

FeCo 合金の規則化に伴う格子定数変化*

田原良信* 篠原和敏**
黒木博憲*** 江口鉄男**

Yoshinobu Tahara, Kazutoshi Shinohara, Hironori Kuroki and Tetsuo Eguchi :
Variation of Lattice Constant in FeCo Alloy on Ordering. In FeCo alloy, the variation of lattice constant in isothermal annealing was observed by means of X-ray diffraction, and the experimental results were analyzed by the use of an approximate rate equation. This rate equation has been derived from the two conditions, namely, the symmetry between two sublattices in the B2 type structure, and the stability of the equilibrium state. The equation has an advantage over the others in that it is simpler and more general, but the physical meaning of the parameters used in this analysis is not clear. For this reason, the rate equation was compared with the one derived by Takagi and Oguchi the analogy to the chemical rate theory, and the activation energy for ordering in FeCo alloy was estimated to be 52.0 kcal/mol.

(Received May 10, 1974)

I. 緒 言

2元規則格子合金での規則-不規則変態の速度論的研究は、理論的にも実験的にも数多く行なわれている。

理論的研究としては、Bragg-Williamsの理論⁽¹⁾をはじめとして、化学反応における質量作用の法則を用いたTakagi-Oguchiの式⁽²⁾やDienesの式⁽³⁾およびそれを平衡値のまわりで展開し双曲線関数で規則度の時間変化を表わしたNowickとWeisbergの研究⁽⁴⁾があるが、いずれも複雑な関数を含む微分方程式で実験の解析に直接用いるには多少不便である。一方、実験的研究は、主にCu-Au合金で行なわれ、WeisbergとQuimby⁽⁵⁾は電気抵抗やヤング率の測定から規則化の活性化エネルギーを求め、KeatingとWarren⁽⁶⁾はX線反射強度の測定により規則化過程を論じ、また、Federら⁽⁷⁾は格子定数の等温変化を測定し活性化エネルギーを求めている。

しかし、FeCo規則合金の場合、FeとCoの原子番号が隣接しているために各々のX線散乱因子の差が非常に小さくなり、前述の理論式に含まれる規則度 s をX線反射強度から直接測定することが困難で、実験結果の解析を正確に行なうことは容易でない。そこで本研究では、FeCo合金の規則度を直接測定するかわりに、この合金の規則化に伴う格子定数の等温変化をX線回折により測定した。一方、この格子定数と規則度との間に特定の関数関係を仮定し、さらに、実験結果の解析に簡単に適用できる速度式を導出して、FeCo合金の規則化過程を論じた。この速度式は、

B2型規則合金における一般的考察、すなわち、 α, β 両副格子の互換対称性、平衡状態とその安定性の条件のもとに導かれた簡単な近似式であり、それを等温過程の場合に適用したものである。この速度方程式は変態の機構について特定のモデルを用いないので一般的に成り立つという利点をもつが、他方この速度式に含まれる諸定数の物理的意味は判然としない。そこで、変態の素過程を考えて導出されたTakagi-Oguchiの式をTaylor展開し、本研究での速度式と対応させることによって諸定数の物理的意味を理解し、あわせて速度式自体の有用性をも検討した。

II. 実験方法

1. 試料

等原子組成割合の99.9%再電解鉄と99.5%粒状コバルトとを純アルミナ質のつぼ中で高周波真空溶解し、純アルミナ質のつぼ中に鑄込んでそのまま真空炉冷した。これを空气中で1000~1100°Cで熱間鍛造したのち、1200°Cで20hr真空焼鈍し炉冷した。このインゴットを、ダイヤモンドインスツルメントで300メッシュ程度に粉末化したのち透明石英管に真空封入し、次のような熱処理をほどこした。まず、全試料を不規則化処理のため800°Cに1hr保持して氷塩水中に焼入れた。これらの試料をX線回折によって調べたが、規則格子線は認められなかった。つぎに、それぞれの試料を規則領域の所定温度450, 500, 550, 600, 650°Cに設定された均熱帯炉に所定時間保持したのちに氷塩水中へ焼入れてX線回折用試料とした。保持時間

* 都城工業高等専門学校(Miyakonojo Technical College, Miyakonojo)

** 九州大学工学部(Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

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

* 1971年4月金属学会東京大会に一部発表

は 2~10000 min の範囲内の 15 点をめどとし、450°C ではさらに 20000 min をつけ加えた。なお、均熱帯炉の設定温度は $\pm 2^\circ\text{C}$ の範囲に保持されており、試料の化学分析値は $49.8 \pm 0.1 \text{ at}\% \text{Co}$ であった。

2. 測定法

格子定数の測定は、室温 20°C で Co-K α 線を用い標準試料混合法によりディフラクトメーターで行なった。すなわち、800°C から焼入れた測定用試料 FeCo の粉末と標準試料 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99.9%) を 1:4 の割合で混合し、FeCo の 220 反射と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の 309 反射の連続走査によるラインプロファイルを測定した。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の格子定数と 309 反射の位置、およびそれと FeCo 220 反射との Bragg 角の差 (約 1°) を用いて FeCo の値を求めた。以後は所定温度で所定時間焼鈍し、規則化した状態から焼入れた FeCo の 220 反射と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の 309 反射のピーク位置の差から格子定数を求めた。ここで、ピーク位置の決定はラインプロファイルの放物線近似により頂点付近の 10 点から最小 2 乗法によって行ない、また、同一試料について 3 回測定し、その平均をもって格子定数とした。本研究では格子定数の絶対値よりも、むしろ規則化に伴うその相対的变化に意味があるので、測定における誤差としては系統誤差は考慮せず、ピーク位置の決定などに伴う誤差 $\pm 5.7 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ のみを考慮した。しかし、便宜上、本論文中のグラフにおける測定値としては格子定数の絶対値で書くこととし、また、Fig.1 を除き、3 回測定の実測値を中心として測定値を上記の幅を持った符号で示した。なお、測定には JEOL JDX-7D 型 X 線回折装置を用いた。

III. 結果と考察

1. 実験結果

Fig.1 に 450, 500, 550, 600, 650°C における格子定数の

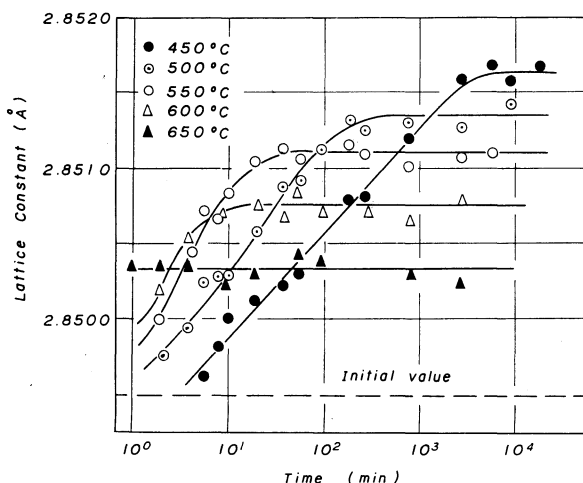


Fig.1 Observed change in the lattice constant of FeCo in isothermal annealing at various temperatures.

時間変化を示す。各温度での平衡値に達する時間は、550°C の上下で大きく異なり、高温側では、せいぜい 10 min 程度で平衡値になるのに対し、低温側では非常に長く 500°C で 200 min, 450°C では 6000 min 程度になっている。また、格子定数の平衡値が低温側になるほど大きく変化していることや、お互いの等温曲線の交点の時間などは、熱処理法は少し異なるが横山ら⁽⁸⁾の電気抵抗の等温変化と類似している。

つぎに、この実験結果を解析するための速度式を導出する。

2. 速度式の導出

規則化または不規則化の速度は温度と規則度に依存しており、これはつぎのように表わすことができる。

$$ds/dt = G(s, T) \quad (1)$$

ここに T は絶対温度、 s は Bragg-Williams の規則度である。この $G(s, T)$ の関数形を決定することにより規則度 s の速度方程式が得られるが、その方法として特定のモデルに基づかずに、一般的に $G(s, T)$ の満足すべき条件を考察し、その特性から関数形を推察する。ここでは、 $G(s, T)$ の満足すべき条件として、つぎの二つを考える。

(1) α 副格子と β 副格子の互換対称性

B2 型規則格子では、 α, β 両副格子の相互の入れかえに対して対称である。一方、 α, β 両副格子の互換は規則度 s の反転 $s \rightarrow -s$ に対応するので、式(1)はその操作に対して不変でなければならない。したがって、関数 $G(s, T)$ はつぎの性質を持つ。

$$G(s, T) = -G(-s, T) \quad (2)$$

(2) 平衡条件とその安定性

本研究においては、ある温度 T での規則度の平衡値 $s_e(T)$ は何らかの方法で別々に与えられているとする。平衡状態においては、規則度 s の変化速度は 0 であるから、 $s = \pm s_e(T)$ は式(1)において、 $G(s, T) = 0$ とおいた方程式の根であり、また、その値を安定に保持しなければならない。さらに、不規則状態を表わす $s = 0$ のときは明らかに $G(s, T)$ は 0 となるが、規則-不規則変態温度 T_e よりも低い温度範囲においては $s = 0$ は不安定なつりあいではなければならない。したがって、 $G(s, T)$ の 0 点でつぎのことが成り立つ。

$$\begin{aligned} \{dG(s, T)/ds\}_{s=0} &> 0, \\ \{dG(s, T)/ds\}_{s=s_e(T)} &< 0. \end{aligned} \quad (3)$$

以上の(1),(2)の条件を満足する $G(s, T)$ の形を規則度 s の多項式で近似すると、最も簡単な関数として s の 3 次式が考えられ、速度式は規則度に依存する因子と温度に依存する因子との積としてつぎの形で近似される。

$$ds/dt = 1/2 F(T) s (s_e^2 - s^2) \quad (4)$$

ここで、 $F(T)$ は s, t を含まない温度 T のみの正の関数である。

この速度式を等温変化の場合に適用する。等温変化であるから $F(T)$ を一定として式(4)を積分することにより s の時間変化を知ることができる。

いま、簡単のため $s^2 = X$ とし、時間 t につき積分して X について解くと次式を得る。

$$X = X_0 X_e / [X_0 + (X_e - X_0) \exp\{-X_e F(T)t\}] \quad (5)$$

ここに X_e は平衡規則度 s_e の 2 乗であり、 X_0 は $t=0$ における X の値であるが、式の性質上 $X_0=0$ のときは規則化が進行しないので、実験の解析には初期値として 0 でないある値を入れる必要がある。この式(5)の X と諸物理量との関数関係を見出せば実験結果の解析が可能となる。

本研究では、FeCo の規則化に伴う格子定数の等温変化を測定した。したがって、規則度 s と格子定数 P との関係を見出す必要がある。ここでは、格子定数の焼入れ温度依存性と規則度のそれとが類似していること、また、 α, β 両副格子の互換対称性から考えて、常温における格子定数 P を s の簡単な偶関数としてつぎの式を仮定する。

$$P = A + BX \quad (6)$$

ここに A, B は温度や規則度によらぬ定数である。さらに、式(5)において $X_0/X_e = a, X_e F(T) = 1/\tau$ として解 X を式(6)に代入する。

$$P = A + B X_0 / \{a + (1-a) \exp(-t/\tau)\} \quad (7)$$

この式(7)に含まれる四つのパラメータ A, B, X_0, τ を適当にとって実験データに合わせるにより反応に関する情報を得ることができる。もし、このようにして四つのパラメータが決定されたとすれば、 $X_e F(T) = 1/\tau$ の関係より $F(T)$ の温度依存性がわかり、ひいては見かけ上の活性化エネルギーを求めることができる。

3. 解 析

上記の速度式を用いて、FeCo 合金の規則化に伴う格子定数の等温変化を解析する。まず、格子定数 P と規則度 s との関数関係を見出すために、Fig. 2 に実験より求めた各温度における格子定数の平衡値を、B-W 理論から求めた平衡規則度の 2 乗の関数としてプロットしたものを示す。実線は実験値を用い式(6)の仮定のもとに最小 2 乗法により A, B を決定して引いた直線であり、このグラフから本研究での温度領域では式(6)が非常に良く成り立っているといえる。なお、Fig. 2 において $X=0.0$ の所の実験値は、800°C から焼入れた不規則状態の格子定数である。これで式(7)における四つのパラメータのうち A, B は決定されたわけであるが、残り二つのパラメータを決定するため、初期値 s_0 と τ を変化させて実験値に合う理論曲線を電子計算機を用いて求めた。Fig. 3 に 500°C と 600°C において、初期値 $s_0 = 0.40$ と $s_0 = 0.15$ の場合との理論曲線が示されている。

前述の Fig. 2 から、規則度の初期値はほとんど 0 と考えられるにもかかわらず、Fig. 3 のグラフに示されたように 600°C を除いて他の温度では、 s の初期値を 0 に近くとる

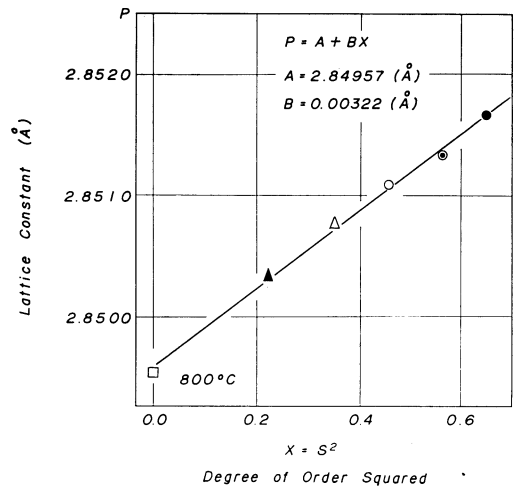


Fig. 2 Relation between the lattice constant, measured at room temperature, and the degree of order squared in equilibrium state, calculated from the B-W theory.

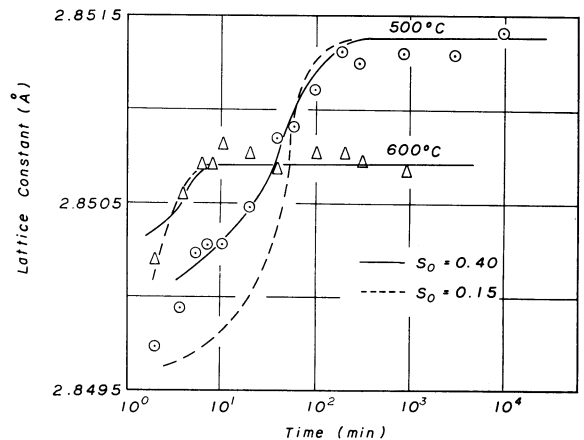


Fig. 3 Change in the lattice constant with annealing time at 500 and 600°C. \odot and \triangle are the experimental values, and the solid and dashed curves are the theoretical fit with different values for the initial degree of order.

ほど変化の初期で大きくずれ、そのずれは温度が低くなるほど著しくなる。そして、全温度領域で実験値を最もよくあらわす初期値は $s_0 = 0.40$ 程度となる。このことから、われわれの速度式は規則化初期の段階を良く表わすことができず、ある程度規則化が進行したのちに適用できるのではないかと推察される。この考えに立てば、全温度領域で規則度の初期値 s_0 をすべて同じ値にする必要性はなくなるので、最小 2 乗法により実験値に最適の見かけの初期値 s_0 と緩和時間 τ を決定した。低温側 450°C と 550°C の理論曲線が Fig. 4 に、高温側 550°C と 600°C の理論曲線が Fig. 5 に実験値とともに示されている。550°C 以上の高温側では理論曲線と実験値が非常に良く一致しているが、低温側ではやはり変化の初期段階で両者が少しずれ、450°C では特にその差が大きい。

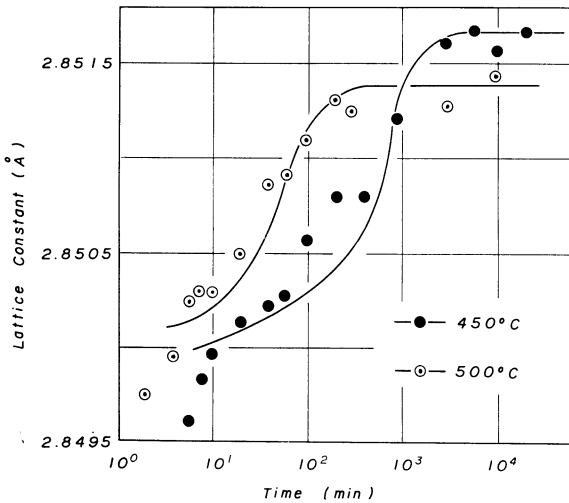


Fig. 4 Change in the lattice constant with annealing time at 450°C (●) and 500°C (○), and the corresponding theoretical fit (solid curves).

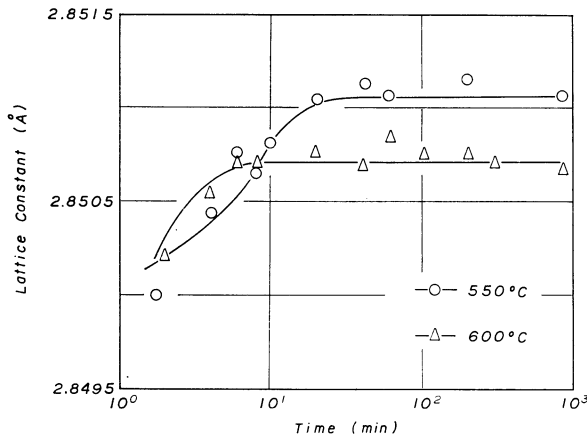


Fig. 5 Change in the lattice constant with annealing time at 550°C (○) and 600°C (Δ), and the corresponding theoretical fit (solid curves).

また、みかけ上の初期値をみると、Fig. 6 に示すように、その温度における平衡規則度の約 50% 程度に相当している。

以上のようにして求めた各温度における τ と B-W 理論から求めた X_e から、みかけ上の活性化エネルギーを求める。速度式(4)において、 $F(T)$ は s, t を含まない温度 T のみの正の関数としたが、ここで、みかけ上の活性化エネルギーを ξT_c 、原子振動数因子を C としてつぎのように仮定する。

$$F(T) = C \exp(-\xi T_c/T) \quad (8)$$

この式(8)と $F(T) = 1/(\tau X_e)$ の関係を用い $F(T)$ の逆数の対数と温度 T の逆数との関係を Fig. 7 に示す。これから、最小 2 乗法によりみかけ上の活性化エネルギーと原子振動数因子を求めると、 $\xi = 26.43$ 、 $C = 6.92 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ を得る。Fig. 7 の実線はこの値を用いて引いた直線である。

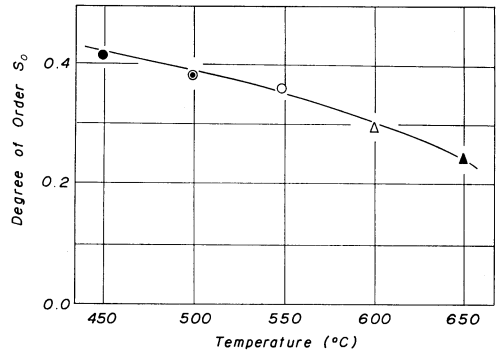


Fig. 6 Initial degree of order at various temperatures, which are obtained from experimental values by the use of a least squares method. Solid curves represents $s_0 = 0.52 s_e(T)$.

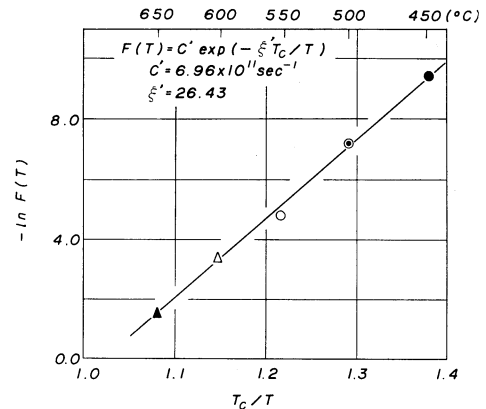


Fig. 7 Variation of relaxation time with reciprocal temperature. ($T_c = 1000^\circ\text{K}$)

4. Takagi-Oguchi の式との対応

本研究の速度式は前記のように互換対称性、平衡条件と安定性という物理的考察から求めた近似式であり、特定のモデルを仮定していないので、規則化機構の素過程のいかんにかかわらず一般的に成り立つという利点を持っている。しかし一方では、この式をもとにして得られるパラメーターの物理的意味は判然としない。そこで、これらのパラメーターの物理的意味を明確にするために規則変態の素過程を考慮して導き出された速度式、たとえば Takagi-Oguchi の式、と対応させてみる。

まず式(8)において、本研究での温度範囲では T_c/T はほとんど定数とみなせるので、あとの便宜上 $C = C' T_c/T$ とする。すなわち、速度式(4)をつぎのように表わす。

$$ds/dt = 1/2 C' T_c/T \exp(-\xi T_c/T) s(s_e^2 - s^2) \quad (9)$$

また、Takagi-Oguchi の式⁽²⁾

$$ds/dt = C'' T/T_c \exp(-\xi' T_c/T) \{ (1-s)^2 \exp(2T_c s/T) - (1+s)^2 \exp(-2T_c s/T) \} \quad (10)$$

において、 $\{ \}$ の中を $T_c s/T = 0$ のまわりに Taylor 展開し、高次の項を省略すると次式が得られる。

$$ds/dt = 2C'' T_c/T \exp(-\xi' T_c/T) (1 - T_c/3T) s (s_e^2 - s^2) \quad (11)$$

さらに、つぎのような近似を行なう。

$$1 - T_c/3T = \exp(-T_c/3T) \quad (12)$$

すなわち、Takagi-Oguchi の式は最終的に次式で近似される。

$$ds/dt = 2C'' T_c/T \exp\{- (\xi' + 1/3) T_c/T\} s (s_e^2 - s^2) \quad (13)$$

この Takagi-Oguchi の式(13)と速度式(9)を対応させることによってつぎの関係を得る。

活性化エネルギーとして

$$\xi = \xi' + 1/3 \quad (14)$$

原子振動数因子として

$$C' = 4C'' \quad (15)$$

これで本研究の速度式から得られる諸定数の物理的意味を定義できたことになる。ここで式(14)、(15)で関係づけられた速度式(9)と Takagi-Oguchi の式(10)との各温度における近似の程度をみるために、(9)、(10)両式の右辺を $C'' T_c/T \exp(-\xi' T_c/T)$ で割ったものの比較を Fig. 8 に示す。両者は低温側で多少のずれをみせているが、本実験の温度範囲では良好な一致をみせている。

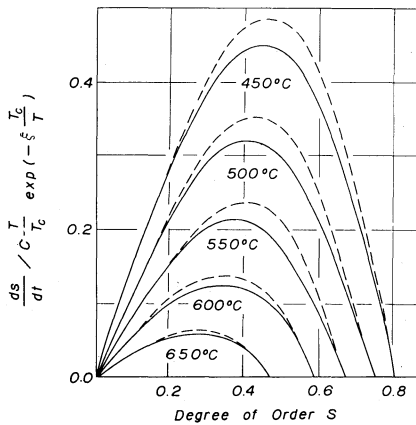


Fig. 8 Rate of change in the degree of order s as a function of s and T . Solid curves are the rate given by Takagi and Oguchi⁽²⁾, Eq. (10), and dashed curves our general one given by Eqs. (4) and (8) with (14) and (15).

5. 考 察

Fig. 7 から得られた ξ と C から、Takagi-Oguchi の式と対応させた式(14)、(15)を用いて活性化エネルギーと原子振動数因子を求めると、それぞれ 52.0 kcal/mol, $1.25 \sim 1.60 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ である。この活性化エネルギーの値は、黒木、松田ら⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾が FeCo の 550°C 異常を速度論的に解釈したときに用いた値 63 kcal/mol, Fishman ら⁽¹¹⁾が実験から求めた拡散の活性化エネルギー 55~60 kcal/mol と若干異なるが、最近、横山、武澤⁽⁸⁾が FeCo(50:50)の電気抵抗の等温過程の実験から求めた 51 kcal/mol と良く一致

している。ただ、Fig. 4 と Fig. 5 からわかるように速度式から得られた理論曲線と実験値は、高温側では非常によい一致をみているが、低温側では変化の初期で大きくずれている。これは、この速度式で考慮されていない初期段階の反応が高温側では早く終り、格子定数の測定にほとんど影響を及ぼさないが、低温側では初期反応が遅く、測定結果にも影響を及ぼすためと考えられる。600°C と 550°C におけるすべての実験値を用いて得た緩和時間は 600°C で 1 min, 550°C で 4 min 程度であり、初期段階の緩和時間はこれよりも短かく、Fig. 5 のグラフはほとんど初期段階が終ったあとの測定結果を採用したことになり、その結果実験結果と理論曲線が一致する。特に 650°C では、1 min 以内に反応は終り、Fig. 1 に示されたように測定結果が時間変化を示さず直線となったと考えられる。これに反し、500°C と 450°C における初期段階の緩和時間は、600°C や 550°C のそれよりも長いと考えられ、Fig. 4 に示されたように 500°C と 450°C 焼鈍の場合、ある時間以降は理論曲線と良い一致をみているが反応の初めでは実験値と理論値とがずれている。したがって、本研究の速度式は、各々の温度における平衡規則度の約 50% 程度に達するまでの初期段階を除いて、その後の反応過程は非常によく再現しているといえる。なお、初期段階の変化が、本研究の速度式でよく表わせない理由として、つぎの二つが考えられる。第 1 は、過剰空孔の問題。すなわち、この速度式には過剰空孔の寄与は考慮されていないが高温の不規則状態から焼入れられた試料には当然空孔が存在すると考えられ、この影響が初期の段階に現われると思われる。それは、高温側では早く消滅し、低温側では長時間影響を及ぼすであろう。

第 2 は、われわれの速度式は均一な規則化の進行を仮定しているが、実際には Cu_3Au における Weisberg らの報告⁽⁶⁾と同じように不規則状態からの規則化過程において、初期には規則核の生成、成長という不均一な過程を含んでいるのではないかと考えられること。

これらのことについては、さらに研究を続ける予定である。

IV. 総 括

FeCo(50:50)規則合金の規則化に伴う格子定数の等温変化を X 線回折で測定し、B2 型規則合金における α, β 両副格子の互換対称性、平衡条件とその安定性という物理的考察から導き出した速度式で解析した結果、つぎのことが明らかになった。

(1) FeCo 規則合金の等温過程における規則化の活性化エネルギーとして 52.0 kcal/mol を得た。

(2) 本研究の速度式は、FeCo 合金の規則化の等温過程において、その初期段階を除き、実験結果をよく表わしている。

(3) 規則化の初期の段階は、本研究の速度式でよく表わせないがその理由として過剰空孔の影響があるため、もしくは不均一な過程を含むためなどが考えられる。

終りに、素材を鍛造加工していただいた福岡県立金属工業試験場の方々に感謝します。

文 献

- (1) W.L.Bragg and E.J.Williams : Proc. Roy. Soc. (London), **A 145**(1934), 699.
- (2) Y.Takagi and T.Oguchi : Bull.Tokyo Inst.Tech., **B 3**(1950), 211.
- (3) G.J.Dienes : Acta Met., **3**(1955), 549.
- (4) A.S.Nowick and L.R.Weisberg : Acta Met., **6**(1958), 260.
- (5) L.R.Weisberg and S.L.Quimby : Phys.Rev., **110**(1958), 338.
- (6) D.T.Keating and B.E.Warren : J.Appl. Phys., **22**(1951), 286.
- (7) R.Feder, M.Mooney and A.S.Nowick : Acta Met., **3**(1955), 266.
- (8) 横山 亨, 武澤 隆 : 金属学会誌, **35**(1971), 860.
- (9) 松田日出彦, 黒木博憲, 江口鉄男 : 金属学会誌, **35**(1971), 774.
- (10) 黒木博憲, 松田日出彦, 江口鉄男 : 金属学会誌, **38**(1974), 8.
- (11) S.G.Fishman, D.Gupta and D.S.Lieberman : Phys.Rev., **B 2**(1970), 1451.