焼鈍による Al 過剰 β' -NiAl の相分離

田口 英次 角田 直人 藤田 廣志[†]

大阪大学工学部材料物性工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 5 (1997), pp. 369-377

Phase Separation in Al-rich β' -NiAl Alloy by Annealing

Eiji Taguchi, Naoto Sumida and Hiroshi Fujita[†]

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita 565

Microscopic structures of aluminium-rich β' -NiAl thin foils annealed at 373-773 K have been studied by electron microscopy. The contrast of the bright field (BF) image shows a tweed pattern at the beginning stage of annealing and then turns gradually into a mottle pattern. The corresponding diffraction patterns of the [100] incidence are observed at a temperature below 573 K and 573-673 K. The former pattern contains the $\langle 110 \rangle$ streaks connecting the fundamental spots and the diffuse intensity maxima at the halfway of the streaks. In the latter one, four extra spots appear at the distance, one sixth of $|g_{110}|$, from all spots of β' -NiAl and the direction along the $\langle 110 \rangle$ streaks.

The characteristic in both the BF image contrast and the diffraction patterns suggests that the structure change in β' -NiAl by annealing occurs in the following two steps. The ordering of atom and constitutional vacancy occurs locally at the first step. In the new periodic structure, the Al and Ni sites of B2 type structure consist of Al, Al+Ni and Ni, Ni-vacancy respectively. At the second step, the structure of β' -NiAl separates partially into the Al-rich and Ni-rich phases (Ni_2Al_3 ; trigonal and Ni_3Al_2 ; L1_0 structure). Thin phase separation is closely related to the modulation of Ni-vacancy concentration caused by the formation of a local ordering structure at the first step.

(Received December 3, 1996)

Keywords: intermetallic compound, aluminum rich β' -NiAl, Ni_3Al_2 , Ni_2Al_3 , microstructure, vacancy ordering, phase separation, precursory structure

I. 緒 言

耐熱耐酸化性合金として実用上重要な β' -NiAl 合金は 45 ~ 60 at%Ni の広い組成範囲にわたって B2 (CsCl) 構造であると考えられている。例えば、化学量論組成より Al 過剰の組成範囲では Ni の副格子点に空孔を形成することにより、また、Ni 過剰の組成範囲では Al 格子点に過剰な Ni 原子が Al の副格子点を占めることにより B2 構造を保っていることはよく知られた事実である⁽¹⁾。

しかし、化学量論組成からずれた組成の合金では組成に応じて電子顕微鏡像にツイード組織が観察されたり、回折図形にストリークや散漫散乱が出現するなど、いろいろと興味ある結晶構造変化を示す実験事実も多く、古くから盛んに結晶構造に関する研究が行われている。例えば、Al 過剰の β' -NiAl では化学量論組成からのずれに起因する構造的な空孔が {111} 面で規則的に配列した短範囲規則相の形成が報告されている⁽¹⁾⁽²⁾。一方、Ni 過剰の β' -NiAl では Al 副格子点の

Ni 置換原子が {111} 面で規則的に配列して Ni_2Al_3 と同じ構造をもつ Ni_2Al を局所的に形成していると考えられている⁽³⁾。

電子顕微鏡で観察される Ni 過剰 β' -NiAl のツイード組織の微細構造については多くの研究者により詳しく論じられている。その主なものは Ni_2Al の微細な析出物の規則配向⁽⁴⁾や、長波長の [110] と $[1\bar{1}0]$ 定在変位波による説明などである。この変位波はマルテンサイト変態の前駆現象⁽⁵⁾⁽⁶⁾ばかりでなく、例えば Ni_3Al や Ni_5Al_3 の構造にみられるような Ni 置換原子の最近接原子が正方晶の対称性を示すときにも発生する、と考えられている⁽⁷⁾。

ところで、Al 過剰の β' -NiAl 合金では化学量論組成からのずれにより Ni 副格子点に導入される空孔(構造空孔)の挙動がこの合金の擬安定な結晶構造の形成に重要な役割を果たしていると考えられる。そこで、本研究では Al 過剰の β' -NiAl 合金を焼鈍したときに観察される組織と回折図形の変化を詳細に調べ、焼鈍に伴う局所的な結晶構造変化に果たす空孔の役割を検討することを目的とする。

II. 実 験 方 法

NiAl 合金は高周波真空溶解炉を用いて 99.99% アルミニウ

[†] 現在：近畿大学理工学総合研究所 (Present address: Research Institute for Science and Technology, Kinki University, Higashi-Osaka)

ムとモンドニッケルから溶製されたのち、組成を均一化するために 1373 K で 7 d 間の焼鈍を行った。合金インゴットを粉碎して得られた合金塊をアルミナるつばに入れ、モリブデン発熱体炉を用いてブリッジマン法により $\phi 10 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ の β' -NiAl 単結晶を育成した。単結晶の育成はアルゴン 10% 水素雰囲気中で結晶の成長速度 5 mm/h で行った。単結晶の組成は化学分析および EPMA による分析の結果 Al-48 at%Ni であった。

この単結晶の方位をラウエ法で解析したのち試料面方位が $\{100\}$ および $\{110\}$ で、それらの厚さ 200 μm の板状試料を放電加工機で切りだした。それぞれを機械研磨と電解研磨で厚さ 100 μm まで薄くしたのち、再び放電加工機で $\phi 3 \text{ mm}$ の円板に成形した。この円板試料を酢酸と過塩素酸が 4 : 1 の混合液を用いて電圧 7 V、液温 $\sim 278 \text{ K}$ の条件で電解研磨して電子顕微鏡観察用薄膜試料に仕上げた。

試料の加熱は日立 H-800 形電子顕微鏡内で行い、焼鈍過程における組織と回折図形の変化を同じ場所で連続的に観察した。明視野像や回折図形の記録はすべて室温で行った。種々の方向から観察した回折図形の斑点を三次元に配列し、焼鈍に伴い出現した結晶の逆格子を組み立てて結晶構造変化を検討した。微細組織の格子像を日立 H-9000 形高分解能電子顕微鏡を用いて観察し、回折図形の変化に対応した組織の変化を原子尺度で考察した。

III. 実験結果

1. 焼鈍による明視野像と回折図形の変化

面方位が $\{100\}$ の β' -NiAl を高温で 1 h 焼鈍すると、明視野像にツイード模様が現れ、回折図形にストリークや新たな回折斑点が観察される。室温から 773 K の間のいろいろな温度で 1 h 焼鈍したときの明視野像とそれに対応する回折図形をそれぞれ Fig. 1(a)~(f) と Fig. 1(a')~(f') に示す。

373 K および 473 K で焼鈍した試料の明視野像には明確な組織変化が観察されないけれども、回折図形には特徴的な変化が認められる。373 K の回折図形では 2 つの $\langle 110 \rangle$ 方向にのびた強度の弱いストリークが観察され、473 K の回折図形ではそれらが明瞭になるとともにストリーク上の $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ とその等価な点に弱い強度をもつようになる。573 K で焼鈍した試料の明視野像には短い線状のコントラストが 2 つの $\langle 110 \rangle$ 方向に現れ、回折図形の長いストリークがこれらの組織変化に対応していることがわかる。また、この焼鈍段階における $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ とその等価な点の回折強度の集積は最大強度を示し、散漫な回折斑点と認識できる。さらに高温の 673 K で焼鈍すると、明視野像の線状コントラストは益々明瞭になるが、回折図形の 2 つの $\langle 110 \rangle$ 方向のストリークは短くなり、その終端付近 ($0\frac{1}{6}\frac{1}{6}$ とその等価な点) に回折強度の集積が認められるようになる。それと同時に $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ とその等

Fig. 1 Microstructures produced in β' -NiAl by isochronal annealing at (a) R. T., (b) 373 K, (c) 473 K, (d) 573 K, (e) 673 K and (f) 773 K. (100) diffraction patterns of (a')~(f') correspond to those of the microstructures of (a)~(f). Annealing time is 3600 s.

Fig. 2 Successive stages of the change in the (100) diffraction pattern of β' -NiAl annealed at 573 K for (b) 1.8 ks, (c) 3.6 ks, (d) 7.2 ks, (e) 14.4 ks and (f) 21.6 ks. The diffraction pattern of (a) is that of the initial stage.

価な点の散漫な回折斑点は消失する。773 K まで温度を上げると、明視野像の線状のコントラストも回折図形のストリークとともにほぼ消失している。これらの観察結果から、①焼鈍により出現する明視野像のツイード模様とそれに対応する回折図形の変化は 673 K 以下の温度範囲で生じる現象である、②回折図形に現れる β' -NiAl 以外の回折斑点は 573 K 以下のものと 673 K 以上のものとで異なり、焼鈍により局所的に結晶構造が変化する、ことなどがわかった。

焼鈍による局所的な結晶構造変化を詳細に調べるために、 $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ とその等価な点に散漫な回折斑点が観察される最高の温度 573 K で長時間の焼鈍を行った。Fig. 2(a)~(f) は 573 K の等温焼鈍に伴う回折図形の変化である。1.8 ks 焼鈍した試料の回折図形 (Fig. 2(b)) には 2 つの $\langle 110 \rangle$ 方向に弱いストリークと $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ とその等価な点に回折強度の集積が現れ始める。この回折図形は Fig. 1(c') に示した 473 K で 1 h 焼鈍した試料の回折図形とよく似ている。焼鈍時間の増加にしたがってストリークとともに $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ とその等価な点の回折強度分布が次第にシャープかつ強くなり散漫な回折斑点に変る。2 h 焼鈍すると、 $\langle 110 \rangle$ 方向に長くのびたストリークが 2 つに分裂し、新たに $0\frac{1}{6}\frac{1}{6}$ とその等価な点に回折強度の集積が出現する。4 h 焼鈍を続けると、分裂したストリークが短くなり、 $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ とその等価な点の散漫な回折斑点が消失する。一方、 $0\frac{1}{6}\frac{1}{6}$ とその等価な点の回折強度の集積

が明瞭に観察されるようになる。この回折図形の特徴は 673 K で 1 h 焼鈍したときのもの (Fig. 1(e')) と同じである。さらに 6 h まで焼鈍を続けた試料の回折図形 (Fig. 2(f)) ではそれらがはっきり回折斑点として認識できるようになり、 β' -NiAl 中に新しい結晶相が形成されたことを示唆している。

Fig. 1 と Fig. 2 から焼鈍に伴う回折図形の変化は次のようになる。①焼鈍の初期に $\langle 110 \rangle$ 方向の長いストリークを伴った回折強度の集積が $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ とその等価な点に現れる、②焼鈍の進行とともにストリークが分裂しはじめ $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ とその等価な点のほかに $0\frac{1}{6}\frac{1}{6}$ とその等価な点にも回折強度の集積が出現する、③焼鈍を続けるとストリークと $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ とその等価な点の散漫な回折斑点は消失し、 $0\frac{1}{6}\frac{1}{6}$ とその等価な点の回折強度の集積が回折斑点となる。④最終的には $0\frac{1}{6}\frac{1}{6}$ とその等価な点の回折斑点も消失し、B2 型 β' -NiAl 単相となる[†]。したがって、焼鈍による β' -NiAl の組織変化はある温度範囲内でのみ安定な結晶相が局所的に形成されたことに対応している。

2. 焼鈍で出現する回折斑点の空間分布

Fig. 2(c) と (f) で観察された $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ と $0\frac{1}{6}\frac{1}{6}$ の散漫な

[†] 573 K の長時間焼鈍で β' -NiAl の単相になることは実験的に確認されていないが、Fig. 1(f') に示したように 773 K では確認できる。

Fig. 3 ZAPs (zone-axis diffraction patterns) and their schematic drawings of (a) (a') [100], (b) (b') [210], (c) (c') [110], (d) (d') [211] and (e) (e') [111] of β' -NiAl annealed at 573 K for 3.6 ks. The diffraction patterns of (b), (c) and (d), (e) are obtained by tilting the specimen with the (100) surface about the [001] and [011] axes, respectively.

回折斑点の空間分布を知るために電子の入射方向を変化させて回折図形を観察した。0 1/6 1/6 回折斑点は 573 K で 6 h 焼鈍した試料の回折図形で観察されるが、623 K で 1 h 焼鈍したものでも全く同じものが観察される。そこで、0 1/2 1/2 と 0 1/6 1/6 回折斑点はそれぞれ 573 K と 623 K で 1 h 焼鈍した試料の回折図形で調べた。

573 K で焼鈍した試料のいろいろな晶帯軸から観察した回折図形とそれらの回折斑点の指数を Fig. 3(a)~(e) と Fig. 3(a')~(e') に示す。Fig. 3(a) は試料の面方位 [100] から観察した回折図形で、Fig. 3(b) と (c) は試料の [001] 軸を回転軸にして [100] から [110] まで傾斜させたときの [210] 入射と [110] 入射の回折図形である。一方、Fig. 3(d) と (e) は試料の [011] 軸を回転軸にして [100] から [111] まで傾斜させて得られる [211] 入射と [111] 入射の回折図形である。

Fig. 3 で観察される β' -NiAl 以外の主な回折斑点は① Fig. 3(a), (e), (d) の 0 1/2 1/2 とその等価な回折斑点、② Fig. 3(c), (d) の $\bar{1}/2$ 1/2 1/2 とその等価な回折斑点である。このうちで 0 1/2 1/2 回折斑点は Fig. 3(a) に示した [100] 入射の回折図形では 2 つの [011] と [011] 方向に観察されるが、Fig. 3(e) の [111] 入射の回折図形においては [011] 方向だけに観察される。このことは 0 1/2 1/2 回折斑点はすべての $\langle 110 \rangle$ 方向には出現せず、(100) 面上にある [011] と [011] 方向に現れる回折斑点であることを示している。したがって、この回折斑点を生じる結晶は β' -NiAl 薄膜の試料面である (100) 面内で二次元的に形成された結晶であることを示唆している。Fig. 3 の回折図形をもとに主な回折斑点を三次元的に配列したものが Fig. 4 である。Fig. 3 で観察されたすべての回折斑点が逆格子点に相当すると仮定すると、Fig. 4 は 573 K の焼鈍で生じた結晶相の逆格子となる。ただし、この図の指数は β' -NiAl の基本格子反射の指数を 2 倍したものを基準としている。

Fig. 4 Three dimensional drawing of the diffraction spots composed of the various ZAPs in Fig. 3. The sizes of circle roughly correspond to the intensities of diffraction spots in Fig. 3.

623 K で 1 h 焼鈍した試料で観察されるいろいろな入射方向からの回折図形とそれぞれの回折斑点の指数を Fig. 5(a)~(e) と (a')~(e') に示す。Fig. 5(a)~(e) の電子線の入射方向は Fig. 3 のものと全く同じである。Fig. 5 の回折図形に現れた β' -NiAl と異なる回折斑点は① Fig. 5(a), (d), (e) の 0 1/6 1/6 とその等価な回折斑点、② Fig. 5(c), (d) の $\bar{1}/3$ 1/3 1/3 と $\bar{2}/3$ 2/3 2/3 の等価な回折斑点、③ Fig. 5(b), (e) の $\bar{1}/3$ 1/3 2/3 と $\bar{2}/3$ 2/3 4/3 の等価な回折斑点である。Fig. 5(a), (d), (e) の回折図形にみられる 0 1/6 1/6 とその等価な回折斑点は後述する Ni 過剰相に起因する回折斑点である。この斑点も Fig. 5(e) では Fig. 5(a) と共通する [011] 方向のみに 0 1/6 1/6 回折

Fig. 5 ZAPs and their schematic drawings of (a) (a') [100], (b) (b') [210], (c) (c') [110], (d) (d') [211] and (e) (e') [111] of β' -NiAl annealed at 623 K for 3.6 ks. The crystal tilting technique is identical to that in Fig. 3.

Fig. 6 Three dimensional drawing of the diffraction spots composed of the various ZAPs in Fig. 5. The sizes of circle roughly correspond to the intensities of diffraction spots in Fig. 5.

斑点が観察されるので、試料膜面である(100)面内に Ni 過剰相が形成されていると考えられる。Fig. 5 の回折図形中に二重回折による回折斑点はないと仮定して逆格子を組み立てると、Fig. 6 のようになる。ただし、この図の指数は β' -NiAl の基本格子反射の指数を 6 倍している。

3. 高分解能像観察

Fig. 7 に 573 K で 1 h 焼鈍した試料の高分解能像を示す。試料の膜面は(100)で、電子の入射方向を[100]に合わせて観察した。Fig. 7(a)の格子像には 2 つの $\langle 110 \rangle$ 方向に並んだ明るい点列が随所に観察される。これらの像は回折図形中に出現した 2 つの $\langle 110 \rangle$ 方向のストリークと $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 回折斑点に対応していると考えられる。Fig. 7(b)は同じ場所を 011 回折斑点を光軸の中心におきその周辺の 4 波で格子像を観察したものである。矢印で示した場所の像を詳細にみると、 $\langle 110 \rangle$ 方向の明るい点列は 2 つの $\{110\}$ 面上で規則的に並ん

でいる。つまり、高分解能像を観察した結果、膜面の(100)面に垂直な(011)面と(0 $\bar{1}$ 1)面の二原子面ごとに周期構造が形成されていることが明らかになった。しかも、これらの周期構造は試料の全体にわたり均一にかつ広範囲に分布している。

Fig. 8 に 573 K で 6 h 焼鈍した試料(膜面は(100))の高分解能像を示す。この格子像の特徴は[0 $\bar{1}$ 1]と[011]方向に約 1 nm 幅の明るいコントラストと暗いコントラストを示す領域が多数分布していることである。しかし、その領域内の格子像は明瞭な周期構造を示していない。このことは 573 K で 6 h の長時間焼鈍により新たに形成された周期構造が試料の膜面に対して傾いていることを示唆している。

IV. 考 察

1. 焼鈍に伴う β' -NiAl の結晶構造変化

Al が過剰な β' -NiAl の薄膜(試料表面は(100))を 373~773 K の間で焼鈍すると、焼鈍条件(温度と時間)により、三つの特徴的な回折模様の変化とそれに関係すると考えられる組織変化が高分解能電子顕微鏡像の観察で見いだされた。焼鈍温度の上昇に伴う回折図形と格子像の観察結果をまとめると次のようになる。

373 K から 573 K の間の焼鈍で生じる第一の特徴は

- ①膜面内の[0 $\bar{1}$ 1]と[011]方向だけにストリークを生じる、
- ② β' -NiAl の基本格子回折斑点間を結ぶストリークの間地点に散漫な $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ と $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 回折斑点が出現する、
- ③ $\bar{1}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ とその等価な点にも散漫な回折斑点が出現する、
- ④膜面に垂直な(0 $\bar{1}$ 1)と(011)面に沿った局所領域に 2 原子面ごとの周期構造が数多く、しかも均一に形成される、などである。

573 K から 673 K 付近の焼鈍で生じる第二の特徴は

Fig. 7 High resolution images of β' -NiAl annealed at 573 K for 3.6 ks. The images of (a) and (b) are taken under the conditions of the [100] normal incidence and the tilted illumination which puts the 011 diffracted beam on the centre of the optical axis, respectively.

Fig. 8 High resolution image of β' -NiAl annealed at 573 K for 21.6 ks. The image shows the [100] projection of the specimen.

① $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ と $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 回折斑点が消えるとともに膜面内の 2 つの $\langle 110 \rangle$ 方向のストリークが短くなり、最終的にはその終端となる $0\frac{1}{6}\frac{1}{6}$ と (100) 逆格子面上にあるその等価な点に新たにシャープな回折斑点が出現する, ② $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ とその等価な回折斑点が消失し, 新たに $\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$ および $\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$ とそれぞれの等価な点にシャープな回折斑点が出現する, ③ 膜面に垂直な $(0\bar{1}1)$ と (011) 面と平行に長範囲にわたって周期構造 (β' -NiAl とは異なる結晶構造を持つ結晶相) が形成され, かつ, その周辺に周期構造の形成にともなう歪が生じる, などである.

773 K 以上の焼鈍で生じる第三の特徴は新しく出現した回折斑点がすべて消失し, β' -NiAl と同じ回折図形となることである.

これらの観察結果は Al 過剰 β' -NiAl の薄膜が 373~673 K の温度範囲で二段階の局所的な構造変化を生じていることを示唆する. この構造変化の原因の一つは Al が過剰に存在することにより構造的に導入されている Ni 席の空孔の規則的配列に伴う結晶構造の変化であると考えられる. さらに, ① 第一段階と第二段階の構造変化がともに β' -NiAl の $(0\bar{1}1)$ と (011) 面に生じていること, ② 第一段階で出現した回折強度が第二段階のそれに比べると散漫な分布をしていること, などをあわせて考えると, 第一段階の構造変化は第二段階で形成される結晶相に移行する前駆現象であるとするのが妥当である. そこで, 次節以降ではまず第二段階で生じている結晶構造を解析し, つづいて, 第一段階で形成される規則構造を考察する.

2. Al 過剰相と Ni 過剰相への相分離(第二段階の結晶構造変化)

Fig. 6 は第二段階で観察される回折図形の Fig. 5 から組み立てられた逆格子である. 最も小さい円で示した逆格子点は新たに生成された結晶相から生じたもので, 逆格子の (100) 面上にある 011 および 055 , 051 および 015 は Fig. 5(a) の $0\frac{1}{6}\frac{1}{6}$, $0\frac{1}{6}\frac{1}{6}$ の回折斑点に相当し, 逆格子の 4 つの $\langle 111 \rangle$ 方向に並んだ 222 , 444 , …… は Fig. 5(c) の $\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$ と等価な回折斑点に相当する.

Ni-Al 合金にはいろいろな金属間化合物が存在し, それらの結晶構造が報告されている. 例えば, Ni_3Al , Ni_5Al_3 , Ni_2Al_3 , NiAl_3 などは平衡状態図⁽⁸⁾に記載されている金属間化合物である. Fig. 6 で示した逆格子点の内でも大きい円, 中間の大きさの円および 222 , 444 と記入された円で構成される逆格子はこれらの平衡相のうちで六方晶の Ni_2Al_3 ($a=b=0.40363\text{ nm}$, $c=0.49004\text{ nm}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$) に対応していると考えられる. この場合, 母相である β' -NiAl とは次のような方位関係を持っている[†].

$$(0001)_{\text{Ni}_2\text{Al}_3} // (111)_{\text{NiAl}}, \\ [0\bar{1}10]_{\text{Ni}_2\text{Al}_3} // [0\bar{1}1]_{\text{NiAl}}$$

ところで, Ni-Al 合金には上記の平衡相のほか Ni_3Al_2 ⁽⁹⁾, Ni_2Al ⁽³⁾ などの非平衡相の存在が報告されている. Ni_2Al は

Ni 過剰の β' -NiAl の Al 副格子点を占める Ni 置換原子が $\{111\}$ 面で規則的に配列した構造で, Al 過剰の β' -NiAl の Ni 副格子点を占める空孔が $\{111\}$ 面で規則的に配列した Ni_2Al_3 と全く同じ空間群 $P3m1$ に属している^{††}. したがって, Fig. 6 の逆格子からだけでは 222 , 444 , …… に相当する結晶相が Ni_2Al_3 であると同定することはできない.

一方, 011 および 055 , 051 および 015 逆格子点と厳密に対応する Ni-Al 合金の金属間化合物は存在しない. しかし, これらの逆格子点は以下で述べる理由により, Al 副格子点の 20% が Ni 原子で置換され規則化された $L1_0$ 構造(正方晶)の Ni_3Al_2 のものであると考えられる.

623 K で 1 h 焼鈍した試料の (100) 回折図形を膜厚のいろいろな部分で観察して比較すると, 非常に薄い部分からのものと厚い部分からのものではずいぶん回折図形が異なっている. 膜厚が薄くなるにつれて β' -NiAl の回折斑点の周辺に出現した回折斑点 (Fig. 5(a) に示したように十字に並んだ 4 個の衛星斑点) の位置が $\langle 110 \rangle$ からずれるとともに, 複雑な回折強度分布を示す. 詳細にその強度分布を検討すると, 多数の回折斑点に分裂していることがわかった. それらの内のいくつかは菱形の網目模様を構成していて, その回折図形を解析した結果, β' -NiAl の回折斑点の周辺に出現した回折斑点は Ni 過剰相である正方晶の Ni_3Al_2 ($L1_0$ 構造) であると同定することができた⁽¹⁰⁾. また, Ni_3Al_2 と β' -NiAl の回折図形の幾何学的関係から両者の間には, ほぼ次のような結晶方位関係が認められた.

$$(110)_{\text{Ni}_3\text{Al}_2} // (100)_{\beta'\text{-NiAl}}, \\ [\bar{1}1\bar{1}]_{\text{Ni}_3\text{Al}_2} // [0\bar{1}1]_{\beta'\text{-NiAl}}$$

ところで, 正方晶の Ni_3Al_2 が立方晶の β' -NiAl 中で上記のような結晶方位関係を満たそうとすると母相に大きな歪を生じることになる. この歪は試料の膜厚が十分薄ければ試料の変形で容易に緩和されるが, 膜厚が厚ければ緩和されない. そのために, 膜厚の厚い領域では広い場所にわたり Ni_3Al_2 が形成できない. その結果, 小さなす法の Ni_3Al_2 に母相の β' -NiAl の強い拘束力が働き, その結晶構造が歪むので, 厚い領域での回折図形 (Fig. 5(a) 中には正確な Ni_3Al_2 の回折斑点が観察されないことになる. Fig. 8 の格子像で認められる $[0\bar{1}1]$ と $[011]$ 方向の黒いバンドは, Ni_3Al_2 が形成されて生じる母相の格子歪の存在を示す証拠と考えられる.

したがって, β' -NiAl を焼鈍しておくる第二段階の結晶構造変化は二種類存在する. 一つは Ni 過剰相の Ni_3Al_2 の形成で, 他の一つは Ni_2Al_3 または Ni_2Al である. 後者がどちらの結晶相であるかを本実験結果から特定することはできない.

† Ni_2Al_3 の (0001) 面と β' -NiAl の $\{111\}$ 面が平行なので, β' -NiAl 中には Ni_2Al_3 の 4 つのバリエーションが存在できる. 例えば, 最も大きい円, 中間の大きさの円および 222 , 444 と記入された円で構成される逆格子は $(0001)_{\text{Ni}_2\text{Al}_3} // (111)_{\text{NiAl}}$, $[0\bar{1}10]_{\text{Ni}_2\text{Al}_3} // [0\bar{1}1]_{\text{NiAl}}$ の方位関係を持つ Ni_2Al_3 のものである.

†† 格子常数も同じと考えられるので回折図形の回折斑点間の距離も角度も同じであり, 回折図形で Ni_2Al と Ni_2Al_3 を区別できない.

が、次の理由により、Al 過剰相の Ni_2Al_3 が形成されていると考える。

まず第一の理由は、用いた試料が Al 過剰の β' -NiAl であるうに、相分離で形成される一つの結晶相が Ni_3Al_2 であること。第二は、焼鈍により Ni_3Al_2 が形成された場所が特定できる非常に薄い試料を $\phi 4 \text{ nm}$ の細束電子線を用いて、X 線スペクトルによる組成分析をしたところ、 Ni_3Al_2 に相当する領域以外は Ni 過剰相の存在する領域が見出せないことである⁽¹⁰⁾。

結局、第二段階の結晶構造変化は Al 過剰相の Ni_2Al_3 と Ni 過剰相の Ni_3Al_2 に相分離する構造変化であると結論できる。

3. 原子濃度ゆらぎで生じる組織の原子配列(第一段階の結晶構造変化)

V-1 節で述べたように、第一段階の結晶構造は Al 過剰相と Ni 過剰相に相分解する前駆現象と考えられる。ところで、Al 過剰の β' -NiAl 合金にいろいろな擬安定相が出現するのは化学量論組成からのずれにより導入される空孔(構造空孔: Ni 空孔)が重要な役割を果たしている指摘されている。したがって、Fig. 3 の回折図形から組み立てられた Fig. 4 の逆格子に対応する結晶構造の原子配列の考察には、まず第一に Ni 空孔の配列に関するなんらかの規則性が不可欠である。そのうえ、Ni 過剰相への容易に移行できる原子配列、すなわち Ni と置換される Al 副格子点の規則的な配列も考慮する必要がある。一方、Fig. 7 の格子像には (011) と (0 $\bar{1}$ 1) 面が二原子面ごとに規則的な配列をしている場所が存在している。以上の三つの事柄を満たす局所的な結晶構造として、Fig. 9(a) のような単位胞を構築した。

この結晶構造の特徴は①二原子面ごとの (011) (または (0 $\bar{1}$ 1)) 面上にある Al 副格子点の一部の Al が無秩序に Ni と置換され、②二原子面ごとの {111} 面上にある Ni 副格子点の一部の Ni が無秩序に空孔と置換されていることである。したがって、この結晶の (011) 面はその面上の格子点に Al, Ni, Ni または空孔を配置した面と、Al または Ni, Ni, Ni または空孔を配置した面が二原子面周期で交互に並ぶことになる。

この結晶構造の構造因子を計算すると、

$$F_{hkl} = \exp(\pi i(h+k+l)/2) \cdot [2f_{\text{Al}}\{\cos(\pi(h-k+l)/2) + \cos(\pi(h+k-l)/2)\} + 2f_{\text{M}}\{\cos(\pi(h+k+l)/2) + \cos(\pi(-h+k+l)/2)\} + \{f_{\text{Ni}} + f_{\text{V}} \times \exp(\pi i(h+k+l))\} \{1 + \exp(\pi i(h+k)) + \exp(\pi i(k+l)) + \exp(\pi i(l+h))\}] \quad (1)$$

となる。ただし、Al および Ni の占める割合が 100% の格子点の原子散乱因子を f_{Al} , f_{Ni} とし、無秩序に Al の一部が Ni と置換された Al 副格子点と無秩序に Ni の一部が空孔と置換された Ni 副格子点の原子散乱因子をそれぞれ f_{M} , f_{V} とした。この構造因子の式から回折の消滅則は次のようになる。「 hkl の内一つが奇数、および、 k または l が偶数で他は奇数」

Fig. 9 (a) Proposed model of the atom arrangement in the unit cell of crystal formed at the first stage of annealing process. The model is founded on the three dimensional distribution of diffraction spots in Fig. 4. (b) The alternative model described in (a).

一方、回折波の強度は

$$hkl \text{ がすべて奇数の場合} : |F_{hkl}|^2 = 16|f_{\text{Ni}} - f_{\text{V}}|^2 \quad (2.1)$$

$$h \text{ が偶数で } k, l \text{ が奇数の場合} : |F_{hkl}|^2 = 16|f_{\text{M}} - f_{\text{Al}}|^2 \quad (2.2)$$

hkl がすべて偶数の場合

4 の倍数が 3 個または 1 個の時 :

$$|F_{hkl}|^2 = 16|f_{\text{Al}} + f_{\text{M}} + f_{\text{Ni}} + f_{\text{V}}|^2 \quad (2.3)$$

4 の倍数が 2 個または 0 個の時 :

$$|F_{hkl}|^2 = 16|f_{\text{Al}} + f_{\text{M}} - f_{\text{Ni}} - f_{\text{V}}|^2 \quad (2.4)$$

となる。式(2.3), (2.4)は NiAl の基本格子反射と規則格子反射の強度を、式(2.1), (2.2)は Fig. 9(a)に示した結晶構造から生じる特有の反射の強度を示している。ここで、Ni と置換される Al 副格子点に占める Ni の割合を α 、空孔と置換される Ni 副格子点に占める空孔の割合を β とすると、

$$f_M = (1 - \alpha)f_{Al} + \alpha f_{Ni} \quad (3.1)$$

$$f_V = (1 - \beta)f_{Ni} \quad (3.2)$$

とかける．式(3.1), (3.2)を用いて式(2.1)～(2.4)を書き換えると次のようになる．

$$|F_{hkl}|^2 = 16\beta^2 |f_{Ni}|^2 \quad (2.1)'$$

$$|F_{hkl}|^2 = 16\alpha^2 |f_{Ni} - f_{Al}|^2 \quad (2.2)'$$

$$|F_{hkl}|^2 = 16|(2 - \alpha)f_{Al} + (2 + \alpha - \beta)f_{Ni}|^2 \quad (2.3)'$$

$$|F_{hkl}|^2 = 16|(2 - \alpha)f_{Al} - (2 - \alpha - \beta)f_{Ni}|^2 \quad (2.4)'$$

この局所構造は Ni_3Al_2 と Ni_2Al_3 へ相分解するのに都合のよい構造であるから， α と β の値は高々 0.1[†] と 0.66^{††} であると考えられる． α と β は同じオーダーの数であるから

$$16\beta^2 |f_{Ni}|^2 > 16\alpha^2 |f_{Ni} - f_{Al}|^2 \quad (4)$$

が常に成立するとみなせる． $\bar{1}11$ と $0\bar{1}1$ 反射^{†††}が同時に観察できる Fig. 3(d) の回折図形を注意深く調べると，前者の強度は後者よりも大きいことがわかり，式(4)の妥当性を実験的にも示すことができる．

Fig. 9(a) の構造が維持されるかぎり，式(2.1)'～(2.4)' からわかるように相対的回折強度は α, β の値で変化せず，Fig. 4 に示された^{††††}ようになる．Fig. 4 は Fig. 3 の回折強度を定性的に示したもののだから，観察された回折強度分布は Fig. 9(a) の結晶構造で理解できる．

ところで，二原子面ごとの $\{111\}$ 面上にある Al 副格子点 が規則的に Ni 原子と置換され，Ni 空孔が (011) (または $(0\bar{1}1)$) 面上の二原子面ごとに規則配列した Fig. 9(b) に示した単位胞の逆格子も Fig. 4 と同じものになる．しかし，この結晶構造は次の理由で実現されていないと考えられる．

焼鈍の第二段階で形成される結晶相は Ni_2Al_3 と Ni_3Al_2 で

ある． Ni_2Al_3 は B2 構造の $\{111\}$ 面上に Ni 空孔が規則化した三方晶であり， Ni_3Al_2 は Al の副格子の一部が規則的に Ni 原子に置換することにより実現される正方晶である．第一段階は第二段階の前駆的な結晶相であるはずであるから，Fig. 9(b) ではなく Fig. 9(a) の構造が局所的に形成されているとするのが妥当である．

V. 結 言

Al 過剰 β' -NiAl の薄膜を電子顕微鏡内で焼鈍したときに起こる結晶構造変化を回折図形と高分解能像によって調べ，次のような結論を得た．

- (1) 373～773 K の間の温度範囲で結晶構造の変化が生じ，773 K 以上では β' -NiAl 単相にもどる．
- (2) 膜厚の非常に薄い場所で観察した結果，この結晶構造変化は二段階に分かれていることがわかった．
- (3) 第一段階は Ni, Al および化学量論組成からずれたことにより導入される Ni 構造空孔の濃度が局所的に変化して，膜面の (100) 面と垂直な (011) と $(0\bar{1}1)$ 面の二原子面ごとに新しい周期構造が形成する過程である．
- (4) 第二段階は β' -NiAl が Al 過剰相と Ni 過剰相に相分離する過程である．Al 過剰相は B2 構造の $\{111\}$ 面に構造空孔が規則化した三方晶の Ni_2Al_3 で，Ni 過剰相は正方晶の Ni_3Al_2 である．
- (5) 二段階の結晶構造変化は薄膜特有の現象ではなく，バルク試料においても結晶構造変化に伴って生じる歪を緩和できる場所が存在すれば起こり得ると考えられる．

文 献

- † すべての Al 副格子点の 20% の Al が Ni に置換すると，NiAl は Ni_3Al_2 になる．したがって，Fig. 9(a) の構造のように半分の $[100]$ Al 副格子点列を 100% Al に維持するには残りの半分の Al 副格子点列の Al はそのうちの高々 10% 程度が Ni に置換できるにすぎないと考えられる．
- †† NiAl の三原子面ごとの $\{111\}$ 面上にある Ni 副格子点をすべて空孔に置換すると， Ni_2Al_3 が形成できる．Fig. 9(a) の構造は二原子面ごとの $\{111\}$ 面上にある Ni 副格子点の一部を空孔に置換したものである．したがって， Ni_2Al_3 が形成できる空孔を導入した NiAl では空孔が配置される $\{111\}$ 面上の Ni 副格子点に対する空孔濃度は平均 66% になる．
- ††† Fig. 3 の回折図形は結晶が NiAl として指数付けしているために図形中の $\bar{1}11$ と 000 ， $0\bar{1}1$ と 000 の間にある弱い回折斑点がそれぞれこの局所構造の $\bar{1}11$ と $0\bar{1}1$ に対応する．
- †††† 式(2.1)', (2.2)' から導き出される回折斑点の強度差は小さいと考えられるので同じ強度として図示している．
- (1) A. J. Bradley and A. Taylor: Proc. Roy. Soc. London, **159**(1937), 56.
- (2) P. Delavignette, H. Richel and S. Amelinckx: Phys. Status. Solidi., **13**(1972), 545.
- (3) F. Reynaud: J. Appl. Cryst., **9**(1976), 263.
- (4) A. Lasalmonie: Scripta Metall., **11**(1977), 527.
- (5) K. Enami, J. Hasunuma, A. Nagasawa and S. Nenno: Scripta Metall., **10**(1976), 879.
- (6) F. Reynaud: Scripta Metall., **11**(1977), 765.
- (7) I. M. Robertson and C. M. Wayman: Philosophical Magazine A, **48**(1983), 629.
- (8) T. B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams Vol. 1, ASM, Ohio, (1986), 140.
- (9) L. N. Guseva, E. S. Makarov: Dokl Akad Nauk SSSR, **77**(1951), 615.
- (10) E. Taguchi, N. Sumida, H. Fujita and T. Kamino: J. Electron Microsc., **39**(1990), 164.