

アルゴン中蒸発によって得られた Cr 合金微粒子の構造

湯川 夏夫* 飛田 守, 孝*
井村 徹* 川村 雅雄**

Natsuo Yukawa, Moritaka Hida, Toru Imura and Masao Kawamura : Structures of Chromium Alloy Particles Prepared by Evaporation in Argon Gas. Structures of Cr-Ni, Cr-Fe and Cr-Co alloy particles prepared by evaporation in argon gas at low pressure were investigated by means of X-ray and electron diffraction techniques. The results obtained are summarized as follows :

(1) The particles obtained are nearly spherical with the diameter of 100~1000 Å, having no well-defined crystal habit.

(2) In the high chromium alloys of the three alloy systems, the δ -phase of the A-15 structure is newly confirmed to occur.

The lattice parameters of the δ -phase almost coincide with that of the δ -Cr phase ($a_0=4.588 \text{ \AA}$) reported by Kimoto et al.

(3) In the Cr-Ni system, the σ -phase of the β -uranium structure ($D 8_b$) was confirmed to occur as it has been suggested theoretically.

The lattice parameter almost coincides with those of the σ -phase (in Co-Cr and Cr-Fe systems) reported hitherto.

(4) Tentative phase diagrams of Cr-Ni, Cr-Fe and Cr-Co systems were proposed from the results obtained.

(Received November 27, 1969)

I. 緒 言

耐熱合金、不銹鋼等に不可欠な元素であるクロムに関して、従来から高温における同素変態の有無がCr-Ni系を中心として論じられている。すなわち、従来報告されているCr-Ni系状態図についてみると、そのひとつはFig.1⁽¹⁾~⁽⁷⁾に示すごとく不変系反応として共晶反応のみをもつ単純共晶型であり、他のひとつはFig.2に示すように上記共晶反応の他に共析反応を含む共晶-共析型状態図である。後者はGrantら^{(8)~(10)}によって発表されたもので、彼らは純Crに1840°C以上で同素体 β -Cr相(fcc , $a=3.68 \text{ \AA}$)が存在し、これに基づいて68 wt% Cr, 約1200°Cにおいて β -Cr $\rightleftharpoons\alpha$ -Cr+ γ -Niなる共析反応が起こるとしたが、これらのことは我が国でも武田ら⁽¹¹⁾によって支持された。

* 名古屋大学工学部 金属学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

** 名古屋大学大学院, 現在: 日立製作所中央研究所 (Graduate School, Nagoya University, Nagoya. Present address: Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Tokyo)

- (1) 松永: 金属の研究, **6** (1929), 207.
- (2) 錦織, 浜住: 金属の研究, **6** (1929), 219.
- (3) C. Jenkins et al: J. Iron Steel Inst., **136** (1937), 187.
- (4) A. Taylor and R. Floyd: J. Inst. Metals, **80** (1951), 577.
- (5) R. O. Williams: Trans. AIME, **209** (1957), 1257.
- (6) C. J. Bechtoldt and H. C. Vacher: Trans. Met. Soc. AIME **221** (1960), 14.
- (7) R. F. Smart and F. G. Haynes: J. Inst. Metals, **91** (1962), 153.

しかし、その後Wyderら⁽¹²⁾およびBareら⁽¹³⁾はそれぞれ本系高Cr側の合金につき高温X線回折法によって検討した結果、Grantらのいう β -Cr相の存在を認めず状態図

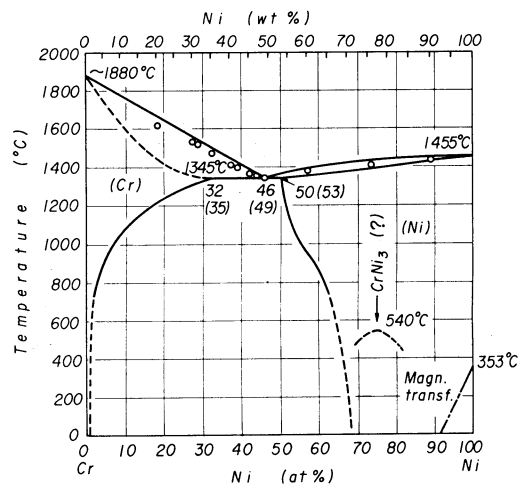


Fig.1 Phase diagram of Cr-Ni system (simple eutectic type)

- (8) D. S. Bloom and N. J. Grant: Trans. AIME, **191** (1951), 1009.
- (9) C. Stein and N. J. Grant: *ibid*, **203** (1955), 127.
- (10) E. P. Abrahamson II and N. J. Grant: J. Metals, **8** (1956), 975.
- (11) 武田, 永井, 日口: 金属学会講演概要 (1955.4), 50.
- (12) W. C. Wyder and M. Hoch: Trans. Met. Soc. AIME, **227** (1963), 558.
- (13) D. W. Bare et al: *ibid*, **230** (1964), 934.

として Fig.1 の方が妥当であると報告している。

ところが、最近紀本ら⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾は純 Cr を低圧アルゴン中で蒸発させて得られる金属微粒子につき電子線およびX線回折によって構造解析を行ない、A 15 に属する新同素体 δ -Cr 相 (bcc , $a_0=4.588 \text{ \AA}$) を報告している。そこで、蒸発微粒子という特殊な状態であるにせよ、本相が Cr に存在すれば当然 Cr-Ni 系などの合金系においても生成することが予想され、上述の論点に何らかの指針を与えるものと考えられる。

そこで著者らは紀本らと同じ方法によって Cr-Ni, Cr-Co および Cr-Fe 系合金微粒子を作製し、それらの結晶構造等につき検討を加えた。

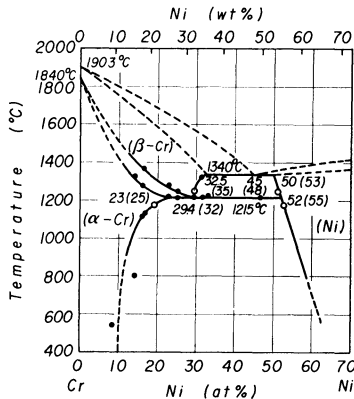


Fig. 2 Phase diagram of Cr-Ni system (eutectic-eutectoid type)

II. δ -Cr 相について

紀本らは少量の酸素または空気、たとえば 6 torr の Ar 中に 0.1 torr の空気を入れた Ar 中で Cr を蒸発して得られる微粒子は α -Cr (bcc , $a_0=2.88 \text{ \AA}$) であるが、純粋な Ar 中で作られた Cr の微粒子は新しい結晶構造をもつことを示し、この相を δ -Cr 相と命名した。

すなわち、その構造の解析結果は単純立方格子で格子定数は $4.588 \pm 0.001 \text{ \AA}$ であって、Strukturbericht で A 15 と呼ばれるものと非常によく似た構造である (Fig. 3)。A 15 の空間群は $O_h^3 P_m 3_n$ で単位胞において次の各位置に計 8 ケの原子が入る。ところが実際の構造では (c) の 6 ケの原子の位置が一寸ずれていて(したがって空間群も $P_m 3$ に変

(a) $000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

(c) $\frac{1}{4} 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{4} 0, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}, \frac{3}{4} 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{3}{4} 0, 0 \frac{1}{2} \frac{3}{4}$

わる)各原子は単位胞の次の位置を占める。

(a) 000 , (b) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, 残りの 6 原子が 24 ケの (l) 位置 xyz にそれぞれその $\frac{1}{4}$ ずつ平等に分布する。但し、 $x=\frac{1}{4}-u$; $y=v$; $z=\frac{1}{2}+w$ としたとき、 $u=0.2/100, v=4/100, w=$

(14) K. Kimoto et al : Japan J. Appl. Phys., 2 (1963), 702.

(15) K. Kimoto and I. Nishida : J. Phys. Soc. Japan, 22 (1967), 744.

1/100。この構造は上記 A 15 から導かれる不整構造である。

Table 1 は X 線解析結果を示したもので、Table 1 中 (s) とあるのは A 15 構造に基づく回折線であるが、それ以外は上記構造不整に由来して生ずる回折線である。

その他、紀本らはこの δ -Cr 相は 400°C 以上で普通の α -Cr 相に変態することを明らかにしている。

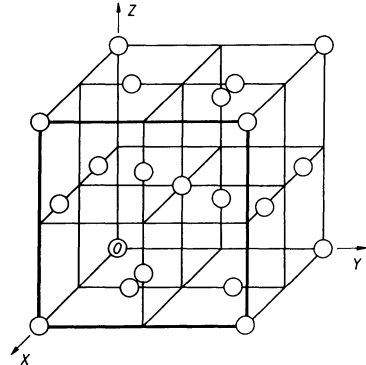


Fig. 3 A-15 type structure

Table 1 Diffraction lines of δ -phase (Kimoto et al)

N ($h^2+k^2+l^2$)	hkl	$d_{obs.}(\text{\AA})$ (Mo-K α)	$d_{cal.}(\text{\AA})$
1	100	—	4.588
2	110	—	3.244
3	111	—	2.649
4	200(s)	2.300	2.294
5	210(s)	2.049	2.052
6	211(s)	1.873	1.873
8	220	1.611	1.622
9	300	—	—
10	310	1.441	1.451
11	311	1.387	1.383
12	222(s)	1.327	1.324
13	320(s)	1.274	1.272
14	321(s)	1.226	1.226
16	400(s)	1.145	1.147
17	410	—	1.113

III. 実験方法

1. 試料

高純クロム (99.999%, Johnson Matthey 社製), 金属ニッケル (99.98%), 金属コバルト (99.8%) およびあらかじめ乾燥水素中で焼鈍を行なった電解鉄を用い、約 5~10% おきに組成を選んで総計 20 種の合金を溶製した。溶解は高純アルゴン雰囲気中で行ない、アークまたはプラズマ・ジェット溶解によって 5~20 g のボタンインゴットを得た。

2. 微粒子作製法

用いた装置は Fig. 4 に示すように、パイレックス・ガラス製の真空鐘内にコニカル・バスケット型 W 線ヒーターと電頭試料用メッシュ受け台を設けた簡単なものである。

まず、各合金の破砕片約 0.2~0.5 g をタングステン・

バスケットに装入する。ついで真空鐘内を 2×10^{-5} torr 程度の真空にした後、その中に約 20 torr 程度の Ar ガス(東芝製管球用, 純度 99.999%)を封入し、直ちにヒーターに通電(約 20 A)加熱し合金試料を熔融蒸発させる。この場合試料は煙状となってガラス鐘壁に付着あるいは電頭メッシュ上に飛落する。前者は清浄なゴム板でかき落してX線回折試料とし、後者はそのまま電頭試料とした。X線回折用の針状試料(約 0.5 mm ϕ)は、上記のようにして取り集めた煤状の微粉末をコロジオン・エーテル溶液を用いて細絹糸に付着固化させて得た。

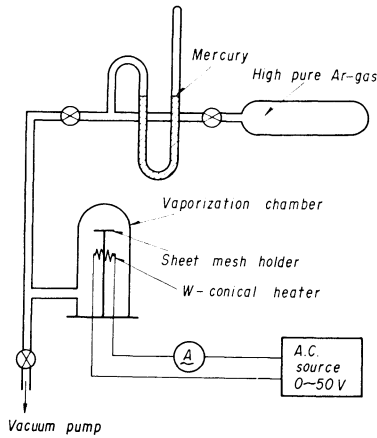


Fig.4 Schematic diagram of apparatus for evaporating fine particles

3. 構造解析

X線回折はすべて $CrK\alpha$ 線で行ない、Debye-Scherrer カメラを用いて行なったが、露出時間は直径 114.6 mm または 57.3 mm カメラを用いた場合 40 kV-10 mA の条件で約 12~24 hr を要した。その他、電子顕微鏡には HU-11 D 型を用い、透過観察ならびに制限視野電子回折を行なった。

なお、Cr-Ni 系合金の一部については bulk 試料によって高温X線回折を行なったが、それらの条件については適宜後で述べる。

IV. 実験結果ならびに考察

1. 電頭観察

得られた微粒子の代表的形態を Photo.1 (a) および (b) に示す。いずれの合金系とも得られる粒子は (a) にみるごとく直径 100~1000 Å の球状で明瞭な晶癖を示さないが、中には (b) のようにやや複雑な多面体外形を示すものもある。これらの各粒子には薄く等厚干渉縞が認められ、それぞれが単結晶よりなっていることを示す。これらの形態は紀本らが純 Cr を Ar 中で蒸発して得た結果とはほぼ一致する。

2. 電子線およびX線回折

(1) Cr-Ni 系⁽¹⁶⁾

本系については 85~40 wt% Cr の 6 種の試料について

(16) N.Yukawa et al : Trans.JIM, 9 (1968) , 372.

検討した。まず各合金のX線回折写真を同定された相名およびその指数を付して Photo.2 に示す。なお、X線回折と同時に Photo.1 に示したような電頭メッシュ上に飛落した微粒子につき制限視野電子回折を行なった。その代表的回折写真の一例を Photo.3 に示す。これら各回折リングにつき解析を行なったが、得られた面間隔および強度はX線回折の場合とよく一致した。ここで Photo.3 には概略の指数を付記するに止める。Table 2~5 は代表的合金のX

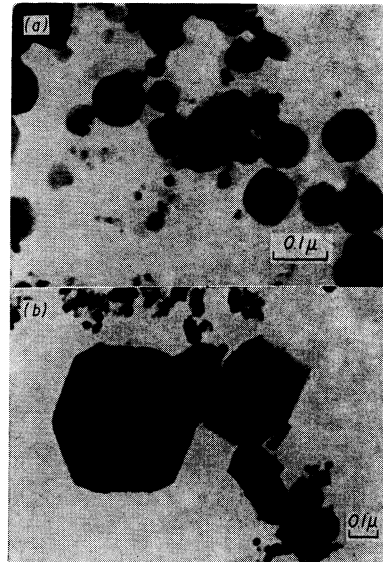


Photo.1 Electron micrograph of Cr alloys (a) 65 at% Cr-Fe, (b) 57 at% Cr-Co

(1)	(e)	(d)	(c)	(b)	(a)	Cr (wt%)
40	50	60	68	75	85	

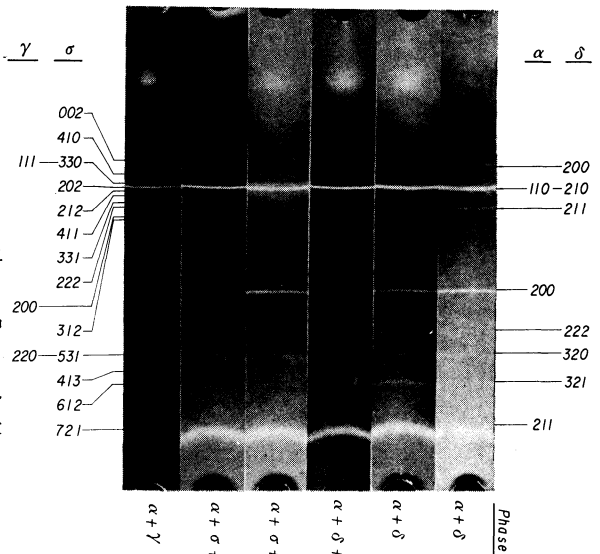


Photo.2 X-ray Debye-Scherrer patterns of Cr-Ni system particles

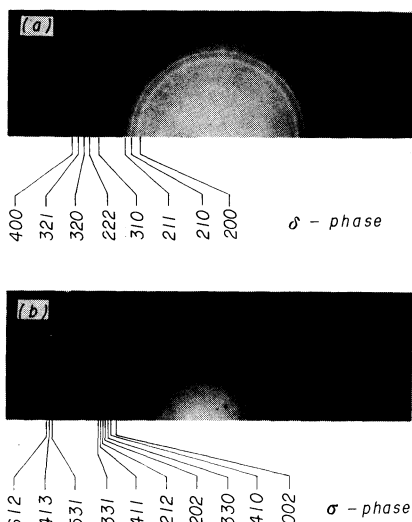


Photo.3 Electron diffraction patterns of Cr-Ni system particles
(a) 85 wt% Cr, (b) 68 wt% Cr

線回折像の解析結果を示す。各表にみるようにいずれの試料においても計算値と観測値とはよく一致している。以上各試料につき同定された相名、格子型および格子定数をまとめて示すと Table 6 のようになる。

すなわち 1 次固溶体の α および γ 相以外に、著者らが特に注目した A 15 構造の δ 相とさらに β -U 型構造 (D 8b) の σ 相の 4 種の相が同定された。しかし緒言で述べた Grant らのいう β 相 (fcc) はいずれの試料においても確認されなかった。

各相についてみると、まず α および γ 相では格子定数は連続的に変化し組成変動 (たとえば Cr の優先蒸発というような原因による) はほとんどないものと考えられる。

δ 相についてはその解析結果を Table 2 の 85 wt% Cr 合金について示したが、表にみるように回折線は紀本らの得た δ -Cr 相の回折線 (Table 1) のうち (s) の記号を付した強い線のみよりなり、明らかに正規の A 15 構造をとっていることがわかる。これらのことより純 Cr の δ 相 (δ -Cr 相) は Ni の添加によって構造不整が消えて安定化するといえ

Table 2 Identified results of 85 wt% Cr-Ni alloy

$d_{obs.}$	Phase $I_{obs.}$	α Index	δ			Note	
			$\sin^2 \theta_{obs.}$	$\sin^2 \theta_{cal.}$	Index		
2.290	w	110	0.250	0.249	200	K β , $d=2.034$ (110)	
2.235	vw				210		
2.044	w				211		
2.031	vs				211		
1.870	M	200	0.375	0.374	211		
1.439	s				211		
1.320	vw	211	0.752	0.748	222		K β , $d=1.175$ (211)
1.290	vw				320		
1.272	vw				321		
1.226	w				321		
1.176	vs	211	321				
Lattice const. (Å)		$a=2.88_1$	$a=4.58_8$				

Table 3 Identified results of 68 wt% Cr-Ni alloy

$d_{obs.}$	Phase $I_{obs.}$	α Index	δ Index	σ				
				$\sin^2 \theta_{obs.}$	$\sin^2 \theta_{cal.}$	Index		
2.290	w	110	200	0.250	0.240	002		
2.152	w			0.283	0.288	410		
2.090	vw			0.300	0.305	330		
2.047	w			210	210	0.317	0.308	202
2.037	s					0.330	0.325	212
1.984	vw			211	211	0.346	0.348	411
1.945	vw					0.364	0.365	331
1.897	vw					0.375	0.376	222
1.870	vw					0.416		
1.774	vww			200	200	0.635	0.636	531
1.437	w	320						
1.268	vww	211	211	0.839	0.829	413		
1.241	vww			0.876	0.867	612		
1.223	vww			0.956	0.957	721		
1.171	s							
Lattice const. (Å)		$a=2.87_7$	$a=4.58_4$	$a=8.82_5$ $c=4.59_8$	$c/a=0.52$			

Table 4 Identified results of 50 wt% Cr-Ni alloy

Phase		α Index	σ Index	γ Index
$d_{obs.}$	$I_{obs.}$			
2.282	vvw	110	002	111
2.111	vvw		410	
2.068	M		330	
2.033	vs		202	
1.971	vvw		212	
1.932	vvw		411	
1.888	vvw		331	
1.829	vvw	222	200	
1.789	vw	312		
1.436	M	531		
1.266	M	211	721	220
1.171	vs			
Lattice const. (\AA)		$a=2.87_3$	$a=8.81_8$ $c=4.57_8$ $c/a=0.51_9$	$a=3.59_1$

Table 5 Identified results of 40 wt% Cr-Ni alloy

Phase		α Index	γ Index	Note
$d_{obs.}$	$I_{obs.}$			
2.201	vvw	110	111	unknown
2.072	s			
2.032	vs			
1.897	vw	200	200	unknown
1.803	w			
1.435	vw			
1.264	w	211	220	
1.170	s			
Lattice const. (\AA)		$a=2.87_1$	$a=3.59_0$	

Table 6 Lattice constant (\AA) of each phase in Cr-Ni alloy

Phase	Cr wt%	Lattice type					
		85	75	68	60	50	40
α	A 2	$a=2.88_1$	$a=2.87_9$	$a=2.87_7$	$a=2.87_2$	$a=2.87_3$	$a=2.87_1$
δ	A 15	$a=4.58_8$	$a=4.58_7$	$a=4.58_4$	—	—	—
σ	D 8 _b	—	—	$a=8.82_5$ $c=4.59_3$ $c/a=0.52_1$	$a=8.82_0$ $c=4.56_7$ $c/a=0.51_8$	$a=8.81_8$ $c=4.57_8$ $c/a=0.51_9$	—
γ	A 1	—	—	—	$a=3.59_1$	$a=3.58_9$	$a=3.59_0$

Table 7 Lattice constants of σ -phase in Cr-alloys

System	Lattice const.		
	a (\AA)	c (\AA)	c/a
Cr-Mn	8.885	4.587	0.517
Cr-Fe	8.799	4.544	0.517
Cr-Co	8.80	4.56	0.518

よう。このことは後述の Cr-Fe および Cr-Co 系などについても同様である。格子定数は Table 6 にみるように Ni の添加とともに δ -Cr 相の 4.588\AA より連続的に減少している。

つぎに σ 相は 68, 60 および 50 wt% Cr 合金の 3 種につき認められたが、68 wt% 合金が最も顕著であった。本相

は正方晶であってその軸比は Hull-Davey chart および計算によって高角度側の数本の回折線より求めたが、ほぼ $c/a=0.52$ の値を示した。これらの格子定数は従来発表されている σ 相の値⁽¹⁷⁾ (Table 7) のうち、Cr-Co 合金の場合とだいたい一致する。

本 σ 相は一般に第 1 長周期遷移元素間の合金に多く見られる金属間化合物であって、Cr-Fe 合金で初めて発見されたが⁽¹⁸⁾、それ以来多数の合金系でその生成が認められている。ところが Cr-Ni 系においてはその存在は認められていない。ただし、Beckら⁽¹⁹⁾は Cr-Ni-Mo 系合金の研究に関連し、Cr-Ni 系においても約 70 at% Cr で σ 相が生成するのではないかと述べている。また Sully⁽²⁰⁾は σ 相の生成条件を電子論的に検討し、やはり 70 at% Cr 合金で σ 相を生成すると予想している。一方、実験的には Schüllerら⁽²¹⁾が真空蒸着膜についてその生成を報告している。しかし実験例として彼らの結果の一例のみであり、かつ Hallら⁽¹⁷⁾は σ 相に関する Review でこの実験に対し、 σ 相の生成を促進する不純物、たとえば Si などの混在により偶発的に生じたのではないかと疑問視している。そこで本実験結果が果して蒸発微粒子という極端条件下でのみ得られたものか否かを確かめるため bulk 試料につき高温 X 線回折を行なった。

試料はボタン・インゴットから放電加工により $1 \text{ mm } \phi \times 10 \text{ mm}$ 程度の試料を抜き取った後、電解研磨によってさらに $0.3 \sim 0.5 \text{ mm } \phi$ の針状に仕上げたものを用いた。それをアルミナ管にて保持し高温 X 線回折カメラ (理学電

機製, $76.4 \text{ mm } \phi$) により X 線回折を行なった。ところでこのカメラは到達真空度が 10^{-4} torr 程度であったため試料の酸化が激しく Cr_2O_3 の回折線が強く現われた。そこで P⁺ 発熱体を Mo 線に変え、高純 H_2 気流中 (150 cc/min) で実験するようにしてはじめて明瞭な回折線をうることに成功

(17) E. H. Hall and S. H. Algie : Met. Rev., **11** (1966), 61.(18) E. C. Bain and W. E. Griffiths : Trans. AIME, **75** (1927), 166.(19) P. A. Beck and W. D. Manly : J. Metals, **1** (1949), 354.(20) A. H. Sully : J. Inst. Met., **80** (1951), 173.(21) H. J. Schüller and P. Schwaab : Z. Metallk., **51** (1960), 81.

した。なお温度測定は光高温計により行ない、約 1250°C 以上(この場合 H₂ 雰囲気であるため Pt-Pt : Rh 熱電対が使用できず光高温計によったため、試料の一部が熔融する場合もあり、1250°~1350°C のむしろ高温側に試料の温度が達したと考えられる)の温度に保持し回折写真を撮った。

このようにして得た 68 wt% Cr 合金の高温 X 線回折像および同一試料を H₂ 気流中でそのまま室温まで冷却して得た回折写真を **Photo.4** (a) および (b) に示す。

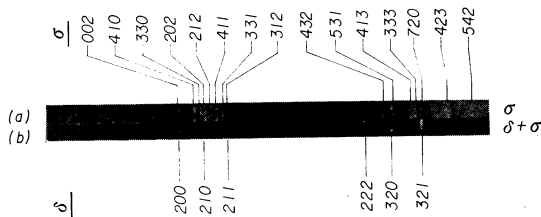


Photo.4 High temperature Debye-Scherrer patterns of 68 wt% Cr-Ni alloy
(a) at about 1250°C
(b) at room temperature after slow cooling from 1250°C

高温回折像 (a) は正方晶の回折線を示し、その解析をした結果格子定数がほぼ $a=8.80 \text{ \AA}$, $c=4.55 \text{ \AA}$, $c/a=0.52$ の σ 相であった。一方冷却後室温で得た回折像 (b) では σ 相の弱い回折線以外は δ 相 ($a=4.55 \text{ \AA}$) の回折線よりなる。これらのことより本系合金において高温で σ 相安定領域があることは確定的であると思われる。また室温冷却後 σ 相が得られたのは、高温で σ 相に隣接して δ 相が存在し $\sigma \rightleftharpoons \delta$ 変態をするが、その後 H₂ 気流中で相当早く冷却されて

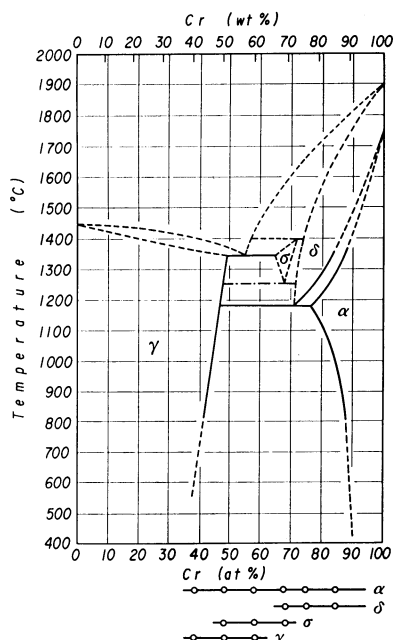


Fig.5 The formation region of phases in Cr-Ni system

室温まで残留したためと考えられる。これら高温における相関係については現在急冷試料の構造解析などによって検討しており、それらの結果については別報にゆずる。

Fig.5 は各相の生成範囲とそれを基に考えられる状態図を示したものである。すなわち Grant らの共晶-共析状態図において β 相を本実験で得られた δ 相に置き換え、さらに σ 相を付加改訂したものになろう。

(2) Cr-Fe 系

95~50 at% Cr の 7 種の試料について得られた X 線回折写真を **Photo.5** に、同定された相名と指数を付記して示す。また **Photo.6** には bulk な試料から得た σ 単相と微粒子による回折写真を対比して示した。両回折線において σ 相によるものはほぼ完全に一致しているのが蒸発微粒子という特殊な形態でもその格子定数あるいは組成には変化がないものと判断される。

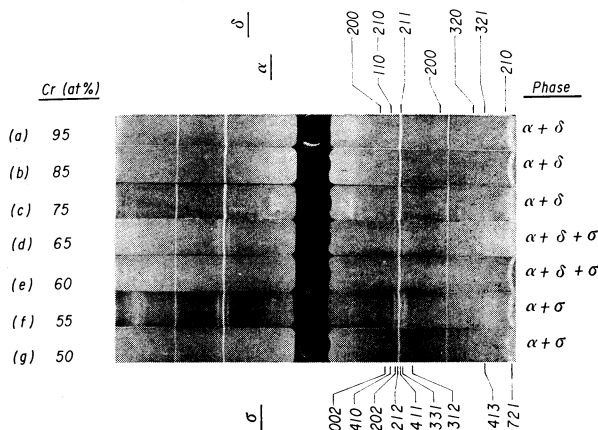


Photo.5 X-ray Debye-Scherrer patterns of Cr-Fe system particles



Photo.6 X-ray Debye-Scherrer patterns of σ -phase
(a) particles (55 at% Cr-Fe)
(b) bulk (50 at% Cr-Fe)

解析の結果得られた相名、格子定数などを **Table 8** に、各相の生成範囲を Cr-Fe 状態図⁽²²⁾の下にまとめて **Fig.6** (細線) に示す。

本系は α 相の全率固溶体よりなるが、約 60% Cr 以上で δ 相が生成することが確かめられた。この場合も δ 相の格子定数は Fe の添加とともに連続的に減少している。また α 相の格子定数は従来 Preston⁽²³⁾ が報告した値とほぼ一致

(22) M.Hansen : *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Co., New York, (1958), 525.

(23) G.D.Preston : *Phil. Mag.*, 13(1932), 419,

Table 8 Lattice constant (Å) of each phase in Cr-Fe alloy

Phase	Lattice type	Cr at%						
		95	85	75	65	60	55	50
α	A 2	$a=2.87_8$	$a=2.87_6$	$a=2.87_2$	$a=2.87_2$	$a=2.87_3$	$a=2.87_0$	$a=2.87_0$
δ	A15	$a=4.58_6$	$a=4.57_3$	$a=4.56_3$	$a=4.55_5$	$a=4.55_7$	—	—
σ	D 8 _b	—	—	—	$a=8.82$ $c=4.56$ $c/a=0.517$	$a=8.83$ $c=4.57$ $c/a=0.517$	$a=8.80$ $c=4.55$ $c/a=0.517$	$a=8.84$ $c=4.58$ $c/a=0.518$

する。 σ 相は65at% Cr以下の合金で生成しているが、これらは合金微粒子が冷却される過程で α 相中より析出したものと考えられる。

結局、本系でも高Cr側で δ 相の存在する結果を得たがこれを入れて考えると、Cr-Fe系状態図はFig.6において太破線で示すように改訂されるべきものと考えられる。

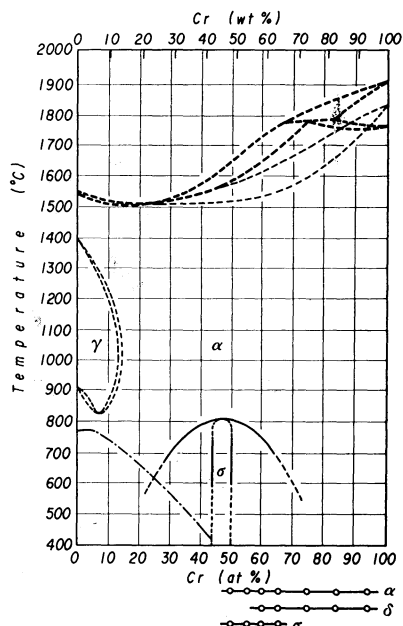


Fig.6 The formation region of phases in Cr-Fe system

(3) Cr-Co 系

本系では85~40at% Crの7種の合金につき検討した。Photo.7およびTable 9にそれぞれX線写真と解析結果を、それら生成範囲をFig.7のようにElseaら⁽²⁴⁾のCr-Co系状態図の下にまとめて示した。

本系においてもCr-Ni系同様 α , δ , σ および γ の4相が認められた。Fig.7に示すごとくElseaらは Co_2Cr_3 (約57% Cr)を中心組成として1300°C以上の高温部において δ 相(但し構造不明)なる高温中間相の存在を提唱し、前述のGrantらのようにCrに同素体を認めていない。一方、武田

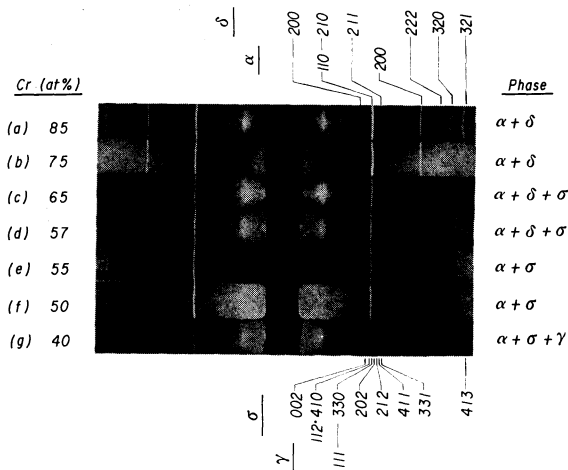


Photo.7 X-ray Debye-Scherrer patterns of Cr-Co system particles

Table 9 Lattice constant (Å) of each phase in Cr-Co alloy

Phase	Lattice type	Cr at%						
		85	75	65	57	55	50	40
α	A 2	$a=2.87_5$	$a=2.87_1$	$a=2.86_8$	$a=2.86_6$	$a=2.86_6$	$a=2.86_1$	$a=2.85_9$
δ	A15	$a=4.57_6$	$a=4.56_2$	$a=4.55_9$	$a=4.55_8$	—	—	—
σ	D 8 _b	—	—	$a=8.74$ $c=4.55$ $c/a=0.520$	$a=8.84$ $c=4.56$ $c/a=0.516$	$a=8.80$ $c=4.57$ $c/a=0.519$	$a=8.79$ $c=4.56$ $c/a=0.519$	$a=8.83$ $c=4.57$ $c/a=0.518$
γ	A 1	—	—	—	—	—	—	$a=3.56$

(24) A.R.Elsea et al : Trans.AIME, 180(1949), 579.

ら⁽¹⁾は前述の Cr-Ni 系同様、本 Cr-Co 系についても検討を加え、Elsa らのいう δ 相が上記のような高温中間相ではなく Cr-Ni 系の β 相と同様、Cr の新同素体に基づく高温相 (*fcc*) と推定した。しかし本実験結果では Cr-Ni 系同様 *fcc* 構造の β 相に該当する相は全く認められず、57 at% Cr 以上で A 15 構造の δ 相が確認された。そこで、本 δ 相の格子定数が連続的に変化する点なども併せ考え、 δ -Cr 相の 1 次固溶体として δ 相の存在を認め Fig.7 において太破線で示すように相境界を改変すれば本実験をよく説明し得よう。

以上 3 種の系についての結果をまとめて考えると、 α 相

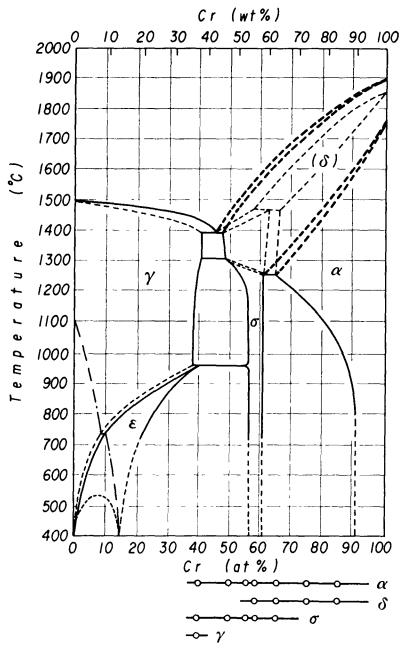


Fig.7 The formation region of phases in Cr-Co system

の高温相として δ 相を認める方が妥当であり、結局紀本らのいっている δ -Cr 相なる新相は Cr の高温相であると帰結される。

V. 総括

低圧アルゴン雰囲気中で Cr-Ni, Cr-Fe および Cr-Co 合金の蒸発微粒子を作製し、その結晶構造等を調べた。得られた結果を要約すると次のごとくである。

(1) 得られた微粒子は直径 100~1000 Å の球状で特定の晶癖はほとんどみられない。

(2) X線による構造解析で、次の各相を同定した。

(i) Cr-Ni 系: α (A 2; $a=2.87_1\sim 2.88_1 \text{ \AA}$), δ (A 15; $a=4.58_1\sim 4.58_8 \text{ \AA}$), σ (D 8 b; $a=8.81_8\sim 8.82_5 \text{ \AA}$, $c=4.56_7\sim 4.59_7 \text{ \AA}$, $c/a=0.51_8\sim 0.52_1$), γ (A 1; $a=3.58_9\sim 3.59_1 \text{ \AA}$)

(ii) Cr-Fe 系: α (A 2; $a=2.87_0\sim 2.87_5 \text{ \AA}$), δ (A 15; $a=4.55_7\sim 4.58_8 \text{ \AA}$), σ (D 8 b; $a=8.80\sim 8.84 \text{ \AA}$, $c=4.55\sim 4.58 \text{ \AA}$, $c/a=0.517\sim 0.518$)

(iii) Cr-Co 系: α (A 2; $a=2.85_9\sim 2.87_5 \text{ \AA}$), δ (A 15; $a=4.55_8\sim 4.57_6 \text{ \AA}$), σ (D 8 b; $a=8.74\sim 8.84 \text{ \AA}$, $c=4.55\sim 4.57 \text{ \AA}$, $c/a=0.516\sim 0.520$), γ (A 1; $a=3.56 \text{ \AA}$).

すなわち、 δ 相が各系の高 Cr 側で認められたが、それらの格子定数は紀本らのいう δ -Cr の値 $a_0=4.588 \text{ \AA}$ とほぼ等しい。なお δ -Cr 相に認められた構造不整は合金元素の添加によって消失し、正規の A 15 構造となる。

(3) Cr-Ni 系においては Grant らの提唱する β 相 (*fcc*) は検出されず、上記 δ 相以外に σ 相が得られた。後者は従来電子論的に予測されていたことと一致する。

(4) 以上の結果を基に、それぞれの系につき高 Cr 側を改訂した状態図を提唱した。

最後に、本実験に協力された水野義勝および細川鉦二郎両工学士に感謝する。なお、本研究の一部は文部省科学研究費によって行なわれたことを付記し謝意を表す。