

© 1986 ISIJ

鉄-タングステン二元合金状態図の高温部分の  
再検討

論 文

一瀬 英爾\*・上島 良之\*\*・宮川 昌治\*\*

Reexamination of the High Temperature Region of  
Fe-W Binary Alloy Phase Diagram

Eiji ICHISE, Yoshiyuki UESHIMA and Shoji MIYAGAWA

## Synopsis :

High temperature region of Fe-W binary alloy phase diagram was reexamined by ion intensity thermal analysis with a Knudsen cell-mass spectrometer combination and metallographic method. Temperature of two invariant reactions,  $Fe(\alpha) = L + Fe_3W_2(\epsilon)$  and  $Fe_3W_2(\epsilon) = L + (W)$  and composition of the decomposing phases were determined through the arrest temperature and the duration of the arrest appearing on the heating curves of the ion intensity. Identification and composition determination of the equilibrating phases were also carried out by metallographic examination of diffusion couples and heat treated samples.

Obtained results agreed well with some phase diagrams in the literatures. FeW ( $\sigma$ ) phase which was claimed to exist in a phase diagram in a literature was not detected in the experimental temperature range. This coincides with the behavior of the activity curves of Fe-W alloys reported by the authors previously.

The results of this study prove the ion intensity thermal analysis to be useful for the study of high temperature transformations including liquid phase.

## 1. 緒 言

筆者らは先にクヌーゼンセル質量分析計による熱分析法を開発し、Fe-Mo合金の状態図の高温部分の検討を行い、本法が満足すべき結果を与えることを示した<sup>1)2)</sup>。

Fe-W合金状態図については従来いくつかの研究が行われ、“Metals Handbook (1973)”<sup>3)</sup>や“Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Alloys (1973)”<sup>4)</sup>等においてほぼ確立されたかに見えたが、“Iron-Binary Phase Diagrams (1982)”<sup>5)</sup>に掲載された状態図では、従来から認められていた中間相  $Fe_2W$  および  $Fe_3W_2$  のほかに FeW 相の存在を、他の Fe-VIA 族合金状態図から類推している。

筆者らは Fe-W合金の活量測定をクヌーゼンセル質量分析法を用いて行つたが<sup>6)</sup>、これら中間化合物の存否の確認は活量曲線決定に不可欠であるので、本系の高温部についてクヌーゼンセル質量分析計を用いた熱分析法および熱処理試料の組織観察による検討を行い、状態図の高温部分を新たに決定した。

## 2. 実験方法

## 2.1 クヌーゼンセル・イオン強度熱分析

クヌーゼンセル質量分析計による熱分析法は、セル内の試料蒸気圧に依存するイオン強度をもつて試料温度を代表させて行う熱分析法である。本法では、質量分析計のイオン源に接続した加熱炉内に置いたクヌーゼンセルに試料を装入し、オリフィスからの分子流をイオン源に導き、イオン強度を記録しつつセルを加熱冷却する。こうしてイオン強度の加熱冷却曲線を得るが、変態点通過時の試料温度の挙動がこの加熱冷却曲線上に明瞭に現れる。

成分  $i$  のイオン強度  $I_i$  と試料温度  $T$  との間には次式の関係がある。

$$\ln(I_i T) = -\Delta H_i^\circ / RT + C \dots\dots\dots (1)$$

ここで  $\Delta H_i^\circ$  は  $i$  成分の部分モル蒸発熱、 $C$  は定数である。これを微分して温度変化に対するイオン強度変化を与える次式を得る。

$$dI_i / I_i = (\Delta H_i^\circ / RT - 1) dT / T \dots\dots\dots (2)$$

昭和 60 年 8 月 5 日受付 (Received Aug. 5, 1985)

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

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

\*\* 京都大学大学院 (現: 川崎製鉄(株)) (Graduate School, Kyoto University, Now Kawasaki Steel Corp.)

たとえば Fe の蒸発熱は約 90 kcal/g-atm であるので、1800 K 近傍で

$$dI/I \approx 25 dT/T \dots\dots\dots (3)$$

すなわちイオン強度の変動は温度の変動の約 25 倍となる。

また、熱電対による熱分析法の場合、試料内の熱伝導や熱接点周辺への伝導損失による温度指示の遅れや誤差が、とくに熱分析のような動的測定の場合、問題となることが考えられる。一方、本法の場合蒸気分子の平均自由行程がセル寸法に比べて極端に大きいことや、セルのオリフィスとイオン源間の距離に対するオリフィス開孔径の比が非常に小さいことから、得られたイオン強度は試料表面の温度を直接反映しているものと考えられ、試料温度変化に対するイオン強度変化の時間的遅れはほとんどなく追従性のよい測定が可能となる。本測定で問題となるのは試料温度とイオン強度との関係であるが、これの決定法についてはすでに詳述<sup>1)</sup>したのでここでは省略する。

本研究においては不変系反応の吸収熱量の組成依存性も測定した。加熱炉 (セルホルダー) から試料への単位時間当たりの入熱量  $dQ/d\tau$  は定常状態を仮定すると、次式によつて与えられる。

$$dQ/d\tau = k(T_h - T_s) \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 $Q$  は試料への入熱量、 $\tau$  は時間、 $k$  は熱伝導係数、 $T_h$  はホルダーの温度、 $T_s$  は試料の温度である。

比較的せまい温度範囲を考えれば、 $T_h$  を一定速度で昇温すれば、 $T_s$  もそれに追従して同じ速度で昇温し、試料が不変系反応を起こしている間は  $T_s$  は一定となるが、反応が終了すると再び上昇する。この様子を模式的に Fig. 1 に示す。

$n$  モルの試料を一定昇温速度  $dT_h/d\tau$  で加熱しつつ不変系反応温度を通過させたときのイオン強度の、すな

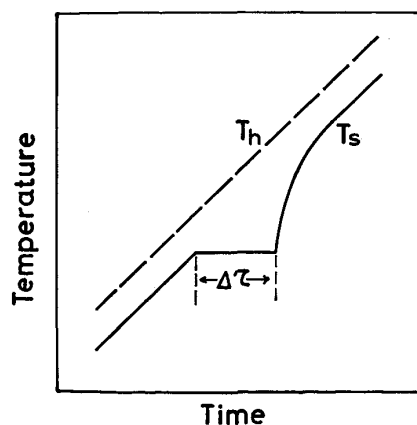


Fig. 1. Schematic diagram of change in the temperature of sample and cell holder.

わち試料温度の停滞時間を  $\Delta\tau$  とすれば

$$q = (1/n) (dT_h/d\tau) \Delta\tau^2 \dots\dots\dots (5)$$

で定義される  $q$  の値はモル当たりの変態熱に比例する。

不変系反応温度や  $q$  の測定は以下のようにして行つた。試料を一定温度に保持し、平衡状態でイオン強度を測定する定温測定を変態点上下の各温度領域で 20~30 K 間隔で数点ずつ行う。また変態点を一定昇温速度で通過する際のイオン強度曲線に現れる停滞点の強度と停滞時間を測定する。定温測定から得たイオン強度-試料温度関係と停滞点イオン強度とから変態点温度を決定し、停滞時間から上記の  $q$  の値を算出する。

装置および実験方法の詳細はすでに報告した<sup>1)</sup> ので省略する。

## 2.2 熱処理と組織観察

### 2.2.1 拡散対実験

純 Fe と純 W を接合させて高温に保持し急冷した拡散対の接合面に生じた相の組成を EPMA により分析し、その組成から相の同定を行つた。拡散対は 1713 K × 12 h 保持および 1838 K × 23 h 保持の 2 種類を作成した。すなわち、内径 9 mm、高さ 10 mm のアルミナ (商品名 SSA-S) のつばに純 Fe 約 1 g を入れ、2 mm φ 長さ約 15 mm の W 線を垂直に挿入保持して加熱し、所定温度・時間保持後水中に急冷した。1713 K の場合はいつたん 1823 K まで加熱、10 min 保持して Fe を溶融し W 線との接触を密にした後所定の熱処理を施した。

これらの試料の研磨面を 10%  $K_3Fe(CN)_6$  + 10% KOH 水溶液 (A 液) あるいは 20%  $FeCl_3$  エタノール溶液 (B 液) で腐食し光学顕微鏡および EPMA で観察した。

### 2.2.2 平衡熱処理実験

各種組成の Fe-W 合金試料の平衡熱処理試料の組織を調査した。35 at% W 以下の場合には純 Fe 片と純 W 粉末を上記アルミナにつばに装入し、所定の温度で 2 h 加熱保持し水中に急冷した。60 および 80 at% W の合金は次の 2 種類の方法で熱処理した。純 Fe および純 W 粉末を混合したものをアルミナにつばに入れ、1933 K に 3 h 加熱保持し水中に急冷した。これを試料 (A) と呼ぶ。試料 (A) を Ar アーク炉で溶融 ( $\geq 2300$  K) 急冷した後、再度 1933 K × 3 h 水中急冷の熱処理を施した。これを試料 (B) と呼ぶ。

これらの試料について、40 at% W 以下のものは B 腐食液で、60 および 80 at% W のものは A 腐食液で腐食して顕微鏡観察を行い、また、60 および 80 at% W の試料については X 線回折により (W) 相の格子定数を測定した。

拡散対および平衡熱処理実験における炉内雰囲気は、

アスカライト、五酸化りんおよび 623 K に加熱した Mg 炉を通した Ar ガスを 200 ml/min で流した。熱処理法および熱処理温度の決定法の詳細はすでに報告した<sup>2)</sup> ので省略する。

### 2.3 合金の W 分析

合金中の W 濃度の定量分析は原子吸光法によつた。W は原子吸光法においては非常に低感度の元素であり、JIS にも原子吸光法による定量法は制定されていない。筆者らは Fe が W の吸光度に対して著しい正の干渉効果があり、さらに Al を試料溶液に加えることによつて、広い Fe 濃度範囲でこの干渉効果が一定に抑制でき、かつ直線性のよい検量線が得られることを明らかにした<sup>7)</sup>。それに基づいて下記の条件で分析を行った。

試料の分解：硫酸 3 + りん酸 3 + 水 14 の混酸と硝酸、分析波長：255.1 nm、燃料ガス：C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、5.0 l/min、助燃ガス：N<sub>2</sub>O、6.0 l/min、試料溶液中の各元素の濃度：W ≤ 100 μg/ml, Fe; 500~1500 μg/ml, Al; 300 μg/ml。

合金試料作成に使用した純 Fe および純 W の化学組成は Table 1 のとおりである。

## 3. 実験結果

### 3.1 クヌーゼンセル・イオン強度熱分析

イオン強度  $I_{Fe}$  の加熱冷却曲線の例を Fig. 2 に示す。不変系反応に伴う  $I_{Fe}$  の停滞が明瞭に見られる。熱分析実験に供した試料の組成、測定温度範囲などの実験条件および変態温度および変態熱に関する実験結果を Table 2 に示した。 $\alpha$  相分解反応は 11~29 at%W で一定温度を示し、それ以上の高 W 試料では検出されなかつた。Fe<sub>3</sub>W<sub>2</sub>( $\epsilon$ ) 相の分解反応は 19~81 at%W の範囲で検出され一定温度を示した。すなわち

$$\alpha = L + \epsilon; 1820 \pm 0.4 \text{ K}$$

$$\epsilon = L + (W); 1921 \pm 0.7 \text{ K}$$

付記した範囲は平均値の標準偏差である。

また、変態熱に比例すると考えられる  $q$  の組成依存性を Fig. 3 に示した。 $\epsilon$  相分解反応については at%W < 40 および at%W > 40 のそれぞれの組成範囲でまとめた  $q$

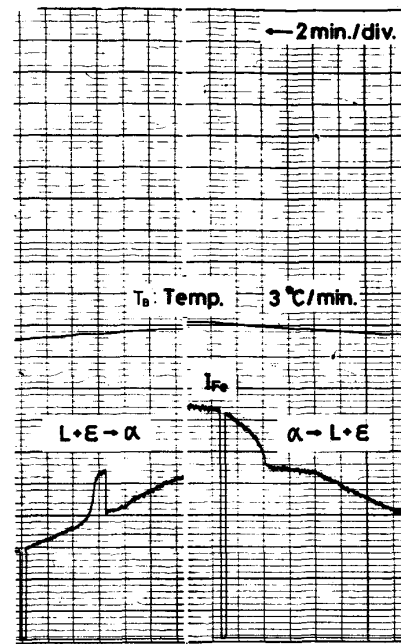


Fig. 2. Example of Knudsen cell ion intensity thermal analysis showing an invariant reaction  $\alpha = L + \epsilon$ .

と組成の一次回帰直線の交点すなわち最大の  $q$  を与える組成は約 37 at%W、また  $q=0$  となる組成はそれぞれ、ほぼ 19 および 98 at%W であつた。 $\alpha$  相の分解反応については  $q=0$  となる組成は約 40 at%W、最大値を与える組成は 11 at%W 近傍と考えられる。

なお Table 2 に示した実験のほか、組成範囲 2.8~8.8 at%W の試料についてクヌーゼンセル質量分析法による活量測定実験を行ったが 1700~1910 K の温度範囲でイオン強度の停滞は認められなかつた。しかし  $\ln(IT)$  vs.  $1/T$  曲線上に 1811~1820 K の範囲で  $\alpha \rightarrow L$  反応に相当する屈曲が見られた。

### 3.2 熱処理と組織観察

熱処理実験の結果をまとめて Table 3 に示す。

#### 3.2.1 拡散対実験

拡散対試料の接合面近傍の組織を Photo. 1 に、また接合部の EPMA による線分析結果を Fig. 4 に示す。1713, 1838 K、いずれの試料も 3 種類の相が存在する

Table 1. Chemical composition of pure iron and tungsten powder.

Pure iron															
Fe	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Co	Ti	V	Al	O	N	
>99.98	0.002	<0.005	<0.001	0.005	0.005	0.005	0.004	0.003	0.013	0.003	<0.001	0.003	0.042	0.0017	
Tungsten powder															
W	O	C	S	Fe	Ni	Mo	Si	Ca	K, Na, Mg, Cu, Mn, As, Sn, Cr, Al						
>99.98	0.0100	0.0004	<0.0001	0.002-3	0.002-3	0.003-7	0.001-2	0.0005-20	<0.0005						

Table 2. Results of Knudsen cell ion intensity thermal analysis.

Heat No.	Composition at%W	Quantity mol	Experimental temp. range K	$\alpha \rightarrow L + \epsilon$				$\epsilon \rightarrow L + (W)$				
				Heating rate K/min	Arrest time min	Relative heat absorbed	Transform. temp. K	Heating rate K/min	Arrest time min	Relative heat absorbed	Transform. temp. K	
201	11.1	0.0370	1838—1917	2.7	6.6	3179	1821					n. m.
193	11.6	0.0356	1705—1917	2.2	6.6	2299	1820					n. m.
207	14.1	0.0364	1812—1914	3.0	5.0	2060	1821					n. m.
188	14.6	0.0350	1703—1916	2.5	6.1	2658	1821					n. m.
132	18.7	0.0354	1759—1931	3.3	4.2	1644	1819	7.6	0.4	34		1919
208	18.7	0.0370	1815—1902	3.4	3.8	1327	1819					n. m.
180	24.6	0.0363	1751—1926	3.4	4.0	1499	1819	1.9	2.5	327		1924
220	27.7	0.0388	1818—1928	3.1	4.8	1841	1820	3.4	4.2	1546		1921
174	28.8	0.0372	1751—1925	3.1	3.7	1141	1818	2.6	4.3	1292		1922
125	30.2	0.0356	1753—1937	2.8	3.5	963	1819					n. g.
129	46.8	0.0421	1784—1941				n. d.	2.2	6.4	2140		n. g.
219	60.4	0.0302	1775—1930				n. d.	2.5	4.0	1325		1919
"	"	"	"				"	"	"	"		1921
127	63.0	0.0288	1777—1942				n. d.	3.6	3.6	1620		n. g.
182	80.6	0.0196	1775—1933				n. d.	2.6	2.6	897		1918
"	"	"	"				"	"	"	"		1918
213	81.0	0.0210	1772—1925				n. d.	2.5	2.1	525		1922
"	"	"	"				"	"	"	"		1921

n. m.; not measured, n. d.; not detected, n. g.; no good

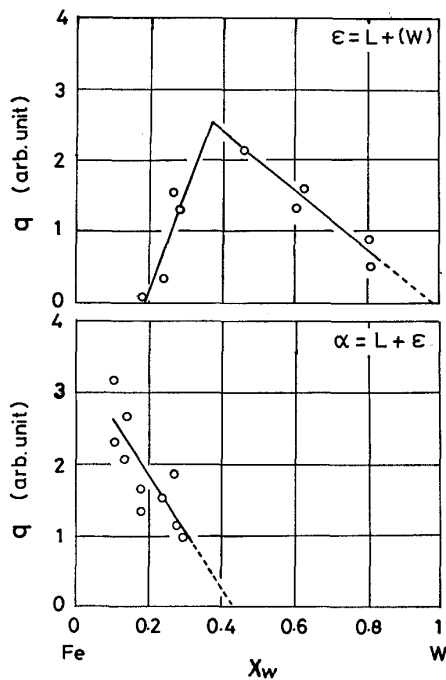


Fig. 3. Composition dependence of relative heat value  $q$  absorbed during invariant reactions  $\epsilon = L + (W)$  and  $\alpha = L + \epsilon$ .

ことがわかる。線分析結果から、W側からFe側に向かって存在する三つの相の組成は大略それぞれ、100、40～50、10～20 at%Wである。これらは、1713 Kでは(W)相、 $\epsilon$ 相、 $\alpha$ 相、また1838 Kでは(W)相、 $\epsilon$ 相、液相の各相であると考えられる。Photo. 1に示すように、10%K<sub>3</sub>(CN)<sub>6</sub>+10%KOH水溶液(A液)では(W)相は茶色に、 $\epsilon$ 相は薄茶色に着色され、 $\alpha$ 相は着色されない。 $\epsilon$ 相と(W)相の識別は容易であるが、液相と $\epsilon$ 相の境界はやや不明瞭である。20%FeCl<sub>3</sub>エタノール液(B液)では液相と $\epsilon$ 相の界面が腐食され両相は

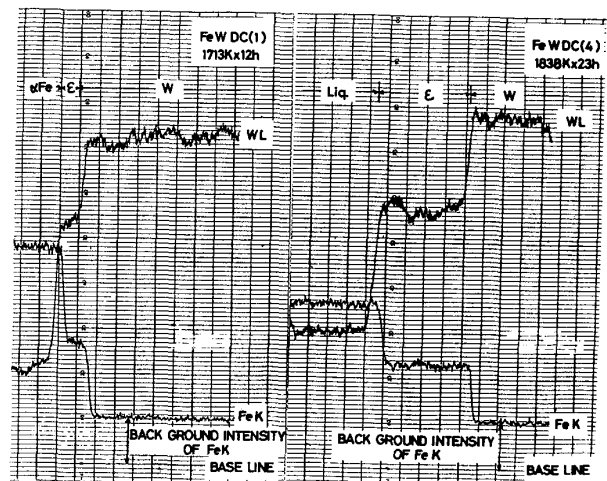


Fig. 4. Results of EPMA line analysis of Fe-W diffusion couples.

明瞭に識別できるが、 $\epsilon$ 相と(W)相の識別は難しい。そこで平衡熱処理試料の相同定においては40 at%W以下の合金はB液で、それ以上の高W合金はA液で腐食を行った。

### 3.2.2 X線回折による相の同定

1860および1855 Kで処理した組成19.9および34.9 at%Wの試料WH2およびWH3について粉末X線回折により相の同定を行った。得られたピークをJCPDS<sup>9)</sup>カードに記載された $\alpha$ -Fe、W、 $\epsilon$ および $\delta$ 相のピークと比較した。その結果WH2には $\epsilon$ および $\alpha$ 相が確認された。このうち $\alpha$ 相は焼鈍温度では液相であつたと考えられる。またWH3では $\epsilon$ 相のピークのみが認められた。

次に1933 Kにおける熱処理試料FW 60A～80Bに見られる(W)相の格子定数から(W)相の組成を計算し<sup>9)10)</sup>、 $97.4 \pm 0.15$  at%Wを得た。これらのうち試料(A)は純

Table 3. Results of annealing experiments.

Heat No.	Composition at%W	Annealing temp. K	Annealing time h	Phases at annealing temp.	Identified phase by X-ray diffraction
DC (1)		1713	12	$\alpha, \epsilon, (W)$	
DC (2)		1838	23	$L+\epsilon, \epsilon, (W)$	
WH14	6.0	1840	2	L	
WH15	8.1	1841	2	L	
WH16	10.0	1841	2	L	
WH17	14.0	1841	2	$L+\epsilon$	
WH13	20.0	1845	2	$L+\epsilon$	
WH3	34.9	1855	2	$L+\epsilon$	$\epsilon^c$
WH5	7.0	1860	2	L	
WH6	10.0	1860	2	L	
WH18	14.0	1863	2	L	
WH19	16.0	1867	2	$L+\epsilon$	
WH2	19.9	1860	2	$L+\epsilon$	$\epsilon, L$ (as $\alpha$ ) <sup>d)</sup>
FW60A <sup>a)</sup>	60	1933	3	$L+(W)$	$(W)^{e)}$
FW80A <sup>a)</sup>	80	1933	3	$L+(W)$	$(W)^{e)}$
FW60B <sup>b)</sup>	60	1933	3	$L+(W)$	$(W)^{e)}$
FW80B <sup>b)</sup>	80	1933	3	$L+(W)$	$(W)^{e)}$

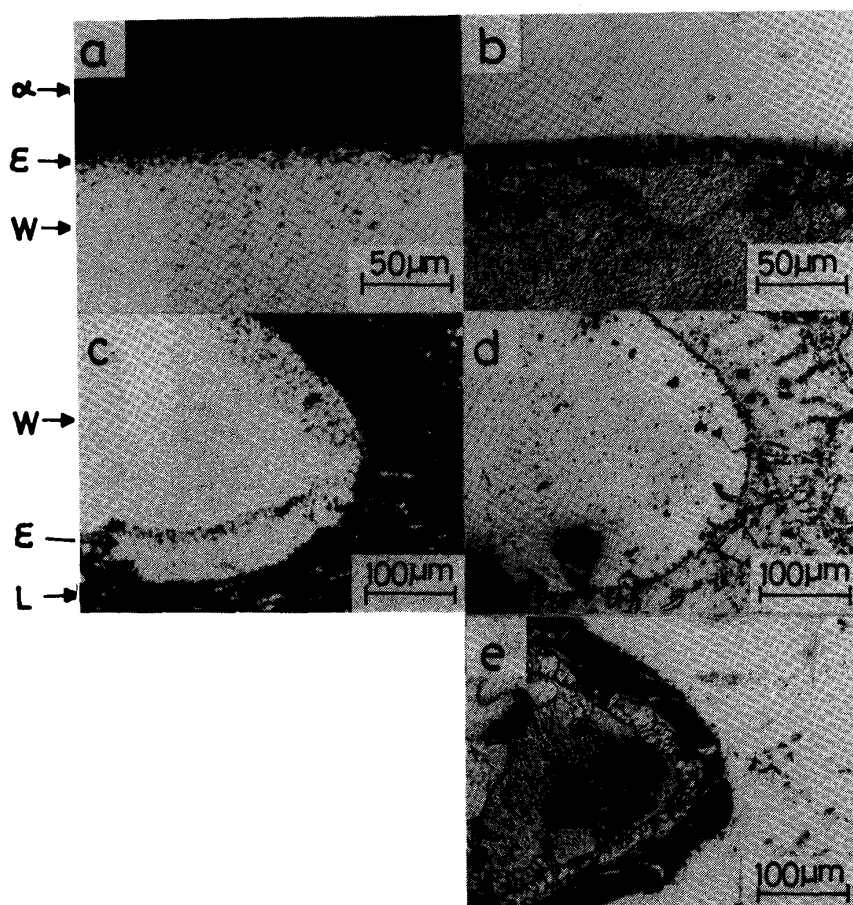
a) Samples were prepared in situ from Fe chip and W powder

b) Samples prepared in A series were arc melted and then again subjected to annealing

c) No other peaks were observed

d) Composition of liquid was determined from the lattice parameter

e) Composition of (W) was determined from the lattice parameter



(a) 1713K 12h, WQ RE image  
 (b) 1713K 12h, WQ Microscopic structure, etching solun. A  
 (c) 1838K 23h, WQ RE image  
 (d) 1838K 23h, WQ Microscopic structure, etching solun. B  
 (e) 1838K 23h, WQ Microscopic structure, etching solun. A

Photo. 1. Microstructure of Fe-W diffusion couples.

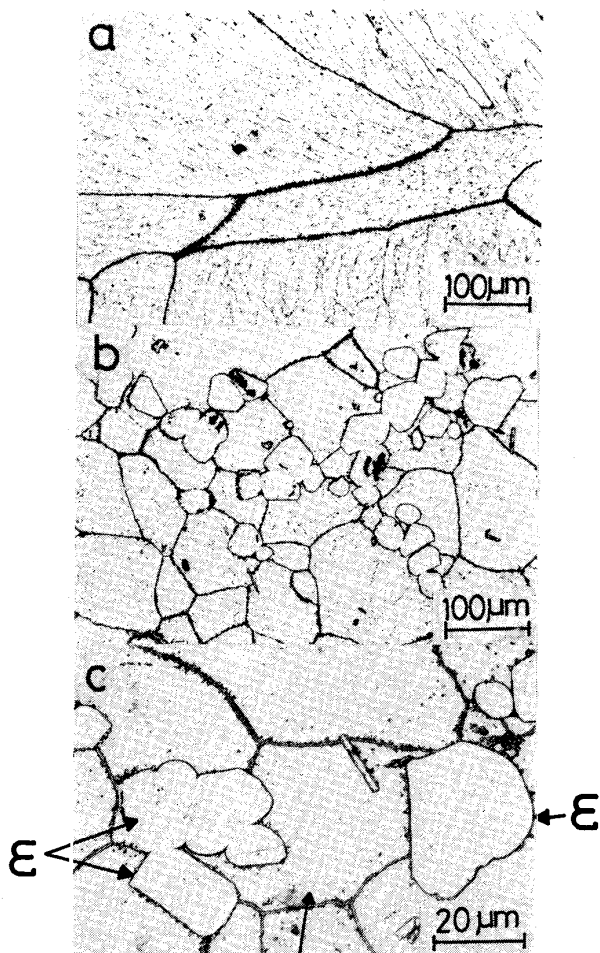
Feと純Wとから出発した試料であり、試料(B)は高W融液から晶出した(W)相が存在する試料である。両者は互に逆方向から平衡に向っているにもかかわらず4試料の格子定数から計算した組成がよい一致を示したことはこれらの試料が平衡状態にあったことを示している。

### 3.2.3 平衡熱処理実験

1860 K 近傍で焼鈍した 14.0 および 16.0 at%W の

試料の組織を Photo. 2 に示す。14.0 at%W では液相一相、16.0 at%W では液相+ $\epsilon$ 相であった。1840 K 近傍では 10 ないし 14 at%W の中間に液相線があると考えられる。これらの結果から 1873 K での液相線組成は 15~16 at%W 付近にあると考えられる。

FW 60A, 80A, それらをアーク溶解した試料および FW 60B, 80B の組織を Photo. 3 に示す。いずれも



(a) 14at%W, 1853K 2h, WQ.  
(b), (c) 16at%W, 1853K 2h, WQ.

Photo. 2. Microstructure of samples equilibrated around the liquidus.

L+(W) 相を示している。すなわちこの温度では液相と(W) 相との間に中間相は存在しない。

この他に 43 at%W 試料について 1830 K × 20 h および 1860 K × 2 h の熱処理を行つたが、いずれの試料にも液相, ε 相, (W) 相が存在し平衡に到達していないことがわかつた。

### 3.3 Fe-W 平衡状態図

クヌーゼンセル・イオン強度熱分析実験および熱処理実験の結果をまとめて、Metals Handbook 所載の Fe-W 平衡状態図上に示した (Fig. 5)。実験を行つた温度範囲で FeW(σ) 相の存在は否定された。

## 4. 検 討

### 4.1 実験誤差

クヌーゼンセル・イオン強度熱分析実験においては、Pd を同様に熱分析し、その融点  $1827 \pm 0.4$  K を用いて温度補正を行つた。本研究中 6 回行つた Pd 融点に対する補正值の標準偏差は 0.8 K であつた。

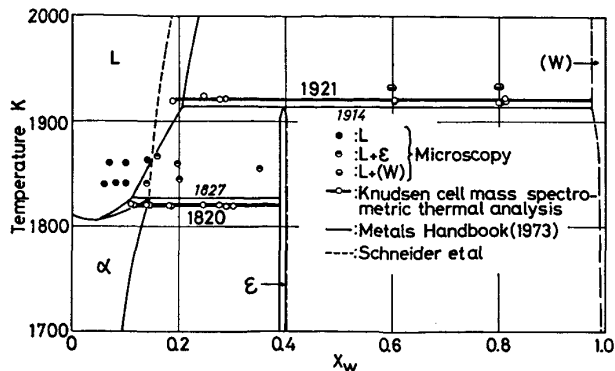


Fig. 5. Phase diagram of Fe-W alloy.

熱処理実験における焼鈍温度は、Fe (融点 1811 (+0, -3) K) を試料と同様の方法で熱処理し、その外形の変化から溶融の有無を判断し  $\pm 1$  K 程度の精度を有することがわかつた。

熱分析に用いた試料の W 濃度を原子吸光分析法により測定したが、この分析精度は標準偏差で 0.06 at% であつた。また熱処理試料は配合組成を試料組成としたが、焼鈍中の重量変化から、組成の変動は相対誤差で 1% 程度と推定される。

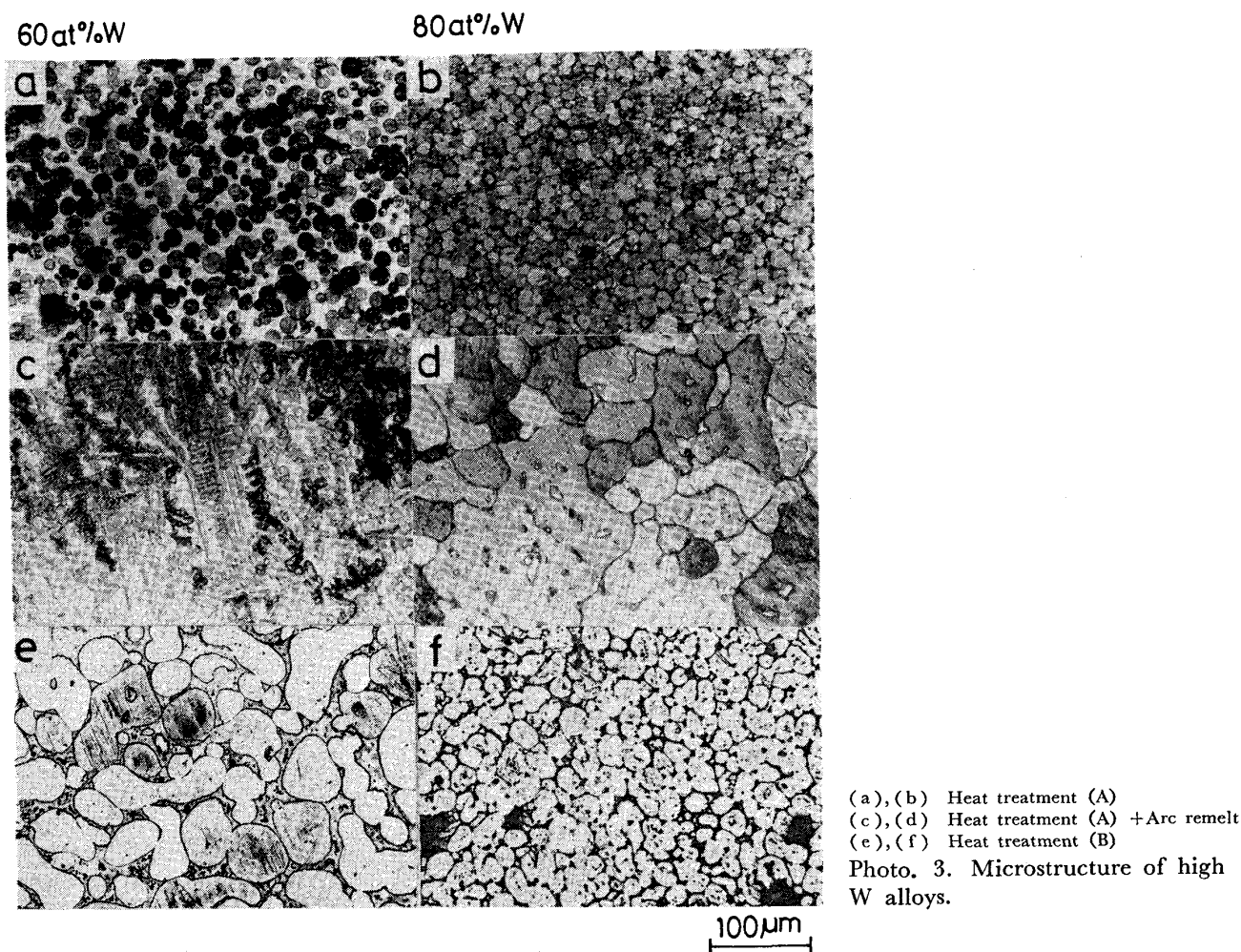
### 4.2 従来の研究との比較

Fig. 5 には SCHNEIDER<sup>11)</sup> の報告の一部である  $Fe_3W_2$  (ε) 相と平衡する液相線を破線で示した。

本系に関しては古くから多くの研究が報告されている。40 at%W 以下の組成で 1820 K 近傍に見られる不変系反応は SYKES らの初期の研究<sup>12)13)</sup> および SCHNEIDER ら<sup>11)</sup> の研究では  $L = \alpha + \epsilon$  の共析反応とされていたが、SYKES らの新しい研究<sup>14)</sup>、SINHA ら<sup>10)</sup> や KIRCHNER ら<sup>15)</sup> の研究では  $\alpha = L + \epsilon$  の包析反応とされている。HANSEN<sup>16)</sup>、Metals Handbook (1973)<sup>3)</sup>、HULTGREN ら<sup>4)</sup> および KUBASCHEWSKI<sup>5)</sup> の提案した状態図はすべて包析反応としており反応温度は 1813~1821 K となつている。本研究結果の  $1820 \pm 0.4$  K はこれらとよい一致を示している。またその組成範囲についても本研究結果と従来の報告とはほぼ一致している。

次に  $Fe_3W_2$  (ε) 相の分解反応は包析反応であり、その温度として 1921 K を得たが、上記 4 状態図では 1910~1914 K となつている。この包析反応における ε 相組成は本研究の吸熱量測定からは約 38 at%W を得たが、上記 4 状態図では 39.8~40 at%W を与えている。反応熱測定の精度から見てこの一致は良好なものと考えられる。熱処理実験および ε 相分解反応の検出下限からこの温度における液相線の位置はすこし低 W 濃度側へずれるようである。

最後に、さらに高温で分解する FeW(σ) 相については



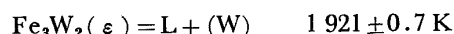
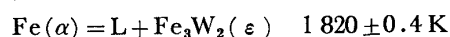
(a), (b) Heat treatment (A)  
 (c), (d) Heat treatment (A) + Arc remelt  
 (e), (f) Heat treatment (B)  
 Photo. 3. Microstructure of high W alloys.

GOLDSCHMIDT がその存在を主張したとして REUTH<sup>17)</sup> が検討を行い実験的にその存在を否定した。しかし KUBASCHEWSKI<sup>5)</sup> は RAYNOR<sup>18)</sup> の VA, VIA 族元素と VIIA, VIII 族元素との間に形成される電子化合物に関する推論に基づいて Fe-Mo 系と同様な  $\sigma$  相の存在を示唆している。筆者らの実験において、最高 1943 K までの実験温度範囲で  $\epsilon$  相分解の不変系反応より高温での変態点は検出できなかつたことおよび発熱量の組成依存 (Fig. 3) および拡散対の組織観察とから、KUBASCHEWSKI の予想したような  $\epsilon$  相は存在しないと考えることができる。このことは先に報告した活量曲線の推移と一致する。高温における熱力学的性質の方が、急冷試料の組織観察に比べて高温における相関係をより直接的に示すと考えることができるのでこの一致は  $\sigma$  相の否定に強い根拠となり得る。

## 5. ま と め

Fe-W 二元合金状態図の高温部分をクヌーゼンセル質量分析計によるイオン強度熱分析法および熱処理実験によって検討し下記の結果を得た。

1) 次の各不変系反応温度を得た。



2)  $\text{Fe}_3\text{W}_2(\epsilon)$  相の分解温度における  $\text{Fe}_3\text{W}_2(\epsilon)$  相および (W) 相の組成はそれぞれ約 40 at%W および 97.4 at%W であつた。これらは従来報告されている状態図とほぼ一致している。

3) 一部の状態図でその存在が示唆された  $\text{FeW}(\sigma)$  相は実験温度範囲内 (1700~1940 K) で、イオン強度熱分析および熱処理実験のいずれにおいても検出されなかつた。このことは先に報告した Fe-W 合金の 1823~1873 K における活量曲線の推移と一致する。

4) クヌーゼンセル質量分析計によるイオン強度熱分析法が高温における液相を含む相変態の研究に有用であることが示された。

## 文 献

- 1) 上島良之, 一瀬英爾, 盛利貞: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2569
- 2) 上島良之, 一瀬英爾, 盛利貞: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 556
- 3) Metals Handbook 8th ed. 8 (1973), [ASM]

- 4) R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER and K. K. KELLY: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys (1973), [ASM]
- 5) O. KUBASCHEWSKI: Iron-Binary Phase Diagrams (1982) [Springer-Verlag]
- 6) 上島良之, 山名 寿, 杉山豊子, 一瀬英爾: 鉄と鋼, 70(1984), p. 549
- 7) 上島良之, 宮川昌治, 一瀬英爾, 盛 利貞: 鉄と鋼, 68(1982), S 306
- 8) JCPDS card No. 20-538, No. 3-0920
- 9) A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys (1958), p. 664
- 10) A. K. SINHA and W. HUME-ROTHERY: JISI, 205 (1967), p. 1145
- 11) R. SCHNEIDER and R. VOGEL: Arch. Eisenhüttenwes., 26 (1955), p. 483
- 12) W. P. SYKES: Trans. AIME, 73 (1926), p. 968
- 13) W. P. SYKES and K. R. VAN HORN: Trans. AIME, 105 (1933), p. 198
- 14) W. P. SYKES: Trans. ASM, 24 (1936), p. 541
- 15) G. KIRCHNER, H. HARVIG and B. UHRENIUS: Metall. Trans., 4 (1973), p. 1059
- 16) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys 2nd ed. (1958)
- 17) E. C. van REUTH: Trans. Metall. Soc. AIME, 215 (1959), p. 216
- 18) G. V. RAYNOR: J. of Less-Common Metals, 29 (1972), p. 333