電子照射下での Al_2Au の相変化†

田口英次 伊東隆介††
赤塚雅則††† 角田直人

大阪大学工学部材料物性工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 62, No. 1 (1998), pp. 1-8

Phase Change in Al_2Au Intermetallic Compound under Electron Irradiation

Eiji Taguchi, Ryusuke Itoh††,
Masanori Akatsuka††† and Naoto Sumida

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

Fine damage structure induced by electron irradiation in Al_2Au was studied with an electron microscope. Irradiation was done with 3.2044×10^{-13} J (2 MeV) electrons at 170 K and room temperature using a high voltage electron microscope.

Secondary defects such as dislocation loops are not formed at the irradiated region but a dotted structure developed there. Unknown intensity distribution appears in the diffraction pattern. It suggests that the fine structure is different from Al_2Au . Taking the diffraction patterns and the X-ray spectra observed at the different parts of the irradiated region into consideration, the crystal phases formed by the irradiation were identified to be Al and AlAu. The orientation relationships between Al, AlAu and the matrix (Al_2Au) exist as the followings,

$$[001]_{\text{Al}_2\text{Au}} // [\bar{1}11]_{\text{AlAu}} // [001]_{\text{Al}} \text{ and } (010)_{\text{Al}_2\text{Au}} // (101)_{\text{AlAu}} // (110)_{\text{Al}}$$

It was concluded that the Au atoms diffuse towards the periphery of the irradiation area caused the phase change.

(Received June 3, 1997)

Keywords: intermetallic compound, Al_2Au , AlAu, damage structure, electron irradiation, phase decomposition

I. 緒 言

金属間化合物は高温で高強度をもっていることから次世代の高温構造用材料として期待され、その脆性や靱性などを改善する多数の研究が行われている。金属間化合物が信頼性のある材料として実用化されるためにはその力学的特性ばかりでなく耐環境特性も重要な研究課題の一つである。とくに、原子炉材料や航空宇宙材料として利用するには粒子照射環境下での材料の状態変化を評価する必要がある。

金属間化合物がうける照射損傷の形態は複雑である。第一に、点欠陥として原子種の異なる格子間原子とその空孔が導入される。例えば、原子 A と B で構成されている金属間化合物にはそれぞれの格子間原子と空孔の 4 種類が存在する。それらの点欠陥濃度は原子を変位させるためのしきいエネルギーと微分散乱断面積、原子 A と B の組成比などにより変

化する。第二に、点欠陥の移動度も原子種ごとに異なると考えられるので、その集合過程は単純でない。これらの要素は照射条件でも変わり、金属間化合物がうける損傷過程の解析は容易でない。

純金属や合金の照射損傷に関しては多方面からの研究により、損傷の基礎過程が原子尺度で明らかにされている⁽¹⁾⁽²⁾。これらの材料では照射により導入された点欠陥がループ転位、積層欠陥四面体、ボイド、バブルなどの二次欠陥を形成する。二次欠陥の形態や分布は表面、結晶粒界、転位などの点欠陥消滅源や点欠陥と溶質原子との相互作用の影響を強く受けるため、材料や照射条件により著しく変化する。しかし、材料の結晶構造を変えることはない。

一方、規則合金や金属間化合物の低温照射では、ループ転位などの二次欠陥は形成されず、不規則化⁽³⁾⁽⁴⁾、スピノーダル分解⁽⁵⁾、非晶質化⁽⁶⁾⁽⁷⁾あるいは擬安定相の形成⁽⁸⁾などが観察されている。これは複数の原子種の格子間原子やその空孔の生成と移動で試料の局所領域の原子間結合力に大きな変化を与えるためと考えられる。

超高圧電子顕微鏡で試料を電子照射すると、空間的に均一で多量の点欠陥が導入できる。さらに、照射の経過とともに発達する損傷組織の微細構造がその場観察できる。また、質

† 1993年4月日本金属学会春期大会において発表

†† 大阪大学工学部学生、現在：日立製作所(Undergraduate Student, Osaka University, Present address: Hitachi Inc.)

††† 大阪大学工学部学生、現在：住友金属工業(Undergraduate Student, Osaka University, Present address: Sumitomo Inc.)

量差の大きい原子で構成された金属間化合物の損傷組織はそれぞれの原子種の点欠陥生成能率の差を反映することが予想される。

本研究では Al と Au で構成される金属間化合物のなかで、単純な結晶構造(ホタル石構造)の Al_2Au の電子照射挙動を調べた。照射は超高圧電子顕微鏡で行い、試料に形成された損傷組織を電子顕微鏡像、回折図形および組成分析で検討し、その形成過程を微視的に明らかにすることを目的にした。

II. 実験方法

1. 試料の作成

純度99.999%の Al と Au をアーク溶解し、 Al_2Au の母合金のボタン状試料を作製した。溶製した合金試料は Al_2Au 単相であることが粉末 X 線回折法から確認された。ボタン状試料を粉碎し、アルミナルツボに入れ、アルゴン+10% 水素雰囲気中でブリッジマン法により $\phi 15 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ の単結晶を育成した。

背面ラウエ法で結晶の方位を解析した後、放電加工機により面方位が $\{100\}$ 面となる単結晶板(厚さは約 0.5 mm)を切り出した。この板状試料を機械研磨で 200 μm 厚さまで薄くし、次いで超音波加工機と機械研磨で $\phi 3 \text{ mm} \times 100 \mu\text{m}$ の円板状試料に仕上げた。さらに、ディンブルグラインダーで円板の中央にくぼみをつけ、アトムビーム研磨により電子顕微鏡観察用薄膜試料を作成した。アトムビーム研磨の条件はビームの入射角 15° 、印加電圧 4 kV、イオン電流 0.1~0.5 mA である。

アトムビーム研磨で作成した薄膜には、Fig. 1(a)の明視野像に示したように、2つの $\langle 100 \rangle$ 方向にツイード模様が観察された。回折図形には Al_2Au のほかに AlAu の回折斑点

が認められた。これはアトムビーム研磨過程で選択スパッタリングによって、試料表面の一部が AlAu に微粒子化したことを示唆している。Fig. 1(a)の回折図形から、 Al_2Au の (001)面上に形成された AlAu 微粒子と Al_2Au との間に

$$[001]_{\text{Al}_2\text{Au}} // [\bar{1}11]_{\text{AlAu}},$$

$$(100)_{\text{Al}_2\text{Au}} // (101)_{\text{AlAu}}$$

または

$$(010)_{\text{Al}_2\text{Au}} // (101)_{\text{AlAu}}$$

の結晶方位関係がある。これは Al_2Au の (001)面上で互いに 90° 回転した二種類の $[\bar{1}11]$ 方位の AlAu 微粒子の存在を示している。

薄膜試料を真空中で焼鈍(673 K で 120 s)すると、AlAu 微粒子は Al_2Au との結晶方位関係を保持しつつ凝集し、最終的に、Fig. 1(b)に観察されるように薄膜試料の薄い部分では $[010]$ 方位の AlAu 単結晶となる。このように薄膜は Al_2Au と AlAu の単結晶に分離できる。本実験では AlAu 微粒子の凝集状態を観察しつつアトムビーム研磨薄膜を二つの単結晶領域に分離するため、加熱用試料ホルダーを用い H-800 型電子顕微鏡内で焼鈍した。

2. 電子照射と組織変化のその場観察

Al_2Au の電子照射は HU-2000 型超高圧電子顕微鏡で行い、照射に伴う組織変化を明視野像と回折図形によりその場観察した。照射は約 $\phi 3 \mu\text{m}$ に収束させた $3.2044 \times 10^{-13} \text{ J}$ (2 MeV) のエネルギーの電子線で行った。試料温度は室温と 160~170 K、電子強度は $2 \times 10^{24} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 、照射時間は最長 3.6 ks であった。

H-800 型および H-8000 型分析電子顕微鏡により照射領域の明視野像および微小部分の回折図形(制限視野の大きさは $\phi 0.1 \mu\text{m}$)を観察するとともに、H-9000 型高分解能電子顕微鏡により格子像を観察し、損傷組織の微細構造を解析した。

Fig. 1 Bright field image and diffraction pattern of the thin foil Al_2Au . (a) As-thinned by atom beam and (b) after annealing at 673 K for 120 s in vacuum.

Fig. 2 Progressive stages of damage structure under 2 MeV electron irradiation (a)~(d) at R.T. and (f)~(i) at 160 K. Diffraction patterns of (e) and (j) were taken at the irradiated region of (d) and (i), respectively.

Fig. 3 Change of the intensity distribution of the [001] diffraction pattern during irradiation by 2 MeV electrons with $10^{24} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ at 170 K. (a) before, (b) after 900 s, (c) after 1800 s, (d) after 3600 s irradiation.

EMAX-3000 型および DELTAplus-3 型エネルギー分散型 X 線分光器で照射領域の微小部分の組成を分析し、照射による原子濃度変化を調べた。分析に用いた電子プローブの大きさは $\phi 15 \mu\text{m}$ と $\phi 8 \mu\text{m}$ であった。

照射試料を $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ の真空中で焼鈍 (573 K で 3.6 ks) したのち、照射領域の明視野像および回折図形を観察するとともにその領域の組成を分析し、照射損傷組織の回復過程を調べた。

III. 実験結果

1. 損傷による組織変化

Al_2Au を室温および 160 K で電子照射をしたときの照射時間に対する組織変化をそれぞれ Fig. 2(a)~(d) と (f)~(i) に示した。Fig. 2(e) と (j) は室温と 160 K で 3600 s 照射した領域の回折図形である。回折図形は未照射領域の電子線の入射方向が [001] と一致するように調整し観察した。

室温および 160 K での照射では、照射進行とともに白と黒の小さな斑点状コントラストが多数形成され、それに伴い照

射領域の等傾角干渉縞のコントラストが次第に消滅する。斑点コントラストは照射時間とともに大きくなり、照射中心領域では互いに合体するようになる。なお、照射初期に形成される白黒の斑点コントラストは、高倍率の弱ビーム暗視野像の観察からも、ループ転位やボイドなど点欠陥集合体は同定されなかった。

照射温度により、白黒の斑点コントラストの分布が異なり、損傷組織 (Fig. 2(d) と (i)) は異なるコントラストを示す。3600 s 照射した領域での回折図形 (Fig. 2(e) と (j)) もほぼ同様の結果を示したことから、同じ照射誘起組織であると考えられる。Fig. 2(e), (j) の回折図形を未照射領域の Al_2Au [001] の回折図形と比較すると、① Al_2Au の 020 規則格子反射の強度が著しく減少するとともに 220 や 040 基本格子反射の強度が異方性のある分布をしている、② Al_2Au の回折斑点として指数づけできない回折斑点が混在する、などの差異

† 試料を傾斜しても新たな干渉縞は観察されないため、等傾角干渉縞の消滅は微結晶の生成により連続した広い母相領域が減少したためと考えられる。このことも白黒斑点コントラストが Al_2Au と異なる結晶に対応していることを示唆している。

が認められる．これらの特徴は照射領域に Al_2Au と異なる結晶構造の組織が形成されていることを示唆している．

2. 損傷による回折図形の変化

照射損傷による結晶構造の変化過程を調べる目的から、(001)面方位の単結晶を 170 K で照射したときの回折図形を観察した．Fig. 3(b)～(d)は Fig. 2(g)～(i)に示した照射組織に対応する回折図形である．Fig. 3(a)は照射前の Al_2Au [001]の回折図形である．Fig. 3(b)～(d)に示したように照射によって回折斑点の強度分布は異方性を示すようになる．白黒の斑点コントラストが観察できる組織からの回折図形(Fig. 3(b))には Al_2Au の020規則格子反射斑点の周辺に4個の新たな回折斑点が出現している．照射が進行した Fig. 3(c)の回折図形では020規則格子反射斑点の強度が減少し、220と040基本格子反射斑点の強度が逆に増加している．また、この回折斑点は円形でなく異方性を示す形状である．

3600 s 照射後の回折図形を Fig. 3(d)に示す． Al_2Au の020規則格子斑点はほぼ消滅し、220と040基本格子反射斑点近傍の強度分布はそれぞれ $\langle 110 \rangle$ と $\langle 100 \rangle$ 方向に細長く伸びている．また、 $\langle 100 \rangle$ 方向の回折強度分布はいくつかの回折斑点に分裂している．

3. 回折図形の解析

Fig. 3に示したように回折図形の変化から、照射下で Al_2Au の一部が異なった結晶構造の相に変化したものと考えられる．照射により誘起された組織の結晶構造を明らかにするために、170 K で 3600 s 照射した領域の回折図形を検討した．Fig. 4(a)の写真は220, 040とそれらの等価な回折斑点付近を他の部分より強く露光して焼き付けた回折図形の写真で、Fig. 4(b)は Fig. 4(a)の解析結果を示す．

○で示した斑点は Al_2Au (立方晶で $a=0.5997 \text{ nm}$)⁽⁹⁾ の

[001]晶帯軸に属する200, 220, 400とそれらに等価な回折斑点である．▲, ●および□で表示した斑点は組織変化に伴い新たに出現した回折斑点で、①▲と●は互いにほぼ90°回転で重なり、▲(あるいは●)は AlAu (単斜相で $a=0.6415 \text{ nm}$, $b=0.3331 \text{ nm}$, $c=0.6339 \text{ nm}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=93.04^\circ$, $\gamma=90^\circ$)⁽⁹⁾ の $[\bar{1}11]$ 晶帯に属する回折斑点群である、②□は Al の[001]晶帯に属する回折斑点群である．また、 Al_2Au と照射で形成された AlAu および Al の間には

$$\begin{aligned} & [001]_{\text{Al}_2\text{Au}} // [\bar{1}11]_{\text{AlAu}} // [001]_{\text{Al}} \\ & (010)_{\text{Al}_2\text{Au}} // (101)_{\text{AlAu}} // (110)_{\text{Al}} \end{aligned}$$

の結晶方位関係がある．

解析結果から、照射により、① Al_2Au の一部が AlAu と Al に分解する、②誘起される微細組織(白黒斑点のコントラストを示す組織)は上記結晶方位関係を持つ Al および AlAu 微結晶(すべての微結晶の面方位が $[001]_{\text{Al}}$ および $[\bar{1}11]_{\text{AlAu}}$)の集合体であると解釈される．

AlAu の回折斑点は90°回転で重なる▲と●の回折斑点群に分類され、高分解能電子顕微鏡により Al_2Au 母相中に形成された AlAu の存在形態を観察した．Fig. 5に示した格子像は回折斑点▲と●に対応する AlAu が Al_2Au の母相中に別個に形成されたものでなく、互いに90°異なるドメイン構造の AlAu が形成されていることを示している．

4. 損傷を受けた領域の回折図形の変化

照射領域の回折図形は観察領域を移動させると回折斑点の強度が微妙に変化する．Fig. 6(b)は 170 K で 3600 s 照射した試料の照射中心部、照射周辺部、照射周辺部と未照射部の境界および未照射部からの回折図形を示す．回折図形1～4は Fig. 6(a)における明視野像の $\phi 0.1 \mu\text{m}$ 領域1～4に対応する回折図形である．

各制限視野領域での回折図形から次のようなことがわか

Fig. 4 (a) Detailed intensity distribution of the [001] diffraction pattern in Al_2Au irradiated at 170 K for 3.6 ks by 2 MeV electrons. (b) Schematic diagram of the diffraction pattern corresponding to (a). The reflection indices of the individual spots show a result of analyzed pattern. The symbols of ○, ▲, ● and □ denote $[001]_{\text{Al}_2\text{Au}}$, $[\bar{1}11]_{\text{AlAu}}$ and $[001]_{\text{Al}}$, respectively.

る. ①領域1はほぼすべての Al_2Au が Al に変化し, 領域2は Al_2Au と AlAu が混在している. ②領域3は Al_2Au 母相中に少量の AlAu が形成され, 領域4の Al_2Au は全く変化していない. この結果は照射強度の強い照射中心部で Au 濃度が減少し, 照射周辺部で Al と Au 濃度が揺らいでいることを示している.

5. 組成分析

170 K で 3600 s 照射した領域の Au 濃度をエネルギー分散型 X 線スペクトル法により測定した. Fig. 7 は測定結果を示す. 組成分析領域は Fig. 7(a) の明視野像に○印で図示した. 領域 A~H と領域 1~23 は電子プローブの大きさが

$\phi 15 \text{ nm}$ と $\phi 8 \text{ nm}$ の分析点を示し, 各分析点で測定した Au 濃度をそれぞれ Fig. 7(b) と (c) に示した. Fig. 7(d) は領域 1~23 を同じプローブ電流で 50 s 測定したときの AuM_α 線と AlK_α 線の X 線光子数を示す.

Fig. 7(b) における濃度変化から, ①照射中心領域 A および B で Au 濃度は大きく減少している, ②照射中心から遠ざかるにつれて Au 濃度は増大し, 中心から約 $1.5 \mu\text{m}$ 離れた領域ではほぼ Al_2Au 組成になっている.

一方, Fig. 7(c) の分析結果は, ①照射中心付近での Au 濃度は Fig. 7(b) と同様に大きく減少している, ②領域 10~23 での Au 濃度は Al_2Au 組成に漸次近づかず, 高濃度領域と低濃度領域が不規則に分布している. 低濃度域は Al_2Au 組

Fig. 5 High resolution image in the irradiated region. Note that the adjacent AlAu is made 90° rotation around the $[\bar{1}11]$ axis.

Fig. 6 (a) Bird's-eye view of Al_2Au irradiated at 170 K for 3.6 ks by 2 MeV electrons. (b) Selected area diffraction patterns observed at the small circular regions of 1~4 in (a). The figure in the pattern indicates the position of selected region in (a). The selected area used was $\phi 0.1 \mu\text{m}$.

Fig. 7 (a) Bird's-eye view of Al_2Au irradiated at 170 K for 3.6 ks by 2 MeV electrons. The circles affixed to figure or alphabet indicate the positions where the energy dispersive X-ray spectra were measured. The circles of 1, A and 20, E denote the centre and the periphery of the irradiated region, respectively. The small and the large circles correspond to the probe size of $\phi 8 \mu\text{m}$ and $\phi 15 \mu\text{m}$, respectively. (b) Change of Au concentration with the position of the circle A to H. The concentration was estimated from the intensity ratio of $\text{AuM}\alpha$ to $\text{AlK}\alpha$ characteristic X-ray. Note that the concentration at the central parts is less than 10 at% and recovers gradually to the stoichiometric composition. (c) Fluctuation of Au concentration on the position of the circle 1 to 23. Note that the concentrations at the circle 1 to 7 are nearly 10 at% but the concentrations at the circle 10 to 23 show a violent variation around the stoichiometric composition. (d) Fluctuation of the intensity of $\text{AuM}\alpha$ and $\text{AlK}\alpha$ line on the position of circle 1 to 23. Note that $\text{AlK}\alpha$ line keeps the intensity nearly constant, but the intensities of $\text{AuM}\alpha$ line at the circle 8 to 23 switch remarkably to the high values.

成の 30 at%程度であるが、高濃度域は 40 at%を越え AlAu 組成に近いものも存在する。濃度測定結果は照射周辺部に Al_2Au と AlAu の混在を示唆し、Fig. 6(b)に示した回折図形と対応している。

$\phi 8 \text{ nm}$ の電子プローブで Au 濃度を測定すると、Fig. 7(c)に示したように、 Al_2Au と AlAu の混在領域(領域 10~23)で測定値がばらつく。このばらつきの原因は Al_2Au の多

Fig. 8 Recovery of the damage structure and corresponding diffraction pattern. (a) As irradiated (at 170 K for 3.6 ks by 2 MeV electrons) and (b) after annealing at 573 K for 3.6 ks.

い領域あるいは AlAu の多い領域の測定によると考えられる。Au 濃度が 40 at%程度の場合、電子プローブの大部分は AlAu 領域をカバーしていると考えられる。したがって、照射により形成された AlAu 結晶の大きさは電子プローブの大きさ $\phi 8 \text{ nm}$ より小さいと推定できる。

Fig. 7(d)に示した Al と Au の特性 X 線の光子数の変化から、 $\text{AlK}\alpha$ 線の X 線光子数は照射領域全体ではほぼ一定値を示し、 $\text{AuM}\alpha$ 線の X 線光子数は照射中心部で大きく減少している。薄膜の場合、電子 1 個から生成される特性 X 線の光子数は単位面積あたりの原子数に比例することから、測定結果は Al 原子の数が全体の照射領域で同じとなり、一方、Au 原子の数は照射中心部で大きく減少していることを示す。照射中心部で Au 原子の数は減少し、Al 原子の数は増加していないことを示す。すなわち全原子数を減少させ、照射中心部の膜厚の減少^{††}を引き起こしていると考えられる。

6. 焼鈍効果

照射中心部の Au 原子の拡散状態を調べる目的から、170 K で 3600 s 電子照射した後に、573 K で 3600 s 焼鈍した。

Fig. 8(a), (b)はそれぞれ照射後と照射後焼鈍組織の明視野

† 薄膜(電子の弾性散乱に対する平均自由行程程度の厚さ)の場合、試料に入射した電子 1 個から生成される特性 X 線の光子数 n は

$$n = Q_i \times \omega \times N_0 \times \rho \times C_A \times t / A$$

である。 Q_i : 断面積(m^2)、 ω : 特性 X 線収率、 N_0 : アボガドロ数(mol^{-1})、 ρ : 密度($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)、 C_A : 原子濃度、 t : 膜厚(m)、 A : 原子量($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)である。 $N_0 \rho C_A t / A$ の次元は m^{-2} だから、特性 X 線の光子発生数 n は単位面積あたりの原子数に比例する。

†† Fig. 7(a)の明視野像で照射中心部のコントラストが非常に明るいことから推測できる。

像と回折図形を示す。回折図形では AlAu の回折斑点が完全に消滅し、 Al_2Au の $[001]$ 晶帯の回折斑点のみが観察される。明視野像で照射中心部に微細組織が僅かに認められ、等傾角干渉縞は未照射領域と連続的につながっている。また、焼鈍後の照射領域の組成分析から、 Al と Au の組成はほぼ Al_2Au の組成値である。

これらの結果は、焼鈍によって照射領域が未照射領域と同じ方位の Al_2Au 単結晶に回復したことを示唆している。さらに、照射中心部で測定した AuM_α 線の X 線光子数が未照射領域での光子数とほぼ同じ値であることから、照射中心部の Au 原子の数が焼鈍前より増加し、試料膜厚も還元[†]したと考えられる。

IV. 考 察

1. 電子照射による組織変化と形成結晶相

Al_2Au を電子照射すると、ループ転位などの点欠陥集合体は形成されず、Fig. 2 と Fig. 3 に示したように、 Al と AlAu に分解して組織が微細化する。 Al_2Au は融点 (1343 K) まで単相の金属間化合物であるため、この相分解過程を平衡状態図的に考察できない。さらに、回折図形の変化は低照射温度ほど顕著に観察されることから、この相分解は電子照射による点欠陥の生成とその拡散が関与した現象であると考えられる。

実験結果から Al_2Au の照射誘起相分解過程を考察する上で重要と考えられる次の三点が推定される。① Fig. 6(b) の回折図形 1~3 の変化から、照射中心部~周辺部に向けて組織は Al 単相、 Al_2Au と AlAu および Al の混合組織、さらに Al_2Au と AlAu の混合組織へと移り変わる。② Fig. 7(b) ~ (d) の Au 濃度と Au , Al 特性 X 線光子数の変化から、照射中心部の Au 濃度の減少は Al 原子の増加を伴わず、 Au 原子のみの減少による。③ Fig. 8 の焼鈍による照射中心部組織の回復 (Al が Al_2Au に回復) と Au , Al 特性 X 線の光子数測定から、照射中心部の Au 原子の減少は選択スパッタリングでなく、 Au 原子の照射周辺部への拡散によるものである。

以上の推定においては、いずれも、 Au 原子の拡散方向が照射中心部から周辺部であることを示唆している。さらに、電子照射により Al_2Au が Al と AlAu に分解する微視過程は次のように推察できる。照射初期、多数の点欠陥が導入される照射中心部で Al クラスター (Al 微結晶) が核生成され、その結果、近隣の Al_2Au の Au 濃度が上昇して $\text{AlAu}^{\dagger\dagger}$ に変化する。 AlAu は、照射環境下で不安定で Al と Au に分離し、

[†] Fig. 8(b) の明視野像で照射領域全体のコントラストが同じ明るさであることからでも推測できる。

^{††} Au 濃度の高くなった Al_2Au が AlAu に変態する理由には次のようなものが考えられる。① AlAu は平衡状態図で Al_2Au の隣にある Au 濃度の高い金属間化合物である。② 考察 IV-2 で詳述するように、 AlAu の生成は Al_2Au 中での Al の生成による膨張を緩和できる。

Fig. 9 The atom configuration of Al_2Au projected on (001) . The symbols of $\circ$ and $\diamond$ denote the heights of Au , 0 and $1/2$, respectively. The symbol of $\bullet$ denotes the heights of Al , $1/4$ and $3/4$. The area bounded by a dotted line shows the unit cell of Al_2Au . The area bounded by a solid line shows the favorable atom configuration to transform into Al .

Al は照射中心部に生成された Al 微結晶を成長させ、 Au は隣接する Al_2Au 中へ拡散し、 Al_2Au を AlAu に変態させる。照射時間の経過とともにこの反応の起こる領域が照射周辺部に拡大し、照射中心部に Al 結晶、周辺部に Al_2Au と AlAu の混合組織が形成される。

2. Al_2Au , AlAu および Al の間の結晶方位関係

Fig. 4 の回折図形の解析から、電子照射で Al_2Au に形成される AlAu , Al と Al_2Au との間には次のような結晶方位関係の存在が明らかにされた。

$$\begin{aligned} [001]_{\text{Al}_2\text{Au}} // [\bar{1}11]_{\text{AlAu}} // [001]_{\text{Al}} \\ (010)_{\text{Al}_2\text{Au}} // (101)_{\text{AlAu}} // (110)_{\text{Al}} \end{aligned}$$

Fig. 9 は Al_2Au の (001) 投影図である。○と◇はそれぞれ $z=0$ と $z=1/2a$ (z は紙面からの高さ、 a は Al_2Au の格子定数 0.5997 nm) に位置する Au を、●は $z=1/4a$ と $z=3/4a$ に位置する Al を示している。 Al_2Au (CaF_2 構造) の単位構造は、隅が Al 原子の立方格子 (一辺の長さ $=0.2999 \text{ nm}$) で考えると、その体心に Au 原子を置いた格子と原子を置かない (便宜上構造空隙と称す) 格子を交互に配列した構造である。

電子照射によって Au と Al の格子間原子および Au , Al の各原子が抜けた空孔が生成される。Fig. 9 に実線で図示した単位格子 ($z=1/4a \sim 3/4a$) 中の $z=1/2a$ に存在する Au 原子が照射によって抜けた (Au 空孔を生成) と仮定し、その Au 空孔と単位格子中の構造空隙を Al 置換することによって、実線の単位格子は上記の結晶方位関係を満たす面心立方晶 Al の単位胞に遷移する。ただし、 Al_2Au の $\{110\}$ と $\{200\}$ の面間隔はそれぞれ 0.4241 nm と 0.2999 nm であるから、実線の単位格子が Al の単位胞 (格子定数 0.4049 nm) に変わるためには、 x および y 方向に 4.5% 収縮し、 z 方向に 35% 膨張する必要がある。その結果、 Al_2Au 中に Al を生成すると体

積が23.1%膨張する。

Al_2Au , Al , AlAu の単位格子の体積は 0.2157 nm^3 , 0.0664 nm^3 , 0.1356 nm^3 である。電子照射で Al_2Au が Al と AlAu に分解すると, Al_2Au の体積の1/4が Al に, 3/4が AlAu に変化することになる。 Al_2Au と Al および Al_2Au と AlAu の体積変化はそれぞれ $+0.0125 \text{ nm}^3$, -0.0262 nm^3 である。これは Al の生成で生じる大きな歪が AlAu の生成で緩和できることを示唆し, Al_2Au が Al と AlAu に分解する理由であると考えられる。

V. 結 論

超高圧電子顕微鏡を用いて Al_2Au を室温と低温 ($\sim 170 \text{ K}$) で電子照射し, その損傷組織を明視野像, 高分解能像および回折図形で解析した結果, 次のような点が明らかになった。

(1) 電子照射された Al_2Au にはループ転位などの二次欠陥は生成されず, その一部が AlAu と Al に相分解する。母相と照射誘起相との間には

$$\begin{aligned} & [001]_{\text{Al}_2\text{Au}} // [\bar{1}11]_{\text{AlAu}} // [001]_{\text{Al}} \\ & (010)_{\text{Al}_2\text{Au}} // (101)_{\text{AlAu}} // (110)_{\text{Al}} \end{aligned}$$

の結晶方位関係が存在する。

(2) 照射中心では Au 濃度が 8~15 at% 程度に減少する。これは Au の照射周辺部への拡散で引き起こされ, 照射中心部の試料膜厚も減少する。

(3) Au の拡散により照射領域内の結晶構造に変化が生じる。照射中心部に Al 結晶が, その周辺部に AlAu が形成される。

(4) 573 K で 3.6 ks 焼鈍すると, 損傷で形成された Al や AlAu の微小結晶は合体して母相と同じ結晶方位の Al_2Au を生成し, 照射中心部の試料膜厚は元の厚さに回復する。

本実験の電子照射および電子顕微鏡観察は大阪大学超高圧電子顕微鏡センターの HU-2000 型超高圧電子顕微鏡, H-800 型電子顕微鏡で行いました。電子顕微鏡を稼動させるに当たり同センター職員の献身的なご協力に感謝いたします。微小領域の組成分析を行うに当たり H-8000 型電子顕微鏡および DELTAplus 3 型 EDX 分析装置の使用にご便宜をいただきました大阪大学生産加工工学科 故中尾嘉邦先生, 実際の操作のご指導をいただきました同学科 杉山 明氏に感謝いたします。

文 献

- (1) N. Yoshida and M. Kiritani: J. Phys. Soc. Japan, **35**(1973), 418.
- (2) M. Kiritani, N. Yoshida, H. Takata and Y. Maehara: J. Phys. Soc. Japan, **38**(1975), 1677.
- (3) T. Mukai, C. Kinoshita and S. Kitajima: Phil. Mag. A, **47**(1983), 255.
- (4) G. J. C. Carpenter and E. M. Schulson: J. Nucl. Mater., **73**(1978), 180.
- (5) K. Nakai and C. Kinoshita: J. Nucl. Mater., **169**(1989), 116.
- (6) G. Thomas, H. Mori, H. Fujita and R. Sinclair: Scripta Met., **16**(1982), 589.
- (7) H. Mori, H. Fujita, M. Tendo and M. Fujita: Scripta Met., **18**(1984), 783.
- (8) A. Hishinuma, K. Nakata, K. Fukai, K. Ameyama and M. Tokizane: J. Nucl. Mater., **199**(1993), 167.
- (9) P. Villars and L. D. Calvert: *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, American Society for Metals, Ohio, (1985), 895~896.