

鋼の変態と熱処理に関する理論について

第1報 鋼の自由エネルギーと状態図との関係

近 藤 正 男

Masao KONDO, On the Theory of the Transformation and the Heat-Treatment of Steel : —

Part I. Relation between the Free Energy and the Equilibrium Diagram.

The free energy function of the interstitial solid solutions was calculated from its partition function, and the free energy function of steel as α phase and β phase was derived from its experimental data. The “relative free energy function to α phase of iron” is that,

(1) for γ phase of steel

$$F^\gamma = (1-x)[F^\gamma + RT \log \frac{1-2x}{1-x}] + x[38100 + 1.18RT \log T + RT \log \frac{x}{1-2x}] - 38500x(1-x) - [38500x(1-x)]^2/12RT.$$

(2) for α phase of steel

$$F^\alpha = (1-x)PT \log \frac{1-2x}{1-x} + x[24200 + 5.28T \log T + RT \log \frac{x}{3(1-2x)} - 0.0235T^2] - 40000x(1-x) - [40000x(1-x)]^2/14RT.$$

F^γ, F^α : relative free energy of γ, α phase of steel per mol.

F^γ : relative free energy of γ phase of iron per mol.

x : carbon atom contents of steel.

T : absolute temperature.

R : gas constant in cal./mol. °K

The equilibrium lines was calculated by these functions. The Author verified that these lines are not so much different the experimental line of the diagram.

I. 緒 言

鋼の変態に関する研究は、鋼の熱処理の基礎になるものであるから、非常に重要であつて、古来その研究は多い。特に α 相と γ 相とはその性質が非常に異り、その変化の様態も多種多様であるから、 α 相 $\rightleftharpoons\gamma$ 相の変化は、鋼の研究の大部分を占めている。この変態に関する理論的研究も古く、本多博士、Carpenterの理論から、Bain, Weverの理論を経て、最近我国では、岩瀬博士、竹内博士や西山博士の数量的な研究がある。それらの理論は、出来る限り数量的に取扱おうとして居て、しかも数値が少いために、その理論を先へ進めることが出来なくなつて居る。この研究は、理論的には、多少徹底していない感はあるが、近似的にでも数値的な取扱を行つて、推論を進めようとするものである。

鋼に於ては、その平衡状態図が多くの学者によつて、実験的に色々の方法で精しく研究されているから、その結果を吟味すれば、その A_1 点、 A_3 点等特定の定点についてはかなり信頼すべき数値が得られるものと考えられる。溶解度線は実験の誤差が多くてまだ満足すべき数値が与えられていない。状態図のこれらの平衡線と鋼の自由エネルギーとの関係は既に熱力学によつて与えられてい

るのであるから、自由エネルギーの理論的一般式と、上記 A_1 点、 A_2 点等実験値中の二、三の値を用いることによつて、鋼の相の自由エネルギーが求められる筈である。そして又その計算結果が、どの程度迄、従来得られた状態図と一致するかという吟味を行う事によつて、その結果の信頼度が得られると共に、又平衡状態図に於ける各の平衡線間の関係を知る事が出来る。そして又従来実験で得られなかつた溶解度線や実験の困難であつた溶解度線を決定する事が出来るものと考えられる。

II 計算の理論的根拠

鋼の自由エネルギーについては、既に多くの研究があるが、西山博士¹⁾は γ 相に於て C 原子と Fe 原子とが AB_3 型の規則格子を作つて居り、 α 相では C 原子の入り得る位置が Fe 原子数の $3/2$ 倍であるとして、状態和 Z を $(3/2N)!/(x_\alpha N)!(3/2N-x_\alpha N)$ とし、 $(x_\alpha$ は C 原子と Fe 原子との数の比) γ 相とセメントタイトの自由エネルギーを A_1 点 (725°C) を基準にして求めて計算して居られる。別に竹内博士と可知学士²⁾は分配函数を用い、C 原子相互作用エネルギー W_{BB} を滲炭瓦斯平衡から求め、 α 相に於ては、C 原子が Fe 原子の 3 倍の体心立方格子に配列するとし、 W_{BB} を原子濃度の小さいために省略し、 α 相と γ 相との自由エネルギーと、C 原子が鋼中で有する自由エネルギーの差を用いて、 α 、 γ 二相の相互溶解度線を求めて居られる。

今、合金を構成している原子の N 個の集団を考え、その原子の任意の配列に対しては、その集団の位置エネルギーは、最隣接原子の各対の位置エネルギーの和としてあらわされると仮定し、各原子はその周囲の原子によつて構成される殻内に位置して居り、その位置を中心として熱運動をしていると考える。今、平衡の位置に於ける位置エネルギーを Φ とし、原子はその中心の周りに半径 r の球面を描いて熱運動をしているものとし、その平衡の位置からの“づれ”によつて生ずるポテンシャル・エネルギーを $X(r)$ とすれば、その集団の自由エネルギー F は

$$F = \Phi - RT \log \{ J(T) \cdot V_f \} \quad (1)$$

で与えられる。こゝに

$$J(T) = \frac{(2\pi m RT)^{3/2}}{h^3} \quad (2)$$

$$V_f = \int_0^{a/2} 4\pi r^2 e^{-\frac{X(r)}{kT}} dr \quad (3)$$

である。 m は原子の質量、 R は瓦斯恒数、 h は Planck の常数、 a は最隣接原子間隔である。

次に a 原子 (Fe 原子に対応) と b 原子 (C 原子に対応) とから成る N 個の原子団を考える。各原子は Z 箇の最隣接原子によつて取囲まれているとする。尙 a 原子が中心にある場合に、隣接している b 原子の数を $Z\eta$ とし、 b 原子が中心にある時にそれに隣接している a 原子の数を $Z\xi$ とすれば、

a を中心とする (ab) , (aa) の組の数はそれぞれ $1/2 N_a Z \eta$, $1/2 N_a Z (1-\eta)$,

b を中心とする (ba) , (bb) の組の数はそれぞれ $1/2 N_b Z \xi$, $1/2 N_b Z (1-\xi)$

である。 $1/2 N_a Z \eta = 1/2 N_b Z \xi$ 即ち $N_a \eta = N_b \xi$ である。 N_a , N_b 個の a , b 原子から或る集団の Partition Function は

$$\begin{aligned} P(T) = & [J_a(T)]^{N_a} \cdot [J_b(T)]^{N_b} \cdot \sum G(N_a, N_b, \eta, \xi) \\ & \times \exp. - [N_a(1-\eta)\Phi_a + N_b(1-\xi)\Phi_b + (N_a\eta + N_b\xi)\Phi_c] / RT \\ & \times V_a^{N_a(1-\eta)} \cdot V_b^{N_b(1-\xi)} \cdot V_c^{(N_a\eta + N_b\xi)} \end{aligned} \quad (4)$$

である。 $G(N_a, N_b, \eta, \xi)$ は N_a 個の a 原子と N_b 個の b 原子を N 個の格子点に配列する方法の数である。Suffix の c は a 原子と b 原子の組に関するものである。

$$\begin{aligned}
 & N_a(1-\eta)\Phi_a + N_b(1-\zeta)\Phi_b + (N_a\eta + N_b\zeta)\Phi_c \\
 & = N_a\Phi_a + N_b\Phi_b + N_a\eta\Phi_1 \quad \text{こゝに } \Phi_1 = 2\Phi_c - (\Phi_a - \Phi_b)
 \end{aligned} \quad (5)$$

とすれば

$$\begin{aligned}
 P(T) = \sum G(N_a, N_b, \eta) [J_a V_a]^{N_a} e^{-\frac{N_a \Phi_a}{RT}} \cdot [J_b V_b]^{N_b} e^{-\frac{N_b \Phi_b}{RT}} \\
 \left[\frac{V_c^2}{V_a \cdot V_b} \right]^{N_a \eta} e^{-\frac{N_a \eta \Phi_1}{RT}}
 \end{aligned} \quad (6)$$

である。こゝで $\sum G \left[\frac{V_c^2}{V_a V_b} \right]^{N_a \eta} e^{-\frac{N_a \eta \Phi_1}{RT}}$ を求めるのであるが、自由エネルギー $F = -RT \log P(T)$ である事を考慮に入れると $-\log P(T)$ が η に対して極小になる様な組合せが最も可能性が多いから、その様な η を ϕ とし、今考えている集団の配置数に代える。

或る η, ζ に対して取り得る原子の組合せ数は

$$\Psi = \frac{(NZ/2)!}{\left[\frac{1}{2} N_a Z \eta \right]! \left[\frac{1}{2} N_a Z (1-\eta) \right]! \left[\frac{1}{2} N_b Z \zeta \right]! \left[\frac{1}{2} N_b Z (1-\zeta) \right]!} \quad (7)$$

であるが η, ζ のあらゆる数値に対しての原子の配置数を G_0 とし、特定の η, ζ に対する配置数 $G(N_a, N_b, \eta)$ を求める。今 a 原子に比べて b 原子が極めて少いとすれば、 η, ζ としては集団全体としての平均の値を取る事が出来るのであるからその値を ϕ とすれば、その ϕ に対して、取り得る原子の組合せ数は (7) から

$$\Psi' = \frac{(NZ/2)!}{[N_a Z \phi / 2]! [N_a Z (1-\phi) / 2]! [N_b Z t \phi / 2]! [N_b Z t (1-\phi) / 2]!} \quad (8)$$

となる。こゝに $t = \zeta / \eta$

$$\begin{aligned}
 G_0 \Psi & = \sum G(N_a, N_b, \eta) \Psi' \\
 \sum G(N_a, N_b, \eta) & = G_0 \Psi / \Psi'
 \end{aligned} \quad (9)$$

前記の如く Ψ 中の η を ϕ に置きかえると、

$$\begin{aligned}
 P(T) & = \sum G(N_a, N_b, \phi) \times [J_a V_a]^{N_a} e^{-N_a \Phi_a / RT} \\
 & \quad \times [J_b V_b]^{N_b} e^{-N_b \Phi_b / RT} \\
 & \quad \times [V_c^2 / V_a V_b]^{N_a \phi} e^{-\frac{N_a \phi \Phi_1}{RT}}
 \end{aligned} \quad (10)$$

今単位を 1 瓦分子にとればその単位であらわして $\sum G(N_a, N_b, \phi)$ を $G(N_a, N_b, \phi)$ とする事が出来る。

従つて

$$\begin{aligned}
 F & = -RT \log P(T) \\
 & = -RT \log G(N_a, N_b, \phi) \\
 & \quad + N_a [\Phi_a - RT \log J_a V_a] + N_b [\Phi_b - RT \log J_b V_b] \\
 & \quad + N_a \phi [\Phi_1 - RT \log (V^2 / V_a \cdot V_b)]
 \end{aligned} \quad (11)$$

$G(N_a, N_b, \phi)$ を求めれば (11) 式で固溶体の自由エネルギーを計算する事が出来る。

III 鋼の自由エネルギーについて

鋼の α 相と γ 相とについて前記 G を求めるのである。鋼に於ては C 原子の原子濃度は 8% 以下であり、多くの場合 5% 以下であるから (11) 式を用いてよい。

(1) γ 相について、

γ 相は面心立方格子で、C 原子は Fe 格子の $(1/2, 0, 0)$, $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 1/2, 1/2)$ の点に侵入するので、C 原子も Fe 原子と同様の面心立方格子上に配列していると見る事が出来る。唯異

るのは Fe 原子は特定の配置を持つていて、C 原子の配置の影響を受けないで、C 原子は Fe 原子数と同数の配置点を持つているのである。従つて

$$G_0 = NA! / (NA - NB)! NB!$$

である。又 Z は 12 とする。 Ψ 及び Ψ' はその対数を *stirling* の公式を用いて展開し、高次の項を省略し、

$$\begin{aligned} \log G(N_A, N_B, \phi) &= \log G_0 + \log \Psi - \log \Psi' \\ &= N_A \log N_A - (N_A - N_B) \log (N_A - N_B) - N_B \log N_B \\ &\quad + \frac{N_B}{N} + \frac{N_A N_B^2}{N^3} \end{aligned} \quad (12)$$

$$V_a^2 / V_a \cdot V_b = 1 \text{ とすれば } \log(V_a^2 / V_a \cdot V_b) = 0 \text{ であるから}$$

従つて

$$\begin{aligned} F^\gamma &= N_a [\Phi_a - RT \log J_a V_a + RT \log \frac{(N_A - N_B)}{N_A}] \\ &\quad + N_b [\Phi_b - RT \log J_b V_b + RT \log N_B / (N_A - N_B)] \\ &\quad + (N_a \cdot N_b / N) \Phi_1 - N_a^2 \cdot \Phi_b^2 \cdot \Phi_1^2 / N^3 \cdot ZRT \end{aligned} \quad (13)$$

鋼中の C 原子数の % を x とすれば、

$$\begin{aligned} F^\gamma &= (1-x) [\Phi_a - RT \log J_a V_a + RT \log \frac{1-2x}{1-x}] \\ &\quad + x [\Phi_b - RT \log J_b V_b + RT \log \frac{x}{1-2x}] \\ &\quad + x(1-x) \cdot \Phi_1 - x^2(1-x)^2 \Phi_1^2 / ZRT. \end{aligned} \quad (14)$$

(2) α 相について

α 相は体心立方格子であり、C 原子は Fe 格子の $(1/2, 0, 0)$, $(1/2, 1/2, 0)$, $(0, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 1/2)$ の点に侵入するが、 $(1/2, 1/2, 0)$ に入った時は他の点に入れない。又 Fe 原子の数 N_A 点の 3 倍即ち $3N_A$ 点に C 原子が入り、 γ 相と同様に

$$G_0 = 3^{N_b} \cdot \frac{N_A!}{(N_A - N_B)! NB!}$$

として、

$$\begin{aligned} F^\alpha &= (1-x) [\Phi_a - RT \log J_a V_a + RT \log \frac{1-2x}{1-x}] \\ &\quad + x [\Phi_b - RT \log J_b V_b + RT \log \frac{x}{3(1-2x)}] \\ &\quad + x(1-x) \Phi_1 - x^2(1-x)^2 \Phi_1^2 / ZRT. \end{aligned} \quad (15)$$

IV 相対自由エネルギーの導入

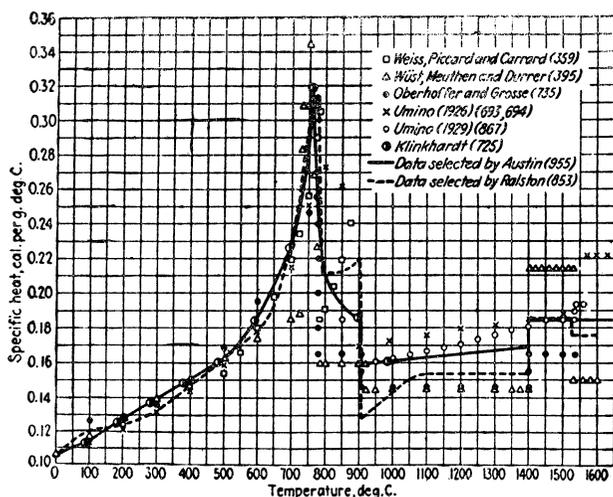
次に鉄の自由エネルギーであるが、鉄の α 相及び γ 相の自由エネルギーは Austin によつて計算せられた値がある (第 1 表)。³⁾ これは α 相の 0°K のそれを 0 とし、 A_3 変態点 (906°C) に於ける変態熱を 218 cal/g-atom として計算したものであるが、その自由エネルギーは 906° に於て一致していない。この差は実験誤差範囲内にあると述べているが、 α 相及び γ 相の自由エネルギーの差から見ると、かなり大きい差である。鉄の含有熱量及び比熱は Weiss & Beck, Schübel, Weiss, Picard & Carrad, Wüst, Meuthen & Durrur, Oberhoffer & Grasse, 海野博士, Rott & Bertran, Klinkhardt によつて測定せられている。 α - γ 変態については Ralston, 佐野博士, Austin 等の吟味がある。又 Austin は鉄の定圧比熱, 含有熱量, エントロピー, 自由エネルギーについて厳密な吟味をなした。それによれば; 鉄の定圧比熱は第 1 図の如くなつてゐる⁴⁾。定圧比熱は、磁気変態

第1表

 α 鉄及び γ 鉄の自由エネルギー

温 度		鉄			鉄		
°K	°C	エントロピー (S)	含熱量 H (H=0at 0°K)	自由エネルギー F (F=H-TS)	エントロピー (S)	含熱量 H (H=960at 0°K)	自由エネルギー F (F=H-TS)
		Cal/Mol °C	Cal/Mol	Cal/Mol	Cal/Mol °C	Cal/Mol	Cal/Mol
0	-273.1	0.0	0	0	0.0	960	960
50	-223.1	0.248	5	8	(1) 0.06	(1) 961	(1) 957
100	-173.1	1.40	105	45	(2) 1.20	(2) 1026	(2) 939
150	-123.1	2.83	290	134	(3) 3.08	(3) 1221	(3) 842
200	-73.1	4.24	525	303	(4) 4.98	(4) 1498	(4) 636
250	-23.1	5.53	801	572	(5) 6.66	(5) 1822	(5) 336
273.1	0	6.10	950	715	(6) 7.90	(6) 2145	(6) 12
298	25	6.60	1096	871	8.54	2317	228
323	50	7.01	1250	1014	9.00	2489	420
373	100	8.10	1566	1455	9.94	2840	867
423	150	8.94	1894	1887	10.83	3214	1377
473	200	9.80	2246	2589	11.65	3577	1953
523	250	10.44	2610	2850	12.44	3966	2550
573	300	11.11	2998	3368	13.14	4344	3185
623	350	11.82	3394	3970	13.80	4741	3856
673	400	12.48	3814	4585	14.40	5146	4545
723	450	13.07	4244	5206	15.00	5561	5284
773	500	13.72	4689	5911	15.60	5976	6083
823	550	14.26	5159	6581	16.05	6402	6807
873	600	14.83	5653	7293	16.54	6852	7607
923	650	15.42	6204	8028	17.03	7267	8452
973	700	16.14	6810	8894	17.49	7604	9314
1023	750	16.53	7451	9460	17.85	8144	10116
1073	800	17.45	8151	10573	18.33	8585	11083
1123	850	18.08	8737	11566	18.70	9029	11971
1173	900	18.48	9250	12427	19.13	9475	12954
1179	906	18.51	9294	12500	19.17	9512	13004
1223	950	18.86	9765	13300	19.50	9921	13524
1273	1000	19.27	10280	14251	19.86	10371	14911
1323	1050	19.66	10795	15215	20.21	10822	15916
1373	1100	20.05	11310	16219	20.55	11279	16940
1423	1150	20.42	11825	17233	20.87	11734	17964
1473	1200	20.76	12340	18239	21.19	12194	19020
1523	1250	21.13	12855	19325	21.52	12655	20120
1573	1300	21.43	13370	20339	21.80	13120	21171
1623	1350	21.77	13885	21448	22.09	13587	22265
1673	1400	22.08	14400	22540	22.37	14058	23367
1723	1450	22.38	14915	23645	22.65	14531	24495
1773	1500	22.68	15450	24782	22.92	15008	25630
1808	1535	22.88	15791	25400			

(1)=23°K, (2)=73°K, (3)=123°K, (4)=173°K, (5)=223°K, (6)=273°K に於ける値。



第1図a 鉄の比熱

又佐野博士は Oberhoffer & Grosse の測定値が Klinkhardt の測定値とよく一致しているから、その値を用いて下記の値を出している。

$$\begin{aligned} \gamma \rightarrow \beta \text{ について, } \Delta F^\circ &= -2687 \\ &- 7.864T \log T + 0.004765T^2 + 52.27T \\ \beta \rightarrow \gamma (\gamma \rightarrow \beta?) \text{ について } \Delta F^\circ &= 2034 \\ &+ 1.277T \log T + 0.002035T^2 - 13.16T \end{aligned}$$

上記の諸式から ΔF° の値を計算すると第2表の如くなる。Austin が含有熱量 H とエントロピー S とから $H - TS$ によって計算した値(第1表)に於ては α 相と γ 相との自由エネルギーの差は温度の増加と共に減少するのみであつて、その途中に於て増加から減少へと変化する事がない。又温度の低い部分では α 相と γ 相との差も相当に確実性を有するものと考えることが出来る。第2表に於ける Chipmann の値と佐野博士の値とは $\alpha \rightarrow \gamma$ の場合、かなりの相異を示しているのであつて、そのどちらを取るべきか明瞭な根拠はない。よつてこゝでは、その平均値を取り、低温度では Austin の値を採用する事とする。

この値を図示すれば第2図の如く、ほぼ直線となる。

それ故 $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ の変化を取扱う場合には α 相の自由エネルギーに、この値を各温度について加えれば、 γ 相の自由エネルギーとして採用出来る値が得られる筈である。しかしこの値は温度による変化が非常に大きいのであるから前節の $\Phi_\alpha - RT \log V_\alpha J_\alpha$ の近似値を求めたとして、その近似値と、上記の計算値との差は $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ に比べて無視出来ない程大きい。

しかし、 $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ 変化に於ては、その自由エネルギーの差のみが意義を有する場合が非常に多いのであつて、或る温度に於ける値を基準にとつても、相の平衡に関する関係式が成立する事は熱力

点附近では異常な変化をなして取扱に不便であるから、 α 相及び β 相の定圧比熱曲線を変態点迄外挿し、この変化を単にこの温度に於ける熱変化と考へて近似値を得ることが出来る⁵⁾。

J. Chipmann & D. W. Murphy は Austin の吟味をなした値を用いて次の関係式を得た。

$$\text{Fe}(\alpha) : C_p = 3.90 + 0.0068 T$$

$$\text{Fe}(\beta) : C_p = 9.85$$

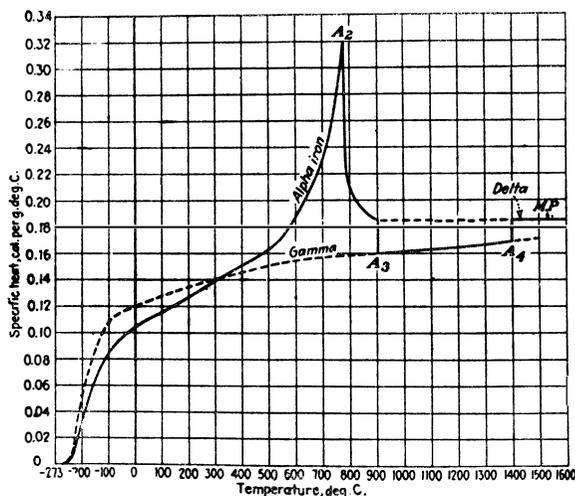
$$\text{Fe}(\gamma) : C_p = 4.06 + 0.0036 T$$

$$\alpha \rightarrow \beta \text{ について } \Delta F^\circ = -2050$$

$$- 5.95T \log T + 0.0034T^2 + 39.77T$$

$$\beta \rightarrow \gamma \text{ について } \Delta F^\circ = 4542 + 5.79T$$

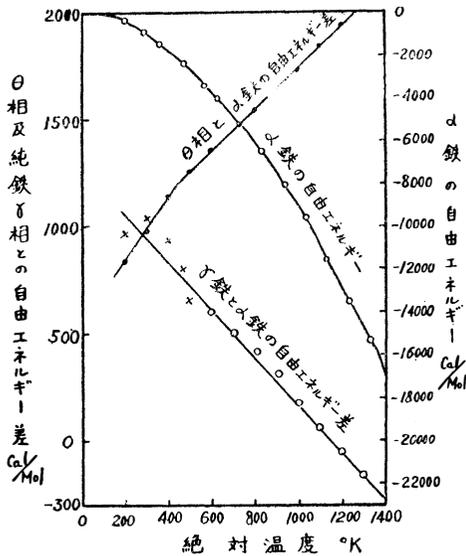
$$\log T - 0.0018T^2 - 42.687 T$$



第1図b 鉄の比熱

第2表 鉄の変態温度と自由エネルギー変化 ΔF° (cal/Mol) との関係

絶対温度 T	$\alpha \rightarrow \beta$		$\beta \rightarrow \gamma$		$\alpha \rightarrow \gamma$		
	Chipmann	佐野	Chipmann	佐野	Chipmann	佐野	平均
100	-779.0	-1033.9	2922.7	-1326.5	2143.7	-2360.4	-108.4
200	-264.9	-375.6	2068.1	-836.6	1803.2	-1212.2	315.8
300	5.7	-33.4	1581.5	-354.3	1587.2	-387.7	599.0
400	142.1	136.3	1055.7	-156.3	1197.8	-20.0	588.9
500	196.6	203.6	739.7	69.2	936.3	272.8	606.1
600	199.0	207.2	561.1	228.1	760.1	435.3	597.7
700	176.0	156.3	344.0	321.9	520.0	478.2	499.1
800	123.3	124.4	203.5	362.6	326.8	478.0	406.9
900	56.5	53.0	172.2	340.6	228.7	393.6	311.2
1000	19.0	25.4	50.9	269.8	69.9	295.2	182.6
1100	-47.0	-3.6	9.0	142.5	-38.0	138.9	50.5
1200	-53.0	-9.0	-17.4	-37.1	-70.0	-46.1	-58.3
1300	-63.8	15.5	-23.7	-268.35	-87.5	-252.75	-170.2



第2図

学の証明している所であるから、今温度 T に於ける α 相の自由エネルギーを $F_\alpha^\alpha(T)$ とすれば、 $F(x, T) - F_\alpha^\alpha(T)$ は $F_\alpha^\alpha(T)$ を基準にした値であると見る事が出来る。この $F_\alpha^\alpha(T)$ を基準とした自由エネルギーを以下便宜上、相対自由エネルギーと呼んで、或る一定温度を基準とする自由エネルギーの値と区別する事とする。 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 相変化を取扱う場合、恒温に於ける変化について考察する場合には相対自由エネルギーを用いて充分な場合が非常に多い。そして温度による変化を考察する場合には恒温変化の結果に補正を加えて使用する事が出来る。

次にセメントタイトの自由エネルギーを求める。 $3Fe + C \rightarrow Fe_3C$ に於ける自由エネルギー変化は岩瀬博士及び佐野博士⁶⁾によつて、Oberhoffer の測定値及び海野博士の測定値を用いて求められている。即ち、

Oberhoffer の測定値による

$$\Delta F^\circ(215^\circ \text{以下}) = -2102 - 25 \cdot 742 T \log T + 0 \cdot 023623 T^2 + 158 \cdot 974 T$$

$$\Delta F^\circ(215^\circ \text{以上}) = 1895 - 7 \cdot 082 T \log T + 0 \cdot 002148 T^2 + 45 \cdot 74 T$$

海野博士の測定値による

$$\Delta F^\circ(215^\circ \text{以下}) = -2620 - 24 \cdot 988 T \log T + 0 \cdot 0217105 T^2 + 154 \cdot 995 T$$

$$\Delta F^\circ(215^\circ \text{以上}) = +1373 - 6 \cdot 128 T \log T + 0 \cdot 0002355 T^2 + 40 \cdot 523 T$$

各式を用いて計算した値は、ほぼ同様に高温へ行く程小さくなる。よつてこゝではその平均値を用い、Austin の計算に成る α 鉄の自由エネルギーと Landolt-Börnstein の Tabellen に見える無定形炭素の自由エネルギーとから (3) 式に必要な F^θ の値を求めると第3表の如くなる。

第3表

 θ 相の相対自由エネルギーの計算

絶対温度 T	α 鉄 (F $_{\alpha}$)	炭素 (C)	3F $_{\alpha}$ +C	3Fe+C \rightarrow Fe $_3$ Cに於ける ΔF°			Fe $_3$ C(F $_{\gamma}$)	θ 相(F $_{\theta}$ /4)	θ 相の相 対自由エ ネルギー
				oberhoffer	海 野	平 均			
100	— 45	— 6.94	142	2177.01	1584.61	1881	1739	435	480
200	— 303	— 52.6	962	3359.87	2757.96	3059	2097	524	827
300	— 882	— 158.0	2804	5668.26	3057.52	3363	559	140	1022
400	— 1602	— 332.0	5138	3573.33	2940.80	3257	— 1881	— 470	1132
500	— 2638	— 579.0	8493	3332.11	2651.85	2992	— 5501	— 1375	1263
600	— 3693	— 897.0	11976	2930.45	2251.38	2591	— 9385	— 2546	1349
700	— 4920	— 1280.0	16040	2472.86	1739	2106	— 13934	— 3484	1436
800	— 6273	— 1724.0	20543	1983	1165	1574	— 18969	— 4742	1531
900	— 7690	— 2225.0	25295	1437	512	974	— 24321	— 6080	1610
1000	— 9200	— 2780.0	30380	853	— 206	324	— 30056	— 7514	1686
1100	— 11109	— 3386.0	36713	243	— 982	— 370	— 37083	— 9271	1838
1200	— 12898	— 4042.0	42736	— 390	— 1807	— 1099	— 43835	— 10959	1939

第3表には α 鉄を基準とした相対自由エネルギーを附記したが、この値は第2図に示す如く直線になる。

V 自由エネルギーの計算

恒温恒圧の下に於て、系が自発的に変化する場合には、その自由エネルギーが減少する方向に変化する事は熱力学の示す所である。即ち今考えている系の自由エネルギーを F とすれば、この場合 $\delta F \leq 0$ である。さて炭素濃度、原子%で $x\%$ である鋼の化学ポテンシャルは

$$\left. \begin{aligned} \mu_a &= F - x \frac{dF}{dx} \\ \mu_b &= F + (1-x) \frac{dF}{dx} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

である。こゝに μ_b は鉄原子に関する化学ポテンシャル、 μ_a は炭素原子に関するそれである。今、 x_1 濃度の α 相と、 x_2 濃度の γ 相とが平衡にありとすれば、

$$\mu_a^{\alpha}(x_1) = \mu_a^{\gamma}(x_2), \quad \mu_b^{\alpha}(x_1) = \mu_b^{\gamma}(x_2) \quad (17)$$

こゝに μ_a^{α} 、 μ_a^{γ} は α 相、 γ 相に於ける炭素原子に関する化学ポテンシャルで、 μ_b^{α} 、 μ_b^{γ} はそれぞれ鉄原子に関するものである。更に又化合物 θ 相(セメントイト)と α 相又は γ 相が平衡にある場合も同様である。

前節に求めた自由エネルギーの式から相対自由エネルギーを求めると、例えば γ 相については、

$$\begin{aligned} F^{\gamma}(x, T) - F_a^{\alpha}(T) &= (1-x) [\Phi_a^{\gamma} - RT \log J_a^{\gamma} V_a^{\gamma} - F_a^{\alpha}(T)] + RT \log \frac{1-2x}{1-x} \\ &\quad + x [\Phi_b^{\gamma} - RT \log J_b^{\gamma} V_b^{\gamma} - F_a^{\alpha}(T)] + RT \log \frac{x}{1-2x} \\ &\quad + x(1-x) \Phi_1^{\gamma} - x^2(1-x)^2 \Phi_1^{\gamma} / ZRT \end{aligned}$$

であるが、こゝに $\Phi_a^{\gamma} - RT \log J_a^{\gamma} V_a^{\gamma}$ は γ 鉄の自由エネルギーであるから、 $\Phi_a^{\gamma} - RT \log J_a^{\gamma} V_a^{\gamma} - F_a^{\alpha}(T)$ はその相対自由エネルギーに相当する。

従つて今、

$$\left. \begin{aligned} \Phi_b^\alpha - RT \log V_b^\alpha \cdot J_b^\alpha - F_a^\alpha &= A^\alpha - RT \log T \cdot B^\alpha \\ \Phi_b^\gamma - RT \log V_b^\gamma \cdot J_b^\gamma - F_a^\alpha &= A^\gamma - RT \log T \cdot B^\gamma \\ \Phi_a^\gamma - RT \log V_a^\gamma \cdot J_a^\gamma - F_a^\alpha &= \bar{F}_a^\gamma \\ \bar{F}_a^\alpha &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

として、常数 $A^\alpha, A^\gamma, B^\alpha, B^\gamma$, 及び $\Phi_1^\gamma, \Phi_1^\alpha$ を求めればよい。但し \bar{F}_a^γ は γ 鉄の相対自由エネルギーである。

鉄-セメンタイト系平衡状態図に於ては、既に多くの測定値が報告せられているのであつて、S. Epstein は 1935 年迄の報告を比較検討して、その妥当と見なされる値を与えている。又純 Fe-C 合金については、J. B. Austin が各種報告を綜括して、妥当とする値を与えているが⁷⁾、こゝでは炭素鋼について計算する事とする。炭素鋼については古い実験値であるが、我国の冶金界で一般に採用せられている本多博士の値を用い（第 4 表） α 固溶体の炭素溶解限については、その測定の困難

第 4 表

変態点	記号	温 度		炭 素 量	
		摂 氏 (°C)	絶対温度(°K)	重量パーセント (%)	原子パーセント (%)
Acm	E ₁	823	1096	1.000	4.49
A ₁	P	726	999	0.035	0.163
∕	S			0.850	3.830
α 溶解度線	Q ₁	600	873	0.014	0.065
∕	Q	0	273	0.006	0.028

なために、まだ妥当とすべき測定値がないから、Köster によつて与えられた数値を用いる事としたい。上記数値を (16), (17) 式に用いると、(16) 式は A₁ 変態点に於て、

$$\begin{aligned} A^\gamma - RT \log T \cdot B^\gamma + RT \log \frac{x}{1-2x} + (1-2x+x^2)\Phi_1^\gamma - (2x-7x^2+8x^3)\frac{\Phi_1^2}{12RT} \\ = A^\alpha - RT \log T \cdot B^\alpha + RT \log \frac{x}{3(1-2x)} + \Phi_1^\alpha \end{aligned} \quad (18i)$$

$$\bar{F}_a^\gamma(T) + RT \log \frac{1-2x}{1-x} + x^2 \left(\Phi_1^\gamma - \frac{\Phi_1^2}{12RT} \right) = RT \frac{1-2x}{1-x} \quad (18ii)$$

(17) 式は E₁, P, S, Q 点に於て

$$\begin{aligned} A^\alpha - RT \log T B^\alpha + RT \log \frac{x}{3(1-2x)} + 3RT \log \left(\frac{1-2x}{1-x} \right) + (1-2x+4x^2)\Phi_1^\alpha \\ - 2x^2 \frac{\Phi_1^2}{12RT} - 4F^0 = 0 \end{aligned} \quad (18iii)$$

$$\begin{aligned} A^\gamma - RT \log T B^\gamma + RT \log \frac{x}{1-2x} + 3\bar{F}^\gamma(T) + 3RT \log \frac{1-2x}{1-x} + (1-2x+4x^2)\Phi_1^\gamma \\ - 2x^2 \frac{\Phi_1^2}{12RT} - 4\bar{F}^0 = 0 \end{aligned} \quad (18iv)$$

(18ii) 式から $\Phi_1^\gamma = -38500$

E₁ と S 点に於ける (18iv) 式を連立方程式として解くと $B^\gamma = -1.18, A^\gamma = 38100$ を得る。

次に α 相の常数を求めないのであるが、この場合、炭素原子は α 相よりも γ 相への溶解度が大きいから $\Phi_1^\gamma > \Phi_1^\alpha$ であるが、例えば $\Phi_1^\alpha < -40000$ にとつて (8iii) 式から常数を求めようとしても、その式から求めた常数によつて得た PQ 曲線の下に凹形になるから更に補正項が必要である。しかるに前記の様に PQ 曲線は実測が困難であるから値がごく僅かしか求められて居ないので、求めた自

由エネルギーの値そのものはあまり信用出来ないが、その値を単に $\alpha \leftrightarrow \gamma$ の平衡状態図に対応せしめ、 $\alpha \leftrightarrow \gamma$ 変態の考察にのみ使用するには充分信頼出来る事は後節の吟味によつて明かにする事が出来るから、以下求めんとする相対自由エネルギーの適用範囲を鋼の $\alpha \leftrightarrow \gamma$ 変態の考察に限る事とする。

今、 α 固溶体の溶解限度として Köster の測定値に出来るだけ近くて、しかもなるべく簡単な式を求めるのであるが、熱力学から、自由エネルギーは定圧比熱 C_p を使つて

$$F = H_0 + \int_0^T C_p dT - T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (H_0 \text{ は常数})$$

であつて、 C_p は多くの場合 T の一次式として近似的にあらわす事が出来るから、

$$F = H_0 + a \frac{C_p}{2} T^2 + \beta C_p T + \gamma - T \delta C_p \log T - \epsilon T$$

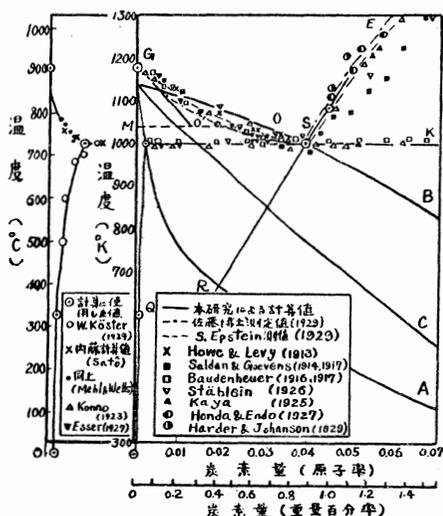
の形となり、 F としては、 T の一次、二次の項 $T \log T$ が考えられる。前記 F の式 (15) には T の二次の項のみが抜けているから、それを附加する。 ϕ_1^α は炭素溶解度が小さくて、 PQ 曲線には殆んど影響がないので前記理由によつて $\phi_1^\alpha = -40000$ とし、 273°K の値 $0.006\% \text{C}$ 及び 600°K に於ける値 $0.008\% \text{C}$ 999°K に於ける値 $0.035\% \text{C}$ の満足し、且関係式を出来るだけ満足する様な常数を求めると

$$A^\alpha = 24200 \quad B = -5.28 \quad D = -0.0235$$

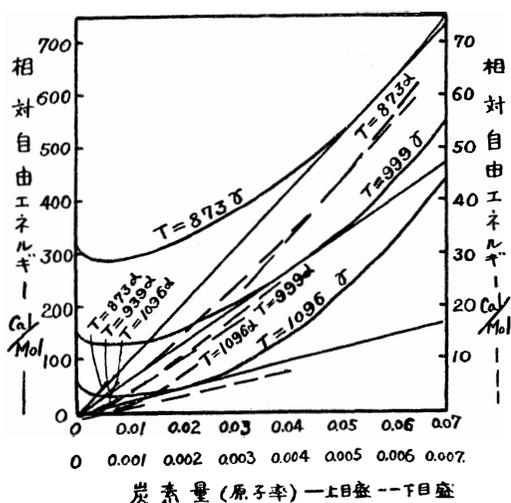
$$\phi_1^\alpha = -40000$$

を得る。

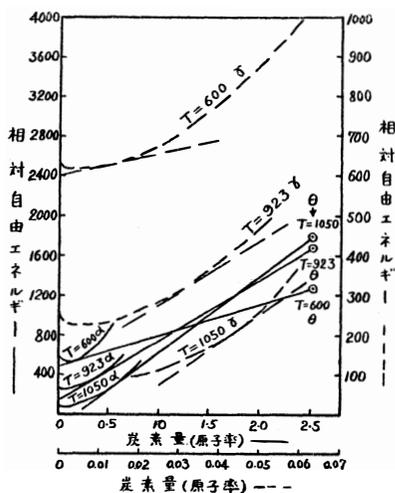
以上によつて、 α 相及び γ 相の相対自由エネルギーの式を求めたのであるが、これから各温度に於ける α 相、 γ 相及びセメンタイトとの平衡線を



第 3 図 本研究による計算値



第 4 図



第 5 図

第4図, 第5図の如く図式で求めると第3図の如くなる。この結果と実験値とは殆んど一致している。第3図には α 相と γ 相の自由エネルギーの相等しい点(自由エネルギー曲面の交切線)及び準安定平衡線をも附記して置いた。又図中, 実験によつて得られている値を S. Epstein の書物に従つて記入して置いた。

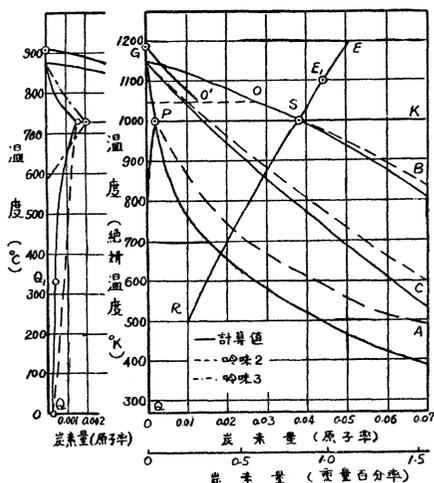
Ⅶ 計算値に対する吟味

(1) α 相の溶解度線の彎曲が極めて小さくて直線に近い場合について吟味する。常温に於ける溶解度として, Köster, Pilling, Yensen 等の値があり, 0.005~0.008% C の値が得られている。又 S. Epstein はそれらの値を比較して 0.006±0.003% C と考えるが妥当なりとし, 又 A_1 変態点に於ける値として 0.03±0.02 が妥当なりとしている。よつて 273°K に於て 0.006% C, 999°K で 0.035% C として (18iii) 式を解くのであるが, この場合, 相対自由エネルギー $\phi_b^\alpha - RT \log V_b^\alpha J_b^\alpha - F_a^\alpha = A^\alpha - RTB_1^\alpha$ とすればよい。この値を入れて (18iii) を解いて得た場合の平衡線は第6図の〔吟味2〕の線に見る如くあまり大きい差がない。 A_1 点以上で殆んど一致し, 以下では交切線, 準安定平衡線は炭素濃度の大きい方へずれている。

(2) α 固溶体の溶解度が A_1 変態点附近で, 急激に変化している場合として 999°K で 0.043% C, 873°K で 0.014% C にして, 前記の如く B_1^α が常数なるものとすれば, その平衡線は第6図吟味3の線の如く実験結果とはかなり異つた値を与えるから, この仮定は成立たない。

Ⅶ A_3 変態点について

上記の計算によつて得た A_3 変態点は第3図, 第6図に示す様に, 測定値よりも高温度となり, 上方に凸になつている。この A_3 線を示す GSB 線は熱力学的には A_2 点を境として, それより高温度では, $\gamma \rightleftharpoons \beta$ 変態であり, それより低温では $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ 変態である。その上第1図からわかる様に, その A_2 変態による定圧比熱の値は 800°C 近く迄異常を示しているから, その間では, GSB 線はその両曲線の中間に在存しているものと考えてよいであろう。



第6図

第5表 A_3 変態熱 Q

測定者(測定年)	測定法	変態熱 Cal/Mol	平均
Wüst, Muthen, and Durrer (1918)	} 含熱量による	366	} 351
Oberhoffer and Grosse (1927)		375	
海野博士 (1929)		313	
Klinkhardt (1927)	} 直接測定	216	} 216*
Esser and Bunghardt (1934)		(201 191)	

*H. E. Cleaves & J. G. Thompson は 216 を most Probable としている。

γ 相の化学ポテンシャルと β 相のそれとが等しい様な濃度で平衡するから

$$\mu_a^\beta = \mu_a^\gamma, \mu_b^\beta = \mu_b^\gamma \tag{19}$$

変態点 $T = T_0$ に於ては $x_\alpha = 0$ $x_\gamma = 0$ であるから

$$\Phi_\alpha^\alpha - \Phi_\alpha^\gamma = RT_0 \log V_\alpha^\alpha J_\alpha / V_\alpha^\gamma J_\alpha$$

$$\Phi_\alpha^\alpha - \Phi_\beta^\alpha = -Q$$

$$\therefore \log V_\alpha^\alpha J_\alpha / V_\alpha^\gamma J_\beta = -\frac{Q}{RT_0}$$

(19) 式は (18i) (18ii) と同様の関係式となるので x_α が小さくて省略し得るとして解き、平衡線を求めると、第 6 図の GO' 線となり、高温では佐藤博士の測定値と一致し、800°C 以下ではずれて来る。

かくの如くにして、本研究に於ける A_3 線計算値は決して測定値と矛盾して居ない事が証明せられた。

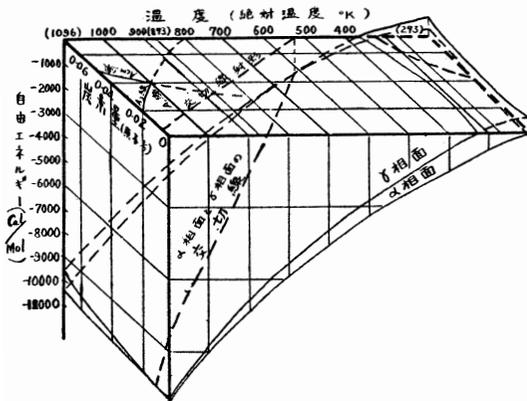
VIII α 鉄の炭素飽和固溶量

前節の吟味によつて、変態点以下に於ける α 鉄の炭素の飽和固溶量は A_1 変態点附近に於ては S. Epstein の述べた様に、Köster の値は大に過ぎ、今一般に認められている様に 0.035 % 附近がよい。又低温では Köster の得た値がほぼ正確ではないと思われる。

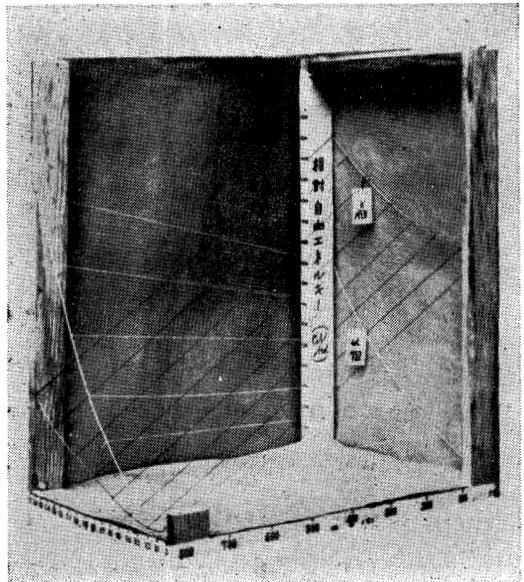
次に A_1 変態点以上の値であるが、これは実験的には、その材料の微量含有成分及び偏析の影響の大きい為、測定が正確でない。唯一般に上方に凹なるものと考えられているに過ぎない。内藤理学士⁸⁾は Awbery & Griffiths の求めた地鉄の比熱を使用し、Körber u. Oelsen の行つた熱力学的方法によつてこの値を計算してその結果を使用して居られる。その計算結果の中、炭素量の正なる値のみを取つて第 3 図に記入したのであるが、その値は上記の方法によつて得た計算値と極めてよく一致している。

IX 結 語

以上、鋼の α 相と γ 相の間の変態状態を考察するに用いる目的を以て α 相及び γ 相の自由エネルギーを求めんとしたのであるが、その絶対量又は或る一定温度を基準とした自由エネルギーの値は、その誤差が大きい為求めても信頼性がない。よつて α 相の各温度に於ける自由エネルギーを基準とした値を近似的に求める事とした。この値は既に幾多の研究によつて得られている実験値の中、



第 7 図 相対自由エネルギー面



第 8 図

最も妥当と思われるものを用いて、熱力学の関係式を解けば得られる。その結果得られた値を吟味して、充分の信頼性を以て、実験によつて得られた平衡状態図に対応せしめ得る事を確めた。第7図はその結果得られた α 相及び γ 相の自由エネルギー曲面を温度及び組成座標に対して描いたものであり、第8図は相対自由エネルギー曲面を同様にして立体模型にしたものである。

- 註 (1) 西山, 日本金属学会誌 Vol. 12 (1948) No. 7~12, P.11.
 (2) 竹内, 可知, 日本金属学会誌 Vol B-14 (1950) No. 2, P. 1.
 (3) H. E. Cleave & J. G. Thompson. The Metal-Iron P. 152.
 (4) H. E. Cleave & J. G. Thompson. The Metal-Iron P. 141.
 (5) 鋼は加熱と共に $600^{\circ}\sim 800^{\circ}\text{C}$ で, その比熱が異常な変化をし, 所謂異常比熱を示すのであるが, この変化は, 金属内電子の有する固有磁気能率が同じ向きに配列している状態から, 無秩序状態へ変化する為に外から余分にエネルギーを供給しなければならない事によるものである。格子振動による比熱は温度の増加と共に増加して行くのであつて, 第1図の外挿値に従うと考えてよい。しかし格子振動も金属内電子の影響を受け, この点で格子振動の比熱にも多少の差が生ずるものと見られる。 α 鉄と β 鉄とは共に体心立方格子をなしているが, その熱力学的取扱に於ては別個と考える方が便利であつて, 冷却の場合は A_2 点では $\beta\rightarrow\alpha$ の変化を, A_3 点では $r\rightarrow\beta$ の変化をなすものと考えることが出来る。
 (6) 岩瀬, 佐野: 鉄と鋼 Vol 21 (1935) P. 220.
 (7) J. B. Austin, Metals Handbook (1948)
 (8) 内藤: 日本金属学会誌 Vol. 5 (1941) P. 25.
 * 本研究は昭和19年~20年に於て, 鋼の球状化焼鈍の実験的研究中に纏めたものであつて, 球状化焼鈍機構の理論的解明を目的としたものである。本研究には竹内博士の固溶体機構の理論を用いたので説明の便宜上その研究の一部を重複して掲載させていた。