+Ti₂Cu が起こる。E' 点の組成は Ti 93%-Ni 5%-Cu 2% 付近であり、温度は 1011 K であると考えられる。Ti₂Ni 相および Ti₂Cu 相の組成は温度によって変化しないから、この 3 元共析反応に関与するこれらの相の組成もまた a₁ 点および a₂ 点であらわされる。

終りに、本報告をまとめるにあたって懇切な指導と有益な助言を頂いた関西大学教授 村上陽太郎先生に深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) 薬師寺正雄, 近藤喜之, 亀井 清: 日本金属学会誌, **44** (1980), 620.
- (2) 薬師寺正雄, 近藤喜之, 亀井 清: 日本金属学会誌, **44** (1980), 615.
- (3) A. Joukainen, N.J. Grant and C.F. Floe: Trans. AIME, **194** (1952), 766.
- (4) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Co., Inc., (1958), 1049.
- (5) G.Y. Yurko, J.W. Barton and J.G. Parr: Trans. Met. Soc. AIME, **212** (1958), 698.

日本金属学会誌 第 46 巻 第 6 号 (1982) 577-583

Co-Cr 系および Co-Mn 系状態図のコンピュータ解析

長谷部光弘* 及 川 敬** 西沢泰二*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 6 (1982), pp. 577-583

Computer Calculation of Phase Diagrams of Co-Cr and Co-Mn Systems

Mitsuhiro Hasebe*, Kei Oikawa** and Taiji Nishizawa*

Thermodynamic analysis and synthesis of phase diagrams of Co-Cr and Co-Mn systems were performed by computer calculation. Special cares were taken to the fact that the magnetic transition of Co has a substantial effect on phase equilibria. The parameters for describing the free energy of individual phases were evaluated as relatively simple functions of both temperature and composition. Calculated phase diagrams as well as thermodynamic properties are in good agreement with the experimental ones.

(Received January 26, 1982)

I. 緒 言

近年のコンピュータの普及に伴って、合金状態図を金属組織学的な実験のみでなく、活量などの熱力学的データをも含めて総合的にコンピュータ解析する方法が行われるようになった⁽¹⁾⁽²⁾。著者らのグループもこのような方法で、周期律表第 4 周期の Fe を中心とする Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu の 6 種元素で構成される種々の 2 元系, 3 元系の状態図を研究してきた。本論文はこのうちの一部であって、Co-Cr 系と Co-Mn 系の状態図について報告する。

ここで従来の研究を概括する。Fig. 1(a) は Hansen の状態図集⁽³⁾に掲載されている Co-Cr 系状態図で、主として Elsea ら⁽⁴⁾の実験に基づいて構成されたものである†。また

Fig. 1(b) は Allibert ら⁽⁵⁾の実験結果で、1533 K 以上の高温域に出現するとされていた δ 相は存在せず、基本的には Elsea らよりも以前の松永⁽⁶⁾の状態図に似ていると報告している。なお、この系の熱力学的研究としては Bell ら⁽⁷⁾による混合熱および Cr の活量測定がある。また、状態図のコンピュータ解析が上述の Allibert ら⁽⁵⁾によって試みられている。

つぎに、Fig. 2(a) は Hansen と Anderko⁽³⁾の Co-Mn 系状態図であって、fcc の γ Co 相と γ Mn 相とは高温域で全率可溶とされていた。しかしその後、Hellawell と Hume-Rothery⁽⁸⁾の熱分析による詳しい研究の結果、 γ 相は Co 側と Mn 側とに分断されていることが明らかにされ、Elliott の状態図⁽⁹⁾では Fig. 2(b) に示したように訂正された。

さらに Tsioplakis と Gödecke⁽¹⁰⁾は、熱分析や X 線回折などによって Hellawell らの結果を確認するとともに、 β -Mn

* 東北大学工学部金属材料工学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学大学院、現在：三菱重工株式会社 (Graduate School, Tohoku University, Sendai. Present address: Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Tokyo)

† 本報告では、各相を以下のように表わすこととした。fcc 相: γ , bcc 相: α , hcp 相: ϵ 。また特殊な結晶構造の相は、 σ , α -Mn, β -Mn のように、従来からの慣例に従って表わした。

Fig.1 Phase diagram of Co-Cr system.
(a) after Hansen⁽³⁾, and (b) after Allibert *et al*⁽⁵⁾.

Fig.2 Phase diagram of Co-Mn system.
(a) after Hansen⁽³⁾, (b) after Elliott⁽⁹⁾, and (c) after Kaufman⁽¹³⁾.

相が 50%Co 近くにまで広がっていることを示した。なお、この系の熱力学的研究としては Eremenko ら⁽¹¹⁾ による γ および β -Mn 相中の Mn の活量測定、および向井ら⁽¹²⁾ による液相中の Mn の活量測定がある。また、Kaufman⁽¹³⁾ はこの系の状態図をコンピュータ解析して、Fig.2(c) のような計算状態図を得ている。

II. 実験の方法と結果

熱力学的解析を行う前に、実験の不十分であった相平衡について下記のような補足実験を行った。

1. 試料の作製と平衡化

モンドコバルト (99.5% 以上)、電解クロム (99.28%)、電解マンガ (99.94%) を素材として、Co-Cr 系合金と Co-Mn 系合金をそれぞれ 10 種類ずつアルミナのつぼを用いて、真空あるいはアルゴン雰囲気中で高周波溶解した。これらを 5~10 mm 角に切出し、2 相平衡用試片およびマイクロアナライザー分析のための標準試料とした。

上記試料のうち、目的温度において 2 相合金となるものは、透明石英管中に真空またはアルゴン封入して、Co-Cr

系では 1073~1623 K で, Co-Mn 系では 1223~1373 K で 240~720 h 平衡化熱処理を行った後, 水中に焼入れた。ただし, Co-Cr 系の γ/ϵ 平衡については 2 相合金を得ることができなかったため, Co-17.4 at%Cr と Co-30.6 at%Cr 合金とを 1073 K で乾水素気流中で圧接して拡散対を作製し, これを透明石英管中に真空封入して, 1073 K で 720 h および 1173 K で 480 h の拡散処理を行った後, 水中に焼入れた。

2. 平衡組成の決定

上記の処理を行った試片の断面を顕微鏡観察した後に, 2 相合金については共存する各相をマイクロアナライザーで分析して, 平衡組成を求めた。また拡散対試片については断面に現われた異相界面をはさんでマイクロアナライザーによって濃度プロファイルを測定し, このプロファイルを界面に外挿した値を平衡組成とした。

分析に用いた X 線マイクロアナライザーは島津製作所製の ARL-EMX 型で, 特性 X 線の取出し角は 52.5° , 加速電圧は 20 kV, 試料電流は 30 nA の条件で行った。なお, CoK α 線に対しては LiF 結晶, CrK α および MnK α 線に対しては石英結晶を分光結晶として用いた。また, 特性 X 線の相対強度比 I_i から質量比 C_i への変換には Ziebold と Ogilvie⁽¹⁴⁾によって提唱された次式を用いた。

$$\frac{1-I_i}{I_i} = \alpha_{ij} \frac{1-C_i}{C_i} \quad (1)$$

ここで α_{ij} は i - j 2 元系における i 成分についての交換パラメーターであって, 単相域にある濃度既知の検量線用標準試料を用いて以下のように決定した。

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{CoCr}} &= 1.32 & \alpha_{\text{CrCo}} &= 0.706 \\ \alpha_{\text{CoMn}} &= 1.19 & \alpha_{\text{MnCo}} &= 0.772 \end{aligned}$$

3. 実験結果

Co-Cr 2 元系における相平衡についての実験結果を

Table 1 Experimental results on Co-Cr system.

T/K	Equilibrium composition/at%Cr			
	$\gamma(fcc)$	$\epsilon(hcp)$	σ	$\alpha(bcc)$
1073	18.2 —	19.6 36.7	— 52.0	—
1173	25.7	27.3	—	—
1273*	38.7 —	— —	54.0 65.4	— 83.8
1373*	40.9 —	— —	54.0 65.8	— 79.2
1473*	41.3 —	— —	53.1 65.9	— 72.6
1593	41.4	—	—	49.0
1623	41.1	—	—	49.2

* quoted from Chiba⁽¹⁵⁾

Fig.3 Concentration profiles in Co-17.4 at%Cr/Co-30.6 at%Cr diffusion couples heated at 1073 K and 1173 K.

Table 2 Experimental results on Co-Mn system.

T/K	Equilibrium composition/at%Mn	
	$\gamma(fcc)$	β -Mn
1223	53.2	56.8
1273	53.7	57.0
1373	57.0	59.3

Table 1 にまとめて示した。この表で 1073 K および 1173 K における γ/ϵ 平衡は, Fig. 3 に示した拡散プロファイルにおける濃度ギャップから求めたもので, Elsea ら⁽⁴⁾による組織観察の結果とよく一致している。また, 1073 K における ϵ/σ 平衡についての実験値は, 最近の Allibert ら⁽⁵⁾の結果と比較的よく一致しているが, 1600 K 近傍の温度における γ/α 平衡については, Allibert らよりも 2 相領域が狭いという結果が得られた。なお 1273~1473 K における γ/σ , σ/α 平衡については千葉⁽¹⁵⁾が本研究と同様の方法によって得た値を引用した。

Co-Mn 2 元系については γ/β -Mn 平衡のみを実測したが, これは Tsioplakis と Gödecke⁽¹⁰⁾の結果とよく一致している。Table 2 にこの γ/β -Mn 平衡値を示した。

III. 熱力学的解析

γ Co や α Fe のような強磁性元素を含む合金系では, その磁気変態が相平衡に著しい影響を及ぼすことが Zener⁽¹⁶⁾, Hillert ら⁽¹⁷⁾によって指摘され, 実験的にも確かめられているので^{(17)~(23)}, 本研究においても, 磁気変態を考慮して相平衡を解析した。

1. 自由エネルギーの近似

強磁性元素を含む固溶体の自由エネルギーは, 希薄溶体

についての Zener-Hillert の方法を、著者ら^{(23)~(25)}が高濃度溶体にも適用し得るように発展させた方法によって近似した。この方法では、固溶体の自由エネルギーを強磁性項 $[ΔG]^{ferro}$ と常磁性項 $[G]^{para}$ とに分離し、常磁性項を正則溶体近似法によって記述する。例えば、Co-X 2 元系の γ 相の T_K における自由エネルギー G^T は次式のようになる。

$$G^T = [G^T]^{para} + [\Delta G^T]^{ferro} \quad (2)$$

$$[G^T]^{para} = [^\circ G_{Co}^T]^{para} \cdot (1-x_X) + [^\circ G_X^T]^{para} \cdot x_X + [\Omega_{CoX}^T]^{para} x_X \cdot (1-x_X) + RT \{ (1-x_X) \ln(1-x_X) + x_X \ln x_X \} \quad (3)$$

まず常磁性項について説明すると、式(3)中の $[^\circ G_i^T]^{para}$ は純粋 i 成分の完全常磁性状態における自由エネルギー、 x_X は X の原子分率、 $[\Omega_{CoX}^T]^{para}$ は相互作用パラメータの常磁性項、 R はガス定数である。 $[^\circ G_i^T]^{para}$ の値は、その絶対値を知る必要がないので、 γ 相 (fcc) を基準状態として他相の自由エネルギーを表わし、例えば i 成分の α 相の自由エネルギーは

$$[\Delta^\circ G_{i\gamma \rightarrow \alpha}^T]^{para} = [^\circ G_{i\alpha}^T]^{para} - [^\circ G_{i\gamma}^T]^{para} \quad (4)$$

の値によって表わすこととした。一方、 $[\Omega_{CoX}^T]^{para}$ は温度 T および組成 x_X の関数であり、つぎのように多項式によって近似することとした。

$$[\Omega_{CoX}^T]^{para} = (A_0^T + B_0^T T) + (A_1^T + B_1^T T)(x_X - x_{Co}) + (A_2^T + B_2^T T)(x_X - x_{Co})^2 + \dots \quad (5)$$

ただし解析に際して、できるだけ低次の近似となるようにした。

つぎに自由エネルギーの強磁性項は、これまでは Zener-Hillert の平行移動法^{(16) (23) (24)}を採用し、純 Co の強磁性項 $[\Delta^\circ G_{Co}^T]^{ferro}$ を温度軸に沿って、キュリー点の変化分だけ単純に平行移動した値によって近似してきた。しかし近似がやや粗いので、ここでは磁気比熱にたちもどって、これを次式によって近似する方法⁽²⁵⁾を採用することにした。

$$[C^T]^{ferro} = (1-x_X) [^\circ C_{Co}^T(T^*)]^{ferro} \quad (6-1)$$

$$T^* = T \cdot \frac{^\circ T_C}{T_C} \quad (6-2)$$

ここで $^\circ T_C$ は純 Co のキュリー温度、 T_C は Co-X 固溶体のキュリー温度である。上式は強磁性固溶体の磁気比熱の測定結果⁽²⁶⁾を参照して、以下の仮定にもとづいて導出した。

- (i) 固溶体の磁気比熱曲線は強磁性成分(ここでは純 Co)のそれと相似である。
- (ii) 固溶体の磁気比熱の大きさは強磁性成分の濃度に比例する。

Fig. 4 はその説明図であって、固溶体のキュリー温度が $1T_C$ および $2T_C$ であるとする、これらの固溶体の磁気比熱曲線を式(6-2)で定義される T^* の関数として表わした場合、Fig. 4(b) のように、いずれも $T^* = ^\circ T_C$ にピークをもつ相似の曲線となり、さらに、その大きさは $(1-x_X)$ に比例すると考えて式(6-1)を得た。

Fig. 4 Illustration of the proportional conversion method for approximating the magnetic specific heat of Co-X solid solution, which is given on (a) the real temperature axis and (b) the converted temperature axis.

式(6-1)、(6-2)を用いると、 T_K における γ 相のエンタルピー、エントロピーおよび自由エネルギーの強磁性項がつぎのように得られる†。

$$[\Delta H^T]^{ferro} = \int_{\infty}^T [C^T]^{ferro} dT = (1-x_X) \frac{T_C}{^\circ T_C} [\Delta^\circ H_{Co}^T(T^*)]^{ferro} \quad (7-1)$$

$$[\Delta S^T]^{ferro} = \int_{\infty}^T [C^T/T]^{ferro} dT = (1-x_X) [\Delta^\circ S_{Co}^T(T^*)]^{ferro} \quad (7-2)$$

$$[\Delta G^T]^{ferro} = [\Delta H^T]^{ferro} - T[\Delta S^T]^{ferro} = (1-x_X) \frac{T_C}{^\circ T_C} [\Delta^\circ G_{Co}^T(T^*)]^{ferro} \quad (7-3)$$

ここで $[\Delta^\circ H_{Co}^T]^{ferro}$ 等は純 Co の熱力学関数の強磁性項である。したがって、純 Co についての強磁性項の値が既知であれば、Co-X 固溶体の各熱力学関数の強磁性項を計算することができる。本研究では Normanton⁽²⁷⁾ の実測した純 Co の比熱曲線にもとづいて、これらの値を求めた。

なお、キュリー点と組成との関係は通常直線的なので、特別な場合を除いて

$$T_C = ^\circ T_C + \Delta T_C x_X \quad (8)$$

と表わすこととした。

† H あるいは S を計算するには通常、0 K を基準点とするので、 C あるいは C/T を 0 K から T_K まで積分する。しかし本報における強磁性項は、常磁性状態を基準として、温度の低下に伴う磁気変態の寄与を表わすので、式(7-1)、(7-2)では ∞ K から T_K まで積分した。

2. パラメータの評価

解析には Table 1, Table 2 に示したデータのほかに, Co-Cr 系については Allibert ら⁽⁵⁾の相境界値および Bell ら⁽⁷⁾の熱力学的測定値を用い, Co-Mn 系については Hellawell と Hume-Rothery⁽⁶⁾や Tsioplakis と Gödecke⁽¹⁰⁾による相境界値および Eremenko ら⁽¹¹⁾や向井ら⁽¹²⁾による Mn の活量値を用いて, 前報⁽²⁸⁾と同様に, 線型計画法によって各パラメータを数値化した。

まず, 純粋成分の各相と γ 相間の自由エネルギー差 (常磁性項) は Kaufman ら⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾の報文中から Co($\gamma \rightarrow \epsilon$), Cr($\gamma \rightarrow \alpha$), Cr($\gamma \rightarrow \epsilon$)の値を引用し, また Hultgren ら⁽³¹⁾の文献を参照して Co($\gamma \rightarrow L$), Cr($\gamma \rightarrow L$), Mn($\gamma \rightarrow L$), Mn($\gamma \rightarrow \alpha$), Mn($\gamma \rightarrow \beta$)の値を Table 3 に示したように, 温度の1次式として表わした。

Co($\gamma \rightarrow \alpha$)の値は Kaufman と Nesor⁽³²⁾が Fe-Co 系を解析して温度の3次式として表わしている。しかしここでは, 最近著者ら⁽²⁵⁾が同じ Fe-Co 系を磁気変態の影響を考慮して解析して得た値を用いた。また ($\gamma \rightarrow \beta$ -Mn)の値は Kaufman⁽¹³⁾によって温度の3次式として表わされているが, 精度にやや欠けるので未知数とし, 他のパラメータ Co($\gamma \rightarrow \sigma$), Cr($\gamma \rightarrow \sigma$)および各相中における相互作用パラメータ $[\Omega_{ij}^x]^{\text{para}}$ とともに数値解析によって評価することとした。

なお, γ Co のキュリー点の Cr および Mn による変化は, 松永⁽⁶⁾と橋本⁽³³⁾の実測値からそれぞれ

$$\Delta T_{\text{Cr}}^{\gamma} = -4000, \quad \Delta T_{\text{Mn}}^{\gamma} = -2700$$

とした。一方, ϵ Co 相のキュリー点は実験的に求めることが不可能である。しかし松永ら⁽⁶⁾によると, Co-Cr 系の ϵ 相のキュリー点は γ 相のその延長線に極めて近いので, 本研究では, ϵ 相のキュリー温度は γ 相と同等であると仮定した。

以上の前提のもとに Co-Cr, Co-Mn 両 2 元系を解析し, 各相についてのパラメータを定めた結果を, 既知のものと合わせて Table 3 と Table 4 に示した。

3. 平衡状態図の計算

上述の解析によって合金系に現われる各相の自由エネルギーを記述するに必要な熱力学的パラメータが決定された。これらを用いて計算すると, 平衡状態図はもとより, 任意の温度, 組成における各種の熱力学的性質をも求めることができる。

Fig. 5 は Co-Mn 系の 1000 K 以上の温度における計算状態図を, Kaufman⁽¹³⁾のものと比較して示したものである。両者はほぼ同等であるが, 実測値との一致は本研究によって得られたものの方がはるかに優れているといえよう。なお Fig. 2 に示したように, 本系には α -Mn 相が出現するが, その存在域が 1000 K 以下なので, 本研究では考慮外とした。また, Co 側のキュリー温度線に沿って突出した 2 相域 ($\gamma^{\text{ferro}} + \gamma^{\text{para}}$) は, キュリー点の降下率の大

Fig.5 Calculated phase diagram of Co-Mn system.

Table 3 Paramagnetic term of lattice stability parameter for Cr, Mn and Co, $[4^\circ G_i^{\gamma \rightarrow x}]^{\text{para}} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Component	$\gamma \rightarrow \alpha$	$\gamma \rightarrow \epsilon$	$\gamma \rightarrow \sigma$	$\gamma \rightarrow \beta\text{-Mn}$	$\gamma \rightarrow L$
Cr	$-10460 - 0.6287^{(30)(32)}T$	$-2060 - 0.6287^{(30)(32)}T$	$13010 - 10.2087T$	—	$6490 - 8.5787^{(31)}T$
Mn	$1800 - 1.2767^{(31)}T$	—	—	$-2200 + 1.6187^{(31)}T$	$16450 - 10.9317^{(31)}T$
Co	$7714 - 3.6297^{(25)}T$	$-450 + 0.6447^{(30)(32)}T$	$55600 - 23.67T$	$510 + 1.567T$	$16190 - 9.1637^{(31)}T$

Table 4 Paramagnetic term of interaction parameter in each phase, $[\Omega_{ij}^x]^{\text{para}} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Phase	γ	α	ϵ	σ	$\beta\text{-Mn}$	L
System						
Co-Cr	$-5020 - 29.337T$	$19400 - 33.297T$	$-14230 - 19.07T$	$-164500 + 53.217T$	—	$(39070 - 48.827T) + (-5920 + 4.687T)(x_{\text{Cr}} - x_{\text{Co}})$
Co-Mn	$-44860 + 20.397T$	$-45320 + 19.337T$	—	—	$-43100 + 15.737T$	$(-58250 + 25.097T) + (-4620 + 1.757T)(x_{\text{Mn}} - x_{\text{Co}})$

きい系に現われる特有の2相分離線⁽²³⁾である。本研究ではこの2相域を実験的に検証するにいたらなかったため破線によって示したが、高温X線回折法によって確認されたという報告⁽³⁴⁾もあることを附記する。

Fig.6はCo-Mn系の1023 Kにおける γ および β -Mn相中での活量と、1843 Kにおける液相中での活量の計算値を、Kaufmanの計算値ならびにEremenkoら⁽¹¹⁾と向井ら⁽¹²⁾の実測値と比較したもので、本研究の計算値は実測値と非常に良く一致している。なお、Fig.6(a)のCoの活

Fig.6 Calculated activities of Co and Mn (a) in solid Co-Mn phase at 1023 K, (b) in liquid Co-Mn phase at 1843 K.

量線に見られる γ 相域での異常変化は、上述したキュリー温度線上の2相分離線に対応するものである。

Fig.7にはCo-Cr系の計算状態図をAllibertら⁽⁵⁾の計算状態図および実測値と共に示した。Allibertらは各相における相互作用パラメータを温度の1次式、組成の2次式によって表わしているのに対して、本研究では液相の場合に温度と組成の1次式、固相では温度のみの1次式によって近似しているにも拘らず、実験値との対応はむしろ良好であった。この原因はAllibertらがパラメータを評価した際に、熱力学データ⁽⁷⁾を重視し、相境界値についてあまり考慮しなかったためと考えられる。なお、この系においてもCo側の低温域に、磁気変態にもとづく複雑な相関係が求められたが、実験的検討を行うにいたらなかったため破線で示した。

両系に現われる不変系反応(1000 K以上)をTable 5に総括した。

IV. 結 言

Co-Cr, Co-Mn各2元系について、それぞれの状態図に関するデータおよび熱力学的データを総合して熱力学的に

Fig.7 Calculated phase diagram of Co-Cr system.

Table 5 Summary of invariant reactions in Co-Cr and Co-Mn systems.

System	Reaction	Temperature	Composition (at%Cr or at%Mn)		
Co-Cr	eutectic	1668 K	39.9 (γ),	43.8 (L),	46.8 (α)
	eutectoid	1532 K	43.3 (γ),	52.4 (α),	55.3 (σ)
	peritectoid	1238 K	36.3 (γ),	38.1 (ϵ),	53.6 (σ)
Co-Mn	peritectic	1459 K	88.1 (L),	89.5 (β -Mn),	90.6 (α)
	peritectic	1434 K	58.4 (γ),	60.3 (β -Mn),	60.5 (L)
	peritectoid	1424 K	94.5 (β -Mn),	95.6 (γ),	95.8 (α)

解析した。その結果、両系ともに、熱力学的パラメーターが比較的単純な形で数値化できた。この解析によって得られた自由エネルギー関数を用いて計算した状態図は、両系ともに、実験値とよく一致した。

文 献

- (1) 長谷部光弘, 西沢泰二: 日本金属学会会報, **11** (1972), 879.
- (2) 西沢泰二, 長谷部光弘: 鉄と鋼, **67** (1981), 1887; **67** (1981), 2086.
- (3) M.Hansen and K.Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1958), 466, 480.
- (4) A.R.Elsea, A.B.Westerman and G.K.Manning: Trans. AIME, **180** (1949), 579.
- (5) C.Allibert, C.Bernard, N.Valignat and M.Dombre: J.Less-Common Metals, **59** (1978), 211.
- (6) 松永陽之助: 金属の研究, **8** (1931), 549.
- (7) H.B.Bell, J.P.Hajra, F.H.Putland and P.J.Spencer: Metal Sci. J., **7** (1973), 185.
- (8) A.Hellawell and W.Hume-Rothery: Phil.Trans. Roy. Soc. London, **A249** (1957), 417.
- (9) R.P.Elliott: *Constitution of Binary Alloys*, First Supplement, McGraw-Hill, New York, (1965), 325.
- (10) K.Tsioplakis and T.Gödecke: Z.Metallk., **62** (1971), 680.
- (11) V.N.Eremenko, G.M.Lukashenko and V.R.Sidorko: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1967), 192.
- (12) 向井楠宏, 舟津浩二, 藤本京子: 日本金属学会講演概要, (1978・4月), 154.
- (13) L.Kaufman: Calphad, **2** (1978), 117.
- (14) T.O.Ziebold and R.E.Ogilvie: Anal. Chem., **35** (1963), 621.
- (15) 千葉 昂: 東北大学博士論文 (1971).
- (16) C.Zener: Trans. AIME, **203** (1955), 619.
- (17) M.Hillert, T.Wada and H.Wada: J.Iron Steel Inst., **205** (1967), 539.
- (18) H.Harvig, G.Kirchner and M.Hillert: Met. Trans., **3** (1972), 329.
- (19) M.Ko and T.Nishizawa: Trans. JIM, **16** (1975), 369.
- (20) 高 武盛, 佐久間健人, 西沢泰二: 日本金属学会誌, **40** (1976), 593.
- (21) 高 武盛, 西沢泰二: 日本金属学会誌, **43** (1979), 118.
- (22) T.Takayama, M.Y.Wey and T.Nishizawa: Trans. JIM, **22** (1981), 315.
- (23) T.Nishizawa, M.Hasebe and M.Ko: Acta Met., **27** (1979), 817.
- (24) M.Hasebe and T.Nishizawa: Calphad, **4** (1980), 83.
- (25) T.Nishizawa, H.Ohtani and M.Hasebe: CALPHAD X, Vienna, (1981).
- (26) Y.S.Touloukian and E.H.Buyco: *Thermophysical Properties of Matter*, Vol.4, Plenum Publishing Co., (1970), 678.
- (27) A.S.Normanton: Metal Sci. J., **9** (1975), 455.
- (28) M.Hasebe and T.Nishizawa: *Application of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics*, Ed. by G.C.Carter, NBS Special Report No.496 Vol. 2 (1978), 911.
- (29) L.Kaufman: *Phase Stability of Metals and Alloys*, Ed. by P.S.Rudman, J.Stringer and R.I.Jaffee, McGraw-Hill, New York, (1967), 125.
- (30) L.Kaufman and H.Bernstein: *Computer Calculation of Phase Diagrams*, Academic Press, New York, (1970), 184.
- (31) R.Hultgren, P.D.Desai, D.T.Hawkins, M.Gleiser, K.K.Kelley and D.D.Wagman: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*, ASM, Metals Park, Ohio, (1973).
- (32) L.Kaufman and H.Nesor: Z.Metallk., **64** (1973), 249.
- (33) 橋本字一: 金属の研究, **9** (1932), 64; 日本金属学会誌, **1** (1937), 177.
- (34) G.Inden: CALPHAD X, Vienna, (1981).