

(158) 鉄族基2元系合金における溶質元素の固液間平衡分配に関する熱力学的検討

大阪大学 工学部 田中敏宏、森田善一郎
大学院 清瀬明人（現 新日本製鉄㈱）
大学院 今井規雄

1. 緒言 鉄族基（Fe基、Co基およびNi基）合金においては液相線温度が高いため、溶質元素の平衡分配係数を測定する際困難な点が多い。このため、平衡分配係数を理論的に導出することができれば、実験上の困難さを補うことができるなどきわめて有用である。本研究では、熱力学的に平衡分配係数と直接関係する、固相・液相間の溶質元素の部分モル過剰自由エネルギー差 $\Delta \bar{G}_X^{Ex, l-s}$ について鉄族基2元系合金を対象として溶体熱力学および弾性連続体理論の立場から考察を行った。

2. $\Delta \bar{G}_X^{Ex, l-s}$ の導出 平衡分配係数 k_0^X は熱力学的には(1)式のように書くことができる。

$$RT \ln k_0^X = \beta_X^l - \beta_X^s + \Delta \bar{G}_X^{Ex, l-s} \quad (1)$$

ここで $\beta_X^l - \beta_X^s$: 融解の自由エネルギー変化

溶質濃度が希薄な場合、 $\Delta \bar{G}_X^{Ex, l-s}$ は(2)式のようにsize項とchemical項とに分けることができると仮定する。

$$\Delta \bar{G}_X^{Ex, l-s} = \Delta \bar{G}_X^{Ex, l-s, size} + \Delta \bar{G}_X^{Ex, l-s, chem} \quad (2)$$

本研究では、size項についてはFig. 1に示すように溶媒を厚肉球殻、溶質を球と考え、弾性連続体理論より球殻および球の歪みエネルギーを求めて次式を導いた。

$$\Delta \bar{G}_X^{Ex, l-s, size} = -\frac{\mu_v \delta_x^2}{r^2} \left(6V_v + \frac{8\mu_v V_x}{B_x} \right) \left(1 + \frac{T}{\mu_v} \frac{d\mu_v}{dT} \right) \quad (3)$$

ここで μ_v : 球殻の剛性率、 B_x : 球の体積弾性率、 $\delta_x = u_0/a$ 、

$r = 1 + 4\mu_v/3B_x$ 、 V_v : 球殻の穴の体積、 V_x : 球の体積

また、chemical項はMiedemaら¹⁾の半経験式に基づいて定式化した。(1),(2)より $\Delta \bar{G}_X^{Ex, l-s}$ はchemical項を用いて次の(4)式のように表すことができる。

$$\Delta \bar{G}_X^{Ex, l-s} = RT \ln k_0^X - (\beta_X^l - \beta_X^s) - \Delta \bar{G}_X^{Ex, l-s, chem} \quad (4)$$

ここで $\Delta \bar{G}_X^{Ex, l-s, chem} = 0.032 \Delta H_X^{s \rightarrow l} (1 - T/\tau)$

$\Delta H_X^{s \rightarrow l}$: Miedemaら¹⁾の半経験式より求められる溶解のエンタルピー

τ : 溶解のエンタルピーとエントロピーの比

3. 結果および考察 各種溶質を含む鉄基2元系合金の場合について(3)式と(4)式の間関係をFig. 2に示した。同図より、溶質が遷移金属の場合には傾き1のほぼ直線関係が成り立ち、上述のモデルがほぼ妥当なものであることがわかる。また、溶質が半金属の場合には遷移金属に対して成り立つ直線からずれ、これらの元素特有の性質（補正項）を考慮する必要があることがわかる。Fig. 3には $\Delta \bar{G}_X^{Ex, l-s}$ に対するsize項とchemical項の関係を示した。同図より、溶質が遷移金属である場合には、size項が $\Delta \bar{G}_X^{Ex, l-s}$ を支配する基本的因子であることが明らかとなった。

1) A.R.Miedema et al.: Physica, 100B(1980), 1

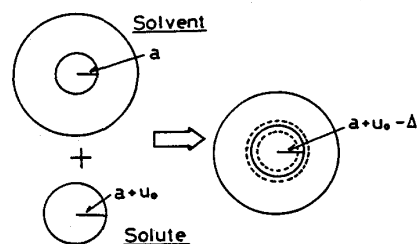


Fig. 1 Schematic diagram of solution of the solute with radius $a+u_0$ into the solvent.

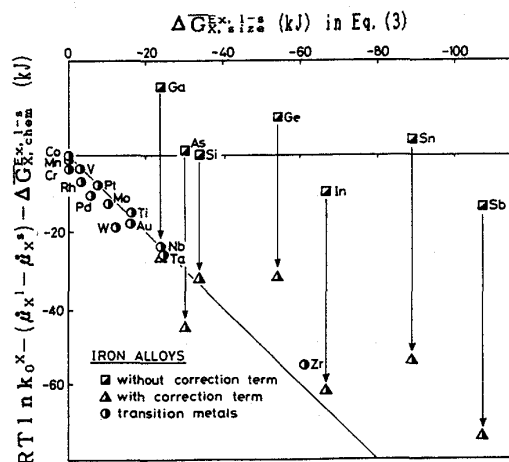


Fig. 2 Relationship between $\Delta \bar{G}_X^{Ex, l-s}$ in Eq. (3) and that in Eq. (4) in iron alloys.

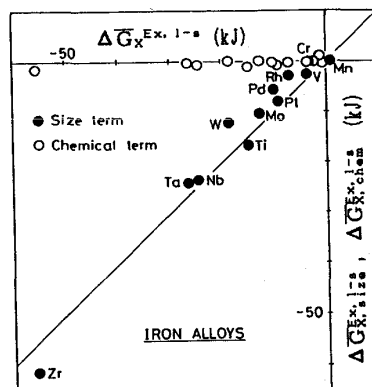


Fig. 3 Comparison of size term and chemical term with $\Delta \bar{G}_X^{Ex, l-s}$ in iron alloys.