- (3) 鈴木 寿, 林 宏爾, 棚瀬照義, 土屋信次郎, 福家康矩: 粉体および粉末冶金, **21** (1974), 140.
- (4) 鈴木 寿, 棚瀬照義: 金属学会誌, **39** (1975), 749.
- (5) 鈴木 寿, 林 宏爾: 金属学会誌, **39** (1975), 754.
- (6) H. Suzuki, T. Tanase and K. Hayashi: Plansee-berichte für Pulvermet., **23** (1975), 121.
- (7) 鈴木 寿, 林 宏爾, 山本 勉: 粉体および粉末冶金, **22** (1975), 160.
- (8) 鈴木 寿, 棚瀬照義: 金属学会誌, **40** (1976), 726.
- (9) G.S. Kreimer: *Strength of Hard Alloys* (English Transl.), Consultants Bureau, N. Y., (1968), 10.
- (10) A.S. Tetelman, A.J. McEvily, Jr.: *Fracture of Structural Materials*, John Wiley & Sons, Inc., N. Y., (1967), 100.
- (11) 横堀武夫: 材料強度学第2版, 岩波書店, (1974), 117.
- (12) 植田文洋, 土井英和, 富士原由雄ら: 金属学会講演概要, (1974・10月), 342.
- (13) 鈴木 寿, 山本孝春, 林 宏爾: 粉体および粉末冶金, **14** (1967), 262.
- (14) 鈴木 寿, 山本孝春, 坂上仁之: 金属学会誌, **32** (1968), 993.
- (15) 鈴木 寿, 棚瀬照義, 林 宏爾: 粉体および粉末冶金, **20** (1973), 55.
- (16) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Co., Inc., N. Y., (1958), 518.
- (17) R. Kamel and K. Halim: Phys. Status Solidi, **15** (1966), 63.

FeCo 規則-不規則転移温度によぼす第3元素 (Cr, Mn, V) 添加の影響*

萩原 益夫** 鈴木 朝夫***

Masuo Hagiwara and Tomoo Suzuki: The Effect of the Addition of a Third Element (Cr, Mn, V) on the Order-Disorder Transition Temperature in FeCo. In order to estimate the thermodynamic interaction parameter Ω for the *bcc* phase of the binary system, the effect of the addition of a third element (Cr, Mn, V) on the order-disorder transition temperature (T_c) of the CsCl-type FeCo superlattice has been investigated by means of differential thermal analysis. Also the effect of Co addition on the miscibility gap in the Fe-Cr system has been investigated.

The T_c of the FeCo superlattice is lowered by the addition of Cr or V and raised by the addition of Mn. The critical temperature of the miscibility gap in the Fe-Cr system is raised by the addition of Co. From these experimental results, the following values of the parameters have been obtained:

$$\Omega_{\text{CoCr}} \approx 400, \Omega_{\text{CoMn}} \approx -5200, \Omega_{\text{CoV}} \approx -6100 \text{ cal/mol.}$$

Based on these parameters, some aging and transformation behaviors of Fe-Co-Cr, Fe-Co-Mn and Fe-Co-V alloys have been discussed.

(Received December 27, 1975)

I. 緒 言

Co を基質構成元素とし V, Cr, Mn, Ni, Mo, W などを変化要因元素として含む時効硬化性マルテンサイト鋼は多種類にわたり⁽¹⁾⁽²⁾, 実用上も Vicalloy, ステンレス型マルエージ鋼, 低炭素高速度鋼などがある. Fe-Co-Cr および Fe-Co-V 合金はこれらの基本合金として多くの研究がなされ, 機械的・磁氣的硬化の機構については規則化と微細 γ 相の析出が考察されている. しかしその詳細に関してはなお不明な点が多い⁽³⁾. Fe-Co-Ni マルテンサイト合金では2段の時効硬化のうち低温側の硬化は規則化によるもの

と推論され, これは FeCo 規則-不規則転移温度(T_c)によぼす Ni の影響から確認されている⁽⁴⁾⁽⁵⁾. Fe-Co-Mn マルテンサイト合金の低温側硬化および Fe-50Co-Mn 合金の $\gamma \rightarrow \alpha$ 恒温変態はいずれも FeCo 規則-不規則転移との関連により考察されており⁽⁶⁾⁽⁷⁾, これを確認する必要がある. また Fe-Co-Mn マルテンサイト合金の時効硬化について zone 形成の硬化機構を示唆する報告⁽⁸⁾, Fe-Co-Cr 合金では Fe-Cr 2 元素の miscibility gap を利用した磁性合金の開発研究^{(9)~(11)}, などからみて Fe-Co-Cr, Fe-Co-Mn および Fe-Co-V 3 元素を構成する各2元素の *bcc* 相における熱力学的相互作用パラメータ Ω の値を知って

** 東京工業大学大学院, 現在: 日本学術振興会奨励研究員 (Graduate School, Tokyo Institute of Technology, Tokyo. Now Postdoctoral Fellowship, Japan Society for the Promotion of Science, Tokyo)

*** 東京工業大学精密工学研究所 (Research Laboratory of Precision Machinery and Electronics, Tokyo Institute of Technology, Yokohama)

* 1969 年 10 月金属学会広島大会および 1971 年 10 月金沢大会に発表

おくことは、これら合金における zone 形成やスピノーダル分解の可能性あるいは規則格子形成などの合金系の性質・挙動の概要を把握する上で有用である。これら 3 つの 3 元合金はいずれも 730°C に規則-不規則転移点を持つ Fe-Co 2 元系を含む。これを利用すれば、すなわち FeCo 規則格子の T_c におよぼす Cr, Mn あるいは V の影響を調べれば、3 元系を構成する各 2 元系のパラメータ Ω を算定することが可能と思われる。

一方、前報⁽¹²⁾において著者らは、CsCl 型規則格子を形成する V-Mn^{(13)~(16)} および Fe-V 2 元系の T_c におよぼす Fe あるいは Cr 添加の影響を広い組成範囲にわたって調べ、V-Mn-Fe, Fe-V-Cr および V-Mn-Cr 3 元系を構成する各 2 元系の bcc 相におけるパラメータ Ω を広根・片山の式に⁽¹⁷⁾もとづいて算定した。また得られた Ω にもとづき計算によって求めた 3 元系内の T_c は実測値を極めて正確に再現していることも示した。

しかしながら前述の Fe-Co-X (X: Cr, Mn, V) 3 元系においては、 bcc 相が極く限られた小範囲にしか存在しない 2 元系を含むために広い組成範囲にわたって T_c を検出することは期待できず、したがって Fe-X, および Co-X 2 元系のパラメータ Ω を一義的に決定することは難しいかも知れない。しかし Fe-Mn, Fe-V 系のパラメータ Ω は前報⁽¹²⁾において明らかにされており、また Fe-Cr 系には miscibility gap が存在しており、この事実を利用すればパラメータ Ω を知るができる。これらの値を既知のものとして取扱えば、狭い領域の測定値からでも未知の Co-X 2 元系のパラメータ Ω を推定することは可能であり、さらにこれらの値から逆に T_c を計算により求めこれを実測値と対応させることも十分可能であると考えられる。

以上の観点にたつてこの研究では、FeCo 規則格子の T_c におよぼす Cr, Mn あるいは V の影響を、さらに Fe-Cr 2 元系の miscibility gap におよぼす Co 添加の影響を調べ、これらの結果より 3 元系を構成する 2 元系のパラメータ Ω の算定を試み、また得られたパラメータ Ω の値をもとに、Fe-Co-X 3 元合金の時効挙動・変態挙動について考察を加えた。

II. 実験方法

示差熱分析法を用いて規則-不規則転移温度 (T_c) および miscibility gap 温度を決定した。使用した装置は理学電機製 Thermoflex である。熱分析は真空中で行ない、中性体は試料と同じ形状の銅を用いた。

T_c の測定に用いた試料は電解鉄、金属コバルト、金属バナジウム、電解クロムおよび電解マンガンを溶解原料としてタンマン炉によりアルゴン雰囲気中で 50~100 g 溶解した。鋳造後、鍛伸して各合金から試験片を作製した。熱分析は主として 900~1000°C でオーステナイト化したのち水冷した試験片について行なった。測定の際の加熱速度

はこの装置で得られる最も早い加熱速度 20°C/min を用いた。化学分析値によって結果を整理した。

Fe-Cr-Co 3 元系内の miscibility gap の決定に用いた合金試料は上記と同様な方法で溶製し、インゴットから直接試験片を切り出した。1150°C×5 hr の固溶化熱処理後水中に焼入れた。焼入れ後試験片を石英管に真空封入し、固溶体分離を進行させるために 500°C の電気炉中にて保持し時効処理を行なった。一定の時効時間保持後、個々の試験片について熱分析を行なった。このときの加熱速度は 10°C/min である。Co および Cr の歩留りは安定していたので化学分析は行なわず、配合組成によって結果を整理した。

III. 実験結果および考察

1. FeCo 規則-不規則転移温度におよぼす Cr 添加の影響

Fig. 1 に示差熱分析曲線の代表例を示す。1000°C から水冷して常温で不規則状態にあるとき 400°C 付近から始まる発熱反応は規則化によるものであり、その後に続く吸熱反応は規則格子の崩壊によるものであって比熱曲線に対応する明瞭な入型変化となっている。この実験では、この吸熱反応のピーク温度を規則-不規則転移温度 (T_c) とした。

Fig.1 Differential thermal analysis curves of Fe-Co-Cr alloys.

Fe-Co-Cr 合金について得られた T_c を Fig. 2 に示す。ただし後述の Mn あるいは V 添加合金の場合と同様 γ 相の析出によると思われる発熱反応が認められた高 Co 高 Cr 合金については、基質の Cr 濃度が変化し目的とする合金組成の T_c を表わしていない可能性があるのでここでは除外した。この図より、Fe-Co 2 元系の T_c は Cr の添加によって低下することが明らかであり、Yamamoto ら⁽¹⁸⁾の結果と一致している。また図中の実線は計算により求めたものであり、このことに関しては後に述べる。

CsCl 型規則格子を形成する 2 元系合金の T_c におよぼす第 3 元素添加の影響については広根・片山⁽¹⁷⁾および Murakami ら⁽¹⁹⁾によって理論的考察がなされている。そ

Fig. 2 Observed and calculated (solid lines) order-disorder transition temperature in the Fe-Co-Cr system.

れによると 3 元系内の T_c は次式で表わされる。

$$Lx_A \cdot x_B \cdot x_C - 2(\Omega_{AB}x_A \cdot x_B + \Omega_{BC}x_B \cdot x_C + \Omega_{AC}x_A \cdot x_C)RT_c = (RT_c)^2 \quad (1)$$

ただし

$L = \Omega_{AB}^2 + \Omega_{BC}^2 + \Omega_{AC}^2 - 2\Omega_{AB}\Omega_{BC} - 2\Omega_{BC}\Omega_{AC} - 2\Omega_{AC}\Omega_{AB}$ ここで x_A, x_B, x_C は 3 成分 A, B, C の mol 分率であり, $x_A + x_B + x_C = 1$ である。 $\Omega_{AB}, \Omega_{BC}, \Omega_{AC}$ はそれぞれの 2 元系の熱力学的相互作用パラメータを表わす。また R はガス定数である。

式(1)より CsCl 型 2 元規則格子合金の T_c の組成による変化は $RT_c = -2\Omega_{AB}x_Ax_B$ の放物線で表わされる。Fe-Co 2 元系の T_c はこの理論式に比較的良好に一致しており、したがって等比組成における $T_c = 730^\circ\text{C}$ から Fe-Co 2 元系 bcc 相のパラメータは $\Omega_{FeCo} \approx -4000 \text{ cal/mol}$ となる。

Fe-Co-Cr 3 元系内で測定された T_c を式(1)に代入すれば Ω_{CoCr} および Ω_{FeCr} を算定できるわけであるが、本系においては測定された領域が狭い範囲のものであるため、これらの値を一義的に決定することは不可能であった。また Fe-Co 2 元系の T_c は Cr の添加によってどの方向に向かって低下しているかも明らかでないため、 Ω_{CoCr} と Ω_{FeCr} との大小関係を知ることも不可能である。しかしながら $|\Omega_{CoCr} - \Omega_{FeCr}|$ の値を知ることは可能である。式(1)にもとづくと、A-B 2 元系に CsCl 型規則格子が形成される場合、等比組成における転移温度 T_{AB} は第 3 元素 x_C の添加により組成三角形上の C 隅方向に向っては次のように変化する。

$$\partial T_{AB} / \partial x_C = 1/2 R \Omega_{AB} \cdot \{\Omega_{AB}^2 - (\Omega_{BC} - \Omega_{AC})^2\} \quad (2)$$

Ω_{AB} は負であるから $|\Omega_{AB}| > |\Omega_{BC} - \Omega_{AC}|$ の場合には、 $\partial T_{AB} / \partial x_C$ は負となり、A-B 2 元系の T_c は第 3 元素の添加によって低下する。一方 $|\Omega_{AB}| < |\Omega_{BC} - \Omega_{AC}|$ の場合には上昇する。A, B, C をそれぞれ Fe, Co, Cr とすれば式(2)は次のようになる。

$$\partial T_{FeCo} / \partial x_{Cr} = 1/2 R \Omega_{FeCo} \cdot \{\Omega_{FeCo}^2 - (\Omega_{CoCr} - \Omega_{FeCr})^2\} \quad (3)$$

組成三角形上の C 隅方向に向っての変化の様子は Fig. 3 によって一層明確となる。なおこの図には次に述べる Mn あるいは V を添加した際の転移温度変化をも合わせて示した。

Fig. 3 Changes in the order-disorder transition temperature in $\text{Fe}_{1-x/2}\text{-Co}_{1-x/2}\text{-X}_x$ (X: Cr, Mn, V) alloys.

この図より、 $\partial T_{FeCo} / \partial x_{Cr}$ の値として $-5.0 \text{ deg/at. \% Cr}$ が得られる。この値を式(3)に代入すると

$$|\Omega_{CoCr} - \Omega_{FeCr}| \approx 2800 \text{ cal/mol} \quad (4)$$

となる。 Ω_{FeCr} に関しては多くの報告^{(12)(20)~(23)}がなされており、また相互により一致を示している。これらの結果を総合的に判断して、 Ω_{FeCr} の値は 3200 cal/mol 程度と考えてよい。この値を式(4)に代入すると Ω_{CoCr} の値を算定できるわけであるが、前述のように Ω_{CoCr} と Ω_{FeCr} との大小関係が不明であるので、式(4)を満足する Ω_{CoCr} の値は 400 cal/mol 程度と 6000 cal/mol 程度の 2 通りが考えられる。

つぎに、 Ω_{CoCr} の値としてどちらの値が適当であるかを検討するために、Fe-Cr 2 元系の miscibility gap におよぼす Co 添加の影響について実験を行なった。これは 3 元系の miscibility gap に関する Meijering の考察⁽²⁴⁾から 3 元系を構成する各 2 元系のパラメータ Ω をもとにして Fe-Cr-Co 3 元系内の miscibility gap の形状を計算により推定することが可能だからである。すなわち実験的に決定された Fe-Cr-Co 3 元系内の miscibility gap と計算により推定されるそれとを比較することにより、 Ω_{CoCr} としてどちらの値が妥当であるかを判断できる。

Fe-Cr-Co 3 元系内の miscibility gap の形状は美馬・山口⁽²⁵⁾の方法と同じく示差熱分析法により調べた。すなわち固溶化熱処理後 500°C で所定時間時効した Fe-Cr-Co 合金を室温から加熱すると、 600°C 付近に大きな吸熱ピークが認められる。これは加熱にともなって溶解度線を越え、分離した固溶体が再び固溶するために生じたものであり、いわゆる復元と考えられる。この吸熱ピークの出現する温度、すなわち復元温度は時効時間に対する依存性を持っており、時効時間を 1000 hr 以上にしてもさらに高温側につれる傾向を示した。Marcinkowski ら⁽²⁶⁾の結果によると、 500°C で時効した $47.8 \text{ at. \% Cr-Fe}$ 合金では時効時間が 1000 hr を越すと過時効の状態に入るが、Fe-Cr-Co 合金においては 1000 hr 以上の時効でもまだ析出相の成長

が起っていることを意味している。しかし1000 hrの時効処理だけでも miscibility gap の形状の傾向を知るには十分である。Fig. 4 は 503°C-1000 hr の時効処理を行ない示差熱分析により決定した Fe-Cr-Co 合金の復元温度を等温線として示したものである。これより、Fe-Cr 2 元系の miscibility gap の臨界温度は Co の添加によってゆるやかに上昇していくことがわかる。

Fig. 4 Critical temperature of the miscibility gap in the Fe-Cr-Co system.

Meijering は 3 元固溶体を正則溶体と仮定し、その化学的スピノーダルの形状について詳細な解析を行なっている。それによると、3 元系内のスピノーダル曲面を表わす方程式は次式で与えられる。

$$Lx_Ax_Bx_C + 2(\Omega_{AB}x_Ax_B + \Omega_{CB}x_Cx_B + \Omega_{AC}x_Ax_C)RT = (RT)^2 \quad (5)$$

式(1)および式(5)は規則化あるいは 2 相分離をそれぞれ単独に考えた場合であって、これらを同時に考慮して得られたものではない。

式(5)にもとづくと、A-B 2 元系に miscibility gap が形成される場合、その等比組成における化学的スピノーダルの温度 T_{AB} は第 3 元素の添加によりつぎのように変化する。

$$\partial T_{AB} / \partial x_C = -1/2 R \Omega_{AB} \cdot \{\Omega_{AB}^2 - (\Omega_{CB} - \Omega_{AC})^2\} \quad (6)$$

この値が正の場合には、A-B 2 元系の miscibility gap の臨界温度は第 3 元素添加により上昇し、また負の場合には低下することになる。A, B, C をそれぞれ Fe, Cr, Co とすると式(6)はつぎようになる。

$$\partial T_{FeCr} / \partial x_{Co} = -1/2 R \Omega_{FeCr} \cdot \{\Omega_{FeCr}^2 - (\Omega_{CoCr} - \Omega_{FeCo})^2\} \quad (7)$$

さて前述の結果にもとづいて、 Ω_{CoCr} の値を 6000 あるいは 400 cal/mol とした場合、 $\partial T_{FeCr} / \partial x_{Co}$ の値は式(7)よりそれぞれ 70.6, 7.2 deg/1 at% Co となる。これからわかるように $\Omega_{CoCr} = 6000$ cal/mol とした場合には、Fe-Cr 2 元系の miscibility gap は Co の添加により急激に上昇していくことが予想され、これは Fig. 4 に示した実験結果と大幅に食違っている。すなわち実験事実を十分に満足する Ω_{CoCr} の値としては 400 cal/mol 程度の方が妥当であると考えられる。Fig. 2 の実線は Ω_{FeCo} , Ω_{FeCr} , Ω_{CoCr} をそれぞれ -4000, 3200, 400 cal/mol とし、Fe-Co-Cr 3 元系内の CsCl 型規則-不規則転移温度を式(1)にもとづき計算により求めたものである。実測値と計算値との一致はよ

い。なお Kaufman ら⁽²¹⁾は Ω_{CoCr} の値を理論的に推定し、-340 cal/mol と見積っている。

以上の各 2 元系のパラメータ Ω にもとづけば、bcc Fe-Co 3 元合金においては 3 元臨界点をもつ miscibility gap が形成されることが推定され⁽²⁷⁾、これより Fe-Cr-Co フェライト系合金においてはもちろんマルテンサイト系合金においても zone 形成による硬化機構を考えることは十分可能である。

2. FeCo 規則-不規則転移におよぼす Mn 添加の影響

FeCo 2 元系の T_c は Mn の添加によって明らかに上昇しているのが Fig. 5 において認められる。Köster ら⁽²⁸⁾によってこの場合 T_c の低下が報告されているが、この相違の理由は明らかでない。

Fig. 6 は Co 50% と一定にした場合の断面図である。ここに見られるように Mn 量が 5% 以上になると T_c は加熱速度に大きく依存し、加熱速度が遅くなると T_c は低下する。この理由は Fig. 6 に併記した $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態、および $\alpha + \gamma$ 2 相領域と T_c との関係を比較すれば説明がつくと思われる。なお $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態点は著者らの結果であり、また $\alpha + \gamma$ 2 相領域

Fig. 5 Observed and calculated (solid lines) order-disorder transition temperature in the Fe-Co-Mn system.

Fig. 6 Effect of the heating rate on the order-disorder transition temperature of Fe-50Co-Mn alloys.

域は Köster ら⁽²⁸⁾による結果である。Mn 量の増加とともに $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態点は低下するが T_c は逆に上昇するので両変態点は著しく接近するようになる。加熱速度が遅い場合には拡散によって高濃度 γ 相が容易に生成し基質の Mn 濃度が低下し、それゆえ T_c も低下するものと思われる。加熱速度をさらに遅くしても T_c の低下には限度があることが Fig. 6 から認められるが、これはこの考えを裏付けるものである。なお Mn 濃度の低いものでは、加熱速度による T_c の変化は認められなかった。

FeCo 規則-不規則転移温度におよぼす Mn の直接的な影響を知るためには非常に速い加熱速度で実験を行なう必要がある。用いた装置の最高加熱速度である 20°C/min でも Mn 量が多い合金に対しては十分に速い速度とはいえず、目的とする結果を与えていないと思われる。それゆえ Fig. 5 に記した 760°C 以上の T_c は実際にはさらに高いものと考えられる。

以上の結果から FeCo 規則-不規則転移温度は Mn の添加によって上昇することが明らかであり、そしてその上昇の主方向は MnCo の方向、すなわち Mn-Co 2 元系の中心に向っていることが推定される。これは FeCo 規則格子において Mn は Fe と置換して規則格子を形成する傾向があることを示している。すなわち最近接原子対において Co-Mn 対は Fe-Mn 対に比較して安定であり、さらに Co-Mn 2 元系 *bcc* 相のパラメータ Ω_{CoMn} は Fe-Mn 2 元系 *bcc* 相の Ω_{FeMn} よりも小さいことを意味している。

さて Mn 偶方向に向っての転移温度の変化の様子を示した Fig. 3 より、等比組成 FeCo の T_c は Mn の添加によって 8.5 deg/1 at% Mn の割合で上昇していくことが認められる。

この値を式(2)に代入すると

$$|\Omega_{\text{FeMn}} - \Omega_{\text{CoMn}}| \approx 5400 \text{ cal/mol} \quad (8)$$

が得られる。 Ω_{FeMn} の値は 200 cal/mol 程度であることが既に著者ら⁽¹²⁾によって求められている。この値を式(8)に代入し、上述の Ω の大小関係を考慮すると Ω_{CoMn} の値は -5200 cal/mol 程度と見積られる。Fig. 5 の実線は Ω_{FeCo} , Ω_{FeMn} , Ω_{CoMn} をそれぞれ -4000, +200, -5200 cal/mol とし式(1)にもとづき計算により求めた Fe-Co-Mn 3 元系内の T_c である。この図より計算値は実測値を正確に再現していることがわかる。

Fe-Co-Mn 合金についての時効による電気抵抗変化ならびに復元挙動の研究から、3 元系内に miscibility gap island の形成が指摘されているが⁽⁸⁾⁽²⁹⁾、上記の各 2 元系のパラメータ Ω にもとづけば正則溶体近似の理論で得られる結論⁽²⁷⁾では、時効硬化の生じる温度域における island 形成の可能性は一応否定的である。しかしながら Ω_{FeMn} は低温において大きな正值になるという報告⁽³⁰⁾⁽³¹⁾もあり、したがって Ω_{FeMn} の温度依存性あるいは組成依存性といったものを考慮に入れた場合には island 形成の可能性がないわけではない。

田中・鈴木⁽⁴⁾⁽⁶⁾は Fe-Ni-Co および Fe-Mn-Co 合金の低温側硬化は基質の規則化に関係した現象であると報告しているが、本研究の結果はこの結論を支持している。Fe-Ni-Co 合金において低温側硬化の生じる組成範囲は 50% Fe 組成線を中心に分布しているが⁽⁴⁾、これは FeCo 規則格子に Ni を添加した際の規則格子の最も安定な方向と一致していることがわかる⁽⁵⁾。一方 Fe-Mn-Co 合金における低温側硬化は 50% Co 組成線を中心として分布している⁽⁶⁾。これも本論文の Fig. 5 と対比させると FeCo 規則格子に Mn を添加したときの規則格子の最も安定な方向と一致している。このことからこれら 2 つの 3 元合金において低温側硬化の生じる組成範囲が異なるのは、FeCo 規則格子において Ni は Co と、Mn は Fe と置換して 3 元規則格子を形成することに起因していると結論できる。

つぎに、Fe-Co-Mn 合金において認められる恒温 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態は γ 相から CsCl 型規則構造の α 相が析出する現象であると結論づけられているが⁽⁶⁾、この変態が 50% Co 組成線を中心とする組成範囲に存在する理由が本実験の結果によってはっきりとした。Fe-50% Co-Mn 合金において Mn 量を増すにつれて *fcc* 相と *bcc* 相との自由エネルギーが等しくなる温度 T_0 は低下し、マルテンサイト変態が生じる組成域を経てついに *fcc* 相が常温で安定な組成範囲となる。Fig. 6 に示すように Co 量を 50% と一定した場合の合金の T_c が Mn 量の増加とともに上昇することからみて、Mn を含む規則格子は安定性を増すのでこの規則相の自由エネルギーは *fcc* 相のそれよりも小さく、恒温保持により γ 相から直接規則相が生じるものと考えられる。-196°C まで冷却してもマルテンサイト化せずオーステナイト 1 相であるような組成範囲の合金でも、600°C 付近の温度に保持することにより CsCl 型規則構造に変態することが確かめられた。この現象については、このような組成範囲の合金を用いてさらに詳細な実験を行なっている。

3. FeCo 規則-不規則転移温度におよぼす V 添加の影響

Fe-Co-V 合金について示差熱分析によって得られた T_c を Fig. 7 に示す。なお高 Co 高 V 合金においては加熱に際し γ 相の析出によると思われる発熱反応が認められた。これら合金の結果はこの図に記していない。この図より、Fe-Co 2 元系の T_c は V の添加によって低下することが明らかであり、Fountain ら⁽³²⁾ および Martin ら⁽³³⁾ の結果と一致している。しかしどの方向に向って低下しているかは判断しがたく、したがって Ω_{CoV} と Ω_{FeV} との大小関係を知ることは不可能である。

V 偶方向に向っての転移温度の変化の様子を示した Fig. 3 より、等比組成 FeCo の T_c は V の添加により 8.4 deg/1 at% V の割合で低下していくことがわかる。この値を式(2)に代すると

$$|\Omega_{\text{CoV}} - \Omega_{\text{FeV}}| \approx 1600 \text{ cal/mol} \quad (9)$$

Fig.7 Observed and calculated (solid lines) order-disorder transition temperature in the Fe-Co-V system.

が得られる。一方既に著者らは Ω_{FeV} として -4500 cal/mol 程度を得ている⁽¹²⁾。この値を式(9)に代入すると、 Ω_{CoV} の値としては -6100 あるいは -2900 cal/mol 程度のいずれかが考えられる。どちらの値が妥当であるかは本実験の結果のみからでは判断しかねるが、しかし CsCl 型 δ -VMn 規則格子の T_c におよぼす Co 添加の影響から Ω_{CoV} の値としては前者の方が妥当であることが判明した⁽³⁴⁾。Fig.7 の実線は Ω_{FeCo} , Ω_{FeV} , Ω_{CoV} をそれぞれ -4000 , -4500 , -6100 cal/mol とした場合の計算値である。計算値は実測値とよく対応している。

これらパラメータ Ω の値にもとづくと、 bcc Fe-Co-V 3 元合金に miscibility gap island の形成を想定することは不可能である。

IV. 結 言

(1) CsCl 型 FeCo 規則格子合金の規則-不規則転移温度 (T_c) は Cr あるいは V の添加により低下することが、また Mn の添加により上昇することが認められた。Fe-Cr 2 元系の miscibility gap は Co の添加によりゆるやかに上昇することが認められた。

(2) (1) の結果にもとづいて Co-Cr, Co-Mn および Co-V 2 元系 bcc 相の熱力学的相互作用パラメータ Ω を算定した。これらの値はつぎの通りである。

$$\Omega_{CoCr} \approx 400$$

$$\Omega_{CoMn} \approx -5200$$

$$\Omega_{CoV} \approx -6100 \text{ cal/mol}$$

(3) 得られたパラメータ Ω をもとに、Fe-Co-Cr, Fe-Co-Mn および Fe-Co-V 3 元合金の時効挙動・変態挙動などの特徴的な現象について考察を加えた。

本研究を遂行するにあたり有益な御助言をいただいた田中 実東京工業大学名誉教授に心から謝意を表します。また試料の分析に御便宜いただいた大同製鋼中央研究所福井彰一博士に厚くお礼申し上げます。

文 献

- (1) 鈴木朝夫：金属学会会報, **11** (1972), 649.
- (2) 鈴木朝夫：鉄と鋼, **59** (1973), 822.
- (3) M. Oron, S. Breuer and D. Treves : J. Mat. Sci., **4** (1969), 581.
- (4) 田中 実, 鈴木朝夫, 小村淳輔：金属学会誌, **31** (1967), 1016.
- (5) 田中 実, 鈴木朝夫：金属学会誌, **34** (1970), 711.
- (6) 鈴木朝夫：金属学会誌, **31** (1967), 1081.
- (7) 鈴木朝夫：金属学会講演概要, (1967・10月), 238.
- (8) 山下三千雄, 友野 宏, 時実正治, 田村今男：金属学会誌, **35** (1971), 401.
- (9) 金子秀夫, 本間基文, 中村久三：金属学会講演概要, (1971・10月), 57.
- (10) D. J. Abson and J. A. Whiteman : J. Iron Steel Inst., **208** (1970), 594.
- (11) 木下禾大, 徳永詳一, 遠藤博康：金属学会誌, **34** (1970), 233.
- (12) 萩原益夫, 関 純一, 鈴木朝夫：金属学会誌, **39** (1975), 402.
- (13) 鈴木朝夫, 萩原益夫：金属学会誌, **38** (1974), 1166; Trans. JIM, **16** (1975), 473.
- (14) T. Suzuki and M. Hagiwara : Met. Trans., **6 A** (1975), 241.
- (15) 萩原益夫, 鈴木朝夫：金属学会誌, **38** (1974), 1172.
- (16) 鈴木朝夫, 萩原益夫, 赤石 実, 斎藤進六：金属学会誌, **39** (1975), 71; Trans. JIM, **16** (1975), 481.
- (17) 広根徳太郎, 片山龍成：理化学研究所彙報, **21** (1942), 992.
- (18) H. Yamamoto and H. Saito : Trans. JIM, **4** (1963), 256.
- (19) Y. Murakami, S. Kachi, N. Nakanishi and H. Takehara : Acta Met., **19** (1971), 97.
- (20) 今井勇之進, 泉山昌夫, 増本 健：金属学会誌, **30** (1966), 284.
- (21) L. Kaufman and H. Nesor : Z. Metallk., **64** (1973), 249.
- (22) G. Kirchner, T. Nishizawa and B. Uhrenius : Met. Trans., **4** (1973), 167.
- (23) J. Chipman : Met. Trans., **5** (1974), 521.
- (24) J. L. Meijering : Philips Res. Rep., **5** (1950), 333; **6** (1951), 183.
- (25) 美馬源次郎, 山口正治：金属学会誌, **33** (1969), 1308.
- (26) M. J. Marcinkowski, R. M. Fisher and A. Szirmai : Trans. Met. Soc. AIME, **230** (1964), 676.
- (27) 田村今男：鉄鋼における変態と析出, 金属学会セミナーテキスト, (1968), p. 55.
- (28) W. Köster and M. Speidel : Arch. Eisenhüttenw., **33** (1962), 873.
- (29) 友野 宏, 藤原正二, 日野 通, 田村今男：金属学会講演概要, (1972・10月), 134.
- (30) J. F. Breedis and L. Kaufman : Met. Trans., **2** (1971), 2359.
- (31) 石田清仁, 西沢泰二：金属学会誌, **36** (1972), 270.
- (32) R. W. Fountain and J. F. Libsch : J. Metals, **5** (1953), 349.
- (33) D. L. Martin and A. H. Geisler : Trans. ASM, **44** (1952), 461.
- (34) 関 純一, 萩原益夫, 鈴木朝夫：金属学会講演概要, (1975・10月), 230.