セメンタイト/フェライト間の合金元素の 分配に対する磁性の効果

高 武 盛* 佐久間健人** 西 沢 泰 二**

Musong Ko, Taketo Sakuma and Taiji Nishizawa : Effect of Magnetism on the Partition of Alloying Elements between Cementite and Ferrite. It has been pointed out by Hillert et al. in 1967 that the partition of manganese between cementite and ferrite is markedly influenced by the magnetism of ferrite, and the temperature dependence of the partition coefficient shows an abnormal deviation from the ordinary Arrhenius equation in the vicinity of the Curie temperature. This work was intended to extend their idea to the other elements, and the partition coefficient of chromium, manganese, cobalt and nickel between cementite and ferrite at 700~500°C was measured. It was found that the partition coefficient of chromium and manganese increases considerably, and that of cobalt decreases abnormally as the equilibration temperature falls. In the case of nickel, the coefficient does scarcely show the sign of decrease contrary to the prediction from the Arrhenius equation. These findings are in good agreement with the theory proposed by Hillert et al. The partition of the elements between cementite and austenite was also studied, and a parameter $\Delta G_M^{a/rFe}$ representing the effect on the relative stability of ferrite and austenite was evaluated.

(Received October 17, 1975)

I. 緒 言

通常の鋼はフェライト基質中にセメンタイト粒の分散した組織の状態で使用されるので、鋼に添加された合金元素がセメンタイトとフェライトの両相にどのような比率で固溶しているかを明確にすることは特殊鋼の組織学における重要な課題の一つであり、これまでにも、Hultgren ら⁽¹⁾や佐藤ら⁽²⁾をはじめ多くの研究者によって実験がなされてきた。その結果、セメンタイトとフェライトの両相に固溶する合金元素濃度の比率は各合金元素に固有の値であって、合金元素の添加量にも、鋼の炭素含有量にも依存しない一定の値であることが確認された。Table 1 は現在もっともひろく採用されている各合金元素の分配係数(両相における重量%の比)の値を表示したものである。

上記のように合金元素がセメンタイト(以下 θ 相と略す)とフェライト(以下 α 相と略す)とに一定の比率で分配されるという事実は、この分配現象が Nernst-Berthelot の分配律と呼ばれる法則に従うことを示している。したがって、分配律の一般的な特性から判断するならば、分配係数は合金元素に固有の値ではあるが、平衡化の温度に応じて

変化すべきもので、その温度依存性はアレニウス形であろうと推定してよいはずである。しかしながら、Darken ら⁽³⁾、Koch ら^{(4)~(6)}ならびに邦武⁽⁹⁾などが Mn と Cr について行った実験値を整理してみると、平衡化温度の低下に伴う分配係数の増加は異常といえるほど急激であることがわかる。Hillert ら⁽¹⁰⁾はこのような分配係数の異常な温度依存性について熱力学的に解析し、その原因が α 相の磁気変態に基づくことをはじめて指摘した。ただし、700°C 以下の温度における合金元素の分配についての文献はほぼ前記のものだけにかぎられていて、あまり豊富とはいえず、また、熱力学的解析に必要な基礎データも不充分であったために、この問題についての考察が完全になされたとはいいがたい。

以上の理由から本研究では、 θ/α 間の合金元素の分配係数が 700°C 以下の温度でどのように変化するかを、Cr, Mn, Co, Ni の 4 つの元素について詳しく測定し、さらにその結果を Hillert らの手法にしたがって熱力学的に解析することにより、 α 相の強磁性と分配現象とのかかわりを明確にしようとするを第一の目的とした。このほかに本研究では、強磁性の影響のないオーステナイト(以

Table 1 Partition coefficient of alloying elements between cementite and ferrite at 700°C⁽¹⁾⁽²⁾.

Element	Cr	Mn	V	Mo	W	Ni	Co	Si
$\left(\frac{\text{wt\% in cementite}}{\text{wt\% in ferrite}}\right)$	28.0	10.5	9.0	7.5	2.0	0.34	0.23	0.03

* 東北大学大学院 (Graduate School, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学工学部金属材料工学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

下 γ 相と略す)と θ 相間の合金元素の分配の温度依存性についても調べ、上記の θ/α 間の分配についての結果と統合して解析することにより、 α/γ 両相の平衡に関する基礎的なパラメーター $\Delta G_M^{\alpha/\gamma Fe}$ の値を演繹的に導出し、これまでに報告されている $\Delta G_M^{\alpha/\gamma Fe}$ の値との対照についても言及する。

II. セメントナイトとフェライト(またはオーステナイト)間の分配係数

1. 実験試料

電解鉄(99.95%), 電解クロム(99.2%), 電解マンガン(99.9%), モンドコバルト(99.9%)およびモンドニッケル(99.9%)と、あらかじめ溶製した白鉄(3.6% C)を素材として、Table 2 に示したような組成を持つ11種類の試料をアルゴン雰囲気中で高周波溶解した。同表中のF1~F7の試料は θ/α 平衡の実験に供したもので、炭素量を約0.5 wt%とし、特殊炭化物を作りやすいCrについては θ 相への最大固溶度⁽²⁾を考慮してその添加量を約1 wt%にとどめた。またA1~A4の試料は θ/γ 平衡の実験に供したもので、いずれの試料にも約0.4 wt%のCrを添加してあるが、これは長時間の平衡化による黒鉛化を防止するとともに、Cr自身の分配を調べるためのものである。なお θ 相と γ 相間のMnの分配についてはすでに詳しい実験がHillertら⁽¹⁰⁾によってなされているので、ここではCr, Co, Niを含む試料のみを用意した。

Table 2 Chemical composition of specimens(wt%).

Alloy No.	C	Cr	Mn	Co	Ni
F 1	0.46	0.29	—	—	—
F 2	0.42	1.09	—	—	—
F 3	0.47	—	0.93	—	—
F 4	0.46	—	—	1.01	—
F 5	0.51	—	—	2.88	—
F 6	0.50	—	—	—	1.00
F 7	0.52	—	—	—	3.03
A 1	2.04	0.41	—	0.99	—
A 2	1.52	0.38	—	0.97	—
A 3	2.11	0.45	—	—	1.20
A 4	1.49	0.41	—	—	1.15

2. 実験方法

(1) セメントナイトとフェライトの平衡実験

熱間鍛造した各試料から8 mm ϕ × 80 mmの丸棒を切出し、真空炉で950°C 1 hrの溶体化を行ない、ついで850°Cまで炉冷してから水焼入れし、ただちに液体窒素に約30 min間浸漬して完全なマルテンサイト組織とした。これらの焼入状態にある各試片を透明石英管中に約1/3気圧のアルゴンと共に封入し、700~500°Cで50°C間隔ごとの温度で長時間の焼戻しを行って、 θ 相と α 相との平衡状態に到達するようにした。この際の平衡化の時間は各温度における合金元素の拡散係数の値を参考にし、充分に平衡化し得

ると予想される二通りの時間を選び、両試料についての結果を対比して完全平衡に達したことを確認した。 θ 相の組成の決定は従来の研究と同様に電解分離法⁽¹¹⁾によって抽出した θ 相を化学分析することにより行った。さらに分配係数の値は、以上のようにして求められた θ 相中の合金元素濃度と、試料中の炭素濃度から推定される θ 相の存在量とから、 α 相中の合金元素濃度を計算し、両者の比をとることによって決定した。

(2) セメントナイトとオーステナイトとの平衡実験

铸造したままの各試料から8 mm ϕ × 8 mmの丸棒を切出し、1150°Cで長時間の均質化焼鈍を行い、水中に焼入れたものを試片として使用した。平衡化の温度は1100, 950, 800°Cであり、分配平衡が達成されると予想されるよりもさらに長時間の平衡化を行った。この理由は、 γ 相と平衡する θ 相を純粋な形で鋼中から電解分離することは困難であることが知られているので⁽¹¹⁾、X線マイクロアナライザーによって θ 相中の合金元素を分析する必要上、直径約10ミクロン以上の大きさに θ 相の粒子を成長させねばならなかったためである。使用したX線マイクロアナライザーは島津製ARL-EMX型で、特性X線の取出角は52.5°であり、加速電圧20 kV、試料電流0.03 μ Aの条件下で点分析を行った。分析に用いた分光結晶はCr $K\alpha_1$ 線については石英結晶、Co, Niの $K\alpha_1$ 線についてはLiF結晶である。

分析に先立って、Cr, CoならびにNiを各1種類含有するFe-M 2元合金を用いて、濃度と特性X線の強度との関係を求めるための補足実験を行い、各元素についての検量式が次のように得られた。

$$\left. \begin{aligned} C_{Cr} &= 73.7 \times (I/I_0)_{Cr} \\ C_{Co} &= 100.6 \times (I/I_0)_{Co} \\ C_{Ni} &= 122.7 \times (I/I_0)_{Ni} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

ここで C_i ($i=Cr, Co, Ni$)は i 元素の重量%, $(I/I_0)_i$ は θ 相または γ 相中に固溶している i 元素の特性X線と純粋状態におけるそれとの相対強度比である。なお平衡試料の分析に際しては、純Fe-C 2元系の試料を熱処理して $\theta+\gamma$ の2相組織としたものを用いてバックグラウンドの補正を行った。

3. 実験結果

(1) セメントナイトとフェライト(またはオーステナイト)間の合金元素の分配

700~500°Cで平衡化した試料中の θ 相を分析して得られた合金元素濃度 C_M^{θ} (wt%)と、その値にもとづいて計算した α 相の合金元素濃度 C_M^{α} (wt%)とをTable 3に示した。Fig. 1は700°Cについての実験結果を文献値^{(1)~(9)}と比較したもので、両者にきわめて良い一致が見られる。また γ 相ならびにこれと平衡する θ 相中のCr, Co, Niの濃度をX線マイクロアナライザーによって分析した結果はTable 4に示すとおりである。

Table 3 Partition of alloying elements between cementite and ferrite.

Element	Equilibration	Alloy No.	C_M^{θ} (wt%)	C_M^{α} (wt%)	$C_M^{\theta}/C_M^{\alpha}$	y_M^{θ}	x_M^{α}	$K_M^{\theta/\alpha \dagger}$	$A_M^{\theta/\alpha \ddagger}$
Cr	700°C × 10 hr	F 1	2.76	0.11	25.09	0.0317	0.0011	29.73	6558
		F 2	10.95	0.44	24.89	0.1250	0.0044	32.48	6729
	650°C × 40 hr	F 1	3.14	0.08	39.25	0.0361	0.0008	46.88	7057
		F 2	12.33	0.34	36.27	0.1407	0.0034	48.15	7106
	600°C × 200 hr	F 1	3.36	0.068	49.41	0.0386	0.0006	67.00	7294
		F 2	13.59	0.25	54.36	0.1549	0.0025	73.32	7450
	550°C × 3000 hr	F 1	3.62	0.044	82.27	0.0413	0.0004	97.95	7497
		F 2	14.75	0.18	81.94	0.1679	0.0018	112.1	7718
	500°C × 10000 hr	F 1	4.02	0.020	201.0	0.0462	0.0002	242.0	8431
		F 2	14.89	0.17	87.59	0.1695	0.0017	120.1	7353
Mn	700°C × 10 hr	F 3	5.98	0.55	10.87	0.0652	0.0056	12.46	4877
	650°C × 40 hr	F 3	6.53	0.51	12.80	0.0712	0.0052	14.74	4935
	600°C × 200 hr	F 3	7.78	0.41	18.98	0.0848	0.0041	22.60	5409
	550°C × 3000 hr	F 3	9.16	0.31	29.55	0.0998	0.0031	35.76	5849
Co	700°C × 10 hr	F 4	0.28	1.06	0.264	0.0029	0.0101	0.280	-2461
		F 5	0.69	3.06	0.226	0.0070	0.0291	0.236	-2792
	650°C × 40 hr	F 4	0.24	1.07	0.224	0.0024	0.0101	0.239	-2625
		F 5	0.61	3.07	0.199	0.0062	0.0291	0.208	-2880
	600°C × 200 hr	F 4	0.22	1.07	0.206	0.0022	0.0101	0.219	-2634
		F 5	0.39	3.09	0.126	0.0040	0.0293	0.132	-3513
Ni	700°C × 10 hr	F 6	0.38	1.05	0.362	0.0039	0.0100	0.385	-1845
	675°C × 20 hr	F 7	0.98	3.20	0.306	0.0100	0.0305	0.321	-2141
	650°C × 40 hr	F 6	0.37	1.05	0.352	0.0038	0.0100	0.375	-1799
		F 7	0.94	3.21	0.293	0.0096	0.0306	0.307	-2166
	600°C × 200 hr	F 6	0.37	1.05	0.352	0.0038	0.0100	0.375	-1701
		F 7	0.89	3.21	0.277	0.0091	0.0306	0.288	-2159

† $K_M^{\theta/\alpha} = (y_M^{\theta}/y_{Fe}^{\theta}) / (x_M^{\alpha}/x_{Fe}^{\alpha})$ ‡ $A_M^{\theta/\alpha} = \Delta G_M^{\alpha \rightarrow \theta} + \Omega_{FeM}^{\alpha} - \Omega_{FeM}^{\theta}$

Fig.1 Partition of alloying elements between cementite and ferrite at 700°C.

(2) 分配係数の温度依存性

θ/α 間の分配に関する初期の研究は、分配係数が温度によってそれほど変化しないであろうという予想と、実験温度の低下と共に平衡化に長時間の加熱を必要とするなどの理由によって、主に 700°C での実測がなされた。しかし Darken ら⁽³⁾をはじめとする二、三の研究者^{(4)~(9)}によって分配係数が温度によって著しく変化することが明らかにされた。Fig.2, 3 は Table 3 に示した本研究の結果とこ

れらの文献値とを合わせて示したもので、平衡化温度の低下に伴って、Cr, Mn の分配係数は著しく大きくなり、Co については逆に小さくなることわかる。しかし Ni の分配係数は平衡化温度によってあまり変化しない。

一方、 θ/γ 間の分配は X 線マイクロアナライザーを用いることによって正確に調べられるようになったが、まだその報告数は非常に少ない。Fig.4, 5 は Table 4 に示した本研究の結果と従来の文献値^{(3) (10) (12)~(15)}とを合わせて示したもので、各合金元素の分配係数は θ/α 間の場合とはほぼ同様の傾向をもって変化するが、しかしその変化の度合はあまり急激ではない。

III. 分配現象の熱力学的解析

1. 正則溶体近似法による分配現象の記述

(1) フェライト相ならびにオーステナイト相における各成分の化学ポテンシャル

Fe-C-M 3 元系固溶体は Fe-M 系置換型固溶体中に C 原子が侵入型固溶したもので、厳密には正則溶体ではない。しかし、C ならびに M の濃度が低い領域では正則溶体近似によって熱力学関数を記述しても、本質的な支障をきたさないことが知られているので^{(12) (16)}、ここでも正則溶体近似法を採用すると、 γ 相における各成分の化学ポテンシャルは微小項を省略して次式によって近似される^{(10) (12)}。

$$\mu_{Fe}^{\gamma} \approx {}^0G_{Fe}^{\gamma} + RT \ln x_{Fe}^{\gamma} \quad (2-1)$$

$$\mu_C^{\gamma} \approx {}^0G_C^{\gamma} + \Omega_{FeC}^{\gamma} \cdot (1 - 2x_C^{\gamma}) + RT \ln x_C^{\gamma} \quad (2-2)$$

Table 4 Partition of alloying elements between cementite and austenite.

Element	Equilibration	Alloy No.	C_M^θ (wt%)	C_M^γ (wt%)	C_M^θ/C_M^γ	y_M^θ	x_M^γ	$K_M^{\theta/\gamma \dagger}$	$A_M^{\theta/\gamma \ddagger}$
Cr	1100°C × 200 hr	A 1	1.79	0.38	4.67	0.0205	0.0038	5.01	6100
		A 3	1.75	0.41	4.24	0.0201	0.0042	4.44	
	950°C × 300 hr	A 1	1.71	0.28	6.05	0.0196	0.0029	6.44	
		A 3	1.64	0.28	5.79	0.0189	0.0029	6.20	
	800°C × 700 hr	A 2	1.82	0.22	8.24	0.0209	0.0023	8.86	
		A 4	1.88	0.26	7.33	0.0217	0.0027	7.84	
Co	1100°C × 200 hr	A 1	0.52	1.00	0.52	0.0053	0.0088	0.56	-2160
	950°C × 300 hr	A 1	0.48	1.07	0.45	0.0049	0.0097	0.48	
	800°C × 700 hr	A 2	0.42	1.04	0.40	0.0042	0.0095	0.43	
Ni	1100°C × 200 hr	A 3	0.37	1.23	0.30	0.0038	0.0109	0.32	-3920
	950°C × 300 hr	A 3	0.32	1.33	0.24	0.0032	0.0120	0.25	
	800°C × 700 hr	A 4	0.23	1.25	0.18	0.0023	0.0115	0.20	

† $K_M^{\theta/\gamma} = (y_M^\theta/y_{Fe}^\theta)/(x_M^\gamma/x_{Fe}^\gamma)$ ‡ $A_M^{\theta/\gamma} = \Delta G_M^{\gamma \rightarrow \theta} + \Omega_{FeM}^\gamma - \Omega_{FeM}^\theta$

Fig.2 Temperature dependence of partition coefficient of Cr and Mn between cementite and ferrite.

Fig.3 Temperature dependence of partition coefficient of Co and Ni between cementite and ferrite.

Fig.4 Temperature dependence of partition coefficient of Cr and Mn between cementite and austenite.

Fig.5 Temperature dependence of partition coefficient of Co and Ni between cementite and austenite.

$$\mu_M^i \approx {}^0G_M^i + \Omega_{FeM}^i + W_{MC}^i \cdot x_C^i + RT \ln x_M^i \quad (2-3)$$

ここで ${}^0G_i^i$ ($i=Fe, C, M$) は i 成分が fcc 構造を組んだ場合の純粋状態における 1 モル当りの自由エネルギー, Ω_{FeC}^i と Ω_{FeM}^i は γ Fe-C, γ Fe-M 2 元系固溶体における相互作用パラメーター, W_{MC}^i は γ 相中における M 原子と C 原子の相互作用パラメーターであり, また x_i^i は i 成分の原子分率である.

α 相における各成分の化学ポテンシャルについても同様に正則溶体近似法を適用し, C 濃度が低いことを考慮して微小項を略すと次式のように表わされる⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾.

$$\mu_{Fe}^{\alpha} \approx {}^0G_{Fe}^{\alpha} + RT \ln x_{Fe}^{\alpha} \quad (3-1)$$

$$\mu_C^{\alpha} \approx {}^0G_C^{\alpha} + \Omega_{FeC}^{\alpha} + RT \ln x_C^{\alpha} \quad (3-2)$$

$$\mu_M^{\alpha} \approx {}^0G_M^{\alpha} + \Omega_{FeM}^{\alpha} + RT \ln x_M^{\alpha} \quad (3-3)$$

(2) セメンタイト相における化学ポテンシャル

Fe-C-M 3 元系における θ 相 (Fe, M)₃C の熱力学関数の近似は, θ 相を Fe₃C と M₃C とからなる擬 2 元系固溶体とみなして, 正則溶体近似法によって記述する Richardson⁽¹⁷⁾ の方法が現在一般的に採用されている⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾⁽¹⁵⁾. この近似法によると, 低合金濃度域の (Fe, M)₃C 中における Fe₃C と M₃C の化学ポテンシャルは次式によって表わされる.

$$\mu_{Fe_3C}^{\theta} \approx {}^0G_{Fe_3C}^{\theta} + \frac{3}{4} RT \ln y_{Fe}^{\theta} \quad (4-1)$$

$$\mu_{M_3C}^{\theta} \approx {}^0G_{M_3C}^{\theta} + \frac{3}{4} \Omega_{FeM}^{\theta} + \frac{3}{4} RT \ln y_M^{\theta} \quad (4-2)$$

ここで ${}^0G_{Fe_3C}^{\theta}$ と ${}^0G_{M_3C}^{\theta}$ は Fe₃C と M₃C 1 グラム原子あたりの自由エネルギー, Ω_{FeM}^{θ} は (Fe, M)₃C 中での Fe と M 原子との相互作用パラメーター, y_{Fe}^{θ} と y_M^{θ} は θ 相を構成する金属原子中の Fe と M の占める割合 ($y_M^{\theta} = x_M^{\theta} / (x_M^{\theta} + x_{Fe}^{\theta})$, $y_{Fe}^{\theta} = x_{Fe}^{\theta} / (x_M^{\theta} + x_{Fe}^{\theta})$) である. なお上式中に見られる係数 3/4 は, Fe と M あわせて 3/4 グラム原子だけが置換固溶し合うことに起因するものである.

(3) セメンタイト/フェライトまたはセメンタイト/オーステナイト間の分配式

Fe-C-M 3 元系における α 相または γ 相と θ 相とが平衡する場合には, 各相の自由エネルギー曲面に共通の接面が存在し, 化学ポテンシャルの間に次の関係が成立しなければならない.

$$4 \mu_{Fe_3C}^{\theta} = 3 \mu_{Fe}^{\alpha \text{ or } \gamma} + \mu_C^{\alpha \text{ or } \gamma} \quad (5-1)$$

$$4 \mu_{M_3C}^{\theta} = 3 \mu_M^{\alpha \text{ or } \gamma} + \mu_C^{\alpha \text{ or } \gamma} \quad (5-2)$$

合金元素の分配を記述する式を得るには, まず (5-1), (5-2) 両式から μ_C に関する項を消去して, 次式のように変換する.

$$4 (\mu_{Fe_3C}^{\theta} - \mu_{M_3C}^{\theta}) = 3 (\mu_{Fe}^{\alpha \text{ or } \gamma} - \mu_M^{\alpha \text{ or } \gamma}) \quad (6)$$

次に, 各成分の化学ポテンシャルの近似式 (2), (3) および (4) を式 (6) に代入して整理すると θ/α または θ/γ 間の分配を表わす近似式が次のように求められる.

$$K_M^{\theta/\alpha} = \left(\frac{y_M^{\theta}}{y_{Fe}^{\theta}} / \frac{x_M^{\alpha}}{x_{Fe}^{\alpha}} \right) \approx \exp \left[\frac{\Delta G_M^{\alpha \rightarrow \theta} + \Omega_{FeM}^{\alpha} - \Omega_{FeM}^{\theta}}{RT} \right] \quad (7-1)$$

$$K_M^{\theta/\gamma} = \left(\frac{y_M^{\theta}}{y_{Fe}^{\theta}} / \frac{x_M^{\gamma}}{x_{Fe}^{\gamma}} \right) \approx \exp \left[\frac{\Delta G_M^{\gamma \rightarrow \theta} + \Omega_{FeM}^{\gamma} - \Omega_{FeM}^{\theta} + W_{MC}^{\gamma} \cdot x_C^{\gamma}}{RT} \right] \quad (7-2)$$

ここで $\Delta G_M^{\alpha \rightarrow \theta}$ (または $\Delta G_M^{\gamma \rightarrow \theta}$) は次式によって表わされるパラメーターであり, α Fe (または γ Fe) と黒鉛とから 4/3 グラム原子の Fe₃C が形成される場合の生成自由エネルギーと, M 原子と黒鉛とから 4/3 グラム原子の M₃C が形成される場合の生成自由エネルギーとの差に相当する.

$$\Delta G_M^{\alpha \rightarrow \theta} = \left(\frac{4}{3} {}^0G_{Fe_3C}^{\theta} - {}^0G_{Fe}^{\alpha} - \frac{1}{3} {}^0G_C^{\alpha} \right) - \left(\frac{4}{3} {}^0G_{M_3C}^{\theta} - {}^0G_M^{\alpha} - \frac{1}{3} {}^0G_C^{\alpha} \right) \quad (8-1)$$

$$\Delta G_M^{\gamma \rightarrow \theta} = \left(\frac{4}{3} {}^0G_{Fe_3C}^{\theta} - {}^0G_{Fe}^{\gamma} - \frac{1}{3} {}^0G_C^{\gamma} \right) - \left(\frac{4}{3} {}^0G_{M_3C}^{\theta} - {}^0G_M^{\gamma} - \frac{1}{3} {}^0G_C^{\gamma} \right) \quad (8-2)$$

なお式 (7) で表わされる $K_M^{\theta/\alpha}$ (または $K_M^{\theta/\gamma}$) の値は, 合金元素濃度が微量のときには

$$K_M^{\theta/\alpha} = \left(\frac{y_M^{\theta}}{y_{Fe}^{\theta}} / \frac{x_M^{\alpha}}{x_{Fe}^{\alpha}} \right) x_{M \rightarrow 0}^{\alpha} \approx \frac{y_M^{\theta}}{x_M^{\alpha}}$$

$$K_M^{\theta/\gamma} = \left(\frac{y_M^{\theta}}{y_{Fe}^{\theta}} / \frac{x_M^{\gamma}}{x_{Fe}^{\gamma}} \right) x_{M \rightarrow 0}^{\gamma} \approx \frac{y_M^{\theta}}{x_M^{\gamma}}$$

となるから, これらは θ/α または θ/γ 間の M 原子の分配係数に相当するパラメーターに他ならない.

2. 分配現象におよぼす強磁性の影響

(1) 分配式中のパラメーターに対する磁性の効果

前節で得られた分配式 (7), ならびにその関連式 (8) に含まれるパラメーターの中で ${}^0G_{Fe}^{\alpha}$ と Ω_{FeM}^{α} の値はフェライト相に関するものであるから, 磁気変態に際して異常変化を示すと考えねばならない. まず ${}^0G_{Fe}^{\alpha}$, すなわち α Fe の自由エネルギーに対する磁性の影響については Zener⁽¹⁸⁾ をはじめとする多くの研究者⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾ によって解析され, 自由エネルギーを磁性の関与する項とそれ以外の項とに分けて次式のように表わす方式が確立された.

$${}^0G_{Fe}^{\alpha} = [{}^0G_{Fe}^{\alpha}]_{\text{Mag}} + [{}^0G_{Fe}^{\alpha}]_{\text{NM}} \quad (9)$$

Fig. 6 は Weiss⁽¹⁹⁾ によって計算された $[{}^0G_{Fe}^{\alpha}]_{\text{Mag}}$ の値を, エンタルピーならびにエントロピーの磁性項の値と共に図示したもので, A_2 点以下の温度では強磁性にもとづく安定化の効果により, $[{}^0G_{Fe}^{\alpha}]_{\text{Mag}}$ の値は大きな負の値をもつ. 温度上昇に伴って磁気エンタルピー $[{}^0H_{Fe}^{\alpha}]_{\text{Mag}}$ の値は増大し, α Fe を不安定にしようとするが, 一方スピンの無秩序化による磁気エントロピー $[{}^0S_{Fe}^{\alpha}]_{\text{Mag}}$ の急激な増加がみられるために, 結局 $[{}^0G_{Fe}^{\alpha}]_{\text{Mag}} = \{[{}^0H_{Fe}^{\alpha}]_{\text{Mag}} - T \cdot [{}^0S_{Fe}^{\alpha}]_{\text{Mag}}\}$ の値は高温になるにつれてさらに負の方向に変化している. このような温度上昇に伴う磁性項の特有な変化の結果として α Fe は $A_3 \sim A_4$ の温度で一旦 γ Fe よりも不安定になるが, A_4 点以上の温度で再び安定となり, δ 相として出現することが明らかにされた.

以上の解析結果を参照すると, 磁性に基づく ${}^0G_{Fe}^{\alpha}$ の値

Fig. 6 Magnetic terms in the thermodynamic functions of α iron (calculated by Weiss and Tauer⁽¹⁹⁾).

の負の方向への変化に対応して、分配係数の値は全般的に増加すると考えられるが、しかし、700~500°Cの温度域における $[G_{Fe}^{\alpha}]_{Mag}$ の値の変化は Fig. 6 に見られるように高々 200 cal/mol 程度であり、その変化率もあまり急激ではないことから、分配式(7)における G_{Fe}^{α} の磁性項の影響は θ/α 間の合金元素の分配にみられるような異常な温度依存性をひきおこすほどのものではないと考えられる。

次に分配式(7)における Ω_{FeM}^{α} の磁性との関連について考察する。このパラメーターは α 相中における Fe 原子と M 原子との相互作用、いいかえると Fe 原子と置換して M 原子が固溶したためのエネルギーの変化を表すもので、その磁性項は Fig. 7 に図式的に示したような温度依存性

Fig. 7 Anomaly in the temperature dependence of Ω_{FeM}^{α} due to the magnetic transition (schematic).

を持つと推定される。なぜならば、強磁性状態において Fe 原子のスピン間に働く交換力はいわゆる協力現象的なものであるから、そのエネルギーは A_2 点の温度を中心とする S 字型の曲線によって画かれるはずであり、M 原子の置換固溶はこの協力現象を乱す作用をするので、 Ω_{FeM}^{α} の磁性項は逆 S 字型の異常変化をすると考えざるを得ないからである。ただし Co を添加した場合には例外的に磁気スピンのモーメントが増大するので⁽²¹⁾、 Ω_{FeM}^{α} の磁性項は一般の合金元素の場合とは逆に、S 字型の変化を示すものと推定される。Hillert ら⁽¹⁰⁾ は以上のような考え方を定量的に表示する式を模索した結果、次のような、 Ω_{FeM}^{α} を非磁性項と磁性項とに分解した式を提示した。

$$\Omega_{FeM}^{\alpha} = [\Omega_{FeM}^{\alpha}]_{NM} + \left(\frac{dT_C}{dx_M} \right) \cdot [S_{Fe}^{\alpha}]_{Mag} \quad (10)$$

ここで dT_C/dx_M は M 原子の添加による A_2 点の温度変化率 (deg/mol) である。ただし著者ら⁽²²⁾ の熱力学的解析によると式(10)は合金元素濃度が低い場合にのみ妥当である。また dT_C/dx_M の値はあくまでも M 原子の効果を示す独自のパラメーターであって、現実の A_2 点に対する影響とはかならずしも一致しない。本研究に用いた試料はいずれも低合金鋼であるから、次節における実験値の解析に当っては Ω_{FeM}^{α} の近似式として式(10)を採用するが、その際 dT_C/dx_M の値は実験値を説明するのに適するように定めることにした。

(2) 実験値の解析

以下の解析では、最初に、磁気変態に基づく不確定要素の少ない θ/γ 間の分配について解析しておき、この結果にもとづいて θ/α 間の分配平衡について検討する。この際よりどころとする基本式は式(7)であるから、まず式(7-2)を次のように簡略化しておく。

$$K_M^{\theta/\gamma} \approx \exp \left\{ \frac{A_M^{\theta/\gamma} + W_{MC}^{\gamma} \cdot x_C^{\gamma}}{RT} \right\} \quad (11)$$

ここで $A_M^{\theta/\gamma} = \Delta G_M^{\gamma \rightarrow \theta} + \Omega_{FeM}^{\gamma} - \Omega_{FeM}^{\theta}$ である。この $A_M^{\theta/\gamma}$ の値を数値化するために、Table 4 に示した θ 相と γ 相の合金元素濃度をもとにして、分配係数 $K_M^{\theta/\gamma} [= (y_M^{\theta}/y_{Fe}^{\theta}) / (x_M^{\gamma}/x_{Fe}^{\gamma})]$ の値を計算し、これをアレニウス・プロットしたが、Fig. 8 の高温側の太い一点鎖線であって、Mn, Co, Ni については極めて良い直線性が見られる。Cr の場合には直線からわずかにはずれるが、この理由は後の式(12)に見られるように、 W_{CrC}^{γ} の値が大きな温度依存性を有することによる。これらのアレニウス・プロットの勾配から式(11)中の $A_M^{\theta/\gamma} + W_{MC}^{\gamma} \cdot x_C^{\gamma}$ の値を定め、さらに $W_{MC}^{\gamma} \cdot x_C^{\gamma}$ の値を差引くことによって $A_M^{\theta/\gamma}$ の値を求めると、Table 4 の最右欄に示したようにそれぞれの元素についてはほぼ一定の値を持つことがわかった[†]。この際、 W_{MC}^{γ} の値としては Fe-C-M 3 元系 γ 相中の炭素活量についての実験値^{(23)~(26)}

[†] Mn についての値は Hillert ら⁽¹⁰⁾ によって $A_M^{\theta/\gamma} = 2490$ と与えられている。

を参照して、それぞれ次のように評価した。

$$\begin{aligned} W_{Cr}^r &= -83060 + 45.21 T \quad (\text{cal/mol}) \\ W_{Mn}^r &= -11000 \quad (\text{cal/mol}) \\ W_{Co}^r &= +5800 \quad (\text{cal/mol}) \\ W_{Ni}^r &= +15100 - 4.37 T \quad (\text{cal/mol}) \end{aligned} \quad (12)$$

また、 γ 相の炭素濃度 x_C^r は、試料の合金元素濃度が低いので、すべて Fe-C 系におけるものと同一と仮定して、 $x_C^r = 0.0862$ (1100°C), $x_C^r = 0.0636$ (950°C), $x_C^r = 0.0435$ (800°C) とした⁽¹⁶⁾。Fig. 8 に示した細い一点鎖線は、上記の数値を式 (11) に入れて、 A_1 点以下の温度における仮想的な θ/γ 間の分配係数を計算した結果を示したものである。

Fig. 8 Temperature dependence of partition coefficient.

次に θ/α 間の分配について検討する。(7-1), (7-2) の両式から知られるように、分配係数 $K_M^{\theta/\alpha}$ と $K_M^{\theta/\gamma}$ の間には次の関係がある。

$$K_M^{\theta/\alpha} = K_M^{\theta/\gamma} \cdot \exp \left\{ \frac{({}^0G_{Fe}^r - {}^0G_{Fe}^\alpha) - ({}^0G_M^r - {}^0G_M^\alpha + \Omega_{FeM}^r - \Omega_{FeM}^\alpha) - W_{MC}^r \cdot x_C^r}{RT} \right\} \quad (13)$$

上式中の ${}^0G_{Fe}^r - {}^0G_{Fe}^\alpha$ は γ Fe と α Fe の自由エネルギー差 $\Delta {}^0G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ であり、すでに多くの研究者⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾ によって数値化されている。また ${}^0G_M^r - {}^0G_M^\alpha + \Omega_{FeM}^r - \Omega_{FeM}^\alpha$ は合金元素 M の α/γ 安定化パラメーター $\Delta G_M^{\alpha/\gamma Fe}$ と全く同等であって⁽²⁷⁾, A_3 , A_4 点の温度における値はこれまでの Fe-M 2 元系状態図の研究^{(28)~(34)} から正確に推定される。したがって

式 (13) は次のように書変えられる。

$$\begin{aligned} K_M^{\theta/\alpha} &= K_M^{\theta/\gamma} \cdot \exp \left\{ \frac{\Delta {}^0G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma} - \Delta G_M^{\alpha/\gamma Fe} - W_{MC}^r \cdot x_C^r}{RT} \right\} \\ &= \exp \left\{ \frac{A_M^{\theta/\gamma} + \Delta {}^0G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma} - \Delta G_M^{\alpha/\gamma Fe}}{RT} \right\} \end{aligned} \quad (14)$$

Fig. 8 の A_3 および A_4 点の温度に記した $\odot$ 印は、式 (14) 中の各パラメーターにそれぞれの数値を入れて計算した値で、これらの温度における仮想的な θ/α 間の分配係数に相当している。これらの点と、先に得られた A_1 点以下における値、すなわち $\bullet$ 印とを結ぶ線は、いずれの場合にも直線とならず、 A_2 点近傍の温度で特異な変化を示している。

このような $K_M^{\theta/\alpha}$ の値の異常な変化は前節で述べたように式 (7-1) あるいはそれらを変形した式 (13), (14) 中の Ω_{FeM}^α の値が α 相の磁気変態に伴って異常変化するためである。そこで、式 (14) 中の $\Delta G_M^{\alpha/\gamma Fe}$ を Ω_{FeM}^α の磁性項すなわち $(dT_C/dx_M^\alpha) \cdot [{}^0S_{Fe}^\alpha]_{\text{Mag}}$ と、それ以外の温度に対して 1 次式で表わし得る項とに分解して

$$\Delta G_M^{\alpha/\gamma Fe} = [\Delta G_M^{\alpha/\gamma Fe}]_{\text{NM}} - \left(\frac{dT_C}{dx_M^\alpha} \right) \cdot [{}^0S_{Fe}^\alpha]_{\text{Mag}} \quad (15)$$

のように表わし、1400~500°C のすべての点が式 (14) とよく適合するように上式のパラメーターの値をそれぞれ次のように定めた。

$$\begin{aligned} [\Delta G_{Cr}^{\alpha/\gamma Fe}]_{\text{NM}} &= -1730 + 0.22 T, & (dT_C/dx_{Cr}^\alpha) &= -715 \\ [\Delta G_{Mn}^{\alpha/\gamma Fe}]_{\text{NM}} &= -4500 + 0.96 T, & (dT_C/dx_{Mn}^\alpha) &= -1320 \\ [\Delta G_{Co}^{\alpha/\gamma Fe}]_{\text{NM}} &= +1440 + 0.37 T, & (dT_C/dx_{Co}^\alpha) &= +1030 \\ [\Delta G_{Ni}^{\alpha/\gamma Fe}]_{\text{NM}} &= -3200 + 1.20 T, & (dT_C/dx_{Ni}^\alpha) &= -400 \end{aligned} \quad (16)$$

Fig. 8 中のハッチングの値は強磁性の出現に伴って生ずる Ω_{FeM}^α の磁性項からの影響に対応するものであり、二点鎖線は低温においても強磁性状態とはならないと仮定した場合に予想される分配係数である。Fig. 8 で特に注意すべき点は Ni と Co の分配係数が、 θ/α と θ/γ の場合に大小関係が逆転していることであって、Table 1 にも示したように、 θ/α 間の分配係数は Ni の方が大きい。これに対して θ/γ 間の分配係数は Co の方が大きくなっている。この理由はこれら両元素の分配に対する強磁性の効果が逆方向であることによるのであって、 Ω_{FeCo}^α の値がキュリー点以下の温度で急激に負に、 Ω_{FeNi}^α が正に変化するためと考えられる。

(3) α/γ 安定化パラメーター $\Delta G_M^{\alpha/\gamma Fe}$ の評価

合金元素 M が α 相と γ 相の相対的安定度に対してどのような影響を与えるかを示すパラメーター $\Delta G_M^{\alpha/\gamma Fe}$ は、鋼における合金元素の機能を表わす重要な因子であるために、これまでにも各種の方法によって定量化が試みられてきた⁽²⁷⁾。ここでは Hillert ら⁽¹⁰⁾ の手法に従って、 θ 相と α 相または γ 相間の分配平衡の実測値から $\Delta G_M^{\alpha/\gamma Fe}$ の値を評価する。この方法の特長は、 α/γ 両相間の平衡を実測し難いような温度におけるパラメーターの値を熱力学的解析法の利点を活かして間接的に導出する点にあり、その基本式

は式(13), (14)を変形した次式によって与えられる.

$$\Delta G_M^{a/rFe} = {}^0G_M^r - {}^0G_M^a + \Delta G_{FeM}^r - \Delta G_{FeM}^a \\ = RT \ln (K_M^{\theta/\alpha} / K_M^{\theta/r}) - \Delta G_{Fe}^{a \rightarrow r} + W_{MC}^r \cdot x_C^r \quad (17)$$

上式により Cr, Mn, Co, Ni の各元素についての $\Delta G_M^{a/rFe}$ を計算した結果は Fig. 9, 10 に示したとおりであって, Cr, Mn, Ni の $\Delta G_M^{a/rFe}$ は磁気的な効果によって, キュリー点近傍から低温側において著しく負の方向に変化し, Co は逆に正の方向に変化していることがわかる. このことは次のように理解される. Mn, Ni はすべての温度で r

相を安定化するが, その傾向は A_2 点以下の温度でさらに強くなる. Cr は A_4 点近傍の高温側では α 相安定化元素であるが, 温度が低くなると r 相を安定化するようになり, 特に A_2 点以下の温度で著しい. これに対して Co は高温側では r 相を安定化するが, 低温では強力な α 相安定化元素に転ずる. このような α/r 安定化パラメーターの異常な温度依存性の根源が式(17)中の ΔG_{FeM}^r の値に対する磁気効果にあることは前記したとおりである. なお本結果とこれまでに報告されている結果(10)(27)(35)~(37)とが全体的に良く一致していることは, 式(17)の關係を用いて, θ/α ならびに θ/r 間の平衡実験により $\Delta G_M^{a/rFe}$ の値を間接的に導出した方法が適切なものであったことを示すものと考えてよいであろう.

IV. 総 括

合金鋼におけるセメンタイトとフェライト間の合金元素の分配に関する研究はこれまでに数多く報告されてきた. しかしながら, 分配係数の温度依存性に注目した研究はきわめて少ない. 本研究では Cr, Mn, Co, Ni の 4 元素の分配係数を 700~500°C の温度で詳しく測定し, 正則溶体近似法に基づく熱力学的解析によって検討した. その結果, キュリー点近傍より低温側で Cr, Mn の分配係数が急激に増大し, また Co の分配係数が急激に減少するような異常な温度依存性が見出され, その原因がフェライト相の強磁性にあることを明らかにした. 一方, 強磁性とのかかわりあいのないセメンタイトとオーステナイト間の Cr, Co, Ni の分配係数を測定した結果, その温度依存性は通常のアレニウス形であることが確かめられた. これらのセメンタイトとフェライトならびにセメンタイトとオーステナイト間の分配係数に基づいて, 合金元素がフェライトとオーステナイトのいずれを安定化するかを示すパラメーター $\Delta G_M^{a/rFe}$ の値を導出し, このパラメーターに対してもフェライト相の強磁性の効果が明瞭に表われることを示した.

最後に本研究に熱心な御協力をいただいた東北大学工学部学生並木邦夫氏(現, 株式会社日本特殊鋼研究所)ならびに同工学部加藤正氏に深く感謝します.

文 献

- (1) A. Hultgren and K. Kuo : Mem. Sci. Rev. Met., **50** (1953), 847.
- (2) 佐藤知雄, 西沢泰二 : 金属学会誌, **19** (1955), 385.
- (3) R. W. Gurry, J. Christakos and L. S. Darken : Trans. ASM, **53** (1961), 187.
- (4) W. Koch and H. Keller : Arch. Eisenhüttenw., **35** (1964), 1173.
- (5) W. Koch, J. Dittmann and H. Keller : Arch. Eisenhüttenw., **39** (1968), 457.
- (6) F. Leiber and W. Koch : Arch. Eisenhüttenw., **42** (1971), 106.
- (7) H. El-Naggar and W. Koch : Arch. Eisenhüttenw., **44** (1973), 609.

Fig. 9 Temperature dependence of $\Delta G_{Cr}^{a/rFe}$ and $\Delta G_{Mn}^{a/rFe}$.

Fig. 10 Temperature dependence of $\Delta G_{Co}^{a/rFe}$ and $\Delta G_{Ni}^{a/rFe}$.

- (8) J. Philipp and W. Koch : Arch. Eisenhüttenw., **40** (1969), 585.
- (9) 邦武立郎 : 金属学会誌, **29** (1965), 653.
- (10) M. Hillert, T. Wada and H. Wada : J. Iron Steel Inst., **205** (1967), 539.
- (11) 佐藤知雄, 金子秀夫, 西沢泰二 : 金属学会誌, **19** (1955), 336.
- (12) T. Nishizawa : *Thermodynamic Study of Fe-C-Mn, Fe-C-Cr and Fe-C-Mo Systems*, Report 4602, Swedish Board for Technical Development, Stockholm, (1967).
- (13) R. Benz, J. F. Elliott and J. Chipman : Met. Trans., **4** (1973), 1975.
- (14) 佐久間健人, 熊谷仁治, 西沢泰二 : 鉄と鋼, **60** (1974), 2153.
- (15) R. Benz, J. F. Elliott and J. Chipman : Met. Trans., **5** (1974), 2235.
- (16) 長谷部光弘, 西沢泰二 : 金属学会誌, **38** (1974), 46.
- (17) F. D. Richardson : J. Iron Steel Inst., **175** (1953), 33.
- (18) C. Zener : J. Metals, **7** (1955), 619.
- (19) R. J. Weiss and K. H. Tauer : Phys. Rev., **102** (1956), 1490.
- (20) L. Kaufman, E. V. Clougherty and R. J. Weiss : Acta Met., **11** (1963), 323.
- (21) W. M. Lomer and W. Marchall : Phil. Mag., **3** (1958), 185.
- (22) 高 武盛, 西沢泰二 : 金属学会誌に投稿予定.
- (23) J. C. Greenbank : J. Iron Steel Inst., **209** (1971), 986.
- (24) T. Wada, H. Wada, J. E. Elliott and J. Chipman : Met. Trans., **3** (1972), 1657.
- (25) R. P. Smith : Trans. Met. Soc. AIME, **233** (1965), 397.
- (26) K. Natesan and T. F. Kassner : Met. Trans., **4** (1973), 2557.
- (27) 石田清仁, 西沢泰二 : 金属学会誌, **35** (1972), 270.
- (28) E. Baerlecken, W. A. Fischer and K. Lorenz : Stahl u. Eisen, **81** (1961), 768.
- (29) A. R. Troiano and F. T. McGuire : Trans. ASM, **31** (1943), 340.
- (30) A. Hellawell and W. Hume-Rothery : Phil. Trans. Soc. London, **A 249** (1957), 417.
- (31) B. Predel and W. Gust : Arch. Eisenhüttenw., **43** (1972), 721.
- (32) 石田清仁 : 東北大学大学院工学研究科博士論文, (1974).
- (33) J. I. Goldstein and R. E. Ogilvie : Trans. Met. Soc. AIME, **233** (1965), 2083.
- (34) W. A. Fischer, K. Lorenz and H. Fabritius : Arch. Eisenhüttenw., **37** (1966), 79.
- (35) H. Harvig, G. Kirchner and M. Hillert : Met. Trans., **3** (1972), 329.
- (36) G. Kirchner, T. Nishizawa and B. Uhrenius : Met. Trans., **4** (1973), 167.
- (37) L. Kaufman and H. Nesor : Z. Metallk., **64** (1973), 249.

起電力法による Co_3B および Co_2B の熱力学的性質の研究*

大 森 慎一郎** 橋 本 雍 彦**

Shinichiro Omori and Yasuhiko Hashimoto : Studies on Thermodynamic Properties of Co_3B and Co_2B by e.m.f. Measurements. The e.m.f. measurements were made on the cell,

by using a Co-B alloy containing about 20 at% B. The e.m.f. values were used in calculation of the thermodynamic properties of Co_3B and Co_2B . The calculated thermodynamic properties are as follows :

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_{\text{Co}_3\text{B}}^\circ &= -25229 + 4.775 T \pm 100 \text{ cal/mol} \\ \Delta H_{\text{Co}_3\text{B}}^\circ &= -25229 \text{ cal/mol} \\ \Delta S_{\text{Co}_3\text{B}}^\circ &= -4.775 \text{ e.u.} \end{aligned} \right\} (1090 \sim 1200^\circ \text{K})$$

and

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_{\text{Co}_2\text{B}}^\circ &= -41322 + 19.172 T \pm 100 \text{ cal/mol} \\ \Delta H_{\text{Co}_2\text{B}}^\circ &= -41322 \text{ cal/mol} \\ \Delta S_{\text{Co}_2\text{B}}^\circ &= -19.172 \text{ e.u.} \end{aligned} \right\} (970 \sim 1150^\circ \text{K})$$

In the diagram of the e.m.f. vs temperature, the intersection of a line for the system $\text{Co} + \text{Co}_3\text{B}$ with a line for the system $\text{Co} + \text{Co}_2\text{B}$ yielded a eutectoidal temperature of 845°C .

(Received October 31, 1975)

** 姫路工業大学金属材料工学教室 (Department of Materials Science, Himeji Institute of Technology, Himeji)

* 1975 年 5 月粉体および粉末冶金協会東京大会に発表