

平衡相はなんだろう

How Can You Understand the Equilibrium Phases in Phase Diagrams?

大沼郁雄 Ikuo Ohnuma 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 構造材料研究拠点 計算構造材料設計グループ グループレーダー

し はじめに

状態図は材料の「地図」に喩えられ、様々な材料の合金設 計にその威力を発揮してきた。地図が無ければ、例えば山登 りをする際には如何にして山頂にたどり着くか計画を立て ることすらできない。しかし、たとえ地図があったとしても、 その見方を熟知していなければ、最小の労力で山頂にたどり 着く道筋の選択に支障をきたすことは想像に難くない。状態 図についても同様に、その適切な見方と考え方を習得するこ とにより、必要最小限の実験により最適な合金設計が実現で きるであろう。本稿では二元系および三元系合金の平衡状態 図について、その種類と組織、および読み取り方と熱力学的 な平衡条件を概説する。

2 平衡状態図の基礎

Fig.1 (b) にA-B二元系合金の共晶型状態図を示した。元素 AとBが同一の結晶構造で全濃度範囲で互いに溶け合う全率 固溶型の状態図を除けば、状態図を取り上げる教科書で最も 目にする型の状態図と思われる。液体のL相と固体のα相と β 相の三相により構成される状態図で、高温では α 相と β 相 の液相線 (a-eとb-e) と固相線 (a-fとb-f') が合金元素濃度の 増加によりそれぞれ低下し、低温ではα相へのBの固溶度線 (f-g) と β 相へのAの固溶度線 (f'-g') が α + β 二相領域の境 界となる。これら三つの二相領域のL, α, β各相の濃度が一 致する温度 T_e ではL $\Leftrightarrow \alpha + \beta$ の共晶反応が起こる。一定圧力 下の二元系共晶反応では、Gibbsの相律における自由度f= n-q+1について、成分数がn=2で平衡する相の数がq=3なので、f=0となり、温度(T_e)と各相の濃度(f, e, f'の三点) が一意に定まる不変系反応となる。慣例的に状態図中の不変 系反応はFig.1 (b) に示したように他の相境界よりも太い線 で描かれることがある。かつては組織観察、組成分析、熱分 析および構造解析などの実験により相境界が決定され、多く の実験データを収集・評価して状態図集^{1,2)}が構築されたが、 近年では状態図中に現れる平衡相の自由エネルギーを数式化 し、熱力学的なパラメータを集録したデータベースと計算ソ フトウェアを利用して、計算により多元系の状態図が作図さ



Fig.1 Relationship between Gibbs energies and phase diagram.

れ、合金設計などに活用されている^{3,4)}。A-B二元系溶体 (α 相)の自由エネルギーは次式の正則溶体近似により表される。

上式において、 $^{\circ}G_{A}^{\alpha}$ と $^{\circ}G_{B}^{\alpha}$ は成分元素AとBの α 相のモル Gibbsエネルギーを表し、Lattice Stability⁵⁾と称され、デー タベース化されている⁶⁾。 Ω_{AB}^{α} はA-B成分間の相互作用パラ メータを表し、一般に温度*T*と濃度*x*の関数が用いられる。

Fig.1 (a) にL, α , β 各相の自由エネルギー曲線の計算例 を示した。共晶反応温度の $T = T_e$ では、三相の自由エネル ギー G^{α} , G^{L} , G^{θ} の三つの曲線全てに共通する接線が描ける。 それぞれの接点f, eおよびf'が α , Lおよび β 各相の平衡組成 であり、この時、A, B成分の化学ポテンシャル μ について、 次の関係式が成り立つ。

 T_{e} よりも低温の $T = T_{1}$ では G^{L} が G^{a} と G^{β} の共通接線よりも 高エネルギー側に移動し、全組成範囲で最低のエネルギーを 取り得なくなる。この場合、安定な相平衡は接点mとnを相 境界とする $\alpha + \beta$ の二相平衡であり、この時

 $\mu_{\rm A}^{\alpha} = \mu_{\rm A}^{\beta}, \mu_{\rm B}^{\alpha} = \mu_{\rm B}^{\beta}$ (A-B 二元系における α / β 二相平衡の条件)…(3)

の関係式が成り立つ。 T_e よりも高温の $T = T_2$ では G^L が G^a と G^β の共通接線よりも低エネルギー側に張り出すため、 G^L が 最低となるL相の単相域 (c'-d) が現れ、その両側に $G^a \geq G^L$ および $G^L \geq G^\beta$ に対する共通接線の接点を平衡組成とする a+LとL+ β の二つの二相領域が現れる。また、各二相領域 の相境界両端を結ぶ線 (c-c', d-d'およびm-n)を共役線 (tie line) と称する。

以上のように、L, α, β三相の平衡を考えた場合、三相の 自由エネルギー曲線と共通接線が最も低いエネルギーになる ような軌跡に沿って、安定な相平衡が定まる。

濃度 x_p の合金が温度 T_1 で十分長い時間熱処理され、 $\alpha + \beta$ 二相平衡に達した組織における相分率Xは、pを支点、mとnを作用点として釣り合う天秤の関係

 $\overline{pm}: \overline{pn} = X^{\beta}: X^{\alpha} \quad \dots \qquad (4)$

により定まる。組成軸がA-B成分の原子分率の場合Xは両相 を構成する原子数の分率であり、組成軸が質量分率の場合X は両相の質量の分率となる。

上の例では、共晶型状態図を示したが、実用合金では式(1) 中の相互作用パラメータ Ω_{AB}^{a} がA-B成分の組み合わせに依存 して様々な値をとり、その値に応じて状態図の型も大きく変 化する。Fig.2 (a) にNiessenらが推定したFe-X二元系の液相 の相互作用パラメータ Ω_{Fex}^{L} でを図示した⁸⁰。XがAl, Si, Tiな どの場合は Ω_{Fex}^{L} <0でFeとXが引き合う傾向があり、Fig.2 (b) に示したFe-Al系の状態図のように、bcc相において広 い濃度範囲で固溶し、B2およびD0₃の規則相を形成する。一 方、XがAg, Cu, Pbなどの場合は Ω_{Fex}^{L} >0でありFeとXが 反発しあう結果、Fig.2 (c) に示したFe-Cu系の状態図のよう に、(γ Fe) と (Cu) のfcc相同士の相分離を生じ、破線で示し たように準安定な液相の相分離の存在が予測される。

3、状態図の分類とミクロ組織の例

前章ではA-B二元系の共晶型状態図を例に、状態図の読み 方と平衡組成の背後にある熱力学関数との関連を概説した。 本節ではFe基二元系合金を数例取り上げて、状態図の分類 と実際に得られる組織と相平衡について紹介する。

a) Fe-C系の共晶型状態図

Fig.3にFe-C二元系の状態図と過共晶合金の凝固組織を示した。Fe-C二元系の状態図についての詳しい説明は、次回



Fig.2 Relationship between interaction parameters and phase diagrams.

「鉄鋼材料の状態図」を参照戴きたい。FeにCを加えると液 相線が共晶点まで大きく低下する。C濃度が4.3mass%の共 晶組成を越える過共晶合金を作製し凝固させるとFig.3 (b) に示したようなセメンタイト(θ)が初晶として生成した後 に、L \Rightarrow (γ Fe) + θ の共晶反応により、(γ Fe)と θ が層 状に入り組んだ組織が得られる。0.76 mass%のCを含んだ Fe-C合金が727℃以上で(γ Fe)に単相化された後に、ゆっ くり冷却されると、(γ Fe)⇒(α Fe)+ θ の共析反応により、 微細な層状組織であるパーライトが得られる。

b) Fe-Zn系の包晶型状態図

Fig.4 (a) にFe-Zn二元系の状態図を示した⁹⁾。Fe-Zn系の Znリッチ側の合金では、L+(α Fe) ⇒ Γ , L+ Γ ⇒ δ_{1k} およ びL+ δ_{1p} ⇒ ζ の三段階の包晶反応を経て、最終的にL⇒ ζ +(η Zn)の共晶反応により凝固が完了する。Fig.4 (b)は、 Fe-93.5at.% Zn合金を700℃のL+ Γ 二相領域で保持した後 に冷却して得られた組織であり、700℃においてL相中に Γ 粒 が分散していた二相組織が、冷却中にL+ Γ ⇒ δ_{1k} の包晶反 応により Γ 粒を包み込むように δ_{1k} 相が生成している。包晶 (peritectic)の名称がこのような組織形態に由来しているこ とが明瞭に理解できる。この組織のように冷却中に凝固など



Fig.3 Phase diagram of the Fe-C system and as cast microstructure of hyper eutectic alloy.

の相変態を経て形成された組織からは、熱処理温度における 平衡状態の相と組成を決定することはできない。Fig.4 (c)の 組織はFe-94.5at.% Zn合金を600℃で保持した後急冷して得 られた組織であり、状態図から予測される δ_{1p} +Lの二相以外 の生成物は見られず、熱処理時の平衡組織が急冷により凍結 されたものと考えられる。ただし、600℃で液相だった部分は 凝固により (η Zn)を主相とする不均質な組織を形成してい るものと推察できるので、組成分析を行う場合には点分析は 不適当であり、図に示したように四角で囲んだ領域を面分析 することにより、より正確な液相の平衡濃度を測定できる。

c) 偏晶型状態図とFe-Cu基合金の卵型組織

Fig.5 (a) に偏晶型状態図を示した。液相の相互作用パラ メータがΩ_{AB}>0の場合に構成される状態図であり、液相状



Fig.4 Phase diagrams of the Fe-Zn system and peritectic and equilibrated microstructures.



Fig.5 Phase diagram of a monotectic system and microstructures of as atomized Fe-Cu base monotectic alloys.

態でL₁とL₂に相分離を起こし、その後の冷却中にL₁⇒L₂+ α の偏晶反応によりL₁側に偏って α 相が晶出することから偏 晶 (monotectic) の名称が与えられている。Fig.2 (c) に示した Fe-Cu二元系状態図では、液相の相分離は (γ Fe) +Lの二相 平衡に隠れた準安定平衡であるが、この合金にCやSiを加える とFeリッチ液相とCuリッチ液相の相分離が安定な相平衡とし て現れることが、計算状態図により予測される¹⁰⁾。このような 偏晶型状態図の合金をガスアトマイズによる急冷プロセスによ り粉末化すると、その断面組織はFig.5の (b) と (c) に示した ような、コアーシェル構造を有する特異な卵型組織を形成する ことがWangらにより見出されている¹¹⁾。その後、様々な偏晶 型合金系において、同様の組織形成が確認されている¹²⁾。

d) 再融型および合成型状態図

Fig.6の (a) と (b) に再融型および合成型の状態図をそれ ぞれ示した。(a) の再融型では一点鎖線で挟まれた組成の合 金が平衡凝固した場合、一旦全体が α 相に凝固した後に、 α ⇒L+ β の再融反応により冷却中に液相が再び生成するた め、再融 (remelting) と称される。Fe-B, Fe-S, Fe-Zr二元系 などに例が見られ²⁾、Catatectic反応とも称される。Fe-Cr-S



Fig.6 Phase diagrams of remelting and synthetic systems.

三元系においても計算状態図により予測され、再融反応により 生成した微細なCrS硫化物の形成が確認されている¹³⁾。

Fig.6 (b) の合成型状態図は、偏晶型と同様に高温で液相が 相分離するが、偏晶反応が分解型の反応であるのに対して、 L_1 + $L_2 \Rightarrow \alpha$ の反応は合成型の反応である点が異なる。Fe-X系で はこのような反応は確認されないが、Ga-Rb二元系では L_1 + $L_2 \Rightarrow$ Ga₃Rbの合成反応が状態図集に掲載されている²⁾。

4 三元系状態図

成分の数を2から3に増やしたA-B-C三元系に状態図を拡 張する場合、Fig.7に示した組成三角形を用いて合金の濃度 がしばしば描画される。この三角形上に与えられた点pの組 成、例えば成分Cの濃度は、点pを通り辺ABに平行な線がC の等濃度線を表し、その濃度の値は辺BCに配した目盛りか ら読み取れる。成分AとBについても、同様に点pを通る等 濃度の補助線を描くことにより濃度を読み取ることができ る。他の読み取り方については文献を参照戴きたい¹⁴。

三元系の状態図の全様を図示するには、Fig.8 (a) に示した ように、Fig.7の組成三角形を底面とし、温度を縦軸に定めた 三角柱の内部に立体的に表すことができるが、透視画的に描 画できたとしても、相平衡を正確に把握するには至らない。そ のため、Fig.8 (c) に示した温度が一定 (例えばT = 600K)の 等温断面状態図や、Fig.8 (d) に示した特定成分の濃度が一定 (例えば $x_A = 0.2$)の等濃度断面状態図 (縦断面状態図)など の作図法がしばしば利用される。Fig.8 (a) はいずれも共晶型 状態図を呈するA-B, B-CおよびC-Aの各二元系を組み合わせ て構成されるA-B-C三元系合金の立体的な共晶型状態図であ り、液相領域が三元共晶点 e_T に向かって大きく落ち込む形状 を有している。Fig.8 (b) は50Kの温度幅で液相面の等温度線



Fig.7 Chemical compositions in triangular ternary phase diagram.

を描いた液相面状態図であり、この図より、三元合金の凝固 開始温度、不変系共晶点 (e_T) や一変系共晶線 (e_{AB}-e_T, e_{BC}-e_T, e_{AC}-e_T) を読み取ることができる。Fig.8 (c) はFig.8 (a) を一定 の温度T=600Kで切断した等温断面状態図であり、この温度 における任意の組成の合金の平衡相が把握できる。太線で表 した三角形は三相共存領域を表し、三角形の頂点が平衡組成 を表す。三相領域における一定圧力下での自由度はf=n-q +1=3-3+1=1であり、自由に選び得る温度に対して、三 相の組成が一意に定まる。この三元系においてL, α, β, γ の四相が共存する場合、自由度はf=n-q+1=3-4+1= 0となり、四相の組成と温度が一意に定まる不変系の三元共 晶反応 (ternary eutectic reaction : L $\Rightarrow \alpha + \beta + \gamma$) となる。 その他、液相を含む三元系の不変系反応には、三元包晶反応 (ternary peritectic reaction : L + α + $\beta \Rightarrow \gamma$) や三元擬包晶 反応 (ternary quasi-peritectic reaction : L + $\alpha \Rightarrow \beta + \gamma$) な どがあるが¹⁵⁾、不変系温度の上下で三相三角形がどのように 変化するかを考えると、その反応が理解できる。二相領域に共 役線が描かれる場合もあり、その場合二相の平衡組成が読み 取れる。Fig.8 (d) はFig.8 (b) とFig.8 (c) に一点鎖線で示し た*x*_A=0.2の等濃度断面状態図であるが、左右両端の合金組成 は任意に選べることから、必ずしも等濃度に設定する必要が ないため、縦断面状態図と称するのがより一般的である。この 状態図からは、特定の温度と断面上の合金組成に対応する平 衡相が読み取れるが、二元系状態図とは異なり作図した断面 上には共役線(tie line)が存在しない点に注意する必要がある。

Fig.9 (a) と (b) にFe-C-M 三元系合金のGibbs エネルギー ー組成図を模式的に示した。高温で γ 単相に溶体化した試料 を、 $\alpha + \gamma$ の二相領域で保持し平衡化させる場合、置換型元 素Mと侵入型元素Cの両方が十分に拡散できるような高温 の条件では、 α 相と γ 相のGibbs エネルギー曲面の双方に接 する共通接平面の接点の組成までMとCの両元素が分配し、 平衡状態に達する。このとき、各成分元素の化学ポテンシャ ルは、次式の二相平衡条件を満足する。



Fig.8 Phase diagrams of ternary eutectic alloys.



Fig.9 Relationship between Gibbs energy surfaces and ortho- or para- equilibrium, and phase diagrams.

$\mu_{\text{Fe}}^{\alpha} = \mu_{\text{Fe}}^{\gamma}, \mu_{\text{M}}^{\alpha} = \mu_{\text{M}}^{\gamma}, \mu_{\text{C}}^{\alpha} = \mu_{\text{C}}^{\gamma}$

(Fe-M-C 三元系における *α*/ *γ*二相平衡の条件) -------(5) この条件を満足する相平衡は通常の完全平衡であり、鉄合 金では後述するパラ平衡と対比する意味でオルソ平衡と称 される。二つの Gibbs エネルギー曲面に共通に接する平面は 無数に存在し、接点により定まる平衡組成の軌跡が α/γオル ソ平衡の相境界となる。一方、侵入型元素Cの拡散は生じる が、置換型元素Mの拡散が生じ難い低い温度で保持した場合 には、Mは分配せずCのみが分配し平衡状態に達する。この ような相平衡をパラ平衡という。M原子の分配が生じないの で、α相とγ相中のFe原子とM原子の原子比は同一であり、 Cの原子分率のみが変化する。したがって、Fig.9 (b) に示し たように、 $Fe \ge M$ の原子比が一定の縦断面と α 相と γ 相の Gibbsエネルギー曲面とが交わるGibbsエネルギーの交線上 に共通接線を引いた際の接点が、α/γパラ平衡の平衡組成と なる。この接線と純Cの縦軸およびFe-M二元系の端面との 交点における化学ポテンシャルの関係がパラ平衡の平衡条件 であり、次式のように表される。

 $\mu_{\rm C}^{\alpha} = \mu_{\rm C}^{\gamma}$

Fig.9 (c) にFe-Mn-C 三元系合金のT=1000Kにおける a相と γ 相のオルソ平衡とパラ平衡の状態図を示した。オルソ 平衡では、MnとCの両方が拡散するため、共役線の向きがC 濃度軸からMn濃度軸に向かって連続的に変化するが、パラ 平衡ではMnが拡散しないため、共役線はC濃度軸にほぼ平 行になっている。



前章までは常圧の1気圧下における平衡状態を前提に状 態図を概説したが、圧力Pを変数とする新たな軸を設ける と、状態図の役割がさらに拡がる。近年、ダイアモンドアン ビルセル (DAC) と放射光の技術開発に伴う高圧科学の進展 により、静的な超高圧発生装置を用いて300GPa程度までの 超高圧下における物質の構造等が解明できるようになって いる^{16,17)}。 1960年頃bccの *a* Feを常温で加圧するとおよそ 130kbar (13GPa) で体積収縮率に異常な変化が生じ¹⁸⁾、こ の変化が *a* Feからhcpの *e* Feへの構造変化に起因すること が報告された¹⁹⁾。その後、温度と圧力による純鉄の構造変化 に関する実験結果が多数報告され、純鉄のP-T状態図が構築 されている²⁰⁾。SGTEデータベース⁶⁾では圧力Pに依存する 自由エネルギーとしてMurnaghanのモデル²¹⁾が採用されて おり、これを用いて計算した純鉄のP-T状態図をFig.10 (a) に示した。高温では圧力Pの上昇とともに γ Fe相が安定化 し、低温の高圧下では、 α Fe相が消失しhcp構造の ϵ Fe相 が安定となる。さらなる高圧・高温での純鉄の結晶構造と 相平衡関係については、現状では一致した見解が得られて おらず、地球の内核の圧力温度条件での鉄の結晶構造とし て、hcp構造の他にbcc構造、bct構造、fcc構造、dhcp構造、 orthorhombic構造など様々な結晶構造が候補として挙げら れている²²⁾。

Fig.10 (b) に Grigorovichにより提案された13GPaの高圧 下における Fe-C (ダイアモンド)系状態図²³⁾を常圧下の Fe-C 系状態図と比較して示す。高圧下では、疎な bccの α Fe に代 わって密な hcpの ε Feが安定となり、平衡相として現れる C は常圧で安定な黒鉛からダイアモンドに変化している。また、 液相を、共晶点を境に液相線近傍の低 C 側と高 C 側、および 高温の3つの領域に分類し、それぞれ、 γ 相型液相 (L_{γ})、 ε 相型液相 (L_{ε}¹) および無構造液相 (L_{α}) となること、さらに常 圧の2元系では安定に現れない Fe₂C と Fe₇C₃の出現を提示し ている。このような高圧下での相平衡はC の黒鉛-ダイアモ



Fig.10 Phase diagrams under high pressure conditions.

ンド転移と関連して、ダイアモンドの高圧合成を検討する上 でも重要であり、上述した他にも、Korsunskayaらにより高 圧下の状態図が提案されている²⁴⁾。

6 おわりに

本稿冒頭で喩えに用いた「地図」の最近の進歩について考 える。かつては印刷物を何度もめくりながら目的地までの 経路を探していたが、現在ではカーナビゲーションシステ ムやスマホの地図アプリを利用すれば、どの交通手段でも ほとんど苦労することなく目的地にたどり着くことができ る。さらには、周辺の施設情報や渋滞情報など、お節介に感 じるほどに必要以上の情報が提供される。同様に状態図の進 展について振り返れば、合金状態図集などの冊子に加えて、 1970年頃から計算ソフトウェアと熱力学データベースを用 いた CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) 法が普及 し始め、現在では多くの合金系について任意の温度と目的成 分についての多元系状態図の計算が可能となっている。さら には、第一原理計算による安定・準安定化合物の生成エネル ギーや不規則相の混合の自由エネルギー計算など、実験デー タを補完する計算手法が発展し、また、マテリアルズ・イン フォマティクスを活用した組織や特性予測システムの開発な ど、より高度な状態図の評価・活用法が進展しており、効率的 な合金設計が実現している。本稿では、中間化合物の生成や三 元系以上の多種多様な状態図の構成など、紙面の都合上割愛 した項目が多い点、状態図に関する他の分かり易い文献²⁵³¹⁾の 紹介に免じてご容赦戴きたい。平衡状態図の基礎を復習する 上で本稿が幾分かでもお役に立つようであれば幸甚である。

参考文献

- M. Hansen and K. Anderko : Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, USA, (1958)
- 2) Binary Alloy Phase Diagrams 2nd ed., ed. by T.B. Massalski, ASM International, Materials Park, USA, (1990)
- 3) CALPHAD, Calculation of Phase Diagrams, A Comprehensive Guide, ed. by N.Saunders and A.P.Miodownik, Elsevier Science, Oxford, UK, (1998)
- 4) H. L. Lukas, S. G. Fries and B. Sundman : Computational Thermodynamics, Cambridge, UK, (2007)
- 5) L.Kaufman : The Lattice Stability of the Transition Metals, Phase Stability in Metals and Alloys, ed. by P.A.Rudman, J.Stringer and R.I.Jaffee, McGraw-Hill, New York, USA, (1967)
- 6) A.T.Dinsdale : CALPHAD, 15 (1991), 317.
- 7) A.K.Niessen, F.R.de Boer, R.Boom, P.F.de Chatel,

W.C.M.Mattens and A.R.Miedema : CALPHAD, 7 (1983), 51.

- 8)西澤泰二:ミクロ組織の熱力学,日本金属学会,(2005), 56.
- 9) K. Han, I. Ohnuma, K. Okuda and R. Kainuma : J. Alloys Compd., 737 (2018), 490.
- C.P.Wang, X.J.Liu, Y.Takaku, I.Ohnuma, R.Kainuma and K.Ishida : Metall. Mater. Trans. A, 35A (2004), 1243.
- C.P.Wang, X.J.Liu, I.Ohnuma, R.Kainuma and K.Ishida : Science, 297 (2002), 990.
- 12) I.Ohnuma, T.Saegusa, Y.Takaku, C.P.Wang, X.J.Liu, R.Kainuma and K.Ishida : J. Electronic Mater., 38 (2009), 2.
- H. Mitsui, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida : ISIJ Int., 42 (2002), 1297.
- 14) 長坂徹也, 田中敏宏:ふえらむ, 10 (2005), 810.
- Phase Transformations in Materials, ed. by G.Kostorz, WILEY-VCH, Weinheim, Germany, (2001), 39.
- 16) 赤浜裕一:高圧力の科学と技術, 16 (2006), 137.
- 17) 桑山靖弘:高圧力の科学と技術, 18 (2008), 3.
- 18) D. Bancroft, E. L. Peterson and S. Minshall : J. Appl. Phys., 27 (1956), 291.
- J.C.Jamieson and A.W.Lawson : J. Appl. Phys., 33 (1962), 776.
- Phase Diagrams of Binary Iron Alloys, ed. by H. Okamoto, ASM International, Materials Park, USA, (1993), 3.
- 21) F.D. Murnaghan : Proc. Nat. Acad. Sci., 30 (1944), 244.
- 22) 桑山靖弘:高圧力の科学と技術, 20 (2010), 65.
- 23) Phase Diagrams of Binary Iron Alloys, ed. by H. Okamoto, ASM International, Materials Park, USA, (1993), 73.
- 24) I.A.Korsunskaya, D.S.Kamenetskaya and P.Ershova : Doklady Akad. Nauk. SSSR, 198 (1971), 837.
- 25) F.N. Rhines : Phase Diagrams in Metallurgy, McGraw-Hill, New York, USA, (1956)
- 26) 平野賢一, 根本實 訳:平衡状態図の基礎, 丸善, (1971)
- 27) 横山亨: 図解 合金状態図読本, オーム社, (1974)
- 28) 山口明良:相平衡状態図の見方・使い方,講談社サイエンティフィク,(1997)
- 29) 三浦憲司,福富洋志,小野寺秀博:見方・考え方 合金状 態図,オーム社,(2003)
- 30) 坂公恭: 材料系の状態図入門, 朝倉書店, (2012)
- 31) 西澤泰二:状態図・七話, アグネ技術センター, (2015)

(2018年10月9日受付)

88