

高圧力下の Fe-Mo 系の Fe 側状態図

/////////
論文
/////////

南埜 宜俊*・山根 寿己*・荒木 秀樹*²
平木 明敏*³・宮本 欽生*⁴

Phase Diagram of Fe Rich Side of Fe-Mo System under High Pressure

Yoritoshi MINAMINO, Toshimi YAMANE, Hideki ARAKI,
Akitoshi HIRAKI and Yoshinari MIYAMOTO

Synopsis:

High-pressure phase diagrams of the iron-rich Fe-Mo system were determined by a diffusion-couple method and the results were compared with the calculated phase diagrams. Under high pressure the α -phase region became narrower, while the γ -region wider. When the pressure was about 3.2 GPa, the γ -loop was no more present and instead the contracted γ -field appeared in the Fe-Mo system.

Key words: phase diagram; diffusion; high pressure; iron; molybdenum.

1. 緒 言

金属材料の開発は永年にわたり行われているが、新材料の開発には従来の方法とは異なつた手法が必要である。その一つの方法として高圧力の利用がある。高圧力下での結晶構造の変化による組織制御、新材料の出現、さらには常圧力下で得難い合金相の合成等のような材料開発や技術開発の可能性があり期待がかけられる。高圧力技術の進歩と共に高圧力下の金属物性は近年数多く報告されているが、高圧力下の物質合成等の基礎となる高圧力下の状態図については1成分系(純金属)の圧力-温度状態図に関するものが多く¹⁾、合金中の相平衡への圧力の影響についての報告、すなわち、組成-圧力-温度状態図については極めて限られた系で報告されているにすぎない²⁾³⁾。単純な純金属への高圧力の影響と異なり、合金の平衡状態に対して高圧力は複雑な影響を与え、常圧力下の状態図とは様相の異なつた状態図になる可能性がある⁴⁾⁵⁾。平衡状態図の研究でよく行われている平衡に達するまでの長時間の熱処理は、高圧力下の研究では不可能に近く研究報告の少ない原因の一つである。相変態の測定法として、電気抵抗法、示差熱分析法、光学顕微鏡観察、電子顕微鏡観察、X線回折法、拡散対法などがある。それらの中で拡散対法は長時間の熱処理を必要

とせず相境界濃度だけでなく金属間の反応による化合物相の出現も同時に測定できる有力な方法であり、高圧力下の状態図研究に適している。

常圧力下の Fe-Mo 系の状態図は今までに数多くの研究がなされており^{6)~11)}、KUBASCHEWSKI によると Fe-Mo 系の Fe 側には約 2 at% Mo まで広がるオーステナイト (γ) ループがあり、フェライト (α) 相は最大 22 at% Mo の固溶体を形成し中間相 { λ 相: Fe₂Mo, R 相: Fe₅Mo₃, μ 相: Fe₃Mo₂} と平衡している。しかし、高圧力下の状態図については純鉄と純モリブデンの融点への圧力の影響が報告されているだけであり¹⁾、高圧力下の Fe-Mo 系状態図についての報告はない。本研究の目的は、拡散対法により 3.2 GPa (すなわち 32 000 気圧) までの高圧力下での Fe-Mo 系の Fe 側状態図を決定し、高圧力下の状態図計算と比較し熱力学的に検討することにある。

2. 実験方法

2.1 高圧力下の拡散対法

大阪アサヒ(株)の直径 4 mm のモリブデン材を 2.5 mm の厚さに切断し円板を作製した。純鉄と Fe-Mo 合金は昭和電工(株)製の電解鉄と日本新金属(株)製のモリブデンのブリケットから高周波真空溶解炉にて作製し、

昭和 62 年 4 月 27 日受付 (Received Apr. 27, 1987)

- * 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)
- *² 大阪大学大学院(現:住友電気工業(株)) (Graduate School, Osaka University, Now Sumitomo Electric Industries, Ltd.)
- *³ 大阪大学大学院(現:日立金属(株)) (Graduate School, Osaka University, Now Hitachi Metals Ltd.)
- *⁴ 大阪大学産業科学研究所 工博 (The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University)

Table 1. Chemical compositions of metals.

wt%	Fe	Mo	C
Pure Fe	99.9up	—	0.003
Fe-Mo alloy	Bal.	7.75	0.002
	Bal.	13.4	0.005
Pure Mo	—	99.96	0.0015

1 373 K, 260 ks で均一化焼鈍した。これらの金属の組成を Table 1 に示す。これらの金属を室温で線引により直径 4 mm の線材にした。鉄の線材と合金はそれぞれ 2.5 mm と 5 mm の厚さに切断し円板状にした。これらの円板の表面をエメリー紙で研磨した。その後、バフ研磨により 0.05 μm のアルミナ粉を用いて鏡面に仕上げ、アセトン中で超音波洗浄した。

常圧力（以下、0 GPa と記述）下の拡散焼鈍用の拡散対は上記の円板状の純鉄とモリブデンを用いてクランプ法により作製した。モリブデンは酸化されやすいので、この拡散対をシリカチューブ内に水素を 5% 含むアルゴンガスと共に封入した。このガスの圧力は拡散焼鈍温度で 0.1 MPa になるようにした。封入した試料は電気炉内にて 1 223~1 573 K の温度、3.6~129.6 ks の時間で拡散焼鈍した。（一部の試料を高純度アルゴンガスと共にシリカチューブ内に封入し拡散焼鈍したが、研究結果にはアルゴンガス中に含まれる水素の影響による差は見うけられなかつた。）拡散温度は ± 1 K 以内で制御した。拡散焼鈍後、水中で冷却した。

高圧力下の実験方法については既に報告しており¹²⁾、その方法に従った。高圧力下での拡散焼鈍は 1 200 t プレス機をもつ立方体タンクステンカーバイド (WC) アンビル型高圧力発生装置により行つた。拡散対は高圧力セル内に挿入した。高圧力セルはボロンナイトライド (BN)、パイロフィライト ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)、グラファイトヒーター、熱電対から構成されている。BN は熱的に安定で優れた潤滑作用をもち、パイロフィライトは圧力媒体とガスケットの役目を果す。高圧力 (2.1~3.2 GPa) を拡散対に加えた後、グラファイトヒーターに通電し拡散対を加熱した。拡散対の温度は拡散対に隣接した熱電対により測定した。所定の拡散温度には 120 s 以内で昇温し、拡散温度は ± 2 K 以内で制御した。その冷却は加圧力下で 60 s 以内で行つた。特に冷却開始からの冷却速度は 40 K/s 以上である (Fe-Mo 系の α -Fe 固溶体は冷却速度が遅いとウィドマンステッテン組織を形成することが報告されているが¹¹⁾、本研究ではこのような組織などは形成されず典型的な濃度距離曲線が得られた)。試料温度が室温になつてから高圧力を除いた。生成した中間相が脆いために高圧力下で焼鈍した拡散対

を高圧力セルから取り出すときに Mo が拡散対から外れた。熱電対の熱起電力の圧力補正は HANNEMANN ら¹³⁾と同様の方法に従つた。圧力補正は Bi の I-II 転移 (2.55 GPa) と Bi の II-III 転移 (2.70 GPa) の圧力定点により行つた。拡散対以外に、目的とする濃度の Fe-Mo 合金も高圧力下で焼鈍した。それらの焼鈍温度は 1 023~1 573 K, 焼鈍時間は 3.6~57.6 ks, 焼鈍圧力は 2.1~3.2 GPa である。

焼鈍後、試料の酸化、蒸発、表面拡散の影響部を切断と研磨により取り去つた。拡散対は樹脂に埋め込んだ後、拡散方向と平行に研磨し 0.05 μm アルミナ粉により仕上げた。拡散対の濃度距離曲線を拡散方向に平行に日立製作所製 (X-650 型) 波長分散型 X 線マイクロアナライザー (EPMA) により測定した。その特性 X 線強度は ZAF 法¹⁴⁾¹⁵⁾と組成の判明している Fe-Mo 合金の標準試料により濃度に変換した。組織観察は試料をナイトール (5% 硝酸) で腐食し、Kevex 社製のエネルギー分散型濃度分析装置 (EDX) を持つ走査型電子顕微鏡 (SEM) により行つた。母相と析出物の濃度分析を EDX により測定し、濃度補正は装置に付属している濃度補正プログラム (Magic V) を使用した。

2.2 高圧力下の状態図計算法

KAUFMAN と NESOR¹⁶⁾によると、0 GPa 下の 2 元素 i, j 合金における固溶体 Z 相の自由エネルギー G_{ij}^Z は正則溶体近似により、

$$G_{ij}^Z = X_i^Z G_i^Z + X_j^Z G_j^Z + RT \{ X_i^Z \ln(X_i^Z) + X_j^Z \ln(X_j^Z) \} + {}^{EX}G_{ij}^Z, \dots \dots \dots (1)$$

と表される。ここで添え字 i, j は原子種である。T は温度、R はガス定数、X はモル分率、 ${}^0G_j^Z$ は Z 相中の純粋な j 元素の自由エネルギーである。 ${}^{EX}G_{ij}^Z$ は Z 相中の過剰自由エネルギーであり、相互作用パラメーター Ω_{ij}^Z を用いると

$$\begin{aligned} {}^{EX}G_{ij}^Z &= {}^{EX}H_{ij}^Z - T {}^{EX}S_{ij}^Z \\ &= \Omega_{ij}^Z X_i^Z X_j^Z \\ &= ({}^H\Omega_{ij}^Z - T {}^S\Omega_{ij}^Z) X_i^Z X_j^Z \\ &\dots \dots \dots (2) \end{aligned}$$

となる。ここで、H と S はエンタルピーとエントロピーである。この相互作用パラメーターは、

$${}^H\Omega_{ij}^Z = \sum_{k=0}^Z {}^H A_k^Z (X_j^Z - X_i^Z)^k \dots \dots \dots (3)$$

$${}^S\Omega_{ij}^Z = \sum_{k=0}^Z {}^S A_k^Z (X_j^Z - X_i^Z)^k \dots \dots \dots (4)$$

である。ここで A^Z は定数である。

金属間化合物 M 相については固溶領域のない中間相として存在すると仮定し、その自由エネルギー ΔG^M は温度のみの関数として、

Table 2. Selected the thermodynamic data for the phases of the Fe-Mo system (G^0 , ΔG , H^E in J/mol; S^E in J/K mol).

Lattice stability values ¹⁶⁾	
${}^0G_{Fe}^{fcc} - {}^0G_{Fe}^{bcc} = 5235.02 - 9.40061 \cdot T + 0.529485 \cdot 10^{-2} T^2 - 0.922154 \cdot 10^{-6} T^3$	
${}^0G_{Mo}^{fcc} - {}^0G_{Mo}^{bcc} = 10460 + 0.6276 \cdot T$	
Thermodynamic data ¹⁷⁾	
bcc phase	
$H^E = X_{Mo} \cdot X_{Fe} \cdot (32844.4 + 627.600 \cdot (X_{Mo} - X_{Fe}) + 1 \cdot 10^{-16} \cdot (X_{Mo} - X_{Fe})^2)$	
$S^E = X_{Mo} \cdot X_{Fe} \cdot (4.40189 - 2.63084 \cdot (X_{Mo} - X_{Fe}) + 2.16870 \cdot (X_{Mo} - X_{Fe})^2)$	
fcc phase	
$H^E = X_{Mo} \cdot X_{Fe} \cdot (25083.1 + 292.880 \cdot (X_{Mo} - X_{Fe}) + 1 \cdot 10^{-16} \cdot (X_{Mo} - X_{Fe})^2)$	
$S^E = X_{Mo} \cdot X_{Fe} \cdot (4.40189 - 2.63084 \cdot (X_{Mo} - X_{Fe}) + 2.16870 \cdot (X_{Mo} - X_{Fe})^2)$	
Compounds (bcc Fe and Mo standard states)	
$Fe_{0.666}Mo_{0.333}$	$\Delta G = -1582.55 - 3.28172 \cdot T + 0.177732 \cdot 10^{-2} \cdot T^2$
$Fe_{0.64}Mo_{0.36}$	$\Delta G = 5750.38 - 8.58014 \cdot T + 0.159988 \cdot 10^{-2} \cdot T^2$
$Fe_{0.6}Mo_{0.4}$	$\Delta G = -1897.05 - 1.18944 \cdot T - 0.293503 \cdot 10^{-4} \cdot T^2$

$$\Delta G^M = \sum_{k=0}^2 B_k^M T^k \dots\dots\dots (5)$$

と表される。ここで B^M は定数である。0 GPa 下の Fe-Mo 系の状態図計算に用いる定数については NUESLER ら¹⁷⁾ により報告されており Table 2 に示す。

本研究では高圧力下の状態図を計算するために、熱力学より高圧力 P 下の Z 相の自由エネルギー $G^Z(P)$ と 0 GPa 下の自由エネルギー $G^Z(0)$ との関係式、

$$G^Z(P) = G^Z(0) + \int_0^P V^Z dP \dots\dots\dots (6)$$

を用いる¹⁶⁾¹⁷⁾。ここで V^Z は Z 相のモル体積である。上記の常圧力下の状態図の計算は(6)式の右辺の第1項に対応する。(6)式の第2項を計算するために相のモル体積については濃度依存性、温度依存性、圧力依存性を考慮して以下に示す近似式で表す。

$$\Delta V_i^{Z-W} = \{\Delta V^0 + K_T T + K_X (X_i^Z + X_i^W) / 2\} f(P) \dots\dots\dots (7)$$

ここで ΔV_i^{Z-W} は i 成分の Z 相と W 相とのモル体積の差、 ΔV^0 は 0 GPa ($P=0$) における温度 $T=0$ (K) のときの i 成分の Z 相と W 相とのモル体積の差、 K_T は温度依存性の定数、 K_X は濃度依存性の定数、 $f(P)$ は圧力依存性を示す関数である。これらの依存性を示す定数と関数は文献を参考にして決定した^{6)8)20)~23)}。 α 相と γ 相の ΔV_{Fe}^{Z-W} に関して、 $\Delta 0V_{Fe}^{Z-W}$, K_T , K_X は PEARSON のデータ集²²⁾²³⁾ と WEVER による報告²⁰⁾ より算出した。圧力依存性は鉄鋼便覧²¹⁾ から引用した。Mo についても同様の値を採用した。 α 相と中間相の ΔV_j^{Z-W} については、中間相のモル体積⁶⁾⁸⁾ は報告があるが、温度、濃度、圧力依存性についてはその報告がな

Table 3. The values used in equation $\Delta V_i^{Z-W} = \{\Delta V^0 + K_T T + K_X (X_i^Z + X_i^W) / 2\} f(P)$ for calculation of phase diagram of Fe-Mo system.

	γ phase- α phase	Compound- α phase	Compound- γ phase
ΔV^0 (m ³ /mol)	$-1.49 \cdot 10^{-7}$	$\lambda; 5.2 \cdot 10^{-7}$ $R; 5.1 \cdot 10^{-7}$ $\mu; 5.9 \cdot 10^{-7}$	$\lambda; 7.9 \cdot 10^{-7}$ $R; 7.7 \cdot 10^{-7}$ $\mu; 8.5 \cdot 10^{-7}$
$\frac{K_T}{(m^3/mol/K)}$	$6.11 \cdot 10^{-11}$	$-6.11 \cdot 10^{-11}$	0
$\frac{K_X}{(m^3/mol)}$	$2.84 \cdot 10^{-7}$	$-1.98 \cdot 10^{-6}$	$-2.566 \cdot 10^{-6}$
$f(P)$	$(1 + P/2.75/10^{10})^{-0.169}$		

T ; [K], X ; mole fraction, P ; [Pa].

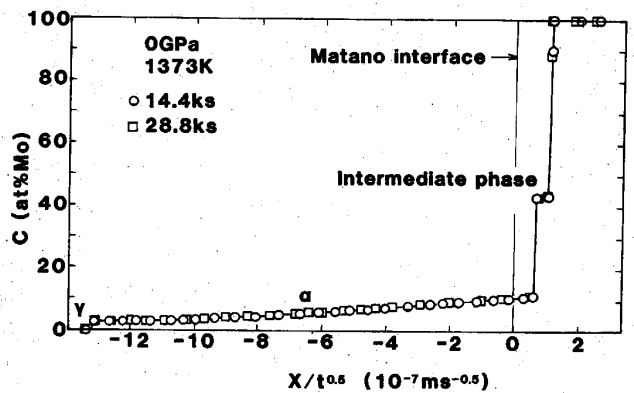


Fig. 1. Diffusion profiles of the diffusion couple annealed at 1373 K for various times under 0 GPa.

いので、それらの依存性については α 相のものを採用した。 γ 相と中間相についても同様であるが、依存性の値はゼロとした。それらについて Table 3 に示す。

上述の自由エネルギー曲線を用いて、平衡する2相の化学ポテンシャルが等しく平衡組成において自由エネルギー曲線の接線の勾配が等しいという平衡条件、すなわち、平衡する二つの相の自由エネルギー曲線に共通の接線が存在し、その接線の示す自由エネルギーが最少である合金濃度を求めることにより状態図計算を行った。自由エネルギー関数より平衡する合金濃度を得るために Newton-Raphson 法を用いて計算を遂行した²⁴⁾。

3. 結果と考察

Matano 界面からの路離 x を拡散時間 t の平方根で除したパラメーター ($x/t^{1/2}$) により 0 GPa, 1373 K で拡散焼鈍した拡散対の濃度距離曲線を Fig. 1 に示す。濃度距離曲線よりわかるように、 γ 相に接して幅の広い α 相と非常に狭い中間相、そして Mo 相がある。状態図に示される2相共存領域は拡散領域では現れず、平衡する2相が拡散領域中に互いに隣接して出現する。その境界面では濃度距離曲線に濃度の飛躍があり、相境界濃度

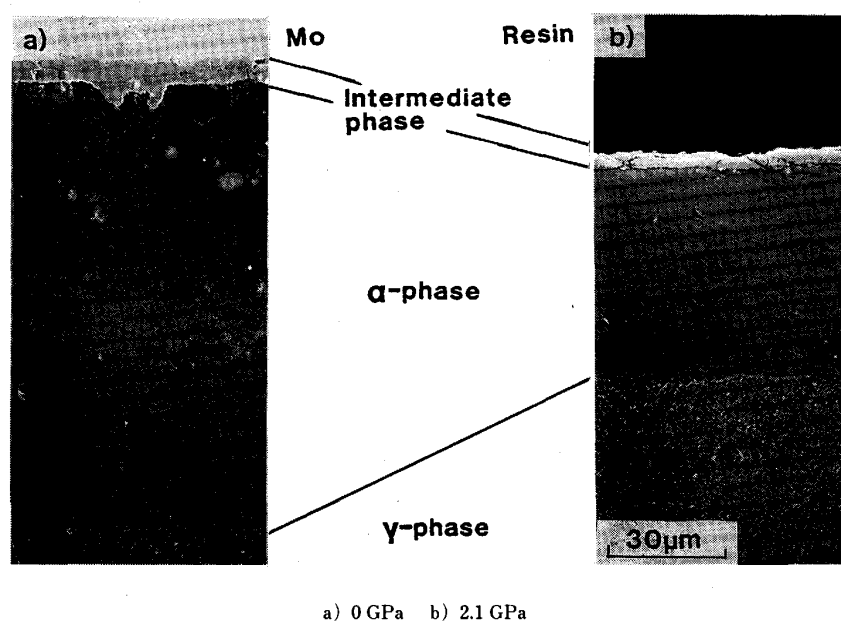


Photo. 1. SEM photographs of the diffusion couples annealed at 1 373 K for 14.4 ks under various pressures.

は平衡する2相の濃度に対応する。Photo. 1に各圧力下で拡散領域に生成した相のSEM写真を示す。Moの固溶体、中間相、 α 相、 γ 相が観察される。0 GPaでの α 相は約110 μ mの層厚があるが、2.1 GPaの高圧力下では約52 μ mの層厚に減少している。高圧力により α 相の成長は大きく抑制されているのがよくわかる。0 GPaでの生成相はNOHARAとHIRANOら²⁵⁾による反応拡散の研究結果とよく類似しているが、本研究の中間相の層厚は彼らの結果より狭い。高圧力下の中間相については、生成した中間相が脆いため高圧力下で焼鈍した拡散対を高圧力セルから取り出すときに拡散対がその中間相で分離した。そのため、中間相の層厚に対する高圧力の影響は調べることができなかつた。相境界濃度は、拡散³¹⁾が速く相成長の大きい α 相の存在濃度範囲は明瞭であり精度よく決定できるが、 γ 相やMo相のような高融点金属は拡散が遅く拡散距離の短い相はその相境界濃度の測定に誤差を導入しやすい。さらに、中間相の層厚が薄くEPMAの濃度分析の空間分解能に近いときは精度よい濃度分析はできない。本研究の中間相の層厚は数 μ mと薄いためその組成範囲を精度よく決定することはできなかつたが、約36~42 at% Mo程度の組成であり、KUBASCHEWSKI⁷⁾による0 GPaのFe-Mo系状態図に示される中間相に対応する濃度である。本研究では主として層厚の広い α 相の存在範囲について研究した。以下、 $\gamma/(\alpha+\gamma)$ 相の境界濃度は γ ループの γ 相側濃度、 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 相の境界濃度は γ ループの α 相側濃度、そして $\alpha/(\alpha+\text{中間相})$ の境界濃度は α 相の固溶線と記述する。

拡散対法による測定値と平衡濃度との一致に関して今まで数多く議論されている^{25)~30)}。拡散領域中の相境界では相境界面の移動やその界面を通しての物質移動があるため界面をはさむ両相間の化学ポテンシャルに差異が生じるので、局部平衡の概念は近似的なものになり平衡濃度と相境界濃度は厳密には一致しなくなる²⁶⁾。しかし、Fickの第1法則からも明らかのように、界面移動量や界面を通しての物質移動量は拡散時間と共に急激に減少するので、短い拡散時間中に相境界濃度は一定の界面濃度(本質的には平衡濃度に近い)に達し局部平衡が成立すると考えられる²⁷⁾。すなわち、拡散現象が局部平衡であり相境界濃度が時間により変化しないときには、ある温度で拡散焼鈍した拡散対の濃度距離曲線の相境界濃度はその温度での平衡状態図に示される平衡濃度に極めて近い値を示す。Fig. 1に示すように、パラメーター($x/t^{1/2}$)で濃度距離曲線を整理するとそれらの曲線は拡散時間に依存しないで重なり、各相の濃度が拡散時間によらず一定である。これは本系の拡散現象が局部平衡であることを示し各相の境界濃度は平衡濃度に極めて近いと考えてよい。一方、平衡状態図については、Hansenの状態図⁶⁾は1930~1950年代に公表された研究に基づいており、その信頼性については疑問が残る。1982年のKUBASCHEWSKI⁷⁾の鉄系の状態図集に比べるとFe-Mo系では γ ループや α 相の存在範囲だけでなく中間相の存在についても大きく異なっている。後で述べるように(Fig. 3)、KUBASCHEWSKIの状態図と0 GPaでの本研究結果はよく一致している。

Fig. 2 に各圧力下で 1373 と 1273 K にて 28.8 ks の時間で焼鈍した拡散対中の α 相付近の EPMA による濃度分布の測定結果を示す. 1373 K では, Mo の濃度は α 相内で緩やかに変化し, 中間相から α 相へそして α 相から γ 相へと大きな濃度飛躍があり, すべての圧力下において同様の形状を示している. しかし, それらの相境界濃度については, 高圧力を加えると γ ループの α 相側濃度は高 Mo 濃度側へと大きく移動し, 0 GPa では約 2 at% Mo, 2.1 GPa では約 5 at% Mo, 3.2 GPa では約 6 at% Mo と増加している. 一方, α 相の固溶度はわずかではあるが低 Mo 濃度側へと移動している. このように高圧力は γ 相の存在濃度範囲を大きく広げ, α 相の存在濃度範囲を狭くしている. α 相内で十分に均一化焼鈍した Fe-4.66 at% Mo 合金を 1373 K, 7.2 ks, 各圧力で焼鈍した後の SEM 写真を Photo. 2 に示す. Photo. 2 中には EPMA の線分析による Mo の特性 X 線強度も示している. 0 GPa 下で焼鈍した合金は均一な α 相のま

までであるが, 高圧力下で焼鈍した合金は濃度が均一でなく高濃度と低濃度の領域に分離, すなわち, 2 相分離が観察される. それらの濃度は, 2.1 GPa では高濃度側で 5.1 at% Mo と低濃度側で 3.5 at% Mo, 3.2 GPa ではそれぞれ 6.0 at% Mo と 4.2 at% Mo であった. 高圧力と共にそれらの濃度は高くなっている. さらに, 組織上では 2.1 GPa で焼鈍した合金より 3.2 GPa での合金のほうが低濃度領域が多い. 1373 K において, 合金濃度

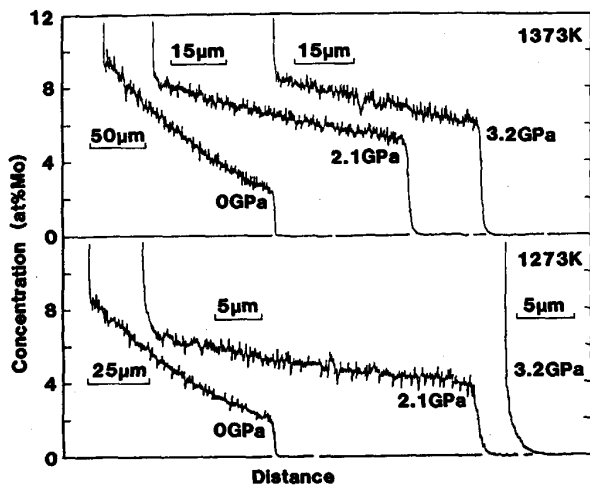
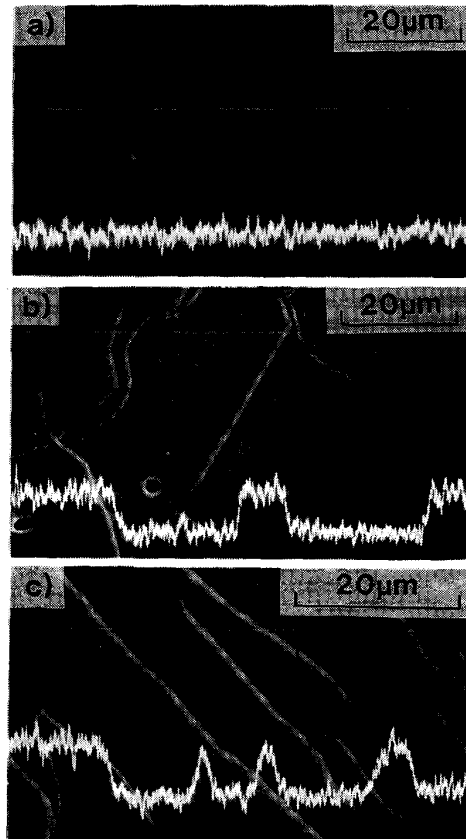
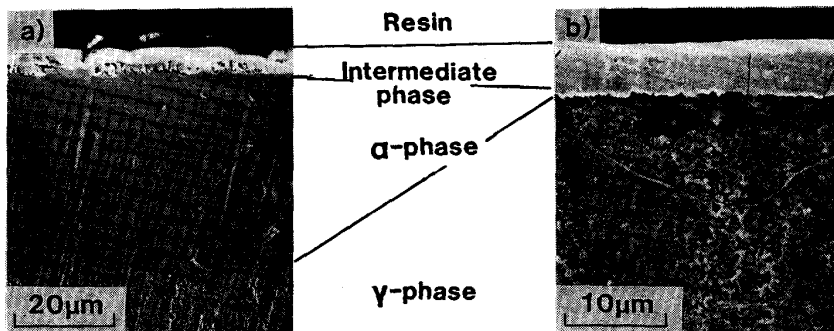


Fig. 2. Diffusion profiles of diffusion couples annealed at 1373 and 1273 K for 28.8 ks under various pressures.



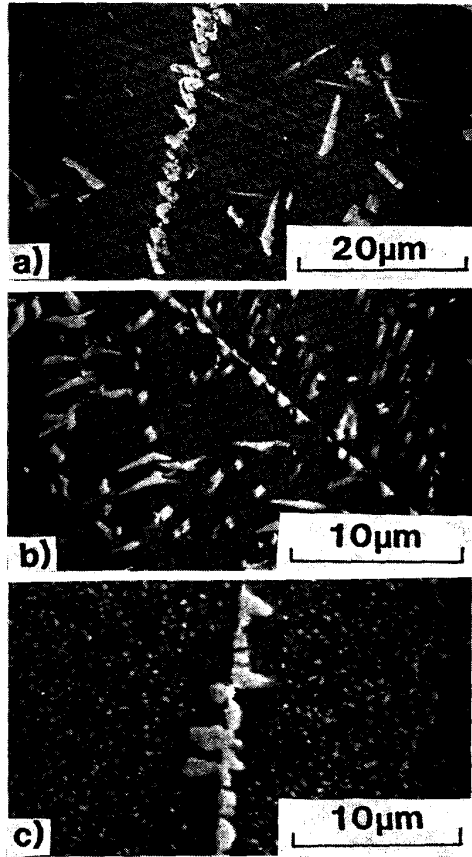
a) 0 GPa b) 2.1 GPa c) 3.2 GPa
Photo. 2. SEM photographs of Fe-4.66at%Mo alloys annealed at 1373 K for 7.2 ks under various pressures.



a) 2.1 GPa b) 3.2 GPa

Photo. 3. SEM photographs of diffusion couples annealed for 28.8 ks at 1273 K under high pressures.

の 4.66 at% Mo は 0 GPa での γ ループの α 相側濃度の 2.1 at% Mo より大きいので、その合金は 0 GPa では α 相領域に存在し α 相のみである。2.1 GPa では、 γ ループの α 相側濃度は約 5 at% Mo なので 4.66 at% Mo 合金は ($\alpha + \gamma$) 相領域の α 相側寄り、そして 3.2 GPa では γ ループの α 相側濃度は約 6 at% Mo と広がるのでその合金は ($\alpha + \gamma$) 相領域の γ 相側寄りに存在すること



a) 0 GPa b) 2.1 GPa c) 3.2 GPa

Photo. 4. SEM photographs of Fe-8.26at%Mo alloys annealed at 1243 K for 14.4 ks under various pressures.

になり 2 相分離する。2 相分離による低濃度領域が 2.1 GPa より 3.2 GPa で多くなることは Lever relation (こうかんの関係) より理解できる。このように γ ループは高圧力により大きく拡大することがわかる。

Fig. 2 中の 1273 K での 0 GPa と 2.1 GPa の圧力下の濃度分布の形状は 1373 K のものと同様であるが、3.2 GPa での濃度分布は著しく様相が異なっており α 相が存在せず γ 相が中間相に接している。同様のことが 1023~1273 K の温度においても観察された。Photo. 3 に 1273 K で 2.1 GPa と 3.2 GPa の圧力下で拡散焼鈍した拡散対の SEM 写真を示す。2.1 GPa では α 相が約 40 μm の層厚で存在しているが、3.2 GPa では α 相は見えず中間相と γ 相が接しているのが観察される。3.2 GPa でも温度の高い 1323 K では約 30 μm の層厚の α 相が存在していたので、 α 相は 3.2 GPa では 1273 K と 1323 K の間の温度以下で存在しなくなるといえる。Photo. 4 に α 相内で十分に均一化焼鈍した Fe-8.26 at% Mo 合金を 1243 K, 14.4 ks, 各圧力で焼鈍した後の SEM 写真を示す。0 GPa と 2.1 GPa では粒界と粒内に針状の析出物が現れている。しかし、3.2 GPa では粒内に粒状の細かい析出物が無数に存在し、粒界には比較的大きな析出物がある。EDX 分析によると、析出物の組成は 33.4~36.4 at% Mo であり、母相の組成は 0 GPa と 2.1 GPa は共に 6.8 at% Mo であつたが、3.2 GPa では 4.4 at% Mo と低下していた。0 GPa と 2.1 GPa 下での析出形態と 3.2 GPa 下のものには著しい違いがある。この析出形態の違いは主として母相の構造の違いと拡散の速さの違いによるものであろう。 α 相は bcc 構造であり γ 相は fcc 構造であるので析出の優先方位が異なつたり、 α 相内の拡散は γ 相内の拡散に比べると約 100 倍程度速いので³¹⁾、0 GPa と 2.1 GPa では粒内で大きく針状に成長し、一方、3.2 GPa では粒内で無数の小さい析出物と粒界での比較的大きな析出物にな

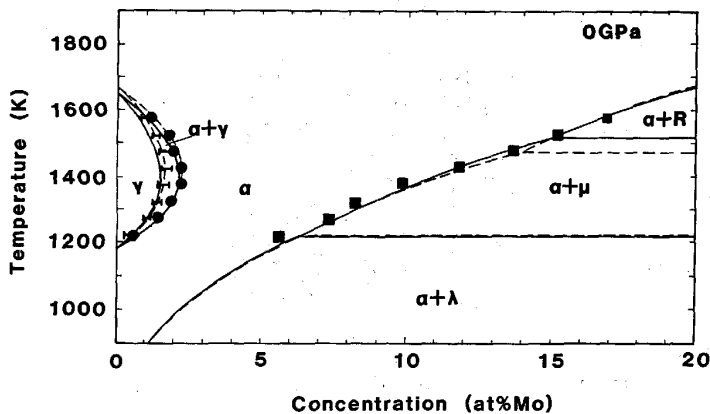


Fig. 3. Phase diagram at 0 GPa. Symbols ● and ■ are used to denote the values of Mo concentration determined by the diffusion couple method. Solid lines represent the calculated results and dashed lines do the phase diagram by KUBASCHEWSKI⁽⁷⁾.

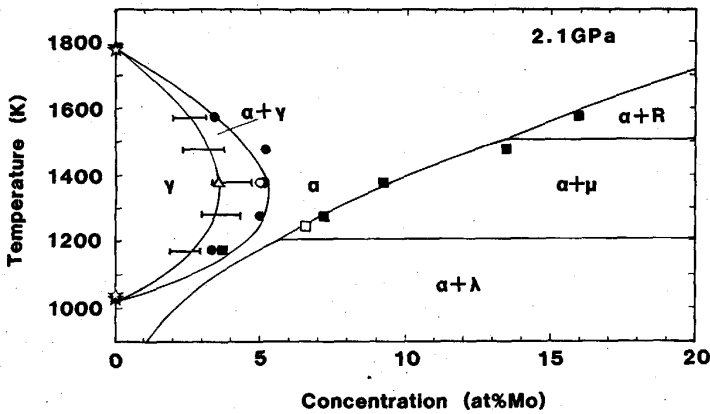


Fig. 4. Phase diagram at 2.1 GPa. Symbols ● and ■ are used to denote the values of Mo concentration determined by the diffusion couple method. ○, △ and □ indicate the Mo concentration determined by annealing alloys. ☆ and ★ indicate the temperatures of transformation of α and γ -phases reported by other investigators¹⁾²⁾. Solid lines represent the calculated results.

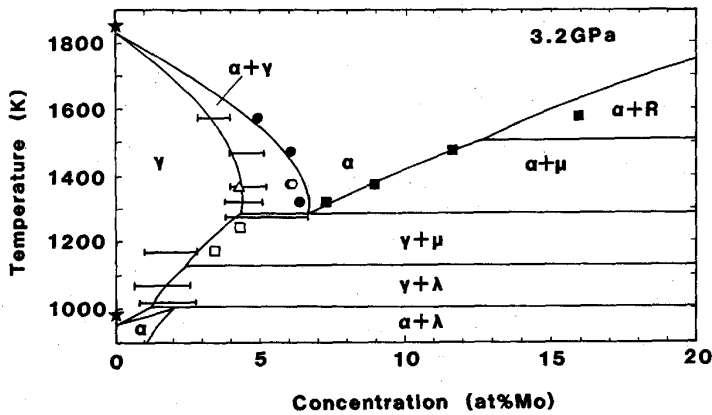


Fig. 5. Phase diagram at 3.2 GPa. Symbols ● and ■ are used to denote the values of Mo concentration determined by the diffusion couple method. ○, △ and □ indicate the Mo concentration determined by annealing alloys. ★ indicates the temperatures of transformation of α and γ -phases reported by other investigator¹⁾. Solid lines represent the calculated results.

つたと考えられる。このように 1273 K 以下の温度では 3.2 GPa のような高圧力下では γ 相と中間相が平衡していることがわかる。

Fig. 3, 4, 5 に 0 GPa, 2.1 GPa, 3.2 GPa の圧力下の状態図の本研究の測定と計算結果を示す。破線で示す平衡濃度は KUBASCHEWSKI⁷⁾ の平衡状態図から引用したものである。計算結果は実線で示し、図中の中間相の記述はその計算結果によるものである。Fig. 3 中の 0 GPa の本研究の測定値は KUBASCHEWSKI による平衡状態図とよく一致している。計算結果は 0 GPa のものであり、NUESSLER ら¹⁷⁾ によるものと同じである。Fig. 4 の 2.1 GPa での状態図には、本研究結果と共に他の研究者³⁾⁴⁾ による純鉄の α - γ 相変態点と γ - δ 相変態点も示す。本研究による γ ループの測定値は高圧力により最大約 5.3 at% Mo 程度にまで大きく広がり、他の研究者³⁾⁴⁾ による純鉄の α - γ 相変態点が高圧力により低下し、 γ - δ 相変態点が上昇するという報告とよく一致している。一方、 α 相の固溶線は 0.5~1 at% Mo 程度減少する方向に移動している。約 1150 K 付近の温度では α 相の存在濃度域は 0 GPa 下に比べて非常に狭く、その濃度幅は約 1 at% Mo 程度になっている。計算結果も同様に変化し実験結果ともよく一致している。Fig. 5 の 3.2 GPa で

は γ ループはさらに広がり高温側では α 相と平衡しているが、1023~1273 K の温度範囲で γ 相と中間相が平衡する測定結果が得られた。計算によると α 相は約 1280 K の温度で約 6.7 at% Mo の濃度で共析反応により消失し約 1010 K 以下の温度で安定に存在することが計算され γ 縮少型の状態図に変化している。このように高圧力は相の存在領域やそれらの平衡濃度に大きな影響を与えることを定量的に明らかにした。

4. 結 言

高圧力下の Fe-Mo 系の Fe 側状態図の拡散対法による測定と状態図計算により以下のことがわかった。

- 1) 高圧力により α 相の存在範囲が減少する。
- 2) 高圧力により γ 相の存在範囲が拡大する。
- 3) 3.2 GPa の圧力では γ ループは γ 縮少型状態図に変化する。

この研究の一部は文部省の科学研究費 (No. 61750726) の援助により遂行した。感謝いたします。

文 献

- 1) E. Yu. TONKOV: Phase Diagrams of Elements under High Pressure (1979), p. 110 [Nauka Publish.]
- 2) J. E. HILLIARD: Trans. Metall. Soc. AIME, 227 (1963),

- p. 429
- 3) T. G. NILAN: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **239** (1967), p. 898
 - 4) L. KAUFMAN: *Solids under Pressure*, ed. by W. PAUL and D. M. WARSCHAUER (1963), p. 304 [McGraw-Hill Book Co. Inc.]
 - 5) 金子武次郎, 三浦成人, 大橋正義, 阿部峻也: *日本金属学会会報*, **9** (1970), p. 231
 - 6) M. HANSEN and K. ANDERKO: *Constitution of Binary Alloys* (1958), p. 668 [McGraw-Hill Book Co. Inc.]
 - 7) O. KUBASCHEWSKI: *Iron-Binary Phase Diagrams* (1982), p. 64 [Springer-Verlag]
 - 8) A. K. SINHA, R. A. BUCKLEY and W. HUME-ROTHERY: *J. Iron Steel Inst.*, **205** (1967), p. 191
 - 9) G. KIRCHNER, H. HARVING and B. URHENIUS: *Metall. Trans.*, **4** (1973), p. 1059
 - 10) R. D. RAWLING and C. W. A. NEWBY: *J. Iron Steel Inst.*, **206** (1968), p. 723
 - 11) C. P. HEIJWEGEN and G. D. RIECK: *J. Less-Common Metals*, **37** (1974), p. 115
 - 12) Y. MINAMINO, T. YAMANE, T. MIYAKE, M. KOIZUMI and Y. MIYAMOTO: *Mater. Sci. Technol.*, **2** (1986), p. 777
 - 13) R. E. HANNEMAN and H. M. STRONG: *J. Appl. Phys.*, **36** (1965), p. 523
 - 14) 内山 郁, 渡辺 融, 紀本静雄: *X線マイクロアナライザ* (1974), p. 127 [日刊工業新聞社]
 - 15) 副島啓義: *電子線マイクロアナリシス 走査型電子顕微鏡, X線マイクロアナライザ分析法* (1987), p. 338 [日刊工業新聞社]
 - 16) L. KAUFMAN and H. NESOR: *Metall. Trans. A*, **6** (1975), p. 2123
 - 17) H. D. NUSSLER, T. HOSTER and O. KUBASCHEWSKI: *Z. Metallkd.*, **71** (1980), p. 396
 - 18) L. KAUFMAN and H. BERNSTEIN: *Computer Calculation of Phase Diagrams with Special Reference to Refractory Metals* (1970), p. 5 [Academic Press]
 - 19) D. R. GASKELL: *Introduction to Metallurgical Thermodynamics* (1973), p. 190 [McGraw-Hill Co. Inc.]
 - 20) F. WEVER: *Z. Metallkd.*, **10** (1928), p. 366
 - 21) 第3版鉄鋼使覧I基礎 (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 362 [丸善]
 - 22) W. B. PEARSON: *International Series of Monograph on Metal Physics and Physical Metallurgy vol. 4 Hand book of Lattice spacings and Structures of Metals and Alloys* (1958), p. 625 [Pergamon Press]
 - 23) W. B. PEARSON: *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys* (1972), p. 135 [John Wiley & Sons, Inc.]
 - 24) 長谷部光弘, 西沢泰二: *日本金属学会会報*, **11** (1972), p. 779
 - 25) 野原清彦, 平野賢一: *鉄と鋼*, **63** (1977), p. 926
 - 26) 西沢泰二, 千葉 昂: *日本金属学会誌*, **34** (1970), p. 926
 - 27) J. S. KIRKALDY: *Can. J. Phys.*, **36** (1958), p. 918
 - 28) J. R. EIFERT, D. A. CHATFIELD, G. W. POWELL and J. W. SPRETNAK: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **242** (1968), p. 66
 - 29) G. W. POWELL and R. SCHUMANN: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **245** (1969), p. 961
 - 30) J. S. LANGER and R. F. SEKERKA: *Acta Metall.*, **23** (1975), p. 1225
 - 31) 及川 洪: *鉄と鋼*, **68** (1982), p. 1489