規則合金の2段階規則化と過剰空孔の役割

三井 和博* 三島 良直** 鈴木 朝夫***

1. はじめに

規則-不規則転移温度(T_c)以上から急冷不規則化した規則合金を連続的に昇温した場合、規則化が少なくとも2段階で進行することを最初に示したのは、 Cu_3Au についてのSykesとEvans⁽¹⁾による報告である。その後、平林ら⁽²⁾は Cu_3Au のこのような2段階の規則化過程が急冷により凍結された過剰空孔の存在に関係していることを実験的に示した。また最近では、 $\alpha\text{Cu-Al}$ ⁽³⁾および CuPt ⁽⁴⁾⁽⁵⁾で同様な2段階規則化の起こることが報告されており、その原因は過剰空孔の移動・消滅に伴うもの(低温側の規則化;以後ステージIと呼ぶ)と平衡空孔の移動によるもの(高温側の規則化;以後ステージIIと呼ぶ)の2つの規則化過程が存在するためと理解されている。従来、規則化過程に関する多くの研究は比熱⁽¹⁾⁻⁽³⁾、電気抵抗⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾、熱膨張⁽⁷⁾、ヤング率⁽⁸⁾などの諸物性の変化を通して実験的に調べられており、さらに反応論的⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、原子論的⁽¹¹⁾⁽¹²⁾および現象論的⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾側面から取り扱われている。これらの研究の詳細については間庭⁽¹⁵⁾、平林と岩崎⁽¹⁶⁾および江口⁽³⁾らによる優れた解説を参照していただきたい。

ところで、この2段階規則化が過剰空孔と平衡空孔の2つの空孔の挙動に原因するのであれば、 T_c 以上の高温から急冷した多くの他の合金でも、同様な2段階規則化が観察されるであろう。しかしながら、従来から多くの研究がなされてきたFeCo合金でもこのような非

等温焼鈍中に生ずる2段階規則化についての報告はなく⁽¹⁷⁾⁻⁽²⁰⁾、またその他の合金でもそのような現象は意外に知られていない。

著者等はこれまで Cu_3Pt を中心に、 Ll_2 およびB2合金の規則化過程について詳細に調べ、この2段階規則化過程が試料の状態(結晶粒度、試料の形状)、実験条件(急冷温度、規則化温度)および合金系に著しく影響されることを明らかにしてきた。また、ステージIでは粒界での核生成および成長を伴う不均一規則化を生ずる合金の多いことがわかってきた⁽²¹⁾⁻⁽²⁵⁾。現在ステージIで不均一規則化を起こす合金とそうでない合金の分類を進めている。現状ではまだ定性的な議論の域を出ないが、2段階規則化は規則格子合金に共通する一般的な現象であると考えられる。本稿では現在まであまり注目されることのなかった低温側の規則化過程について概観し、過剰空孔の役割や不均一規則化の要因についてその概要を紹介したい。

2. 2段階規則化

(1) 種々の合金における2段階規則化

図1は種々の規則合金を急冷不規則化した後、 $0.166\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ の速度で昇温、規則化させた場合の示差熱分析(DTA)曲線で、実線が粉体試料、破線がバルク試料に対応するものである⁽²⁵⁾。なお、DTA曲線はいずれの形状の試料についてもほぼ同程度の質量で行ったものである。 Ll_2 合金ではいずれの試料でも、またB2合金では粉体試料で2つの発熱ピーク(ステージIとステージII)が認められ、規則化が2段階で進行することを示している。ただし、 Cu_3Au のバルク試料ではステージIの規則化が著しく優勢で、ステージIIに対応する発熱ピークがほとんど現れない。また、FeCo合金ではステージIとステージIIの発熱ピークが非常に接近しているため、見掛け上1つのピークのように見えるが、実際は2つのピークが重なっており、わずかに肩が認められる。このように、ここに示したすべての合金に2つの発熱ピークが認められることから、急冷不規則化した合金の規則化は、本質的には2段階で進行するように思

* 神奈川工科大学講師

** 東京工業大学助手; 精密工学研究所

*** 東京工業大学教授; 精密工学研究所

Two Stage Ordering and Excess Vacancy in Ordered Alloys; Kazuhiro Mitsui*, Yoshinao Mishima**, Tomoo Suzuki*** (*Kanagawa Institute of Technology, Atsugi.*** Research Lab. of Precision Machinery and Electronics, Tokyo Institute of Technology, Yokohama)

Keywords: ordered alloys, heterogeneous ordering, homogeneous ordering, ordering process, anti-phase domain morphology, excess vacancy, vacancy cluster, equilibrium vacancy, splat quenching

1988年10月14日受理

図1 急冷不規則化した各種合金の示差熱分析曲線⁽²⁵⁾.

われる。しかし、FeCo合金のバルク試料では従来報告されている結果と同様⁽¹⁷⁾⁻⁽²⁰⁾，規則化がステージⅡのみの1段階で進行しており，2段階規則化過程は合金系や試料の状態に強く依存していることがわかる。

(2) 2段階規則化に影響する諸因子

凍結される過剰空孔の濃度は急冷温度に依存するため⁽²⁶⁾，ステージⅠの規則化は急冷温度を変えることによってある程度制御することができる。このことをCu₃Au (Cu-25原子% Au)で調べたのが図2である⁽²⁵⁾。ただし，試料はいずれも0.5 g程度のバルク材である。明らかにステージⅠによる発熱ピークは急冷温度の上昇と共に大きくなり，ついにはステージⅠの発熱ピークのみになる。これは過剰空孔の移動・消滅過程だけで大部分の規則化過程が終了し，特にあとで述べるように微細なAPDの形成が完了することを示すものである。

ところでCu₃Auの規則化過程に関しては，これまで多くの研究があるにもかかわらず，このように明確な急冷温度による依存性は報告されていない。これは実験に用いている試料の形状に原因している。図3はCu₃Au (Cu-25原子% Au)の形状の異なる試料を875 Kから急冷した後，加熱規則化した場合のDTA曲線である。2段階規則化の挙動が試料の形状によって非常に異なっていくことがわかる。特に不規則化に際しての試料の見掛けの質量をさらに増大させるため，バルク試料を40 g程度の銅塊中に埋め込んで急冷したエンベデッド試料では，バルク試料と比べてステージⅠの発熱は少ない。これは質量の大きな試料では不規則化急冷中の冷却速度が

図2 種々の温度から急冷不規則化したCu₃Au (Cu-25原子% Au)の示差熱分析曲線。T_q，T_c，T_{pl}およびT_{plI}はそれぞれ，急冷温度，規則-不規則転移温度，ステージⅠおよびステージⅡのピーク温度である⁽²⁵⁾。

図3 急冷不規則化したCu₃Au (Cu-25原子% Au)の試料形状による示差熱分析曲線の相違⁽²⁵⁾。

遅く，凍結される過剰空孔の濃度が減少するためである。エンベデッド試料の結果は，従来の比熱測定に用いられた大きな試料での実験を再現しているものと言えよう。

このようにステージⅠの規則化が過剰空孔の濃度に著しく影響されることは明らかであるが，それでは試料を微細にして表面積/体積比を大きくし，冷却速度を極度にあげればステージⅠの規則化はさらに優勢になるであ

ろうか。図 3 の粉体試料からバルク試料までの変化を見ると、そうでないことがわかる。これは過剰空孔の濃度がまた結晶粒の大きさにも依存するためである。この実験では粉体試料の結晶粒が $2\sim 5\ \mu\text{m}$ と非常に微細であるため、空孔の消滅源を著しく増大させる結果になったと考えられる。

こうした挙動はすべての合金で必ずしも同じとはいえない。図 4 は Cu_3Pt (Cu-15原子%Pt) のバルク試料において図 2 と同様に急冷温度を変えて測定を行った結果である⁽²⁵⁾。明らかにこの合金では急冷温度が高いほどステージ I の発熱ピークが減少し、ステージ II の発熱ピークが増大しており、 Cu_3Au での急冷温度に対する変化とは逆の傾向を示している。これは久恒らによって報

図 4 種々の温度から急冷不規則化した Cu_3Pt (Cu-15原子%Pt) の示差熱分析曲線⁽²⁵⁾。

図 5 急冷不規則化した Cu_3Pt (Cu-15原子%Pt) の試料形状による示差熱分析曲線の相違⁽²⁵⁾。

告されている CuPt ⁽⁴⁾⁽⁵⁾ の場合と同様な変化であり、急冷中の空孔集合体の形成と関係があるように思われる。実際 Cu_3Au においても 973 K 以上から急冷した場合、規則化が著しく遅れることが観察されており⁽¹⁵⁾⁽²⁷⁾、間庭ら⁽¹⁵⁾はこれを空孔集合体などの格子欠陥が形成されるためとしている。

図 5 は Cu_3Pt (Cu-15原子%Pt) において形状の異なる試料を昇温規則化したときの DTA 曲線である。ここでも Cu_3Au の場合とは異なった挙動を示している。すなわち、 Cu_3Pt ではいずれの試料でもステージ I の発熱ピークの方がステージ II より大きく、試料の形状には余り影響されていないようである。むしろ、粉体試料からバルク試料にかけての変化は Cu_3Au の場合とは逆の傾向を持っている。すなわちバルク試料ではステージ I の発熱が相対的に減少している。

(3) ステージ I での規則化過程

ステージ I とステージ II の発熱ピークの間には経験的に次のような関係が見られる。ステージ I が増大するときにステージ II が減少し、ステージ I が減少するときにステージ II が増大する。すなわち規則格子形成エンタルピーはほぼ一定である。これはステージ II の規則化がステージ I で十分に規則化できなかった領域や規則状態をさらに発達させる結果になるためである。したがって、こうした 2 段階規則化では最初に現れるステージ I の規則化過程が重要な意味をもつ。

図 6 はステージ I が現れる温度域で規則化させた場合に形成される APD の形態を示したもので、(a) が Cu_3Au ⁽²⁵⁾ (b) が Cu_3Pt ⁽²³⁾ における APD の暗視野像である。(a) の Cu_3Au では微細な APD が試料全体に渡って形成されているのに対し、(b) の Cu_3Pt では粒界に垂直に伸びるスジ状の APD (以後 stripe-like APD と呼ぶ) が形成されている。これは規則合金で通常観察される maze-like APD⁽²⁸⁾ や swirl-like APD⁽²⁹⁾ とは全く異なる。図 6 の結果はステージ I で進行する規則化過程が合金系により本質的な違いのあることを示すものである。すなわち、 Cu_3Au のステージ I の規則化はステージ II の温度域での規則化と同様に⁽³⁰⁾⁽³¹⁾、試料全体が一様に規則化する均一規則化過程であり、この微細な APD は長時間の熱処理により Cu_3Au 特有の maze-like APD へと成長する。これに対し Cu_3Pt では APD の成長が粒界から粒内へと起こったことを示しており、粒界や表面などの界面で核生成および成長が起こる不均一規則化過程である。

このような不均一規則化が起きている場合、結晶粒度が小さいほどステージ I での規則化が優勢となり、この過程での発熱ピークは大きくなる。これは図 5 の Cu_3Pt に対する規則化過程の挙動と一致するものである。

図6 ステージ I の温度領域で形成される APD の形態⁽²⁵⁾.

3. 不均一規則化

(1) 種々の合金における不均一規則化

不均一規則化で最も良く知られているのは Tanner⁽³²⁾⁽³³⁾ の報告による Ni_2V であろう。 Ni_2V は不規則状態では fcc であるが、規則化すると Pt_2Mo 型の結晶構造をとり、規則化によってその結晶系が変る neostructural タイプの合金である。また、同じ neostructural タイプの Ll_1 型 CuPt でも不均一規則化を起こすことが Irani と Chan⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾ や Mitchell ら⁽³⁶⁾ によって詳細に報告されている。このことから不均一規則化は neostructural タイプに特有なもので、その原因が変態に伴う粒界近傍での歪にあると考えられた。しかしその後 Clegg と Buckley⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾ によって B2 型の FeCo でも同様な不均一規則化の起こることが明らかにされ、さらに Ll_2 型の Cu_3Pt や Cu_3Pd でも同様な規則化の起こることが著者らによって明らかにされた⁽²¹⁾⁽²⁵⁾。これらの合金はいずれも規則状態において不規則状態での結晶系が引き継がれる isostructural タイプのものであることから、不均一規則化の発現が特定の結晶構造によらないことがわかる。

これらの合金以外にも stripe-like APD の形成を示唆する報告があり、不均一規則化が起きていると考えられる合金はかなりのたくさんある。現在までに著者らが調べたところでは、 Ni_3Fe ⁽³⁹⁾、 Ni_3Mn ⁽⁴⁰⁾、 Ti_3Al ⁽⁴¹⁾ および Ni_4Mo ⁽⁴²⁾ などである。しかし著者らの知るかぎりでは、この不均一規則化過程の存在を認識し、そこで形成される APD の形態について詳細に調べている例は FeCo ⁽⁴³⁾

だけである。ただし、Buckley ら⁽³⁸⁾⁽⁴³⁾ もこれを 2 段階規則化として明確に定義していない。またこの報告は規則化が粒界の移動によって、すなわち規則化した結晶粒が他方の粒内へとインコヒーレントに成長することによって進むとしているが、おそらく Tanner⁽³²⁾ が指摘しているように不均一規則化の初期段階では微細な規則化した領域が粒界に沿ってコヒーレントに形成されていると思われる。

(2) Cu_3Pt での不均一規則化と形成される APD の形態

図 7 は急冷不規則化した Cu_3Pt を一定の昇温速度で

図7 Cu_3Pt (Cu -15原子% Pt) の非等温焼鈍で均一規則化および不均一規則化が優勢となる温度領域⁽²³⁾.

図 8 Cu_3Pt (Cu-19原子%Pt) の不均一規則化によって形成する種々の形態の APD⁽²¹⁾.

加熱した場合、均一および不均一規則化が優勢となる温度域を組成に対して示したものである⁽²³⁾。なお、この図には一緒に規則-不規則転移温度 T_c の組成依存性を示してある。 T_c の組成依存性は Rudnitskii⁽⁴⁴⁾、を初めとする多くの研究者⁽⁴⁵⁾⁻⁽⁴⁷⁾により報告されているデータを基に総合的に評価したもので、黒丸は著者らが DTA により測定した結果である⁽²³⁾。

いずれの組成でも低温側で不均一規則化が優勢となり、上述したような stripe-like APD が観察される。この stripe-like APD の形態は、図 8 に示すように同一試料内でも観察する場所によりかなり異なっており、この APD が形成される機構はかなり複雑である。特に (a) に示すような方向の異なる微細な stripe-like APD が複雑に絡んだ形態については、今のところその形成過程は十分理解されていない。現在少なくとも規則化の初期で形成される微細な stripe-like APD は (b) に示すような幅の広いものになることや (c) のように大きく折れ曲がって

いくものがあることがわかっている。stripe-like APD の幅が広がることは、近接する同じ位相の APD が統合されていくためであると考えられ、十分規則化した試料では $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上になることがある。これらの形態は Rajkovic と Buckley⁽⁴³⁾ によって FeCo で報告されているのと同じものである。

それぞれの規則化が優勢となる温度域の間には均一規則化と不均一規則化が競合する領域がある。この領域では図 9 に示すように微細な APD と stripe-like APD とが共存する領域が見られ、ちょうど stripe-like APD が微細な APD を取り巻くような形態を示すものが多い。

4. 過剰空孔の挙動と規則化過程への影響

(1) 過剰空孔の凍結

Brinkman ら⁽²⁷⁾は、急冷不規則化した合金の規則化過程に与える過剰空孔の影響を最初に明らかにした。すなわち、高温から急冷した Cu_3Au を 423 K で規則化したとき、電気抵抗が規則化の初期で非常に速く減少し、その後ゆっくりと低下することを示した。同様な実験は Wright と Goodchild⁽⁴⁸⁾ によっても行われ、急冷によって導入された過剰空孔の濃度が高いほど規則化は速く進むことを示した。しかし、過剰空孔の濃度は急冷温度を上げれば必ず増加するとは限らない。実際には試料の形状、結晶粒度、合金系の種類などの種々の因子が影響してくる。規則化の実験において我々が制御できる因子と過剰空孔の濃度とは図 10 に示すような関係にあり、(a) と (b) の 2 つの流れでとらえることができる⁽²⁵⁾。

(a) の流れは、試料の形状や結晶粒度に関係なく、冷却速度が十分に早いとして急冷温度の空孔濃度に対する影響を見たものである。この場合、急冷温度を上げるとは高温での高い濃度の空孔を凍結させることになるが、同時に急冷中に空孔が移動して、空孔同士結合する

図 9 Cu_3Pt (Cu-23原子%Pt) の均一規則化と不均一規則化が競合する場合に形成する APD の形態⁽²²⁾.

図10 急冷の際に試料中に導入される過剰空孔の濃度と急冷温度、試料形状および結晶粒度との関係⁽²⁵⁾。

ことによって空孔集合体を形成したりする⁽⁴⁹⁾。特に空孔集合体の形成は合金系の性質に強く依存するため、急冷によって凍結される空孔の濃度は合金系によって異なり、その結果として規則化の挙動も異なってくると考えられる。

(b)の流れは、急冷温度を一定にして試料の形状と結晶粒度が空孔濃度に対して与える影響を見たものである。この場合、試料の形状(表面積/体積比)と結晶粒度とは空孔濃度に対して相反する効果を持つ。すなわち試料の形状を小さくし、急冷速度を速くすることは凍結される空孔濃度を増大させることにつながり、また結晶粒度を小さくすることは空孔の消滅源を増やし、急冷中に消滅する空孔の数を増大させることにつながる。その上、空孔の易動度が急冷中の空孔の挙動に深く関係するため、合金系によって相違が生ずる。例えば、空孔の易動度の小さな合金であれば、試料の大きさや結晶粒度の違いにはそれほど敏感ではなくなるであろう。従って、(b)の流れでは少なくとも3つの因子が過剰空孔の濃度に反映することになるだろう。

このように急冷合金では少なくとも5つの因子、すなわち急冷温度、クラスターの形成、試料形状(急冷速度)、結晶粒度(空孔の消滅源)および空孔の易動度が互に関連するため、かなり組織的な実験を行わなければこの規則化に対する挙動を詳細に捕らえることは難しい。これまでの実験の多くが規則化過程の1つの側面しか捕らえていなかったのはそのためであろう。

(2) 規則化過程に対する過剰空孔の影響

すでに述べたように凍結された過剰空孔は、2段階規則化過程のステージIとなって規則化過程に影響を与える。中でも空孔濃度の影響については、 Cu_3Au でBrinkmanら⁽²⁷⁾による詳細な報告があり、規則化温度の影響については飯田⁽⁵⁰⁾による報告がある。飯田は低温で規則化した場合、長範囲規則度が十分に発達する前に

過剰空孔は空孔集合体を作って安定化する可能性を指摘している。ここでは、むしろこれまでほとんど知られていない不均一規則化過程を中心に、ステージIおよびステージIIに対応する温度領域、すなわち475 Kから835 Kで等温焼鈍を行って規則化した場合の過剰空孔の影響について述べる。

図11は Cu_3Pt (Cu-19原子%Pt)のステージIでの不均一規則化に伴う格子定数およびその他のパラメータの変化を示したもので、非常に特徴的な挙動が見られる⁽²¹⁾。それは(a)の強度比の変化と(b)格子定数の変化とが必ずしも対応していないと考えられることである。すなわち、(b)の540 Kおよびそれ以上の温度では格子定数の変化にステップが認められるのに対し、(a)の強度比の変化では多少ばらつきは大きくなっているが、このようなステップが認められないことである。一般に格子定数は平衡規則度の2乗と直線関係にあることが知られており⁽⁵¹⁾⁽⁵²⁾、田原らは FeCo の規則化過程においても規則化の進行中この関係が成立するとしている⁽⁵³⁾。 Cu_3Pt においても同様なことが成立するのであれば、格子定数の変化に対応して強度比にもステップが認められるであろう。このような不一致が系統的な挙動を示すか否かを調べるため、図12に図11(a)の強度比と図11(b)

図11 Cu_3Pt (Cu-19原子%Pt)の不均一規則化による格子定数および各種パラメータの変化(R_{mean} : (100)線と(200)線および(110)線と(220)線との強度比の平均, A : 格子定数, $(B_F/B_I)_{420}$: (420)線の積分幅と装置による回折線の拡がり幅との比, $(B_S/B_I)_{\text{mean}}$: 各種規則格子線の積分幅と装置による回折線の拡がり幅との比の平均, D : APD サイズ)⁽²¹⁾。

図12 Cu_3Pt (Cu-19原子%Pt)を種々の温度で規則化したときの格子定数と規則格子線の強度比((110)線/(220)線)との関係⁽²¹⁾.

の格子定数との間の関係を示す⁽²¹⁾。破線が強度比と格子定数との間に直線関係がある場合の挙動である。明らかに両者の直線関係からのずれは規則化のかなり初期段階から始まっていることがわかる。この直線関係からのずれは規則化がまだ十分に進展していないにも係わらず、格子定数が異常に小さくなっていることに原因しており、両者の関係が再び $A = bR + c$ の直線に戻ろうとすることで格子定数のステップ変化が現れる。

これと同様な挙動は、図13に示すように Cu-23原子%Ptについても認められるが、ここではさらに 820 K および 835 K で規則化した試料については両者の間に直線関係のあることがわかる⁽²²⁾。これらの温度では図7からわかるようにステージⅡの均一規則化が支配的であることから、平衡空孔による規則化では強度比変化と格子定数変化との間の不一致は現れないことがわかる。また均一規則化で形成される APD は不均一規則化で形成される APD と比べ非常に微細であることから⁽²²⁾、この不一致が逆位相境界の密度に原因するとは考えられない。

図13 Cu_3Pt (Cu-23原子%Pt)を種々の温度で規則化したときの格子定数と規則格子線の強度比((110)線/(220)線)との関係⁽²²⁾.

図11の(c)を見ると、基本格子線の積分幅は規則化の進行とともに増加し、その後減少する傾向を示すが、540 K 以下の温度ではこの減少がほとんど生じない。電子顕微鏡による規則相の観察および規則相と不規則相の格子定数差から、積分幅の増加の第一原因は格子定数の異なる規則相と不規則相の2相共存となるためであり、540 K 以下の温度で積分幅が減少しない理由は規則相と不規則相が共存したままそれ以上の規則化が進まなくなるためと考えられる⁽²¹⁾。各規則化温度での規則線の飽和強度を各温度における平衡規則度(ここでは規則格子線の強度)と比較した結果を図14に示す⁽²⁴⁾。ここでは横山らの好意により提供された Cu-17.5原子%Ptの平衡規則度を用いており、組成の若干異なる合金を比較するため、温度は各合金の T_c で規格化してある。Cu-19原子%Pt および Cu-15原子%Pt のいずれも $0.4 \sim 0.55 T_c$ では強度比が $0.6 \sim 0.7$ の間ではほぼ一定となり、規則化が十分に進行しないことがわかる。この温度領域は図11の 540 K 以下の温度であることから、低温側で積分幅が減少しない挙動は、規則化の進行が途中で停止することに対応している。

このような現象はステージⅠが過剰空孔の移動・消滅に伴う規則化であることから、過剰空孔がほとんど消滅したか、飯田⁽⁵⁰⁾が指摘しているように空孔同士が集合体を形成して安定化したことによって生ずると考えるべきであろう。

ところで回折線の積分幅を増加させる因子は格子定数の異なる2相の共存以外、逆位相境界の存在などいくつか考えられ、空孔集合体の存在もその1つとなりうる。しかし、不均一規則化で形成される APD の平均サイズは積分幅の増加が最大となる場合でも 50 nm 程度あり、逆位相境界の存在による影響は小さいように思われる。電子顕微鏡による観察ではブラック・スポットと呼ばれる小さな黒い斑点が多く見られることや先に述べたような空孔集合体の形成が予想されることから、積分幅の増加のもう1つの原因として少なくとも空孔集合体などの格子欠陥の存在が考えられる。しかし、観察さ

図14 Cu_3Pt の各規則化温度での規則格子線の飽和強度⁽²³⁾.

れるブラック・スポットが微小な空孔集合体であるか否かを同定するには難しい点もあるので、これについては現在研究を進めているところである。場合によっては Huang 散乱などの測定も必要であろう。いずれにしても格子定数変化と強度比変化との不一致は、このような規則化中に生ずる積分幅の増加に原因するものと思われる。

これまでに $\text{FeCo}^{(53)}$ および $\text{VMn}^{(54)}$ にこれと同様な格子定数のステップが観察されているが、規則格子線の強度比との対応関係については明らかでない。しかしこれらの合金の低温側での規則化では stripe-like APD を形成することが確かめられており⁽²⁵⁾⁽⁴³⁾、不均一規則化に関係したものであることは確かであろう。

液体急冷した金属間化合物 Ni_3Al には図15に示すような APD が観察される⁽⁵⁵⁾⁻⁽⁵⁷⁾。結晶粒中には等方的な APD があり、さらにこれをとり囲むように結晶粒界から成長したと思われる stripe-like APD がある。 Ni_3Al の規則化に伴う組織の形態学的変化は、本研究による Cu_3Pt 等のそれと同様である。Cahn ら⁽⁵⁸⁾は Ni_3Al の融点と規則-不規則転移点は接近しており、不規則状態で凝固したのち、直ちに規則化が進行し、APD が形成される可能性を指摘している。液体急冷により導入される多量の過剰空孔がこのような組織の形成に大きな役割を果たしていると思像されるが、その詳細については今後の研究を待たなければならない。

ところで、ステージ I の規則化は先に述べたように、過剰空孔の消滅、空孔集合体の形成および形成した空孔集合体の消滅などの過程が競合する。このため、ステージ I はさらにいくつかの規則化過程に分かれる可能性があり、全体としては $\text{Cu}_3\text{Au}^{(2)}$ や $\text{CuPt}^{(4)(5)}$ のように 3 段階で規則化が進行する場合もあると考えられ、分解能を高めた実験も必要である。

図15 Ni_3Al の液体急冷中に形成される APD の形態(暗視野像)⁽⁵⁷⁾。

5. お わ り に

急冷不規則化した合金における 2 段階規則化が特定の合金によらず広く種々の合金で起こること、またそのうちのステージ I で生ずる不均一規則化についても多くの合金で起こりうることを示すため、規則化過程と過剰空孔との関係から一連の研究を進めてきた。ここではそれらの成果の一部を紹介した。現段階ではすべての規則合金で 2 段階規則化が生ずるか、また不均一規則化を生ずる合金はどのような条件を必要とするかについて提示するだけのデータは持ち合わせていない。今後これらのデータを得るためには是非とも必要となるものは、試料の形状、結晶粒度、急冷温度および規則化温度を系統的に変えた実験であろう。また融点より高い T_c をもつ金属間化合物の液体急冷試料についての APD の形態に関する研究も有力なデータとなる。

最近では陽電子消滅法により Cu_3Au の規則化途上で空孔集合体の濃度が増大することを示した報告もあり⁽⁵⁹⁾、今後直接的に空孔の挙動を調べることで、2 段階規則化に伴う種々の現象をより正確に説明できるようになるであろう。

文 献

- (1) C. Sykes and H. Evans: J. Inst. Met., 58(1936), 255; C. Sykes and F. W. Jones: Proc. Roy. Soc., 157A(1936), 213.
- (2) M. Hirabayashi, S. Nagasaki and H. Kono: J. Appl. Phys., 28(1957), 1070.
- (3) 江口鉄男, 友清芳二, 羽坂雅之: 日本金属学会会報, 11(1972), 333.
- (4) 久恒邦博: 日本金属学会誌, 42(1978), 118.
- (5) 久恒邦博, 太田道雄, 山根正治: 日本金属学会誌, 43(1979), 93.
- (6) F. Burns and S. L. Quimby: Phys. Rev., 97(1955), 1567.
- (7) M. Hagiwara and T. Suzuki: J. Japan Inst. Metals, 38(1974), 1172.
- (8) K. Tanaka, H. Abe and H. Maniwa: J. Phys. Soc. Japan, 11(1956), 329.
- (9) G. J. Dienes: Acta Met., 3(1955), 549.
- (10) 黒木博憲, 松田日出彦, 江口鉄男: 日本金属学会誌, 38(1974), 8.
- (11) G. H. Vineyard: Phys. Rev., 102(1956), 981.
- (12) H. Matsuda, H. Kuroki and T. Eguchi: Trans. JIM, 12(1971), 390.
- (13) H. E. Cook, D. de Fontaine and J. E. D. Hilliard: Acta Met., 17(1969), 765.
- (14) D. de Fontaine and H. E. Cook: Critical Phenomena in Alloys, Magnets and Superconductors, McGraw-Hill, New York, (1971), p. 257.
- (15) 間庭秀世: 金属物理, 6(1960)10, 56.
- (16) 平林 真, 岩崎 博: 規則格子と規則-不規則変態(金属教科書), 日本金属学会, (1967).
- (17) S. Kaya and H. Sato: Proc. Phys. Math. Soc. Japan, 25(1943), 261.

- (18) 増本 量, 斎藤英夫, 篠崎方郎: 日本金属学会誌, 17(1953), 312.
- (19) 浅野 肇, 坂東尚周, 中西典彦, 可知祐次: 日本金属学会誌, 30(1966), 684.
- (20) T. Yokoyama, T. Takezawa and Y. Higashida: Trans. JIM, 12(1971), 30.
- (21) K. Mitsui, Y. Mishima and T. Suzuki: Phil. Mag., 53(1986), 357.
- (22) K. Mitsui, Y. Mishima and T. Suzuki: Phil. Mag., 53(1986), 447.
- (23) K. Mitsui, Y. Mishima and T. Suzuki: Phil. Mag., 54(1986), 501.
- (24) 三井和博, 三島良直, 鈴木朝夫: 日本材料科学会誌, 24(1988), 33.
- (25) K. Mitsui, Y. Mishima and T. Suzuki: Phil. Mag., 59(1989), 123.
- (26) F. Seitz: Acta Cryst., 3(1950), 356; J. Takamura: Acta Met., 9(1961), 547.
- (27) J. R. Brinkman, C. E. Dixon and C. J. Meechan: Acta Met., 2(1954), 38.
- (28) R. Fisher and M. J. Marcinkowski: J. Appl. Phys., 31(1960), 1687.
- (29) A. T. English: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), 14.
- (30) R. S. Toth and H. Sato: J. Appl. Phys., 35(1964), 698.
- (31) M. Sakai and D. E. Mikkola: Met. Trans., 2(1971), 1635.
- (32) L. E. Tanner: Acta Met., 20(1972), 1197.
- (33) L. E. Tanner and H. J. Leamy: *Order-Disorder Transformations in Alloys*, Berlin, Springer-Verlag, (1974), p. 180.
- (34) R. S. Irani and R. W. Chan: Acta Met., 21(1973), 575.
- (35) R. S. Irani and R. W. Chan: Metallography, 4(1971), 91.
- (36) R. Mitchell, H. G. Paris and B. G. Lefevre: Met. Trans. 4(1973), 833.
- (37) D. W. Clegg and R. A. Buckley: Metal Sci. J., 7(1973), 48.
- (38) R. A. Buckley: Metal Sci. J., 9(1975), 243.
- (39) F. Touray, Y. Calvayrac and M. Fayard: C. R. Acad. Sci., Paris, 272C(1971), 1196.
- (40) F. Reynaud, A. Lasserre and P. Coulomb: Acta Met., 23(1975), 9.
- (41) M. J. Blackburn: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), 1200.
- (42) B. Chakravarti, E. A. Starke Jr. and B. G. Lefevre: J. Mater. Sci., 5(1970), 394.
- (43) M. Rajkovic and R. A. Buckley: Met. Sci. J., 15(1981), 21.
- (44) A. Rudnitskii: Zh. neorg. Khim., 1(1956), 1305.
- (45) L. R. Bidwell, W. J. Schulz and R. K. Saxer: Acta Met., 15(1967), 1143.
- (46) S. Ogawa, H. Iwasaki and A. Terada: J. Phys. Soc. Japan, 34(1973), 384.
- (47) E. W. Collings, R. D. Smith and J. C. Ho: J. Less-Common Metals, 46(1976), 189.
- (48) P. Wright and J. C. Goodchild: Proc. Phys. Soc., 79(1962), 196.
- (49) 木村 宏: 日本金属学会会報, 5(1966), 690.
- (50) S. Iida: J. Phys. Soc. Japan, 10(1955)9, 769.
- (51) R. Feder, M. Mooney and A. S. Nowick: Acta Met., 6(1958), 266.
- (52) V. E. Kozlov and A. Ye Ginzburg: Fiz. Metal. Metalloved., 32(1971), 675.
- (53) 田原良信, 篠原和敏, 黒木博憲, 江口鉄男: 日本金属学会誌, 39(1975), 105.
- (54) T. Sakauchi, Y. Sonoda and T. Suzuki: Scripta Metall., 13(1979), 657.
- (55) A. Inoue, H. Tomioka and T. Masumoto: Met. Trans., 14A(1983), 1367.
- (56) J. A. Horton and C. T. Liu: Acta Met., 33(1985), 2191.
- (57) 佐々木史郎, 三島良直, 鈴木朝夫: 日本金属学会講演概要, (1988・10月), p. 488.
- (58) R. W. Chan, P. A. Siemers, J. E. Geigen and P. Bardhan: Acta Met., 35(1987), 2737.
- (59) 白井奏治, 中村藤伸, 竹内雅彦, 渡部浩三, 山口正治: 日本金属学会講演概要, (1988・3月), p. 335.