Fe-50~80 at%Pd合金の規則-不規則転移による体積変化*

武 澤 隆** 横 山 亨***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 11 (1981), pp. 1112~1118

Change in Volume on Ordering of Fe-(50~80 at%)Pd Superlattice Alloys

Takasi Takezawa** and Toru Yokoyama***

The lattice constants and the thermal expansions of Fe-Pd alloys have been measured. The volume of the 70 and 80 at%Pd alloys decrease at the order-disorder transition temperature on ordering, and the expansivity of these alloys decrease as the long-range order parameter increases. The volume decrease due to ferromagnetism of the 50~80 at%Pd alloys occurs at the magnetic transition temperature in the ordered and disordered phases. The volume of these alloys at room temperature is smaller in the ordered phase than in the disordered phase. This is mainly attributed to the contraction due to ferromagnetism in the ordered phase.

(Received April 13, 1981)

I. 緒 言

里⁽¹⁾は規則格子生成理論に及ぼす体積変化の影響について検討した。その体積変化を Bragg-Williams 近似を用いて求め、置換型 2 元合金の規則 - 不規則転移に伴う体積は、長範囲規則度の 2 乗に比例すると報告している。現在までに報告されている多くの置換型 2 元合金では、規則化によって結晶格子の対称性が変化しない場合も、また、対称性が低下する場合も原子配列の規則化に伴って合金の体積は収縮しており、これらの結果は里の理論結果と定性的に一致している。しかしながら、Fe-Co 系⁽²⁾および Fe-Pd 系⁽³⁾⁽⁴⁾の 2 種の規則合金のみが、常温における測定結果から多くの規則合金とは逆に規則化によって体積が膨張すると報告されている。規則化による体積膨張と判断するには、多くの規則合金の場合と同様に規則 - 不規則転移温度 T_c における体積変化をも調べる必要がある。また、一般に合金の規則状態の膨張係数は不規則状態のそれより小さいことが知られているので、常温において規則化による体積変化を比較する場合には、この膨張係数の影響を考慮する必要がある。著者ら⁽⁵⁾は、すでに Fe-Co 系合金の規則化に伴う体積変化について報告し、規則格子が形成されるすべての組成合金において、規則 - 不規則転移温度 T_c で規則化に伴い収縮すること、および常温において約 40~70 at%Co 合金の規則状態の体積が不規則状態のそれより膨張しているのは、規則化による体積収縮よりも規則化による膨張係数の減少の影響の方がより大きく寄与しているためであることを明らかにした。

Fe-Pd 系合金については、Hultgren と Zaffe⁽³⁾⁽⁴⁾が粉末

試料を用いて規則および不規則状態の格子定数を常温で測定し、約 50~70 at%Pd 合金の規則状態の体積は、不規則状態の体積よりも膨張することを報告している。彼らは、この規則化による体積膨張が通常の場合と逆であることから異常体積膨張であると、この原因は強磁性による体積膨張が寄与したためであろうと示唆している。

著者らは、Fe-Pd 系合金の規則化に伴う体積変化についても、Fe-Co 系合金の場合と同様であろうと推定して検討した。その結果、著者らの結果は Hultgren らの結果のように規則化による異常体積膨張を示さず、規則状態の体積は不規則状態のそれより収縮し、多くの規則合金の場合と一致した。また、彼らが異常体積膨張の原因として示唆した強磁性による体積膨張も逆に収縮する結果が得られた。このように、Fe-Pd 系合金の規則化による体積変化は、何ら異常体積膨張ではないことが明らかになったので、ここに報告する。

II. 試料および実験方法

合金試料の原料には、純度 99.99% の Fe と 99.9% の Pd を用いた。この原料を所定の原子比に秤量した後、高純度アルミナ坩堝中に入れ、高純度アルゴンガス雰囲気中で高周波電気炉により溶解した。その後融液を十分かく拌し、そのまま凝固させた。この合金をさらに均質化処理のため、真空中 1273 K (1000°C) で 18 ks (5h), 1173 K (900°C) で 54 ks (15 h) 保持し、その後炉冷した。試料は、この合金を液体硼砂に包んで熱間鍛造し、その後機械仕上げで作成した。試料の形状は、熱膨張測定用は $\phi 5 \text{ mm} \times 50 \sim 70$

** 横浜国立大学教育学部 (Faculty of Education, Yokohama National University, Yokohama)

*** 横浜国立大学工学部 (Faculty of Engineering, Yokohama National University, Yokohama)

* 1974 年 4 月日本金属学会習志野大会に発表

mm, 格子定数測定用は 15 mm×25 mm×1.5 mm の平板である。熱分析測定用は $\phi 5$ mm×約 10 mm の丸棒であり, その片端面には熱電対挿入用の $\phi 2.8$ mm×8~15 mm の穿孔を施した。

試料の配合組成は, 50, 58, 70 および 80 at%Pd-Fe 合金の 4 種類である。これら試料の熱処理は, 規則化にさいしては真空電気炉中で行い, また急冷処理にさいしては炉中を高純度 アルゴンガスで充填した後, 283 K (10°C) の飽和食塩水中に急冷して行った。この熱処理による試料の酸化はほとんどなかった。

熱分析および熱膨張の測定は, 真空電気炉中で行い, 炉の温度制御にはプログラム式 PID 制御器を用いた。炉の温度分布は 773 K (500°C) に定温保持した場合, 炉の中央より 100 mm の範囲内で ± 2 K 以内であった。試料の温度は, 試料の片端面の穴に挿入した熱電対によって測定し, 熱分析測定ではクロメル-アルメル熱電対を, 熱膨張測定では白金-白金 13% ロジウム熱電対を用いた。熱分析の測定は, 標準試料に純度 99.99% の Ni を用いて, 示差熱分析法によって行った。熱膨張の測定は, 一般に広く用いられている差動変圧器による方法で行った。また, 線膨張係数の測定は, 著者らが考案した新しい測定法⁽⁶⁾を用いて行った。

格子定数の測定は, FeK α_1 線を用いて, 常温で X 線ディフラクトメーターによって行った。各回折線の位置は, それぞれ 3 回測定した回折線の図形より半価幅法によって決定し, その平均値を用いた。結晶が立方晶の場合には, 222, 311 および 220 回折線より求めた格子定数を $\cos^2 \theta$ に対してプロットし, $\cos^2 \theta = 0$ に最小自乗法で外挿して真の格子定数とした。また, 正方晶の場合には, 連続的近似法を用い, まず 220 および 002 回折線より近似的軸比 c_0/a_0 を求め, つぎにこの軸比を用いて 222, 113, 311, 202 および 220 回折線に対する格子定数 a および c を求めた。これらの値を前述と同様に $\cos^2 \theta = 0$ に最小自乗法で外挿して格子定数 a および c を求めた。この軸比 c/a を用いて, さらに同じ操作をくりかえして a および c を求め, この値を真の格子定数とした。本測定における確率誤差は立方晶の場合には ± 0.03 pm, 正方晶の場合には ± 0.2 pm であった。

III. 実験結果および考察

1. X線回折および示差熱分析

現在までに報告されている Fe-Pd 系合金の状態図は 5 種あるが^{(4)(7)~(10)}, これらの状態図において規則格子が形成される組成領域および規則 - 不規則転移温度 T_c は一致していない。そこで, 50~80 at%Pd 合金の規則および不規則状態の結晶構造とその相転移温度を X 線回折および示差熱分析によって調べ, 既知の状態図と比較した。

まず X 線測定用試料に対し, 1123 K (850°C) より急冷お

よび徐冷の熱処理を行い, 常温で X 線回折による測定を行った。その結果, 50, 58, 70 および 80 at%Pd 組成の急冷合金の回折図形には, すべて面心立方晶の基本格子線のみが認められ, これらの合金は不規則状態であった。一方, 徐冷合金の回折図形には, 50 および 58 at%Pd 合金では面心正方晶の基本格子線のほかに, 規則格子線 001, 110, 201 等が認められ, これらの合金には FePd 規則格子 (CuAu I 型) が形成されていた。また, 70 at%Pd 合金では面心立方晶の基本格子線のほかに, 規則格子線 100, 110, 210 等が認められ, この合金には FePd₃ 規則格子 (Cu₃Au 型) が形成されていた。これらの結果は Kuprina と Grigorjew⁽⁸⁾ の状態図とのみ一致しなかったが, 他の 4 種の状態図⁽⁴⁾⁽⁷⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾とは一致した。80 at%Pd 徐冷合金の回折図形には, 規則格子線は認められなかった。この組成合金は Kussmann と Jessen⁽¹⁰⁾のみが磁気的性質の測定結果から規則格子が形成されるとしている。

つぎに熱分析用試料に対し前述と同じ熱処理を行った後, 約 0.05 K/s (3°C/min) の昇温速度で示差熱分析を行った。その結果を Fig. 1 に示す。これらの示差熱分析曲線は, 試料と標準試料 Ni との熱容量の差のために基準線が傾斜して測定されたが, 図上に基準線を水平に修正して示してある。図中のすべての曲線上に認められる約 633 K

Fig. 1 Differential thermal analysis curves of 50-80 at%Pd alloys measured from ordered (O) and disordered (D) states at heating rate about 0.05 K/s (3°C/min).

(360°C)のピークは、標準試料 Ni の磁気転移による吸熱ピークである。

50, 58 および 70 at%Pd 組成の徐冷および急冷合金は、X線回折の結果から明かなように、それぞれ常温においては規則および不規則状態であるので、Fig.1 の曲線上にそれぞれ O および D で示した。この規則合金 (O) を昇温した示差熱分析曲線上には、低温側の小さな吸熱ピークと高温側の大きな吸熱ピークが認められる。これらのピークの温度は、既報の 5 種の状態図と比較すると、前者が規則状態における磁気転移温度 $T_{m(O)}$ 、後者が規則 - 不規則転移温度 T_c に対応し、Kussmann らの状態図の転移温度と最もよく一致した。それぞれの転移温度を曲線上に $T_{m(O)}$ および T_c で示した。また、不規則合金 (D) を昇温した示差熱分析曲線上には、低温側および高温側の吸熱ピークのほかに、その間にゆるやかな凸状の発熱ピークが認められる。この発熱ピークは、規則合金を昇温した場合には認められないので、不規則状態であったものが、温度の上昇とともに原子の位置交換が容易になって規則化して生じたものであることがわかる。この規則化の発熱ピークを曲線上に D→O で示した。この温度以下では不規則状態である。低温側の小さな吸熱ピークの温度は、Fallot⁽¹¹⁾による不規則状態における磁気転移温度 $T_{m(D)}$ とほぼ一致しているので、曲線上に $T_{m(D)}$ で示した。

80 at%Pd 組成の徐冷および急冷合金 (O および D) を昇温した示差熱分析曲線上には、約 473 K (200°C) および 773 K (500°C) に吸熱ピークが認められ、後者の曲線上にはさらに約 450°C に小さな発熱ピークが認められる。この 2 曲線上の吸熱および発熱現象は、50~70 at%Pd 合金の場合とよく一致しているので、80 at%Pd 合金も規則格子が形成されるものと思われる。この合金の吸熱ピークを示す約 473 K および 773 K は、Kussmann らが磁気的性質等の測定より求めた状態図の磁気および規則 - 不規則転移温度 ($T_{m(O)}$ および T_c) とほぼ一致している。しかし、80 at%Pd 合金の規則格子線は、従来観測されていない。著者ら

も前述の X 線回折で述べたように、認めることはできなかった。このように規則格子線が観測できないのは、この合金の示差熱分析曲線上の T_c と思われる約 773 K における吸熱ピークが他の組成合金のそれに比べ極端に小さいことから、規則格子の形成量が少ないためであろう。

既報の 5 種の状態図の中で、著者らの結果と最もよく一致したのは、Kussmann と Jessen⁽¹⁰⁾ の状態図であった。その状態図を Fig. 2 に実線で示し、著者らの結果を白丸印で併示した。さらに、Fallot⁽¹¹⁾による不規則状態の磁気転移温度 $T_{m(D)}$ を破線で示した。

2. 規則および不規則状態の全膨張曲線

Fig. 3 は、50, 58 および 70 at%Pd 合金を不規則状態より 1.17×10^{-2} K/s (0.7°C/min) の昇温速度で、常温から T_c 以上まで測定した全膨張曲線と、そのまま直ちに同じ速度で降温して測定した全膨張曲線である。これらの合金は、常温においてそれぞれ規則および不規則状態であるので、曲線上にそれぞれ O および D で示した。試料の長さ L は図中の合金組成の下のカッコ内に示した。各組成合金の全膨張曲線上には、Fig. 1 の示差熱分析曲線上の吸熱および発熱ピークに対応した屈曲が認められる。これらは、そ

Fig. 2 Phase diagram of the Fe-Pd system.

Fig. 3 Total expansion curves of 50, 58 and 70 at%Pd alloys at heating and cooling rates of 1.17×10^{-2} K/s (0.7°C/min).

それぞれ規則および不規則状態の磁気転移温度 ($T_{m(O)}$) および $T_{m(D)}$), 規則化開始温度 ($T_{D \rightarrow O}$) および規則 - 不規則転移温度 (T_c) における屈曲であるので, 曲線上にそれぞれ矢印で示した。

50 および 58 at%Pd 合金を不規則状態 (D) より昇温した全膨張曲線は, $T_{m(D)}$ でわずかに屈曲した後, 実線で示したように約 773 K の $T_{D \rightarrow O}$ で規則化による膨張を示し, その後 T_c で不規則化による収縮を示して高温に至る場合と, 破線で示したように前述とは逆の変化を示して高温に至る場合とがあった。これは, 後に述べる格子定数の結果から明らかなように, 規則化によって結晶構造が *fcc* から *fcc* に変化するため, 全膨張測定において, 試料の測定方向に格子の *a* 軸がより大きく寄与するか, *c* 軸がより大きく寄与するかの違いによって生じるためである。一方, これらの合金を高温より冷却した全膨張曲線は, 実線で示したように T_c が温度履歴を示して昇温の場合より低温側約 810 K (540°C) に移動し, この温度で規則化による膨張を示した後, $T_{m(O)}$ で屈曲して常温に至る。この冷却曲線を 12 回測定した結果, はほとんど前述と同じ傾向の曲線であったが, 1 回のみ T_c で前述とは逆に収縮する曲線が得られた。この場合においても $T_{m(O)}$ での屈曲の傾向は前述と同じであった。以上のように, 50 および 58 at%Pd 合金は規則および不規則状態で結晶構造が異なるため, 全膨張曲線から規則化による体積変化を求めることはできない。しかし, 前述のすべての曲線における $T_{m(O)}$ および $T_{m(D)}$ での屈曲の傾向が一致していることから, これら合金の常磁性から強磁性に変化する場合の体積は, 規則および不規則状態ともに収縮していることがわかる。

70 および 80 at%Pd 合金の結晶構造は, 規則および不規則状態ともに *fcc* なので, これら合金の線膨張変化は体積変化による等方的変化とみなせる。70 at%Pd 合金の不規則状態 (D) より昇温した全膨張曲線は, 約 573 K の $T_{m(D)}$ でわずかに屈曲を示した後, 約 773 K の $T_{D \rightarrow O}$ で規則化による屈曲を示す。その後, T_c で不規則化による屈曲を示して高温に至る。この昇温曲線において, 規則化が始まる $T_{D \rightarrow O}$ 以下の曲線と T_c 以上の曲線は, ともに不規則状態における通常の全膨張曲線である。この両曲線を図に示すようになめらかに破線で結べば, この曲線は全温度域が不規則状態とみなせる合金の全膨張曲線である。一方, この合金を高温より冷却したときの全膨張曲線は, T_c の温度履歴はなく, T_c 以上では昇温曲線と一致しているが, T_c および約 470 K の $T_{m(O)}$ において顕著な屈曲を示して, 前述の不規則状態の全膨張曲線よりすべて下側にある。これは, T_c での規則化による体積収縮と, $T_{m(O)}$ での強磁性による体積収縮のためである。

70 at%Pd 合金の常温における規則および不規則状態の寸法より求めた体積を比較すると, 規則状態の方が約 0.1 %収縮している。この収縮率は, 合金を 11.7×10^{-2} K/s で冷却して規則化させたときの値であるが, さらに十分な

時間をかけて規則化処理を行った結果では約 0.3 % 収縮した。そして, このときの $T_{m(O)}$ は約 450 K (180°C) に低下し, 示差熱分析曲線のその温度とほぼ一致した。

70 at%Pd 合金の規則および不規則状態の全膨張曲線において, 磁気転移温度が存在しないとすると $T_{m(D)}$ および $T_{m(O)}$ 以上の曲線を, この曲線にそって非常になめらかに延長することによって, 全温度域が規則および不規則状態の全膨張曲線になると思われるので, 図の破線のように常温まで延長した。その結果, 両曲線は交差して, 常温においては不規則状態 (D') より規則状態 (O') の方が上側になることがわかる。すなわち, この合金に強磁性による体積変化がなく, 規則化による体積変化のみの場合には, T_c において規則化に伴い体積収縮を示すが, T_c より十分低い常温においては既報⁽⁵⁾の 40~70 at%Co-Fe 規則合金の場合と一致して, 不規則状態より規則状態の体積の方が膨張して得られることになる。

80 at%Pd 合金の全膨張曲線上の $T_{m(O)}$ での屈曲は, 70 at%Pd 合金と同じ傾向を示し, 強磁性による体積収縮を示した。また, この合金を十分規則化させた場合の体積と不規則状態における体積を常温で比較すると, 規則状態の方が約 0.1 % 収縮していた。

3. 規則および不規則状態の線膨張係数

Fig. 4 は, 70 および 80 at%Pd 合金を規則状態 (O) および不規則状態 (D) より, 6.67×10^{-3} K/s (0.4°C/min) の昇温速度で測定した線膨張係数曲線である。これらの曲線上には, 規則および不規則状態の磁気転移および規則 - 不規則転移による変化が認められるので, それぞれの転移温度を全膨張曲線の場合と同じ記号を用いて矢印で示した。不

Fig. 4 Linear expansivity curves of ordered and disordered states of 70 and 80 at%Pd alloys.

規則状態(D)より昇温して規則化が起こらない温度まで測定した曲線と、 T_c 以上の不規則状態の曲線とを図に示すようになめらかに破線で結んで、全温度域が不規則状態とみなせる線膨張係数曲線を示した。

70 at%Pd 合金の不規則状態の線膨張係数は、高温より温度の低下とともにほぼ直線的に減少し、約 570 K の $T_{m(D)}$ で急激に増加して、約 490 K で極大値を示した後、再び減少して常温に至る。この $T_{m(D)}$ での増加は、強磁性による体積収縮のためである。一方、規則状態の線膨張係数は、約 1050 K (775°) の T_c で急激に増加して鋭いピークの極大値を示すが、約 970 K 以下になると不規則状態の値より小さくなる。その後、約 450 K の $T_{m(O)}$ で再び急激に増加し始め、常温に至っても増加の途上である。この T_c および $T_{m(O)}$ での線膨張係数の増加は、それぞれ規則化および強磁性による体積収縮のためである。この合金の規則状態における $T_{m(O)}$ での強磁性による線膨張係数の増加量は、不規則状態における $T_{m(D)}$ でのそれに比べ非常に大きく、しかも T_c での規則化による増加量よりも大きい。この結果からも前述の全膨張曲線において、常温で規則状態の合金の体積が不規則状態のそれより収縮しているのは、主に規則状態における強磁性による体積収縮が寄与しているためであることがわかる。

80 at%Pd 合金の規則および不規則状態の線膨張係数曲線は、70 at%Pd 合金の場合とほとんど同じ傾向の曲線を示している。 T_c における線膨張係数の増加、すなわち規則化による体積収縮は、70 at%Pd 合金の場合に比べ非常に少ないが、この変化は前述の全膨張曲線では明らかでなかったものである。この合金の $T_{m(O)}$ および $T_{m(D)}$ での強磁性による体積収縮は、わずかに $T_{m(O)}$ の場合の方が大きい。また、これらの強磁性による体積変化は、 T_c での規則化による体積変化に比べ非常に大きい。

70 および 80 at%Pd 合金の T_m 以上の常磁性領域である約 570~770 K 間で規則および不規則状態の線膨張係数を比較すると、規則状態の方が小さい値である。この傾向は、既報の Fe-Co 系合金⁽⁵⁾ の場合および多くの規則合金の場合と一致している。これは規則状態の方が熱力学的に安定であるため、原子間結合がより強いことから理解できる。また、この結果は、一般に融点の高い金属ほど、すなわち原子間結合のより強い金属ほど小さい膨張係数を示すことも一致している。

Fig.5 は、70 at%Pd 合金を種々の温度から急冷して、Fig.4 の場合と同様に線膨張係数曲線を測定し、その曲線から磁気転移温度 T_m を求めたものである。この曲線において、 T_m は約 1050 K (775°C) の T_c 以上から急冷した合金では 573 K で一定であるが、 T_c 以下になると急激に低下する。さらに温度が低下すると、 T_m の低下はゆるやかになり、約 770 K 以下の T_m はほぼ一定の 453 K である。この曲線の傾向は、 A_3B 型規則合金の長範囲規則度曲

Fig.5 Curie temperatures of 70 at%Pd alloy quenched from various temperatures.

線とよく対応しているので、 T_m の変化は規則度の変化にはほぼ比例しているものと思われる。

以上の線膨張係数の結果を加味して前述の 70 および 80 at%Pd 合金の全膨張曲線を説明すると次のごとくである。両合金を高温より温度を低下させると、規則 - 不規則転移温度 T_c において、規則化のため収縮し、 T_c 直下では規則状態の全膨張曲線は不規則状態のそれより下側になる。温度がさらに低下すると、不規則状態より規則状態の方が膨張係数が小さいため、両曲線は交差しそうになる。しかし、規則状態の全膨張曲線は、 $T_{m(O)}$ での強磁性による収縮が大きく寄与するため、不規則状態の全膨張曲線より下側のままである。その結果、常温では不規則状態より規則状態の方が収縮して観測される。

4. 規則および不規則状態の格子定数

各組成合金の規則および不規則状態の格子定数を、それぞれ常温で X 線回折によって測定し、その値より規則化による体積変化率を求めた。その結果を **Table 1** に示す。表中の $4V/V$ の欄の - は規則状態の体積の方が不規則状態のそれに比べて小さいことを示す。Table 1 から明らかのように、50, 58, 70 および 80 at%Pd 合金の規則化による体積変化はすべて減少する傾向を示し、その体積収縮率はそれぞれ 0.15, 0.07, 0.33 および 0.1% である。70 および 80 at%Pd 合金のこの収縮率は、全膨張曲線の常温における規則および不規則状態の寸法より求めた体積収縮率とよく一致している。50 および 58 at%Pd 合金のように、規則化によって結晶構造が変化して、体積が減少する合金には、すでに平林ら⁽¹²⁾ および Johansson と Linde⁽¹³⁾ によって CuAu 合金等が報告されている。

以上の全膨張および格子定数の結果より、50, 58, 70 および 80 at%Pd 合金の規則化による体積は、規則 - 不規則転移温度 T_c においても、常温においてもすべて減少していることが明らかになった。

Hultgren と Zaffe⁽³⁾⁽⁴⁾ は常温で格子定数を測定した結果、51.9, 70 および 76.6 at%Pd 合金の規則化による体積

Table 1 Lattice constants of ordered and disordered states of Fe-Pd alloys at room temperature.

Pd(at%)	50	58	70	80
Disordered state	0.38047 nm	0.38230 nm	0.38496 nm	0.38644 nm
Ordered state	$a=0.3852$ nm $c/a=0.962$	$a=0.3878$ nm $c/a=0.957$	0.38454 nm	0.38631 nm
Volume change $\Delta V/V$ (%)	-0.15	-0.07	-0.33	-0.10

は、それぞれ 0.5, 0.2 および 0.3% 増加し、これは多くの規則合金の場合と傾向が異なるため異常体積膨張であると報告している。

彼らが用いた合金の配合組成と著者らのそれとは同じではないが、規則化による体積変化の傾向は全く逆の結果である。彼らは規則化による異常体積膨張の原因として、強磁性による体積膨張を示唆したが、著者らが実測した結果では強磁性によってすべて体積が減少したので、これが原因で異常体積膨張を示すのではないことは明らかである。しかしながら、両者の常温での規則化による体積変化が、なぜ全く逆の傾向に観測されたかは疑問である。そこで、この点についてつぎに検討した。

Hultgren らは、粉末試料の格子定数を X 線背面反射集中カメラを用いて測定している。著者らは、板状試料の格子定数を X 線ディフラクトメーターを用いて測定したので、これらによる違いをまず比較した。両者が測定した各組成合金の不規則状態の格子定数を Fig. 6 に示す。△印は Hultgren らの結果、○印は著者らの結果である。この結果より、両者の Pd 濃度に対する格子定数曲線はほとんど一致している。規則化による体積変化は相対的な変化なので、このように両者の測定値がほとんど一致していることから、試料の形状および測定方法の違いによって、逆の体積変化を示したとは考えられない。

Hultgren らはヤスリで粉末化した合金試料を、1073 K で 4 日間、673 K で 3 週間の規則化の熱処理を行っている。この熱処理時間は著者らの場合に比べ非常に長時間である。著者らの規則化の熱処理は、既報⁽¹⁵⁾の場合と同様に行った。例えば、70 at%Pd 合金を 973 K に保持した場合の電気抵抗対保持時間曲線では、約 3 時間以内にほぼ平衡状態に達している。また、この試料を急冷して X 線回折によって長範囲規則度を測定した結果では約 0.85 であった。さらに、前述の 70 および 80 at%Pd 合金の全膨張曲線の結果から明かなように、常温においては長時間の熱処理をした合金ほど体積が減少する結果が得られているので、著者らの規則化の熱処理時間が不十分なために、Hultgren らの結果と逆に観測されたとは考えられない。

Hultgren らは、粉末試料を Pyrex 管に真空封入して熱処理を行っているが、完全に真空封入できたかは、試料の酸化について何ら述べていないので明らかでない。Fe は Pd に比べ非常に酸化されやすい。Fe-Pd 系合金が酸化さ

Fig. 6 Lattice constants of gamma phase of Fe-Pd alloys.

れた場合、Fe が主に酸化されて、合金の表面には Fe の酸化膜が形成され、そのすぐ下層は合金の元の組成濃度より Fe 濃度の少ない組成に変化していることが考えられる。このような試料の場合には、X 線回折では合金表面層の情報であるため、Table 1 から明かなように元の合金組成の格子定数値よりも大きな値を得ることになり、見かけ上規則化によって体積が増加する結果が得られることになる。このことをつぎのようにして調べた。

Fe-Pd 系合金を同一条件で酸化させた結果、予想したように Fe 濃度の多い合金ほど酸化の程度が激しく、そしてこれらの格子定数の値は酸化していない合金の格子定数の値より大きかった。そこで、一例として 70 at%Pd 合金を酸化させた場合の格子定数値への影響について詳細に調べた。

はじめに本実験で用いたほとんど試料が酸化しない熱処理法で、十分規則化させた 70 at%Pd 合金を 773 K に保持し、72 ks (20 h) 毎に急冷して常温で 3 回格子定数を測定した。その結果、この合金の格子定数はほとんど変化しなかった。つぎに、この合金を酸化させるために、本実験で用いている縦型真空電気炉の下端のみを開放して、空気が混入するようにした。そして前述と同様な方法でこの合金を熱処理し、保持時間に対する格子定数値と酸化鉄の回折

線の積分強度の変化を測定した。その結果を Fig.7 に示す。Fig.7 の (a) は、70 at%Pd 合金の表面に形成された酸化鉄 (Fe_3O_4) の (311) $K\alpha$ 線の積分強度曲線である。また、(b) は同じ合金の (311) $K\alpha$ 線より求めた格子定数曲線である。両曲線とも保持時間に対しほぼ同じ傾向の曲線を示すことから、合金が酸化して酸化鉄が増加するほど格子定数値も増大することがわかる。このことは、X線ディフラクトメーターによって観測される合金表面の酸化鉄の下層は、Fe が選択酸化されたため、母相よりも Pd 濃度の高い組成になっていることを示している。さらに、Fig.7 において、60 時間酸化させた合金の表面を電解研磨によって十分除去して格子定数を測定した結果、この合金の格子定数値は酸化させる前の格子定数値と一致した。以上の結果より、Fe-Pd 系合金が酸化した場合には、酸化鉄のすぐ下層の格子定数値は、母相の格子定数値より大きくなることが明らかになった。

Fig.7 Relation between lattice constant or integral intensity of Fe_3O_4 and keeping time when 70 at%Pd alloy is oxidized at 773 K (500°C) in the atmosphere.

Hultgren らが試料を規則化させるために行った熱処理時間は、不規則化の熱処理時間に比べ高温で非常に長時間を要している。もしかりにこの熱処理によって試料が酸化していた場合には、彼らが求めた規則化による異常体積膨張は、これが原因で観測されたのかもしれない。

本研究の結果より、現在までに報告されている置換型 2 元合金の規則 - 不規則転移温度 T_c における体積は、すべて規則化に伴い減少する結果が得られたことになる。このことは、合金の規則化に伴う体積減少は、少なくとも T_c の直上および直下においては里が Bragg-Williams 近似を用いて求めたように、不規則状態より規則状態の方が低いポテンシャル・エネルギーをもつことが、主に寄与してい

るためであると説明できよう。しかしながら、 T_c 以下の低温においては、一般に不規則状態より規則状態の合金の方が小さい膨張係数であること、および合金の成分金属自体の特性によって種々の因子が寄与し、必ずしも低いエネルギー状態の方が体積減少するとは限らない。

IV. 総 括

Fe-Pd 系合金の規則 - 不規則転移に伴う体積変化を熱膨張および格子定数の測定によって調べた結果、つぎのことが明らかになった。

(1) 規則 - 不規則転移温度近傍における 70 および 80 at%Pd 合金の体積は、不規則状態より規則状態の方が小さい。また、これら合金の膨張係数は規則化の進行とともに減少する。

(2) 磁気転移温度近傍における規則および不規則状態の 50~80 at%Pd 合金の体積は、常磁性より強磁性の方が小さい。

(3) 常温における 50~80 at%Pd 合金の体積は、不規則状態より規則状態の方が小さい。

(4) 50~80 at%Pd 合金が酸化された場合、酸化層のすぐ下層は鉄が選択酸化されるため、Pd 濃度の多い組成になり、その結果その格子定数値は母相の格子定数値より大きくなる。

(5) 常温において、50~80 at%Pd 合金の規則状態の体積が不規則状態のそれより小さいのは、主に規則状態における強磁性による体積減少が寄与しているためである。

終りに臨み、本研究の結果に対し、有益な討論と助言をいただいた東京工業大学工学部 長倉 繁鷹教授に深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) 里 洋：日本物理学会誌，**2** (1947)，17.
- (2) W.C.Ellis and E.S.Greiner：Trans. ASM，**29** (1941)，415.
- (3) R.Hultgren and C.A.Zaffe：Z.Krist., **99** (1938)，509.
- (4) R.Hultgren and C.A.Zaffe：Trans. AIME，**133** (1939)，58.
- (5) 武澤 隆，横山 亨：日本金属学会誌，**39** (1975)，863.
- (6) 横山 亨，武澤 隆：日本金属学会誌，**38** (1974)，472.
- (7) G.Alaverdov and S.Shavlo：Zhur. Tekh. Fiz., **9** (1939)，211.
- (8) V.V.Kuprina and A.T.Grigorjew：Zh.Neorgan Khim., **4** (1959)，655.
- (9) E.Raub, H.Beeskow and O.Loebich：Z.Metallk., **54** (1963)，549.
- (10) A.Kusmann and K.Jessen：Z.Metallk., **54** (1963)，504.
- (11) M.Fallot：Ann.Phys., **10** (1938)，291.
- (12) 平林 真，長崎誠三，間庭秀世：日本金属学会誌，**14B** (1950)，1.
- (13) C.H.Jahansson and J.O.Linde：Ann.d. Phys., **25** (1936)，1.
- (14) W.B.Pearson：A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Vol.2, Pergamon Press, (1967).
- (15) 武澤 隆，横山 亨：日本金属学会誌，**39** (1975)，550.