

## Fe-Al 合金における磁界中の相分離過程の電子顕微鏡観察

羽坂 雅之\*・吉村 邦明\*  
古賀 秀人\*The Electron Microscopic Observation of Phase Separation  
Process in a Magnetic Field in the Fe-Al Alloy.

by

Masayuki HASAKA, Kuniaki YOSHIMURA and Hideto KOGA  
(Department of Materials Science and Engineering)

The process of the  $B_2 \rightarrow \alpha + B_2$  phase separation during cooling and annealing the Fe-Al alloy with 23.3 at%Al in a magnetic field of 800 kA/m was studied by transmission electron microscopy. The  $B_2$  phase within the antiphase domains separates into a mixture of the  $\alpha$  and  $B_2$  phases which are both elongated and aligned by the application of a magnetic field. No layers of the  $B_2$  phase along antiphase boundaries tend to appear due to a magnetic field. These effects of a magnetic field on the microstructural changes during phase separation appear markedly with cooling slowly and annealing the alloy below a certain temperature in a magnetic field

## I. 緒言

約 24at%Al 付近の組成をもつ Fe-Al 合金においては Fig. 1 の状態図に示す三角形の領域内で、規則度の変化と成分濃度の変化とが相関し合いながら、強磁性の  $\alpha$  相と弱磁性の  $B_2$  相への二相分離が起こり、その過程が複雑であるために「Double Curie Point 現象」で代表されるような磁氣的性質の複雑な変化が起こる<sup>1)-47)</sup>。したがって、この相分離過程の際に外部より磁界が作用すると相分離過程が複雑に変化することも予想されるので、磁界が及ぼす相分離過程への影響は、この合金の磁氣的性質や機械的性質への影響とから興味深い<sup>48)</sup>。

本論文では透過型電子顕微鏡観察によって、23.3at% Al の Fe-Al 合金に磁界中で種々の冷却と焼鈍

を施した場合、 $B_2 \rightarrow \alpha + B_2$  の相分離過程が受ける磁界の影響を調べた結果を報告する。

## II. 実験方法

99.95%の電解鉄と99.99%の高純度アルミニウムを 24.0at% Al の組成に秤量し高周波炉で真空溶解した後、 $\phi 30\text{mm} \times 100\text{mm}$  の金型に鑄込み Fe-Al 合金のインゴットを作製した。つぎに、このインゴットを真空中 1173K で 86.4ks 均質化焼鈍した後、0.017 K/s の速度で室温まで徐冷した。ここで、作製したインゴットの磁気変態温度を測定すると 878K であったので、磁気変態温度が  $B_2 \rightarrow \alpha + B_2$  の相分離温度と等しいと考え、Fig. 1 の状態図よりその組成を 23.3 at% Al であると定めた。この組成は秤量組成より

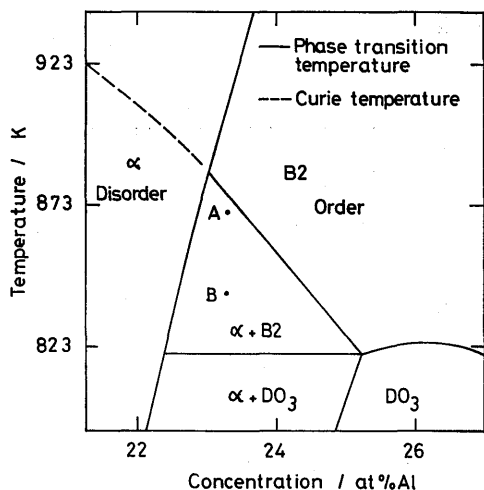


Fig. 1 The iron-rich portion of the Fe-Al equilibrium phase diagram. The ordering temperatures and the miscibility gap were obtained by Swann et al<sup>23)</sup>, and the Curie temperature was obtained by Köster et al<sup>44)-47)</sup>. Points A and B indicate temperatures of heat-treatments in the present work.

も Al 含有量が 0.7 at % 小さくなっているが、溶解の際にアルミニウムが飛散することを考慮すると適当である。そこで本合金の組成を 23.3at% Al とし以下の実験結果を解釈することとした。このようにして準備したインゴットをマイクロカッターを用いて 0.5 mm 厚さの薄板に切り出し、約 1300K で 0.3mm の厚さに熱間圧延し、これを 0.1mm 以下の厚さまで研磨紙で薄くした後、プレスで打ち抜き  $\phi$  3mm の円板を得た。

円板の熱処理は磁界を円板表面に平行に作用させるために外径 3mm の 2 本の石英管ではさみ、これを内径 3.5mm、外径 4.5mm の石英管中に真空封入後に行った。円板の熱処理方法を (i), (ii) に示す。

- (i) 1073K で 1.8ks 焼鈍後 0.017K/s の速度で 871K、すなわち Fig. 1 における A 点あるいは 841K、すなわち Fig. 1 における B 点まで徐冷した後直ちに氷水中に急冷、およびそれぞれの温度で 18ks 焼鈍して氷水中に急冷。
- (ii) 1073K で 1.8ks 焼鈍後 0.9K/s の速度で 841K、すなわち Fig. 1 における B 点まで炉冷し、841K で 0.3ks および 6.2ks 焼鈍後氷水中に急冷。

これら熱処理は B2  $\rightarrow$   $\alpha$  + B2 の相分離過程が磁界によ

り受ける影響を確認するために、800kA/m の磁界中および無磁界中で行った。磁界は日本高密度研究所製 HK100 型電磁石を用いて、1073K から冷却開始直後より氷水中への急冷直前まで作用させた。

円板の熱処理後、双面ジェット研磨法により過塩素酸と酢酸を 1 : 3 容量に混合した電解液を用い、浴温 273K、直流 25 ~ 30V、0.13 ~ 0.15mA の条件で電解研磨を行った。この電解研磨した円板を試料として九州大学超高压電子顕微鏡室の JEM-200B を用い加速電圧を 200kV と定め、Fe-Al 合金の B2 型規則格子反射線による像である 200 暗視野像および比較の意味で明視野像を観察した。

### III. 実験結果と検討

Photo. 1 (a) および (b) は 800kA/m の磁界中において 0.017K/s の速度で 1073K から 871K、すなわち Fig. 1 における A 点まで徐冷後この温度で 18ks 焼鈍した後氷水中に急冷した試料の 200 暗視野像と明視野像を示す。写真 (a) において、200 暗視野像は B2 型規則格子反射線により形成されるので、黒く見える領域は  $\alpha$  相に対応し、白く見える領域は B2 相に対応する。写真 (b) においては明視野像であるので写真 (a) とは逆に、黒く見える領域は B2 相に対応し白く見える領域は  $\alpha$  相に対応する。写真 (a) において小さな凹凸を有する長く黒い帯、写真 (b) においては長く白い帯は相分離前に存在した B2 相中の  $a/4 \langle 111 \rangle$  型逆位相境界に  $\alpha$  相が析出することによって生じる。ドメイン内では  $\alpha$  相と B2 相のコントラストが逆位相境界から離れるにつれて不明瞭となるので、B2 型規則度が逆位相境界から離れるにつれて低くなるのがわかる。また、ドメイン内の  $\alpha$  相は全体的に細かく等方的に生成することより、この温度では 18ks という長い時間磁界中で焼鈍しても相分離過程が磁界による大きな影響を受けず異方性が生じないと言える。

Photo. 2 (a) および (b) はそれぞれ 800kA/m の磁界中および無磁界中において 0.017K/s の速度で 1073K から 841K (Fig. 1 における B 点) まで徐冷後氷水中に急冷した際の 200 暗視野像を示す。写真 (a) に示すように磁界中で徐冷した場合には逆位相境界に析出した  $\alpha$  相はドメイン内の  $\alpha$  相と所々で結合し、ドメイン内の  $\alpha$  相は一定方向の成長が抑制されてやや棒状に形成する。Photo. 1 により得られた結果と比較して、30K 低温であるこの温度まで徐冷すると徐冷中の 1.8ks という短い時間でも相分離過程が磁界に

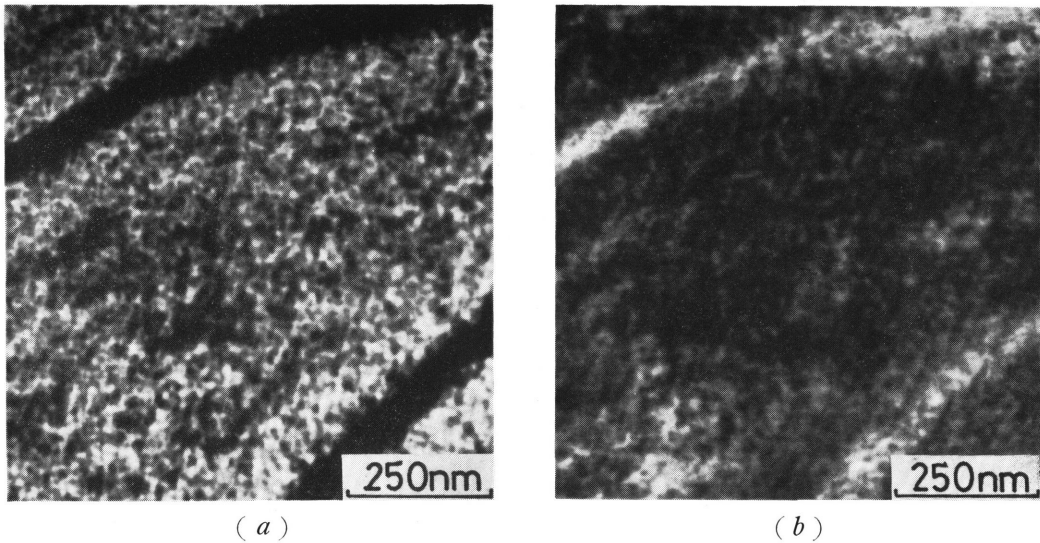


Photo. 1 200 dark-field micrograph (a) and bright-field micrograph (b) of the Fe-23.3 at%Al alloy annealed at 871 K, point A in Fig. 1, for 18 ks after cooling from 1073 K to 871 K at the rate of 0.017 K/s in a magnetic field of 800 kA/m. The long layers of the  $\alpha$  phase on antiphase boundaries and the mottled structure within antiphase domains are visible. The degree of long range order changes with the distance from antiphase boundaries. The  $\alpha$  and B2 phases are neither elongated nor aligned

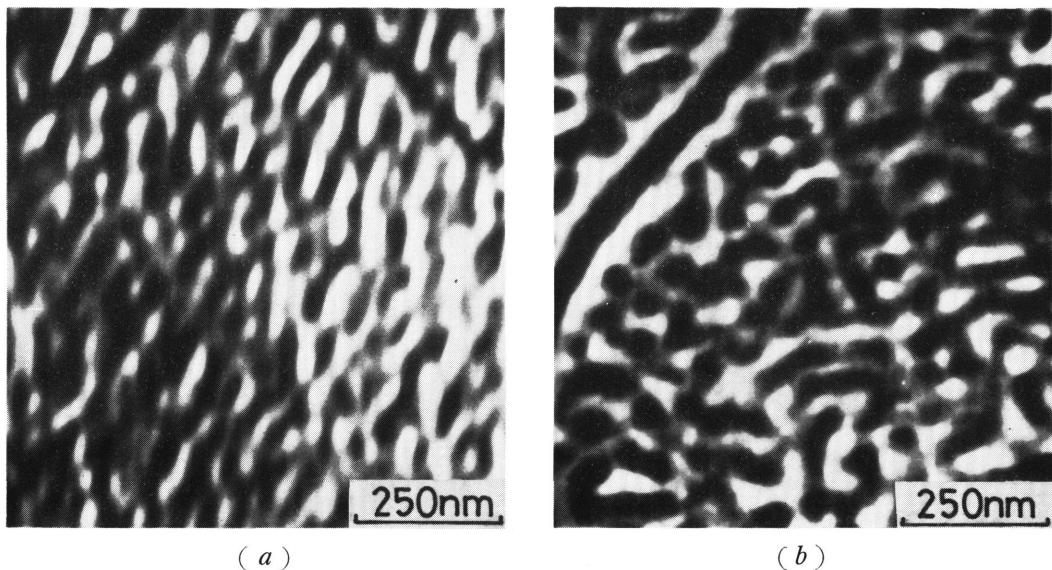


Photo. 2 200 dark-field micrographs of the Fe-23.3 at% Al alloy cooled from 1073 K to 841K, point B in Fig. 1 in a magnetic field of 800 kA/m (a) and without the application of a magnetic field (b) showing the microstructural changes during the  $B2 \rightarrow \alpha + B2$  phase separation. The microstructure in (a) is weakly influenced by the application of a magnetic field. In (a), that is, the  $\alpha$  and B2 phases are slightly elongated and aligned, while a well defined layer of the B2 phase along antiphase boundaries disappears.

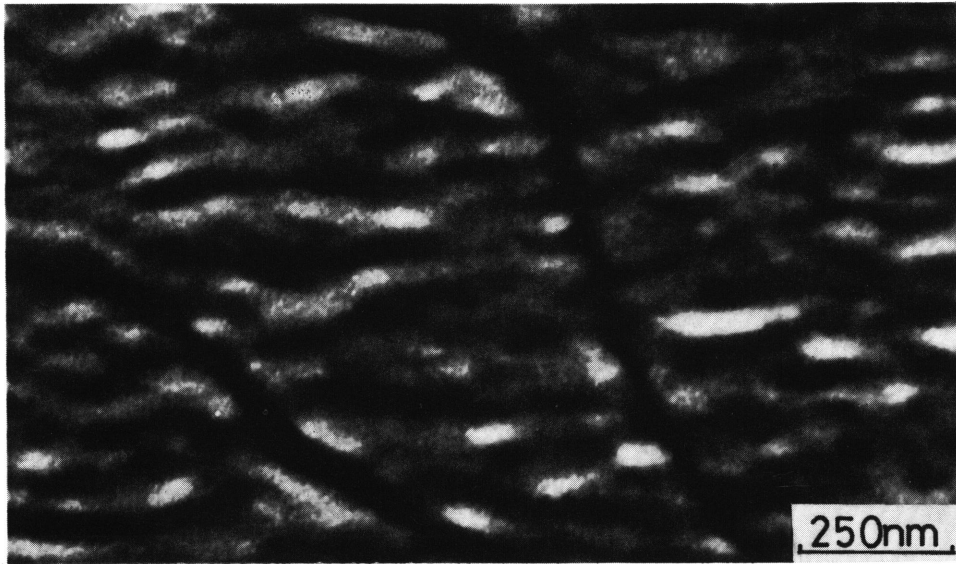


Photo. 3 The anisotropic structure of the  $\alpha$  and B2 phases in the Fe-23.3 at%Al alloy annealed at 841 K, point B in Fig. 1, for 18 ks after cooling from 1073 K in a magnetic field of 800 kA/m. Dark-field micrograph using the 200 reflection. The image of the B2 phase is diffuse, because the degree of long range order in the B2 phase is small due to directional order.

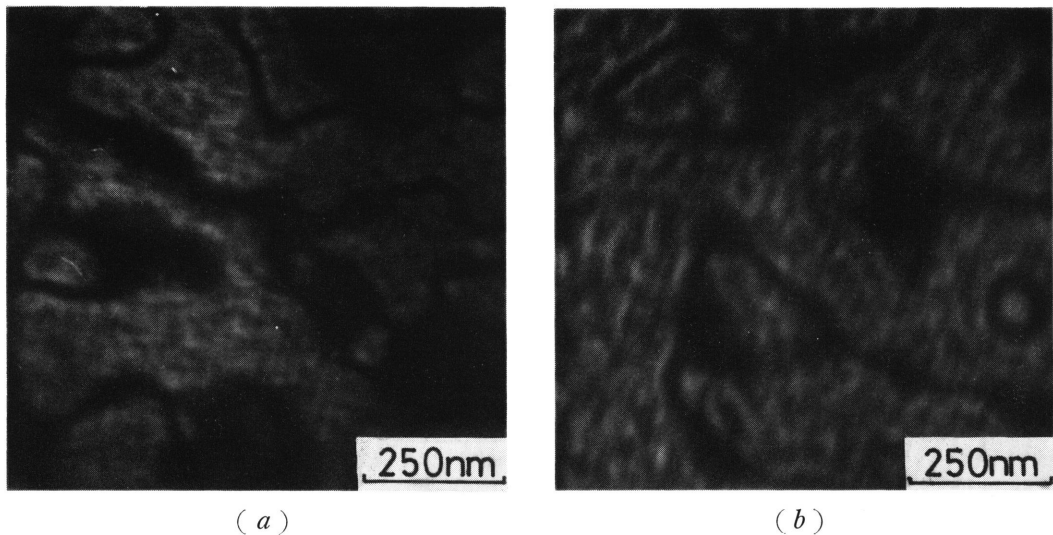


Photo. 4 The Fe-23.3 at%Al alloy annealed at 841 K, point B in Fig. 1, for 0.3 ks after furnace-cooling from 1073 K at the rate of 0.9 K/s in a magnetic field of 800 kA/m (*a*) and without the application of a magnetic field (*b*). 200 dark-field micrographs revealing the initial stage of the  $B2 \rightarrow \alpha + B2$  phase separation within many antiphase domains. The contrast between the  $\alpha$  and B2 phases is not remarkable, suggesting that the disordering of the B2 phase occurs. The size of the  $\alpha$  phase in (*a*) becomes smaller than in (*b*) by the influence of a magnetic field though the elongation and alignment of the  $\alpha$  and B2 phases are not recognized.

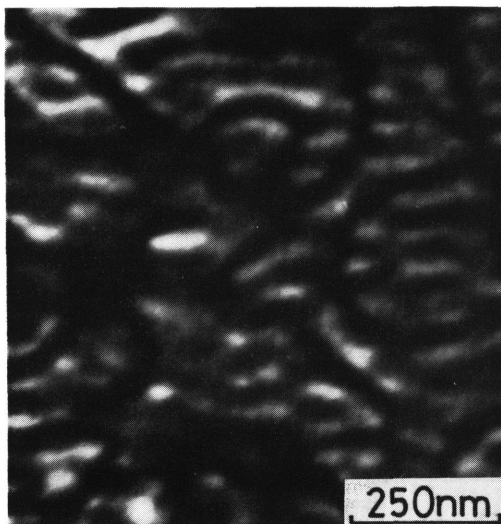
よる著しい影響を受け異方性が生ずることがわかる。一方、写真 (b) より明らかなように無磁界中で徐冷した場合  $\alpha$  相は B 2 相中のなめらかに曲がった逆位相境界に沿って析出するとともに、B 2 相のスピノダルの分解によってドメイン内にも等方的に形成する。また、逆位相境界に沿って析出した  $\alpha$  相の周辺には B 2 相の帯が見られ、この B 2 相のコントラストが強いことより B 2 相の規則度がかなり高いと考えられる等、磁界中と無磁界中の相分離過程はかなり異なり、相分離過程に及ばず磁界の影響が 841 K 付近の温度で大きいことが確認される。

Photo. 3 は Photo. 2 と同様に 800 kA/m の磁界中で 1073 K から 841 K (Fig. 1. における B 点) まで徐冷し、この温度で 18 ks 焼鈍した後氷水中に急冷した際の 200 暗視野像を示す。Photo. 2 (a) より得られた結果と比較して焼鈍時間が長いこと磁界の影響が著しく強く現われ、逆位相境界に析出した  $\alpha$  相はドメイン内へと枝状に伸び、ドメイン内の  $\alpha$  相は水平に長く伸びる。ここで、 $\alpha$  相が伸びる方向は結晶学的異方性とは無関係に磁界方向と一致すると思われる。また、ドメイン内の B 2 相と  $\alpha$  相との間のコントラストが弱くなっており、B 2 相の規則度が磁界により低くなる

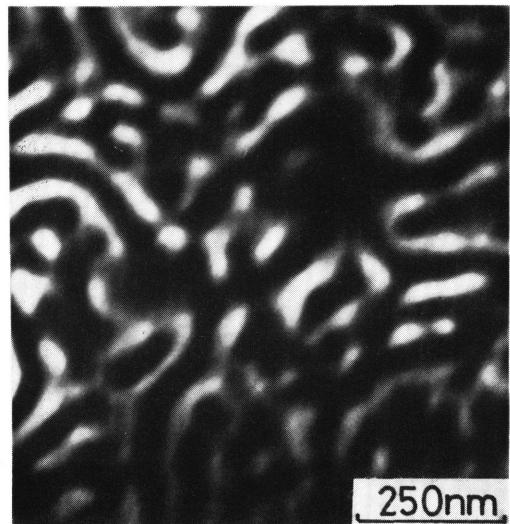
ことが推定される。このように B 2 相の規則度が低くなることは磁界によって原子の方向性規則配列<sup>(49)50)</sup>が生じることによると解釈される。すなわち、無磁界中の B 2 相においては第 1 隣接間に異種原子を配置し規則化の傾向が強いのに対して、磁界中の B 2 相においては第 1 隣接間に同種原子を配置して不規則化の傾向が出現すると考えられる。

Photo. 4 (a) および (b) は 800 kA/m の磁界中、および無磁界中において 1073 K より 0.9 K/s の速度で 841 K (Fig 1 における B 点) まで徐冷し、841 K で 0.3 ks 焼鈍後氷水中へ急冷した際の 200 暗視野像を示す。両方の写真よりわかるように冷却速度が大きいために、B 2 相と  $\alpha$  相のコントラストが弱く、逆位相境界が多い。このことより、B 2 相が十分には規則化していないことがうかがえる。 $\alpha$  相はこの逆位相境界に沿って析出するとともに、ドメイン内にも等方的に生成する。photo. 4 (a) と (b) とを比較すると、磁界によりドメイン内の  $\alpha$  相の大きさがやや小さくなる傾向が認められる。

Photo. 5 (a) および (b) は 800 kA/m の磁界中および無磁界中において、Photo. 4 の場合と同様に 0.9 K/s の速度で 841 K (Fig. 1 における B



(a)



(b)

Photo. 5 The Fe-23.3 at%Al alloy annealed at 841 K, point B in Fig. 1, for 6.2 ks after furnace-cooling from 1073 K at the rate of 0.9 K/s in a magnetic field of 800 kA/m (a) and without the application of a magnetic field (b). 200 dark-field micrographs revealing the latter stage of the B2  $\rightarrow$   $\alpha$  + B2 phase separation. The complicated structure consists of the  $\alpha$  phase on many antiphase boundaries and the  $\alpha$  and B2 phases within antiphase domains. Both the elongation and the alignment of the  $\alpha$  and B2 phases are visible in (a).

点)まで冷却後, 841 K に 6.2ks 焼鈍した後氷水中へ急冷した際の 200 暗視野像を示す。両方の写真において冷却速度が Photo. 4 の場合と同じように大きいため B2 相が十分に規則化しておらず逆位相境界が非常に多く見られる。しかしながら, この場合は焼鈍時間が長いために相分離過程に及ぼす磁界の影響がはっきりと現われている。ドメイン内に生成した  $\alpha$  相は磁界中で焼鈍した場合磁界の影響を受けて写真 (a) に見られるように細長く伸びて方向がそろっている。無磁界中で焼鈍した場合写真 (b) に見られるようにドメイン内に生成した  $\alpha$  相の方向はそろっておらず, 磁界の影響が大きいことが確認される。

以上, 本研究において B2  $\rightarrow$   $\alpha$  + B2 の相分離過程に及ぼす磁界の影響が冷却速度, 焼鈍温度によって変化することを明らかにした。今後, 相分離過程に及ぼす磁界の影響を詳細に研究するとともに, 相分離過程に DO<sub>3</sub> 相が関与する場合についても検討する予定である。また, 成分濃度の局所の変化速度  $\partial C/\partial t$  と規則度の局所の変化速度  $\partial S/\partial t$  の関係式を導き, 相分離過程に及ぼす磁界の影響について理論的考察を試みる予定である。本研究と平行して, 磁氣的性質や機械的性質に及ぼす磁界の影響についての研究も望まれる。

#### IV. 結 言

透過型電子顕微鏡観察により 23.3at%Al の Fe-Al 合金において B2  $\rightarrow$   $\alpha$  + B2 の相分離過程に及ぼす磁界の影響を調べ, つぎの結果を得た。

(a)  $a/4 \langle 111 \rangle$  型逆位相ドメイン内の B2 相は磁界のために不規則化するとともに, 一方向に伸びた  $\alpha$  相と B2 相に分離する。

(b)  $a/4 \langle 111 \rangle$  型逆位相境界に沿った B2 相の層は磁界のために形成しにくい。

(c) 相分離過程に及ぼす磁界の影響は, 冷却速度が小さい場合, および, ある一定の温度以下で焼鈍した場合に顕著である。

#### 参考文献

- (1) A. J. Bradley and A. H. Jay : Proc. Roy. Soc., London, **A1 36** (1932), 210.
- (2) C. Sykes and H. Evans : J. Iron Steel Inst., **131** (1935), 225.
- (3) H. Sato : Tohoku Univ. Res. Inst. Sci. Rep., **A1** (1951), 71.
- (4) A. Taylor and R. M. Jones : J. Phys. Chem. Solids, **6** (1958), 16.
- (5) H. J. McQueen and G. C. Kuczynski :

- Trans. TMS-AIME, **215** (1959), 619.
- (6) P. S. Rudman : Acta Met., **8** (1960), 321.
- (7) A. Lawley and R. W. Cahn : J. Phys. Chem. Solids, **20** (1961), 204.
- (8) M. J. Marcinkowski and N. Brown : Acta Met., **9** (1961), 764.
- (9) M. J. Marcinkowski and N. Brown : Phil. Mag., **6** (1961), 811.
- (10) M. J. Marcinkowski and N. Brown : J. Appl. Phys., **33** (1962), 537.
- (11) C. R. Houska : J. Phys. Chem Solids **24** (1963), 95.
- (12) G. Lütjering and H. Warlimont : Acta Met., **12** (1964), 1460.
- (13) G. Lütjering and H. Warlimont : Z. Metallk., **56** (1965), 1.
- (14) P. R. Swann and R. M. Fisher : Appl. Phys. Lett., **9** (1966), 279.
- (15) T. Eguchi, H. Matsuda, K. Oki, S. Kiyoto and K. Yasutake : Trans. JIM, **8** (1967), 174.
- (16) L. Rimlinger : C. R. Acad. Sci., **267** (1968), 1206.
- (17) H. Warlimont : Z. Metallk., **60** (1969), 195.
- (18) P. R. Swann, W. R. Duff and R. M. Fisher : Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1969) 851.
- (19) P. R. Swann, W. R. Duff and R. M. Fisher : Phys. Status Solidi, **37** (1970), 577.
- (20) D. Watanabe, H. Morita, H. Saito and S. Ogawa : J. Phys. Soc. Japan, **29** (1970), 722.
- (21) 山中和夫, 井野博満, 大島隆一郎, 藤田英一 : 日本金属学会誌, **35** (1971), 566.
- (22) 沖憲典, 羽坂雅之, 江口鉄男 : 日本金属学会誌, **35** (1971), 919.
- (23) P. R. Swann, W. R. Duff and R. M. Fisher : Met. Trans., **3** (1972), 409.
- (24) T. Saburi, I. Yamauchi and S. Nenno : J. Phys. Soc. Japan, **32** (1972), 694.
- (25) K. Oki, M. Hasaka and T. Eguchi : Japan. J. Appl. Phys., **12** (1973), 1522.
- (26) 羽坂雅之, 沖憲典, 江口鉄男 : 日本金属学会誌, **37** (1973), 1101.
- (27) K. Oki, H. Sagane and T. Eguchi : Japan. J. Appl. Phys., **13** (1974), 753.

- (28) S. V. Semenovskaya : *Phys Status Solidi*, **64** (1974), 291.
- (29) G. Inden : *Acta Met.*, **22** (1974), 945.
- (30) G. Inden : *Z. Metallk.*, **66** (1975), 577.
- (31) N. S. Golosov and A. M. Tolstik : *J. Phys. Chem. Solids*, **36** (1975), 899.
- (32) S. M. Allen and J. W. Cahn : *Acta Met.*, **23** (1975), 1017.
- (33) S. M. Allen and J. W. Cahn : *Acta Met.*, **24** (1976), 425.
- (34) K. Oki, H. Sagane and T. Eguchi : *Proc. order and disorder in Solids CNRS Inter Sympo.*, Paris (1977), *Suppl. J. Physique*, C-7, (1977), 414.
- (35) K. Oki, A. Yamamura, M. Hasaka and T. Eguchi : *Trans. JIM*, **18** (1977), 520.
- (36) H. Ino : *Acta Met.*, **26** (1978), 827.
- (37) A. G. Khachaturyan : *Progress in Materials Science.*, **22** (1978), 88.
- (38) 江口鉄男 : 日本金属学会秋期大会講演集, (1979), 246.
- (39) 羽坂雅之, 池田誠一 : 日本金属学会誌, **44** (1980), 180.
- (40) 江口鉄男 : 日本金属学会秋期大会講演集 (1980), 166.
- (41) 宮崎亨 : 日本金属学会報, **19** (1980), 185.
- (42) H. Sagane and K. Oki : *Trans. JIM*, **21** (1980) 811.
- (43) 久保紘 : 日本金属学会報, **20** (1981), 83.
- (44) W. Köster and T. Gödecke : *Z. Metallk.*, **71** (1980), 765.
- (45) W. Köster and T. Gödecke : *Z. Metallk.*, **72** (1981), 569.
- (46) W. Köster and T. Gödecke : *Z. Metallk.*, **72** (1981), 707.
- (47) W. Köster and T. Gödecke : *Z. Metallk.*, **73** (1982), 111.
- (48) 増本量, 中山孝文 : 日本金属学会誌, **45** (1981), 322.
- (49) 近角聡信 : 強磁性体の物理, 裳華房, (1966), 254.
- (50) 近角聡信, 橋口隆吉編 : 物質の磁氣的性質, 朝倉書店, (1972), 172.