助教授

教授



析出物の溶解度の熱力学

Thermodynamics for Solubility Product of Precipitates in Steels

大谷博司 九州工業大学 工学部物質工学科 Hiroshi Ohtani 長谷部光弘 九州工業大学 工学部物質工学科 Mitsuhiro Hasebe

上緒言

鋼中に出現する多くの析出物は溶解度が小さいという特徴 をもつために、高温における結晶粒成長を抑制する上で有効 な析出物としてマイクロアロイング技術の中核を担ってき た。また最近ではIF鋼などの極低炭素鋼において、成形後 の強度向上に用いられるなど、きわめて精緻な応用技術が開 発されている析出物もある。そこで本稿では、これらの析出 物の鋼中への溶解度を計算するために必要な熱力学的基礎に ついて解説する。

2 溶解度計算のための熱力学

まず溶解度の計算に必要な熱力学モデルについて考えてみ よう。Fe-M-X3元系固溶体において、金属主格子にFeと M原子が、侵入型副格子にX原子と空孔が配置する(Fe, M)_a (X, va)_cのような溶体を仮定する。FeにCやNなどの侵入型 原子が含まれる場合には、金属元素が構成する八面体の中心 にこれらの小さな原子が固溶すると考えてよい。この溶体の 1モルあたりの自由エネルギーをHillertら¹⁾による副格子モ デル (Sublattice model) で記述すると(1) 式のように表さ れる。溶体がフェライト (Ferrite)の場合には、自由エネル ギーへの磁気変態の効果を考慮する必要があるが、その扱い についてはAppendixのA-1に示した。

 $G_{m} = y_{Fe} y_{X}^{\circ} G_{Fe:X} + y_{M} y_{X}^{\circ} G_{M:X} + y_{Fe} y_{va}^{\circ} G_{Fe:va} + y_{M} y_{va}^{\circ} G_{M:va}$ $+ RT \{ a (y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_{M} \ln y_{M}) + c (y_{X} \ln y_{X} + y_{va} \ln y_{va}) \}$ $+ y_{Fe} y_{M} (y_{X} L_{Fe, M:X} + y_{va} L_{Fe, M:va}) + y_{X} y_{va} (y_{Fe} L_{FeX, va} + y_{M} L_{M:X, va})$ $+ y_{Fe} y_{M} y_{X} y_{va} L_{Fe, M:X, va} \cdots (1)$

(1) 式において $^{\circ}G_{\text{Feva}}$, $^{\circ}G_{\text{M:va}}$ の定義は、主格子 (Main lattice) をFe あるいはM原子が占有し、侵入型格子 (Interstitial sublattice) には空孔 (Vacancy) が配置した場合の自由

エネルギーであるので、純粋のFeとMの自由エネルギーを 表すことになる。また、 $^{\circ}G_{FeX}$ 、 $^{\circ}G_{M:X}$ は侵入型格子がすべて X原子によって占有された場合の仮想的な化合物Fe_aX_eと M_aX_eの自由エネルギーである。aとcはそれぞれの格子の大 きさを示す因子であり、fccではa=c=1, bccではa=1, c=3である。Lは相互作用パラメータで、下付きの記号は ":"で区切られたものが異なる副格子であり、","は同じ副 格子上での元素を意味する。たとえば、L_{Fe,MX}は侵入型サ イトがすべてX原子に占有されたときの、主格子上でのFe とM原子間の相互作用エネルギーを表す。またyはその元素 が置かれた副格子上での原子分率を示し、通常の原子分率x との間に次のような関係が成立する。

$$y_{\rm M} = 1 - y_{\rm Fe} = \frac{x_{\rm M}}{x_{\rm Fe} + x_{\rm M}} = \frac{x_{\rm M}}{1 - x_{\rm X}} \dots (2)$$
$$y_{\rm X} = 1 - y_{\rm va} = \frac{x_{\rm X}}{(c/a)(1 - x_{\rm X})} \dots (3)$$

 $(A, B)_a(C, D)_c$ で表される副格子モデルにおける各成分の化 学ポテンシャル (Chemical potential) は一般に次の式によ り求めることができる。

$$\mu_{A_{a}C_{c}} = a\mu_{A} + c\mu_{C} = G_{m} - \sum_{j} y_{j} \frac{\partial G_{m}}{\partial y_{j}} + \frac{\partial G_{m}}{\partial y_{A}} + \frac{\partial G_{m}}{\partial y_{C}}$$
(4)

この式を(1)式の自由エネルギーに適用することにより、 このFe、MおよびXの化学ポテンシャルは次のように導か れる。

$$\mu_{\rm X} = (1/c) \{ y_{\rm Fe} (^{\circ}G_{\rm Fe:X} - ^{\circ}G_{\rm Fe:va} + L_{\rm Fe:X, va}) + y_{\rm M} (^{\circ}G_{\rm M:X} - ^{\circ}G_{\rm M:va} + L_{\rm M:X, va}) \} + RT \ln \{ y_{\rm X}/(1-y_{\rm X}) \} - 2 (1/c) y_{\rm X} (y_{\rm Fe} L_{\rm Fe:X, va} + y_{\rm M} L_{\rm M:X, va}) + (1/c) y_{\rm Fe} y_{\rm M} \{ L_{\rm Fe, M:X} - L_{\rm Fe, M:va} + (1-2y_{\rm X}) L_{\rm Fe, M:X, va} \}$$

$$(7)$$

3 2元系化合物の固溶度の計算

固溶度の計算例として、Fe-B2元系のオーステナイト (Austenite)に対するFe₂Bの固溶度について考えてみよう。 ただしB(ホウ素)はFe中で八面体位置(Octahedral site) に侵入型に固溶し、Fe₂Bは組成幅をもたない化学量論相 (Stoichiometric phase)であるとする。このときオーステ ナイト(γ)に対するFe₂Bの固溶度は、Fig.1に示したよう に、オーステナイトのFeの化学ポテンシャル μ_{Fe}^{Fe} とBの化 学ポテンシャル μ_{B}^{Fe} を結ぶ直線がFe₂Bの自由エネルギー $G_{Fe_{2}B}$ に接する条件によって決定されるので、必要な平衡条 件 (Equilibrium condition) は (8) 式となる。

ここで[°] $G_{Fe_{2B}}$ はFe原子2モルとB原子1モルから構成される Fe₂Bの自由エネルギーである。そこでFe-B2元系オーステ ナイトに侵入型の副格子モデルを適用し、Bの含有量がきわ めて小さいことを考慮するとFeとBの化学ポテンシャルは



Fig.1 Equilibrium condition between austenite and Fe₂B phase

$$u_{\rm Fe}^{\gamma} = {}^{\circ}G_{\rm Feva}^{\gamma} + RT\ln(1-y_{\rm B}^{\gamma}) \cdots (9)$$

$$\mu_{B}^{\gamma} = {}^{\circ}G_{\text{Fe:B}}^{\gamma} - {}^{\circ}G_{\text{Fe:va}}^{\gamma} + L_{\text{Fe:B, va}}^{\gamma} + RT \ln \left\{ y_{B}^{\gamma} / (1 - y_{B}^{\gamma}) \right\}$$
(10)

(9), (10) 式を(8) 式に代入して

$$^{\circ}G_{\text{Fe}_{2}\text{B}} = 2^{\circ}G_{\text{Fe},\text{va}}^{\gamma} + ^{\circ}G_{\text{Fe},\text{B}}^{\gamma} - ^{\circ}G_{\text{Fe},\text{va}}^{\gamma} + L_{\text{Fe},\text{B},\text{va}}^{\gamma} + RT \ln y_{\text{R}}^{\gamma} (1 - y_{\text{R}}^{\gamma}) \cdots (11)$$

となる。 $y_B^{\gamma} \ll 1$ であることを考慮して (11) 式をさらに整理 すれば

$$\mathbf{x}_{\mathrm{B}}^{\gamma} = \exp\left(\frac{(^{\circ}G_{\mathrm{Fe}_{2\mathrm{B}}} - 2^{\circ}G_{\mathrm{Fe};\mathrm{va}}^{\gamma} - ^{\circ}G_{\mathrm{B}}^{\prime hombo})}{-(^{\circ}G_{\mathrm{Fe};\mathrm{B}}^{\gamma} - ^{\circ}G_{\mathrm{Fe};\mathrm{va}}^{\gamma} - ^{\circ}G_{\mathrm{B}}^{\prime hombo}) - L_{\mathrm{Fe};\mathrm{B},\mathrm{va}}^{\gamma}}\right)$$

$$(12)$$

が得られる。(12) 式の熱力学パラメータは熱力学的解析に より (13) ~ (15) 式のように求められている²⁾。ただし ° $G_{\rm B}^{rhomb}$ は斜方晶Bの自由エネルギーを表している。

$${}^{\circ}G_{\text{Fe}_{2}\text{B}} - 2 {}^{\circ}G_{\text{Fe}_{va}}^{\gamma} - {}^{\circ}G_{\text{B}}^{r\,hombo} = -71100 + 2.61T \,(\text{J/mol})$$
(13)

ここで m_{Fe} , m_{B} をそれぞれFeとBの原子量、 w_{Fe}^{γ} , w_{B}^{γ} をオ ーステナイト中でのFeとBの質量分率とすれば

$$x_{\rm B}^{\gamma} = \frac{\frac{w_{\rm B}}{m_{\rm B}}}{\frac{w_{\rm Fe}^{\gamma}}{m_{\rm Fe}} + \frac{w_{\rm B}^{\gamma}}{m_{\rm B}}} \cong \frac{m_{\rm Fe}}{m_{\rm B}} \cdot w_{\rm B}^{\gamma}$$
$$= \frac{m_{\rm Fe}}{m_{\rm B}} (\rm ppmB) \cdot 10^{-6} \cdots (16)$$

これを用いればオーステナイトに対するBの固溶度は

$$(\text{ppmB}) = 194000 \cdot \exp(-2.3 - 8900/T) \dots (17)$$

4 MX型化合物の固溶度の計算

次に3元系化合物の固溶度の計算例として、オーステナイ トに対するMX型化合物の固溶度について考えてみよう。金 属元素Mと非金属元素X(たとえばCやN)が1:1に結合し たMX型化合物の自由エネルギーをG_{MX}としてMXへのFe の固溶度が小さいとすれば、Fig.2よりオーステナイトとの 平衡条件は(18)式で表されることがわかる。

$$^{\circ}G_{\rm MX} = 2G_{\rm MX} = \mu_{\rm M}^{\gamma} + \mu_{\rm X}^{\gamma}$$
(18)

ここで[°] G_{MX} はM原子1モルとX原子1モルから構成される MXの自由エネルギー (Gibbs free energy) である。(6)、 (7)式において、MおよびXの添加量がごく少ないことを考 慮して組成の高次項を省略するとMとXの化学ポテンシャ ルは次のように近似できる。

$$\mu_{\rm M} = (1/a)^{\circ} G_{\rm M:va} + RT \ln y_{\rm M} + (1/a) L_{\rm Fe, M:va} + (1/a) y_{\rm X} W_{\rm MX} \cdots (19)$$

$$\mu_{\rm X} = (1/c) (^{\circ}G_{\rm Fe:X} - ^{\circ}G_{\rm Fe:va}) + RT \ln y_{\rm X} + (1/c) L_{\rm Fe:X, va} + (1/c) y_{\rm M} W_{\rm MX} \qquad (20)$$

ただし

$$W_{\text{MX}} = {}^{\circ}G_{\text{M:X}} - {}^{\circ}G_{\text{M:va}} - {}^{\circ}G_{\text{Fe:X}} + {}^{\circ}G_{\text{Fe:va}} + L_{\text{Fe, M:X}} - L_{\text{Fe, M:X, va}} + L_{\text{M:X, va}} - L_{\text{Fe; X, va}} + L_{\text{Fe, M:X, va}} - L_{\text{Fe; M:X, va}} - L_{\text{Fe;$$

である。このパラメータはMおよびXの固溶度が微量であ るときにはFeの無限希薄溶体 (Infinitely dilute solution) 中 でのMとX原子間の相互作用 (Interaction) を表し、相互作 用母係数 ε (Interaction parameter) との間に $W_{MX} = RT \varepsilon_X^M$ の関係が成立する³⁾。(18) ~ (20) 式よりMX型化合物の溶 解度積 (Solubility product) を近似すると (22) 式のように なる。

この式を用いてオーステナイトに対するチタン窒化物 (TiN)



Fig.2 Equilibrium condition between austenite and MX-type precipitate

の固溶度を具体的に計算してみよう。オーステナイトでは a=c=1であり、TiおよびNの固溶度がきわめて小さいの で (22) 式右辺の最後の項は省略することができる。このこ とより

が成立する。この式に含まれる熱力学パラメータはいずれ も状態図の熱力学的解析により以下のように評価されてい る⁴⁻⁶⁾。

$$^{\circ}G_{\text{TiN}} - ^{\circ}G_{\text{Tiva}}^{\gamma} - 1/2 \,^{\circ}G_{\text{N}_{2}}^{gas} = -388680 + 114.39T \,(\text{J/mol})$$
(24)

$$^{\circ}G_{\text{Fe:N}}^{\gamma} - ^{\circ}G_{\text{Fe:va}}^{\gamma} - 1/2 \,^{\circ}G_{N_2}^{gas} = -4000 + 76.46T \, (\text{J/mol})$$
.....(25)

$$L_{\rm Fe, Ti:va}^{\gamma} = -93200 + 30T ~(J/mol) \cdots (26)$$

$$L_{\rm Fe:N, va}^{\gamma} = -26150 ~(J/mol) \cdots (27)$$

ただし (24) 式については、原論文⁴⁾ではTiの基準をhcp基 準にとってあるが、これをfcc基準へ変換した値を示した。 また (25) 式においてはFeの基準をfccへ変更し、溶解度積 の表現を簡単にするために原論文⁵⁾に含まれるやや複雑な温 度依存性を一次式に変更した。これらのパラメータを (22) 式に代入し、さらに (16) 式に示したようなモル分率から質 量%への変換を行うことによって、オーステナイトに対する TiNの固溶度として (28) 式が得られる。

(28) 式において[]は質量%を表している。パラメータに 上記のような近似が導入されているために、(28)式は原論 文⁴⁾と比較するとわずかに表記が異なっているが、溶解度積 の値としてはほぼ同じ結果を与える。

同様にしてフェライトに対するTiNの固溶度は

で表される。この式に含まれる熱力学パラメータは以下のように評価されている⁴⁻⁶⁾。

 $^{\circ}G_{\text{TiN}} - ^{\circ}G_{\text{Tiva}}^{\alpha} - 1/2^{\circ}G_{\text{N}_{2}}^{gas} = -388190 + 118.75T \text{ (J/mol)}$ (30)

 $^{\circ}G_{\text{Fe:N}}^{a} - ^{\circ}G_{\text{Fe:va}}^{a} - 3/2 \, ^{\circ}G_{N_{2}}^{gas} = 93562 + 165.07T \, (\text{J/mol})$(31)

ただし (30) 式については、Tiの基準を原論文⁴⁾における hcp基準からbcc基準へ変換した値を示した。これよりフェ ライトに対するTiNの固溶度として (34) 式が得られる。

 $\log[\% \text{Ti}][\% \text{N}] = -\frac{16570}{T} + 4.83 \cdots (34)$

MX型化合物の固溶度に及ぼす合金元素の影響

(1) 式に示される自由エネルギーを (Fe, M_1 , M_2)_a (X, va)_c 型の固溶体に拡張することにより、(22) 式の固溶度に及ぼ す合金元素 M_2 の影響について考察することができる⁷⁾。自 由エネルギーの表現については紙数の制約から省略し、(22) 式に対応する M_1 Xの溶解度積の近似式を (35) 式に示した。

$$\ln (y_{M_1} y_X) = \ln (y_{M_1} y_X)_0$$
$$- \frac{1}{RT} y_{M_2} \left\{ \frac{W_{M_2 X}}{c} - \frac{1}{a} (L_{\text{Fe}, M_1:va} + L_{\text{Fe}, M_2:va}) \right\}$$

ここで $\ln(y_{M_1}y_x)_0$ は (22) 式で表されるFe- M_1 -X3元系の固 溶度である。したがって右辺第2項がMX型化合物の固溶度 に及ぼす合金元素の影響を表しており、ここには合金元素 M_2 に関係するパラメータとして W_{M_2X} と L_{Fe, M_2va} が含まれ る。これらはすでに述べたように、それぞれFe希薄溶体中 での M_2 とX原子間の相互作用ならびにFe- M_22 元系での異 種原子間の相互作用を表している。この2種類のパラメータ を比較すると、その絶対値は一般には W_{M_2X} の方が大きく、 合金元素の影響において支配的因子になっている。したがっ て、合金元素が固溶度を増加させるか減少させるかは、この パラメータの符号でおおむね判断することができる。 W_{M_2X} の周期律による変化をFig.3に示したが、CrなどFeよりも 左側に位置する元素はこの値が負であり、(35) 式の右辺を



Fig.3 Survey of interaction parameters

正方向に動かすので固溶度を増加させる。一方CoやNi, Si などFeの右側に位置する元素ではその逆の傾向を示す⁸⁾。

たとえばオーステナイトへのバナジウム炭化物 (VC)の溶 解度積に及ぼすCr添加の影響について考えてみよう。VCの 溶解度積は実験により以下のように決定されている⁹⁾。

$$\log[\%V][\%C] = -\frac{2980}{T} + 1.32 + [\%C] \left(\frac{1160}{T} - 0.2\right)$$
.....(36)

ここで (36) 式には [%C] の濃度依存項が含まれているが、 これは合金元素がCの活量に強く影響することにより高炭素 領域で固溶度が増加することを意味している。(36) 式は (35) 式の右辺第一項の $\ln(y_{M_1}y_X)_0$ に対応する。一方、右辺 第二項に含まれるパラメータは以下のように求められてい る^{8,10,11)}。

 $W_{\rm CrC}^{\gamma} = -174000 + 50T$ (J/mol)(37)

 $L_{\rm Fe, \, V:va}^{\gamma} = -15291 - 4.138T \quad (J/mol) \dots (38)$

$$L_{\rm Fe, Cr:va}^{\gamma} = 10833 - 7.477T$$
 (J/mol)(39)

これらを(35)式に代入して整理すると(40)式が得られる。

$$\log[\%V][\%C] = -\frac{2980}{T} + 1.32 + [\%C] \left(\frac{1160}{T} - 0.2\right)$$

$$+[\% \operatorname{Cr}]\left(\frac{220}{T}-0.08\right)$$
(40)

1473KにおいてCおよびCrの添加量をそれぞれ0.5%と5% を想定して、この式からVの溶解度を計算すると1.7%程度 になり、Cr無添加の場合に比べて1%前後Vの溶解度が大き くなる。

6 化合物の生成自由エネルギーの 評価

このように、Feに対する化学量論化合物の溶解度を決定 する熱力学的因子は、化合物の生成エネルギー(Formation energy)、Fe-XおよびFe-M2元系のパラメータであること がわかった。このうち特に重要なのは化合物の生成エネルギ ーであり、この値がパラメータ化されていれば、Feの各相 に対する溶解度が計算できる。そこで、ここでは溶解度積の 実測値から生成自由エネルギーの値を計算してみよう。例と してFe-Ti-S3元系オーステナイトに対するTiSの溶解度積 が (41) 式のように求められているとする¹²⁾。

 $\log[\% \text{Ti}][\% \text{S}] = -2.01 - \frac{3252}{T}$ (41)

この溶解度積を用いてhcpTi (a)1モルとS₂ガス1/2モル からTiS1モルが生成するために必要な生成自由エネルギー の評価を行う。TiSを化学量論化合物としてその1モルあた りの自由エネルギーを $^{\circ}G_{TiS}$ とすれば、オーステナイトとの 平衡条件は

である。(6),(7)式において $M = Ti, X = S \ge U \subset y_{Ti}^{\gamma},$ $y_s^{\gamma} \ll 1$ であることを考慮して近似すれば、 $Ti \ge S O$ 化学ポ テンシャルは

である。(43), (44) 式を(42) 式に代入すれば

が得られる。これをさらに整理すると、TiSの生成自由エネ ルギー ΔG_{Tis}^{f} は

$$\Delta G'_{\text{TiS}} \equiv {}^{\circ}G_{\text{Tis}a} - {}^{\circ}G_{\text{Tiva}}^{a} - (1/2) {}^{\circ}G_{\text{S}_{2}}^{gas}$$

= $\Delta G_{\text{Tiva}}^{a \to \gamma} + {}^{\circ}G_{\text{Fe:S}}^{\gamma} - {}^{\circ}G_{\text{Fe:va}}^{\gamma} - (1/2) {}^{\circ}G_{\text{S}_{2}}^{gas}$
+ $L_{\text{Fe, Tiva}}^{\gamma} + L_{\text{Fe:S, va}}^{\gamma} + RT \ln \chi_{\text{Ti}}^{\gamma} \chi_{\text{S}}^{\gamma} \dots \dots \dots (46)$

となる。この (46) 式に含まれる熱力学パラメータは、Fe-S2 元系とFe-Ti2 元系状態図の解析により次のように求めら れている^{6,13,14)}。

$$^{\circ}G_{\text{Fess}}^{\gamma} - ^{\circ}G_{\text{Feva}}^{\gamma} - (1/2)^{\circ}G_{\text{S}_{2}}^{\text{gas}} = -47500 + 42T \text{ (J/mol)}$$

 $L_{\rm Fe, \, Ti:va}^{\gamma} = -49500 + 5T \, ({\rm J/\,mol}) \, \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots (49)$

*m*_{Fe}, *m*_{Ti}, *m*_SをそれぞれFe, TiおよびSの原子量とすると、
 (46) 式右辺の対数項は

と近似できるので、これらの条件を(46)式に代入すると TiSの生成自由エネルギーは

と求められる。

乙 おわりに

本稿では、平衡状態図と熱力学計算の関連について、特に 鉄鋼中の析出物の溶解度計算に対象を絞って基礎的な事項を 解説した。できるだけ平易な内容を取り上げ、数式も複雑に ならないように心がけたつもりだったが、あらためて読み返 してみると結局たくさんのパラメータと数式が並ぶことにな ってしまい、どれほど所期の目標が達成できたのか心もとな い思いである。Thermo-Calcのような平衡状態図用の計算 ソフトが普及した現在、このような面倒な手計算を行う必要 もないのかもしれないが、敢えてここで強調しておきたいこ とは、たとえ計算ソフトを用いて平衡計算を行うにしても、 熱力学の基礎を習得しておくことによって現象の正確な把握 や結果への理解度がはるかに違ってくることである。ぜひ一 度紙と鉛筆で実際に溶解度式を導き、電卓で計算した結果を Thermo-Calcの計算結果と見比べていただきたい。とかく 敬遠されがちな熱力学も、そう捨てたものではないことをお わかりいただけると思う。

Appendix

A-1 磁気効果の影響について

FeやCo,Niなどの強磁性元素では、磁気変態(Magnetic transition)による内部秩序の寄与が無視できない。この ような変態では、その遷移温度で熱容量が無限大に達するの で、どんなに多くの温度係数や温度区間を設けたとしても、 多様な熱力学モデルへ同等にその影響を取り入れることが困 難である。そこで次式のように、非磁性項と磁性項の和とし て系の自由エネルギーを記述するのが一般的である。

$$G = G_m + \Delta G^{mag}$$
(A-1)

この式で G_m は副格子モデルや正則溶体モデル (regular solution model) で記述され、磁性項 ΔG^{mag} としては以下のような式が一般に用いられている¹⁵⁾。

$$\Delta G^{mag} = RT f(\tau) \ln \left(\beta + 1\right) \quad \dots \quad (A-2)$$

この式で β はボーア磁子 (Bohr magneton)の平均磁気モー メントであり、平均化した磁気モーメントの大きさが β に等 しい局在スピンの不規則化により、磁気エントロピーが発生 することを意味する。また関数*f*は、*T*_cをキュリー温度とし て変換温度 τ (=*T*/*T*_c)を用いて以下のように記述される。

$$f(\tau) = \begin{bmatrix} 1 - \frac{1}{A} \left\{ \frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \\ \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right\} & \tau < 1 \\ - \frac{1}{A} \left(\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right) & \tau \ge 1 \end{bmatrix}$$

······ (A-3)

ただし

$$A = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1 \right)$$

である。この式においてpは、fcc 金属では0.28、bcc 金属で は0.4を用いる。 T_c および β は系に固有の値であり、非磁性 項の副格子モデルに対応した展開式により定義される。たと えばFe-M-X3元系においては次のような展開式により定義 される。

$$T_{C} = y_{M} y_{va} \, {}^{\circ}T_{M:va} + y_{Fe} y_{va} \, {}^{\circ}T_{Fe:va} + y_{M} y_{X} \, {}^{\circ}T_{M:X}$$
$$+ y_{Fe} y_{X} \, {}^{\circ}T_{Fe:X} + \cdots$$
(A-4)

$$\beta = y_{\rm M} y_{\rm va} \beta_{\rm M:va} + y_{\rm Fe} y_{\rm va} \beta_{\rm Fe:va} + y_{\rm M} y_{\rm X} \beta_{\rm M:X} + y_{\rm Fe} y_{\rm X} \beta_{\rm Fe:X} + \cdots$$
(A-5)

このように磁気変態が関与する相平衡の計算には複雑な関数 を用いてその効果を表さなければならないが、この解説で対 象としたFe中の化合物の溶解度の計算には、純Feの ΔG^{mag} を用いれば十分である。純Feの磁気変態にともなう比熱と 自由エネルギーを、常磁性状態を基準にしてFig.4に示した。 絶対零度における ΔG^{mag} の値は約-9 (kJ/mol) で、磁気変



Fig.4 Specific heat and Gibbs energy for magnetic transition of bcc $\ensuremath{\mathsf{Fe}}$

態点 (1043K) でほぼ0 になることから、△G^{mag}を以下のように近似することができる。

 $\Delta G^{mag} = -9000 + 8.63T$ (J/mol)(A-6)

A-2 液相の自由エネルギーと溶解度

2章においてX原子が侵入型に固溶する溶体の自由エネル ギーについて解説したが、原子配列が無秩序な液相に対して は、Fe基合金の熱力学的解析では一般に正則溶体モデルが 用いられている。したがって液相への化合物の溶解度を計算 するには、このモデルが必要になるので、ここでその概要を 述べておこう。

Fe-M-X3元系液相1モルあたりの自由エネルギーは (A-7) 式のように記述される。ここで (1) 式と同様にMは金属 元素、XはCやNなどを表すものとする。

ここで $^{\circ}G_{Fe}^{l}$, $^{\circ}G_{M}^{l}$, $^{\circ}G_{X}^{l}$ はそれぞれ純粋なFe, M, X成分の 基準状態における自由エネルギー、Lは原子間の相互作用エ ネルギーを表し、たとえば $L_{Fe,M}$ はFe原子とM原子の間の 相互作用エネルギーである。したがっておおざっぱにまとめ れば、(A-1) 式の第1項は純粋物質の機械的混合の自由エネ ルギー (Gibbs energy of mechanical mixture),第2項は混 合のエントロピー項 (Entropy of mixing),第3項は第2項 までの理想溶体からの偏倚を表わす過剰自由エネルギー項 (Excess Gibbs energy)である。

正則溶体モデルにおける各成分の化学ポテンシャルは一般 に次式により求めることができる。

この式にしたがえば、各成分の化学ポテンシャルは次のよう に表される。ここでは簡単のために相互作用パラメータの濃 度依存性は考慮しないことにする。

同様にしてMおよびXの化学ポテンシャルは以下のように 表される。

$$\mu_{X}^{l} = {}^{\circ}G_{X}^{l} + RT \ln x_{X}^{l} - x_{Fe}^{l} x_{M}^{l} L_{Fe,M}^{l} + x_{Fe}^{l} (1 - x_{X}^{l}) L_{Fe,X}^{l} + x_{M}^{l} (1 - x_{X}^{l}) L_{M,X}^{l} + x_{Fe}^{l} x_{M}^{l} (1 - 2x_{X}^{l}) L_{Fe,M,X}^{l} \cdots$$
(A-11)

ここで相互作用母係数は次式のように表される。

$$\varepsilon_{\rm X}^{\rm M} = \frac{1}{RT} \left(L_{\rm M, X}^l - L_{\rm Fe, M}^l - L_{\rm Fe, X}^l + L_{\rm Fe, M, X}^l \right) \equiv \frac{W_{\rm MX}^l}{RT}$$

$${}^{2}G_{\text{TiN}} = \mu_{\text{Ti}}^{l} + \mu_{\text{N}}^{l}$$
 (A-13)

(A-10), (A-11) 式においてM = Ti, $X = N \ge U \subset y_{Ti}^{l}$, $y_{N}^{l} \ll 1$ であることを考慮して近似すれば、Ti $\ge N$ の化学ポ テンシャルは

$${}^{\mu}_{\text{Ti}} = {}^{\circ}G_{\text{Ti}}^{l} + RT \ln x_{\text{Ti}}^{l} + (1 - 2x_{\text{Ti}}^{l}) L_{\text{Fe, Ti}}^{l} + x_{\text{N}}^{l} W_{\text{TiN}}^{l}$$
(A-14)

$$\mu_{N}^{l} = {}^{\circ}G_{N}^{l} + RT \ln x_{N}^{l} + (1 - 2x_{N}^{l}) L_{\text{Fe, N}}^{l} + x_{\text{Ti}}^{l}W_{\text{TiN}}^{l}$$
(A-15)

で近似される。これらの式より液相におけるTiNの溶解度 積は

である。

参考文献

- 1) M. Hillert and L.-I. Staffansson : Acta Chem. Scand, 24 (1970), 3618.
- 2) H. Ohtani, M. Hasebe, K. Ishida and T. Nishizawa : Trans.ISIJ, 28 (1988), 1043.
- 3) H. Ohtani and M. Hillert : CALPHAD, 15 (1991), 25.
- K. Inoue, I. Ohnuma, H. Ohtani, K. Ishida and T. Nishizawa : ISIJ Int., 38 (1998), 991.
- 5) K. Frisk : CALPHAD, 15 (1991), 79.
- H. Ohtani, T. Tanaka, M. Hasebe and T. Nishizawa : CALPHAD, 12 (1988), 225.
- 7)鉄鋼材料の計算機支援による組織制御―平衡論から速度論まで―,日本鉄鋼協会,(2000),10.
- 8) T. Nishizawa, K. Ishida, H. Ohtani, C. Kami and M. Suwa : Scand. J. Metall., 20 (1991), 62.
- 9) H. Ohtani, T. Tanaka, M. Hasebe and T. Nishizawa : Proceedings of Japan-Canada Seminar on Secondary Steelmaking., (1985) 1. Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo.
- 10) J.-O. Andersson and B. Sundman : CALPHAD, 11 (1987), 83.
- 11) W. Huang : TRITA-MAC 432 (1990), Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- N. Yoshinaga, K. Ushioda, S. Akamatsu and O.Akisue : ISIJ Int., 34 (1994), 24.
- 13) H. Ohtani and T. Nishizawa : Trans.ISIJ, 26 (1986), 655.
- 14) A. T. Dinsdale : CALPHAD, 15 (1991), 317.
- 15) M. Hillert and M. Jarl \div CALPHAD , $~2~(1978)\,,~227.$

(2006年3月29日受付)

27