

鉄合金の状態図のコンピュータ解析 (1)

西 沢 泰 二*・長谷部 光 弘*

Computer Calculation of Phase Diagrams of Iron Alloys (1)

Taiji NISHIZAWA and Mitsuhiro HASEBE

1. はじめに

合金の状態図が ROOZEBOOM や ROBERT-AUSTIN らによつて作成されはじめから約 100 年が経過した。PETZOW らの調査によると、1970 年までに研究された合金系の数はおよそ 3000 で、その中の約 2000 が 2 元系状態図である (表 1 参照)。合金を構成する元素の種類を 80 とすると、2 元系の組み合わせの総数は $80 \times 79 / 2 = 3160$ である。この組み合わせの中には全く合金しあわないものも含まれているから、約 2000 種の 2 元系が研究されたということは、ほとんどの 2 元系合金の状態図が“一応”調べられたことを意味している。もちろんこれらの 2 元系状態図の中には本質的に間違っているものや、精度の悪いものもかなりあるので、ひとつひとつ修正していかなければならないが、とにかく 2 元系合金の状態図の研究は先が見えたといえよう。

しかし 3 元以上の多元系合金となると事情は一変する。すなわち表 1 に示したように、3 元系の組み合わせの総数 82160 の中で、“一応”調べられた合金系は約 1000 種 (総数の約 1.2%) にすぎないのであり、まさに前途遼遠の感がある。このような手詰まりの事態に立ち至つた最大の原因は、いうまでもなく、多元系状態図を作成するに要する仕事量が 2 元系の場合よりも格段に多いことにある。それは EPMA とか STEM (定量電顕) のような強力な組織分析装置の導入をもつても補足し得ないほどの仕事量である。

表 1 合金状態図の研究状況¹⁾

成分数 n	合金系の総数 ($\binom{80}{n}$)	研究された合金系の 概数
2	3160	~2000
3	82160	~1000
4	1581580	~100
5	2404016	~10
6	300500200	0

合金状態図のコンピュータ解析は、以上のような背景のもとに、1970 年ころから二三のグループによつて開始された²⁾。いまだ発展途上にあつて十分に開花したとはいえないが、今日までの 10 年間の成果を顧みると、かなりの分量に達したことがわかる。以下では、コンピュータによる状態図構成法の要点を説明し、ついで Fe 合金の状態図についての主要な成果を紹介する。

2. 実験状態図と計算状態図

合金の状態図は実験値にもとづいて決定されるべきことは論をまたない。しかし、実験のみによつて構成された状態図——以下 実験状態図とよぶ——には限界がある。その理由を知るために、最初に図 1 の 2 元系状態図について考えよう。

状態図を構成するには、まず試料を平衡化し、各相の平衡組成を EPMA 等によつて 1, 1', 2, 2', …, 5, 5''' のように分析する。ところが $T_m/2$ (T_m は絶対温度で表した融点) 以下、鉄合金の場合 600°C 以下では、置換型原子はせいぜい $0.1 \mu\text{m}$ 以下の距離しか拡散しないので、

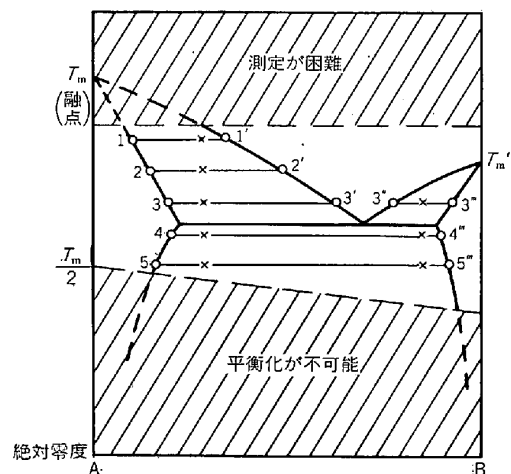


図 1 実験状態図の測定限界
(実験範囲が限られ、測定点の数にも限度がある)

昭和56年3月4日受付 (Received Mar. 4, 1981) (依頼技術資料)

* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

この温度以下での相平衡を実験することは不可能である。逆に、1400°C以上の温度での実験には白金熱電対や石英管等が使用できないので、温度制御や雰囲気調整に特別のくふうを要する。したがって、実測し得る温度範囲に制約が存在する。さらに、実験は通常50°C程度の間隔で行われるので、飛び飛びのデータしか得られない。そこで実験状態図は、これらの実測点を“適当に”結び、また、実験しなかつた領域まで“適当に”外挿することによって作成される。これはかなりの不確実性を伴う。

つぎに三元系の実験状態図について考えると、この場合にも2元系の場合と同様の実験的な制約と不確実性をもつ。さらに試料の数が、2元系の場合の必要数を N とすると、3元系では N^2 程度に増加し、この結果として前節にも述べたように実験量が2元系に比して飛躍的に増大する。その上、3元系状態図は3次元なので、図2に図式的に示したように飛び飛びの温度(図2では T_1 と T_2)での等温切断図によつて3次元的な状態図の全容

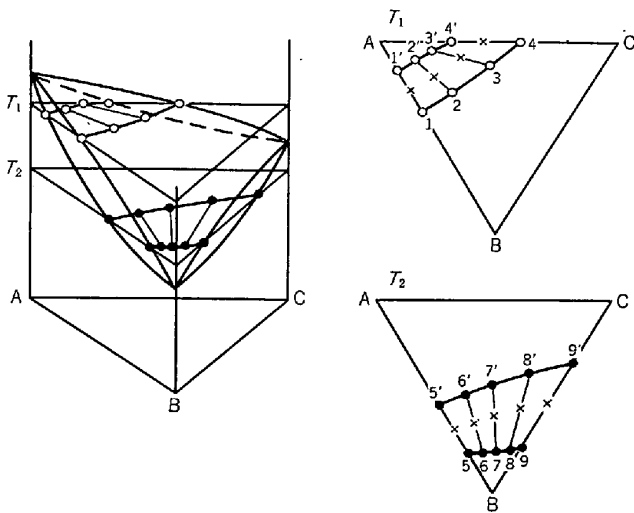


図 2 3元系実験状態図の表示
(限られた数の断面図によつて図示する以外に適切な方法はない。4元系になると、定量的な表示はもはや不可能である)

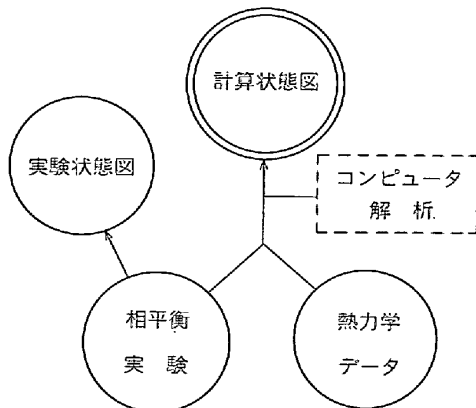


図 3 コンピュータ解析による状態図の作成

を代表しなければならない。このために、3元系合金状態図の学習には、金属学よりも図学の素養の方が優先しかねない有様となる。

一方、コンピュータ解析によつて構成された状態図——以下計算状態図と呼ぶ——は、実験値をないがしろにして、計算だけで作り上げたものではない。むしろ逆に実験値を最大限に活用し、さらに各相における活量や混合熱等の関連データをも総合して、熱力学にもとづいて状態図を計算する(図3)。

したがって、飛び飛びの実験点の間を結ぶにしても、実験範囲外の低温域や高温域に外挿するにしても、熱力学的な裏付けのもとに行われる。計算の結果はデータバンクに蓄積することもできるし、ドラフターを使つて状態図を作図することもできる。また2元系でも3元系でも計算の本質は変わらないから、実験状態図の場合のような次元の増加に伴う困難性の桁違いな拡大はありえず、必要に応じて任意の温度での等温切断図を作図することができる。4次元以上では図的表現が不可能になるが、任意の組成をもつ合金の任意の温度での相の状態(構成相のそれぞれの組成と量比)をコンピュータは数値として答えてくれる。つまり多元系になるほど、実験状態図よりも計算状態図の方が優位に立つわけである。

3. 状態図計算の概要

状態図をコンピュータ解析によつて計算する方法については前報²⁾にかなり詳しく解説したので、ここではその概要のみを述べる。

3.1 自由エネルギーの近似

状態図を計算するには、まず、その合金系に現れる各相のギブス自由エネルギー G を温度 T と組成 x の関数として記述することが必要である。このためには(1)どのような近似式を使うか、(2)近似式の中のパラメータをどのように定めるかを考えねばならない。まず、固溶体の近似式としては、一般に正則溶体近似式と呼ばれるものが使われる。これは統計力学において Bragg-Williams 近似と称せられるものと結果的には同等なのであるが、たとえば A-B-C 3元系の α 固溶体の場合には次式のように表される。

$$G^\alpha = IDG^\alpha + EXG^\alpha \dots\dots\dots (1-1)$$

$$IDG^\alpha = {}^\circ G_A^\alpha x_A + {}^\circ G_B^\alpha x_B + {}^\circ G_C^\alpha x_C + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_C \ln x_C) \dots (1-2)$$

$$EXG^\alpha = \Omega_{AB}^\alpha x_A x_B + \Omega_{BC}^\alpha x_B x_C + \Omega_{CA}^\alpha x_C x_A \dots (1-3)$$

上式で IDG^α は理想溶体の項、 EXG^α は現実の溶体と理想溶体との自由エネルギー差で、過剰自由エネルギー項と呼ばれる。前者の式中の ${}^\circ G_A^\alpha$, ${}^\circ G_B^\alpha$, ${}^\circ G_C^\alpha$ は A, B, C が α 相の状態(たとえば fcc 状態)において所有する1モルあたりの自由エネルギーであつて、状態図の計算ではこれらを自由エネルギー軸の基準に選べるので、その値を知る必要はない。しかしたとえば B が bcc 金属の場合には、

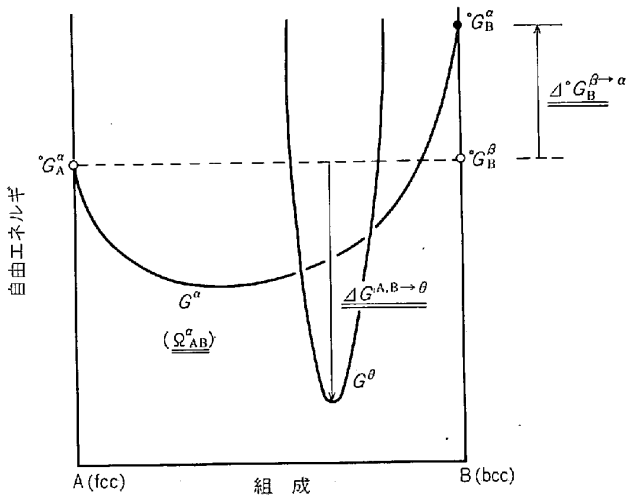


図4 自由エネルギーを記述するためのパラメータ (点線は自由エネルギーの基準, すなわち $G=0$ を示す)

図4に示したように, B金属がその温度で bcc から fcc に変態したと仮定したときの自由エネルギー変化 $\Delta^{\circ}G_B^{\beta \rightarrow \alpha}$ の値を従来の文献³⁾を参照して定めねばならない.

つぎに過剰自由エネルギー項を数値化するには (1-3) 式中の係数 Ω (これを相互作用パラメータと呼ぶ) の値を知らねばならない. 正則溶体の本来の定義では Ω は一定なのであるが, 実在の固溶体に適合させるには Ω が温度 T と組成 x に依存すると考えるべきである. そこでもしも Ω が T の1次式, x の1次式で近似し得ると考えるならば, (1-3) 式よりも精密化した次式のような多項式によつて過剰自由エネルギーを近似することになる.

$$EXG^{\alpha} = \Omega_{AB}^{\alpha} x_A x_B + \Omega_{BC}^{\alpha} x_B x_C + \Omega_{CA}^{\alpha} x_C x_A + \Omega_{ABC}^{\alpha} x_A x_B x_C \dots (2-1)$$

$$\Omega_{AB}^{\alpha} = [\Omega_{AB}^{\alpha}]_0 + [\Omega_{AB}^{\alpha}]_1' T + ([\Omega_{AB}^{\alpha}]_1 + [\Omega_{AB}^{\alpha}]_1' T) (x_A - x_B) \dots (2-2)$$

$$\Omega_{BC}^{\alpha} = [\Omega_{BC}^{\alpha}]_0 + [\Omega_{BC}^{\alpha}]_1' T + ([\Omega_{BC}^{\alpha}]_1 + [\Omega_{BC}^{\alpha}]_1' T) (x_B - x_C) \dots (2-3)$$

$$\Omega_{CA}^{\alpha} = [\Omega_{CA}^{\alpha}]_0 + [\Omega_{CA}^{\alpha}]_1' T + ([\Omega_{CA}^{\alpha}]_1 + [\Omega_{CA}^{\alpha}]_1' T) (x_C - x_A) \dots (2-4)$$

$$\Omega_{ABC}^{\alpha} = [\Omega_{ABC}^{\alpha}]_0 + [\Omega_{ABC}^{\alpha}]_1' T \dots (2-5)$$

ここで Ω_{AB}^{α} は A-B 2元系固溶体における相互作用パラメータ, Ω_{ABC}^{α} は A-B-C 3元系固溶体における相互作用パラメータである. これらについては次節の Fe-Cr-Ni 系状態図の構成例を参照していただきたい.

以上は固溶体についてであつた. 化合物相の場合に, もしも組成が不変であるならば, 図4に示したように生成自由エネルギー $\Delta G^{A,B \rightarrow \theta}$ の値を知るだけでよい. しかし広い組成にわたつて存在する中間固溶体のような場合には, 前記の1次固溶体と化合物相の場合とを折衷した方式によつて自由エネルギーを記述せねばならない. 次節の Fe-Cr-Ni 系におけるシグマ相がその1例である.

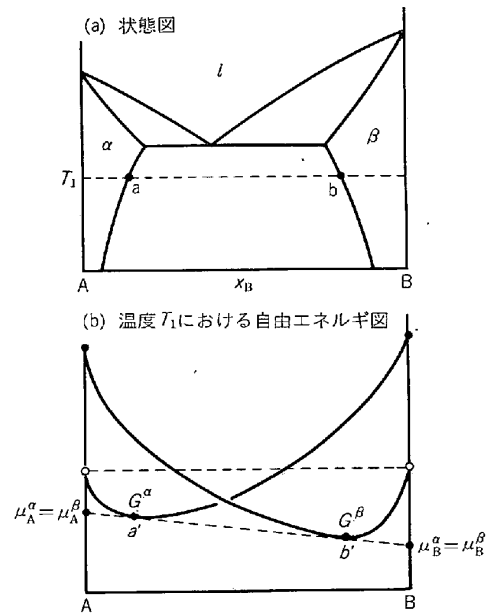


図5 共通接線の法則 (温度 T_1 における α, β 両相の自由エネルギー曲線に共通接線 $a'b'$ が引けるときに, a の組成の α 相と b の組成の β 相が平衡する)

3.2 パラメータの決定と状態図の計算

2元系における α 相と β 相の平衡組成は図5のように, 両相の自由エネルギー曲線に画いた共通接線の接点によつて示される. 同様に3元系では, 自由エネルギー曲面に接する共通接平面の接点によつて示される. 接線 (あるいは接平面) と i 成分の軸との交点は i 成分の化学ポテンシャル μ_i である. 故に n 元系における α, β 両相の平衡条件は, 下記の連立方程式によつて表される.

$$\begin{cases} \mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta} \dots (3-1) \\ \mu_2^{\alpha} = \mu_2^{\beta} \dots (3-2) \\ \dots \dots \dots \\ \mu_n^{\alpha} = \mu_n^{\beta} \dots (3-n) \end{cases}$$

これらの化学ポテンシャル μ_i は自由エネルギー G とつぎの関係にある.

$$\mu_i = G + \sum_{j=1}^n (\delta_{ij} - x_j) \frac{\partial G}{\partial x_j} \dots (4)$$

ここで δ_{ij} は $i \neq j$ のとき 0, $i = j$ のとき 1 である. したがつて, 自由エネルギー G が前節の (1), (2) 式のように近似されるならば, これらの近似式を (3), (4) 式に代入することによつて相平衡が計算される. しかしこのためには, (1), (2) 式中のパラメータの値を定めておかねばならない. そこでまず, (1)~(4) 式によつて求まる平衡組成や活量等の値が実験値と適合するようにコンピュータによつてパラメータの値を定め, ついで, これらのパラメータの値を使つて逆に, 任意の温度におけるすべての相平衡を計算するという手順によつて状態図を構成する.

実例として Fe-Cr-Ni 系状態図⁴⁾ について説明する

と、この系には液相 (*l*), bcc 相 (α), fcc 相 (γ) よおびシグマ相 (σ) が存在する。まず各 2 元系および 3 元系の相平衡を実測し、また、各相における活量や混合熱等についてのデータを網羅して、これらと計算値とがなるべく適合するように、線形計画法の手法によつてパラメ

表 2-1 Fe-Cr-Ni 系の各相における成分の自由エネルギー ($J \cdot mol^{-1}$, fcc 基準)

成分	$\Delta^{\circ}G\{\rightarrow\alpha$	$\Delta^{\circ}G\{\rightarrow\sigma$	$\Delta^{\circ}G\{\rightarrow\gamma$
Fe	*	16 340 -7.36T	15 050 -8.370T
Cr	-10 460 -0.628T	13 010 -10.21T	6 485 -8.577T
Ni	$4\,623 + 7.050T$ $-1.024T \ln T$	5 940	17 615 -10.21T

* 300~1100K : $6,108.4 - 3.4618T - 7.472 \times 10^{-3}T^2 + 5.124 \times 10^{-6}T^3$
1100~1800K : $5,235 - 9.40T + 5.295 \times 10^{-3}T^2 - 9.221 \times 10^{-7}T^3$

表 2-2 Fe-Cr-Ni 系の各相の Ω の値 ($J \cdot mol^{-1}$)

合金系	相	$[\Omega_{ij}]_0$	$[\Omega_{ij}]'_0$	$[\Omega_{ij}]_1$	$[\Omega_{ij}]'_1$
Fe-Cr	<i>l</i>	19 310	-11.20	-13 360	5.34
	α	24 710	-11.76	-660	-1.74
	γ	13 840	-13.61	-6 280	3.31
	σ	-62 220	28.95	0	0
Fe-Ni	<i>l</i>	-16 690	3.592	10 750	-2.401
	α	575	-3.297	0	0
	γ	-14 650	3.325	10 570	-2.397
Cr-Ni	<i>l</i>	-15 270	4.197	36 170	-15.25
	α	23 370	-17.22	26 030	-4.67
	γ	4 270	-15.80	31 080	-19.23
	σ	-21 670	0	0	0
Fe-Cr-Ni	<i>l</i> , α γ , σ	$[\Omega_{FeCrNi}]_0 = 0, [\Omega_{FeCrNi}]'_0 = 0$			

ータの値を表 2-1, 2-2 のように定めた。図 6, 7 は実験値と計算値との対応を示したものである。つぎに、これらのパラメータを使つて計算した等温断面図を図 8 に示した。例示した以外の温度における等温断面図も随意に計算することができる。

なお、状態図の計算に関する詳細については前報²⁾に引用した文献のほか、HILLERT⁵⁾⁶⁾ や ANSARA⁷⁾⁸⁾ らの解説を参照していただきたい。

4. 磁気変態にもとづく相平衡の異常

鉄合金の状態図を計算する際によく注意すべきことは、相平衡に対する磁気変態の影響である⁹⁾¹⁰⁾。もともと純鉄の A_2 変態自体が相変態の一般則——低温では密な構造の相が安定であり、加熱によつて粗な構造の相に変態する——に反する特異な相変態であつて、表 3 に示したように、加熱に際して粗な構造の bcc から密な構造の fcc に変態する金属は Fe 以外には見当たらない。このような異常な同素変態が起こる原因は、磁気スピ間にはたらく交換エネルギーの分だけ自由エネルギーが低下するために、 α Fe の方が γ Fe よりも低温で安定になると理解されている。

純鉄自身の同素変態でさえも以上のような影響を受けるのであるから、鉄合金の相平衡にも磁気変態の影響が現れて当然である。このような考え方は ZENER⁹⁾によつてすでに 1955 年に提唱されていた。しかし、その重要性が状態図の研究者達に認識されはじめたのはごく最近のことなので、本格的な研究は今後にまたねばならない。以下にこれまでに行われた実験結果と、その解析例とを紹介する。

4.1 磁気変態にもとづく固溶度線の異常^{11)~14)}

図 9 は α Fe に対する Be の固溶度の実測値¹⁴⁾を HANSEN の状態図上にプロットしたもので、キュリー点 T_C の近傍で固溶度線が異様に曲がっている。この現象を図式的

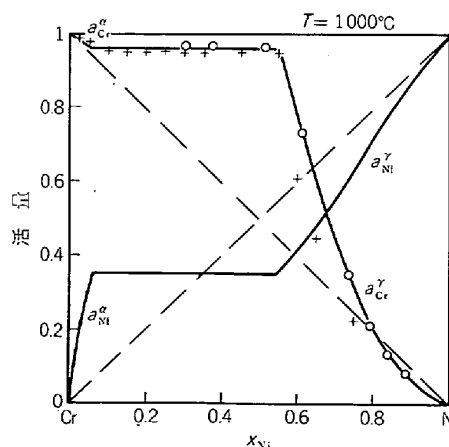
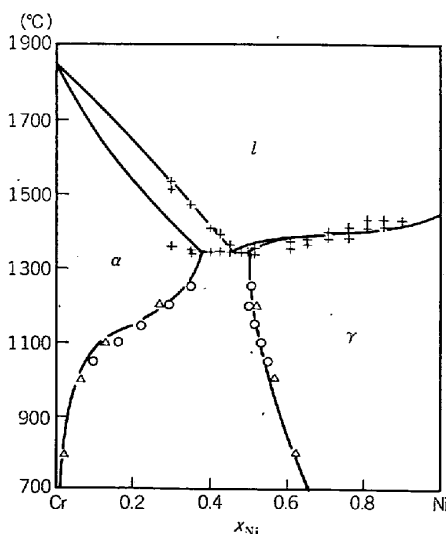


図 6 Cr-Ni 系状態図と Cr の活量 (1000°C) についての実験値と計算値の対比

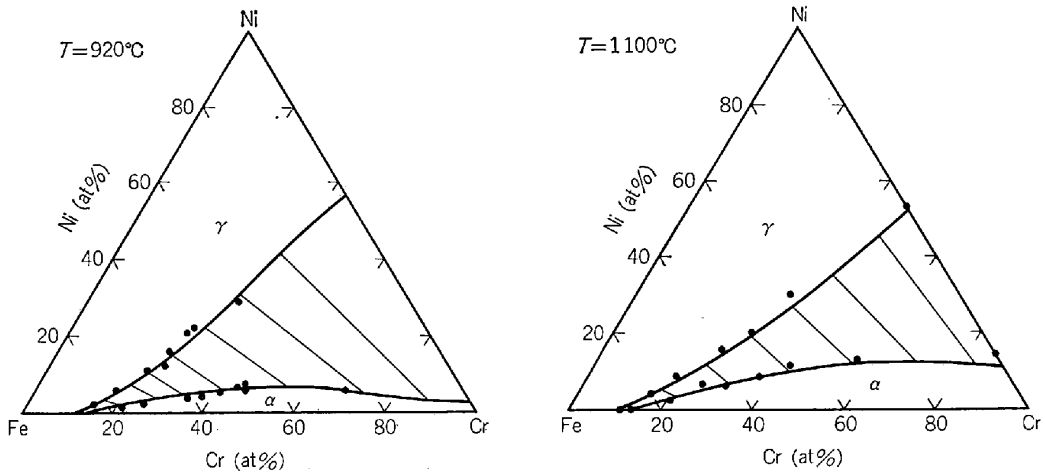


図 7 Fe-Cr-Ni 系の等温断面図についての実験値と計算値の対比

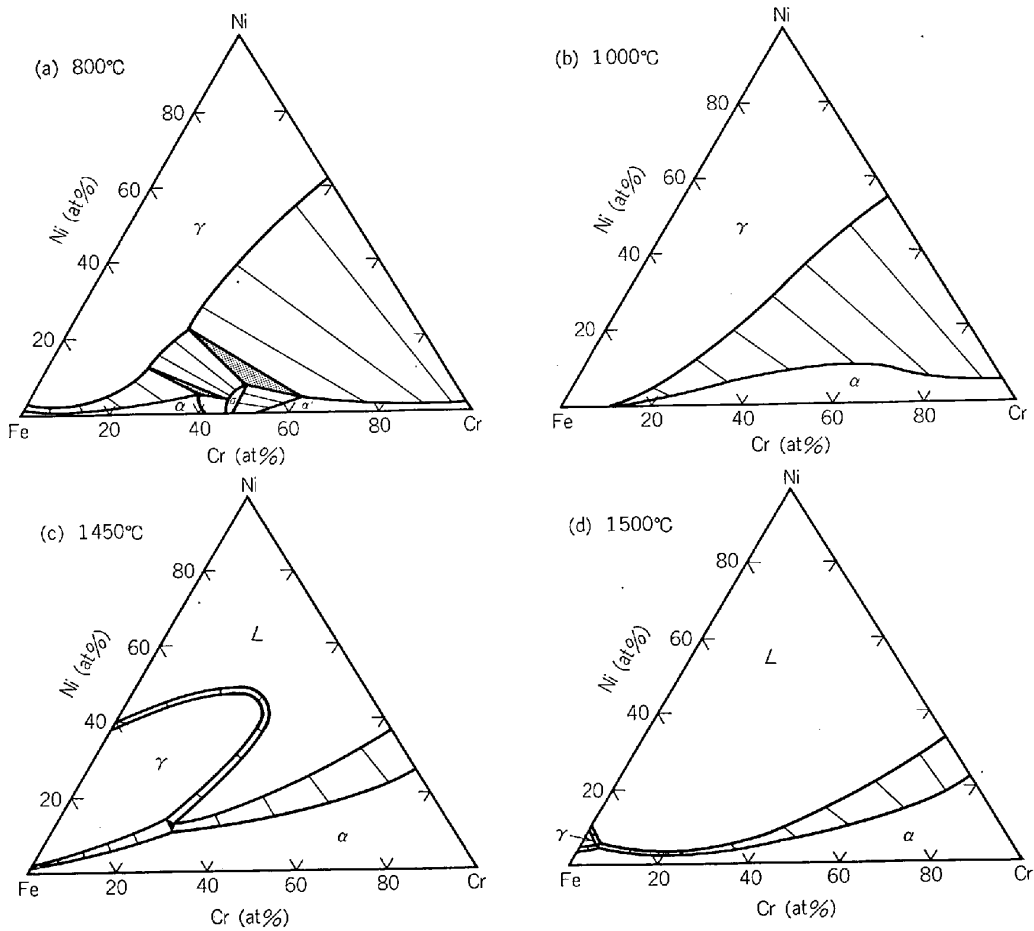


図 8 Fe-Cr-Ni 系の等温断面図の計算例

に解析すると図 10 のようになる。すなわちキュリー点以下では α 相の自由エネルギー G^α が、常磁性状態での自由エネルギー $[G^\alpha]^p$ よりもハッチングで示した量だけ低くなる。自由エネルギーのこのような低下に対応して、 α 相と θ 相の平衡関係も、共通接線 $r's'$ から $l's'$ に変わる。したがって図 10(a) にハッチングで示した濃度差 lr が、磁気変態にもとづく固溶度の異常低下を表している。

つぎに、磁気変態を考慮した固溶度線の計算法を概説する。まず α 相の自由エネルギーを次式のように常磁性項と強磁性項とに分割する。

$$G^\alpha = [G^\alpha]^p + [\Delta G^\alpha]^f \dots\dots\dots (5)$$

$[G^\alpha]^p$ は α 相がすべての温度で常磁性であると仮想したときの自由エネルギーであり、前節の (1), (2) 式によって近似し得る。一方 $[\Delta G^\alpha]^f$ は、 α 相が常磁性から強磁

表 3 純金属の同素変態

低温相 \rightleftharpoons 高温相	実 例
fcc \rightleftharpoons bcc	Ca, La, Th, Fe(A ₄)
hcp \rightleftharpoons bcc	Be, Li, Na, Ti, Zr, Hf
bcc \rightleftharpoons fcc	Fe(A ₃)
bcc \rightleftharpoons hcp	—
hcp \rightleftharpoons fcc	Ce, Co, La, Yb
fcc \rightleftharpoons hcp	Ce, Sr
複雑な相変態	Mn, Sn, U

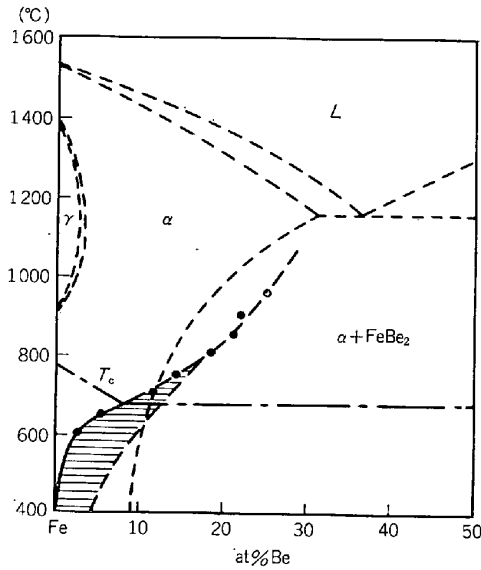


図 9 α Fe に対する Be の固溶度 (ハッチングは磁気変態の効果を示す)

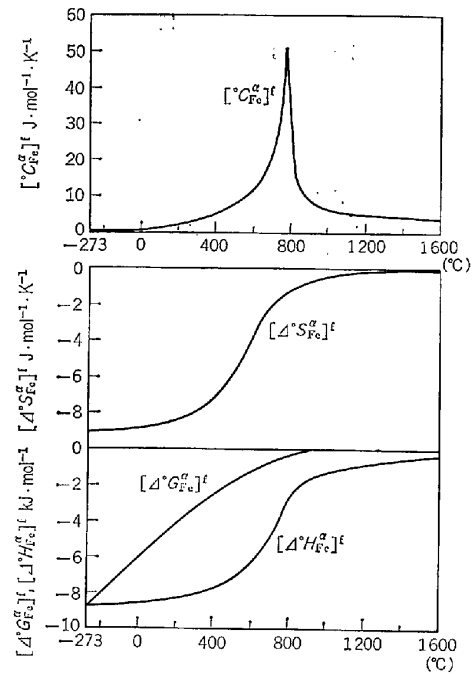


図 11 純鉄の磁気比熱と、これから計算した自由エネルギー, エンタルピーおよびエントロピーの強磁性項

性に磁気変態する際の自由エネルギー変化であり、純鉄についての値¹⁵⁾¹⁶⁾を図 11 に示した。同図には純鉄のエンタルピーとエントロピーの強磁性項もあわせて示してあるが、これらの値は磁気変態に伴う比熱 $[^{\circ}C_{Fe}^{\alpha}]^f$ の値から、次式によつて算出することができる。

$$[\Delta^{\circ}H_{Fe}^{\alpha}]^f = \int_{\infty}^T [^{\circ}C_{Fe}^{\alpha}]^f dT \dots\dots\dots (6-1)$$

$$[\Delta^{\circ}S_{Fe}^{\alpha}]^f = \int_{\infty}^T [^{\circ}C_{Fe}^{\alpha}/T]^f dT \dots\dots\dots (6-2)$$

$$[\Delta^{\circ}G_{Fe}^{\alpha}]^f = [\Delta^{\circ}H_{Fe}^{\alpha}]^f - T[\Delta^{\circ}S_{Fe}^{\alpha}]^f \dots\dots\dots (6-3)$$

α Fe-X 系固溶体の自由エネルギーの強磁性項 $[\Delta G^{\alpha}]^f$ の値は、純鉄の $[\Delta^{\circ}G_{Fe}^{\alpha}]^f$ を合金濃度 x に対応して変換した値であるはずであつて、筆者ら¹²⁾¹³⁾は ZENER⁹⁾や HILLERT, WADA¹⁷⁾ らが試みた方法に検討を加えて、つぎの近似式を提案した。

$$[\Delta G^{\alpha}]^f \approx (1 - m_X x) [\Delta^{\circ}G_{Fe}^{\alpha}(T')]^f \dots\dots\dots (7-1)$$

$$T' = T - \Delta T_X x \dots\dots\dots (7-2)$$

ここで m_X は合金元素 X が非磁性の場合は 1, X が強磁性の Ni, Co のときは 0 とする。また, ΔT_X は合金元素の添加によるキュリー温度の変化率を表すパラメータである。

(7-1), (7-2) 式と, 前出の (1), (2), (4) 式とから α 相中の Fe 原子と X 原子の化学ポテンシャルの近似式を求め, これらを共通接線の式 (3) に代入し, 微小項を省略すると, α 相に対する θ 相の固溶度 $x^{\alpha/\theta}$ の近似式が つぎのように得られる。

$$x^{\alpha/\theta} \approx \exp\left(-\frac{Q^p + Q^f}{RT}\right) \dots\dots\dots (8)$$

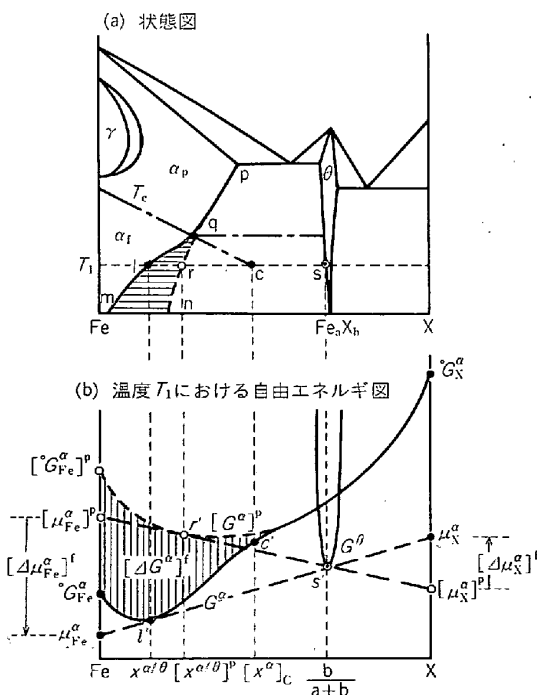


図 10 固溶度線に対する磁気変態の影響 (ハッチングは磁気変態の効果を示す)

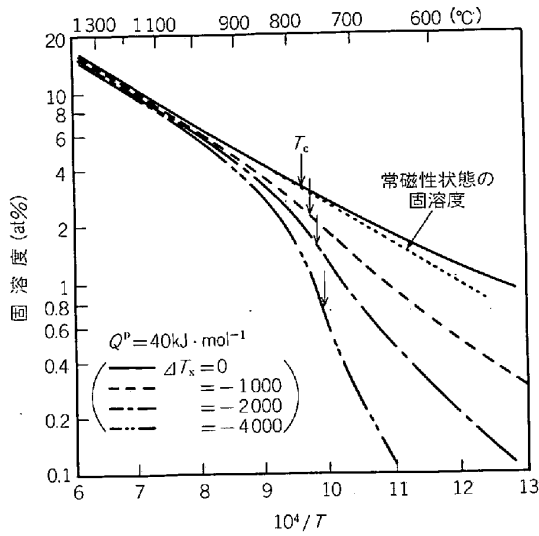


図 12 αFe に対する FeX 相の固溶度のアレニウス・プロット (計算値)

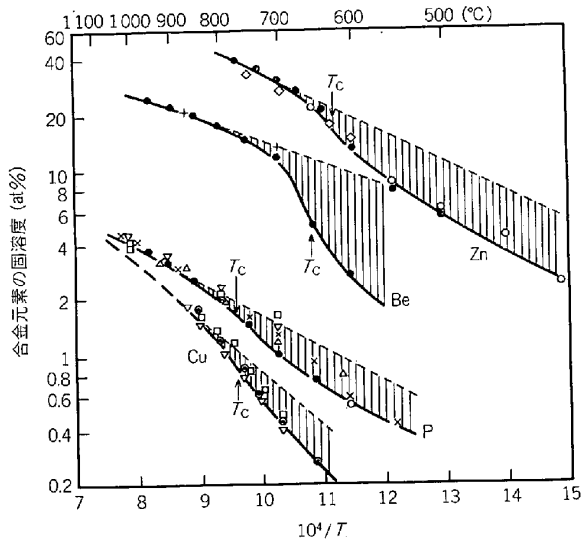


図 13 αFe に対する Be , Cu , P および Zn の固溶度のアレニウス・プロット (ハッチングは磁気変態の効果を示す)

上式中の Q^p は、 θ 相が常磁性状態の α 相中に固溶する際の自由エネルギー変化であり、通常、温度 T の 1 次式で近似される。従つて、常磁性の α 相への固溶度 (図 11 (a) の r 点) をアレニウス・プロットすると図 12 の点線のように、ほぼ直線となる。一方、(8) 式中の Q^f は強磁性にもとづく異常性を示す値であり、(6)、(7) 式の記号を使うと、つぎのように表される。

$$Q^f \approx \frac{a}{b} [\Delta^{\circ} G_{\text{Fe}}^{\alpha}]^f + \Delta T_x \cdot [\Delta^{\circ} S_{\text{Fe}}^{\alpha}]^f \dots \dots \dots (9)$$

上式中の $[\Delta^{\circ} S_{\text{Fe}}^{\alpha}]^f$ は図 11 に見られるように、キュリー点以下で負の方向に急激に変化するので、固溶度のアレニウス・プロットは図 12 のように、直線関係から大きくはずれることになる。この傾向は ΔT_x が負の大きな値の場合にとくに著しい。図 13 は前掲の Be のデータのほかに、 $\text{Cu}^{(11)}$, $\text{P}^{(14)}$, $\text{Zn}^{(18)}$ の固溶度も含めてアレ

ニウス・プロットしたもので、図 11 の計算結果とよく対応している。

4.2 磁気変態にもとづく 2 相分離線 (または 2 相分離面) の異常⁽¹²⁾

4.2.1 $\alpha\text{Fe-X}$ 2 元系の 2 相分離線

一般に 2 元系固溶体の 2 相分離は、自由エネルギー曲線に凹凸ができて共通接線が画ける場合、いいかえると (2) 式の相互作用パラメータ Q の値が大きな正の値 (あるいは極端に大きな負の値) をとる場合に限つて発生すると考えられてきた。しかし鉄合金の場合には、磁気変態に伴つて平衡関係に異変が起こるので、常磁性状態での相互作用パラメータ $[Q_{\text{Fe-X}}^{\alpha}]^p$ の値だけを目安にすると、現実と符合しないことがあるから注意せねばならない。

図 14 はその説明図であつて、 α 相がすべての温度で常磁性であると仮想し、また 2 相分離の起こる臨界温度を T_s とすると、温度 $T_1 (> T_s)$ では自由エネルギー $[G^{\alpha}]^p$ はすべての組成で下に凸である。しかし実際は α 相が磁気変態して、強磁性項 $[\Delta G^{\alpha}]^f$ が付け加わるので、 T_s 以上の温度でも上に凸の領域が生じ、 a 点の組成の強磁性相 α_f と b 点の組成の常磁性相 α_p とが平衡することがあり得る。このことを定量的に調べるために、前記の近似式 (7-1), (7-2) を使つて、 $\Delta T_x = -500, -1000$ と仮定して計算した結果を図 15 に示した。1 例として図

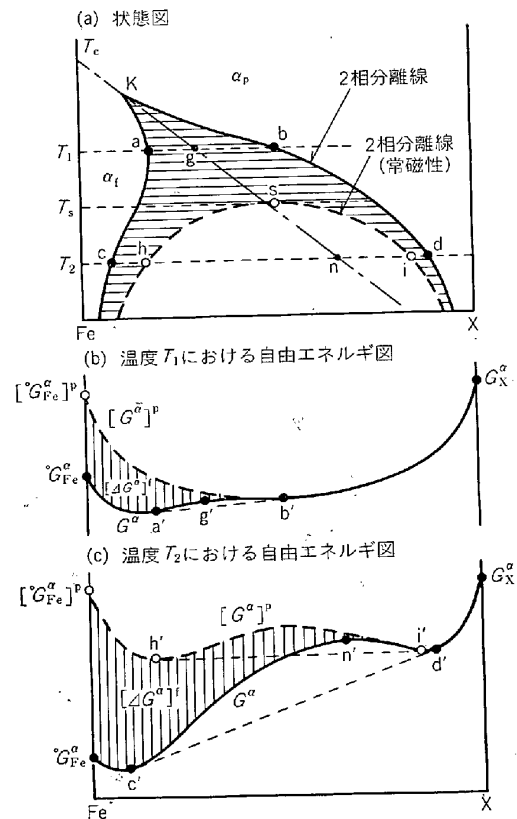


図 14 2 相分離線に対する磁気変態の影響 (ハッチングは磁気変態の効果を示す)

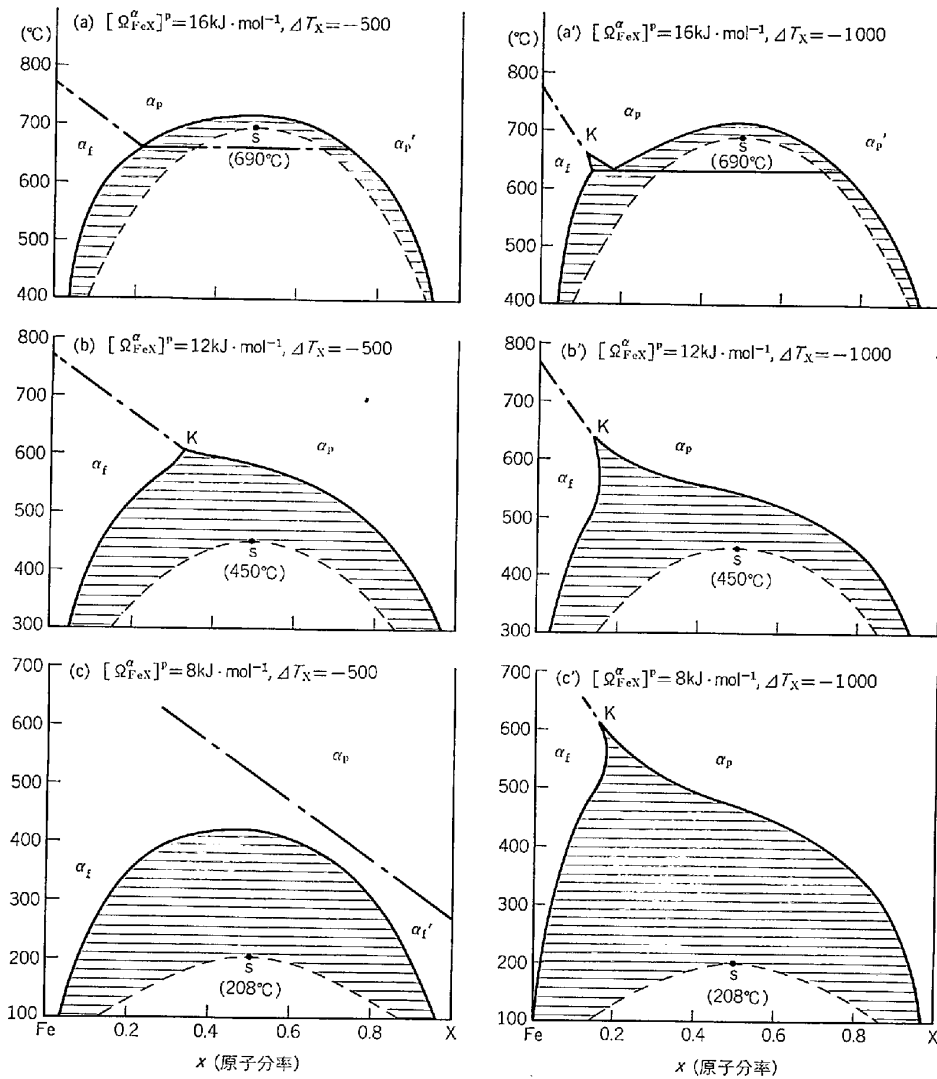


図 15 Fe-X 系の 2 相分離線の計算例
 (点線は常磁性状態での 2 相分離線。ハッチングは磁気変態の影響によって拡大した 2 相分離域を示す)

15(b') について説明を加えると、常磁性状態での 2 相分離線は点線で示したような放物線状を呈し、その頂点 (s) は約 450°C であるから、このような合金系では時効による 2 相分離は到底望めない。しかし磁気変態を考慮して計算すると、2 相分離線が低合金域にまで拡大し、また頂点 (K) がツノ状に突き出て約 630°C となるので、時効による 2 相分離が十分に期待されることになる。

現実の α Fe-X 2 元系で 2 相分離が起こるもの、あるいはその可能性のあるものは Fe-Be, Fe-Al, Fe-Cr, Fe-Cu, Fe-Zn, Fe-Mo, Fe-W, Fe-Au 等である¹⁹⁾。ただし、これらの系にはシグマ相や Laves 相などの安定な化合物相が出現するために、2 相分離は準安定状態にしか現れない。唯一の例外が Fe-Cr 系であつて、WILLIAMS ら²⁰⁾²¹⁾が 2 相分離線を図 16 の細い破線のように実験的に定めた。ところが一方、この系の高温域 (いいかえると常磁性域) における活量等の測定値²²⁾²³⁾にもとづいて計算すると、図 16 の点線のように Cr 側に偏つた

形の 2 相分離線となつてしまい、上記の実験結果と符合しない。この不一致は磁気変態の効果を考慮することによつて解消されるのであつて、太い実線および太い破線で示した曲線が近似式 (7-1), (7-2) を使って計算したもので¹²⁾、WILLIAMS らの実験結果とよく適合している。

4.2.2 α Fe-X-Y 3 元系の 2 相分離面

一般に A-B 2 元系に 2 相分離線が存在する場合に、これをさらに広げるには $\Omega_{AC} > \Omega_{AB}$ のような第 3 元素 C を添加すればよい。しかし鉄合金では常磁性項よりも強磁性項の方が大きな役割を果たすことがあるので、一般則は必ずしも当てはまらない。図 17 がその 1 例であつて、常磁性における相互作用パラメータが $[\Omega_{FeX}^{\alpha}]^P = 12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ の Fe-X 系に対して、 $[\Omega_{FeY}^{\alpha}]^P = 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ の Y を添加した場合でも、Y がもしもキュリー点を急激に降下させる元素であるならば ($\Delta T_Y = -1000$)、2 相分離面が著しく拡大することを示している。

X-Y 2 元系に安定な bcc 化合物相が形成される場合、

いいかえると Ω_{XY}^{eff} が大きな負の値であるような Fe-X-Y 系には、島状の 2 相分離面 (Miscibility Gap Island, 以下 MGI と略す) が現れる。この場合にも磁気変態の影響を無視し得ないのであつて、図 18 に示したように、常磁性項のみを考慮して計算した MGI は頂点(s) が 328°C のヘルメット状であるのに対して、強磁性を考

慮した計算では、Fe 側に著しく突出したトンガリ帽子状の MGI となつている。

鉄合金における MGI については本誌にも鈴木²⁴⁾による詳しい調査が報告されており、Fe-Ni-Al²⁵⁾、Fe-Ni-Ti²⁶⁾、Fe-Ni-Mn²⁷⁾等の 3 元系に MGI が存在することが知られている。これらの 3 元系は新 KS 磁石、アルニコ磁石、PH ステンレス鋼、マルエージ鋼等の基本系として重要なもので、いずれも CsCl 型 bcc 相; NiAl, NiTi, NiMn を基本組成とする α' 相が極めて安定であるという点で共通している。つまり Ω_{XY}^{eff} が大きな負の値であり、この結果として MGI が出現すると考えられてきた。しかし、これまで知られている常磁性域での熱力学データから推定した Ω_{XY}^{eff} の値を使って MGI を計算してみると、頂点(s)の温度が低く、2 相分離域も狭くて、現実の析出現象を説明することは困難である。したがつてこれらの系についても、強磁性の影響を重視することが必要であると筆者らは考える。

4.2.3 Co の添加による磁気変態の影響の助長

よく知られているように Co を Fe に合金すると、磁気スピが大きくなって、飽和磁化が著しく増加する。このことは Co が、鉄合金の強磁性を高め、さらには自由エネルギーの強磁性項を拡張するであろうことを示唆し

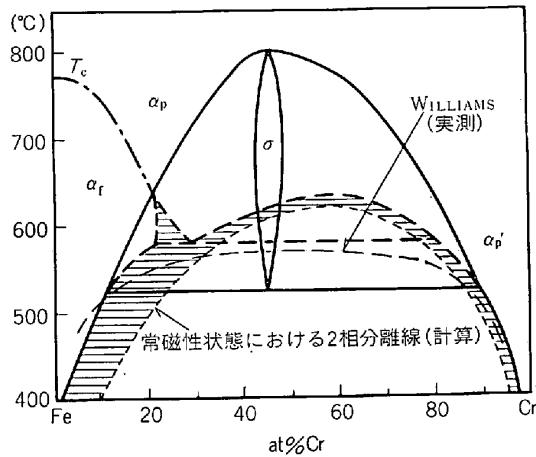


図 16 Fe-Cr 系の 2 相分離線
(細い破線は実測, 細い点線は磁気変態を考慮しない計算によるもの, ハッチングは磁気変態の影響を示す)

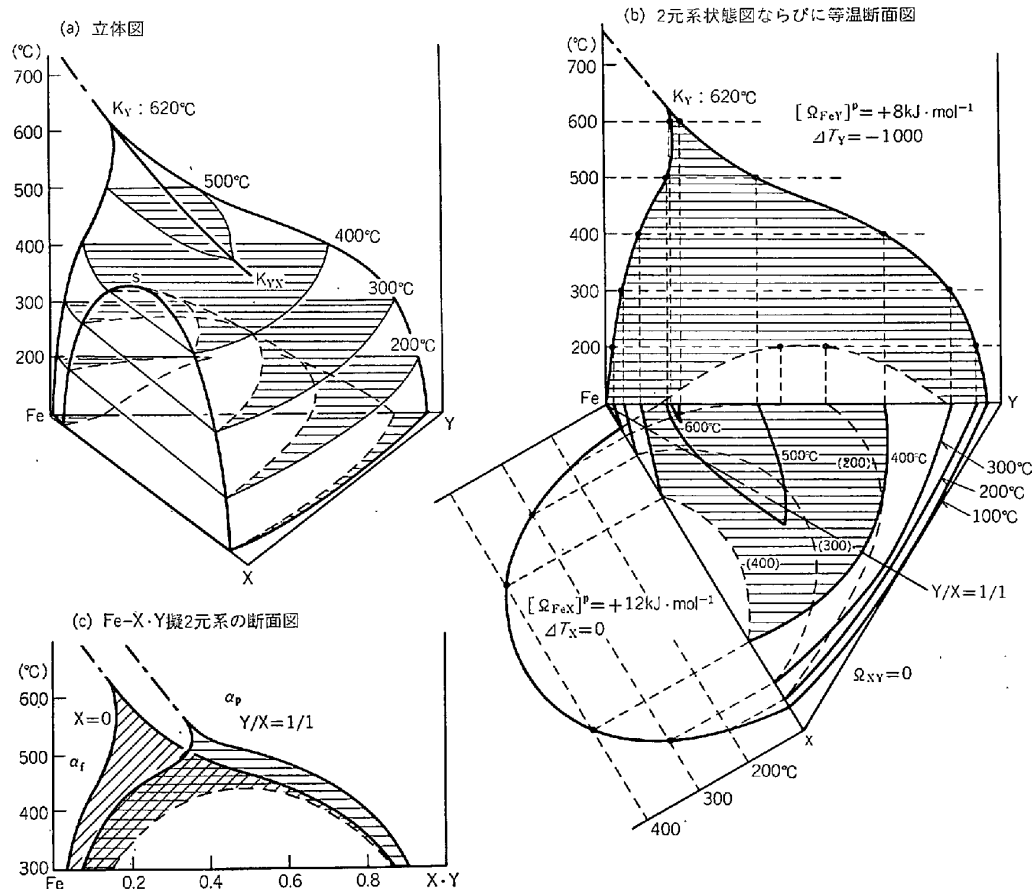


図 17 Fe-X-Y 系の 2 相分離面の計算例 (I)
(ハッチングは磁気変態の影響によって拡大した 2 相分離域を示す)

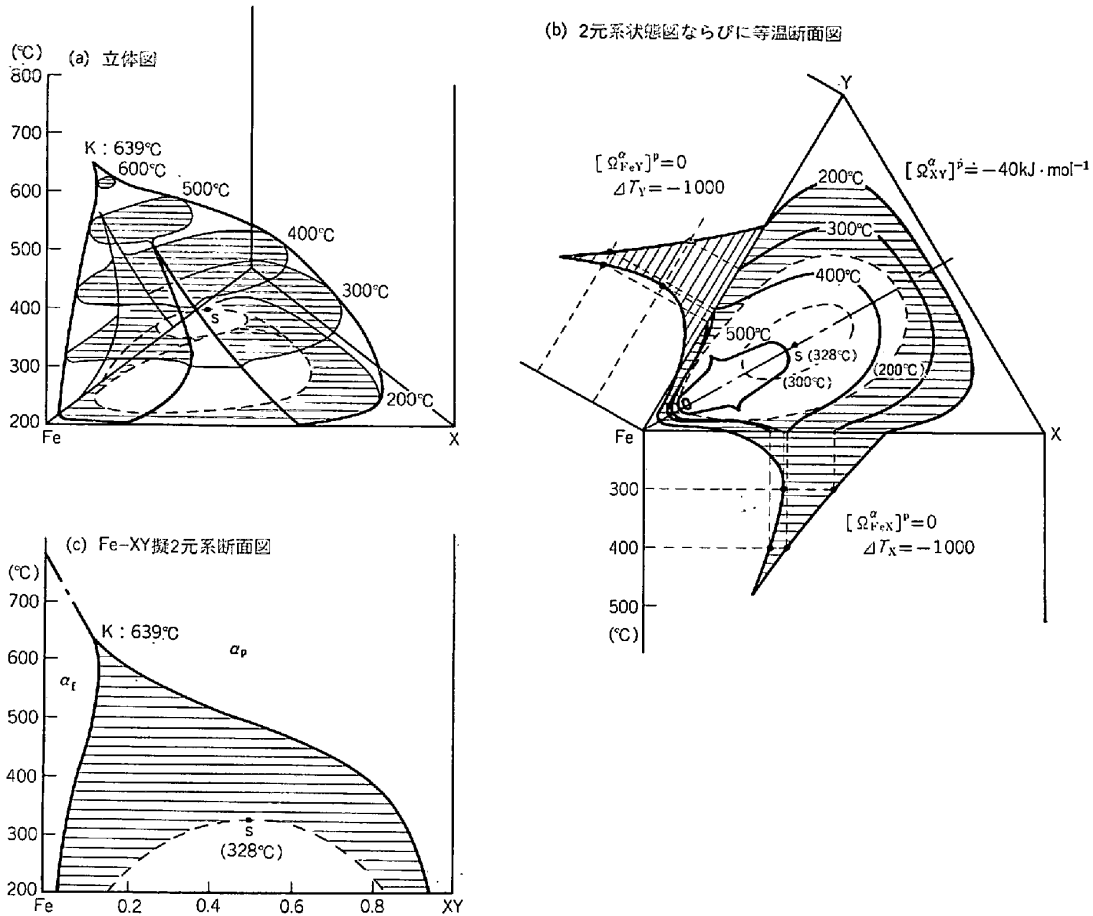


図 18 Fe-X-Y 系の 2 相分離面の計算例 (II)
(ハッチングは磁気変態の影響によって拡大した 2 相分離域を示す)

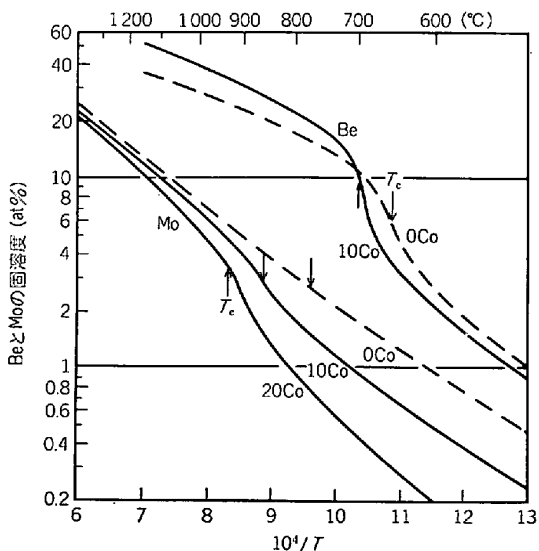


図 19 固溶度の異常性の Co 添加による拡大

ている。したがって Co は、鉄合金における相平衡の強磁性にもとづく異常を著しく拡大するはずである。図 19 はその実証例であつて、 α_{Fe} への Be, Mo の固溶度線が Co の添加に伴つて、アレニウスの関係からますます著しくはずれている²⁸⁾。

2 相分離線の場合も同様であつて、図 20 の計算例に見られるように Co の添加によつて 2 相分離線の異常性が激しくなり、Fe-X-Co 3 元系の 2 相分離面はキュリー温度線に沿つて突き出た烏帽子状となる。最近、金子、本間ら²⁹⁾³⁰⁾はアルニコ磁石に匹敵する磁石特性を持ち、しかも靱性に富んだ Fe-Cr-Co 系磁石を開発して、この系の準安定 2 相分離面を図 21 のように定めた。この実験結果は図 20 の計算例とよく対応している (Fe-Cr-Co 系状態図については次号の図 37 参照)。なお、Fe-Cr-Co 系磁石やアルニコ磁石の磁場中時効処理による特性の向上は、図 15~21 に示した特異な 2 相分離面に基づくことが明確になつた³⁰⁾³¹⁾。しかし本稿の主題からはずれるので説明は割愛する。

文 献

- 1) G. PETZOW and H. L. LUKAS: Z. Metallk., 61 (1970), p. 877
- 2) 長谷部光弘, 西沢泰二: 日本金属学会会報, 11 (1972), p. 879
- 3) たとえば, L. KAUFMAN and H. BERNSTEIN: Computer Calculation of Phase Diagrams, (1970), [Academic Press]; R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER, K. K. KELLEY, and D. D. WAGMAN: Selected

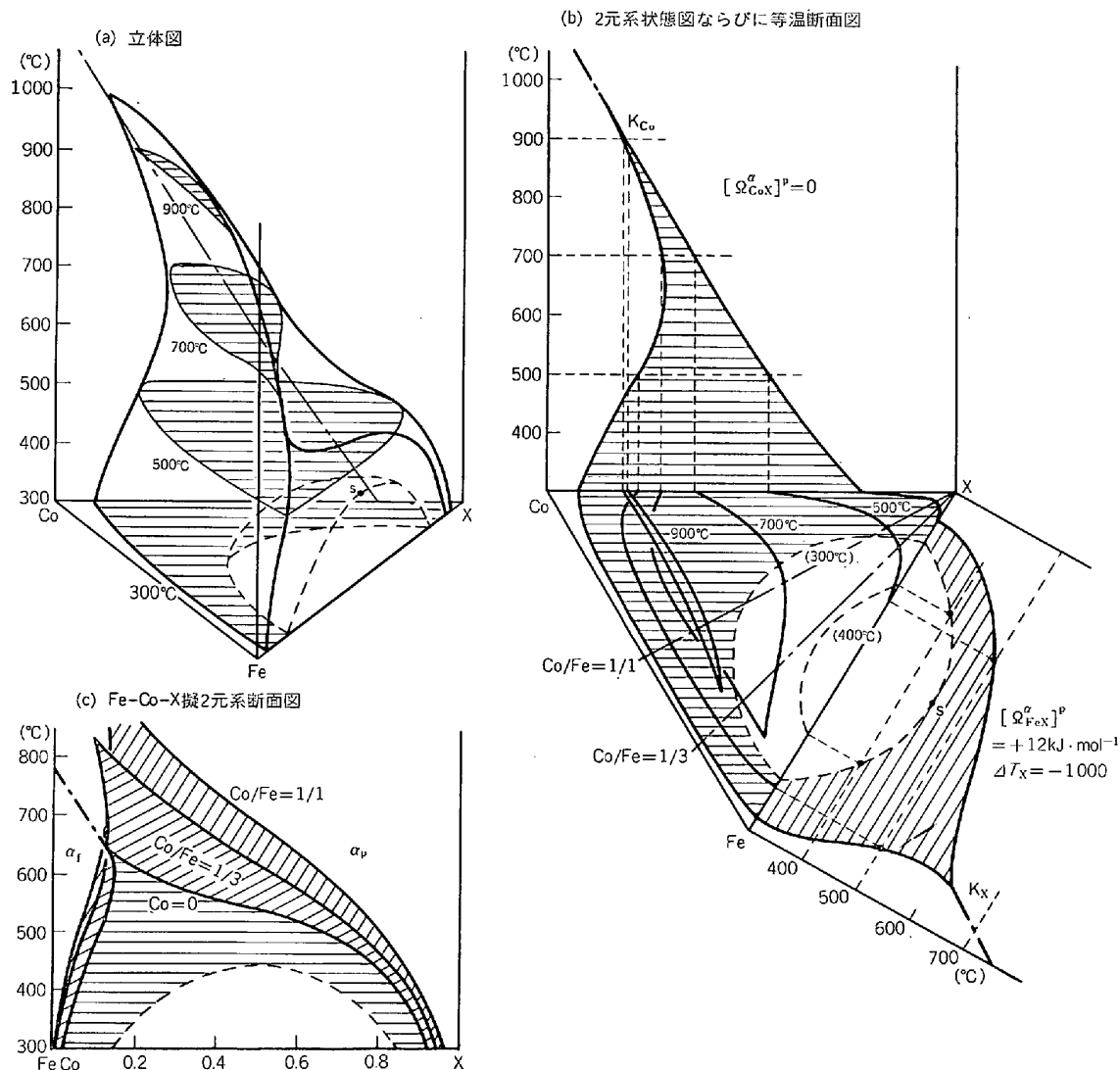


図 20 2相分離面の Co 添加による拡大を示す計算例。
 (ハッチングは磁気変態の影響によつて拡大した2相分離域を示す)

Values of the Thermodynamic Properties of the Elements (Binary Alloys), (1973), [ASM] 等に各金属や各合金相の熱力学データが集積されている。

- 4) M. HASEBE and T. NISHIZAWA: Applications of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics, ed. by G. C. CARTER, (1978), p. 911 [NBS]
- 5) M. HILLERT: Phase Transformations, ed. by M. COHEN, (1969), p. 181 [ASM]
- 6) M. HILLERT: Calculation of Phase Diagrams and Thermochemistry of Alloy Phases, ed. by Y. A. CHANG and J. F. SMITH, (1980), p. 1 [AIME]
- 7) I. ANSARA: Metallurgical Chemistry, ed. by O. KUBASCHEWSKI, (1972), p. 403 [HMSO]
- 8) I. ANSARA: Intern. Metals Rev., 24 (1979), p. 20
- 9) C. ZENER: J. Metals, 7 (1955), p. 619
- 10) 西沢泰二: 日本金属学会会報, 12 (1973), p. 35; 17 (1978), 790
- 11) H. HARVIG, G. KIRCHNER and M. HILLERT: Met. Trans., 3 (1972), p. 329
- 12) T. NISHIZAWA, M. HASEBE, and M. KO: Acta Met., 27 (1979), p. 817
- 13) M. HASEBE and T. NISHIZAWA: Calphad, 4 (1980), p. 83
- 14) 高武盛, 西沢泰二: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 118.
- 15) R. J. WEISS and K. J. TAUER: Phys. Rev., 102 (1956), p. 1490
- 16) L. KAUFMAN, E. V. CLOUGHERTY, and R. J. WEISS: Acta Met., 11 (1963), p. 323
- 17) M. HILLERT, T. WADA, and H. WADA: JISI, 205 (1967), p. 539
- 18) 高武盛, 篠原茂昭, 西沢泰二: 日本金属学会講演会 (1978年10月) に発表
- 19) 宮崎 亨: 日本金属学会会報, 19 (1980), p. 185

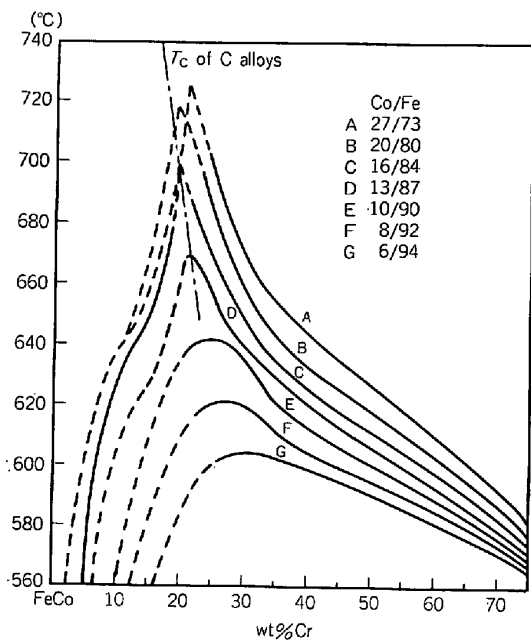


図 21 Fe-Cr-Co 系の準安定 2 相分離面の断面図²⁹⁾
(図 16 ならびに図 37 参照)

- 20) R. O. WILLIAMS and H. W. PAXTON: JISI, 185 (1957), p. 358
 21) R. O. WILLIAMS: Trans. AIME, 212 (1958), p. 497
 22) Y. JEANNIN, C. MANNERSKANTZ, and F. D. RICHARDSON: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 300
 23) F. N. MAZANDARANY and R. D. PELALKE:

Met. Trans., 4 (1973), p. 2063

- 24) 鈴木朝夫: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 822
 25) A. J. BRADLEY: JISI, 163 (1949), p. 19; 168 (1951), p. 233
 26) G. R. SPEICH: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 754
 27) 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 1019
 28) 高武盛, 西沢泰二: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 126
 29) H. KANEKO, M. HOMMA, K. NAKAMURA, M. OKADA, and G. THOMAS: IEEE Trans. Magn. MAG-13 (1977), p. 1325
 30) T. MINOWA, M. OKADA, and M. HOMMA: IEEE Trans. Magn. Mag-16 (1980), p. 529
 31) T. NISHIZAWA, M. HASEBE, and M. KO: "Magnetic Anomaly in Phase Equilibria due to Magnetic Transition", Calphad VIII (1979), Stockholm

鉄合金の状態図のコンピュータ解析 (2) は鉄と鋼 Vol. 67 No. 14 (10月号) に掲載予定。

目次は下記のとおりです。

5. 計算状態図の実例
 5.1 2元系状態図
 5.1.1 Fe-C および Fe-N 2元系
 5.1.2 Fe-X 2元系
 5.2 3元系状態図
 5.2.1 Fe-C-X 3元系
 5.2.2 Fe-X-Y 3元系
 6. おわりに