

V-Mn-Fe, Fe-V-Cr および V-Mn-Cr 3 元合金における CsCl 型規則格子の生成*

萩原益夫** 関 純一** 鈴木朝夫***

Masuo Hagiwara, Jun-ichi Seki and Tomoo Suzuki : CsCl-Type Superlattice Formation in V-Mn-Fe, Fe-V-Cr and V-Mn-Cr Ternary Alloys. The CsCl-type superlattice formation and the composition dependence of the order-disorder transition temperature (T_c) in V-Mn-Fe, Fe-V-Cr and V-Mn-Cr ternary alloys have been investigated by means of X-ray and differential thermal analysis. The results are summarized as follows.

(1) The T_c of the VMn superlattice is raised by the addition of Fe and is lowered by the addition of Cr.

(2) The T_c of the CsCl-type FeV superlattice is not known because of the intervention of the stable σ -phase. However, it has been found that the T_c can be detected by the addition of Cr which suppresses the formation of the σ -phase. The T_c decreases with the increase of Cr content.

(3) By extrapolating the measured T_c in V-Mn-Fe and Fe-V-Cr ternary alloys, the T_c of the equiatomic FeV superlattice has been estimated to be 850~880°C.

(4) An anomaly similar to the "550°C anomaly" in α -FeCo and the "730°C anomaly" in δ -VMn has been considered to exist in the disordering process of the FeV superlattice.

(5) Based upon the measured T_c in the ternary alloys, a thermodynamic interaction parameter for the bcc phase of each binary system, constituting the ternary system, has been estimated, and this value has been compared with the existing data.

(Received October 25, 1974)

1. 緒 言

V-Mn 2 元系 bcc 相全率固溶体 δ 相内に形成される CsCl 型規則格子 δ -VMn は 845°C に規則 - 不規則転移点 (T_c) をもち、昇温不規則化過程においては α -FeCo の 550°C 異常に相当する 730°C 異常があり、さらに等温規則化過程は間歇的に進行することが著者らによって明らかにされている^{(1)~(3)}。これらの現象は転移の際の大きな体積変

化に関連していると考えられるが、さらに詳細な動力学的考察のためにはより多くの基礎データが必要である。第 3 元素添加による T_c の変化を知ることもその一つである。

一方 Fe-V 2 元系も高温では bcc 相の全率固溶体を形成するが、等比組成域では σ 相が安定相である⁽⁴⁾。 bcc 相域からの焼入れによって得られる不規則状態の FeV 合金を 600°C 近傍に保持すると CsCl 型規則相に変態する^{(5)~(7)}。このことから Fe-V 2 元系に形成される CsCl 型規則格子

** 東京工業大学大学院 (Graduate School, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

*** 東京工業大学精密工学研究所 (Research Laboratory of Precision Machinery and Electronics, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

* 1974 年 4 月金属学会習志野大会に発表

は規則-不規則転移点を有することが予想されるが、加熱あるいは徐冷に際し σ 相が形成されるために T_c の決定は不可能である。しかしながら FeV 合金に第3元素を添加することによって σ 相の生成を抑えることができれば σ 相の生成に先立ち T_c を検出することが可能であると考えられる。

CsCl 型 2 元規則格子合金の T_c におよぼす第3元素添加の影響については、広根および片山⁽⁹⁾によって理論的考察がなされている。それによると3元系を構成する各2元系の熱力学的相互作用パラメータ Ω の値によって第3元素を添加した際に T_c は上昇または低下することがわかる。このことから逆に3元系内の T_c を調べることにより各2元系の Ω を算定することが可能となろう。

この研究はCsCl型VMnおよびFeV規則格子の規則-不規則転移点、転移挙動ならびに σ 相生成におよぼすCr, FeあるいはMnの影響を調べるためにV-Mn-Fe, Fe-V-Cr および V-Mn-Cr 各3元合金の変態挙動を主として示差熱分析により明らかにしたものである。その結果, FeV 規則格子の T_c を推定することができた。また3元系内で測定された T_c を広根らが導いた式にもとづいて解析し, 3元系を構成する各2元系 bcc 相の Ω の算定を試みた。これら3元系においては, いずれも広い組成範囲にわたって T_c の変化を知ることが可能であったのでこの目的に好都合である。さらにここで得られた Ω を従来より得られている活量測定等の結果と比較検討した。

II. 実験方法

溶解原料は高純度の電解鉄, 電解クロム, 電解マンガンおよびバナジウムフレークである。合金組成は溶解後の重量減がほとんどないので配合値を用いたが, Mnを含む合金では重量減をすべてMnの損失と考えて補正した値を用いた。溶解, 試験片作製, 熱処理, 示差熱分析, X線測定方法などはすべて前報⁽¹⁾に示したとおりである。示差熱分析の際の加熱速度はV-Mn-Fe合金では10°C/minあるいは15°C/min, Fe-V-Cr合金では15°C/min, V-Mn-Cr合金では10°C/minであった。

III. 実験結果

1. V-Mn-Fe 3 元系内における CsCl 型規則-不規則転移温度

この系の1000°Cにおける部分的な平衡状態図がDarby, Jr.ら⁽⁹⁾によって報告されている。それによると σ 相がV-Mn 2元側からFe-V 2元側まで連続して形成されている。しかしながら本実験で用いたV-Mn-Fe 3元合金を1300°Cから氷塩水中に焼入れた場合には準安定不規則 bcc 相が得られ, また焼入れ後550°Cで100hr保持した場合にも安定相である σ 相の析出は認められず単一相のままであることが確かめられた。50%V組成線を中心とするFe量が

15%以上の3元合金, および等比組成FeV合金においてはCr K_{α} 線によって bcc 基本回折線の他に(100) K_{α} 規則格子線が明瞭に認められ, また合金によっては(210) K_{α} 規則格子線も認められた。なおFe量が15%未満の3元合金でもより十分な規則化処理, 例えば750°Cから400°Cまでの温度区間を50°C/dayで徐冷することにより, 規則格子線が検出された。これらの結果から, V-Mn 2元側からFe-V 2元側まで全域にわたって, 高温からの焼入れによって得られた不規則 bcc 相がCsCl型規則相に変態することがわかる。

Fig. 1に1300°Cから焼入れて不規則状態にした50V-Mn-Fe 3元合金および焼入れ後550°Cで100hr保持して規則状態にしたものを室温から加熱した際の示差熱分析曲線を示す。ただし後述のFig. 3にみられるようにこれら合金の組成は50Vより若干ずれている。不規則状態から出発した場合, いずれの合金においても温度の上昇とともに基質の規則化に対応する顕著な発熱反応が認められる。さらに温度が上昇すると, それまでに生成された規則格子の崩壊による吸熱反応が進行し, T_c において鋭いピークを形成する。しかしながらFe量が35%以上になると, 完全不規則状態に至る前に σ 相の析出による鋭い発熱反応が認められ, T_c の検出は不可能となる。規則状態から出発した場合には, 規則格子崩壊による吸熱反応のみが観察される。ここで吸熱反応は2段にわたって起っていることが認められるが, 低温側のbroadな吸熱反応は δ -VMnの730°C異常に対応するものであり, V-Mn-Fe 3元系内に拡張しているものと解釈される。

Fig. 2はFig. 1にもとづき50V-Mn-Fe 3元合金で測

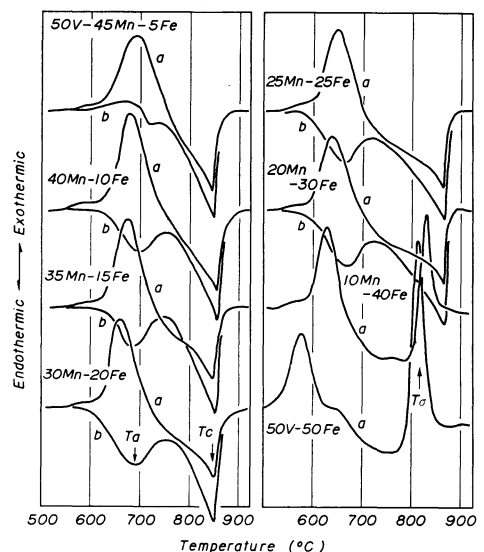


Fig. 1 Differential thermal analysis curves of 50 V-Mn-Fe alloys.
a.....heating from the disordered state.
b.....heating from the ordered state.

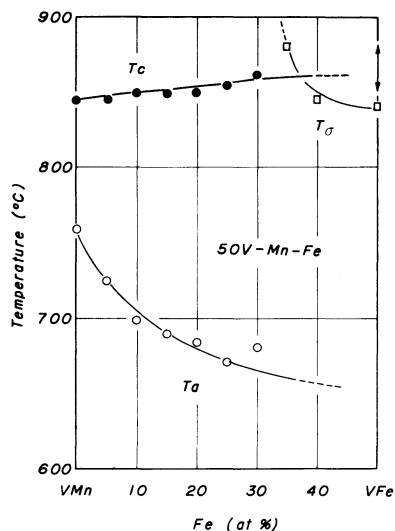


Fig.2 CsCl-type order-disorder transition temperature (T_c), anomaly temperature (T_a) and exothermic peak temperature due to the precipitation of the σ -phase (T_σ) in 50 V-Mn-Fe alloys.

定された T_c および異常吸熱反応のピーク温度すなわち異常温度 T_a を示したものである。これより等比組成 VMn 合金の T_c は Mn を Fe で置換していくとゆるやかに上昇していくことが認められる。Fe 量 50% に外挿して得られる 850~880°C は等比組成 FeV 合金の T_c を与えるものと推定される。一方 T_a は Fe 量の増加とともにしだいに低下しており Fe-V 2 元系にまでおよぶ可能性を示している。なおこの図に示した等比組成 VMn 合金の T_a は加熱速度が 10°C/min の場合である⁽¹⁾。また図中の T_σ は σ 相の析出による発熱反応のピーク温度で加熱速度依存性が認められた。本図では加熱速度 15°C/min のときの温度を示した。等比組成 FeV 合金の T_c は Mn の添加によって上昇し、 T_c の測定を可能としていることが認められる。

示差熱分析により得られた V-Mn-Fe 3 元系内の T_c を Fig.3 に示す。これによれば 3 元系内の T_c は Fe 量の増加とともにゆるやかに 50 Fe 50 V の方向に向って上昇していく。また図中の実線は計算により求めたものであり、このことに関しては IV 章で述べる。

2. Fe-V-Cr 3 元系内における CsCl 型規則-不規則転移温度

この系の 700°C における平衡状態図が Martens ら⁽¹⁰⁾ によって報告されている。それによると本実験で用いた Fe-V-Cr 3 元合金の大部分はこの温度において σ 1 相あるいは ($bcc + \sigma$) 2 相組織を有する。しかしこれら合金を 1300°C から氷塩水中に焼入れることにより不規則 bcc 相を得ることができた。また Cr 量が 7.5 at% 以上の合金では焼入れ後 600°C で 100 hr 保持しても σ 相の生成は認められず単一相のままであることを確認した。このとき Cr K_α 線を

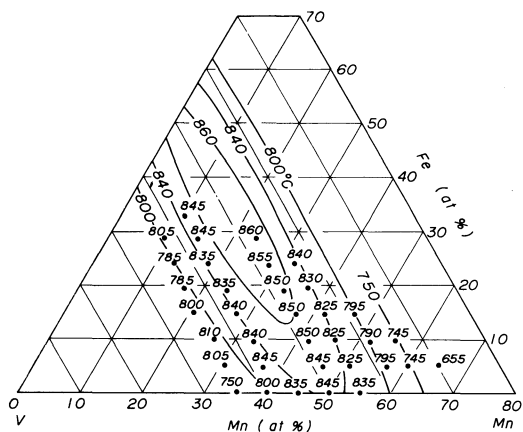


Fig.3 Observed and calculated (solid lines) CsCl-type order-disorder transition temperature in the V-Mn-Fe system.

用いた X 線回折により、50% V 組成線上にある Cr 量が 7.5~15 at% の 3 元合金においては、 bcc 基本回折線の他に (100) K_α 規則格子線が明瞭に認められた。これらの結果より、焼入れによって得られた不規則 bcc 相が CsCl 型規則相に変態したことがわかり、また Fe-V 2 元系に形成される CsCl 型規則格子が Fe-V-Cr 3 元系内にも拡張し形成されていることもわかる。

不規則状態および規則状態にある Fe-50 V-Cr 3 元合金の示差熱分析結果を Fig.4 に示す。なおここで Cr 量が 25% 以上の合金の規則化処理は 650°C で 100 hr 保持した。これら合金の変態挙動は V-Mn-Fe 合金の場合とほぼ同様であるが、不規則状態から加熱した場合には基質の規則化に対応した発熱反応が 2 段にわたって認められる。こ

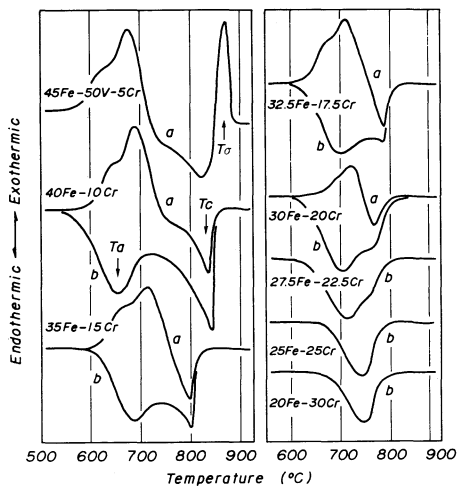


Fig.4 Differential thermal analysis curves of Fe-50 V-Cr alloys. a.....heating from the disordered state. b.....heating from the ordered state.

れに関しては今後 FeV 合金の規則化過程におよぼす Cr の影響としての詳細な研究が必要と考えられる。σ 相の析出反応は Cr 量が 7.5% 以上になると認められなくなり T_c を検出することが可能になる。なお Cr 量が増すにつれて、規則格子生成による発熱反応および崩壊による吸熱反応はしだいに小さくなっていく。規則状態から出発した場合、この合金においても T_c における鋭いピークの他に低温側において異常吸熱ピークが存在し、不規則化による吸熱反応は 2 段に起っていることが明瞭に認められる。このピークは、前述のように FeV 規則格子に存在すると思われる異常吸熱ピークが Fe-V-Cr 3 元系内に拡張されたものと解釈するのが妥当であろう。

α-FeCo 規則格子の崩壊過程における“550°C 異常”と呼ばれる異常吸熱ピークに関しては横山ら⁽¹¹⁾および松田ら⁽¹²⁾により速度論的な立場から詳細な検討がなされている。本研究において、Fe-V-Cr あるいは FeV 合金においても“異常”が存在することを見出したことは、これら規則格子の崩壊過程における異常挙動の解明にさらに有益な情報を提供したことになろう。なお FeV 規則格子の熱的測定および規則-不規則転移にもなる諸性質の変化については後報で詳しく報告する。

Fe-50V-Cr 3 元合金で認められた T_c , T_a および T_σ の組成に対する推移は Fig. 5 によって一層明確になる。5% Cr の添加により等比組成 FeV 合金の T_c は急激に高温側に移行しており、その効果は Mn 添加の場合と比較して著しい。また T_c は Cr 量の増加とともに低下し、一方 T_a は上昇していく。そして Cr 量が 25% 以上になると両者は合体しほぼ 750°C と一定の温度になっている。このようにある組成域では T_c と T_a が接近し明確にこれらに分

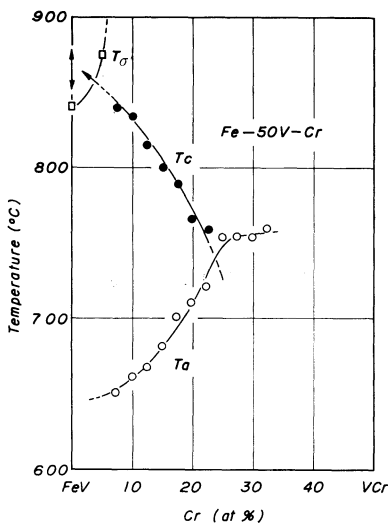


Fig. 5 CsCl-type order-disorder transition temperature (T_c), anomaly temperature (T_a) and exothermic peak temperature due to the precipitation of the σ -phase (T_σ) in Fe-50V-Cr alloys.

離できなくなり、またはほぼ一定の温度で吸熱ピークが現われるという現象は既に等比組成からはずれた α-FeCo⁽¹³⁾ および δ-VMn⁽¹⁴⁾ で認められており、これらの場合の考察と同じく Cr 量が 25% 以上の Fe-V-Cr 合金の吸熱ピーク温度はこの図に示したように T_c の延長とはみなさず T_a の延長として整理した。Fe-50V-Cr 合金で観察された T_c を曲線的に Cr 0% に外挿すると、等比組成 FeV 合金の T_c は 850~880°C にあることが推定され、この温度は先の V-Mn-Fe 3 元系の結果から推定したそれと一致している。なお FeV 合金に存在すると考えられる T_a は Fig. 2 および Fig. 5 から約 650°C であると推定される。

Fe-V-Cr 3 元合金について得られた T_c を Fig. 6 に示す。

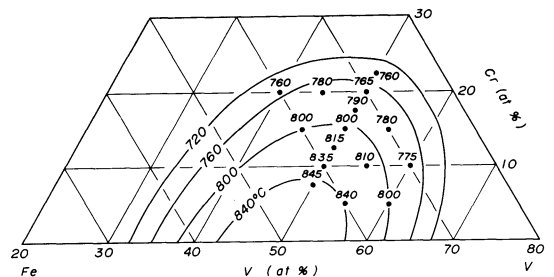


Fig. 6 Observed and calculated (solid lines) CsCl-type order-disorder transition temperature in the Fe-V-Cr system.

3. V-Mn-Cr 3 元系内における CsCl 型規則-不規則転移温度

この系の平衡状態図は著者らの知る限り見あたらない。しかし 3 元系を構成する各 2 元系の平衡状態図からみて、本実験で用いたすべての V-Mn-Cr 3 元合金は融点から転移点までは bcc 構造が、また転移点以下では CsCl 型規則構造が安定状態として存在するものと考えられる。それゆえ本合金系においては高温からの焼入れ処理は行わず、溶体化処理後 750°C から 400°C までの温度区間を 25°C/day の速度で徐冷し規則化処理を行なった。

Fig. 7 に規則状態にある 50 V-Mn-Cr 3 元合金の示差熱分析結果を示す。この図より V-Mn 2 元系で認められた異常吸熱ピークが Cr の添加により 3 元系内にも拡張し形成されていることがわかる。Cr 量が 15% の場合には T_c と T_a は合体し深い鋭い吸熱ピークとなっている。さらに Cr 量が増すとこの合体したピークはしだいに小さくなりかつ broad なものとなっている。

Fig. 8 は 50 V-Mn-Cr 3 元合金で認められた T_c および T_a の組成に対する推移を示したものである。これより等比組成 VMn 合金の T_c は Cr の添加により低温側に移行し、一方 T_a は高温側に移行していくことがわかる。Cr 量が 15% 以上の合金の吸熱ピーク温度は先の Fe-V-Cr 合金の場合と同じく T_a の延長として整理した。

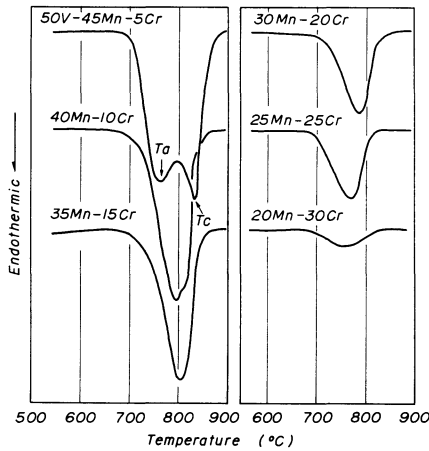


Fig. 7 Differential thermal analysis curves of 50 V-Mn-Cr alloys; heating from ordered state.

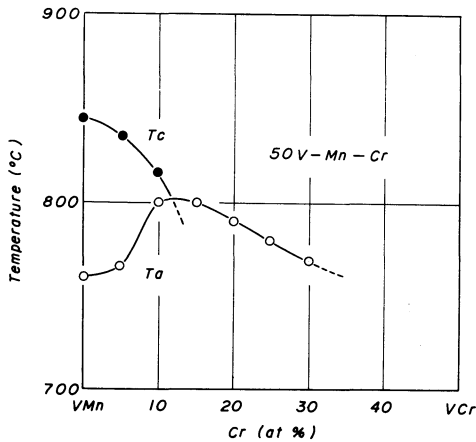


Fig. 8 CsCl-type order-disorder transition temperature (T_c) and anomaly temperature (T_a) in 50 V-Mn-Cr alloys.

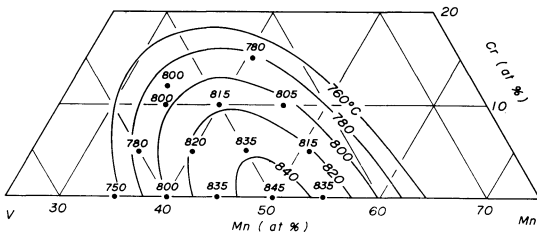


Fig. 9 Observed and calculated (solid lines) CsCl-type order-disorder transition temperature in the V-Mn-Cr system.

V-Mn-Cr 3元合金について得られた T_c を Fig. 9 に示す。

IV. 考 察

3元系内に CsCl 型規則格子が形成される場合、その規則-不規則転移温度 T_c の組成依存性は、広根・片山⁽⁸⁾および Murakami 氏⁽¹⁴⁾により式(1)で与えられている。

$$Lx_A \cdot x_B \cdot x_C - 2(\Omega_{AB}x_A \cdot x_B + \Omega_{BC}x_B \cdot x_C + \Omega_{CA}x_C \cdot x_A)RT_c / (RT_c)^2 = 0 \tag{1}$$

$$L = \Omega_{AB}^2 + \Omega_{BC}^2 + \Omega_{CA}^2 - 2\Omega_{AB}\Omega_{BC} - 2\Omega_{BC}\Omega_{CA} - 2\Omega_{CA}\Omega_{AB}$$

ここに x_A, x_B, x_C は3元系を構成する A, B, C 原子の mol 分率であり、 $x_A + x_B + x_C = 1$ である。R はガス常数である。また $\Omega_{AB}, \Omega_{BC}, \Omega_{CA}$ は3元系を構成する各2元系の bcc 相の熱力学的相互作用パラメータであり、ここでは温度および組成に依存しない定数である。

A-B 2元系に CsCl 型規則格子が形成される場合、その T_c の組成依存性は式(1)より

$$-2\Omega_{AB}x_A \cdot x_B = RT_c \tag{2}$$

となり、 T_c を x_B (または x_A) に対してプロットしたとき等比組成を軸とした放物線で表わされる。

さて前章で示したように V-Mn-Fe, Fe-V-Cr および V-Mn-Cr 3元系においてはいずれも広い組成範囲にわたって CsCl 型規則-不規則転移温度を検出することが可能であった。このことからこれら3元系内での実測値を式(1)に代入することにより、3元系を構成する各2元系のパラメータ Ω を算定することができるであろう。

既報⁽¹⁾で示したように、V-Mn 2元系に形成される CsCl 型規則格子の T_c は式(2)で非常によく表現され、等比組成における $T_c = 845^\circ\text{C}$ より、V-Mn 2元系 bcc 相のパラメータは

$$\Omega_{VMn} \approx -4440 \text{ cal/mol}$$

となる。一方 Fe-V 2元系に形成される CsCl 型規則格子の T_c は等比組成において $850 \sim 880^\circ\text{C}$ にあることが本実験の結果から推定された。このことから Fe-V 2元系 bcc 相のパラメータは

$$\Omega_{FeV} = -4520 \pm 60 \text{ cal/mol}$$

と見積られる。ここで Ω_{FeV} を -4520 cal/mol とし、これと Ω_{VMn} の値を用い、式(1)にもとづいて各2元系 bcc 相のパラメータ Ω を順次算定していく。なお Fe-V-Cr および V-Mn-Cr 3元合金において T_c と T_a を区別できない組成域のデータは以下の解析に用いていない。

V-Mn-Fe 3元系においては未知のパラメータは Ω_{FeMn} だけである。本系で得られた T_c の実測値を満足するような Ω_{FeMn} を式(1)によって求めると

$$\Omega_{FeMn} = 200 \pm 300 \text{ cal/mol}$$

が得られる。Fig. 3 の実線は逆に $\Omega_{FeMn} = 200 \text{ cal/mol}$ とし式(1)にもとづき計算により求めた T_c である。計算値と実測値との一致は非常によい。

Fe-V-Cr 3元系においては Ω_{FeCr} および Ω_{VCr} が未知のパラメータある。本系で得られた T_c の実測値より次の値が算定された。

$$\Omega_{FeCr} = 3150 \pm 200, \Omega_{VCr} = -1250 \pm 200 \text{ cal/mol}$$

Fig. 6 の実線は $\Omega_{FeCr} = 3150, \Omega_{VCr} = -1250 \text{ cal/mol}$ とし式(1)にもとづき計算により求めた T_c である。計算値と実測値との一致は極めてよい。

Table 1 Thermodynamic interaction parameter Ω for the *bcc* phase.

System	Ω (cal/mol)	
	Present work	Existing data
V-Mn	-4440	
Fe-V	-4520±60	-7000 Myles & Aldred ⁽¹⁵⁾
V-Cr	-1250±200	-2500±2000 3100±700 -3178 Aldred & Myles ⁽¹⁶⁾ Rolinski et al. ⁽¹⁷⁾ Kaufman & Bernstein ⁽¹⁸⁾
Fe-Cr	3150±200	6000-2.8 T 6000-2.5 T 6000-2.67 T 3332 Kirchner et al. ⁽²⁰⁾ Kaufman & Nesor ⁽²¹⁾ Chipman ⁽²²⁾ Imai & Izumiyama ⁽²³⁾
Cr-Mn	3100±200	-164250+170 T Kirchner & Uhrenius ⁽²⁵⁾
Fe-Mn	200±300	-805+3.928 T -1500($^0S_{Fe}^{bcc}$) _{mag} Kirchner & Uhrenius ⁽²⁵⁾

V-Mn-Cr 3 元系においては Ω_{VCr} および Ω_{CrMn} が未知のパラメータである。しかし先の Fe-V-Cr 3 元系の解析結果より Ω_{VCr} を既知の値として利用することができる。本系で得られた T_0 の実測値より

$$\Omega_{CrMn} = 3100 \pm 200 \text{ cal/mol}$$

が得られた。Fig. 9 の実線は $\Omega_{VCr} = -1250$, $\Omega_{CrMn} = 3100$ cal/mol とし式(1)にもつぎ計算により求めた T_0 である。計算値は実測値を正確に再現している。

以上の解析で得られた各 2 元系 *bcc* 相のパラメータ Ω の値を Table 1 にまとめて示す。つぎにこれら本実験の結果から算定された値を、活量測定の結果から推定されるあるいは理論的な方法で見積もられている従来の値と比較検討してみる。なおこれら従来の値も Table 1 にまとめて示した。

A-B 2 元系が単純正則溶体すなわち Ω_{AB} が組成にも温度に依存しない定数であると仮定すると、測定された活量 a と Ω_{AB} との間には次の関係がある。

$$RT \ln(a_A/x_A) = (1-x_A)^2 \cdot \Omega_{AB} \quad (3)$$

Fe-V 2 元系 *bcc* 相の 1600°K における V の活量結果⁽¹⁵⁾ を式(3)にもついで解析すると $\Omega_{FeV} \approx -7000$ cal/mol の値が得られる。本実験で算定した値とはかなり異なるがその傾向は一致している。V-Cr 2 元系 *bcc* 相のパラメータの値は報告者によって大きく食違っている。Aldred ら⁽¹⁶⁾ の 1550°K における活量測定結果からは $\Omega_{VCr} = -2500 \pm 2000$ cal/mol が得られる。一方 Rolinski ら⁽¹⁷⁾ の 1850°K における活量測定結果からは $\Omega_{VCr} = 3100 \pm 700$ cal/mol となり、パラメータは正值である。また Kaufman ら⁽¹⁸⁾ はパラメータの中味を理論的に考察し、これより $\Omega_{VCr} = -3178$ cal/mol と見積もっている。このように従来の研究者による Ω_{VCr} の符号は相異なっているが、前述のように本実験の結果からは Ω_{VCr} の符号は負であるとみなされた。

Fe-Cr 2 元系 *bcc* 相の活量に関しては多くの報告⁽¹⁹⁾ がなされている。これらの活量結果はいずれも Raoult 則よりも正に偏倚しており、異種原子間の結合力よりも同種原子間の結合力の方が強いことを示している。しかしいずれの活量結果を式(3)に代入してみても Ω_{FeCr} を定数として求めることは困難であり、したがって Fe-Cr 2 元系 *bcc* 相を単純正則溶体で近似することには無理があるようである。Kirchner ら⁽²⁰⁾, Kaufman ら⁽²¹⁾ および Chipman⁽²²⁾ は Table 1 に示してあるように Ω_{FeCr} に温度依存性を考慮している。本研究で算定した Ω_{FeCr} は 750~850°C の温度域での T_0 の測定から求められたものであり、この温度をこれらの式に代入してみると Ω_{FeCr} の値はそれぞれ 2860~3140, 3190~3440, 3000~3270 cal/mol となり、本研究で得られた値を含めて相互に非常に一致を示している。なお今井ら⁽²³⁾ は Fe-Cr 系状態図の解析から $\Omega_{FeCr} = 3332$ cal/mol を得ている。Cr-Mn 2 元系 *bcc* 相の 750°C における活量測定結果⁽²⁴⁾ は Raoult 則よりも正に偏倚しており本研究で得た値を支持している。また Kirchner らは Fe-Cr-Mn 3 元系におけるフェライト/オーステナイト平衡の解析から Ω_{CrMn} として Table 1 に示した式を得ている⁽²⁵⁾。Fe-Mn 2 元系では極く狭い範囲にしか *bcc* 相が存在しないので、活量測定により直接 Ω_{FeMn} を算定することは不可能である。Kirchner ら⁽²⁵⁾ は前述の Fe-Cr-Mn 3 元系の解析から、温度依存性および *bcc* Fe の磁気エントロピー項 ($^0S_{Fe}^{bcc}$) を考慮した Ω_{FeMn} を得ている。本研究で算定した Ω_{FeMn} は 850°C 附近での測定から求められたものであり、例えば 850°C を Kirchner らが導いた式に代入すると、 Ω_{FeMn} は 1000 cal/mol 程度となる。本研究で算定した値よりもわずかながら大きい。最近の鉄合金の熱力学的研究によれば、Fe-X 2 元系 *bcc* 相のパラメータ Ω_{FeX} は大きな温度依存性を有することが明らかとなっており、この原

因は *bcc* 相内の磁気変態にあると考えられている⁽²⁶⁾。とくに Ω_{FeMn} の温度依存性は著しく、低温において大きな正值になることが知られている⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。このことより、石田ら⁽²⁶⁾および Breedis ら⁽²⁷⁾は、*bcc* Fe-Mn 2 元系では低温において 2 相分離が起こることを予想し、この 2 相分離の臨界温度をそれぞれ 350°C および 240°C と見積もっている。本実験で算定した $\Omega_{\text{FeMn}} = 200 \pm 300$ cal/mol は 850°C 附近の値と考えるのが妥当であろう。

以上本研究で算定した各 2 元系 *bcc* 相の熱力学的相互作用パラメータ Ω を従来の値と比較検討したが、相互の矛盾は比較的少なく全体的にみて互いに定性的によい一致を示しているといえよう。また逆に 3 元系内の CsCl 型規則-不規則転移温度は広根・片山の式⁽⁸⁾により非常によく記述されることが認められた。

V. 結 言

V-Mn-Fe, Fe-V-Cr および V-Mn-Cr 3 元合金における CsCl 型規則格子の生成およびその規則-不規則転移温度 (T_c) を X 線および示差熱分析によって調べ、その結果つぎのような知見を得た。

(1) δ -VMn 規則格子の T_c は Fe の添加によってゆるやかに上昇し、また Cr の添加によって低下することが認められた。

(2) CsCl 型 FeV 規則格子の T_c は σ 相の析出に妨げられ検出不可能であるが、これに Cr を添加すると σ 相の生成が抑制され T_c を検出することができた。 T_c は Cr 量の増加に伴って低下することが認められた。

(3) V-Mn-Fe および Fe-V-Cr 3 元系内で測定された T_c を Fe-V 2 元側に外挿することにより等比組成 FeV 規則格子の T_c は 850~880°C にあると推定された。

(4) FeV 規則格子の崩壊過程においては α -FeCo の“550°C 異常”および δ -VMn の“730°C 異常”に相当する“異常”が存在すると推定された。

(5) 3 元系内で測定された T_c にもとづき、3 元系を構成する各 2 元系の *bcc* 相における熱力学的相互作用パラメータを算定し、従来得られている結果と比較した。

文 献

- (1) 鈴木朝夫, 萩原益夫: 金属学会誌, **38**(1974), 1166.
- (2) 萩原益夫, 鈴木朝夫: 金属学会誌, **38**(1974), 1172.
- (3) 鈴木朝夫, 萩原益夫, 赤石 実, 斎藤進六: 金属学会誌, **39**(1975), 71.
- (4) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, Mc Graw-Hill, (1958), 729.
- (5) P. A. Beck, J. B. Darby, Jr. and O. P. Arora: *Trans. Met. Soc. AIME*, **206**(1956), 148.
- (6) T. V. Philip and P. A. Beck: *Trans. Met. Soc. AIME*, **209**(1957), 1269.
- (7) R. J. Chandross and D. P. Shoemaker: *J. Phys. Soc. Japan*, **17 Supp. B-III**(1962), 16.
- (8) 広根徳太郎, 片山龍成: 理化学研究所彙報, **21**(1942), 992.
- (9) J. B. Darby, Jr. and P. A. Beck: *Trans. Met. Soc. AIME*, **209**(1957), 69.
- (10) H. Martens and P. Duwez: *Trans. ASM*, **44**(1952), 484.
- (11) 横山 亨, 武沢 隆, 東田喜輔: 金属学会誌, **33**(1969), 541; *Trans. JIM*, **12**(1971), 30.
- (12) 松田日出彦, 黒木博憲, 江口鉄男: 金属学会誌, **35**(1971), 774; *Trans. JIM*, **12**(1971), 390.
- (13) 浅野 肇, 坂東尚周, 中西典彦, 可知祐次: 金属学会誌, **30**(1966), 684.
- (14) Y. Murakami, S. Kachi, N. Nakanishi and H. Takehara: *Acta Met.*, **19**(1971), 97.
- (15) K. M. Myles and A. T. Aldred: *J. Phys. Chem.*, **68**(1964), 64.
- (16) A. T. Aldred and K. M. Myles: *Trans. Met. Soc. AIME*, **203**(1964), 736.
- (17) E. J. Rolinski, M. Hoch and C. J. Oblinger: *Met. Trans.*, **3**(1972), 1413.
- (18) L. Kaufman and H. Bernstein: *Computer Calculation of Phase Diagrams*, Academic Press, (1969), 188.
- (19) R. Hultgren et al., Eds.: *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, John Wiley, (1963), 652.
- (20) G. Kirchner, T. Nishizawa and B. Uhrenius: *Met. Trans.*, **4**(1973), 167.
- (21) L. Kaufman and H. Nesor: *Z. Metallk.*, **64**(1973), 249.
- (22) J. Chipman: *Met. Trans.*, **5**(1974), 521.
- (23) 今井勇之進, 泉山昌夫, 増本 健: 金属学会誌, **30**(1966), 284.
- (24) B. H. Eremenko, V. N. Lukashenko and G. M. Sidorko: *Zh. Fiz. Khim.*, **42**(1968), 652.
- (25) G. Kirchner and B. Uhrenius: *Acta Met.*, **22**(1974), 523.
- (26) 石田清仁, 西沢泰二: 金属学会誌, **36**(1972), 270.
- (27) J. F. Breedis and L. Kaufman: *Met. Trans.*, **2**(1971), 2359.