

Fe-19%Ni合金における逆変態オーステナイトの回復・再結晶に及ぼす硼化物生成元素の影響

安野 拓也*・小金井 昭雄*²・栗林 一彦*³・長谷川 正*⁴・堀内 良*⁵

Effect of Bolide Former Elements on Recovery and Recrystallization of Reverse-transformed Austenite in Fe-19%Ni Alloy

Takuya YASUNO, Akio KOGANEI, Kazuhiko KURIBAYASHI, Tadashi HASEGAWA and Ryo HORIUCHI

Synopsis : Effect of various bolide former elements on recovery and recrystallization of reverse-transformed austenite was examined in carbon-free Fe-19mass%Ni alloys. The combined addition of Nb and B was found to be most effective in suppressing them, because the recrystallization of reverse-transformed austenite rose up to 1200K, which was 100K higher than that of nothingadded alloy. TEM observation of extraction replicas indicated that their retardation was due to very fine precipitates of Nb-bolide. It was evident from the theoretically obtained solubility products of several MB₂-type bolides (M: Cr, Mn, Nb, Ti, Mo) that NbB₂ was more stable than the other bolides up to high temperature. This may be the reason why recovery and recrystallization are suppressed up to the highest temperature by the combined addition of Nb and B.

Key words : Fe-19Ni alloy ; solution treatment ; bolide ; reverse-transformed austenite ; recovery ; recrystallization.

1. 緒言

鉄およびその合金で、変態を利用した組織制御では母相となるオーステナイト(γ)の結晶粒度、あるいは転位の有無が変態後の組織に大きな影響を与える。鋼の焼準は、 γ の粒度を微細化し、フェライト(α)変態時の核生成サイトを増加させ、その結果 α 組織の微細化を図ったものとしてよく知られている。また、ラインパイプ材の製造に用いられている制御圧延は、熱間圧延時の γ の回復、再結晶をNbの炭窒化物の微細析出によって阻止し、転位密度の高い γ からの α 変態によって α の微細化を図ったものと解釈されている。類似の効果は転位密度の高い γ からのマルテンサイト(α')変態についてもオースフォームとしてよく知られており、鋼の組織制御では γ 中の転位の利用が大きな鍵となっている。

著者らはこれまでに、18%Ni(mass%；以下、特記しない限り同様)マルエージ鋼について以下のことを明らかにした^{1)~3)}；(1)微量(0.001%~0.003%)のボロンを添加すると微細な硼化物の析出により、せん断型逆変態 γ の回復・再結晶が抑えられ、その結果比較的容易に転位密度の高い未再結晶状態の逆変態 γ が得られる；(2)未再結晶 γ 域での溶体化処理(以下、未再結晶溶体化処理)は、 α' 中の転位の γ 中への引継ぎと逆変態時の転位導入とに起因する高密度の転位

を含む γ からの α' 変態を実現し、その結果、熱処理のみでオースフォームに類似の強靱化効果をもたらすことができる。

ところで、ボロン添加18%Niマルエージ鋼において逆変態 γ の回復・再結晶を抑制するのはM₃B₂型の硼化物であり⁴⁾、M(硼化物生成元素)は本合金の時効硬化を担うMoとTiである。そして、回復・再結晶の抑制という点からは、硼化物は微細であり、かつ熱的に安定であることが望ましい。しかし、そのような観点からみて、MoあるいはTiが最適な合金元素であるか否かは必ずしも明らかではない。さらに、極低炭素鋼における逆変態 γ の回復・再結晶に及ぼすMoあるいはTi以外の硼化物生成元素の影響に関する系統的な研究は、著者らの知る限りほとんど行なわれていない。

本研究では、18%Niマルエージ鋼と同じくせん断型の逆変態挙動をとる極低炭素のFe-19%Ni二元系合金について、逆変態 γ の回復・再結晶に及ぼす種々の硼化物生成元素の影響を調べた。

2. 実験方法

実験に用いた試料は、Fe-19%Niを基本組成としており、真空溶解にて製造したものである。試料の化学組成をTable 1に示す。硼化物生成元素としては、Bとの二元系状態図で

平成5年7月30日受付 平成5年12月3日受理 (Received on July 30, 1993; Accepted on Dec. 3, 1993)

* 東京農工大学大学院生 (Graduate Student, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16 Naka-cho Koganei 184)

* 2 東京理科大学大学院生 (現：キャノン(株)) (Graduate Student, Science University of Tokyo, now Canon Inc.)

* 3 宇宙科学研究所 (The Institute of Space and Astronautical Science)

* 4 東京農工大学工学部 (Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology)

* 5 日本大学理工学部 (College of Science and Technology, Nihon University)

Table 1. Chemical composition in mass% of the steels employed.

	Ni	Ta	W	Nb	Ti	Mo	B
Base	19.2	—	—	—	0.03	—	—
+Ta	20.4	0.32	—	—	0.03	—	—
+W	18.9	—	0.29	—	0.03	—	—
+Nb	19.0	—	—	0.15	0.03	—	—
+Ti	18.9	—	—	—	0.11	—	—
+Mo	19.3	—	—	—	0.04	0.15	—
+B	19.0	—	—	—	0.02	—	0.0076
+B+Ta	19.1	0.25	—	—	0.02	—	0.0120
+B+W	18.9	—	0.29	—	0.02	—	0.0080
+B+Nb	18.9	—	—	0.15	0.02	—	0.0072
+B+Ti	18.8	—	—	—	0.12	—	0.0055
+B+Mo	19.0	—	—	—	0.04	0.15	0.0090

C,N,P,S < 0.004 Si,Mn < 0.006 Al ~ 0.03

融点の高い硼化物が存在するTa, W, Nb, Ti, Moを選んだ。試料は、基本組成のベース材にこれらの元素を単独添加したもの、これらの元素とBを複合添加したもの、およびBのみを添加したものである。添加量は、Table 1ではmass%で示したが、それぞれ硼化物生成元素は0.1mol%, Bは0.05 mol%を意図した。

これらの試料に対して、製造履歴の消去と硼化物の固溶を図る目的で、1473K, 4ksの高温溶体化処理を施したものを出発材とした。熱処理には、前報³⁾⁵⁾と同様に、出発材の高温溶体化処理には塩化物系の塩浴炉、その他の低温域での溶体化処理にはアルミナの流動層炉を用いた。熱処理後の冷却はすべて水冷とした。

組織観察としては、出発材に923K~1173Kの範囲で25K毎に4ksの溶体化を加えたものについて光学顕微鏡観察を行なった。また、一部の試料については、抽出レプリカの透過電子顕微鏡観察で析出物の分散状況を調べ、EDSでその化学組成を調べた。

3. 実験結果

ベース材の熱処理に伴う組織変化をFig. 1に示す。(a)は、

1473K, 4ksの高温溶体化処理を施した出発材であり、旧 γ 粒界が見られ粗大粒であることがわかる。(b)は、この出発材に923K, 4ksの熱処理を加えたものである。やはり旧 γ 粒界が見られ、未だ再結晶していない。(c)の1023K, 4ksでは(a), (b)のような粗大粒が見られなくなり、再結晶を終えている。

硼化物生成元素であるNbのみを単独添加した試料およびNbとBを複合添加した試料の加熱による組織変化を、それぞれFig. 2 (a), (b), (c)と(d), (e), (f)に示す。Nbを単独添加した試料では、(a)の出発材、(b)の973K, 4ksの熱処理後の組織のいずれも旧 γ 粒界が明瞭に見られ、(b)は未だ未再結晶状態にある。しかし、(c)の1073Kへの加熱後には粗大な旧 γ 粒界は全く見られず、再結晶は完了している。一方、NbとBを複合添加した試料では、(d)の出発材では粗大な γ 粒界が確認され、(e)の1123K, 4ksの熱処理材も未だ未再結晶状態にある。さらに、ベース材の再結晶温度よりも100K以上も高い温度まで加熱した(f)の1173K, 4ksの熱処理材においても、矢印で示すように依然として旧 γ 粒界が明瞭に見られ、再結晶が完了していないことがわかる。

組織観察の結果から得られた再結晶温度に対するBと硼化物生成元素の添加の効果をTable 2にまとめる。○は未再結晶状態、●は再結晶が完了したことを示しており、◐は一部再結晶が起こっている中間段階を示している。表より以下のことが判る。ベース材では1023Kにて再結晶が完了する。Bあるいは硼化物生成元素の単独添加は、いずれの場合も再結晶温度を上昇させるがその程度は小さく、50K程度にすぎない。それに対して、Bと硼化物生成元素を複合添加した場合は、再結晶温度は全ての試料において100K以上も上昇する。なかでも、再結晶温度上昇に対する効果はVa族のNbとTaが最も顕著であり、MoとTiがこれに次いでいる。一方、Wによる複合添加の効果は50K程度と小さい。

Fig. 3に析出物の抽出レプリカのTEM観察結果を示す。(a)はBのみを添加した試料、(b)はBとNbを複合添加した

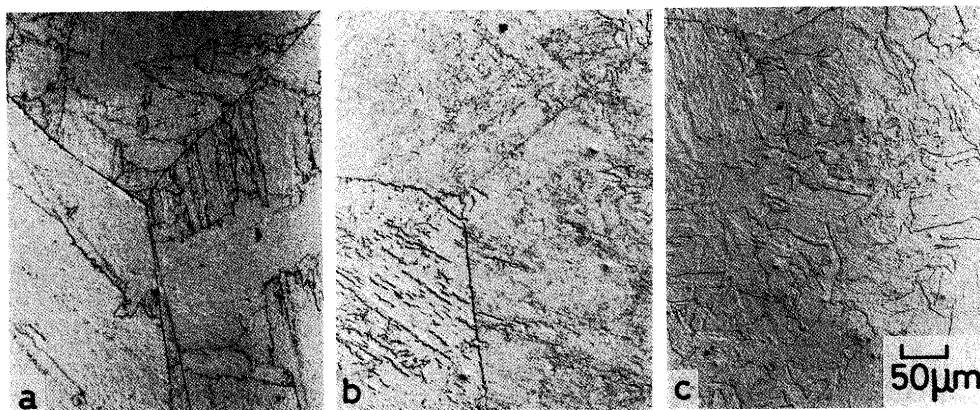


Fig. 1. Optical micrographs of Fe-19Ni base steel.

- a) 1473K, 4ks \Rightarrow WQ
 b) 1473K, 4ks \Rightarrow WQ + 923K, 4ks \Rightarrow WQ
 c) 1473K, 4ks \Rightarrow WQ + 1023K, 4ks \Rightarrow WQ

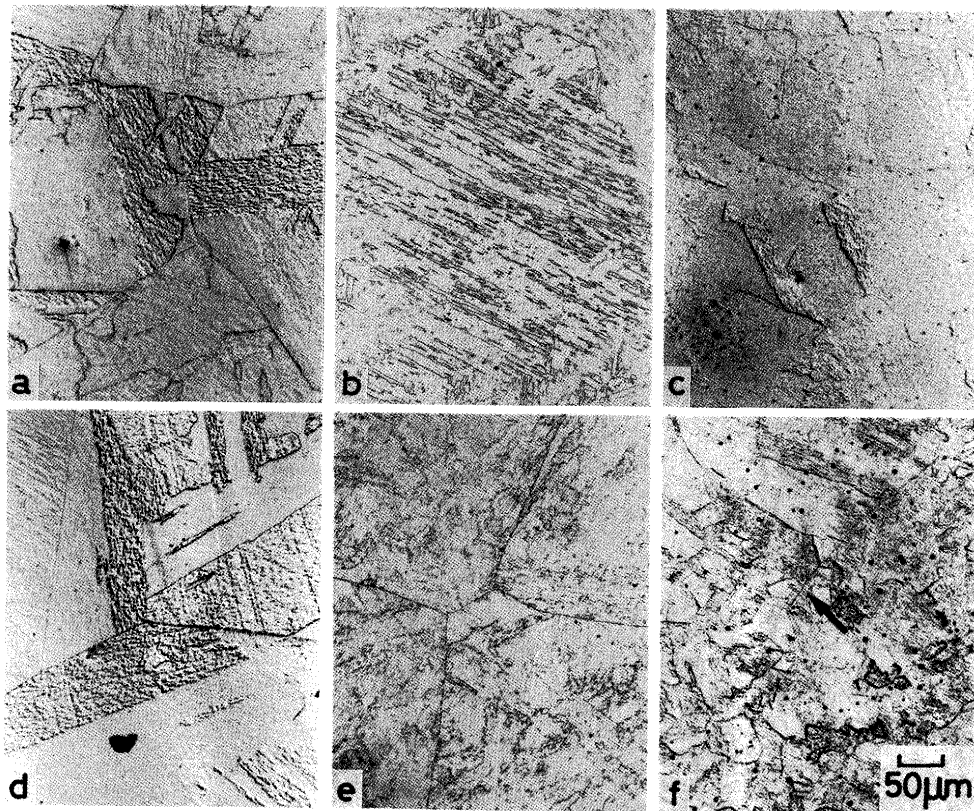


Fig. 2. Optical micrographs of Fe-19Ni steel.

- a) Fe-19Ni-Nb steel 1473K,4ks⇒WQ
- b) Fe-19Ni-Nb steel 1473K,4ks⇒WQ+973K,4ks⇒WQ
- c) Fe-19Ni-Nb steel 1473K,4ks⇒WQ+1073K,4ks⇒WQ
- d) Fe-19Ni-Nb-B steel 1473K,4ks⇒WQ
- e) Fe-19Ni-Nb-B steel 1473K,4ks⇒WQ+1123K,4ks⇒WQ
- f) Fe-19Ni-Nb-B steel 1473K,4ks⇒WQ+1173K,4ks⇒WQ

Table 2. Recrystallization temperature for various specimens.

	923K	973K	1023K	1073K	1123K	1173K
Base	○	●	●	—	—	—
+Ta	—	○	●	●	—	—
+W	—	○	●	●	—	—
+Nb	—	○	●	●	—	—
+Ti	—	○	●	●	—	—
+Mo	—	○	●	●	—	—
+B	—	○	●	●	—	—
+B+Ta	—	—	—	—	○	●
+B+W	—	—	○	●	●	—
+B+Nb	—	—	—	—	○	●
+B+Ti	—	—	—	○	●	●
+B+Mo	—	—	—	○	●	●

- : Unrecrystallization
- ◐ : Partial recrystallization
- : Full Recrystallization

試料の結果であり、どちらも1223Kに加熱後水冷したものである。(a)と比較して(b)では、極めて微細な析出物が多量に分散していることが確認される。このような析出物が転位の移動と再配列を困難にして、先の組織観察結果のような顕著な再結晶温度の上昇をもたらしたものと考えられる。また、これらの析出物について、EDSを用いて分析を行なった結果をFig. 4に示す。Fig. 4の(a),(b)はFig. 3

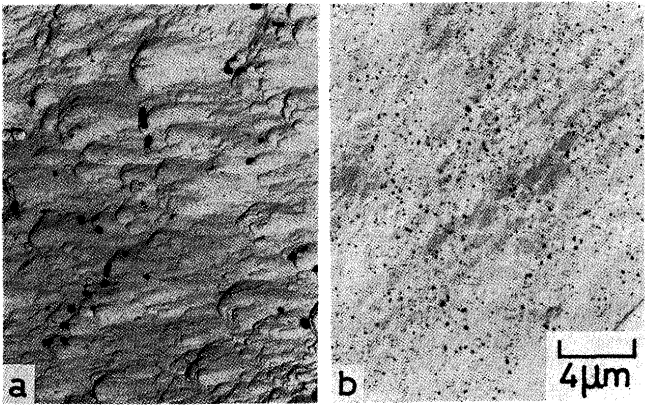


Fig. 3. Transmission electron micrographs of extraction replicas, austenitized at 1223K for 4ks.

- a) B containing alloy
- b) B and Nb containing alloy

の(a),(b)に対応している。(a)のBのみを添加した試料における析出物がFeおよびNiを多く含んでいるのに対し、(b)のBとNbを複合添加した試料ではFe、Niに比べてNbのピークが高く、微細な析出物がBとの硼化物であることが判る。

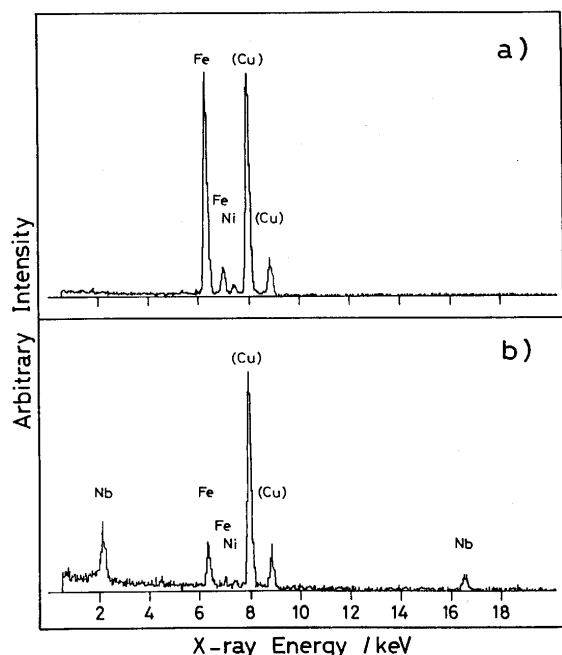


Fig. 4. EDX analyses of dispersed particles obtained from Fe-19Ni steels, a) containing B, and b) containing B and Nb, using extraction replica. Energy spectrum corresponding to Cu means mesh holding the replica.

4. 考察

4・1 逆変態 γ の回復・再結晶に及ぼす硼化物生成元素の影響

Fe-19%Ni合金における逆変態 γ の再結晶温度に対するBと硼化物生成元素の複合添加の効果を検討した結果、NbあるいはTaとBの場合に最も再結晶温度が上昇することが明らかとなった。また、TEM観察の結果から、微細な析出物が分散することにより転位の移動と再配列が阻止され、その結果、再結晶が抑制されることが示唆された。再結晶温度の上昇は多くの場合回復の遅滞を意味するが、その程度は転位組織、マトリックスの積層欠陥エネルギー、介在物

の分散状態に依存し、一義的ではない。先に示した組織の光顕観察では再結晶の有無を知ることは可能であるが、回復の程度を知ることは不可能なため、ここでは逆変態 γ の硬さ測定を試みた。

測定には高温ビッカース硬さ計を用いた。測定は、圧子によるクリープ変形を考慮して、所定の温度に加熱後Md点以上の623Kにて行なった。また、荷重は10kgfとした。用いた試料は、ベース材、B添加材、MoとB複合添加材、TiとB複合添加材、そして再結晶温度が最も上昇したNbとB複合添加材である。結果をFig. 5とFig. 6に示す。Fig. 5は保持時間を1ksとして等時焼鈍した場合の高温硬さの変化である。急速な軟化が始まる温度はベース材、B単独添加材では1020K付近、BとMoおよびTiとBの複合添加材では1070K付近、NbとBの複合添加材では1130K付近にある。しかし、急激な軟化を引き起こす再結晶以前に現われる緩やかな軟化を伴う回復は、Fig. 5からは明確にできない。そこで、Fig. 6に加熱直後に全ての試料が未再結晶 γ 状態となる973Kで恒温焼鈍した場合の逆変態 γ の高温硬さの変化を示す。図より、973Kに加熱した直後では全ての試料が未再結晶状態である

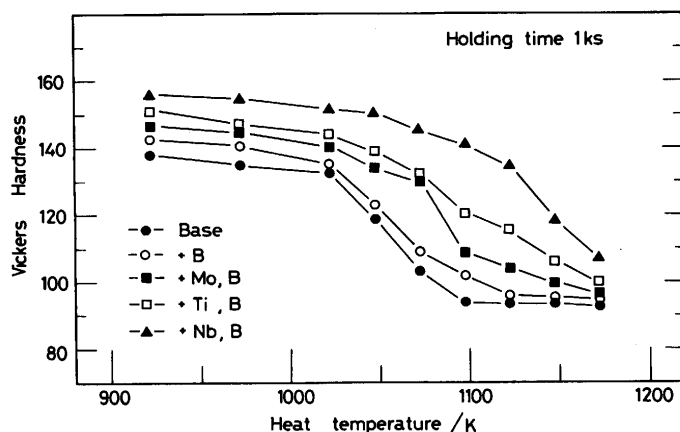


Fig. 5. Variations of Vickers hardness in the Fe-19Ni steels during isochronal annealing for 1ks.

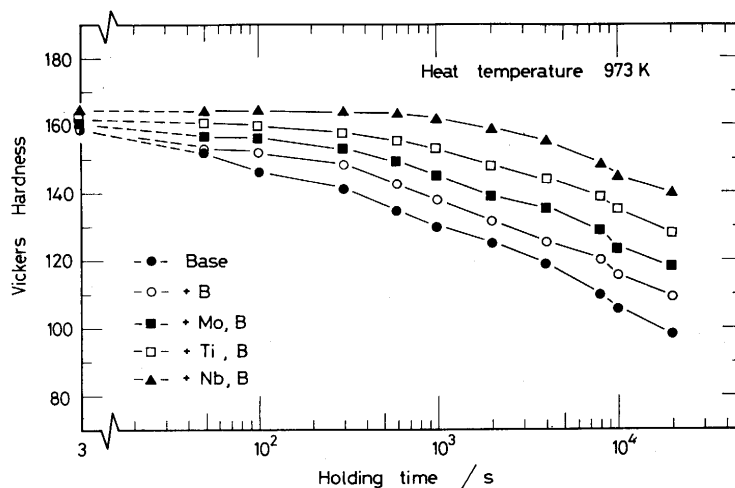


Fig. 6. Variations of Vickers hardness in the Fe-19Ni steels during isothermal annealing at 1073K.

ためにほぼ同じ硬さである。しかしながら、保持時間とともに、ベース材、B添加材では回復が進行するために緩やかに軟化している。また、TiとB複合添加材では100Sまで、さらに、NbとB複合添加材では1ksまで硬さの低下がみられず、回復による軟化の開始が長時間側に移行していることがわかる。

硼化物生成元素とBの複合添加による回復進行域の長時間側への移行が、先に示した硼化物の微細分散に起因することは明らかであろう。回復が遅滞する結果、引き続いて起こる再結晶も抑制されることになり、そのために再結晶温度が上昇するものと考えられる。

4・2 逆変態γの再結晶に及ぼす硼化物の溶解度積の影響

硼化物の微細分散がFe-19%Ni合金の逆変態γの回復・再結晶を抑える理由であるとすれば、その分散物には①微細であること、②多量に存在すること、③熱的に安定であることが求められる。硼化物の析出に当てはめるならば、①、②は高過飽和度で、しかもマトリックス中の転位密度を大きくすることにより析出の核生成サイトを増やすことで実現される。また、③にはMの拡散速度を小さくすることが必要となる。具体的な熱処理行程を考えた場合、望ましい硼化物の特徴としては1473K程度の加熱で十分に固溶し、逆変態γの再結晶温度以下で析出することが条件の一つになる。M、Bの適正な添加量およびマトリックス中への析出量は、硼化物の溶解度積の評価から予測され得る。本実験で観察した硼化物がどのような組成式をもつものかは明らかにはできていないが、Fe中の硼化物としては、MB₂、M₂B、M₃B₂といった化学組成がこれまでに報告⁶⁾されている。本研究では、Bとの二元系状態図において融点の高い硼化物を生成するIV~VII族の元素のうちで、比較的熱力学的データのそろっているCr、Mn、Nb、Ti、MoのMB₂型硼化物の溶解度積の導出を試みた。具体的には、Fe-X1-X2-B四元素の自由エネルギー(G)および各要素の化学ポテンシャル(μ)を侵入型正則溶体モデル⁷⁾で記述し、溶解度積の近似値を得た。

AB二元系において、Aの一次固溶体α相とAmBnを基本組成とするθ相との温度T₁における平衡は、両相の自由エネルギー曲線に引いた共通接線によって表わされ、両相の平衡組成は次式を解くことで求められる。

(m+n)Gθ=mμ_Aα+nμ_Bα (1)

ここで、Gθはθ相の1モル当たりの自由エネルギーで、μ_Aα、μ_Bαはα中のA、Bの化学ポテンシャルである。γ中のMB₂型硼化物の固溶度を考える際には、MB₂中にFeはほとんど固溶しないと仮定するとγ相との平衡条件は次のようになる。

3G_{MB2}=μ_M+2μ_B (2)

具体的な展開は付録に記すが、それぞれの化学ポテンシャルに正則溶体近似式を導入し、近似、簡略化を行なうと、

(X_M)(X_B)²=exp[{ΔG_{MB2}-2(G_Bγ-G_B+Ω_{FeB})-X_{Fe}Ω_{FeM}-X_{X2}(Ω_{MX2}-Ω_{FeX2})} / RT] (3)

となる。ここで一例としてMがNbの場合の1273Kでの溶解度を求める。各値を、ΔG_{NbB2}=-59000cal/mol⁹⁾、G_Bγ-G_B+Ω_{FeB}=6900cal/mol⁹⁾、Ω_{NbNi}=-21600cal/mol¹⁰⁾、Ω_{FeNb}=-7140cal/mol¹¹⁾、Ω_{FeNi}=-1900cal/mol¹¹⁾、X_{Ni}=0.19、X_{Fe}=0.80とすると、(X_{Nb})(X_B)²=1.22×10⁻¹¹となる。しかし、Ω_{MX2}については熱力学的データが十分ではないので、この項を省略した以下のFe-M-B三元系の(4)式を用いていくつかの元素について計算を行なった。

(X_M)(X_B)²=exp[{ΔG_{MB2}-2(G_Bγ-G_B+Ω_{FeB})-X_{Fe}Ω_{FeM}} / RT] (4)

Fig. 7にCr、Mn、Nb、Ti、Moの5種類の元素の温度に対する溶解度積の結果を示す。図より明らかなように、本実験で用いた試料においては、NbB₂、TiB₂、MoB₂の順で溶解度積が大きくなっている。これは、先に述べた高温硬さ測定における回復の遅滞効果の結果と良い一致を示している。また、本実験で用いた試料に添加した硼化物生成元素とBがすべてγ中に固溶したとすると、その時の(X_M)(X_B)²は(0.001)(0.0005)²=2.5×10⁻¹⁰となる。溶解度積がこの値より大きくなった時、硼化物は安定に存在し得ないはずであり、NbB₂とTiB₂は約1500K以上、MoB₂は約1000K以上でγ中へ固溶することになる(Fig. 7参照)。回復は、これら硼化物の固溶に大きく影響されるものと思われる。つまり、本実験で行なった1473K、4ksの高温溶体化処理では固溶し、その後の逆変態γの未再結晶温度域での溶体化処理では析出が生ずるような元素の添加が回復の遅滞、再結晶温度の上

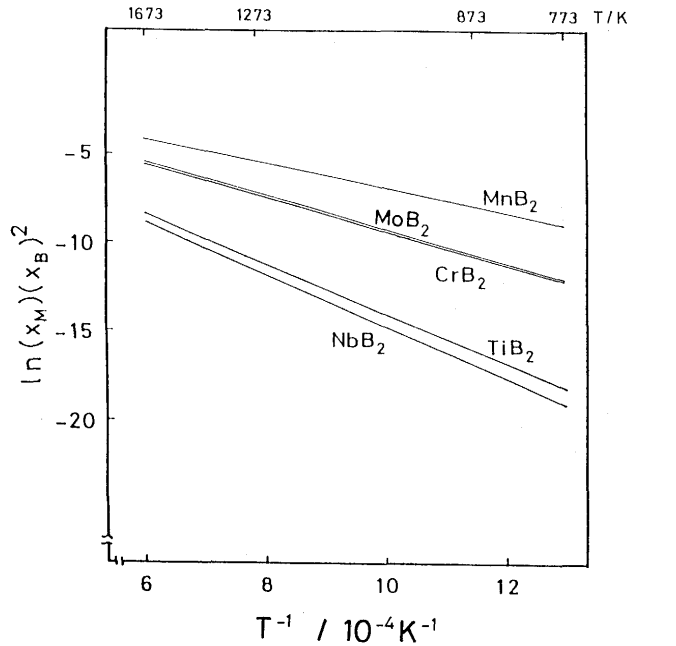


Fig. 7. Calculated solubility products of MB₂ in Fe-M-B ternary system.

昇に有効であることがわかる。本実験の範囲では、NbとBの組合せが最も効果的であるといえる。また、析出物の組成式は MB_2 のみではないが、少なくともTi-BおよびNb-B二元系では MB_2 が最も融点の高い化合物であり、このことは本解析の妥当性を支持するものであろう。

5. 総括

せん断型の逆変態挙動をとるFe-19%Ni二元系合金にBとともに種々の硼化物生成元素をそれぞれ0.05mol%, 0.1mol%複合添加した合金を用い、逆変態 γ の回復・再結晶に及ぼす硼化物生成元素の影響を調べ、以下のことを明らかにした。

硼化物生成元素を単独添加した合金の再結晶温度はベース材と比べ高々50K上昇するに過ぎないが、Bと共に複合添加した場合は100K以上上昇した。そして、再結晶温度が最も上昇した合金はBとNbの複合添加材であった。

Bと硼化物生成元素の複合添加は、回復過程をも遅滞させる。これは、微細な硼化物が多量に分散するために、転位の移動と再配列が妨げられることによるものであろう。また、NbとBの組合せによりこの現象が最も顕著に現れるのは、溶解度積が小さいため微量の添加で比較的高温まで安定な硼化物が微細に析出しているためと考えられる。

文 献

- 1) 栗林一彦, 堀内 良: 鉄と鋼, **72**(1986), p.2109
- 2) 栗林一彦, 堀内 良: 鉄と鋼, **73**(1987), p.2251
- 3) 安野拓也, 栗林一彦, 堀内 良, 大塚正久: 鉄と鋼, **77**(1991), p.1725
- 4) K.Kuribayashi and R.Horiuchi: Maraging Steels; Recent Development and Application. ed. by R.K.Wilson, TMS, (1988), p.157
- 5) 安野拓也, 栗林一彦, 堀内 良, 大塚正久: 鉄と鋼, **78**(1992), p.1824
- 6) 河部義邦, 中川龍一, 沼田英夫, 上原 功: 鉄と鋼, **51**(1965), p.1006
- 7) 西沢泰二: 日本金属学会会報, **12**(1973), p.401
- 8) Smithells Metals Reference Book, 7th Edit, by E.A.Brandes and G.B.Brook, (1992)
- 9) M.Hansen: Constitution of Binary Alloys, 2nd Edit, (1969), [McGraw-Hill Book Company, Inc.]
- 10) Hultgren, P.D.Desai, D.T.Hawkins, M.Gleiser and K.K.Kelley: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, AMS, (1973)
- 11) 西沢泰二: 第13回熱延プロセス冶金研究委員会資料, (1968)

付 録

(2)式の右辺はそれぞれの化学ポテンシャルを導入することで求められる。

$$\begin{aligned} \mu_M + 2\mu_B = & {}^0G_M + 2(1 - X_M - X_{X_2})G_B^{Fe} + 2X_M\Delta G_B^M \\ & + 2X_{X_2}\Delta G_B^{X_2} + (1 - 4X_M - X_{X_2})\Omega_{FeM} - 3X_{X_2}\Omega_{FeX_2} \\ & + X_{X_2}\Omega_{MX_2} + 2X_ML_{FeM}^B + 2X_{X_2}L_{FeX_2}^B \cdots \cdots (A-1) \end{aligned}$$

ここで、 $L_{X_iX_j}^B$ は副格子をB原子が占有した時の X_i と X_j 原子の相互作用係数、 G_B^{Fe} はFe-B系固溶体におけるすべての副格子点をB原子が占めた時の自由エネルギー、 ΔG_B^M と $\Delta G_B^{X_2}$ は希薄溶液におけるB原子の自由エネルギーである。さらに、Bにより相互作用パラメータが変らない、つまり、 $\Omega_{FeM} = L_{FeM}^B$, $\Omega_{FeX_2} = L_{FeX_2}^B$ と近似すれば、(A-1)式は次のようになる。

$$\begin{aligned} \mu_M + 2\mu_B = & {}^0G_M + 2(1 - X_M - X_{X_2})G_B^{Fe} + 2X_M\Delta G_B^M + 2X_{X_2}\Delta G_B^{X_2} \\ & + (1 - 2X_M - X_{X_2})\Omega_{FeM} - X_{X_2}(\Omega_{FeX_2} - \Omega_{MX_2}) \\ & + RT \ln(X_M)(X_B)^2 \cdots \cdots (A-2) \end{aligned}$$

ΔG_B^M , $\Delta G_B^{X_2}$ 等は、希薄溶液におけるBの自由エネルギーを示すので相互作用の影響がFe, M, X_2 でほとんど変らないとすれば、(A-2)式の下線部は

$$\begin{aligned} 2(1 - X_M - X_{X_2})G_B^{Fe} + 2X_M\Delta G_B^M + 2X_{X_2}\Delta G_B^{X_2} = \\ 2(G_B\gamma - G_B + \Omega_{FeB}) \cdots \cdots (A-3) \end{aligned}$$

と考えられる(3元系の場合のBの自由エネルギーへの置換に相当する)。ここで、 G_B^γ は γ 中でのBの自由エネルギーである。よって、 MB_2 の生成自由エネルギー ΔG_{MB_2} は(2), (A-2), (A-3)式より次のように書ける。

$$\begin{aligned} \Delta G_{MB_2} = & 3G_{MB_2} - (G_M + 2G_B) \\ = & 2(G_B\gamma - G_B + \Omega_{FeB}) + (1 - 2X_M - X_{X_2})\Omega_{FeM} \\ & - X_{X_2}(\Omega_{FeX_2} - \Omega_{MX_2}) + RT \ln(X_M)(X_B)^2 \cdots \cdots (A-4) \end{aligned}$$

よって、

$$\begin{aligned} (X_M)(X_B)^2 = & \exp\left[\frac{\Delta G_{MB_2} - 2(G_B\gamma - G_B + \Omega_{FeB})}{RT}\right] \\ & - (1 - 2X_M - X_{X_2})\Omega_{FeM} \\ & - X_{X_2}(\Omega_{MX_2} - \Omega_{FeX_2}) \cdots \cdots (A-5) \end{aligned}$$

ここで、 $X_M \ll 1$, $X_{X_2} + X_{Fe} \doteq 1$ とすれば、(A-5)式は、

$$\begin{aligned} (X_M)(X_B)^2 = & \exp\left[\frac{\Delta G_{MB_2} - 2(G_B\gamma - G_B + \Omega_{FeB})}{RT}\right] \\ & - X_{Fe}\Omega_{FeM} - X_{X_2}(\Omega_{MX_2} - \Omega_{FeX_2}) \cdots \cdots (3) \end{aligned}$$

となる。