メスバウアー効果を用いた Fe-Ni-Al 合金における スピノード分解の研究*

斎藤 誠** 井野博満*** 住友芳夫****

Makoto Saito, Hiromitsu Ino and Yoshio Sumitomo : Experimental Study of Spinodal Decomposition in Fe-Ni-Al Alloys by Mössbauer Effect. Using the Mössbauer effect of ^{57}Fe , the process of phase separation in Fe-Ni-Al alloys was studied with an attempt to clarify whether the separation is by the spinodal decomposition or nucleation and growth type decomposition. Two compositions, $\text{Fe}_{1/2}(\text{NiAl})_{1/2}$ and $\text{Fe}_{1/3}(\text{NiAl})_{2/3}$, were chosen. The specimens were annealed for various lengths of time at constant temperatures after quenching from the one-phase region, and the Mössbauer spectra were taken. The hyperfine field of ^{57}Fe in the Fe-rich phase gradually increased with the aging time until the final value was attained, while the isomer shift of ^{57}Fe in the paramagnetic NiAl-rich phase shifted gradually to that of ^{57}Fe surrounded by eight Al atoms. Spreading of the width of each ferromagnetic absorption peak indicated that the Fe-rich phase did not have a definite composition but a wide distribution. These results directly showed that the Fe-Ni-Al alloy system decomposed by a spinodal decomposition mechanism.

(Received February 2, 1973)

I. 緒 言

合金が過飽和均一固溶体から等温時効によって相分離する際に一般に二つの型がある。一つは析出相として成長するためにはある臨界の大きさや臨界の組成を持った核を必要とするもので核生成-成長型分解といわれている。一方このような臨界核を必要とせず、分離する各相の組成が時効とともに初めの均一組成から連続的に変化して平衡組成に達する型の分解が考えられ、これがスピノード分解と呼ばれている。Cahn や Hillert はスピノード分解に濃度勾配によるエネルギー項を考慮して空間的濃度分布がある臨界波長を持つ周期構造をとることを導き、種々の条件の場合に適用している^{(1)~(6)}。しかし Ardell and Nicholson⁽⁷⁾ は NiAl 合金の析出過程の電顕観察を行い、時効初期にはランダムに分布した球状の析出粒子が観察され、それが時効とともに $<100>$ 変調構造をとること、またその際の成長速度はオストワルド成長の際に期待されるように時効時間の $1/2$ 乗に比例することを見出した。この事実は核生成-成

長型分解機構によっても変調構造が得られる可能性を示したと考えられ、周期構造の観測をもって直ちにスピノード分解の証拠とするには飛躍があると思われる。そこで我々はこの二つの相分離の基本的な違いを表わす分離各相の組成の時効による変化を実験的に追跡することを試みた。従来この組成の変化を観測する有効な手段があまりなく、キューリー温度の測定が考えられる程度であったが、原子配列の問題にまで適用できるメスバウアー効果法はこの問題に非常に有効と考えられる。この方法を用いた最近の研究によると、Cu-Ni-Fe 合金では変調構造をとるにもかかわらず、スピノード分解から期待されるような組成変化は得られておらず⁽⁸⁾、また Fe-Cr 合金ではスピノード分解から予想されるメスバウアースペクトルの変化を観測したが組成変化の様子は具体的に把握に至っていない⁽⁹⁾。我々はこのメスバウアー効果法を用いて Fe-Ni-Al 3 元合金の相分離過程、とくに時効初期の微少な組成の変化を捕えることに重点を置いた。Fe-Ni-Al 合金は電顕観察等により変調構造をとることが知られており^{(10)~(12)}、本研究の結果と対比させることは興味あると思われる。

** 大阪大学大学院 (Graduate School, Osaka University, Toyonaka)

*** 東京大学生産技術研究所 (The Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo)

**** 大阪大学基礎工学部、現在：アイオワ州立大学 (Faculty of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka. Present address : Ames Lab. Iowa State University, Ames, Iowa, U.S.A.)

* 1972 年 4 月金属学会東京大会および 1972 年 10 月名古屋大会に一部発表

(1) M. Hillert : Acta Met., **9** (1961), 525.

(2) J. W. Cahn : Acta Met., **9** (1961), 795.

(3) J. W. Cahn : Acta Met., **10** (1962), 179.

(4) J. W. Cahn : Acta Met., **14** (1966), 1685.

(5) J. W. Cahn : Trans. Met. Soc. AIME, **242** (1968), 497.

(6) J. W. Cahn : J. Chem. Phys., **42** (1965), 93.

(7) A. J. Ardell and R. B. Nicholson : Acta Met., **14** (1966), 1295.

(8) A. Nagarajan and P. A. Flinn : Appl. Phys. Letters, **11** (1967), 120.

(9) D. Chandra and L. H. Schwartz : Mössbauer Effect Methodology, **6**, Plenum Press, New York, (1971), 19.

(10) K. J. de Vos : Z. angewandte Physik, **17** (1964), 168.

(11) K. J. de Vos : Philips Res. Repts., **20** (1965), 667.

(12) L. M. Magat and G. M. Makarova : Fiz. Metal Metalloved, **22** (1966), No. 1, 262.

II. 実験方法

1. メスバウアー効果

メスバウアー効果は無反跳 γ 線による原子核の共鳴吸収現象で、核における内部磁場の大きさやアイソマーシフト、四重極モーメント等を観測できる。これらの量はその原子の周りの電子状態の影響を受けるので観測された内部磁場の大きさやアイソマーシフトから逆にその原子の周りの環境を知ることができる。今回の実験では相分離の研究に適当な系として Fe-Ni-Al 合金を選び、その中の ^{57}Fe の核のメスバウアー効果を測定した。この系を研究する際、Fe-Al, Fe-Ni 系についてはすでにメスバウアー効果の研究が蓄積されているのでそれらを利用することができる。Fe-Al 合金においては Al 原子の配位数が増えるほど Fe 原子の内部磁場は小さくなり、Al が 30 at% 以上になると Fe は常磁性的になる。また Fe 原子の周りに来る Al 原子の数が多いほど ^{57}Fe の核位置における電子密度が減少し、アイソマーシフトはプラス速度側へ移る^{(13)~(16)}。一方 Ni 原子が Fe の内部磁場に及ぼす影響は Al に比べてかなり小さい⁽¹⁶⁾。Fig. 1 にその様子を示す。さらに Ni は電子状態が Fe に非常に近いので ^{57}Fe のアイソマーシフトにはほとんど影響を及ぼさないと考えられる⁽¹⁷⁾。したがって Fe-Ni-Al 合金において観測された内部磁場やアイソマーシフトから Fe の周りの原子配列、とくに Al 原子の挙動を知ることができるであろうと考えた。

γ 線源には Cu 中に拡散させた 30 mCi の ^{57}Co を用いた。実験結果はすべて室温で等加速度法で測定したものであり、バックグラウンドを差し引いた結果を示してある。

Fig. 1 Variation of the hyperfine field at ^{57}Fe nucleus in Fe-Ni and Fe-Al alloys⁽¹⁶⁾

2. 試料

Fig. 2 は Fe-Ni-Al 3 元合金の 750°C における状態図で、斜線の部分で Fe 濃度の高い α' 相と NiAl 濃度の高い α 相の 2 相に分解することがわかっている^{(10) (18)}。この領域内に $\text{Fe}_{1/2}(\text{NiAl})_{1/2}$ (以下試料 A と記す) および $\text{Fe}_{1/3}$

Fig. 2 Section of Fe-Ni-Al phase diagram at 750°C⁽⁸⁾

Table 1 Compositions of the specimen (at%)

Specimen	Fe	Ni	Al
A	48.9	23.9	27.2
B	33.2	32.3	34.5

(NiAl)_{2/3} (試料 B) の二つの組成を選んだ (Table 1)。これは急冷直後の均一固溶体内の Fe 原子の磁性がその組成によって大きく二つに分けられるからである。30 at% Al 付近を境にして、これより Fe の多い組成をもった試料の急冷直後の均一固溶状態における Fe 原子は強磁性的で大きな内部磁場を持っており、この領域内に試料 A をとった。またこの境界組成より NiAl 濃度の高い試料の均一固溶体内の Fe 原子は室温では内部磁場を持っていない。この領域内に試料 B を選んだ。この二つの試料を一定温度で時効して行くと、共に α' 相と α 相の 2 相に分離するが、その一方の相がこの境界組成を越えると、その相内の Fe 原子の磁性が大きく変わることが期待される。すなわち A を時効して NiAl 濃度の高い α 相の組成がこの境界組成を越えるとその中の Fe 原子は内部磁場を持たなくなり常磁性的になると予想される。したがってメスバウアースペクトルに常磁性吸収線が現われ、これが α 相の情報を与えてくれるであろうと期待される。また B を時効すると Fe 濃度の高い α' 相がこの組成を越えた時、その相内の Fe 原子は強磁性的になることが予想される。したがってメスバウアースペクトルには強磁性 Fe の吸収線が現われ、純粋に α' 相の情報を与えてくれるであろうと考えた。

試料は 99.9% 電解 Fe, Ni および 99.99% Al を Ar 雰囲気中で高周波溶解し、これを鋳込んだ後、1200°C で 24

(13) G.P. Hufmann and R.M. Fisher: J. Appl. Phys., **38** (1967), 735.

(14) G.K. Wertheim and J.H. Wernick: Acta Met., **15** (1967), 297.

(15) 山中和夫, 井野博満, 大嶋隆一郎, 藤田英一: 金属学会誌, **35** (1971), 566.

(16) C.E. Jhonson, M.S. Ridout and T.E. Cranshaw: Proc. Phys. Soc., **81** (1963), 1079.

(17) S.M. Qaim: Proc. Phys. Soc., **90** (1967), 1065.

(18) A.J. Bradley: J. Iron Steel Inst., **168** (1951), 233.

時間均一化処理を行って作成した。試料Aについては 30μ 以下の粉末にした後、石英管に真空封入し、 1200°C から氷水中へ落下させて石英管を割って急冷した。しかしながらこの方法では石英管の割れ方が少し悪いだけでも、均一で十分に速い急冷状態が得られないので、注意を要する。Bについてはそのような不確定さがなく急冷速度も速いハンマークエンチング法により、熔融状態から急冷した。急冷中に相分離が起っていないことは試料Aでは急冷直後のメスバウアースペクトルに常磁性の吸収線が観測されないこと、X線回折でB2型の規則格子線がきわめて弱いことにより確認を行った(急冷が不十分であると α 相による常磁性のメスバウアースペクトルとB2型の規則格子線が観測される)。また試料Bでは、ハンマークエンチング法によって急冷したどの試料をとってみてもそのメスバウアースペクトルはほとんど同じ一定したものであることから急冷は十分な速さで行われ、組成はほぼ均一であると考えた。なお、急冷直後のメスバウアースペクトルに見られるすその部分の広がりには相分離が起ったためではなく、試料Bの組成が境界組成の極めて近くにあるのでAl原子の配位の少ないFe原子が強磁性になっているために生じたと考えられる。

III. 実験結果

試料A ($\text{Fe}_{1/2}(\text{NiAl})_{1/2}$) の急冷直後のメスバウアースペクトルは Fig. 3(a) である。 750°C で時効すると (b) のように常磁性の吸収線が中心付近に現われる。これは前に述べたようにNiAl濃度の高い α 相内のFe原子による吸収であると考えられる。この常磁性の吸収線の変化を見るため、中心付近をとり出して比較したのが Fig. 4 である。ここで中央の吸収線が時効とともに正の方向へ移動して行くのが見られる。同じ常磁性Fe原子の吸収線でもそのFe原子の環境によってアイソマーシフトの値が異なる。図中に4個の最近接Al原子を持つFe原子の場合(4n.n. Al), 8個のAlを持つ場合(8n.n. Al), α -Fe(0n.n. Al), γ -Feの吸収線の位置を示した⁽¹⁴⁾⁽¹⁹⁾。3分間時効のスペクトルに

Fig. 3 The Mössbauer absorption spectra of $\text{Fe}_{1/2}(\text{NiAl})_{1/2}$ alloy. (a) as quenched, (b) aged for 30 min at 750°C

Fig. 4 Variation of the central part of the Mössbauer spectra by aging at 750°C

はいろいろなアイソマーシフトを持った吸収線が広く分布している。さらに時効すると右側(プラス速度側)の吸収が大きくなり、40時間時効のスペクトルでは8n.n. Alの吸収線が主になる。

次に常磁性Feの吸収量(吸収線の面積)は一様に増加するのではなく、30分時効を頂点として減少して行く。この常磁性Fe原子の吸収線の平均のアイソマーシフトと吸収量を時効時間に対して示したのが Fig. 5 である。参考のため各時効時間でのX線回折による(100)規則格子線($36^\circ 10'$)の変化を Fig. 6 に示す。上から急冷直後、3分、30分、4時間、40時間時効である。これから時効したものはB2型規則格子線が急冷直後に比べて強いことがわかる。実験は

Fig. 5 Variations in paramagnetic component and isomer shift by aging at 750°C

(19) T. Moriya, H. Ino, F. E. Fujita and Y. Maeda: J. Phys. Soc. Japan, **24** (1968), 60.

30 μ 以下の粉末で行い, (110) の主回折線 ($52^\circ 20'$) の強度をそろえた。

Fig.6 Change of the X-ray diffraction (100) order line of quenched $\text{Fe}_{1/2}(\text{NiAl})_{1/2}$ by aging at 750°C

Fig.7 The Mössbauer absorption spectra of $\text{Fe}_{1/3}(\text{NiAl})_{2/3}$. (a) as quenched, (b) aged for 30 min at 650°C

Fig.8 Variation of the left side part of the Mössbauer absorption spectra of $\text{Fe}_{1/3}(\text{NiAl})_{2/3}$ by aging

試料 B($\text{Fe}_{1/3}(\text{NiAl})_{2/3}$) の急冷直後のメスbauerアスペクトルは Fig.7 (a) である。 650°C で 30 分時効すると (b) のように 6 本の強磁性の吸収線が現われる。これは 2 相分離した一方の Fe 濃度の高い α' 相の Fe 原子によるものと考えられる。この強磁性のスペクトルの変化を見るために左側 (マイナス速度側) の 2 本の吸収線を取り出して比較した (Fig.8)。これから “平均” の内部磁場が時効とともに大きくなって行くこと、また吸収線の形が時効とともに変化して鋭くなるのがわかる。このような特徴はより低い温度 (550°C) で時効した系列でも見られる。初期の組成変化

Fig.9 The Mössbauer absorption spectra of $\text{Fe}_{1/3}(\text{NiAl})_{2/3}$ aged at 550°C . (a) 5 min, (b) 25 min, (c) 125 min and (d) 900 min. Dotted line in each figure shows the spectrum prior to each aging

をくわしく見るために 550°C に時効温度を下げて測定した結果を Fig. 9 に示す。時効 1 分ないし 5 分で内部磁場が小さく幅の広がった強磁性の吸収線が観測され (Fig. 9 (a)) それか Fig. 9 (b) ~ (d) に示すように時効によって徐々に外側へ移行する。

IV. 実験結果の考察と結論

以上の実験結果をもとにこの合金の相分離過程を考察しよう。試料 A ($\text{Fe}_{1/2}(\text{NiAl})_{1/2}$) のメスバウアースペクトルから結論されることは、NiAl 濃度の高い α 相は時効とともにその組成を徐々に“純粋化”して平衡組成に近づくということである。なぜならば第一にアイソマシフトの変化 (Fig. 4, Fig. 5) から α 相中の Fe 原子の環境が時効とともに 8 n.n. Al 型へと移行することがわかり、Fe 原子は B2 型規則格子をとる α 相内で Ni 原子と置換しているであろうから、これは、Al 原子の濃度が 50 at% 付近へと近づくことを意味する。第 2 に常磁性 Fe の吸収量が時効によって増加し、30 分時効を頂点として減少する (Fig. 5) のは α 相の体積が時効とともにこのように変化するとは考えられないので、 α 相内の Fe 原子が排除されてゆくことを示している。メスバウアースペクトルにおいて吸収線の強度は、そのような状態にある ^{57}Fe の数に比例しているので、この場合の常磁性の吸収線の強度は α 相の体積とその Fe 濃度の積になっている。時効の初期は α 相の体積の増加が Fe 濃度の減少よりも激しいために α 相に含まれる全 Fe 原子数は増加するが、時効が進んで体積があまり増加しなくなると、Fe 濃度の減少が効いてくるので α 相内に含まれる全 Fe 原子の数は減ってくると考えられる。以上を要約すると、時効によって常磁性の吸収線が現われることから NiAl 濃度の高い α 相が生じること、そのアイソマシフトの変化から α 相の Al 濃度が時効とともに高くなること、また常磁性吸収線の強度の変化から、同じ α 相の Fe 濃度が時効によって減少することを導いた。

次にアイソマシフトが最近接の Al 原子数に比例すると仮定すると、Fig. 4 の 3 分時効におけるスペクトルに見られるような分布の型は α 相の規則構造を考慮に入れた簡単な計算で Al 濃度が 35 at% 前後の場合に期待される。分布の様子を Fig. 10 に示した。したがって 25 at% の均一組成から相分離した α 相は 3 分時効で 35 at% Al 前後の組成の所を通ったことになる。 α 相の平衡組成は状態図によれば 45 at% Al 程度であるので、初めの組成と平衡組成のほぼ中間あたりを捕えたことになる。なお、試料 A においては急冷直後に微弱にしかみられなかった (100) 規則格子線が時効によって強くなる (Fig. 6) が、これは相分離した α 相が B2 型規則構造をとるためである。すなわち、この系においては相分離と規則化の過程が相伴って進行している† (相分離を考えずに $\text{Fe}_{1/2}(\text{NiAl})_{1/2}$ の組成のまま規則化だけを考えたのでは常磁性の Fe 原子が現われないこ

Fig. 10 Probability distribution of Fe atoms against the number of N . N is the number of Al atoms occupying the nearest neighbor positions to a Fe atom

とは、25 at% Al を含む Fe-Al 合金の研究の結果から断定してよい⁽¹⁵⁾。

B の試料では時効とともに大きな内部磁場をもった吸収線が現われるが (Fig. 7~9)、これは前にも述べたように Fe 濃度の高い α' 相が出現したことを示す。そしてこの吸収線は半値幅が大変広く、種々の内部磁場をもった Fe 原子が α' 相内に分布していると考えられるが、その平均的内部磁場が時効とともに大きくなって行くことはこの相の Fe 濃度が時効とともに高くなることを明確に示している。しかも 550°C の系列 (Fig. 9) でも見られるように、Fe の濃度変化は時効とともに徐々に連続的に起っているのが重要な結果である。

次にこの α' 相の組成を推定しよう。Fig. 11 に示すように試料 B を 650°C で 30 分間時効した場合の強磁性のスペクトルのピーク位置が試料 A ($\text{Fe}_{1/2}(\text{NiAl})_{1/2}$) の急冷直後のメスバウアースペクトルのピーク位置と非常によく一致していることから、この時の α' 相の平均的組成はほぼ

Fig. 11 Comparison of Mössbauer absorption spectra between $\text{Fe}_{1/3}(\text{NiAl})_{2/3}$ aged for 30 min at 650°C (plotted) and $\text{Fe}_{1/2}(\text{NiAl})_{1/2}$ as quenched (dotted line)

† このような現象は、Fe-Be 合金の電顕観察とメスバウアー効果測定によってもくわしく調べられている⁽²⁰⁾。規則化と相分離は隣接対相互作用を考えたとき逆の現象のようにみえるが、第二隣接相互作用まで考えるとうまく説明できる⁽²¹⁾。

(20) 住友芳夫, 松広憲治, 藤田英一: 金属学会講演概要, (1971. 4), 88; 住友芳夫, 浦 幹夫, 藤田英一: 金属学会講演概要, (1971. 10), 54.

(21) 井野博満: 未発表。

A ($\text{Fe}_{1/2}(\text{NiAl})_{1/2}$)に近いといえる(なお, Fe 原子と Ni 原子は Fe 原子の内部磁場に対して似たような寄与をするので正確には Al 濃度が 25 at% 程度であるというべきであるが, γ -相が出現しないことからみて分解の方向は Fe-Ni Al 線上からそれほど大きくずれてはいない). これに対して Fig. 8 に示したように 650°C で 3 分間時効した場合のスペクトルは内部磁場が 30 分時効のものより小さいことを示しているの、その時の α' 相の Al 濃度は 25 at% 以上(Fe 濃度は 50 at% 以下)であることは事実であり、一方状態図によると α' 相の平衡組成は $\text{Fe}_{0.9}(\text{NiAl})_{0.1}$ 程度であるので、相分離によって生じた α' 相は時効によってその組成を次第にしかも非常に大きく変えることがわかる. Fig. 11 をさらに詳しくみると、試料 B を時効した場合の方が試料 A の急冷直後の場合より半値幅が広く、また吸収線のすそのあたりに吸収があり、より小さな内部磁場をもった Fe 原子の存在を明確に示している. このことは試料 B を時効した状態の α' 相の平均的組成は $\text{Fe}_{1/2}(\text{NiAl})_{1/2}$ に近いが、急冷直後の試料 A のように均一ではなく、組成が空間的に種々に分布していることを示している.

以上時効によって現われた強磁性的吸収線の変化から試料 B における Fe 濃度の高い α' 相の組成変化について述べたが、それに伴う NiAl 濃度の高い α 相の組成変化について考察してみよう. 550°C の系列で常磁性 Fe の吸収量の全吸収量に対する比 R を時効時間に対してとると Fig. 12 のようになり、25 分時効のあたりからその値があまり変わ

Fig. 12 Variation of paramagnetic component in Mössbauer absorption spectra of $\text{Fe}_{1/3}(\text{NiAl})_{2/3}$ by aging

らなくなる. 一方強磁性的吸収線からわかるように α' 相の Fe 濃度は大きく変化しているので、これらのことから α 相の Fe 濃度の変化を近似的に計算した. C_0 を初期均一組成の Fe 濃度, C_f, v_f を α' 相の Fe の平均濃度と体積, C_p, v_p を α 相の Fe の平均濃度, および体積とすると、それぞれの相に含まれる全 Fe 原子の数は $v_f C_f$ および $v_p C_p$ である. 吸収線の強度 I はそれぞれの状態にある ^{57}Fe の原子数すなわち Fe の原子数に比例するので

$$R = I_{\text{paramag.}} / (I_{\text{ferromag.}} + I_{\text{paramag.}}) \\ = C_p v_p / (C_f v_f + C_p v_p)$$

てこの法則: $v_p(C_0 - C_p) = v_f(C_f - C_0)$ を用いて

$$R = C_p(C_f - C_0) / \{C_f(C_0 - C_p) + C_p(C_f - C_0)\}$$

これより C_p を求めると

$$C_p = RC_0 / \{1 - (1 - R)C_0/C_f\}$$

ここで Fig. 12 の結果を参照して 25 分時効以後の R の値を 0.1 とおくと C_p と C_f は Fig. 13 のような関係になる. R の値が多少変わっても ($R=0, 12$) C_p と C_f の関係は変わらない(25 分時効の後も R が減少していることを考えに入れると C_f の増加に対して C_p はさらに大きく減少する). この結果は試料 B において α' 相の Fe 濃度 C_f が高くなると α 相の Fe 濃度 C_p が下らねばならないことを示している. すなわち試料 B においては α' 相だけでなく α 相も時効によって組成が連続的に変化することが実験的に確かめられた.

Fig. 13 Relation between C_f and C_p

以上考察したように Fe 濃度の高い α' 相および NiAl 濃度の高い α 相ともに時効によってその組成が連続的に変化すること、また試料 B についての測定で組成が空間的にも分布していることを示した. この結果はスピノーダル分解機構から期待される特徴をよく表現している. それでは核生成-成長型の分解機構で考えられる組成変化について検討してみよう. Becker⁽²²⁾の核生成理論では平衡組成に非常に近い組成を持った核が均一固溶体から発生すると考えるのであるから析出物の組成変化はほとんどないと考えてよい. それに対し、Bolerius⁽²³⁾の揺動理論では核の組成は規定されていないから時間的に変化しうる. しかしこの理論の本質的な点は臨界組成 C^* というものが考えられていることで、この組成以下では核は発生できない. これは固溶体の初期組成 C_0 が $(\partial^2 f / \partial C^2)_{C=C_0} > 0$ の領域での自由エネルギー変化を考えるかぎり当然のことであって、スピノーダル分解におけるように C_0 から僅かに異った組成を持つ領域ができてそのゆらぎが連続的に成長し平衡組成に達するという過程とは明確に区別される. そこでこの臨界組成 C^* がどの程度の値を持つかということが実験的にスピノーダル機構と核生成-成長機構を区別する場合に重要になってくる. Hobstetter^{(24) (25)}は組成変化と表面エネルギー

(22) R. Becker : Ann. Physik, **32** (1938), 128.

(23) G. Bolerius : Arkiv. Mat. Astron. Fys., **A-32** (1945), 1.

(24) J. N. Hobstetter : Trans. AIME, **180** (1949), 121.

の両方を考慮して C^* を計算した結果 $T=0.8\sim 0.7T_0$ では C^* は C_0 から十分離れており平衡組成に近いことを示した。また Cahn and Hillert⁽²⁵⁾ の不均一系の取扱いによる核生成モデルでは C_0 がスピノーダル組成に近づくと C^* は急速に C_0 に近づくが、 C_0 がスピノーダル組成からたとえば 2 at% ほどずれていると C^* は C_0 より 20 at% 程度大きくなるので、初期組成がスピノーダル組成にきわめて近くないかぎり核生成 - 成長型分解機構における核の臨界組成は初期組成に対して実験的に十分区別できる程度の値をもつと考えられる。

さて我々の観測した Fe-Ni-Al 合金の相分離過程における組成変化は次のようにまとめられる。試料 A では $C_0=25$ at% Al であるが、750°C で 3 分間時効した場合に 35 at% Al 付近の NiAl 濃度の高い α 相が観測され、その後平衡組成 (45 at% Al) へと徐々に移って行く。試料 B では $C_0=33$ at% Al (33 at% Fe) であるが 650°C 30 分時効で α' 相の組成はほぼ 25 at% Al (50 at% Fe) となることが確かめられた。これは平衡組成である 5 at% Al (90 at% Fe) とくらべると著しく異っている。それよりもさらに内部磁場の小さな強磁性スペクトルが 550°C の系列ないし 650°C 3 分時効で観測され、それらは 30 at% Al (40 at% Fe) 付近のものと思われる (これを確かめるにはこの付近の組成をいくつか選び、それらの急冷直後の均一固溶体のメスバウアースペクトルと比較すればよい)。また α' 相の組成変化に伴って α 相の組成も変化することも述べた。

このように両相の組成は初期組成 C_0 のごく近傍から出発して変化して行くのでこの分解過程はスピノーダル機構

によるものかまたはスピノーダル線にきわめて近い所での核生成 - 成長型分解ということになる。 C_0 がスピノーダル組成のきわめて近傍であるかどうかはスピノーダル組成が時効温度によって変わるので、より高い温度で時効するとわかるであろう。これを調べるため試料 B を 800°C で 30 秒時効した場合のメスバウアースペクトルを測定したところ試料 A ($\text{Fe}_{1/2}(\text{NiAl})_{1/2}$) の急冷直後の場合に観測された内部磁場よりも小さな内部磁場をもった強磁性の吸収線が現われ、Al 濃度が 25 at% 以上 (Fe 濃度が 50 at% 以下) の α' 相が出現した。800°C における α' 相の平衡組成は $\text{Fe}_{0.8}(\text{NiAl})_{0.2}$ 程度であるので、これは 800°C においても試料 B ($\text{Fe}_{1/3}(\text{NiAl})_{2/3}$) はスピノーダル線内か、きわめて近くであることを示しており、550°C および 650°C では十分スピノーダル線内であるといえる (もし試料 B が 550°C におけるスピノーダル組成の 2 at% 以内の近傍にあるとすると、800°C におけるスピノーダル組成からはかなり離れていると考えられるのでこの温度で時効した場合には平衡組成に非常に近い臨界組成 C^* を持った核が生成するはずである)。したがって、我々の観測した相分離過程はスピノーダル分解機構によるものと結論され、得られた各相の時効による組成変化はスピノーダル分解機構に特有のものであると考えられる。今後、種々の組成や時効温度で研究を進めることによって、核生成 - 成長型分解機構による相分離過程や、組成の空間的分布の時効に対する変化等が観測され、スピノーダル線の位置もかなり正確にわかるものと思われる。

終りに、本研究に対し、御助言を賜った阪大基礎工学部藤田英一教授に深く感謝いたします。またハンマークエンチング法を用いるに当たり、御指導下さった阪大工学部足立 彰研究室の御厚意に深く感謝する。

(25) J. N. Hobstetter : *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*, Interscience, New York, (1962), 1.

(26) J. W. Cahn and J. E. Hillert : *J. Chem. Phys.*, **31** (1959), 688.