Fe-Cr-V 系の miscibility gap について*

美馬 源次郎** 山口 正治**

Genjiro Mima and Masaharu Yamaguchi: On the Miscibility Gap in the Iron-Chromium-Vanadium Ternary System. The effect of vanadium addition on the miscibility gap in the iron-chromium binary system has been investigated by means of differential thermal analysis and Moessbauer effect measurements. The miscibility gap obtained experimentally in the iron-chromium-vanadium ternary system are qualitatively in agreement with that predicted from thermodynamical data of three binary systems, iron-chromium, iron-vanadium and chromium-vanadium system.

The ternary tie-lines has been determined by means of the Moessbauer measurements of the binary and ternary alloys aged at 480°C. It has been found that when the ternary tie-lines are extrapolated the lines cut the iron-chromium binary line at the point at which the chromium content is nearly 90 at%.

(Received June 19, 1969)

** 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

* 1969 年 3 月本会東京大会に発表

I. 緒 言

Fe-Cr 2 元系には 550°C 以下に miscibility gap が存在し、したがって 500°C 近傍で加熱すると本合金は Fe-rich な固溶体と Cr-rich な固溶体に分解する⁽¹⁾⁽²⁾。この分離した Cr-rich な固溶体は非常に微細でしかも密に存在するため合金を著しく硬化させるとともに著しく脆化させる⁽³⁾。この現象が Fe-Cr 2 元合金の耐食および耐熱鋼としての実用性に多大の障害を与えているいわゆる 475°C 脆性である。この脆化現象を克服する方法としてまず考えられるのが第 3 元素を添加することにより脆化温度範囲を熱間加工温度、あるいは耐熱鋼としての使用温度などの実用的な温度以下に下げることである。これは換言すれば第 3 元素の添加により Fe-Cr-第 3 元素系において Fe-Cr 2 元系における miscibility gap の上限温度を下げることに対応する。ところがこの 475°C 脆性における脆化温度範囲を第 3 元素の添加によって変化させることは出来ないといわれていた。一方では Mn, Si を適量添加すれば、分離した Cr-rich 相の再溶解温度 (miscibility gap の上限温度) を 10°~15°C 下げることが出来るという Williams らの報告⁽⁴⁾もあり、添加元素の効果を一概に否定することは出来ない。著者らは Fe-Cr 2 元合金の 475°C 脆性に関してその原因ならびに脆化の機構について研究⁽⁵⁾⁽⁷⁾を進めるとともに状態図的な立場から系統的に添加元素の効果を検討する必要があると考え、まず基礎的な段階として Fe-Cr 2 元系に V を添加した Fe-Cr-V 3 元素系を取り上げた。Fe-Cr-V 3 元素系を第一に取り上げたのは後に示すように、すでに得られている資料に基づく考察が容易であるという点が主たる理由である。研究の一部はすでに本誌に報告⁽⁶⁾したが本報において多数の試料について示差熱分析を行なった結果ならびに一部の試料について分離固溶体の成分を推定するために行なったメスバウアー効果の測定結果について報告する。

II. Fe-Cr-V 系の miscibility gap に対する熱力学的推論

Meijering⁽⁹⁾および Prigogine⁽¹⁰⁾は 3 元系における miscibility gap について詳細な考察を行ない数々の有用な結論を得ている⁽¹¹⁾。それによればいま考えている 2 元系における miscibility gap の頂点の温度 (実際には Meijering

らは 3 元系の miscibility gap について化学的スピノーダル曲面を求め、そのスピノーダル曲面の頂点温度について考察している)はその 2 元系近傍では第 3 元素の添加によってつぎのように変化する。

$$\frac{\partial T_{X-Y}}{\partial z} = -\frac{1}{2R} \frac{\{k_1 - (k_2 - k_3)\} \{k_1 + (k_2 - k_3)\}}{k_1} \quad (1)$$

ここで X, Y をいま考えている 2 元系の構成元素、 Z を第 3 元素とする。 T_{X-Y} は $X-Y$ 2 元系における miscibility gap の頂点温度、 z は Z 元素の濃度、 R はガス定数、 k_1, k_2, k_3 はそれぞれ $X-Y, Y-Z, Z-X$ なる 2 元系における結合のエネルギーを示すパラメーターである。さらに k_1, k_2, k_3 はつぎのように表わされる。

$$k_1 = H_{XY} - \frac{1}{2}(H_{XX} + H_{YY}) \quad (2-a)$$

$$k_2 = H_{YZ} - \frac{1}{2}(H_{YY} + H_{ZZ}) \quad (2-b)$$

$$k_3 = H_{ZX} - \frac{1}{2}(H_{ZZ} + H_{XX}) \quad (2-c)$$

ここでたとえば H_{XX}, H_{XY} はそれぞれ X 原子同志の結合のエンタルピーおよび X 原子と Y 原子の結合のエンタルピーである。したがって一般的にいって同種原子同志の結合が異種原子同志の結合より安定な場合 (いいかえればその 2 元系においては同種原子同志が集まりやすい傾向を持っており、一般に miscibility gap を持つ 2 元系はこの場合に属する) k は正となり、逆の場合 (その 2 元系においては異種原子同志が集まりやすく一般に規則格子を作る 2 元系はこの場合に属する) には k は負となる。ここで (2) 式を用いて Fe-Cr 2 元系の miscibility gap に対する第 3 元素添加の効果を考察する場合には、Fe および Cr に対する第 3 元素の結合エネルギーパラメーターを知る必要がある。一般に正則溶液の近似が成立すると考えて $X-Y$ 2 元系を例にとれば、混合のエンタルピー ΔH_m は k と合金濃度の函数として $\Delta H_m = x \cdot y \cdot C \cdot N_0 \cdot k$ (C は配位数、 N_0 は 1 グラム原子中の原子の数) で示される。したがってこの関係を用いれば直接混合熱あるいは活量の測定が行なわれている合金系については、それらの結果から k の符号あるいは大きさを推測することが出来る。しかし固相における活量はその合金系が全率固溶体を形成する場合には系全体について実験的に求めることが出来るが、それ以外の場合には実験によって直接に活量を求めることは不可能である。このような立場から実験を単純化するためにも、Fe および Cr と出来れば全率固溶体を形成するような金属でしかも Fe-第 3 元素、Cr-第 3 元素の 2 元系において活量の直接測定ある

- (1) R.M.Fisher, E.J.Dulis and K.G.Carroll : Trans. AIME, **197** (1953), 690.
- (2) R.O.Williams : Trans. Met. Soc. AIME, **212** (1958), 497.
- (3) M.J.Marcinkowski, R.M.Fisher and A.Szirmae : Trans. Met. Soc. AIME, **230** (1964), 676.
- (4) R.O.Williams and H.W.Paxton : J.Iron Steel Inst., **185** (1957), 358.
- (5) G.Mima and M.Yamaguchi : Acta Met., **13** (1965), 1097.
- (6) G.Mima and M.Yamaguchi : Trans.JIM, **7** (1966), 117.

- (7) G.Mima and M.Yamaguchi : Trans. JIM, Supplement, **9** (1968), 409.
- (8) 美馬, 山口 : 金属学会誌, **31** (1967), 470.
- (9) J.L.Meijering : Philips. Res. Rep., **5** (1950), 333; **6** (1951), 183.
- (10) I.Prigogine : Bull. Soc. Chim. Belg., **52** (1943), 115.
- (11) 田村 : 金属学会セミナーテキスト, 鉄鋼における変態と析出, (1968), p.55.

いは混合のエントルピーの実測がなされていることが望ましい。このような観点から第3元素として著者はVを選択した。さてFe-Cr^{(12)~(15)}, Cr-V⁽¹⁶⁾, V-Fe⁽¹⁷⁾系について行なわれた活量測定の代表的な例を示すとFig.1のようである(測定はすべて1000~1300°Cの高温において行なわれている。しかし、一般に温度がさがるにつれて理想溶液からのずれの程度はさらに増大するが、その傾向は変化しないといわれている)。これらの各2元素においてFe-Cr系の場合のみ活量は、理想状態より正にずれているが

Fig.1 The activities of Fe, Cr and V

- (a) activities of Fe and Cr in Fe-Cr alloys⁽¹⁴⁾
 (b) activities of Cr and V in Cr-V alloys⁽¹⁶⁾
 (c) activities of V and Fe in V-Fe alloys⁽¹⁷⁾

その程度は小さい。それに反してCr-V, V-Fe系の場合とはともに負にずれているが、その程度はV-Fe系の方が著しい。このずれの程度の差はV-Fe系の場合には規則格子の存在が確認⁽¹⁸⁾されているが、Cr-V系にはその存在が報告されていないことからもうかがい知ることが出来る。したがってX, Y, Z元素に各々Fe, Cr, Vをあてはめると $k_1 > 0, k_2 < 0, k_3 < 0$ となり(1)式の示すように $k_1 > |k_2 - k_3|$ ならば $\frac{\partial T_{X-Y}}{\partial z} < 0$, $k_1 < |k_2 - k_3|$ ならば $\frac{\partial T_{X-Y}}{\partial z} > 0$ となる。それぞれの場合に予想される状態図をMeijeringの考察の結果⁽⁹⁾およびその解説書⁽¹¹⁾から引用す

Fig.2 Schematic representation of miscibility gap^{(9) (11)}

るとFig.2のようになる。したがってV-Fe系における活量の理想状態からのずれの程度が前述したように、他の2系に比して著しく大きければ $k_1 < |k_2 - k_3|$ の関係が成立し、状態図はFig.2(b)のようになるはずである。以上の推論を行なったところで以下に実験結果を述べる。

III. 実験方法

示差熱分析用試料は電解鉄、電解クロム、90%フェロバナジウムを所定の割合に混合しボタンメルティング装置により100gのボタン状のインゴットを溶製した(ただしFig.6を得るために用いた試料はかなり多量を要するので真空溶解炉にて溶製した。なおこの場合の試料の化学組成はTable 1に示してある)。Fig.3に個々のボタン状試料インゴットの化学組成を示した。これらのインゴットよりFig.4に示すような示差熱分析用試料を切り出し、すべてシリカチューブに真空封入して1150°Cにて5時間加熱し

た後水中に焼き入れた。焼き入れた試料は再びシリカチューブに真空封入し、480°Cあるいは510°Cの塩浴中にて所定の時間時効処理を行ない、時効処理後、個々の試料について理学電機製の卓上型示差熱分析装置により示差熱分析を行なった。なお示差熱分析の際の中性体は試料と同じ形状のNi、雰囲気はアルゴンガス、加熱速度は3°C/minであった。メスbauer効果の測定に用いた試料すなわちC24, C17 V7, およびC12 V12合金はすでに行なった報告の中で、機械的性質の測定および電子顕微鏡による組織観察に用いたものと同じで、その化学組成はTable 1に示してある。時効前の熱処理および時効処理の方法は示差熱分析用試料の場合と同様であるが、時効温度は480°Cで時効時間は200日であった。メスbauer効果の測定は時効処理後電解研摩により試料の厚さをとし、70~80μの厚さの薄膜状試料について行なった。測定は島津製作所製のマルチチャンネル型メスbauer効果測定装置を用いてパラボリック振動によるタイムモードで行なった。線源はSUS310にCo⁵⁷を電着したもので1mc以下、測定時の線源ならびに試料の温度は室温であった。試料の他にFe⁵⁷を富化(1.9 mg/cm³)した純鉄ならびにSUS310のメスbauerアスペクトルをとってそれぞれの線源の速度標準、速度のゼロ標準とした。

- (12) C.L.McCabe, R.G.Hudson and H.W.Paxton : Trans. Met. Soc. AIME, **212** (1958), 102.
 (13) O.Kubaschewski and G.Heymer : Acta. Met., **8** (1960), 416.
 (14) Y.Jeannin, C.Mannerskantz and F.D.Richardson : Trans. Met. Soc. AIME, **227** (1963), 300.

- (15) R.B.Reese, R.A.Rapp and G.R.Pierre : Trans. Met. Soc. AIME, **242** (1968), 1719.
 (16) A.T.Aldred and K.M.Myles : Trans. Met. Soc. AIME, **230** (1964), 736.
 (17) K.M.Myles and A.T.Aldred : J.Phys. Chem., **68** (1964), 64.

Table 1 Chemical analysis of alloys used (wt%)

alloy	Cr	V	C	N	Si	Mn	P	S	Al
C 24	22.75	0	0.004	0.0066	0.03	—	—	—	0.002
C 17 V 7	17.60	7.02	0.010	0.023	0.3	—	—	—	—
C 12 V 12	12.34	11.54	0.010	0.025	0.2	—	—	—	—
C 40-A	40.19	0	0.042	0.011	0.31	0.02	0.016	0.009	0.15
C 40-B	38.80	0	0.007	0.008	0.01	<0.01	0.002	0.008	0.002
C 35 V 5	35.42	3.46	0.008	0.006	0.03	—	—	—	trace
C 30 V 10	29.70	9.52	0.003	0.005	0.02	—	—	—	trace

Fig.3 Chemical analysis of button-ingots

◎ : The exothermic peak corresponding to the precipitation of σ phase in the region 750° to 800°C was observed in differential thermal analysis

Fig.4 Specimen used for differential thermal analysis

IV. 実験結果とその考察

Fig.5 に示差熱分析結果の一例を示す。図から明らかのように 600°C 近傍に大きい吸熱のピークが存在する。これは加熱に伴って miscibility gap の上限温度をこえ固溶体分離した Cr-rich 固溶体が、母相の Fe-rich 固溶体に再び固溶するために生じるものである。さらに Fig.5 (b) に見られるように V の量がある程度以上になると、750°~800°C の温度範囲に鋭い発熱のピークが認められる。これは σ 相の析出によるピークである。本実験条件でこのピークが認められた試料には Fig.3 において 2 重丸を付して示した。600°C 近傍に認められる Cr-rich 固溶体の再固溶に対応する吸熱ピークは時効時間に対する依存性を持っており、時効時間の増加とともに高温側にずれる傾向を示す。その例を Fig.6 に示す。用いた合金の組成は Table 1 に示したとおりである。図から明らかのように各合金ともに時効時間が $10^4 \sim 10^5$ min に達するとピーク温度はほぼ一定値に達する。したがって 510°C にて約 40 日 (5.8×10^4 min) 間時効することにより十分に固溶体分解を進行させることが出来ると考えられる。かくして Fig.3 にその化学組成を示した種々の合金についてこの 510°C-40 日間の時効処理を行ない、時効後各試料について示差熱分析を行なった。

Fig.5 Differential thermal analysis curves of aged alloys

(a) the alloy No.8 aged for 40 days at 510°C
(b) the alloy No.20 aged for 40 days at 510°C

その結果得られた 600°C 近傍の吸熱ピークのピーク温度を、合金成分に対してプロットすると Fig.7 のようになる。得られたピーク温度は全般的に高く、平衡状態での miscibility gap の上限温度を示しているとは必ずしもいえない。これはすでに示したように示差熱分析の結果得ら

Fig.6 Relation between peak-temperature and aging time. The peak corresponds to the re-solution of the Cr-rich precipitates

Fig.7 Relation between peak-temperature and chemical composition of alloy. The peak corresponds to the re-solution of the Cr-rich precipitates

れるピークがかなり巾を持っており、ピークの温度がただちにその成分での miscibility gap の上限温度に対応するとは必ずしもいえないこと、および示差熱分析の際の加熱速度が 3°C/min とやや速いことに原因があると考えられる。しかし、本 3 元系内における miscibility gap の形状を定性的に推測するには十分である。すなわち図から明らかなように 3 元系内の Fe-Cr 2 元系近傍において miscibility gap の上限温度は V 添加により一度上昇する傾向を示しており、 $[k_1 < |k_2 - k_3|, \frac{\partial T_{X-Y}}{\partial z} > 0]$ の場合に対応する。このことは Fe-V 系における規則格子生成の傾向が強く、本 3 元系における miscibility gap の形状を決める決定的要因となっていることを示している。II. において述べたようにすでに得られている熱力学的資料の傾向とよく一致する。さらにここに得られた結果は 475°C 脆性の主たる原因をなす Fe-Cr 2 元系の miscibility gap に対する第 3 元素の効果を、熱力学的資料をもとに系統的に予測し得

る可能性があることも示唆しており非常に重要である。このように Fe-Cr-V 3 元系における miscibility gap の拡がりの傾向を把握することが出来たが、この miscibility gap に起因して分離した固溶体は、どのような化学組成を持っているかという点は不明である。この点を明らかにすることは非常に困難であるが、著者らは時効処理を行なった合金のメスbauer 効果を測定⁽¹⁹⁾することによってこの問題を解決するための糸口を見出すことを試みた。さて純鉄中の Fe 原子核に働いている内部磁場の大きさは室温で 330 kOe 程度であるが、この内部磁場の大きさは合金元素を添加することによって鋭敏に変化する。したがって一つの系についてあらかじめ種々合金元素濃度を変えた試料(均一固溶体の状態にして)の内部磁場の値を測定しておけば、その資料を基準にして濃度未知の合金の濃度を推定することが出来る。本合金系において固溶体分解によって析出する Cr-rich あるいは (Cr, V)-rich 固溶体は Cr あるいは V 濃度が高いために強磁性を持っていないが、析出相を出した後の Fe-rich 固溶体(母相)は強磁性を示す。したがって、Fe-rich 固溶体中における Fe⁵⁷ のメスbauer 効果を測定し、そのスペクトルより内部磁場の大きさを求めれば、Fe-rich 固溶体の濃度の推定が可能である。Fig.8 に

Fig.8 Mössbauer spectra for Fe-Cr and Fe-Cr-V alloys aged for 200 days at 480°C

480°C にて 200 日時効した C 24, C 17 V 7, C 12 V 12, C 30 V 10 の各合金から得られたメスbauer スペクトルを示す。このスペクトルから内部磁場の大きさを計算するとそれぞれ 300, 290, 280, 260 kOe となる。一方、Fe-Cr, Fe-V 2 元合金における Fe⁵⁷ 原子核のメスbauer 効果の測定は、すでに行なわれており⁽²⁰⁾⁽²¹⁾、その結果つぎのような

- (19) H. Fraunfelder : *The Mössbauer effect*, Benjamin, (1962).
- (20) C. E. Johnson, M. S. Ridout and T. E. Cranshaw : *Proc. Phys. Soc.*, **81** (1963), 1079.
- (21) H. Yamamoto : *Japan. J. Appl. Phys.*, **3** (1964), 745.

ことが明らかにされている。すなわち、内部磁場の大きさは Cr の添加により直線的に減少し、減少量は Cr 1 at% につきはば 2.7 kOe である⁽²⁰⁾。一方、V の場合は 15 at% 以上添加すると内部磁場の値はほぼ直線的に減少 (1 at% につき大体 3.8 kOe) するが、それ以下の添加では内部磁場を低下させる効果は小さくなる⁽²⁰⁾。そこで Fe-Cr-V 3 元合金になった場合でも、Cr および V の効果はそれぞれの 2 元合金における場合と同様で、かつ加算的であると単純に仮定し Johnston らの測定結果を用いて、Fig. 8 に示したスペクトルから得られた各合金の Fe-rich 固溶体中の内部磁場と同じ大きさの内部磁場を与え得る合金組成を計算し、濃度三角形内に等内部磁場曲線として示すと、Fig. 9

Fig. 9 Miscibility gap near the iron corner in Fe-Cr-V ternary system and ternary tie-lines. The diagram shows the isothermal section at 480°C

のようになる。C 24 合金の場合 Fe-rich 固溶体の内部磁場は 300 kOe、それから期待される Cr 濃度は 12 at% である。一方、Williams によって示された Fe-Cr 2 元系の miscibility gap は左右対称であるから、Cr-rich 固溶体の Cr 濃度は 88 at% になる。ところで 3 元系内では固溶体分離した互いに共軛な固溶体のそれぞれの成分を示す 2 点、および全体としての合金濃度を示す点の 3 点は一直線 (共軛線) 上にあるはずであり、さらに Fe-rich 固溶体の成分を示す点はすでに述べた 3 元系内の各々に対応する等内部磁場曲線上にも乗っていないなければならない。また、Fig. 7 の結果から見て 3 元系における miscibility gap の Fe 隅近

くの面がそれほど複雑な形状ではなく、Fe-Cr 2 元系の miscibility gap がそのまま 3 元系内に凸形に張り出していると推定されること、また Cr 10~25% の範囲では V が 10~25% のほぼ一定の線で鋭く落ち込んでいることなどを総合し、かつ C 17 V 7, C 12 V 12, C 30 V 10 の各合金の合金成分を示す点の相対的位置関係から、出来るだけ無理なく 3 本の共軛線を引くと、Fig. 9 に示すような 480°C における Fe 側の miscibility gap の面が推定される。この推定が正しいとすれば析出する固溶体中の V の固溶量は比較的少ないと結論することが出来る。さらにとくに重要なことは C 24 系列の 3 合金を比較すれば、C 24, C 17 V 7, C 12 V 12 の順に過飽和度が減少 (とくに C 12 V 12 合金の過飽和度は小さい) していることである。したがって析出量も C 24, C 17 V 7, C 12 V 12 の順に減少することになる。この過飽和度に関する結論によって、すでに報告⁽⁸⁾した時効処理に伴う電気抵抗変化および機械的性質の変化において、C 12 V 12 合金の場合は他の 2 合金に比較して時効速度、抵抗増加率、強度の増加率ともに非常に小さかったことをうまく説明することが出来る。

V. 結 言

(1) Fe-Cr 2 元系における miscibility gap は Fe-Cr-V 3 元系内に拡張しており、480°C における Fe 隅の恒温断面を示すと Fig. 9 のようになる。さらに miscibility gap の上限温度は 3 元系内で最大値を示す。また、これらの事実は Meijering などの考え方を基に、すでに得られている熱力学的資料から推論された結果と定性的によい一致を示した。さらにメスバウアー効果の測定を利用して 3 元系内の共軛線を推定した結果、3 元系合金中に析出する Cr-rich 固溶体中の V の固溶量は、比較的少ないことがわかった。

最後にメスバウアー効果の測定に御協力下さいました島津製作所 中央研究所 安藤鉄一殿、藤生康雄殿ならびに 90% フェロバナジウムを御供与下さいました日本電工株式会社社長 阪田純雄殿に深く感謝いたします。また試料の分析を行なって下さいました住友金属工業株式会社鋼管製造所 森島達明殿に感謝の意を表します。