Fe₃Al 合金の規則化機構の X 線回折による研究*

沖 憲典** 羽坂雅之*** 江口鉄男**

Kensuke Oki, Masayuki Hasaka and Tetsuo Eguchi : An X-ray Diffraction Study of Kinetic Behaviours of Ordering in Fe₃Al Alloy. The mechanism and kinetic behaviours of ordering in Fe₃Al alloy have been investigated by means of X-ray diffraction. The size of the ordered domain was small near the critical temperatures for transformation disorder $\rightleftharpoons$ B2 and B2 $\rightleftharpoons$ DO₃, while it was much larger below those temperatures. The variation in the degree of order with quenching temperature was in good agreement with the theoretical results obtained from Bragg-Williams approximation below the critical temperature for the transformation B2 $\rightleftharpoons$ DO₃. The isothermal ordering in quenched Fe₃Al was caused by the nucleation and growth of DO₃ domains in the B2 matrix. The activation energy for isothermal ordering was 37 kcal/mol. The observed broadening of the 440 normal line on annealing supported that the ordering was due to the heterogeneous process.

(Received June 7, 1971)

I. 緒 言

25 at% Al 付近の Fe-Al 合金は高温で B2 型、低温で DO₃ 型の 2 種類の規則構造をもっている⁽¹⁾。Fig.1 のような 3 種類の格子点 α , β , γ からなる単位胞を考えると、DO₃ 型規則格子では β 副格子を Al 原子が占め、 α , γ 副格子を Fe 原子が占め、B2 型規則格子では α , β 副格子を Fe, Al 原子が無秩序に占め、 γ 副格子を Fe 原子が占める。平衡状態において室温から 550°C までは DO₃ が安定であるが、550°C 以上では B2 が安定となり、さらに 750°C 以上では完全無秩序状態となる^{(2)~(5)}。

この合金の規則化過程の研究は電気抵抗測定⁽⁶⁾⁽⁷⁾、X 線回折⁽⁸⁾⁽⁹⁾、電顕観察^{(10)~(12)} などの手段により最近盛んに

Fig.1 Unit cell of Fe-Al system and the definition of α , β and γ sites

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

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

* 1971 年 4 月本会東京大会に発表

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

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

(3) H.J. McQueen and G.C. Kuczynski : Trans. Met. Soc. AIME, **215** (1959), 619.

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

(5) T. Eguchi, H. Matsuda, K. Oki, S. Kiyoto and K. Yasutake : Trans. JIM, **8** (1967), 174.

(6) R. Feder and R.W. Cahn : Phil. Mag., **5** (1960), 343.

(7) J. Bransky and P. S. Rudman : Trans. ASM, **55** (1962), 335.

(8) R.G. Davies : Trans. Met. Soc. AIME, **230** (1964), 903.

(9) Ya. P. Selisskiy : Fiz. Metal. Metalloved., **22** (1966), 87.

行なわれている。すなわち、McQueen と Kuczynski⁽³⁾ は焼入試料を使い、電気抵抗の等温変化を調べ、不規則あるいは B2 状態から DO₃ 状態への変態は、一種の核生成、成長過程であると報告した。かれらの考えは Davies⁽⁸⁾、Selisskiy⁽⁹⁾らの X 線回折実験によってさらに明確になった。

Davies⁽⁸⁾は板状試料を用いて実験を行ない、具体的な量として DO₃ 型規則度とドメインの大きさを調べた。その結果、等温焼鈍時の規則化は B2 素地中に DO₃ ドメインが核生成、成長することによって起こり、徐冷時には均一核生成によって起こると提唱した。Selisskiy⁽⁹⁾は粉末法により、X 線反射の積分強度、規則格子ドメインの大きさなどを調べ、等温焼鈍時の規則化は核生成、成長によって起こると結論づけた。

電気抵抗の等温変化曲線の解析は Feder と Cahn⁽⁶⁾により行なわれており、比抵抗の変化が単一次数の反応式で表わされることが示された。

このように Fe₃Al 合金の規則化についてはその機構が一応解明されたかにみえる。しかしこれらの研究は断片的なものであり、さらに決定的な結論に導くには、たとえば B2, DO₃ および基本反射線の強度や形状の変化を総合的に詳細に検討する必要がある。

本研究では B2, DO₃ 両規則格子を考慮して粉末法による X 線回折で、規則度、占有確率、規則格子ドメインサイズ、基本反射線の形状等の焼入温度および等温焼鈍による変化を追跡する。それらの実験結果に基づいて規則化の機構とその動的挙動を明らかにし、さらに等温曲線の形態について定量的な解析を行なう。なお、Marcinkowski と Brown⁽¹⁰⁾や Swann ら⁽¹²⁾の電顕観察との対応をも検討する。

II. 実験方法

99.95% 再電解 Fe と 99.99% Al を高周波炉で真空溶解し、110×10 mmφ の金型に鋳造後、炉中冷却した。このインゴットを 900°C で 24 hr の均質化処理後、ダイヤモンドインストルメントで削って 200 mesh 以下の粉末にした。さらにこの粉末を石英管に真空封入し、次の 3 種類の熱処理を行なった。

(a) : 850°C から室温まで 1°C/hr で超徐冷。

(b) : 800°C で 1 hr 保持後、第 1 の焼入温度まで 1°C/min で徐冷し、1 hr その温度に保持後氷塩水中に焼入。第 2、第 3 の試料についても同様に階段状の熱処理を行なって焼入。

(c) : (b) の熱処理により 660°C から焼入れた試料を B2 ⇌ DO₃ 変態温度 (550°C) 以下で一定時間等温焼鈍後焼

入 (等温焼鈍中の温度変化は ±1°C 以内になるよう注意を払った)。

このようにして用意した試料を流動パラフィンをバイナリーとして、日本電子製型 JDX-7D 型 X 線回折装置にセットし、CoKα 線に対して、以下にのべる回折線の諸量につき室温で測定を行なった。なお、化学分析の結果、試料の組成は 24.9 at% Al であった。

Fe_{3-ε}Al_{1+ε} なる組成をもった合金を考え、Fe および Al 原子が Fig. 1 の単位胞の一つの α, β, γ 格子点を占める確率を Table 1 のように定義した。x, y は DO₃, B2 型規則格子の規則度を表わすパラメーターである。これらの表示はわれわれが以前に行なった B-W 近似による理論的解析⁽⁶⁾と全く同じである。この表を使うと規則度は X 線反射の積分強度から次のようにして求める。

Table 1 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 Fe atom (or an Al 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	$\frac{1}{4}(3 - \epsilon + y)$	$\frac{1}{4}(1 + \epsilon - y)$

一般的に、粉末試料に対して Bragg 角 θ をもつ hkl 面からの反射強度 P_{hkl} は、吸収因子の角度依存性を無視すれば次式で表わされる。

$$P_{hkl} = C \cdot m_{hkl} \cdot L(\theta) \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot e^{-2W} \quad (1)$$

ここで C は定数、 m_{hkl} は多重度因子、 $L(\theta)$ は Lorentz・偏光因子、 F_{hkl} は構造因子、 W は Debye-Waller 温度因子 $\equiv r/2 \sin^2 \theta$ である。Table 1 を使うと (1) 式は次のように変形分類される。

(i) h, k, l が全部奇数、すなわち DO₃ 型規則格子反射 111, 311, 331, … の場合

$$I_{hkl} = P_{hkl} / 4 (f_{Fe} - f_{Al})^2 m_{hkl} L(\theta) = C x^2 e^{-r \sin^2 \theta} \quad (2)$$

(ii) h, k, l が全部偶数で $\frac{1}{2}(h+k+l)$ が奇数、すなわち B2 型規則格子反射 200, 222, 420… の場合

$$I_{hkl} = P_{hkl} / 16 (f_{Fe} - f_{Al})^2 m_{hkl} L(\theta) = C y^2 e^{-r \sin^2 \theta} \quad (3)$$

(iii) h, k, l が全部偶数で $\frac{1}{2}(h+k+l)$ が偶数、すなわち基本反射 220, 400, 422… の場合

$$I_{hkl} = P_{hkl} / \{16 f_{Fe} - 4(f_{Fe} - f_{Al})(1 + \epsilon)\}^2 m_{hkl} L(\theta) = C e^{-r \sin^2 \theta} \quad (4)$$

ここで f_{Fe} , f_{Al} は Fe および Al 原子の原子散乱因子である。原則的には (2), (3), (4) 式の両辺の対数を取り、 $\ln I$ 対 $\sin^2 \theta$ をプロットすると 3 本の平行直線になり、これらの直線の傾きから温度補正 r が、直線間の間隔から規則度 x, y の絶対値が求まる。実際には 111, 200 以外の規則格子線の強度が非常に弱いので、規則格子線は 111, 200 線

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

(11) G. Lütjering and H. Warlimont: Z. Metallk., **56** (1965), 1.

(12) P.R. Swann, W.R. Duff and R.M. Fisher: Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1969), 851.

だけを測定し、基本線 220, 400, 422, 440 から得られた r で温度補正を行ない、 x, y を求めた。上記の方法は熱処理 (a) の試料に限り適用し、熱処理 (b), (c) の試料については、(a) の試料の x, y の値を用いて (a) と (b) あるいは (c) の試料の対応する反射線の積分強度の比から求めた。

ドメインサイズ ε は Scherrer の式を用いて決定した。

$$\varepsilon = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

ここで λ は Co K α 線の波長、 $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$ で、 B は実測の半価幅、 b はインストルメンタルブロードニングである。 b としてはなるべく欠陥の少ない試料のものを選ぶ必要があり、われわれは (a) の熱処理による試料で同一の反射角度のものを用いた。

III. 実験結果と考察

1. 焼入温度依存性

Fig. 2 および Fig. 3 は熱処理 (b) による試料について規則度 x, y と Al 原子の占有確率の焼入温度依存性を示し

Fig. 2 Temperature dependence of degrees of order x and y obtained from our experiment (solid curves) and the theoretical analysis (dashed curves) given by B-W approximation

Fig. 3 Temperature dependence of occupation probabilities for Al atoms

たもので、550°C 以下では DO₃ 型、その温度以上では B2 型の規則格子ができてることが一目でわかる。

Fig. 2 にはわれわれが以前 B-W 近似で求めた平衡状態を表わす理論曲線も一緒に示してあるが、B2 ⇌ DO₃ 変態点 ($T_s = 550^\circ\text{C}$) 以下で x の温度依存性については両者の傾向はよく一致している。しかし y の変化は T_s 以上で理論とは全く異なった様相を示し、実験の結果は焼入れによりその温度での状態を凍結できず、不規則領域 ($T_g = 750^\circ\text{C}$ 以上) からのものでさえ、焼入過程で B2 型規則格子が生成することを示している。Swann ら⁽¹²⁾ によると 50000°C/sec の焼入速度でも規則化が起こることが報告されているので、上の実験結果と理論値の不一致もやむをえないであろう。 T_s 以下の規則度の変化は Lawley と Cahn⁽¹³⁾ が高温 X 線回折装置を用いて求めたものと非常によく一致していることから、この温度以下では焼入れにより、焼入温度における状態が保存されていると考えてよい。

T_s 以下で DO₃ 型への規則化が始まると、もともと独立なパラメーターであるはずの x と y が同じような特徴ある振舞いをしている。この挙動は速度方程式の中では x, y が互いに相関をもっていることを示し、物理的には B2 型から DO₃ 型への移行に必要な α, β 格子点間の原子交換が、 r 格子点の原子を仲介して行なわれる可能性があることを暗示している。この事情は Cser ら⁽¹⁴⁾ のメスバウアー効果による実験の報告にもうかがえる。400°C 以下では原子の移動が困難になり、規則化に遅れが生じる。これは熱処理 (a) の超徐冷試料の規則度が、(b) の試料の規則度の 400°C 以下の外挿値よりもかなり高い値を示すことから容易に理解できる。

Fig. 4 は半価幅の焼入温度依存性を示す。220 基本線の半価幅は全温度領域ではほぼ一定であるのに、111, 200 規則

Fig. 4 Temperature dependence of half width for 111 and 200 superlattice lines and 220 normal line

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

(14) L. Cser, J. Ostanevich and L. Pál : phys. stat. sol., **20** (1967), 581.

格子線のもは変態点付近で異常な変化を示している。

まず、不規則領域からの焼入れでは 200 線の半幅幅が大きくなっている。これは焼入過程で小さな B2 型規則格子ドメインが生成したことに起因するものであり、ドメインの大きさは約 250 Å で、Marcinkowski と Brown⁽¹⁰⁾ の電顕観察の結果と一致している。T_y 以下では 200 線の半幅幅は小さく一定になっており、B2 型ドメインは大きく、ほとんど粒子サイズ程度になっていると思われる。一方、450°C 以下では DO₃ 型ドメインも大きくなり、B2 型ドメインと同じ程度の大きさものになっている。ここで、T_x 直下では、DO₃ 型ドメインが小さい (539°C で約 350 Å) ことに注意を払う必要がある。この傾向は Swann ら⁽¹²⁾ の電顕観察の結果と一致しており、かれらによると長時間保持してもドメインは大きくならない。

次に 440 基本線の位置から求めた焼入温度による格子定数の相対的变化を表わしたのが Fig. 5 である。550°C 付近から B2 → DO₃ 規則格子変態のために格子定数は急激な減少を示し、400°C 以下の温度では一定の値になっている。この測定結果から B2 型と DO₃ 型規則格子の格子定数の差は約 0.005 Å, Bragg 角 θ の差に換算して約 1/4 deg という大きなものであり後に示すように、等温焼鈍の際みられる基本線の形状変化の解釈に指針を与える。

Fig. 5 Temperature dependence of lattice parameter

2. 等温変化

Fig. 6 は (c) の熱処理による試料の 383°C 焼鈍における規則度 x, y の時間変化を表わす。図によると規則度 y は焼鈍時間中ほとんど変化していないが、 x は急激に増加し、約 1000 分で定常値に達している。この様子は占有確率の時間変化を表わした Fig. 7 をみると直観的に一層よくわかる。 γ 格子点を占める Fe および Al 原子の割合はほとんど変化していないのに、 α 格子点を占める Fe 原子および β 格子点を占める Al 原子の割合が急激に増加し、DO₃ 型への規則化が進行している過程が、如実にあらわれている。

ここでわれわれは Feder と Cahn⁽⁶⁾ の方法に従い、一定温度における規則度 x の時間変化を次のような標準の n 次の緩和方程式により解析する。

Fig. 6 Isothermal change in degrees of order x and y at 383°C

Fig. 7 Isothermal change in occupation probabilities at 383°C

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\tau_n} (x_{eq} - x)^n, \text{ ただし } x \leq x_{eq} \quad (6)$$

ここで x_{eq} は平衡規則度、 τ_n は n 次の緩和時間である。(6) 式の積分により規則度 x の等温時間変化を求め、実測値との比較から次数 n と緩和時間 τ_n とを求めることができる。計算は九州大学大型計算機 FACOM 230-60 により n を変化させて行なった。計算結果の一部を Fig. 8 に示す。曲線は 383°C 焼鈍について $n=1, 2, 3, 4$ の場合の結果を表わしている。

$n=3$ の場合が曲線と実測値との一致が一番良い。401°C、421°C 焼鈍についても同様な解析を行なった結果、3 次とした場合が最もよく実測値と一致した。Feder と Cahn⁽⁶⁾ の解析の結果と考え合わせると、焼入温度が高いほど次数は高くなるようであり、興味深い。

Fig. 8 Comparison of calculated curves for degree of order x with corresponding experimental data (circles) obtained in 383°C isothermal anneal

等温曲線を単一次数の速度式で表わすことができるので、規則化が単一の過程によって進行していると仮定して、Arrhenius 型の式 $\tau = \tau_0 e^{-Q/RT}$ によって活性化エネルギー Q を求める。 τ の対数と温度の逆数の関係は Fig. 9 に示すようであり、直線の勾配から規則化の活性化エネルギーとして $Q = 37 \text{ kcal/mol}$ を得た。この値は Davies⁽⁸⁾ や Feder

Fig. 9 Variation of relaxation time with reciprocal absolute temperature

と Cahn⁽⁶⁾ が電気抵抗によって求めた活性化エネルギーの値とほとんど一致している。もっともこれらの値は Fe-Al 合金中の Fe および Al 原子の自己拡散の活性化エネルギー⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾ に比べるとやや小さいが、Davies⁽⁸⁾ は Q を空孔の移動のための活性化エネルギーであると考え、したがって必ずしも自己拡散の活性化エネルギーと一致する必要はないと主張している。

今回の速度式による解析は副格子間相互の対称性や速度式の安定性を考慮していないので必ずしも十分ではない。これらの点を含む規則化の機構を基にした速度式⁽¹⁷⁾で解析すべきであり、その結果は近く改めて発表する予定である。

Fig. 10 は (c) の熱処理による試料の三つの異なる温度での等温焼鈍中の DO₃ 型規則格子ドメインの変化を示したものである。

ドメインサイズは時間と共に増大し、われわれの実験し

Fig. 10 Domain growth of DO₃ type on isothermal anneal

た時間範囲では飽和には達しなかった。最初の焼入温度が 660°C であるため Fig. 4 から判断して B2 型ドメインは焼鈍開始前に粒子サイズの大きさをもっていると思われる。一方、焼鈍開始時の DO₃ 型ドメインサイズは、粒子サイズよりもかなり小さい。したがって、DO₃ 型ドメインは B2 型ドメイン内に生成成長すると考えられる。

Fig. 6 と比較してみると DO₃ 型ドメインは規則度の飽和後も成長していることがわかる。これは規則化後期の過程がドメインの食い合いにより促進されることを物語っている。すなわち、まず、B2 ドメイン内に DO₃ 型規則格子の核が発生し、それがお互いに接触し合うようになるまで成長する。相隣りあう二つのドメインが接触する際、お互いが同位相でなければ逆位相境界が形成されるが、この状態はエネルギー的に高いので、逆位相ドメインの競合により相手を吸収して成長を続ける。したがって、DO₃ 型ドメインも限界の大きさはなく最終的には粒子サイズまで成長するであろうと考えられる。Davies⁽⁸⁾ の実験では約 150 Å でドメインの成長が止まっているかにみえるが、これは圧延により試料の結晶粒を細微化しているためと考えられ、われわれの場合とは試料の前処理が違うので問題はない。

一般に金属の結晶粒成長の際には

$$\dot{\epsilon} = k t^n \quad (7)$$

なる関係がある。Burke と Turnbull⁽¹⁸⁾ は結晶粒の連続成長の駆動力が表面エネルギーであるという仮定から $n = 0.5$ を算出した。規則格子ドメイン成長の駆動力は逆位相境界の界面エネルギーであり、Marcinkowski と Brown⁽¹⁰⁾ によると Fe₃Al 合金の場合には逆位相境界面の結晶学的方位依存性が少ないので、われわれは規則格子ドメイン成長の場合にもこの式を適用して解析を行なってみた。ドメインサイズと焼鈍時間の対数をとったものをプロットすると Fig. 11 のようになる。図によれば実測値は大体直線関係を満足し、温度により多少のずれはあるが直線の傾きから $n = 0.3$ を得た。逆位相ドメインの食い合いの起こる前後では当然界面エネルギーに差があり、これらを一律に取扱うことはできないかもしれないが、実験精度を考慮して前

Fig. 11 Time dependence of DO₃ domain size

(15) 平野, 菱沼: 金属学会誌, **32**(1968), 516.

(16) 西田, 山本, 永田: 金属学会誌, **34**(1970), 591.

(17) T. Eguchi et al.: (to be published); 篠原, 黒木, 松田, 江口: 1971 年 4 月本会講演概要, p. 54.

(18) J. E. Burke and D. Turnbull: Progress in Physics, **3**(1952), 220.

後を区別しなかった。 $n=0.3$ という値は Mokogan ら⁽¹⁹⁾ が Mg_3Cd で, Goman'kov ら⁽²⁰⁾ が Ni_3Fe で得た値と一致している。またこの値は Beck ら⁽²¹⁾ が金属の結晶粒成長に対して得た $n=0.09\sim 0.5$ に合致していることから Fe_3Al 規則格子ドメインの成長が金属の結晶粒成長と同様なものだと考えて差し支えないことを示している。

Selisskiy⁽²²⁾ によると等温焼鈍中、基本線の半価幅に異常性が見出され、これは焼入れによる残留空孔の不均一な分布によって規則化が一様に起こらないためであると報告されているが、その物理的意味がはっきりしていない。われわれは格子定数の焼入温度依存性の調査 Fig.5 で DO_3 型と B2 型で格子定数に大きな違いがある事実を見出した。この点に着目すると $B2 \rightleftharpoons DO_3$ 変態が不均一に行なわれるならば、両者の格子定数の違いに起因して、等温焼鈍

中に基本線の形状に何らかの異常性が見出されるはずである。

Fig.12 は 440 基本線の半価幅の時間変化を示している。焼入時には半価幅は狭いが、焼鈍が進むと一たん広くなり、さらに進むとまたもとのように狭くなっている。焼入時および長時間焼鈍後の半価幅と最大半価幅との差は約 $1/4$ deg であり、これは B2 型と DO_3 型規則格子の 440 基本線のピーク位置の差とほとんど一致している。この異常性は変態が均一に行なわれるような焼入温度依存性の調査の際には見られなかった。基本線の形状変化は B2 型ドメイン内に、それとは格子定数を異にする DO_3 型ドメインが核生成、成長するという不均一な変態の機構に基づき、B2 と DO_3 型の反射線の重なり合いが焼鈍時間と共に変化することにより起こると解釈できる。

Fig.12 Isothermal change in half width of 440 normal line

IV. 結 言

規則度の焼入温度による変化は T_s 以下では B-W 近似の傾向と一致するが、不規則領域から焼入されると不規則相の凍結はできず、小さな B2 型ドメインが生成する。焼入温度が T_s 以下では B2 型ドメインは大きく粒子サイズ程度になっている。 T_s 直下では小さい DO_3 型ドメインが観察され、それ以下の温度ではドメインは大きい。

B2 領域から焼入後、 DO_3 領域の温度で等温焼鈍したときの規則度の時間変化は、標準の緩和方程式において 3 次とした場合によく合致し、規則化の活性化エネルギーは 37 kcal/mol である。

等温焼鈍による規則化は B2 型ドメイン内に DO_3 型ドメインが生成成長することによって進行し、400°C 付近ではドメインサイズは焼鈍時間の約 0.3 乗に比例して増大する。

等温焼鈍の際観察された 440 基本線の形状異常性は、規則化の過程が核生成、成長という不均一なものによることを示している。

- (19) M. B. Mokogan, A. A. Tukhfatullin and L. P. Kitayeva: Fiz. Metal. Metalloved., **18** (1964), 535.
- (20) V. I. Goman'kov, I. M. Puzey and A. A. Loshmanov: Fiz. Metal. Metalloved., **22** (1966), 128.
- (21) P. A. Beck, J. C. Kremer, L. J. Demer and M. L. Holzworth: Trans. Met. Soc. AIME, **175** (1948), 372.
- (22) Ya. P. Selisskiy: Fiz. Metal. Metalloved., **21** (1966), 894.