鐵炭素系状態圖の擬平衡線について*

西山 善次** 土居 通安**

Zenji Nishiyama and Michiyasu Doi : On the Meta-stable Lines in the Diagram of Iron and Carbon. The meta-stable lines in Fe-C diagram which are important for the theory of heat treatment of steels have been computed from free energies of ferrite, austenite, and cementite. The results obtained are given in Tables 1, 2, 3 and Fig. 2. The characteristics of the lines are as follows:—

- (i) CSB line (γ -side line of A_3) has the characteristics not so much different from those supposed hitherto.
- (ii) On GPA line (α -side line of A_3), the concentration does not vary with the decrease of temperature below 600°. This suggests that the line may have no direct relation to Ar' line.
- (iii) GC line on which the free energies for α and γ are equal, is nearly parallel to Ar'' line.
- (iv) LSM line ($\gamma \rightleftharpoons \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$) is nearly parallel to Ar' line.

(Received June 1, 1948)

I. 緒 言

鋼の熱處理論に Fe-C 系平衡状態圖が重要なことは申すまでもない。更にまた焼入の如き急冷の場合は平衡でない現象が進行するのであるから、その場合は擬平衡の状態圖の支配を受けることもある。例えば Austenite (γ) は A_1 点以下では眞の平衡ならば Ferrite (α) と Cementite (θ) との 2 相析出即ち分解するのであるが、眞の平衡がなければその何れか一方の析出のみが起ることもあり得る。 θ のみの析出ならば Acm 線の延長が擬平衡の規準となり、 α のみならば A_3 線 (GS, GP) の延長がその規準となる。また焼入 Troostite の生成の Ar' は α と θ の 2 相析出の過冷現象と考えられるから⁽¹⁾、 $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \theta$ の擬平衡線が規準となる。これらの擬平衡線は凡て熱處理論に極めて重要であるが、従来は單に平衡線を漫然と延長するか推測するかして書いていたに過ぎない。然しそれでは正確ではない、理論の根據とすることには危険がある。

よつて著者等は多少とも理論的根據を持つた擬平衡線を算出しようと試みたわけである。然しその計算に着手してみると、實驗値の不足と理論の未熟のために豫期の如き満足な結果は得られなかつた。何れ將來の研究に俟たねばならないのであるが、計算の結果は吾々に重要な警告を與えるようであるから、こゝに一應まとめて將來の研究に寄與したいと思つて筆を執つた次第である。

尤も平衡線については、Körber 及び Oelsen⁽²⁾ が Nernst の恒壓反應方程式を用いて計算しているが、原子的な考慮

が拂われてないので満足なものでない。また Johansson⁽³⁾ は著者と類似の計算をしているが、目的が異なるためにその計算も擬平衡線 (平衡線の延長) に適用することが出来ない。

以下著者の計算を記述するのであるが、その順序は先ず各相の自由エネルギーについて述べ、然る後それらの平衡關係から擬平衡線を求める。終りに、得られた結果と従來漫然と考えていたものとを對比して吟味する積りである。

II. 各相の自由エネルギー

(1) γ 固溶體の自由エネルギー γ 固溶體は鐵 (Fe) と炭素 (C) の浸入型固溶體であるが、その 1g-atom (兩原子合せて Loschmidt 数だけの原子) 當りの自由エネルギー F_γ を便宜上次の如く二つに分けて考える。

$F_\gamma^{(1)} = \text{C 原子の分布に關係する自由エネルギー}$ (C 原子の分布に關するエントロピーによるもの、及び C 原子の不規則分布より規則度を増したために變化せる原子結合のエネルギーによるものを含む)

$F_\gamma^{(2)} = \text{その他の自由エネルギー}$

$F_\gamma^{(1)}$: — γ 格子内における C 原子が $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 或はこれと同等の位置 $(0, 0, \frac{1}{2})$ 等に分布していることは一般に認められている如くで、その分布状態が自由エネルギーに寄與する。それが全く不規則か或は或る規則性を有するかは問題であるが、一應規則性を考えて議論を進めよう。その考え方の一つの方法として、C 原子の存在している所 A と存在していない所 B とを AB_2 型の規則格子を作るとする。そうすると規則格子に關する高木氏の計算結果⁽⁴⁾をそのまま利用する

** 大阪大學産業科學研究所

* 昭和 23 年 4 月本會東京大會にて發表

(1) 西山, 本誌, 11(1947), 8. (詳細は追つて別報で述べる)

(2) F. Körber, W. Oelsen, Arch. Eisenhüttenwes., 5 (1932), 569.

(3) C. H. Johansson, Arch. Eisenhüttenwes., 11 (1937), 241.

(4) 高木豊, Proc. Phys. Math. Soc. Japan, Ser. III, 23 (1941), 44.

ことが出来て便利である。而して、実際には C 原子は、その数が少く且つ Fe 原子の原子力の場の中にあるため、遠隔の規則度の影響は殆んどないと考えられるから、長範囲規則度 S を 0 とすることが出来る。また不規則分布のときの結合のエネルギーを次の $F_{\gamma}^{(2)}$ に入れることにすると、この項での自由エネルギーは次の如くに書ける。

$$F_{\gamma}^{(1)} = \frac{1}{1+x_{\gamma}} RT \varphi_{\gamma} \dots \dots \dots (1)$$

こゝに

$$\varphi_{\gamma} = x_{\gamma} \ln x_{\gamma} + (1-x_{\gamma}) \ln (1-x_{\gamma}) + z[-x_{\gamma} \ln x_{\gamma} - (1-x_{\gamma}) \ln (1-x_{\gamma}) + x_{\gamma} \ln (x_{\gamma}-y) + \frac{1}{2}(1-2x_{\gamma}) \ln (1-2x_{\gamma}+y)] \dots \dots \dots (2)$$

$$\ln \frac{(x_{\gamma}-y)^2}{y(1-2x_{\gamma}+y)} = \frac{2W}{zRT} \dots \dots \dots (3)$$

x_{γ} = C 原子の入り得る位置の数に対する C 原子の数の割合 (これは C 原子の数と Fe 原子の数との比に等しい)。

z = 12 (最隣接原子数), R = 瓦斯恒数, T = 絶対温度。

W = Fe と C との原子結合に関する常数, 温度に無関係と假定する⁽⁵⁾。

$F_{\gamma}^{(2)}$:—炭素鋼においては C は高々 1.7 wt% しかないのであるから、前の $F_{\gamma}^{(1)}$ を除いた残りの自由エネルギーは C の原子濃度 $\xi_{\gamma} (= \frac{x_{\gamma}}{1+x_{\gamma}})$ と一次の関係で表わし得るであらう⁽⁶⁾。(假定)

$$F_{\gamma}^{(2)} = (1-\xi_{\gamma}) F_{0\gamma} + \xi_{\gamma} F_{C\gamma} \dots \dots \dots (4)$$

こゝで $F_{0\gamma}$ を γ -Fe における 1g-atom 當りの自由エネルギーとすると、 $F_{C\gamma}$ の中には、 γ 固溶體内における C 原子の自由エネルギーの外に、C 原子の存在に由來する隣接 Fe 原子の自由エネルギーの變化をも含めなければならない。そのように考えると $F_{C\gamma}$ は極めて複雑な内容を有するもので、今これに完全な理論式を與えることは極めて困難である。そこでこゝに假定を設ける。即ち $F_{C\gamma}$ の T に関する函数形は Fe_3C (θ) 中におけると同様であるとする。即ち比例常數 k_{γ} を用いて次の如くに表わし得るものと假定する⁽⁷⁾。

(5) これは高木氏の計算結果を適用する際に、形式的に C 原子と空所との結合力に関連するものとして現われて來たもので、實際は複雑な意味をもつものである。

(6) γ 内における C 原子は墨鉛或はダイヤモンド中における状態とは等しくないかも知れないから、前項 $F_{\gamma}^{(1)}$ に入るものを除去しても比熱に関する Kopp-Neumann の法則が成立するとは考えない方がよいであろう。(4) 式はその法則とは異なる意味のものである。

(7) 尤も Johansson⁽⁸⁾ が行つたようにする方法もある。即ち C 原子の比熱に寄與する部分が 900~1400° の間では温度に無関係に一定であるという實驗事實⁽⁹⁾ に基づき、C 原子による自由エネルギーを $k_1 + (k_2 + k_3 \ln \frac{T}{T_0}) \times T$ の形に書き、この中に含まれた常数を状態圖に一致せしめて定めるといふ様な方法も可能であるが、然しそれは設けた假定の性質上 A_1 以下に延長する目的には適しないからその方法は採用しなかつた。

(8) 海野三郎, 東北理科報告, 23 (1935), 665.

$$F_{C\gamma} - F_{C\gamma_1} = k_{\gamma} (F_{C\theta} - F_{C\theta_1}) \dots \dots \dots (5)$$

$$F_{C\theta} = F_{\theta} - 3F_{0\gamma}$$

但し、こゝで添字 1 は A_1 點の温度における値を意味し、 F_{θ} は Fe_3C の 1 mol 當りの自由エネルギーである。 F_{θ} 及び $F_{0\gamma}$ は後で述べる如く温度に對してその値が知れており、比例常數 k_{γ} は第 III 節 AcM 線決定の際状態圖に一致するように定めるものである。

(1) と (4) を合すると次の如くなる。

$$F_{\gamma} = \frac{1}{1+x_{\gamma}} [F_{0\gamma} + F_{C\gamma} \cdot x_{\gamma} + RT \varphi_{\gamma}] \equiv F_{\gamma}(x_{\gamma}, T; F_{C\gamma_1}, k_{\gamma}, W) \dots \dots \dots (6)$$

(2) α 固溶體の自由エネルギー α 固溶體も Fe と C との浸入型固溶體と考えられているが、その自由エネルギーは γ 固溶體の場合と同様に二つに分けて考えることが出来る。

$F_{\alpha}^{(1)}$:— α 格子内における C 原子は ($\frac{1}{2}$ 個) の或はこれと同等の位置に分布して存在していると考えられているが、その位置は相接近して數多くあるから C 原子は全く任意に入ることは出来ない。例えば Fig. 1 において位置 1 が占められておれば、その面内の 2, 3, 4 の所には入り得ない。隣りの面でも位置 7 は同様に近くてこゝにも入ることが出来

Fig. 1.

来ない。しかし 5 に入ることは容易である。それは 1 が既に Fe 原子にかこまれている爲に位置 5 にまで掣肘を加え得ないからである。かくして單位胞の一つの面に入り得る位置の數を 1 個と見做すと、或る面が占められていてもい

なくとも他の面には入ることが全く自由になるから、 γ におけるような規則度を考える必要なく、Fe 原子の數を N とすれば、C 原子の入り得る位置の數は ρN ($\rho = \frac{1}{2}$) であつて、而かも配列は全く不規則であるとして宜しい。故に状態和 Z は

$$Z = \frac{(\rho N)!}{(x_{\alpha} N)! (\rho N - x_{\alpha} N)!} \dots \dots \dots (7)$$

と書ける。但し x_{α} は α 固溶體中における C 原子の數と Fe 原子の數の比である。これより α 固溶體 1 gr-atom 當りの分布の自由エネルギーは

$$F_{\alpha}^{(1)} = \frac{1}{1+x_{\alpha}} RT \varphi_{\alpha} \dots \dots \dots (8)$$

$$\text{但し } \frac{\varphi_{\alpha}}{\rho} = \frac{x_{\alpha}}{\rho} \ln \frac{x_{\alpha}}{\rho} + \left(1 - \frac{x_{\alpha}}{\rho}\right) \ln \left(1 - \frac{x_{\alpha}}{\rho}\right) \quad (9)$$

$F_{\alpha}^{(2)}$:— γ 固溶體におけると全く同様に

$$F_{\alpha}^{(2)} = (1-\xi_{\alpha}) F_{0\alpha} + \xi_{\alpha} F_{C\alpha} \dots \dots \dots (10)$$

$$F_{C\alpha} - F_{C\alpha_1} = k_{\alpha} (F_{C\theta} - F_{C\theta_1}) \dots \dots \dots (11)$$

とおけるから、 α 固溶體の總自由エネルギーは

$$F_{\alpha} = \frac{1}{1+x_{\alpha}} [F_{0\alpha} + F_{C\alpha} x_{\alpha} + RT \varphi_{\alpha}] \equiv F_{\alpha}(x_{\alpha}, T; F_{C\alpha_1}, k_{\alpha}) \dots \dots \dots (12)$$

(3) Fe_3C の自由エネルギー Fe_3C の定壓比熱 C_p に関する實驗式⁽⁹⁾

(9) H. Seltz, H.J. McDonald, C. Wells, A.I.M.M.E., T.P. No. 1137 (1939), 11.

$$\left. \begin{aligned} C_{p1} &= 21.55 + 15.06 \times 10^{-3} T \text{ cal/mol} \\ &\quad (270^\circ \sim 463^\circ \text{K}) \\ C_{p2} &= 2.701 + 1.46 \times 10^{-3} T \text{ cal/mol} \\ &\quad (463^\circ \sim 1473^\circ \text{K}) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (13)$$

と 298.1°K におけるエントロピー $S_{298.1} = 25.7 \text{ e.u.}^{(8)}$ 並びに磁気変態点 463°K における変態熱 325 cal/mol によるエントロピー変化 $_{463}^{325}$ を用い、 Fe_3C の 1 mol 當りの自由エネルギーを A_1 点を規準にして計算すると Table 1 第 2 欄

A_3 線を算出しよう。或温度において平衡に共存し得る γ と α の C 原子の原子濃度 ξ_γ, ξ_α は、その温度における自由エネルギー $F_\gamma(\xi_\gamma, T)$ と $F_\alpha(\xi_\alpha, T)$ の表わす曲線の共通接線の接点の濃度として求められる。故に次の式を満足しなければならない。

$$\left(\frac{\partial F_\gamma}{\partial \xi_\gamma} \right)_T = \left(\frac{\partial F_\alpha}{\partial \xi_\alpha} \right)_T = \frac{F_\gamma - F_\alpha}{\xi_\gamma - \xi_\alpha} \dots\dots\dots (14)$$

これに(6)と(12)を入れて整理すると

Table 1 ($\Delta H_{\alpha\gamma} = 215.5 \text{ cal/mol}$)

Temp. °C	$F_0 - F_{01}$ cal/mol	$F_{0\gamma} - F_{0\alpha}$ cal/mol	$E_{0\gamma} - F_{0\gamma}$ cal/mol	Weight % of Carbon								
				Acm $k_\alpha = k_\gamma$ $k_\alpha = 1$	GS $k_\alpha = k_\gamma$ $k_\alpha = 1$		GP $k_\alpha = k_\gamma$ $k_\alpha = 1$		GC $k_\alpha = k_\gamma$ $k_\gamma = 1$		PQ $k_\alpha = k_\gamma$ $k_\alpha = 1$	
400	17781	483	5102	0.27	5.73	5.71	0.095	0.060	1.64	1.48	0.008	0.004
500	12702	345	3650	0.43	4.02	4.00	0.103	0.075	1.19	1.10	0.014	0.010
600	7259	216	2088	0.61	2.46	2.45	0.090	0.077	0.75	0.72	0.024	0.021
650	4413	158	1270	0.71	1.75	1.75	0.062	0.056	0.55	0.54	0.031	0.028
700	1491	104	427	0.81	1.14	1.14	0.051	0.049	0.37	0.37	0.039	0.037
725	0	85	0	0.85	0.85	0.85	0.043	0.043	0.30	0.30	0.043	0.043
750	- 1506	65	- 438	0.91	0.70	0.71	0.039	0.040	0.23	0.24	0.048	0.049
800	- 4569	28	-1324	1.01	0.31	0.31	0.019	0.022	0.10	0.11	0.059	0.063
850	- 7698	13	-2231	1.10	0.14	0.15	0.010	0.011	0.00	0.05	0.073	0.082
900	-10890		-3158	1.22								
1000	-17484		-5069	1.44								
1130	-26359		-7650	1.70								

Underlined figures were taken as reference points for calculation.

の如き値となる。

(4) 鐵の自由エネルギー 鐵に関しては Austin⁽¹⁰⁾ 及び Johansson⁽⁹⁾ の計算値があるが、これらには少し缺點があるので計算し直した。計算の基礎となる比熱 C_p の値に Klinkhardt の測定値を採用したのは Austin 及 Johansson と同様である。然しエントロピー S に就いては Austin は α に関しても γ に関しても Nernst の定理即ち 0°K において $S=0$ とし、これを規準として互に獨立に計算しているから、高温ではその積分誤差が大きく、高温の γ と α の S 或は F を比較するには適しない。それで Johansson は γ の S が α のより A_3 点において $\Delta S_{\alpha-\gamma}$ = 變態熱/絶対温度 (A_3) だけ大なるようにした。著者の場合も亦その方針は同様である。たゞ採用した變態熱の値として Johansson は 32 cal/mol を用いているが著者は含熱量の計算の時と同様に 215.5 cal/mol とし $\Delta S_{\alpha-\gamma} = 215.5/1179 = 0.183 \text{ cal/mol}$ を用いた。それは最近の測定値⁽¹¹⁾ もそれに近いからである。かくして求めた $F_{0\gamma} - F_{0\alpha}$, $F_{0\gamma} - F_{01}$ の値は Table 1 第 3, 4 欄の如くである。なおこれらの値は高温の問題には採用出来るが低温には利用されないことは申すまでもない。

III. 擬平衡線の計算

(1) A_3 線 上述の各相の自由エネルギーを用いて先ず

(10) J.B. Austin, Ind. Eng. Chem., 24(1932), 1225, 1388.

(11) J. H. Averbary, E. Guiffiths, Proc. Roy. Soc. London, A 174 (1940), 1.

$$F_{0\gamma} - F_{0\alpha} + RT \left\{ \left(\varphi_\gamma - x_\gamma \frac{d\varphi_\gamma}{dx_\gamma} \right) - \left(\varphi_\alpha - x_\alpha \frac{d\varphi_\alpha}{dx_\alpha} \right) \right\} = 0 \dots\dots\dots (15)$$

$$F_{0\gamma} - F_{0\alpha} + RT \left(\frac{d\varphi_\gamma}{dx_\gamma} - \frac{d\varphi_\alpha}{dx_\alpha} \right) = 0 \dots\dots\dots (16)$$

この式に(2), (3), (9)を入れて書換え、 A_1 点 ($T_1 = 998^\circ \text{K}$) に於る値 ($F_{01} - F_{0\alpha 1} = 85 \text{ cal/gr-atam}$ $x_{\alpha 1} = 0.0020$ (0.043 wt. %) $x_{\gamma 1} = 0.0399$ (0.85 wt. %) を入れると

$$y_1 = 15.27 \times 10^{-4}$$

を得る。この値は $x_{\gamma 1}^2 = 15.92 \times 10^{-4}$ に近い。またこれを(3)に入れると

$$W = 550 \text{ cal/mol}$$

この値は極めて小さい。このことは γ 中の C 原子の分布は不規則に近いことを意味するものである。この W の値は誤差の範囲において零と見做し得るであろうけれども、一應この値を用いて計算を進めることにする。なおここで取扱う温度範囲を通じて y は x_γ^2 に近いと考えられるから、 $y = x_\gamma^2(1-u)$ とおき u に関する 2 次以上の項を無視して計算すると、(2)式は簡単になり

$$\varphi_\gamma = x_\gamma \ln x_\gamma + (1-x_\gamma) \ln (1-x_\gamma) + \frac{W}{RT} x_\gamma^2 \quad (17)$$

従つて(15), (16)も簡単に次の如くにかける。

$$\left(F_{0\gamma} - F_{0\alpha} \right) + RT \left\{ \ln(1-x_\gamma) - \frac{W}{RT} x_\gamma^2 - \rho \ln \left(1 - \frac{x_\alpha}{\rho} \right) \right\} = 0 \dots\dots\dots (18)$$

$$\left(F_{0\gamma 1} - F_{0\alpha 1} \right) + (k_\gamma - k_\alpha) (F_{01} - F_{0\alpha 1}) + RT \left\{ \ln \frac{x_\gamma}{1-x_\gamma} + 2 \frac{W}{RT} x_\gamma - \ln \frac{x_\alpha}{\rho - x_\alpha} \right\} = 0 \dots\dots (19)$$

(19)式中の第1項($F_{C\gamma_1}-F_{C\alpha_1}$)は、この式に平衡状態圖より知れている共析点における x_γ, x_α の値を入れて計算すると $F_{C\gamma_1}-F_{C\alpha_1}=-6849$, 第2項中の k_γ は第III節によつて定まり $k_\gamma=0.7339$, 残る未知の常數 k_α はこれを求める方法がない。然し若し Fe_3C 内におけると同様と考えれば $k_\alpha=1$ となり、 γ 内と等しいとすれば0.7339となるが、實際の k_α は恐らくこの兩者の間にあろう。従つて一應これら兩極端の値によつて計算することにする。これで(18)(19)に含まれた常數がすべて定まることになるから、この兩式は A_3 の γ 側及び α 側限界の濃度 x_γ, x_α を定める方程式となる。それによつて求めた結果は Table 1 及び Fig. 2 に記入してい

Fig. 2

る如くで、 $k_\alpha=1$ とした場合も $k_\alpha=k_\gamma$ とした場合も大差なく k_α の値は大して問題とならない。

(2) GC線 同一成分の γ と α とにおいて自由エネルギーの等しくなる如き擬平衡のGC線は(6)と(12)を $F_\gamma=F_\alpha$, $x_\gamma=x_\alpha=x$ として組合せると求められる。即ち

$$-(F_{O\gamma}-F_{O\alpha})+(F_{C\gamma}-F_{C\alpha})x+RT(\varphi_\gamma-\varphi_\alpha)=0 \quad \dots\dots(20)$$

これに(5), (11), (17)及び(9)式を入れると

$$\begin{aligned} & (F_{O\gamma}-F_{C\alpha})+[(F_{C\gamma_1}-F_{C\alpha_1})+(k_\gamma-k_\alpha) \\ & (F_{C\alpha}-F_{C\alpha_1})]x+RT\left\{x\ln x+(1-x)\ln(1-x)\right. \\ & \left.+x^2\frac{W}{RT}-\left\{x\ln\frac{x}{\rho}+(\rho-x)\ln\left(1-\frac{x}{\rho}\right)\right\}\right\}=0 \end{aligned} \quad \dots\dots(21)$$

(21)において $F_{O\gamma}-F_{O\alpha}$ は T の函数として數値的に知れて居り、他の常數については前節で求めた $F_{C\gamma_1}-F_{C\alpha_1}=-$

-6849 及び次節で得られる $k_\gamma=0.7339$ を用い、 k_α については前節の如く $k_\alpha=1, k_\alpha=k_\gamma$ の二つの場合を考える。かくして常數が定まると、(21)の x は T の函数として數値的に求められる。これ即ちGC線の與える濃度 x に對應するものである。Table 1 及び Fig. 2 にそれを記入してある。

(3) Acm線 Acm線は γ と $Fe_3C(\theta)$ の平衡であるから、或る温度における γ の自由エネルギー $-F_\gamma$ (ξ_γ, T)曲線へ同温度の θ の自由エネルギー $-\frac{1}{4}F_\theta$ の示す点より引いた接線の接點がAcm線上の濃度である。故に

$$\left(\frac{\partial F_\gamma}{\partial \xi_\gamma}\right)_T = \frac{\frac{1}{4}F_\theta - F_\gamma}{\frac{1}{4} - \xi_\gamma} \quad \dots\dots(22)$$

これに(6)式を入れると

$$\begin{aligned} F_\theta &= 3F_{O\gamma} + F_{C\gamma} + RT\left\{3(\varphi_\gamma - x_\gamma \frac{d\varphi_\gamma}{d\xi_\gamma}) \right. \\ & \left. + \frac{d\varphi_\gamma}{d\xi_\gamma}\right\} \quad \dots\dots(23) \end{aligned}$$

(5), (17)を入れ、 A_1 点を規準にとれば

$$\begin{aligned} (1-k_\gamma)(F_{C\theta}-F_{C\alpha_1}) &= [RT\{2\ln(1-x_\gamma) \\ & + \ln x_\gamma\} + W(2x_\gamma - 3x_\gamma^2)] - [\quad]_{A_1} \dots\dots(24) \end{aligned}$$

この式の中未知の常數 k_γ はAcm線上の $T=1130^\circ + 273^\circ$ での濃度 $x_\gamma=0.0804$ (1.70 wt.%)を入れて求めら

れ $k_\gamma=0.7339$ となる。かくして(24)の中の常數が定まり、 x_γ 従つて ξ_γ と T との關係が數値的に求められAcm線が畫かれる。その結果はFig. 1とTable 2に記入してある如くで從來の推測とあまり變りない。

(4) α の溶解度曲線(PQ線) Acm線におけると全く同様

Table 2

MSL	
$\begin{cases} k_\alpha=k_\gamma \\ k_\alpha=1 \end{cases}$	
Carbon WH%	Temp. °C
0.10	800
0.36	750
0.56	735
0.85	725
1.39	735
1.66	750

$$\left(\frac{\partial F_\alpha}{\partial \xi_\alpha}\right)_T = \frac{\frac{1}{4}F_\theta - F_\alpha}{\frac{1}{4} - \xi_\alpha} \quad \dots\dots(25)$$

が成立つ。これに(12)式を入れると(23)と相似の式を得る。それに(9)を入れ A_1 点を規準にとれば

$$\begin{aligned} (1-k_\alpha)(F_{C\theta}-F_{C\alpha_1}) &+ 3(F_{O\gamma}-F_{O\alpha}) \\ &- 3(F_{O\gamma_1}-F_{O\alpha_1}) = [RT\{3\rho\ln\left(1-\frac{x_\alpha}{\rho}\right) \\ &+ \ln\frac{x_\alpha}{\rho-x_\alpha}\}] - [\quad]_{A_1} \dots\dots(26) \end{aligned}$$

これを(i) $k_\alpha=1$ (ii) $k_\alpha=k_\gamma$ の二つの場合について計算すればTable 1 及び Fig. 2 に記入した様になる。

(5) $\gamma \rightleftharpoons \alpha + Fe_3C$ の擬平衡線 MSL $\gamma \rightleftharpoons \alpha + Fe_3C$ の眞の平衡は A_1 點の温度においてのみ保たれるのであるが、 A_1 の温度以上においても、若し α 或は Fe_3C が單一では折出し得ないと云う條件を賦與し得れば、擬平衡が成立し得るし、それは γ の自由エネルギーとそれが分解して生ずる $\alpha + Fe_3C$ の自由エネルギーとが等しい温度である。

今 γ 1 mol より分解して生ずる Fe_3C が m mol あるとすれば、擬平衡條件は

$$F\gamma = (1-4m)F\alpha + mF\theta \dots\dots\dots(27)$$

である。但し m は $\xi\gamma = (1-4m)\xi\alpha + m$ を満足すべきである。その代りに x を用いると

$$m = \frac{x\gamma - x\alpha}{(1+x\gamma)(1-3x\alpha)}$$

(27)に(6),(12)を入れて整理すると

$$F\theta - F\gamma = \frac{1}{x\gamma - x\alpha} [(1-3x\gamma)(F\theta\alpha) + x\alpha \\ (1-3x\gamma)(F\gamma - F\alpha) + RT\{(1-3x\alpha)\phi\gamma \\ - (1-3x\gamma)\phi\alpha\}] \dots\dots\dots(28)$$

この左邊はまた次の如くを書ける。

$$F\theta - F\gamma = (F\theta - F\theta_1) - (F\gamma - F\gamma_1) \\ + F\theta_1 - F\gamma_1 = (1-k\gamma)(F\theta - F\theta_1) + \\ F\theta_1 - F\gamma_1 \dots\dots\dots(29)$$

右邊の第1項は T のみの函数として知れ、第2項は(28)に共析點の値を入れて求め得る。また(28)に前項で求めた $x\alpha$ の値を入れるとこの式の右邊は T と $x\gamma$ のみの函数となる。故に(28)と(29)とを組合わせると、 $x\gamma$ が T の函数として求められる。これ即ち求めんとする $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ の擬平衡線であつて、計算の結果は Table 2 及び Fig. 2 に示す如くである。

IV. 考 察

上の計算値とこれに關係のある實測値とを比較し、これに検討を加えて見よう。

(1) A_3 線 この線の實測値は勿論 A_1 以上のものだけである。それに関しては幾多の文献がある。Fig. 1 には佐藤博士⁽¹²⁾ のものゝみを記入したが他の新しい文献も大體これに近い。今計算の結果をこれに比較すると、大體において一致を見るけれども、計算値の方が少し高濃度側にある。これは恐らく計算に用いた $F\gamma - F\alpha$ の値の誤差に基づくものであろう。その誤差の主な原因は A_3 點における變態

Table 3
($\Delta H_{\alpha\gamma} = 269 \text{ cal/mol}$)

Temp. °C	$F\gamma - F\alpha$ cal/mol	Wt. % of Carbon ($k_\alpha = k_\gamma$)		
		GS	GP	GC
400	460	5.94	0.082	1.55
500	327	4.03	0.092	1.13
600	202	2.40	0.082	0.71
650	147	1.69	0.069	0.52
700	95	1.07	0.049	0.34
725	77	0.85	0.043	0.28
750	58	0.63	0.034	0.21
800	23	0.25	0.015	0.09
850	10	0.11	0.009	0.04

熱の値であるから、今それを假りに 269 cal/mol とすれば Table 3 及び Fig. 2 の點線の如くなる。なお、この場合は W は殆ど零となり規則度は無視出来る。この補正曲線

と實測値とを比較すると、よく一致し、而かも A_3 直上で何れも傾斜が緩かになつてゐるがこれは鐵の磁氣變態に由來するものであることが計算から判る。尤も曲線の彎曲點は計算値の方が實測値より稍高い。それは、 C を溶かした α では、この點は純鐵のより低いにも拘らず、同様として計算してあるからである。 A_1 點以下の溫度では、傾斜がゆるやかとなり從來想像されてゐたものに近いが、比較的確線的な點は意外であつた。

次に α 側限界線 GP であるが、計算値と比較検討し得るほど正確な測定値がないのは残念である。計算値のみについて A_1 以下の曲線を見ると、濃度は 550° 附近を最大にしてそれより溫度降下するに従つて却つて減少の傾向がある。これは從來 GP の延長を Ar'' 線に近く或はそれに一致せしめて書いて、それを根據にして熱處理理論を立てゝいたことに對して警告を與えるものである。

(2) GC 線 GC 線は直接觀測されるものではない。しかし、 α が正方晶 Martensite (α') と著しくは違わないことを考えると、この GC 線は γ と α' の自由エネルギーの等しい線 GC' に似たものと推測される。GC' 線ならば α' 生成溫度の Ar'' と關係がある。即ち著者等⁽¹³⁾ の α' 生成に關する見解によると、 Ar'' 點は isothermal に規定される A_3 線とは關係なく、寧ろ adiabatic 従つて成分濃度の變化を伴わない時の擬平衡 GC' 線に關係があるのである。而かも變態歪のためにエネルギーを要するので、變化が adiabatic ならばそれだけエネルギーの低い martensite になる關係上、その値に相當するだけ過冷をして始めて變化が起る。變態歪エネルギーは C 量によつて著しい差があるとは考えられないから、過冷度も大體同程度と考えられる。従つて Ar'' 點は GC' 線と平行に近いものと考えられるが、Fig. 2 に示す如くに GC' 線に近かるべき GC 線がそうなつてゐる。このことは martensite 生成に關する著者等の見解を支持することになりそうである。

(3) Ac_m 線 A_1 點以上における實測値については幾多の文献があるが、最近のものは略佐藤博士⁽¹²⁾ の測定値に一致しているから Fig. 2 にはそれだけを示した。この圖でわかる様に計算値は濃度の大きな方にずれてゐる。この喰違ひは、計算に用いた數値の誤差によるものとは考えられないから、實驗値の誤差でなければ理論に不備な點があるためであらう。これは將來の研究にまたねばならない。

(4) PQ 線 これに關する實測値は正確なものがないから比較検討が出来ない。

(5) $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ 擬平衡線 この線は直接觀測されるものではない。著者等の見解によるとこの線の過冷點が Ar' になるのである。何れ別報で詳述する積りであるが、この線は Ar' 點(最大過冷)の示す線と略平行になるべきで、實際そうなつてゐるのは興味深い(Fig. 2)。

(12) 佐藤知雄, 金屬の研究, 6(1929), 53.

(13) 西山, 下村, 本誌, 12(1948) No. 2—3, P. 9; No. 5, P. 1.