Fe-Si-Ge 3 元規則合金における A2+DO₃ および B2+DO₃ 2 相相分解過程

趙 丕 植* 小坂井孝生** 宮崎 亨***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 10 (1990), pp. 1056-1064

Phase Separations into A2+DO₃ or B2+DO₃ Two Phases in Fe-Si-Ge Ternary Ordering Alloys

Pi Zhi Zhao*, Takao Kozakai** and Toru Miyazaki***

Processes of phase separations into B2+DO₃ or A2+DO₃ at 873 K in Fe-Si-Ge ternary ordering alloys were investigated by TEM observations of microstructure and the free energies of all the relevant phases were evaluated. Sequences of phase separation from the A2 or B2 single phase state into the B2+DO₃ or A2+DO₃ equilibrium state were classified into five types. (1) In the alloys near the phase boundary B2/B2+DO₃, continuous ordering from A2 to B2 occurs at first and then the DO₃ phase is formed inside the B2 phase domains. (2) In the alloys near the phase boundary B2+DO₃/DO₃, continuous ordering from B2 to DO₃ occurs at first and then the B2 phase is formed on the antiphase boundary of the DO₃ phase. (3) In the alloys near the phase boundary A2/A2+DO₃, the phase separation of A2 into A2+DO₃ occurs directly without through any intermediate state. (4) In the alloys whose compositions are located in the centre area of the A2+DO₃ field, phase decomposition from the B2 into B2+DO₃ arises, followed by the phase separation into A2+DO₃. (5) In the alloys near the boundary A2+DO₃/DO₃, continuous ordering from the B2 to DO₃ phase occurs at first and then A2 phase is formed on the antiphase boundaries of DO₃ phase. These sequences of phase separations could be explained from the hierarchy of free energies among the A2, B2 and DO₃ phases evaluated on the basis of the Bragg-Williams-Gorsky approximation.

Keywords: iron-silicon-germanium, phase separation of ordered phase, transmission electron microscopy observation, dark field image, A2+DO₃, B2+DO₃ two-phase field, Bragg-Williams-Gorsky approximation, hierarchy of free energies

I. 緒 言

一般に合金固溶体での原子間の相互作用エネルギーが負の場合には、着目する原子の隣に異種原子が来る方がエネルギー的に有利であるので規則化が起り、逆に正の場合には、同種原子が隣接原子対を作った方が有利であるので相分離が生じることが知られている。しかしながら、近年、典型的な規則-不規則変態の見られる Fe-Al⁽¹⁾⁻⁽¹⁰⁾, Fe-Si⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁴⁾ 等幾つかの 2 元規則合金で規則相同士 (B2+DO₃) の、あるいは不規則相と規則相 (A2+DO₃, A2+B2) の共存状態が熱平衡状態として見出されている。このような Fe 基規則合金における相分離については、これまでに主に 2 元系で平衡状態図⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾ (11)-(14) や相分解過程⁽⁶⁾⁻⁽¹⁰⁾ の研究が行われている。一方、Fe 基 3 元系については、種々の系の平衡状態図が最近精力的に調べられて来て

いる⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁸⁾ もの、相分解過程は Fe-Al-V⁽¹⁹⁾ および Fe-Si-Al⁽²⁰⁾ 系で明らかにされているにすぎない。Fe 基規則合金は最近軟磁性材料として再び注目され始めており⁽²¹⁾、平衡状態図とともに、相分解過程の研究は実的に重要になると予測される。

Fe-Al-V3 元系における研究によると⁽¹⁹⁾、相分解過程は合金組成に強く依存し、最終平衡状態が同じであっても、途中に種々の組織を形成する。この相分解過程の組成依存性は Bragg-Williams-Gorsky 近似法に基づく各相 (A2, B2 および DO₃) の自由エネルギー・ヒエラルキーによって定性的に理解されている。しかしながら、そのような説明が Fe 基 3 元規則合金系において普遍的であるかどうかはまだ確かめられていない。他の系においても同様の実験がなされ、この点が理論的にも確かめられれば、Fe 基 3 元規則合金における規則相の相分離に対する理解がより深まると同時に、状態図計算の妥当性があらためて検証でき

* 名古屋工業大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

** 名古屋工業大学共同研究センター (Center for Cooperative Research, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

*** 名古屋工業大学材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

Fig. 1 An equilibrium phase diagram⁽²⁴⁾ of Fe-rich Fe-Si-Ge ternary system at 873 K and the chemical compositions of alloys used in this study.

る。そこで本研究では Fe-Si-Ge 3 元系をとりあげ相分解の進行過程を調べた。

Fe-Si 2 元系は B2+DO₃ 2 相分離が生じる規則合金としてよく知られており、近年、この系における B2+DO₃ 2 相への相分解過程が研究されている⁽²²⁾。また Fe-Ge 2 元系にも、Enoki ら⁽²³⁾によれば、Fe-Si 系と同様に B2+DO₃ 2 相分離領域が存在する。著者らは最近これら 2 元系から構成される Fe-Si-Ge 3 元系規則合金の平衡状態図を透過電子顕微鏡を用いた組織観察により調べた。その結果、Fig. 1 に示すように、B2+DO₃ 2 相領域が Fe-Si, Fe-Ge 各 2 元系側に見られること、および 2 元系に見られない A2+DO₃ 2 相領域が 3 元系に存在することを明らかにした⁽²⁴⁾。しかしながら、このような A2+DO₃ および B2+DO₃ 2 相平衡状態への相分解の進行過程については、いまだ明らかにされていない。

本研究では、種々の組成の Fe-Si-Ge 3 元系規則合金を A2, B2 単相状態から A2+DO₃ あるいは B2+DO₃ 2 相領域に直接焼入れ、等温時効に伴う内部組織の変化を透過電子顕微鏡観察により明らかにすると共に、その結果を A2, B2, DO₃ 各相の自由エネルギー計算に基づいて検討する。

II. 実験方法

純度 99.98 at% の電解鉄、99 at% のシリコンおよび 99.9 at% のゲルマニウムを高周波真空溶解炉を用いてアルゴン雰囲気中で溶解し、種々の組成の Fe-Si-Ge 3 元系合金を溶製した。ついで、これらの合金の棒状試料から長さ約 1 cm、直径約 7 mm の円柱状試料を切り出し、アルゴン雰囲気中での単ロール液体急冷法により厚さ約 30 μm のリボン状試片を作成した。これらの合金の化学組成

は Fig. 1 の Fe-Si-Ge 3 元系内に■印で表示されている。次いで試片を石英管に真空封入し、B2 または A2 単相状態の高温(1073 K)で溶体化処理を行った後、直接 A2+DO₃ あるいは B2+DO₃ 2 相分離領域の温度 873 K に急冷し、所定の時間等温焼鈍した後水中に焼入れた。

上記の熱処理を施した試料を HClO₄10%+CH₃OH90% 溶液中で電解研磨(液温約 208 K, 電圧10-30 V)して、電子顕微鏡用薄膜試料を作成し、加速電圧 200 kV の透過電子顕微鏡により内部組織を観察した。Fe 基の Fe-Si-Ge 合金では B2 型および DO₃ 型の規則格子が形成され、電子線回折図形には 2 種類の規則格子反射 200 と 111 が生じる。このうち、200 反射は B2 相と DO₃ 相両相から、また 111 反射は DO₃ 相のみから回折される。そこで、電顕観察において 200 および 111 規則格子反射が同時に回折されるように電子線入射方向を $B=[0\bar{1}1]$ とし、これらによる 2 つの暗視野像を比較することにより B2 相と DO₃ 相を区別した。なお、本論文では DO₃ 規則相の単位胞を基本格子としているので、通常の 2 倍の指数付けがなされている。

III. 実験結果

B2+DO₃ あるいは A2+DO₃ 2 相への相分解過程は、Fig. 2 に示すように、合金の平均組成によってそれぞれ I, II の 2 つと III, IV, V の 3 つのグループに分類できることがわかった。第 I のグループの合金では A2 単相から B2 相への均一規則化ののち、DO₃ 相が析出して B2+DO₃ 2 相へ相分解した (A2→B2→B2+DO₃)。第 II のグループの合金では B2 相から DO₃ 相への均一規則化ののち、B2 相が析出して B2+DO₃ 2 相へ相分解した (B2→DO₃→B2+DO₃)。

Fig. 2 Phase separation processes into B2+DO₃ or A2+DO₃ at 873 K in Fe-Si-Ge alloys. Alloys are classified into five groups; I (marked □): A2→B2→B2+DO₃, II (△): B2→DO₃→B2+DO₃, III (▲): A2→A2+DO₃, IV (●): B2→B2+DO₃→A2+DO₃, V (■): B2→DO₃→A2+DO₃.

→B2+DO₃). 第Ⅲのグループの合金ではA2単相から直接A2+DO₃ 2相への相分解が生じた(A2→A2+DO₃). 第Ⅳのグループの合金ではB2単相状態からB2+DO₃ 過渡の状態を経過したのち, A2+DO₃ 安定状態へ移行した(B2→B2+DO₃→A2+DO₃). 第Ⅴのグループの合金ではB2相からDO₃相への均一規則化ののち, A2相が析出してA2+DO₃ 2相へ相分解した(B2→DO₃→A2+DO₃). 以下, それらの相分解過程をグループ別に透過電子顕微鏡による観察結果に基づいて記述する.

1. A2→B2→B2+DO₃ 相分解過程(Ⅰ)

Fig. 3 はB2単相領域に近い合金B(Fe-11.3Si-1.5Ge)を1073 Kに10.8 ks保持してA2単相に溶体化した後, 直接B2+DO₃ 2相領域の873 Kに焼入れ, 等温時効した時の組織を示している. 30 sの短時間時効では, (b)の(011)面の電子線回折図形に200規則反射しか現れていないことより, DO₃型の規則化が生じていないことがわかる. 200規則格子反射による暗視野像(a)では全面が白く光っており逆位相境界(APB)以外の相分解のコントラストは観察されない. したがって, 873 Kにおいて30 s時効した時, A2相からの均一規則化により, B2単相になっていると考えられる. つづいて時効すると, (c), (d)に示すような組織が形成される. 前述したように, 200規則反射はB2相とDO₃相両相から, 111反射はDO₃相のみから回折される. したがって, 111暗視野像(d)と200暗視

野像(c)の両方で白く光っている棒状部分はDO₃相を表わしており, 200暗視野像の灰色部分は111暗視野像の黒い部分と対応してB2相を示す. それゆえ, これは典型的なB2+DO₃ 2相分離を示す組織である.

このようにB合金はA2単相から相分離させると, まずB2型の規則化が生じて, ほぼB2単相状態になり, 続いてB2ドメイン内にDO₃相を析出してB2+DO₃ 2相組織を形成する.

2. B2→DO₃→B2+DO₃ 相分解過程(Ⅱ)

Fig. 4 はDO₃単相領域に近い合金A(Fe-12.6Si-1.2 Ge)を1073 Kで10.8 ks保持しB2単相に溶体化した後, 873 Kにおいて相分解させたときの組織である. 写真の(a₁), (a₂), (a₃)は200暗視野像, (b₁), (b₂), (b₃)は111暗視野像を示しており, 時効の進行に伴い組織が粗大化していることがわかる. 30 s時効の場合, 111暗視野像(Fig. 4(b₁))では細かい白黒のコントラストが見られるのに対し, 200暗視野像(Fig. 4(a₁))ではAPBを除き全面がほぼ白く光っているのみで明瞭な相分解のコントラストは観察されない. MarcinkowskiとBrownの報告⁽²⁵⁾によると, 200暗視野像ではB2型の $a/4\langle 111 \rangle$ APBしか観察できないが, 111暗視野像ではB2型のAPBに加えDO₃型の $a/2\langle 100 \rangle$ APBも観察される(a はDO₃型規則格子の格子定数である). Fig. 4(a₁)および(b₁)はまさに $a/2\langle 100 \rangle$ APBに区切

Fig. 3 Micrographs of alloy B(Fe-11.3Si-1.5Ge), which was initially the single A2 phase at 1073 K, annealed at 873 K for 30 s (a, b) and 6 ks (c, d). (a) and (c) are 200 dark field micrographs, (d) is a 111 dark field micrograph, and (b) is a (011) electron diffraction pattern.

Fig. 4 Micrographs of alloy A (Fe-12.6Si-1.2Ge), which was initially the single B2 phase at 1073 K, annealed at 873 K for 30 s (a_1, b_1), 6 ks (a_2, b_2) and 1.53×10^3 ks (a_3, b_3). (a_1), (a_2), (a_3) and (b_1), (b_2), (b_3) are the 200 and 111 dark field images, respectively.

られた DO_3 単相状態を示しているものと思われる。さらに、6 ks まで時効すると DO_3 ドメインが成長する (Fig. 4(b_2)) と同時に、200 暗視野像 (Fig. 4(a_2)) の B2 ドメイン内に明瞭なコントラストが観察されるようになる。すでに述べたように、 DO_3 型の APB は 200 暗視野像では観察できない。したがって (a_2) の 200 暗視野像に見られる微細な方向性のあるコントラストは DO_3 型 APB によるものではなく、 DO_3 型 APB 上に析出した B2 相を示していると考えられる。このような APB 上への B2 相の析出は Fe-Si 2 元系において Swann ら⁽¹⁴⁾ や Matsumura ら⁽²²⁾ によってすでに報告されている。 1.53×10^3 ks もの長時間時効すると、111 暗視野像 (b_3) と 200 暗視野像 (a_3) の両方で白く光っている棒状の DO_3 相と、200 暗視野像 (a_3) では灰色部分、111 暗視野像 (b_3) では黒い部分の B2 相とから成る、かなり粗大化した ($B2+DO_3$)₂ 相組織を示すようになる (Fig. 4(a_3), (b_3)).

このように、A 合金を B2 単相状態から $B2+DO_3$ 2 相

領域で相分解させると、まず、 DO_3 型の均一規則化が生じて DO_3 単相状態になり、続いて DO_3 型 APB 上に B2 相が析出して、 $B2+DO_3$ 2 相への相分解が進行する。

3. $A2 \rightarrow A2+DO_3$ 相分解過程 (Ⅲ)

Fig. 5 は $A2$ 単相領域と $A2+DO_3$ 2 相領域の相境界に近い合金 E (Fe-4.8Si-7.8Ge) を 1073 K に 10.8 ks 保持して $A2$ 単相に溶体化した後、直接 $A2+DO_3$ 2 相領域の 873 K に焼入れ、その温度で 60 ks 等温時効したときの組織を示している。同図の (a), (b) はそれぞれ 200, 111 規則格子反射による暗視野像である。いずれの暗視野像においても白く光っている板状相が黒いマトリックス中に分布し、両写真は同じ組織形態を示している。したがって、

† Fe と Al, Fe と Si との組み合わせに比べ、Fe と Ge の組み合わせは原子散乱因子の差が小さいため、Fe-Ge 2 元系に近い合金では規則相と不規則相にコントラストが付きにくい。

Fig. 5 Micrographs of alloy E (Fe-4.8Si-7.8Ge), which was initially the single A2 phase at 1073 K, annealed at 873 K for 60 ks. (a) is a 200 dark field micrograph, (b) is a 111 dark field micrograph.

Fig. 6 Transmission electron micrographs of alloy C (Fe-9.9Si-2.7Ge) homogenized at 1073 K for 10.8 ks. (a) is a bright field image, (b) is a 200 dark field image.

Fig. 5は白く光っている DO_3 相と黒い部分の不規則 A2 相との $\text{A2}+\text{DO}_3$ 2 相組織を示していることになる。Fig. 5 の 60 ks より短時間の時効では写真の白いコントラストがより小さく、かつ淡く観察されるのみで本質的な組織変化は認められなかった。それゆえ、合金 E では A2 単相状態から直接 $\text{A2}+\text{DO}_3$ 2 相への相分解が生じていると考えられる。

4. $\text{B2} \rightarrow \text{B2}+\text{DO}_3 \rightarrow \text{A2}+\text{DO}_3$ 相分解過程 (IV)

Fig. 6 は合金 C (Fe-9.9Si-2.7Ge) を 1073 K で 10.8 ks 溶体化したときの組織である。明視野像 (a) では相分解を示すコントラストがみられない。また、200 暗視野像 (b) では APB のコントラストを除き組織全面が白く光っており相分解を示すコントラストが認められない。それゆえ、1073 K での焼鈍で B2 単相状態が得られていることがわかる。この B2 単相状態の合金を $\text{A2}+\text{DO}_3$ 2 相領域で等温焼鈍したときの組織の変化を Fig. 7 に示す。Fig. 7 の (a₁) (b₁) は 873 K で 1.2 ks 時効したときの組織である。111 暗視野像 (Fig. 7 (b₁)) では暗い地相中に白く光った細かい DO_3 相が認められるのに対し、200 暗視野像 (Fig. 7 (a₁)) では全体が明るく光った規則化領域内に細かい濃淡コントラストが認められる。Fig. 7 (b₁) の DO_3 相の形態から

考えて (a₁) の濃淡コントラストのうちどちらか一方が B2 相、他方が DO_3 相と判断される。よって、この組織は $\text{B2}+\text{DO}_3$ 2 相共存になっていると考えられる。しかしながら、さらに長時間 (1.8×10^3 ks) 時効した試料では 200 暗視野像 (Fig. 7 (a₂)) と 111 暗視野像 (Fig. 7 (b₂)) の比較から明かなように、白く光っている棒状相が黒い地相中に $\langle 100 \rangle$ 方向に配向し、両暗視野像は同様な組織形態となる (矢印は同一場所を示している)。すなわち、(a₂) と (b₂) の白色部分はいずれも DO_3 相を示し、残りの黒い部分が不規則 A2 相に対応し、 $\text{A2}+\text{DO}_3$ 2 相状態になっていることがわかる。したがって、1.2 ks 時効した試料に見られた $\text{B2}+\text{DO}_3$ 2 相組織 (Fig. 7 (a₁), (b₁)) は平衡状態ではなく過渡的状态として出現したものと判断される。

以上のような相分解過程は C 合金に限らずに、他の幾つかの合金においても観察された。それらから、Fig. 2 に示すように、 $\text{A2}+\text{DO}_3$ 2 相領域内に $\text{B2}+\text{DO}_3$ 2 相共存の生じる領域 (IV) が存在する。このような $\text{B2}+\text{DO}_3$ 領域は、Fe-Al 2 元系合金⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾ および Fe-Al-V 3 元系合金⁽¹⁹⁾ においても実験的に見いだされ、A2, B2, DO_3 各相間のエネルギー関係により定性的に説明されている。本論文の後半では、この $\text{B2}+\text{DO}_3$ 領域の存在を自由エネルギー計算から検討する。

Fig. 7 Microstructures of alloy C (Fe-9.9Si-2.7Ge) annealed at 873 K for 1.2 ks (a_1 , b_1) and 1.8×10^3 ks (a_2 , b_2) after homogenized at 1073 K for 10.8 ks. (a_1), (a_2) and (b_1), (b_2) are the 200 and 111 dark field images, respectively. White arrows in (a_2) and (b_2) indicate the same part.

5. B2→DO₃→A2+DO₃ 相分解過程(V)

Fig. 8 は G 合金 (Fe-7.6Si-6.7Ge) を 1073 K で B2 単相に溶体化した後、873 K において相分解させたときの組織である。写真の (a_1), (a_2), (a_3) は 200 暗視野像, (b_1), (b_2), (b_3) は 111 暗視野像を示しており、時効の進行に伴い組織が粗大化していることがわかる。30 s 時効の場合、111 暗視野像 (Fig. 8 (b_1)) では細かい DO₃ ドメインが見られるのに対し、200 暗視野像 (Fig. 8 (a_1))) では、111 暗視野像にみられる APB コントラストにはほぼ対応すると思われる淡い濃淡模様が認められる。これは DO₃ 単相組織の APB 上へ A2 相がわずかに析出した状態を示している。高温の 1073 K で B2 単相状態が安定であることを考えると、写真 (a_1), (b_1) の組織は、873 K への焼入れ途中に、あるいは 873 K での相分解の極初期に B2 相から DO₃ 相への均一規則化が生じて一旦全体が DO₃ 単相になったのち、A2 相が形成されてできたものと推測される。さらに、1.2 ks まで時効すると、DO₃ ドメインが成長すると同時に、DO₃ の APB 上に析出した A2 相が明確なコントラストを示すようになる (Fig. 8 (a_2), (b_2))). このような APB 上への不規則 A2 相の析出は Fe-Al 2 元系において Swann⁽²⁾ や Allen⁽⁸⁾ によってすでに報告されている。 6.84×10^2 ks もの長時間時効すると、APB 上の A2 相はかなり粗大化し、明確な A2+DO₃ 2 相組織を形成する (Fig. 8 (a_3), (b_3))).

このように、G 合金を B2 単相状態から A2+DO₃ 2 相領域で相分解させると、まず、DO₃ 型の均一規則化が生じて DO₃ 単相状態になり、続いて DO₃ 型 APB 上に A2 不規則相が析出し A2+DO₃ 2 相への相分解が進行する。

IV. 考 察

以上の TEM 観察により、平衡状態 B2+DO₃ あるいは A2+DO₃ 2 相への相分解過程が実験的に明らかにされた。ここでは、このような種々の相分解過程がなぜ生じるのかについて、まず Bragg-Williams-Gorsky 統計熱力学モデルに基づく状態図計算を行い、次いでその計算結果から A2, B2 および DO₃ 各相のエネルギー関係を考慮することによって検討する。

1. Fe-Si-Ge 3 元系の平衡状態図

最近、我々のグループは第 2 近接までの原子間の化学相互作用および磁気スピン間の相互作用を考慮した Bragg-Williams-Gorsky 統計熱力学モデルに基づいて 3 元系 bcc 規則格子の自由エネルギーを評価し、また、このモデルを Fe-Si-V などの規則合金系へ適用して、3 元系規則合金における規則化と相分離の解析を試みている⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。このモデルの詳細については文献(26), (27)を参照していただきたい。ここでは、まず、このモデルを Fe-Si-Ge 3 元

Fig. 8 Micrographs of alloy G (Fe-7.6Si-6.7Ge), which was initially the single B2 phase at 1073 K, annealed at 873 K for 30 s (a_1 , b_1), 1.2 ks (a_2 , b_2) and 6.84×10^2 ks (a_3 , b_3). (a_1), (a_2), (a_3) and (b_1), (b_2), (b_3) are the 200 and 111 dark field images, respectively.

系へ適用し、状態図の計算を行う。計算に用いた交換エネルギーは次のようである。

$$\begin{aligned} W_{\text{FeSi}}^{(1)} &= 1880k, & W_{\text{FeSi}}^{(2)} &= 880k \\ W_{\text{FeGe}}^{(1)} &= 1894k, & W_{\text{FeGe}}^{(2)} &= 922k \\ J_{\text{FeFe}}^{(1)} &= -196k, & J_{\text{FeFe}}^{(2)} &= 69k \\ W_{\text{SiGe}}^{(1)} &= -150k, & W_{\text{SiGe}}^{(2)} &= -200k \\ & & (k &= 1.38 \times 10^{-23} \text{J}) \end{aligned}$$

Fe-Si 原子間の交換エネルギー $W_{\text{FeSi}}^{(1)}$, $W_{\text{FeSi}}^{(2)}$ および Fe 原子の磁気スピン間の交換エネルギー $J_{\text{FeFe}}^{(1)}$, $J_{\text{FeFe}}^{(2)}$ は相根と沖⁽⁵⁾による数値を採用した。Fe-Ge 原子間の交換エネルギーは Fe-Ge 2 元系の状態図計算から求められた。Si-Ge 原子間の交換エネルギーは何回かの試みの 3 元系状態図計算の結果から決められた。これらのパラメータを用いて算出した 873 K の状態図を Fig. 9(a) に示す。

Fig. 9(a) の計算状態図と Fig. 9(b) の実験状態図との比較から、B2+DO₃ 2 相領域が Fe-Si, Fe-Ge 各 2 元系側に

見られること、および 2 元系に見られない A2+DO₃ 2 相領域が 3 元系に存在することなどの点で両状態図がほぼ一致していることが明らかである。

2. 相分解過程の熱力学的考察

以上、Bragg-Williams-Gorsky 熱力学モデルを Fe-Si-Ge 系へ適用し、計算から実験状態図中に現れている相関係をよく再現することができた。そこで、平衡状態 B2+DO₃ あるいは A2+DO₃ 2 相への相分解過程を、算出した A2, B2 および DO₃ 相の自由エネルギーから検討する。

Fig. 10 は Fig. 9(a) に示されている B2+DO₃ および A2+DO₃ 2 相分離の tie-line a-b および c-d 方向に沿った A2, B2, DO₃ 各相の自由エネルギーを相分解の共役線からのエネルギー差で表わしたものである。Fig. 10(a) に示した自由エネルギー関係から B2+DO₃ 2 相への相分解過程は実験結果に照らして次の 2 つの領域において考えるこ

Fig. 9 Phase diagrams of the Fe-rich Fe-Si-Ge ternary system at 873 K. (a) Calculated diagram. (b) Experimental diagram⁽²⁴⁾.

とができる。横軸上の点 a から B2 と DO₃ 相の自由エネルギー曲線の交点 h までの組成の合金では A2 単相から B2 型の規則化が生じて、自由エネルギーはたとえば e から f まで下がる。さらに、自由エネルギーは f から g まで下がることによって B2 単相から B2+DO₃ 2 相へ相分離する。これは Fig. 2 の第 I グループの合金で見られた相分離過程に対応する。点 h から b までの合金では、エネルギーはたとえば l, j, k の順で下がることによって B2 単相から一旦 DO₃ 単相になり、つづいて B2+DO₃ 2 相へ相分離する。これは第 II グループの合金で見られた相分離過程を説明できる。Fig. 10(b) の A2, B2, DO₃ 各相の自由エネルギー曲線より平衡状態 A2+DO₃ 2 相への相分離過程は大略次の 3 領域に分けて考えることができる。図中の横軸上の点 c から A2 相と B2 相の自由エネルギー曲線の交点 m までの組成の合金においては、A2 単相状態から相分解させると、A2+DO₃ 2 相へ直接相分解し、自由エネルギーは例えば点 r から点 t へ減少する。これは第 III グループの合金で見られた相分離過程に対応している。点 m から DO₃ 相の自由エネルギー曲線の変曲点 n までの領域の合金では、まず点 s から点 u へのエネルギー減少に対

Fig. 10 Free energy curves of the A2, B2, DO₃ phases along the tie line a-b (a) and c-d (b) in Fig. 9(a), explaining five types of the phase separation.

応して B2 単相から B2 相と DO₃ 相の 2 相へ相分離する (例えば x の B2 相と y の DO₃ 相)。最終的には A2+DO₃ 安定状態へ移行する。この変化は第 IV グループの合金で見られた相分離過程に対応する。点 n から点 d までの領域においては、B2 単相状態から DO₃ 型の均一規則化が生じて DO₃ 単相になり、エネルギーは o から p まで下がる。さらに、DO₃ 単相から A2+DO₃ へ相分解し、自由エネルギーは例えば p から q へ低下する。この変化は第 V グループの合金の相分離過程に対応する。以上のように、Fe-Si-Ge 3 元系規則合金の相分離過程は Fe-Al-V 系の場合⁽¹⁹⁾と同様に、A2, B2 および DO₃ 各相の自由エネルギーの相対的な関係を考慮することによって、理解することができる。

V. 結 言

A2+DO₃ および B2+DO₃ 2 相領域内の種々の組成の Fe-Si-Ge 3 元合金を用いて、873 K における単相から A2+DO₃ あるいは B2+DO₃ 2 相への相分離過程を透過電子顕微鏡によって詳細に追跡し、次の結果を得た。

Fe-Si-Ge 3 元系規則合金における B2+DO₃ および A2+DO₃ 2 相平衡状態への相分離過程は合金組成によって、それぞれ 2 つと 3 つのグループに分けることができた。B2+DO₃ 2 相領域内の B2 単相領域との相境界に近い合金では A2 単相から B2 相への均一規則化ののち、ドメイン内に DO₃ 相が析出して B2+DO₃ 2 相へ相分解した。

DO₃ 単相領域との相境界に近い合金では B2 相から DO₃ 相への均一規則化ののち、B2 相が APB に沿って析出して B2+DO₃ 2 相へ相分解した。A2+DO₃ 2 相領域内の A2 単相領域との相境界に近い合金では、A2 単相状態から直接 A2+DO₃ 2 相への相分解が生じた。A2+DO₃ 2 相領域の中央付近の合金では、B2 単相状態から、先ず、B2+DO₃ 2 相組織に相分解し、つづいて、A2+DO₃ の安定組織へ相分解した。DO₃ 単相領域との相境界に近い合金では、B2 単相状態から、まず DO₃ 型の規則化が生じて DO₃ 単相状態になり、ついで逆位相境界に沿って A2 不規則相が析出し A2+DO₃ 2 相への相分解が進行した。

以上の合金組成によって異なる相分解過程は Bragg-Williams-Gorsky 統計熱力学モデルに基づいて計算した A2 不規則相、B2 および DO₃ 両規則相の自由エネルギーのヒエラルキーによって説明できた。

文 献

- (1) P. R. Swann, W. R. Duff and R. M. Fisher: Trans. Metall. Soc. AIME, **245**(1969), 851.
- (2) P. R. Swann, W. R. Duff and R. M. Fisher: Metall. Trans., **3**(1972), 409.
- (3) S. V. Semenovskaya: Phys. Status Solidi, (b), **64**(1974), 291.
- (4) S. M. Allen and J. W. Cahn: Acta Metall., **23**(1975), 1017.
- (5) 相根博道, 沖 憲典: 日本金属学会誌, **43**(1979), 569.
- (6) S. M. Allen and J. W. Cahn: Acta Metall., **24**(1976), 425.
- (7) S. M. Allen and J. W. Cahn: Scripta Metall., **10**(1976), 451.
- (8) S. M. Allen: Phil. Mag., **36**(1977), 181.
- (9) K. Oki, H. Sagane and T. Eguchi: Japan J. Appl. Phys., **13**(1974), 753.
- (10) H. Sagane, K. Oki and T. Eguchi: Trans. JIM, **18**(1977), 488.
- (11) G. Inden and W. Pitsch: Z. Metallk., **63**(1972), 253.
- (12) H. H. Ettwing and W. Pepperhoff: Z. Metallk., **63**(1972), 453.
- (13) G. Schlatte and W. Pitsch: Z. Metallk., **66**(1975), 660.
- (14) P. R. Swann, L. Grånäs and B. Lehtine: Met. Sci., **9**(1975), 90.
- (15) 宮崎 亨, 都築岳史, 小坂井孝生, 藤本靖孝: 日本金属学会誌, **46**(1982), 1111.
- (16) T. Miyazaki, K. Isobe, T. Kozakai and M. Doi: Acta Metall., **35**(1987), 317.
- (17) 深谷益啓, 小坂井孝生, 宮崎 亨: 日本金属学会誌, **52**(1988), 369.
- (18) T. Kozakai, P.-Z. Zhao and T. Miyazaki: Proc. 5th JIM Int. Symp. on Non-Equilibrium Solid Phases of Metals and Alloys, The Japan Institute of Metals, Supplement to Trans. JIM, **29**(1988), 171.
- (19) 趙 丕 植, 小坂井孝生, 宮崎 亨: 日本金属学会誌, **53**(1989), 266.
- (20) S. Matsumura, A. Snnobe and K. Oki: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **21**(1984), 269.
- (21) K. Hayashi, M. Hayakawa, W. Ishikawa, Y. Ochiai, Y. Iwasaki and K. Aso: J. Appl. Phys., **64**(1988), 772.
- (22) S. Matsumura, H. Oyama and K. Oki: Mater. Trans., JIM, **30**(1989), 695.
- (23) H. Enoki, K. Ishida and T. Nishizawa: Metall. Trans., **18A**(1987), 949.
- (24) T. Kozakai, P. Z. Zhao and T. Miyazaki: Proc. 1st Japan Inter. SAMPE Symposium, Nov. 28-Dec. 1, Society for the Advancement of Material and Process Engineering, (1989), 139.
- (25) M. J. Marcinkowski and N. Brown: J. Appl. Phys., **33**(1962), 537.
- (26) M. Fukaya, T. Miyazaki, P. Z. Zhao and T. Kozakai: J. Mater. Sci., **25**(1990), 522.
- (27) 趙 丕 植, 小坂井孝生, 宮崎 亨: 日本金属学会誌, **54**(1990), 139.