

論 文

1360°C から 1622°C における鉄-モリブデン
二元系状態図上島 良之*・一瀬 英爾*²・盛 利貞*³Iron-Molybdenum Phase Diagram in the Temperature
Range of 1360 to 1622°C

Yoshiyuki UESHIMA, Eiji ICHISE, and Toshisada MORI

Synopsis :

Steelmaking temperature region of the phase diagram for Fe-Mo binary alloy was reexamined by the heat treatment and microstructure studies of the Fe-Mo alloy samples. Fe-Mo alloy samples of 30 to 88 at%Mo were annealed at temperatures 1529 to 1622°C and quenched into water. The heat treated samples were examined with optical microscope, EPMA and X-ray diffractometer.

The invariant reaction between liquid, σ and Mo solid solution phases is found to be expressed as σ (56 at %Mo) = Liq. (38 at %Mo) + (Mo) (75 at %Mo), at 1610°C, where values in the parentheses are the composition of the respective phase. This result is in good agreement with the results obtained in the previous studies namely Knudsen cell mass spectrometric measurement of the activities in the Fe-Mo binary alloys and Knudsen cell mass spectrometric thermal analysis of the Fe-Mo binary alloys.

A revised Fe-Mo binary alloy phase diagram is proposed on the basis of the present results along with the above mentioned previous results.

1. 緒 言

筆者らは先にクヌーゼンセル質量分析法を用いて Fe-Mo 合金の活量測定を行い¹⁾, さらに本法を熱分析に応用することによつて高温における Fe-Mo 合金状態図の不変系反応の検出と反応温度の測定を行つた²⁾. その結果, σ 相の分解温度が従来報告されている値³⁾ より約 60°C 高い 1610°C であることを見出した. α 相, δ 相の分解温度については従来の報告値に近い値を得た.

本研究では, 種々な温度で焼鈍急冷した Fe-Mo 合金の組織の観察, 相の同定, 組成分析を行い, 上述の結果と併せて高温における Fe-Mo 二元系状態図を作成した.

2. 実験方法

2.1 試料

本実験で用いた合金試料は純 Fe および純 Mo 線材数 g をアーク溶製したものである. 純 Fe の組成 (重量%) は次のとおりである: Fe; >99.94, C; 0.002, Si;

<0.005, Mn; <0.001, P; 0.005, S; 0.005, Cu; 0.005, Ni; 0.004, Cr; 0.003, Co; 0.013, Ti; 0.003, V; <0.001, Al; 0.003, O; 0.0042, N; 0.0017. また純 Mo の組成 (重量%) は次のとおりである. Mo; >99.97, Fe; 0.001, 塩基性残渣; 0.001.

2.2 試料の熱処理

縦型 SiC 電気炉に気密質高純度 Al₂O₃ 磁製管 (外径 30mm, 内径 24mm, 長さ 720mm) を垂直に挿入して熱処理炉とした. 磁製管の両端はシリコンゴム栓で封じ, 上端ゴム栓には Ar ガス導入口および試料吊下げ用の Mo 線を通す口を, また下端ゴム栓には Ar ガス排出口を設けた. 焼鈍雰囲気用 Ar ガスは, シリカゲル, NaOH アスベスト, 活性 Al₂O₃, P₂O₅ およびスポンジ Ti (800°C) で清浄化し, 反応管上部より流量 50~100cc/min で流した.

アーク溶製試料を砕いて得た粒状合金試料約 1~2g を日本化学陶業製 Al₂O₃ るつぼ (SSA-S, 外径 11mm, 内径 9mm, 高さ 12mm) に入れ, さらに Ta 製容器に入れて磁製管上部から Mo 線 (0.5mm ϕ) で均熱帯

昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 7 月 2 日受付 (Received July 2, 1982)

* 京都大学大学院 (現: 新日本製鉄(株)) (Graduate School, Kyoto University, Now Nippon Steel Corp.)

*² 京都大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi Sakyo-ku Kyoto 606)

*³ 京都大学工学部 (現: 鉄鋼短期大学) 工博 (Faculty of Engineering, Kyoto University, Now Iron and Steel Technical College)

中央部に徐々に降ろした。所定時間焼鈍後、磁製管下端を開け、試料を水中に落下させて急冷した。

炉温は磁製管均熱帯中央部の外側に設置した Pt-Rh (6/30) 熱電対で検出し、SCR 制御器により $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内の変動で制御した。試料焼鈍温度の決定は次のようにして行つた。すなわち、磁製管内に別に Pt-Rh (6/30) 熱電対を挿入して、試料の焼鈍前後で均熱帯の測温を 2 回行い、均熱帯中央部の温度を焼鈍温度とした。均熱帯 ($\pm 1^\circ\text{C}$) は 1550°C で 35 mm であつた。焼鈍温度測定用の熱電対はワイヤメソッドにより Au 点 (1064°C)、Pd 点 (1554°C) で温度補正を行つた。Pd 点補正は熱電対を延べ約 2 h 使用ごとに、また Au 点補正は本実験中に計 3 回行つた。

焼鈍温度、時間はそれぞれ $1529\sim 1622^\circ\text{C}$ 、0.5~10 h、また試料組成は 30~88 at%Mo であつた。

2.3 組織観察ならびに相の同定と組成の定量

所定の温度で熱処理した試料について以下に述べる方法により組織観察ならびに各相の同定、定量を行つた。

2.3.1 組織観察

熱処理試料の断面を研磨し、10% $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 10\%$ KOH 水溶液⁴⁾で腐食し、光学顕微鏡により組織を観察した。この腐食液により、焼鈍温度での液相、 σ 相、(Mo)相の各相を識別することができる。

また EPMA により研磨面の反射電子像を観察し、腐食面の光学顕微鏡組織と比較した。

2.3.2 X線回折分析

熱処理試料の X線回折分析を粉末あるいは研磨面について行つた。焼鈍温度で現れる可能性のある相は σ 相、(Mo)相、 ϵ 相、 δ 相、 α 相である。これらの相の回折角を ASTM カードより求め、試料の実測回折ピークと比較して相を同定した。用いた装置は Philips 社製 X線ディフラクトメーターである。また単色 X線には Fe フィルターにより $\text{K}\beta$ 線を除いた $\text{CoK}\alpha$ 線を用いた。

2.3.3 EPMA 分析

相境界線を決めるために、焼鈍温度で 2 相平衡している試料について EPMA 分析を行い、各相の組成を定量した。

用いた装置は日本電子製 X線マイクロアナライザーである。測定した特性 X線は Fe $\text{K}\alpha$ 、Mo $\text{L}\alpha$ 、分光結晶はそれぞれ LiF、PET である。電子プローブの印加電圧は 25 kV、試料電流は $0.01\sim 0.03\mu\text{A}$ 、X線の取出角度は 30° である。まず反射電子像で分析試料の研磨面を観察し各相の分析個所として、直径 $20\sim 100\mu$ 以内が同一相であり、かつ線分析により X線強度の変動が小さい、すなわち偏析の少ない場所を数個所選んだ。各分析個所の X線強度として、10 s の積算強度の測定を 5 回行い、その平均値を用いた。感度の経時変化による分析誤差を除くために試料を 2 個所測定するたびに純 Fe、純 Mo 標準試料を同様の方法で測定した。また検量線を作成するための標準試料として σ 相と (Mo)相の 1 相試料を同様に分析した。

3. 実験結果

3.1 焼鈍時間

焼鈍温度における平衡到達時間を知るために焼鈍中の組織の変化を調べた。アーク溶製試料の焼鈍による光学顕微鏡組織の変化を Photo. 1 に示す。(a)はアーク溶製したままの試料で、樹枝状晶が現れている。(b)、(c)は 1561 および 1583°C でそれぞれ 0.5 および 4 h 焼鈍したものであるが、両者ともに焼鈍温度で固相が存在し、長時間ほど成長している。X線回折、EPMA 分析によりこの固相は σ 相であることがわかつた。

液相が存在する場合は 0.5 h の焼鈍でほぼ平衡に達したと考えられるが、平衡相が固相のみの場合や液相がごくわずかしかな存在しない場合は局所的な偏析が残りやすいので焼鈍時間を 2~10 h とした。

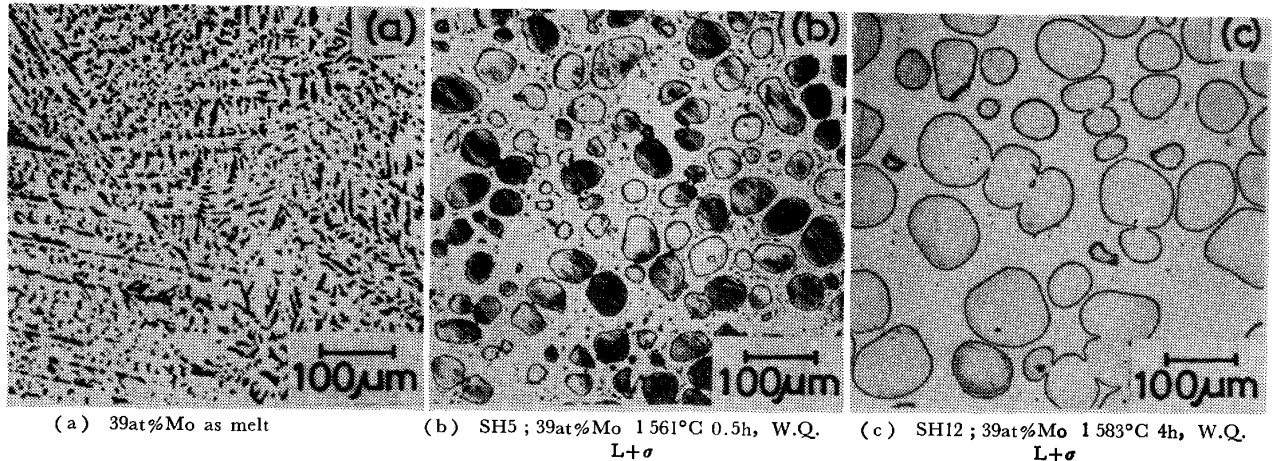


Photo. 1. Microstructures of Fe-Mo alloy samples.

3.2 組織観察と相の同定

熱処理試料の組織観察, X線回折および EPMA 分析による相の同定を行った. その結果を Table 1 に示す.

3.2.1 光学顕微鏡および反射電子像による組織観察

Photo. 2 に 1552°C で 4 h 焼鈍した試料の反射電子像と腐食面の光学顕微鏡組織を示した.

反射電子像では原子番号の大きい元素が明るく見える. Fe-Mo 合金では明るく見える箇所は Mo 濃度が高いことを示している. 39 at%Mo の合金では, それぞれの写真で, 島状の部分とその周辺部分とが対応している. 前者は EPMA 分析により約 50 at%Mo の均一組成で σ 相であることがわかった. 後者は腐食組織では何も現れていないが, 反射電子像では組成の大きなゆらぎが観察される. EPMA 分析によればこの部分は全体的に, 隣接する σ 相よりも Mo 濃度が低い. また試料外形から見て, この試料は焼鈍中に液相が存在していたことが明らかであることから, この部分は焼鈍中液相であり, 組成のゆらぎは凝固偏析である. またその中で網状の最も暗い部分は Fe 濃度の高い最後に凝固した部分と考えられる. また, 59 at%Mo の試料は焼鈍温度で固相の

みであるため, アーク溶製時の組織を留めている. それぞれの写真で樹枝状部とマトリックス部が対応しており, EPMA 分析により前者は約 80 at%Mo の一定組成で (Mo) 相であり, 後者は約 55 at%Mo の一定組成で σ 相であることがわかった. また X線回折によっても σ 相と (Mo) 相のみが同定された.

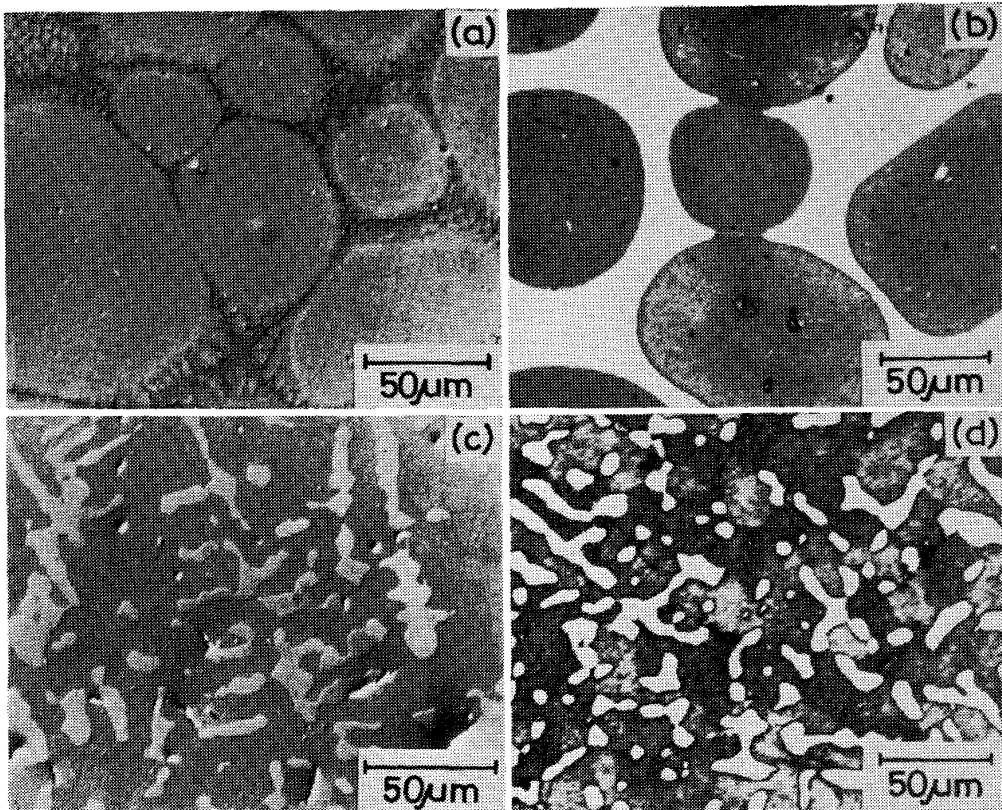
3.2.2 σ 相の分解温度について

1529~1620°C で焼鈍した試料の組織を Photo. 3 に示した. (a)~(d) は, 従来 σ 相の分解温度とされていた 1542°C をはさむ 1529~1552°C での熱処理試料である. (a), (c) は 38 および 39 at%Mo でそれぞれ 1529, 1552°C での処理試料であるが, いずれも液相と σ 相とが平衡し, また (b), (d) はともに 59 at%Mo で 1532 および 1552°C での熱処理試料であるがいずれも σ 相と (Mo) 相とが平衡している. すなわち, この温度範囲では σ 相に変化は認められなかつた. また, Photo. 1 (b), (c) は 39 at%Mo で, それぞれ 1561 および 1583°C での処理試料であるが, いずれも液相と σ 相とが平衡している. さらに, Photo. 3 (e), (f) はそれぞれ 39 および 59 at%Mo でいずれも 1622°C での熱処

Table 1. Phases in heat treated samples.

Sample No.	Annealing temp. ^{a)} (°C)	Annealing time (h)	Composition of sample (at %Mo)	Phase identified by		
				Optical microscope	X-ray diffraction	EPMA
SH 1	1529	10	38.2	L + σ	σ	
3	1529	0.5	39.2	L + σ	σ	
2	1529	10	47.5	L + σ		L + σ
27	1532	2	(45) ^{b)}	L + σ		
28	1532	2	(59)	σ + (Mo) ^{c)}		σ + (Mo)
29	1552	2	30.1	L		
30	1552	2	34.0	L		
31	1552	2	36.4	L + σ		
8	1552	4	38.8	L + σ		
10	1552	4	59.1	σ + (Mo)	σ , (Mo)	
11	1552	4	76.5	σ + (Mo)		
5	1561	0.5	39.2	L + σ		
6	1561	0.5	43.4	L + σ		
7	1561	0.5	50.8	L + σ		
12	1585	4	38.8	L + σ		
13	1585	4	44.3	L + σ		
14	1585	4	59.1	σ + (Mo)	σ , (Mo)	
15	1585	4	76.5	σ + (Mo)	(Mo)	
16	1587	4	38.6	L + σ	σ , ϵ	
17	1587	4	44.1	L + σ	σ	
18	1587	4	87.8	(Mo)		
19	1597	4	38.6	L + σ	σ , ϵ	
20	1597	4	44.1	L + σ	σ	
21	1597	4	87.8	(Mo)	(Mo)	
48	1597	2	55.4	σ + (Mo)		
49	1597	2	(59)	σ + (Mo)		
59	1601	1	(45)	L + σ		
57	1602	2	49.2	L + σ		
56	1604	2	(45)	L + σ		
51	1604	3	(59)	σ + (Mo)		
55	1608	2	(45)	L + σ		L + σ
54	1609	2.5	(50)	L + σ		L + σ
53	1610	4	(59)	L + (Mo)		L + (Mo)
23	1610	2	76.5	(Mo)		
60	1611	2	49.2	L + (Mo)		L + (Mo)
52	1614	4	(59)	L + (Mo)		L + (Mo)
37	1618	2	(45)	L + (Mo)		
38	1618	2	(59)	L + (Mo)		
24	1622	4	38.8	L	ϵ	
25	1622	4	59.1	L + (Mo)	(Mo)	
26	1622	0.5	76.5	(Mo)		
	As melt		38.8		ϵ	

a) IPTS-68, b) aimed composition, c) Mo solid solution



SH 8; 39 at %Mo, 1552°C 4h, W.Q. (a) R.E. image structure (b) Optical microstructure
SH 10; 59 at %Mo, 1552°C 4h W.Q. (c) R.E. image structure (d) Optical microstructure
Photo. 2. Microstructure of Fe-Mo alloy samples.

理試料である。(e)は液相のみであり、(f)は液相と(Mo)相とが平衡しており、 σ 相は認められない。なお(e)の試料では所によつてわずかに(Mo)相の見られる部分もあつた。また液相であつた相中に見られる細かい相は σ 相の可能性はあるが、その形態から見て冷却中に晶出したものと考えられる。

なお、焼鈍温度で液相が現れた試料では、X線分析の結果、 ϵ 相の回折ピークが現れた。焼鈍前のアーク溶製試料や、焼鈍中液相の多かつた試料で、 ϵ 相のピーク強度が高いことから、これは凝固中に液相から晶出したものと考えられる。また α 相、 δ 相の回折ピークは全試料で現れなかつた。

これらの結果をまとめた Table 1 によれば σ 相は1609と1610°Cの間で分解することが明らかである。この結果は前報で報告した、クヌーゼンセル質量分析法による熱分析で得られた σ 相の分解温度、1610(± 1)°Cと非常によく一致する。

3.3 相境界線

各試料の相の組成分析をEPMAにより行つた。使用したFeおよびMoの検量線をFig.1に示す。検量線

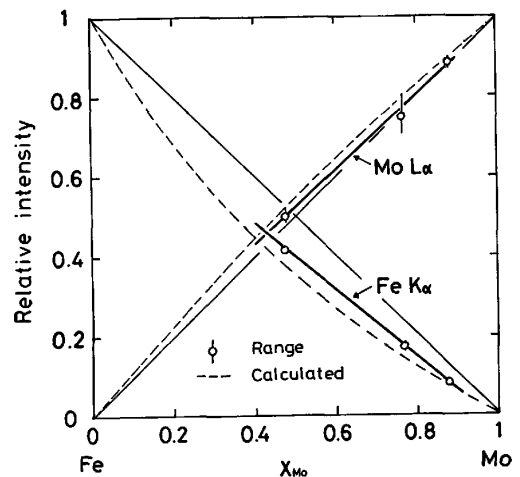
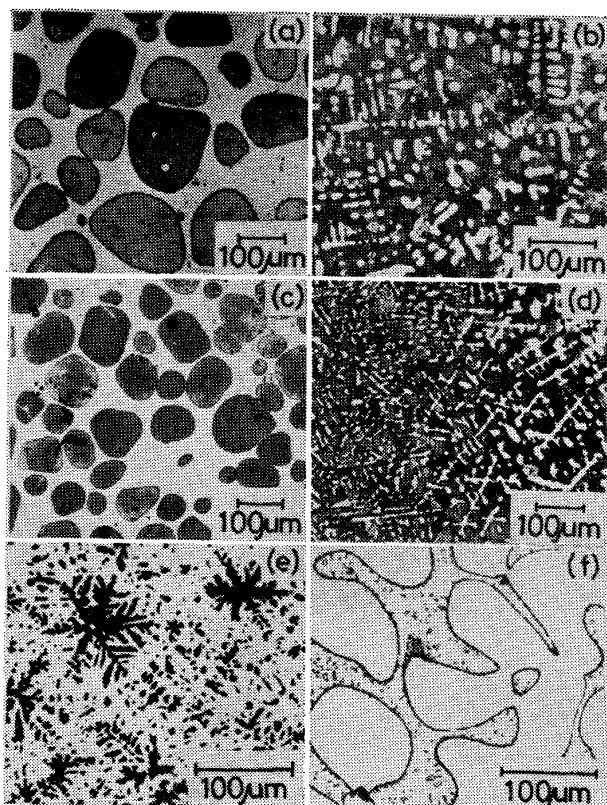


Fig. 1. EPMA calibration curve for FeMo alloy.

作成に用いた標準試料は1530~1610°Cにおける σ 1相、(Mo)1相領域で熱処理したもので、その組成47.5, 76.5, および87.8 at%Moは原子吸光分析によつて求めたものである。これらの試料はTable 1に示した試料番号SH-2, 23, 18であり、焼鈍時間は順に10, 2, 4hである。各試料のEPMA分析回数は2~5回であ



(a) SH 1; 38 at %Mo 1529°C 10h, W.Q. L+ σ
 (b) SH 28; 59 at %Mo 1532°C 2h, W.Q. σ +(Mo)
 (c) SH 8; 39 at %Mo 1552°C 4h, W.Q. L+ σ
 (d) SH 10; 59 at %Mo 1552°C 4h, W.Q. σ +(Mo)
 (e) SH 24; 39 at %Mo 1622°C 4h, W.Q. L
 (f) SH 25; 59 at %Mo 1622°C 4h, W.Q. L+(Mo)

Photo. 3. Microstructure of Fe-Mo alloy samples.

るが, SH-23(76.5 at%Mo) の MoL_α による分析のみは 10 回測定した. この測定点のばらつきが他に比べて大きいのは焼鈍時間が短く, 試料内に偏析が残っていたためと考えられる. 他の測定点のばらつきは非常に小さく, 図中の○印の中に入る程度であった. 相対X線強度 I の化学組成に対する 1 次回帰式を検量線とし, FeK_α , MoL_α それぞれについて次式を得た.

$$I_{\text{FeK}_\alpha} = -0.8367 x_{\text{Mo}} + 0.8151 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$I_{\text{MoL}_\alpha} = 0.9310 x_{\text{Mo}} + 0.0544 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$0.4 \leq x_{\text{Mo}} \leq 0.9$$

2 相平衡試料において σ 相, (Mo) 相の組成を分析し, 1520~1630°C の σ 相, (Mo) 相の相境界線を決定した. その結果をまとめて Table 2 および Fig. 2 に示す.

σ 相の液相と平衡する側の相境界線は高温ほど高 Mo 側に曲がっている. (Mo) 相と平衡する側では, σ 相の境界線はほぼ垂直であり, 両側の境界線は 1610°C で無理なく一致する.

次に液相線組成は以下のようにして決定した. 焼鈍温度で液相であった部分は前述のように, 凝固偏析が著し

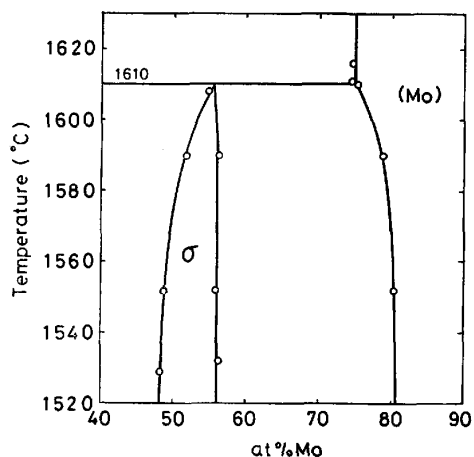


Fig. 2. Results of EPMA analysis.

く, その平均組成を EPMA で測定することができなかつた. そこで液相線付近の熱処理試料の組織観察から液相線を決定した. すなわち液相線は 1552°C では 34~36 at%Mo, 1622°C で 39at%Mo 付近にあることがわかつた. 1610°C における値はほぼ 38at%Mo と推定できる.

以上の結果から, 液相, σ 相, (Mo) 相間の不変系反応は次式で示される. ただし, 括弧内の数字はそれぞれの相の組成を表す.

$$\sigma(56\text{at}\% \text{Mo}) = \text{L}(38\text{at}\% \text{Mo})$$

$$+ (\text{Mo})(75\text{at}\% \text{Mo}), 1610^\circ\text{C} \quad \dots\dots\dots (3)$$

また, このようにして得られた相境界線の 1550°C における位置が Fe-Mo 2 元系の 1550°C における活量曲線の挙動と無理なく一致することはすでに報告した¹⁾ とおりである.

3.4 Fe-Mo 二元系状態図

本実験により確認された, σ 相の分解温度ならびに液相線, σ 相と (Mo) 相の相境界線と, 前報²⁾ で報告したクヌーゼンセル質量分析法による熱分析で求めた不変系反応温度とから Fe-Mo 二元系状態図を作成した. ただし, 前報で報告した各不変系反応温度は次のとおりである.

$$\sigma = \text{L} + (\text{Mo}) : 1610 \pm 1^\circ\text{C}$$

$$\delta = \text{L} + \sigma : 1503 \sim 1521^\circ\text{C}, (\text{平均 } 1509^\circ\text{C})$$

$$\alpha = \text{L} + \delta : 1454 \pm 2^\circ\text{C}$$

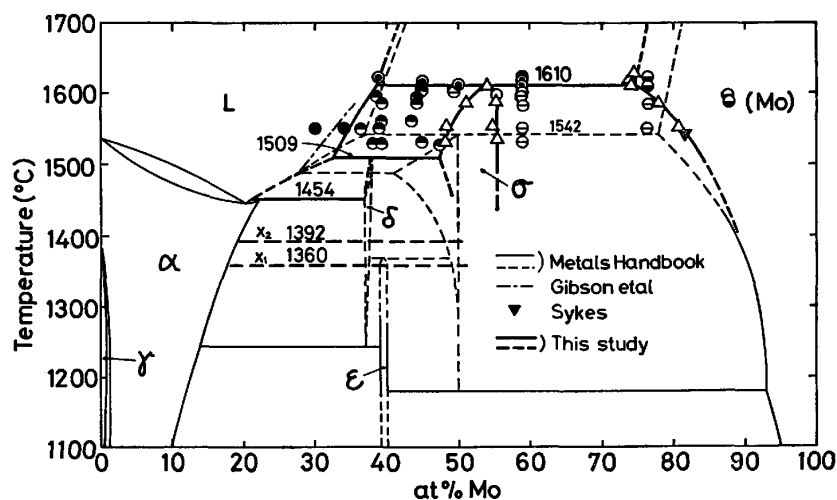
$$x_2 : 1392^\circ\text{C}$$

$$x_1 : 1360^\circ\text{C}$$

Metals Handbook (1973)³⁾ の状態図と本実験結果とを重ねて Fig. 3 に示した. 図中, 太線は本実験, 細線は Metals Handbook によるもの, 細破線は本実験結果から見て変更を要すると考えられる部分である.

Table 2. Phase boundary determination by EPMA.

Sample No.	Annealing temp. (°C)	Composition of sample (at % of Mo)	Coexisting phases	Analyzed phase	Result of analysis		
					with Fe K α	with Mo L α (at % of Mo)	mean
SH 1	1529	38.2	L + σ	σ	47.1 47.5 49.2	49.2	48.2
SH 28	1532	(60)	σ + (Mo)	σ	56.0	56.4	56.2
SH 8	1552	38.8	L + σ	σ	49.5 50.3	47.3 47.0	48.5
SH 10	1552	59.1	σ + (Mo)	σ (Mo)	57.2 81.4	54.2 79.2	55.7 80.3
SH 13	1585	44.3	L + σ	σ	51.2	51.9	51.6
SH 14	1585	59.1	σ + (Mo)	σ (Mo)	54.1 56.4 56.0 78.5 78.7	58.4 79.1	56.2 78.8
SH 55	1608	(45)	L + σ	σ	55.1 55.8	54.0 54.0	54.7
SH 53	1610	(59)	L + (Mo)	(Mo)	77.0 77.6 76.6	72.9 73.1	75.4
SH 60	1611	(50)	L + (Mo)	(Mo)	72.7 74.2 74.0 74.0	75.1 77.2	74.5
SH 52	1616	(59)	L + (Mo)	(Mo)	76.5 76.5	73.0 72.4	74.6



●: L, ⊙: L + σ , ○: σ , ⊖: σ + (Mo), ⊙: (Mo), ⊕: L + (Mo)
 Determined by microstructure observation & X-ray diffraction.
 △: Phase boundary determined by EPMA.
 —, ----: Invariant reaction determined by mass spectrometric thermal analysis.
 Fig. 3. Revised Fe-Mo binary alloy phase diagram.

4. 検 討

4.1 誤差の検討

4.1.1 測温誤差

本実験における熱処理温度設定の正確さを検証するため、純 Fe の融点付近で 1~2° 間隔の各温度で純 Fe を焼鈍し、試料外形の変化から溶融の有無を判断し、融点と設定温度を比較した。その結果、溶融開始温度は 1538°C となり、これは HULTGREN, DESAI, HAWKINS, GLEISER and KELLEY⁵⁾ の推奨値 1538°C と一致した。しかしこの推奨値には +1~-3°C 程度の不確かさがある²⁾ の

で、本実験での測温精度もこの程度と考えられる。

4.1.2 Mo の原子吸光分析誤差

各合金試料は 3~4 回分析を行いその平均値を試料の化学組成とした。分析精度は標準偏差で ± 0.7 at%, 3 回分析した場合の平均値の標準偏差は ± 0.4 at% となつた。

4.1.3 EPMA 分析誤差

Fig. 1 には均一 1 相試料を標準試料として作成した検量線(実線)とともに理論計算による検量線(破線)を示した。理論検量線作成に際しては、原子番号補正, 吸収補正, 蛍光補正にそれぞれ Duncumb-Reed 法⁶⁾, Dun-

cumb-Shields 法⁷⁾, Reed 法⁸⁾を用いた。Fig. 1 より FeK α , MoL α のどちらについても実測値と計算値では Mo 濃度で 2~5 at% の差があるが検量線の傾向は一致しており, 実測検量線は妥当なものと言える。

σ 相と (Mo) 相が平衡する試料では Photo. 3 の (b), (d) に示したように樹枝状晶組織を示し, 均一相の大きさが小さい。そのため X 線の発生領域に隣接相が入り, Mo 分析値は σ 相では真値より高めに, (Mo) 相では逆に低めになる可能性がある。一方, 液相と平衡する σ 相と (Mo) 相は組成によつては粒径が 100 μ 以上になるのでこのような原因による誤差の可能性は低いと考えられる。そこで, 液相と平衡する σ 相の Mo 分析値と, (Mo) 相と平衡する σ 相のそれとを比較すると, 両者の延長線は Fig. 2 に示したように 1610°C でほぼ一致している。また, 液相と平衡する (Mo) 相の Mo 分析値と σ 相と平衡する (Mo) 相のそれとも 1610°C で一致している。このことは σ + (Mo) 二相平衡の微細組織でも, 隣接相の影響による分析誤差は無視できる程度であることを示している。

本 EPMA 分析における単位時間当たりの X 線計数量は, FeK α で 1000~8000 c/s, MoL α で 600~1100 c/s であった。この範囲では計数管の数え落としによる分析誤差は 1% 以下であるので無視できた。また一つの分析個所で合計 50 s 電子線を照射したが, その間 X 線強度の変動幅は 1% 以下であったので電子線照射による試料表面の汚染の影響も無視できた。

4.2 従来の研究との比較

Fig. 3 には本研究結果, Metals Handbook (1973) 所載の状態図とともに GIBSON, LEE, and HUME-ROTHERY⁹⁾ による σ 相の液相線を一点鎖線で, また SYKES¹⁰⁾¹¹⁾ による (Mo) 相の Fe 固溶限を▼印で示した。

SYKES は約 50 年前に σ 相の分解温度を試料の外形および顕微鏡組織観察により図中の破線で示されるように 1542 \pm 10°C とした。また σ 相の Fe 側の相境界線を \pm 10~20°C 程度の精度で決定しているが, Mo 側の相境界線は推定に近い。Metals Handbook (1973) 所載の状態図の 0~40 at% Mo の範囲は液相線を除いて GIBSON ら, SINHA, BUCKLEY, and HUME-ROTHERY¹²⁾ の比較的最近の研究結果に基づいている。GIBSON らは熱分析により α 相, δ 相の分解温度として, それぞれ 1451 \pm 3°C, 1490 \pm 10°C を得ている。また σ 相と平衡する液相線として図中の一点鎖線を得ており, σ 相の分解反応は 1566°C まで認めていない。

1100~1480°C における (Mo) 相の Fe の溶解度曲線

は HAM¹³⁾ が格子定数の測定により決定したものである。また SYKES は 1542°C で (Mo) 相に Fe が最大約 11 wt% (18 at%) 固溶すると報告している。これらの報告と本研究結果を比較すると次のようになる。

本研究で得た σ 相の分解温度は実験誤差を考慮してもなお従来の値にくらべて約 60°C 高い。また相境界線も Mo 側に約 5 at% 偏っている。一方, この σ 相分解温度は前報で示したクヌーゼンセル質量分析法による熱分析結果と非常に良く一致している。また α 相, δ 相の分解温度の熱分析結果もそれぞれ GIBSON ら, SINHA らの報告値と一致している。

これより, 本研究で得た σ 相の分解温度の信頼性は高く, また前報で報告した熱分析法の信頼性も高いことが確かめられた。

また液相線は SYKES の推定線 (破線), GIBSON らの実測線 (一点鎖線) とおおむね一致している。

(Mo) 相中の Fe の溶解度については SYKES の結果とよく一致しており, 低温への外挿曲線は HAM の結果と大差はない。

5. 結 言

高温における Fe-Mo 2 元合金状態図を検討した。すなわち, 30~88 at% Mo の Fe-Mo 合金試料を 1529~1622°C の温度で焼鈍急冷した試料について組織観察, X 線回折, EPMA 分析により相の同定, 分析を行った。さらに本実験結果に, 前報で報告したクヌーゼンセル質量分析法による熱分析で求めた各種不変系反応温度を組み合わせて, 従来の状態図の高温部分を改訂した。

本研究を行うに当たり, 組織観察の面で種々御指導いただいた京都大学工学部助教授長村光造博士, また EPMA 測定を行っていただいた東洋アルミ株式会社八尾製作所中央研究所中川信政氏に謝意を表します。

文 献

- 1) 一瀬英爾, 円尾俊明, 佐生博保, 上島良之, 盛利貞: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1075
- 2) 上島良之, 一瀬英爾, 盛利貞: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2569
- 3) Metals Handbook 8th ed, Vol. 8 (1973) [ASM]
- 4) T. TAKEI and T. MURAKAMI: Trans. Am. Soc. Steel Treat., 16 (1929), p. 339
- 5) R. HULTGREN, D. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER, and K. K. KELLEY: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys (1973) [ASM]
- 6) P. DUNCUMB and S. J. B. REED: Proc. of Seminar on Quantitative Electron Microanalysis, 298 (1968), p. 133 [N.B.S. Special Publ.]

† 明石製作所編 “X 線マイクロアナライザ定量分析補正法” によつた。

- 7) P. DUNCUMB and P. K. SHIELDS: Proc. of Symp. on the Electron Microprobe (1966), p. 284 [John Wiley, N. Y.]
- 8) S. J. B. REED: Brit. J. Appl. Phys., 16 (1965), p. 913
- 9) W. S. GIBSON, J. R. LEE, and W. HUME-ROTHERY: JISI, 198 (1961), p. 64
- 10) W. P. SYKES: Trans. Am. Soc. Steel Treat. 10 (1926), p. 836
- 11) W. P. SYKES: 同上, 16 (1929), p. 358
- 12) A. K. SINHA, R. A. BUCKLEY, and W. HUME-ROTHERY: JISI, 205 (1967), p. 191
- 13) J. L. HAM: Trans. Am. Soc. Mech. Eng., 73 (1951), p. 415

統計

日本の主要資源輸入金額と輸入集中度 (1981年)

輸入総額 (100万ドル)	輸入上位3カ国のシェア ^{a)} (%)						
	第1位		第2位		第3位		
原油及び粗油	53 343	サウジアラビア	35.5	インドネシア	15.8	アラブ首長国連邦	14.4
石炭	5 521	オーストラリア	41.4	アメリカ	35.4	カナダ	12.5
木材	4 459	アメリカ	32.1	マレーシア	22.4	インドネシア	14.4
鉄鉱石	3 504	オーストラリア	39.3	ブラジル	24.0	インド	12.3
とうもろこし	1 867	アメリカ	99.0	南アフリカ	0.8	オーストラリア	0.2
銅鉱石	1 676	フィリピン	26.1	カナダ	21.8	パプアニューギニア	13.6
綿花	1 416	アメリカ	36.8	ソ連	12.2	メキシコ	8.2
パルプ	863	カナダ	43.1	アメリカ	36.2	—	—
砂糖	732	オーストラリア	36.5	南アフリカ	20.9	キューバ	17.8
羊毛	688	オーストラリア	75.3	ニュージーランド	12.1	南アフリカ	1.9
天然ゴム	502	タイ	74.3	マレーシア	14.5	インドネシア	9.5

a) 輸入シェアは金額ベースにて算出。

資料 日本関税協会「貿易年鑑」1982年版

「Japan 1982 国際比較統計集—世界の中の日本」((財)経済広報センター)より