晶温度を，それぞれ，図７－６および図７－７にOldfieldの実験値とともに示した。なお，硫黄については ΔT_E^M の値が知られていないので，$\Delta T_E^M \simeq \Delta T_E^S$ とした。図７－６および図７－７に示したけい素あるいはクロムを含む試料についての計算結果は，安定系および準安定系共晶温度ともに，実測値とよい一致を示す。一方，図７－７に示したクロムを含む場合は，低クロム濃度において，準安定系共晶温度の計算値と実測値との間に大きな差

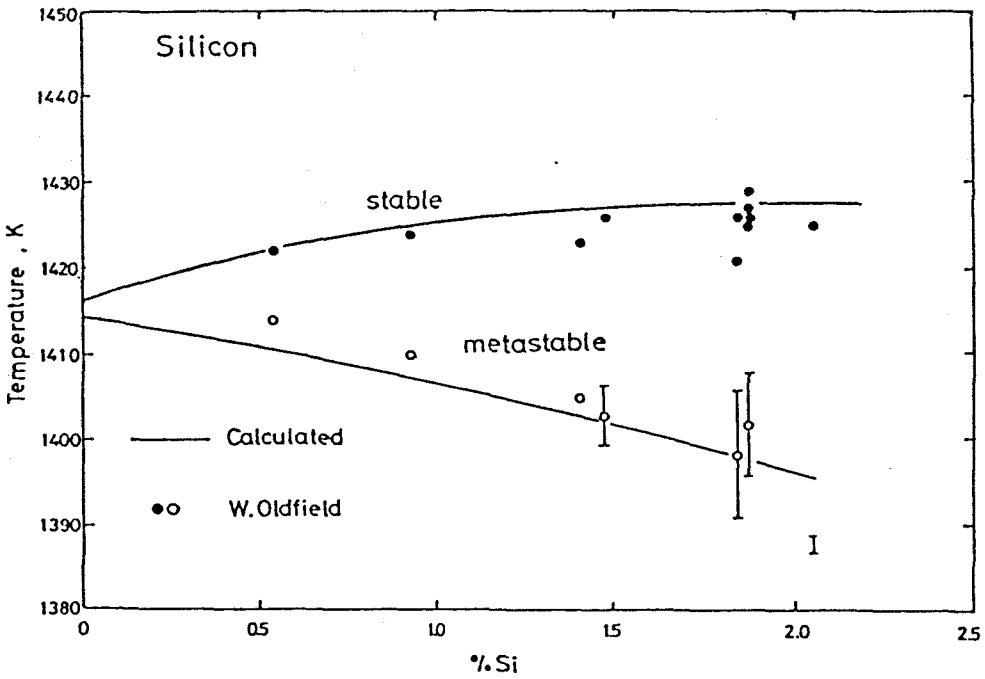


図7－6　Fe-C-Si-0.5%Mn-0.1%Cr-0.17%Ti-0.1%S合金の共晶温度とけい素含有量の関係

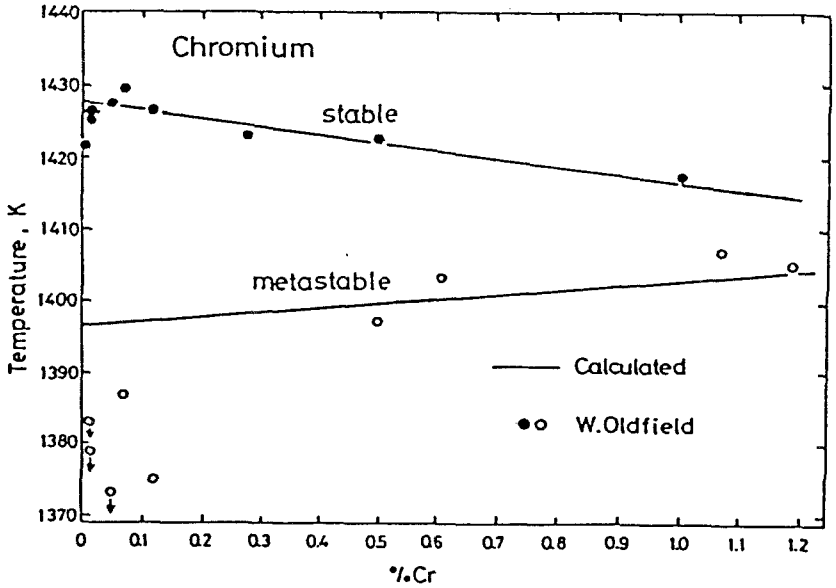


図7－7　Fe-C-Cr-1.9%Si-0.5%Mn-0.17%Ti-0.1%S合金の共晶温度とクロム含有量の関係

異がみられる。これは，Oldfieldが述べているように，外挿法により平衡共晶温度を求めるさいのデータ点が少ないため，真の共晶温度が低温側に評価されていることによるものであろう。Oldfieldのクロムを含む鋳鉄にはけい素が多量に含まれているため、低クロム鋳鉄では冷却速度が小さい領域で準安定系の凝固が起こりにくいはずである。したがって，このような場合，外挿法によって得られる準安定系共晶温度は大きな誤差を含む危険性がある。

7－3節　鋳鉄の共晶凝固への合金元素の効果

7－3－1　合金元素の共晶／溶鉄間での平衡分配係数と黒鉛化との関係

鋳鉄の安定系共晶凝固時には溶鉄と黒鉛共晶が共存し，準安定系共晶凝固時には溶鉄とレデブライトが共存する。今，図7－8に示した黒鉛共晶およびレデブライトと平衡する溶鉄の自由エネルギーを，それぞれ，G^SおよびG^Mとすると，これらの自由エネルギーを次のように表わすことができる。

$$G^S = G_m^A n^A + G_m^{gr}(1-n^A) \tag{7-40}$$

$$G^M = G_m^A n^{A'} + G_m^C (1-n^{A'}) \tag{7-41}$$

ここで G_m^ν はν相（A:オーステナイト，gr:黒鉛，C:セメンタイト）の混合の自由エネルギー，n^A，$n^{A'}$ は，それぞれ黒鉛共晶およびレデブライト中のオーステナイトのモル分率である。

（7－40）式において純粋元素を標準状態にとるとG_m^{gr}　＝0となる。また，これらの式において，G_m^AおよびG_m^Cは次式で与えられる。

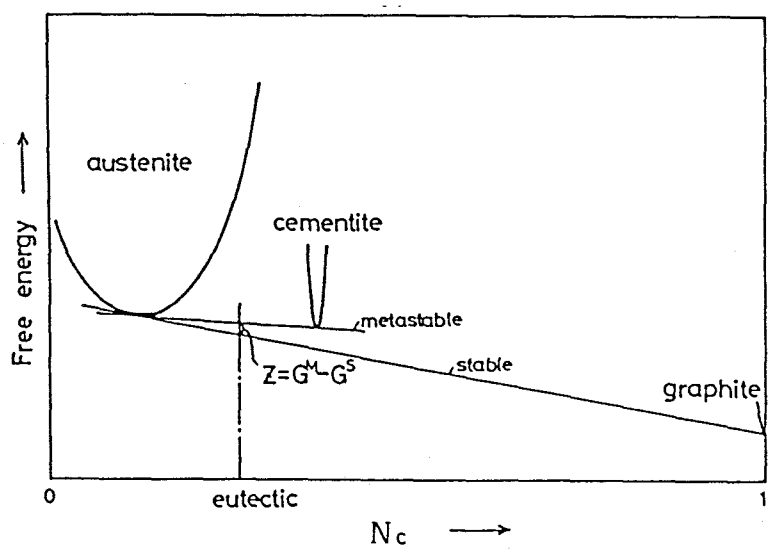


図7－8　安定系および準安定系共晶凝固時に共存する各相の自由エネルギー曲線

$$G_m^A = \Delta\mu_{Fe}^A N_{Fe}^A + \Delta\mu_C^A N_C^A + \Delta\mu_X^A N_X^A$$

$$= RT\ (N_{Fe}^A \ln a_{Fe}^A + N_C^A \ln a_C^A + N_X^A \ln a_X^A) \qquad (7\text{-}42)$$

$$G_m^C = \Delta\mu_{Fe_3C}^C\ Y_{Fe}^C + \Delta\mu_{X_3C}^C\ Y_X^C \qquad (7\text{-}43)$$

ここに，

$$\Delta\mu_{Fe}^A = RT \ln a_{Fe}^A \qquad (7\text{-}44)$$

$$\Delta\mu_C^A = RT \ln a_C^A \qquad (7\text{-}45)$$

$$\Delta\mu_X^A = RT \ln a_X^A \qquad (7\text{-}46)$$

$$Y_{Fe}^C = N_{Fe}^C / (N_{Fe}^C + N_X^C) \qquad (7\text{-}47)$$

$$Y_X^C = N_X^C / (N_{Fe}^C + N_X^C) \qquad (7\text{-}48)$$

（７－４３）式中のFe_3CおよびX_3Cの形成の自由エネルギーは，セメンタイトとオーステナイトの平衡から以下の式で与えられる。

$$\Delta\mu_{Fe_3C}^C = \frac{3}{4}\Delta\mu_{Fe}^A + \frac{1}{4}\Delta\mu_C^A$$

$$= RT(\frac{3}{4}\ln a_{Fe}^A + \frac{1}{4}\ln a_C^A) \qquad (7\text{-}49)$$

$$\Delta\mu_{X_3C}^C = \frac{3}{4}\Delta\mu_X^A + \frac{1}{4}\Delta\mu_C^A$$

$$= RT(\frac{3}{4}\ln a_X^A + \frac{1}{4}\ln a_C^A) \qquad (7\text{-}50)$$

（７－４０）式～（７－５０）式から，黒鉛共晶およびレデブライトと平衡する溶鉄の自由エネルギー差，Ｚ（$=G^M - G^S$）は次式で与えられる。

$$Z = [(1-N_C^A)(n^{A'} - n^A) + \frac{3}{4}(1-n^{A'})]\ RT \ln a_{Fe}^A$$

$$+ [N_C^A(n^{A'} - n^A) + \frac{1}{4}(1-n^{A'})]\ RT \ln a_C^A$$

$$+ [(n^{A'} - n^A) + (1-n^{A'})p_X^{C/A}]\ N_X^A\ RT \ln(a_X^A/a_{Fe}^A) \qquad (7\text{-}51)$$

（7－51）式の右辺第3項は，図7－8に示したエネルギー差Zへの合金元素の寄与，ΔZ_X を表わしている。

$$\Delta Z_X = [(n^{A'} - n^A) + (1-n^{A'})p_X^{C/A}]\ N_X^A\ RT\ \ln(a_X^A/a_{Fe}^A) \qquad (7\text{-}52)$$

モル濃度比で表わした，安定系および準安定系の共晶／溶鉄間での合金元素Xの平衡分配係数，P^S およびP^M と，オーステナイト／溶鉄間ならびにセメンタイト／オーステナイト間でのそれぞれの平衡分配係数，$p_X^{A/L}$ および$p_X^{C/A}$ の間の関係を使って（7－52）式を書き直すと次式が得られる。

$$\Delta Z_X = (P^M - P^S)\ N_X^L\ RT\ \ln(a_X^A/a_{Fe}^A)$$

$$= \beta\Delta P \qquad (7\text{-}53)$$

ここに，

$$\beta = N_X^L\ RT\ \ln(a_X^A/a_{Fe}^A) \qquad (7\text{-}54)$$

$$\Delta P = P^M - P^S$$

$$= [(n^{A'} - n^A) + (1-n^{A'})p_X^{C/A}]\ p_X^{A/L} \qquad (7\text{-}55)$$

合金元素Xの濃度が小さいときには（a_X^A ／a_{Fe}^A ）<<1であるから，βは負の符号をもつ。したがって，ΔZ_X の符号はΔPの正，負に左右される。種々の合金元素のΔPの値を表7－2に示した。Ｃｒ，Ｍｎ，Ｍｏのように，ΔPが正の元素では，（7－53）式からΔZ_X は負となり，これらの元素は，黒鉛共晶とレデブライトと平衡する溶鉄のエネルギー差を小さくして，レデブライト凝固を促進する傾向をもち，他方，Ｓｉ，Ｎｉ，Ｃｏのように，ΔPが負の元素は反対にエネルギー差Ｚを大きくし，黒鉛共晶凝固を安定化させる効果をもつことが知られる。

表7－2　安定系および準安定系共晶凝固時の共晶／溶鉄間での合金元素の平衡分配係数

X	P^S	P^M	ΔP $(=P^M-P^S)$	Effect on graphitization	Effect on activity of C
Si	1.55	0.78	-0.77	graphitizing(G)	increase(+)
Ni	1.33	0.90	-0.43	G	+
Co	1.07	0.86	-0.21	G	+
Cu	1.43	0.78	-0.65	G	+
Al	1.05	0.55	-0.50	G	+
Cr	0.48	1.32	0.84	carbide stabilizing(C)	decrease(-)
Mn	0.64	0.90	0.26	C	-
Mo	0.37	0.52	0.15	C	-
W	0.23	0.35	0.12	C	-
Ti	0.04	0.07	0.03	C	-
N	1.86	2.09	0.23	C	-
P	0.14	0.11	-0.03	C	+
S	0.06	-	-	-	+
B	0.06	0.15	0.09	C	+

7－3－2　黒鉛化への影響因子

これまで，鋳鉄凝固時の黒鉛化への合金元素の効果は，セメンタイト／オーステナイト間での合金元素の平衡分配係数，共晶温度に及ぼす影響ならびに溶鉄の炭素活量に及ぼす影響をもとに定性的な議論がなされてきた。凝固時の黒鉛化と共晶凝固時の合金元素の分配挙動との間に相互の関係があることを前項で示した。ここでは前節の結果をもとにして，上述の諸因子と黒鉛化との関係について理論的考察を行った。

共晶凝固時の共晶／溶鉄間での合金元素Xの平衡分配係数とオーステナイト／溶鉄間での平衡分配係数を重量パーセントで定義すると，これらの平衡分配係数間の関係は（5－5）式と（5－6）式で与えられる。合金元素Xの濃度が希薄なときには，$f^A \simeq n^A$，$f^{A'} \simeq n^{A'}$で$k_X^{A/L} \simeq p_X^{A/L}$，$k_X^{C/A} \simeq p_X^{C/A}$となるので，上記の平衡分配係数はモル濃度比で定義される平衡分配係数にほぼ等しくなる。すなわち，$K^S = P^S$，$K^M = P^M$で$\Delta K\ (=K^M - K^S) = \Delta P$となる。したがって，第5章の（5－5）式と（5－6）式から次式が得られる。

$$\Delta P \simeq [(f^{A'} - f^A) + (1-f^{A'})k_X^{C/A}]\ k_X^{A/L} \qquad (7\text{-}56)$$

上式のf^A および$f^{A'}$はＦｅ－Ｃ二元系平衡状態図から，それぞれ，$f^A \simeq 1$，$f^{A'} \simeq 0.5$で与えられる。これより（７－５６）式は次式のように書き直される。

$$\Delta P \simeq 0.5\ k_X^{A/L}(\ k_X^{C/A} - 1\ ) \tag{7-57}$$

上式と（７－５３）式から，凝固時の黒鉛化とセメンタイト／オーステナイト間の平衡分配係数との関係が次式で与えられる。

$$\Delta Z_X \simeq 0.5\beta\ k_X^{A/L}(\ k_X^{C/A} - 1\ ) \tag{7-58}$$

$k_X^{A/L} > 0$および$\beta < 0$であるから，$k_X^{C/A} > 1$のとき，すなわち，合金元素Ｘがオーステナイトよりセメンタイトに富化する傾向があるときにはΔZ_X は負となり，レデブライト凝固を安定化させる。一方，セメンタイトよりオーステナイトに富化する元素（$k_X^{C/A} < 1$）は，$\Delta Z_X > 0$で黒鉛共晶凝固を促進することが知られる。

共晶温度に及ぼす合金元素の影響は，すでに前節で述べたように，共晶凝固時の共晶／溶鉄間での平衡分配係数に関係づけられ，安定系および準安定系共晶温度の差に及ぼす合金元素の影響と共晶凝固時の平衡分配係数との間の関係は（７－２８）式と（７－２９）式から以下の式で与えられる。

$$\begin{aligned}\Delta T_E^{(X)} &= \Delta T_E^S - \Delta T_E^M \\ &\simeq C\ \Delta P\end{aligned} \tag{7-59}$$

ここで，Ｃは比例定数，また$\Delta P = P^M - P^S$である。

上式を（７－５３）式に代入すると，共晶温度に及ぼす合金元素の影響と黒鉛化の関係を示す次式が得られる。

$$\Delta Z_X \simeq (\beta/C)\ \Delta T_E^{(X)} \tag{7-60}$$

上式で$C < 0$，$\beta < 0$であるので，共晶温度差ΔT_E を増大させる元素（$\Delta T_E^{(X)} > 0$）は，ΔZ_X が正で黒鉛化を促進する元素であり，ΔT_E を減少させる元素（$\Delta T_E^{(X)} < 0$）は，逆にレデブライト凝固を安定化させることになる。

以上の議論は，表７－２にみられるように，これまで知られている合金元素の黒鉛化への影響とよく一致する。

溶鉄の炭素活量に及ぼす合金元素の影響と黒鉛化との関係について，Neumannら[26]は溶解度パラメータm（$=\partial\Delta N_C^{L(G)}/\partial N_X$）を種々の元素についてもとめ，その結果から，溶鉄への黒鉛の溶解度を減少させる元素（m＜0）は黒鉛化を促進する傾向をもち，逆に黒鉛の溶解度を増大させる元素（m＞0）は黒鉛化阻害傾向を示すとしている。 前節の（7－22）式からわかるように，m値は溶鉄中の炭素と合金元素X間の相互作用母係数（$\varepsilon_C^{X,L}$）に比例する。Neumannらの議論では，合金元素の添加によりオーステナイトの液相線が変化しないとき（n≒0）は，$\varepsilon_C^{X,L}$ と黒鉛化との間に明瞭な関係がみられるであろうが，表7－1に示したようにn値が無視できない元素も数多くみられる。さらに，P，S，Bのように黒鉛の溶解度を減少させるが，他方液相線の炭素濃度をさらに大きく減少させる元素ではNeumannらの議論が当てはまらないことは明らかである。

以上のことから，共晶／溶鉄間およびセメンタイト／オーステナイト間での合金元素の平衡分配係数と共晶温度に及ぼす合金元素の影響，の3つのパラメータは共晶凝固時の共存相の熱力学的安定性と関係づけられ，鋳鉄の凝固時の黒鉛化現象に関連したパラメータであるといえるが，Neumannらによって議論された溶鉄の炭素活量に及ぼす合金元素の影響は，厳密には黒鉛化現象に関連するものではないことが知られる。

図7－9に種々の合金元素についての△P値とその元素の黒鉛化の効力の関係を示した。この黒鉛化の効力（または黒鉛化係数）はチル試験からもとめられた値で，けい素がチルを減じる力を1として，各元素のチルを増減させる力を数値化したものである。これまで，Piwowarski[118]，谷口[119]，およびJevtunov[120]によって種々の合金元素の黒鉛化の効力が報告されているが，その値は測定者によって異なっている。谷口とPiwowarskiによる結果は比較的よく一致しているが，Jevtunovによって与えられた値は，これらの測定者の結果とは大きく異なることから，谷口とPiwowarskiによって与えられた値は妥当と考えられる。ここでは比較的多くの元素についての黒鉛化の効力を示している谷口の結果を採用した。図7－9にみられるように，△Pと黒鉛化の効力との間には直線的な関係がある。同様の対応関係は図7－10と図7－11に示した $k_X^{C/A}$ または $\Delta T_E^{(X)}$ と黒鉛化の効力の間にもみられる。これらの図において，けい素，アルミニウム，およびチタンは直線関係から大きくずれるが，これらの元素は窒化物形成傾向が大きいことから，この直線関係からのずれは，おそらく，これらの元素が窒化物を形成することによって黒鉛化阻害元素である窒素の効果を消失させた結果と思われる。図7－9～11の結果は△P，$k_X^{C/A}$，

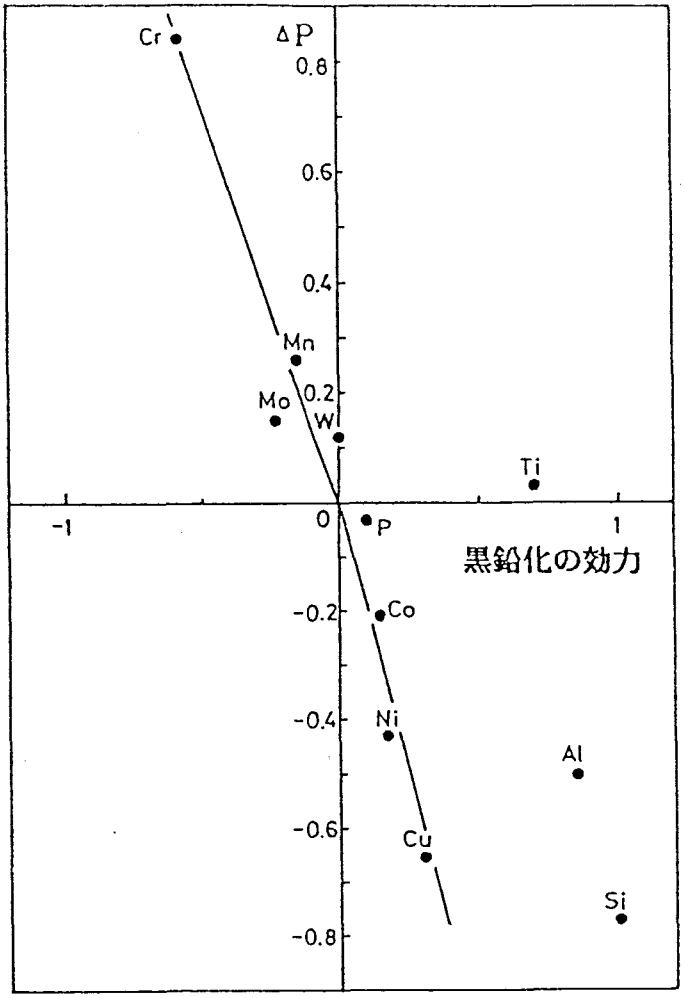


図７－９　安定系および準安定系共晶凝固時の平衡分配係数の差△Ｐと黒鉛化の効力の関係

および$\Delta T_E^{(X)}$が鋳鉄凝固時の黒鉛化への合金元素の影響に関係したパラメータであることを裏付けている。これに対して図７－１２に示した相互作用母係数 $\varepsilon_C^{X,L}$ と黒鉛化の効力との関係においては，硫黄，チタン，ならびに，$\varepsilon_C^{X,L}$ が正で黒鉛化阻害元素として知られる窒素，ほう素のような元素では合理的な対応関係はみられない。

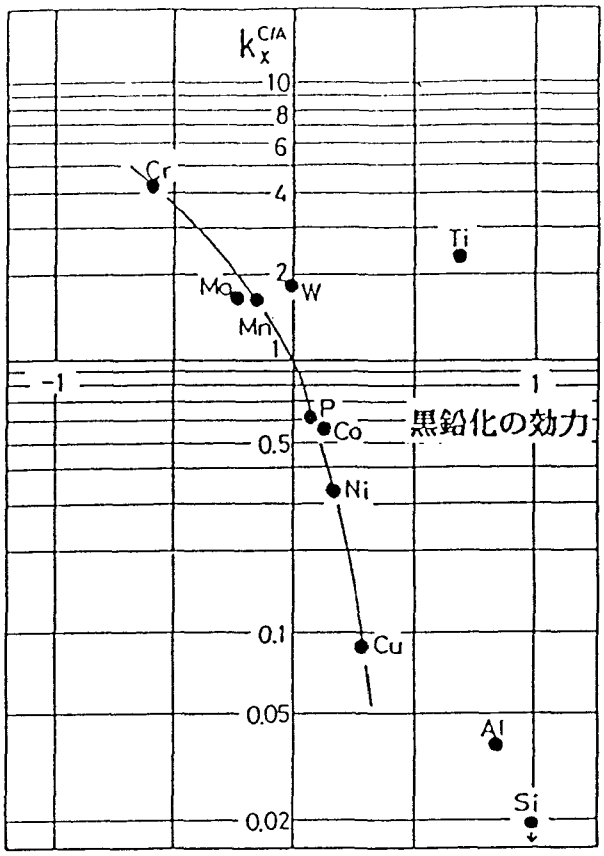


図７－１０　セメンタイト／オーステナイト間での合金元素の平衡分配係数 $k_X^{C/A}$ と黒鉛化の効力の関係

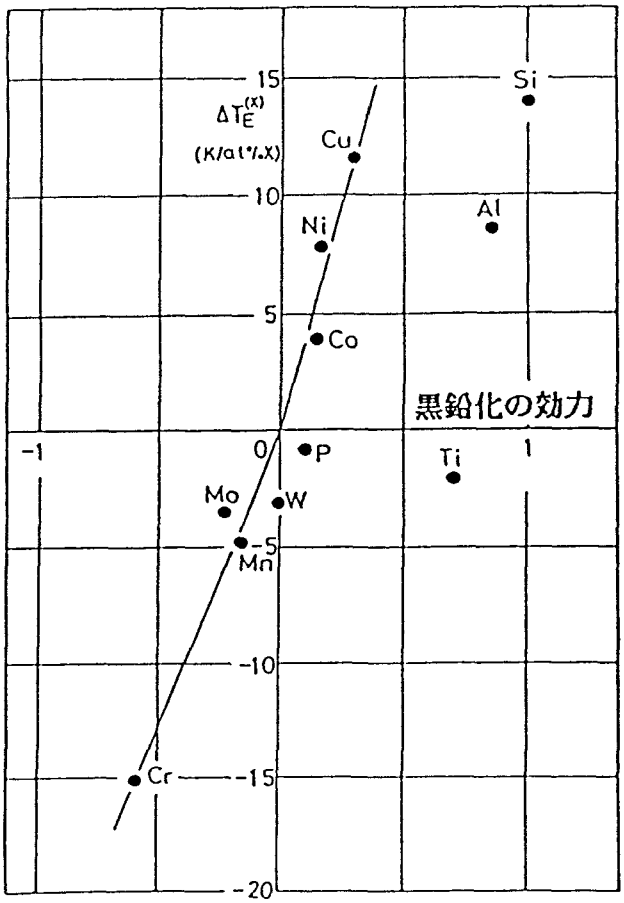


図７－１１　共晶温度差に及ぼす合金元素の影響 $\Delta T_E^{(X)}$ と黒鉛化の効力の関係

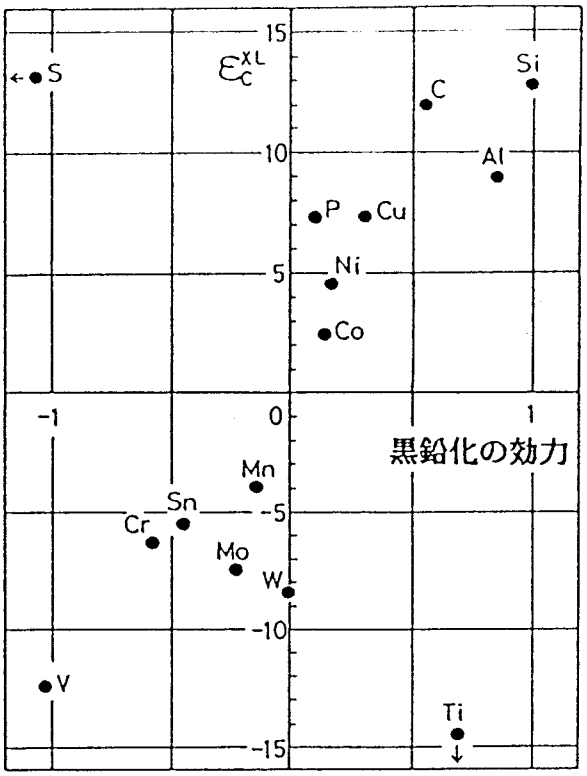


図７－１２　溶鉄中の炭素と合金元素間の相互作用母係数 $\varepsilon_C^{X,L}$ と黒鉛化の効力の関係

７－４節　結言

Ｆｅ－Ｃ二元系平衡状態図をもとにして，第３元素が含有されたさいの安定系および準安定系共晶温度ならびに共晶組成をもとめる式を導いた。第３元素濃度が微量なときには，第３元素による共晶温度の変化は次式のように共晶凝固時の平衡分配係数に関係する。

$$\Delta T_E^S\ (\mathrm{K/at\%}) = 19.8\ (P^S - 1)\ \cdots\cdots\ \text{安定系}$$

$$\Delta T_E^M\ (\mathrm{K/at\%}) = 18.3\ (P^M - 1)\ \cdots\cdots\ \text{準安定系}$$

これらの式はLupisによって導びかれた式と同じであるが，Lupisの式では二元共晶温度と共晶の溶融潜熱が既知であることを必要とするのに対して，本研究で導出された式は，Ｆｅ－Ｃ二元系平衡状態図での，オーステナイトの液相線勾配と溶鉄への黒鉛ならびにセメンタイトの溶解度線の勾配をもとにしており，第３元素の共晶凝固時の平衡分配係数が知られれば，共晶温度への，その元素の影響が評価できる。本研究の理論式から，安定系共晶温度は炭素と合金元素間の相互作用母係数に関係し，準安定系共晶温度はセメンタイト／オーステナイト間の平衡分配係数に関係することが示された。クロムおよびけい素の濃度

依存性を考慮して算出したＦｅ－Ｃ基三元系での二元共晶温度は，岸武らによって示されている実測値とよく一致することが知られた。一方，Oldfieldによって示された共晶温度のクロムおよびけい素濃度依存性は，純粋な三元系に対するものではなく，マンガン，チタン，硫黄などを含む多元系に対するものと考えられることから，実験に使用された試料組成での共晶温度が計算でもとめられた。得られた安定系および準安定系共晶温度の計算値とOldfieldの実測値との間にはよい一致がみられた。

鋳鉄の共晶凝固時に共存する各相の熱力学的安定性から，鋳鉄凝固時の黒鉛化に関係する因子を理論的に導出した。安定系および準安定系共晶凝固時の共晶／溶鉄間での合金元素の，それぞれの平衡分配係数，P^S およびP^M ，の差△Ｐは黒鉛共晶ならびにレデブライトと平衡する溶鉄の自由エネルギーの差Ｚへの合金元素の寄与ΔZ_X との間に比例関係があり，△Ｐが正の元素は自由エネルギー差Ｚを小さくしてレデブライト凝固を促進し，△Ｐが負の元素は黒鉛共晶凝固を安定化させることが示された。さらに，これまで黒鉛化との関係で議論されてきた，セメンタイト／オーステナイト間での合金元素の平衡分配係数$k_X^{C/A}$，共晶温度差に及ぼす合金元素の影響$\Delta T_E^{(X)}$，ならびに溶鉄の炭素活量に及ぼす合金元素の影響，と黒鉛化との関係について理論的に検討し，前二者のパラメータとΔZ_Xとの間の関係式を導いた。チル試験から得られた黒鉛化の効力と，△Ｐ，$k_X^{C/A}$ ，または$\Delta T_E^{(X)}$との間には対応関係がみられた。また，溶鉄の炭素活量への合金元素の影響は厳密には鋳鉄の黒鉛化に関係するものではないことを示した。

第８章　総括

本研究は高炭素鉄合金の凝固における合金元素の分配挙動ならびに黒鉛共晶組織の形成に及ぼす合金元素の影響を明らかにするために行った研究の成果をまとめたものである。はじめに，初晶オーステナイトの晶出時および共晶凝固時の合金元素の分配挙動について詳述し，これに関連して，セメンタイトの平衡組成への合金元素の影響について述べた。さらに，得られた結果をもとにして，窒素の分配挙動に起因した気泡の生成ならびに共晶凝固時の黒鉛化現象における合金元素の役割について理論的な考察を加えた。

第１章　総論においては，従来の研究について概説し，本研究の目的について述べた。
第２章では，オーステナイト／溶鉄間での合金元素の平衡分配係数を熱力学的に計算し，実測値と計算値との比較から平衡分配係数の計算値の精度ならびに計算方法の有効性について調べ，さらに，クロム鋼において問題となる炭素の二次偏析の低減方法について検討して以下の結果を得た。

１）熱力学的に導出した計算式からもとめたＦｅ－Ｃ基三元系での合金元素の平衡分配係数と実測値ならびに文献値との間にはよい一致がみられることから，平衡分配係数の計算方法の妥当性ならびに有効性を明らかにした。さらに，この計算方法を２，３のＦｅ－Ｃ基四元系に適用し，多元系へ拡張した計算式の有効性を示した。

２）合金元素の平衡分配係数に及ぼす合金元素間相互作用の効果を理論的に解析し，Ｆｅ－Ｃ－ｉ－ｊ四元系における第３元素ｉの平衡分配係数がｉ元素とｊ元素間の相互作用の他に，ｉ元素と炭素間の相互作用へのｊ元素の影響によっても変化することを示した。
また，平衡分配係数への元素間相互作用の効果は，炭素と合金元素間の相互作用を除けば，多くの系で無視できるほど小さく，多元系における合金元素の平衡分配係数はＦｅ－Ｃ基三元系での平衡分配係数と同一とみなせることを明らかにした。

３）Ｆｅ－Ｃ－Ｃｒ系でのクロムの平衡分配係数はチタンの添加によって増大し，クロム鋼におけるクロムの偏析に起因した炭素の二次偏析の軽減にチタンが有効であることが知られたが，実用鋼においてはチタンの添加量に制限があることから，合金元素の添加によるクロムのミクロ偏析の大幅な低減効果は期待できないことを明らかにした。

第３章においては，セメンタイトの格子定数の測定から，けい素がセメンタイトに固溶するか否かについて調べ，さらに，格子定数の焼鈍温度依存性からセメンタイトの平衡炭素濃度に及ぼすけい素の影響について考察した。得られた結果を以下に要約する。

１）Ｆｅ－Ｃ－Ｓｉ合金より電解抽出したセメンタイトの格子定数は，けい素を含まない合金中のセメンタイトの格子定数と同様に，焼鈍温度が高くなるとａ軸，ｂ軸は減少し，ｃ軸は増加し，単位胞体積は減少する。

２）Ｆｅ－Ｃ合金とＦｅ－Ｃ－Ｓｉ合金より抽出したセメンタイトのキュリー点と単位胞体積の関係は同一の直線関係で表わされることから，けい素を含む合金中の,セメンタイトの格子定数の焼鈍温度依存性はセメンタイトの平衡炭素濃度の変化によることが知られた。

３）室温で測定されたセメンタイトの格子定数は正の磁歪により増大しており，格子定数への磁歪の寄与の大きさはセメンタイトのキュリー点にほぼ比例する。

４）Ｘ線マイクロアナライザーを使って分析した共晶セメンタイト中のけい素の固溶量は0.018wt%以下であり，この結果と格子定数測定結果から，けい素はセメンタイトにほとんど固溶しないことが明らかとなった。

５）Ｆｅ－Ｃ合金およびＦｅ－Ｃ－Ｓｉ合金中のセメンタイトの平衡炭素濃度は，７７３Ｋより高温ではセメンタイト格子中の炭素位置から炭素原子が抜けることによって低下する。共晶温度におけるＦｅ－Ｃ合金中のセメンタイトの平衡炭素濃度は6.52wt%ともとめられた。共晶合金にけい素が含まれると，この平衡炭素濃度は増大する。これは，セメンタイトにけい素が固溶するためではなく，セメンタイトがけい素を含むオーステナイトと平衡するためである。

第４章では，クロム，マンガン，ニッケル，またはモリブデンを含むセメンタイトの格子定数の温度依存性ならびに焼鈍温度依存性を調べ，セメンタイトの平衡炭素濃度に及ぼすこれらの合金元素の影響を明らかにした。得られた結果を以下に要約する。

１）常磁性状態での格子定数は合金元素の結合半径と鉄原子のそれとの大小関係により変化し，他方，磁歪への合金元素の影響はセメンタイトのキュリー点への影響に関係する。

２）クロムとマンガンは磁歪を著しく減少させることにより室温の格子定数を低下させる。鉄より大きな結合半径をもつモリブデンは常磁性状態での格子定数を増大させ，鉄より結合半径が小さいニッケルは，逆に，常磁性状態での格子定数を低下させることによって室

温の格子定数を増大させる。

3）常磁性状態での格子定数および磁歪への効果は合金元素によって異なるが，室温で測定された格子定数はセメンタイト中の合金元素濃度に比例して変化する。

4）合金元素を含むセメンタイトの格子定数の焼鈍温度依存性はセメンタイトの平衡炭素濃度の変化に基づくものである。

5）ニッケルは，けい素と同様に，高温におけるセメンタイトの平衡炭素濃度を増大させる効果を示すが，クロム，マンガンおよびモリブデンはセメンタイトの平衡炭素濃度にほとんど影響を及ぼさない。

第5章では，鋳鉄の共晶凝固における合金元素の分配挙動について述べた。得られた結果を以下に要約する。

1）少量のけい素またはクロムを含む共晶試料の帯溶融法で得られた固液間のけい素とクロムの実効分配係数から，安定系および準安定系共晶凝固に対する，それぞれの平衡分配係数，K^S およびK^M を求めた。それらの値は，けい素の場合，$K^S=1.73$，$K^M=0.77$，クロムの場合，$K^S=0.48$，$K^M=1.28$であった。これより，けい素は安定系共晶凝固時は共晶中へ，準安定系共晶凝固時には残融液中へ富化し，他方クロムは，けい素とは反対の分配挙動をとることが知られた。

2）共晶凝固時の平衡分配係数を計算する式を導出し，それより算出した種々の合金元素の平衡分配係数を以下の4つのグループに分類できることがわかった。

a）$K^S>1$，$K^M<1$　・・・・・Si，Ni，Co，Cu，Al

b）$K^S<1$，$K^M>1$　・・・・・Cr

c）$K^S<1$，$K^M<1$　・・・・・Mn，Mo，W，Ti，S，P，B

d）$K^S>1$，$K^M>1$　・・・・・N

3）熱力学的に算出した共晶凝固時のけい素の平衡分配係数は顕著な濃度依存性を示すのに対し，クロムの平衡分配係数はほとんどクロム濃度に依存しない。

第6章では，高炭素鉄合金の凝固中の窒素の分配挙動から窒素による気泡の生成について検討した。得られた結果を以下に要約する。

1）オーステナイト／溶鉄間での窒素の分配挙動は約１５９３Ｋを境に異なり，それより高温では窒素は溶鉄に富化し，それ以下の温度では，オーステナイトに富化する。

2）セメンタイト／オーステナイト間での分配ではセメンタイト中に窒素は富化し，その富化傾向は温度が高くなるほど小さくなる。

3）窒素の平衡分配係数を使って，Ｆｅ－Ｃ合金とＦｅ－Ｃ－Ｓｉ合金の凝固中に溶鉄内で窒素が過飽和とならない溶鉄中窒素初期濃度を求めた。これより，鋳鉄溶湯中の窒素が大気と平衡している場合には，合金の炭素およびけい素含有量が低いほど凝固中に窒素による気泡を生成する危険性が高くなることを示した。

第７章では，鉄一炭素二元共晶温度に及ぼす第３元素の影響を知るための計算式を導出し，安定系および準安定系共晶温度に及ぼす合金元素の影響について考察した。さらに，鋳鉄の共晶凝固時の黒鉛化に及ぼす合金元素の影響を理論的に解析し，これより黒鉛化への影響因子について考察した。得られた結果を以下に要約する。

1）鉄一炭素二元系平衡状態図をもとに導びかれた共晶温度および共晶組成と合金元素との関係を示す理論式から，二元共晶温度への第３元素の影響は，その元素の安定系および準安定系共晶凝固時の平衡分配係数に関係することが知られた。また理論式の解析から，安定系共晶温度は炭素と合金元素間の相互作用係数に依存し，準安定系共晶温度は合金元素のセメンタイト／オーステナイト間での平衡分配係数に関係することを示した。

2）共晶温度の計算を鉄一炭素基多元系に適用した結果とOldfieldによって与えられている実験値との比較から，多元系の共晶温度の計算にも本研究の理論式が有効であることを示した。

3）鋳鉄の共晶凝固時に共存する各相の熱力学的安定性をもとに，凝固時の黒鉛化への合金元素の影響を与える理論式を導いた。これより，安定系および準安定系共晶凝固時の合金元素の平衡分配係数の差ΔP（$=P^M-P^S$）と，黒鉛共晶およびレデブライトと平衡する溶鉄の自由エネルギーの差Ｚへの合金元素の寄与ΔZ_Xとの間には比例関係があり，ΔPが正の元素は黒鉛化を阻害し，ΔPが負の元素は黒鉛化を促進することがわかった。

4）セメンタイト／オーステナイト間での合金元素の平衡分配係数と共晶温度差に及ぼす合金元素の影響は鋳鉄凝固時の黒鉛化に関係したパラメータであるが，溶鉄の炭素活量に及ぼす合金元素の影響は厳密には黒鉛化に関係しないことがわかった。

合金の凝固において合金元素の分配挙動は，凝固組織の形成や偏析，鋳造欠陥の発生などの凝固現象と密接に関係した，基本的に重要な現象である。これまで，高炭素鉄合金中の合金元素の平衡分配係数は鉄－炭素基三元系の限られた系について報告されているが，その他の多くの元素については，とくに共晶凝固時の平衡分配係数は十分明らかにされていない。本研究では，鉄－炭素基三元系および四元系について熱力学的に算出した合金元素の平衡分配係数と実測値との比較から，平衡分配係数の決定に熱力学的計算が有効であることを明らかにし，その計算方法が鉄－炭素基多元系にも適用できることを示した。
さらに，高炭素鉄合金の凝固時の合金元素の分配挙動に関連して，窒素による気泡の生成，共晶温度および共晶組成への合金元素の影響，ならびに共晶凝固時の黒鉛化現象を定量的に評価するための理論式を与えた。

本研究で得られた成果は凝固現象に起因した諸問題を解明する上で基本的な知見を与えるものと思われる。

謝辞

本研究は大阪大学産業科学研究所において大阪大学教授岡本平先生の御指導と御鞭達を賜って遂行し得たものであり，ここに深甚なる謝意を表します。

本論文をまとめるにあたり有益な御討論と御助言をいただきました，大阪大学金属工学科山根壽己教授，ならびに冶金工学科福迫達一教授，森田善一郎教授に厚く御礼申し上げます。

また，実験を遂行するにあたり，種々の御助言をいただいた関西大学（前大阪大学産業科学研究所）杉本孝一教授，大阪産業大学（前大阪大学産業科学研究所）松本弘司教授，九州工業大学（前大阪大学産業科学研究所）岸武勝彦助教授，ならびに多大の御協力をいただいた岡本研究室の方々および多数の卒業生の方々に心から御礼申し上げます。

参考文献

1) P.J.Ahearn and F.C.Quigley:Trans.AFS,72(1964),435.

2) R.F.Polich and M.C.Flemings:ibid.,73(1965),28.

3) F.Weinberg and R.K.Buhr: "The Solidification of Metals" ,(ISI,1968),p.295.

4) A.Rose,S.Takaishi,and H.P.Hougardy:Arch.Eisenhüttenwes.,35(1964),209.

5) 岸武，松尾，岡本：鉄と鋼，63(1977),1108.

6) A.Hays and J.Chipman:Trans.Met.Soc.AIME,135(1938),85.

7) J.Chipman: "Basic Open Hearth Steelmaking" (AIME,1951),p.632.

8) R.L.Smith and J.L.Rutherford:J.Metals,9(1957),478.

9) W.A.Tiller:J.Iron Steel Inst.,192(1959),338.

10) W.A.Fischer,H.Spilzer,and M.Hishinuma:Arch.Eisenhüttenwes.,31(1960),365.

11) C.E.Sims: "Electric Furnace Steelmaking" Vol.2(John Wiley&Sons,1962),p.99.

12) W.A.Hume-Rothery and R.A.Buckley:J.Iron Steel Inst.,202(1964),534.

13) E.T.Turkdogan:Trans.Met.Soc.AIME,233(1965),2100.

14) 田中：鉄と鋼，53(1967),1586.

15) F.Oeters,K.Ruttiger,A.Diener,and G.Zahs:Arch.Eisenhüttenwes.,40(1969),603.

16) W.A.Fischer and H.Frye:Arch.Eisenhüttenwes.,41(1970),293.

17) 岸武，大和田野，宮本：鋳物，53(1981),295.

18) 岸武，大和田野，宮本：鋳物，53(1981),363.

19) H.Fredriksson and B.Remaeus: "The Metallurgy of Cast Iron" ,(Georgi Pub.Co., 1975),p.315.

20) J.Charbonnier and J.C.Margerie:Foundrie,No.259(1967),333.

21) W.Oldfield:BCIRA J.,9(1961),506.

22) W.Oldfield:ibid.,10(1962),17.

23) J.E.Hilliard and W.S.Owen:J.Iron Steel Inst.,172(1952),268.

24) A.Wittmoser and W.D.Gras:Giesserei techn.-wiss.Beih.,15(1963),75.

25) G.Sandoz: "Recent Research on Cast Iron" ,(Gorden and Breach,1968),p.509.

26) F.Neumann,H.Schenck,and W.Patterson:Giesserei,47(1960),25.

27) N.J.Petch:J.Iron Steel Inst.,149(1944),143.

28) A.Я.Хрaиoв:Izvest.V.U.Cher.Met.,4(1972),133.

29) 松本：学位論文「白鋳鉄の凝固組織とその共晶セメンタイトに関する研究」(1982), p.53.

30) 佐藤，西沢：日本金属学会誌，20(1956),340.

31) 佐藤，金子，西沢：日本金属学会誌，19(1955),445.

32) A.Hultgren and K.Kuo:J.Iron Steel Inst.,170(1952),240.

33) R.D.Forest,I.F.Hewaidy,and V.Kondic:AFS Cast Metals Research J.,4(1968),190.

34) 五十嵐，大平，堀籠：日本金属学会誌，14-B(1950),23.

35) W.S.Owen:J.Iron Steel Inst.,167(1951),117.

36) K.Pearce and P.E.Evans:ibid.,204(1966),388.

37) M.C.Ashton and R.H.Newall:Metallography,4(1971),359.

38) B.G.Street:J.Iron Steel Inst.,170(1952),237.

39) R.D.Doherty and D.A.Melford:J.Iron Steel Inst.,204(1966),1131.

40) M.C.Flemings,D.R.Poirier,R.V.Barone,and H.D.Brody:J.Iron Steel Inst.,208 (1970),371.

41) 丹羽：鉄と鋼，53(1967),1425.

42) A.Rist and J.Chipman:Rev.Met.,53(1956),796.

43) J.Chipman:Met.Trans.,1(1970),2163.

44) H.Schenck,E.Steinmetz,and M.Gloz:Metall.Chem.Proc.Symp.,1971(Pub.1972),p.445.

45) G.K.Sigworth and J.F.Elliott:Met.Sci.,8(1974),298.

46) J.Chipman:Trans.Met.Soc.AIME,239(1967),2.

47) D.R.Poirier:ibid.,242(1968),349.

48) S.Banya,J.F.Elliott,and J.Chipman:Met.Trans.,1(1970),1313.

49) O.Kubaschewski and C.B.Alcock: "Metallurgical Thermochemistry" ,5th edn., (Pergamon Press,Oxford,1979),p.328.

50) G.Kirchner,T.Nishizawa,and B.Uhrenius:Met.Trans.,4(1973),167.

51) L.Kaufman and H.Nesor;Z.Metallkd.,64(1973),249.

52) Z.Morita and T.Tanaka:Trans.Iron Steel Inst. Jpn.,23(1983),824.

53) E.Schürman and H.Rimkus:Giesserei-forschung,27(1975),19.

54) K.Natessan and T.F.Kassner:Met.Trans.,4(1973),2557.

55) P,Roy and R.Hultgren:Trans.Met.Soc.AIME,233(1965),1811.

56) T.Wada,H.Wada,J.F.Elliott,and J.Chipman:Met.Trans.,3(1972),1657.

57) 藤沢，今岡，坂尾：鉄と鋼，64(1978),196.

58) T.Wada,H.Wada,J.F.Elliott,and J.Chipman:Met.Trans.,2(1971),2199.

59) R.P.Smith:Trans.Met.Soc.AIME,233(1965),397.

60) V.K.Chadhok,J.P.Hirth,and E.J.Dulis:Trans.Met.Soc.AIME,224(1962),858.

61) M.Uda and R.P.Pehlke:Cast Metals Res. J.,10(1974),30.

62) H.Schenck,M.G.Frohberg.and F.Reinders:Stahl u. Eisen,83(1963),93.

63) 盛，一瀬，丹羽，久我：日本金属学会誌，3(1967),887.

64) T.Wada,H.Wada,J.F.Elliott,and J.Chipman:Met.Trans.,3(1972),2865.

65) 鈴木，萬屋，不破：鉄と鋼，56(1970),1809.

66) J.C.Greenbank:J.Iron Steel Inst.,209(1971),986.

67) 長谷部，西沢：日本金属学会誌，38(1974),46.

68) C.Wagner:J.Chem.Phys.,19(1951),626.

69) K.P.Bunin and U.N.Taran:鋳鉄組織のすべて（新日本鋳鍛造協会編，1979),P.115.

70) R.A.Buckley and W.Hume-Rothery:J.Iron Steel Inst.,197(1964),895.

71) T.Umeda,Y.Kimura,M.Suzuki,and T.Ogata:Proc.4th Jpn-Ger.Sem., 'Basic Principles of Solidification of Steel' ,(Iron Steel Inst.Jpn.,Tokyo,1980),P.106.

72) A.J.W.Ogilvy,A.Ostrowskii,and D.H.Kirkwood:Met.Sci.,15(1981),168.

73) K.Parameswaran,K.Metz,and A.Morris:Met.Trans.,10A(1979),1929.

74) 鈴木，谷口，広田：鉄と鋼，64(1978),S606.

75) T.Okamoto and H.Matsumoto:Met.Sci.,9(1975),8.

76) M.U.Cohen:Rev.Sci.Instr.,6(1935),68

77) Joint Committee on Powder Diffraction Standards: "Powder Diffraction File, Inorganic" ,sets 1-5,3rd edn.(ASTM,Philadelphia,1974),p.640.

78) B.E.Warren:J.Appl.Phys.,16(1945),614.

79) H.S.Peiser,H.P.Rooksby,and A.J.C.Wilson: "X-ray Diffraction by Polycrystal-

line Materials" ,(The Institute of Physics,London,1955)

80) A.J.C.Wilson:Nature,151(1943),562.

81) K.H.Jack:Proc.Roy.Soc.London,A195(1948),56.

82) R.Fruchart and A.Michel:Compt.Rend.,245(1957),171.

83) F.H.Herbstein and J.Smuts:Acta Cryst.,17(1964),1331.

84) W.Jellinghaus:Arch.Eisenhüttenwes.,37(1966),181.

85) 大平，渡辺，林：日本鋳物協会鋳鉄部会資料 No.10-3-21(1972)

86) J.Burke:J.Iron Steel Inst.,204(1966),388.より引用

87) 西，上田，高木：鋳物，44(1972),22.

88) G.I.Sil'man:Metallovd.Term.Obrab.Met.,5(1975),24.

89) H.Lipson and N.J.Petch:J.Iron Steel Inst.,142(1940),95.

90) M.Hansen: "Constitution of Binary Alloys" ,(McGraw-Hill,New York,1958),p.354.

91) H.Kudielka:Arch.Eisenhüttenwes.,37(1966),759.

92) M.J.Duggin,D.Cox,and L.Zwell:Trans.Met.Soc.AIME,236(1966),1342.

93) T.Shigematsu:J.Phys.Soc.Jpn.,39(1975),915.

94) F.E.Bowman:Trans.ASM,36(1946),61.

95) E.J.Fasiska and G.A.Jeffrey:Acta Cryst.,19(1965),463.

96) L.Pauling: "The Nature of The Chemical Bond" 3rd edn.,(Cornell Univ.Press., New York,1960),p.403.

97) H.D.Merchant:Trans.AFS,70(1962),973.

98) W.G.Pfann: "Zone Melting" ,(Wiley,New York,1958),p.29.

99) E.Schürmann and H.Löblich:Giesserei-forschung,29(1977),67.

100) J.A.Burton,R.C.Primm,and W.P.Slichter:J.Chem.Phys.,21(1953),1987.

101) P.M.Shurygin and V.D.Shantarin:Fiz.Metal.Metalloved.,17(1964),471.

102) W.F.Holbrook,C.C.Furnas,and T.L.Joseph:Ind.Eng.Chem.,24(1932),993.

103) 斎藤，丸谷：東北大学選鉱精錬研究所い報，9(1953),271 および 12(1956),27.

104) R.E.Grace and G.Derge:Trans.Met.Soc.AIME,212(1958),331.

105) V.N.Kalunin,O.A.Yesin,and G.A.Toporishev:Fiz.Metal.Metalloved.,17(1964),82.

106) A.Majdic,D.Graf,and H.Schenck:Arch.Eisenhüttenwes.,40(1969),627.

107) 高，佐久間，西沢：日本金属学会誌，40(1976),593.

108) D.W.Gomersall,A.McLean,and R.G.Ward:Trans.Met.Soc.AIME,242(1968),1309.

109) 沢村，盛：鉄と鋼，41(1955),1082.

110) C.H.P.Lupis:Met.Trans.,9B(1978),231.

111) B.Lux and W.Kurz: "The Solidification of Metals" ,(ISI,1968),p.193.

112) K.A.Jackson and J.D.Hunt:Trans.Met.Soc.AIME,236(1966),1129.

113) T.Sato and Y.Sayama:J.Crystal Growth,22(1974),259.

114) H.Nieswaag and A.J.Zuithoff: "The Metallurgy of Cast Iron",(Georgi Pub.Co., 1975),p.327.

115) M.Hillert: "Recent Research on Cast Iron" ,(Gorden and Breach,1968),p.101.

116) C.H.P.Lupis and J.F.Elliott:Trans.Met.Soc.AIME,233(1965),257.

117) M.Hillert and S.Rao: "The Solidification of Metals" ,(ISI,1968),p.204.

118) E.Piwowarsky: "Hochwertiges Gusseisen" ,2 Auflage,(Springer,1951),p.769.

119) 谷口："実用金属材料講座，第５巻 チルド鋳物" ,(共立社,1936),p.74.

120) P.P.Jevtunov:堤信久 著 「鋳造」(コロナ社,1979),p.183より引用.

本研究に関する発表論文

1. "Lattice Parameters of Cementite in Iron-Carbon-Silicon Alloy"
Met.Sci.,11(1977),471.

2. "Lattice Parameters of Cementite in Fe-C-X(X=Cr,Mn,Mo,and Ni) Alloys"
Trans.Jpn.Inst.Met.,20(1979),659.

3. "Partition of Silicon during Eutectic Solidification of Iron-Carbon-Silicon Alloys"
Met.Sci.,14(1980),519.

4. 「鋳鉄凝固時の窒素の挙動」
鋳物,53(1981),67.

5. "Partition of Nitrogen in Hypo-Eutectic and Nearly Eutectic Iron-Carbon Alloys"
Trans.Jpn.Inst.Met.,22(1981),137.

6. "Partition of Solute Elements during Solidification of Iron-Carbon-Chromium Alloys"
J.Mater.Sci.,17(1982),135.

7. "Behavior of Nitrogen in Solidifying Cast Iron"
Trans.Jpn.Foundrym.Soc.,2(1983),12.

8. "Coefficients for Equilibrium Partition of Third Elements between Solid and Liquid in Iron-Carbon Base Ternary Alloys and Their Relation to Graphitization during Iron-Carbon Eutectic Solidification"
J.Mater.Sci.,19(1984),2306.

9. "Partition of Alloying Elements on Eutectic Solidification of Cast Iron"
'The Physical Metallurgy of Cast Iron'(Materials Research Society Symposia Proceedings;Vol.34),(Elsevier Science Publishing Co.,Amsterdam,1985),p.201-210.

10. 「鋳鉄凝固時の黒鉛化への合金元素の効力についての理論的評価」
鋳物,57(1985),113.

11. "Theoretical Evaluation of Equilibrium Partition Coefficients of Solute Elements in Iron-Carbon Base Quaternary and Multi-component Systems" Material Science and Technologyに掲載決定

12. "Theoretical Calculation of Eutectic Temperature and Composition in Iron-Carbon base Ternary and multi-component Alloys" J.Mater.Sci.に投稿予定