The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Fe-C基３元系合金における溶質元素の固液間の分配
Author(s)	森田, 善一郎; 田中, 敏宏
Citation	鉄と鋼. 1984, 70(11), p. 1575-1582
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26375
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

© 1984 ISIJ

論 文

Fe-C 基3元系合金における溶質元素の固液間の分配

森 田 善一郎*・田 中 敏 宏*2

Distribution of Solute Elements between Solid and Liquid Phases in Iron-Carbon Base Ternary Alloys

Zen-ichiro MORITA and *Toshihiro* TANAKA

Synopsis:
The equilibrium distribution coefficients k_o for some solutes in Fe-C-base ternary alloys have been experimentally investigated. The mechanisms of these solute distributions between solid and liquid phases have also been discussed on the basis of thermodynamics.
The experimental results show that k_o of Ni increases and k_o of V decreases with increasing carbon content, and the distributions of C in Fe-C-Ni and Fe-C-V alloys differ little from those in Fe-C binary alloys. The effect of carbon on k_os of Ni and V can be thermodynamically explained by using the interaction parameter, the activity coefficient and so on.

1. 緒 言

鉄合金中の合金元素の固液間の平衡分配係数を知ることは，鉄合金の凝固時の諸現象を解明する上できわめて重要である．一般に，冶金学的に重要な系の液相面の多くは熱分析などによつて確立されているが，固相面や，固相面と液相面の濃度の比で表される平衡分配係数は，特に多元系では情報も少なく，不正確なものが多いと言われている．また，多元系における溶質の平衡分配係数は，溶質間の相互作用のために，2元系の場合とは異なると考えられるが，これについて実験値ならびに明確な理論は確立されていない．最近，各種鉄合金における溶質の平衡分配係数が測定され，また，熱力学データを用いた平衡分配係数の計算が行われている[1)~5)]．しかし，これらの研究では主として計算結果を用いて実測値の妥当性を検討している場合が多く，平衡分配係数に及ぼす溶質間の影響や，それらを支配する因子についての考察はほとんどなされていないように思われる．

そこで本研究では，Cにより平衡分配係数が増大ならびに減少する代表的元素である Ni および V をそれぞれ対象とし，実用的にも重要な合金である Fe-C-Ni, Fe-C-V 系について，C, Ni, V の平衡分配係数を実験的に求め，その分配挙動について考察を行つた．さらに，その結果に基づいて，多元系合金における溶質の固液間平衡分配挙動を支配する因子を明らかにするために，Fe 基2元系，ならびに Fe-C 基3元系における溶質の固液間分配に対して，溶体熱力学の立場から種々の検討を行つた．

2. 実 験 方 法

実験装置および実験操作は前報[5)]と同様であるので，その概略を述べる．平衡分配係数を求める実験は，固相，液相が平衡状態で共存する試料を急冷し，急冷前に固相，液相であつた部分の溶質濃度を EPMA で測定する方法により行つた．雰囲気としてはアルゴンガスを用い，測定温度域は，Fe-C 基合金においてオーステナイトと融液が共存する 1 180°C から 1 450°C とした．試料急冷用の冷媒としては，油または 10%KOH 水溶液を用いた．本実験で用いた試料の組成および平衡保持温度を 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，電極黒鉛および純ニッケル，純バナジウムより溶製した．また，固液平衡到達に必要な時間を検討した結果，約3 hで平衡に達していることが認められたので，保持時間は3 hから4 hとした．なお，試料平衡保持中，固相を試料内に均一に分布させるため，常時試料を攪拌した．

Photo. 1 に急冷試料の光学顕微鏡組織を示す．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．これらの各々の試料について固相および液相の C, Ni, V の濃度分布を EPMA で測定し

昭和 57 年9月本会講演大会にて発表，Trans. ISIJ, 23 (1983) 10 に掲載，
昭和 59 年1月 13 日受付(Received Jan. 13, 1984)
* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University)
*2 大阪大学大学院 (Graduate School, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

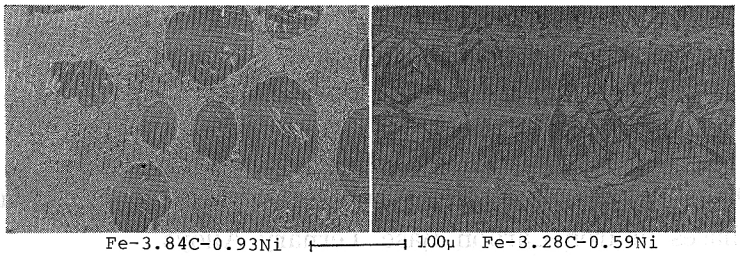

Photo. 1. Microstructures of quenched specimens.

Table 1. Chemical composition and equilibration temperature for Fe-C-Ni and Fe-C-V alloys.

wt%C	wt%V	wt%Ni	Holding temperature [K]		
2.57	1.03		1543	1548	
3.50	1.06		1468	1476	
2.30	0.44		1628	1643	1653
3.34	0.44		1536	1546	
2.45	2.96		1622	1632	
3.37	2.80		1543		
1.62		0.39	1673	1683	
2.77		0.48	1573	1593	
3.28		0.59	1526	1556	
2.71		1.03	1605	1608	1613
3.84		0.93	1473	1483	1490

Table 2. Chemical composition for standard specimens.

wt% C	wt% V	wt% Ni
0.00	0.00	0.00 (pure iron)
0.71	0.44	
0.97	0.59	
1.04	0.41	
2.30	0.44	
3.34	0.44	
0.92		1.10
1.14		0.59
1.31		0.94
2.71		1.03
3.84		0.93

た．すなわち，固相中央部を通る直線に沿つて線分析を行つた．特に，液相部の濃度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溶質濃度を測定し，その平均をとつた．その際，本実験においては Table 2 に示す濃度既知の標準試料を用いて，X線強度と溶質含有量の関係を求め，Fig. 1 に示すような検量線を作成し，これを用いて溶質濃度を決定した．

Fig. 2 に，EPMA による溶質濃度分布の測定結果の一例を示す．同図より，低炭素濃度で高温から急冷した試料では，固液界面付近の固相中に急冷中の炭素の拡散による濃度の高い不均一な部分が認められるが，いずれの試料も固相中央部は均一な濃度分布を示し，平坦になつていることがわかる．なお，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. 実験結果

Fe-C-Ni 系および Fe-C-V 系におけるオーステナイト相・液相中の炭素濃度の測定結果を Fig. 3 に示す．また，同図には比較のために，Fe-C 2元系における液相線，固相線も示す．同図より，Cの固相，液相間の分配については，Ni, V が1％程度の濃度範囲では，2元系の場合と比べて明瞭な変化は認められないことがわかる．

次に，Fe-C-Ni 系における Ni の平衡分配係数 k_0^{Ni} のCの液相線上濃度に対する変化を Fig. 4 に示す．また，Fe-C-V 系におけるVの平衡分配係数 k_0^{V} のCの液相線上濃度に対する変化を Fig. 5 に示す．同図には，熱力学データを用いて計算した k_0^{Ni}, k_0^{V} の値も合わせて

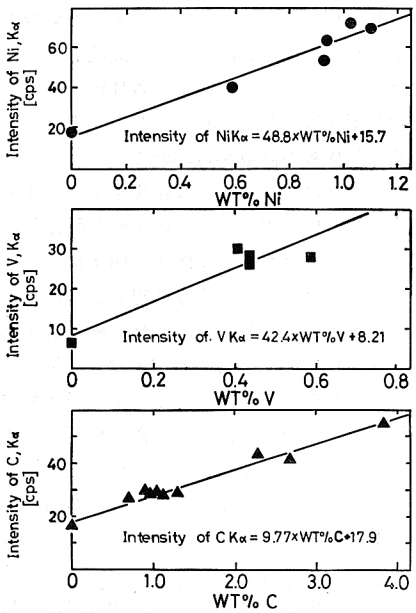

Fig. 1. Calibration curves for Ni, V and C in electron probe micro analysis.

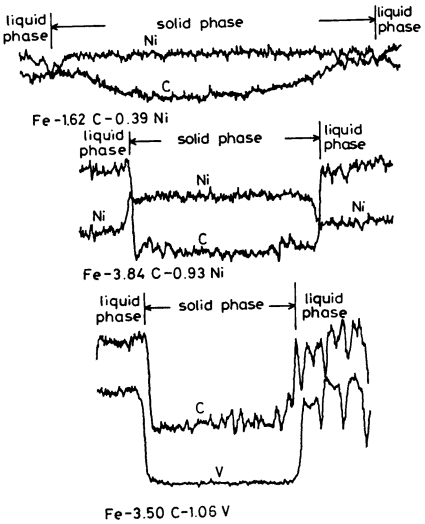

Fig. 2. Carbon, nickel and vanadium distribution in quenched specimens.

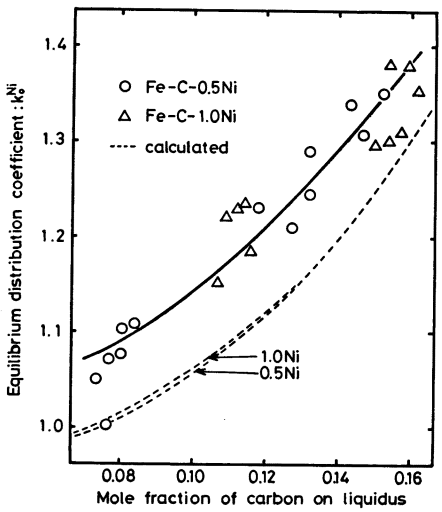

Fig. 4. Change of k_o of Ni in Fe-C-Ni alloys with carbon concentration on liquidus.

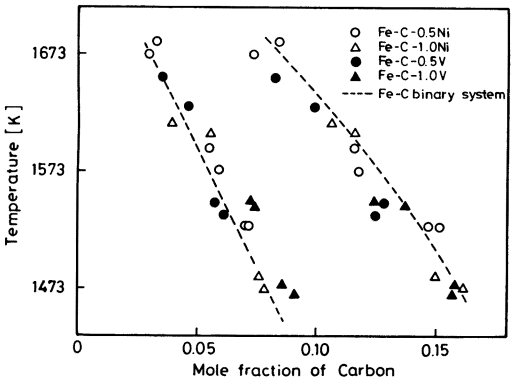

Fig. 3. Carbon distribution between austenite and liquid phases in Fe-C-Ni and Fe-C-V systems.

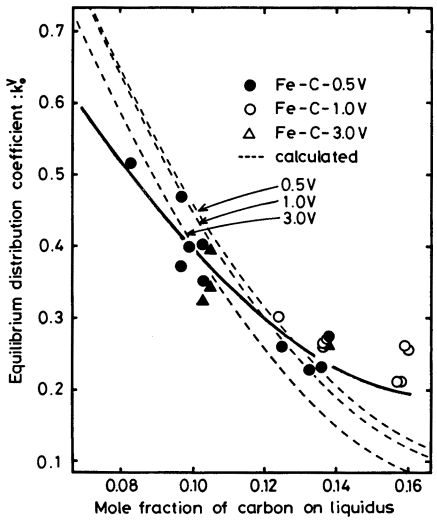

Fig. 5. Change of k_o of V in Fe-C-V alloys with carbon concentration on liquidus.

示した．この計算結果の詳細については後の考察の項で述べる．Fig. 4 より，k_o^{Ni} は炭素濃度の増加とともに増加し，一方，Fig. 5 より，k_o^V は減少することがわかる．また，両図において，k_o^{Ni} のニッケル濃度依存性および k_o^V のバナジウム濃度依存性については，ともに明瞭な変化は認められないことがわかる．さらに，両図において，計算結果は実験結果と比較して，炭素濃度依存性は一致しているが，絶対値は，Fe-C-Ni 系に対してはやや低い値を示し，Fe-C-V 系に対しては，低炭素濃度側でやや高い値を，また高炭素濃度側では低い値を示していることがわかる．

4. 考　　察

多元系鉄合金において，溶質元素の固液間の平衡分配係数に及ぼす溶質元素間の相互作用の影響については，実測値ならびに明確な理論は確立されていない．近年，コンピュータを用いた計算による状態図の作成技術が発展し，多元系合金の状態図の作成も行われているが，溶質元素間の相互作用と固液間分配の関係については，明らかにされていない．

そこで本研究では，Fe 基 2 元系合金および Fe-C

基3元系合金について，溶質の固液間分配を支配する因子を明らかにすることを目的として，溶質元素の平衡分配係数について，溶体熱力学の立場から種々の考察を行つた．

4·1 平衡分配係数の熱力学的取り扱いと，鉄基合金における溶質元素Xの平衡分配係数 k_0^X の周期性

今，鉄基合金において，液相と固相との二相平衡を考えると，それぞれの相の溶質元素Xの化学ポテンシャル μ_X^l，μ_X^s はそれぞれ(1)，(2)式で与えられる．

$$\mu_X^l=\dot{\mu}_X^l+RT\ln(\gamma_X^l\cdot N_X^l) \quad\cdots\cdots(1)$$

$$\mu_X^s=\dot{\mu}_X^s+RT\ln(\gamma_X^s\cdot N_X^s) \quad\cdots\cdots(2)$$

ここで，$\dot{\mu}_X$ は溶質Xの標準状態における化学ポテンシャル，γ_X は溶質Xの活量係数，N_X は溶質Xのモル分率，R はガス定数，T は絶対温度，添字，l，s は液体および固体状態を示す．固液二相平衡条件

$$\mu_X^l=\mu_X^s \quad\cdots\cdots(3)$$

より，(1)，(2)式を等置し展開すると(4)式が導かれ，液相と固相の溶質元素Xの濃度の比で表される平衡分配係数 k_0^X が得られる．

$$k_0^X=N_X^s/N_X^l$$
$$=\exp\{(\dot{\mu}_X^l-\dot{\mu}_X^s)/RT\}\cdot\exp(\ln\gamma_X^l-\ln\gamma_X^s) \quad\cdots\cdots(4)$$

一般に，平衡分配係数を状態図から読みとる場合，その近似値として，固相線と液相線の交点において，すなわち，溶質の濃度を無限に0に近づけた点において，両曲線に接線を引いて求められる値は，交点近傍の温度では，一定値とみなすことができると考えられる．そこで，(4)式において $N_X^{l\,or\,s}\to 0$ の極限を考える．すなわち，(4)式は次式のようになる．

$$k_0^X{}_{N_X\to 0}=(N_X^s/N_X^l)_{N_X\to 0}$$
$$=\exp\{(\dot{\mu}_X^l-\dot{\mu}_X^s)/RT\}\cdot\exp(\ln\dot{\gamma}_X^l-\ln\dot{\gamma}_X^s) \quad\cdots\cdots(5)$$

ここで，$\dot{\gamma}_X$ は溶質Xの無限希薄状態における活量係数である．今，Bragg-Williams 近似では，溶質元素Xの活量係数は，Fe-置換型溶質元素X 2元系に対して次式で与えられる[6]．

$$\ln\gamma_X=\{W_{Fe-X}\cdot(1-N_X)^2\}/RT \quad\cdots\cdots(6)$$

また，侵入型2元合金に対しては，次のようになる．

$$\ln\gamma_X=(W_{Fe-X}+2N_X\chi_X)/RT \quad\cdots\cdots(7)$$

ここで，W_{Fe-X} は Fe-X 間の交換エネルギー，χ_X は X-X 間の結合エネルギーである．(6)，(7)式において，$N_X\to 0$ の極限を考えると，両式はともに次式のようになる．

$$(\ln\gamma_X)_{N_X\to 0}=\ln\dot{\gamma}_X=W_{Fe-X}/RT \quad\cdots\cdots(8)$$

この(8)式を用いると，(5)式は次のように書き換えられる．

$$k_0^X{}_{N_X\to 0}=(N_X^s/N_X^l)_{N_X\to 0}$$
$$=\exp\{(\dot{\mu}_X^l-\dot{\mu}_X^s)/RT\}\cdot\exp\{W_{Fe-X}^l-W_{Fe-X}^s)/RT\} \quad\cdots\cdots(9)$$

(9)式より，無限希薄状態における溶質Xの平衡分配係数 k_0^X は，融解の自由エネルギーと溶媒である Fe と溶質Xの間の交換エネルギーの固液間の差で表され，その結果，溶質元素Xの性質のみに依存する量であることがわかる．そこで，この点を検討するために，平衡分配係数の原子番号による変化に着目した．Fig. 6 に，過去に報告されている鉄合金における種々の溶質の平衡分配係数の測定値[7]を各元素の原子番号について示す．同図より，各元素の平衡分配係数に対しては，各周期において規則的変化が存在するように思われる．そこで，この各周期における規則的変化を先に導いた平衡分配係数を与える(9)式と合わせて考えてみる．

まず，各元素について，融解の自由エネルギーを純鉄の融点において計算した結果を Fig. 7-A に示す．同図より明らかなように，融解の自由エネルギーには原子番号による周期的規則変化が存在することがわかる．次に，交換エネルギーについて考える．一般に，交換エネルギーは，原子間の大きさに依存するエネルギー (size factor) と化学的性質に依存するエネルギー (chemical factor) から成ると考えられている．例えば，Mott[8]によると，A-B 原子間の交換エネルギーとして次式が与えられている．

$$W_{A-B}=V_M(\delta_A-\delta_B)^2-23\,060\bar{n}(\chi_A-\chi_B)^2 \quad\cdots(10)$$

ここで，V は合金の原子容，δ は溶解度パラメータ (solubility parameter)，χ は電気陰性度，n は A-B 結合の数である．そこで，size factor として Fe と溶質元素の原子半径の差を考え，さらに，chemical factor として Fe と溶質元素の電気陰性度の差を考え，これらを各元素の原子番号について図示すると，それぞれ，Fig.

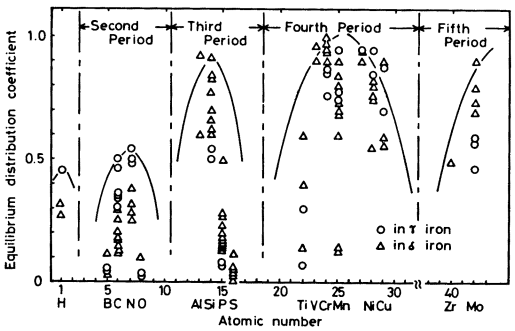

Fig. 6. Change of equilibrium distribution coefficients in iron alloys with atomic number.

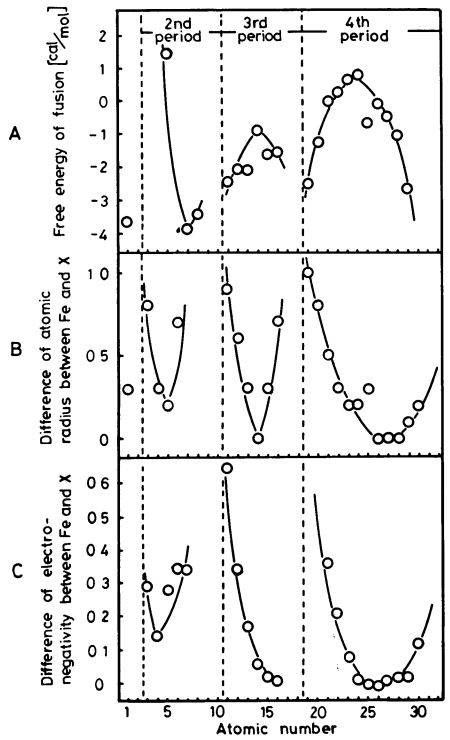

Fig. 7. Periodicity for free energy of fusion of element X and difference of atomic radius and electronegativity between Fe and X.

7-B, Fig. 7-C のようになる．これらの図から明らかなように，size factor, chemical factor ともに，原子番号による周期的規則変化が存在することがわかる．したがつて，交換エネルギーの周期的規則変化が存在することも十分考えられる．

以上の結果より，先に求めた $k_{\mathrm{o}}^{\mathrm{X}}{}_{N_{\mathrm{X}}\to 0}$ を示す(9)式より，鉄合金における溶質元素の平衡分配係数の周期的規則変化の存在は妥当なものであると考えられる．

以上の考察から，(5)式または(9)式，すなわち，溶質元素の融解の自由エネルギーと，溶質元素の無限希薄状態の活量係数，または Fe と溶質元素の交換エネルギーの固液間の差は，溶質元素の性質のみに依存する量であり，鉄基合金の溶質の平衡分配係数を基本的に支配する因子であると考えられる．

4·2 Fe-C 基3元合金における平衡分配係数の熱力学的考察

多元系鉄合金における溶質元素の固液間平衡分配に及ぼす溶質元素間の相互作用の影響を検討するため，前項で述べた熱力学取り扱いを Fe-C 基3元合金における溶質元素の固液分配に対して適用し，種々の考察を行つた．

先に述べた(4)式は，Fe-C-X 3元系の第3元素Xの平衡分配係数を表す式としても有効である．ただし，この場合には，(4)式の中の活量係数 γ_{X} にCの影響が含まれている．そこで，本考察では，Cの影響を示すために，活量係数を相互作用母係数を用いて次のように書き換えた．

$$\ln \gamma_{\mathrm{X}} = \ln \dot{\gamma}_{\mathrm{X}} + \varepsilon_{\mathrm{X}}^{\mathrm{X}} N_{\mathrm{X}} + \varepsilon_{\mathrm{X}}^{\mathrm{C}} N_{\mathrm{C}} \cdots\cdots (11)$$

ここで，$\varepsilon_{\mathrm{X}}^{\mathrm{X}}$ は溶質Xの自己相互作用母係数，$\varepsilon_{\mathrm{X}}^{\mathrm{C}}$ はXに対するCの相互作用母係数である．上式を用いて(4)式を書き換えると次のようになる．

$$\begin{aligned}\ln k_{\mathrm{o}}^{\mathrm{X}} = {} & (\dot{\mu}_{\mathrm{X}}^{\mathrm{l}} - \dot{\mu}_{\mathrm{X}}^{\mathrm{s}})/RT + \ln(\dot{\gamma}_{\mathrm{X}}^{\mathrm{l}}/\dot{\gamma}_{\mathrm{X}}^{\mathrm{s}}) \\ & + (\varepsilon_{\mathrm{X}}^{\mathrm{X},\mathrm{l}} N_{\mathrm{X}}^{\mathrm{l}} - \varepsilon_{\mathrm{X}}^{\mathrm{X},\mathrm{s}} N_{\mathrm{X}}^{\mathrm{s}}) \\ & + (\varepsilon_{\mathrm{X}}^{\mathrm{C},\mathrm{l}} N_{\mathrm{C}}^{\mathrm{l}} - \varepsilon_{\mathrm{X}}^{\mathrm{C},\mathrm{s}} N_{\mathrm{C}}^{\mathrm{s}}) \cdots\cdots (12)\end{aligned}$$

さらに，$k_{\mathrm{o}}^{\mathrm{X}} = N_{\mathrm{X}}^{\mathrm{s}}/N_{\mathrm{X}}^{\mathrm{l}}$，$k_{\mathrm{o}}^{\mathrm{C}} = N_{\mathrm{C}}^{\mathrm{s}}/N_{\mathrm{C}}^{\mathrm{l}}$ の関係を用いて上式を書き換えると，次の(13)式が得られる．

$$\begin{aligned}\ln k_{\mathrm{o}}^{\mathrm{X}} = {} & (\dot{\mu}_{\mathrm{X}}^{\mathrm{l}} - \dot{\mu}_{\mathrm{X}}^{\mathrm{s}})/RT + \ln(\dot{\gamma}_{\mathrm{X}}^{\mathrm{l}}/\dot{\gamma}_{\mathrm{X}}^{\mathrm{s}}) \\ & + (\varepsilon_{\mathrm{X}}^{\mathrm{X},\mathrm{l}} - \varepsilon_{\mathrm{X}}^{\mathrm{X},\mathrm{s}} k_{\mathrm{o}}^{\mathrm{X}}) \cdot N_{\mathrm{X}}^{\mathrm{l}} \\ & + (\varepsilon_{\mathrm{X}}^{\mathrm{C},\mathrm{l}} - \varepsilon_{\mathrm{X}}^{\mathrm{C},\mathrm{s}} k_{\mathrm{o}}^{\mathrm{C}}) \cdot N_{\mathrm{C}}^{\mathrm{l}} \cdots\cdots (13)\end{aligned}$$

(13)式において，右辺の第1項と第2項の和は，先の考察の項で述べたように，$k_{\mathrm{o}}^{\mathrm{X}}$ の値を基本的に支配する因子であり，第3項は $k_{\mathrm{o}}^{\mathrm{X}}$ に及ぼす溶質Xの濃度の影響に依存する因子，さらに，第4項は $k_{\mathrm{o}}^{\mathrm{X}}$ に及ぼすCの影響に依存する因子である．この(13)式に種々の熱力学データを代入すれば，Xの平衡分配係数を計算することができる．先に Fig. 4 と Fig. 5 に $k_{\mathrm{o}}^{\mathrm{Ni}}$, $k_{\mathrm{o}}^{\mathrm{V}}$ の実験結果とともに示した計算結果はこの計算によるものである．その際用いた熱力学データと引用した参考文献[9)~18)] を Table 3 に示す．

今，(13)式の右辺第4項に着目する．第4項に含まれている液相の $\varepsilon_{\mathrm{X}}^{\mathrm{C},\mathrm{l}}$[19)] と固相の $\varepsilon_{\mathrm{X}}^{\mathrm{C},\mathrm{s}}$[9)~12)14)19)] の関係を各種第3元素について示すと Fig. 8 のようになる．同図より，各種元素についての $\varepsilon_{\mathrm{X}}^{\mathrm{C},\mathrm{l}}$ と $\varepsilon_{\mathrm{X}}^{\mathrm{C},\mathrm{s}}$ の間には直線

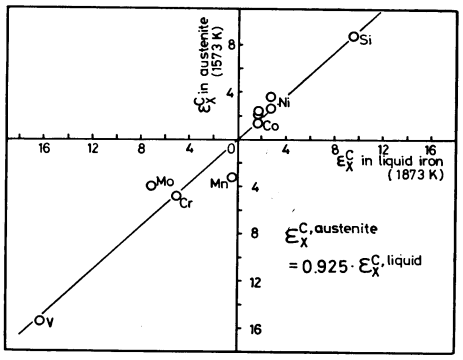

Fig. 8. Relation between $\varepsilon_{\mathrm{X}}^{\mathrm{C},\mathrm{l}}$ in liquid and $\varepsilon_{\mathrm{X}}^{\mathrm{C},\mathrm{s}}$ in austenite.

Table 3. Thermodynamic data for calculating k_o^{Ni} and k_o^{V}.

		Austenite	Ref.	Liquid	Ref
Nickel	$\ln \dot{\gamma}_{Ni}$	$-0.386(1\,300°C),\ -\frac{607}{T}$ *2	(10)	$-0.416(1\,600°C),\ -\frac{773}{T}$ *2	(9)
	ε_{Ni}^{Ni}	$\frac{1\,200}{T}$	*1	$\frac{1\,560}{T}$	*1
	ε_{C}^{Ni}	$\frac{4\,640}{T}+0.65$	(11)	$2.85(1\,600°C),\ \frac{5\,340}{T}$ *2	(9)
	$\dot{\mu}_{Ni}^{l}-\dot{\mu}_{Ni}^{\gamma}=21.6\cdot T+0.90\times10^{-3}\cdot T^2-3.2\cdot T\cdot\ln T+1\,257$		(Ref. (16))		
Vanadium	$\ln \dot{\gamma}_{V}$	$-3.10(1\,000°C,\ \alpha\ \text{phase}),\ -\frac{3\,950}{T}$ *2, *3	(18)	$-1.80(1\,600°C),\ -\frac{3\,360}{T}$ *2	(13)
	ε_{V}^{V}	$\frac{7\,900}{T}$	*1	$3.23(1\,600°C),\ \frac{6\,050}{T}$ *2	(9)
	ε_{C}^{V}	$-18.4(1\,000°C),\ -\frac{23\,400}{T}$ *2	(12)	$-16.1(1\,600°C),\ -\frac{30\,100}{T}$ *2	(9)
	$\dot{\mu}_{V}^{l}-\dot{\mu}_{V}^{\alpha}=48.6T+1.29\times10^{-3}\cdot T^2-0.1\times10^5\cdot T^{-1}-6.45\cdot T\cdot\ln T-3\,935$		(Ref. (16))		
Carbon	$\ln \dot{\gamma}_{C}$	$\frac{8\,680}{T}+2.72\ln T-24.3$	(14)	$\frac{2\,720}{T}-2.00$	(15)
	ε_{C}^{C}	$\frac{8\,980}{T}+3.00$	(14)	$\frac{7\,830}{T}+3.66$	(15)

*1 estimated from the equation $\varepsilon_X^X=-2\ln\dot{\gamma}_X$　*2 Temperature dependence is estimated in this work.

*3 The value of the term $\{(\dot{\mu}_V^l-\dot{\mu}_V^\gamma)+RT\ln\dot{\gamma}_V^l/\dot{\gamma}_V^\gamma\}$ in liq. $-\gamma$ phase equilibrium is calculated from the equation :

$$\underbrace{\{(\dot{\mu}_V^l-\dot{\mu}_V^\gamma)+RT\cdot\ln\dot{\gamma}_V^l/\dot{\gamma}_V^\gamma\}}_{\text{in liq.}-\gamma\ \text{equilibrium}}=\underbrace{\{(\dot{\mu}_V^l-\dot{\mu}_V^\alpha)+RT\cdot\ln\dot{\gamma}_V^l/\dot{\gamma}_V^\alpha\}}_{\text{in liq.}-\alpha\ \text{equilibrium}}+\underbrace{\{(\dot{\mu}_V^\alpha-\dot{\mu}_V^\gamma)+RT\cdot\ln\dot{\gamma}_V^\alpha/\dot{\gamma}_V^\gamma\}}_{\text{in}\ \alpha-\gamma\ \text{equilibrium}}$$

where the last term is equal to ($RT\ln k_o^V(\alpha-\gamma)=RT\ln N_V^\gamma/N_V^\alpha$ in Fe-V binary system)$_{N_V\to0}=-0.577\cdot T$ (Ref. (17)).

関係が存在するように思われる．そこで，この直線関係を最小二乗法によつて求めると，次の関係が得られた．

$$\varepsilon_X^{C,s}=0.925\,\varepsilon_X^{C,l}\quad\cdots\cdots(14)$$

上で求められた Fe-C-X 系における $\varepsilon_X^{C,l}$ と $\varepsilon_X^{C,s}$ の直線関係と同様な関係は，盛ら[20]によつて Fe-N-X 系においても認められることが報告されている．この場合，直線の勾配は厳密には1に等しくなく，これは液体および固体における構造の差によるものであると考えられている．さて，上で求めた(14)式を(13)式の右辺第4項に代入すると次式が得られる．

$$(\varepsilon_X^{C,l}-\varepsilon_X^{C,s}k_o^C)\cdot N_C^l=\varepsilon_X^{C,l}(1-0.925\,k_o^C)\cdot N_C^l\quad\cdots\cdots(15)$$

ここで，Cの平衡分配係数 k_o^C は1より小さいことから，

$$(1-0.925\,k_o^C)>0\quad\cdots\cdots(16)$$

となり，(13)式の右辺第4項の正負は $\varepsilon_X^{C,l}$ の正負，すなわちCとXの相互作用のみに依存することがわかる．これより，Cと反発作用を示す元素Xは，$\varepsilon_X^{C,l}$ が正の値をもつために(13)式の右辺第4項は正の値となり，炭素濃度 N_C^l の増加とともに k_o^X が増加することになる．一方，Cと吸引作用のある元素Xは，$\varepsilon_X^{C,l}$ が負の値をもつため(13)式の右辺第4項は負の値となり，炭素濃度 N_C^l の増加とともに k_o^X は減少することになる．これによつて，本実験結果の Ni, V の平衡分配係数 k_o^{Ni}, k_o^V の炭素濃度による変化も説明できる．すなわち，C と Ni は Fe 中で反発作用を示すため($\varepsilon_{Ni}^{C,l}>0$)，k_o^{Ni} は炭素濃度の増加とともに増加する．一方，CとVは Fe 中で吸引作用を示すため ($\varepsilon_V^{C,l}<0$)，k_o^V は炭素濃度の増加とともに減少することになり，これは本実験結果と定性的に一致する．次に，Ni, V 以外の元素も含めて，他の研究者に

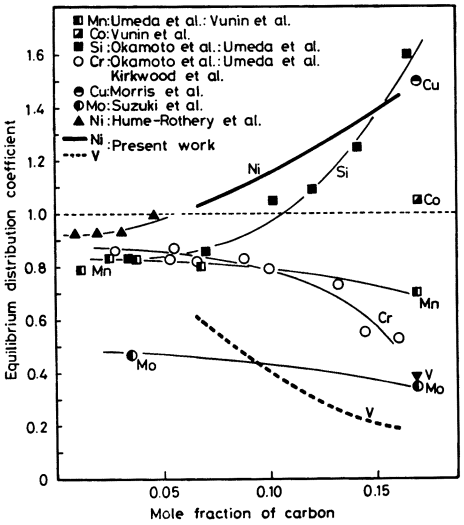

Fig. 9. Change of equilibrium distribution coefficient of some elements with carbon content in iron-carbon base alloys.

よるFe-C基合金中の第3元素の平衡分配係数の実測値[1)~3)21)~26)]を Fig. 9 に示す．同図より，上で述べたように，Cと反発作用を示す Ni, Si, Coを含む Fe-C-Ni, Fe-C-Si, Fe-C-Co 系では，C の増加とともに k_o^{Ni}, k_o^{Si}, k_o^{Co} は増加することがわかる．一方，Cと吸引作用を示す Mn, Cr, Vを含む Fe-C-Mn, Fe-C-Cr, Fe-C-V 系では，Cの増加とともに k_o^{Mn}, k_o^{Cr}, k_o^{V} は減少することがわかる．上に述べた溶質元素の挙動については，黒鉛化・非黒鉛化元素の固液間分配の問題として知られているが，本研究では，これらの挙動を溶体熱力学の立場から簡単に説明できることが明らかとなつた．

以上より，(13)式の右辺第4項のCの影響に依存する因子は，Fe-C-X 3元系における第3元素Xの固液間分配を支配する因子として重要な役割を果たしていると考えられる．

次に，(13)式の右辺の各因子の性質をさらに検討するために，各因子をエネルギー量で表し，定量的に評価してみた．すなわち，(13)式の左右両辺に RT を掛けることにより，(13)式の各項をエネルギー量として考えることができる．ここで，R はガス定数，T は絶対温度である．

$$RT\ln k_o^X = (\dot{\mu}_X^l - \dot{\mu}_X^s) + RT\ln(\dot{\gamma}_X^l/\dot{\gamma}_X^s) + RT(\varepsilon_X^{X,l} - \varepsilon_X^{X,s}\cdot k_o^X)\cdot N_X^l + RT(\varepsilon_X^{C,l} - \varepsilon_X^{C,s}\cdot k_o^C)\cdot N_C^l \cdots\cdots\cdots (17)$$

(17)式において，各項の物理的意味は次のとおりである．

左辺　：Xを k_o^X の比で固液間に分配するのに必要なエネルギー

右辺第1，2項：k_o^X の値を基本的に支配するエネルギー

第3項　：k_o^X に及ぼす溶質Xの濃度の影響に依存するエネルギー

第4項　：k_o^X に及ぼすCの影響に依存するエネルギー

Fe-C-Ni, Fe-C-V 系について，(17)式の各エネルギー項を種々の温度について計算した結果を Fig. 10 に示す．同図より，Ni, V を固液間に分配するのに必要なエネルギーに対して，Cが Ni, V の固液間分配に及ぼす影響を示すエネルギー項が，他のエネルギー項に比べて，最も支配的な因子であることがわかる．

以上より，(13)式または(17)式の右辺第4項，すなわち，Cが k_o^X に及ぼす影響を示すエネルギー因子は，炭素濃度依存性の点からも，また k_o^X の絶対値を決定する点からも，Fe-C-X 3元系における k_o^X を支配する因子として最も重要であることが明らかとなつた．

以上のように，溶体熱力学の立場から，Fe-C 基3元系合金における溶質の固液間分配挙動を説明することができた．さらに，この取り扱いは平衡分配係数の実測値の妥当性の検討ならびに実測値がない場合の予測に対しても有効であると考えられる．

5. 結　　言

Fe-C-Ni および Fe-C-V 3元系合金における Ni, Vのオーステナイト・融液間の平衡分配係数を，種々の炭素濃度に対して実験的に求めた．さらに，これらの系を中心として，鉄合金における溶質の固液間平衡分配を

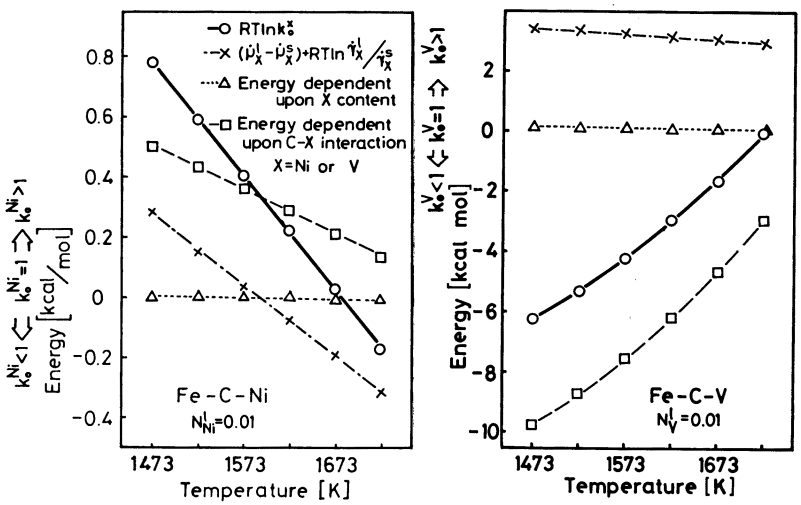

Fig. 10. Change of energy components concerning the distributions of Ni and V between solid and liquid with temperature.

支配する因子について，溶体熱力学の立場からの考察を行つた．その結果，次の点が明らかとなつた．

(1) 鉄合金における溶質の固液間平衡分配を支配する基本的因子は，その溶質元素の融解の自由エネルギーと，Fe とその元素間の交換エネルギーの固液間における差である．

(2) さらに，これらの因子に基づいて，鉄合金の溶質元素の平衡分配係数には，原子番号による周期的変化が存在する．

(3) 特に，Fe-C 基3元合金における第3元素Xの固液間平衡分配に対しては，Cと第3元素X間の相互作用エネルギーが最も重要な因子となる．

(4) Fe-C 基3元合金においては，炭素濃度の増加とともに，

CとXの相互作用が正の場合，k_o^X は増加し，

CとXの相互作用が負の場合，k_o^X は減少する．

以上のように，溶体熱力学の立場から，3元系鉄合金における溶質の固液間分配挙動を説明することができた．さらに，この取り扱いは平衡分配係数の実測値の妥当性ならびに実測値がない場合の予測に対しても有効であると考えられる．

文　献

1) 鈴木　真，梅田高照，木村康夫: 学振 19 委-No. 10254 (昭和 55 年5月)
2) *A*. Kagawa and *T*. Okamoto: Met. Sci., 14 (1980), p. 519
3) *A*. *J*. *W*. Ogilvy, *A*. Ostrowskii and *D*. *H*. Kirkwood: Met. Sci., 15 (1981), p. 168
4) 香川明男，岩田謙二，岡本　平: 日本金属学会講演概要 (1981・4月), p. 274
5) 岡本　平，森田善一郎，香川明男，田中敏宏: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 244
6) 和田春枝，斉藤恒三: 日本金属学会誌, 25 (1961), p. 159
7) 高橋忠義，工藤昌行，市川　洌: 鉄鋼基礎共同研究会-凝固部会研究報告集 (1977)
8) *B*. *W*. Mott: Phil. Mag., 2 (1957), p. 259
9) *G*. *K*. Sigworth and *J*. *F*. Elliott: Met. Sci., 8 (1974), p. 298
10) *E*. *J*. Grinsey: J. Chem. Thermo., 9 (1979), p. 415
11) *T*. Wada, *H*. Wada, *J*. *F*. Elliott and *J*. Chipman: Metall. Trans., 2 (1971), p. 2199
12) *J*. Chipman and *J*. *F*. Elliott: Trans. Metall. Soc. AIME, 242 (1968), p. 35
13) 古川　武，加藤栄一: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 3050
14) *S*. Ban-ya, *J*. *F*. Elliott and *J*. Chipman: Metall. Trans., 1 (1970), p. 1313
15) *J*. Chipman: Metall. Trans., 3 (1972), p. 55
16) *O*. Kubaschewski and *C*. *B*. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, 5th ed. (1979), p. 336 [Pergamon Press, New York]
17) 西沢泰二，長谷部光弘: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 2086
18) *R*. Hultgren, *P*. *D*. Desai, *D*. *T*. Hawkins, *M*. Gleiser and *K*. *K*. Kelley: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys (1973) [ASM, Ohio]
19) *T*. Wada, *H*. Wada, *J*. *F*. Elliott and *J*. Chipman: Metall. Trans., 3 (1972), p. 2865
20) 盛　利貞，一瀬英爾: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 949
21) *K*. Parameswaran, *K*. Metz and *A*. Morris: Metall. Trans., 10A (1979), p. 1929
22) *R*. *A*. Buckley and *W*. Hume-Rothery: JISI, 197 (1964), p. 895
23) *B*. *A*. Rickinson and *D*. *H*. Kirkwood: Met. Sci., 12 (1978), p. 138
24) *K*. *P*. Vunin and *U*. *N*. Taran: On the Structure of Cast Iron (1979) [The New Japan Society for the Casting and Forging]
25) *A*. Kagawa, *S*. Moriyama and *T*. Okamoto: J. Mat. Sci., 17 (1982), p. 135
26) 鈴木是明，谷口晃造，広田　謙: 鉄と鋼, 64 (1978), S 606