

B2型規則合金の規則化過程に関する速度論的研究

田原, 良信

<https://doi.org/10.11501/3130968>

出版情報 : 九州大学, 1997, 博士 (工学), 論文博士
バージョン :
権利関係 :

第5章 FeCo合金の等速昇温規則化過程

5.1 緒言

一般に、高温から焼入れられた試料は多くの過剰空孔を含み、その後の昇温に伴う過剰空孔の移動・消滅は、試料の種々の物理量変化に大きな影響を与える。例えば、 β -CuZn合金⁽⁷⁰⁾⁽⁷¹⁾の残留電気抵抗の特異な焼入れ温度依存性は凍結された単空孔と複空孔濃度の変化で説明される。また、第1章で述べたように、規則-不規則変態温度以上の温度領域から急冷した不規則合金には、その後の昇温過程で過剰空孔の移動、消滅に伴う規則化(ステージI)と平衡空孔の移動による規則化(ステージII)との、いわゆる2段階の規則化過程が存在することが報告^(56-61, 72, 73)されている。しかし、FeCo合金についてはこのような2段階規則化の報告はない。われわれは第4章において、不規則領域から焼入れたFeCo合金(粉末試料)の格子定数の等温変化を測定し、比較的低温領域において焼鈍した場合、格子定数が明瞭な2段階の変化を示すことを示した。この実験事実を過剰空孔の時間変化まで考慮した一般的速度式で解釈し、FeCo合金の空孔の形成エネルギーと移動エネルギーの合理的な値を得るとともに、格子定数の2段階変化が過剰空孔に起因することを明らかにした。しかし、昇温過程では規則化過程を論ずる物理量としての格子定数の測定は困難であり、広く利用されている比熱や電気抵抗⁽³¹⁾⁽⁴⁴⁾測定ではその精度

にも問題があるため、前述したように2段階変化は他の研究者によっては報告されていない。Mitsuiら⁽⁷⁴⁻⁷⁶⁾は種々の規則合金の昇温過程におけるDTAと電気抵抗率の変化を測定し、Cu-15at%Pdの抵抗率が T_c 直下で異常な変化を示すことを見出すとともに、電気抵抗率と規則度および過剰空孔との関係を詳細に議論した。Pfeilerら⁽⁷⁷⁾⁽⁷⁸⁾は液体窒素温度で電気抵抗率を測定する方法が、SROとLROが同時に起こる場合もしくは規則化過程における機械的、熱的な処理の影響が混在するような場合には、非常に有効な実験手段であることを示した。しかし、FeCo合金についてはこのような電気抵抗率と規則度および過剰空孔の間との関係や実験手段についての議論は十分にはなされてはいない。

FeCo合金の規則化に伴う電気抵抗の変化は多くの研究者により測定されているが、その解析は主に平均場近似⁽⁷⁹⁾⁽⁸⁰⁾を用いてなされてきた。Goedsche⁽⁸¹⁾はFeCo合金の α - γ 変態を論ずる目的で抵抗率の変化を解析したが、その際、抵抗率に及ぼす磁氣的散乱とフォノン散乱の寄与を見積もり、約700K以上の温度領域では磁氣的散乱の効果が大きいことを示し、規則-不規則変態点 T_c における抵抗率の特徴的な変化を理論的に説明した。しかし、不規則領域の1000K以上の温度領域では実験値と理論値とが良く一致したが、規則領域の1000K以下ではそれらの間に大きなずれを生じた。また、Freitasら⁽⁸²⁾は抵抗率とCo組成比との関係を規則領域と不規則領域から焼入れた試料を用い、液体ヘリウム温度や液体窒素温度で詳

細に調べるとともに，理論的に40 at % Co以下の濃度では規則化に伴い抵抗率が增加するが，それ以上の濃度では減少することを示した．しかし，規則度との関連については言及していない．一方，電気抵抗率の温度微係数 (α_R)は，FeCo合金の α - γ 変態を論じる目的でSeehraとSilinsky⁽⁸³⁾により最初に測定された．その際，特に1100 K以下の温度領域では0.5 K/minのゆっくりした昇温速度で測定を行い，規則-不規則変態点 $T_c=1003$ Kにおいて α_R が大きなピークを示すことを見出し，規則化過程を論ずる量としての α_R の有効性を実験的に示した．しかし，彼らの実験は“550℃変化”が明瞭に判別できない程度の実験精度であった．また，Kurokiら⁽²²⁾は試料形状を工夫し等速昇温規則化に伴う α_R の変化の詳細な実験を行い， β -CuZn合金⁽⁴⁶⁾と同様に α_R がほぼ比熱と直線関係にあり，しかも等速昇温過程でかなり広い速度範囲において比熱より高い精度の測定ができることを示した．また，FeCo合金に特徴的な“550℃変化”を速度論的に説明するとともに α_R と規則度および空孔濃度との関係について言及した．しかし，彼らの理論では磁氣的散乱の取り扱いが定量的になされなかったために，理論と実験値との直接的な比較検討が困難であった．

本章では，等速昇温過程におけるFeCo合金の電気抵抗の温度微係数の測定とその解析について述べる．本研究では実験方法を工夫することでさらに α_R の測定精度を上げ，規則領域から焼入れたのちの等速昇温に伴う α_R の変化を測定した．また，この

α

R から磁氣的散乱やフォノン散乱の影響を除去した規則度のみに
よる電気抵抗の温度微係数 $\Delta \alpha_R$ が，規則度の2乗 X とその温度
微分 dX/dT に比例することを見出し，実験結果の直接的な解
析を可能とした．さらに，第2章で導出した等速昇温過程に対
する一般的速度式を $\Delta \alpha_R$ の実験結果の解析に適用し，過剰空孔
の時間変化と規則度の変化との関係を詳細に議論した．さらに，
液体窒素温度での電気抵抗から残留電気抵抗率を求め，残留抵
抗率と規則度との関係および規則度が電気抵抗の各散乱項に及
ぼす影響も定量的に見積もり，FeCo合金の等速昇温規則化過
程を総合的に検討した．

5.2 実験結果

熱処理(ii)の徐冷試料を種々の一定速度で昇温した場合の
 R/R_d を Fig.5-1 に，その温度微係数 α_R の温度変化を Fig.5-
2 に示す．同じく，熱処理(iii)の焼入れ試料を $\Phi = 4\text{K}/\text{min}$ で昇
温した場合の R/R_d と α_R の温度変化を，それぞれ Fig.5-3 と
Fig.5-4 に示す．いずれの場合も R/R_d は単調に増加し，その
変化はあまり大きくなく，1000K付近でわずかな折れ曲がり
を示しているだけである．これに対して α_R の変化は大きく，い
ずれも規則-不規則変態に対応する1000K付近に大きなピークを
持つ．Fig.5-2の徐冷試料では，800K付近にいわゆる“550
℃変化”を示す小さなピークが明瞭に認められ，昇温速度が早
くなるにつれて高温側にずれている．また，Fig.5-4の焼入れ
試料では，740K付近で α_R は一旦減少しており，焼入れ温度が

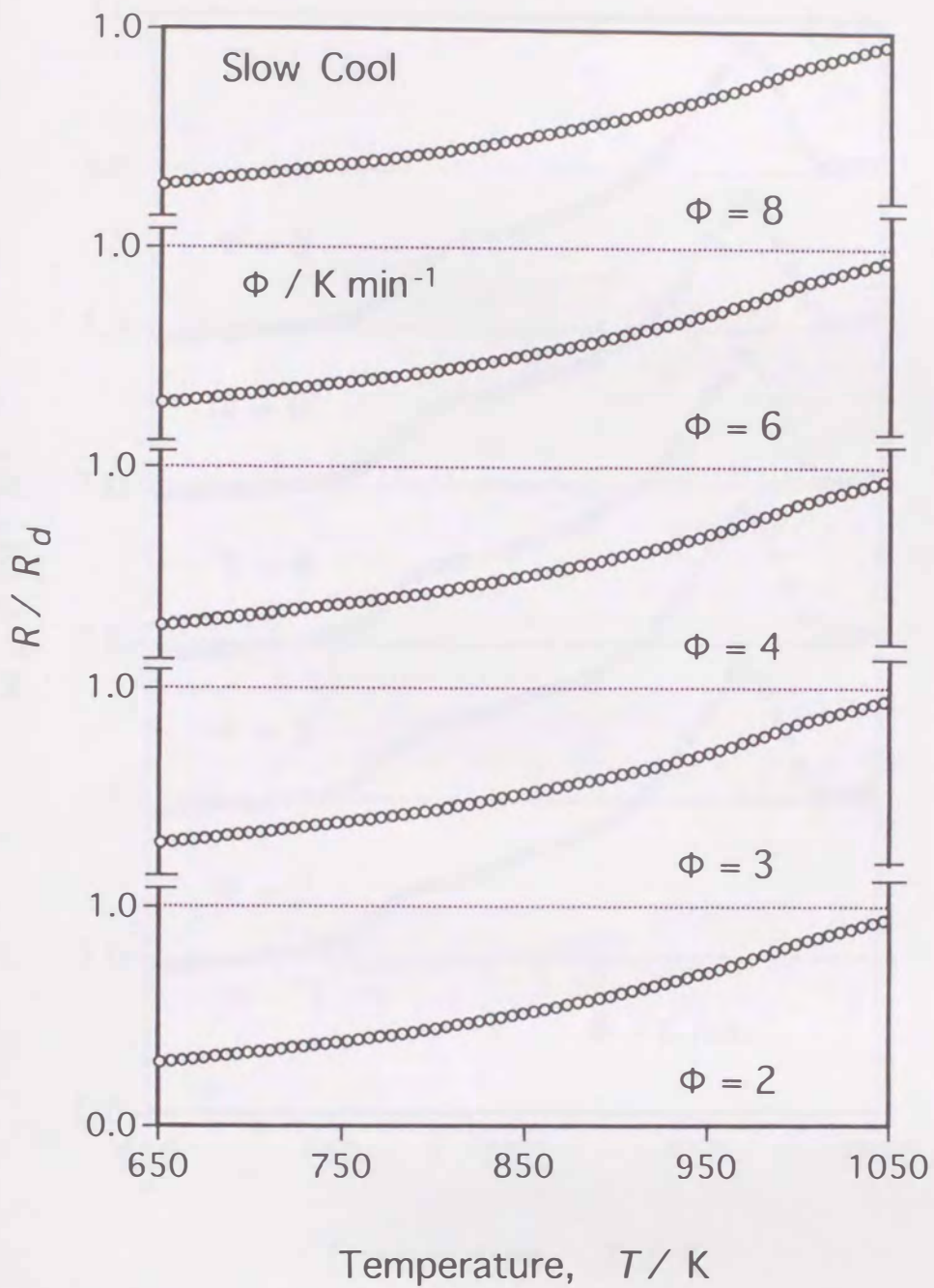


Fig.5-1 Variation of the electrical resistivity R/R_d of FeCo alloys measured with the various rates after cooling from 1073K.

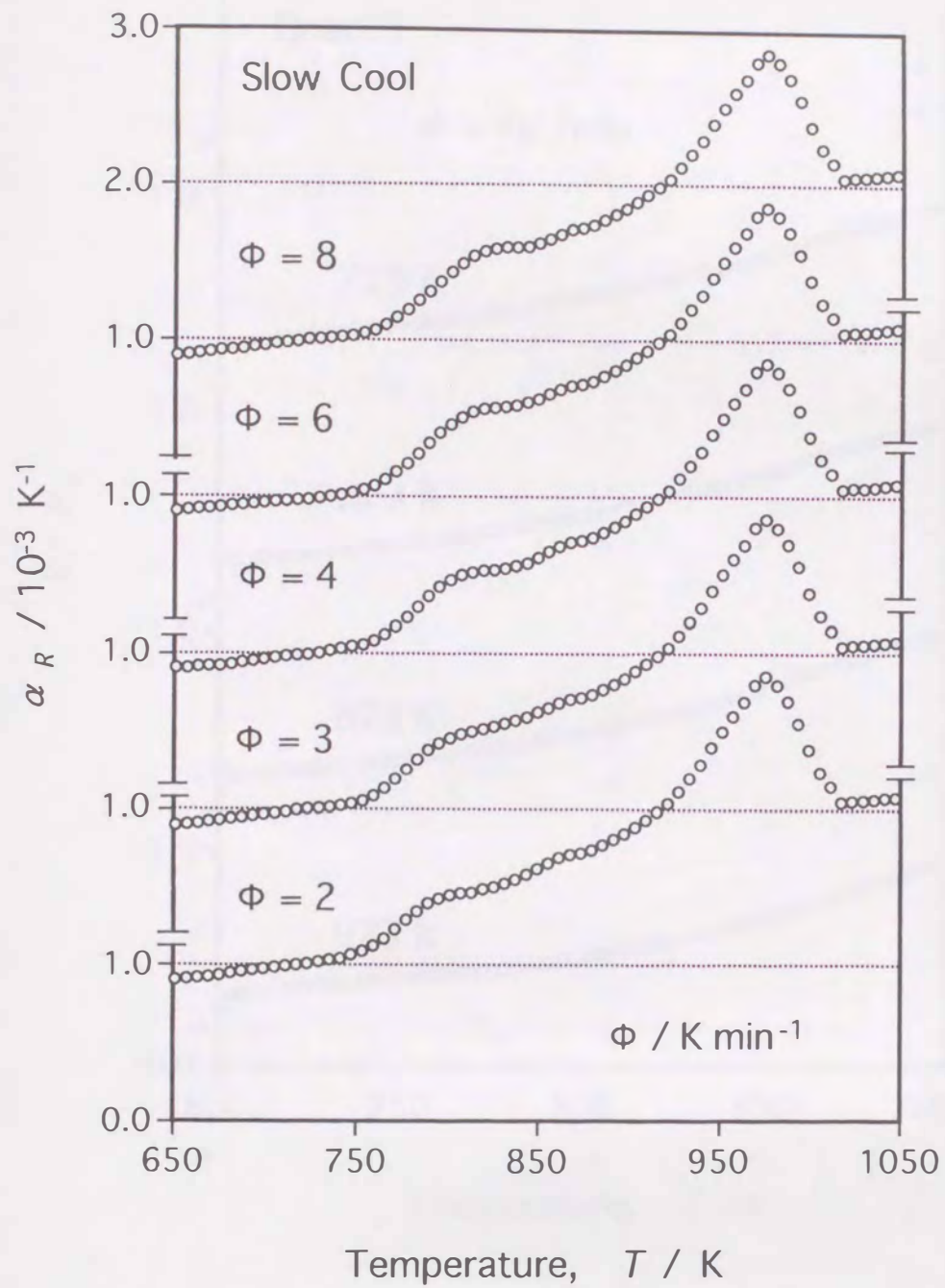


Fig.5-2 Variation of the temperature derivative of electrical resistivity α_R measured with the various rates after cooling from 1073K.

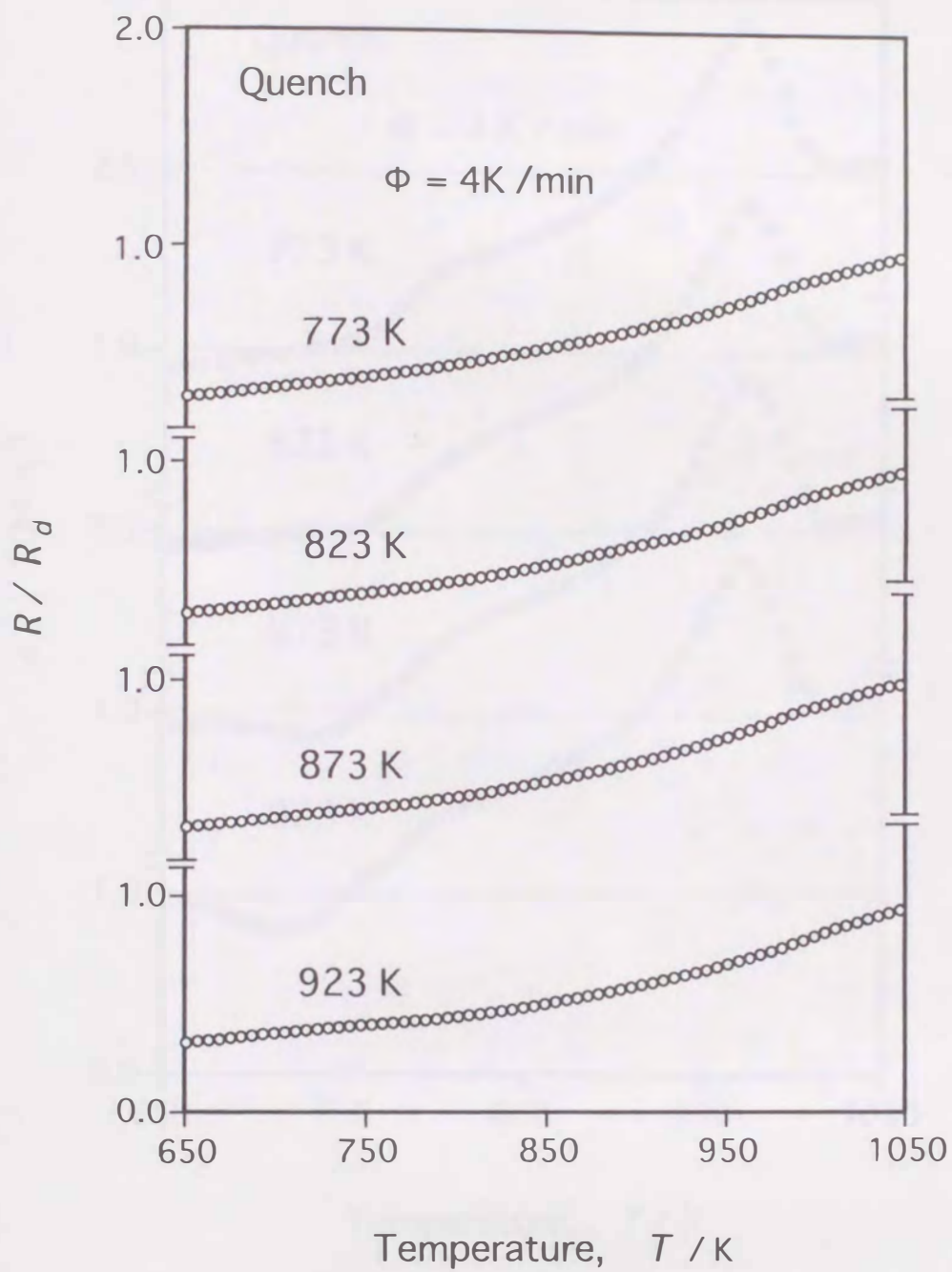


Fig.5-3 Variation of the electrical resistivity R/R_d of FeCo alloys measured with the constant rate of increasing temperature $\Phi=4\text{K/min}$ after quenching from various temperatures.

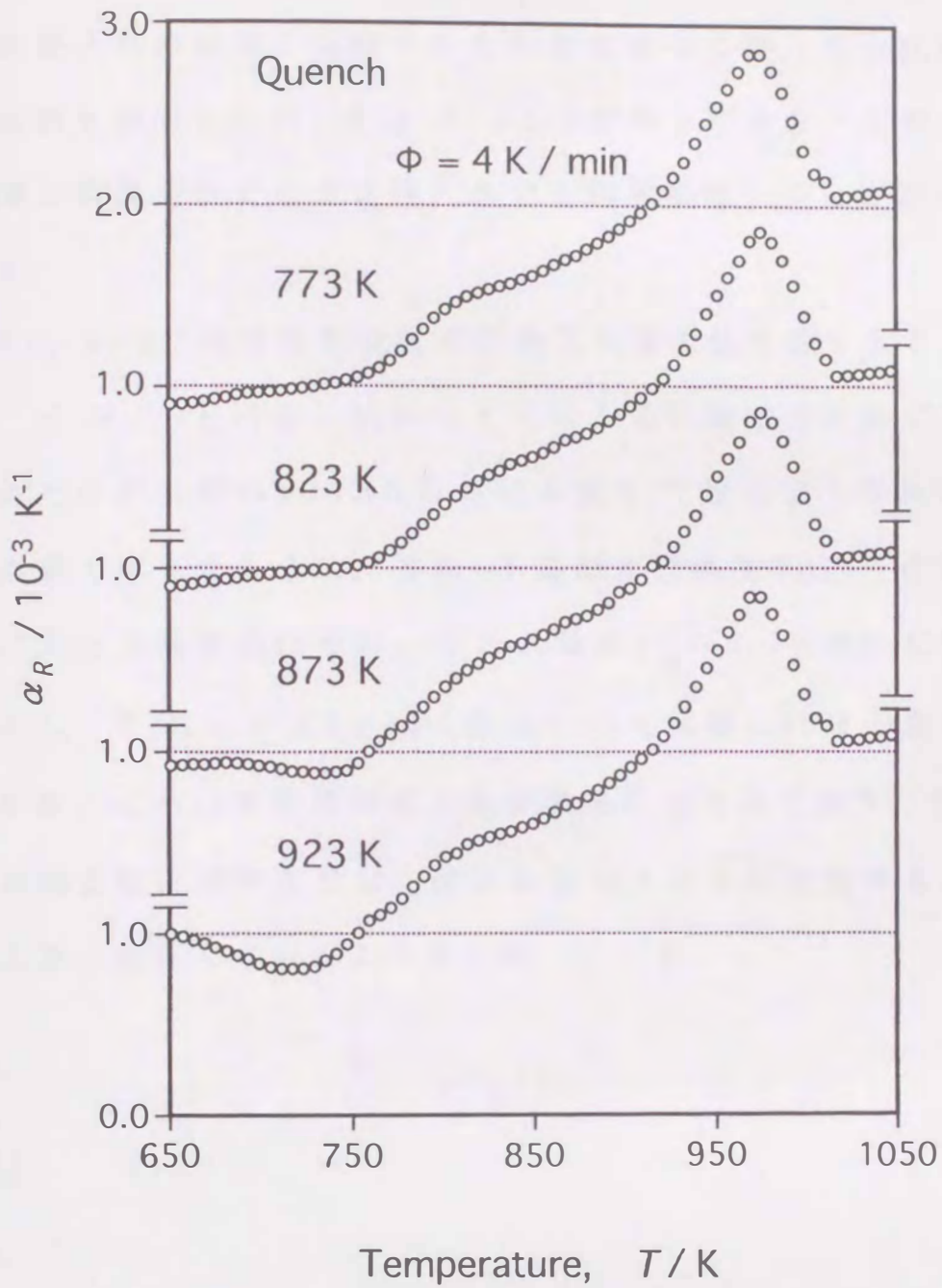


Fig.5-4 Variation of the temperature derivative of electrical resistivity α_R measured with the constant rate of increasing temperature $\Phi=4\text{K/min}$ after quenching from various temperatures.

高くなるほどその変化は大きい。なお、873K焼入れの場合、ガス焼入れの結果と比較するため水塩水中に焼入れた試料の電気抵抗も測定したが、Fig. 4-4とほぼ同じであり、本章の温度領域と昇温速度ではガス焼入れでも問題はないことが確認できた。

Fig. 5-5に残留電気抵抗率の焼入れ温度依存性を示す。ただし、式(3-1)と同様に試料サイズによる実験誤差を防ぐため、それぞれの試料の1073Kにおける値 R_d で規格化してある。図に点線で示したように、規則-不規則変態温度 T_c 以下の温度領域における残留抵抗率は、焼入れ温度 T_0 の3.15乗に比例して減少し、 T_c 以上ではCu-Pd合金⁽⁷⁶⁾と同様にほぼ一定になっている。これは本研究の焼入れが満足になされており、 T_c 以下の残留抵抗率の変化は、焼入れ温度とともに変化する規則度に大きく依存していることを示唆している。

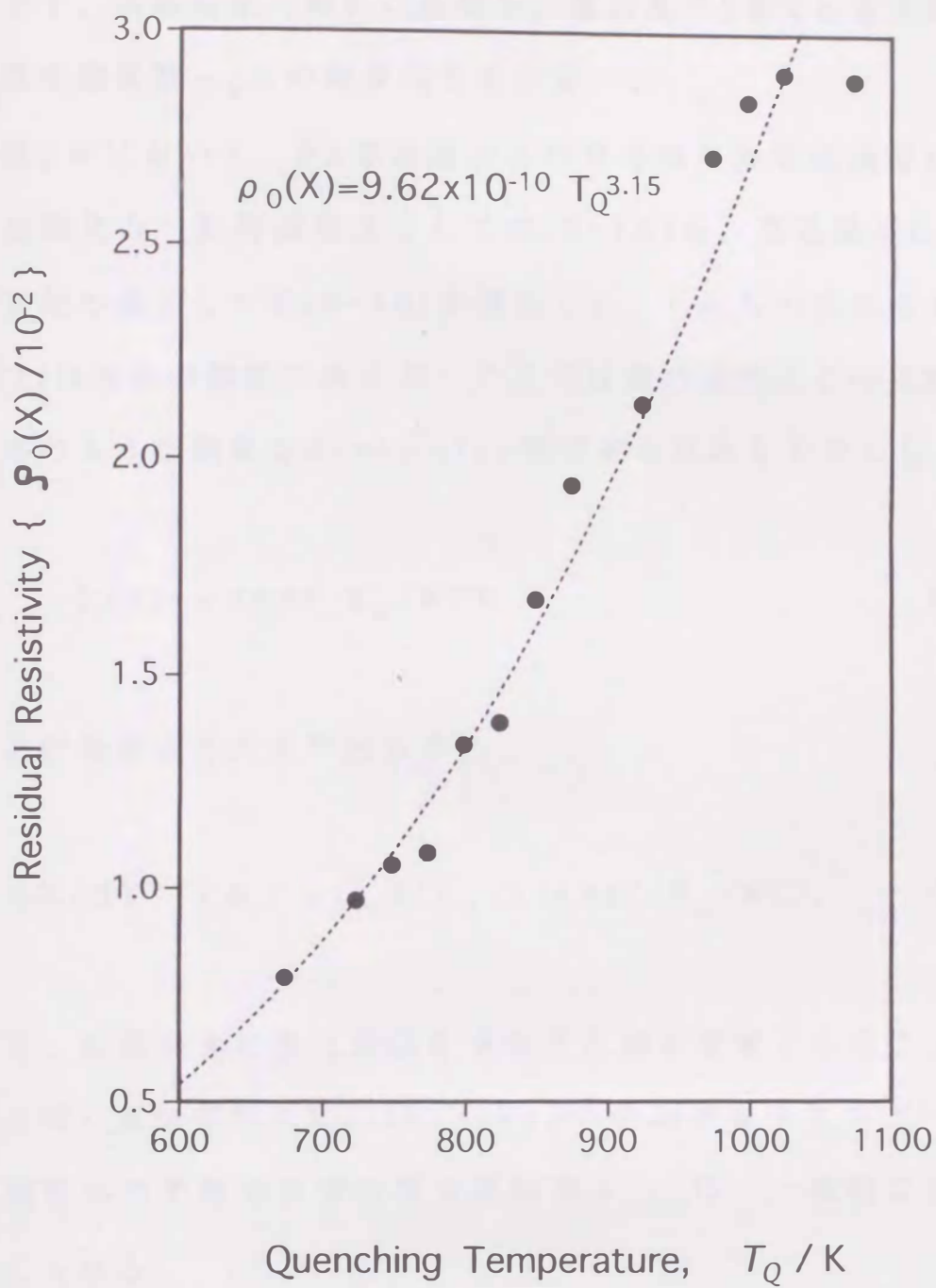


Fig.5-5 Relationship between the residual resistivity and the quenching temperature T_Q . The dotted curve corresponds to $\rho_0(X) = 9.62 \times 10^{-10} T_Q^{3.15}$.

5.3 α_R と規則度の関係式

まず、実験結果の解析に必要な、規則度の2乗 X と電気抵抗率の温度微係数 α_R との関係式を求める。

第2章において、B2型規則合金の等速昇温規則化過程における規則化の一般的速度式として式(2-15)を、空孔濃度 C_v の時間変化の式として式(2-16)を導出した。これらの式に含まれる $F(T)$ は未知の関数であるが、ここでは他の速度式との比較からつぎのような簡単なArrhenius型で表わされるものとし、

$$F(T) = \nu \exp(-E_m/RT), \quad (5-1)$$

一般的速度式を次式で表わす。

$$dX/dT = 1/\Phi \cdot \nu C_v X (X_e - X) \exp(-E_m/RT). \quad (5-2)$$

一方、伝導電子の散乱原因をそれぞれ独立事象とみることができれば、電気抵抗にMatthiessenの法則が成り立つ⁽⁸⁴⁾ので、強磁性体の不規則合金の電気抵抗率 ρ_{dis} は、一般的に次式で与えられる。

$$\rho_{dis} = \rho_0 + \rho_{ph} + \rho_{el} + \rho_{sp}, \quad (5-3)$$

ただし、 ρ_0 は不純物などによる残留抵抗、 ρ_{ph} はフォノン散乱による寄与、 ρ_{el} はinterband電子-電子散乱、 ρ_{sp} は磁

氣的散乱に寄因するものである。さらに、合金が規則化した場合には、一般的に規則合金の抵抗率 ρ_{or} と ρ_{dis} との間につきの関係式が成り立つ⁽⁸²⁾。

$$\rho_{or} / \rho_{dis} = 1 - X. \quad (5-4)$$

式(5-3)において、 ρ_0 を除く第2項以下は温度Tに複雑に依存するが、本研究の測定温度範囲では ρ_{ph} がTに、 ρ_{sp} がT³に比例し、 ρ_{el} は無視できるとすれば、式(5-3)、(5-4)より次式が得られる。

$$\rho_{or} = (1 - X)(\rho_0 + aT + bT^3), \quad (5-5)$$

ここで、a, bはそれぞれフォノン散乱と磁氣的散乱項の比例定数である。したがって、一般的には式(5-5)の定数a, bを決定することにより規則合金の電気抵抗率 ρ_{or} の温度変化を解析することができる。しかし、合金系によっては規則度の各散乱項への影響が異なり、式(5-4)が成立しないことがある。例えば、Cu₃Au合金の場合、抵抗率のフォノン散乱による項は規則状態の方が不規則状態の2倍以上大きくなる⁽⁸⁵⁾。また、強磁性体のFeCo合金は本研究の温度領域である約700K以上で、フォノン散乱に比べて磁氣的散乱の効果が急激に大きくなる⁽⁸¹⁾。そこで、本研究では式(5-5)を考慮し、FeCo規則合金の電気

抵抗率 ρ_{or} をつぎのように仮定する.

$$\rho_{or} = \rho_0(1-g_1X) + a(1-g_2X)T + b(1-g_3X)T^3, \quad (5-6)$$

ただし, g_1, g_2, g_3 は各散乱項への規則化に起因する影響の項の比例定数である. この式(5-6)を温度 T で微分して整理することにより次式を得る.

$$\begin{aligned} d\rho_{or}/dT = \alpha_R = & a(1-g_2X) + 3b(1-g_3X)T^2 \\ & - (g_1\rho_0 + g_2aT + g_3bT^3)dX/dT. \end{aligned} \quad (5-7)$$

式(5-7)に含まれる dX/dT は式(5-2)で与えられるとすれば, この式に含まれる定数 a, b および g_1, g_2, g_3 を何らかの方法で決定することにより, 実験値 α_R を理論的に解析し, 等速昇温規則化過程に関する情報を得ることができる. さらに, 電気抵抗の温度微係数, 規則度および空孔濃度との間の関係をより明確にするために, α_R から磁氣的散乱やフォノン散乱の効果を除去した規則化のみに起因する温度微係数 $\Delta\alpha_R$ を求める. いま, 式(5-7)を変形すると次式を得る.

$$\begin{aligned} \Delta\alpha_R = \alpha_R - (a + 3bT^2) \\ = - (g_2a + 3g_3bT^2)X - (g_1\rho_0 + g_2aT + g_3bT^3)dX/dT. \end{aligned} \quad (5-8)$$

したがって、実験値 α_R からフォノン散乱と磁氣的散乱の項を除いた温度微係数 $\Delta \alpha_R$ が規則度と温度のみに依存するので、実験値と理論値とを直接比較検討できる。

5.4 パラメータの決定

式(5-7),(5-8)に含まれる諸パラメータの値を決定する。はじめに、Fig.5-5に示した残留電気抵抗率の実験結果から式(5-7),(5-8)に含まれる定数 g_1 と ρ_0 を決定する。簡単のため、式(5-6)の第1項を次式で表わす。

$$\rho_0(X) = \rho_0 (1 - g_1 X) . \quad (5-9)$$

したがって、Fig.5-5の残留抵抗率は、この $\rho_0(X)$ を意味している。そこで、規則度と残留抵抗率との関係を明確にするため、Fig.5-5の焼入れ温度における平衡規則度の2乗 X_e と式(5-9)で定義した $\rho_0(X)$ との関係をFig.5-6に示す。図における直線は式(5-9)の仮定のもとに T_c 以下の値を用いて最小2乗法で決定したもので、 ρ_0 、 g_1 としてつぎの値を得た。

$$\begin{aligned} \rho_0 &= 2.890 \times 10^{-2}, \\ g_1 &= 1.04. \end{aligned} \quad (5-10)$$

したがって、残留抵抗率は規則化に伴い規則度の2乗 X に比例し

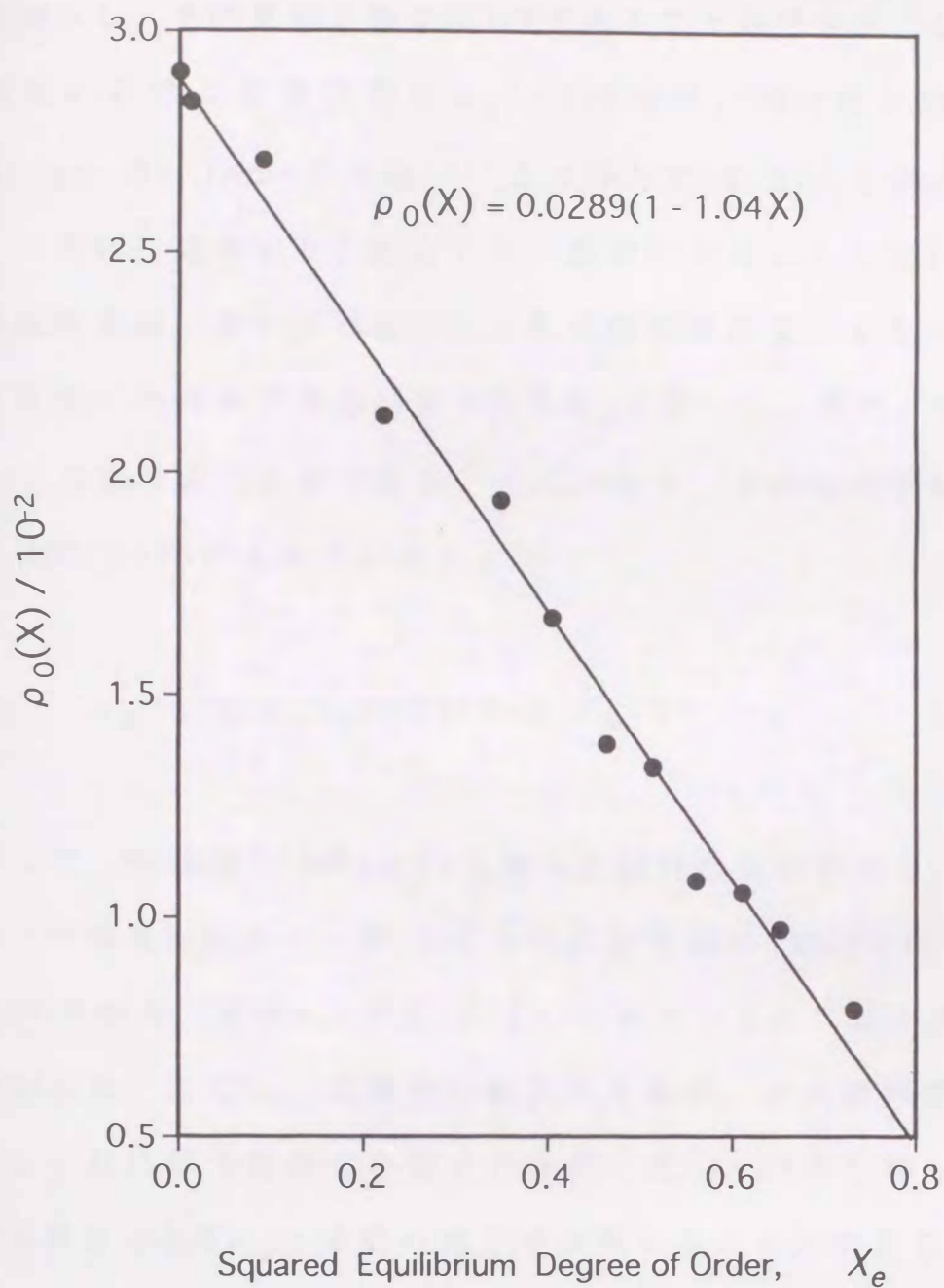


Fig.5-6 Relationship between the residual resistivity and the squared equilibrium degree of order in FeCo alloys, showing that the residual resistivity decreases approximately in proportion to X (solid line).

て減少し、その比例定数が0.03であることが分かる。なお、本研究における平衡規則度 $S_e(T)$ の値は、第4章と同様全て Bragg-Williamsの理論⁽⁴⁵⁾より得た式(4-6)より求めた。

つぎに、定数 a, b を決定する。規則化がほとんど進行しない低温領域においては X は焼入れ直後の規則度、すなわち焼入れ温度における平衡規則度の2乗 X_e に等しく、また、 $dX/dT=0$ と近似することができる。したがって、その温度領域においては式(5-7)から次式が成り立つ。

$$\alpha_R = a(1 - g_2 X_e) + 3b(1 - g_3 X_e)T^2. \quad (5-11)$$

そこで、熱処理(i)の1073K焼入れ試料の実験値から、750K以下の温度領域のデータ20点と不規則領域の1023K以上のデータ10点から、定数 a, b を式(5-11)の仮定のもとに最小2乗法で決定した。ただし、高温から焼入れた場合、その過剰空孔の消滅とそれに伴う規則化を阻止できず、式(4-6)から得られる平衡規則度の2乗 X_e と実際の値が多少異なることが考えられるが、ここでは $X_e=0$ とした。このように決定した値は、本研究の温度領域で以下のようにになった。

$$\begin{aligned} a &= 7.0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}, \\ b &= 1.8 \times 10^{-9} \text{ K}^{-3}. \end{aligned} \quad (5-12)$$

つぎに、式(5-2), (2-16)に含まれる種々のパラメータの値を

決定すれば、数値積分を行うことにより C_v および dX/dT の値が得られ、また、式(5-7)より温度微係数の理論値を決定することができる。そこで、第4章において等温規則化に伴う格子定数の変化から求めた値、すなわち、空孔の移動エネルギー $E_m = 139 \text{ kJ/mol}$ 、形成エネルギー $E_f = 91 \text{ kJ/mol}$ 、格子定数 $P = 2.85 \times 10^{-10} \text{ m}$ および原子振動数 $\nu = 0.3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ を使用し、空孔濃度の式(2-10)に含まれる定数 C は平衡空孔濃度が 1000 K で 10^{-5} のオーダーになるように $C = 1.5$ を選んだ。

5.5 α_R の解析

前節で得たパラメータの値を用いて、電気抵抗の温度微係数 α_R の実験結果を解析する。

これまでの議論では、式(5-7)に含まれる各散乱項に及ぼす規則化に起因する項の定数 g_2, g_3 、および式(2-16)に含まれる転位密度 N_d は未決定のままである。そこで、各温度から焼入れた熱処理(iii)の 750 K 以下のデータ20点を用い、式(5-11)の仮定のもとに最小2乗法で定数 g_2, g_3 を決定した。得られた値は

$$\begin{aligned} g_2 &= 0.85, \\ g_3 &= 0.01, \end{aligned} \quad (5-13)$$

であった。前述したフォノン散乱の項の比例定数 a が 10^{-5} K^{-1} のオーダー、磁氣的散乱の項の比例定数 b が 10^{-9} K^{-3} のオーダーであることも考慮すると、FeCo合金においては磁氣的散乱に及ぼす規則度の影響はかなり小さく、また、フォノン散乱に及ぼ

す影響は X に比例し，その比例定数が $6.0 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ であることが分かる．転位密度 N_d については測定された例はないが，最終的に式(5-7)で求めた理論値がFig.5-2,4の実験値 α_R を再現する値，すなわち熱処理(ii)の徐冷試料に対しては $N_d = 2.0 \times 10^{13} \text{m}^{-2}$ ，熱処理(iii)の焼入れ試料に対してはその1.5倍の値とした．これはCuZn合金⁽⁷¹⁾に対して実験的に得られた $1 \times 10^{13} \text{m}^{-2}$ とほぼ等しい．つぎに，数値積分に用いる規則度の2乗 X と空孔濃度の初期値には，焼入れ中の空孔の消滅，それに伴う規則度変化を考慮し，前述したB-Wの近似式から求めた焼入れ温度における平衡値 X_e と，式(2-10)から求めた焼入れ温度における平衡空孔濃度 $C_v(T)$ の値を補正して用いた．また，熱処理(ii)では規則度の2乗 X の初期値を0.6としたが，これは800K付近の小さなピークの高さが実験結果と一致するように決定した値であり，空孔濃度の初期値には $X=0.6$ を平衡値として持つ温度(750K)における平衡空孔濃度を用いた．初期値に関する詳細な議論は後述する．以上のパラメータの値を使用して，式(5-2),(2-13)をRung-Kutta-Gill法⁽⁸⁵⁾で数値積分した．得られた値を用い，式(5-7)で計算した理論値 α_R (黒丸)をFig.5-7に実験値(白丸)とともに示す．ただし，両方が完全に一致した場合は実験値のみを示している．700K以下の温度領域で両者にわずかなずれはあるが，全体的に理論値と実験値とはよく一致している．したがって，強磁性体B2型規則合金の電気抵抗率の温度微係数 α_R に関する本研究の式(5-7)は，実験結果をよく再現しているといえる．

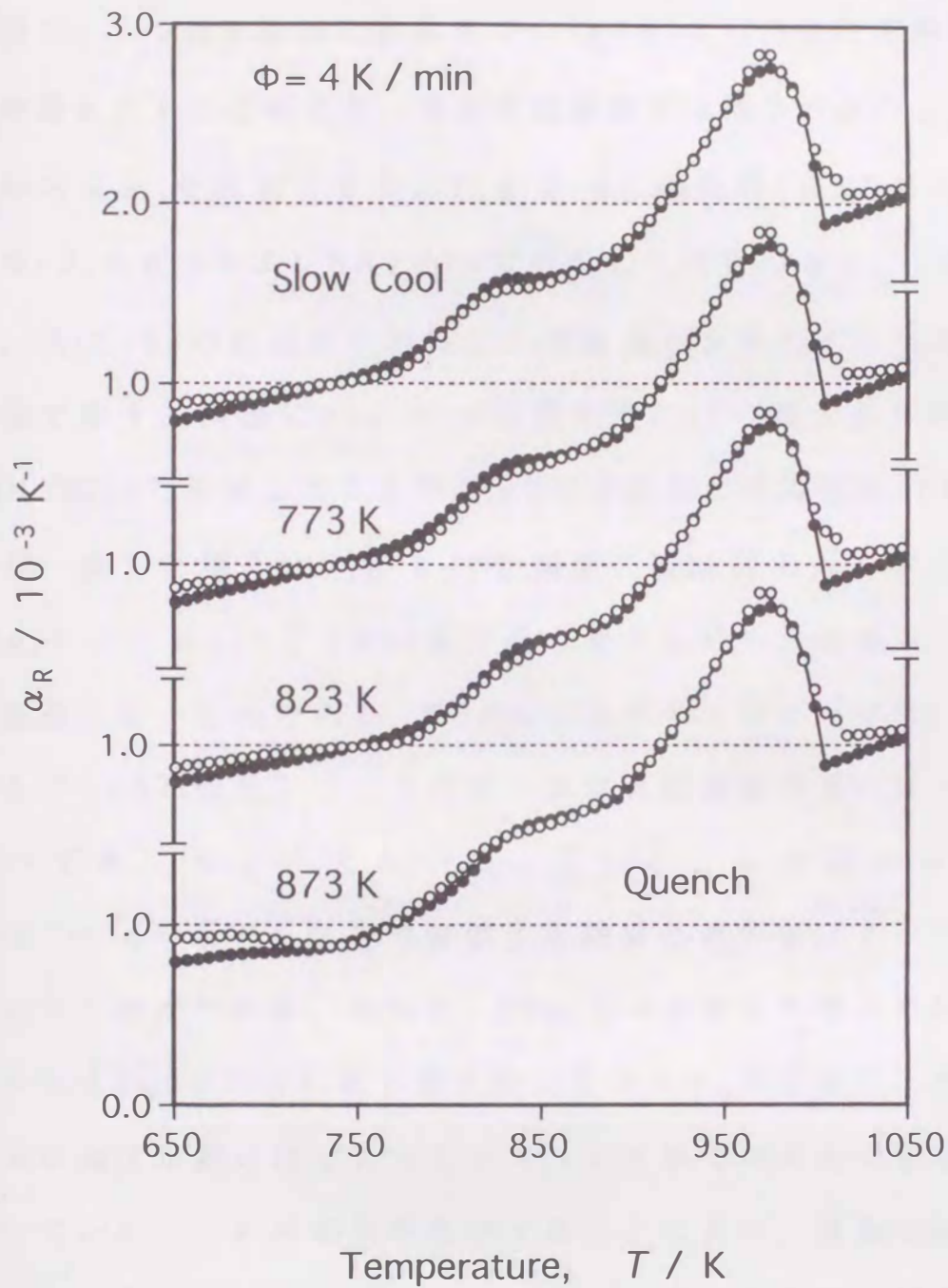


Fig.5-7 Variation of the temperature derivative of electrical resistivity measured with $\Phi=4\text{K/min}$ after various heat treatments (open circles). The solid circles are the theoretical fit given by eqs.(5-2) and (5-7).

5.6 $\Delta \alpha_R$ の解析

つぎに、 $\Delta \alpha_R$ の実験結果を解析する。式(5-7)により、前節で得た a, b の値を用いた各温度での $(a+3bT^2)$ の値と実験値 α_R との差をとることにより、規則度に依存する部分のみの α_R 、すなわち $\Delta \alpha_R$ を決定できる。Fig. 5-8に熱処理(ii)の徐冷試料を $\Phi=2, 3, 4, 6$ および 8K/min で昇温した場合の $\Delta \alpha_R$ の実験値と、式(5-8)の右辺から計算した理論値とをそれぞれ白丸と黒丸印で示す。同様にFig. 5-9に熱処理(iii)の焼入れ試料を $\Phi=4\text{K/min}$ で昇温したときの $\Delta \alpha_R$ の実験値と理論値を示す。両者が一致した場合はFig. 5-7と同様に実験値のみを示した。Fig. 5-8において、 1000K 付近の大きなピークは規則-不規則変態に伴うものである。 800K 付近の小さなピークは、いわゆる“ 550°C 変化”で、そのピークは昇温速度が早いほど高温側へずれ、そして大きくなっている。この図から、 $\Phi=8\text{K/min}$ の場合を除き理論値と実験値とが非常によく一致していることがわかる。さらに、Fig. 5-9に示した焼入れ試料においては 740K 付近に最小値を持つ負の $\Delta \alpha_R$ が存在し、それは焼入れ温度が高いほど大きくなり、わずかではあるが低温側にずれている。これらの図を比較することにより、過剰空孔が存在しない徐冷試料、または、その濃度の低い低温から焼入れた試料においては、 770K 付近まではほとんど規則化が進行せず、平衡空孔のみで規則化が進行していることがわかる。また、高温から焼入れた試料は、過剰空孔の消滅に伴う規則化のために

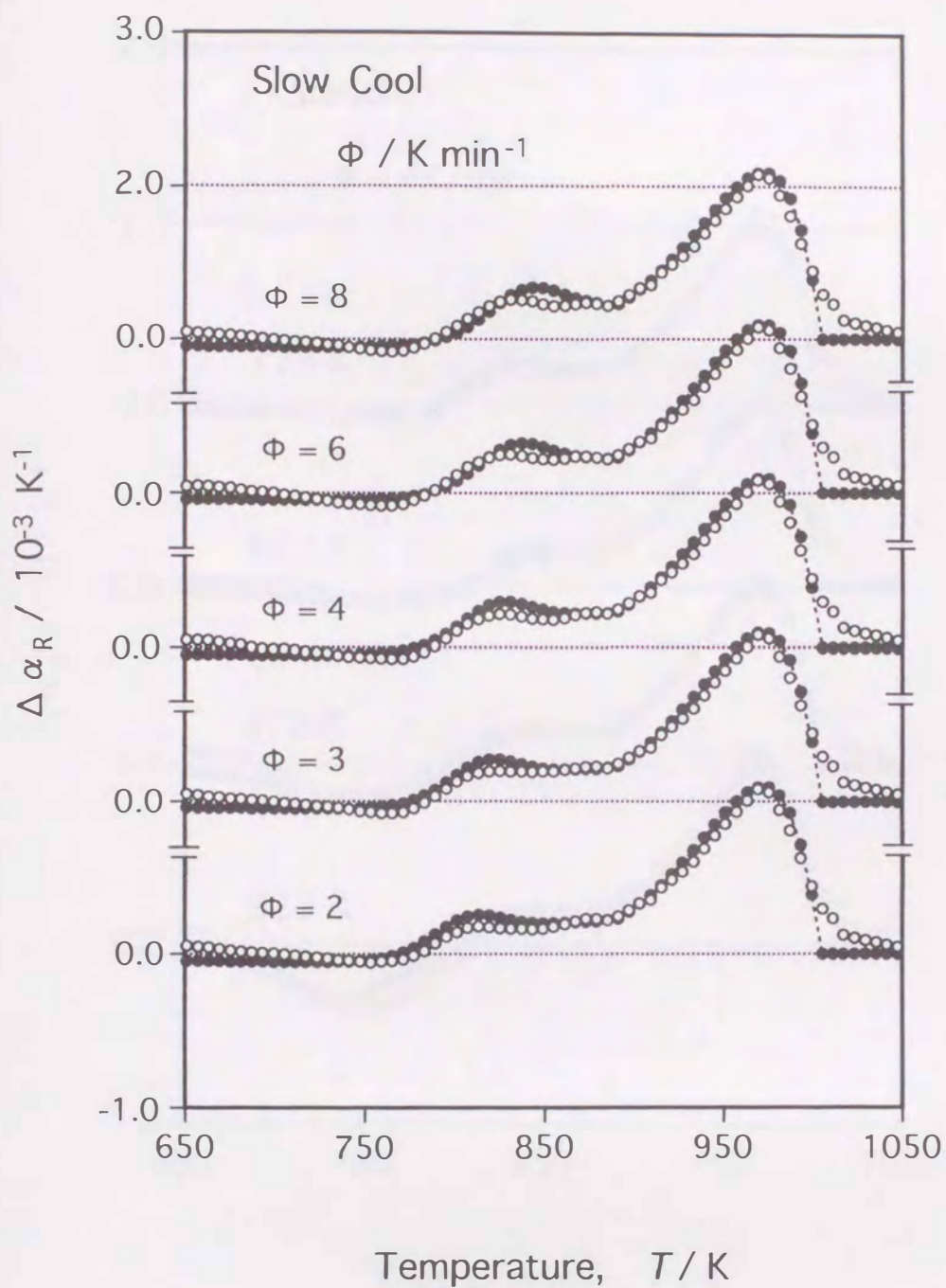


Fig.5-8 Variation of $\Delta \alpha_R$ caused by only the ordering, measured with various after cooling from 1073K (open circles). The solid circles are the theoretical fit given by eqs.(5-2) and (5-8).

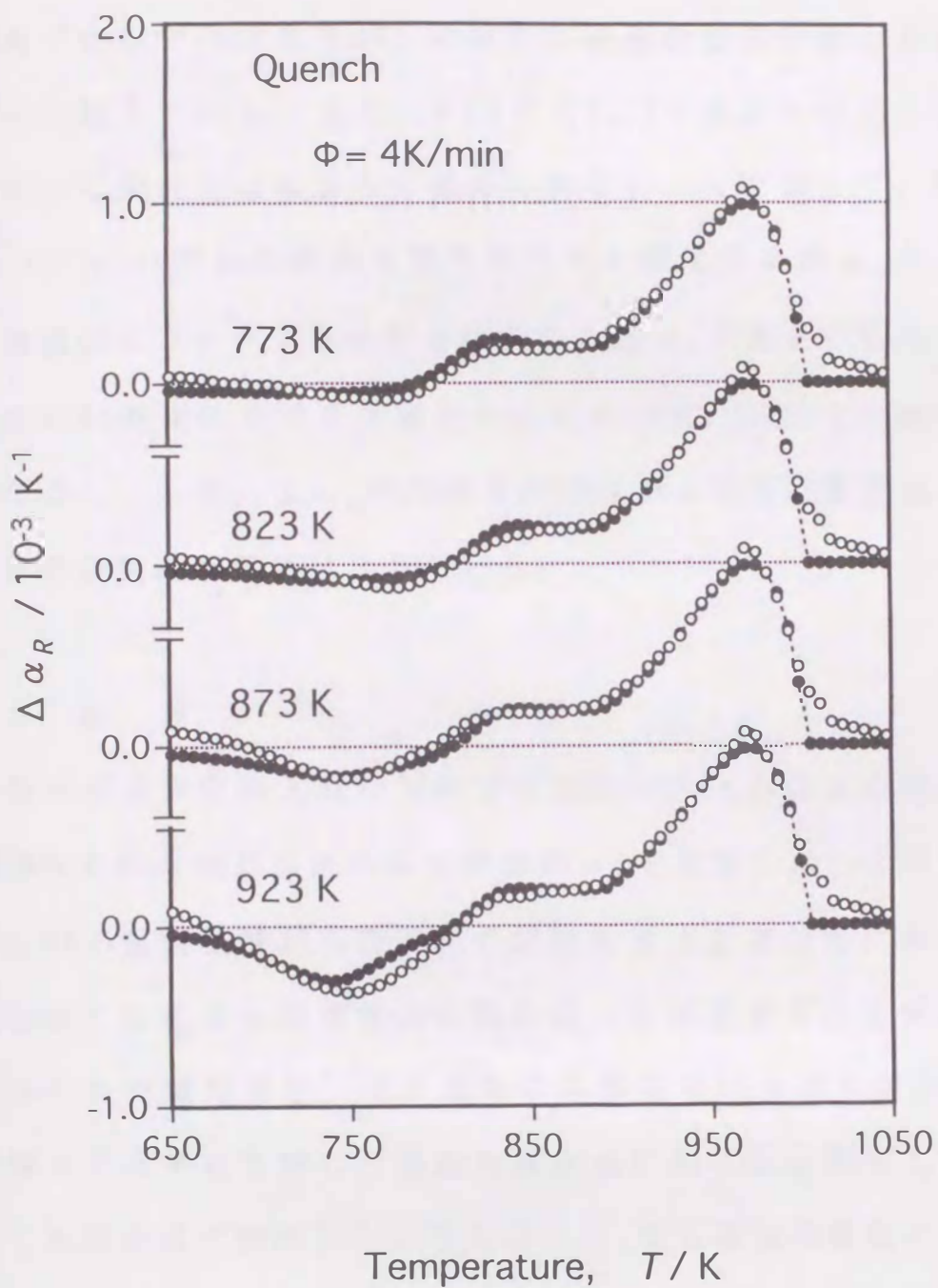


Fig.5-9 Variation of $\Delta \alpha_R$ caused by only the ordering, measured with $\Phi=4\text{K/min}$ after quenching from various temperatures (open circles). The solid circles are the theoretical fit given by eqs. (5-2) and (5-8).

$\Delta \alpha_R$ が負に変化し、過剰空孔濃度の大きい高温焼入れ程大きく変化している。高温から焼入れた場合も700K以下の温度領域でわずかなずれはあるが、全体的に理論値と実験値とが非常によく一致している。また、873Kと923K焼入れの場合には、“550℃変化”はほとんど認められない。したがって、熱処理(ii),(iii)いずれの場合も電気抵抗率の温度微係数 α_R から磁氣的散乱項とフォノン散乱項を除去した $\Delta \alpha_R$ の動的挙動は、空孔濃度の時間変化までを考慮した本研究の式(5-8)で合理的に説明できた。なお、 $\Delta \alpha_R$ の挙動と規則度および空孔濃度変化との関係の定量的な解析は次章で行う。

5.7 結 言

規則領域から焼入れた等原子比組成のFeCo合金の等速昇温規則化に伴う電気抵抗の温度微係数 α_R を測定した。また、規則および不規則領域から焼入れた試料の液体窒素温度における電気抵抗の変化から残留電気抵抗の焼入れ温度依存性を求めた。これらの実験結果を、電気抵抗の各散乱項に及ぼす規則度Sの影響をそれぞれ考慮した強磁性体合金における規則度と電気抵抗との関係式で解析した。さらに、 α_R から磁氣的散乱やフォノン散乱の効果を除いた規則化の寄与のみによる $\Delta \alpha_R$ の変化を求め、等速昇温規則化過程における $\Delta \alpha_R$ の挙動を速度論的に解析した。これらの結果、FeCo合金の等速昇温規則化について以下のことが明らかになった。

(1) 電気抵抗の残留抵抗およびフォノン散乱と磁氣的散乱の各項に規則度の影響を考慮した α_R と $\Delta\alpha_R$ に関する本研究の速度式は、等速昇温規則化に伴う α_R と $\Delta\alpha_R$ の変化の実験結果を良く再現した。また、焼入れ直後の規則度および空孔濃度の初期値の合理的な値を見積もることにより、規則化に伴う $\Delta\alpha_R$ の動的挙動を空孔濃度の時間変化から全体的によく説明できた。

(2) フォノン散乱による電気抵抗は、規則化に伴い規則度の2乗に比例した影響を受け、その比例定数は $7.0 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ である。

(3) 磁氣的散乱による電気抵抗は、規則化の影響をほとんど受けない。

(4) 残留抵抗率は、規則度の2乗に比例して減少し、その比例定数は 0.03 である。

第6章 総括的考察

第4, 第5章では, FeCo合金の不規則状態の高温領域から焼入れた後の等温規則化に伴う格子定数変化, および規則状態の低温領域から焼入れた後の等速昇温規則化に伴う電気抵抗変化を測定した. また, 規則度と空孔濃度との関係式として, 等温規則化過程に対しては一般的速度式(2-8)と空孔濃度の変化式(2-9)を, 等速昇温規則化過程に対してはそれぞれ式(2-15)と式(2-16)を導出した. これらの式を用いて空孔濃度の変化に伴う規則度変化を求め, 実験結果と規則度および空孔濃度変化とを直接比較検討できる. 本章では, 焼入れ過程における空孔消滅に伴う規則化(初期値)の問題, 等温規則化過程と等速昇温規則化過程に共通する規則度と空孔濃度の時間変化との関係および格子定数の2段変化の焼入れ温度依存性について総括的に考察する.

6.1 初期値

Fig. 5-7, 8, 9に示したように, 電気抵抗の温度微係数 α_R およびそれから得られた $\Delta \alpha_R$ の実験値は本研究における式(5-7)と(5-8)でよく再現され, 規則度が各散乱項に与える影響も定量的に説明できた. しかし, 873Kと923Kから焼入れた試料の $\Delta \alpha_R$ は, 700K以下の昇温領域で実験値と理論値の間にわずかなずれを生じている. このずれは前章で述べたフォノン散乱

項の定数 a と磁氣的散乱項の定数 b の決定法に原因があると考えられる。定数 a, b の決定には、1073Kから氷塩水中へ焼入れた試料を用いており、焼入れ過程における空孔の消滅および規則化を阻止出来ていない。したがって、式(5-11)で規則度の初期値を0として決定した a, b は真の値とは幾分異なり、そのため実験値と理論値とに差が生じたと考えられる。そこで、一般的に焼入れ過程の空孔濃度と規則度変化を式(2-15)、(2-16)から求める。

今、焼入れ温度 T_Q から冷却液温度 T_0 に急冷した場合、時間 t における試料の温度 T は次式で与えられる⁽²⁴⁾。

$$T - T_0 = (T_Q - T_0) \exp(-\beta t), \quad (6-1)$$

ここで、 β は冷却液などの実験条件によって決まるある定数で、氷塩水中焼入れの場合は $\beta = 1.6 \text{ s}^{-1}$ 程度である。したがって、式(2-15)、(2-16)を T_Q から T まで積分することにより温度 T における空孔濃度および規則度が得られる。すなわち、式(2-16)を積分して

$$\begin{aligned} \{C_v - C_v(T)\} / \{C_v(T_Q) - C_v(T)\} = \\ \exp \left[-(N_d P^2 \nu / \Phi) \{k(T) - k(T_Q)\} \right], \quad (6-2) \end{aligned}$$

ただし、

$$k(T) = (RT^2 / E_m) \exp(-E_m / RT), \quad (6-3)$$

なお、 $\exp(-E_m/RT)$ の積分にはDoyleら⁽⁸⁷⁾のP関数とその近似式を使用した。同様に、式(2-15)を積分して整理すると次式を得る。

$$X = X_0 X_Q / \left\{ X_Q + (X_0 - X_Q) \exp \left[- (X_0 \nu C_v / \Phi) \{ k(T) - k(T_Q) \} \right] \right\}, \quad (6-4)$$

ただし、

$$X_0 = X_e(T), \quad X_Q = X_e(T_Q). \quad (6-5)$$

焼入れ温度が比較的高い場合、平衡空孔濃度 $C_v(T_Q)$ および $k(T_Q)$ に対して $C_v(T)$ と $k(T)$ は無視できる程小さくなる。したがって、本研究の焼入れ温度領域においては、式(6-2)、(6-4)は次の近似式で表わされる。

$$C_v = C_v(T_Q) \exp \{ (N_d P^2 \nu / \Phi) k(T_Q) \}, \quad (6-6)$$

$$X = X_0 X_Q / \left[X_Q + (X_0 - X_e) \exp \{ (X_0 \nu C_v / \Phi) k(T_Q) \} \right]. \quad (6-7)$$

ここで、式(6-1)の焼入れ温度を1000K、焼入れ時間を0.5s⁽²⁴⁾として試料温度Tと焼入れ速度 Φ を求めた。これらの値を式(6-6)と(6-7)に代入して C_v とXを計算すると、焼入れ過程で約1.5%の空孔が消滅し規則度の2乗Xが0.4%増加する。

また、焼入れ時間を $1.0\text{ s}^{(25)}$ とすれば、それぞれ3.2%の消滅と158%の増加となり、B-Wの式(4-4)から得られる X_e の値とは大きく異なる。焼入れ時間を $t=0.5\text{ s}$ として得られた初期値 $X_0=0.017$ は、本研究の等温規則化に伴う格子定数変化を解析した際使用した初期値0.016にほぼ等しい。したがって、等速昇温過程における電気抵抗変化の解析では各温度から焼入れたときの規則度と空孔濃度の初期値を $t=0.5\text{ s}$ として式(6-6),(6-7)より決定した。ただし、不規則領域から焼入れた試料の初期値のみはこれらの式で決定できず、前述したように $X_e=0$ として a, b を決定した。この影響は高温焼入れ程大きくなり、Fig.5-9に示したように873Kおよび923K焼入れ試料の低温側で理論値と実験値との間にわずかなずれを生じたものと考えられる。したがって、不規則領域から焼入れた試料の詳細な解析には、規則度の初期値を正確に見積もる必要がある。しかし、本研究の温度領域ではその差は $X_0=0.017$ 程度であり、前章で用いた解析法で本質的な問題はないと考えられる。

6.2 空孔濃度変化と規則度

第2章において、不規則領域の温度 T_0 から焼入れたのち、規則領域の温度 T で焼鈍したときの時間 t における空孔濃度 $C_v(t)$ と規則度の2乗 X の変化式として式(2-9),(2-11)を得た。ただし、これらの式に含まれる α, β, τ は式(2-12)で定義され、 $C_v(T)$ と $\gamma(T)$ は空孔の形成エネルギー E_f と移動エネルギー E_m を用いてArrhenius型(2-10)で与えられるとした。したがっ

て、規則化に伴う格子定数変化の解析から得られた値 $E_m = 139 \text{ kJ/mol}$, $E_f = 91 \text{ kJ/mol}$ を式(2-9), (2-10)に代入することにより規則度と空孔濃度の時間変化を知ることができる。ただし、第4章の解析では式(2-10)に含まれる定数 C の値は未知のままであったが、前述したように第5章では電気抵抗変化の解析から $C = 1.5$ と見積もった。空孔濃度 $C_v(t)$ の時間変化を Fig. 6-1 に、それに対応する規則度の2乗 X の時間変化を Fig. 6-2 示す。図からわかるように、 $C_v(t)$ がその温度の平衡値に達する時間は 623, 673, 723 および 773 K でそれぞれ 3000, 500, 100 および 15 min 程度である。これらは X の1段目の変化が終了する時間、すなわち Fig. 4-8 の各温度における格子定数の1段目の変化が終了する時間にほぼ等しい。したがって、等温規則化過程における低温領域の格子定数の2段変化は、過剰空孔の移動、消滅に伴う規則化に起因するとした第4章の結論がより直接的に示されたことになる。ただし、823 K 焼鈍の場合は、過剰空孔が 5 min 程度で消滅し、引き続き平衡空孔による規則化が起こるため2段変化は明瞭ではない。

つぎに、等速昇温過程における空孔濃度 C_v の時間変化と規則度変化の関係を比較検討する。

第2章において、等速昇温過程における規則度の速度式(2-15)と次の空孔濃度の変化式を導出した。

$$dC_v/dT = -1/\Phi \cdot N_d P^2 v \{C_v - C_v(T)\} \exp(-E_m/RT), \quad (6-8)$$

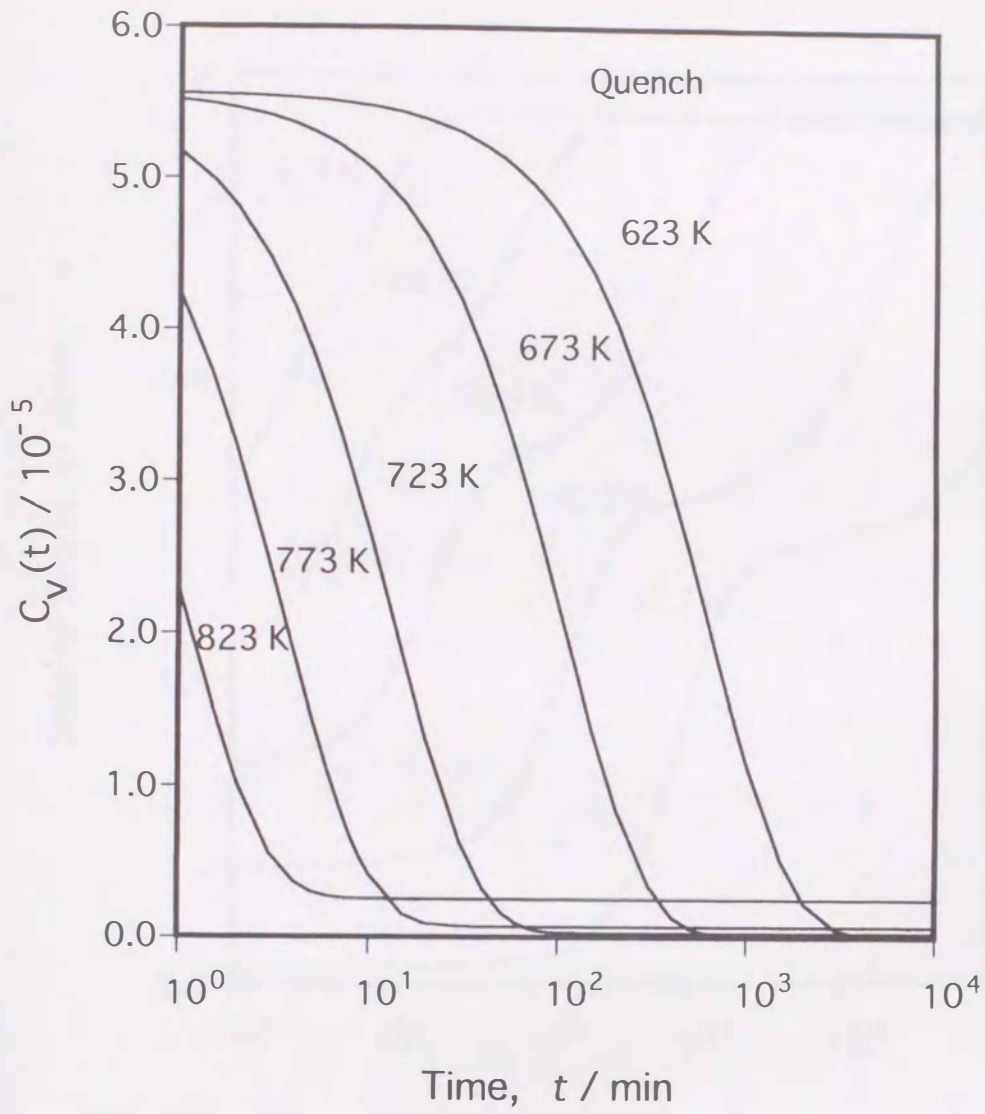


Fig.6-1 Theoretical changes in excess vacancy concentration of FeCo alloys as a function of time during annealing at various temperatures after quenching from 1073K.

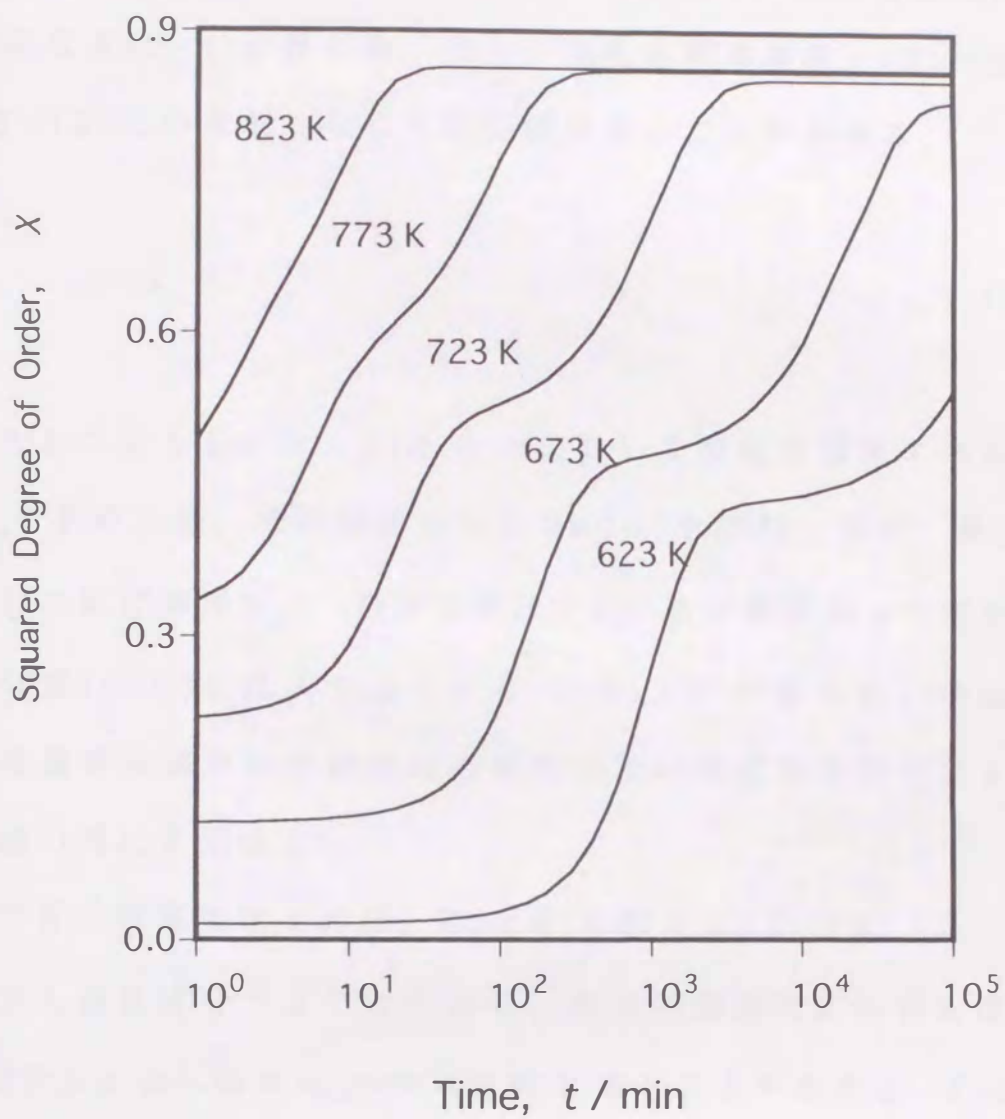


Fig.6-2 Theoretical changes in squared degree of order of FeCo alloys as a function of time during annealing at various temperatures after quenching from 1073K.

したがって、式(6-8)を等温変化に適用し、 $t=0(T=T_0)$ から $t=t(T=T)$ まで積分することにより等温過程における空孔濃度の変化式(2-9)が得られ、また、空孔の消滅速度 $\gamma(T)$ の定義式(2-10)との比較からつぎの関係があることがわかる。

$$D = N_d P^2 \nu \quad (6-9)$$

このDの値としては、Fig.4-9において空孔の移動エネルギー E_m を求める際、その切片から 1.0×10^7 を得た。また、第5章で用いた転位密度 N_d 、格子定数Pおよび原子振動数 ν の値をそれぞれ式(6-9)に代入すると $0.6 \sim 0.8 \times 10^7$ が得られ、等温過程と等速昇温過程の実験結果の解析に用いた式およびパラメータの値の間に矛盾はない。

つぎに等温変化と同様、 E_m と E_f の値を式(2-15),(2-16)に代入し数値積分することにより、等速昇温過程における規則度の2乗 X と空孔濃度 C_v の時間変化を知ることが出来る。Fig.6-3に C_v と X の温度変化を同時に示す。実線は、それぞれ式(2-10)から得られる平衡空孔濃度 $C_v(T)$ とB-W理論から求めた平衡規則度の2乗 X_e を表わす。白丸と黒丸は、Fig.5-8,9の dX/dT の理論曲線に使用した C_v と X のうち、前章の熱処理(iii)すなわち $\Phi = 4K/min$ で昇温した場合の値を示す。 C_v (白丸)は、773K焼入れ試料を除き、いずれの場合も650K付近から急激な過剰空孔の減少を示し、一旦最小値を示したのち増加に

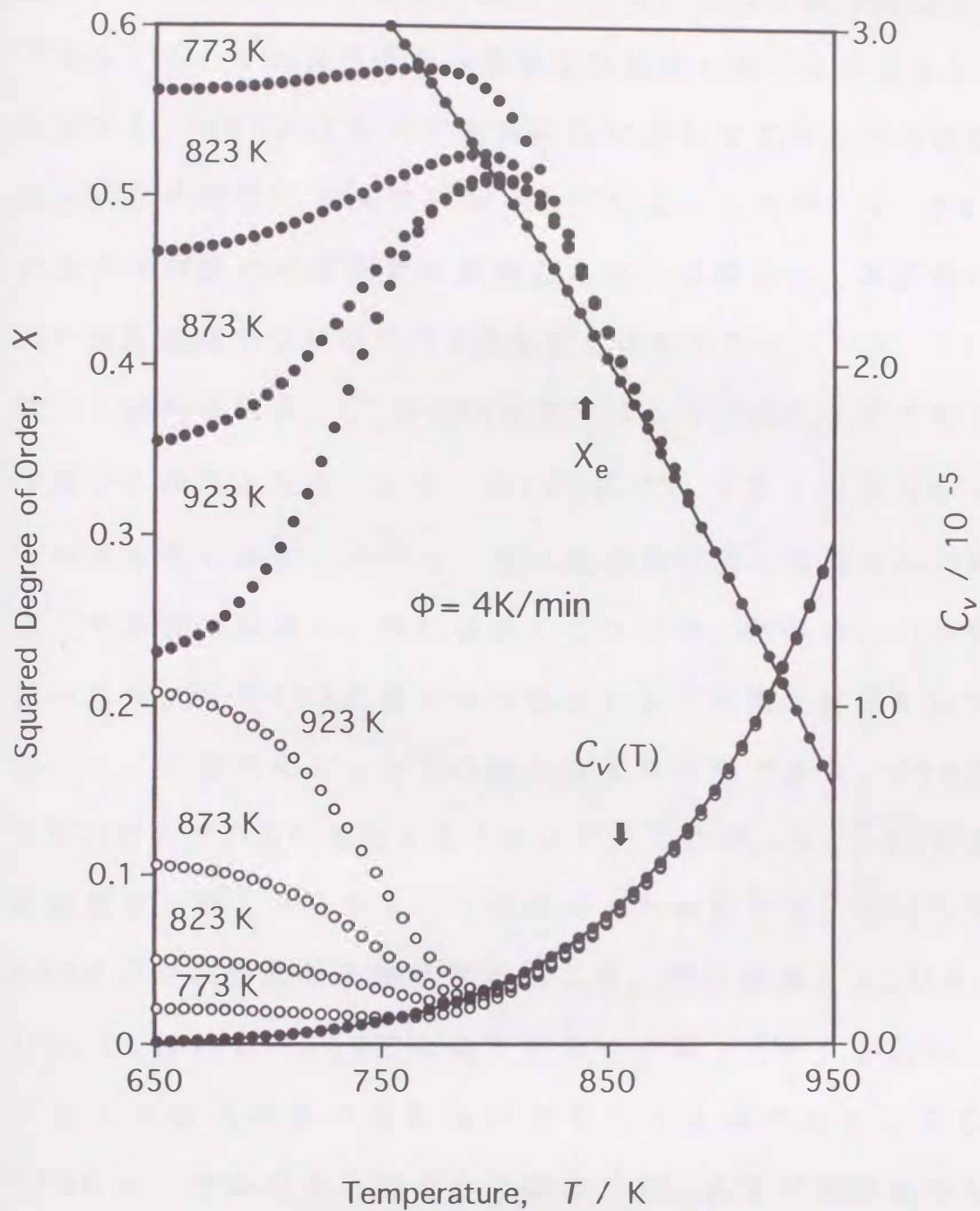


Fig.6-3 Calculated changes of squared degree of order X and vacancy concentration C_v , by eqs.(5-2) and (2-16) with $\Phi=4K/min$. The solid curves X_e and $C_v(T)$ represent the equilibrium values, calculated from the B-W theory and eq.(2-10), respectively.

転じ、800K付近で平衡値に達している。これに伴い同じくX（黒丸）も、650K付近から急激な規則化の進行に対応する増加を示し、800K付近で平衡規則度に達しており、Xの変化は完全に空孔濃度 C_v の変化に対応している。したがって、FeCo合金の初期段階の規則化は過剰空孔のみで進行し、本研究の焼入れ温度領域では規則化の2段階変化は生じない。一方、773K焼入れ試料の場合、 C_v は770Kまでほとんど変化せずそのまま平衡空孔濃度となる。Xは一旦770Kで X_0 よりも大きくなり、その後急激に減少したのち、他の焼入れ試料と同様に800K付近で平衡値に落ち着く。図には示してないが、熱処理(ii)の徐冷試料においても773K焼入れの場合と全く同様な変化を示す。ただし、不規則化によるXの減少はより急激であり、770Kから800KまでのXの変化もより大きい。したがって、773K以下の温度から焼入れるかもしくは徐冷した試料では、770Kから800Kの間に急激な不規則化が起こり、その結果、 α_R や $\Delta\alpha_R$ は800K付近で“550℃変化”を示す小さなピークを持つ。このピークは規則度の初期値が大きくなるほど大きくなる。773K以上の温度から焼入れた場合、800Kまで規則化のみが進行し、 $\Delta\alpha_R$ は“550℃変化”を示さない。以上の結果から、等速昇温過程における α_R や $\Delta\alpha_R$ の変化は、規則度や空孔濃度の変化によく対応しており、“550℃変化”も合理的に解釈できる。

さらに、凍結された空孔濃度の大小による $\Delta\alpha_R$ の変化の相違、および昇温過程における2段階の規則化過程について考察する。

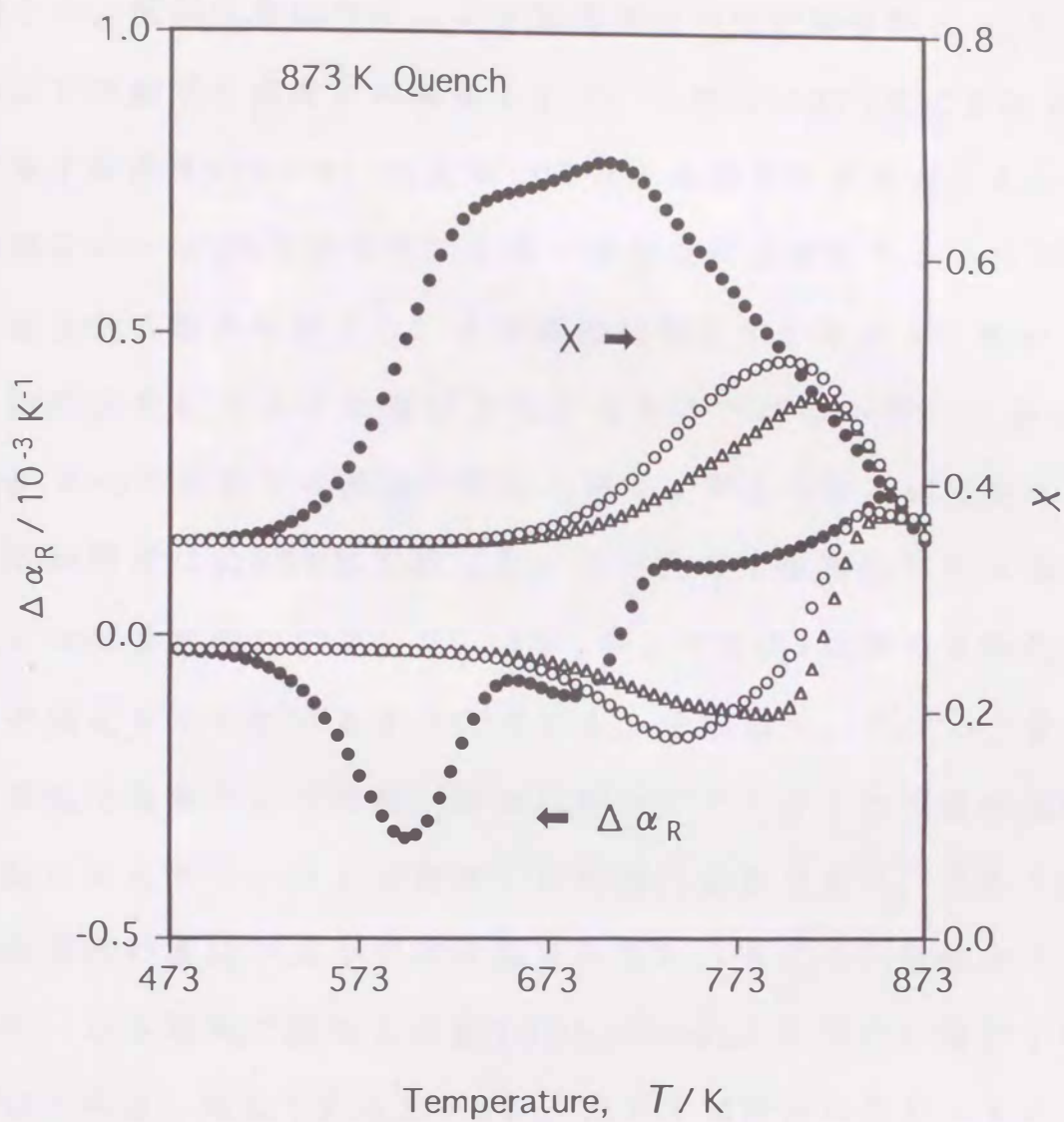


Fig.6-4 Variation of X and $\Delta \alpha_R$ given by eqs.(5-2) and (5-8) with different values for the initial excess vacancy concentration to about 100%(\circ) and 50%(\triangle) of the equilibrium value at 873K. The solid circles are values given by the same equation with $E_m = 110 \text{ kJ/mol}$.

Fig.6-4に873Kから焼入れた試料を $\Phi=4\text{K}/\text{min}$ で昇温した場合の、規則度変化のみによる電気抵抗の温度微係数 $\Delta\alpha_R$ とXおよび凍結空孔濃度との関係を示す。三角印は873Kにおける平衡空孔濃度の50%、白丸は100%の凍結空孔が存在するとした場合の $\Delta\alpha_R$ とXの変化である。凍結空孔濃度が大きいほど、規則化が低温から始まり、その結果規則度がより大きく変化し、規則化過程に与える影響が大きくなることがわかる。しかし、Fig.6-3の過剰空孔濃度の変化と併せて考えると、過剰空孔による規則化は約800Kで終了し、その後の平衡空孔による規則化とほぼ連続的につながり、 $\Delta\alpha_R$ およびXは1段階の規則化過程の変化を示しているように見える。すなわち、FeCo合金の規則化は過剰空孔の移動、消滅に伴うステージIと平衡空孔の移動によるステージIIが連続した規則化過程であり、それらは凍結空孔の濃度の大小では分離されない。そこで、活性化エネルギーが本研究で使用した値139kJ/molより小さい場合を仮定してみる。同じくFig.6-4に、たとえば空孔の移動エネルギーがFe-Co-2at%V⁽⁶³⁾の値とほぼ等しい110kJ/molで、凍結された空孔が823Kにおける平衡空孔濃度の100%の場合の $\Delta\alpha_R$ とXの理論値を黒丸印で示す。この場合のXと $\Delta\alpha_R$ は明らかに600K付近で2段階変化を示している。図には示していないが、120kJ/molの場合もわずかに2段階変化を示す。したがって、FeCo合金の空孔の移動エネルギー139kJ/molより小さい値を持つ合金系は、2段階変化をすると推察される。また、過剰空孔が消滅する温度は630K前後であり、これはステ

ージ I の終了温度と一致しており，ステージ I の反応が過剰空孔に起因することを示している。

6.3 2段変化の焼入れ温度依存性

Fig. 6-5 に 873, 773 および 673K における格子定数の時間変化の焼入れ温度依存性を示す。実線は 1073K から焼入れたのち各温度で焼鈍した場合の式(4-8)による理論曲線で，式に含まれる諸パラメータの値としては，Fig. 4-8 と同様 Table 1 の数値を用いた。点線は 1123K から焼入れ 673K で焼鈍した場合の理論曲線で，この焼入れ温度に対する β , τ の値は Table 1 の値と多少異なると考えられるが，近似的にこれらの値と等しいと仮定して $\gamma(T)$ のみを最小 2 乗法により決定してひいた曲線である。ただし， $\gamma(T)$ の定義式(2-10)に含まれる定数 D は，焼入れ温度に対しては空孔の消滅中心の数が増えるので変数と考えた。673K 焼鈍の場合，初期段階の変化においてのみ 1073K から焼入れた場合よりも 1123K (白丸印) から焼入れた場合の方が規則化が早く，格子定数の時間変化に焼入れ温度依存性があることがわかる。しかし，1173K 焼入れ(黒丸印)の場合の格子定数は，1123K 焼入れとほぼ同じように変化しており，これ以上焼入れ温度を上げてより多くの過剰空孔を導入できないことを示唆している。また，1123K から焼入れた場合に得られた $\gamma(T)$ は 1073K 焼入れのときの約 2 倍であり，導入された過剰空孔が 1.7 倍になることを考慮すれば，式(2-12)の $\gamma(T)$ と β の関係式から β が一定であるという上述の仮定はそ

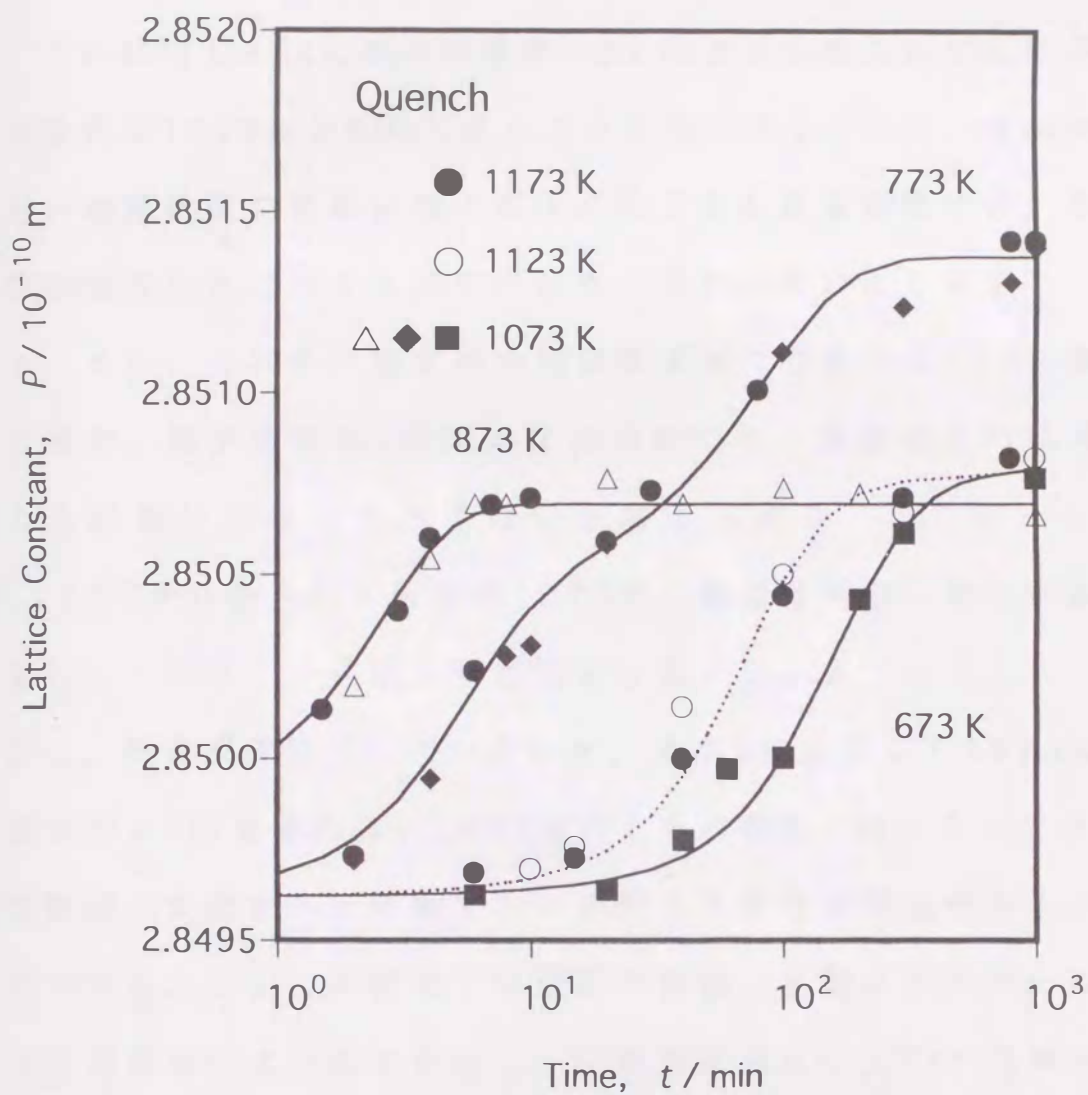


Fig.6-5 Changes in the lattice constant with annealing time at 873,773 and 673K after quenching from various temperatures T_0 . The solid and dotted curves are the theoretical fit given by eq.(4-8) with quenching temperature 1073 and 1123K, respectively.

れほど矛盾しないと考えられる。

これに対し873K焼鈍の場合，1173Kから焼入れても格子定数変化は1073Kから焼入れたときと全く同じであり，きわめて短い焼鈍時間で初期段階の変化が終了する高温領域では，その格子定数変化に焼入れ温度依存性が現われないことを示している。また，これらの温度の中間温度領域に存在する773K焼鈍の場合，格子定数の2段階変化は明瞭でなく過剰空孔の導入による影響はさほど大きくないと考えられる。したがって，1173Kから焼入れてもほぼ1073Kの場合と同様に格子定数は変化しており，一見焼入れ温度依存性がないように見える。しかし，理論曲線は示していないが，最小2乗法により1123Kの場合の $\gamma(T)$ を求めると1073Kのときの約1.2倍になっており，実験値の変化からは明瞭でないが焼入れ温度依存性があることがわかる。なお，本研究では空孔の形成，移動エネルギーはともに規則度によらぬと仮定し，平衡空孔濃度 $C_v(T)$ と消滅速度 $\gamma(T)$ は単純なArrhenius型(2-10)で表わされるとした。しかし，規則合金における自己拡散の実験⁽⁸⁸⁾や理論⁽⁸⁹⁾からもわかる通り，これらは規則状態と不規則状態とで多少異なるので，問題のより詳細な追及にはこのことも考慮せねばならず，この点は今後の問題として残される。

第7章 総括

本研究ではB2型規則合金の規則化過程を速度論的に、かつ統括的に明らかにすること、特に規則化過程に及ぼす過剰空孔の影響を明らかにすることを目的とし、実験結果の解析に簡便に適用できる一般的速度式を導出した。この速度式は、規則化の素過程に関する特定のモデルによらず、B2型規則合金における一般的な物理条件から導出した規則度 S の3次項まで含む非線形速度方程式であり、実験結果の解析に簡単にかつ直接的に適用でき、一般的に成り立つという利点を持つ。さらに、この速度式を空孔濃度の時間変化まで考慮した式に拡張し、典型的なB2型規則合金の一つであるFeCo合金の規則化過程の速度論的解析に適用した。

一方、FeCo合金の不規則領域から焼入れた後の等温規則化に伴う格子定数変化をX線回折法で測定した。また、規則領域から焼入れた後の等速昇温規則化に伴う電気抵抗変化を直流四端子法で測定した。さらに、電気抵抗からその温度微係数 α_R および規則度のみによる電気抵抗の温度微係数 $\Delta\alpha_R$ を求めた。これら格子定数、 α_R および $\Delta\alpha_R$ の実験結果を導出した速度式で解析し、B2型規則合金の規則化における一般的速度式およびFeCo合金の等温規則化過程と昇温規則化過程に関して以下の結論を得た。

(1) 一般的速度式

(1) B2型規則合金の一般的速度式として次式を提唱した。

$$dS/dt = 1/2 \cdot C_v F(T) S \{S_e(T)^2 - S^2\},$$

ただし、 S は規則度、 $S_e(T)$ は平衡規則度、 C_v は空孔濃度および $F(T)$ は S, t を含まない温度 T の正の関数である。

(2) 一般的速度式に含まれる $F(T)$ を以下のように仮定することにより、擬化学反応論より得られたTakagi-Oguchiの式および原子論的立場で導出されたVineyardの式と対応させて、原子振動数(ν)および活性化エネルギー(ξ)との間にそれぞれ次の関係式を得た。

(A) Takagi-Oguchiの式との対応

$$F(T) = \nu' (T_c/T) \exp(-\xi' T_c/T).$$

原子振動数に対して

$$\nu' = 4\nu,$$

活性化エネルギーに対して

$$\xi' = 1/3 + \xi.$$

(B) Vineyardの式との対応

$$F(T) = \nu' (T_c/T)^2 \exp(-\xi_m' T_c/T).$$

原子振動数に対して

$$\nu' = 49/4 \nu,$$

空孔の移動エネルギーに対して

$$\xi_m' = 7/42 + \xi_m.$$

(II) 等温規則化過程

(1) 等温規則化過程に適用できる速度式として次式を得た.

$$X = X_e / [1 + (\alpha - 1) \exp \{-t/\tau - \beta + \beta \exp(-\gamma(T)t)\}],$$

ただし,

$$1/\tau = X_e F(T) C_{ve}(T),$$

$$\alpha = X_e / X_0 = S_e^2 / S_0^2,$$

$$\beta = X_e F(T) \{C_{ve}(T_q) - C_{ve}(T)\} / \gamma(T).$$

(2) 格子定数Pと規則度の2乗Xの間の関係式として次式を得た.

$$P = A + BX,$$

ただし、

$$A = 2.84957 \times 10^{-10} \text{ m},$$

$$B = 0.00322 \times 10^{-10} \text{ m}.$$

(3) 合金の空孔の形成および移動エネルギーとしてつぎの値を得た。

$$E_f = 91 \text{ kJ/mol},$$

$$E_m = 139 \text{ kJ/mol}.$$

(4) 合金の格子定数（規則度）は、焼鈍時間の経過とともに2段階で増加する。

不規則状態から焼入れられたFeCo合金を等温焼鈍により規則化する場合、焼鈍の初期には焼入れによる過剰空孔を媒介にした規則化が急速に進み（ステージⅠ）、やがて過剰空孔は消滅し、つぎに熱平衡濃度の空孔によって引き続き規則化が進行する（ステージⅡ）。このため格子定数（規則度）は焼鈍時間の経過とともに2段階で増加し、この2段階変化は低い焼鈍温度ほど顕著に現われる。

(5) 空孔濃度変化を含む本研究の速度式は、実験結果をよく説明し、格子定数の2段階変化も合理的に解釈出来る。しかし、空孔濃度変化を含まない速度式(4-2)は、規則化が50%程度進行したのち、すなわち過剰空孔が消滅したのちの規則化過程にしか適用できない。

(III) 等速昇温規則化過程

(1) 等速昇温規則化過程に適用できる速度式として次式を得た.

$$dX/dT = 1/\Phi \cdot C_v F(T) X (X_e - X).$$

ただし,

$$dC_v/dT = -1/\Phi \cdot N_d P^2 \nu \{C_v - C_v(T)\} \\ \exp(-E_m/RT),$$

$$F(T) = \nu \exp(-E_m/RT).$$

(2) 電気抵抗の温度微係数 α_R および α_R からフォノン散乱と磁氣的散乱の項を除いた $\Delta \alpha_R$ と規則度の2乗 X との間につきの関係式を得た.

$$\alpha_R = a(1 - g_2 X) + 3b(1 - g_3 X)T^2 \\ -(g_1 \rho_0 + g_2 aT + g_3 bT^3)dX/dT.$$

$$\Delta \alpha_R = \alpha_R - (a + 3bT^2) \\ = -(g_2 a + 3g_3 bT^2)X - (g_1 \rho_0 + g_2 aT + g_3 bT^3)dX/dT.$$

ただし, a, b, g_1, g_2, g_3 は定数である.

(3) 焼入れ速度 Φ で温度 T_0 から焼入れた試料の空孔濃度 C_v と

規則度の2乗Xは次式で近似される。

$$C_v = C_v(T_Q) \exp\{(N_d P^2 \nu / \Phi) k(T_Q)\},$$

$$X = X_0 X_Q /$$

$$[X_Q + (X_0 - X_Q) \exp\{(X_0 \nu C_v / \Phi) k(T_Q)\}].$$

ただし、

$$k(T_Q) = (RT_Q^2 / E_m) \exp(-E_m / RT_Q),$$

$$X_0 = X_e(T), \quad X_Q = X_e(T_Q).$$

(4) 等速昇温規則化過程では、規則度の2段階変化は現われない。

773以上の規則領域から焼入れた場合、焼入れ温度の平衡空孔濃度の98.5%程度が過剰空孔として凍結される。焼入れたのち一定速度で昇温した場合、凍結された過剰空孔は650K付近から急激に減少し、一旦最小値を示したのち増加に転じ、800K付近で平衡空孔濃度に達する。これに伴い規則度も650K付近から急激に増加し、焼入れ温度が高い程急激である。また、800K付近で一旦平衡値より大きくなり、その後は焼入れ温度に関係なく平衡値で推移する。 α_R や $\Delta \alpha_R$ の変化はその初期段階で(800Kまで)過剰空孔の影響を大きく受けるが、それに続く平衡空孔濃度変化と連続的であり、その結果、規則度の2段階変化は生じない。

(5) 電気抵抗の残留抵抗およびフォノン散乱と磁氣的散乱の各項に規則度の影響を考慮した α_R や $\Delta\alpha_R$ に関する本研究の速度式は、規則化に伴う α_R や $\Delta\alpha_R$ の変化の実験結果をよく再現した。また、焼入れ直後の規則度と空孔濃度の初期値を合理的に見積もることにより、規則化に伴う α_R や $\Delta\alpha_R$ の動的挙動および規則化に及ぼす過剰空孔の役割を合理的に説明できる。

(6) フォノン散乱による電気抵抗は、規則化に伴い規則度の2乗に比例した影響を受け、その比例定数は $7.0 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ である。

(7) 磁氣的散乱による電気抵抗は、規則化の影響をほとんど受けない。

(8) 合金の残留抵抗率は、規則度の2乗に比例して減少し、その比例定数は0.03である。

謝 辞

本論文は、著者が九州大学 大学院 総合理工学研究科 材料開発工学専攻 金属材料物性学講座において、平成8年度文部省国内研究員として留学中、沖 憲典教授の御指導のもとにそれまで行った研究をまとめたものである。沖教授の長年にわたる御教授と御鞭撻に心から感謝致します。また、沖研究室のスタッフである桑野範之助教授の有益な御教示、板倉 賢助手のコンピュータに関する助言、波多 聰助手の御協力に厚くお礼申し上げます。

本研究の遂行の過程では、多くの方々にお世話になりました。特に、昭和48年度文部省国内研究員として九州大学工学部鉄鋼冶金学科に留学した際、本研究の基礎を築いて下さり、その後も数々の適切な助言と御指導を戴いた江口 鉄男先生、文献や実験についての御教示を戴いた工学部材料工学科の友清 芳二助教授に深く感謝致します。また、本論文作成にあたり、種々の御指導を賜った九州大学歯学部太田 道雄教授および総合理工学研究科の森永 健次教授に厚くお礼申し上げます。

留学にあたり御尽力戴いた都城高専 江藤校長、また、公私にわたり御援助戴いた都城高専応用物理 平原教授、森茂助教授および一般物理立山技官、木下事務官に心から感謝いたします。

本論文は、上記の方々をはじめとする多くの方の御協力と御支援によって完成したものであることを特記し、重ねて厚く御礼申し上げます。

平成9年 7月

参 考 文 献

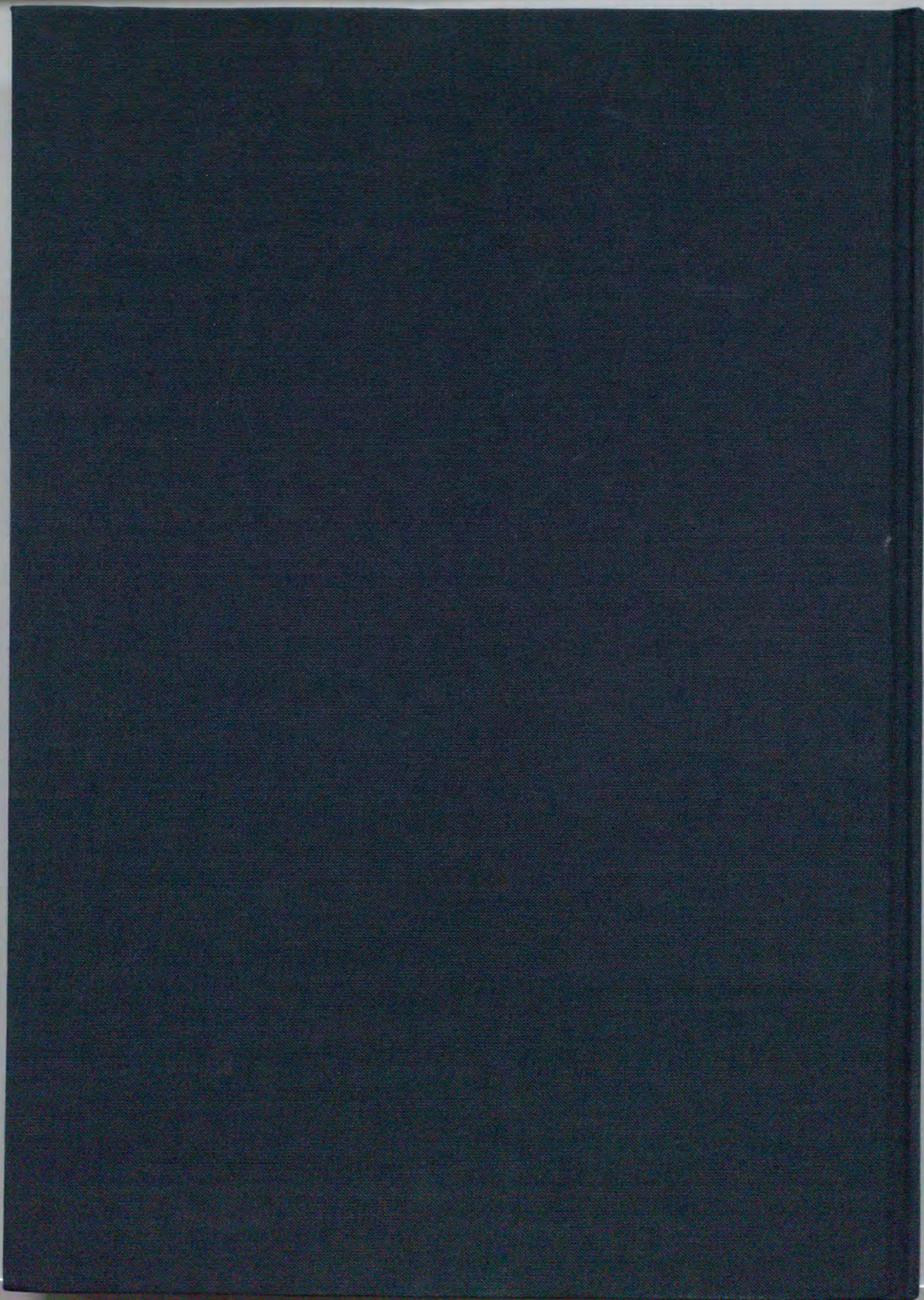
- (1) 松原 武生: 金属の物理的性質 “相転移”, 裳華房, (1967), P.231.
- (2) 鐮木 誠: 固体物理, 13(1978), 499.
- (3) G.A.Somorjai: Surface Sci., 34(1973), 156.
- (4) 平賀 賢二, 平林 真: 金属セミナー, 2(1977), 12.
- (5) 平林 真岩崎 博: 規則格子と規則-不規則変態, 日本金属学会,(1967)
- (6) 藤田 英一: 金属物理, アグネ技術センター, (1996)
- (7) Binary Alloy Phase Diagrams, eds. T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett and H.Baker, (ASM, Ohio, 1986).
- (8) J.S.Kouvel and C.D.Graham Jr.: J.Phys.Chem.Solids, 11(1959), 220.
- (9) M.J.Marcinkowski and N.Brown: J.A.P., 32(1961), 375.
- (10) J.K.Vandeen and F.Vander woude: Acta Meta., 29(1981), 1255.
- (11) H.E.Cook: Mater. Sci. Eng., 25(1976), 127.
- (12) 江口 鉄男, 友清 芳二, 羽坂 雅之: 日本金属学会報, 11(1972), 333.
- (13) Y.Takagi and T.Oguchi: Bull. Tokyo Inst. Tech., B3(1950), 211.
- (14) G.J.Dienes: Acta Met., 3(1955), 549.
- (15) J.S.Clark and N.Brown: J. Phys. Chem. Solids, 19(1961), 291.
- (16) A.S.Nowick and L.R.Weisberg: Acta Met., 6(1958), 260.
- (17) G.H.Vineyard: Phys. Rev., 102(1956), 981.
- (18) I.I.Kidin and M.A.Shtremel: Fiz. Metal. Metalloved., 11(1961), 641.
- (19) 松田 日出彦, 黒木 博憲, 江口 鉄男: 日本金属学会誌, 35(1971), 774.

- (20) M. Matsuda, H. Kuroki and T. Eguchi: Trans. JIM, 12 (1971), 390.
- (21) 黒木 博憲, 松田 日出彦, 江口 鉄男: 日本金属学会誌, 38 (1974), 8.
- (22) H. Kuroki, H. Matsuda and T. Eguchi: Trans. JIM, 19 (1978), 211.
- (23) 黒木 博憲: 九州大学博士論文 “FeCo合金の速度論的研究”, (1974)
- (24) T. Eguchi, C. Kinoshita and Y. Tomokiyo: Trans JIM, 19 (1978), 198.
- (25) 松村 晶, 沖 憲典, 江口 鉄男: 日本金属学会報, 23 (1984), 87.
- (26) 松村 晶: 九州大学博士論文 “三重臨界点をもつ鉄系二元合金の規則化と相分離過程に関する研究” (1988)
- (27) 石川 義和: 物質の磁氣的性質 “金属の磁性”, 朝倉書店, (1968), P. 87.
- (28) J. H. M. Stoelinga and R. Gersdort: Phys. Letters, 19 (1966), 640.
- (29) W. C. Ellis and E. S. Greiner: Trans. Amer. Soc. Metals, 29 (1941), 415.
- (30) C. G. Shull and S. Siegel: Phys. Rev., 75 (1949), 1008.
- (31) 横山 亨: 日本金属学会誌, 20 (1956), 644, 647, 700; 21 (1957), 321, 325.
- (32) J. Orehotsky and K. Schroder: J. Phys. F: Metal Phys., 4 (1974), 196.
- (33) 田原 良信, 篠原 和敏, 黒木 博憲, 江口 鉄男: 日本金属学会誌, 39 (1975), 105.
- (34) 田原 良信, 森 久美子, 沖 憲典, 江口 鉄男: 日本金属学会誌, 42 (1978), 1145.
- (35) K. Schwarz and D. R. Salahub: Phys. Rev., 25 (1982), 3427.
- (36) R. P. Vasil'eva and Ya. Kadyrov: Fiz. Metal. Metalloved., 39 (1975), 524.
- (37) 田原 良信, 沖 憲典, 江口 鉄男: 日本金属学会誌, 47 (1983), 279.

- (38) F.P. Burns and S.L. Quinby: *Phys. Rev.*, 97(1955), 1567.
- (39) L.R. Weisberg and S.L. Quinby: *Phys. Rev.*, 110(1958), 338.
- (40) L.R. Weisberg and S.L. Quinby: *J. Phys. Chem. Solid.*,
24(1963), 1251.
- (41) D.T. Keating and B.E. Warren: *J. Appl. Phys.*, 22(1951) 286.
- (42) J.C. Goodchild and P. Right: *Proc. Phy. Soc.*,
79(1962), 196.
- (43) 横山 亨, 武沢 隆, 東田 喜輔: *日本金属学会誌*, 33(1969), 541.
- (44) T. Yokoyama, T. Takezawa and Y. Higashida: *Trans. JIM*,
12(1971), 30.
- (45) W.L. Bragg and E.J. Williams: *Proc. Roy. Soc. (London)*,
A145(1934), 699.
- (46) D.S. Simons and M.B. Salamon: *Phys. Rex. Letters*,
26(1971), 750.
- (47) D.W. Clegg and R.A. Buckley: *Metal Sci. J.*, 7(1973), 48.
- (48) R.A. Buckley: *Metal Sci. J.*, 9(1975), 243.
- (49) M. Rajkovic and R.A. Buckley: *Metal Sci. J.*, 1(1981), 22.
- (50) R. Kozubski: *Acta Metall. Mater.*, 41(1993), 2565.
- (51) S.H. Lim, G.E. Murch and W.A. Oats: *J. Phys. Chem. Solids*,
53(1992), 175, 181.
- (52) I.V. Belova, M.E. Ivory and G.E. Murch: *Phil. Mag. A.*,
72(1995), 871.
- (53) G.E. Murch and H. Zhang: *Phil. Mag.*, A72(1955), 249.
- (54) C. Sykes and H. Evans: *J. Inst. Metals*, 58(1936), 255.
- (55) M. Hirabayashi, S. Nagasaki and H. Kono: *J. Appl. Phys.*,
28(1957), 1070.
- (56) 久恒 邦博: *日本金属学会誌*, 42(1978), 118.
- (57) K. Mitsui, Y. Mishima and T. Suzuki: *Phil. Mag.*,
53(1986), 357.

- (58) K.Mitsui, Y.Mishima and T.Suzuki: *Phill.Mag.*,
53(1986), 447.
- (59) K.Mitsui, Y.Mishima and T.Suzuki: *Phill.Mag.*,
54(1986), 501.
- (60) 三井 和博, 三島 良直, 鈴木 朝夫: *日本金属学会報*,
28(1989), 393.
- (61) K.Mitsui, Y.Mishima and T.Suzuki: *Phill.Mag.*,
59(1989), 123.
- (62) J.P.Eymery, P.Grosbras and P.Moine: *Phys.Apple.*,
8(1973), 139.
- (63) J.P.Eymery, P.Grosbras and P.Moine: *Phys.Status
Solidi (a)*, 21(1974), 517.
- (64) V.I.Goman' kov, D.F.Litvin, A.A.Loshmanov,
B.G.Lyashchenco and I.M.Puzei: *Sov. Phys. Cryst.*,
7(1962), 637.
- (65) T.Eguchi, H.Matsuda and K.Oki: *IEEE Trans.Mag.*,
MAG-4(1968), 476.
- (66) A.Ball and R.E.Smallman: *Acta Met.*, 16(1968), 233.
- (67) R.J.Wasilewski: *Acta Met.*, 15(1967), 1757.
- (68) S.G.Fishman, D.Gupta and D.S.Lieberman: *Phys.Rev.*,
B2(1970), 1451.
- (69) Y.Iijima, K.Kimura, C.-G.Lee and K.Hirano: *Mater.
Trans.JIM*, 34(1993), 20.
115Y.Iijima and C.-G.Lee: *Acta Met.*, 43(1995), 1183.
- (70) T.Yamauchi, K.Takayanagi and H.Yamaguchi: *J.Phys.Soc.
Jpn.*, 54(1985), 4621.
- (71) T.Yamauchi: *J.Phys.Soc.Jpn.*, 54(1985), 4626
- (72) C.Sykes and H.Evans: *J.Inst.Metals*, 58(1936), 255.
- (73) M.Hirabayashi, S.Nagasaki and H.Kono: *J.Appl.Phys.*,
28(1957), 1070.
- (74) K.Mitsui: *Phil.Mag.B*, 62(1990), 395.
- (75) K.Mitsui and M.Takahashi: *Phil.Mag.Latt.*, 68(1993), 137.

- (76) K. Mitsui, M. Takahashi and T. Bandai: *Phil. Mag. B*,
71(1995), 55
- (77) J. Banhart, W. Pfeiler and J. Voitlander: *Phy. Rev.*,
B37(1988), 6027.
- (78) B. Urban-Erbil and W. Pfeiler: *Ordering and Disordering in Alloys*, Ed. by A.R. Yavari, Elsevier Applied Science,
London(1992), p.164.
- (79) Y. Suezaki and H. Mori: *Prog. Theor. Phys.*, 41(1969), 1177.
- (80) R. Richter and F. Goedsche: *Phys. Stat. Sol.*,
(b)115(1984), 143.
- (81) F. Goedsche: *Phys. Stat. Sol.*, (b)135(1986), K153.
- (82) P. P. Freitas and L. Berger: *Phys. Rev.*, B37(1988), 6079.
- (83) M. S. Seehra and P. Silinsky: *Phys. Rev.*, B13(1976), 5183.
- (84) 池田 弘毅: *金属セミナー*, 2(1977), p.153.
- (85) 野口 精一郎: *固体の電氣的性質*, 丸善, (1977), p.208.
- (86) 雨宮 綾夫, 田口 武夫: *数值解析とFORTRAN*, 丸善, (1978), p.350.
- (87) C. D. Doyle: *J. Appl. Polymer Sci.*, 5(1961), 285.
- (88) A. B. Kupa, D. Lazarus, J. R. Manning and C. T. Tomizuka:
Phys. Rev., 104(1956), 1536.
- (89) L. A. Girifalco: *J. Phys. Chem. Solids*, 24(1962), 323.



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

