規則状態における Fe-Co および β CuZn 合金の動的挙動*

松田日出彦** 黒木博憲*** 江口鉄男**

Hidehiko Matsuda, Hironori Kuroki and Tetsuo Eguchi : Kinetic Behaviors of Fe-Co and β CuZn Alloys in Ordered States. Kinetic behaviors of ordered Fe-Co and β CuZn alloys have been investigated with basic equations derived on the basis of the Bragg and Williams theory which is extended to a binary alloy with CsCl structure involving vacancies. It is then assumed that atom movements occur in two mechanisms, a direct interchange of atoms and an interchange through vacancies. The dependence of vacancy concentration upon long-range order is also considered to follow the method of Girifalco. Both of the mechanisms assumed here for the interchange of atoms play an important role in the ordering process. The interchange through vacancies is dominant particularly in the ordering process for β CuZn alloy. The numerical calculations have been carried out by using the appropriate values estimated from the data of diffusion and of other experiments. On heating of ordered Fe-Co alloys, the order parameters at room temperature are retained to about 500°C. Beyond 500°C they begin to vary rapidly with the maximum rate at about 550°C and finally reach their equilibrium values. This result is in agreement with the interpretation by Yokoyama, Takezawa and Higashida. On the other hand, the temperature dependence of the order parameter in the ordered β CuZn alloy exhibits only a negligible anomaly near room temperature.

(Received April 5, 1971)

I. 緒 言

Fe-Co 系規則格子合金の比熱^{(1)~(5)}, 比電気抵抗^{(5) (6)}, 格子常数⁽⁵⁾, 規則度⁽⁷⁾などの物理量の温度変化には, 730°C 付近に規則-不規則変態に起因する変化が見られるが, この

他に 550°C 付近にも, ある異常変化が見られることはよく知られている。以後これを「550°C 変化」と呼ぶ。一方, FeCo と同様に規則-不規則変態をする CsCl 型規則格子合金である β CuZn の物理量の温度変化には, 変態温度以外での異常変化は見られない。

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

*** 九州大学大学院 (Graduate School, Kyushu University, Fukuoka)

* 1968 年 9 月本会 仙台大会および 1970 年 10 月本会 尼崎大会に発表

(1) S. Kaya and H. Sato : Proc. Phys. Math. Soc. Japan, **25** (1943), 261.

(2) 増本, 斎藤, 篠崎 : 金属学会誌, **17** (1953), 312.

(3) 浅野, 坂東, 中西, 可知 : 金属学会誌, **30** (1966), 686.

(4) H. Yamamoto and H. Sato : Trans. JIM, **4** (1963), 256.

(5) 横山 : 金属学会誌, **20** (1956), 644, 647, 700 ; **21** (1957), 321, 325.

(6) 横山, 武沢, 東田 : 金属学会誌, **33** (1969), 541.

550°C 変化の本質を明らかにするために、これまで、いくつかの研究^{(6)~(8)}が行なわれている。最近、横山、武沢、東田⁽⁶⁾は比電気抵抗の測定によってそれを研究し、550°C 変化は、試料を加熱してゆく際に低温で不規則化が遅れるために生じる、すなわち、約 510°C までの温度範囲では原子が動きにくいために室温の規則度がそのまま保たれるが、510°C 以上になると規則度が急激に平衡値へ近づこうとするためにこの異常変化が生じると解釈している。

Goman'kov⁽⁷⁾のも、中性子回折によって FeCo 規則合金の規則度を測定して、その対温度曲線の 550°C 付近に、ある種の異常変化を認めた。彼らは、この異常変化の原因は、(1) 550°~500°C 以下の温度範囲で規則化過程に遅れが生じる、あるいは、(2) Fe 原子と Co 原子との磁気モーメントの差に起因する磁気散乱の影響が 500°C 以上の温度範囲で規則構造反射に現われる、のどちらかであろうと示唆している。Eguchi, Matsuda, Oki⁽⁸⁾は、原子配列と磁気モーメントの配向との間の統計的相関を考慮した B-W 近似の統計理論を用いて、非強磁性状態における規則-不規則変態は、もしそれが存在するとすれば、約 550°C で生じることを示している。

一方、規則化過程の速度論は、最初に Bragg, Williams⁽⁹⁾がこれらの理論⁽⁹⁾を発表して以来、多くの研究者たちによって進められてきた。これらの研究は、原子的取扱い^{(9)~(11)}と、規則化過程を化学反応になぞらえる化学的取扱い^{(12)~(14)}とに大別される。

本研究の目的は、B-W 近似を空孔を有する bcc 構造の 2 元合金へそのまま拡張して簡単な規則度変化の速度式を導出し、これを用いて Fe-Co 系および β CuZn 規則格子合金の動的挙動を定量的に研究し、これらの合金の動的挙動の相違を明らかにすることである。

II. 基礎方程式

空孔 (V で示す) を有する bcc 構造の A-B 系 2 元合金 $A_{(1-\epsilon)(1-C_V)/2} B_{(1+\epsilon)(1-C_V)/2} V_{C_V}$ を考える。ここで、 ϵ は等原子比からのずれを示す組成パラメーター、 C_V は空孔濃度である。格子を、互いに貫通し合う二つの単純立方副格子 α, β に分ける。ここで、体心の位置からなる副格子を α 格子とし、隅の位置からなる副格子を β 格子とする。そのとき、すべての α (あるいは β) 格子点是最隣接格子点として z 個の β (あるいは α) 格子点を有している。

この系の規則化過程を次の仮定のもとに取扱う：(1) 相互作用是最隣接間のものに限られる；(2) 原子の移動は原

子の直接交換と空孔を媒介とする交換 (以後、間接交換と呼ぶ) との二つの機構によって生じる；(3) 空孔は α, β 各副格子点上に等しく無秩序に分布し、1 個の原子の周囲には高々 1 個存在する；そして、(4) 空孔対は無視できる。

N 個の格子点からなる系には $Nz/2$ 個の最隣接対が存在する。このうち原子の再配列に関与する対としては、(1) A-V, (2) V-A, (3) B-V, (4) V-B, (5) A-B, (6) B-A の 6 種類がある。各対の表示の最初の文字は α 格子点上の、後の文字は β 格子点上の成分 (原子あるいは空孔) を示す。各対を構成する成分の間で位置交換が起これば、異種原子対の総数 N_{AB} が変化する。 k 番目 ($k=1, 2, \dots, 6$) の種類の対の存在確率を p_k 、その成分間の位置交換の速度を R_k 、そしてその 1 回の交換による異種原子対の数の変化を $\Delta N_{AB}^{(k)}$ とすれば、 N_{AB} の変化速度は次式のように表わすことができる、

$$dN_{AB}/dt = (Nz/2) \sum_{k=1}^6 p_k \Delta N_{AB}^{(k)} R_k. \quad (1)$$

λ (α あるいは β) 格子点上の成分 X (A, B あるいは V) の占有確率を $p_\lambda(X)$ と書けば、 p_k は対の各成分の各格子点上での占有確率の積で表わされ、例えば、 $p_1 (=p_{AV})$ は、 $p_\alpha(A) \cdot p_\beta(V)$ である。また、 $\Delta N_{AB}^{(k)}$ は次式のように表わされる、

$$\begin{aligned} \Delta N_{AB}^{(1)} &= -\Delta N_{AB}^{(2)} = z[p_\alpha(B) - p_\beta(B)], \\ \Delta N_{AB}^{(3)} &= -\Delta N_{AB}^{(4)} = z[p_\alpha(A) - p_\beta(A)], \\ \Delta N_{AB}^{(5)} &= -\Delta N_{AB}^{(6)} = z[p_\alpha(B) - p_\alpha(A) + p_\beta(A) - p_\beta(B)]. \end{aligned} \quad (2)$$

さらに、長範囲規則度 x を次式で定義する、

$$x = (N_{A\alpha}/N_\alpha - N_A/N) / (1 - N_\alpha/N). \quad (3)$$

ここで、 $N_{A\alpha}$ は α 格子点上の A 原子数、 N_α は α 格子点数、 N_A は A 原子の総数である。各格子点上の各成分の占有確率は、Table 1 に示すように、 x を用いて表わすことができる。

R_k を次式のように表わす。まず、間接交換の速度に対しては、

Table 1 Occupation probabilities
($p_\lambda(A) + p_\lambda(B) + p_\lambda(V) = 1$,
where $\lambda = \alpha$ or β)

Prob.	$p_\lambda(A)$	$p_\lambda(B)$	$p_\lambda(V)$
Sites λ			
α	$\frac{\{(1-\epsilon)(1-C_V)+x\}}{2}$	$\frac{\{(1+\epsilon)(1-C_V)-x\}}{2}$	C_V
β	$\frac{\{(1-\epsilon)(1-C_V)-x\}}{2}$	$\frac{\{(1+\epsilon)(1-C_V)+x\}}{2}$	C_V

- (7) V.I. Goman'kov, D.F. Litvin, A.A. Loshmanov, B.G. Lyashchenko and I.M. Puzei : Sov. Phys. Cryst., **7** (1962), 637.
 (8) T. Eguchi, H. Matsuda and K. Oki : IEEE Trans. Mag., **Mag-4** (1968), 699.
 (9) W.L. Bragg and E.J. Williams : Proc. Roy. Soc., **A 145** (1934), 699.
 (10) G.H. Vineyard : Phys. Rev., **102** (1956), 981.
 (11) S. Iida : J. Phys. Soc. Japan, **10** (1955), 769.

- (12) G.J. Dienes : Acta Met., **3** (1955), 549.
 (13) Y. Takagi and T. Oguchi : Bull. Tokyo Inst. Tech., **B 3** (1950), 211.
 (14) Y. Takagi, T. Oguchi and G. Shirane : Bull. Tokyo Inst. Tech., **B 3** (1950), 220.

$$\begin{aligned}
 R_1 &= R_{AV} = \nu \exp[-(U + z u_A x/2)/T], \\
 R_2 &= R_{VA} = \nu \exp[-(U - z u_A x/2)/T], \\
 R_3 &= R_{BV} = \nu \exp[-(U - z u_B x/2)/T], \\
 R_4 &= R_{VB} = \nu \exp[-(U + z u_B x/2)/T]
 \end{aligned}
 \quad (4-a)$$

で表わす。また、直接交換の速度に対しては、

$$\begin{aligned}
 R_5 &= R_{AB} = \nu \exp[-(W + z w x/2)/T], \\
 R_6 &= R_{BA} = \nu \exp[-(W - z w x/2)/T]
 \end{aligned}
 \quad (4-b)$$

で表わす。ここで、

ν = 原子の振動数の平均値

U = 原子の間接交換に対するポテンシャル障壁の高さ

W = 原子の直接交換に対するポテンシャル障壁の高さ

$u_X = V_{XX} - V_{XY}$

$w = u_X + u_Y$

V_{XX} = 同種原子対 X-X の結合エネルギー

V_{XY} = 異種原子対 X-Y の結合エネルギー

T = 絶対温度

なお、本論文を通して、エネルギーパラメーターはすべて温度のディメンションで表わす。 U あるいは W を一般に Q で表わし、対の成分の間で交換が起こったとき、その前後の配列によるポテンシャルの差 $z u_X x$ あるいは $z w x$ を一般に q で表わして、原子の交換に対するポテンシャル障壁の高さを、Fig. 1 のように取っている。(4-a)式および(4-b)式において原子の振動数の平均値を用いたが、これは結局、振動数スペクトルの変化から生じるエントロピー効果を全く無視したことになる。

(2), (4-a), (4-b)式を(1)式に代入し、Table 1 に示した確率を用いると、次式が得られる。

$$\begin{aligned}
 dN_{AB}/dt &= \nu (Nz^2 x/2) \exp(-W/T) \\
 &\times [C_V \exp\{(W-U)/T\} \{ (1-\epsilon) \sinh(z u_A x/2T) \\
 &\quad + (1+\epsilon) \sinh(z u_B x/2T) \\
 &\quad - x \{ \cosh(z u_A x/2T) + \cosh(z u_B x/2T) \} \\
 &\quad + \{ (1-\epsilon)(1+\epsilon) + x^2 \} \sinh(z w x/2T) \\
 &\quad - 2x \cosh(z w x/2T) \}].
 \end{aligned}
 \quad (5)$$

ここで、 $C_V^2(R_{VX} - R_{XV})$, $C_V^2(R_{BA} - R_{AB})$ および $C_V(R_{BA} \pm R_{AB})$ といった項は無視している。

空孔濃度の規則度依存性についての近似として、Girifalco⁽¹⁵⁾によって平衡状態に対して得られた次の式を用いる、

$$C_V(\epsilon, x) = \exp[-(z/8T)(E_0(\epsilon) + w x^2)]. \quad (6)$$

ここで、

$$\begin{aligned}
 E_0(\epsilon) &= -[(1-\epsilon)^2 V_{AA} + (1+\epsilon)^2 V_{BB} \\
 &\quad + 2(1-\epsilon)(1+\epsilon) V_{AB}].
 \end{aligned}
 \quad (7)$$

一方、ある時刻における異種原子対の総数は、

$$N_{AB} = (Nz/2) [P_\alpha(A) P_\beta(B) + P_\beta(A) P_\alpha(B)]$$

で表わされる。この式に Table 1 の確率を代入し、 C_V^2 を無視すると、

(15) L. A. Girifalco: J. Phys. Chem. Solids, **24**(1964), 323.

Fig. 1 Schematic diagram of potential energy versus configurational coordinate. Q denotes either W or U , and q either u_X or w . The pairs consisting of A atom or a vacancy on α -site and B atom or a vacancy on β -site are denoted by "right pair" and otherwise "wrong pair".

$$N_{AB} = (Nz/4) [(1-\epsilon)(1+\epsilon)(1-2C_V) + x^2]$$

が得られる。これを時間 t で微分すると次式が得られる、

$$\begin{aligned}
 dN_{AB}/dt &= (Nz/4) [2x - \{ (1-\epsilon)(1+\epsilon) - x^2 \} \\
 &\quad \times (dC_V/dx)] (dx/dt).
 \end{aligned}
 \quad (8)$$

ここで、 $(dC_V/dx) \simeq N^{-1}(dN_V/dx)$ という近似を用いている。なお、 N_V は空孔の数を示す。(5), (6), (8)式から次式が得られる、

$$dx/dt = (dx/dt)_I + (dx/dt)_D. \quad (9)$$

ここで、

$$\begin{aligned}
 (dx/dt)_I &= F \alpha \exp(-zw x^2/8T) \\
 &\quad \{ (1-\epsilon) \sinh(z u_A x/2T) + (1+\epsilon) \sinh(z u_B x/2T) \\
 &\quad - x \{ \cosh(z u_A x/2T) + \cosh(z u_B x/2T) \} \},
 \end{aligned}
 \quad (10)$$

$$\begin{aligned}
 (dx/dt)_D &= F [\{ (1-\epsilon)(1+\epsilon) + x^2 \} \sinh(z w x/2T) \\
 &\quad - 2x \cosh(z w x/2T)],
 \end{aligned}
 \quad (11)$$

$$\begin{aligned}
 F &= \nu \exp(-W/T) \\
 &\quad \times [1 + (zw/8T) \{ (1-\epsilon)(1+\epsilon) - x^2 \} C_V(\epsilon, x)]^{-1},
 \end{aligned}
 \quad (12)$$

$$\alpha = \exp[(W - U - z E_0(\epsilon)/8)/T]. \quad (13)$$

式(9)~(13)は、B-W 近似を空孔を有する場合にそのまま拡張して得られた基礎速度式である。ここで、 $(dx/dt)_I$ および $(dx/dt)_D$ は、それぞれ、原子の間接および直接交換から生じる項を示す。(9)~(13)式と類似の式が、化学的取扱いに基づいて、Dienes⁽¹²⁾および Takagi, Oguchi⁽¹³⁾によって導出されている。しかし、彼らの取扱いは空孔のない場合に対するのみ行なわれている。一方、規則化過程の原子の取扱いは、Vineyard⁽¹⁰⁾および Iida⁽¹¹⁾によって、ここで仮定された二つの機構のもとでさらに詳細に説明されている。しかし、彼らは空孔濃度の規則度依存性を考慮していない。

ここで、(9)式において $dx/dt=0$ とおけば、ある温度に

における平衡規則度 x_0 を決定する次の式が得られる,

$$\begin{aligned} & \alpha \exp(-zw x_0^2/8T) [(1-\varepsilon) \sinh(z u_A x_0/2T) \\ & \quad + (1+\varepsilon) \sinh(z u_B x_0/2T)] \\ & - x_0 \{ \cosh(z u_A x_0/2T) + \cosh(z u_B x_0/2T) \} \\ & + \{ (1-\varepsilon)(1+\varepsilon) + x_0^2 \} \sinh(z w x_0/2T) \\ & - 2 x_0 \cosh(z w x_0/2T) = 0. \end{aligned} \quad (14)$$

(14) 式において, 直接交換の部分のみを取り, $\varepsilon=0$ とおくと, $x_0 = \tanh(zw x_0/4T)$ という平衡状態の規則度の温度依存性を表わすなじみの式が得られる.

(14) 式を $x_0=0$ のまわりで展開すると, 変態温度 $T_c(\varepsilon)$ が得られる,

$$T_c(\varepsilon) = z[(1+\varepsilon)(1-\varepsilon+\alpha_0)w - 2\alpha_0\varepsilon u_A] / \{4(1+\alpha_0)\},$$

あるいは,

$$T_c(\varepsilon) = z[(1-\varepsilon)(1+\varepsilon+\alpha_0)w + 2\alpha_0\varepsilon u_B] / \{4(1+\alpha_0)\}.$$

ここで, α_0 は $T=T_c(\varepsilon)$ における α の値を表わす. (15) 式から, 変態温度を最大にする組成パラメーター ε_m は,

$$\varepsilon_m = (\alpha_0/2)(1 - 2u_A/w),$$

あるいは,

$$\varepsilon_m = -(\alpha_0/2)(1 - 2u_B/w) \quad (16)$$

と表わされる. この式は, (15) 式とともに速度論的パラメーターの見積りに用いられる.

III. Fe-Co 系および β CuZn 規則合金への応用

(9)~(16) 式を用いて, 規則状態の Fe-Co 系および β CuZn 合金の動的挙動を研究する. 二つの異なる方法で熱処理された試料を想定する. すなわち, 試料 I は不規則状態から $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で, 試料 II は $0.001^\circ\text{C}/\text{min}$ でそれぞれ室温まで持って来られたものとする. 試料 II は十分徐冷された試料の一例である. さらに, これらの試料を加熱する際には, 本論文を通して, $1^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温するものとする.

1. Fe-Co 系合金

数値計算をするために, いろいろな速度論的パラメーターの値を決めなければならない. $\varepsilon=0$ における変態温度の実験値 $T_c(0)=1000^\circ\text{K}$ を用いると, (15) 式から $w=500^\circ\text{K}$ が得られる. さらにもし ε_m がわかっていれば, (16) 式から u_A および u_B が見積られる. ここでは, 状態図⁽¹⁶⁾から粗い見積りで得た値 $\varepsilon_m = -0.025$ を用いて, $u_{\text{Fe}}=262.5^\circ\text{K}$, $u_{\text{Co}}=237.5^\circ\text{K}$ を得た. $\alpha_0=1$ と仮定すると, $T_c(\varepsilon)$ 曲線は Fig. 2 に示すように実験値⁽¹⁶⁾を特に Fe 側でかなりよく再現する. W の値は, 荒木, 平野, 本間⁽¹⁷⁾ および平野, Cohen⁽¹⁸⁾ の拡散の活性化エネルギーのデータから推定し, $W=32000^\circ\text{K}$ とおいた. 彼らの実験データを部分的に取出して Table 2 に示す. 計算を簡単にするために (6) 式の

Fig. 2 Comparison of experimental curve of $T_c(\varepsilon)$ (solid curve)⁽¹⁶⁾ with theoretical curves for various values of α_0 (dashed curves); a: $\alpha_0=1$, b: $\alpha_0=0.8$ and c: $\alpha_0=0$

Table 2 Activation energies of interdiffusion in Fe-Co alloys (These data are taken partly from works of Araki, Hirano and Honma⁽¹⁷⁾, and of Hirano and Cohen⁽¹⁸⁾. The asterisk is the value for self-diffusion of Co⁶⁰ in the alloys)

Co(at%)	Temperature range (°C)	Activation energies (10^4°K)
40	800~955	4.08
45	800~955	3.89
49.6	750~850	2.97 *
50	800~955	3.68
55	720~955	3.41
60	720~955	3.29
65	720~955	3.14

$E_0(\varepsilon)$ の組成依存性を無視した. 隣接原子間の結合エネルギーについての情報が不足しているので, $E_0(\varepsilon)=17000^\circ\text{K}$ と仮定した. この値をとると, 融点直下で $C_V \sim 10^{-4}$ になる.

これらの速度論的パラメーターの値を用いると, 微分方程式 (9) を数値積分で解くことができる. 代表的な温度 ($T=820^\circ\text{K}$) における規則度の変化速度を, 規則度の関数として Fig. 3(a) に示している. また, 原子の直接交換 (D で示す) および間接交換 (I で示す) から生じる二つの成分も同時に示している. ここで仮定した二つの機構はこの速度に対してほとんど等しく寄与している. $x=0$ においては dx/dt は常に 0 であるから, Dienes⁽¹²⁾ が指摘したように, 規則化過程の開始はゆらぎによらなければならない.

まず, W 以外の速度論的パラメーターをすべて固定して W の値をいろいろにとると, 等原子組成 ($\varepsilon=0$) の試料 II を加熱する際の規則度の対温度曲線 (x 対 T 曲線) は, Fig. 4 に示すような曲線になる. 各々の W の値に対する室温の規則度は非平衡値を取ることがわかる. $W=32000^\circ\text{K}$ に対する x 対 T 曲線は 550°C 付近で傾きが最も急になるが, この温度は物理量の対温度曲線に異常変化が現われる温度であるから, $W=32000^\circ\text{K}$ という値は, 原子の直接交換に対するポテンシャル障壁の高さとして妥当な値であろう.

(16) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys 2nd ed.*, McGraw-Hill Book Co., INC., (1958), 471.

(17) 荒木, 平野, 本間: 私信.

(18) 平野, M. Cohen: 私信.

Fig. 3 dx/dt versus x curves at a typical temperature for ordered FeCo (a) and β CuZn (b) alloys (solid curves). Here dx/dt consists of the two parts; one results from the direct interchange of atoms (denoted by D) and the other from the indirect interchange of atoms (denoted by I)

Fig. 4 Temperature dependences of order parameter for some values of potential barrier for direct interchange of atoms on heating of the specimens II for ordered FeCo alloys. Dashed curve is the equilibrium one. Dashed curve is the equilibrium one. Each initial value of x is what the specimen II has at room temperature for each value of W

いろいろな組成の試料 II の昇温過程における x 対 T 曲線を Fig. 5 に示す。この図では、これらの曲線を異常変化の現われる温度範囲で拡大して示している。このうち、 $\epsilon=0$ については、 β CuZn 規則合金についての曲線とともに、その全体を Fig. 8 に示す。Fig. 5 から明かなように、規則度は、500°C 付近までは室温の値のままでほとんど変化しないが、500°C 以上になると急激に平衡状態の規則度 (破線) に近づく。そしてその変化速度は 550°C 付近で最大となる。また、変化の様子は組成にほとんど依存しない。

x 対 T 曲線において傾きが最大となる温度を $T_a(\epsilon)$ で表わす。これは、物理量の対温度曲線において異常変化が現われる温度に相当する。 $T_a(\epsilon)$ の理論値および実験値の ϵ 変化を Fig. 6 に示す。理論値は Fig. 5 の曲線から、実験値は浅野ら⁽³⁾の微粒子合金の比熱のデータから得たものである。両者は Fe 側でよく一致するが Co 側ではあまり一致しない。これは、 $T_a(\epsilon)$ 曲線が Co 側でよりも Fe 側で実験値

Fig. 5 Temperature dependences of order parameter with increase in temperature for the specimens II of ordered Fe-Co alloys with various values of ϵ . Every curve is enlarged in the temperature range exhibiting anomalies

Fig. 6 Comparison of theoretical curve of $T_a(\epsilon)$ with experimental data by Asano et al. (circles)⁽³⁾

をよく再現するように a_0 を仮定したことによるであろう。

等原子組成の試料 I および II の x 対 T 冷却曲線を Goman'kov ら⁽⁷⁾の中性子回折からのデータとともに Fig. 7 に示す。彼らは、735°C からいろいろな温度へ段階的に冷却して規則度の温度変化を測定した[†]。そして 500°C に、ある異常変化を認めた。これに対して、理論曲線には異常変化は現われない。この相違は、本研究の取扱いと彼らの実験とでは温度の下げ方が異なることによるであろう。Fig. 7 に見られるように、見掛け上平衡曲線と見なされる曲線 II は、600°C 以上の温度では曲線 I に一致している。すなわち、この温度範囲では 1°C/min の冷却速度においても容易に平衡状態が実現されている。しかし、約 600°C 以下になると二つの曲線の間に相違が現われ始める。それゆえ、彼らが行なったように段階的に温度を下げて測定する

[†] これらの値は、実験で測定された 100 回折線の強度を、400°C で B-W 近似で計算された規則度の値に標準化して得られたものである。

Fig. 7 Comparison of variations in order parameter with lowering of temperature (solid curves) with experimental data by Goman'kov et al. (circles)⁽⁷⁾ for ordered FeCo alloy. Dashed curve is the equilibrium one. The curves for the specimens I and II are denoted by I and II, respectively

場合には、600°C 以下では試料の保持時間に注意しなければならない。理論の結果と実験結果とを十分に比較するためには指定された温度における試料の保持時間を含むデータが必要であろう。

2. β CuZn 合金

W の値は、前述の Fe-Co 系合金の場合と同様に、拡散の実験データから見積った。ここでは、Table 3 に示す Kuper ら⁽¹⁹⁾ のデータから、 $W=19100^\circ\text{K}$ とした。 W 以外の速度論的パラメーターの値は、CuZn 規則格子が等原子組成から Cu 側にはずれた狭い組成範囲にしか存在しないので、Fe-

Table 3 Activation energies of self-diffusion of Cu⁶⁴ and Zn⁶⁵ in β CuZn alloy (These values are taken partly from the data obtained by Kuper et al.⁽¹⁹⁾, where the asterisks denote those for ordered states)

Isotope	Temperature range (°C)	Activation energies (10 ⁴ °K)
Cu	497~817	1.11
Cu	381~442*	1.87
Cu	292~381*	1.81
Zn	499~718	0.946
Zn	376~450*	2.23
Zn	264~376*	1.83

Co 系合金の場合と同様の方法では見積ることができない。すなわち、 $T_c(0)$ の実験データを利用できない。^{(16) (20)} ので、これから w の値を決めることはできない。また、 $T_c(\epsilon)$ が最大となる組成パラメーター ϵ_m もはつきりしないので、これから α_0 および u_{Cu} , u_{Zn} の値を見積ることはできない。そこで、この場合には、昇華の潜熱から得られた結合エネルギーの値⁽²¹⁾を用いて u_{Cu} , u_{Zn} , w の値を決めた。なお、こ

れらの値は、 $T_c(0)=740^\circ\text{K}$ となるようにわずかに修正してあり、このとき、 $w=370^\circ\text{K}$ である。(15)式から α_0 を見積る際に、 $T_c(-0.02)=740^\circ\text{K}$ ⁽²⁰⁾ を用いて $\alpha_0=0.0025$ を得た。計算を簡単にするために、 $\epsilon=0$ とおき、 $E_0(\epsilon)$ の組成依存性を無視した。また、 $E_0(0)$ の値は Cu-Cu 対の結合エネルギーと同程度の値であると考えて、 $E_0(0)=11600^\circ\text{K}$ とした。 α_0 , W および $E_0(0)$ を (13) 式に代入して、 $U=15000^\circ\text{K}$ を得た。

計算の結果では、Fig. 8 に示すように、 β CuZn の x 対 T 曲線には室温付近に無視できるほどの小さな異常変化が現われるにすぎない。このことは、これまで報告された実験結果と矛盾しない。また、この合金の規則化過程は、Fig. 3(b) に示すように、主に原子の間接交換によって生じる。このことは、 β CuZn 規則合金における拡散が格子間拡散によって生じるという Kuper ら⁽¹⁹⁾ の結論とは一致しない。

Fig. 8 Variations in order parameter at elevated temperature for ordered FeCo (a) and β CuZn (b) alloys. Part of (b) is enlarged in (c). x_0 denotes the equilibrium curves. The curves for the specimens I and II of both ordered FeCo and β CuZn alloys are denoted by I and II, respectively

IV. 考 察

Fe-Co 系規則合金の物理的性質に見られる 550°C 変化は、主に規則度の特徴的な温度変化によって現われる。この変化の原因は、原子交換に対するポテンシャル障壁が高いために 500°C 以下の温度範囲では原子が移動しにくいことにあるであろう。しかし、規則化過程は、原子振動の振動数に関するパラメーターによっても特徴づけられる。ここでは真の振動数の代りに平均値を用いたが、このことは、前述のように、振動数の変化によるエントロピー効果は無視したことと同じである。規則化過程においてこれらの効果を勘定に入れば、 W の値はここで用いた値とはいく分異なるであろう。それゆえ、規則化過程の厳密な議論をする場合には、これらの効果を詳細に調べなければならないであろう。

(19) A.B.Kuper et al. : Phys.Rev., **104**(1956), 1536.

(20) C. Sykes and H. Wilkinson : J. Inst. Metals, **61** (1937), 223.

(21) G.Y.Cheng, P.P.Wynblatt and J.E.Dorn : Acta Met., **15**(1967), 1035.

さらに、この計算では、 W が組成にも規則度にも依存しないと仮定したが、拡散の活性化エネルギーは、Table 2 および 3 に示したように、それらにかなり依存している。Fe-Co 系合金では、 W の値は Co 濃度が増すとともに小さくなる。また、どちらの系においても、不規則状態より規則状態において W の値が大きい。規則合金が一般にこのような傾向を示すことは、平野、菱沼⁽²²⁾が指摘している。それゆえ、 W をこのように限定したことは、 α_0 について前述の仮定をしたこととともに、Fe-Co 系規則合金において Co 側で $T_0(\epsilon)$ の理論曲線と実験値との一致がわるい原因となるであろう。

動的挙動への空孔の寄与をさらに詳細に研究するためには、ここで用いた仮定を再検討しなければならない。例え

ば、空孔は α および β 格子点上に等しく分布するという仮定は、原子と空孔との間の相互作用を原子寸法効果を有する合金において考慮する場合には正しくないであろう。このような効果を有する合金においては、空孔はある特定の原子のまわりに偏在するであろう。その上、転位、積層欠陥、粒界などの種々の格子欠陥は空孔の生成あるいは消滅に重要な役割りを果たすと思われるので、これらの存在も考慮しなければならない。さらに、規則化過程における空孔の挙動が ux の大きさおよび符号によっても支配されることは注目すべきことである。

まだこのような問題点を残してはいるが、本研究の取扱いは、規則状態における Fe-Co 系合金と β CuZn 合金の動的挙動間の相違をよく説明している。

(22) 平野、菱沼：金属学会誌，**32**(1968)，516.