

技 術 資 料

鉄合金の規則格子(その構造と機械的性質)*

稔 野 宗 次**・佐分利 敏 雄***

Superlattices in Iron-Base Alloys (Structures and Mechanical Properties)

Soji NENNO and Toshio SABURI

1. ま え が き

鉄基の B2 および DO₃ 型規則格子相には、FeCo, FeAl, Fe₃Al, Fe₃Si, Fe₃Be などがあるが、工業的には主として磁性材料、耐食材料などとして用いられる合金に関係している。合金の物理的、機械的あるいは化学的性質を大きく支配する、その合金の構造や組織の熱処理依存性を考えるには、いかなる場合でも、できるだけ正確な状態図が必要であるが、上にあげた規則格子相が関係する状態図は、相の識別が困難であるため、あいまいな点が多かった。近年電子顕微鏡直接観察などにより、これら規則格子相に関係した合金の組織、構造がかなりはつきりしてきているので、筆者らの知る範囲でその明らかな点、不明な点を整理してみたいと思う。次に上にのべた規則格子相に関係した合金で工業的に機械的性質を問題にすることは少ないようであるが、筆者らは主として構造と機械的性質との関連に興味をもつて研究を進めているので、ここでは話をきわめてせまい範囲に限定して、B2 および DO₃ 型規則格子相の機械的性質について、その特徴を考えてみたいと思う。

なお、規則格子合金全般にわたる物理的性質、機械的性質については、平林、岩崎¹⁾、STOLOFF、DAVIES²⁾ による解説があり、電子顕微鏡による結晶学的研究については MARCINKOWSKI³⁾ による解説があるので参照されたい。

2. B2 および DO₃ 型規則格子合金の構造

2.1 体心立方格子 (A2型) と B2 および DO₃ 型規則格子との関係

Fe-Co, Fe-Al, Fe-Si, Fe-Be などの合金系にあらわれる B2 および DO₃ 型規則格子と α-固溶体の体心立方格子 (A2 型) の間には結晶学的に密接な関係がある。B2 型規則格子は図 1 に示すように 2 つの単純立方副格子より成っており、副格子 I を B 原子 (たとえば Al) が、副格子 II を A 原子 (たとえば Fe) が占めていると考えられる。したがって AB の組成 (たとえば FeAl) で完全な B2 型規則格子となる。B2 型規則格子が不規

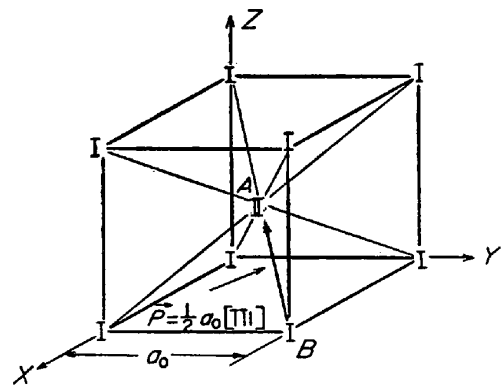


図 1 B2 型規則格子の単位胞

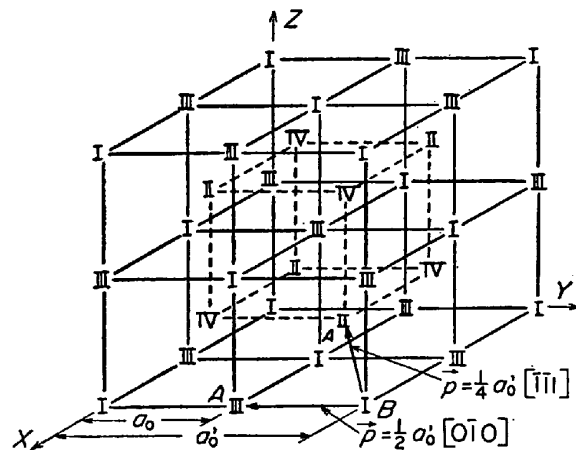


図 2 DO₃ 型規則格子の単位胞

則化する (図 1 で I, II 席を区別しないことに相当) と体心立方格子 (A2) になる。B2 型規則格子では同種原子どうしは最近接の位置にこない。DO₃ 型規則格子は図 2 に示すように四つの面心立方の副格子が組み合わさったものとして表わすのが便利である。副格子 I に B 原子 (たとえば Al) を置き、II, III, IV に A 原子 (Fe) を置けば DO₃ 型規則格子となる。したがって A₃B の組

* 昭和45年3月13日受付 (依頼技術資料)

** 大阪大学工学部 工博

*** 大阪大学工学部

成(たとえば Fe_3Al)で完全な DO_8 型規則格子となる。組成を A_3B のままで B 原子を副格子 I, II に無秩序に置き, A 原子をあまつた I, II 席および副格子 III, IV に置けば (I 席と II 席を同等, III 席と IV 席を同等とみなすことに相当), B2 型規則格子 (B2 ではあるが B 原子が不足しているため I, II 席の半分は A 原子により占められる) となる。またさらに A, B 原子を I, II, III, IV 席に無秩序に置けば体心立方格子となる。DO₈型規則格子の単位胞の大きさは B2 型規則格子あるいは体心立方格子の単位胞の 8 倍である。また DO₈ 型規則格子中では B 原子どうしは最近接の位置にも, 第二近接の位置にもこない。

ところでたとえば AB の組成からずれた (便宜上, A 原子数が過剰の場合を考える) 体心立方格子固溶体から, B 原子が選択的に図 1 の I あるいは II 席を占めることにより B2 型規則格子に移るのに二通りの移り方がある。すなわち一つは B 原子が I あるいは II 席を占めるに際して局部的に AB 組成の完全な B2 型規則格子相を形成することにより, A 原子中にわずかに B 原子を固溶する体心立方格子相との二相に分離する場合であり, これは後述する一次の変態に相当する。もう一つは B 原子はすべて I 席を占めるが局部的に完全 B2 型規則格子相を形成せず, I 席は B 原子と A 原子に無秩序に占められ II 席はすべて A 原子が占めるような均一な不完全 B2 型規則格子相になる場合で, これは二次の変態に相当する。

次に化学量論的組成よりずれた組成の規則格子合金の構造を考える上で重要な, 変態の次数*についてのべる。

2.2 変態の次数

今ここで説明のつごう上純金属の変態 (恒圧下) $\beta \rightarrow \alpha$ を考える。温度 T が変態温度 T_c になると, β, α の自由エネルギー G_1, G_2 の差 $\Delta G (= G_1 - G_2)$ は 0 になるから, G_1, G_2 をそれぞれ T_c 近くの温度に関して Taylor 展開し, その差をとると

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_1 - G_2 \\ &= (G_1 - G_2)_{T_c} + \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} - \frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_{T_c} (T - T_c) \\ &\quad + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial T^2} - \frac{\partial^2 G_2}{\partial T^2} \right)_{T_c} (T - T_c)^2 \\ &\quad + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 G_1}{\partial T^3} - \frac{\partial^3 G_2}{\partial T^3} \right) (T - T_c)^3 + \dots \\ &= \Delta \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{T_c} \Delta T + \frac{1}{2} \Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right) \Delta T^2 \\ &\quad + \frac{1}{6} \Delta \left(\frac{\partial^3 G}{\partial T^3} \right)_{T_c} \Delta T^3 + \dots \end{aligned}$$

となる。ここで,

$$\Delta \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) = -\Delta S = \frac{-\Delta H}{T} \approx 0 \text{ の場合を一次変態,}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = 0 \text{ で } \Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right) = -\Delta \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) = -\frac{\Delta C_p}{T} \approx 0 \text{ の場合を二次変態,}$$

$\Delta H = 0, \Delta C_p = 0$ で $\Delta \left(\frac{\partial^3 G}{\partial T^3} \right) \approx 0$ の場合を三次変態と称する⁴⁾。ここで ΔS は $\beta \rightarrow \alpha$ 変態の際のエントロピー変化, ΔH は潜熱, ΔC_p は比熱の変化である。したがって一次変態では ΔH なる潜熱をとめない, 二次変態では潜熱は 0 で, ΔC_p なる比熱変化をとめない。

二成分系の場合にも一次あるいは高次の変態を考えることができる。一次変態の場合にはたとえば図 3 に示すように ($\alpha + \beta$) 二相領域が存在する。純金属のように変態が恒温で起こり, 変態前後で組成の変化がないのは組成 A の合金のみで, 組成 A からずれると変態は恒温で起こらず変態前後で組成の変化を生じる。二次の変態では図 4 に示すように二相領域は存在せず, 変態温度は一本の線で表わされる。また変態の際二相間にエントロピーあるいは体積の不連続がないとともに組成の不連続もない⁴⁾。

2.3 逆位相領域構造

体心立方格子の不規則状態から B2 型規則格子へ, あるいは B2 型規則格子から DO₈ 型規則格子へ変態する

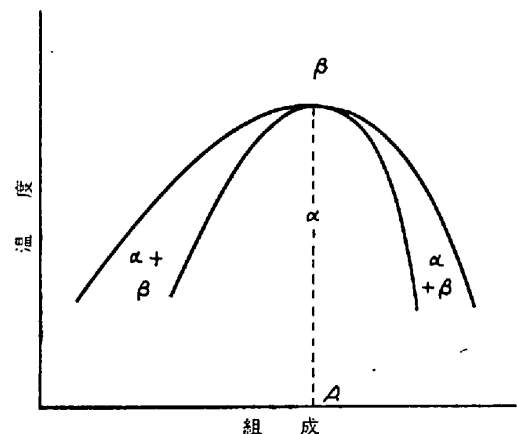


図 3 一次変態のある二成分系状態図⁴⁾

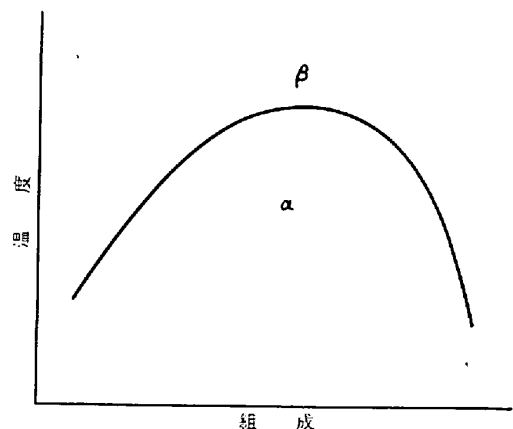


図 4 二次以上の変態のある二成分系状態図⁴⁾

* 変態の次数の詳細については文献 4) を参照されたい。

際には逆位相領域構造を生じる⁹⁾。以下にのべることに
ついては、変態の前後ですべての相は均一で、二相分離
を起こさないものと仮定する。

高温で不規則状態の固溶体を冷却していく場合、変態
温度 $T_c(A2 \rightarrow B2)$ 以下になると図 1 の I 席（図 2 の I
Ⅲ席）と II 席（図 2 の I, IV 席）を無秩序に占めていた
B 原子が選択的に I 席のみをあるいは II 席のみを占める
ような領域の核ができ、それらが成長してぶつかり合
う。同種の領域どうしがぶつかればつながってしまうし
異種領域どうしであればその間に逆位相境界と称する面
欠陥を生じる。逆位相境界を境とする両側の結晶のずれ
のベクトル（逆位相ベクトル）は $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ （あるいは $\frac{1}{4}a_0\langle 111 \rangle$ ）
で表わされ、逆位相境界では B 原子どうしが第一
近接の関係になるような原子配列の誤まりが起こつて
いる。図 5 (a) に B2 型規則格子での逆位相領域構造を
模式的に示す。次にこのようにしてできた B2 型規則格
子がさらに $T_c(B2 \rightarrow DO_3)$ 以下に冷却されて DO_3 型規
則格子に変態する場合を考える。B2 の状態で B 原子が
図 2 の I, Ⅲ席を無秩序に占めていた領域においては、
 DO_3 の状態では B 原子が I 席のみをあるいは II 席のみ
を選択的に占めるような二種類の領域に分かれ（B2 変態
と同様核生成、成長による）それらの中には逆位相境界
が存在し、逆位相ベクトルは $\frac{1}{2}a_0\langle 100 \rangle$ で表わされる。
 $\frac{1}{2}a_0\langle 100 \rangle$ 型逆位相境界では B 原子どうしが第二近接の
関係になるような原子配列の誤まりが起きている。B2
の状態では B 原子が I, IV 席を無秩序に占めていた領域で
も同じように DO_3 状態では B 原子が II 席のみをあるい
は III 席のみを占めるような二種類の領域が生じ、それら
の間の逆位相境界はやはり $\frac{1}{2}a_0\langle 100 \rangle$ 型である。したが
って DO_3 型規則格子では四種類の逆位相領域が存在す
る。

Fe-Al 合金や Fe-Si 合金では B2 変態は非常に速く、

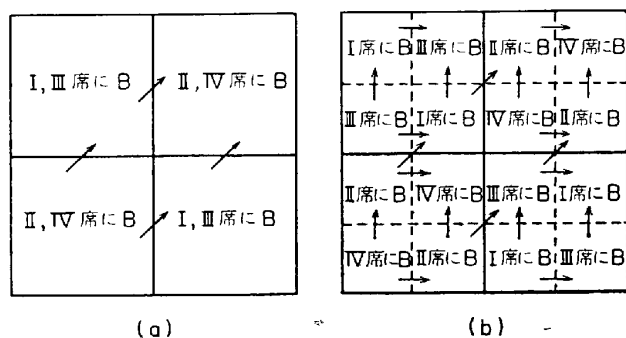


図 5 (a) B2 型規則格子の A_2B 合金中の逆位相領
域、矢印は領域間の位相差を表わす $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 型
ベクトル (b) 破線で区切られた領域は図 5 (a)
に示した B2 型規則格子から生じた DO_3 型規
則格子の逆位相領域を示す。水平および垂直な
矢印は小さな領域間の位相差を表わす $\frac{1}{2}a_0\langle 100 \rangle$
型ベクトル。図 5 (a) のベクトル $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ はこ
こでは $\frac{1}{4}a_0\langle 111 \rangle$ となる⁹⁾。

阻止することはできないので、不規則状態から直接 DO_3
型規則格子に変態することはない、B2 型規則格子構造
をへて DO_3 型規則格子になるため、 $\frac{1}{2}a_0\langle 100 \rangle$ 型逆位
相領域は必ず $\frac{1}{4}a_0\langle 111 \rangle$ 型逆位相領域の中に生じること
になり、その構造は模式的に図 5 (b) のようになる。
逆位相境界（後述する転位の背後に機械的に生ずる場合
も同様）の部分は完全な結晶の部分にくらべてエネルギ
ーが高い状態にある。完全な B2 型規則格子中の $(h k l)$
面上にある $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 型逆位相境界のエネルギー
 $E_{B_2}^{hkl}$ は

$$E_{B_2}^{hkl} = 4hV/a_0^3\sqrt{h^2+k^2+l^2} \quad (\text{ここで } h \geq k \geq l) \dots\dots\dots (1)$$

で与えられる³⁾⁵⁾⁶⁾。ここで V は V_{AA}, V_{BB}, V_{AB} をそ
れぞれ A-A, B-B, A-B 最近接原子対のポテンシ
ャル・エネルギーとした場合に

$$V = 1/2(V_{AA} + V_{BB}) - V_{AB} \dots\dots\dots (2)$$

で定義され、規則化エネルギーと称されるものである。
また逆位相境界エネルギーは規則度 S にも依存し⁹⁾、式
(1) は $S \approx 1$ の場合には

$$E_{B_2}^{hkl} = (4hV/a_0^3\sqrt{h^2+k^2+l^2})S^2 \quad (h \geq k \geq l) \dots\dots (3)$$

となる。 DO_3 型規則格子中の $(h k l)$ 面上にある
 $\frac{1}{4}a_0\langle 111 \rangle$ 型逆位相境界のエネルギー $E_{DO_3}^{hkl}, \frac{1}{4}a_0\langle 111 \rangle$ は

$$E_{DO_3}^{hkl}, \frac{1}{4}a_0\langle 111 \rangle = 4hV/a_0^3\sqrt{h^2+k^2+l^2} \quad (h \geq k \geq l) \dots\dots\dots (4)$$

で与えられ³⁾⁵⁾⁶⁾ $\frac{1}{2}a_0\langle 100 \rangle$ 型逆位相境界のエネルギー

$$E_{DO_3}^{hkl}, \frac{1}{2}a_0\langle 100 \rangle \text{ は} \\ E_{DO_3}^{hkl}, \frac{1}{2}a_0\langle 100 \rangle = 4W(h+k+l)/a_0^2\sqrt{h^2+k^2+l^2} \quad (h \geq k \geq l) \dots\dots\dots (5)$$

で与えられる³⁾⁵⁾⁶⁾。ここで W は W_{AA}, W_{BB}, W_{AB} をそ
れぞれ A-A, B-B, A-B 第二近接原子対のポテンシ
ャル・エネルギーとした場合に

$$W = 1/2(W_{AA} + W_{BB}) - W_{AB} \dots\dots\dots (6)$$

で定義される。(2) 式の V のめやすとして

$$V = kT_c/2F_A F_B Z^{3)7)} \dots\dots\dots (7)$$

また (6) 式のめやすとして

$$W = 1/2 V^{3)8)} \dots\dots\dots (8)$$

を用いて (3), (4), (5) 式から逆位相境界エネルギー
を求めることがよく行なわれる。ここで k : ボルツマン
定数, T_c : 変態温度, F_A, F_B : A, B 原子のモル分率
 Z : 最近接原子数である。

2.4 平衡状態図と合金構造の熱処理依存性

2.4.1 Fe-Co 系

Fe-Co 系において B2 型規則格子相が存在すること
は、ELLIS ら⁹⁾ の X 線回折および熱分析による研究によ
り示されて以来よく知られている (図 6 参照¹⁰⁾) が、 α

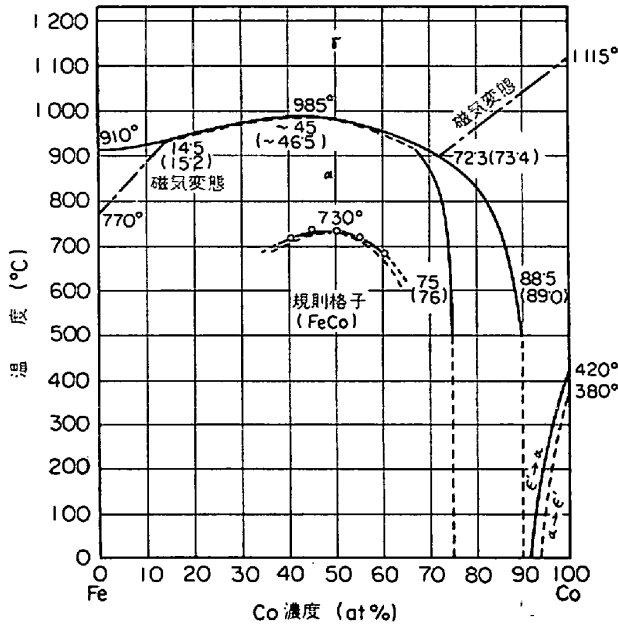


図6 Fe-Co系状態図¹⁰⁾

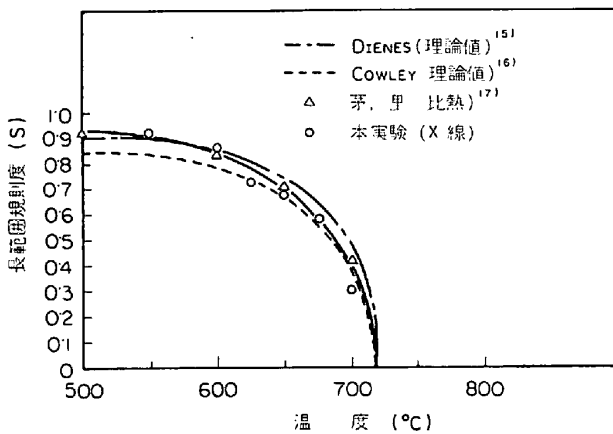


図7 FeCo合金の焼入れ温度と長範囲規則度との関係¹⁴⁾

(不規則状態) $\rightleftharpoons \alpha_1$ (B2型規則格子相) の変態が一次であるか、二次であるかはまだはつきりしていないようである。VITING¹¹⁾は電気抵抗測定により上記の変態は一次であると考えており、LYASHENKOら¹²⁾は中性子線回折により二次変態であると結論している。化学論的組成FeCoにおける変態温度(T_c)は約730°Cであるが、 T_c 以上の温度から水焼れすることによりほとんど完全な不規則状態(たぶん短範囲規則状態にはなっている)を得ることができるし、 T_c 以下のいろいろな温度から水焼入れすることにより、その温度での規則度を室温にもちきたすことができる(図7参照)¹³⁾¹⁴⁾。

2.4.2 Fe-Al系

Fe-Al系においてFe₃Al規則格子相(α_1 相)が存在することは1931年にBRADLEY, JAYにより発見されて以来、DO₃型規則格子相の代表的なものとして広く知られている。しかしながらSWANNら¹⁹⁾も指摘してい

るように、B2型規則格子相(α_2 相-FeAl相)、DO₃型規則格子相(α_1 相-Fe₃Al相)に関する平衡状態図の本性を明らかにすることはきわめてむずかしく、近年でも数多くの状態図が提唱されているにもかかわらず、いまだにはつきりしていないところが多い。電子顕微鏡直接観察による研究が行なわれるようになる前は、おもに高温X線カメラによる格子定数の測定(種々の温度での格子定数-濃度曲線の不連続点をつないで相境界を求める)²⁰⁾²²⁾²³⁾、あるいは規則格子反射強度の測定²³⁾²⁴⁾²⁷⁾、示差熱膨張測定²¹⁾などによる結果から状態図が作成されていた。これらはそれぞれかなり異なつた点があるが、たとえばTAYLOR, JONES²⁰⁾によれば図8に示すように($\alpha + \alpha_1$)、($\alpha_1 + \alpha_2$)領域は存在するが($\alpha + \alpha_2$)領域は存在せず、 $\alpha \rightarrow \alpha_2$ は二次変態、 $\alpha \rightarrow \alpha_1$ 、 $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ は一次変態であると考えられている。

約18~25 at%Alの濃度範囲で($\alpha + \alpha_1$)二相領域が存在することを電子顕微鏡観察により初めて確かめたのはLÜTJERING, WARLIMONT²⁵⁾(写真1参照)である。その後のより詳細な電子顕微鏡観察にもとづく状態図がRIMLINGER²⁸⁾, WARLIMONT²⁶⁾(図9参照)およびSWANNら¹⁹⁾(図10参照)により発表されている。これらは($\alpha + \alpha_1$)領域、($\alpha + \alpha_2$)領域が存在することについては三者とも一致しているが他の点ではかなりの違いがある。大きな違いはRIMLINGER²⁸⁾, WARLIMONT²⁶⁾が変態はすべて一次であり、($\alpha + \alpha_2$)、($\alpha + \alpha_1$)、($\alpha_2 + \alpha_1$)領域が存在し、 $\alpha_2 \rightleftharpoons \alpha_1 + \alpha_2$ 包析反応(RIMLINGER²⁴⁾²⁸⁾あるいは $\alpha_2 \rightleftharpoons \alpha + \alpha_1$ 共析反応(WARLIMONT²⁶⁾)が540°Cあたりで

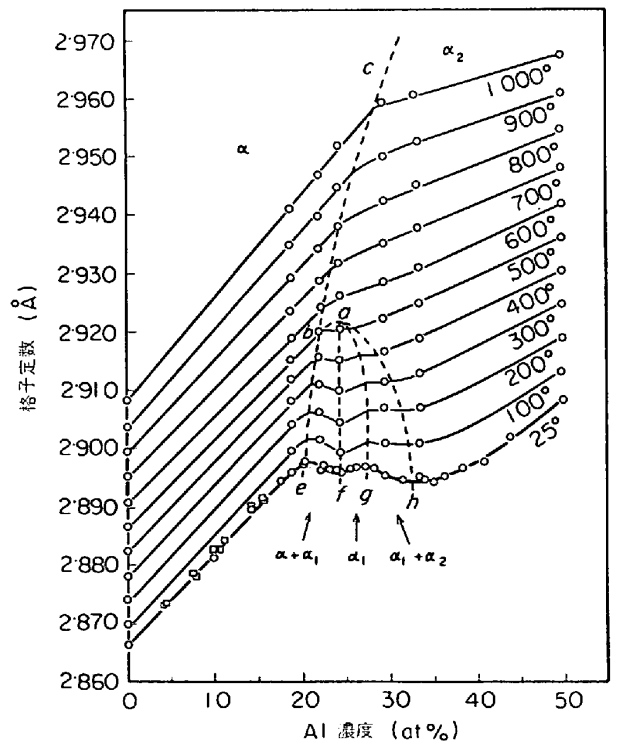


図8 Fe-Al合金の格子定数-Al濃度恒温曲線²⁰⁾

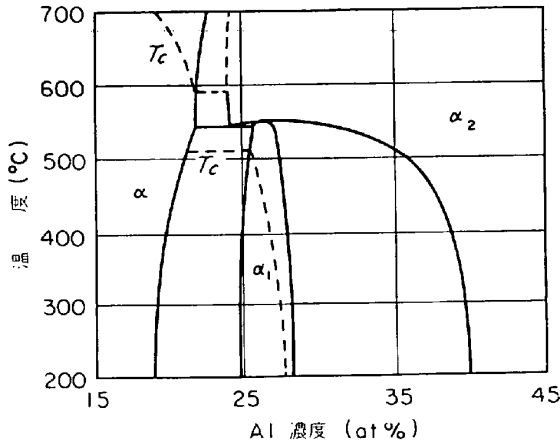


図 9 WARRIMONT²⁶⁾による Fe-Al 系状態図の Fe 側の部分

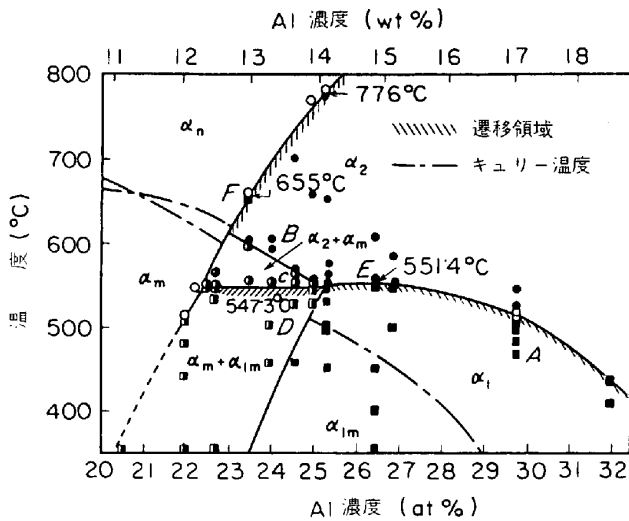


図 10 SWANN ら¹⁹⁾による Fe-Al 系状態図の Fe 側の部分 キュリー温度曲線は PARSONS ら²⁹⁾と RIMLINGER²⁴⁾による

起こると考えるのに対し、SWANN ら¹⁹⁾は磁性が規則格子変態に大きな影響をおよぼし、 α_m (m は magnetic の意味) $\rightarrow \alpha_2$ と $\alpha_m \rightarrow \alpha_{1m}$ 変態は一次であるが、 α_n (n は nonmagnetic の意味) $\rightarrow \alpha_2$ (α_2 は nonmagnetic)、 $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ 変態は二次であるとしていることである。SWANN ら¹⁹⁾の実験上の特徴は 50 000°C/sec という速い焼入れ速度を用いることにより、約 650°C ~ 800°C にある $\alpha \rightarrow \alpha_2$ 規則化は阻止できないが、約 550°C 以下にある $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ 規則化は十分に阻止しえたとしていることである。このような焼入れ速度で、たとえば図 10 の点 E の変態点直下 0.01°C の温度から試料を焼入れた場合の組織（写真 2 参照）は、二次の変態によって生じた規則度のゆらぎによると考えられるゾーン構造である。変態温度以下約 5°C まで同じ大きさのゾーンが、コントラストはしだいに悪くなるが、存在し、その容積率 (volume fraction) は変化しないこと、ゾーンの大きさは長時間保持しても変化しないことなどから、この組織

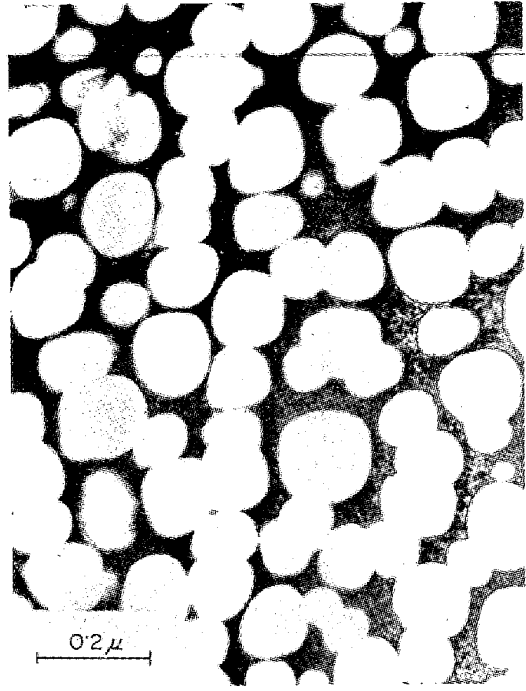


写真 1 Fe-23.1 at%Al 合金 1000°C \rightarrow 800°C 1°C/hr 水焼入れ \rightarrow 330°C \rightarrow 20°C, 480°, 110hr 水焼入れ \rightarrow 20°C 200-暗視野像 明るい部分は α_1 , 暗い部分は $\alpha^{25)}$

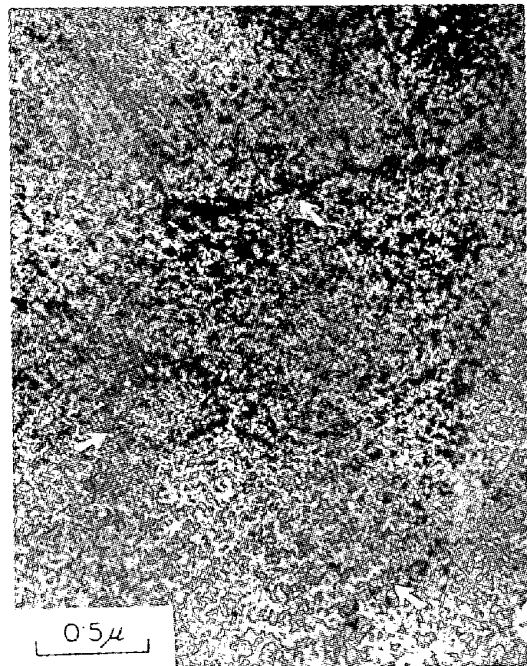


写真 2 図 10 中の点 E (変態温度直下 0.01°C) での微細組織 111-暗視野像 矢印は $a_0'/4\langle 111 \rangle$ 逆位相境界の位置を示す¹⁹⁾

は二相状態になっているのではなく、規則度のゆらぎが起こっているのであると考えている。他の $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$, $\alpha \rightarrow \alpha_2$ 相境界ふきんについてもいくつか同じような観察を行なった結果、図 10 の斜線で示す部分では二次変態が

起こると考えている。しかしながら焼入れ速度が非常に大きいとはいっても、やはり完全に高温の状態が凍結されているか否かについては疑問が残る。一方 $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ 変態が一次であり、 $(\alpha_2 + \alpha_1)$ 領域が存在すると考える WARLIMONT²⁶⁾ の電子顕微鏡による実験的根拠は、徐冷した 29.0 at%Al 合金で α_1 相中に析出した α_2 相の歪みコントラストらしいものを観察していることと 32.0 at%Al, 34.5 at%Al 合金で逆位相領域構造とも考えられるものを $(\alpha_1 + \alpha_2)$ 組織とみなしていることのみで、実際に $(\alpha_2 + \alpha_1)$ 領域が存在することの実証としては明快さを欠くようである。RIMLINGER²⁹⁾ は 31.0 at%Al 合金の逆位相領域ともとれる組織について、反射条件を少し変えてもコントラストの逆転が起きないこと (逆位相境界なら逆転が起きる) から、室温では $(\alpha_1 + \alpha_2)$ 領域が存在すると考えている。しかし $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ 変態が一次であるとしても反応は非常に緩慢で、31.0 at%Al 合金について 20°C/hr の徐冷を行なっても、均一な変態のみが起きていて、二相分離は起こっていないようである³⁰⁾。いずれにせよ 25 at%Al 以上の組成では $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ 変態が一次であるか、二次であるかについては今後もつとよい方法で判別されることが期待される。次に $(\alpha + \alpha_1)$ 領域の存在することが明らかになっている Al が 25%以下の合金の場合でも、不規則状態あるいは B2 状態から急冷すると二相分離は起こらず (二相分離が阻止されるか否かは変態温度と冷却速度のかね合いによると考えられる)、均一な $\alpha \rightarrow \alpha_2$ 変態あるいは $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ 変態のみが起り写真 3 に示すような逆位相領域構造になる。

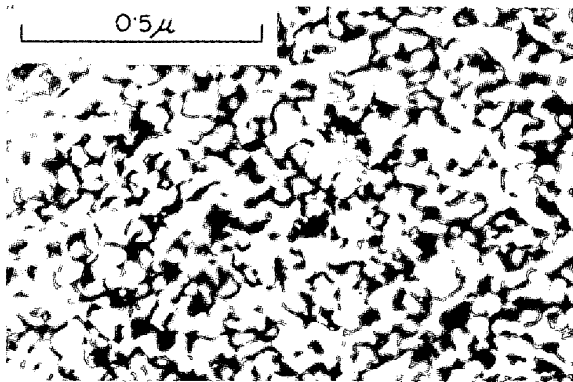


写真 3 Fe-23.8 at% Al 合金, 800°C (α 領域) に 1 hr 保持した後水焼入れ, 200-暗視野像, 明るい部分は α_1 , 暗い部分は逆位相境界²⁶⁾

均一な $\alpha \rightarrow \alpha_2$ 変態は 50 000°C/sec の急冷でも阻止できないことは前述のとおりである。急冷したものを $(\alpha + \alpha_2)$ 領域あるいは $(\alpha + \alpha_1)$ 領域で恒温保持すると逆位相境界上に α_2 相あるいは α_1 相が析出してくる (写真 4 参照)。また不規則状態から徐冷する場合でも均一な変態にともなう逆位相境界にそつて、二相分離で生じた相が coherent に析出していると考えられる組織が得られる (写真 5 参照)。このことから、完全な平衡状態を

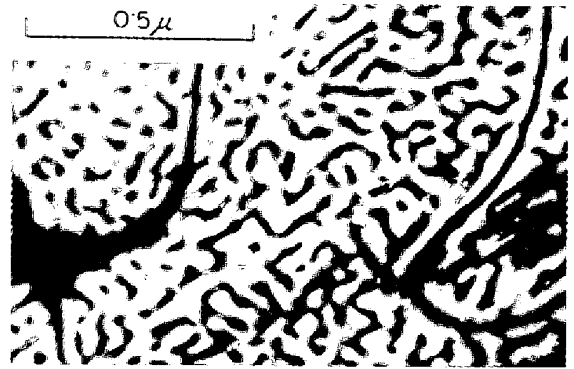


写真 4 Fe-23.8 at% Al 合金, 800°C (α 領域) に 1 hr 保持後 525°C ($\alpha_1 + \alpha$ 領域) まで冷却 112 hr 保持後水焼入れ, 200-暗視野像, 明るい部分は α_1 , 暗い部分は逆位相境界上に優先的に存在する α ²⁶⁾

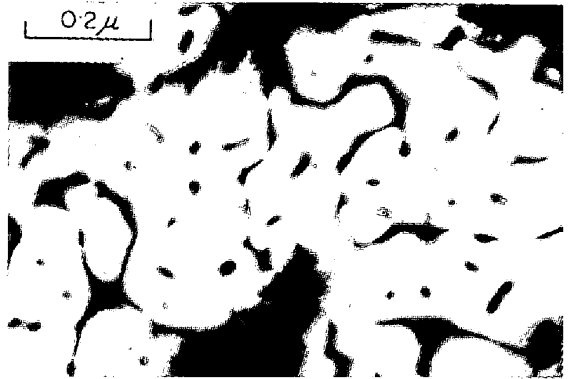


写真 5 Fe-24.7 at% Al 合金, 1 000°C $\xrightarrow{\text{急冷}}$ 700°C $\xrightarrow{1.6^\circ\text{C/hr}}$ 水焼入れ $\xrightarrow{500^\circ\text{C}}$ 111-暗視野像
明るい部分は α_1 , 暗い部分は α ²⁶⁾

保ちつつ冷却するという仮想的な場合は別として、一般に実験的に行なう冷却の場合は、変態温度を通過するとある Al 濃度以上ではまず均一な規則化が起こり、その後二相分離が生じるものと考えられる。これは均一な規則化は原子の長距離拡散を必要としないためすみやかに起こりうるのに対し、二相分離には長距離拡散を必要とするため反応が緩慢で、安定な二相状態をとる前に準安定な均一規則化状態をとると説明でき、Cu-Ga 合金などにあらわれるマッシュ変態と非常によく類似している²⁶⁾。以上述べたように B2, DO₃ 型規則格子の関係した Fe-Al 合金では、熱処理条件によりその微細組織がかなり異なつたものとなる。このことは Fe-Al 合金の機械的、物理的性質を考える際には注意しなければならない重要なことと思われる。

2.4.3 Fe-Si 系

Fe-Si 系において Fe₃Si 規則格子相 (α_1 相) が存在することが 1926 年に PHRAGMEN³¹⁾ により発見されて以来、Fe-Si 系の Fe 側の状態図に関する研究は数多く (たとえば^{32)~36)} なされており、HANSEN の状態図¹⁰⁾ で

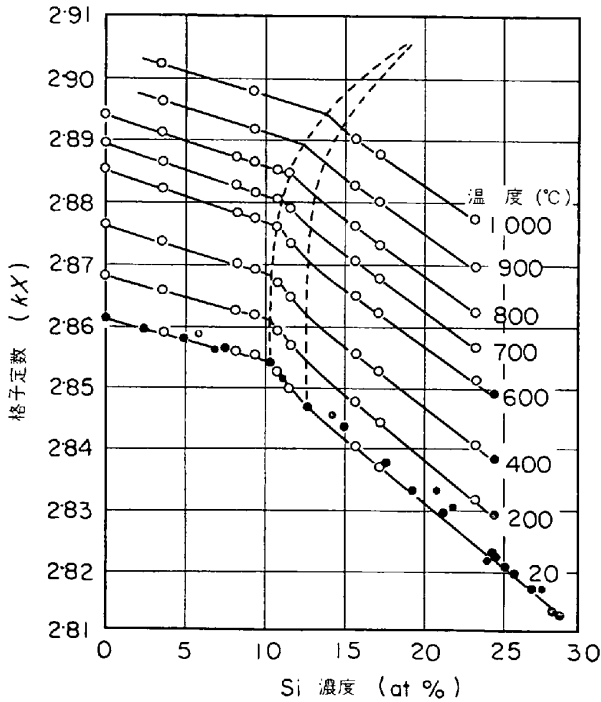


図 11 Fe-Si 合金の格子定数-Si濃度恒温曲線³⁷⁾

はおもに大沢、村田³²⁾の研究にもとづいて α 相(固溶体)と α_1 相(DO₃型規格子)の平衡を示している。すなわち常温では9.5~26at% Siの広い濃度範囲にわたり α_1 相(HANSEN¹⁰⁾は α' 相と称している)が存在し、($\alpha + \alpha_1$)領域は非常に狭いと考えられている。また α 相と α_1 相の存在のみが考えられていて、それらの間に α_2 相(B2型規格子)の存在は考えられていない。

LIHL, EBEL³⁷⁾は高温X線カメラにより0~23.4 at% Siの濃度範囲にわたり格子定数を測定し、1000°Cまでの種々の温度における格子定数-Si濃度曲線(図11参照)をかくことにより、どの曲線も2つの折点があることを発見した。これらの折点をつなぐ2本の線にはさまれた領域を彼らは($\alpha + \alpha_1$)二相領域であると解釈した。ところがMEINHARDT, KRISEMENT³⁸⁾は8~25 at% Si濃度範囲の種々の合金に対して高温における中性子線回折を行ない、9.2~17 at% Siの濃度範囲では高温において α_2 相(B2型規格子相)が存在することを示した。彼らは $\alpha \rightarrow \alpha_2$ あるいは $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ 変態は二次の相変態であると考えており、111および002規格子反射が両者とも起こる温度範囲を α_1 領域、002反射のみが起こる温度範囲を α_2 領域、規格子反射がぜんぜん起こらない温度範囲を α 領域としている(図12参照)。したがって($\alpha + \alpha_1$)あるいは($\alpha_1 + \alpha_2$)などの二相領域は存在しないことになっている。DOKKEN³⁹⁾は電気抵抗の温度依存性を10.8~15 at% Si合金について測定しMEINHARDT, KRISEMENT³⁸⁾とほとんど同じ状態図を提示している。高温で α_2 状態が存在することは、その後電子顕微鏡観察結果^{40)~44)}からも明らかにされている。すなわ

ち約10~17 at% SiのFe-Si合金を高温の不規則状態より冷却すると、2.3で述べたような逆位相領域構造を

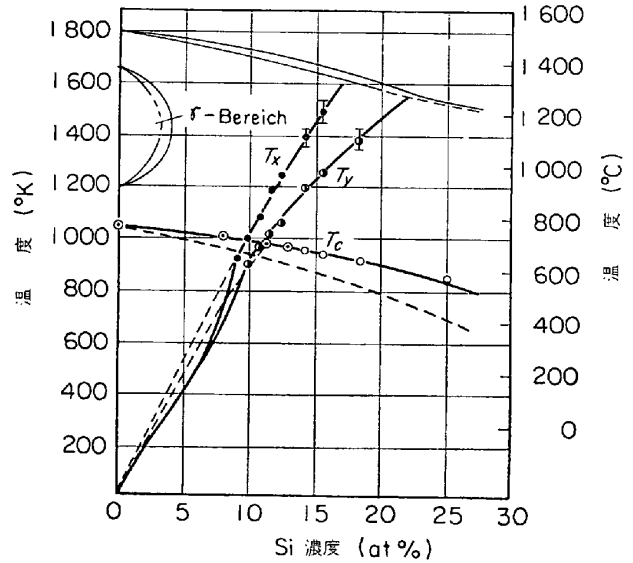


図 12 MEINHARDT と KRISEMENT³⁸⁾による Fe-Si 状態図の Fe 側の部分

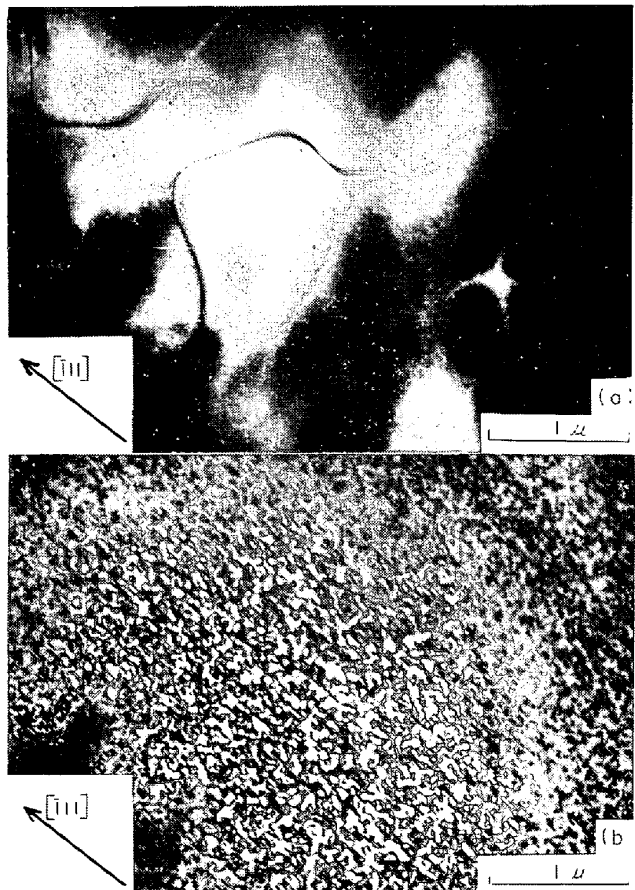


写真 6 Fe-15 at% Si 合金、1100°Cより油焼入れ
(a) 222-暗視野像、 $\frac{1}{2}a_0'\langle 111 \rangle$ 型逆位相境界のみが見える。
(b) 111-暗視野像、(a)と全く同じ領域
 $\frac{1}{2}a_0'\langle 111 \rangle$ 型、 $\frac{1}{2}a_0'\langle 100 \rangle$ 型逆位相境界両者とも見える⁴⁴⁾

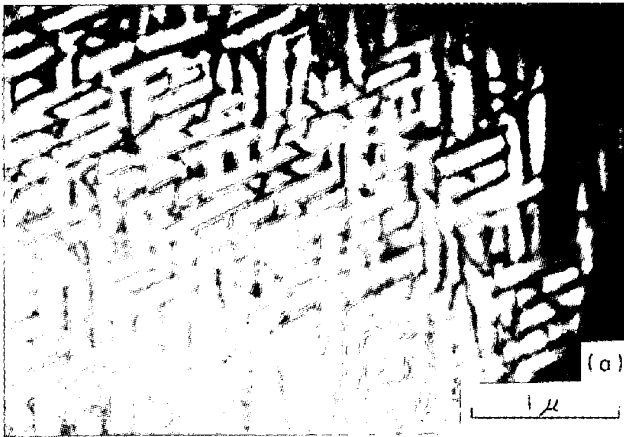


写真7 Fe-12.8 at% Si 合金, 1100°C $\xrightarrow{50^\circ\text{C/hr}}$ 950°C
 $\xrightarrow{20^\circ\text{C/hr}}$ 10°C/hr $\xrightarrow{10^\circ\text{C/hr}}$ 650°C $\xrightarrow{10^\circ\text{C/hr}}$ 300°C \rightarrow 水焼入れ
 (a) $\bar{1}11$ -暗視野像
 (b) $\bar{2}22$ -暗視野像⁴⁴⁾

とる. たとえば 15 at% Si 合金を 1100°C より油焼入れすると, 写真6 (a), (b)⁴⁴⁾ に示すような構造となる. 写真6 (a) では $\alpha \rightarrow \alpha_2$ 変態の際に生じたと考えられる $\frac{1}{2}a_0' \langle 111 \rangle$ 型逆位相境界がみられ, それらの境界内にさらに $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ 変態の際に生じたと考えられる $\frac{1}{2}a_0' \langle 100 \rangle$ 型逆位相境界が写真6 (b) にみられる. これらの境界にかこまれた領域 (逆位相領域) の大きさは, 当然のことではあるが, 冷却速度に大きく依存する. 以上述べたように 9~17 at% Si あたりの合金は高温で $\alpha \rightarrow \alpha_2$, $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ 変態が存在することは明らかであるが, 写真7 (a), (b) に示すように徐冷された場合には, 逆位相境界にそつて α 相のうすい層が存在するらしいことが逆位相境界の異常コントラスト^{43)~44)} から指摘されている (写真7 (a), (b) 参照).

WARLIMONT⁴⁵⁾ は不規則状態から徐冷した 13.9 at% Si 合金にみられる逆位相境界の異常コントラスト (写真7 (a), (b) と同種類のもの) および 15.0 at% Si 合金ではさらに逆位相領域内部でも微細な α_1 相によると思われる明視野像の歪みコントラストがみられることから

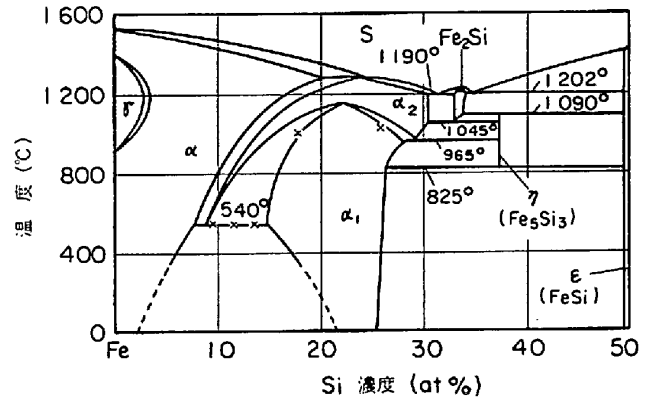


図13 WARLIMONT⁴⁵⁾による Fe-Si 状態図の Fe 側の部分

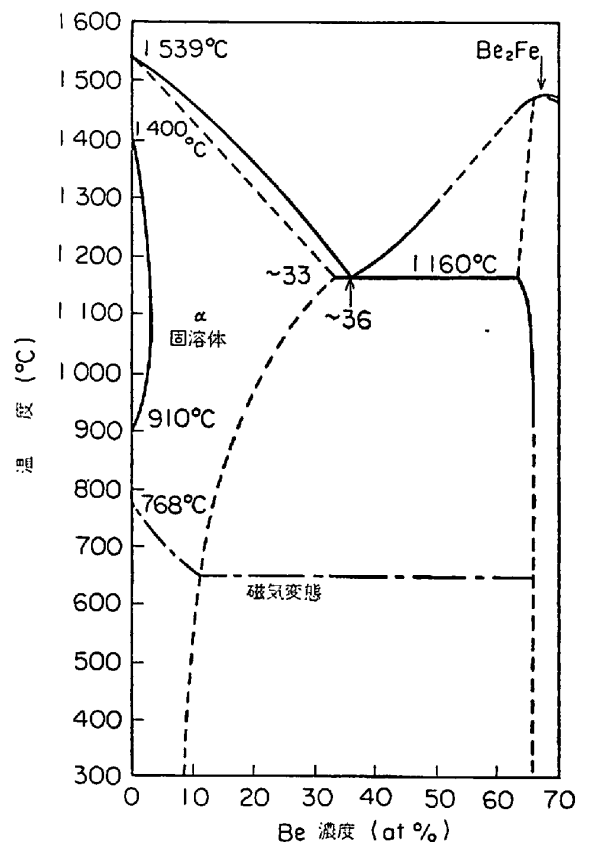


図14 Fe-Be 系状態図の Fe 側の部分⁴⁸⁾

($\alpha + \alpha_1$) 領域が存在すると考えている. また 11.8 at% Si 合金を 600°C に 256hr 保持した後水冷した場合の電子顕微鏡観察結果から, この組成では 600°C で ($\alpha_2 + \alpha_1$) 二相状態になっていると解釈している. さらに示差熱分析により 10.1, 11.8, 13.6 at% Si 合金では, 約540°Cで共析反応が起こるらしいことを示している. そしてこれらの結果および付加的に MEINKARDT, KRISEMENT³⁹⁾, ÜBELACKER⁴⁰⁾, KÖSTER ら⁴⁷⁾による研究結果を考慮することにより図13のような平衡状態図を提示しているが, 13 at% Si の近くで ($\alpha + \alpha_1$) 領域が存在することは確かであるとしても, その他の詳細について

は推測の域を出ないと思われる。

2.4.4 Fe-Be 系

Fe-Be 系では B2 および DO₃ 型規則格子相は安定相としては存在しないが(図 14 参照), 11~29 at% Be あたりの Fe-Be 合金を α 固溶体領域から急冷後, 約 400 °C 以下の低温で時効する際に, 変調構造, 析出にさきだつて準安定相として B2, DO₃ 型規則格子構造をとることが知られている^{48)~56)}。

3. B2 および DO₃ 型規則格子合金の機械的性質

3.1 規則格子転位

B2 あるいは DO₃ 型規則格子構造を有する鉄基合金の機械的性質に関して多くの実験がなされ, それらについていろいろと解釈がなされているが, これらの合金の機械的性質を支配していると考えられる重要な要素の一つは規則格子中での転位の形である。B2 および DO₃ 型規則格子中での規則格子転位についての詳細な結晶学的検討は主として MARCIN-KOWSKI ら³⁾⁵²⁾によりなされているが, 後述する規則格子合金の機械的性質を考える上での基礎となるので, 以下にその要約を試みる。

3.1.1 B2 型規則格子中での規則格子転位

B2 型規則格子が不規則化すると体心立方格子 (A2) になることは 2.1 で述べた。体心立方格子中での完全転位のバーガース・ベクトルは $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ であるが, B2 型規則格子中では, この転位はもはや完全転位ではなく $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 転位が単独で結晶中を通つた後には逆位相境界を生じ, その逆位相ベクトルは $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ (たとえば図 1 のベクトル \vec{P}) である。同一すべり面上を同じバーガース・ベクトルをもつもう一本の転位が, さきの転位に続いて動くと, その背後では逆位相境界は消失する。逆位相境界の部分は, 結晶の他の部分にくらべてエネルギーが高く, その面積を減少させるためには, 転位は単独で存在するより図 15 に示すごとく対になつて存在すると考えられる。転位 1 と 2 の間の平衡状態での間隔は, 2 本の同符号転位の斥力と逆位相境界の界面張力とのつり合い³⁾⁵²⁾⁵³⁾により定まり

$$r = (Gb^2/2\pi E_{B_2}^{hkl}) \{ \sin^2\theta + (\cos^2\theta/1-\nu) \} \dots (9)$$

で与えられる。ここで r : 転位 1 と 2 の間の間隔, a_0 : 格子定数, G : 剛性率, b : バーガース・ベクトル, θ : バーガース・ベクトルと転位線に垂直な方向のなす角度 ν : ポアソン比, $E_{B_2}^{hkl}$: hkl 面上の逆位相境界エネルギーである。このように規則格子中では 2 本以上の転位より成り立つており, 背後に逆位相境界を残さないような完全転位を規則格子転位と称する(図 15 参照)。

3.1.2 DO₃ 型規則格子中での規則格子転位

いま図 2 の DO₃ 型規則格子中の $\{110\}$ すべり面上を, バーガース・ベクトル $\frac{1}{4}a_0\langle 111 \rangle$ を有する転位 (不規則格子中での $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 完全転位と同等) が単独で動くと

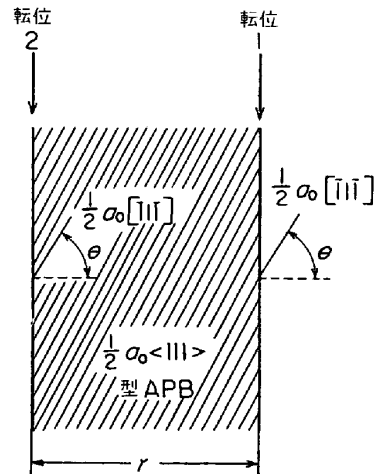


図 15 B2 型規則格子中の $a_0[111]$ 型規則格子転位

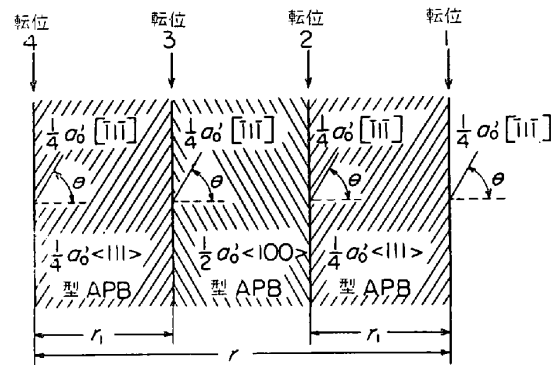


図 16 DO₃ 型規則格子中の $a_0'[111]$ 型規則格子転位

その背後には $\frac{1}{4}a_0'\langle 111 \rangle$ 型逆位相境界を残す (B2 型規則格子の場合と同じ)。同一すべり面上を同じバーガース・ベクトルを有する第二の転位が続いて動くと, その背後ではさきの $\frac{1}{4}a_0'\langle 111 \rangle$ 型逆位相境界にかわり $\frac{1}{2}a_0'\langle 111 \rangle$ 型逆位相境界 ($\frac{1}{2}a_0'\langle 100 \rangle$ 型と同等) を生じる。さらに第三の転位が続くと, その背後には $\frac{1}{4}a_0'\langle 111 \rangle$ 型逆位相境界が再び生じるが, 第四の転位によりこれは消失し, 第四の転位の背後には逆位相境界は残らない。したがって DO₃ 型規則格子中では規則格子転位は四本の $\frac{1}{4}a_0'\langle 111 \rangle$ 転位から成り立っていると考えられる (図 16 参照)。四本の転位の間の平衡状態における間隔 r, r_1 は四本の転位の間の斥力と, $\frac{1}{4}a_0'\langle 111 \rangle$ および $\frac{1}{2}a_0'\langle 100 \rangle$ 型逆位相境界の界面張力のつりあいにより決まる。

上には B2 および DO₃ 型規則格子中での完全な規則格子転位の形について述べたが, 実際の変形は必ずしも完全な規則格子転位の運動にはよらず, 次項の転位の発生過程とも関連して, 逆位相境界エネルギーの大きさ, 温度, 応力状態などのちがいに, たとえば DO₃ 型規則格子中では図 17 (a)~(e) に示した形のうちのいずれかによつて起こる。そして背後に逆位相境界を残しながら転位が動くに要する外部応力 τ は

$$\tau = \gamma / b \dots \dots \dots (10)$$

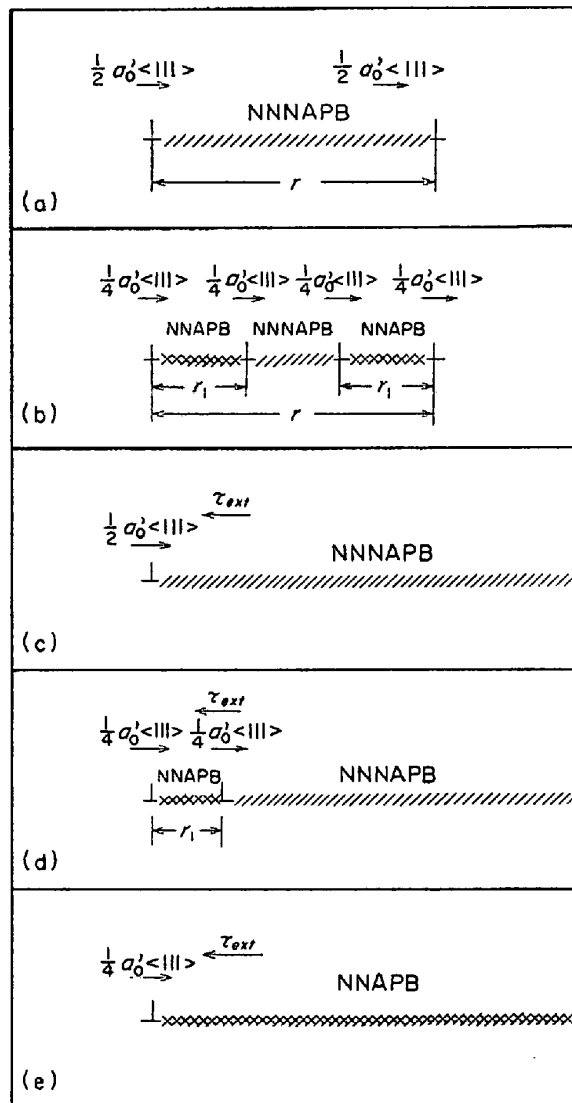


図 17 DO₃ 規則格子中で考えられる転位
 NNAPB : $\frac{1}{4}a_0'\langle 111 \rangle$ 型逆位相境界
 NNNAPB : $\frac{1}{2}a_0'\langle 100 \rangle$ 型逆位相境界⁵⁰⁾

で与えられる。ここで γ は逆位相境界エネルギー、 b は転位のバーガス・ベクトルである。

3.1.3 規則格子転位の発生過程

3.1.1 および 3.1.2 では規則格子転位の発生、増殖についてはふれず、規則格子転位がすでに存在しているものとしてその平衡状態での形について述べたが、実際にそのような規則格子転位が発生、増殖しうるかどうかが機械的性質を考える上で重要な問題である。

B2 および DO₃ 型規則格子中での転位の発生については、MARCINKOWSKI, LEAMY⁵⁴⁾が電子計算機による解析を行なっている。彼らは介在物などのようなものの付近での応力集中により、比較的小さな外部応力下で OROWAN 型の転位ループが発生するという仮定⁵⁵⁾のもとに、規則格子転位の発生過程を解析している。その結果によれば、DO₃ 型規則格子中では、規則格子転位ル

ープの形成は $\frac{1}{4}a_0'\langle 111 \rangle$ 転位ループが独立に順次発生することにより起こる。また後述する Fe₃Si (DO₃) 合金においては、常温では規則格子転位を構成する四本の転位がすべて発生しうるが、低温 (243°K) では第一、第二の転位のみが発生可能で、それらの転位の背後には $\frac{1}{2}a_0'\langle 100 \rangle$ 型逆位相境界を残すことも示されている。さらに逆位相境界により連結された二つの転位ループの間の平衡間隔は加えられた応力、バーガス・ベクトルの大きさ、逆位相境界エネルギーに強く依存し、逆位相境界エネルギーとバーガス・ベクトルが一定なら、ある臨界応力以下では内側のループは不安定になり発生しえないことも示されている。

B2 型規則格子中で、すでに存在している規則格子転位が Frank-Read 機構で増殖する過程の結晶学的考察は CHAUDHARI⁵⁶⁾によりなされているが、増殖を幾何学的にはうまく説明できる。

3.1.4 規則格子転位の交さすべり

規則格子中では一般に交さすべりは起こりにくい。これは転位が 2 本以上組になった規則格子転位として結晶中を動く場合、一番先の転位が交さすべりをし、次の転位が先の転位とまったく同じ面上を交さすべりしない場合には、それらの転位が動いた後に逆位相境界を残すため、交さすべりが起こりにくいという説明がなされているが、あまり明確でない。規則格子転位が交さすべりにくいのは、積層欠陥エネルギーの低い面心立方格子金属中で $\frac{1}{2}a_0'\langle 110 \rangle$ 転位が 2 本の半転位に分かれると交さすべりできないのは、本質的に意味がちがう。というのは面心立方格子中の $\frac{1}{2}a_0'\langle 110 \rangle$ 転位が半転位に分かれると、それら半転位のバーガス・ベクトルがちがうため一度 $\frac{1}{2}a_0'\langle 110 \rangle$ 転位に収縮しなければ交さすべりできない。ところがたとえば B2 型規則格子中の転位対の $\frac{1}{2}a_0'\langle 111 \rangle$ 転位はそれぞれ同じバーガス・ベクトルを有していると考えられ、収縮しなくても、同一のすべり面上を両者が交さすべりすれば、あとには逆位相境界は残さなはずである。また DO₃ 型規則格子中を $\frac{1}{4}a_0'\langle 111 \rangle$ 転位対が交さすべりすれば、そのあとに $\frac{1}{2}a_0'\langle 100 \rangle$ 型逆位相境界を残し、交さすべりしたことを判定するのに便利であり、実際にこのような交さすべりはかなり起こりうるとは観察されている。ところが一般的には転位対は交さすべりにくい。規則格子転位が交さすべりにくいことについては、今後もつと明快な説明が期待される。後述するように、交さすべりの難易は合金の脆性破壊に大きな影響をおよぼすからである。

3.2 機械的性質の具体例

ここでは 2 でのべた鉄基規則格子合金の構造あるいは組織、および 3.1 でのべた規則格子転位の知識をもとにして種々の鉄基合金で観察された規則格子転位の形状とそれら合金の機械的性質との関係について合金系別に考えてみる。

3.2.1 Fe-Co 系

Fe-Co 合金は 2.4.1 でのべたように水焼入れにより不規則状態をほぼ完全に常温にもちきたすことができるし、 T_c 以下の種々の温度から焼入れることにより、望みの規則度状態を得ることができるため、規則度と機械的性質との関係を調べるのに便利である。降伏強度、加工硬化性、脆性などについては主として MARCINKOWSKI ら¹³⁾⁵⁷⁾による化学量論的組成の合金 FeCo を用いた実験と STOLOFF ら¹⁴⁾⁵⁸⁾⁵⁹⁾⁶⁰⁾による FeCo-2%V 合金を用いた実験がある。STOLOFF らが 2% の V を加えているのは、これにより相関係を変えことなく非常に脆い FeCo 合金の延性を改良することができ⁶¹⁾⁶²⁾、焼入れのさいの不規則→規則状態を遅らせ不規則状態を得やすくできる⁶³⁾からであるが、機械的性質に関する大まかな実験結果は MARCINKOWSKI ら¹³⁾⁵⁷⁾の FeCo についてのものとほぼ同じである。

規則度が 1~0.7 の FeCo 合金の圧縮による応力-歪み曲線¹³⁾(FeCo-2%V についてもほぼ同じような曲線が得られている¹⁴⁾) にみられるように三段階にわけられる(図 18 参照)。すなわち加工硬化の起こらない部分(第一段階)、急速な直線的加工硬化の起こる部分(第二段階)、加工硬化度が減少し 0 になる部分(第三段階)の 3 つである。ところが規則度が下がるにつれて、これらの段階の境界が不明確になり、規則度 0 では応力-歪み曲線は規則度の高い場合の第三段階のみからなっていると考えられる。いつぼうすべり線観察によると、不規則状態の FeCo 合金は常温で 3.44% 圧縮変形すると波状のすべり線(写真 8 参照)があらわれるが、規則度が 0.59 になると 4.39% の圧縮変形ではすべり線は直線状(写真 9(a) 参照)であり、19.3% の圧縮変形では波状(写真 9(b) 参照)になる。さらに電子顕微鏡観察によると、不規則

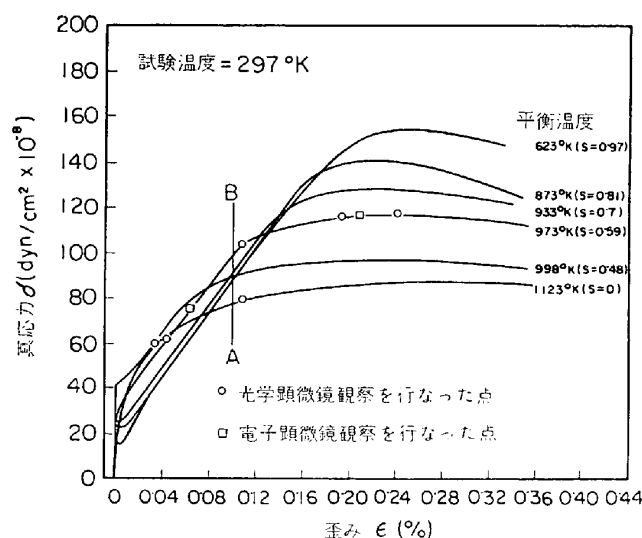


図 18 FeCo 合金の室温における応力-歪み曲線
試験片は図中に示した各温度で平衡状態にした後急冷¹³⁾

FeCo 合金では変形度の多少にかかわらず転位は単一転位 ($\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 型)であり、規則度 0.59 の合金では変形の初期は規則格子転位 ($\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 転位対)による変形であるが、変形が進むと単一転位による変形にかわる。MARCINKOWSKI ら¹³⁾は FeCo 規則合金の第一段階、第二段階(直線部分)は 2本の $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 転位からなる規則格子転位による変形であり、規則格子転位のらせん部分は交さすべりしにくいいため、すべり線が直線状になり、

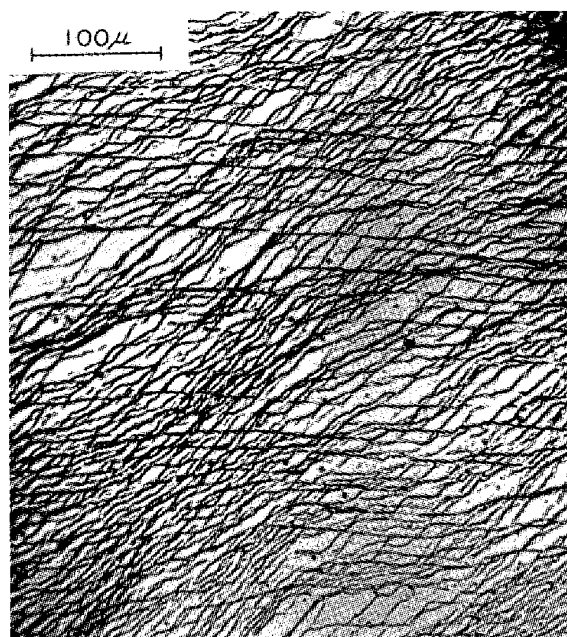


写真 8 不規則 FeCo 合金圧縮試験片の表面に表われた交さすべりの模様を示す光学顕微鏡写真 3.44% 塑性変形後¹³⁾



写真 9(a) 規則度 0.59 の FeCo 合金を 4.39% 塑性変形(第 II 段階)した際表面に表われたまっすぐなすべり線を示す光学顕微鏡写真¹³⁾



写真 9(b) 写真 9(a)と同じ試験片を 19.3% 塑性変形(第Ⅲ段階)した際に表われる交さすべりの模様を示す光学顕微鏡写真¹³⁾

規則合金の第三段階(二次曲線部分)および不規則合金の塑性変形過程のすべて(二次曲線状)は $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 単一転位による変形で、らせん転位はたやすく交さすべりできるため、すべり線は波状になると考えている。

種々の温度から焼入れた FeCo-2%V 合金を常温で引張試験した場合の降伏強度、および高温で引張試験した場合の降伏強度をそれぞれ焼入温度、試験温度に対してプロットすると図 19(a)(b)¹⁴⁾ のようになり (FeCo 合金についてもこれらとほとんど同じ結果が得られている¹³⁾、いずれの場合も T_c よりやや低い温度(規則度 0.2 ~ 0.3) で極大を生じる。STOLOFF, DAVIES¹⁴⁾ はこれを単一転位による変形から転位対による変形への遷移によると説明している。すなわち規則度の低い間は転位は背後に逆位相境界を残しつつ単一転位として運動する。逆位相境界のエネルギーは規則度の二乗に比例して増加するため、単一転位の運動に対する抵抗は規則度とともに増加する。しかしさらに規則度が上がると、転位は背後に逆位相境界を残さないように転位対として動く傾向を生じる。この傾向は規則度とともに増し、転位対で動く割合が増すにつれて、背後に残される逆位相境界の割合は減少するゆえ降伏強度は低下するであろう。したがって中間の規則度で降伏強度の極大が生じると考えられる(図 20 参照)。この機構によると、 T_c で規則度が 0 から 0.8 に不連続に変化する Cu_3Au において、 T_c で降伏強度の極大が生じることもうまく説明できる。図 19(a)の T_c 以上から焼入れた場合の降伏強度は図 19(b)の T_c 以上での降伏強度にくらべ非常に大きいことが注目される。この差の大きな部分は焼入れのさいに阻止しきれない短範囲規則によるものであると考えられている¹³⁾。

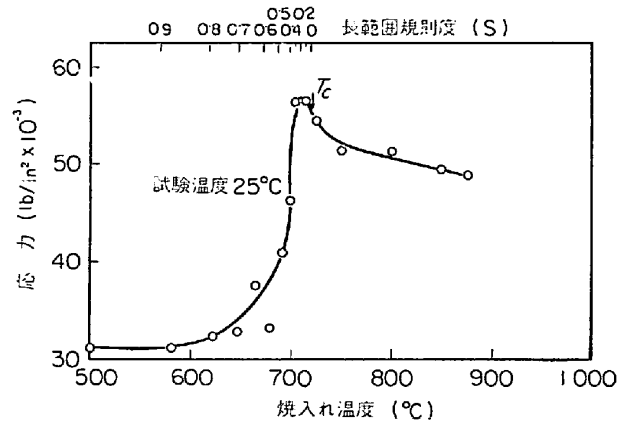


図 19(a) FeCo-V 合金の室温における 0.1% 歪みに対する変形応力の焼入れ温度依存性¹⁴⁾

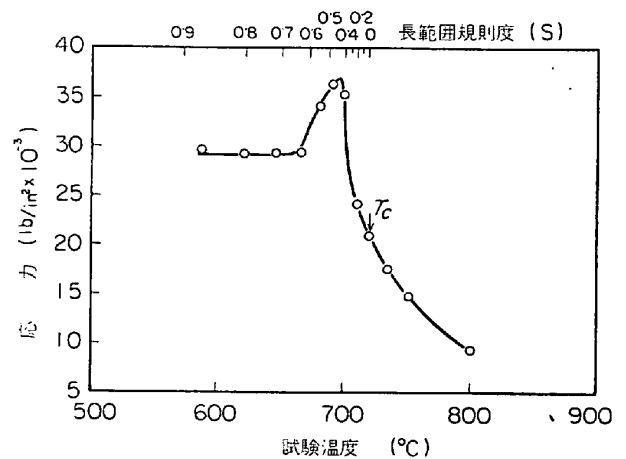


図 19(b) FeCo-V 合金の 0.1% 歪みに対する変形応力の試験温度依存性¹⁴⁾

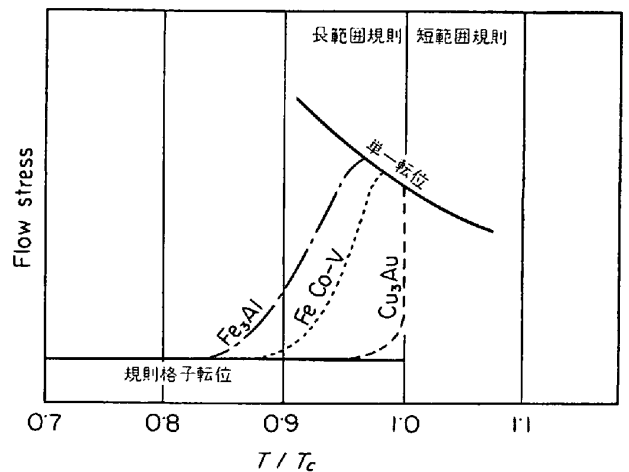


図 20 Fe_3Al , FeCo-V, Cu_3Au に対する flow stress の規則度による変化の模式図¹⁴⁾

多結晶 FeCo 合金の強度-結晶粒度の関係は、不規則状態でも、完全規則状態でも、HALL-PETCH の式 $\sigma_f = \sigma_0 + k \cdot d^{-1/2}$ に従う⁵⁷⁾⁵⁹⁾⁶⁰⁾。ここで σ_f は flow stress, σ_0 と k は定数, d は平均の結晶粒の直径である。不規則状態から規則状態に変化すると k は増加し, σ_0 は減少

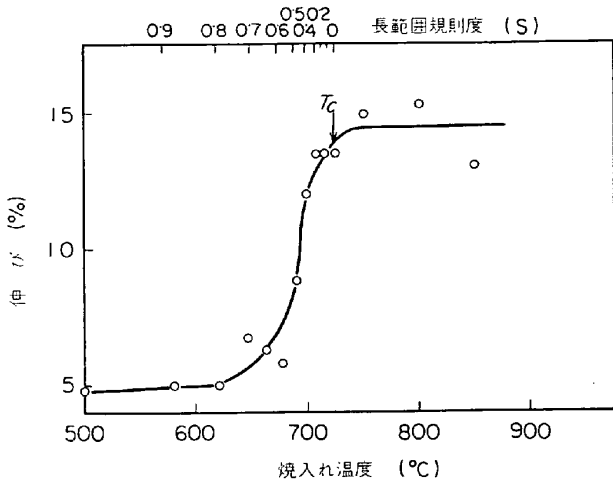


図 21(a) FeCo-V の延性に対する長範囲規則度の影響¹⁴⁾ 試験温度：25°C

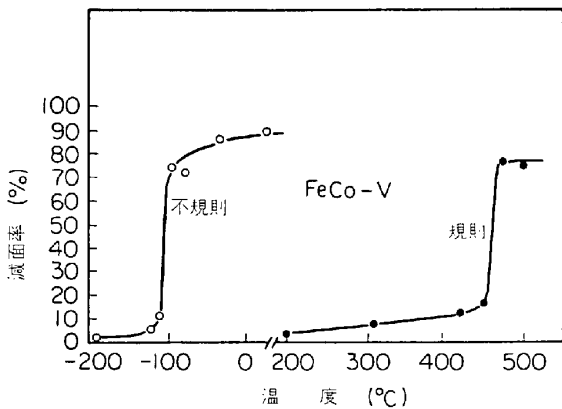


図 21(b) FeCo-V 合金の延性-脆性遷移温度に対する長範囲規則の影響⁵⁸⁾

する。

FeCo 合金は規則化にともない急激に脆化する¹⁴⁾⁵⁸⁾⁵⁹⁾⁶⁰⁾。図 21 (a)¹⁴⁾は室温での FeCo-2%V 合金の延性の变化を焼入温度（規則度）に対してプロットしたものである。規則化にともない脆化は、前述したように規則化にともない交さすべりが起こりにくくなることと関係があると考えられている。すなわち交さすべりが制限されると結晶粒界とすべり線のぶつかるところで、応力集中がより容易に起こるようになり、クラックが発生しやすくなるとされている。また延性-脆性の遷移温度は図 21 (b)にみられるように、規則状態と不規則状態では 550°Cの差がある⁵⁸⁾。遷移温度とすべり線の形状（波状か直線状か）との関係は明確でない⁵⁹⁾⁶⁰⁾。

FeCo-2%V 合金は規則状態の方が不規則状態よりも疲労寿命がながい⁶⁴⁾。これも交さすべりの難易と関連していると考えられている。

3.2.2 Fe-Al 系

Fe-Al 合金の引張り試験による降伏強度（弾性限）-Al 濃度曲線は、図 22 に示すように 26 at% Al の近くで

大きな極大を示す⁶⁵⁾。いつばう電子顕微鏡観察により約 25 at% Al 以下の完全に規則化した DO₃ 型規則格子合金の塑性変形は、単一の $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 転位の運動により起こり、それらの転位の背後には $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 型逆位相境界を残すことが確かめられている⁴⁴⁾⁵²⁾⁶⁶⁾⁶⁷⁾（写真 10 (a) (b) 参照）。そしてこの $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 転位は、らせん転位であれば、 $\langle 111 \rangle$ を晶帯軸とするすべての面をすべり面

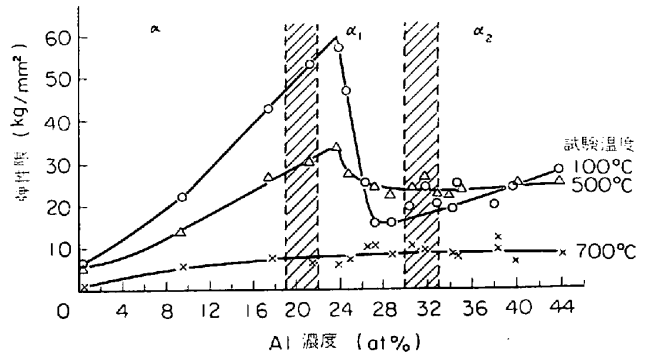


図 22 Fe-Al 合金の弾性限⁶⁵⁾

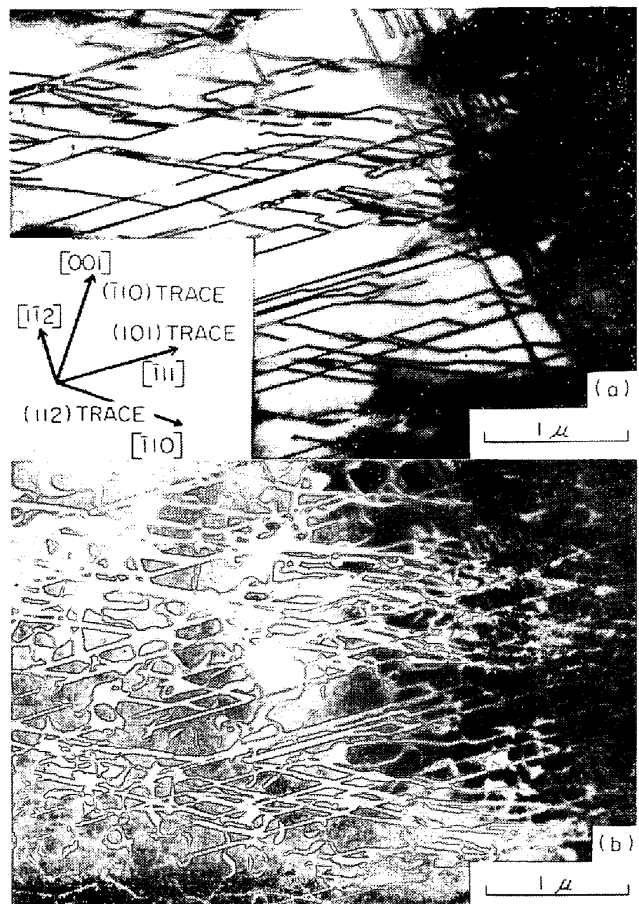


写真 10 Fe-24.9 at% Al 合金，1000°C より 20°C/hr の冷却速度で徐冷後わずかに冷間圧延 (a) 222-暗視野像，(b) 111-暗視野像 111-, 222-いずれの反射によつてもみられる直線状逆位相境界は転位の背後に残された $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 型である³⁰⁾



写真 11 Fe-27.8 at% Al 合金, 1000°C より 20°C/hr の冷却速度で徐冷後わずかに冷間圧延 (a) 111-暗視野像 (b) 222-暗視野像 (a) ではみられるが (b) ではみられない直線状の逆位相境界は転位の背後に残された $\frac{1}{2}a_0\langle 100 \rangle$ 型である³⁰⁾.

とすることができ、たやすく交さすべりできるため、すべり線は純鉄と同じく波状になるのであると考えられている⁵²⁾。ところが約 26~27 at% Al を境とし、それ以上の Al 濃度の Fe-Al 合金では、塑性変形は主として $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 転位 ($\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 転位対) の運動によつて起こり、それらの転位の背後には $\frac{1}{2}a_0\langle 100 \rangle$ 型逆位相境界を残すことが、冷間圧延した試料について観察されている³⁰⁾(写真 11 (a) (b) 参照)。そしてこの Al 濃度による転位のバーガス・ベクトルの変化が 26 at% Al ふきんにおける降伏強度の極大の原因であると考えられている。すべり面を (110) と仮定し、(4)式と(5)式を用い、また Al 濃度による規則度の変化⁵⁾も考慮して求めた 25 at% Al における逆位相境界エネルギー $\gamma_{1/2a_0\langle 111 \rangle}$ と 28.6 at% Al における $\gamma_{1/2a_0\langle 100 \rangle}$ の差を求め、この差から、(9)式を用いて 25 at% Al 合金と 28.6 at% Al 合金の降伏応力差を計算すると約 24.4 kg/mm² となり図 22 の実験結果とよく一致する⁵³⁾。また 25~31 at% Al 合金の硬度-Al濃度曲線もやはり約

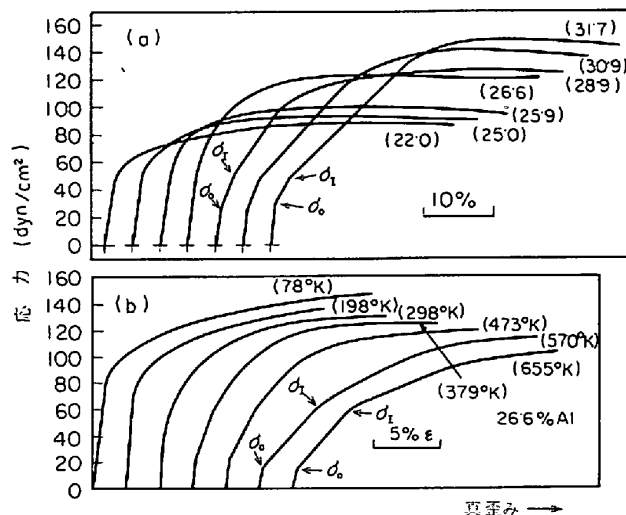


図 23 (a) 多結晶 Fe-Al 合金 (1248°K より徐冷) の圧縮試験による応力-歪み曲線
試験温度は 298°K
(b) 多結晶 Fe-26.6 at% Al 合金 (1248°K より徐冷) の種々の温度における圧縮試験による応力-歪み曲線⁶⁸⁾

26 at% Al あたりで極大を示す³⁰⁾。

ところがごく最近の LEAMY ら⁶⁸⁾の圧縮試験による研究では、引張試験では得られない、より詳細な非常に興味ある結果を得ている。すなわち 1173°K より徐冷した多結晶 Fe-Al 合金 (ほぼ完全な DO₃ 規則状態) を 298°K で圧縮すると図 23 (a) に示すような応力-歪み曲線が得られる。低 Al 側では応力-歪み曲線は二次曲線状であり、比例限度は MORGAND ら⁶⁵⁾の結果と同じく 26 at% Al ふきんまで Al 濃度とともに上昇し、27 at% Al ふきんで急激に低下する。そしてそれ以上の Al 濃度の合金では降伏後 2 つのはつきりした直線的加工硬化段階 (σ_0 および σ_1 で始まる部分) を示し、その後は二次曲線状になる。またほぼ完全に B2 規則化しているが DO₃ 規則度が 0 に近い場合には、Al 濃度を 25 at% 以上に増しても応力-歪み曲線の直線部分は一つしかあらわれない。LEAMY ら⁶⁸⁾は図 23 (a) の σ_0 で始まる直線部分は $a_0\langle 111 \rangle$ 型の完全な規則格子転位 (図 17 (a)あるいは(b)) の運動による変形、次の σ_1 で始まる直線部分は $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 型の不完全な規則格子転位による変形にともなう加工硬化段階であり、最後の σ_2 で始まる二次曲線部分は $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 型単一転位による変形段階であると考えている。また電子顕微鏡観察⁶⁹⁾でもこれらのことを支持する結果が得られている。26.6 at% Al 合金について、応力-歪み曲線の温度依存性を調べた結果⁶⁹⁾によると、この合金では応力-歪み曲線は低温では二次曲線状になり、298°K 以上では σ_0 が急激に下がるとともに 2 つの直線的硬化部分があられる (図 23 (b) 参照)。このことから低温では図 17 (a) あるいは (b) の規則格子転位は発生しえず、したがって転位は $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 型

転位として背後に $\frac{1}{4}a_0\langle 111 \rangle$ 型逆位相境界を残して動き
 そのため σ_0 は高い. 298°K 以上では熱的に活性化され
 て, 図 17(a) あるいは(b)の規則格子転位が発生し
 ようになるため σ_0 は下がり, 2つの直線的硬化段階
 があらわれると考えられている. DO₃ 型合金の最近接
 原子に関する規則度 S_{NN} および第二近接原子に関する
 規則度 S_{NNN} ⁵⁾は, 合金の組成(化学量論値からのずれ)
 に大きく依存するが, これら S_{NN} , S_{NNN} と(2)(6)
 式の V , W を用いて, (110) 面上での $\frac{1}{4}a_0\langle 111 \rangle$ 型逆位
 相境界のエネルギー γ_1 と $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 型逆位相境界のエ
 ネルギー γ_2 を BROWN, HERMANの方法⁵³⁾によつて表わ
 すと,

$$\gamma_1 = (2\sqrt{2}/a_0^2) [4VS_{NN}^2 + W(S_{NNN}^2 - 4S_{NN}^2)] \dots\dots\dots (10)$$

$$\gamma_2 = (2\sqrt{2}/a_0^2) (2WS_{NNN}) \dots\dots\dots (11)$$

となる. Fe-Al 合金について計算された V , W を用い
 て(10), (11)式から γ_1 , γ_2 を計算し, さらに(9)式を

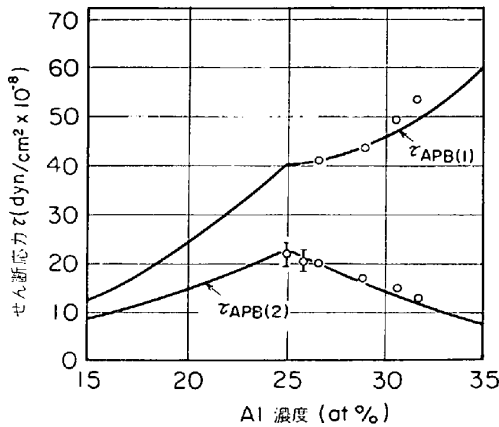


図 24 Fe-Al 合金中を $\frac{1}{4}a_0\langle 111 \rangle$ 転位, $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 転
 位が動くことによりそれぞれ逆位相境界(APB)
 (1), (2) をその背後に作るに要するせん断応
 力. ○は圧縮試験(図23)による測定値⁶³⁾

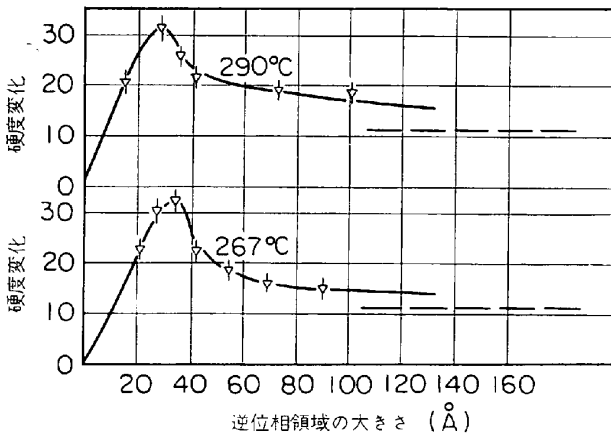


図 25 Fe₃Al 合金の逆位相領域の大きさと硬度変化
 (JDPN) 850°C より焼入れ後恒温焼鈍
 破線は逆位相領域の大きさが無限大になつた場
 合の硬度, 初めの硬度は 315 DPN⁷²⁾

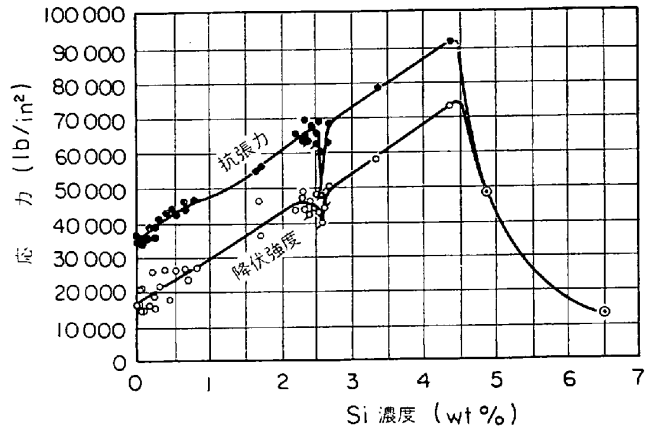


図 26 Fe-Si 合金の機械的性質⁷⁴⁾

用いて τ を計算すると図 24 に示すような曲線となる.
 いつぼう図 24 中の○印は図 23 (a) の σ_I , σ_{II} より
 実験的に求めた τ_I , τ_{II} であるが計算で求めた τ の曲線
 とよく一致している.

Fe-Al 合金の単結晶を用いた同じような実験もなされ
 ており, この場合は 4つの直線的加工硬化段階があるこ
 とがわかつていいる. そして段階 I, II は図17(a)ある
 いは(b)の完全な規則格子転位による硬化段階, 段階 III,
 IV は図 17(c) あるいは(d)の不完全な規則格子転位に
 よる硬化段階, 段階 V の二次曲線は図 17(e) の $\frac{1}{4}a_0\langle 111 \rangle$
 単一転位によるものであると考えられている⁷⁰⁾.

そのほか Fe-Al 合金のいろいろな機械的性質 (たと
 えば延性¹⁴⁾, 加工硬化率¹⁴⁾⁷¹⁾, 逆位相領域硬化⁶⁶⁾⁷²⁾⁷³⁾(図
 25参照, 高温での降伏現象⁶⁷⁾) について実験, 考察がな
 されているが, どのような規則格子転位が関与している
 かがわからないままに行なわれているので, あいまいな
 点が多い. 今後は LEAMY ら⁶⁸⁾⁶⁹⁾⁷⁰⁾のように関与して
 いる規則格子転位の種類を考慮に入れた上で, いろいろな
 機械的性質を考え直す必要があると思われる.

3.2.3 Fe-Si 系

Fe-Si 合金の強度は Si 濃度とともに増加するが, 約
 4.5~5 wt% (8.5~9.5 at%) 以上の Si 濃度では, 急
 激に低下すると同時に, きわめて脆化することは古くか
 ら知られている(図 26 参照)⁷⁴⁾. また純鉄で見られる
 波状すべりは約 4wt% (7.1 at%) 以上の Si を含む
 Fe-Si 合金ではみられなくなり, すべり線は直線状にな
 る⁷⁵⁾⁷⁶⁾. これらの機械的性質が急激に変化する Si 濃度
 領域は, 2.4.3 でのべたように, 規則格子相が観察され
 始める領域とほぼ一致し, 両者の間に相関関係のあるこ
 とが十分考えられる. 電子顕微鏡観察によつて, 徐冷後
 冷間圧延により変形した, Si 11 at% 以上を含む合金
 では, 転位は $\frac{1}{4}a_0\langle 111 \rangle$ 型逆位相境界の間にはさんだ
 $\frac{1}{4}a_0\langle 111 \rangle$ 転位対として動くことが認められており⁴²⁾⁴⁴⁾
⁷⁷⁾, 図 26 にみられる約 4.5 wt% (8.5 at%) Si 以上
 の Si 濃度での降伏強度の急激な減少は, 26~27 at%
 Al-Fe 合金にみられる現象と同じように, $\frac{1}{4}a_0\langle 111 \rangle$ 単

一転位による変形から $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 転位対による変形への遷移によるものと考えることができる。

最近 LAKSO, MARCINKOWSKI⁷⁵⁾は, Fe-25 at% Si 合金が低温では $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 単一転位 (図 17 (c)) (あるいは非常に幅のせまい $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 型逆位相境界により連結された $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 転位対 (図 17 (d))と考えてもよい) により変形し, 常温以上では $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 転位対 (図 17 (a))により変形することを見出ししている. すなわち, Fe-25 at% Si 合金単結晶を図 27 (b) の方位 1 を圧縮

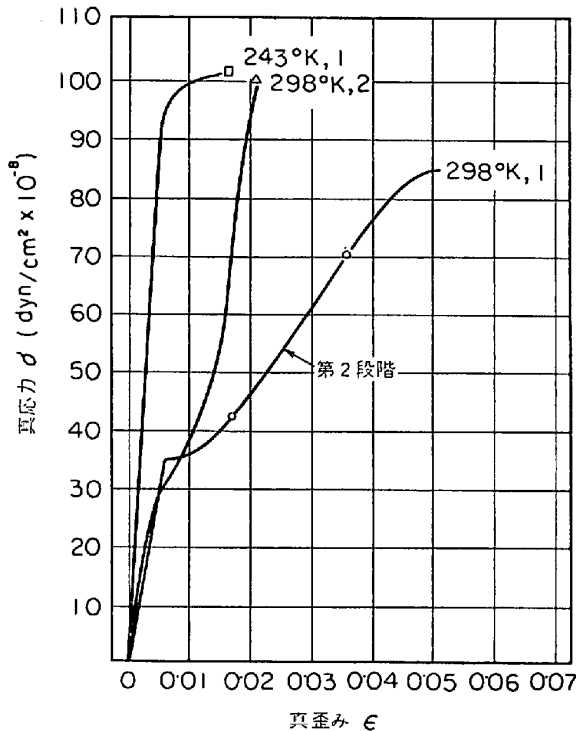


図 27(a) Fe₃Si 単結晶の 243°K と 298°K における応力-歪み曲線⁷⁶⁾

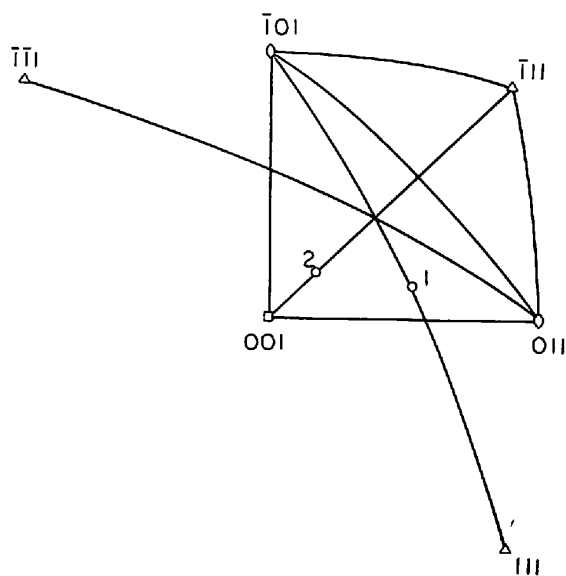


図 27(b) 図 27(a) の実験に用いた Fe₃Si 単結晶試験片の圧縮軸の方向⁷⁶⁾

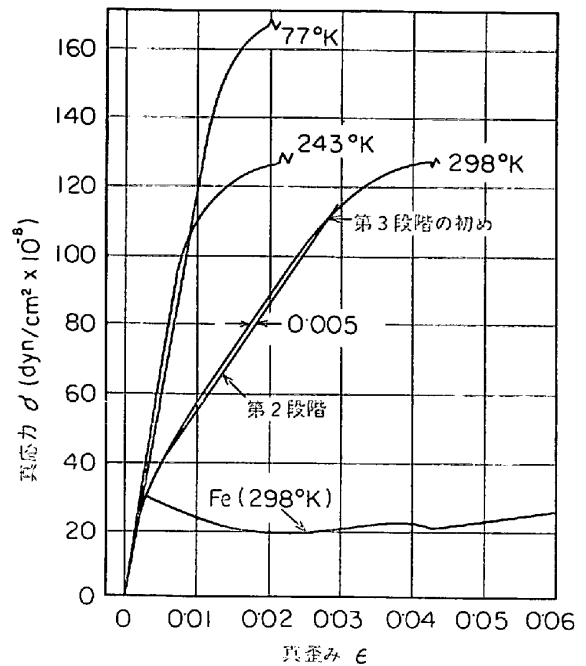


図 28 種々の温度での Fe₃Si 多結晶の応力-歪み曲線⁷⁸⁾

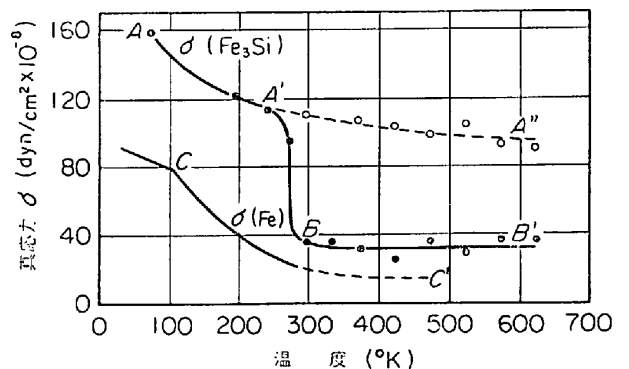


図 29 Fe₃Si 多結晶と鉄多結晶の変形応力の温度依存性

○は 0.002 塑性歪みに対する降伏応力
●は図 28 に示す第 3 段階の初めの応力⁷⁸⁾

方向($\bar{1}01$) $[111]$ すべり系のみが働くような方向)として 298°K で圧縮すると図 17(a) の曲線 298°K, 1 のように約 35 kg/mm² で降伏し, 243°K では曲線 243°K 1 のように約 98 kg/mm² で降伏する. またそれぞれの温度で 1~2% 程度変形後, 試験片を切り出して電子顕微鏡観察すると, 298°K における変形では転位は $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 転位対として動き, 背後に逆位相境界を残さないのに対し, 243°K における変形では単一の $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 転位として動き, 背後に $\frac{1}{2}a_0\langle 100 \rangle$ 型逆位相境界を残すことが確かめられている. また多結晶の場合, その降伏強度は方位 1 の単結晶とほぼ同じであるが(図 28 参照), 降伏強度を試験温度に対してプロットすると, 図 29 のように 250~270°K 付近の温度で降伏強度の急激な変化がみられる. 常温 (298°K) 以上では変形は $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 転位対の運動により起こり, それら転位の背後に逆位相

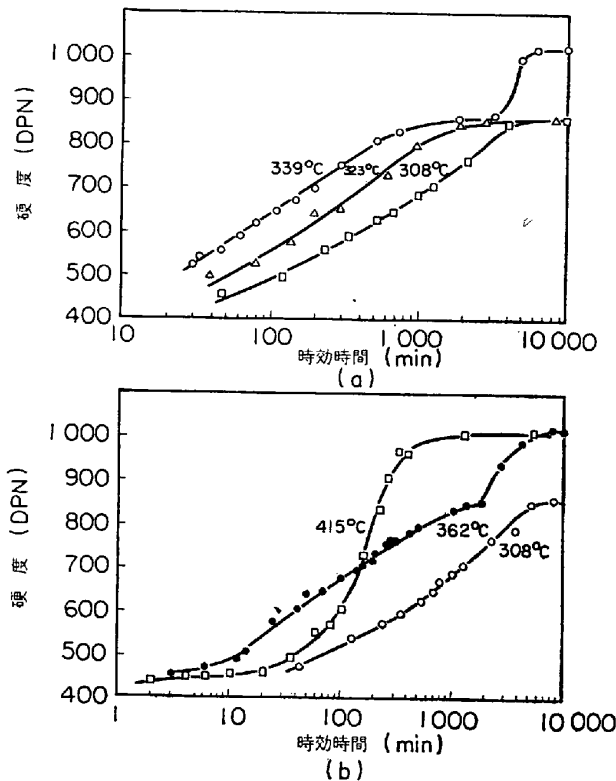


図 30 Fe-27 at% Be 合金の時効による硬度変化
 (a) 308°C, 362°C, 323°C, 339°C,
 (b) 308°C, 362°C, 415°C⁴⁸⁾

境界を残さないため降伏強度は低い。いつぼう 243°K 以下では $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 転位対は発生しえず、変形は $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 単一転位が背後に $\frac{1}{2}a_0\langle 100 \rangle$ 型逆位相境界を残しつつ動くことにより起こるため降伏強度は高くなると考えられる。

また方位 1 の単結晶の 298°K における応力-歪み曲線 (図 27(a) 参照) にみられるように第二段階 (Fe₃Si 合金についてのみの名称で、面心立方格子金属の応力-歪み曲線に対する段階の区分とは関係ない) において、単一すべり系のみが働く場合としては、異常に高い加工硬化率を示す (約 0.07 μ , μ は剛性率)。これは $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 転位対が非常に交さすべりを起こしにくく、Taylor 型の転位の locking⁷⁹⁾ が起こるためと考えられている。方位 2 (2 つの {110} < 111 > すべり系が働く) の単結晶ではさらに加工硬化率は高く、剛性率にはほぼ等しい値となる。これは $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ 転位対が互に切り合うことができず、転位林間を Orowan ループを形成することにより転位は通過し、変形が進行するが、規則格子転位の線張力は非常に大きな値であり⁸⁰⁾、したがってこのように高い硬化率を示すと考えられている。多結晶の加工硬化率が単結晶の方位 1 と 2 の中間の値を示すのは、これらの Taylor 型と Orowan 型の両機構による硬化が同時に起こっているためであろうと考えられている。

3.4.4 Fe-Be 系

Fe-Be 系では B2 および DO₃ 型規則格子相は、安定

相としては存在せず、準安定相としてのみ生じることは 2.4.4 でのべたとおりであるがこれらの規則格子形成によりかなり強度が増すことが知られている。

Fe-27 at% Be 合金を用いた実験⁴⁸⁾によると、 α 固溶体を高温より焼入れて、250~400°C の低温で時効する際、B2 型規則格子、DO₃ 型規則格子、変調構造、普通の析出の順に反応が起こるが、これらは互に重複して起こる。これらの反応とともに図 30 に示すように硬度も上昇し、たとえば 308°C における時効硬化曲線では B2 型規則格子の形成により約 5~6% の硬度上昇、DO₃ 型規則格子の形成により 55~60% の硬度上昇があるとされている。残りの約 50% の硬度上昇は変調構造の形成に帰せられている。

Fe-25 at% Be 合金では不規則、B2、DO₃ いずれの状態においても変形は主として双晶により起こる⁸¹⁾。

文 献

- 1) 平林, 岩崎: 規則格子と規則不規則変態, 金属学新書, (1967), 日本金属学会
- 2) N. S. STOLOFF and R. G. DAVIES: Progress in Materials Science, 13 (1966), p. 26
- 3) M. J. MARCINKOWSKI: Electron Microscopy and Strength of Crystals, ed. by G. THOMAS and J. WASHBURN, (1963), p. 333, Interscience
- 4) L. GUTTMAN: Solid St. Phys., 3 (1965), p. 145
- 5) M. J. MARCINKOWSKI and N. BROWN: J. Appl. Phys., 33 (1962), p. 537
- 6) P. A. FLINN: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 145
- 7) T. MUTO and Y. TAKAGI: Solid St. Phys., 1 (1955), p. 193
- 8) P. S. RUDMAN: Acta Met., 8 (1960), p. 321
- 9) W. C. ELLIS and E. S. GRENINGER: Trans. Amer. Soc. Metals, 29 (1941), p. 415
- 10) M. HANSEN and K. ANDERKO: Constitution of Binary Alloys, (1958), McGraw-Hill Publ. Comp., Inc.
- 11) L. M. VITING: Zhur. Neorgan. Khim., 2 (1957), p. 845
- 12) B. G. LYASHENKO, D. F. LITVIN, I. M. PUZEY, and J. G. ABOV: J. Phys. Soc. Japan, 17 Suppl. B-III (1962), p. 49
- 13) M. J. MARCINKOWSKI and H. CHESIN: Phil. Mag., 10 (1964), p. 837
- 14) N. S. STOLOFF and R. G. DAVIES: Acta Met., 12 (1964), p. 473
- 15) G. J. DIENES: Acta Met., 3 (1955), p. 544
- 16) J. COWLEY: Phys. Rev., 77 (1950), p. 669
- 17) S. KAYA and H. SATO: Proc. Phys. Math. Soc. Japan, 25 (1943), p. 261
- 18) A. J. BRADLEY and A. H. JAY: Proc. Roy. Soc., A136 (1932), p. 210
- 19) P. S. SWANN, W. R. DUFF and R. M. FISHER: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 851

- 20) A. H. TAYLOR and R. M. JONES : J. Phys. Chem. Solids, 6 (1958) p. 16
- 21) H. J. McQUEEN and G. C. KUCZYNSKY : Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959), p. 619
- 22) F. LIHL and H. EBEL : Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 483
- 23) A. LAWLEY and R. W. CAHN : J. Phys. Chem. Solids, 20 (1961), p. 204
- 24) L. RIMLINGER : Compt. Rend., 261 (1965), p. 4090
- 25) G. LÜTJERING and H. WARLIMONT : Z. Metallk., 56 (1965), p. 1
- 26) H. WARLIMONT : Z. Metallk., 60 (1969), p. 195
- 27) R. G. DAVIES : J. Phys. Chem. Solids, 24 (1963), p. 985
- 28) L. RIMLINGER : Compt. Rend., 267 (1968), p. 1206
- 29) D. PARSONS, W. SUCKSMITH, and J. E. THOMPSON : Phil. Mag., 3 (1958), p. 1174
- 30) 佐分利, 山内, 稔野: 発表予定
- 31) G. PHRAGMÉN : J. Iron Steel Inst., 114 (1926), p. 397
- 32) 大沢, 村田: 日本金属学会誌, 4(1940), p. 228
- 33) E. R. JETTE and E. S. GREINER : Trans. AIME, 105 (1933), p. 259
- 34) M. C. M. FARQUHAR, H. LIPSON, and A. R. WEILL : J. Iron Steel Inst., 152 (1945), p. 457
- 35) F. W. GLASER and W. IVANICK : J. Metals, 8 (1956), p. 1290
- 36) A. U. SEYBOLT : Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), p. 161
- 37) F. LIHL and H. EBEL : Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 489
- 38) D. MEINHARDT and O. KRISEMENT: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 293
- 39) R. N. DOKKEN : Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1187
- 40) A. GEMPERLE and J. KOČIK : Phys. Stat. Sol., 11 (1965), p. K5
- 41) A. GEMPERLE and J. KOČIK : Phys. Stat. Sol., 19 (1967), p. 333
- 42) T. SABURI and S. NENNO : Phil. Mag., 15 (1967), p. 813
- 43) A. GEMPERLE : Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 2287
- 44) 佐分利, 中村, 稔野: 発表予定
- 45) H. WARLIMONT: Z. Metallk., 56 (1968), p. 595
- 46) E. UBELACKER : Mem. Sci. Rev. Met., 64 (1967), p. 183
- 47) W. KÖSTER and T. GODECKE : Z. Metallk., 59 (1968), p. 602
- 48) G. DAVIES and R. H. RICHMAN : Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1551
- 49) U. HEUBNER : Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963) p. 547
- 50) M. VON HEIMENDAHL and U. HEUBNER : Acta Met., 11 (1963), p. 1115
- 51) 中川, 平野, 幸田: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 510.
- 52) M. J. MARCINKOWSKI and N. BROWN : Acta 9 (1961), p. 764
- 53) N. BROWN and M. HERMAN : Trans. Met. Soc. AIME, 206 (1956), p. 1353
- 54) M. J. MARCINKOWSKI and H. J. LEAMY: Phys. Stat. Sol., 24(1967), p. 149
- 55) A. H. COTTRELL: Dislocations and Plastic Flow in Crystals, (1953), p. 12, The Clarendon Press
- 56) P. CHAUDHARI: Acta Met., 14(1966), p. 69
- 57) M. J. MARCINKOWSKI and R. M. FISHER: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 293
- 58) T. L. JOHNSTON, R. G. DAVIES, and N. S. STOLOFF: Phil. Mag., 12(1965), p. 305
- 59) K. R. JORDAN and N. S. STOLOFF : Trans. Japan Inst. Metals, 9 (1968), p. 281
- 60) K. R. JORDAN and N. S. STOLOFF: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 2027.
- 61) C. W. CHEN and G. W. WIENER : J. Appl. Phys., 30 (1959), p. 199S
- 62) C. W. CHEN : J. Appl. Phys., 32 (1961), p. 348S
- 63) R. W. FOUNTAIN and J. F. LIBSCH : Trans. Met. Soc. AIME, 197 (1953), p. 349
- 64) R. C. BOETTNER, N. S. STOLOFF, and R. G. DAVIES : Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 131
- 65) P. MORGAND, P. MOUTURAT, and G. SAINFORT: Acta Met., 16 (1968), p. 867
- 66) M. J. MARCINKOWSKI and R. M. FISHER : J. Appl. Phys., 8 (1963), p. 2135
- 67) D. J. SCHMATZ and R. H. BUSH: Acta Met., 16 (1968), p. 207
- 68) H. J. LEAMY and F. X. KAYSER : Phys. Stat. Sol., 34 (1969), p. 765
- 69) H. J. LEAMY, F. X. KAYSER, and M. J. MARCINKOWSKI : Phil. Mag., 20 (1969), p. 763
- 70) H. J. LEAMY, F. X. KAYSER, and M. J. MARCINKOWSKI: Phil. Mag., 20 (1969), p. 779
- 71) R. G. DAVIES and N. S. STOLOFF : Acta Met., 11 (1963), p. 1187
- 72) R. G. DAVIES : Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 903
- 73) A. LAWLEY, E. A. VIDOZ, and R. W. CAHN: Acta Met., 9 (1961), p. 287
- 74) T. D. YENSEN: Trans. AIME, 53 (1915), p. 274
- 75) C. S. BARRETT, G. ANSEL, and R. F. MEHL: Trans. Amer. Soc. Metals, 25 (1937), p. 702
- 76) J. L. WALTER and E. J. KOCH: Trans. Met. Soc. AIME., 233 (1965), p. 1209
- 77) L. GRANAS and B. ARONSSON: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1237
- 78) G. E. LAKSO and M. J. MARCINKOWSKI : Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 1111
- 79) M. J. MARCINKOWSKI and G. LAKSO : J. Appl. Phys., 38 (1967), p. 2124
- 80) M. J. MARCINKOWSKI and H. J. LEAMY : Phys. Stat. Sol., 24 (1967), p. 149
- 81) G. F. BOLLING and R. H. RICHMAN : Acta Met., 13 (1965), p. 709