

技 術 資 料

鉄 合 金 の α - γ 変 態 の 熱 力 学*

和 田 次 康**

Thermodynamics of the α - γ Transformation of Iron Alloys

Tsuguyasu WADA

1. は じ め に

鉄合金の α - γ 変態についての熱力学的理論が ZENER¹⁾ および OELSEN²⁾ により発表されてから約 20 年が経過した。この初期の理論は単一パラメータ理論と呼んでよいであろう。粗い近似理論ではあるが、鉄合金の α - γ 平衡を考える上に大変役立つてきた。1950 年代の半ばまでは、この理論により多くの成果^{3)~5)}が報告された。しかし、たとえば Fe-Cr 合金の γ ループの異常性などの問題は、この理論では解決されなかった。

1955 年に ZENER⁶⁾ は“2つのパラメータ理論”を提案した。これは鉄の α - γ 変態の自由エネルギーを磁気的な部分と非磁気的な部分の 2 つに分け、それぞれが合金元素の添加によって独立に影響をうけるとするものである。この理論により Fe-Cr 合金の異常な γ ループや、ある種の合金元素（たとえば Mo）が Ms 点と高温での変態点に異なった影響を与える事実がうまく説明された。さらに WEISS, TAUER⁷⁾ は新しい比熱のデータなどを使ってこの理論を数値的に改良した。

2つのパラメータ理論のもう 1 つの行き方は、SVECHNIKOV と LESNIK⁸⁾ による純熱力学的方法である。彼らは 2つのパラメータを純溶質の変態の自由エネルギー変化と、正則溶液における interchange energy の α 相と γ 相との差とに振りあてた。これらのパラメータのうち 1 つあるいは両方の温度変化を考えることにより、Fe-Cr 合金の γ ループの説明は可能である。金属溶液では interchange energy が原子配列に起因する大きな過剰エントロピー項をもつことは普通では考えにくいことであるが、いま α 相と γ 相とにおける Cr の自由エネルギーの差を温度の直線関数であるとして、Fe-Cr の γ ループを説明するのに必要なエントロピー項の大きさを計算してみると約 1.2 e. u. ⁹⁾ となる。この値は bcc と fcc の原子配列の差から期待される値よりはるかに大きい。したがって、なにか非配列的なエントロピー項の差が加わっていることが想像される。

最近、HILLERT, 和田, 和田¹⁰⁾ は ZENER の 2 つのパラメータ理論を Fe-Ni および Fe-Mn 合金に応用し、温度に依存する磁気的なエントロピー項を考えることにより、溶質成分の部分モル自由エネルギー差の妥当な値がえられることを示した。この方法は変態による部分エネルギー変化がどのように温度に依存するかに対する 1 つの解答ではないかと思う。著者は以前に自由エネルギーが温度と直線関係にあるとして、計算を行なったことがある⁹⁾。すなわち、エントロピー一定と考えたわけである。これはもっとも粗い近似としてはよいかもしれないが、今になってみると正確ではなかったように思う。とくに α 相のキュリー点(約 769°C) 付近の温度ではエントロピー一定とみるのは大胆すぎる。やはり文献 10) のように、磁気的な項を入れるべきであろう。

現在のわれわれの興味は、変態の自由エネルギー差を温度と組成の関数としてもとめることである。その場合、関係する固溶体相の原子配列や原子間の相互作用などの微視的性質がある程度推定できるならば、統計熱力学的方法で系の熱力学的性質を求めることができる。この方法は過冷状態の γ 相の熱力学的性質などを推定するのに今までよく使われている。オーステナイト→初析フェライト反応の解析に応用した KAUFMAN, RADCLIFFE, COHEN¹¹⁾ の論文および AARONSON, DOMIAN, POUND¹²⁾ の論文はなかでも注目すべきものである。これらは配列のエントロピー項のみを考え、非配列の項は考えていないが、MCLELLAN は Fe-C¹³⁾ および Fe-N¹⁴⁾ 合金の溶質の部分モル自由エネルギーはかなり大きい非配列のエントロピー項をもっており、その大部分は振動のエントロピーの変化によると述べている。もつとも、非配列のエントロピー項があったとしても、それが合金組成によって変化しなければ KAUFMAN ら¹¹⁾ あるいは AARONSON ら¹²⁾ の立場とは矛盾しないことになる。MCLELLAN 自身、最近報告した Fe-C オーステナイトの complex blocking 模型⁶⁴⁾の導出にあたっては非配列のエントロピーは組成に依存しないことを前提としている。鉄合金の溶質の部分モルエネルギーにはどのような非配列エントロピーが付随しているかは興味ある点である。

* 昭和42年12月12日受付 (依頼技術資料)
Trans. ISIJ, 8 (1968) p. 1~13

** 金属材料技術研究所 理博

この小文では、鉄合金の α - γ 平衡について概観しようと思う。主として溶質成分の挙動についての原則的な点に重点をおいたので、応用問題についてはあまり紙面をさかなかったが、ベイナイト反応およびマルテンサイト反応については最後に簡単にふれることにする。

2. 基礎となる関係式

α 相と γ 相が互に平衡にあるとき、両相における i 成分の化学ポテンシャルは等しい。 i の活量は、一般に2つの相でそれぞれ異なった標準状態をとるので、必ずしも一致せず、つぎのようにあらわされる。

$$\ln a_i^\alpha - \ln a_i^\gamma = \Delta G_i^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} / RT \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで a_i^α と a_i^γ はそれぞれ平衡にある α および γ 相中の i 成分の活量、 $\Delta G_i^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ は1モルの i 成分を α 相中の標準状態から γ 相中の標準状態へ移したときの自由エネルギー変化である。

一般に、凝縮相における活量は統計熱力学的につぎのように現わされる。

$$-\ln a_i^* = \frac{\partial \ln Q}{\partial n_i} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで Q は合金の分配関数、 n_i は i 原子の数、 a_i^* は i の絶対活量である。平衡条件は $a_i^{\alpha*} = a_i^{\gamma*}$ であるから

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\ln \frac{Q^\alpha}{Q^\gamma} \right) = 0 \quad \dots\dots\dots (3)$$

ただしこの2つの相のエネルギー零点は同一にとる。標準状態の溶質を含むそれぞれの相の分配関数を Q^α 、 Q^γ とすれば、

$$\Delta G_i^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} / RT = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\ln \frac{Q^\alpha}{Q^\gamma} \right) \quad \dots\dots\dots (4)$$

(1)あるいは(4)式はすべての合金成分について成立する。Feについては、問題としている合金の主な成分であるから、純鉄を標準状態にとるのが便利である。Feに対してラウールの法則が成立するようなFe基稀薄溶液については(1)式より

$$\ln x_{\text{Fe}}^\alpha - \ln x_{\text{Fe}}^\gamma = \Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma} / RT \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで x_{Fe}^α 、 x_{Fe}^γ はそれぞれの相でのFeのモル分率であり、 $\Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ は純鉄の $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態の自由エネルギー変化である。 x_{Fe}^α 、 $x_{\text{Fe}}^\gamma \approx 1$ ならば、(5)式の対数を展開して近似的に

$$\Sigma x_j^\gamma - \Sigma x_j^\alpha = \Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma} / RT \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで Σx_j は鉄以外の成分のモル分率の総和をあらわす。

溶質の活量に対しては無限希釈を標準状態にとることが多い。その場合は(1)式より成分 Y の稀薄溶液については近似的に

$$\ln x_Y^\alpha - \ln x_Y^\gamma = \Delta G_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} / RT \quad \dots\dots\dots (7)$$

また一方、 Y の標準状態として純成分をとるならば

$$\Delta G_Y^{\alpha \rightarrow \gamma} = \Delta G_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} - \Delta A_Y^{\alpha \rightarrow \gamma} \quad \dots\dots\dots (8)$$

ただし

$$\Delta A_Y^{\alpha \rightarrow \gamma} \equiv RT \ln (\gamma_Y^\alpha / \gamma_Y^\gamma)_{x_Y \rightarrow 0} \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで γ_Y は Y のラウール活量係数を示す。さらにもう少し広い範囲で成り立つ近似として次の関係がある。

$$\frac{RT \ln \gamma_Y^\alpha}{(1-x_Y^\alpha)^2} = A_Y^\alpha \quad \text{および} \quad \frac{RT \ln \gamma_Y^\gamma}{(1-x_Y^\gamma)^2} = A_Y^\gamma$$

これらを用いて(1)式は次のように書くことができる。

$$\ln x_Y^\alpha - \ln x_Y^\gamma = [\Delta G_Y^{\alpha \rightarrow \gamma} - A_Y^\alpha (1-x_Y^\alpha)^2 + A_Y^\gamma (1-x_Y^\gamma)^2] / RT \quad \dots\dots (10)$$

または

$$\ln x_Y^\alpha - \ln x_Y^\gamma = [\Delta G_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} + A_Y^\alpha x_Y^\alpha (2-x_Y^\alpha) - A_Y^\gamma x_Y^\gamma (2-x_Y^\gamma)] / RT \quad \dots\dots (11)$$

このように、 α - γ 相の平衡関係は近似的に $\Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ と $\Delta G_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ とにより決定され、さらにくわしくは $\Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ 、 $\Delta G_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ または $\Delta G_Y^{\alpha \rightarrow \gamma}$ 、 A_Y^α および A_Y^γ により決定される。

A_Y は正則溶液のinterchange energyとして知られているが、最近DARKEN¹⁵⁾がさらに一般的な基礎の上に定義したexcess stabilityに $-1/2$ をかけた量として理解することもできる。

α 相と γ 相の全エネルギーが等しくなる相境界線が考えられる。この境界線はいくつかの名前で呼ばれており、To線、allotropic phase boundary、等エネルギー線、中性線、などが従来使われてきた。その位置は α - γ 2相共存領域のほぼ中央にある。式(10)あるいは(11)がなり立つ系では、To組成 $x_Y(\text{To})$ は次の式で与えられる⁹⁾。

$$x_Y(\text{To}) = [\Delta G_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} - \Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma} \pm \{(\Delta G_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} - \Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma})^2 + 4\Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma} \Delta A_Y^{\alpha \rightarrow \gamma}\}^{1/2}] / 2\Delta A_Y^{\alpha \rightarrow \gamma} \quad \dots\dots (12)$$

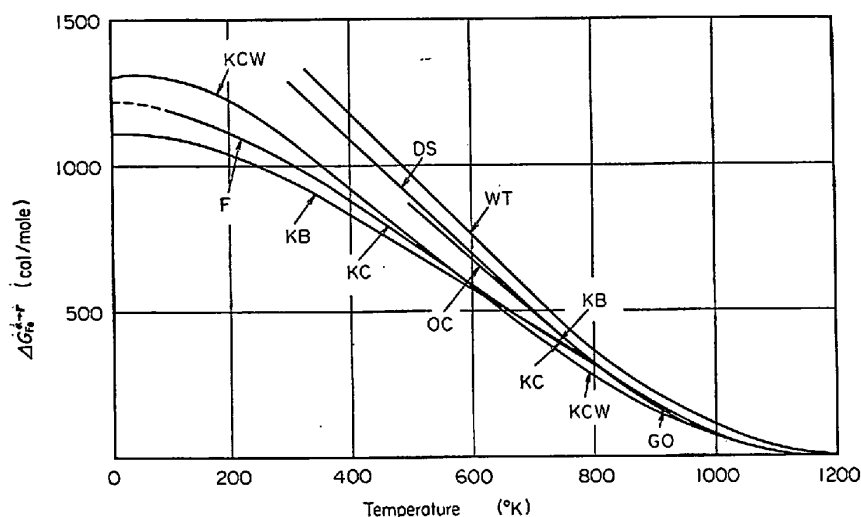
(12)式はまた次のように展開できる。

$$x_Y(\text{To}) = - \frac{\Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma}}{\Delta G_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} - \Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma}} + \left(\frac{\Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma}}{\Delta G_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} - \Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma}} \right)^2 \cdot \frac{\Delta A_Y^{\alpha \rightarrow \gamma}}{\Delta G_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} - \Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma}} - 2 \left(\frac{\Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma}}{\Delta G_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} - \Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma}} \right)^3 \cdot \left(\frac{\Delta A_Y^{\alpha \rightarrow \gamma}}{\Delta G_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} - \Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma}} \right)^2 + \dots\dots\dots (13)$$

$x_Y(\text{To})$ が小さい範囲では $\Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ もあまり小さくなく、したがって $\Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma} / (\Delta G_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} - \Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma})$ の項は1よりはるかに小さくなる。その場合(13)式は適当に高次の項を省略して用いると便利である。

3. $\Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ の値

純鉄の α 相と γ 相の自由エネルギー差はJOHANSSON¹⁶⁾によって最初に計算された。その後、この両相の比熱の測定や変態熱の測定がさらに行なわれ、これらの新しいデータにもとづいて数値が改良されている。しかし、JOHANSSONの値は現在でもかなり正確なもののように見



DS: DARKEN and SMITH¹⁷⁾, WT: WEISS and TAUER⁷⁾, F: FISHER²¹⁾, KC: KAUFMAN and COHEN¹⁸⁾, GO: GILBERT and OWEN²³⁾, KB: KOHLHAAS and BRAUN²⁴⁾, KCW: KAUFMAN, CLOUGHERTY and WEISS²⁰⁾, OC: ORR and CHIPMAN⁶⁵⁾.

図 1 $\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ の値 (0~1200°K)

える。これは彼の計算が当時としては驚くほど正確であったことを物語っている。

その後の多くの研究者の $\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ の値のうち、1200°K 以下について図 1 に示す。DARKEN, SMITH の値¹⁷⁾(DS) は中程度の温度で信頼性が高いと考えられる。しかし KAUFMAN と COHEN¹⁸⁾ は低温での DARKEN, SMITH の変態熱 $\Delta H_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ は NORMANN と SCHEIL¹⁹⁾ による低温の比熱測定値からみていく分大きすぎるといっている。また WEISS, TAUER は DS 曲線についてやはり批判しており、 γ 鉄は低温に反強磁性転移があり、Néel 温度は約 80°K、低温相の磁気モーメントは 0.57 Bohr magneton であることを指摘した。また DS の採用した γ 相の Debye 温度をやや改めている。しかし図 1 に示すように WEISS, TAUER の曲線は $\Delta H_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ はむしろ DS の値よりも大きいほどで、その点で DS と同じ批判はまぬかれな

いだろう。KAUFMAN, CLOUGHERTY, and WEISS²⁰⁾(KCW) は新しい計算結果を報告した。その計算では γ 相の Debye 温度を α 相のそれと同一の 432°K とし、それぞれの相の電子比熱、磁氣的比熱の項を詳細に検討している。

時期的には逆になるが、FISHER²¹⁾, KAUFMAN と COHEN²²⁾, OWEN と GILBERT²³⁾ は $\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ をある温度

範囲内で表現する式をそれぞれ提出している。すなわち

$$\text{FISHER: } \Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma} = 1238 - 0.395 T - 12.5 \times 10^{-4} T^2 \quad (500^\circ\text{K 以下})$$

$$\text{KAUFMAN と COHEN: } \Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma} = 1202 - 2.63 \times 10^{-3} T^2 + 1.54 \times 10^{-6} T^3 \quad (200 \sim 900^\circ\text{K})$$

$$\text{OWEN と GILBERT: } \Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma} = 1474 - 3.4 \times 10^{-3} T^2 + 2 \times 10^{-6} T^3 \quad (800 \sim 1100^\circ\text{K})$$

図 1 に示すように、これらの式による $\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ 曲線はそれらの重複する温度範囲ではよく一致し、全体として 1 つの曲線を形成している。

その後、KOHLHAAS と BRAUN²⁴⁾ は γ 相合金の比熱測定結果から、1 つの曲線 (KB) を報告した。この曲線は F-KC-OG 曲線とかなり近いものである。

KAUFMAN と COHEN¹⁸⁾ が指摘しているように彼らの値 (KC) は JOHANSSON の最初の値にかなり近い。したがって JOHANSSON の値、F-KC-OG の値、KB の値は類似したものといつてよいであろう。

最近、ORR と CHIPMAN⁶⁵⁾ は新しい計算結果を報告した。その値は 1200°K 以下では図 1 に示すように DS の曲線に非常に近い。

結論として 1200°K 以下の $\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ の値は、従来報告されているものを 3 つのグループに分けることができよう。すなわち (1) DARKEN-SMITH と ORR-CHIPMAN, (2) JOHANSSON, FISHER, KAUFMAN-COHEN, OWEN-GILBERT, および KOHLHAAS-BRAUN, (3) KAUFMAN-CLOUGHERTY-WEISS. (WEISS-TAUER は一応除外して考える)。このうち (1) のグループの低温における $\Delta H_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ はこれらのうち最も大きく、(3) のグループがそれに次ぐ。DS の $\Delta H_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ は、低温でやや大きすぎるという KAUFMAN らの指摘¹⁸⁾²⁰⁾ はすでにのべたが、 $\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ の低温における値の評価は γ 相の比熱の外挿など困難な点があり、どちらが正しいかは微妙である。著者ら¹⁰⁾は Fe-Ni, Fe-Mn 系の解析に KOHLHAAS-BRAUN の $\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ を低温では使用した。それはこの値が実験値を説明するのに最も適していたからであるが、これらの値のどれが

表 1. α 安定化元素との合金における平衡濃度 x^α および x^γ の測定結果

Alloying element	Temperature °K	At%		$\ln \frac{1-x^\alpha}{1-x^\gamma}$	$\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}/RT$ (KAUFMAN et al. ²⁰⁾
		x^α	x^γ		
Mo	1371	1.98	1.34	-0.0065	-0.0061
Sb	1424	1.67	1.13	-0.0055	-0.0059
Sn	1373	1.34	0.75	-0.0060	-0.0061
W	1438	1.75	1.20	-0.0056	-0.0059

表 2. 多くの測定者による maximum $\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma} / RT$ の値¹⁰⁾

Author	Ref.	Max. $\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma} / RT$
DARKEN and SMITH	(17)	-0.0059
ZENER	(1)	-0.0077
OELSEN	(2)	-0.0083
KAUFMAN et al.	(20)	-0.0061
KOHLHAAS and BRAUN	(24)	-0.0072

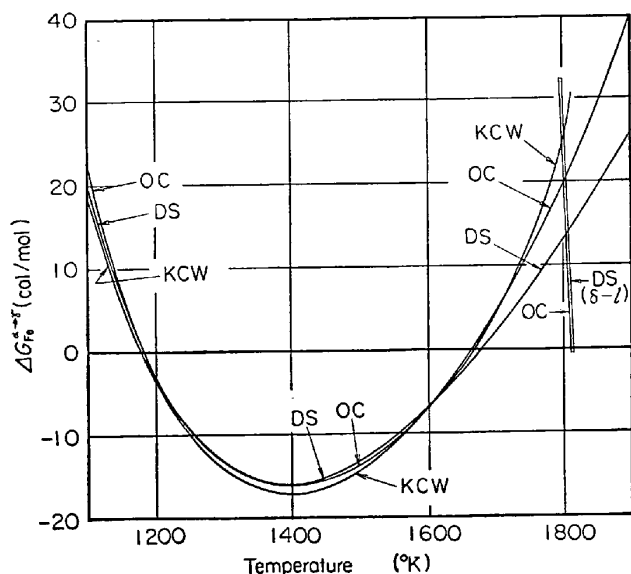
正しいかを判定する十分な根拠はまだないというのが卒直にいて正しいであろう。

1200°K ないし 1600°K の範囲では純鉄は γ 相であり、 $\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ はマイナスの値をとる。この温度範囲ではある種の実験事実から $\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ をチェックすることができる。すなわち、HILLERT, 和田, 和田¹⁰⁾ は 2, 3 の γ ループ生成元素を含む鉄合金について、 $\alpha/\alpha+\gamma$ と $\gamma/\alpha+\gamma$ の境界線の溶質濃度をできるだけ精密に測定した。これらの合金は稀薄溶液であるから、式 (5) が成立するとみてよいであらう。すなわち

$$\ln\left(\frac{1-x^\alpha}{1-x^\gamma}\right) = \frac{\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}}{RT} \quad \dots\dots\dots (5)'$$

ここで x^α , x^γ はそれぞれ $\alpha/\alpha+\gamma$, $\gamma/\alpha+\gamma$ 境界の溶質のモル分率である。1150°C 付近の温度での実測結果を表 1 に示す。また一方、従来報告された $\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ の代表的なものを表 2 に比較のためにのせた。この結果をくらべてみると、実験結果は DS や KCW のような比較的 $\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ の絶対値の低いものを支持しているように思われる。また FISCHER ら⁶⁶⁾ は独立に Fe-P, Fe-Si, Fe-Ti 系のオーステナイトループの測定を行なっているが、その結果からも全く同じようなことがいえる。

図 2 には 1100°K 以上の $\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ の曲線を DS, KCW および OC について示した。これらの曲線は δ - γ 相領域で若干の差が認められる。DS は純鉄の A_4 変態の変態熱 $\Delta H_{Fe}^{\delta \rightarrow \gamma}$ として -165 cal/mol をとったが、KCW の曲線では -224 cal/mol となり、新しい FERRIER と OLETTE²⁵⁾ の実測値 -263 ± 70 cal/mol にかなり近い。また ORR-CHIPMAN の $\Delta H_{Fe}^{\delta \rightarrow \gamma}$ は -200 cal/mol となり、FISCHER ら⁶⁶⁾ は上記の γ -ループの実測結果から -213 cal/mol の値を与えている。また DENCH, KUBASCHEWSKI の実測値⁶⁷⁾ は -200 cal/mol であり、これらはいずれも DS の値よりも大きい。これらを考え合わせると δ - γ 相領域における $\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ の値としては DS よりも KCW あるいは OC の値がより信頼できるように思われる。しかし DS を支持するかのように見える事実もある。それは δ 相と γ 相の融点の差であって、たとえば DARKEN-GURRY²⁶⁾ は δ 相の融点は 1539°C, γ 相の融点は 1531°C (この値はいずれも 1927 年の国際温度基準によるので、1948 年の新しい基準では約 2.5°C



DS: DARKEN and SMITH (1948)¹⁷⁾
KCW: KAUFMAN, CLOUGHERTY and WEISS (1963)²⁰⁾
OC: ORR and CHIPMAN (1967)⁶⁵⁾

図 2 $\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ の値 (1100°K 以上)

低い値となる⁶⁸⁾.)としており、差は 8°C である。さらに新しい測定では、 δ 相の融点は BENZ-ELLIOTT²⁷⁾ が 1536°C, BUCKLEY-HUME-ROTHERY⁶³⁾ が 1535°C, HELLAWEILL-HUME-ROTHERY²⁵⁾ が 1534°C (いずれも 1948 年の温度基準)と報告しており、 γ 相の融点は 1528°C²⁷⁾⁶³⁾と推定される。したがって δ 相と γ 相の融点の差は 6~8°C である。 δ 相の溶融のエントロピー変化は約 1.9 eu であるから、6~8°C の融点の差はエネルギー差として 11~15 cal/mol に当たる。これは DS の値にもつとも近い。

この場合に問題となるのは、 γ 相の融点の推定精度であって、これはたとえば Fe-C 合金のオーステナイト固相線および液相線を外挿してえられたものであるから、当然精度はあまり高くないであろう。常識的には A_4 変態の変態熱の実測結果などを重視し、DS よりも OC あるいは KCW により高い信頼をおくべきであろう。

COHEN ら³⁰⁾³¹⁾ は高圧下での鉄にあらわれる相として hcp の ϵ 相が存在することを報告している。 ϵ 相は 1 気圧の下では安定ではないが、その自由エネルギーは 390°K 以下では γ 相よりも低くなる。 ϵ 相をふくむ各相間のエネルギー関係を図 3 に示す。

ところで、純鉄の $\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ の全体の形についてとりまておこう。一般に bcc 構造は fcc 構造よりも配位数も少なく、「粗」な構造である。したがって fcc $\rightarrow$ bcc 転移のエントロピー変化は常識的には正で、bcc は fcc よりも高温側にあらわれるのが普通である。その意味で、1392°C の $\gamma \rightarrow \delta$ 変態は常識的な姿である。しかし、910°C においては本来高温側にあらわれるべきはずの

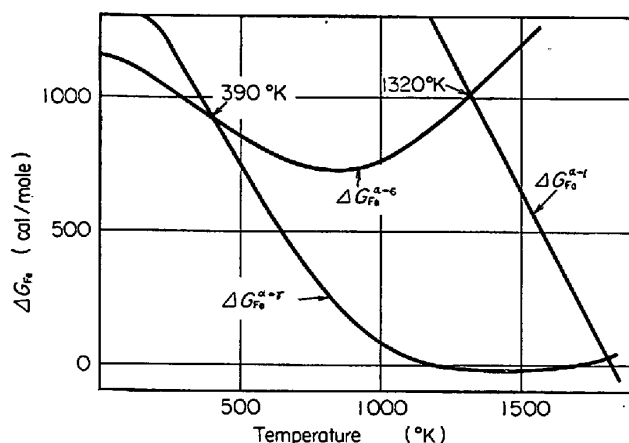


図 3 純鉄の種々の変態に対する自由エネルギーの関係³⁰⁾

bcc が低温側にあらわれる。この原因は α 相の磁気的性質と関係がある。すなわち Fe 原子の 3d 電子殻には不対電子が含まれており、したがって各原子はスピン磁気モーメントをもつ。これが一定方向にそろったとき強磁性があらわれるわけで、キュリー温度における磁気変態はスピンの規則-不規則変態と考えられる。 α 相におけるスピンの規則化は当然エントロピーを低下させる。bcc 構造は fcc 構造よりも原子配列については 0.2 eu ほど大きいエントロピーをもつが、スピンの規則化は約 2 eu⁷⁾²⁴⁾ ほどエントロピーを低下させるので、結果的には bcc 相が低温で安定となる。 $\Delta G_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\circ}$ 曲線はキュリー温度の前後で大きくカープし、温度に対する勾配は逆転する。

現在のところ、遷移金属の電子論的取り扱いには困難な点が多い。これは d 殻による共有結合性がかなり大きく寄与しているためであって、とくに bcc 構造には 3 重に縮退した d 軌道が結合に寄与していると考えられる。磁気的性質をふくめて、Fe の性質と変態については電子構造の本質についての理解が必要であろうが、これはすでに水島、市嶋⁶⁸⁾がすぐれた総説のなかでふれている。遷移金属の結晶構造を最外殻電子構造との関連のもとに論ずる方法は ENGEL, HUME-ROTHERY, BREWER などによって発展させられてきた⁶⁹⁾。これらの考え方は純鉄の変態を理解するばかりでなく、変態に及ぼす合金元素の影響、たとえば WEVER, OELSEN²⁾が指摘したように合金元素の影響と周期律表の位置との関係などを理解するのに役立つと考えられる。

4. Fe-C 系

実際の鉄合金の変態について以下のべたいと思うが、まず実用上もっとも重要な Fe-C 系をとりあげよう。この系は侵入型合金である。われわれの当面の目的は $\Delta G_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\circ}$ すなわち 1 モルの炭素を α 鉄中に稀薄に溶けた状態から γ 鉄中に稀薄に溶けた状態に移すときのエネ

ルギー変化を決定することである。 α 相と γ 相が平衡にある場合、無限稀薄溶液を標準状態とした炭素の活量をそれぞれ $^{\circ}a_C^{\alpha}$ および $^{\circ}a_C^{\gamma}$ とすれば、式 (1) より

$$\ln ^{\circ}a_C^{\alpha} - \ln ^{\circ}a_C^{\gamma} = \Delta G_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\circ} / RT \quad \dots\dots\dots (14)$$

したがって $\Delta G_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\circ}$ を求めるには平衡にある両相の $^{\circ}a_C^{\alpha}$, $^{\circ}a_C^{\gamma}$ を求める必要がある。

Fe-C 合金中の炭素の活量は SMITH³²⁾, DÜNWALD と WAGNER³³⁾, SCHEIL ら³⁴⁾, BUNGARDT ら³⁵⁾などの測定がある。これらは CO/CO₂ または CH₄/H₂ 平衡により測定したもので、とくにオーステナイト相については活量を求める実験的基礎はほぼ十分といつてよいであろう。

オーステナイト中の C の活量を表現する式としては、DARKEN-SMITH³⁸⁾; SPEISER-SPRETNAK⁷⁰⁾, SCHEIL⁷¹⁾, KAUFMAN-RADCLIFFE-COHEN¹¹⁾ らのいわゆる Simple blocking theory; McLELLAN⁶⁴⁾ らの Complex blocking theory; CHIPMAN³⁶⁾ の半経験式などがあるが、まず順序として無秩序な侵入型溶液の活量からのべることにする。溶質原子間の反撥力があまり大きくないときはこのモデルが成り立つと考えられる。この場合、1 個の Fe 原子当たりの格子間位置の数を β とすれば、合金の分配関数 Q は次のように書くことができる。

$$Q = K(T)^{n_{Fe}} \frac{\beta n_{Fe}!}{n_i! (\beta n_{Fe} - n_i)!} \times \exp \left[- \frac{n_i \epsilon_{Fe-i} - \bar{X} \epsilon_{ii}}{RT} \right] q^I \quad \dots\dots\dots (15)$$

ここで $K(T)$ は Fe 原子 1 個の分配関数、 ϵ_{Fe-i} は Fe-i, ϵ_{ii} は i-i 間 (いずれも i は侵入型合金元素をあらわす) の相互作用エネルギー (ϵ_{Fe-i} は引力を正、 ϵ_{ii} は反撥力を正にとっている)、 q^I は非配列的な分配係数で、電子状態、振動、磁気的の項などを含む。 $\bar{X}$ は i-i 結合の数で、無秩序配列では $Z_i n_i^2 / 2 \beta n_{Fe}$ となる。ここで Z_i は格子間位置の配位数である。

(15) 式から活量 a_i は次のように求められる。

$$\ln a_i = - \frac{\partial \ln Q}{\partial n_i} = \ln \frac{n_i}{\beta n_{Fe} - n_i} - \frac{\epsilon_{Fe-i}}{RT} + \frac{Z_i n_i}{\beta n_{Fe}} \cdot \frac{\epsilon_{ii}}{RT} + \frac{\bar{G}_i^{nc}}{RT} \quad \dots\dots\dots (16)$$

ここで $\bar{G}_i^{nc}$ は i の部分自由エネルギーの非配列的な項をあらわす。式 (16) はモル分率 $x_i (= n_i / (n_i + n_{Fe}))$ および 1 モル当たりのエネルギーを用いて書き直すと

$$\ln a_i = \ln \frac{x_i}{\beta - (1 + \beta) x_i} - \frac{E_{Fe-i}}{RT} + \frac{x_i}{\beta (1 - x_i)} \cdot \frac{Z_i E_{ii}}{RT} + \frac{\bar{G}_i^{nc}}{RT} \quad \dots\dots\dots (17)$$

オーステナイト相中の正 8 面体格子間位置の数は母格子の Fe の原子数と同じであるから $\beta = 1$ 、一方 α 相では 8 面体格子間位置は $\beta = 3$ となる。

溶質原子間の相互作用エネルギー E_{ii} が非常に小さければ右辺第 3 項は無視できるであろう。また E_{ii} がある

程度小さく、かつ x_i が小さい範囲では近似的に

$$\frac{x_i}{1-x_i} \cdot \frac{Z_i E_{ii}}{RT} \approx -\ln \left(1 - x_i \frac{Z_i E_{ii}}{RT} \right) \quad \dots\dots (18)$$

とおけるから (17) 式は ($\beta=1$ の場合),

$$\ln a_i = \ln \frac{x_i}{1 - (2 + Z_i E_{ii}/RT) x_i} - \frac{E_{Fe-i}}{RT} + \frac{\bar{G}_i^{nc}}{RT} \quad \dots\dots (19)$$

溶質原子の配列が無秩序でないとする模型は多くの人々により採用されているが、もっとも明快なのは1個のC原子のまわりのいくつかの位置は他のC原子が入りえないとする模型¹¹⁾⁷⁰⁾⁷¹⁾で、最近の McLELLAN⁶⁴⁾の命名では simple blocking theory と呼ばれる。この模型によって統計熱力学的にオーステナイト中の溶質 i の配列のエントロピーを求めると次のようになる。

$$\bar{S}_i^{\text{conf.}} = -k \ln \frac{x_i}{1 - (Z+1)x_i} \quad \dots\dots (20)$$

ここで Z は1個の溶質原子が他の溶質原子の侵入を block する格子間位置の数(最初の溶液原子がしめる位置も数えるので、周囲の位置の数としては $Z-1$ となる。)である。 $Z=1$ ならば無秩序配列となり、(17)式の第1項と等しくなる。 Z の値としては、SCHEIL⁷¹⁾, KAUFMAN¹¹⁾は5を与えている。

最近、McLELLAN⁶⁴⁾は、溶質濃度が大きくなると block された席が重なり合う可能性が生ずるとして、これを考慮に入れた計算を行なった。この方法を complex blocking theory と呼んでいる。これによるエントロピーは (20) 式の分母にさらに x_i^2 の項が加わった形になり、 x_i が 0.08 以上では活量の値が若干異なってくる。

DARKEN と SMITH³⁵⁾は活量の表現式を最初に報告した人々であるが、オーステナイト中の炭素原子のエネルギーはそれが隣接炭素原子をもつかもたないかにより異なるとして次の式を導出した。

$$\ln a_C^I = \ln \frac{n_C}{n_{Fe} - (13 - 12\theta_2)n_C} + I \quad \dots\dots (21)$$

ここで $\theta_2 = \exp(-E/RT)$ で、 E は2つの炭素原子を隣接位置に持ちこすに要するエネルギーである。(21)式はモル分率 x_C を用いると

$$\ln a_C^I = \ln \frac{x_C}{1 - (14 - 12\theta_2)x_C} + I \quad \dots\dots (22)$$

オーステナイト中の C の活量の実測値から、 E は平均 1500 cal/mol すなわち $14 - 12\theta_2$ は 7.6 なる値を与えている。この 7.6 は KAUFMAN¹¹⁾の 6 と比較される。

一般に、溶質原子の配列が無秩序でない場合はエントロピー値と $\bar{X}$ の値の両方が変化すると考えられる。したがって式(19)の第1項は次のように変わるであろう。

$$\ln \frac{x_i}{1 - (2 + p + qZ_i E_{ii}/RT)x_i} \quad \dots\dots (23)$$

ここで p, q はパラメータであるが、 p は1個の溶質原子のまわりの使用しうる席の減少、 q はその場合の $i-i$

結合の数の無秩序配列におけるそれとの比を意味する。いわゆる準化学的方法³⁹⁾では

$$\frac{(\text{空席}-\text{空席対の数})(i-i\text{対の数})}{(\text{空席}-i\text{対の数})^2} = \exp\left(-\frac{\epsilon_{ii}}{kT}\right) \quad (24)$$

すなわち³⁷⁾

$$\frac{\bar{X}[(n_{Fe}-n_i)Z_i/2n_{Fe}]}{(1/2 n_i Z_i - \bar{X} Z_i)^2} = \exp\left(-\frac{\epsilon_{ii}}{kT}\right) \quad \dots\dots (25)$$

$n_i \ll 1$ でしたがつて $n_i \gg \bar{X}$ の場合、(25)式は近似的に次のように書き直すことができる。

$$\bar{X} \approx \frac{Z_i n_i^2}{2n_{Fe}} \exp\left(-\frac{E_{ii}}{RT}\right) \quad \dots\dots (26)$$

したがって

$$q \approx \exp\left(-\frac{E_{ii}}{RT}\right) \quad \dots\dots (27)$$

オーステナイト相では配位数 Z_i は 12 であるから、次の簡単な関係が期待される。

$$(12 - p)/12 = q \quad \dots\dots (28)$$

(27)および(28)式を(23)式に代入して、準化学的方法による値として

$$\ln a_i = \ln \frac{x_i}{1 - [14 - 12(1 - E_{ii}/RT)\exp(-E_{ii}/RT)]x_i} - \frac{E_{Fe-i}}{RT} + \frac{\bar{G}_i^{nc}}{RT} \quad \dots\dots (29)$$

この式は第1項の分母の最後の項にかかった $(1 - E_{ii}/RT)$ をのぞけば DARKEN-SMITH の表現とよく似ているのは注目される。

AARONSON, DOMIAN と POUND¹²⁾は Fe-C 合金の統計熱力学的モデルについて詳細に論じ、各種のモデルとそれによる活量の式の違いを綿密に検討している。これはとくに低温におけるオーステナイトの分解反応を考えるためにわずかな差にも注意をはらったのであるが、著者はいわゆる pairwise interaction 模型により、配列のエントロピーにのみ注意をはらうのにはやや懐疑的にならざるを得ない。これは多くの成果を生み、またこれに代わるよい理論が、現在は見当たらないことも事実であるが、たとえばこの論文で $\bar{G}_i^{nc}$ と書いた非配列的エネルギーが濃度によらないという保証はない。もちろん $\bar{G}_i^{nc}$ は溶質濃度とともに大きく変わると思えないが、すくなくとも種々の配列的エントロピーの表現式のうち、どれが実験事実とよく適合するかを論ずるのに必要な精度で一定であるとは限らないのではないか。

最近、CHIPMAN³⁶⁾は電子計算機を使つて SMITH³²⁾, SCHEIL³⁴⁾, BUNGARDT³⁵⁾の実験結果をもとにして次の半経験式をえた。

$$\log a_C^G = \log y_C - 0.959 + 2336/T + (2.05 + 2000/T)y_C \quad \dots\dots (30)$$

ここで $y_C = n_C/n_{Fe}$ で、 a_C の標準状態はグラフアイトをとっている。もし無限稀釈を標準状態にとれば右辺第2項および第3項は不要となる。これを DARKEN-SMITH の式(21)と比較すれば、 E は 1500 cal/mol の代わり

に 2400 cal/mol となる。この式はかなり簡単化されてはいるが、応用性は広いと考えられる。

以上はオーステナイト相における活量についてのべてきたが、 α 相については実測値はあまり広い範囲にわたつてはいない。しかし、 γ 相と平衡にある α 相の濃度 x_C^α は γ 相の濃度にくらべて通常は非常に小さいので、(17) 式の活量は近似的に次のように書いてもよいであろう。

$$\ln a_C^\alpha = \ln x_C^\alpha - \ln 3 - \frac{E_{Fe-i}^\alpha}{RT} + \frac{\bar{G}_i^{\alpha, \alpha}}{RT} \quad \dots\dots (31)$$

ここで α 相では $\beta=3$ であるから右辺第 2 項の $\ln 3$ が現われる。結果として

$$\ln a_C^\alpha - \ln a_C^\gamma = \ln(x_C^\alpha/x_C^\gamma) - \ln 3 + \ln(1 - \delta x_C^\gamma) - \frac{E_{Fe-i}^\alpha - E_{Fe-i}^\gamma}{RT} + \frac{\bar{G}_i^{\alpha, \alpha} - \bar{G}_i^{\gamma, \gamma}}{RT} \quad \dots (32)$$

あるいは無限稀釈を標準状態とした活量を用いるならば、

$$\ln a_C^\alpha - \ln a_C^\gamma \approx \ln(x_C^\alpha/x_C^\gamma) + \ln(1 - \delta x_C^\gamma) \quad \dots\dots (32)'$$

ここで δ は上述のように理想溶液では 2, KAUFMAN らの模型では 6, DARKEN-SMITH の式では約 7.6, CHIPMAN の式では 1000°C で約 8.3 となる。最後の 2 つの式では δ は温度の関数となる。

このようにして、Fe-C 状態図の $\alpha/\alpha+\gamma$ および $\gamma/\alpha+\gamma$ 境界線が決まれば、C の活量の式を用いて $\Delta^\circ G_C^{\alpha \rightarrow \gamma Fe}$ が決定できる。しかし、DARKEN と GURRY²⁶⁾ はこのように Fe-C 状態図から決めた $\Delta^\circ G_C^{\alpha \rightarrow \gamma Fe}$ から C(in α) $\rightarrow$ C(in γ) の反応熱を求めてみると、その値は他の熱力学的量と組み合わせたとき若干の矛盾が生ずることを指摘した。SMITH⁴⁰⁾ は γ 相中の C の活量¹⁷⁾⁴⁰⁾ と Fe-C 状態図とから次の値をえた²⁶⁾。

$$C(\text{in } \alpha) = C(\text{in } \gamma) \quad \Delta H_a = -15,600 \quad (a)$$

また他の熱力学的な量としては

$$C(\text{gr.}) = C(\text{in } \gamma) \quad \Delta H_b = +10,100 \quad (b)$$

$$3Fe(\alpha) + C(\text{gr.}) = Fe_3C(\text{cem.}) \quad \Delta H_c = +5,100 \quad (c)$$

これらを組み合わせて

$$Fe_3C(\text{cem.}) = 3Fe(\alpha) + C(\text{in } \alpha)$$

$$\Delta H_d = \Delta H_b - \Delta H_a - \Delta H_c = +20,600 \quad (d)$$

セメンタイトの α 鉄中への溶解度は内部摩擦の測定そ

他の方法で直接測定されるが^{41)~43)}、その結果はいずれも(d)の反応熱として 10 ないし 12 kcal/mol の値を与えており、かなりの差が認められる。最近 SWARTZ⁴⁴⁾ は ΔH_d の 10 ないし 12 kcal/mol の値はセメンタイト析出物のマトリックスとの間に生ずる自己応力の影響を含んでおり、応力が除かれた状態のセメンタイトについては 14.8 kcal/mol が正しいと報告した。それにしても計算値との間には約 6 kcal の差が存在する。

この点をたしかめるに、既知の $\alpha/\alpha+\gamma$, $\gamma/\alpha+\gamma$ 相境界の値²⁹⁾ と CHIPMAN³⁰⁾ および KAUFMAN ら¹¹⁾ による γ 相中の C の活量の式を用いて $\Delta^\circ G_C^{\alpha \rightarrow \gamma Fe}$ を再計算してみる。その結果は表 3 および図 4 に示した。状態図の x_C^γ の値が信頼できるものであることは、これから $\Delta G_{Fe \rightarrow \gamma}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ を計算してみると、表 3 に示すように DARKEN と SMITH の $\Delta G_{Fe \rightarrow \gamma}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ によく一致することから明らかである。

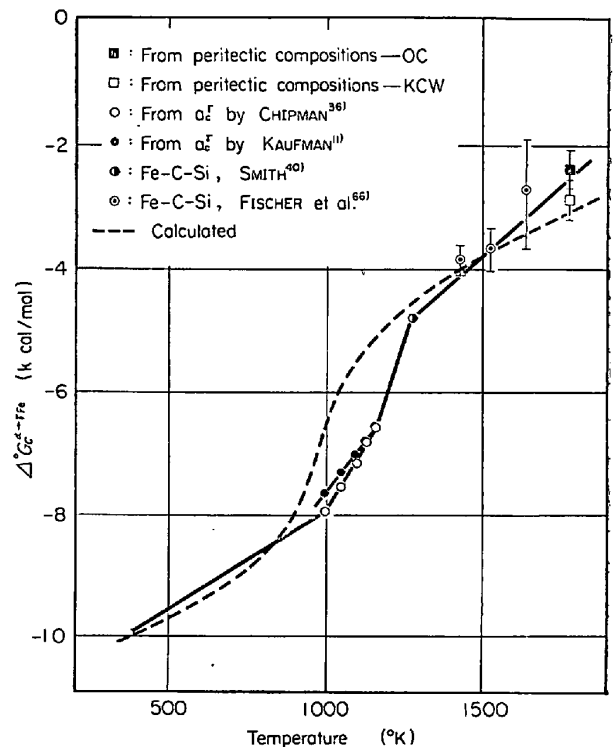


図 4 $\Delta^\circ G_C^{\alpha \rightarrow \gamma Fe}$ の 値

表 3. Fe-C 状態図から計算した $\Delta^\circ G_C^{\alpha \rightarrow \gamma Fe}$ の値

Temperature °K	At % C		From KAUFMAN*		From CHIPMAN**		$RT \ln \left[\frac{1-x_C^\alpha}{1-x_C^\gamma} \right]$ cal/mol	$\Delta G_{Fe \rightarrow \gamma}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ cal/mol by DARKEN-SMITH ¹⁷⁾
	$\alpha/\alpha+\gamma$	$\gamma/\alpha+\gamma$	$\log \frac{a_C^\alpha}{a_C^\gamma}$	$\Delta^\circ G_C^{\alpha \rightarrow \gamma Fe}$ cal/mol	$\log \frac{a_C^\alpha}{a_C^\gamma}$	$\Delta^\circ G_C^{\alpha \rightarrow \gamma Fe}$ cal/mol		
1153	0.015	0.26	-1.246	-6570	-1.250	-6590	5.6	6
1123	0.031	0.60	-1.317	-6740	-1.328	-6830	12.8	13
1093	0.046	1.10	-1.409	-7050	-1.429	-7150	22.8	23
1043	0.071	2.10	-1.530	-7310	-1.584	-7560	42.4	46
996	0.095	3.61	-1.687	-7680	-1.748	-7860	71.2	83

* KAUFMAN の式¹¹⁾ より a_C^γ を計算した値

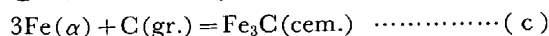
** CHIPMAN の式³⁶⁾ より a_C^γ を計算した値

活量の表現式に CHIPMAN のものを用いると、 $\Delta^\circ G_{\text{C}}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ はこの温度範囲でほぼ直線となり、次の式であらわされる。

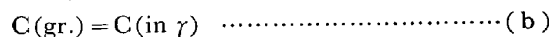
$$\Delta^\circ G_{\text{C}}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} = -16,500 + 8.6T \quad \dots\dots\dots (33)$$

これは SMITH の値にかなりよい一致を示す。KAUFMAN の活量式を用いても ΔH_d は約 -15.0 kcal となり、あまり大きな差はない。このように、 1000°K ないし 1150°K の温度範囲では $\text{C}(\text{in } \alpha) \rightarrow \text{C}(\text{in } \gamma)$ の反応熱は約 -16 kcal/mol であることは間違いない。

しかし $1000^\circ\sim 500^\circ\text{K}$ の温度範囲では SWARTZ が報告した $\Delta H_d = 14.8 \pm 0.2$ kcal/mol は十分信頼してよいように思われる。この温度範囲では



の反応熱 ΔH_c は平均として 5.1 kcal/mol よりもむしろ 7.0 kcal/mol のほうが正しいであろう。 5.1 kcal/mol は 1000°K における値であるが、温度が低くなると ΔH_c は増加する傾向がある。また



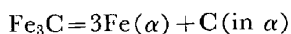
の反応熱 ΔH_b は DARKEN-GURRY²⁶⁾ の値 10.1 kcal/mol でもよいが CHIPMAN³⁶⁾ によれば

$$\Delta G_b^\circ = 10,680 - 4.373T \quad \dots\dots\dots (34)$$

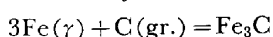
すなわち $\Delta H_b = 10.68$ kcal/mol と報告されている。これらの反応熱から

$$\Delta H_{\text{C}}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} = 10.68 - 7.0 - 14.8 = -11.1 \text{ kcal/mol}$$

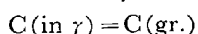
また、これは自由エネルギーの別な組み合わせを用いて次のように求めることもできる。



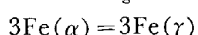
$$\Delta G_e = 14800 - 1.1T^{44)} \quad \dots\dots\dots (\text{e})$$



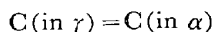
$$\Delta G_f = 2810 - 2.75T^{36)} \quad \dots\dots\dots (\text{f})$$



$$\Delta G_g = -10680 + 4.373T^{36)} \quad \dots\dots\dots (\text{g})$$



$$\Delta G_h = 3(1350 - 1.18T)^{24)} \quad \dots\dots\dots (\text{h})$$



$$-\Delta^\circ G_{\text{C}}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} = 10980 - 3.02T \quad \dots\dots\dots (\text{i})$$

ここで ΔG_f は CHIPMAN³⁶⁾ の計算における 1000°K の値を用い、 ΔG_h は KOHLHAAS と BRAUN の値を $900^\circ\sim 500^\circ\text{K}$ の範囲で直線に近似したものである。反応熱の値はさきに計算したものとよく一致する。

図4には、 1000°K 以下で次の式によつて直線を引いてみた。

$$\Delta^\circ G_{\text{C}}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} = -11100 + 3.1T \quad \dots\dots\dots (35)$$

この式は上に述べた諸反応の自由エネルギー変化の組み合わせに基づくものであるが、FISHER²¹⁾ の計算値

$$\Delta^\circ G_{\text{C}}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} = -10500 + 3.425T$$

にかなり近いのは興味がある。

このように $\Delta^\circ G_{\text{C}}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ のエンタルピー項は約 1000°K

を境にかなり大きく変化するものと考えられ、これは SWARTZ⁴⁴⁾ が指摘したセメンタイトの α 相への溶解熱の傾向に類似する。

さらに温度の高いところでは以下の点が決定された。1つは 1273°K で SMITH が Fe-Si 系について実測したものである。また δ - γ 包晶温度 (約 1767°K) では δ - γ 平衡から $\Delta^\circ G_{\text{C}}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ が計算できる。この温度での To 組成は 0.60 at % C と考えられ、これから ORR-CHIPMAN または KAUFMAN-CLOUGHERTY-WEISS の $\Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ の値を用い、(13)式によつて $\Delta^\circ G_{\text{C}}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ を求めた結果は図4に示すとおりである。また FISCHER⁶⁶⁾ は Fe-Si-C 系の $\alpha + \gamma$ 共存領域を図示しているが、その図に基づいて $\Delta^\circ G_{\text{C}}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ を計算した⁷²⁾ 結果を 1150° , 1250° および 1350°C について図中に示す。

以上、実験結果にもとづく $\Delta^\circ G_{\text{C}}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ は温度に対して直線ではなく、斜めのS字形をなしていることが示された。このようなS字形のエネルギー曲線は、HILLERT、和田、和田¹⁰⁾ が Fe-Mn および Fe-Ni 系の $\Delta^\circ G_{\text{Mn}}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ および $\Delta^\circ G_{\text{Ni}}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ について得たのと類似している。これらの溶質の部分エネルギーは次の式で表わされた¹⁰⁾。

$$\Delta^\circ G_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} = \Delta^\circ H_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} - T\Delta^\circ S_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} - \frac{dT_c}{dx_Y} (\Delta^\circ S_{\text{Fe}}^\alpha)_{\text{Mag}} \quad \dots\dots\dots (36)$$

ここで dT_c/dx_Y は溶質 Y の添加によるキュリー温度の変化、 $(\Delta^\circ S_{\text{Fe}}^\alpha)_{\text{Mag}}$ は α 相の磁気エントロピーである。(36)式は ZENER の2つのパラメータ理論にもとづいている。

図4における破線は、式(36)により $\Delta^\circ H_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} = -11,100$ cal/mol, $\Delta^\circ S_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} = -2.3$ eu, $dT_c/dx_Y = -1900$ として得た値である。これらのパラメータは trial and error 法により決定した。 $(\Delta^\circ S_{\text{Fe}}^\alpha)_{\text{Mag}}$ の値は WEISS-TAUER⁷¹⁾¹⁰⁾ のものを用いている。炭素のキュリー温度に及ぼす影響は未知であるから、 $dT_c/dx_Y = -1900$ という値は単なるパラメータとみるべきであろう。

$\Delta^\circ S_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} = -2.3$ は炭素の α 相および γ 相中の部分エントロピーの差の理論値 $-R \ln 3 = -2.2$ にきわめて近いのは注目すべきである。このことは、非配列のエントロピー変化はほとんど大部分磁気的な項であることを示している。

式(36)による曲線は実験値にもとづく $\Delta^\circ G_{\text{C}}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ にかなりよく一致している。しかし、従来 Fe-C 系において過剰混合エネルギーの磁気的な項はほとんど無視されていた。McLELLAN は非配列的項のほとんどすべてが振動の変化にもとづくと考えている。これに対して磁気的な影響を考えているのは SWARTZ⁴⁴⁾ による α 相中へのセメンタイトの溶解熱の研究のみであるといつてよいであろう。炭素が鉄格子中に溶解するとき、周囲の鉄原子の電子状態を変え、したがってそれら鉄原子同志のス

ピン-スピン相互作用エネルギーに変化をもたらすことは十分考えられる。侵入型鉄合金のメスバウアー効果の測定⁴⁵⁾によつても、炭素あるいは窒素のまわりに異常な電荷分布の存在することが認められている。キュリー温度の近傍においては、エネルギー状態のわずかな変化によつてスピンの規則→不規則変態がかなり進行するので、 α 鉄中への炭素の溶解の部分過剰エントロピーはかなり大きな正の値となるであろう。キュリー温度からかなりはなれた温度範囲においては、C原子はFe格子のスピンの規則度にはあまり影響を与えず、規則状態あるいは不規則状態で溶解熱が多少異なるだけとなろう。このようにS字形の曲線は定性的に理解される。(36)式の熱力学的な導出は最近西沢とHILLERT⁷³⁾により行なわれている。

図4で、900°ないし1300°Kの温度範囲では実験値と計算値との間に若干のくい違いが見られる。実験値は計算値よりも若干高温側にあり、丁度($\Delta S_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$)_{Mag}がいく分高温側に移行したような感じをうける。この原因はまだ不明であるが、熱的な不規則化と不純物による不規則化にはある程度の差があつてもよいのかもしれない。この点は将来に残された問題であろう。もう1つ指摘しておきたいのは1767°Kにおける点で、図4ではOCおよびKCWの $\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ により計算した値を示した。しかしもしDSの値を使うならば、 $\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ は約1.6 kcalとなり、計算値よりはかなりはずれることになる。

以上、Fe-C合金の変態に関する問題では、 $\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ の値について主に記述した。この系は実用上の重要さもあつて、低温における相境界、To温度の推定、炭化物相の挙動など重要な応用問題が多いが、これらは割愛してここではふれぬことにする。

5. Fe-N 系

Fe-N系はFe-C系と同じく侵入型合金であるが、実験値の集積の点でFe-C系ほどではない。しかし、 α 相(あるいは δ 相)、 γ 相中の窒素の溶解度はSIEVERTS⁴⁶⁾、DARKEN⁴⁷⁾、PARANJPE⁴⁸⁾、FASTとVERRIJP⁴⁹⁾をはじめとし、非常に多くの測定がある。最近盛、一瀬はこれらのすぐれた集報⁷⁴⁾を発表している。McLELLAN¹⁴⁾はその理論的な解析にあつて、 α 相中の溶解度についてはPARANJPEらおよびFAST-VERRIJPの値を重視した。 γ 相および δ 相ではSIEVERTSらおよびDARKENらの測定値はよく一致している。これらの研究者の値から、 $x_N^{\alpha}/x_N^{\gamma}$ は1400°Cでは 0.50 ± 0.02 、910°Cでは 0.172 ± 0.01 と推定される。窒素の溶解度は低いので、濃度比は活量の比に等しいとみてよいであろう。

$\Delta G_N^{\alpha \rightarrow \gamma Fe}$ はこれらの値から1400°Cおよび910°Cでそれぞれ-2,300および-4,490 cal/molとなる。またFe-N系は590°Cに共析点があり、共析組成は8.75 at %、そのときの α 相中のN溶解度は0.40 at

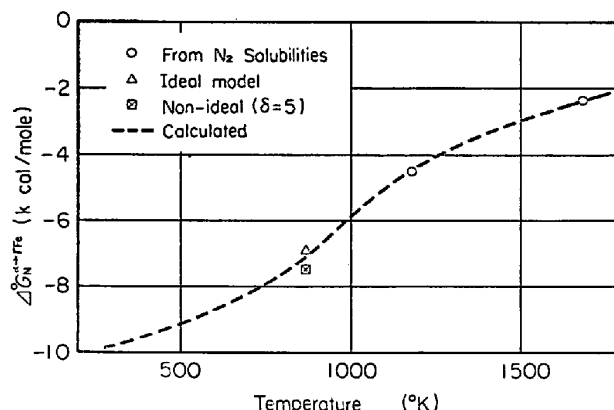


図5 $\Delta G_N^{\alpha \rightarrow \gamma Fe}$ の値

%である²⁹⁾。Fe-Nオーステナイト中のNの活量と濃度の関係はあまりよく知られていない。しかし理想侵入型溶液すなわち(32)式で $\delta=2$ とすれば、これらの共析組成から590°Cにおける $\Delta G_N^{\alpha \rightarrow \gamma Fe}$ は-6,890 cal/molとなる。またFe₄Nを飽和組成と考えて $\delta=5$ と仮定すれば $\Delta G_N^{\alpha \rightarrow \gamma Fe} = -7,540$ cal/molとなる。これらの値は図5に示す。上記の3つの温度における $\Delta G_N^{\alpha \rightarrow \gamma Fe}$ は一直線上にはないことが示される。

これらの値によく適合するように(36)式の各パラメータを決めて計算値を求めてみると、 $\Delta H_N^{\alpha \rightarrow \gamma Fe}$ 、 $\Delta S_N^{\alpha \rightarrow \gamma Fe}$ および dT_C/dx_N をそれぞれ-10,800 cal/mol、-3.3 eu、および-1,400として得た曲線が図5の破線で、実験値によく適合するように見える。これらのパラメータの値はある程度任意に決めたものであるが、磁気的な項の大きさは、炭素の場合よりもやや小さく、またエントロピー項の-3.3は配列のエントロピー値(-2.2)よりもやや大きいので、振動のような非配列の項が寄与しているように思われる。

DARKEN-GURRY²⁶⁾は α 相および δ 相の窒素の溶解熱が温度とともに変化することを指摘した。SWARTZ⁴⁴⁾はこれをセメンタイトの溶解熱と同様にFe格子の磁気変態によるといつている。しかし、他の多くの人々⁷⁴⁾は、 α 相および δ 相の窒素溶解度の対数は $1/T$ に対し直線でつながるものと考えている。この事実は、従来の実験精度が必ずしも高くないことにもよるが、またFe-Nの場合は磁気変態の影響があまり大きくないことも暗示している。メスバウアー効果の測定結果によれば、 α 相中に侵入型に固溶したCとNは結合状態に若干の差があり、CはFe原子の3d電子のうち主として上下にのびた d_{z^2} 軌道との間に σ 結合により結びついているのに対し、Nはde軌道による π 結合を作る傾向が強いといわれる⁴⁵⁾。これらの結合様式がどのように熱力的性質に反映するかはまだ完全に明らかとはいえないが、今後に残された注目すべき問題であろう。

6. Fe-Mn および Fe-Ni 系

HILLERT, 和田, 和田¹⁰⁾ は 820°C 付近の温度で平衡にある α 相と γ 相の Mn および Ni 濃度を測定した. この測定は 1 つまたは 2 つの温度だけであるから, $\Delta^\circ G_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ の温度依存性を見るには δ - γ 平衡ならびに低温における T_0 温度を計算する必要がある. これらを求めてみると, $\Delta^\circ G_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ はやはり図 6 に示すように温度に対して非直線性となる.

$\Delta^\circ G_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ の温度依存性をしらべるために, (36) 式を用い, α 鉄のキュリー温度におよぼす Ni および Mn の影響^{50,51)} を入れて計算した. dT_0/dx_Y , $\Delta^\circ H_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$, $\Delta^\circ S_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ の値は表 4 に示す. 計算結果は図 6 に示すとおりで, 820°C 付近の実測点によく一致する. また $\Delta^\circ S_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ の符号は bcc $\rightarrow$ fcc 変態に相当するものとして妥当であるが, 絶対値は配列の変化によるものとしてはいく分大きすぎるようで, 何かの非配列エントロピーが加わっているのであろう. SMITH と SHUTTLEWORTH⁵⁴⁾ は Fe-Mn 系の γ 稀薄合金の Mn 活量を測定し, 非配列エントロピーがおそらく電子の項から生じているものといっているが, $\Delta^\circ S_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ を説明するには傾向が逆である. おそらく上記のエントロピーは α 相の性質にもとづくのであろう.

表 4. Fe-Ni および Fe-Mn に対する (36) 式の各パラメータ値¹⁰⁾.

Alloying element	dT_0/dx_Y °K/mol	Ref.	$\Delta^\circ H_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ cal/mol	$\Delta^\circ S_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ e.u.
Mn	-1500	(50)	-4500	-0.74
Ni	-400	(51)	-2740	-0.80

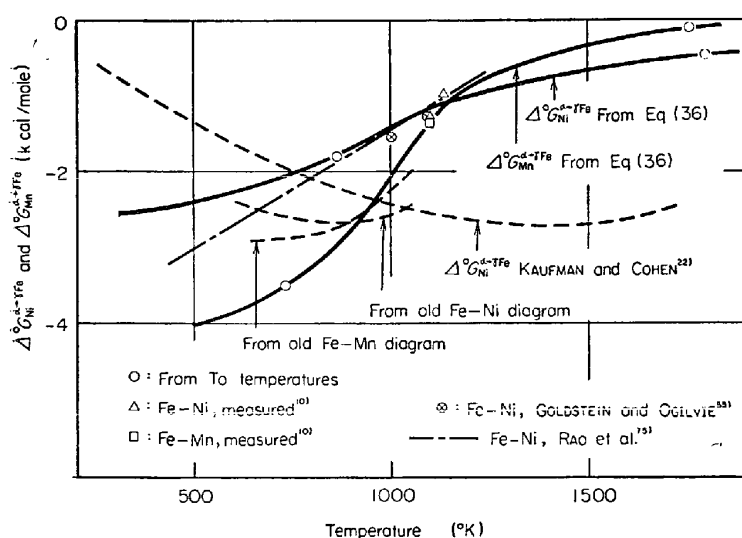


図 6 $\Delta^\circ G_{Ni}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ ならびに $\Delta^\circ G_{Mn}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ の値

図 6 には KAUFMAN と COHEN²²⁾ が与えた値も示しておく. この値は 750°K 付近ではわれわれの計算値にほぼ一致するが, 温度依存性がかなり異なるので, それより低い温度または高い温度では差が著しくなる. また図中の破線は以前に報告されている状態図から (7) 式により求めた値である. あまりよく一致していないが (7) 式は x_Y^{α} , x_Y^{γ} の大きい範囲では近似が悪くなり, 逆に小さい範囲では, 状態図そのものが不正確になる. 最近, GOLDSTEIN と OGILVIE⁵⁵⁾ は著者らと同様 X 線マイクロアナライザーにより Fe-Ni 状態図の相境界を再測定しているが, その測定値のうち x_Y^{α} , x_Y^{γ} の小さいものを選んで (7) 式により $\Delta^\circ G_{Ni}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ をもとめてみると図に示したようにわれわれの測定とよく一致する. また最近, RAO, RUSSELL および WINCHELL⁷⁵⁾ は Fe-Ni および Fe-Ni-C 系の熱力学的解析を行なっているが, その結果を $\Delta^\circ G_{Ni}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ として再計算してみると図 6 に示すような直線であらわれ, 比較的高温ではわれわれの値によく一致するが低温ではやや異なってくる.

われわれは ZENER の理論によつてこれら $\Delta^\circ G_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ の値を推定したわけであるが, 多くの事実がこれを支持するように見える. 第 1 にこの値を用い, A_Y の値を推定して状態図の x_Y^{α} , x_Y^{γ} を計算してみると, GOLDSTEIN-OGILVIE⁵⁵⁾ の新しい Fe-Ni 状態図とよく一致する. また Fe-Mn については, われわれは γ 相とセメンタイト相との間の Mn の分配係数を 1045°~1317°K の温度で実測した¹⁰⁾. その値を, $\Delta^\circ G_{Mn}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ を用いてさらに低温の α 相とセメンタイト相との間の分配係数に換算してみると, KUO と HULTGREN⁵²⁾, GURRY ら⁵³⁾ の実測値とよく一致する¹⁰⁾.

以上置換型合金の代表例として Fe-Ni, Fe-Mn 系の $\Delta^\circ G_Y^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ についてのべた. 最近 WRIEDT⁷⁶⁾ は Fe-Zn 合金の熱力学的測定を行ない, 強磁性の α 相とキュリー温度以上の α 相とでは DARKEN の定義した excess stability¹⁵⁾ にいく分の差があることを示した. Fe-Zn 系の dT_0/dx_{Zn} は ≈ -500 deg/mol であるから $\Delta^\circ G_{Zn}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ の磁氣的部分は約 1 kcal/mol で, excess stability の差はその -2 倍すなわち約 -2 kcal 程度と考えられる. これは WRIEDT の実測値にほぼ一致する. 磁氣的性質と熱力学的性質を explicit に結びつけたのはこの WRIEDT の論文が最初ではないかと思う.

7. マルテンサイト変態

マルテンサイト変態の熱力学についてはすでに KAUFMAN と COHEN¹⁵⁾ がすぐれたレビューを書いており, この方面の指針となつてきた. 彼らの結論でとくに目をひくのは, Fe-C 合金のマルテンサイト変態の駆動力は約 300 cal/

mol ではほぼC濃度に無関係に一定であり、一方 Fe-Ni 合金の駆動力は Ni 量とともに増加することである。GILBERT と OWEN⁵⁶⁾ は Fe-Ni および Fe-Cr 合金のマルテンサイト変態のエネルギー変化はやはり Ni または Cr 量とともに増加することを示した。今井、泉山、土屋⁵⁷⁾ は Fe-C, Fe-N 合金の駆動力について詳細な計算を行ない、KAUFMAN, COHEN¹⁸⁾ と異なつて C あるいは N 量とともに急激に増加すると報告している。これらの点について、今回推定したエネルギー $\Delta^{\circ}G_{\gamma \rightarrow \tau}^{\alpha \text{Fe}}$ を用いて再検討してみたい。

まず、Fe-C および Fe-N マルテンサイトについてのべる。同じ濃度の γ 相と α 相との差 $\Delta G^{\alpha \rightarrow \tau}$ は次の式で与えられよう。

$$\begin{aligned} \Delta G^{\alpha \rightarrow \tau} &= G^{\tau} - G^{\alpha} = RT \left[x_{\text{Fe}} \ln \frac{a_{\text{Fe}}^{\tau}}{a_{\text{Fe}}^{\alpha}} + x_{\text{C}} \ln \frac{a_{\text{C}}^{\tau}}{a_{\text{C}}^{\alpha}} \right] \\ &\approx x_{\text{Fe}} \Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \tau} + x_{\text{C}} \left[\Delta^{\circ}G_{\text{C}}^{\alpha \rightarrow \tau \text{Fe}} - RT \ln \frac{(1 - \delta^{\tau} x_{\text{C}})}{(1 - \delta^{\alpha} x_{\text{C}})} \right] \end{aligned} \quad (37)$$

δ^{τ} の値についてはすでに 4 節で述べた。 δ^{α} の方はいく分不明な点がある。しかし (37) 式右辺の最後の項の大きさはあまり大きくないので、 δ^{τ} あるいは δ^{α} の値は結果にあまり大きく効いてこない。したがつてここでは $\delta^{\tau} = 6$ 、また δ^{α} は α 相では $\beta = 3$ であることを考慮して $\delta^{\alpha} = \delta^{\tau}/3 = 2$ とおく。

すなわち (37) 式は

$$\begin{aligned} \Delta G^{\alpha \rightarrow \tau} &= x_{\text{Fe}} \Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \tau} \\ &+ x_{\text{C}} \left[\Delta^{\circ}G_{\text{C}}^{\alpha \rightarrow \tau \text{Fe}} - RT \ln \frac{(1 - 6x_{\text{C}})}{(1 - 2x_{\text{C}})} \right] \end{aligned} \quad (38)$$

第 4 節で求めた $\Delta^{\circ}G_{\text{C}}^{\alpha \rightarrow \tau \text{Fe}}$ を用いて種々の温度、組成における $\Delta G^{\alpha \rightarrow \tau}$ を計算することができる。

Fe-C および Fe-N 合金の Ms 点については古くから多くのデータがあるが、最近、今井、泉山、土屋⁵⁷⁾ が以前からの値を検討し、また彼ら自身による実測値も付け加えている。KAUFMAN と COHEN¹⁸⁾²²⁾ も彼らの計算の基礎となつた Ms 点を約 7.5 at % C の濃度まで図示している。今井らの結果によれば Fe-C および Fe-N 合金の Ms 点はほぼ共通のカーブの上に乗ってくる。また KAUFMAN, COHEN は Fe-C 合金の Ms 点をほぼ直線として表わしている。これらは図 7 に示す。KAUFMAN らの直線は今井らの曲線における値の分散の範囲内にある。

図 8 は (38) 式にもとづく計算結果である。 $\Delta^{\circ}G_{\text{C}}^{\alpha \rightarrow \tau \text{Fe}}$ としてはさきに求めた次の値を用いた。

$$\Delta^{\circ}G_{\text{C}}^{\alpha \rightarrow \tau \text{Fe}} = -11100 + 3.1T \quad (35)'$$

また $\Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \tau}$ としては KAUFMAN, CLOUGHERTY, WEISS (KCW)²⁰⁾ ならびに KOHLHAAS, BRAUN (KB)²⁴⁾ の値を用い、比較した。図 8 で、たとえば IMAI (KB) とあるのは今井らの Ms 点により KB の $\Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \tau}$ を用いて計算した結果の意味である。傾向としては、 $\Delta G^{\alpha \rightarrow \tau}$ は約 5 at % C 付近からむしろ C 濃度とともに低下ぎみに

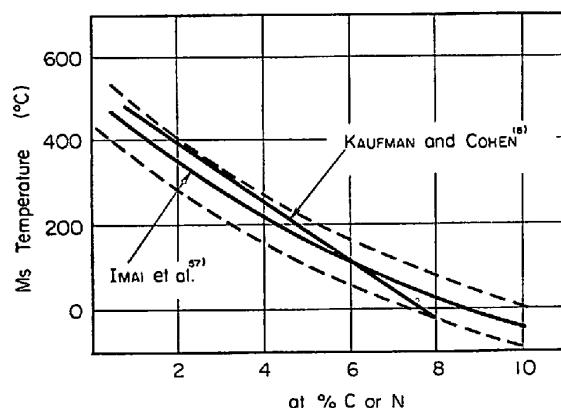


図 7 Fe-C および Fe-N 合金の Ms 温度

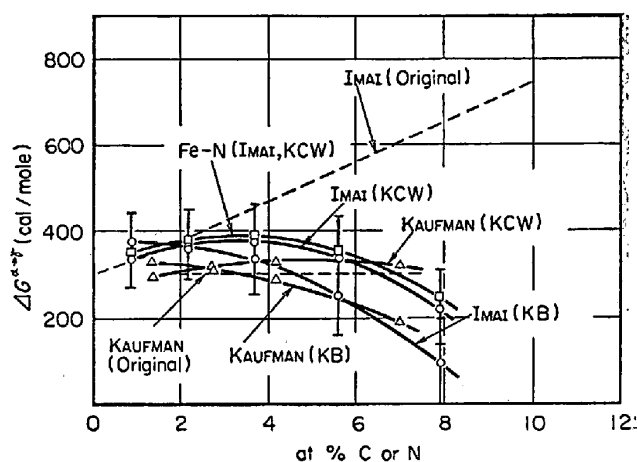


図 8 Fe-C および Fe-N 合金のマルテンサイト反応の駆動力 $\Delta G^{\alpha \rightarrow \tau}$

なる。

ただ、この計算では $\Delta G^{\alpha \rightarrow \tau}$ の計算精度は C 濃度とともに減少すると考えられる。 $\Delta^{\circ}G_{\text{C}}^{\alpha \rightarrow \tau \text{Fe}}$ の表現 (35)' は 1000°~500°K でよく成り立つと考えられるが、500°K 以下ではやや絶対値として大きすぎる値を与えるかもしれない。また C あるいは N 濃度が大きくなるとともに (38) 式の最後の項の寄与が大きくなり、この項の粗い近似による誤差も大きくなる。非配列のエネルギー項も変化するかもしれない。その意味で、5 at % 以上における低下が真の傾向をあらわしているかどうかは多少疑問である。5 at % 以下の、ほとんど C 濃度に対して水平かやや上昇する傾向はかなり正確であろう。今井らは C 濃度ともかなり急激に上昇する曲線を得ているが、これは用いた $\Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \tau}$ や $\Delta^{\circ}G_{\text{C}}^{\alpha \rightarrow \tau \text{Fe}}$ の値が異なるためである。とくに $\Delta^{\circ}G_{\text{C}}^{\alpha \rightarrow \tau \text{Fe}}$ に相当する項はこの論文に用いたのとはかなり異なっており、計算結果の違いの大部分はこれに起因するようである。

ところで今までのべてきた $\Delta G^{\alpha \rightarrow \tau}$ は、オーステナイト相と、それと溶質濃度の等しい過飽和フェライトとの間のエネルギー差である。マルテンサイトは過飽和フェライトとは構造的にも、したがつてエネルギー的にもい

く分異なる。最も大きな差は、マルテンサイトにおける格子間位置はフェライトの1/3となり、このために結晶は等方性を失い軸比 c/a は1よりもやや大きくなることである。したがってマルテンサイト中のCの部分エントロピー $^{\circ}S_{\text{C}}^{\text{mar}}$ はフェライト中の $^{\circ}S_{\text{C}}^{\text{f}}$ よりも約 $R \ln 3$ 程度小さくなるとみてよいであろう。そのほかに格子の歪によるエネルギーなどが寄与し、総合すれば室温付近ではC濃度のごく小さい範囲では過飽和フェライトがむしろ安定で、C濃度が高くなるにつれてマルテンサイトのほうが安定になると考えられている。そのクリティカルな濃度は里⁷⁷⁾によれば約 0.9 at % C 付近といわれる。室温付近に Ms 点が来るのは約 8 at % C であるから、8 at % C 合金におけるマルテンサイトとフェライトとのエネルギー差 $\Delta G^{\text{mar} \rightarrow \alpha}$ は約 $300 \times 2.2 \times (0.08 - 0.009) \approx 50 \text{ cal}$ 程度であろう。したがって、オーステナイトとマルテンサイトとの間のエネルギー差 $\Delta G^{\text{mar} \rightarrow \gamma}$ は、図8に示したもののよりもC濃度の低い範囲で低く、0.9 at % 付近で交叉し次第に上昇し、やがて水平に近づくカーブとなろう。これは後に示す置換型マルテンサイトの傾向とほぼ類似するのは興味がある。

マルテンサイト変態は一種のじり変形に近いと考えられるので、駆動力は合金のせん断変形抵抗力に比例して増加するとも考えられる⁷⁸⁾。

Fe-Ni 合金のマルテンサイト変態について、同じように $\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}$ を計算した結果を同じく図8に示す。この場合、Ms 点は今井らの結果を用い、 $\Delta G_{\text{N}}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ は第5節で求めたものである。結果は Fe-C 合金に非常に近い。

次に置換型の Fe-Ni 合金のマルテンサイト変態について考えよう。この場合、(38)式に相当する式は

$$\begin{aligned} \Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma} &\approx x_{\text{Fe}} \Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma} + x_{\text{Ni}} \Delta G_{\text{Ni}}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} \\ &+ [x_{\text{Fe}} x_{\text{Ni}}^2 - x_{\text{Ni}} (2x_{\text{Ni}} - x_{\text{Ni}}^2)] (\Delta \gamma - \Delta \alpha) \\ &= x_{\text{Fe}} \Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma} + x_{\text{Ni}} \Delta G_{\text{Ni}}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} - x_{\text{Ni}}^2 \Delta A^{\alpha \rightarrow \gamma} \dots (39) \end{aligned}$$

$\Delta A^{\alpha \rightarrow \gamma}$ の値が不明で、To 組成 x_{Ni}^0 がわかっている場合は、 x_{Ni}^0 において $\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma} = 0$ として $\Delta A^{\alpha \rightarrow \gamma}$ を消去すれば

$$\begin{aligned} \Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma} &= x_{\text{Fe}} \Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma} + x_{\text{Ni}} \Delta G_{\text{Ni}}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} \\ &- x_{\text{Fe}}^2 \left[\frac{x_{\text{Fe}}^0 \Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma} + x_{\text{Ni}}^0 \Delta G_{\text{Ni}}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}}{(x_{\text{Ni}}^0)^2} \right] \\ &= \left[x_{\text{Fe}} - \left(\frac{x_{\text{Ni}}}{x_{\text{Ni}}^0} \right)^2 x_{\text{Fe}}^0 \right] \Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma} \\ &+ \left[x_{\text{Ni}} \left(1 - \frac{x_{\text{Ni}}}{x_{\text{Ni}}^0} \right) \right] \Delta G_{\text{Ni}}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}} \dots (40) \end{aligned}$$

KAUFMAN と COHEN¹⁸⁾²²⁾ が示した Fe-Ni 合金の Ms 点と To 温度を用い、KCW の $\Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ と第6節でのべた $\Delta G_{\text{Ni}}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ を (40) 式に代入して $\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}$ を計算した結果を図9に示す。結果は Ni 濃度の低い範囲では KAUFMAN らの値にほぼ近いが、濃度が高くなるとかなり差が生じてくる。この差は主として第6節にのべたようにわれわれの $\Delta G_{\text{Ni}}^{\alpha \rightarrow \gamma \text{Fe}}$ と KAUFMAN らのそれとの

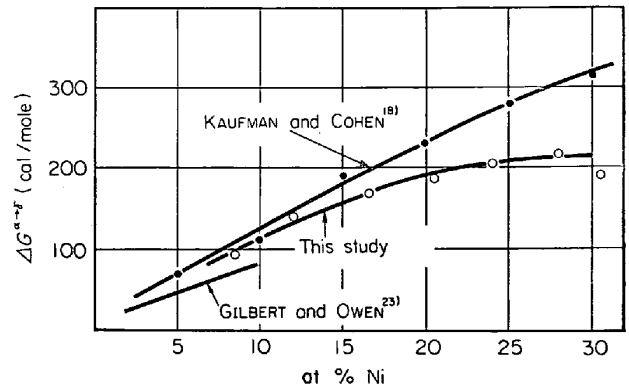


図9 Fe-Ni 合金のマルテンサイト変態の駆動力

差にもとづくものである。(39)式のように正則溶液的な取扱いをするのは Fe-Ni 系では大きな誤差はないであろうし、さらに (40) 式はそれ以外に仮定を含んでいないから、Fe-Ni 合金の $\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}$ の計算結果は Fe-C の場合と違って高濃度の部分でも精度が悪くなることはないであろう。

Fe-Ni 合金に対する GILBERT と OWEN²³⁾⁵⁶⁾ の実測値を同じく図9のなかに示した。KAUFMAN らの 5% Ni の点はやや精度が劣ると思われるので、これらはよく一致すると見てよいであろう。

マルテンサイト変態の熱力学については、駆動力の物理的意味や速度論との関連性など重要な問題が多いが、すでに多くのすぐれた論文¹⁸⁾²¹⁾²³⁾⁵⁷⁾のなかで述べられているのでここでは省略する。

8. ベイナイト反応

ベイナイト反応の最も基本となる過程は、不安定な状態にあるオーステナイト相から刃状成長 (edgewise growth) 機構によりフェライトが析出する過程である。したがって、熱力学的な駆動力となるのは不安定なオーステナイトがフェライトとそれに平衡するオーステナイトに分解する反応の自由エネルギー変化である。KAUFMAN らの記号にしたがつてこれを $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha/\gamma}$ と書くことにする。駆動力 $-\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha/\gamma}$ は $\gamma/\alpha + \gamma$ 境界線以下の温度ではすべて正であるが、実際のベイナイト反応はこの境界線よりいく分下の温度ではじめて開始する。

ところで、刃状成長がなぜベイナイト反応では起こりやすいかということは、刃状の先端からの溶質の拡散の方が平面の界面からよりも容易であるからである。フェライト板がうすくなるだけ、後述のように表面エネルギーの寄与によつて反応全体の駆動力は低下するのであるが、反応速度はCの拡散が律速段階であるので、速度の速いほうが選ばれるわけである。反応初期に拡散するのはほとんどCだけであつて、Mn などのような置換型溶質の分配はほとんど起こらないことが知られている⁵⁸⁾⁵⁹⁾。

刃の先端は曲率半径が小さいので、界面エネルギーの寄与は考えなければならない。これは最初 ZENER⁶⁰⁾ が

指摘し、HILLERT⁶¹⁾ がかなり定量的に計算を行なった。KAUFMAN, RADCLIFFE と COHEN¹¹⁾ は ZENER-HILLERT 流の取り扱いによつて、ベイナイト反応の速度を計算し、実測値を比較した。

一般にうすい板の生成には表面エネルギーの寄与を考慮する必要があるが、これはまたフェライト板の方向とオーステナイトの結晶方位との間に一定の関係があるという事実とも関係があるであろう。すなわちオーステナイトとフェライト板側面との間の界面エネルギー (すなわち coherency) が駆動力に影響するとみられる。

図 10 に模型を示すように、フェライト板の間隔を S とする。すなわち厚さが S 、単位の奥行きをもつ面を考えると、ここに 1 枚のフェライト板が入ることになる。この板が Δg だけ成長するときの自由エネルギー変化を ΔG^b とする。そのとき

$$-\Delta G^b = \frac{S \Delta G^r \rightarrow \alpha / r}{V} \Delta g + 2\sigma \Delta g \quad \dots\dots\dots (41)$$

ここで V は合金のモル容積、 σ はフェライトオーステナイト間の界面エネルギーである。平衡条件は $\Delta G^b / \Delta g = 0$ であるから

$$\Delta G^r \rightarrow \alpha / r + 2\sigma V / S = 0 \quad \dots\dots\dots (42)$$

すなわち駆動力がゼロの線は $r/\alpha + r$ 境界線よりいく分下側にくる。図 11 には、 $2\sigma V/S = 50 \text{ cal/mol}$ および 100 cal/mol の場合の $\Delta G^b = 0$ 線を引いてある。また KAUFMAN ら¹¹⁾ により示された x_{Fe}^f 線も比較のために示す。この線は曲率半径 ρ が約 $15 \text{ \AA}$ のとき、界面エネルギーを考慮に入れた相界面である。今、フェライトの間隔 S が一定であるとすれば、フェライト板の厚さ、したがって先端の曲率半径は炭素濃度とともに変化するであろう。したがって $\Delta G^b = 0$ の線と x_{Fe}^f 線とは一致しない。もし ρ を一定とすれば、 S は炭素濃度が増加すると、すなわち温度が低下すると大きくなるであろう。実際のベイナイト反応では、 S 自体温度の低下とともに小さくなると考えられる。 S は C の拡散距離 ($\approx \sqrt{Dt}$) に比例して小さくなる⁶¹⁾とみられるからである。したがって、実際の反応においては $\Delta G^b = 0$ の線は低温になるにしたがつて $r/\alpha + \alpha$ 線よりはなれてゆく傾向があるだろう。

いま σ が約 200 erg/cm^2 であるとすれば、50 および 100 cal/mol の $2\sigma V/S$ の値は S として約 120 および $60 \text{ \AA}$ に相当する。これらの値は上部ベイナイト領域ではやや小さすぎる値であるが、ある温度以下では KAUFMAN¹¹⁾ が推定した ρ の値から見てかなり妥当なように思われる。

ベイナイト反応で界面エネルギーがどのような役割りを演ずるかは明確にはわかっていない⁶²⁾。また、 α 相と γ 相の界面エネルギーの値も、広い温度範囲にわたって明らかにされてはいない。界面における原子配列の乱れは、ある程度スピンの配列の乱れもともなうであろうか

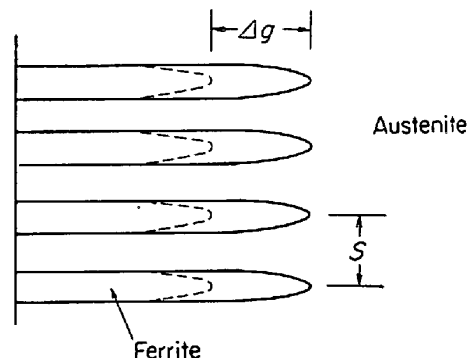


図 10 フェライト板の刃状成長模型

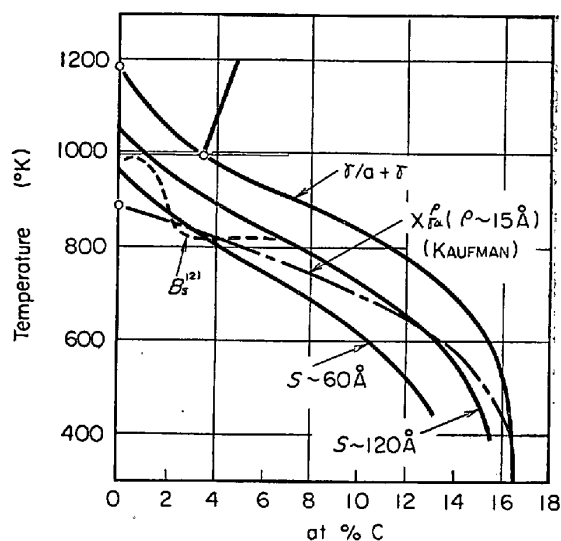


図 11 $\Delta G^b = 0$ の線と B_s 温度

ら、 σ の温度係数は比較的大きいかもしれない。

現在のところ、ベイナイト反応の速度の理論的計算は一応の成功をみているが、計算値と実測値との間にはいまだに 10~100 倍程度の差があり、完全には解決していない。その原因はおそらく不確実な界面エネルギーと拡散数定数にあるのだらうと考えられている⁷⁰⁾のが実情である。

9. 結 語

以上、鉄合金の α - γ 変態の熱力学について概説した。話題の中心は溶質成分の部分エネルギー変化 $\Delta^\circ G_Y^{\alpha \rightarrow \gamma Fe}$ であつて、この量の温度変化について α 相の磁気変態の影響があらわれる点に注意していただいたかつたわけである。しかし考えてみるとこれはあくまでこの分野での「序論」にすぎず、鉄鋼材料の基礎として役立つのはこの後につづくべき部分であるかもしれない。その点お詫言するとともに、当然言及しなければならぬと思いながら書きえなかつた事項を記して、いく分かの責をはたしたい。

(1) 炭化物の関与する系。これは実際の鉄鋼材料にはきわめて重要な問題であり、それだけにデータも多

い。パーライト反応はセメントライトが1つのパートナーとなるので、この知識なしには考えられない。 α 相あるいは γ 相と炭化物相との間の溶質の分配平衡については著者ら¹⁰⁾もふれたことがあるが、最近 HILLERT と西沢⁷³⁾はすぐれた研究を行なっている。

(2) 圧力の影響、今までのべたのは1気圧下での平衡であり、圧力が変化すると当然平衡関係も変わってくる。高圧下における相平衡については、有名な KAUFMAN 一派の研究²⁰⁾³⁰⁾をはじめとし、データも多く集積されつつある。

最後に本稿を書くに当たり HILLERT 教授、西沢泰二、泉山昌夫両助教授は未発表のデータを示し有益なご助言を寄せられた。また本稿は荒木透教授のご好意とご激励によるもので、以上の方々に深く謝意を表する次第である。

文 献

- 1) C. ZENER: Trans. AIME, 167 (1946), p. 513
- 2) W. OELSEN and F. WEVER: Arch. Eisenhüttenw., 19 (1947/48), p. 97; W. OELSEN: Stahl u. Eisen, 69 (1946), p. 468
- 3) W. A. WEST: Trans. AIME, 167 (1946) p. 535
- 4) F. W. JOHNS and W. I. PUMPHREY: J. Iron Steel Inst., 163 (1949), p. 121
- 5) K. W. ANDREWS: J. Iron Steel Inst., 184 (1956) p. 414
- 6) C. ZENER: Trans. AIME, 203 (1955), 615; U. ROESLER, H. SATO and C. ZENER: "Theory of Alloy Phases" ASM, (1955), p. 255
- 7) R. J. WEISS and K. J. TAUER: Phys. Rev., 102 (1956), p. 1490
- 8) U. N. SVECHNIKOV and A. G. LESNIK: Fiz. Metal i Metalloved., 3 (1956), p. 87
- 9) 和田: 日本金属学会誌, 25 (1961), p. 707; Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A-13 (1961), p. 215
- 10) M. HILLERT, T. WADA and H. WADA: J. Iron Steel Inst., 205 (1967), p. 539
- 11) L. KAUFMAN, S. V. RADCLIFFE and M. COHEN: "Decomposition of Austenite by Diffusional Processes", John Wiley and Sons, New York, (1962), p. 313
- 12) H. I. AARONSON, H. A. DOMIAN and G. M. POUND: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 753
- 13) R. B. McLELLAN: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1664
- 14) R. B. McLELLAN: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 1468
- 15) L. S. DARKEN: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 80; p. 90
- 16) C. H. JOHANSSON: Arch. Eisenhüttenw., 11 (1937), p. 241
- 17) L. S. DARKEN and R. P. SMITH: Ind. Eng. Chem., 43 (1951), p. 1815
- 18) L. KAUFMAN and M. COHEN: "Thermodynamics and Kinetics of Martensite Transformation" Progress in Metal Physics, 7 (1958), p. 168
- 19) E. SCHEIL and W. NORMANN: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959), p. 751
- 20) L. KAUFMAN, E. V. CLOUGHERTY and R. J. WEISS: Acta Met., 11 (1963), p. 323
- 21) J. C. FISHER: Trans. AIME, 185 (1949), p. 688
- 22) L. KAUFMAN and M. COHEN: Trans. AIME, 206 (1956), p. 1393
- 23) W. S. OWEN and A. GILBERT: J. Iron Steel Inst., 196 (1960), p. 142
- 24) R. KOHLHAAS and M. Braun: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 391
- 25) A. FERRIER and M. OLETTE: Compt. rend., 254 (1962), p. 2322
- 26) L. S. DARKEN and W. GURRY: "Physical Chemistry of Metals", McGraw-Hill, (1953)
- 27) M. G. BENZ and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 323
- 28) A. HELLAWELL and W. HUME-ROTHERY: Phil. Trans., 249 (1957), p. 417
- 29) M. HANSEN: "Constitution of Binary Alloys", McGraw-Hill, (1958)
- 30) L. D. BLACKBURN, L. KAUFMAN and M. COHEN: Acta Met., 13 (1965), p. 533
- 31) R. C. RUHL and M. COHEN: Acta Met., 15 (1967), p. 159
- 32) R. P. SMITH: J. Amer. Chem. Soc., 68 (1946), p. 1163
- 33) H. DÜNWALD and C. WAGNER: Z. Anorg. Allgem. Chem., 199 (1931), p. 321
- 34) E. SCHEIL, T. SCHMIDT and J. WÜNNING: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 251
- 35) K. BUNGARDT, H. PREISENDANZ and G. LEHNERT: Arch. Eisenhüttenw., 35 (1964), p. 999
- 36) J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 2
- 37) 竹内, 可知: 日本金属学会誌, 14 (1950), No. 2, p. 1
- 38) L. S. DARKEN and R. P. SMITH: The Appendix of the Ref. (17)
- 39) R. H. FOWLER and E. A. GUGGENHEIM: "Statistical Thermodynamics", Cambridge (1939), p. 358
- 40) R. P. SMITH: J. Amer. Chem. Soc., 70 (1948), p. 2724
- 41) C. A. WERT: Trans. AIME, 188 (1950), p. 1242
- 42) E. LINDSTRAND: Acta Met., 3 (1955), p. 431
- 43) P. STARK, B. AVERBACH and M. COHEN: Acta Met., 6 (1958), p. 149
- 44) J. C. SWARTZ: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 68
- 45) P. M. GIELEN and R. KAPLOW: Acta Met., 15 (1967), p. 49
- 46) A. SIEVERTS, G. ZAFF and H. MORITZ: Z. Phys.

- Chem., 183 (1938), p. 19
- 47) L. S. DARKEN, R. P. SMITH and C. W. FILER: Trans. AIME, 191 (1951), p. 1174
 - 48) V. G. PARANJPE, M. COHEN, M. B. BEVER and C. F. FLOE: Trans. AIME, 188 (1950), p. 261
 - 49) T. O. FAST and M. B. VERRIJP: J. Iron Steel Inst., 180 (1955), p. 337
 - 50) M. FALLOT: Ann. de Physique, Ser. 11, 6 (1936), p. 305
 - 51) M. PESCHARD: Rev. Mét. Mem., 22 (1925), p. 663
 - 52) K. KUO and A. HULTGREN: Jernkontorets Ann., 135 (1951), p. 449
 - 53) R. W. GURRY, J. CHRISTAKOS and L. S. DARKEN: Trans. ASM, 53 (1961), p. 187
 - 54) R. P. SMITH and R. SHUTTLEWORTH: Acta Met., 13 (1965), p. 623
 - 55) J. I. GOLDSTEIN and R. E. OGILVIE: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 2083
 - 56) A. GILBERT and W. S. OWEN: Acta Met., 10 (1962), p. 45
 - 57) 今井, 泉山, 土屋: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku University, A 17 (1965), p. 173; 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 428
 - 58) G. R. PURDY, D. H. WEICHERT and J. S. KIRKALDY: Trans. Met. Soc., AIME, 230 (1964), p. 1025
 - 59) H. I. AARONSON and H. A. DOMIAN: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 781
 - 60) C. ZENER: Trans. AIME, 167 (1946), p. 550
 - 61) M. HILLERT: Jernkontorets Ann., 141 (1957), p. 757
 - 62) M. HILLERT: "Decomposition of Austenite by Diffusional Processes", John-Wiley and Sons, New York (1962), p. 197, and its discussions
 - 63) R. A. BUCKLEY and W. HUME-ROTHERY: J. Iron Steel Inst., 196 (1960), p. 403
 - 64) R. B. McLELLAN, T. L. GARRARD, S. J. HOROWITZ, and J. A. SPRAGUE: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 528
 - 65) R. L. ORR and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 630
 - 66) W. A. FISCHER, K. LORENZ, H. FABRITIUS, A. HOFFMANN, and G. KALWA: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966), p. 79
 - 67) W. A. DENCH and O. KUBASHEWSKI: J. Iron Steel Inst., 201 (1963), p. 140
 - 68) 水島三一郎, 市嶋 勲: 化学と工業, 19 (1966), p. 1320
 - 69) たとえば L. BREWER: "Phase Stability in Metals and Alloys", McGraw-Hill, (1967), p. 39; W. HUME-ROTHERY: *ibid.*, p. 3 など参照
 - 70) R. SPEISER and J. W. SPRETNAK: Trans. ASM, 47 (1955), p. 493
 - 71) E. SCHEIL: Arch. Eisenhüttenw., 22 (1951), p. 37
 - 72) 和田: 日本金属学会昭和 42 年度秋期講演会講演 (1967)
 - 73) 西沢泰二, M. HILLERT: 発表予定原稿
 - 74) 盛 利貞, 一瀬英爾: 学振 19 委, 製鋼反応協議会資料, 19 委 8022, 反応 183 (1966 年 12 月)
 - 75) M. M. RAO, R. J. RUSSELL and P. G. WINCHELL: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 634
 - 76) H. A. WRIEDT: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1120
 - 77) 里洋: 日本金属学会誌, 17 (1953), p. 601
 - 78) 泉山昌夫: 私信
 - 79) M. M. RAO and P. G. WINCHELL: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 956

(校正追補) 脱稿後入手した文献から 2, 3 補足したい。

(1) SWARTZ は α Fe 中の C の溶解熱の新しい測定結果を AIME 1968 年春期大会に報告したようである。(J. Metals, Jan. 1968, 21A) それによれば前報と異なつて溶解熱は 480~1450°C でほぼ一定となり,

$\Delta G_{C \rightarrow \gamma Fe}^0$ は直線という結論となる。

(2) 過飽和フェライトとマルテンサイトとのエネルギー差は本文中で 8 at% C で約 50 cal と概算したが, 最近の BELL と OWEN の計算 (Trans. TMS-AIME, 239(1967)1940) ではもつとも大きく, 同組織で約 300 cal 近くになっている。

(3) 本論文ではペイナイト反応で重要なのはフェライトの析出とみたわけであるが, AARONSON は最近 carbide の析出を重視した見方を提案しており, 注目に値する。(H. I. AARONSON, Symposium on the Mechanism of Phase Transformation 提出論文 July 1968, at Manchester.)