

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。

$$x(Nb)=0.96 \quad x(C)=0.04$$

結果 : Bcc_A2 相のみ平衡

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

Fe-C 2 元系で 1200°C、4at%C の平衡計算する。

$$x(Fe)=0.96 \quad x(C)=0.04$$

結果 : Fcc_A1 相のみ平衡

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

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

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

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

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

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

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

文献 2001Lee のパラメータ値を用いて G 値を手計算してみる

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

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

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

$$G = y^{(1)}y^{(2)}G + y^{(1)}y^{(2)}G + y^{(1)}y^{(2)}G + y^{(1)}y^{(2)}G + RTp(y \ln(y) + y \ln(y)) + RTq(y \ln(y) + y \ln(y)) \\ + y^{(1)}Ay^{(1)}By^{(2)}cL(AB:C) + y^{(1)}Ay^{(1)}By^{(2)}dL(AB:D) + y^{(1)}Ay^{(2)}cy^{(2)}dL(A:CD) + y^{(1)}By^{(2)}cy^{(2)}dL(B:CD)$$

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						
y[C]	0.013889						total_G * (1 - 0.04) = total_G * (0.96) = -185709
y[Va]	0.986111						total_G * 1 / (1 + 3y) = -185709
1 / (1 + 3y[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 处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.Gastafson, 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

西澤泰二、日本金属学会会報、12 (1973), 321-335.

ミクロ組織の熱力学

西澤泰二、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.