

## 加工した Fe-Al 合金の B2 型規則構造と磁氣的挙動との関係

羽坂 雅之\*・古賀野 正佳\*・古賀 秀人\*

Ordered Structure of B2 Type and Magnetic Behaviors  
in Deformed Fe-Al Alloys.

by

Masayuki HASAKA, Takayoshi KOGANO and Hideto KOGA

(Department of Materials Science and Engineering)

Changes of the ordered structure of B2 type and magnetic properties with the deformation in Fe-34.1 at%Al alloys have been investigated by experiments of Mössbauer effect and X-ray diffraction.

The deformation by filing produces large numbers of antiphase boundaries across which the atomic distance expands by about 1/18.

Many Fe atoms with more than 3 Fe nearest neighbors at antiphase boundaries induce the transition from paramagnetism to ferromagnetism.

## I. 緒言

30at% Al 以上の Al を含む B2 型規則 Fe-Al 合金は加工に伴い常磁性から強磁性へ転移する<sup>(1)(2)</sup>。この転移が起こる原因を究明することは磁性材料の開発に際して非常に有用であるが、この磁性の転移に関する研究は現在までにメスバウアー効果の測定に基づく Huffman らの報告<sup>(1)</sup>しか見当たらない。彼らは加工に伴い合金内に B2 型逆位相境界 (以後 APB と記す) が導入され、Fe 原子の周囲に多数の Fe 原子が配列する結果、合金は強磁性へ転移すると推測した。しかし、Fe 原子の周囲の原子配列についての詳細な追及がなされておらず、また、APB の構造についても十分な検討がなされていないため、合金が強磁性へ転移する理由を完全に解明しつくしたとは言い難い。

一方、多くの文献<sup>(3)~(5)</sup>によると Fe-Al 合金の格子定数は規則構造に依存して変化することが明らかにされているので、原子配列や APB の構造を研究するに際しては格子定数は一つの有益な情報を与え

るものと思われる。X線回折データから加工した合金の格子定数を求める方法は Wagner<sup>(6)(7)</sup>により確立されているので、この方法によって積層欠陥に依存しない真の格子定数を求めることができる。

そこで、われわれはメスバウアー効果により得られた知見に、新たにX線回折により得られた格子定数を導入することによって、B2型規則 Fe-Al 合金における Fe 原子の周囲の原子配列と APB の構造を調べ、この合金が加工に伴い強磁性へ転移する原因についてのより原子論的な解明を試みた。

## II. 実験方法

99.95%電解鉄と99.99%高純度アルミニウムを高周波炉で真空溶解し、30mmφ×100mmの金型に鑄込むことにより円柱状のインゴットを作製した。つづいて、インゴットを真空炉内において900°C×24hrの均質化焼鈍した後1°C/minの速度で室温まで徐冷し、ダイヤモンドグラインダーを用いて約300メッシュの粉末に加工した。つぎに、APBの量を変化させるた

めに、粉末を石英管へ真空封入後、室温から  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  の速度で昇温し、所定温度に達した後、直ちに氷水中に急冷した。ただし、 $800^\circ\text{C}$  まで昇温した粉末についてはこの温度に 1 hr 保持した後  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  の速度で徐冷した。これら加工および熱処理を施した粉末を試料にしてメスbauer効果および X線回折の測定を行った。試料の組成は化学分析の結果 34.1 および 19.8 at% Al であり、X線回折の実験の結果 B2 型長範囲規則度パラメーター<sup>(8)(9)</sup> は前者の試料で 1.35、後者の試料で 0.0 であった。すなわち、後者の試料は不規則構造を有し APB をもたないので、APB をもつ前者の試料との比較に用いた。

メスbauer効果の測定は島津製 MEG-1A 型メスbauer効果分析装置を用い、 $\text{Co}^{57}$  を線源、試料を吸収体として室温で行った。測定した  $r$  線の吸収曲線に最小二乗法を用いてローレンツ型吸収曲線をあてはめ<sup>(10)</sup>、第 1 隣接格子点に  $N$  ( $N=0, 1, 2, \dots, 8$ ) 個の Fe 原子 (以後  $N$  Fe.n.n.'s と記す) をもつ Fe 原子の総 Fe 原子に対する割合  $P_N$ 、有効磁場  $H_{\text{eff}}$ 、ア

イソマーシフト  $\delta$  を求めた。

X線回折強度の測定は 220, 400, 422, 440, 620 基本線および 200 規則格子線<sup>(8)(9)</sup> に対して理学電機製 2034 型ディフラクトメーターを用いて室温で行った。X線種はジルコニア・フィルターを通すことにより得られた  $\text{MoK}\alpha$  線である。測定した X線回折強度の最大の位置を Rachinger の補正法<sup>(11)</sup> に従い、 $\text{K}\alpha$  二重線を分離することによって決定し、これより後述する Wagner ら<sup>(6)(7)</sup> の方法を用いて格子定数  $a_0$  と  $\{211\}$  面の積層欠陥確率  $\alpha$  を求めた。

上記の実験結果の解析により得られた種々の情報を基にして加工に伴い B2 型規則 Fe-Al 合金が強磁性へ転移する原因について検討を加えた。

### III. 実験結果と検討

#### (1) Fe 原子の周囲の原子配列

34.1 at% Al 合金を粉末に加工した場合、および加工後  $100^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$  まで昇温し急冷した場合の室温におけるメスbauer吸収曲線を Fig. 1 に示す。図より

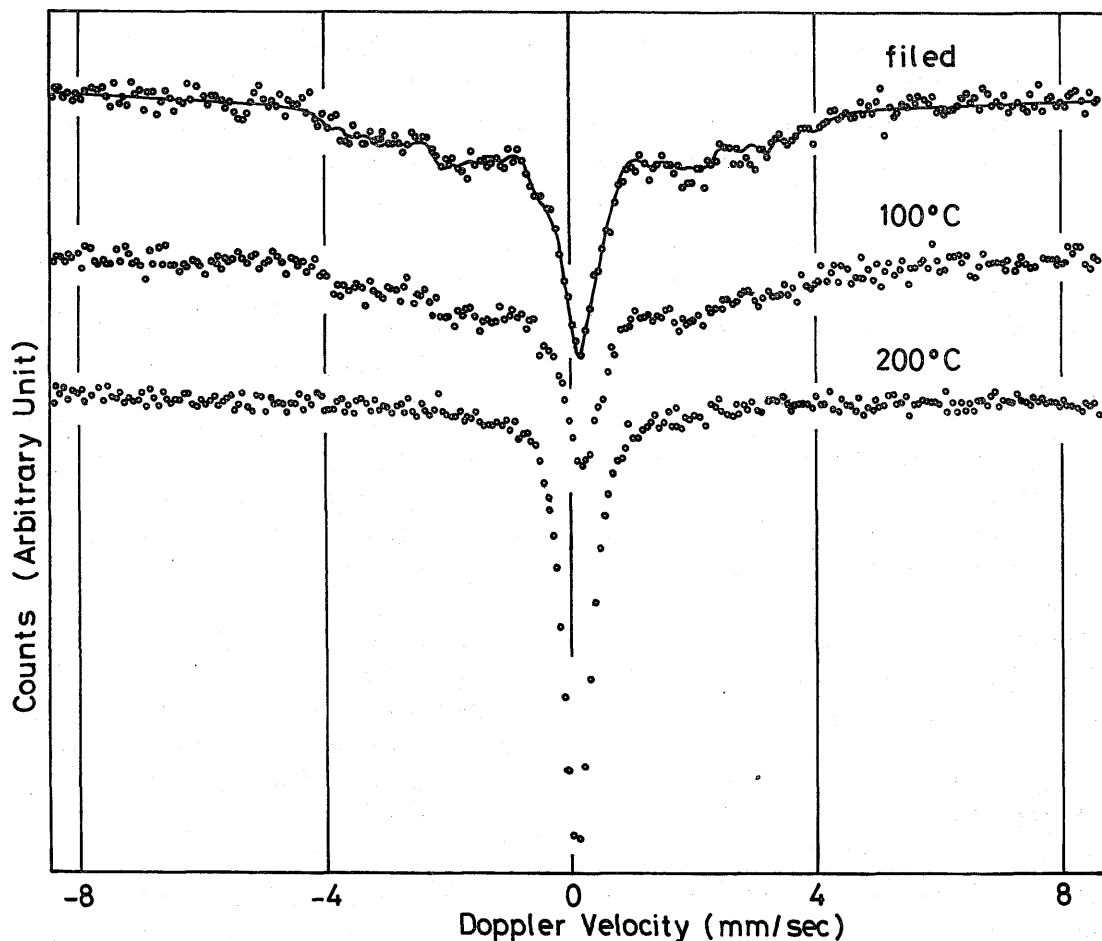


Fig. 1 Mössbauer spectra of Fe-34.1 at% Al alloys.

加工および 100°C まで昇温した試料の吸収曲線は両側に長い尾をもつのに比べ、200°C まで昇温した試料のそれは鋭い。昇温に伴うこれら吸収曲線の変化は合金が強磁性から常磁性へ転移することによって起こる(1)(2)。図中の実線は加工した場合に観測された吸収曲線と一致するように、ローレンツ型吸収曲線をあてはめた計算結果である。計算結果は各々の  $NFe_n$ 's をもつ Fe 原子の吸収曲線の総和から成っている。各々の吸収曲線の面積、ドブラー速度位置より  $NFe_n$ 's をもつ Fe 原子の割合  $P_N$ 、有効磁場  $H_{eff}$ 、アイソマーシフト  $\delta$  を求めた結果を Table 1 に示す。

Table 1 Observed values of the fraction of Fe atoms with  $N$  Fe nearest neighbors  $P_N$ , effective magnetic field  $H_{eff}$  and isomer shift  $\delta$  in the filed Fe-34.1 at%Al alloy.

$N$	$P_N$	$\frac{8}{\sum_{N=3}^8 P_N}$	$H_{eff}$ (kG)	$\delta$ (mm/sec)
0~2	0.609	—	0	0.171
3	0.101	0.26	71	0.093
4	0.091	0.23	134	0.098
5	0.075	0.19	170	0.078
6	0.065	0.17	196	0.067
7	0.035	0.09	223	0.054
8	0.021	0.05	248	0.069

この表より、第1隣接格子点に 3~8 個の Fe 原子をもつ Fe 原子は総 Fe 原子の  $\sum_{N=3}^8 P_N = 0.388$  を占めており、有効磁場を有することから強磁性への転移の原因となっている(1)(2)と考えられる。

(2) 格子定数

Fig. 2 は Fe-Al 合金のみかけの格子定数  $a_{hkl}$  を外挿関数  $\cos^2\theta/\sin\theta$  に対して描いた結果である。ここで、 $\theta$  は  $hkl$  反射線の回折強度の最大の位置であり、 $a_{hkl}$  は用いた X 線の波長を  $\lambda$  とすると  $\sqrt{h^2+k^2+l^2}\lambda/(2\sin\theta)$  によって与えられる。加工により積層欠陥が生じると  $\{211\}$  面の並びが ABCDEF……から ABCDCDEF……のように変化する(12)。積層欠陥率  $\alpha$  を隣接した  $\{211\}$  面に積層欠陥がある確率として定義すると、 $\alpha$  の影響を取り除いた真の格子定数  $a_0$  は Wagner らによるつぎの式(6)(7)を用いて決定される。

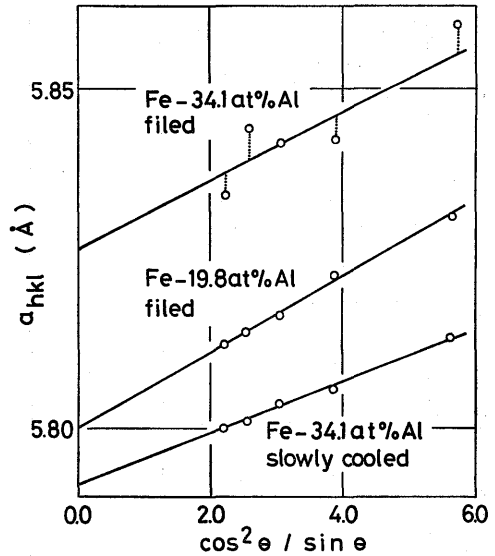


Fig. 2 Apparent lattice parameter  $a_{hkl}$  in Fe-34.1 at%Al alloys.

$$a_{hkl} = a_0 + a_0 \cdot J_{hkl} \cdot \alpha \cdot \epsilon + m \frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} \quad (1)$$

ここで、 $J_{hkl}$  は  $hkl$  反射線の指数に依存する定数であり、 $\epsilon$  は積層欠陥のある  $\{211\}$  面の間隔の膨張率で本研究では剛体球モデルを採用して 0.06 とおく。(1)式より  $a_{hkl}, \cos^2\theta/\sin\theta, J_{hkl}\epsilon$  を変数と考え、最小二乗法を適用すれば定数  $a_0, \alpha, m$  を得ることができる。図の実線はこうにして求めた  $a_0, \alpha, m$  を用いて描いたもので、積層欠陥の存在しない場合の  $a_{hkl}$  と  $\cos^2\theta/\sin\theta$  の関係を示している。なお、この直線の切片は  $a_0$  に等しい。34.1at%Al 合金を粉末に加工後 800°C まで昇温し、引き続いて徐冷した場合、および 19.8at%Al 合金を粉末に加工した場合の  $a_{hkl}$  と  $\cos^2\theta/\sin\theta$  との間には図の実線で示す直線関係が良く成立しており、(1)式における積層欠陥率  $\alpha$  がほぼ 0 であることがわかる。34.1at%Al 合金を加工した場合  $a_{hkl}$  と  $\cos^2\theta/\sin\theta$  の関係は直線から点線で示す量だけずれており、積層欠陥が存在することを示唆する。

Fig. 3 に加工および熱処理を施した 34.1at%Al 合金の格子定数  $a_0$  と積層欠陥率  $\alpha$  を示す。また比較のために 19.8at%Al 合金についての結果を併記した。34.1at%Al 合金の格子定数は加工直後大きく、引き続いてこの試料に昇温や徐冷を行った場合のそれは小さい。不規則 19.8at%Al 合金においては加工や熱処理に伴う格子定数の変化がほとんどないことから、34.1at%Al 合金の格子定数の変化は B2 規則

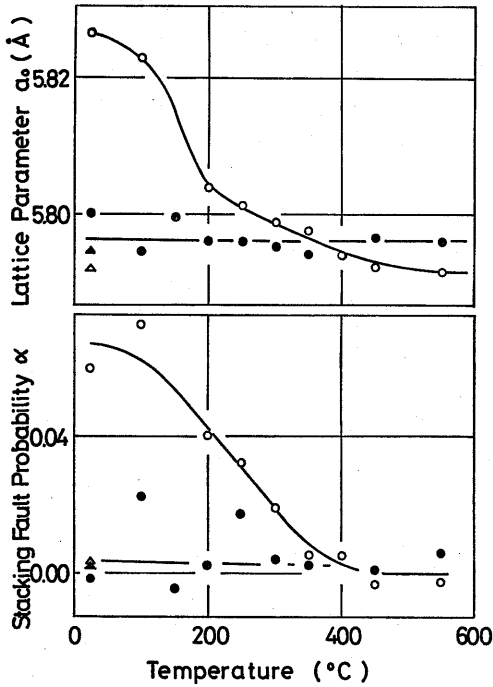


Fig. 3 Lattice parameter  $a_0$  and stacking fault probability  $\alpha$  in Fe-34.1 at% Al alloys, filed and heated ( $\circ$ ), slowly cooled ( $\triangle$ ); Fe-19.8 at% Al alloys, filed and heated, ( $\bullet$ ), slowly cooled ( $\blacktriangle$ ).

合金内に APB が生成、消滅することによって起こったと推定される。また、後述の如く、加工による格子定数の増加は APB を横切る原子間隔が増大していることを暗示している。一方、積層欠陥確率  $\alpha$  は 34.1 at% Al 合金では昇温とともに減少し、約 400°C で 0 になるのに対し、19.8 at% Al 合金においては温度によらずほぼ 0 である。前者の合金のみ積層欠陥が認められることは積層欠陥の生成が低い Al 濃度の不規則合金内でも高い Al 濃度の B2 型規則合金内で容易であることを示す。しかしながら、一般に体心立方合金において積層欠陥の生成が困難とされている点<sup>(12)</sup>を考慮すれば、求めた  $\alpha$  に APB 等、積層欠陥以外の影響が含まれているかどうかを検討することが必要と思われる。

### (3) APB の構造と強磁性への転移

メスバウアー効果と X線回折の実験によって得た前述の結果を用いて、APB の構造と強磁性への転移との関連について検討する。Huffman ら<sup>(1)</sup>は  $\frac{1}{2} a_0$   $\langle 111 \rangle$   $\{110\}$  転位あるいは  $a_0 \langle 111 \rangle$   $\{110\}$  の超転位によって  $\langle 111 \rangle$  方向に  $\{110\}$  面ですべりが起こると考え Fig. 4 に示すような APB のモデルを提唱し

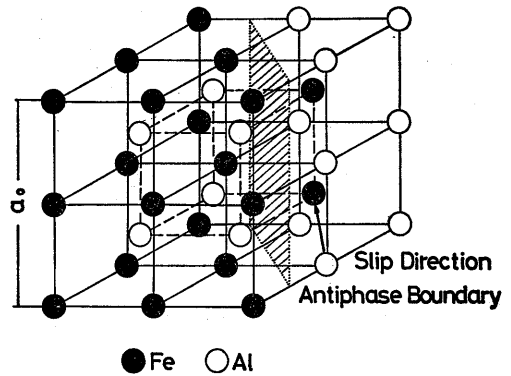


Fig. 4 Illustration of the production of an antiphase boundary by slip in FeAl alloy with the ordered structure of B2 type.

Table 2 Formulas for calculating the fraction of Fe atoms with N Fe nearest neighbors  $P_N$  at the matrix and antiphase boundary in the  $Fe_{a/4}Al_{b/4}$  alloy.

$P_{Fe}(Fe) = (a+y)/4$ ,  $P_{Al}(Fe) = (a-y)/4$ ,  $P_{Fe}(Al) = (b-y)/4$ ,  $P_{Al}(Al) = (b+y)/4$ , where  $y$  is the parameter of B2 type. The summation over  $n$  and  $m$  is done in the case of  $n+m=N$ .

	$P_N$
Matrix	$\frac{2}{a} \cdot {}_8C_N \{P_{Fe}(Fe) \cdot P_{Al}(Fe)^N \cdot P_{Al}(Al)^{8-N} + P_{Al}(Fe) \cdot P_{Fe}(Fe)^N \cdot P_{Fe}(Al)^{8-N}\}$
Boundary	$\frac{2}{a} \left\{ \sum_{n,m} {}_6C_n \cdot {}_2C_m \{P_{Fe}(Fe) \cdot P_{Al}(Fe)^n \cdot P_{Al}(Al)^{6-n} \cdot P_{Fe}(Fe)^m \cdot P_{Fe}(Al)^{2-m} + P_{Al}(Fe) \cdot P_{Fe}(Fe)^n \cdot P_{Fe}(Al)^{2-n} \cdot P_{Al}(Fe)^m \cdot P_{Al}(Al)^{2-m}\} \right\}$

た。そこでこのモデルに従うと N Fe n.n.'s をもつ Fe 原子の総 Fe 原子に対する割合  $P_N$  は Fe 原子が APB に隣接している場合、あるいは基地中にある場合、それぞれ Table 2 の公式によって求めることができる。Table 2 の公式中  $y$  は B2 型長範囲規則度パラメーターである<sup>(8)(9)</sup>。実験結果より求めた  $y=1.35$  を用い、N Fe n.n.'s をもつ Fe 原子の割合  $P_N$  を求め、これらを Table 3 に示す。

Table 3 Calculated values of the fraction of Fe atoms with N Fe nearest neighbors  $P_N$  at the matrix and antiphase boundary in the Fe-34.1 at%Al alloy.

N	Matrix		Boundary	
	$P_N$	$P_N / \sum_{N=3}^8 P_N$	$P_N$	$P_N / \sum_{N=3}^8 P_N$
0~2	0.376	—	0.075	—
3	0.202	0.32	0.210	0.23
4	0.120	0.19	0.248	0.27
5	0.045	0.07	0.159	0.17
6	0.011	0.02	0.168	0.18
7	0.008	0.01	0.115	0.12
8	0.237	0.38	0.025	0.03

Table 1 と 3 を比較すると実験的に得られた  $P_N / \sum_{N=3}^8 P_N$  の値と Fe 原子が APB に隣接している場合のそれとが良く一致する。このことは強磁性へ転移させる原子は 3~8 個の最隣接 Fe 原子をもつ Fe 原子のうち APB に隣接したものであることを示す。パラメーター f を APB に隣接した原子の割合とすると、Table 3 よりわかるように APB に隣接したこれら Fe 原子は総 Fe 原子の  $f \times \sum_{n=3}^8 P_n = 0.925 f$  を占める。この割合は前述の実験結果 0.388 に等しいはずであるので、f の値として 0.419 を算出することができる。ところで、Huffman ら<sup>(1)</sup>は APB に隣接していようが基地中にある場合と、3~8 Fe n. n.'s をもつ Fe 原子はすべて強磁性へ転移させる原因になると仮定している。そこで、この仮定のもとで f の値を見積もると -0.773 が求まる。しかし、f が負となることはありえないので Huffman らのこの仮定は本研究の場合成立しない。Fe 原子が APB に隣接してある場合と基地中にある場合とでは磁気的に異なった役割を演ずることは(1)節で述べたように APB を横切る原子間距離の増大と関係があるものと思われる。

今、簡単のために {110} 面によって取り囲まれた立方体を逆位相ドメインと考え、立方体の稜に D 個の原子が並んでいるとすると、APB に隣接する原子の割合 f は次式によって与えられる。

$$f = \{D^3 - (D - 2)^3\} / D^3 \quad (2)$$

(2)式において分子は APB に隣接した原子数で、全

原子数から基地内の原子数を差引いた数に等しい、したがって、求めた f の値 0.419 を(2)式に代入すると加工した試料については逆位相ドメインのサイズは約 12 原子間距離、あるいは 25 Å 程度と見積もられる。逆位相ドメインのサイズがこのように小さいことは規則格子線が非常に広い幅をもち、観測できないことによって支持される。

以上の議論より加工試料の場合の APB に隣接する原子の割合 f が求められたので格子定数をもとに APB の構造についてつぎのように考察することができる。すなわち、APB を横切る原子間距離および基地中でのそれを各々  $d_b$  および  $d_m$  とすると、観測した格子定数  $a_0$  は個々の原子間距離の平均より求められるので、 $d_b$  および  $d_m$  とつぎのような関係が成立する。

$$2\sqrt{3}a_0 = (6d_m + 2d_b)f + 8d_m(1 - f) \quad (3)$$

(3)式における右辺の第 1 項の  $d_m$  および  $d_b$  の係数 6 および 2 は APB に隣接した原子とそれぞれ基地内および APB を横切った最隣接の原子との対の数である。第 2 項の  $d_m$  の係数 8 は基地中における原子と最隣接の原子との対の数で配位数に等しい。一方、200 規則格子線の観察より 800°C から徐冷した場合、逆位相ドメインのサイズは 1000 Å 以上になっている。それゆえ、(2)式より  $f \approx 0$  と見なされるのでこの場合の格子定数  $a_0 = 5.7921 \text{ \AA}$  を用いて(3)式より  $d_m = 2.5081 \text{ \AA}$  と算出される。したがって、加工した場合の  $f = 0.419$  と  $a_0 = 5.8264 \text{ \AA}$  を(3)式に代入すると  $d_b = 2.6484 \text{ \AA}$  を導くことができる。これらの得られた値を比較すると  $d_b$  の方が  $d_m$  より大きい。これは、APB を横切る原子間距離が増大していることを示す。この増大の割合  $(d_b - d_m) / d_m$  は約 1/8 である。

Fig. 2 に示した  $a_0$  を用いて、(3)および(2)式より APB に隣接する原子の割合 f および逆位相ドメインのサイズ D を求めると、f、D は Fig. 5 に示す如く温度に伴って変化する。すなわち、f および D は温度の上昇とともにそれぞれ減少および増加し、200°C でそれぞれ 0.15 および 40 原子間距離である。したがって、この温度まで昇温した場合、有効磁場をもつ Fe 原子は加工直後に比べてなお約 1/8 だけ残存していることになる。しかしながら、これら Fe 原子が残存していることは、Fig. 1 のメスbauer吸収曲線には現われていない。これは 200°C まで昇温した場合前述のように合金が室温で常磁性に転移したことを示すとともに、強磁性へ転移させるためには少くとも約 15% 以上の Fe 原子が APB に隣接しておく必要があることを示している。

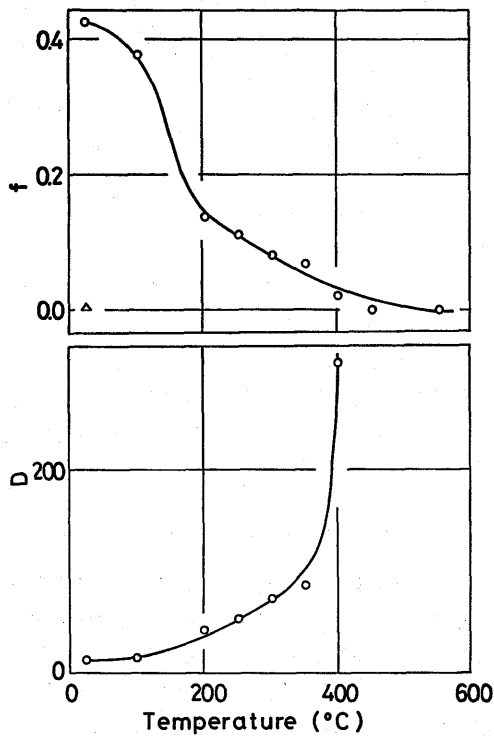


Fig. 5 Fraction of atoms at antiphase boundaries  $f$  and antiphase domain size  $D$  (atomic distance) in Fe-34.1 at% Al alloys, filed and heated (○); slowly cooled (△).

本研究においては Huffman らの提唱した APB モデル<sup>(1)</sup>に従って議論し、強磁性への転移をよく説明できることを示した。しかしながら、この問題をさらに詳細に明らかにするためには積層欠陥面や {110} 以外の面に存在する APB についても本研究と同様な方法で取り扱う必要がある。

#### IV. 結 言

B2 型規則構造をもつ 34.1 at% Al の Fe-Al 合金を室温で粉末に加工した場合常磁性から強磁性へ転移する。この転移についてメスbauer効果と X線回折の測定結果よりつぎのような知見が得られた。

(1) 第 1 隣接格子点に 3 個以上の Fe 原子をもち、

APB に隣接した Fe 原子が合金を強磁性へ転移させると考えられる。

(2) APB を横切る原子間距離は約  $\frac{1}{8}$  だけ増大する。この膨張が APB に隣接した Fe 原子に基地中の Fe 原子とは異なった磁氣的性質を付与していると推測される。

(3) APB に隣接した Fe 原子が総 Fe 原子の少くとも約 15% 以上の場合のみ、室温で合金は強磁性へ転移する。

本研究を遂行するにあたり、九州大学工学部江口鉄男教授、沖憲典助教授、桑野範之助手には試料の作成、および Mössbauer 効果の実験の便宜を計って頂いたことを記して、ここに深謝の意を表する。

なお、計算は長崎大学情報処理センター FACOM 270-20 および九州大学大型計算機センター FACOM M-190PPS によった。

#### References

- (1) C. P. Huffman and R. M. Fisher: *J. Appl. Phys.*, **38**, 735 (1967).
- (2) G. K. Wertheim and J. H. Wernick: *Acta Met.*, **15**, 297 (1967).
- (3) A. Taylor and R. M. Jones: *J. Phys. Chem. Solids*, **6**, 16 (1958).
- (4) H. Okamoto and P. A. Beck: *Met. Trans.*, **2**, 569 (1971).
- (5) K. Oki, M. Hasaka and T. Eguchi: *Japan. J. Appl. Phys.*, **12**, 1522 (1973).
- (6) C. N. J. Wagner, A. S. Tetelman and H. M. Otte: *J. Appl. Phys.*, **33**, 3080 (1962).
- (7) A. J. Goldman and C. N. J. Wagner: *Acta Met.*, **11**, 405 (1963).
- (8) 松田, 沖, 清藤, 江口: *日本金属学会誌*, **31**, 1321 (1967).
- (9) M. Hasaka, K. Oki and T. Eguchi: *Trans. JIM*, **18**, 751 (1977).
- (10) 西原: *固体物理*, **11**, 315 (1976).
- (11) W. A. Rachinger: *J. Sci. Inst.*, **25**, 254 (1948).
- (12) 鈴木: *転位論入門 (アグネ)*, p. 191 (1967)