Fe-Al 合金の規則格子変態*

松田 日出彦** 沖 憲典**
清藤 晋一郎*** 江口 鉄男**

Hidehiko Matsuda, Kensuke Oki, Shinichiro Kiyoto and Tetsuo Eguchi: Order-Disorder Transformations in Fe-Al Alloys. Both experimental and theoretical investigations have been undertaken on the order-disorder transformation in Fe-Al alloys with less than 50 atomic percent Al. In the neighborhood of 25 percent Al these alloys are known to exhibit a two-step transformation, namely from DO_3 to B2 and from B2 to disorder. The phase diagram and the Al occupation probabilities for each lattice site are coordinated by a statistical theory, and the most reasonable phase diagram for the interpretation of X-ray diffraction data by powder specimens has been obtained. This diagram is compared with the one obtained experimentally by our measurement of electrical resistivity and specific heat of the alloys. A possibility of coexistence of two phases with different types of order is also discussed.

(Received April 10, 1967)

I. 緒 論

強磁性合金として重要な Fe-Al 合金は 25 at%Al の組成付近で二段階の規則格子変態をすることが知られている。すなわち Fe_3Al 合金は 520°C 以下では DO_3 型 (Fe_3Al 型), 520°~750°C では B2 型 ($FeAl$ 型) の規則格子をもち, 750°C 以上では不規則状態である⁽¹⁾⁽²⁾。さらに 490°C に磁気変態があり事情を一層複雑にしている⁽¹⁾。

このため Fe-Al 系の状態図としては数多くのものが発表されているが, たとえば Fig. 1, 2 に McQueen, Kuczynski

⁽³⁾と Davies⁽⁴⁾ のもので示すように, これらは多くの点で一致していない。一方 Rudman⁽⁵⁾ は統計理論を用いて Fe-

Fig. 1 Phase diagram for Fe-Al system given by McQueen and Kuczynski⁽³⁾ based on their dilatometric measurement.

Fig. 2 Phase diagram for Fe-Al system given by Davies⁽⁴⁾ as composed of dilatometric, specific heat and resistivity data.

Al 系の状態図の一般的な傾向を説明しようとしたが, これも実験によつて得られたとの状態図とも異なっている。

これらの合金の Fe および Al 原子の分布状態は Bradley, Jay⁽⁶⁾ や Lawley, Cahn⁽⁷⁾ によつて X 線回折の方法で求められている。Fe-Al 系の単位胞を Fig. 3 に示すように α, β, γ の 3 種に分類し, この各格子点が Al 原子で占められる確

(2) A. Taylor and R.M. Jones: J. Phys. Chem. Solids, **6**(1958), 16.

(3) H.J. McQueen and G.C. Kuczynski: Trans, AIME, **219**(1959), 619.

(4) R.G. Davies: J. Phys. Chem. Solids, **24**(1963), 985.

(5) P.S. Rudman: Acta Met., **8**(1960), 321. また V.V. Heichenko, V. M. Danilenko and A. A. Smirnov: Fiz. Met. i Metallov., **13**(1962), 321.

(6) A.J. Bradley and A.H. Jay: Proc. Roy. Soc., **A 136**(1932), 210.

(7) A. Lawley and R.W. Cahn: J. Phys. Chem. Solids, **20**(1961), 204.

** 九州大学工学部 鉄鋼冶金学科 (Laboratory of Iron and Steel, Department of Metallurgy, Kyushu University, Fukuoka)

*** 九州工業大学 金属工学科 (Department of Metal Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

* 1965 年 4 月本会東京大会, 1965 年 10 月本会福岡大会, および 1966 年 4 月本会東京大会に発表

(1) 斎藤: 本誌, **14**(1950), 1, 6, 11, 17.

率を Al 濃度に対してプロットしたのが Fig. 4 である。

本論文の目的は Fe-Al 系の信頼できる状態図を確立する

Fig. 3 Unit cell of Fe-Al system and the definition of α , β and γ sites.

Fig. 4 Occupation probabilities for Al atom in Fe-Al system given by Bradley and Jay⁽⁶⁾ (solid curve) and by Lawley and Cahn⁽⁷⁾ (dashed curve).

ことと、状態図と占有確率との関係を見出すことである。

最初に占有確率に関する X 線の実験結果を報告し、それを理論的に解釈を試みる。さらに合金の電気抵抗と比熱の測定結果をも報告し、これらの実験によつて得られた状態図と理論による状態図を比較する。また 22 at% Al 付近における規則格子型の異なる 2 相の共存の可能性についても論ずる。

II. X 線回折の実験的解析

Bradley, Jay⁽⁶⁾ や Lawley, Cahn⁽⁷⁾ らの方法に準じて Fe-Al 系の X 線解析を行なつた。

濃度の異なる 20 ケの試料を 99.95% 再電解 Fe と 99.99% Al から用意した。試料を高周波炉で真空溶解し、110×10 mmφ の金型に鋳造後、炉中で冷却した。各インゴットを 900°C で 24 hr の均質化処理を行なつたのち、ダイヤモンド・インストルメントで削つて 300 mesh 以下の粉末にした。さらにそれを石英管に真空封入して、歪み取りのため再度 900°C で 24 hr 焼鈍を行ない、50°C/hr で 200°C まです冷却したのち室温まで炉冷した。

このようにして用意した粉末試料を東芝 ADX-103 形自記 X 線回折装置にセットし、Fe 管球を用いて 40 kV, 10 mA

で Fe K α X 線の反射強度を測定した。走査速度は 1/32 deg/min, 時定数は 16 sec で、規則格子線 (111), (200) および基本線 (220) 反射の相対強度の測定を行なつた。

Bragg 角 θ の反射強度 I は

$$|F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \quad (1)$$

に比例する。ここに F は反射面 (hkl) に対する構造因子で、 p は反射面の多重度因子、かつこの中は Lorentz かつより因子である。

Fig. 3 のような単位胞を考えると Fe-Al 系の場合、構造因子 F はつぎの 3 種に分類される。

(i) h, k, l が全部奇数、すなわち (111), (311), (331) …… の場合

$$F = \pm 4i(f_\alpha - f_\beta)$$

(ii) h, k, l が全部偶数で $\frac{1}{2}(h+k+l)$ が奇数、すなわち (200), (222), (420) …… の場合

$$F = 8f_\gamma - 4(f_\alpha + f_\beta)$$

(iii) $\frac{1}{2}(h+k+l)$ が偶数、すなわち (220), (400), (422) …… の場合

$$F = 8f_\gamma + 4(f_\alpha + f_\beta)$$

$f_\alpha, f_\beta, f_\gamma$ は α, β, γ 各格子点の平均の原子散乱因子である。

それゆえ三つの構造因子の比はつぎの式で与えられる。

$$\frac{F(111)}{F(220)} = \frac{-i(f_{Fe} - f_{Al})(q_\beta - q_\alpha)}{4f_{Fe} - (f_{Fe} - f_{Al})(q_\alpha + q_\beta + 2q_\gamma)} \quad (2)$$

$$\frac{F(200)}{F(220)} = \frac{(f_{Fe} - f_{Al})(q_\alpha + q_\beta - 2q_\gamma)}{4f_{Fe} - (f_{Fe} - f_{Al})(q_\alpha + q_\beta + 2q_\gamma)} \quad (3)$$

ここで f_{Fe} と f_{Al} はその反射角における Fe および Al 原子の原子散乱因子、 $q_\alpha, q_\beta, q_\gamma$ は対応する格子点の Al の占有確率である。たとえば q_α は α 格子点が Al 原子によつて占められる確率であり、これらはつぎの関係を満足する。

$$q_\alpha + q_\beta + 2q_\gamma = 1 + \epsilon \quad (4)$$

ϵ は組成を $Fe_{3-\epsilon}Al_{1+\epsilon}$ で表わしたときの濃度に関係している。

占有確率を求めるにはまず実験で求めた $I(111)/I(220)$, $I(200)/I(220)$ から (1) 式を使つて $F(111)/F(220)$, $F(200)/F(220)$ を出し、これらの絶対値を (2), (3) 式に代入し、(4) 式を用いて算出する。この結果を Table 1 に示す。表中の Al 濃度は化学分析によつて決定した。また理論の結果と比較するために III 節で求めた理論値とともに Fig. 5 にプロットした。

これらから徐冷試料は約 21 at% Al 以下では Al 原子が各格子点に同じ確率で分布している不規則状態であるが、Al 濃度が増すと β 格子点を占める確率 q_β が増加し、25 at% Al ではほぼ 100% となり完全な Fe_3Al 規則格子をつくる。ここを境に q_α が増加して約 34 at% Al では $q_\alpha = q_\beta$ で FeAl 型規則格子範囲になり、50 at% Al で完全な FeAl 規則格子となるものと思われる。

X 線解析から得た占有確率は Bradley, Jay⁽⁶⁾ や Lawley, Cahn⁽⁷⁾ のものとかかなりよく一致しているが、彼らの曲線

にあつたとがたつた部分はこの場合にはみられず、これは次節で述べる理論によつても支持されている。

Table 1 Aluminum occupation probabilities for each lattice site as obtained from our X-ray experiment.

Specimen No.	Al(at %)	q_α	q_β	q_γ
31	20.06	0.201	0.201	0.201
32	21.13	0.211	0.211	0.211
3	21.36	0.214	0.214	0.214
33	22.22	0.180	0.436	0.136
4	23.29	0.045	0.770	0.058
34	23.45	0.064	0.814	0.030
35	24.53	0.073	0.913	—
5	25.20	0.052	0.964	—
36	25.22	0.040	1.011	—
15	26.35	0.062	0.991	0.001
37	26.86	0.102	1.031	—
38	27.46	0.125	0.996	—
17	28.13	0.170	0.999	—
18	30.26	0.258	0.924	0.014
39	31.88	0.327	0.981	—
40	32.87	0.478	0.844	—
41	34.27	0.723	0.723	—
20	36.56	0.742	0.742	—
21	38.80	0.762	0.762	0.014
23	44.14	0.864	0.864	0.019
Errors estimated	± 0.5	± 0.015	± 0.015	± 0.015

Fig.5 Occupation probabilities for Al atoms in Fe-Al system obtained from our X-ray experiment (open small circles), and the theoretical values (solid curves) based on the phase diagram given in Fig.6.

III. X 線データの理論的解析

まず前節で述べたX線データの解析に用いる Rudman⁽⁵⁾の式を調べてみる。かれはDO₃とB2の二つのタイプの規則度を表わすパラメーターを使い、原子間の相互作用としては第2近接原子までを考慮して、Bragg-Williams近似を適用している。しかしこれらの相互作用エネルギーが温度やAl濃度によらず一定であると仮定したことが、かれの理論的な状態図が実験によつて得られたものと一致しない主因であると考え、ここでは相互作用エネルギーはAl濃度に依存して状態図をもつともよく再現するように変化すると仮定した。これは相互作用エネルギーに強く影響をおよぼすFe-Al合金の格子常数が濃度とともに激しく変

化するという報告があるからである⁽²⁾⁽⁸⁾。

$A_{3-\epsilon}B_{1+\epsilon}$ という濃度をもつた A, B 原子からなる合金

Table 2 Occupation probabilities defined in terms of x and y . p_i (or q_i) is the probability for a site i to be occupied by an A atom (or a B atom). Note that $p_i+q_i=1$, $p_\alpha+p_\beta+2p_\gamma=3-\epsilon$, and $q_\alpha+q_\beta+2q_\gamma=1+\epsilon$.

i	p_i	q_i
α	$\frac{1}{4}(3-\epsilon+x-y)$	$\frac{1}{4}(1+\epsilon-x+y)$
β	$\frac{1}{4}(3-\epsilon-x-y)$	$\frac{1}{4}(1+\epsilon+x+y)$
γ	$\frac{1}{4}(3-\epsilon+y)$	$\frac{1}{4}(1+\epsilon-y)$

を考え、これらの原子は Fig.3 の単位胞をもつた完全格子に分布しているとする。3種の格子の各点が A (あるいは B) 原子で占められる確率 p_i (あるいは q_i) を Table 2 に示すようにパラメーター x, y を含んだもので定義する。ここに x, y は DO₃ 型と B2 型規則格子の長範囲規則度を表わす。

相互作用のエネルギーを第2近接原子まで考慮し、Bragg-Williams 近似を適用すると、 N 原子からなる格子の自由エネルギーはつぎのようになる。

$$F = -\frac{N}{16} \left[\frac{1}{2} V x^2 + \frac{1}{2} W y^2 - kT \{ g(3-\epsilon+x-y) + g(3-\epsilon-x-y) + 2g(3-\epsilon+y) + g(1+\epsilon-x+y) + g(1+\epsilon+x+y) + 2g(1+\epsilon-y) \} \right] \quad (5)$$

関数 $g(z)$ は

$$g(z) = z \ln z \quad (6)$$

で定義され、 V と W は相互作用のエネルギーである†。

温度 T で熱平衡にある原子の分布は、条件 $\partial F/\partial x = \partial F/\partial y = 0$ を満足する x, y によつて決定される。すなわち

$$x = \frac{kT}{V} \ln \frac{(3-\epsilon+x-y)(1+\epsilon+x+y)}{(3-\epsilon-x-y)(1+\epsilon-x+y)} \quad (7)$$

$$y = \frac{kT}{W} \ln \frac{(3-\epsilon+y)^2(1+\epsilon+x+y)(1+\epsilon-x+y)}{(1+\epsilon-y)^2(3-\epsilon-x-y)(3-\epsilon+x-y)} \quad (8)$$

これらの式を状態図と結びつけてX線データの解析に用いる。もつと一般的な仮定のもとで同様な考察が安達⁽⁹⁾によつてもなされている。

(7), (8) 式の解で物理的に意味のあるものは

(i) $T \geq 0$ のいかなる温度 T でも $x=y=0$. この解は完全

(8) A. J. Bradley and A. H. Jay: J. Iron Steel Inst., **125** (1932), 339.

† V, W はつぎの形で表わされる。

$$V = \frac{8}{k} \left\{ (v_{AA} + v_{BB} - 2v_{AB}) - \frac{3}{4} (w_{AA} + w_{BB} - 2w_{AB}) \right\}$$

$$W = \frac{3}{k} (w_{AA} + w_{BB} - 2w_{AB})$$

ただし、 v_{ij}, w_{ij} はそれぞれ第1近接および第2近接原子対 ij 間の相互作用エネルギーである。

(9) K. Adachi: Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. I, **35** (1951), 30.

不規則状態に対応する。

(ii) $0 \leq T \leq T_y$ なる温度 T で $x=0$, $y=y_0 \neq 0$, T_y はつぎの形で与えられる。

$$T_y = \frac{W}{16k} (3-\epsilon)(1+\epsilon) \quad (9)$$

y_0 は (8) 式で $x=0$ とおいたときの正の解, すなわち

$$y_0 = \frac{2kT}{W} \ln \frac{(3-\epsilon+y_0)(1+\epsilon+y_0)}{(3-\epsilon-y_0)(1+\epsilon-y_0)} \quad (10)$$

である。この解は B2 型, すなわち FeAl 型規則格子の規則化に対応する。

(iii) $0 \leq T \leq T_x$ なる温度 T で $x \neq 0$, $y=0$, T_x は (10) 式で T を T_x におきかえて得られる式と次式との共通根である。

$$T_x = \frac{V}{8k} (3-\epsilon-y_0)(1+\epsilon+y_0) \quad (11)$$

この解は DO₃ 型, すなわち Fe₃Al 型規則格子の規則化に対応する。

これらの解のうちで最小の自由エネルギーを与えるものが熱力学的にもつとも安定である。

このようにして T_x , T_y をそれぞれ DO₃ と B2, B2 と不規則状態の転移の変態温度とみなすことができ, これらは相互作用エネルギーが与えられると決定されるし, また逆に変態温度が与えられると相互作用エネルギーが求まる。したがって ϵ の関数として T_x , T_y を与える状態図から出発して, ϵ の各値に対する V , W を得る。これらの値を (7), (8) 式に代入し T の値を固定しておいて解くことにより, 占有確率は Table 2 により数値的に求まる。つぎに計算の結果を実験値と比較し, もし一致が満足のいくものでなければ状態図を少し修正し, 同様な手順を最上の一致が得られるまで繰り返した。計算は九州大学の OKITAC 5090-H 電子計算機で行なつた。

以上のような方法を $T=400^\circ$, 500° , 600°K で試みた結果, $T=500^\circ\text{K}$ のものが計算結果と実験データが非常によく一致したので, 室温まで徐冷した試料の温度としてはこの値を採用した。

Table 3 The values of the critical temperatures T_x and T_y , the interaction energies V and W , and the ordering parameters x and y as functions of the concentration ϵ .

ϵ	T_x (°K)	T_y (°K)	V/k (°K)	W/k (°K)	x	y
0.40	500	1390	—	6108	0.000	1.392
0.30	658	1337	1436	6096	1.173	1.291
0.25	726	1304	1532	6068	1.357	1.241
0.20	780	1263	1603	6012	1.499	1.190
0.15	816	1213	1647	5924	1.619	1.137
0.10	830	1153	1661	5783	1.719	1.083
0.05	825	1090	1652	5630	1.786	1.032
0.00	813	1022	1646	5451	1.804	0.983
-0.05	780	937	1615	5174	1.748	0.931
-0.10	710	827	1514	4743	1.610	0.869
-0.15	550	678	1178	4052	0.992	0.740

Table 3 にいろいろの濃度 ϵ に対する変態温度 T_x と T_y , 相互作用エネルギー V と W , $T=500^\circ\text{K}$ での規則度のパラ

メーター x と y の最終的な数値を掲げておく。占有確率の計算結果を実験結果とくらべて Fig. 5 に図示する。このよ

Fig. 6 Phase diagram for Fe-Al system obtained from our theoretical interpretation of the X-ray data.

うにしてたどりついた状態図が Fig. 6 である。

もし状態図として Fig. 6 を仮定し, 温度を $T=500^\circ\text{K}$ とするなら, 占有確率の理論の結果は実験の結果を十分に再現している。この温度値は合金が室温まで徐冷されても, 活性化エネルギーが高いために近接格子点間の原子の交換は $T=500^\circ\text{K}$ 以下ではおこらないことを暗示している。

実験と理論の不一致は 23 at%Al 以下の小範囲で認められるが, これについては V 節で論ずる。

IV. 抵抗および比熱に基づく状態図

Fe-Al 系の電気抵抗と比熱は多くの人々によつて測定されている⁽¹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。この節ではわれわれの電気抵抗と比熱の実験結果から得られた状態図を報告する。

試料はいずれも X 線の実験に使つたのと同様な方法で用意した。試料の形状は電気抵抗測定用が $2 \times 2 \times 50$ mm, 比熱測定用が 20×23 mm ϕ である。これらの試料を 900°C で 10 hr 焼鈍したのち室温まで徐冷した。

電気抵抗測定は電位差計法により, 100°C/hr の速度で昇温しながら真空中で行なつた。比熱測定は長崎⁽¹²⁾により開発された断熱型比熱測定装置を用い, 真空中で行なつた。

Fig. 7 に電気抵抗と比熱の代表的な例を示す。両者とも 3 ケ所の温度で異常性が認められるが, これらのうち二つは規則化の変態温度に, 残り一つは磁気変態点に対応する。

磁気測定を行わずに前者と後者をはつきり区別するのはむずかしいが, McQueen, Kuczynski⁽³⁾ や Davies⁽⁴⁾ の状態図を参考にして, 比熱と電気抵抗のデータを対応させる

(10) C. Sykes and H. Evans: J. Iron Steel Inst., **131** (1935), 225.

(11) M.J. Marcinkowski and R. Smoluchowski: J. Phys. Chem. Solids, **26** (1965), 185.

(12) 長崎, 前園: 金属物理, **11** (1965), 182.

と、つぎのような推察をすることができ、それらの判別にほぼ確信がもてる。

Fig.7 Examples for our experimental results on the electrical resistivity and specific heat in Fe_3Al . The critical temperatures are indicated with arrows: (a) DO_3 to B2, (b) magnetic, (c) B2 to disorder.

FeAl から不規則状態への変態では、長範囲規則格子がしだいに分解して多くの小 domain を形成し、これらが伝導電子の散乱の中心となるので電気抵抗が増加する。また Fe_3Al から FeAl への変態の際も、 Fe_3Al の地の中へ FeAl の小さな domain が現われると考えると、同様にして抵抗の増加を説明できる。

したがって、 Fe_3Al -FeAl, FeAl-不規則の変態温度は、温度を関数にとると電気抵抗の勾配の増加で特徴づけられる。

一方温度が磁気変態点に近づくとき、自発磁化の急激な減少の結果抵抗は増加するが、磁化の消失後は格子振動の影響

Fig.8 Phase diagram for Fe-Al system suggested from our experimental results. The critical temperatures are plotted with dots (for electrical resistivity) and open circles (for specific heat).

響のために抵抗はゆつくりと増加するだけである。それゆえ磁気変態点は抵抗の勾配の減少で区別される。

このような方法で得た変態点と Al 濃度の関係を図示したのが Fig.8 である。

V. 2 相共存の可能性

X線データと統計理論の両方に矛盾しない状態図 Fig.6 は Davies⁽⁴⁾ の状態図に非常によく似ているが、抵抗と比熱の測定に基づく状態図 Fig.8 は McQueen, Kuczynski⁽³⁾ のものと似ている。理論と実験から得た状態図間の不一致は 22 at%Al 付近でとくにはつきりと認められ、これを規則格子型の異なる 2 相共存の見地からつぎのような方法で説明できる。

不規則状態に相対的な系の自由エネルギーを一定温度で濃度の関数として、相互作用エネルギーと解 x, y を使って計算する。Fig.9 に $T=500^\circ, 700^\circ\text{K}$ での DO_3 , B2 型

Fig.9 Free energies in DO_3 and B2 relative to disordered state as functions of aluminum concentration. The temperature is fixed at $T=500^\circ$ and 700°K .

構造の自由エネルギーを示す。もし 2 相の共存がおこるものなら、それは同じ温度での二つの曲線の共通接線にそっておこるべきである。実際の自由エネルギーを求めるには、これらのおおのに不規則状態でのエネルギーを加えねばならない。しかし不規則状態でのエネルギーを見出す適切な手段がないので、2 相共存の境界についてはつきりしたことはいえないが、図から 23 at%Al 以下の領域で DO_3 と B2 あるいは不規則状態との共存を無理なく推察できる。

このような規則格子型の異なる 2 相の共存は Seybolt⁽¹³⁾ の抵抗測定により暗示され、また Lütjering, Warlimont⁽¹⁴⁾ の電子顕微鏡による観察で直接の証拠が与えられている。

Fig.9 の $T=700^\circ\text{K}$ の曲線を見ると、 DO_3 と B2 型規則格子の自由エネルギーの差が非常に小さいので、理論的に得られた状態図での 22 at%Al 付近での明確な相境界は実験の場合には不明瞭になつてくると思われる。

(13) A.V.Seybolt: Trans. AIME, **218** (1960), 570.

(14) G. Lütjering and H. Warlimont: Acta Met., **12** (1964), 1460.

もし 2 相の共存と相境界の不明瞭さが実際におこるものなら, Al の占有確率は 1 相だと近似して得られたものとはある程度異なるはずであり, Fig.5 の 22 at%Al 付近にみられるような実験と理論による占有確率のくいちがいはこのように解釈されうる.

VI. 結 論

X 線の実験から得られた占有確率は Fig.6 に示した状態図を伴う統計理論で十分に説明される. 理論による状態図 Fig.6 と実験によるもの Fig.8 との差異は, 規則格子型の異なる 2 相の共存および自由エネルギー差の小さいことによるものとして説明される.

われわれの理論的解釈では, 相互作用 エネルギーは Al 濃度とともに変化すると仮定したが, それらの挙動は濃度に依存する格子常数の変化を反映しているように思われる. また理論の結果は徐冷した試料内の原子分布は約 200 °C で熱平衡にあるものの分布になつていることを示している.

本論文では終始, 短範囲規則格子^{(4) (14)} や磁気の影響⁽¹⁵⁾ を考慮にいれていない. Fig.7 の抵抗曲線の 450 °C および比熱曲線の 400 °, 580 °C の異常はその原因は著者らにもはつきりしないが, あるいはそれらの影響によるものかもしれない.

(15) A. Arrott and H. Sato : Phys. Rev., **114** (1959), 1420.

(16) H. Sato and A. Arrott : Phys. Rev., **114** (1959), 1427.

最後に, Fe-Al 合金の K 状態についてふれておく. この合金の K 状態は 20 at%Al 付近, とくに $\text{Fe}_{13}\text{Al}_3$ の組成付近で現われ^{(1) (17)}, 電気抵抗の温度変化に独特の異常性が認められることによつて特徴づけられている. わが国では斎藤らが多角的にこの状態の研究を続けているが, その本質に関しては種々の説があり確定的な結論は出ていない. 彼らの見解では, K 状態の少なくとも一部は Fe_3Al 型規則格子の初期的状態, すなわち短範囲規則格子に基づくものとしており⁽¹⁸⁾, とくに最近の電子顕微鏡による観察で, Fe_3Al 型規則格子の微細な domain の存在を確かめている⁽¹⁹⁾.

われわれの本論文では 20 at%Al 以上の合金を対象にしており, 問題の K 状態は一応考慮外におかれているが, V 節で論じたように, 23 at%Al 以下では DO_3 と B2 あるいは不規則状態との 2 相共存の可能性がたぶんであり, その見地からすれば K 状態の領域で Fe_3Al の短範囲規則状態の混入も十分に考えられる. もつとも, これを理論的に確かめるにはわれわれのいう 2 相共存の状態をもつと正確に表わす方法を考え, さらにこの論文では考慮しなかつた近接 Fe 原子間の交換相互作用を含んだ逆位相境界⁽²⁰⁾ や短範囲規則まで含めた理論を展開すると同時に, 実験的にもより精密な物性測定が必要となる. これらは今後の問題として取り上げていきたいと思う.

(17) H. Thomas : Z. Metallk., **41** (1950), 185 ; Z. Phys., **129** (1951), 219.

(18) 斎藤, 森田 : 本誌, **30** (1966), 930.

(19) 森田, 渡辺, 斎藤, 小川 : 1967 年 4 月本会講演概要, p.51.

(20) M.J. Marcinkowski and N. Brown : J. Appl. Phys., **33** (1962), 537.