

鋼の変態と熱処理に関する理論について

第 2 報 過冷 γ 相の安定化について

近 藤 正 男

Masao KONDO. On the Theory of the Transformation and the Heat-Treatment of Steel:—Part II. On the Transformation of the Super-cooled γ Phase of Steel.

The free energy function of α phase and β phase was derived from its experimental data and its theoretical formula. The equilibrium lines was calculated by these function. The author verified that these lines coincide the lines gained by the experiment. The probability function of the transformation (J/C) and the growth of the transformed nucleus (N'/N) are calculated by the free energy function of the α or γ phase of steel.

1. 緒 言

鋼の熱処理に関する理論の主要な部分は鋼の温度と相変化との関係である。温度の変化に伴つて鋼の相が、どのような過程を経てどのような変化をするかを考察するには、先づ恒温の下に於いての相変化を吟味し、次いでその結果を用いて、温度変化と相変化との関係を推論すべきである。恒温恒圧条件を満しながら相変化が行われる場合の関係は、熱力学及び量子統計力学から導かれる。著者は前報告⁽¹⁾に於て、鋼の α 相の自由エネルギーの式を報告したが、以下その結果に数値計算を行うと共に、その相変化の過程を考察する事にする。

2. 自由エネルギーの状態図

鋼の自由エネルギーの式は第 1 報⁽¹⁾に述べた様に次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
 F^\alpha = & (1-x) \left[\Phi_a^\alpha - RT \log J_a^\alpha V_a^\alpha + RT \log \frac{1-2x}{1-x} \right] \\
 & + x \left[\Phi_b^\alpha - RT \log J_b^\alpha V_b^\alpha + RT \log \frac{x}{3(1-2x)} \right] \\
 & + x(1-x) \Phi_1^\alpha - x^2(1-x)^2 (\Phi_1^\alpha)^2 / Z_1 RT.
 \end{aligned} \tag{1}$$

$$\begin{aligned}
 F^\gamma = & (1-x) \left[\Phi_a^\gamma - T \log J_a^\gamma V_a^\gamma + RT \log \frac{1-2x}{1-x} \right] \\
 & + x \left[\Phi_b^\gamma - RT \log J_b^\gamma V_b^\gamma + RT \log \frac{x}{1-2x} \right] \\
 & + x(1-x) \Phi_1^\gamma - x^2(1-x)^2 (\Phi_1^\gamma)^2 / Z_2 RT
 \end{aligned} \tag{2}$$

$Z_1 = 14$, $Z_2 = 12$ である。(1) (2) 式の常数を求めるには、各温度に於ける α 鉄の自由エネルギーを基準とした数値を求める事が必要であつてこれを相対自由エネルギーとし、以下 F^α , F^γ はその相対自由エネルギーをあらわすものとする。(1) (2) 式を下の様に書き直して

$$\begin{aligned}
 F^\alpha = & (1-x) RT \log \frac{1-2x}{1-x} + x \left[A^\alpha - RT \log T' \cdot B^\alpha + RT \log \frac{x}{3(1-2x)} \right] \\
 & + x(1-x) \Phi_1 - x^2(1-x)^2 \Phi_1^2 / 14 RT
 \end{aligned} \tag{3}$$

$$\begin{aligned}
 F^\gamma = & (1-x) \left[\bar{F}_a^\gamma + RT \log \frac{1-2x}{1-x} \right] + x \left[A^\gamma - RT \log T' \cdot B^\gamma + RT \log \frac{x}{1-2x} \right] \\
 & + x(1-x) \Phi_1 - x^2(1-x)^2 \Phi_1^2 / 12 RT
 \end{aligned} \tag{4}$$

常数 A^α , A^γ , B^α , B^γ , Φ_1^α , Φ_1^γ を求める。* $2\Phi_1/ZRT$ が小さい (0.1以下と見てよい) から、⁽²⁾ x の値の小さい範囲では Φ_1^α , Φ_1^γ の項を省略する事が出来て、 A_1 変態点に於ける平衡式は下記の

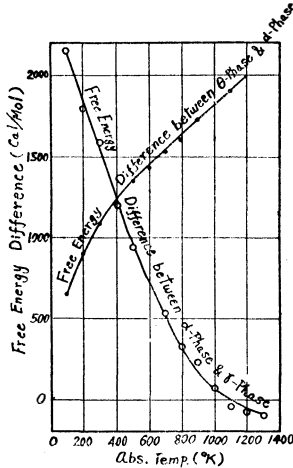
如くなる。

$$\overline{F}_a^\gamma(T) + RT \log \frac{1-2x_2}{1-x_2} + x_2^2 \left(\Phi_1^\gamma - \frac{(\Phi_1^\gamma)^2}{12RT} \right) = RT \log \frac{1-2x_1}{1-x_1} \quad (5)$$

$$\overline{F}_a^\gamma(T) + RT \log \frac{1-2x_2}{1-x_2} = RT \log(1-x_1) \quad (6)$$

$$0.4342 \log x = \log_{10} x$$

A_1 変態点では $T=999$, $x_2=0.0383$, $x=0.00163$ である。この式で $\overline{F}_a^\gamma(T)=88.3$ を得る。



(図-1)

$\overline{F}_a^\gamma(T)$ の値は第1報の第2表に求めてあるがその表の Chipmann の値を図示すると図-1の如くなつて、この値は上記の値とよく一致する事がわかる。

次に θ 相との平衡条件によつて他の常数を求める。

図-2 の P 点, Q 点に於て

$$A^\alpha - RT \log T \cdot B^\alpha + RT \log \frac{x}{3(1-2x)}$$

$$+ 3RT \log \left(\frac{1-2x}{1-x} \right)$$

$$+ (1-2x+4x^2)\Phi_1^\alpha - 2x^2\Phi_1^\alpha/12RT - 4F^\theta = 0$$

x が小さいから、その項を略して

$$\Phi_1^\alpha + A^\alpha - RT \log T \cdot B^\alpha + RT \log \frac{x}{3(1-2x)} = 4F^\theta$$

$$\Phi_1^\alpha + A^\alpha - 13840B^\alpha - 23870 = 0$$

$$\Phi_1^\alpha + A^\alpha - 5500B^\alpha - 14200 = 0$$

$B_\alpha = -1.16$, $\Phi_1^\alpha + A_\alpha = 7850$, F^θ としては Oberhoffer の値が妥当である事がわかつたので表-1

表-1 $\alpha \rightarrow \gamma$ の自由エネルギー変化 ΔF と θ 相の相対自由エネルギー

絶対温度 T	$\alpha \rightarrow \gamma$: ΔF cal/mol (Chipmann)	曲線図-1 から ΔF	$3F_c + C \rightarrow F_{e_3}C$ に於ける ΔF (Oberhoffer)	$3F_c + C$	θ 相 ($F_s/4$)	θ 相の相対自由エネルギー ΔF
100	2143.7	2140	2177.01	-142	509	654
200	1803.2	1820	3359.87	-962	599	902
300	1587.2	1540	3668.26	-2804	216	1096
400	1197.8	1250	3573.33	-5138	-391	1201
500	936.3	980	3332.11	-8493	-1290	1348
600	760.1	740	2930.45	-11976	-2261	1434
700	520.0	530	2472.86	-16040	-3392	1528
800	326.8	330	1983	-20543	-4665	1608
900	228.7	160	1437	-25295	-5964	1726
1000	69.9	70	853	-30380	-7382	1818
1100	-38.0	10	243	-36713	-9117	1992
1200	-70.0	-50	-390	-42736	-10782	2116

にその値を用いて計算した F^θ (θ 相の相対自由エネルギー) を示した。 γ 相の常数も同様に A_1 変態点と A_{cm} 線上の一点 E_1 (図-2) に於ける平衡条件 (下式) から求められる。

$$\text{at } A_1, \quad A^\gamma + 0.924\Phi_1^\gamma - 13840B^\gamma = 14645 \quad (T=999, x=0.0383)$$

$$\text{at } E_1, \quad A^\gamma + 0.910\Phi_1^\gamma - 15300B^\gamma = 16190 \quad (T=1096, x=0.0449)$$

$$B^\gamma = -1.06 \quad A^\gamma + 0.92\Phi_1^\gamma = 0$$

従つて相対自由エネルギーは、下式で与えられる。

$$F^\alpha = (1-x)RT \log \frac{1-2x}{1-x} + x \left[7850 + 1.16RT \log T + RT \log \frac{x}{3(1-2x)} \right] \quad (7)$$

$$F^\gamma = (1-x) \left[F^\alpha \gamma + RT \log \frac{1-2x}{1-x} \right] + x \left[1.06RT \log T + RT \log \frac{x}{1-2x} \right] \quad (8)$$

ここに F^α , F^γ は x が小さくて、その2次の項が省略出来る場合である。
この式を用いて、平衡状態図に於ける各平衡線を求めて実験式と比較する。

(i) α 溶解度線 PQ

α 相と θ 相との平衡条件

$$7850 + 1.16RT \log T + RT \log \frac{x}{3(1-2x)} + 3F^\gamma(T) + 3RT \log \frac{1-2x}{1-x} - 4F^\theta = 0 \quad (9)$$

を解いて、 x を求めるとそれがPQ線である。図-2に示す様に、この結果は実験とよく一致する。

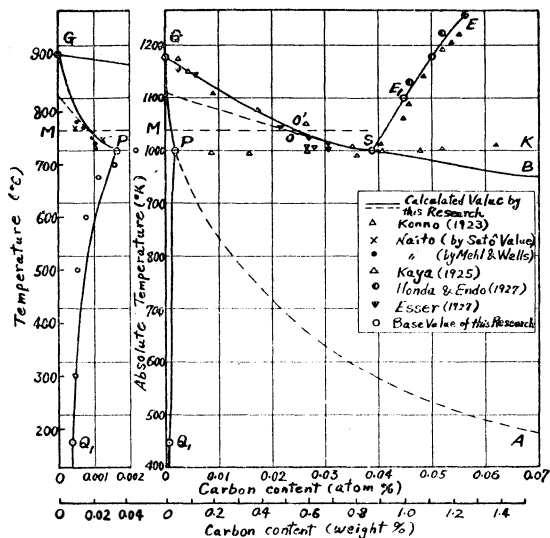


図-2

相の濃度が大きくなるので式(11)から求めるわけにはいけなくなる、各濃度の F^α , F^γ を $x=0.1$ 以下で求めそれを外挿して共通切線を引けば求められる筈であるが曲線の彎曲が小さいので誤差が大きくなる。従つて半定性的にならざるを得ない。

3. 過冷及び安定化について

熱力学の示す所によれば、恒温恒圧下に於いて、一定濃度の合金の状態が、二種或はそれ以上予想せられる場合に、それらの状態の自由エネルギーを比較すれば、その最も低い相が、最も安定に存在するものと考えられる。それ故、高温度に於て安定な相を可逆的に冷却して来る場合に、或る温度例えば T_1 °C以下に於て、その相とは異つた相の自由エネルギーがより低い場合には、その温度に於て、相変化が起る筈である。しかし相変化は一般にもとの相の一局部に新しい相の微小な核が出現し、それが成長するのであるが、この場合、その核ともとの相との境界に於ける原子は当然そのいづれとも異つたポテンシャルエネルギーを持つていて、その値は一般に、もとの相のエネルギーよりも大きい。それ故冷却して T_1 以下となつても必ずしも相変化が起るとは限らないのであつて、相変化を生ずる為にはもとの相に於て局部的にエネルギーの偏倚が起つて、成長し得る様な比較的大きい核の生ずる事が必要である。それ故静かに冷却するか、又は急速に冷却する場合には温度 T_1 よりも遙かに低い温度に迄高温度の相を持来すことが出来る。この様な準安定(又は過冷却)状態は外部から微細な核を供給するか又は、エネルギーの局部的偏倚を起し得る様に、振動を与えたりすれば、相変化を起すが、そのまま放置しても、それ自体のエネルギー偏倚の為に自然にその温度に於て安定な相の微小核が出現して成長するのであつて、以下この様な場合のみを取扱

(ii) A_1 変態点以上の α 溶解度線と γ 溶解度線

α 溶解度線(OS)は次式を解いて得られる。

$$F^\alpha \gamma(T) + \log \frac{1-2x}{1-x} RT = 0 \quad (10)$$

α 溶解度線(MP)は α 相と γ 相との平衡条件下式(11)に於て、式(10)で得た x の値を用いて解けば得られる

$$-7850 - 0.10RT \log T + RT \log \frac{x_1}{1-2x_1} = RT \log \frac{x}{3(1-2x)} \quad (11)$$

この値も図-2に示した様に実験とよく一致した。*

(iii) A_1 変態点以下に於ける仮想 $\alpha-\gamma$ 溶解度線の中、 γ 溶解度線SBは式(11)を解いて得られるが、温度が低くなると、平衡にある γ

つて、これを単に安定化と称する事とする。しかし実際に観測される変化は生成した微小な核そのものではなくて、その核の成長したものであるから、我々は、核の生成と核の成長速度を併せ考察しなければならない。過冷した γ 相が安定化する場合、より安定な相が一つでなく、幾つか考えられる場合には、その何れが先に生成するかによつて当然安定化の過程は異つて来る筈である。例えば過冷した γ 相が或る温度 T_2 に於て α 相に変化する場合、 x_0 濃度の α 相が最も安定であつたとしても、 x_1 濃度の α 相が先に生成する場合には、 γ 相の安定化の過程は当然 γ 相が先ず x_1 濃度の α 相に変化し、次いでそれが x_0 濃度の α 相に変化する。即ち x_1 濃度の α 相が出現した後拡散によつて濃度変化が起るのであるが、そうでなく、 x_0 濃度の α 相が先に出現した場合には、 γ 相は相ちに最安定な相に変化し、その中間状態を経過しないものと考えてよいのである。過冷した相から安定核の生成する頻度とその核の成長速度は統計力学的に求められるから、我々は予想し得る安定核について、それらの値を比較すれば、その安定化の過程を考察する事が出来るものとする。

4. 過冷 γ 相より α 相の生成

セメンタイトの存在しない γ 相のみの過冷相が安定化する場合の核生成速度について考察する。この生成速度に対応する核の生成頻度については竹内博士の研究がある。⁽³⁾即ち、絶対温度 T に於て過冷 γ 相から単位時間により安定な相の微小核が出現する頻度は次の式で与えられる。⁽⁴⁾

$$J = C e^{-\frac{\Delta F}{RT}} e^{-\frac{W_a}{RT}} \quad (12)$$

ここに R は瓦斯恒数。 ΔF は安定化に要する活性化エネルギー、 W_a は安定な微小核の生成に要するエネルギーであつて、核生成に要する自由エネルギー変化から求められるものであるが、前節に述べた様に、核生成に伴う自由エネルギー変化は、表面積に比例する部分即ち界面エネルギーによるエネルギー変化 ΔF_1 と、表面には関係しないで、唯体積のみに比例する部分 ΔF_2 から成ると考える。 C は比例常数であつて、過冷却状態にある相の原子が単位時間に正常な状態から励起状態になる数に比例するものであるから、生成する核の結晶型には関係がないものと考えられる。相の安定化には濃度の変化と結晶型の変化とが起るものと考えてよいから、 ΔF は濃度変化に要する活性化エネルギー ΔD と結晶型変化に要する活性化エネルギー ΔB との和と考えられる。

今 x 濃度の過冷 γ 相より、 x' 濃度の α 相の結晶格子を有する g 個の原子から成る集団を生じ、その為はその系の濃度が x' に変化したものとすれば、今考えている γ 固溶体の原子数を S として、この安定化による自由エネルギー変化は 1mol に対し、

$$\Delta F_1 = gF^\alpha(x'_\alpha, T) + (N-g)F^\gamma(x', T) - NF^\gamma(x, T) \quad (13)$$

で与えられる。ここに F^α 、 F^γ はそれぞれ 1mol 当りの自由エネルギーである。

$$N_x = (N-g)x' + gx_\alpha'$$

$$\therefore x - x' = \frac{g}{N-g} (x_\alpha' - x) \equiv \Delta x$$

$N \gg g$ の時には $\Delta x \ll 1$ であるから $(\Delta x)^2$ 以上の項を省略して

$$\Delta F_1 = g \left[F^\alpha(x_\alpha', T) - F^\gamma(x', T) - (x_\alpha' - x) \frac{\partial F^\gamma(x', T)}{\partial x} \right] \quad (14)$$

となる。さて鋼の α 相及び γ 相の一定温度に於る自由エネルギーの炭素濃度との関係は図-3の様にあらわされる。その x 濃度の鋼の過冷 γ 相は安定化によつて、より安定な x_α 濃度の α 相と x_γ 濃度の γ 相とに変化する事は熱力学の示す所である。その場合、直ちに x_α 濃度の α 相になるか、或は先ず第一に x に近い x_α' 濃度の α 相が生成して後に x_α 濃度の α 相となるか。そのいずれの生成頻度が大きいかを比較してみよう。

(3)式で、明かに $\Delta F_1 < 0$ である。今 $F^\alpha(x_\alpha', T) - x_\alpha' \frac{\partial F^\gamma(x, T)}{\partial x}$ と x_α' との関係を求める。前節で求めた様に、鉄-セメンタイト系平衡状態図として図-2のものを取り、 α 相及び γ 相の相對

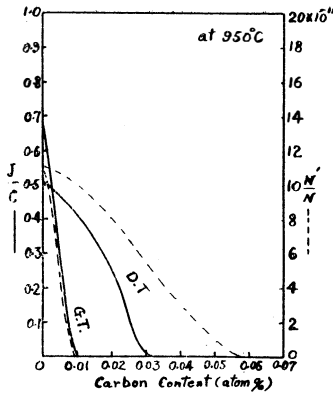


図-3

— ΔF_1 である。))

1 原子当りの界面エネルギーを a'/N とすれば g 個より成る微小核の出現による界面エネルギー増加は (N は Avogadro 常数)

$$\Delta F_2 = a'g^{2/3}$$

それ故、 g 個の原子団から成る微小核出現の為に自由エネルギーは

$$\Delta F = \Delta F_1 + \Delta F_2 = a'g^{2/3} - A_0g \quad (16)$$

増加する。(16)に於て第1項は正、第2項は負であるから g の値によつて、その符号を变ずるであろう。一般に体積が極めて小さい場合には、体積に比例するエネルギー変化は表面積に比例するエネルギー変化より小さいから g が或る値より小さい間は正であつて、それより大きい値をとつて始めて負となる。それ故、その微小核を生成するには $\Delta F < 0$ となる迄の最大のエネルギーを活性化エネルギーとして与えなければならない。それ故そのエネルギーを W_a とすれば、 W_a は $\partial \Delta F / \partial g = 0$ を解いて得た次式を用いて計算した ΔF である。

$$g_* = -\frac{8}{27} \left(\frac{a'}{A_0} \right)^3$$

それ故 核生成のエネルギーは

$$W_a = a'g_*^{2/3} - A_0g_* = \frac{4}{27} \frac{(a')^3}{A_0^2} \quad (17)$$

である。界面エネルギー a' は次式で与えられる。(7)

$$a' = a + \mu(x' - x_{\alpha'}) \Phi \gamma_1 \left(\frac{2Z_2}{Z} \right)$$

ここに a は結晶型のみの相違に起因する界面エネルギー、 μ は核の形状に関する常数、 Z は r 相に於て各原子に対する最隣接原子数、 Z_2 は境界面に位置する各原子に対して、相互に境界面を通じて作用する最隣接原子数である。 $\Phi \gamma_1 = \frac{Z}{2} (2U_{ab} - U_{aa} - U_{bb})$ 、 U_{aa} 、 U_{bb} 、 U_{ab} はそれぞれの原子間の相互作用のポテンシャルエネルギーである。 $\Phi \gamma_1 < 0$ である。

$$\frac{\partial a'}{\partial x'_{\alpha'}} = -2\mu(x' - x_{\alpha'}) \Phi \gamma_1 \left(\frac{2Z_2}{Z} \right) > 0 \quad (18)$$

即ち、 a' の値は $x'_{\alpha'}$ の値が増せば、それにつれて増加する。それ故(17)式に於て、(15)式と(18)式と併せ考慮すると、 W_a は正にして $x'_{\alpha'}$ の値が増せば、それにつれて増す。

$x_{\alpha'}$ 濃度の a 相の析出頻度(1)式に於て、 B 及び D は共通であるから、この場合 W_a が大なる程 J の値は小となる。それ故、この場合 $x_{\alpha'}$ の最小値即ち x_{α} 濃度の a 相の析出頻度が最も大きくなる。

過冷 r 相が安定化する場合に上記の如くもとの r 相とは濃度の異つた a 相が生ずる場合の他に、それと濃度の等しい a 相が生ずる場合には(12)式に於て $D=0$ となるから、濃度の等しい a 相の方が生成頻度が大であらうと考えられる。かかる結晶格子のみの変態が生ずる場合にも、過冷 r 相

自由エネルギーとして、(5) (6) 式を用いて計算する。

$$\frac{\partial}{\partial x_{\alpha'}} \left\{ F^{\alpha}(x_{\alpha'}, T) - x_{\alpha'} \frac{\partial F^{\gamma}(x, T)}{\partial x} \right\} = \frac{\partial}{\partial x_{\alpha'}} F^{\alpha}(x_{\alpha'}, T) - \frac{\partial F^{\gamma}(x, T)}{\partial x}$$

今 A_1 変態点以下 0°C 以上について考えると、

$x < 0.07$, $x_{\alpha'} > 0.00027$, $1000 > T > 273$, $0 < F^{\gamma} < 1000$ であるから、(8)を代入して計算すると、

$$\frac{\partial}{\partial x_{\alpha'}} \left\{ F^{\alpha}(x_{\alpha'}, T) - x_{\alpha'} \frac{\partial F^{\gamma}(x_{\alpha'}, T)}{\partial x_{\alpha'}} \right\} > 0$$

$$\therefore \frac{\partial}{\partial x_{\alpha'}} (\Delta F_1) > 0 \quad (15)$$

即ち $x_{\alpha'}$ が大きくなれば A_a の値は減少する。(ここに $A_a \equiv$

内に、それと濃度の等しい α 相の微小核を生ずるのであつて、今 g 個の微小核が生じた場合の自由エネルギー変化は

$$\Delta F_1 = g[F^\alpha(x, T) - F^\gamma(x, T)] \quad (19)$$

で示される。この場合の微小核析出に要するエネルギーは

$$W_{a'} = \frac{4}{27} \frac{a^3}{(A_{a'})^3}$$

なる事は前の計算と同様である。ここに $A_{a'} = -\Delta F_1$ である。そしてこの場合の微小核の生成頻度は次式で与えられる。

$$J = C e^{-\frac{\Delta B}{RT}} e^{-\frac{W_{a'}}{RT}} \quad (20)$$

さて(1)式と(10)式に於て C は共通である。 ΔB は炭素濃度の小なる範囲を取扱う限り等しいと考えてよく、変態に要する活性化エネルギーとして 2000cal/mol を用いると⁽⁵⁾ $\Delta B = 2000g$ ΔD は内藤理学士が脱炭の研究に於て⁽⁶⁾, Langmuir & Dushman の式より理論的に計算して居られる 36000cal/mol を用いる事とする。すると $\Delta D = 36000x$, a の値には 300cal/mol を用いる。⁽⁷⁾ 前記の如く、鉄-セメント系平衡状態図として図-2の如きものをとれば F^α , F^γ として(7)(8)式を用いる事が出来るから(12)式及び(20)式を変形して $\log J/C$ の値を計算すれば

$$\log J/C = -\frac{1}{RT} - \frac{8}{27} \left(\frac{a'}{A_a} \right)^3 \left[\Delta B + \Delta D x + \frac{A_a}{2} \right] \quad (21a)$$

$$\log J/C = -\frac{1}{RT} - \frac{8}{27} \left(\frac{a}{A_a} \right)^3 \left[\Delta B + \frac{A_{a'}}{2} \right] \quad (21b)$$

となる。950°K (677°C) に於ける両者の値を r 相の炭素濃度に対して図示すれば図-3の様になる。

$$(14) \text{式} \quad -A_a = \Delta F_1 = g \left[F^\alpha(x_{a'}, T) - F^\gamma(x, T) - (x_{a'} - x) \frac{\partial F^\gamma(x, T)}{\partial x} \right]$$

に於て $x_{a'} = x_\alpha$, $x = x_\gamma$ の場合

$$\frac{\partial F^\gamma(x_\gamma, T)}{\partial x} = \frac{\partial F^\alpha(x_\alpha, T)}{\partial x}$$

であつて、

化学ポテンシャル $F^\alpha(x_\alpha, T) - x_\alpha \frac{\partial F^\alpha(x_\alpha, T)}{\partial x} = F^\gamma(x_\gamma, T) - x_\gamma \frac{\partial F^\gamma(x_\gamma, T)}{\partial x}$ であるから $\Delta F_1 = 0$ 即ち $A_a = 0$ で $J/C = 0$ となる。

又(19)式

$$\Delta F_1 = g[F^\alpha(x, T) - F^\gamma(x, T)]$$

に於て $F^\alpha(x, T) = F^\gamma(x, T)$ なるとき $\Delta F_1 = 0$ 即ち $A_{a'} = 0$ なる故 $J/C = 0$ となる。

拡散変態と格子変態とを比較すると、状態図の α 相と γ 相との共存範囲に於て、その γ 相側に近づく程、両者の差は少なくなり、両者の等しくなる点は α 相の範囲と両相共存範囲の境界線 (GPA 線) のごく近傍である。尚又濃度による J/C の変化を見ると、拡散変態に比して格子変態の変化は急激である。即ち格子変態は GPA 線附近で急激にその生成頻度を増加するのである。

5. 変態速度について

前節迄に述べた様に、成長し得る核が、過冷 γ 相から析出すれば、次いでその核が成長するのであるが、その生成速度を H.Eyring 等によつて発展せしめられた化学反応論から求めてみよう。この化学反応論の成果は唯に気体、液体に於ける化学反応に止らず、H. Eyring, W. Kauzmann 等⁽⁶⁾ によつて結晶の原子間に於ける迂り機構の解明に迄適用せられている。

さて鋼が変態する為には、その変態せんとする原子は、変態に都合のよい活性化状態となる事が必要であつて、今単位時間にその活性化状態へ持来される原子数を N で現わせば、その中、実際に変態する原子の数は k を比例常数として kN で与えられる。この k は、この変態の場合のエネルギー

変化が非常に複雑でない場合には殆んど1である。今恒温恒圧下に於ける過冷 γ 相の変態は温度平衡にある均一系の単原子反応と考えてよいから、その反応速度 N' は

$$N' = \frac{k}{h} T' e^{-\frac{\Delta F^*}{RT}} a^\delta \quad (22)$$

と書ける。ここに ΔF^* は変態に要する活性化エネルギーであつて、 k は Boltzmann の常数、 h は Planck の常数、 a は過冷 γ 相の活動能である。

今温度平衡に於て変態が進行する場合に於ては系を構成している原子の内、 γ 相の原子は a 相に変わり、又 a 相の原子は γ 相に変わり、その変化する兩者の差が実際に変化数に相当している。即ち正逆両変態速度の差が実際の変態速度であるから その値は

$$N' = \frac{kT'}{h} e^{-\frac{\Delta F^*}{RT}} [a^\delta I - a^\delta F] \quad (23)$$

である。 $a^\delta I$ は原系の活動能であり、 $a^\delta F$ は生成系の活動能である。但し活動能とは、変態に於ける化学ポテンシャル μ によつて下記の如く定義せられた量である。

$$\mu^\delta = RT \log a^\delta \quad (24)$$

今系にごく僅かの原子をつけ加える場合、その加えたものの化学ポテンシャルは前に加えたものの種類や量には関係ないものと仮定すれば、変態に於ける原系の化学ポテンシャルは原系の外的条件を変えないで、等温可逆的に変態する原子を生成系に附加するに要する仕事に相当する。今原系が ν_i 個の原子 δ_i から成るものとすれば $\mu^\delta = \sum_i \nu_i \mu^{\delta_i}$ となる事が出来る。よつて今 N 個から成る原系を考えると、

$$\begin{aligned} g\mu^\delta I &= N(x\mu_a^\gamma + (1-x)\mu_b^\gamma) - g(x_a\mu_a^\alpha + (1-x_a)\mu_b^\alpha) - (N-g)(x'\mu_a^\gamma + (1-x')\mu_b^\gamma) \\ &= NF^\gamma(x, T') - gF^\alpha(x_a, T') - (N-g)F^\gamma(x', T') \end{aligned}$$

それ故、変態によつて原系の未変態部分の濃度変化 $x' - x = \Delta x$ がごく小さく、その2乗以上の項を省略して差支えない場合には(3)式を求めたと同様にして

$$\mu^\delta I = F^\gamma(x, T') - F^\alpha(x, T') + (x_a - x) \frac{\partial F^\gamma(x, T')}{\partial x} \quad (25)$$

ここに x_a は a 相の濃度、 x は原系 γ 相の濃度である。 a 相と γ 相との濃度差のある場合は上記(25)式の第3項は0でなく、 $x_a = x$ の時には0となる。それ故、変態速度は1molにつき、

$$N'/N = \frac{kT'}{Nh} e^{-\frac{\Delta F^*}{T}} \left[e^{\frac{\mu}{RT}} - e^{\frac{\mu}{RT} - \frac{\delta F}{RT}} \right] \quad (26)$$

ここに $\mu^\delta I = -\mu^\delta F$ である。(10)

ΔF^* は γ 相 1mol についての活性化エネルギーであつて、前節と同様に結晶型の変化に要する活性化エネルギー ΔB と拡散に要する活性化エネルギー ΔD_x との和として計算する。唯ここに注意すべきは(16)式は過冷却 γ 相の変態によつて、その γ 相の濃度が殆んど変化しないと見られる範囲内に適用し得るのであつて変態の進行と共に、過冷却 γ 相の濃度は当然変化し、 a 相と平衡すべき

濃度に近づくから反応速度は(16)式よりも遅くなるのである。

$T' = 950^\circ K (577^\circ C)$ に於ける変態速度と γ 相濃度との関係を図-3に示した。

6. 過冷 γ 相よりセメントタイト核の生成及びその成長について

次に過冷 γ 相よりセメントタイト核が生成し、成長する場合も同様に考察する事が出来る。この場合、セメントタイトとしては θ 相の自由エネルギーを用いばよい。それ故、 θ 相の微小核の生成頻度 J は次の如くなる。

$$J = C e^{-\frac{\Delta F}{RT}} e^{-\frac{Wb}{RT}} \quad (27)$$

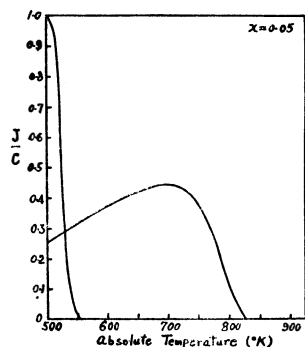


図-4

ここに W_b は θ 相の微小核を析出するに要する活性化エネルギー ΔF と変態に要する活性化エネルギー ΔB との和であると考えられる。結晶型変化の状態を考察すれば、⁽¹⁾ α 相への変化に要する活性化エネルギーをそのまま用いても、近似的に差支えないようである。拡散に要するエネルギーは前節同様 $36000x$ を用いる。すると、

$$\log J/C = -\frac{8}{27} \frac{1}{RT} \left(\frac{\beta}{Ab} \right)^3 [2000 + 39000x + Ab/2]$$

$$-Ab = [F_\theta(T') - F_\gamma(x, T') - (x_\theta - x) \frac{\partial F_\gamma(x, T')}{\partial x}]$$

ここに β はセメントタイトの界面エネルギーである〔附記参照〕 β の値を 1160 として上式を計算し、 $x=0.05$ の場合の J/C と温度との関係を表-2 に示した。次にセメントタイトの成長速度は α 相

表-2 θ 相の析出頻度及び成長速度

温度 (T')		析出頻度 ($\frac{J}{C}$)	成長速度 ($\frac{N'}{N}$)
°K	°C		
400	127	4.39×10^{-1}	0.02×10^{-12}
450	177	$4.74 \times "$	$0.05 \times "$
500	227	$3.75 \times "$	$0.15 \times "$
550	277	$3.21 \times "$	$0.32 \times "$
600	327	$2.68 \times "$	$0.64 \times "$
650	377	$2.02 \times "$	$0.99 \times "$
700	427	$1.36 \times "$	$1.71 \times "$
750	477	$0.73 \times "$	$2.48 \times "$
800	527	$0.29 \times "$	$3.32 \times "$
850	577	$0.06 \times "$	$4.33 \times "$
900	627	0.03×10^{-2}	$5.16 \times "$
950	677	0.04×10^{-4}	$5.78 \times "$
1000	727	0.04×10^{-11}	$5.84 \times "$
1050	777	0.02×10^{-33}	$5.35 \times "$
1100	827	0.03×10^{-16}	$3.88 \times "$

の場合と同様に次式で与えられるから $x=0.05$ の場合の N'/N の値を表-2 に併記した。

$$N'/N = \frac{kT'}{Nh} e^{-\frac{\Delta F^*}{RT'}} \left[e^{\frac{\mu_\gamma}{RT'}} - e^{\frac{\mu_\theta}{RT'}} \right]$$

7. 0°C 附近又はそれ以下に於ける安定化について、

以上の計算は悉く、 A_1 変態点附近より 0°C 迄に適応されるのであるが、それ以下に於ける安定化については、相対自由エネルギーの値が求められないから定性的な考察を行えるだけである。絶対温度 0°K に於ける純鉄 γ 相の相対自由エネルギーは Austin によれば、前報第 1 表に示されている様に 960 cal/mol であつて、温度との関係は下記の如くなる。即ち

0°K	50°K	100°K	150°K	200°K	250°K	300°K
960	960	950	880	785	730	640

であつて、相当の誤差があるとしても、相対自由エネルギーの値は 0°C 以下 (273°K 以下) に於ても増加

を続け、0°K に於て或る有限値に達する事は確実と見てよい。それ故、核生成の頻度

$$J = C e^{-\frac{\Delta F}{RT}} e^{-\frac{W_b}{RT}}$$

は $T'=0$ に近づくに従つて 0 に近づく。

又結晶成長速度 N'/N (26) 式に於ける〔〕内の第 2 項は第 1 項よりも著しく小さくて、第 1 項は T' の減少すると共に次第に 0 に近づく。図-4 は G. Tammann の凝固速度理論に於て、過冷却される場合と一致している。

8. 総括

以上、本報に於ては、第 1 報で求めた自由エネルギーの式と、よく吟味されている実験値の代表的な値を用いて平衡状態図に於ける各溶解度線を求め、実測値とよく一致する事を確めた。次に過冷却された γ 相が安定化する過程とその速度とを計算した。即ち過冷相の安定化は成長し得る微小核の析出とその成長とによるものであるから、R. Becker の理論によつて核析出頻度を求め、H. Eyring の理論によつてその成長速度を計算した。本報では拡散による α 相、格子変態による α 相について計算したが、その結果は従来広く用いられている G. Tammann の変態理論とよく一致した。

(註)

(1) 著者、富山大学工学部紀要 Vol 5(1954)P114

* その後の研究によつて、更に実験値との一致を見る値が得られたので、第 1 報の一部を訂正する。

- (2) 竹内, 日本金属学会誌 Vol 5, No.11(1941) P417
 ** 第1報に比べて D 補正項及び θ_1 の値を仮定せず理論式そのものを用いて, しかも更に実験とよく一致している。
- (3) 竹内, 日本金属学会誌 Vol 6(1942) P509
- (4) R. Becker, Ann, Physik, Vol 32(1938) P128
- (5) 本研究に於ては, 安定化の各過程を比較するのみであるから B の値を用いて J を相互に比較するときには B の値として任意の値をとつて比較する事が出来る。(勿論実験値と矛盾してない値でなければならない) ここでは仮に 2000cal/mol として計算するが, この計算から導かれる値を実験値として比較するには, この点に注意する必要がある。(文献3参照)
- (6) 内藤, 日本金属学会誌 Vol 5(1941) P25
- (7) 現在 α の値を測定する方法はない。本研究に於ては, その相対的な関係のみを知ればよく, その値そのものはさほど必要ではない。実験結果について考察するときには, この α の値について吟味を要するが, ここでは仮にこの値を用いたのである。
- (8) H. Eyring, J. Chem. Phys., Vol 3(1935) P107
- (9) H. Eyring, J. Chem. Phys., Vol 4(1936) P283
 W. Kauzmann, Metals Techn., Vol 8(1941) T. P. No. 1301
- (10) N' は単位時間に α 相と τ 相との境界で, 変態すべき原子数であるから N'/N は 1mol が変態するに要する時間に相当する。
- (11) 近藤, 日本金属学会誌 Vol 6(1942), No.2 P450
 *** 本研究は, 鋼の焼鈍機構の理論的解明を目的としたものであつて, 次報には恒温変態, 共析変態, 焼入機構についての研究を報告する予定である。

〔附記〕 センタイトの界面エネルギー β の計算法

鋼の τ 相中に於けるセメントタイトの界面エネルギー β の値は Yap [Trans. Amer. Soc. Steel Treat. Vol. 120(1932)P289] によつて, セメントタイト粒の表面彎曲度と溶解度との関係式を用い $T' = 1409^\circ\text{K}$ に於ては, $\sigma/r = 4.7 \times 10^8 \text{erg/cm}$ の値を出している。そして別にセメントタイトの溶解熱から導いた σ/r の値と一致している事を示しているから, 今その関係式を採用するとして, この値は E.F.Lucas によつて顕微鏡的に求められたものであるが, これは焼入によつて焼入前のセメントタイト粒の粒子の大きさを判断しているのであつて, 焼入迄のセメントタイトの成長等を考慮すれば, その最低値をとるのがよいのではなからうか。

$$\frac{\sigma}{r} = 4.7 \times 10^8 \text{erg/cm} = 4.7/4 \cdot 185 \times 10 \text{cal/cm}$$

(17)式に使用した g_* の値

$$g_* = \frac{8}{27} \left(\frac{a'}{A_a} \right)^3$$

$$4\pi r^2 \sigma = a' g_*^{2/3}$$

$$-A_a = -658.4 \text{ at } 1409 (x_0 = 0.25, x = 0.0905)$$

上記諸式より a' と r との関係を求めると

$$\sigma'^3 = \frac{4}{\pi} \pi^3 (658.4)^3 \frac{27}{8} \frac{1795}{73} 6.06 \times 10^{23}$$

となる。 $a = 10^{-7} \text{cm}$ として計算すると $a' = 1100$ となる。