アトムプローブによる非晶質合金の
ナノ結晶化の研究

宝 野 和 博* 桜 井 利 夫**

1. は じ め に

近年、金属材料からこれまでにない究極的な特性を得るために、材料組織のナノスケールでの超微細化が種々の手法により試みられている。仁科プロジェクトでは構造や組織のナノスケール制御による材料の新機能性の探索が共通テーマとして研究されてきたが、我々のグループではナノスケール制御を行うことにより新奇な特性を発現する金属材料の微細組織の解析をアトムプローブにより行い、機能発現や超微細組織発現のメカニズムを解明してきた。このために我々は原子レベルの分解能で金属材料中の合金元素を定量的に分析することのできる飛行時間型アトムプローブ電界イオン顕微鏡(Time-of-Flight Atom-Probe Field Ion Microscope, AP-FIM)と、さらに飛行時間型アトムプローブに位置敏感型検出器を取付けて個々の原子位置と原子種の同時測定を可能とする3次元アトムプローブ(Three Dimensional Atom Probe, 3DAP)を製作し⁽¹⁾⁽²⁾、これらの装置を用いて種々のナノ組織を有する金属材料の超微細組織解析を行ってきた。これらの装置の概要と応用例のいくつかはすでに本誌でも解説してきたので⁽³⁾⁻⁽¹⁰⁾、本稿では仁科プロジェクトの一貫として行った研究例から非晶質合金のナノ結晶化の研究に的をしぼり、その成果のエッセンスを紹介する。またアトムプローブ分析法に関する解説は参考文献⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁷⁾を参照されたい。

2. 非晶質の結晶化によるナノ結晶組織の形成過程の研究

Fe 基非晶質合金を結晶化させナノ結晶組織を得ることに より優れた軟磁気特性が出現することは、1988年に吉沢らにより Fe-Si-B-Nb-Cu 合金(FINEMET)において初めて見いだされた⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。この発見が契機となり、ナノ結晶軟磁性材料の研究が、種々の鉄基またはコバルト基合金系で行われるようになった。Fe-Si-B-Nb-Cu 合金では非晶質相からの初 次結晶化(primary crystallization)により、非晶質相から α -Fe 初晶が析出し、これが成長して α -Fe と非晶質母相との 間で、準安定平衡状態が実現されてナノ結晶組織が実現され ると考えられている。FINEMET におけるナノ結晶組織の 形成過程での Nb や Cu の挙動は我々がアトムプローブによ り詳細に研究し、結晶化過程におけるナノ結晶組織のメカニ ズムはおおよそ理解されたと考えている⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。図1は最適 な磁気特性を有する Fe-13.5Si-9B-3Nb-1Cu 合金の微細組織 の電子顕微鏡による明視野像である⁽²⁰⁾。注意深く観察する と、10 nm 程度の微結晶と、矢印で示されるようなさらに 小さなサイズの微結晶が存在していることが観察される。 10 nm 程度の微結晶は20原子%程度の Si を含む α -Fe の微 結晶であり、さらに小さな微結晶は fcc 構造をもつ Cu であ ることが、これまでの研究で明らかにされている。この組織 をアトムプローブで分析した結果が図2に示されている が⁽²⁰⁾、 α -Fe 中には20原子%程度の Si が分配されている様 子が観察される。さらにこの相からは Nb と B 原子が排除

* 金属材料技術研究所第3研究グループ主任研究官(〒305 つくば市千現1-2-1)

** 東北大学教授; 金属材料研究所(〒980-77 仙台市青葉区片平2-1-1)

Atom Probe Studies on Nanocrystallization of Amorphous Alloys; Kazuhiro Hono*, Toshio Sakurai** (*National Research Institute for Metals, Tsukuba. **Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

Keywords: nanocrystal, amorphous, crystallization, atom probe, time-of-flight atom-probe field ion microscope; APFIM

1996年5月30日受理

され、これらの原子は残存する非晶質相に濃縮されている。このような溶質原子の分配反応が、後に示すようにナノ結晶組織を準安定熱平衡状態で安定にすることになる。また結晶化反応が始まる前に、非晶質中に Cu 原子のクラスターが形

図1 823 Kで3600 s焼鈍されたFe-13.5Si-9B-3Nb-3Cu合金(FINEMET)のTEM明視野像。10 nm程度のbcc-Fe微結晶と矢印で示される5 nm程度の微結晶が観察される。明視野像からは識別できないが、これらの微結晶は非晶質相の母相に囲まれている。

図2 823 Kで3600 sアニーリングされたFe-13.5Si-9B-3Nb-1Cu合金の原子プローブ濃度プロファイル⁽²⁰⁾。20原子%程度のSiを含む α -Fe相とZrとBの濃化した非晶質相と60原子%程度のCuを含む相の3相が共存している。

成されることも我々のアトムプローブの研究により明らかにされた⁽²¹⁾。

同様の現象はFe-Zr-B基の非晶質合金でも観察された。Fe-Zr-B合金はFe-Si-B-Nb-Cu合金同様に非晶質相の結晶化によりナノ結晶組織を得る軟磁性材料であるが、 α -Fe相に固溶する溶質原子の濃度が著しく低いために、得られる飽和磁化がFe-Si-B系合金にくらべるとはるかに高い⁽²²⁾⁻⁽²⁵⁾。結晶化はFINEMETと同様に、初晶結晶化により進行し、 α -Fe粒子が非晶質母相から析出してくる。この過程でZrとBの分配が拡散により進行するわけである。図3は α -Fe相の析出が核生成-成長段階にある状態でのアトムプローブ分析結果である⁽²⁶⁾。ZrとB濃度が均一な非晶質母相から、Fe濃度の高い α -Fe初晶が析出し始めた状態が観察されている。界面の部分に注目するとFe濃度が界面で若干低くまた、Zrが界面で濃縮している様子が明瞭に観察されている。これは粒成長の段階で溶質濃度が界面で準安定な局所平衡を保つために生ずる拡散勾配と考えられ、このような観察からFe-Zr-B合金の α -Fe相の成長はZr原子の拡散に律速されていることが分かる。図4はFe-7Zr-3B非晶質合金を923 Kで300 s焼鈍し、最適な軟磁気特性を示す試料をアトムプローブで分析した結果である⁽²⁶⁾。FeとZr濃度が25%程度のZrリッチな相とFe濃度が98%以上の α -Fe相に分離していることが分かる。Zrリッチな相は残存するアモルファス相であり、Bは残存するアモルファス相中に優先的に分配している。注目すべき点は、Zrがほとんど α -Fe中に固溶していないのに対して、Bはまだかなり α -Fe中に固溶していることである。より詳細な解析によると、 α -Fe粒子のcoreの部

図3 723 Kで360 s焼鈍されたFe-7Zr-3B合金のアトムプローブ濃度プロファイル⁽²⁶⁾。非晶質母相から α -Fe粒子が析出している。模式図に示されるように、 α /amorphous界面でZr原子が濃縮し、Fe原子は枯渇している。

図4 Fe-7Zr-3B 非晶質合金を923 Kで300 s焼鈍し、最適な軟磁気特性を示す試料のアトムプローブ分析結果⁽²⁶⁾。

分からはZrとBはほとんど固溶していないことが確認されたが、 α -Fe粒子のrimの部分にはBがまだかなり固溶していることが分かった。結晶化されたFe-Zr-B合金の格子定数は純鉄の α -Fe相よりも大きいことが分かっているが⁽²³⁾、これは侵入型固溶元素であるBが α -Fe中に過飽和に固溶しているためと考えられる。BがFe-B二元系非晶質合金の初晶結晶化の過程で α -Fe相に過飽和に固溶されることは中島らによっても報告されているが⁽²⁷⁾、彼らはBは置換型で α -Fe相に固溶しているとしており、Fe-Zr-B合金で格子定数が純鉄のそれよりも大きくなるという観察結果とは一致しない。この点をさらに検討するために我々はFe-14B合金における初晶のアトムプローブ分析も行ったが、Bはやはり数%のレベルで、 α -Fe初晶に過飽和に固溶されていることも分かった⁽²⁸⁾。これらの原子が侵入型または置換型で固溶するのかを決定すれば、Bを含むFe基非晶質合金の初晶結晶化反応に対する理解はさらに深まるものと考えられる。

Yavariら⁽²⁹⁾は動力学計算によりBはZrよりも速く完全に α -Fe相から排除されるとしているが、アトムプローブ結果からはBは α -Fe相内に過飽和に固溶されることが分かる。とはいうもののBも残存非晶質相に優先的に分配されることは明らかである。このようなBとZrの残存非晶質相への分配は、非晶質相を熱的に安定化させることになり、溶質原子の分配反応が α -Feと非晶質相との間で準安定平衡状態に達した時点で、ナノ結晶化反応は一応完了すると考えられる。残存する非晶質相のZr濃度は Fe_3Zr にほぼ近い値に達しているが、この状態の試料を残存非晶質相の結晶化温度以上でさらに加熱すると、この相はpolymorphousな結晶化により原子の長距離拡散を伴わないで Fe_3Zr に変態し、結晶粒は急速に粗大化する。

以上のような観察結果は次のように説明すると明快に理解

図5 単純なモデル合金の非晶質相の結晶化過程を説明するための模式的な自由エネルギー濃度曲線。

することができる。図5に単純なモデル合金の非晶質相の結晶化過程を説明するための模式的な自由エネルギー濃度曲線を示す。合金組成がDまたは amo' で示される非晶質相が結晶化するとき、自由エネルギーは矢印で示されるように相の組成に変化を与えることなく減少することができる。このような相変化はマッシュ変態に似ており、変態中に原子は非晶質/結晶相界面で数原子程度の短距離拡散することにより進行することができる。したがって粒成長は速く、結果として形成される結晶粒は一般に粗大である。このような原子の長距離拡散を伴わないで起こる結晶化反応はpolymorphous crystallizationと呼ばれている⁽³⁰⁾。一方で組成が C_0 の非晶質相が結晶化するとき、初晶として C_α^0 に近い組成を持った α 相が母相の非晶質相から核生成・成長により析出してくる。核生成により生じた α 相は界面で α/amo' の局所平衡を保っていると考えられるが、粒成長が進行するとともに非晶質母相の溶質濃度は上昇してゆき、最終的に $\alpha-\text{amo}'$ で表される準安定平衡状態が実現される。このとき溶質原子は α 相と残存アモルファス相の間で分配され、 α 相と残存非晶質相の濃度は各々 C_α^0 と $C_{\text{amo}}^{\text{meta}}$ になる。このような結晶化反応は初晶結晶化(primary crystallization)⁽³⁰⁾と呼ばれており、拡散に支配された固相変態である。したがって粒成長は溶質原子の非晶質相内での拡散によって支配される。非晶質相の結晶化によるナノ結晶組織の出現はほとんどの場合このような初晶結晶化により形成され、ナノ結晶組織は α 相と未変態の非晶質相との間の準安定平衡で得られる。図4で観察された初晶/非晶質相界面のZr原子の濃化とFe原子の枯渇は界面でこのような準安定平衡を保つために現れた相の局所平衡であると考えられ、界面から遠ざかるにしたがって拡散の遅い溶質原子の拡散プロファイルが観察されていると解釈される。核生成・成長が終了した段階で、溶質原子は $\alpha-\text{amo}'$ で示される準安定平衡状態を実現するように分配され、この状態で、ナノ結晶組織は準安定に存在しうる。しかし、この状態にある試料をさらに長時間または高温で加熱すると、準安定平衡は $\alpha-\beta$ 間の平衡状態へ遷移していく。このとき残存非晶質相はpolymorphousな結晶化反応により結晶化するが、

この反応が起こると一般に結晶粒は粗大になる．したがってナノ結晶組織が形成される非晶質の結晶化反応は一般に $\text{amorphous} \rightarrow \alpha + \text{amorphous} \rightarrow \alpha + \beta$ のような2段階の反応で起こり，この一段階目の初晶結晶化を利用することによりナノ結晶組織が得られるのである．

溶質原子の拡散速度が著しく異なる場合，拡散の遅い原子のみが界面で濃縮している様子が観察された例もある．図6はアルミニウム合金としては特異な高強度を示す Al-10Ni-3Ce 非晶質/ナノ結晶コンポジット合金中の $\alpha\text{-Al}/\text{amorphous}$ 界面における Al, Ni, Ce の濃度変化を示すアトムプローブによる積分濃度プロファイルの一例である⁽³¹⁾．この図では検出された原子の総数を横軸に，検出された各原子の数を縦軸にプロットしてあり，このプロットの勾配が合金中の局所的な原子の濃度を反映している．非晶質/ α /非晶質界面のところで，Ce 原子の濃度だけが高くなっている様子が明瞭に観察されている．これは Al 原子と Ni 原子の拡散がほぼ同じ速度で進行し，比較的にはやく分配反応が進行するのに対して，Ce の拡散がこれらの原子よりもおそく，界面から

図6 部分的に結晶化された Al-10Ni-3Ce 合金の $\text{amorphous}/\alpha\text{-Al}$ 界面の濃度変化を示す積分濃度プロファイル⁽³¹⁾．横軸に検出された全原子数，縦軸に検出された各原子の数が示されている．このプロットの傾きが局所濃度に相当する．またこの結果から導き出された濃度変化を模式的に示してある．

母相にかけて拡散プロファイルが形成された様子を捉えた例と解釈される．

このように非晶質の初晶結晶化により形成されるナノ結晶組織は，溶質元素の初晶と非晶質母相間の分配反応に密接に係わっている．このような溶質元素の分配は単に微細組織を制御するだけではなく，ナノ結晶材料の特性そのものにも大きな影響を及ぼす．図2に示したように，Fe-13.5Si-9B-3Nb-1Cu 非晶質合金を結晶化させると $\alpha\text{-Fe}$ に Si が20%程度分配される．井上らは Fe-7Zr-3B 合金に Si を4原子%程度添加すると，磁歪がゼロの状態が実現され，透磁率は3元系合金よりも向上することを報告している⁽³²⁾．Fe-Si-B-Nb-Cu 合金からの類推では当然 Fe-Zr-B 合金に Si を添加すると $\alpha\text{-Fe}$ に Si が分配されると予想されるが，図7に示されるように，Fe-7Zr-4Si-3B 合金では，Si は $\alpha\text{-Fe}$ 相から排除され，残存する非晶質相に分配されるのである⁽³³⁾．これは Si と Zr の相互作用が強いためと想像されるが，Nb を含む Fe-Si-B-Nb-Cu 合金では $\alpha\text{-Fe}$ 相に分配し，Fe-Zr-B では $\alpha\text{-Fe}$ 相に分配するというのも予想に反する実験結果である．最も Fe-Zr-Si-B 合金では Si 濃度が4原子%と，Fe-Si-B-Nb-Cu 合金の13.5原子%に比較するとかなり低いので，直接これらの観察結果を比較することはできない．このような実験事実は熱力学によって予想されるべきであるが，現在の所，熱力学データは非晶質/結晶系の複雑な実用合金系に適用できるところまで充実していない．

一般に非晶質相の結晶化によりナノ結晶組織が形成されるためには核生成速度が早いこと，または不均一核生成サイトの密度が高いことと，粒成長速度が適当にコントロールされることの2つの条件が満たされる必要がある．したがって，粒成長が拡散に律速される初晶結晶化によりナノ結晶組織が

図7 873 K で3600 s 焼鈍された Fe-7Zr-4Si-3B 合金のアトムプローブ分析結果⁽²⁶⁾．Si は Zr と同様に，残存する非晶質相に分配している．

形成されることは十分に理解できる。核生成速度に関しては、例えば FINEMET の場合、Fe との混合のエンタルピーの高い Cu 原子が結晶化以前にクラスターを形成し、これが不均一核生成サイトを生ずる原因と考えられていた⁽²¹⁾。ところが Fe-Zr-B 合金においては Cu 原子のような不均一核形成サイトを導入しなくてもそれなりに微細な結晶組織が得られている⁽²⁵⁾。これを説明するために Fe-Zr-B では、結晶化以前にスピノード分解により濃度変調が生ずるとする報告もあったが⁽³⁴⁾、この可能性は最近の我々のアトムプローブによる研究結果と一致しない⁽²⁶⁾。弘津らは⁽³⁵⁾⁻⁽³⁷⁾最近高分解能電子顕微鏡観察により、多くの非晶質合金で中範囲規則ドメイン (medium range order, MRO) が存在すると提唱しているが、同様のコントラストは Fe-Zr-B 非晶質合金でも観察され⁽²⁶⁾、非晶質合金ではすでに結晶核として作用しうる構造が存在しているとも解釈し得る。非晶質中に観察される MRO ドメインの密度は極めて高く、これらが結晶核として作用する場合、一般に非晶質合金中には初晶の結晶核として作用しうるサイトが十分な密度で存在しうると考えられる。ただし初晶が MRO に近い構造を持っている場合のみ MRO は結晶核として作用し得るので、結晶化により複雑な構造をもつ金属間化合物が析出するような場合には MRO は結晶核として作用しないと解釈できる。実際 Al-Ni-Ce 合金を等温熱処理で結晶化させた場合、明瞭な核生成成長段階を示すピークは見られず、相変化は粒成長に支配されているような報告もある⁽³⁸⁾。高速に凝固された Al-Ni-Ce 合金は、電子顕微鏡の明視野観察のレベルでは非晶質単相のようにみえているが、制限視野電子線回折では (111) と (002) に相当する部分にハローパターンが観察され⁽³⁹⁾、fcc の微結晶に近い構造を持った核がすでに存在していることを示唆している。さらに冷却速度を遅くした場合には、焼き入れ直後にすでに fcc-Al の微結晶が存在していることも報告されている。これらの実験結果は過飽和度の高い非晶質合金においては焼き入れ段階で初晶の核として作用しうる MRO ドメインまたは微結晶が均一核生成により形成され、これらの構造が焼き入れによって凍結されていると解釈できる。このような凍結核は fcc や hcp などの原子の稠密充填により形成される構造であれば容易に均一核生成により形成されるであろうが、複雑な構造をもった金属間化合物などの核として作用するような凍結核は均一核生成によっては形成されにくいと考えられる。したがって初晶結晶化のように、単純な構造を持った α 相が析出してくるような結晶化においては結晶核はすでに十分存在していると考えられる。

結晶核の存在がナノ結晶の密度を高めることは、すでに Fe-Si-B-Nb-Cu 合金では認められている⁽²⁹⁾。この合金では Cu を添加しなければナノ結晶組織は現れない⁽²⁾。Fe-Zr-B 合金の場合は Cu を添加しなくてもそれなりにナノ結晶は形成されるが、Cu を添加することにより微結晶のサイズはより小さくなり密度も上昇することが知られている。Fe-7Zr-3B-1Cu 非晶質合金を結晶化温度よりもはるかに低い温度で熱処理し、電子顕微鏡レベルでは非晶質状態であるよう

図8 673 K で 3600 s 焼鈍された Fe-7Zr-3B-1Cu 合金のアトムプローブ分析結果⁽⁴⁰⁾。この試料は電子顕微鏡観察では非晶質状態であった。Cu クラスターが形成され、その領域では Fe 濃度が減少している。

図9 723 K で 3600 s 焼鈍された Fe-7Zr-3B-1Cu 合金のアトムプローブ分析結果。 α -Fe が Cu クラスターに隣接して析出している⁽²⁸⁾。

な試料においても、図8に示されるように Cu 原子のクラスターが存在することが認められた⁽⁴⁰⁾。Cu 原子はクラスター形成に際して Fe 原子と置換すると考えられ、Cu クラスターの部分では Fe の濃度だけが減少しており、Zr と B の濃度にはなんら影響を与えていない。図9は非晶質相から α -Fe が核生成した初期段階の状態のアトムプローブ分析結果であるが⁽²⁸⁾、Cu クラスターに隣接して α -Fe の初晶が認められる。この結果は Fe-Zr-B-Cu 合金においても結晶化以前に形成される Cu クラスターが、 α -Fe の核生成サイトとして作用することを裏付ける結果であると解釈される。

このようにアトムプローブはサブナノスケールで合金の局所濃度を軽元素を含めて定量的に分析することができるので、非晶質合金からのナノ結晶形成過程を研究するための理想的な実験手法であるといえる。しかしアトムプローブは局所構造に関する情報をえることができないので、ナノ結晶組織形成過程を構造変化を含めて理解するためには、高分解能電子顕微鏡やEXAFSなどの局所構造解析手法と併用することが重要である。

3. 結 言

本稿ではアトムプローブを応用することにより明らかとなった非晶質合金のナノ結晶化のメカニズムを固相変態の立場から論じた。近年電界放射型電子顕微鏡の実用化により分析電子顕微鏡の空間分解能はめざましく発展したが、合金の相変態の過程を理解する上で極めて重要な情報となる極微小領域からの濃度プロファイルを得ることのできる実験手法はアトムプローブ以外にはない。また電子顕微鏡と異なり、アトムプローブはマトリクス中に析出した微小析出物の濃度や母相/析出物界面の濃度も、母相の影響を受けることなく分析できるという特徴も有している。したがって、ナノスケールでの固相変態による組織形成を論じる場合にはアトムプローブのデーターは極めて有用である。本稿では1次元アトムプローブによる解析結果だけを示したが、最近開発された3次元アトムプローブ⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁷⁾を用いれば、サブナノメートルの分解能で軽元素を含めた合金中の元素の分布をほぼ定量的に20 nm×20 nm×50 nm程度の実格子空間で表示できる。これらの具体的な応用例はすでに本誌の最近の解説記事で紹介した⁽⁶⁾⁽⁷⁾ので、本稿では重複を避ける意味であえて割愛している。材料の組織が微細になればなるほどアトムプローブはその真価を発揮するようになるので、ナノ組織を有する金属材料が次世代の新しい材料として注目されるにつれて、アトムプローブ分析法の重要性はこれまでに増して益々高まるものと考えられる。

本稿で紹介したナノ結晶化の研究は東北大学金属材料研究所 井上明久教授との共同研究である。また極めて困難な実験をすすめる多くの有用なデーターを出された桜井研究室客員研究員の張援さんに謝意を表します。

文 献

- (1) K. Hono, T. Hashizume and T. Sakurai: Surf. Sci., **266**(1992), 506.
- (2) K. Hono, R. Okano, T. Saeda and T. Sakurai: Appl. Surf. Sci., **87/88**(1995), 453.
- (3) 宝野和博, 桜井利夫: 日本金属学会会報, **31**(1992), 900.
- (4) 宝野和博, 桜井利夫: 日本応用磁気学会誌, **18**(1994), 15.
- (5) 宝野和博, 桜井利夫: 表面科学, **16**(1995), 127.
- (6) 宝野和博, 岡野 竜, 桜井利夫: まてりあ, **34**(1995), 578.

- (7) 宝野和博: まてりあ, **35**(1996), 267.
- (8) K. Hono and T. Sakurai: Ann. Chim. Fr., **18**(1993), 311.
- (9) K. Hono, Y. Zhang, A. Inoue and T. Sakurai: Mater. Trans., JIM, **36**(1995), 909.
- (10) K. Hono, R. Okano, K. Takanashi, H. Fujimori, Y. Maeda and T. Sakurai: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **384**(1995), 507.
- (11) R. Wagner: *Field-Ion Microscopy Crystals-growth, properties, and applications*; Vol. 6, Springer-Verlag, Berlin, (1982).
- (12) M. K. Miller and G. D. W. Smith: *Atom-Probe Microanalysis: Principles and Applications to Materials Problems*, MRS, Pittsburgh, (1989).
- (13) 宝野和博, 桜井利夫: 軽金属, **42**(1992), 236.
- (14) A. Cerezo, T. J. Godfrey and G. D.W. Smith: Rev. Sci. Instrum., **59**(1988), 862.
- (15) A. Cerezo, T. J. Godfrey, C. R. M. Grovenor, M. G. Hetherington, R. M. Hoyle, J. P. Jakubovics, J. A. Liddle, G. D. W. Smith and G. M. Worrall: J. Microscopy, **154**(1989), 215.
- (16) A. Cerezo, M. G. Hetherington, J. M. Hyde, M. K. Miller, G. D. W. Smith and J. S. Underkoffler: Surf. Sci., **266**(1992), 471.
- (17) D. Blavette, B. Deconihout, A. Bostel, J. M. Sarrau, M. Bouet and A. Menand: Rev. Sci. Instrum., **64**(1993), 2911.
- (18) Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi: J. Appl. Phys., **64**(1988), 6044.
- (19) Y. Yoshizawa and K. Yamauchi: Mater. Trans., JIM, **31**(1990), 307.
- (20) K. Hono, K. Hiraga, Q. Wang, A. Inoue and T. Sakurai: Acta Metall. Mater., **40**(1992), 2137.
- (21) K. Hono, J.-L. Li, Y. Ueki, A. Inoue and T. Sakurai: Appl. Surf. Sci., **67**(1993), 398.
- (22) K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **31**(1990), 743.
- (23) K. Suzuki, A. Makino, N. Kataoka, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **32**(1991), 93.
- (24) K. Suzuki, M. Kikuchi, A. Makino, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **32**(1991), 961.
- (25) K. Suzuki, A. Makino, A.-P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Sci. Eng., **A178/180**(1994), 501.
- (26) Y. Zhang, K. Hono, A. Inoue, A. Makino and T. Sakurai: Acta Mater., **44**(1996), 1497.
- (27) T. Nakajima, E. Kita and H. Ino, J. Mater. Sci., **23**(1988), 1279.
- (28) Y. Zhang, K. Hono, A. Inoue and T. Sakurai: to be published.
- (29) A. R. Yavari and O. Drbohlav: Mater. Trans. JIM, **36** in press.
- (30) U. Herold and U. Köster: Proc. 3rd Inter. Conf. Rapidly Quenched Metals, ed. by B. Cantor, Brighton, Metals Society, London, (1978), pp. 281-290.
- (31) K. Hono, Y. Zhang, A. P. Tsai, A. Inoue and T. Sakurai: Scripta Metall. Mater., **32**(1995), 191.
- (32) A. Inoue, Y. Miyauchi, A. Makino and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **37**(1996), 78.
- (33) Y. Zhang, K. Hono, A. Inoue and T. Sakurai: Appl. Phys. Lett. submitted.
- (34) K. Y. Kim, T. H. Noh, I. K. Kang and T. Kang: Mater. Sci. Eng., **A178/180**(1994), 552.
- (35) Y. Hirotsu, M. Uehara and M. Ueno: J. Appl. Phys., **59**(1986), 3081.
- (36) Y. Hirotsu: Mater. Sci. Eng., **A178/180**(1994), 97.
- (37) M. Nakamura, Y. Hirotsu, K. Anazawa, A. Makino, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Sci. Eng., **A179/180**(1994), 487.
- (38) K. Nakazato, Y. Kawamura, A.-P. Tsai and A. Inoue: Appl. Phys. Lett., **63**(1993), 2644.
- (39) A. Inoue, Y. Horio, Y. H. Kim and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **33**(1992), 669.
- (40) Y. Zhang, K. Hono, A. Inoue and T. Sakurai: Scripta Mater., **34**(1996), 1705.