

bcc Fe-Si-V 系における規則化と相分離の Bragg-Williams-Gorsky 法による解析

趙 丕 植* 小坂井孝生** 宮崎 亨**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 2 (1990), pp. 139-145

Analysis of Ordering and Phase Separation in a bcc Fe-Si-V Ternary System Based on the Bragg-Williams-Gorsky Model

Pi Zhi Zhao*, Takao Kozakai** and Toru Miyazaki**

Free energy of the Fe-base ternary ordering alloys where B2 and DO₃ ordered structures are formed is evaluated by a statistical approach employing the Bragg-Williams-Gorsky approximation: the magnetic interactions are taken into account between the first and the second nearest neighbour spins of atoms as well as the usual atomic interactions up to the second nearest neighbours. An application of this model was performed on the Fe-Si-V ternary ordering system. The equilibrium phase diagrams of the Fe-Si-V systems given by the present calculation are consistent with the previously obtained experimental results. It becomes also clear in the calculation that not only the two-phase field becomes much wider but also the driving force for the phase separation increases by considering the ferromagnetic interaction.

(Received September 21, 1989)

Keywords: free energy, Bragg-Williams-Gorsky model, ferromagnetic effect, ordering and phase separation, phase diagram, iron-silicon-vanadium

I. 緒 言

規則化と相分離は最近接原子間の相互作用パラメータの符号が異なる(正負に応じてそれぞれ相分離と規則化が生じる)ことから、相反する機構と従来から考えられて来た。しかしながら、近年、典型的な規則-不規則変態の見られる Fe-Al⁽¹⁾⁻⁽¹⁰⁾, Fe-Si⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁴⁾等の幾つかの2元系規則合金あるいはこれらの2元系合金に第3元素X(V, Si, Co)を加えた3元規則鉄合金⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁹⁾で規則相同士あるいは不規則相と規則相の共存が熱平衡状態として見出されて来た。これらの現象の理論的解明は統計熱力学理論を用いて行われている⁽⁵⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。例えば相根と沖⁽²¹⁾は第2近接までの原子間の化学相互作用および第2近接Feスピン間の磁気相互作用まで考慮したBragg-Williams近似によって2元系合金の自由エネルギーを評価し、Fe-Al2元系に見られるA2+DO₃やA2+B2さらにはFe-Si2元系に見られるB2+DO₃の相分離を説明している。統計熱力学理論に基づいて2元系規則合金における規則化と相分離の統一的取り扱いが成功していると言える。

一方、3元系規則合金における規則化と相分離についての扱いはごく最近我々のグループによってBragg-Williams-Gorsky統計熱力学モデルに基づいて試みられ

た⁽²²⁾。しかしながら、この取り扱いでは磁気エネルギーを評価する際、最近接スピン間の磁気相互作用しか考慮されていない。相根と沖⁽²¹⁾の研究結果によれば、Fe-Al2元系規則合金における規則化と相分離現象は第2近接Fe原子のスピン間の相互作用をも考慮しなければ説明が困難であるとされている。したがって、3元系規則合金における規則化と相分離を正確に解釈するためには少なくとも第2近接までのスピン間の磁気相互作用を考慮して、自由エネルギーを算出する必要があると考えられる。

そこで、本研究では第2近接までの原子間の化学相互作用並びに第2近接までのスピン間の磁気相互作用をも考慮したBragg-Williams-Gorsky近似⁽²³⁾⁽²⁴⁾によって、B2, DO₃型規則格子を形成するBCC鉄基3元系規則合金における自由エネルギーを評価する。ついで、これらのモデルをFe-Si-V3元系規則合金へ適用して状態図を計算し、計算状態図と実験状態図を比較検討して、本研究の自由エネルギー評価法の妥当性について考察する。

II. 自由エネルギーモデルと計算手法

1. A-B-C3元系におけるB2およびDO₃規則構造の表現

BCC3元系合金におけるB2およびDO₃型規則構造の

* 名古屋工業大学大学院生(Graduate Student, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

** 名古屋工業大学材料工学科(Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

原子の配列状態を表現するために、DO₃規則格子の単位胞を Fig. 1 に示すように4個のfcc副格子 I, II, III, IV に分割する。副格子 I, II 上の原子は副格子 III, IV 上の原子に対して、最近接位置にある。また、副格子 I あるいは III 上の原子は副格子 II あるいは IV 上の原子に対して、それぞれ第2近接位置にある。BCC3元系合金の最近接および第2近接原子間で形成される様々な原子配列状態を表現するため、副格子 L ($L = I, II, III, IV$) にある i ($i = A, B$) 原子の占有確率 P_i^L を用いて次のような六つの独立な規則度パラメータを定義する。

$$\begin{aligned} X_A &= (P_A^I + P_A^{II} - P_A^{III} - P_A^{IV}) / (P_A^I + P_A^{II} + P_A^{III} + P_A^{IV}) \\ Y_A &= (P_A^{III} - P_A^{IV}) / (P_A^{III} + P_A^{IV}) \\ Z_A &= (P_A^I - P_A^{II}) / (P_A^I + P_A^{II}) \\ X_B &= (P_B^I + P_B^{II} - P_B^{III} - P_B^{IV}) / (P_B^I + P_B^{II} + P_B^{III} + P_B^{IV}) \\ Y_B &= (P_B^{III} - P_B^{IV}) / (P_B^{III} + P_B^{IV}) \\ Z_B &= (P_B^I - P_B^{II}) / (P_B^I + P_B^{II}) \end{aligned} \quad (1)$$

パラメータ X_A および X_B は最近接位置間の原子 A および B の配列様子を示し、 Y_A, Y_B, Z_A, Z_B は第2近接位置間の A および B 原子の配列を示す。第3番目の C 原子の配列は X_i, Y_i, Z_i ($i = A, B$) によって必然的に決定される。したがって、このような六つの規則度パラメータを用いると、A-B-C3元系における A2, B2 および DO₃ 構造を次のように表現することができる。

A2: 最近接および第2近接位置間で原子がランダムに配列をする構造。

$$X_A^2 + X_B^2 = 0, Y_A^2 + Y_B^2 + Z_A^2 + Z_B^2 = 0 \quad (2)$$

B2: 最近接原子間では規則化し、第2近接間ではランダムな原子配列をする構造。

$$X_A^2 + X_B^2 \neq 0, Y_A^2 + Y_B^2 + Z_A^2 + Z_B^2 = 0 \quad (3)$$

DO₃: 最近接、第2近接ともに規則化した原子配列をする構造。

$$X_A^2 + X_B^2 \neq 0, Y_A^2 + Y_B^2 + Z_A^2 + Z_B^2 \neq 0 \quad (4)$$

3元系における A2, B2 および DO₃ 構造の X 線回折に

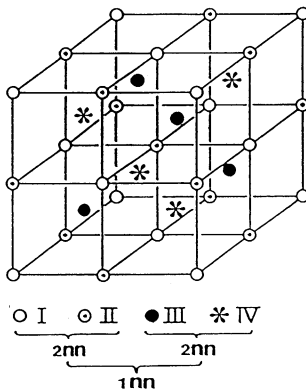


Fig. 1 Unit cell of DO₃ structure and four fcc sublattices, indicating the nearest and second nearest neighbouring between the atom site of the sublattices I, II, III, IV.

おける構造因子は六つの規則度パラメータを用いて評価される。本論文では規則格子反射は DO₃ 規則構造を単位胞とする指数づけをする。第1近接の規則化は200規則格子反射によって示され、第2近接の規則化は111によって示される。それぞれの規則格子反射に対する構造因子は次のように表現される。

$$\begin{aligned} |F(220)|^2 &= 16^2 (C_A f_A + C_B f_B + C_C f_C)^2 \\ |F(200)|^2 &= 16^2 \{C_A (f_A - f_C) X_A + C_B (f_B - f_C) X_B\}^2 \\ |F(111)|^2 &= 8^2 \{[C_A (f_A - f_C) (1 + X_A) Z_A + C_B (f_B - f_C) \\ &\quad (1 + X_B) Z_B]^2 \\ &\quad + [C_A (f_A - f_C) (1 - X_A) Y_A \\ &\quad + C_B (f_B - f_C) (1 - X_B) Y_B]^2\} \end{aligned} \quad (5)$$

ここで、 C_A, C_B および C_C はそれぞれ A, B および C 原子の化学組成で、 f_A, f_B および f_C は A, B および C 原子の原子散乱因子、 X_i, Y_i, Z_i は式(1)によって定義される規則度パラメータである。

B2規則構造が存在する時には式(3)から明らかなように、規則度パラメータ X_A および X_B のうち少なくとも1つがゼロ以外の値を持ち、一方 Y_A, Y_B, Z_A および Z_B がすべてゼロなので、111規則格子反射は現れず200規則反射だけが現れる。同様に、DO₃規則構造が存在する時には、200規則格子反射だけでなく、111規則格子反射も現れる。不規則相が存在する時には、すべての規則度パラメータがゼロとなるので、規則格子反射は現れない。このように式(2)-(4)によって定義される3元系における規則構造の原子配列は実験的に観察される回折図形⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁹⁾と一致していることが明らかである。

2. A-B-C3元系における強磁性および常磁性状態の表現

磁気による相互作用エネルギーは磁気スピンの対相互作用を考慮することによって算出される⁽³⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。ここで、磁気スピンは上向きと下向きの2つのスピン状態だけが存在すると仮定する。したがって、それぞれ平行あるいは反平行のスピンを持つ原子対の結合エネルギー状態 $V_{ij\uparrow}$ と $V_{ij\downarrow}$ だけが存在し、次の関係式を満たす。

$$V_{ij\downarrow} = V_{ij\uparrow} \quad V_{ij\uparrow} = V_{ij\downarrow} \quad (6)$$

磁気スピンの配向状態を表現するために、パラメータ q_i ($i = A, B, C$) を導入する。このパラメータを用いることにより、副格子 L ($L = I, II, III, IV$) 上に上向きあるいは下向きのスピンを持つ i ($i = A, B, C$) 原子が占有する確率は次のように与えられる。

$$\begin{aligned} P_{ii}^L &= P_i^L (1 + q_i) / 2 \\ P_{ii}^L &= P_i^L (1 - q_i) / 2 \end{aligned} \quad (7)$$

$P_i^L = P_{ii}^L + P_{ii}^L$ は副格子 L 上に i 原子が存在する確率である。式(7)において、 $(1 + q_i) / 2$ および $(1 - q_i) / 2$ はそれぞれ上向きあるいは下向きのスピンを持つ i 原子の存在確率である。常磁性状態あるいは強磁性状態はそれぞれ式(8a), (8b)によって表される。

$$(1+q_i)/2 = (1-q_i)/2 = 0.5 \quad (8a)$$

$$(1+q_i)/2 = 1 \quad (1-q_i)/2 = 0 \quad (8b)$$

したがって、強磁性あるいは常磁性状態はそれぞれ $q_i = 1$ あるいは 0 と対応する。パラメータ $q_i (i=A, B, C)$ の範囲は $0 \leq q_i \leq 1$ である。

3. B2 および DO₃ 規則構造を形成する Fe 基 3 元系規則合金の自由エネルギー

それぞれの副格子における原子の存在確率がわかると、自由エネルギーは第 2 近接までの原子間化学相互作用並びに磁気相互作用を考慮した Bragg-Williams-Gorsky 近似⁽²³⁾⁽²⁴⁾に基づいて求めることができる。導出の仕方の詳細については文献(22)を参照していただきたい。自由エネルギーはつぎのように与えられる。

$$\begin{aligned} F_k = & U^0 - N \sum_{ij} C_i C_j [4(W_{ij}^{(1)} + M_{ij}^{(1)}) + 3(W_{ij}^{(2)} + M_{ij}^{(2)})] \\ & + N \sum_i C_i (4J_{ii}^{(1)} + 3J_{ii}^{(2)}) q_i^2 + N \sum_{ij} C_i C_j X_i X_j \\ & \times [4(W_{ij}^{(1)} + M_{ij}^{(1)}) - 3(W_{ij}^{(2)} + M_{ij}^{(2)})] \\ & + (3N/2) \sum_{ij} C_i C_j [(1-X_i)(1-X_j) Y_i Y_j \\ & + (1+X_i)(1+X_j) Z_i Z_j] (W_{ij}^{(2)} + M_{ij}^{(2)}) \\ & + (kNT) \sum_i C_i \ln C_i + (kNT/2) \\ & \times \sum_i C_i [(1-X_i) \ln(1-X_i) + (1+X_i) \ln(1+X_i)] \\ & + (kNT/4) \sum_i \{C_i(1-X_i)[(1+Y_i) \ln(1+Y_i) \\ & + (1-Y_i) \ln(1-Y_i)] + C_i(1+X_i) \\ & \times [(1+Z_i) \ln(1+Z_i) + (1-Z_i) \ln(1-Z_i)]\} \\ & + (kNT) \sum_i m_i C_i \{[(1+q_i)/2] \ln[(1+q_i)/2] \\ & + [(1-q_i)/2] \ln[(1-q_i)/2]\} \end{aligned} \quad (9)$$

ここで、

$$\begin{aligned} M_{ij}^{(1)} = & -2J_{ij}^{(1)} q_i q_j + J_{ii}^{(1)} q_i^2 + J_{jj}^{(1)} q_j^2 \\ M_{ij}^{(2)} = & -2J_{ij}^{(2)} q_i q_j + J_{ii}^{(2)} q_i^2 + J_{jj}^{(2)} q_j^2 \end{aligned} \quad (10)$$

式(9)の右辺第 1 項 $U^0 = N(4\sum_i C_i V_{ii}^{(1)} + 3\sum_i C_i V_{ii}^{(2)})$ は純金属の結合エネルギー項であり、規則-不規則変態を取り扱う場合には無視してもかまわない。 i および j はそれぞれ A, B, C を表す ($i \neq j$)。 m_i は i 元素が強磁性である場合には 1 とし、常磁性である場合には 0 とする。 $W_{ij}^{(k)}$ は k 近接原子間の交換エネルギーであり、結合エネルギー $V_{ij}^{(k)}$ によってつぎのように定義される。

$$W_{ij}^{(k)} = -2V_{ij}^{(k)} + V_{ii}^{(k)} + V_{jj}^{(k)} \quad (11)$$

さらに、 $J_{ij}^{(k)}$ は k 近接スピン間の交換エネルギーで、つぎのように定義する。

$$\begin{aligned} V_{ij}^{(k)} = & V_{ij}^{(k)} + J_{ij}^{(k)} \\ V_{ii}^{(k)} = & V_{ii}^{(k)} - J_{ij}^{(k)} \end{aligned} \quad (12)$$

簡単のために、 $W_{ij}^{(k)}$, $J_{ij}^{(k)}$ は温度、組成に依存しないと仮定する。このように、配列の自由エネルギーは温度、組成、規則度および交換エネルギーの関数として評価することができる。

4. 状態図計算の手法

式(9)に交換エネルギー $W^{(1)}$, $W^{(2)}$, $J^{(1)}$ および $J^{(2)}$ を代入し、任意の温度と組成において自由エネルギーの極小値を与える各規則度パラメータを算出し、式(2), (3), (4)に従って最安定構造が求まる。均一濃度を持つ合金固溶体の最安定構造のエネルギーがわかれば、共通接線の法則によって 2 相共存領域の存在を調べることができ、したがって、状態図を算出することができる。

III. 状態図計算結果および考察

本研究では磁気スピン交換エネルギーを第 2 近接まで考慮した自由エネルギーモデルを Fe-Si-V3 元系規則合金系に適用し、上記モデルの妥当性について検討する。

3 元系 Fe-Si-V 合金の状態図を算出するためには、まずそれぞれの 2 元系 Fe-Si, Fe-V, Si-V における正確な原子間交換エネルギー $W_{ij}^{(k)}$ が必要である。しかしながら本研究では Fe-rich な組成における状態図を対象としているので、Fe から組成的に遠い Si-V の原子間交換エネルギーは他の Fe-Si, Fe-V のそれに比較して影響は小さいと考えられる。そこで、まず、Fe-Si, Fe-V2 元系の状態図を算出して実験状態図との比較から $W_{\text{FeSi}}^{(k)}$, $W_{\text{FeV}}^{(k)}$ を求め、ついで Fe-Si-V3 元系規則合金の状態図を算出した結果について述べる。

1. Fe-Si, Fe-V2 元系の平衡状態図

Fe-Si2 元系においては、交換エネルギーは相根と沖⁽²¹⁾の数値を参考にし何回かの状態図計算の結果つぎのような値を採用した。

$$W_{\text{FeSi}}^{(1)} = 1880k, \quad W_{\text{FeSi}}^{(2)} = 880k$$

$$J_{\text{FeFe}}^{(1)} = -196k, \quad J_{\text{FeFe}}^{(2)} = 69k \quad (k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J})$$

これらのパラメータを用いて、数値計算によって算出した Fe-Si2 元系の状態図を Fig. 2(a) に示す。比較のため、Schlatte ら⁽¹³⁾の Fe-Si2 元系の実験状態図も Fig. 2(b) に示されている。計算結果が実験結果とほぼ一致していることから、用いたパラメータの値が妥当であると考えられる。

また、Fe-V2 元系合金においては、宮崎と高島⁽²⁰⁾による固相線と液相線の関係から算出した値を参考にして次ぎの値の交換エネルギーを用いた。

$$W_{\text{FeV}}^{(1)} = 601k, \quad W_{\text{FeV}}^{(2)} = 0$$

$$J_{\text{FeFe}}^{(1)} = -196k, \quad J_{\text{FeFe}}^{(2)} = 69k$$

$$J_{\text{FeV}}^{(1)} = -90k, \quad J_{\text{FeV}}^{(2)} = -50k$$

上に示したパラメータを用いて算出した Fe-V2 元系の規則-不規則変態線およびキュリー温度の組成変化を Fig. 3 にそれぞれ実線および破線で示す。Fe-V2 元系における規則-不規則変態の実験状態図はまだ確定されていないが、B2 相の形成が図中に示されるように幾つかの研究

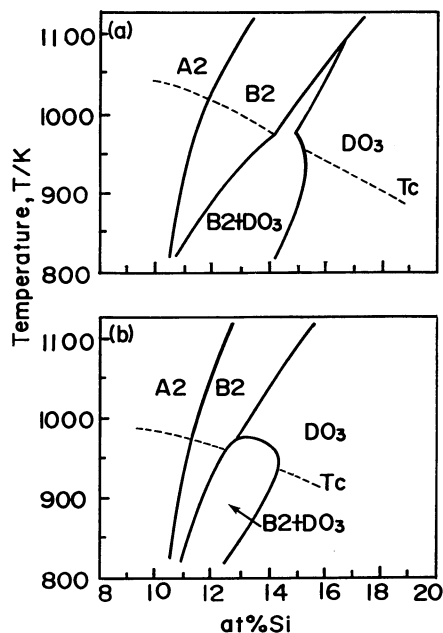


Fig. 2 Phase diagrams of Fe-Si binary alloy. (a) Calculated diagram, (b) Experimental diagram⁽¹³⁾.

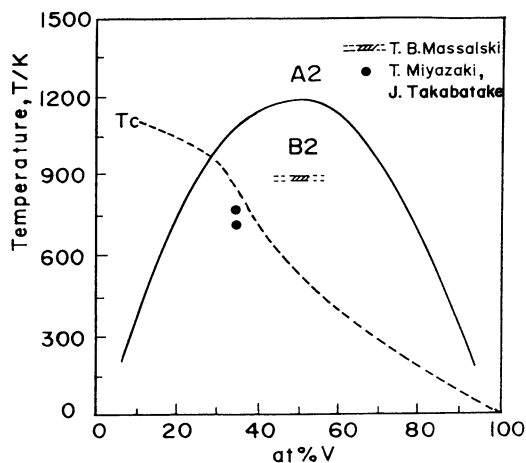


Fig. 3 Calculated phase diagram of Fe-V binary system. Broken line is calculated Curie temperature. ● and --- indicate the temperatures and compositions where B2 ordered phase is formed^{(25) (26)}.

者^{(25) (26)}によって報告されている。これらの実験データが規則-不規則変態線の計算結果(実線)と矛盾していないことがわかる。また、Fig. 4はAndersson⁽²⁷⁾が幾つかの研究の実験データに基づいて描いたFe-V2元系キュリー温度と組成の関係を表す曲線である。計算結果(Fig. 3の破線)と比較すると、低V側のキュリー温度で実験値は計算値と十分一致していないものの、我々が注目している組成範囲(~40 at%V)では両者がほぼ一致していることから用いた交換エネルギーの値が妥当であると考えられる。

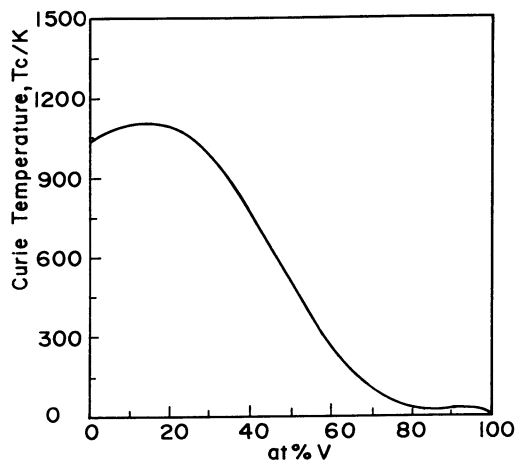


Fig. 4 Curie temperatures of Fe-V bcc binary alloys⁽²⁷⁾.

2. Fe-Si-V3元系の平衡状態図

以上、Fe-Si, Fe-V2元系状態図を検討することによりFe-Si, Fe-V原子間の交換エネルギーの値を決定した。しかしながら、Si-V原子間の交換エネルギーの値がまだ不明である。そこで、Fe-Si-V3元系合金の1073 Kでの実験状態図を理論計算により再現することによりSi-V原子間の交換エネルギーを検討する。Fig. 5(a)はFe-Si-V3元系合金における1073 Kでの実験状態図⁽¹⁸⁾である。また、図中のFe-V2元系に近い一点鎖線は我々が実験的にもとめた固溶体の1073 Kの等キュリー温度線である。この図から明らかのように、1073 Kにおける相分離は常磁性組成域で生じており、この相分離に対して磁気変態はほとんど影響を及ぼさないと考えられる。したがって磁気交換エネルギー J はゼロと仮定する。すでに前述した $W_{\text{FeSi}}^{(1)}$, $W_{\text{FeSi}}^{(2)}$, $W_{\text{FeV}}^{(1)}$, $W_{\text{FeV}}^{(2)}$ の値に加え、何回かの試みの計算の結果採用した下記のSi-V原子間の交換エネルギーを用いて算出した1073 Kの状態図をFig. 5(b)に示す。

$$W_{\text{SiV}}^{(1)} = 2556k, W_{\text{SiV}}^{(2)} = 2205k$$

Fig. 5(a)とFig. 5(b)の比較から、計算状態図と実験状態図がよく一致していることがわかる。

このようにして求めた各原子間の交換エネルギーを用いて種々の温度での等温断面図を算出することができる。磁気変態線より低温の場合には相分離に対する磁気過剰自由エネルギーを考慮しなければならない。その例をFig. 6に示す。計算に用いた磁気交換エネルギー $J_{\text{FeFe}}^{(1)}$, $J_{\text{FeFe}}^{(2)}$, $J_{\text{FeV}}^{(1)}$, $J_{\text{FeV}}^{(2)}$ は前出のものである。

873 Kでの計算状態図(Fig. 6(a)の実線)とFig. 6(b)の実験状態図⁽¹⁹⁾との比較から、B2+DO₃2相域がFe-Si2元系側に見られることおよびFe-Si2元系には見られないA2+DO₃2相領域が3元系内の広い組成範囲にわたって存在することなど計算、実験両状態図で一致しているこ

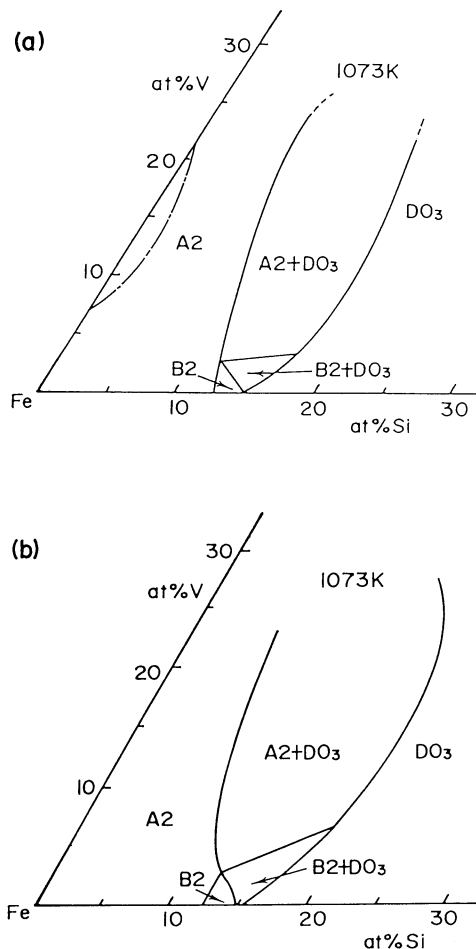


Fig. 5 Experimental (a) and calculated (b) phase diagrams for Fe-Si-V ternary system at 1073 K. Chain line in the experimental diagram is the equi-Curie temperature line at 1073 K obtained from magnetic-measurements.

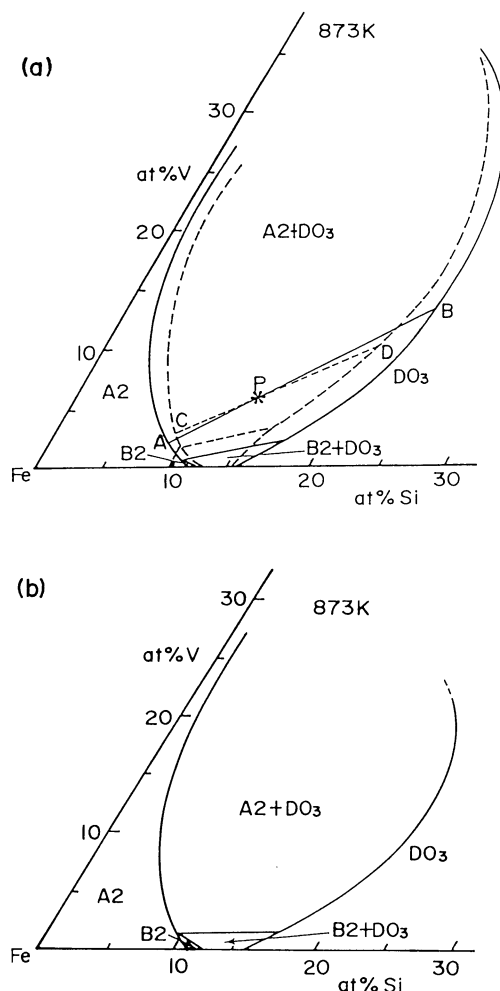


Fig. 6 Phase diagrams of the Fe-rich Fe-Si-V ternary system at 873 K. (a) Calculated diagrams in a ferromagnetic state (solid line) and in a paramagnetic state (broken line). (b) Experimental diagram⁽¹⁹⁾.

とが明らかである。2 相分離に対する磁気過剰自由エネルギーの効果を調べるために、自由エネルギー式(9)中の磁気過剰自由エネルギー項を削除して算出した状態図を Fig. 6(a) に破線で示す。磁気過剰自由エネルギーを無視することにより (A2+DO3)₂ 相分離領域が少し狭くなっていることがわかる。合金 P の相平衡の共役線 A-B あるいは C-D 上の A2, B2, DO₃ 各相の自由エネルギー曲線は相分解の共通接線からの自由エネルギー差 ΔF_k として Fig. 7 に示されている。DO₃→A2+DO₃ の相分離の駆動力は磁気過剰自由エネルギーを考慮する場合 (Fig. 7(a) の MP) と考慮しない場合 (Fig. 7(b) の NP) とで異なり、強磁性効果によってかなり増大していることがわかる。以上のことから、磁気過剰自由エネルギーは相分離領域のみならず相分離の駆動力に対しても影響を与えており、低温の状態図を計算する際には無視することができないと考えら

れる。

なお、本研究では磁気スピン間の相互作用を第 2 近接まで考慮したが、この評価法によって 3 元系固溶体のキュリー点の計算が実測値とどの程度一致するかを示したのが Fig. 8 である。Fig. 8(a) は計算によって求められた等キュリー温度線、Fig. 8(b) は実測した各合金のキュリー温度、並びに等キュリー温度線である。高温の等キュリー温度線で実測線との若干のずれが見られるものの、低温では実測値とよく一致しており、本研究の第 2 近接までの磁気相互作用をも考慮した磁気過剰自由エネルギーの評価法が妥当であることがわかる。今後、この自由エネルギーモデルを他の多くの 3 元系規則合金へ適用し、モデルの有効性をさらに検討する必要があると思われる。

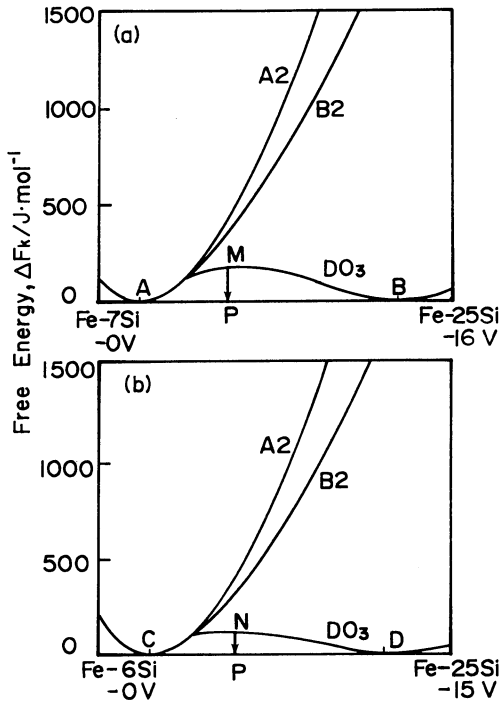


Fig. 7 Free energy curves of A2, B2, DO₃ phases along the tie line A-B (a) and C-D (b) in Fig. 6 (a), explaining the driving force of phase separation DO₃ → A2+DO₃ in the ferromagnetic state (a) is larger than that in the paramagnetic state (b).

IV. 結 論

BCC の 3 元規則合金における規則化と相分離現象を理論的に取り扱うために、原子間の化学相互作用およびスピンの磁気相互作用を第 2 近接まで考慮した Bragg-Williams-Gorsky モデルにより 3 元系規則合金の自由エネルギーを新たに評価した。このモデルをまず Fe-Si, Fe-V2 元系規則合金に適用し、計算から実験結果をほぼ再現するように各原子間の交換エネルギーを求めた。ついで Fe-Si-V3 元規則合金へ適用し、状態図計算により実験状態図をうまく再現することができた。これにより導出された自由エネルギーモデルは実際の規則格子型 3 元系の状態図の算出に有効であると考えられる。また、強磁性効果によって 2 相分離領域が広がると共に相分離の駆動力も増大されることが明らかになった。

文 献

(1) P. R. Swann, W. R. Duff and R. M. Fisher: Trans. Metall. Soc. AIME, **245**(1969), 851.
 (2) P. R. Swann, W. R. Duff and R. M. Fisher: Metall. Trans., **3**(1972), 409.
 (3) S. V. Semenovskaya: Phys. Stat. Sol. (b), **64**(1974), 291.

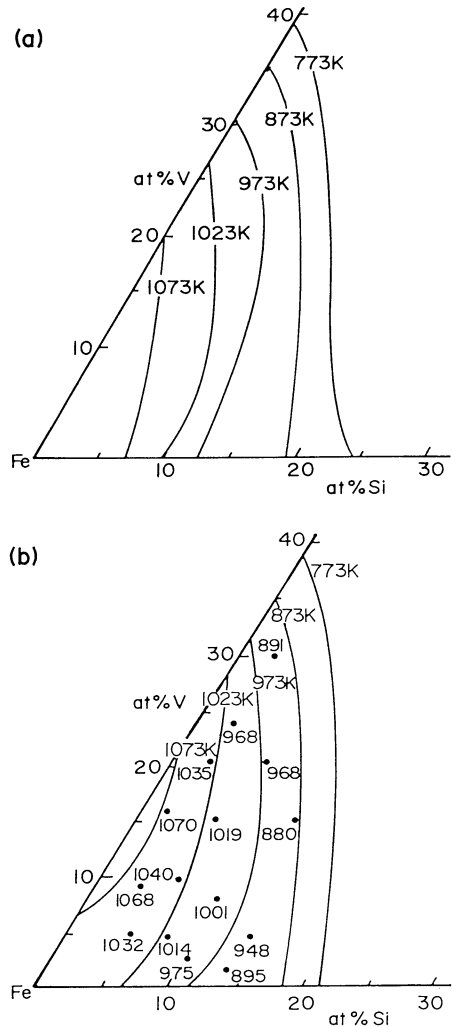


Fig. 8 Curie temperature diagrams for Fe-rich Fe-Si-V system. (a) Calculated contour map of equi-Curie temperature. (b) Measured Curie temperatures and the contour map.

(4) S. M. Allen and J. W. Cahn: Acta Metall., **23**(1975), 1017.
 (5) 羽坂雅之, 池田誠一: 日本金属学会誌, **44**(1980), 180.
 (6) S. M. Allen and J. W. Cahn: Acta Metall., **24**(1976), 425.
 (7) S. M. Allen and J. W. Cahn: Scr. Metall., **10**(1976), 451.
 (8) S. M. Allen: Phil. Mag., **36**(1977), 181.
 (9) K. Oki, H. Sagane and T. Eguchi: Japan J. Appl. Phys., **13**(1974), 753.
 (10) H. Sagane, K. Oki and T. Eguchi: Trans. JIM, **18**(1977), 488.
 (11) G. Inden and W. Pitsch: Z. Metallk., **63**(1972), 253.
 (12) H. H. Ettiwing and W. Pepperhoff: Z. Metallk., **63**(1972), 453.
 (13) G. Schlatter and W. Pitsch: Z. Metallk., **66**(1975), 660.
 (14) P. R. Swann, L. Grånäs and B. Lehtine: Met. Sci., **9**(1975), 90.

- (15) 宮崎 亨, 都築岳史, 小坂井孝生, 藤本靖孝: 日本金属学会誌, **46**(1982), 1111.
- (16) T. Miyazaki, K. Isobe, T. Kozakai and M. Doi: *Acta Metall.*, **35**(1987), 317.
- (17) 趙 丕 植, 小坂井孝生, 宮崎 亨: 日本金属学会誌, **53**(1989), 266.
- (18) T. Kozakai, P. Z. Zhao and T. Miyazaki: *Proc. 1st Japan Inter. SAMPE Symp. on New Materials and Processes for the Future*, (1989), p. 139.
- (19) 深谷益啓, 小坂井孝生, 宮崎 亨: 日本金属学会誌, **52**(1988), 369.
- (20) G. Schlatte, G. Inden and W. Pitsch: *Z. Metallk.*, **65**(1974), 94.
- (21) 相根博道, 沖 憲典: 日本金属学会誌, **43**(1979), 569.
- (22) M. Fukaya, T. Miyazaki, P. Z. Zhao and T. Kozakai: *J. Mater. Sci.* (in press)
- (23) W. L. Bragg and E. J. Williams: *Proc. Roy. Soc.*, **A145**(1934), 699, **A151**(1935), 540.
- (24) V. S. Gorsky: *Z. Phys.*, **50**(1928), 64.
- (25) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, **2**(1986), 1119.
- (26) 宮崎 亨, 高島淳一: 未発表.
- (27) Jan-Olof Andersson: *CALPHAD*, **7**(1983), 305.