

Fe-C 2元系平衡状態図のための熱力学パラメータは文献 1985Gus が利用されている。一方、オーステナイト (γ _Fcc) 相中の拡散のパラメータはどの文献が利用されているか調査した。下表の黄色の箇所。

相名	Fe 自己拡散	侵入型		主な置換型
Bcc	1992Jon	1994Jon (FeC)	2009Liu (FeCMn)	1995Jon3 (CrFeNi)
			式の説明あり	
Fcc	Who?	1986Agr (FeC)	2009Liu (FeCMn)	1994Jon3 (FeNi)
		1994Jon2 (FeC)	式の説明なし	1995Jon (CrFe)
				1995Jon2 (CrFeNi)
				2002Cam (CoNi)
				2008Cui (CoNi)

第6章 オーステナイト 鉄の自己拡散係数

文献 1994Jon3 (Scandinavian Journal of Metallurgy, 23 (1994), 201-208.)

$$M_k = M_k^0 \exp\left(\frac{-Q_k}{RT}\right) \frac{1}{RT}$$

$$M_k^0 = \exp(\Theta_k)$$

Mobility of Fe

$$\Theta_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} = +\ln(7.0 \times 10^{-5})$$

$$Q_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} = +286000$$

frequency factor and activation energy for fcc Fe

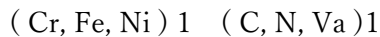
Para MQ(FCC_A1&FE,FE:VA;0) -286000 +R*T*LN(+7.0E-5);

拡散パラメータ MQ に関する値が載っている。

このページは、熱力学の復習です。

復習 1 :

炭素元素を侵入型元素として取り扱う。このため空孔 (vacancy) の概念を取り入れ、通常、Fcc 相は 2 個の副格子を考える。第 1 副格子には鉄などの置換型元素が入り、第 2 副格子には炭素や窒素や空孔が入る。それぞれの副格子数を 1 と 1 とする。熱力学モデルでは下記のように表示する。



Fe-C 2 元系の場合、例えば温度 1100°C、94mol%Fe-6mol%C ではオーステナイト相 (Fcc) のみが安定相となる。この時、第 1 副格子は Fe が 100%であり、第 2 副格子は C が 6.38298%、空孔が 93.61702%となる。副格子中の元素濃度をサイトフラクションと呼び、記号 y で表す。

$$y^{(1)}_{\text{Fe}} = 1$$

$$y^{(2)}_{\text{C}} = 0.0638298, \quad y^{(2)}_{\text{Va}} = 0.9361702$$

$$y^{(2)}_{\text{C}} + y^{(2)}_{\text{Va}} = 1$$

炭素の合金濃度モルフラクション 0.06 を $x(\text{C})$ で表し、

$$y^{(2)}_{\text{C}} = x(\text{C}) / (1 - x(\text{C})) = 0.06 / (0.94) = 0.0638298$$

の関係がある。

オーステナイトの拡散を表現する式には、このサイトフラクション y が使われる。

復習 2 :

SGTE Unary5.0 では

Curie or Neel temperature and average magnetic moment

鉄元素の Bcc 相に関して TC=1043, BMAGN=2.22 とある。

鉄元素の Fcc 相に関しては TC=-201, BMAGN=-2.10 とある。負値は Neel を表すための表示ルールであり、-3 倍することもルールである。したがって、実際のネール温度は 67 ケルビンを意味する。Fe-Ni 2 元系では Ni 側の TC 温度が 575 ケルビンであるが、本書では、オーステナイト (γ_{Fcc}) の磁性について議論はしない。

第7章 オーステナイト Fe-C 文献 1986Agr

拡散係数の式は 下記の式(6)。
 拡散パラメータに関しては、次式と数値が載っている。
 拡散パラメータ MQ に関しては、点線枠内の式となる。

$$M_{CVa}^0 \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{RT}\right)$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

$$\Delta S_m = \beta \times \Delta H_m / T_1$$

ここで $\beta=0.40$ 、 $T_1=1801$

$$M_{CVa}^0 = 4.529 \times 10^{-7} \quad (\text{m}^2/\text{s})$$

$$\Delta H_c = -72077 \quad (\text{J/mol})$$

$$\Delta H_{Va} = +147723 \quad (\text{J/mol})$$

手計算

Para MQ(FCC_A1&C,FE:C) 273 +72077 -16.0082*T +R*T*LN(4.529E-7); 6000 N!

Para MQ(FCC_A1&C,FE:VA) 273 -147723 +32.8091*T +R*T*LN(4.529E-7); 6000 N!

文献 1986Agr 式(6) は

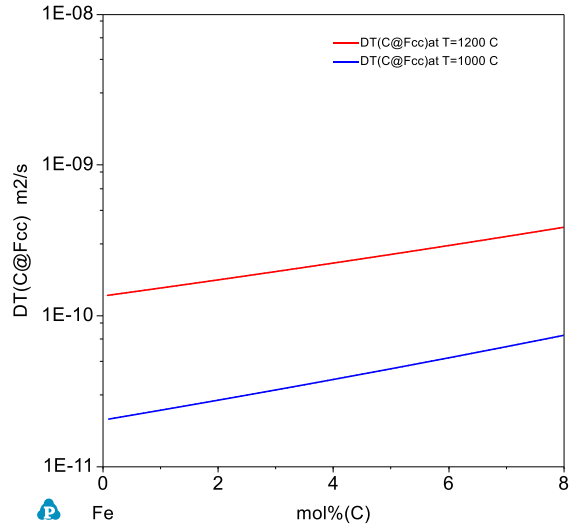
$$D_c = 4.53 \times 10^{-7} \left\{ 1 + y_c(1 - y_c) \frac{8339.9}{T} \right\} \exp \left\{ - \left(\frac{1}{T} - 2.221 \times 10^{-4} \right) (17767 - y_c 26436) \right\}$$

とあり、手計算した値は

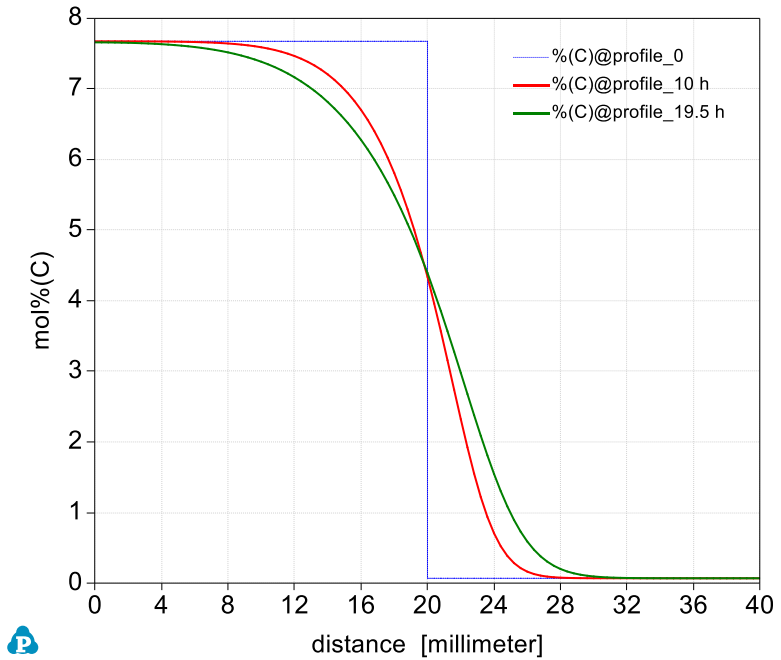
$$D_c = 4.529 \times 10^{-7} \left\{ 1 + y_c(1 - y_c) \frac{8339.8781}{T} \right\} \exp \left\{ - \left(\frac{1}{T} - 2.221 \times 10^{-4} \right) (17766.89 - y_c 26435.71) \right\}$$

となる。

The diffusion coefficient for carbon
in γ -iron at 1000 °C and 1200°C.
(Fcc 相のみを選択して計算した)



文献 1986Agr の FIG.1 を計算



文献 1986Agr の FIG.2 を計算

Fe-C 2元系の試料を2つ接合

左側 7.624mol%C 長さ 2cm	右側 0.0697mol%C 長さ 2cm
----------------------------	-----------------------------

実験の文献は 1950Well

1.75wt%C と 0.015wt%C
合金 24 番 合金 2 番

温度 1127°C
Fcc 相のみ
19.5 時間保持

第8章 オーステナイト Fe-C 文献 1994Jon2

Appendix にパラメータ値を記述している。この2行の引用は 1986Agr とある。

Para MQ(FCC_A1&C,FE:C) 273 +72007 -16.008*T +R*T*LN(4.529E-7); 6000 N!

Para MQ(FCC_A1&C,FE:VA) 273 -147723 +32.809*T +R*T*LN(4.529E-7); 6000 N!

+72007 は 1994Jon2 の誤植か？ +72077 が正しいのか？
もしくは 1986Agr が誤植で、1994Jon2 はこれを訂正したのか？

オーステナイト (γ_{Fcc}) 相中の炭素の拡散係数を計算してみよう。

文献 1986Agr 式(6) はパラメータ $L^{Fe_{CVa}}$ を含む。これは、Fe-C 2元系の Fcc 相中の炭素と空孔間の相互作用パラメータであり、値は (1985Gus より) -34671 である。

(文献 2005Nishi の式(6.38)も相互作用パラメータを含む式である。)

一方、文献 1994Jon2 式(2) は $L^{Fe_{CVa}}$ を陽に含まない。化学ポテンシャルの濃度微分式を利用している。

Fe-C 2元系、温度 1273K、3mol%C の1点を計算してみよう。

8-1) MatCalc

1点計算値

Chemical Diffusivity

MO*\$*\$	
▼ MO\$FCC_A1\$*	
MO\$FCC_A1\$C	2.95193e-15
MO\$FCC_A1\$FE	1.21709e-20
DT*\$*\$	
▼ DT\$FCC_A1\$*	
DT\$FCC_A1\$C	3.12442e-11
DT\$FCC_A1\$FE	1.28821e-16
DT\$FCC_A1\$SV	1.95237e-09
▼ D*\$*\$	
▼ D\$FCC_A1\$*	
D\$FCC_A1\$C	3.8572e-11
D\$FCC_A1\$FE	1.28821e-16

8-2) Pandat

FeSiC.tdb

1点計算値

G = -61735.6

Mu(C) = -32079.9

Mu(Fe) = -62652.7

Chemical Diffusivity of species k in phase ph

DC(k,J@ph:N)

Reference Species (N)

Gradient Species (J)

Diffusion Species (k)

DC(C,C@Fcc:Fe) = +4.103135E-011
DC(Fe,C@Fcc:Fe) = -1.639722E-016
DC(C,Fe@Fcc:C) = -4.103135E-011
DC(Fe,Fe@Fcc:C) = +1.639722E-016

$$D_{kj} = \sum_{i \approx s} (\delta_{ik} - u_k) u_i M_i \frac{\partial \mu_i}{\partial u_j} + \sum_{i \approx l} \delta_{ik} u_i \gamma_{va} M_i \frac{\partial \mu_i}{\partial u_j}$$

8-3) 手計算 化学ポテンシャルの濃度微分 (化学ポテンシャル勾配) を手計算で求めるのは大変なので、化学ポテンシャルの値はソフトウェアを用いた。

T=1273 K

3.1mol%C では $\text{Mu}(\text{C}) = -31636.5$ $\text{Mu}(\text{Fe}) = -62666.7$

2.9mol%C では $\text{Mu}(\text{C}) = -32534.9$ $\text{Mu}(\text{Fe}) = -62638.9$

dMu/dx の概算 $898.4 \times 500 = 449200$

$y^{(2)}_{\text{C}} = 0.0309278$

$y^{(2)}_{\text{Va}} = 0.969072$

Mobility は文献 1994Jon2 の式(12)

$$M_C = \exp\left(\frac{\Delta G_C^*}{RT}\right) \frac{1}{RT}$$

$$\Delta G_C^* = y_{\text{Fe}} y_{\text{C}} \Delta G_C^{*\text{Fe:C}} + y_{\text{Fe}} y_{\text{Va}} \Delta G_C^{*\text{Fe:Va}}$$

拡散係数は文献式(2) $D_C = y^{(2)}_{\text{C}} y^{(2)}_{\text{Va}} M_C (d\text{Mu}/dx)$

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1		1994Jon2	Fcc		$\Delta G^{\text{Fe:Va}}[\text{C}] = -147723 + 32.809 \times T + RT \ln(4.529 \times 10^{-7})$							
2					$\Delta G^{\text{Fe:C}}[\text{C}] = +72007 - 16.008 \times T + RT \ln(4.529 \times 10^{-7})$							
3												
4		FeSiC.tdb	Fcc		$\text{MQ}(\text{Fcc}\&\text{C,Fe:Va};0) = -147723 + 32.809 \times T + R \times T \times \text{LN}(4.529 \times 10^{-7});$							
5					$\text{MQ}(\text{Fcc}\&\text{C,Fe:C};0) = +72007 - 16.008 \times T + R \times T \times \text{LN}(4.529 \times 10^{-7});$							
6												
7									$M = \exp(\Delta G/RT)/RT$			
8									$y^{(2)}_{\text{C}} =$	0.0309278		
9									$y^{(2)}_{\text{Va}} =$	0.9690722		
10												$D = RTy_{\text{Va}}M$
11												Chemical の場合
12		Temp.	y(Fe)	y(C)	y(Va)	yFeyC G	yFEyVa G	$\Delta G^*[\text{C}]$	M	Diffusivity		D
13		[K]								D		D
14		1400	1	0.030928	0.969072	-3725	-263420	-267145	9.2677E-15	1.2477E-10		1.0454E-10
15		1273	1	0.030928	0.969072	-3185	-252511	-255696	3.0459E-15	4.1007E-11		3.1242E-11
16		1173	1	0.030928	0.969072	-2760	-243920	-246680	1.0624E-15	1.4303E-11		1.0041E-11
17												

Fe-C 2元系、温度 1273K、3mol%C の Chemical Diffusivity

エクセルを用いて $D = 4.1 \times 10^{-11}$ が得られた。

単位 m^2/s

このページは、熱力学の復習です。

復習 3 :

u-fraction とは何でしょうか？ 文献 1994Jon2 の式(3)では、composition variable u_k とだけ説明されている。具体的な例を以下に示す。

Fe-Si-C 3 元系、92Fe-5Si-3C (mol%) の場合

$$u(\text{C}) = 0.0309278$$

$$u(\text{Fe}) = 0.948454$$

$$u(\text{Si}) = 0.051546$$

Fe-Si-C 3 元系、97.646Fe-1.884Si-0.47C (wt%) の場合

Fe-3.61681Si-2.10986C (mol%) であり

$$u(\text{C}) = 0.0215533$$

$$u(\text{Fe}) = 0.963052$$

$$u(\text{Si}) = 0.036948$$

となる。

Fcc, Bcc, Hcp 相では、第 1 副格子中の置換元素のサイトフラクション、第 2 副格子中の侵入型元素のサイトフラクションと同じ値になる。第 2 副格子には空孔が存在する。

第 1 副格子中の u-fraction 値の和は 1 となる。

復習 4 :

化学ポテンシャルの濃度微分 (化学ポテンシャル勾配)

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x \partial x}$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial x}$$

Pandat ソフトウェアの Table には、ThF(*,J@*:N) が用意されている。ThF は、Thermodynamic Factor の略。勾配値を確認できる。

文献：

- 1985Gus A thermodynamic evaluation of the Fe-C system.
P.Gustafson, Scandinavian Journal of Metallurgy, 14 (1985), 259-267.
- 1986Agr A revised expression for the diffusivity of carbon in binary Fe-C austenite.
J. Agren, Scripta Metallurgica, 20 (1986), 1507-1510.
- 1992Jon On Ferromagnetic ordering and lattice diffusion-A simple model.
B. Jonsson, Z. Metallkd., vol. 83, No. 5, (1992), 349-355.
- 1994Jon Ferromagnetic ordering and diffusion of Carbon and Nitrogen in bcc Cr-Fe-Ni alloys.
B. Jonsson, Z. Metallkd., vol. 85, No. 7, (1994), 498-501.
- 1994Jon2 Assessment of the mobility of carbon in fcc C-Cr-Fe-Ni alloys.
B. Jonsson, Z. Metallkd., vol. 85, No. 7, (1994), 502-509.
- 1994Jon3 Mobilities in Fe-Ni alloys, assessment of the mobilities of Fe and Ni in fcc Fe-Ni alloys.
B. Jonsson, Scandinavian Journal of Metallurgy, 23 (1994), 201-208.
- 1995Jon Assessment of the mobilities of Cr, Fe and Ni in binary fcc Cr-Fe and Cr-Ni alloys.
B. Jonsson, Scandinavian Journal of Metallurgy, 24 (1995), 21-27.
- 1995Jon2 Assessment of the mobilities of Cr, Fe, and Ni in fcc Cr-Fe-Ni alloys.
B. Jonsson, Z. Metallkd., vol. 86, No. 10, (1995), 686-692.
- 1995Jon3 Assessment of the Mobilities of Cr, Fe and Ni in bcc Cr-Fe-Ni alloys.
B.Jonsson, ISIJ International, 35 (1995), 1415-1421.
- 2002Cam Development of a diffusion mobility database for Ni-base superalloys.
C.E. Campbell, W.J. Boettinger, U.R. Kattner, Acta Materialia, 50, (2002), 775-792.
- 2005Nishi ミクロ組織の熱力学、西澤泰二、(2005)、日本金属学会、丸善.
- 2008Cui Computational study of atomic mobility for fcc phase of Co-Fe and Co-Ni binaries.
Y.W. Cui, M. Jiang, I. Ohnuma, K. Oikawa, R. Kainuma, K. Ishida,
J. Phase Equilibria Diffusion, 29 (2008), 2-10.
- 2009Liu Atomic mobilities, uphill diffusion and proeutectic ferrite growth in Fe-Mn-C alloys.
Y.Liu, L.Zhang, Y.Du, D.Yu, D.Liang, CALPHAD, 33 (2009), 614-623.