

Title	Fe-C2元系におけるCの固液間の分配				
Author(s)	岡本,平;森田,善一郎;香川,明男他				
Citation	鉄と鋼. 1982, 68(2), p. 244-250				
Version Type	VoR				
URL	https://hdl.handle.net/11094/26374				
rights	◎日本鉄鋼協会 □				
Note					

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文

Fe-C2 元系における C の固液間の分配

岡本 平*·森田善一郎*2·香川 明男*3·田中 敏宏*4

Partition of Carbon between Solid and Liquid in Fe-C Binary System

Taira OKAMOTO, Zen-ichiro MORITA, Akio KAGAWA, and Toshihiro TANAKA

Synopsis :

In order to investigate carbon distribution between solid and liquid phases in Fe-C binary system, austenite-liquid phases equilibrated in the temperature range from 1150 to 1400° C were quenched and the carbon concentrations in each phase were determined by EPMA analysis.

The results obtained are summarized as follows :

(1) Solidus and liquidus obtained coincided well with the curves given in other recent works.

(2) Diffusion distance of carbon from liquid-solid interface into solid phase during quenching was calculated. From the results of the calculation, it became clear that carbon concentration in the center of solid phase was not influenced by the carbon diffusion during quenching.

(3) Equilibrium distribution coefficient of carbon in Fe-C system was determined thermodynamically. Solidus corresponding to the liquidus obtained experimentally was calculated by using the above coefficient and it was in good agreement with the experimental one.

1. 緒 言

鉄合金における合金元素の固液間の平衡分配挙動の解 明は、鉄合金の凝固時の諸現象を考察する上できわめて 重要である.一方、鉄鋼の基礎系である Fe-C2 元系合 金におけるCの固液間の分配についても、従来いくつか の研究がなされているが、それらの結果、特に固相線に ついては研究者による差異が認められ、また、従来の研 究では十分な考察がなされていないように思われる.そ こで本研究では Fe-C2 元系合金について、平衡状態で 共存する固液相を急冷して固相・液相の炭素濃度を EP MA で測定し、Cの固液間の濃度分布を決定した.ま た、拡散速度の大きいといわれているCを含む Fe-C系 に、本実験方法を適用する場合の妥当性についても検討 し、さらに、本実験で得られた濃度分布についての結果 を、従来の状態図および熱力学的データを用いて求めた 固相線の計算結果と合わせて比較検討した.

2. 実 験

2.1 実験装置ならびに試料作成操作

実験試料の作成装置を Fig. 1 に示す. 炉内をアルゴ

ンガスで置換した後, 試料装入口から約7gの試料をア ルミナるつぼ内に装入する. 試料を完全に溶解させた後 に, オーステナイトと融液が共存する1150°Cから 1400°Cの範囲の所定の温度へ冷却して一定時間保持, 平衡の状態に到達後にストッパーを引き上げて, るつぼ



Fig. 1. Apparatus for quenching specimen.

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 5 月 6 日受付 (Received May 6, 1981) * 大阪大学産業科学研究所 工博 (The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University)

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

^{*3} 大阪大学産業科学研究所 (The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University)

^{*4} 大阪大学大学院 (Graduate School, Osaka University)

Table 1. Chemical composition and equilibration temperature for Fe–C specimen.

No.	Temp. (°C)	C (Wt %)	Si	Mn	Р	S	Al
1	1173	3.81	0.153	< 0.005	0.003	0.005	0.111
2	1248	3.30	0.164	$<\! 0.005$	0.003	0.003	0.164
3	1323	2.57	0.104	$<\!0.005$	0.003	0.004	0.080
4	1359	2.41	0.109	0.010	0.003	0.004	0.064
5	1399	1.79	0.065	< 0.005	0.003	0.005	0.025

の底部にあけた穴から試料を油の中へ落下させ,急冷試 料を作製した.なお,炉の均熱帯は縦方向に5cmあ り,試料の高さは1cm以内であるから試料内温度分布 は均一であり,平衡温度において固相は液相中にほぼ均 一に分布していたものと考えられる.ただし,平衡時, 密度差にもとづく固体の沈降により,試料底部での固体



Fig. 2. Carbon concentration in austenite of Fe-C alloy held at 1.173° C with equilibration time.

の割合は上方よりも、やや多くなつていた可能性はある が、この点については今後の検討を要するものと思われ る.

2.2 試料ならびに平衡保持温度

実験で使用した試料の組成および平衡保持温度を



Photo. 1. Microstructure of quenched specimen.

Table 1 に示す.これらの試料は,高周波誘導炉を用い て電解鉄および電極黒鉛より溶製した.平衡保持温度 は,実験操作上の理由から固相率が数%から 10 %の範 囲内にあるように選んだ.

2.3 平衡時間測定

固液平衡到達に必要な時間を検討するために,最も低い温度で保持した試料を用いて保持時間を変化させ,固相中の炭素濃度の変化を調べた.Fig.2にその結果を示す.同図から明らかなように,保持時間が 30 min 程度で平衡に達していることが認められたが,さらに十分な平衡状態を確立させるという意味で,以後の実験では保持時間は 1h とした.

2.4 急冷試料のミクロ組織と EPMA による濃度分布 の測定

急冷された試料は球形で、固相は試料内に均一に分布 していた. Photo. 1 に Fe-C 急冷試料の光学顕微鏡組 織を示す. No. 1 が最も低温, No. 5 が最も高温に保 持した試料である.写真の中で,球状の部分が急冷前の 固相部であり,残りが液相部を示している. これらの写 真から、高温保持の試料ほど液相部に急冷中に晶出した デンドライト量が増加しており,また, No. 1, No. 5の 試料では、液相部に明瞭なデンドライトが観察されない ことがわかる.これは, No.1の試料については, 組成 が共晶組成に近いために、その温度から冷却、凝固させ た場合、晶出するオーステナイト量がきわめて少ないこ とによると考えられる. また, No. 5 の試料について は、炭素含有量がオーステナイト中の最大炭素固溶度以 下であるため共晶が晶出せず、凝固完了時には全体がオ ーステナイト相になるためと考えられる.また,低温保 持試料では固相の平均直径は 100~200 μ 程 度 で あ る が,高温保持試料では,保持中におこる固相の粗大化が低 温保持試料よりも速いために、固相の平均直径は約 300 μ に増大していることが認められる. これらのおのおの



Fig. 3. The calibration curve for carbon in electron probe micro analysis.



Fig. 4. Carbon distribution in quenched specimen.

の試料について、固相および液相のCの濃度分布を EP MA で測定した. すなわち、固相中央を通る直線に沿つ て線分析を行つた. 特に,液相部の炭素濃度の測定につ いては、組織が不均一となつているため、固相直径の2 ~3倍の距離にわたつて炭素濃度を測定し、その平均を とつた. その際、本実験においては、電解鉄、0.69 wt% Cを含む鍋、4.24 wt %Cを含む鋳鉄を用いて、X線強 度と炭素含有量の関係を求め、Fig.3に示すような検量 線を作成し、これを用いて炭素濃度を決定した.

2.5 濃度分布

Fig. 4 に EPMA による濃度分布の測定結果の一例 を示す. 同図から,高温保持試料ほど液相部に晶出する デンドライト量が増大するため,濃度分布の乱れも大き くなつていることが認められる. ただし, No. 1 および No. 5 の試料については, Photo. 1 に示したように液相 部に明瞭なデンドライト組織が存在せず,均一な組織に なつているために,炭素濃度の分布も比較的均一になつ ていることがわかる. さらに,各試料とも固相中央部は 均一な濃度分布を示し,ほぼ平坦になつていることが認 められる. なお,本実験における固相中の平衡炭素濃度 の決定に際しては,この平坦部の値を採用した.

3. 結果ならびに考察

3.1 実験結果

Fe-C 系における固相・液相の炭素濃度の測定結果の 平均値, ならびにそれらを 曲線で 近似して 求めた固相 線・液相線を Fig. 5 に示す. また同図には比較のため に, 液相線としては, BUCKLEY and HUME-ROTHERY¹⁾ の結果を, また固相線としては, BENZ and ELLIOTT²⁾, ADCOCK³⁾、および HONDA and ENDO⁴⁾の結果を合わせ て示す. 液相線については BUCKLEY ら以外にも多くの 測定がなされているが、それらの結果はいずれも Buc-KLEY らの結果とほぼ一致しているので、ここでは、そ れらの結果の比較図示を省略した.一方,固相線につい ては、本図に示した HonDA らの結果のような下に凸形 のもの, BENZ らのような結果の直線状のもの,あるい は ADCOCK の結果のように上に凸形のものなど固相線 の形状は多様であり、従来言われているように、固相線 の決定が液相線の決定よりも困難であるということを示 しているものと思われる.本実験結果については、液相 線は BUCKLEY らの結果と良い一致を示しており、さら に得られた液相線を延長すると現在一般に認められてい る共晶点とも一致する. 次に固相線については、 BENZ らの結果と比較的良い一致を示しているが、 Honda ら の結果とはかなり大きく異なつていることがわかる. ま た, Fig. 5には熱力学的データより計算した固相線も合 わせて示す.なお、この計算の詳細については、後に、 3.3 の考察の項で述べる.

3.2 実験方法の有効性と結果の妥当性に関する検討

次に本実験方法の有効性ならびにその結果の妥当性に ついて検討する.すなわち,拡散速度が大きいといわれ ているCを含むFe-C系に本実験方法を適用する場合, 急冷中にCの固体内拡散が生じ,場合によっては,急冷



Fig. 5. Experimental and calculated results corresponding to solidus and liquidus of austeniteliquid iron equilibrium Fe-C system.



後の固相内炭素濃度が固液平衡時の値を示さないことも 考えられる.そこで本研究では、急冷中の温度変化に伴 う固液界面の固相炭素濃度の変化と、固相内のCの拡散 係数の変化を考慮し、本実験で求めた冷却速度のデータ を用いて、急冷中にCが固液界面から固相内へ拡散しう る距離を計算した.まず、この現象が1次元のCの拡散 であると仮定して、(1)式のFickの第2法則を(2)式 の差分方程式に変形する.ここでは、Fig.6に示すよう に前進差分法を用いて計算した.また、拡散係数の値と しては、炭素濃度が 0.6 wt %、温度が 900~1400°C で測定されたFe-C 合金のオーステナイト内Cの拡散係 数の値⁵⁾ が、本実験のC含有量にも適用できると仮定し た.

$$\frac{C_{i,j} - C_{i-1,j}}{\Delta t} = D \cdot \frac{C_{i-1,j-1} - 2C_{i-1,j} + C_{i-1,j+1}}{(\Delta x)^2}$$

$$D = 1.75 \times 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{27.1 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$=1.75\times10^{-2}\cdot\exp\left(-\frac{27.1\times10^3}{R\left(T_0-V\cdot\varDelta{t}\cdot\mathbf{i}\right)}\right)\cdots(3)$$

ここで, i, j: Fig. 6 における縦軸の時間および横軸 の距離のそれぞれのステップ数

- V :冷却速度〔K/s〕
- T_0 : 平衡保持温度 [K]
- T₀-V·Δt·i: 急冷開始後のステップ i での温 度[K]
- また,初期条件,境界条件をそれぞれ(4),(5)式に示 す.

ここで、 C_0 :平衡保持中の固相濃度[wt%]



Fig. 7. Change of cooling rate of Fe-C alloy with equilibration temperature before cooling.



Fig. 8. Carbon diffusion distance in solid phase during quenching.

m:固相線勾配[K/wt%]

冷却速度 V は、本実験で得られた急冷試料の組織観察 よりデンドライトの枝間隔を測定し、(6)式⁶⁾ を用いて 計算した.

$$V = \left\{\frac{\frac{340 \times \left[\frac{1}{\% \text{ C}} - \frac{1}{4.3}\right]^{0.35}}{Z}}{Z}\right\}^{100/27}$$
.....(6)

ここで、Z: 2次デンドライトアームスペーシング (μ) 冷却速度の測定結果を Fig. 7 に示す. なお、No. 1 およ び No. 5 の試料については、液相部に 明瞭な デンドラ イトアームが観察されなかつたために、冷却速度として は、他の保持温度の試料より求めた冷却速度と温度の関 係を直線近似し、その外挿値を採用した.以上の条件を 考慮し、(2)式の差分方程式によつて急冷中のCの拡散 による固相内濃度分布の変化を計算した.結果の一例を Fig.8に示す.同図は各保持温度の試料が、共晶温度以 下 100°Cまで過冷して凝固完了すると仮定した場合の、 その時点での固相中におけるCの濃度分布を示したもの である.同図より、Cの拡散距離は高温保持試料でも固 液界面から 100 μ 以下 であることがわかる. この結果 を、先に組織写真で示した固相の直径、すなわち、低温 保持試料では約 100~200 μ 、高温保持試料では約 300 μ であつたことと対比すると、本実験における急冷試料は 固相中央の炭素濃度を使うかぎり、十分平衡状態を再現 していることが確認できたと思われる.

なお、ストッパーを抜いて試料が油中に落下する間の 温度降下が考えられるが、これについては、試料がるつ ばから落下して油中に入るまでに 0.35s かかり、予備 実験の結果から試料表面で約 15°C の温度降下が生じる ことがわかつた.そこで、試料が油冷される前に試料全 体の温度が 15°C 降下すると考えて、Fig.7を求めたの と同様の計算を行つたところ、その結果から求められる Cの固体中への拡散距離は、Fig.7から求められる値と ほとんど変わらないことがわかつた.このことから、油 冷される前の落下中に起こる温度降下は無視しうるもの とした.

また、本実験における一つの問題点として、実験試料 中の徴量不純物の影響が考えられるが、この点について は今回の実験では明確にすることはできなかつた.この 点に関しては、今後さらに検討する必要があると思われ る.

3.3 平衡分配係数および固相線の熱力学的導出

本実験で得られたCの固液間における分配について熱 力学的考察を行うために,既知の熱力学的データを用い て,本実験で得られた液相線に対応すべき固相線を計算 で求め,実験結果と比較検討した.今,液相と固相との二 相平衡を考えると,それぞれの相中のCの化学ボテンシ ャル μ¹_c, μ²_c はそれぞれ(7),(8)式で与えられる.

ここで、,^µo は標準状態における化学ポテンシャル、 γ は活量係数、Nはモル分率、Rはガス定数、Tは絶対温 度、添字1,sは液体および固体状態を示す.固液二相平 衡条件

 $\mu_{\rm C}^{\rm 1} = \mu_{\rm C}^{\rm s}$ (9)

より,(7),(8)式を等置し展開すると(10)式が導かれ,液相と固相のC濃度の比で表される平衡分配係数

ko が得られる.

$$k_{0} = \frac{N_{\mathrm{c}}^{\mathrm{s}}}{N_{\mathrm{c}}^{\mathrm{t}}} = \frac{\gamma_{\mathrm{c}}^{\mathrm{t}}}{\gamma_{\mathrm{c}}^{\mathrm{s}}} \cdot \exp\left(\frac{\dot{\mu}_{\mathrm{c}}^{\mathrm{t}} - \dot{\mu}_{\mathrm{c}}^{\mathrm{s}}}{RT}\right) \cdots \cdots \cdots \cdots (10)$$

ここで,液相,固相中のCの標準状態として固体黒鉛を とると

μ¹_c=μ⁸_c(11) となるので(10)式はさらに次式のようになる.

$$k_{0} = \frac{\gamma_{\rm c}^{\rm L}}{\gamma_{\rm c}^{\rm s}} \qquad (12)$$

従つて,活量係数 r¹/₆, r⁸/₆ に既知の熱力学的データを代 入し, (12)式から得られる平衡分配係数を用いて,実験 で得られた液相線に対応すべき固相線を計算により求め ることができる.

3.4 熱力学的計算に必要な数値の検討

(12)式によつて平衡分配係数 ko が計算できることが わかつたが、この計算に必要な熱力学的数値を十分に検 討する必要がある.そこで、溶鉄およびオーステナイト 中のCの活量に関するデータを集め、その中から本実験 温度範囲(1150~1400°C)に適用でき、かつ、活量が 温度および濃度の関数として表されているものを選ん だ.これらのデータの検討の方法として、本研究では、



Fig. 9. Activity coefficient for carbon in liquid iron.



Fig. 10. Activity coefficient for carbon in austenite.

これらに関する従来のデータのうち引用度の高いものを 選び、さらに、それらのデータの収束性のよいものを採 用することにした. Fig. 9,10 にそれぞれ, 溶鉄中およ びオーステナイト中のCの活量に関する従来の代表的な 研究結果7)~13)から、1200、1300、1400°C における $\log_{\gamma_c} \geq N_c$ の関係を示す. Fig. 9 より、溶鉄中のCの 活量のデータについては、CHIPMAN⁸⁾と上田ら⁷⁾のものが きわめてよく一致していることがわかる.ここで, CHI-PMAN のものは、固液二相平衡条件を用いてオーステナイ ト中のCの活量から計算により求めたものであるので、 本研究における考察に採用するには問題があるように思 われる. 一方, 上田らのデータは CHIPMAN のものより 新しく,また,Chipmanの方法とは異なり,Fe-C溶液 の Fe の蒸発速度に関する実験から求められたものであ るので、本考察に対しては CHIPMAN のものより適切で あると考え、ここでは次式で示されるような上田らの結 果を採用した.

$$\log_{T_{c}}^{1} = \left(\frac{5\ 300}{T} + 0.507\right) \cdot \frac{N_{c}^{1}}{1 - N_{c}^{1}} + \left(\frac{694}{T} - 0.587\right)$$
.....(13)

次に、オーステナイト中のCの活量のデータについて は、Fig. 10 より BANYA ら¹¹⁾のものが、高温度側では CHIPMAN¹²⁾のデータに、また、低温度側では POIVIER ¹³⁾のデータに比較的近い値をとることから、ここでは次 式で示される BANYA らのデータをオーステナイト中の Cの活量係数として選んだ.

$$\log \gamma_{\rm c}^{\rm s} = \left(\frac{3\,770}{T} - 10.53\right) + \left(0.43 + \frac{3\,900}{T}\right) \cdot \frac{N_{\rm c}^{\rm s}}{1 - N_{\rm c}^{\rm s}}$$
$$+ 2.72 \log T - \log\left(1 - N_{\rm c}^{\rm s}\right) \dots \dots \dots \dots \dots \dots (14)$$

3.5 熱力学的計算結果

上述の(13), (14)式を(12)式に代入し、さらに $N_{c}^{s} = k_{0} \cdot N_{c}^{1}$

の関係を用いて N[®] を消去し、本実験結果の N¹ の値 を代入することに よつて 平衡分配係数 k₀ および 本実 験結果の液相線に対応すべき固相線を算出した.計算結 果を Fig. 5 に示す.同図から明らかなように,計算結 果は本実験結果と比較的良い一致を示しており、本実験 結果が熱力学的観点からも妥当であると考えることがで き,HONDA らの結果は熱力学的計算とは一致しないこ とがわかる.また、本研究で行つたような、熱力学的デ ータを用いて液相線に対応すべき固相線を導出するとい う方法は、例えば熱分析などのように、液相線は比較的 精度よく得られるが、固相線の測定精度が劣るというよ うな場合の固相線の推定または確認の方法として有効で あると思われる.

4. 結 言

Fe-C 2元合金について平衡状態で共存する固液相を 急冷して固相,液相の炭素濃度を EPMA で測定し,C の固液間の濃度分布を求めた.また,本実験の問題点と 考えられる急冷中のCの固相内拡散について検討した. さらに,実験で得られた液相線に対応すべき固相線を熱 力学的方法により計算し,本実験方法の有効性ならびに 本実験結果の妥当性を確認することができた.本実験方 法は合金元素の分配係数を求める方法として,近年,多 くの研究者によつて利用されているが,Fe-C 系を対象 にした例は少なく,この点から,本結果はCを含む多元 系鉄合金に対して,本実験方法を適用する研究の基礎的 資料として有効であると考えられる.

文 献

- 1) R. A. BUCKLEY and W. HUME-ROTHERY: JI SI, 196(1960), P. 403
- M. G. BENZ and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), P. 323

- 3) F. Adcock: JISI, 135(1937), P. 720
- 4) K. HONDA and H. ENDO: Science Repts. Tohoku Univ., 16(1927), P. 235
- 5) D. F. KALINOVICH, I. I. KOVENSKII, and M.
 D. SMOLIN: Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved, Fiz,
 9 (1971), P. 116
- 6) T. OKAMOTO and H. MATSUMOTO : 39 th International foundry congress, Philadelphia May (1972)
- 7)上田陽,藤村候夫,盛利貞:鉄と鋼,61(1975), p.42
- 8) J. CHIPMAN: Met. Trans., 1(1970), P. 2163
- 9) A. Rist and J. Снірман: Revue de Metallurgie 53(1956), Р. 796
- 10) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and M. GLOZ: Arch. Eisenhüttenw., 42(1971), P. 307
- 11) S. BANYA, J. F. ELLIOTT, and J. CHIPMAN: Met. Trans., 1(1970), P. 313
- 12) J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), P. 2
- 13) D. R. POIRIER: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), P.685