

Fe と C (炭素) の 2 元系において、置換型正則溶体を考える場合と、侵入型正則溶体を考える場合とで、何が異なるのかを考察する。

### Nb-C と Fe-C のサイトフラクション値の確認

ソフトウェアによる計算結果

Bcc 相に対して炭素が多く固溶する Nb-C と  
Fcc 相に対して炭素が多く固溶する Fe-C  
2 元系を考える。

Nb-C 2 元系で 2300°C、4at%C の平衡計算する。

$$x(\text{Nb})=0.96 \quad x(\text{C})=0.04$$

結果 : Bcc\_A2 相のみ平衡

$$y^{(1)}_{\text{Nb}}=1, \quad y^{(2)}_{\text{C}}=0.0139, \quad y^{(2)}_{\text{Va}}=0.9861$$

Fe-C 2 元系で 1200°C、4at%C の平衡計算する。

$$x(\text{Fe})=0.96 \quad x(\text{C})=0.04$$

結果 : Fcc\_A1 相のみ平衡

$$y^{(1)}_{\text{Fe}}=1, \quad y^{(2)}_{\text{C}}=0.0417, \quad y^{(2)}_{\text{Va}}=0.9583$$

(A,B)<sub>p</sub> (C,Va)<sub>q</sub>

サイトフラクション  $y^{(2)}_{\text{C}} = (p/q) * x(\text{C}) / (1 - x(\text{C}))$  をモル濃度から検算すると

□  $1 / (3 * (1 - 0.04)) = 0.34722$  したがって  $y[\text{Bcc}]_{\text{C}} = 0.04 * 0.34722 = 0.0139$

□  $1 / (1 * (1 - 0.04)) = 1.04166$  したがって  $y[\text{Fcc}]_{\text{C}} = 0.04 * 1.04166 = 0.0417$  となる。

## Nb-C 2 元系 G 値の確認

ソフトウェアによる計算結果

Nb-C 2 元系における 2300°C、4at%C は Bcc\_A2 相

$$G = -185709, \mu(\text{Nb}) = -239075, \mu(\text{C}) = -183485, x(\text{Nb}) = 0.96, x(\text{C}) = 0.04$$

文献 2001Lee のパラメータ値を用いて G 値を手計算してみる

$$\text{Bcc } G(\text{Nb:C}) = \text{GHSErNb} + 3 * \text{GHSErCC} + 446349 - 70 * T$$

$$\text{Bcc } L(\text{Nb:C,Va}) = -510296$$

(A,B)p (C,D)q

$$G = y^{(1)}y^{(2)}G + y^{(1)}y^{(2)}G + y^{(1)}y^{(2)}G + y^{(1)}y^{(2)}G + RTp(y \ln(y) + y \ln(y)) + RTq(y \ln(y) + y \ln(y)) \\ + y^{(1)}_{Ay^{(1)}By^{(2)}_c}L(\text{AB:C}) + y^{(1)}_{Ay^{(1)}By^{(2)}_D}L(\text{AB:D}) + y^{(1)}_{Ay^{(2)}Cy^{(2)}_D}L(\text{A:CD}) + y^{(1)}_{By^{(2)}Cy^{(2)}_D}L(\text{B:CD})$$

Bcc を 2 副格子と考え、(Nb)1 (C,Va)3

とする。サイトフラクションのみを用いて展開し自由エネルギーを計算すると黄色の -193446 値を得る。副格子を 1 : 3 と考えているため、相の全モル数は 1 から 4 まで変化する。

したがって 1 モルの値ではない。

Bcc の 1 モルの自由エネルギーを計算すると -185709 値となる。

| site fraction のみを用いてG値を計算した |          |         |         |         |          |       |  |
|-----------------------------|----------|---------|---------|---------|----------|-------|--|
| T (K)                       | GHSErNb  | GHSErCC | yG[Nb]  | yG[NbC] | RTyln(y) | yyΩ   | total_G                                  |
| 2573.15                     | -182489  | -71247  | -179954 | -1806   | -4698    | -6989 | -193446                                  |
| y[Nb]                       | 1        |         |         |         |          |       |  |
|                             |          |         |         |         |          |       | total_G *(1-0.04) = total_G *(0.96) =    |
| y[C]                        | 0.013889 |         |         |         |          |       | -185709                                  |
|                             |          |         |         |         |          |       | total_G * 1/(1+3y) =                     |
| y[Va]                       | 0.986111 |         |         |         |          |       | -185709                                  |
|                             |          |         |         |         |          |       | 1/(1+3*y[C]) = 0.96                      |
|                             |          |         |         |         |          |       | x(Nb) = 0.96, x(C) = 0.04, Bcc相の副格子比 1:3 |

## 1 モルの考え方：

Bcc や Fcc や Hcp の侵入型固溶体に対する二副格子モデルでは Nb-C 2 元系の Bcc の副格子比率を 1 : 3 とした場合、Bcc 相のモル数は最大 4 になるが、空孔量を含めないと、モル数は  $1 + 3*y[C]$  である。Bcc 相の 1 モル分のギブス自由エネルギーは、下記の 3 処理のどれかで得られる。

置換型正則溶体の式に対して

- 2014 阿部  $x(Nb)$  をかける
- 2005 西沢本 pp65  $(1 - x(C))$  をかける
- site fraction のみで計算し  $1 + 3*y[C]$  で割る

多元系の計算では site fraction を用いると良い。

文献：

Fe-C 2元系のパラメータを最初に評価した文献、しかし site fraction の説明が無い  
A thermodynamic evaluation of the Fe-C system.  
P. Gustafson, Scandinavian Journal of Metallurgy, 14 (1985), 259-267.

この文献も site fraction の説明が無い  
C-Fe-W  
P.Gustafson, Metall. Transaction A, 18A (1987), 175-188.

この文献も site fraction の説明が無い  
Thermodynamic properties of Cr-C  
J.O.Andersson, CALPHAD, 11 (1987), 271-276.

site fraction ではなくモル濃度で G 項を表示  
Fe-C-S 3元状態図のコンピュータ解析  
大谷博司、西澤泰二、鉄と鋼、73 (1987), 152-159.

G 式と site fraction の説明がある、 $(Cr,Fe)_m(C,Va)_n$  [1] ~ [4]式  
Fe-Cr-C  
J.O.Andersson, Metall. Transaction A, 19A (1988), 627-636.

G 式と site fraction の説明がある  
Fe-Mo-C  
J.O.Andersson, CALPHAD, 12 (1988), 9-23.

窒素に関する G 式と site fraction の説明がある  
A thermodynamic evaluation of the Cr-Fe-N system.  
K. Frisk, Metall. Transaction A, 21A (1990), 2477-2488.

鉄合金の熱力学  
西沢泰二、日本金属学会会報、12 (1973), 321-335.

ミクロ組織の熱力学  
西沢泰二、日本金属学会、(2005).

CALPHAD 法における異なる侵入型副格子モデル間のパラメータ変換  
阿部太一、日本金属学会誌、78 (2014), 274-279.