



Title	規則格子合金における表面近傍規則化と熱的外形変化に関する研究
Author(s)	金月, 俊樹
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/122
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

規則格子合金における表面近傍規則化と
熱的外形変化に関する研究

1982

金 月 俊 樹

目 次

第 1 章	序 論	1
1.1	緒 言	1
1.2	電界イオン顕微鏡(FIM)	2
1.3	Ni-Mo 系および Ni-W 系合金の平衡状態図	3
1.4	Ni ₄ Mo および Ni ₄ W の結晶構造	3
1.5	Ni ₄ Mo 合金および Ni-(17.6~19.8)at% W 合金のバルク試料における規則化過程	5
1.6	FIM ティップの熱的外形変化の分類	6
	〈参考文献〉	6
第 2 章	Ni ₄ Mo 合金における表面近傍規則化	9
2.1	緒 言	9
2.2	実験方法	9
2.3	実験結果	11
2.3.1	880~835℃ での焼鈍	11
2.3.2	825~810℃ での焼鈍	14
2.3.3	760~720℃ での焼鈍	16
2.3.4	670℃ での焼鈍	22
2.4	考 察	23
2.4.1	FIM ティップの内部における不規則-規則変態	23
2.4.1.1	880~860℃	23
2.4.1.2	810℃	24
2.4.1.3	760~720℃	24
2.4.1.4	670℃	25
2.4.2	FIM ティップ表面近傍での不規則-規則変態	25
2.4.2.1	880~835℃	25
2.4.2.2	825~720℃	26
2.4.3	表面低規則度層	26
2.4.4	規則ドメインサイズ	28
2.5	結 論	29
	〈参考文献〉	30
第 3 章	Ni-W 合金における表面近傍規則化	32
3.1	緒 言	32

3.2	実験方法	32
3.3	実験結果	33
3.3.1	950℃での焼鈍	34
3.3.2	920℃での焼鈍	37
3.3.3	860℃での焼鈍	39
3.3.4	740～680℃での焼鈍	41
3.4	考察	42
3.4.1	950℃ ($0.98 T_c$)における選択的表面規則化	42
3.4.2	920～860℃ ($0.96 T_c \sim 0.91 T_c$)における表面低規則度層	44
3.4.3	暗く結像するオーバーレイヤー	45
3.5	結論	45
	〈参考文献〉	45
第4章	Ni ₄ Mo合金タイプの熱的外形変化	47
4.1	緒言	47
4.2	実験方法	47
4.3	結果および考察	47
4.3.1	Ni ₄ Mo合金タイプにおけるFCC構造に対応するファセッティング	47
4.3.1.1	835～900℃ (約 $0.7 T_m$)におけるファセッティング	47
4.3.1.2	1000℃近傍 (約 $0.8 T_m$)のファセッティング	48
4.3.1.3	低温 (約 $0.5 T_m$)でのファセッティング	49
4.3.1.4	ファセッティングの温度依存性に対する考察	49
4.3.1.5	規則化が迅速に起こる温度 (約 $0.6 T_m$)でのファセッティング	50
4.3.2	規則相の6種のバリエーションと関連したファセッティング	51
4.4	結論	55
	〈参考文献〉	56
第5章	規則格子合金タイプの熱的外形変化のモデル	57
5.1	緒言	57
5.2	規則格子合金のファセッティングの機構	57
5.3	モデルの検討	60
5.4	結論	62
第6章	D1 _a 型A ₄ B合金の表面エネルギー	63
6.1	緒言	63
6.2	理論	63

6.2.1	モデル	63
6.2.2	表面におけるブロークンボンドベクトルの数と表面エネルギー	65
6.3	数値計算	68
6.3.1	原子対相互作用エネルギー	68
6.3.2	結果	71
6.3.2.1	表面エネルギー	71
6.3.2.2	平衡形状	72
6.4	考察	75
6.4.1	表面エネルギー等高線	75
6.4.2	平衡形状	75
6.5	結論	75
	<参考文献>	76
第7章	A_4B 合金における $D1_a$ 型規則相の表面核生成	77
7.1	緒言	77
7.2	理論	77
7.2.1	バルク $D1_a$ 型合金における均一核生成	78
7.2.2	$D1_a$ 型合金における表面不均一核生成	80
7.2.3	平面状界面の界面エネルギーの計算	82
7.2.4	球状核の界面エネルギーの計算	83
7.3	数値計算結果	84
7.3.1	バルクにおける均一核生成速度	85
7.3.2	表面における不均一核生成度	85
7.4	考察	89
7.4.1	定常状態の核生成速度	89
7.4.2	過渡状態の核生成速度	90
7.4.3	バルクにおける規則相の核生成	91
7.4.4	核生成速度が極大となる温度	93
7.5	結論	93
	<参考文献>	94
第8章	$D1_a$ 型 A_4B 合金の表面近傍平衡規則度	95
8.1	緒言	95
8.2	理論	95
8.2.1	バルク理論	95

8.2.2	表面近傍理論	98
8.3	数値計算の方法および結果	102
8.4	考察	106
8.4.1	バルク	106
8.4.2	表面近傍	106
8.4.2.1	表面偏析がない場合	106
8.4.2.2	表面偏析がある場合	107
8.5	結論	109
	〈参考文献〉	109
第9章	Ni ₄ Mo合金の電界応力誘起双晶変形	111
9.1	緒言	111
9.2	実験方法	111
9.3	結果および考察	111
9.4	結論	119
	〈参考文献〉	119
第10章	総括	120
付録1.	ループに沿う温度分布	122
付録2.	試料チップ軸方向の温度分布	124
付録3.	平均規則ドメインサイズの測定方法	127
	〈参考文献〉	129
	謝辞	129

第1章 序 論

1.1 緒 言

近年、工業の発達に伴い種々の特性を備えた材料が開発され、またその開発の必要性が強まって来ている。その中でもバルク材料の特性のみならず材料固体表面と環境との相互作用に関連した特性が重要な役割りを演じているものが少なくない。このような固体の表面現象が関与している分野として、腐食・酸化、表面処理、摩耗、潤滑、粉体・焼結、接着、触媒などが挙げられる。いつれの分野でも新材料の開発のため、表面の性質を科学的に理解する必要に迫られている。一般に、実用材料における表面現象は多数の因子を含んでおり複雑である。従って、これらの現象を理解して行く1つの方法論として、原子的に清浄な表面を用いるなどの、できるだけ単純な条件の下で材料表面の性質を調べ、これを出発点として順次複雑な現実問題へと展開し、本質を明らかにすることが考えられている。金属材料の分野においては、このようなアプローチの第一歩として、単体金属では、種々の方位における表面およびその近傍の構造、電子状態、原子運動状態（振動および拡散）などが調べられてきている。また、合金の場合にはこれらの性質に更に表面化学組成が加わる。金属学的立場に立つての合金表面およびその近傍での組成に関する研究では、希薄合金に関する表面偏析の研究が多い。^{1)~3)}合金表面の性質は組成だけでなく、表面での異種原子の配列にも強い関連があると考えられる。従って、合金の表面近傍における異種原子の配列（規則化）を調べることは、表面を把握理解する上で必要なことと考えられる。しかしながら、規則合金における不規則-規則変態に関する研究はバルクにおけるものが大半であり、表面近傍での不規則-規則変態の研究は、低速電子線回折法によるCu₃Au合金に関する数例^{4)~6)}を見るにすぎない。

電界イオン顕微鏡(FIM)⁷⁾は表面を観察する手段であり、その試料ティップ表面は清浄で原子的に滑めらかな種々の方位の結晶面から構成されている。従って、FIMによれば、種々の方位の表面で起こる規則化の様子を同時に同条件で観察することが可能である。また、電界蒸発法により表面原子を一層づつ剝離させることができるので、電界蒸発の各段階におけるFIM像から試料表面だけでなく同一試料内部の様子をも知ることができる。よって、FIM法は合金の表面およびその近傍で起こる規則化の様子を調べるのに極めて有力な手段であると言える。

ところで、合金表面近傍での規則化の挙動を調べるには、(a)その合金のバルク状態での規則化の挙動がよく調べられている必要がある。(b)また、FIMでは試料に強い電界が加わるので、そのような電界の下でも安定したFIM像が得られる合金でなければならない。(c)更に、合金の成分元素は、前述の表面現象が関与している分野で用いられる実用金属材料の成分元素を含んでいることが望ましい。これらの条件を満たすものとしてNi₄Mo合金が挙げられる。この合金は現在までに、透過電子顕微鏡やFIMによりバルク状態における規則-不規則変態がかなり詳しく調べられており^{8)~14)}条件(a)および(b)を満たす。また、Ni-Moを基礎にした合金が耐食性合金として実用化されていること、更にNiは化学反応の触媒として使用され、その合金の表面の性質の基本的理解が望まれている点から条件(c)をも満たす。

一方、よく知られているようにバルク合金のBragg-Williamsモデルは、その単純さにも拘わらず、規則格子合金の本質をよく表わす。従って、Bragg-Williamsモデルを表面近傍に適用することにより、表面近傍の性質を理論的に把握できることが期待できる。

このような観点から、本研究は規則格子合金表面近傍での規則化に対する基礎的知見を得るため、主としてその一例であるNi₄Mo合金に関して、FIMによる実験的手段とBragg-Williamsモデルによる理論的手段の両面から行なわれたものである。

本論文は10章から構成されており、第1章では、FIMについて概略の説明を行ない、Ni₄MoおよびNi₄W合金の結晶構造、それらのバルク状態における規則化過程等に関する既知の事項について述べる。

第2章では、Ni₄Mo合金の表面近傍での規則化の様子をFIMにより調べ、規則化の様子が著しく表面方位に依存することを明らかにする。また、中温(760~720℃)では内部に比し規則度の低い表面層が生じることを明らかにする。

第3章では、Ni₄Moと同じ結晶構造を有するNi₄W規則相に関して、Ni-16.6 at %W合金の表面近傍での規則化の様子をFIMにより調べNi₄Mo合金の結果と比較する。

第4章では、FIMによりNi₄Mo合金試料の外形変化の様子を調べ、外形変化が表面近傍の規則化と強く関連していることを明らかにする。

第5章では、規則格子合金試料チップの外形変化に関するモデルを提案し、第4章で得られたFIMによる観察結果と比較して妥当なモデルを決定する。

第6章では、合金の表面近傍規則化と外形変化に強い関連性の有る表面エネルギーの異方性を、D1_a型A₄B合金についてブロークンボンドモデルを用いて理論的に調べ、第4章の結果と比較する。

第7章では、D1_a型A₄B合金における規則相の表面核生成速度を理論的に計算し、核生成速度が表面方位に強く依存することを明らかにし、また中温では内部より表面で規則化が遅れることを示し、第2章の結果を説明する。

第8章では、Bragg-Williamsモデルを用いてD1_a型A₄B合金の表面近傍での熱的平衡状態における長範囲規則度を理論的に調べ、平衡状態において内部より表面近傍で規則度が低いことを明らかにする。

第9章では、焼鈍により外形変化の起った規則Ni₄Mo合金チップに加わる強い電界応力によって生じた変形双晶を含むFIM像の解析方法を提案し、変形が双晶化と迂りの両方により起ったことを明らかにする。

最後に、第10章では、第2章から第9章に亘る内容を総括し結論づける。

1. 2 電界イオン顕微鏡 (F I M)

FIMは1951年 Müller¹⁵⁾により発明された顕微鏡であって、液体窒素温度以下に冷却した、200~1000 Å程度の曲率半径の先端を持つ針状試料(チップと呼ぶ)を高真空の鏡体内に置き、そこへHeやNe等の気体(結像ガスと呼ぶ)を導入し試料に正の高電圧を印加して、結像ガスをチップ表面上で陽イオン化⁷⁾させることにより、表面原子のイオン像を蛍光面上に結像させる装置である。倍率は10⁶倍前後に達し、個々の原子を解像できる程の高分解能を有している。

通常、新しく作成されたチップでは、正の高電圧を印加して先端に強い電界を作り、チップ表面原子を陽イオン化して表面から取り除き(電界蒸発⁷⁾)、その先端が半球に近い形状(電界蒸発最終形状)になるようにする。電界蒸発最終形状に達したチップの先端表面は原子レベルで見ると多数の方位の結晶面の包絡面であり、FIM像では多数の方位の結晶面を同時に見ることができる。チップを電界蒸発させているとき、FIM像では結晶面の積層に対応した同心円状のリング(ステップリング、step ring)が結晶面の中心に対応する同心円の中心に向かって収縮しているように見え1原子層ずつ正確に数えながら電界蒸発させることができる。

2元合金のFIM像では、どちらか一方の原子種のみが明るく結像し、他方は殆んど結像しないか、あるいは暗く結像する。従って、1つの原子面上の2種の原子の配列を知ることができる。規則Ni₄Mo合金では、Mo原子が、¹⁶⁾ ¹⁷⁾ 規則Ni₄W合金ではW原子が¹⁸⁾明るく結像することが知られている。

1.3 Ni-Mo系およびNi-W系合金の平衡状態図

Ni-Mo系合金の平衡状態図^{19) 20)}のNi側の部分を図1-1に示す。Ni中にMoが固溶する相は α 相と呼ばれ、面心立方構造(FCC)である。高温 α 相領域から焼入れた合金は、X線および電子線回折において、FCC基本反射に加え $\{1\frac{1}{2}0\}$ の位置に散漫反射を示し、短範囲規則状態にある。^{8) 21) 22)}この状態の実体はまだ充分明らかにされていないが、この状態の合金のFIM像はMo原子に対応すると考えられる輝点クラスターのランダムな分布を示すこと^{11) 12)}から、長範囲規則構造を持つ微細なドメインから成る(マイクロドメイン^{9) 21) 23)})とは考え難く、Moクラスターの存在が関係しているという説が有力である。^{24) 25)} Ni_4Mo 規則相は β 相と呼ばれ、規則体心正方構造(BCT)($D1_a$ 型)²⁶⁾である。この構造については第1.4節で説明する。

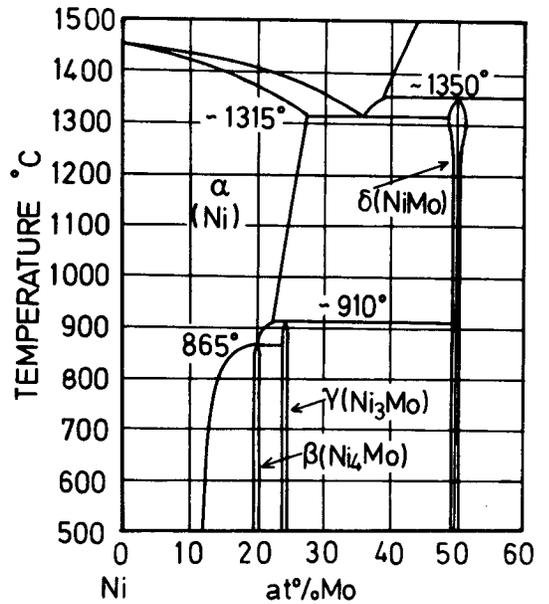


図1-1. Ni-Mo系合金のNi側平衡状態図。^{19) 20)}

Ni-W系合金の平衡状態図²⁷⁾を図1-2に示す。Ni中にWが固溶する相は α 相と呼ばれ、FCC構造である。Moに較べWは固溶限が小さく20 at%に達しない。高温 α 相領域から焼入れたNi-14.6 at%W合金のX線回折図形には、Ni-Mo系合金と同様な位置に反射を示し、短範囲規則状態にある。^{28) ~ 29)} 短範囲規則状態に関する研究はNi-Mo系合金の場合より少なく、その実体は明らかでないが、FIM像においては、Ni-Mo系合金と類似の、W原子に対応すると考えられる輝点クラスターのランダムな分布を示す。^{14) 30)} Ni_4W 規則相は β 相と呼ばれ $D1_a$ 型構造である。³¹⁾ Ni_4W 規則相の安定温度範囲は $970(\pm 10)^\circ C$ ²⁷⁾以下であって、それ以上の温度では、この組成の合金は α 相とW中にNiが固溶した γ 相に分離している。この状態から冷却すると $970^\circ C$ で包析反応が起こる。従って、純粋の不規則-規則変態は起こらないが、本論文ではこの温度を便宜上、不規則-規則変態臨界温度 T_c と呼ぶことにする。

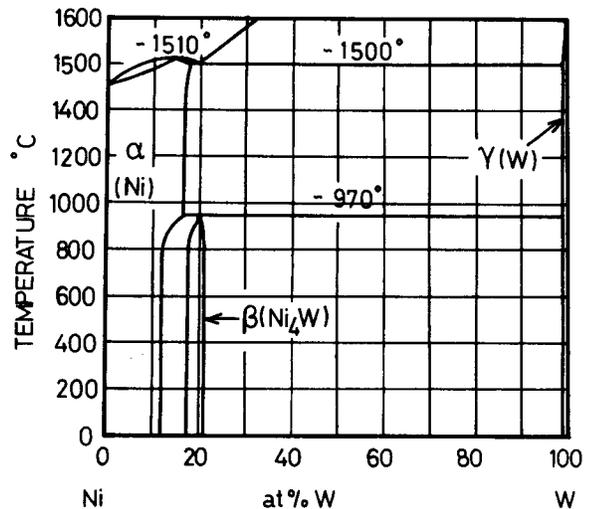


図1-2. Ni-W系合金の平衡状態図。²⁷⁾

1.4 Ni_4Mo および Ni_4W の結晶構造

第1.3節で述べたように、 Ni_4Mo および Ni_4W の結晶構造は規則体心正方構造(BCT)($D1_a$ 型)である。^{26) 31)} その模式図を図1-3に示す。 Ni_4Mo の規則BCT格子の3軸 a' 、 b' および c' の格子定数はそれぞれ 5.727 \AA 、 5.727 \AA および 3.566 \AA である。²⁶⁾ また、 $c'/a' = 0.986\sqrt{2/5}$ であって原子の種類を区別しなければ c 軸が a 、 b 軸に較べて僅かに(1.4%)短いFCT構造である。また、 Ni_4W の場合は $a' = 5.730 \text{ \AA}$ 、 $b' = 5.730 \text{ \AA}$ 、 $c' = 3.553 \text{ \AA}$ であ

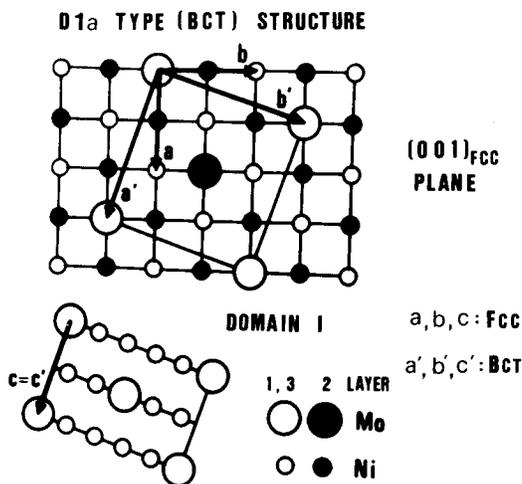


図1-3. D1_a型規則構造。紙面は{001}_{FCC}面に対応する。a, b, cはFCC格子の基底ベクトル、a', b', c'は規則BCT格子の基底ベクトルである。軸関係は表1-1のバリエントIに関して示してある。大きい丸はMo(W)原子、小さい丸はNi原子を示す。丸の白黒は{001}_{FCC}面の積層を表わしており、白は第1および第3層黒は第2層を示す。

表1-1. α格子に対する、β格子の6種のバリエントの軸関係。a, b, cはα(FCC)格子の基底ベクトル、a', b', c'はβ(BCT)格子の基底ベクトルである。規則化の際の正方化歪は無視されている。

Variant	a'	b'	c'
I	(1/2)(3a-b)	(1/2)(3b+a)	c
II	(1/2)(3a+b)	(1/2)(3b-a)	c
III	(1/2)(3b-c)	(1/2)(3c+b)	a
IV	(1/2)(3b+c)	(1/2)(3c-b)	a
V	(1/2)(3c-a)	(1/2)(3a+c)	b
VI	(1/2)(3c+a)	(1/2)(3a-c)	b

Fundamental Plane Superlattice Plane

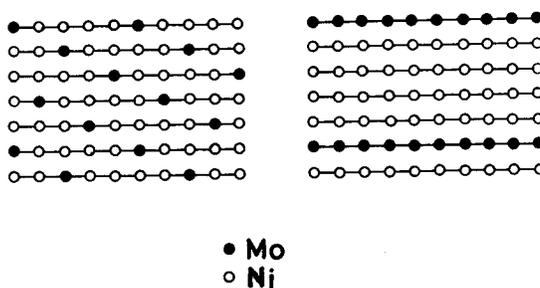


図1-4. 基本格子面と規則格子面の説明図。図は模式的に示されている。横線は原子面の積層を表わす。基本格子面は各積層が同等でありNiとMo(W)が4:1の比率で存在する。規則格子面は4枚のNi層と1枚のMo(W)層の積み重ねから成っている。

って、 $c'/a' = 0.980\sqrt{2/5}$ である。³¹⁾ 原子の種類を区別しなければFCC構造である。

この規則格子が不規則αマトリックス中に形成するには、6通りの異なる方位の取り方がある。²²⁾ その各々の取り方に対して5通りの逆位相シフトがある。この6通りの異なる方位を持つ規則相を規則相のバリエント(variant)と呼ぶことにする。表1-1に、6種のバリエントとαマトリックスとの軸関係を示す。そこでは規則化による正方化歪は無視している。

FIM像における結晶面の極のステップリングの相対的な大きさと面指数とを対応づける³²⁾ため、結晶面の指数{h k l}は通常のMiller指数{h' k' l'}に対して次のように取る。FCC格子では、h', k', l'がすべて奇数であれば、

$$h = h', \quad k = k', \quad l = l' \quad \dots \quad (1.1)$$

とし、h', k', l'の中に偶数と奇数の両方があれば、

$$h = 2h', \quad k = 2k', \quad l = 2l' \quad \dots \quad (1.2)$$

とする。BCT格子では $h' + k' + l'$ が偶数であれば、

$$h = h', \quad k = k', \quad l = l' \quad \dots \quad (1.3)$$

とし、 $h' + k' + l'$ が奇数であれば、

$$h = 2 h', \quad k = 2 k', \quad l = 2 l' \quad \dots\dots\dots (1.4)$$

とする。このように決めた面指数は、低指数である程、FIM像におけるステップリングが大きい。

規則BCT格子では、すべての結晶面 $\{HKL\}_{BCT}$ ($H + K + L = \text{奇数} \times 2$) は、基本格子面 (fundamental plane) と規則格子面 (superlattice plane) に分類される。基本格子面では連続する各原子層は同等であって、Ni 80% と Mo (W) 20% の化学量論組成を有する。規則格子面では各原子層は Ni 原子のみから成っているか、又は Mo (W) 原子のみから成っており、Mo (W) 原子層は 5 層おきに存在する。基本格子面と規則格子面の模式図を図 1-4 に示す。基本格子面 $\{HKL\}_{BCT}$ は、表 1-1 のバリエント I、III および V では、

$$H + 2K = 5m \quad (m \text{ は整数}) \quad \dots\dots\dots (1.5)$$

を満たす面であり、バリエント II、IV および VI では、

$$2H + K = 5m \quad \dots\dots\dots (1.6)$$

を満たす面である。規則格子面 $\{HKL\}_{BCT}$ は、バリエント I、III および V では、

$$H + 2K \neq 5m \quad \dots\dots\dots (1.7)$$

を満たす面であり、バリエント II、IV および VI では、

$$2H + K \neq 5m \quad \dots\dots\dots (1.8)$$

を満たす面である。

1.5 Ni₄Mo 合金および Ni - (17.6 ~ 19.8) at% W 合金のバルク試料における規則化過程

高温 α 相領域から焼入れた Ni₄Mo 合金を T_C 以下の温度で恒温焼鈍すると、FCC 構造の短範囲規則マトリックス中に 6 種のバリエントの規則相が核生成し成長する。^{8) 10)~12)} Guthrie と Stansbury³³⁾によれば、Ni₄Mo 合金の不規則-規則変態に関する時間・温度・変態 (TTT) 曲線は C 字型をしており、その鼻の温度範囲は 710 ~ 775°C であり鼻の中心温度は 750°C である。Yamamoto ら^{11) 12)}によれば、規則化過程は、鼻の温度以下では均一核生成・成長であるが、鼻より高温で焼鈍する場合は、焼鈍開始の際の昇温過程における昇温速度により異なる。すなわち、昇温速度が小さければ、核生成頻度の高い鼻の温度に滞在する時間が長くなり、均一核生成・成長となるが、昇温速度が大きければ鼻の温度部分の影響を受けずに恒温焼鈍温度に達し、規則化過程は不均一核生成・成長となる。

Epreman と Harker³¹⁾によれば、高温 ($\alpha + \gamma$) 領域から焼入れた Ni-(17.6~19.8) at% W 合金を T_C 以下の温度で恒温焼鈍する際、 β 相の形成の機構は恒温焼鈍温度により異なる。950°C のような高温では、 γ 相と α 相が徐々に無くなり、化学量論組成に近い β 相が通常の核生成・成長をする。また、750°C 以下のような低温では、 α 相中で不規則-規則反応が起こり、化学量論組成からずれた β 相が生じる。このことから、彼らは³¹⁾ β 相の高 Ni 側の安定範囲は

少なくとも 17.6 at %W に及んでいるとした。また、Tong と Washburn¹⁸⁾ は、FIM による研究から Ni₄W 合金における規則相の形成過程に関し Epreman と Harker³¹⁾ の結果と同じ結果を得ており、 β 相の高 Ni 側の安定範囲は少なくとも 16.4 at %W まで及んでいるとした。

1. 6 FIM ティップの熱的外形変化の分類

タングステンなどの高融点金属の針状試料ティップを高温にしたときの外形変化については、現在まで、FIM や電界放出顕微鏡 (FEM) により詳しく調べられてきている。^{34)~48)} ティップの熱的な外形変化の特徴は、次のように分類されている。対応する模式図を図 1-5 に示す。

(i) ティップ先端における平均曲率半径が増大する (ブランチング blunting)。^{34) 35)}

(ii) 低い表面エネルギーを有する結晶面の面積が増大する (ファセッティング、faceting)。^{35) 36)}

(iii) 低い表面エネルギーを有する結晶面が新しく出現する (ヒルおよびヴァレイ型のファセッティング、faceting of the hill and valley type)。^{38) 39)}

(iv) ティップに高電界が加わっている場合、半球状ティップが多面体状になり、或る領域が突出する。(ビルドアップ、build-up)。^{40)~43)}

(v) 或る領域が窪む (ホローウィング、hollowing)。³⁹⁾

なお、(iv) の処理はレモールドニング (remolding) と呼ばれる^{41)~43)} ことがある。

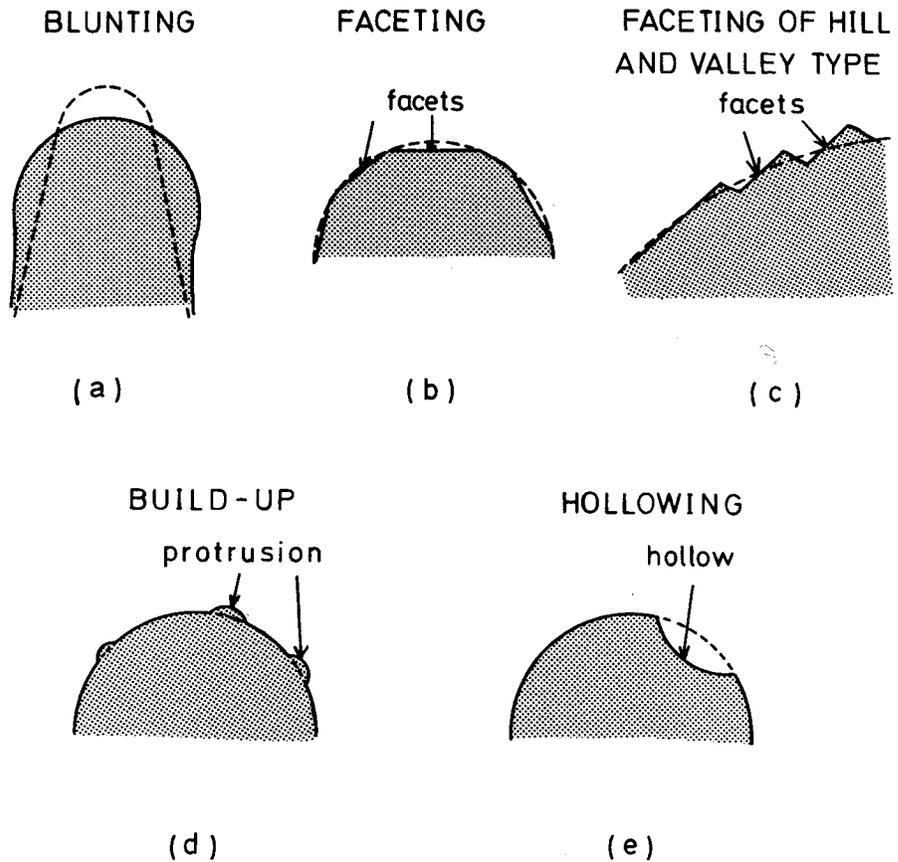


図 1-5. ティップ外形変化の特徴による分類。(a) ブランチング。(b) ファセッティング。(c) ヒルおよびヴァレイ型のファセッティング。(d) ビルドアップ。(e) ホローウィング。

< 参 考 文 献 >

- 1) C.R.Helms and K.Y.Yu: J.Vacuum Sci.Technol. 12 (1975) 276.
- 2) Y.S.Ng and T.T.Tsong: Surface Sci. 78 (1978) 419.

- 3) C.Leygraf, C.Hultquist, S.Ekelund and J.C.Erikson:Surface Sci. 46 (1974) 157.
- 4) V.S.Sundaram, B.Farrell, R.S.Alben and W.D.Robertson:Phys. Rev.Letter. 31 (1973) 1136.
- 5) V.S.Sundaram, R.S.Alben and W.D.Robertson:Surface Sci. 46 (1974) 653.
- 6) H.C.Potter and J.M.Blakely: J.Vacuum Sci.Technol.12 (1975) 635.
- 7) E.W.Müller and T.T.Tsong: *Field Ion Microscopy* (American Elsevier, New York, 1969)
- 8) T.Saburi, K.Komatsu and S.Nenno:Philos.Mag. 20 (1969) 1091.
- 9) P.R.Okamoto and G.Thomas:Acta Met. 19 (1971) 825.
- 10) B.Chakravarti, E.A.Starke Jr. and B.G.LeFevre: J.Materials Sci. 5 (1970) 394.
- 11) M.Yamamoto, S.Nenno, M.Futamato and S.Nakamura: Japan. J. Appl. Phys. 11 (1972) 437.
- 12) M.Yamamoto, M.Futamato, S.Nenno and S.Nakamura: *20th Intern. Field Emission Symp.* (Penn. State Univ., 1973) P.44
- 13) T.Saburi, E.Kanai and S.Nenno: J.Less Common Metals 37 (1974) 54.
- 14) M.Yamamoto, S.Nenno, Y.Izumi and F.Shohno: *Proc. Intern. Symp. on Application of FIM to Metallurgy.* (Lake-Yamanaka, 1976) P.112
- 15) E.W.Müller: Z. Phys. 131 (1951) 136.
- 16) R.W.Newman and J.J.Hren: Philos.Mag.16 (1967) 211.
- 17) R.W.Newman and J.J.Hren: Surface Sci. 8 (1967) 373.
- 18) H.C.Tong and J.Washburn: Crystal Lattice Defects 2 (1971) 221.
- 19) M.Hansen and K.Anderko: *Constitution of Binary Alloys 2nd ed.* (McGraw-Hill, New York, 1958) P.968
- 20) R.P.Elliott: *Constitution of Binary Alloys, 1st Suppl.* (McGraw-Hill, New York, 1965) P.622
- 21) J.E.Spruiell and E.E.Stansbury: J.Phys. Chem. Solids 26 (1965) 811.
- 22) E.Ruedl, P.Delavignette and S.Amelinckx: Phys. Status Solidi 28 (1968) 305.
- 23) S.K.Das, P.R.Okamoto, P.M.J.Fisher and G.Thomas: Acta Met. 21 (1973) 913.
- 24) D.de Fontaine: Acta Met. 23 (1975) 553.
- 25) 山本雅彦: 工学博士論文 (1977, 大阪大学)
- 26) D.Harker: J.Chem. Phys. 12 (1944) 315.
- 27) M.Hansen and K.Anderko: *Constitution of Binary Alloys, 2nd ed.* (McGraw-Hill, New York, 1958) P.1057
- 28) H.G.Baer: Z.Metallkd. 56 (1965) 79.
- 29) H.G.Baer: Z.Metallkd. 57 (1966) 318.

- 30) M.Yamamoto, S.Nenno, H.Hotta and T.Hamana : unpublished work.
- 31) E.Epremian and D.Harker : Trans.Metall. Soc. AIME 185 (1949) 267.
- 32) A.J.W.Moore and S.Ranganathan : Philos. Mag. 16 (1967) 723.
- 33) P.V.Guthrie and E.E.Stansbury : USAEC Report ORNL-3078, Oak Ridge National Lab, (1961); through ref. (10)
- 34) J.P.Barbour, F.M.Charbonnier, W.W.Dolan, W.P.Dyke, E.E.Martin and J.K.Tro-
lan : Phys. Rev. 117 (1960) 1452.
- 35) J.L.Boling, W.W.Dolan : J.Appl. Phys. 29 (1958) 556.
- 36) D.W.Bassett : Proc. Roy. Soc. London A 286 (1965) 191.
- 37) S.S.Brenner : Surface Sci. 2 (1964) 496.
- 38) G.G.Summers and H.N.Southworth : Surface Sci. 53 (1975) 583.
- 39) S.Nishigaki, S.Nakamura and T.Kuroda : Japan. J.Appl.Phys. 17 (1978) 79.
- 40) P.C.Bettler and F.M.Charbonnier : Phys.Rev. 119 (1960) 85.
- 41) A.V.Crewe, D.N.Eggenberger, J.Wall and L.M.Welter : Rev. Sci. Instrum. 39
(1968) 576.
- 42) S.Nakamura and T.Kuroda : Japan. J.Appl. Phys. 11 (1972) 604.
- 43) 中村勝吾、黒田 司 : 応用物理 42 (1973) 975.

第2章 Ni₄Mo合金における表面近傍規則化*

2.1 緒言

バルクのNi₄Mo合金における不規則—規則変態は、現在までX線回折^{1) 2)}、透過電子顕微鏡^{3)~5)}、電界イオン顕微鏡(FIM)^{2) 4) 6)}などにより調べられて来ている。最近、Yamamotoら^{7)~9)}によるFIM観察により、Ni₄Mo合金の規則化過程の詳細はかなり明らかになった。

ところで、規則合金の表面近傍における規則化の様子を明らかにするには、バルク試料における規則化の様子が十分に知られている必要がある。その意味で、合金の表面近傍の規則化を調べるのに、Ni₄Mo合金は良い対象であると言える。本章では、高温 α 相領域から焼入れたNi₄Mo合金チップを種々の温度でその場焼鈍し、表面近傍の規則化の様式について調べた結果を示し、考察を行なう。

2.2 実験方法

電解ニッケル(純度99.9%)とモリブデン粉末(純度99.9%)をアルミナルツボ中で高周波真空溶解し、Mo-79.9 at%Ni合金(化学分析値)を作成した。この合金組成はほぼNi₄Mo組成であり、以後Ni₄Mo合金とよぶ。合金の铸塊を熱間鍛造、スウェージした後、線引きにより直径0.16mmの細線を得た。この細線を数cmの長さに切断し、1100℃の α 相領域内で48時間真空焼鈍した後、氷水中に焼入れた。FIM観察用の試料チップはこの細線を濃塩酸中で電解研磨することにより作成した。本観察で使用したFIM装置は、特別の場合を除き、試料温度検出用の4端子を持ったコールドフィンガーを装備した総ガラス製のものである。

試料チップをFIM中で焼鈍する際、試料の焼鈍前の初期形状が結果に影響するかもしれないので、試料の初期形状を同一にする必要があると考えられる。このため、まず第一に試料チップはすべて液体窒素温度に冷却し、一定のヘリウムガス圧(約 3×10^{-3} Torr)の下で電界蒸発させ電界蒸発最終形状にした。参考文献10)、11)の結果によるとタングステン試料の場合電界蒸発速度の差が少なくとも 10^2 原子層/秒を超えない場合は、電界蒸発最終形状に相違は見られない。Ni₄Mo合金における電界蒸発最終形状の電界蒸発速度依存性はまだ報告されていないが、Ni₄Mo合金の場合もタングステンの場合と同様な傾向があると思われる。したがって、平均電界蒸発速度は、いつれの電界蒸発過程においても一定となるようにした。平均電界蒸発速度の値はFIM像の中心近くの低指数面に関して、毎秒10分の数原子層とした。第二に電界蒸発最終形状に影響を与えると考えられる3つのパラメータ、試料チップの軸方位、試料の柄のテーパ角、および試料チップの断面をできるだけ一定となるようにした。試料軸方位は、細線作成の際の線引きのため、 $[111]_{\text{FCC}}$ 方向に近い方位となった。試料断面は円形状である。試料の柄のテーパ角は、テーパ半角として表2-1に示した。半角の値は1.0度から2.1度である。この程度の半角の値のばらつきは電界蒸発最終形状にあまり影響しないと思われる。このようにして、その場焼鈍前の試料チップ初期形状をほぼ同一とみなされる状態にした。

試料チップが電界蒸発最終形状に達した後、無電界下の真空中(残留ガス圧 8×10^{-8} Torr以下)でその場焼鈍した。試料チップの加熱は、チップ保持のためチップを点溶接した白金ヘアピン状ループ(前もってよく真空焼鈍した0.2mm直径白金線)に直流電流を流すことで行なった。白金ループの温度は白金の電気抵抗の温度依存性¹²⁾から求め

* 本章の一部は、Surface Sci. 103 (1981) 13 に発表。

表 2-1. 使用した Ni₄Mo 合金チップの形状。

Tip	Tip length* (mm)	Semi-taper* angle (deg.)	Annealing temp. (°C)	Average heating rate (°C/s)		
				1st time	2nd time	3rd time
#1	1.7	1.6	880-860	15	36	—
#2	2.2	2.0	865-835	42	—	—
#3	2.4	1.2	825-810	44	34	—
#4	2.1	1.3	760	27	29	27
#5	2.2	1.0	720	14	24	—
#6	2.9	2.1	670	12	22	22

* Tip length and semi-taper angle were obtained from optical microscope observation of the tip.

た。図 2-1 にループ温度測定方法を示す。ループに沿う温度分布は計算により考慮した。その計算方法は付録 1 に示した。また、試料チップの温度は上記の方法により得られたループの温度を基にして、試料チップ軸方向の温度分布を計算することにより求めた。¹³⁾ 計算方法は付録 2 に示した。この計算に必要な熱伝導率および放射率は、Ni₄Mo 合金に関しては未知であるので、Ni₄Mo 合金と組成の似たハステロイ B の値^{14) 15)}を代用した。

その場焼鈍中、残留ガスの圧力の増加は検知されなかった。その場焼鈍後、試料チップを液体窒素温度に急冷し、液体窒素温度又は液体水素温度で FIM (ヘリウムイオン) 像を観察した。

その場焼鈍の際に試料内部で起った構造の変化は、試料チップを注意深く電界蒸発させることにより調べた。電界蒸発した深さを決定するため、着目した 1 つの低指数面 (hkl)_{FCC} の電界蒸発させた原子層の枚数を数えた。本章では、他にことわりがなければ電界蒸発深さは次式で与えられる試料軸方向の深さで表わすことにする。

$$D = Nd_{hkl} / \cos \theta \quad \dots \dots \dots (2.1)$$

ここで D は試料チップ軸方向の電界蒸発深さであり、 N は (hkl)_{FCC} 面の電界蒸発させた原子層の枚数、 d_{hkl} は数

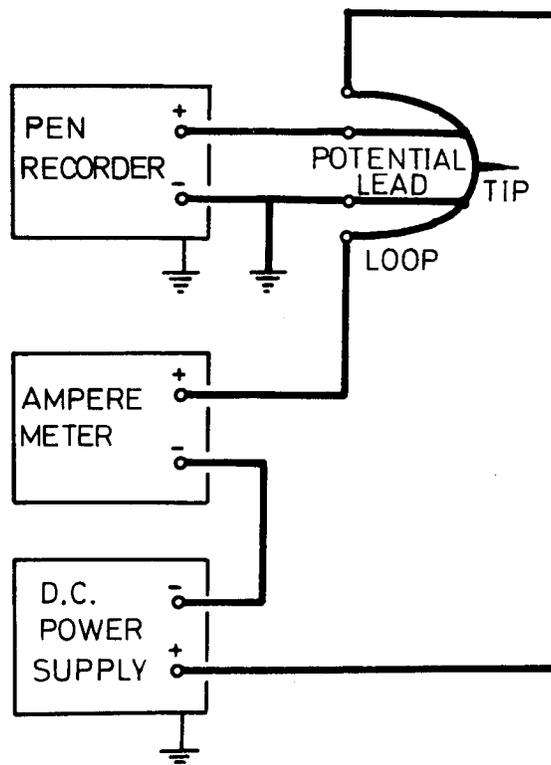


図 2-1. チップ支持ループの温度測定法。ループは 0.2 mm φ 白金線。ポテンシャルリードは 0.1 mm φ 白金線。

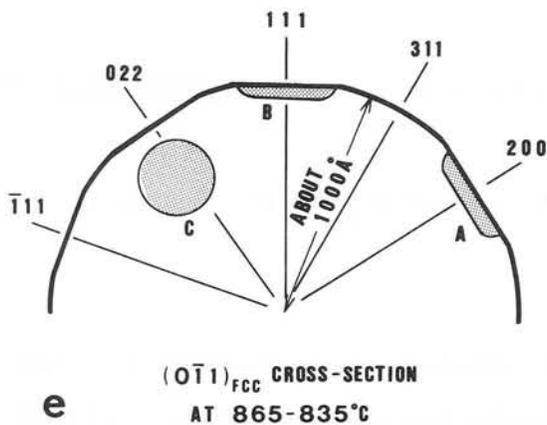
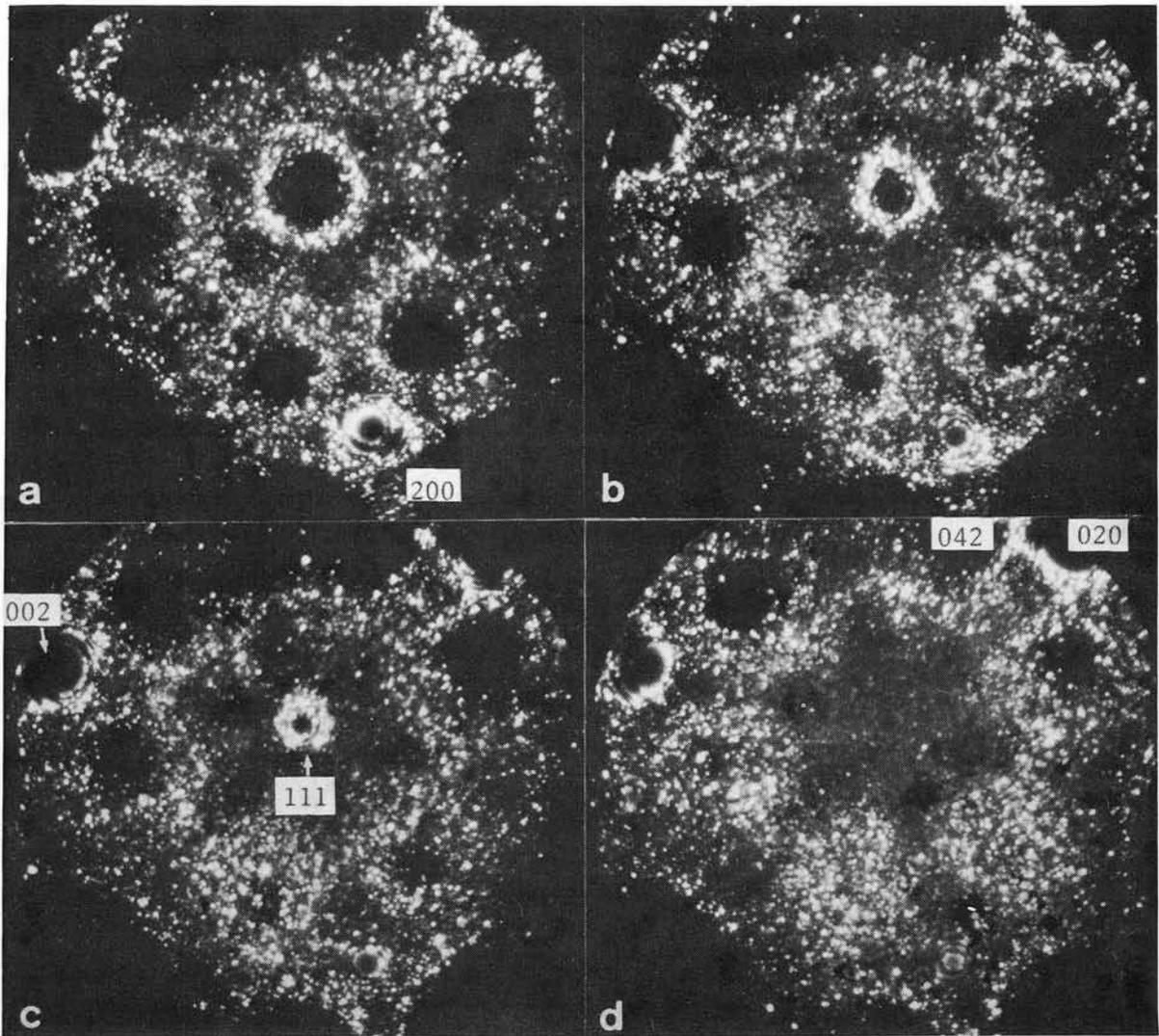


図2-3. 焼入れた Ni_4Mo 合金チップを 865°C で30秒間引きつづき 835°C で290秒間その場焼鈍した後のFIM像。(78K)

(a)~(d)は電界蒸発過程。(a)は焼鈍後、いづらか電界蒸発した後の状態。(23.0 kV) (b)は更に約 11 \AA 電界蒸発後。(23.6 kV) (c)は更に約 5 \AA 電界蒸発後。(23.6 kV) (d)は更に約 40 \AA 電界蒸発後。(23.8 kV) $(111)_{\text{FCC}}$ と $\{200\}_{\text{FCC}}$ 領域で円盤状規則ドメインが見られる。(e)はこのチップの $(0\bar{1}1)_{\text{FCC}}$ 断面模式図。Aは $(200)_{\text{FCC}}$ ファセットで生じた円盤状規則ドメイン。Bは $(111)_{\text{FCC}}$ ファセットで生じた円盤状規則ドメイン。Cはチップ内部で核生成した規則ドメイン。このドメインは $(042)_{\text{FCC}}$ 極の附近で観察された。

$(200)_{\text{FCC}}$ 領域や $(111)_{\text{FCC}}$ 極の周辺部では輝度が高く、明瞭なステップリングが認められ、この領域で規則化が起っていることが判る。この試料を $(200)_{\text{FCC}}$ 極について4原子層(試料軸方向について約 11 \AA)電界蒸発させた後のFIM像が図2-3(b)である。更に、この試料を $(200)_{\text{FCC}}$ 極について2原子層(試料軸方向について

約5 Å)電界蒸発させた後のFIM像が図2-3(c)である。この状態では $(200)_{\text{FCC}}$ 極に在った規則ドメインは電界蒸発により殆んど取り除かれている。従って、 $(200)_{\text{FCC}}$ 極の規則ドメインは、数 $(200)_{\text{FCC}}$ 原子層の厚さであると言える。平坦化により張り出した $(111)_{\text{FCC}}$ 面の端部は電界蒸発され、ステップリングは通常の大きさに成っている。しかし、 $(111)_{\text{FCC}}$ 領域は依然として明るく明瞭なステップリングが見られ、規則相はまだ残留していることが判る。 $(111)_{\text{FCC}}$ 極にある規則ドメインの、輝点(Mo原子に対応する)の配列は $(200)_{\text{FCC}}$ 極の規則ドメインの場合に較べると幾分乱れている。

図2-3(d)は(c)の状態から更に約40 Å電界蒸発させた後のFIM像である。(a)~(c)の $(200)_{\text{FCC}}$ および $(111)_{\text{FCC}}$ 極に在った規則ドメインは電界蒸発により完全に取り除かれている。また、 $(020)_{\text{FCC}}$ および $(002)_{\text{FCC}}$ 極には輝度の高い明瞭なステップリングを呈する別の規則ドメインが見られる。図2-3(d)の状態のチップを更に電界蒸発させるとこの $(020)_{\text{FCC}}$ および $(002)_{\text{FCC}}$ 極の規則相も取り除かれた。一方、FIM像の $(042)_{\text{FCC}}$ 極の近くには新たに規則ドメインが見えた。この極の近傍に対応する表面領域は、この新しい規則ドメインが現われるまでに、相当量電界蒸発していること、またこの規則ドメインは電界蒸発が進むに従ってFIM像上で大きくなっていったことから、この規則ドメインは試料内部で核生成したものであることが判った。以上をまとめると、図2-3(e)に見られるように、 $\{111\}_{\text{FCC}}$ および $\{200\}_{\text{FCC}}$ ファセットの所に円盤状規則ドメインが生じ、その厚さは20 Å弱である。この円盤状ドメインは、チップのその場焼鈍後の電界蒸発過程の極く初期の段階では結像しないことから、ファセットより直径が小さいものと考えられる。これら円盤状規則ドメインの盤面は、結晶学的関係から、 $\{111\}_{\text{FCC}}$ ファセットに生じたものは基本格子 $\{121\}_{\text{FCC}}$ 型面、また $\{200\}_{\text{FCC}}$ ファセットに生じたものは $\{002\}_{\text{BCT}}$ 面又は基本格子 $\{310\}_{\text{BCT}}$ 面である。他の Ni_4Mo チップをほぼ同じ温度でその場焼鈍し、 $\{200\}_{\text{FCC}}$ ファセットに生じた円盤状規則ドメインの輝点の配列は明瞭な4回対称性を示した。このことから考えると $\{200\}_{\text{FCC}}$ ファセットに生じる円盤状規則ドメインの盤面は、 $\{002\}_{\text{BCT}}$ 面であると考えるのが妥当であろう。このことは第7章で述べる表面核生成の理論からも示唆される。また、試料内部で核生成した規則相も観察された。

図2-4のFIM像は、880~860 °Cで焼鈍した Ni_4Mo 合金の表面近傍での規則化の様子を示している。この Ni_4Mo 合金試料チップは予め860 °Cで180秒間その場焼鈍した後、約390 Å電界蒸発させ再度、880 °Cで50秒間、引きつづき860 °Cで530秒間その場焼鈍した。最初の860 °C 180秒間のその場焼鈍の際、FCC格子の比較的低指数面のファセティングなどのチップの形状変化が起ったが、試料表面でも内部でも規則相は観察されなかった。またFIM像中の輝点の分布の様子にも変化は認められなかった。

二度目のその場焼鈍(880 °Cで50秒間、引き続き860 °Cで530秒間)の際にも同じ面がファセティングを起こした。この焼鈍の後、チップを約140 Å電界蒸発させ、図2-4のFIM像を撮影した。 $\{200\}_{\text{FCC}}$ ファセットが大きく発達していたことに加えて $\{200\}_{\text{FCC}}$ 極がFIM像の周辺部にあって、その領域では電界蒸発速度が遅い(第2.3.3節参照)ため、この約140 Åといふかなりの電界蒸発量にもかかわらず、 $\{200\}_{\text{FCC}}$ 面の最上原子層は完全に電界蒸発されず残っている。 $(200)_{\text{FCC}}$ および $(020)_{\text{FCC}}$ 極には輝度の高い、ステップ半リングが見える。液体窒素温度に冷却した Ni_4Mo 合金のHeイオン像では短範囲規則状態のマトリックスに比べて、規則相の輝度が高いこと、またこの節の前半で述べたように860~835 °Cでは $\{200\}_{\text{FCC}}$ 領域で規則化が起こることを考え合せると、この明るいステップ半リングは $\{200\}_{\text{FCC}}$ ファセットに生じた規則相中の $\{002\}_{\text{BCT}}$ 又は基本格子 $\{310\}_{\text{BCT}}$

極のステップリングであろう。この明るいステップリングは $(111)_{\text{FCC}}$ 極に関して数原子層電界蒸発させると消滅した。ティップ軸はほぼ $[111]_{\text{FCC}}$ 方向であるので、 $(111)_{\text{FCC}}$ 面の3原子層が $(200)_{\text{FCC}}$ 面や $(020)_{\text{FCC}}$ 面の2原子層に対応する(式(2.1)参照)。従って、規則ドメインは $(200)_{\text{FCC}}$ や $(020)_{\text{FCC}}$ 極に局在し、焼鈍したティップの表面にあってその厚さは数 $\{200\}_{\text{FCC}}$ 原子層であると言える。その場焼鈍後の約 140 \AA の電界蒸発の初期では $(200)_{\text{FCC}}$ および $(020)_{\text{FCC}}$ ファセット近傍があまり明るく結像していなかったことから考えると、この円盤状規則ドメインの直径は $\{200\}_{\text{FCC}}$ ファセットの直径より小さいと考えられる。このFIM観察の後、ティップを約 200 \AA 電界蒸発させ電界蒸発最終形状とした。この電界蒸発過程で他に規則相は観察されなかった。

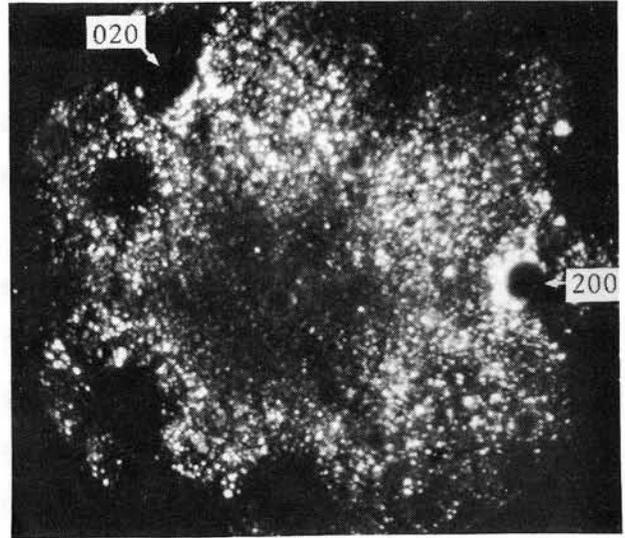


図2-4. 焼入れた Ni_4Mo 合金ティップを 860°C で180秒間焼鈍した後、 390 \AA 電界蒸発させ、再度 880°C で50秒間引き続き 860°C で530秒焼鈍し、 140 \AA 電界蒸発させた後のFIM像。 $(78\text{K}, 25.8\text{kV})$ $\{200\}_{\text{FCC}}$ 領域で円盤状規則ドメインが見られる。

2.3.2 825～810℃での焼鈍

図2-5および図2-6は、 Ni_4Mo 合金ティップに $825\sim 810^\circ\text{C}$ のその場焼鈍と電界蒸発を交互に施した場合のFIM像の変化を示している。焼入れ状態のティップを 810°C で310秒間その場焼鈍した後、ティップの外形変化が観察された。また、ティップ表面に現われた規則相は表面近傍で輝点の配列に乱れが認められた。図2-5(a)は、その後 68 \AA 電界蒸発させた後のFIM像である。A～Eの5個の規則ドメインが見られる。写真中のローマ数字はドメインのタイプを表す。このタイプはYamamotoら¹⁸⁾により開発された Ni_4Mo 合金のFIM像中のドメインの方位の決定法に基づき決定した。これら5個の規則ドメインはFIM像の下部に集中しており、上部では局所半径が大きいため結像していない¹⁹⁾領域が存在する。このことから、規則ドメインが焼鈍中のティップの表面に現われる際、短範囲規則状態のマトリックスより突出する傾向があると考えられる。図2-5(a)の状態での見掛けのドメインの大きさは、ドメインBでは $650 \times 300 \text{ \AA}$ 、ドメインCでは $200 \times 250 \text{ \AA}$ 、またはドメインDでは $250 \times 200 \text{ \AA}$ である。これら規則ドメインはそれぞれ固有の或る深さ範囲内では、電界蒸発するに従って見掛け上大きさが増加した。このことは、これらの規則ドメインの幾何学的中心が試料内部にあることを意味する。一般に核生成した規則ドメインがバルク中で成長するとき、規則相とマトリックスの界面に界面エネルギーの強い方位依存性が無ければ、ドメインは球に近い形状と成ることが考えられる。この様にして生じたドメインを電界蒸発させる際、FIM像上では、初めは小さく見え、電界蒸発が進むにつれ、次第に見掛け上大きくなり、電界蒸発深さがある範囲を超えると再び小さくなっていく。このことから、これらA～Eの規則ドメインは試料内部で核生成成長したものと考えられる。ドメイン形状が球状でないものがあるのは、これらのドメインが成長の際、隣のドメインとぶつかり合い、ドメイン間の喰い合いが起ったためであろう。

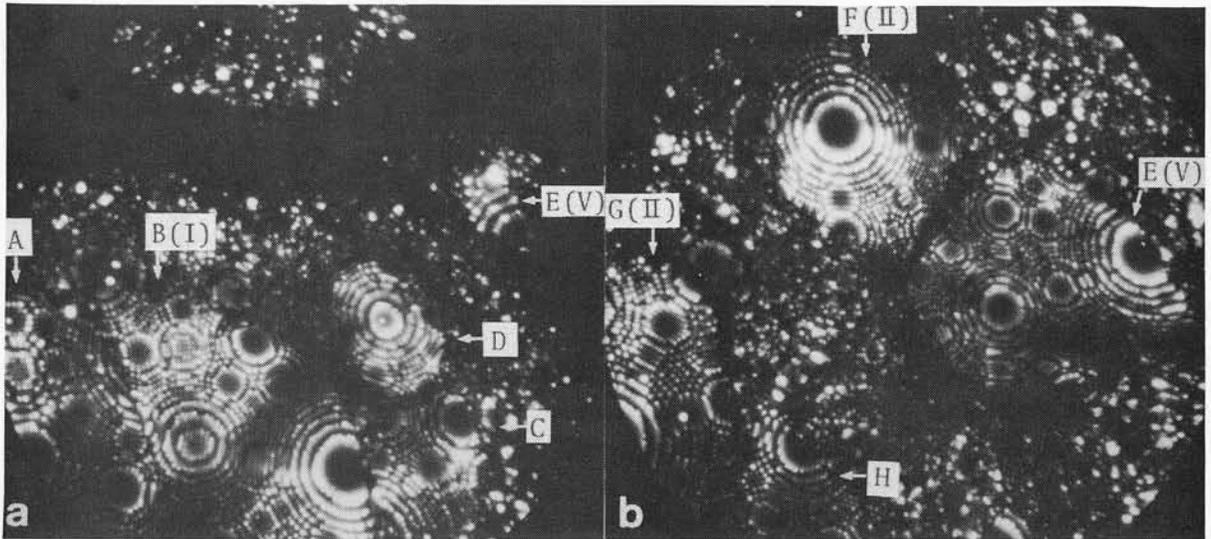


図2-5. 焼入れた Ni_4Mo 合金ティップを 810°C で310秒間焼鈍した後のFIM像。(78K)
 (a)は焼鈍後68 Å電界蒸発した状態。(12.3 kV) (b)は更に343 Å電界蒸発した状態。(13.2 kV)
 規則ドメインがマトリックスと共存している。

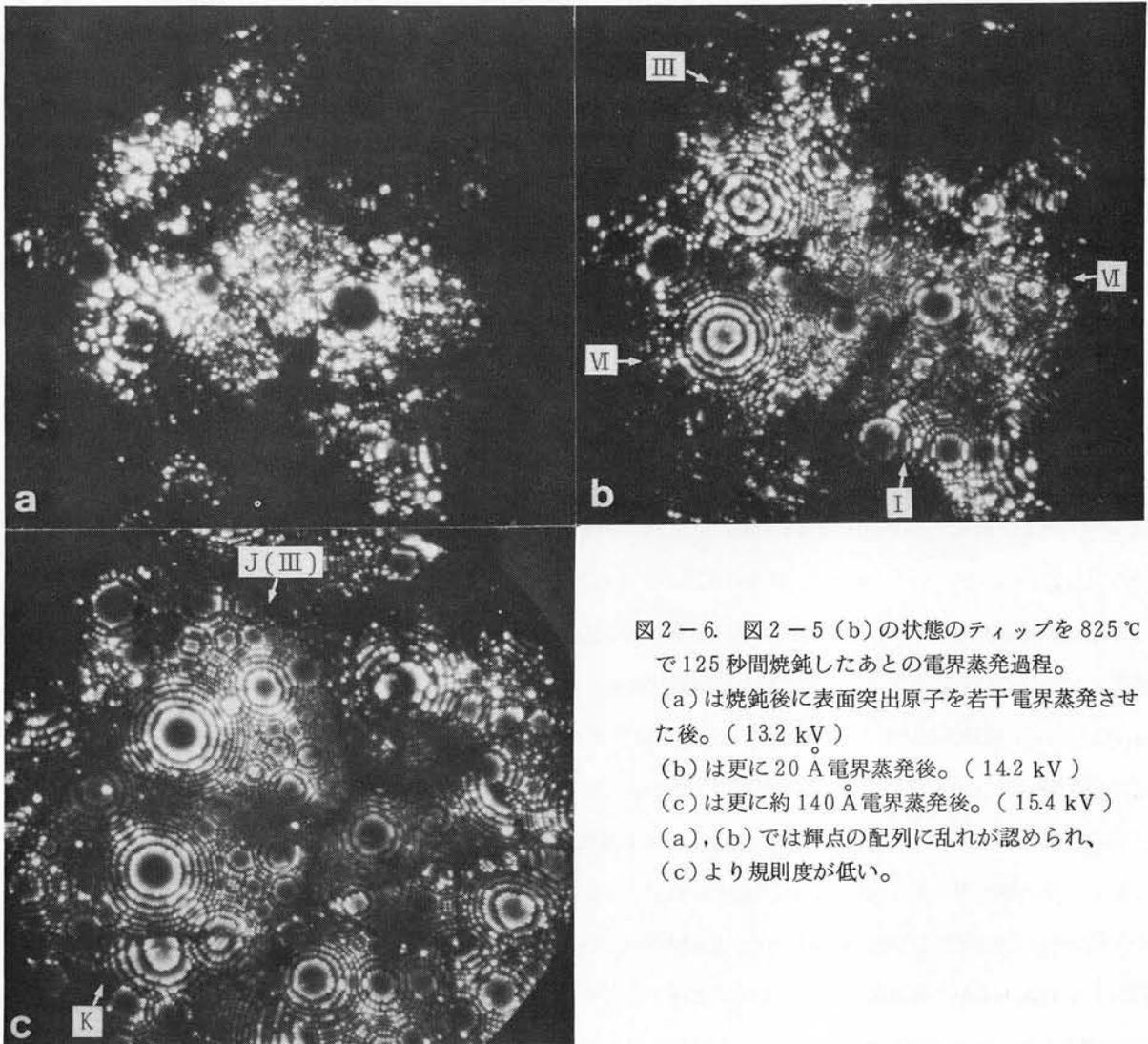


図2-6. 図2-5 (b)の状態のティップを 825°C で125秒間焼鈍したあとの電界蒸発過程。
 (a)は焼鈍後に表面突出原子を若干電界蒸発させた後。(13.2 kV)
 (b)は更に20 Å電界蒸発後。(14.2 kV)
 (c)は更に約140 Å電界蒸発後。(15.4 kV)
 (a), (b)では輝点の配列に乱れが認められ、(c)より規則度が低い。

図2-5(a)を撮った後、 343 \AA 電界蒸発させた後の状態が図2-5(b)である。A~Dのドメインは無くなり、F、GおよびHの規則ドメインが新しく現われている。見掛け上のドメインの大きさは、ドメインEでは $550 \times 450 \text{ \AA}$ であり、ドメインFでは $500 \times 350 \text{ \AA}$ である。

この Ni_4Mo ティップを図2-5(a)の状態を再度 $825 \text{ }^\circ\text{C}$ で125秒間その場焼鈍した。図2-6(a)はこの焼鈍の後、若干の表面突出原子を電界蒸発させた後のFIM像である。焼鈍の際のティップの外形変化のため、局所半径が大きくなった領域は電界強度が小さい¹⁹⁾ので結像していない。結像している領域は規則化しているが、輝点の配列には乱れが認められる。第1章で述べた様にFIM像中の輝点はMo原子に対応するので、この輝点の配列の乱れはMo原子の配列の乱れを意味し、従って規則度の低下を意味する。電界蒸発法により表面原子を徐々に取り除いていくと、このようなMo原子の配列の乱れは次第に少なくなり規則度が上って行くのが判った。このような低規則度の領域は表面近傍の厚さ $15 \sim 20 \text{ \AA}$ の層状であった。図2-6(b)は(a)の状態から、約 20 \AA 電界蒸発させた後の状態のFIM像である。図2-6(a)に見られた輝点列の乱れはかなり無くなっている。特に像左下のドメインⅥの領域では表面低規則度層は完全に取り除かれており明瞭なステップリングが見られる。像左上のドメインⅢの領域では、まだ少し規則度が低く、ステップリングには乱れが残っている。これらのドメインⅥおよびⅢ中のステップリングの大きな極は同じ $\{200\}_{\text{BCT}}$ 極である。両者の規則度の違いが明瞭に判る。このようにティップ表面領域上の位置により規則度が異なって見えるのは焼鈍の際に生じたティップの形状変化に因る突出の度合いが局所的に異なり、従って電界蒸発量も局所的に異なるためである。図2-6(b)に見られるバリエーションは、その場焼鈍直前の図2-5(b)のものとは異なっている。このことは焼鈍前に存在した規則ドメインがそのまま成長したのではなく、新たに規則ドメインが核生成したことを意味している。

図2-6(c)は、(b)の状態から更に約 140 \AA 電界蒸発後のFIM像である。ティップはほぼ電界蒸発最終形状に達している。このFIM像でも、焼鈍直前の図2-5(b)に見られたドメインは見当らない。これは、この焼鈍の際、新たに生じた規則ドメインの成長が激しく既に存在していたドメインを喰ったためであろう。図2-6(c)に見られる様に、FIM像のすべての領域が規則ドメインにより占められている。ドメインJ(Ⅲ)の見掛け上の大きさは $750 \times 500 \text{ \AA}$ である。

2.3.3 760~720℃での焼鈍

図2-7および図2-8は、 Ni_4Mo 合金ティップに $760 \text{ }^\circ\text{C}$ のその場焼鈍と電界蒸発を交互に施した場合のFIM像の変化を示している。図2-7(a)は、焼入れ状態のティップを $760 \text{ }^\circ\text{C}$ で600秒間その場焼鈍した後、 77 \AA 電界蒸発した状態のFIM像である。このFIM像は試料を液体水素温度に冷却して撮影したものである。ティップはほぼ電界蒸発最終形状に達している。写真中央部に、輝点が円弧状に並んだ微細な規則ドメインが見える。図2-7(b)は、更にティップを約 20 \AA 電界蒸発させた後の状態を示すFIM像である。小さな規則ドメインが像中央部に見られる。図2-7(c)は更に約 50 \AA 電界蒸発させた後の状態のものであって、中央部に見られる規則ドメインの数および規則ドメインの見られる領域の面積が増大している。更に約 165 \AA 電界蒸発させた状態のFIM像が図2-7(d)である。この状態では、FIM像の極く周辺部を除いて、ほぼ全域を相互に接し合った小さな規則ドメインが占めている。図2-7(b)から(d)に至る電界蒸発過程で、規則ドメインの現われている中央領域が電界蒸発深さの増加につれて次第にその面積を増し、FIM像中央から周辺部へ向って広がって行った。ティップ表面に垂直な方向の電界蒸発速度は、FIM像の中央部に対応するティップの頂点附近の方が、FIM像の周辺部に対応するティップの柄寄りの領域より大きい。両者の関係

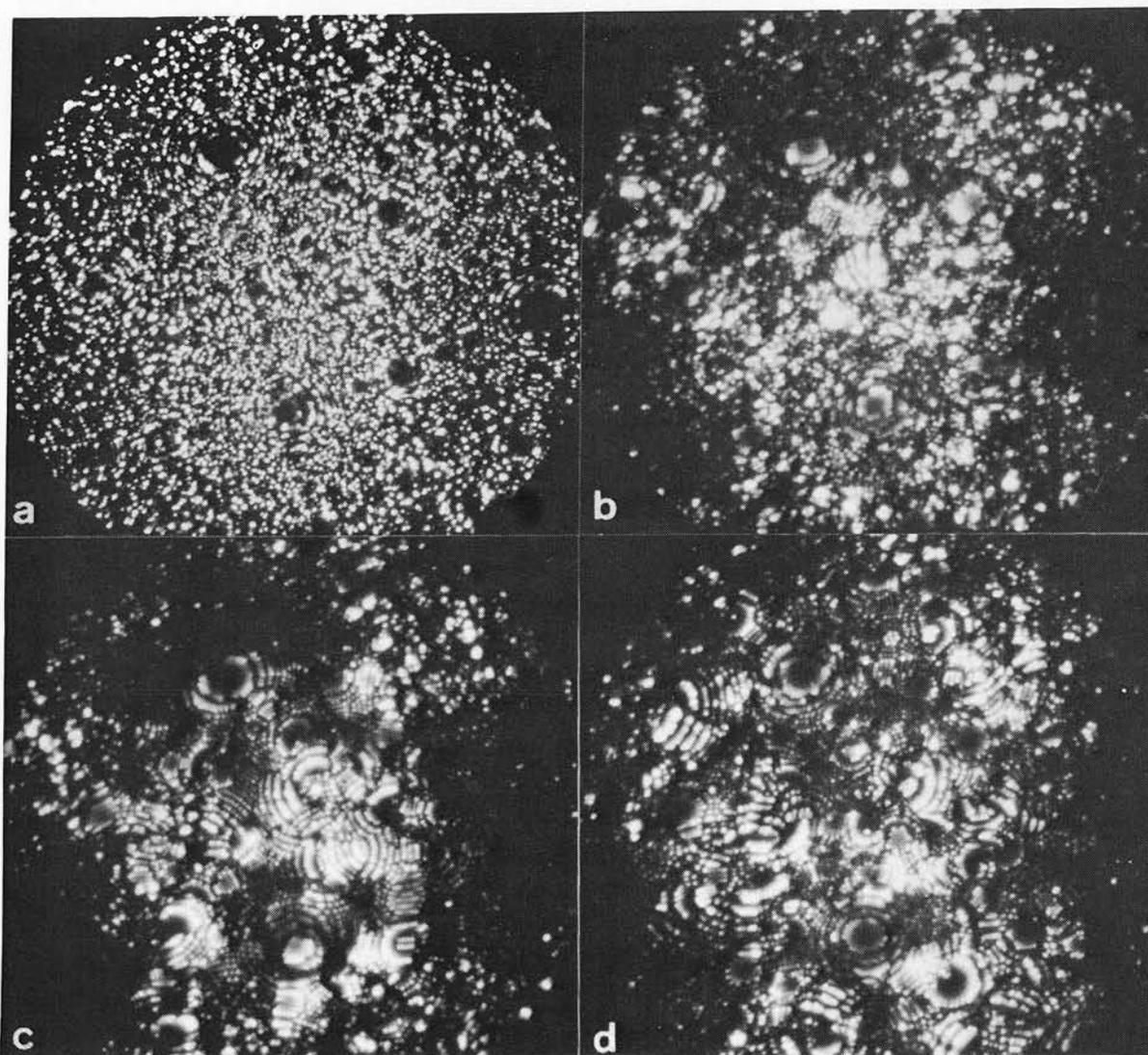


図2-7. 焼入れたNi₄Mo合金ティップを760℃で600秒間焼鈍した後の電界蒸発過程。(a)は焼鈍後約77 Å電界蒸発した状態。(21 K, 12.5 kV) (b)は更に約20 Å電界蒸発後。(78 K, 11.4 kV) (c)は更に約165 Å電界蒸発後。(78 K, 12.3 kV) 像中央領域で現われた規則領域が電界蒸発と共に広がって行くのが判る。

は次式で表わされる。¹⁶⁾

$$d_{\theta} = d \cos \theta \quad \dots\dots\dots (2.2)$$

ここで、 d は一定時間にティップ頂点で電界蒸発する深さであり、 d_{θ} はティップ軸方向と法線が θ の角をなす表面方位をもつ領域の同一時間での法線方向の電界蒸発量である。但しこの式が成立するためには、これらの領域が、少なくとも局所的には、同時に電界蒸発する電界蒸発最終形状である必要がある。このことから、上述の観察結果は、試料表面では規則ドメインが内部より小さく、輝点クラスターがランダムに分布する領域にまばらに分布しているが、内部では相互に接した規則ドメインが存在し、ティップ頂上部では電界蒸発速度が大きいいため、これらのドメインが早く表面に現われてくることを意味している。この状況を図2-9に示す。

図2-7 (d)の状態のティップを再度760℃で600秒間その場焼鈍した。図2-8 (a)は焼鈍後、5~10 Å電界蒸

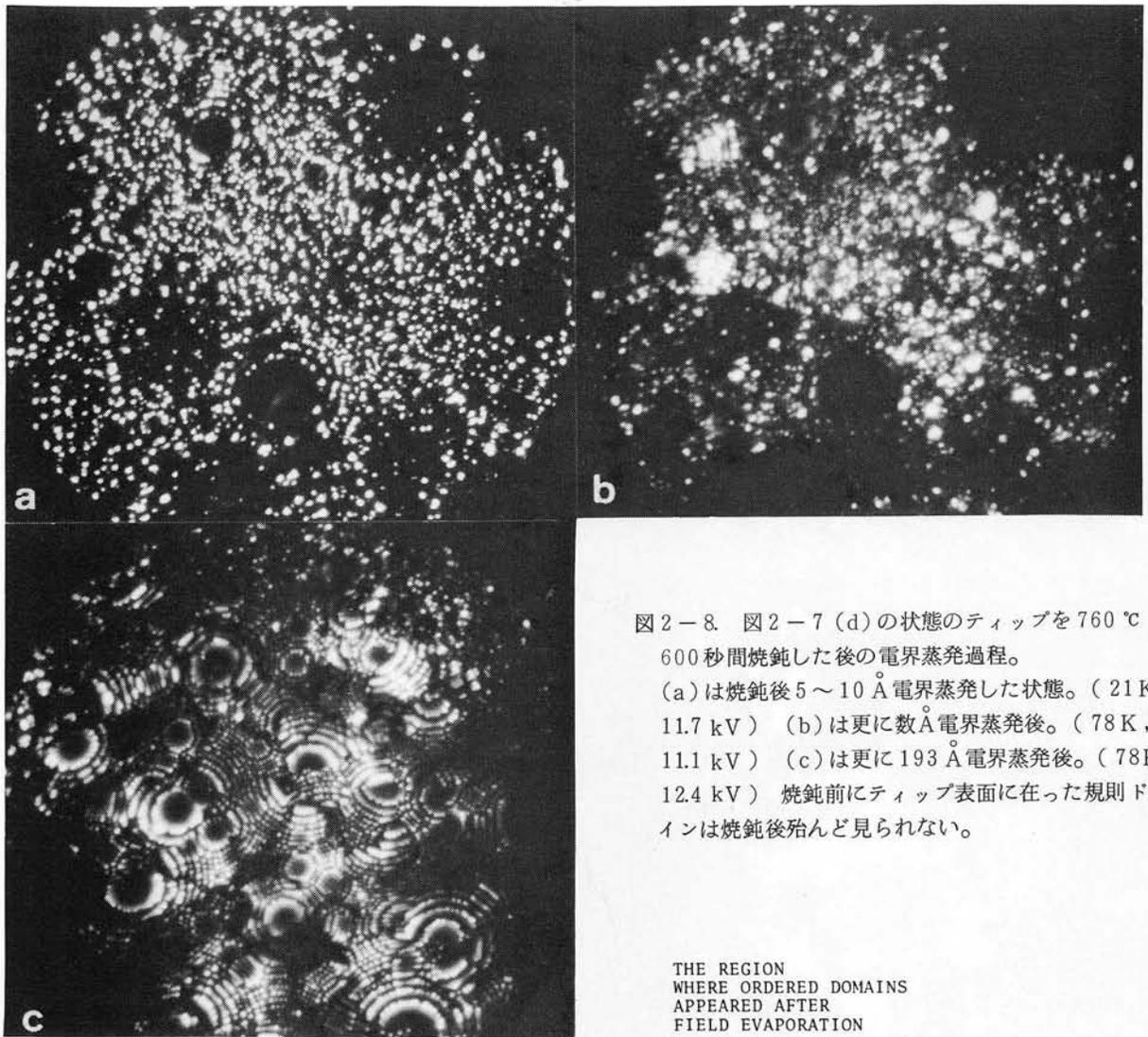


図2-8 図2-7 (d)の状態のティップを760℃
600秒間焼鈍した後の電界蒸発過程。
(a)は焼鈍後5~10 Å電界蒸発した状態。(21K,
11.7 kV) (b)は更に数Å電界蒸発後。(78K,
11.1 kV) (c)は更に193 Å電界蒸発後。(78K,
12.4 kV) 焼鈍前にティップ表面に在った規則ドメ
インは焼鈍後殆んど見られない。

発させた後のFIM像である。この像は液体水素温度にて撮影した。規則ドメインは見られず輝点のクラスターがランダムに分布している。焼鈍の際に起った形状変化の特徴がまだ少し残っており、平坦化した面の中央部は結像していない。図2-8 (b)は(a)より更に数Å電界蒸発させた後の状態のものである。

{420} FCC などのファセット端部で数個の規則ドメインが見られるが、他の領域では輝点クラスターがランダムに分布している。

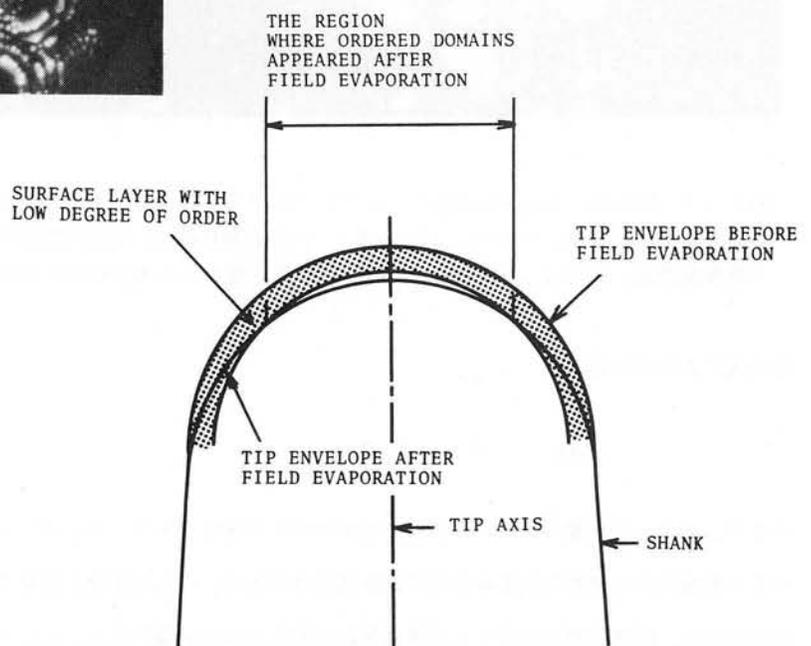


図2-9. 電界蒸発過程において、ティップ内部の規則ドメインがFIM像の中央部で早く現われることを示すティップ断面の模式図。簡単のため、ティップの熱的外形変化は無いものとして描かれている。

図2-8(c)は更に193 Å電界蒸発させた後のFIM像である。多数の規則ドメインが像全体を占めている。図2-8(b)から(c)に至る電界蒸発過程において、像上に現われる規則ドメインの数は電界蒸発の進行に伴って増加していった。図2-7(d)から図2-8(c)に至るFIM像の観察結果から規則ドメインが表面に現われているNi₄Mo合金ティップを焼鈍すると、表面近傍では規則ドメインの数が著しく減少することが判る。

図2-8(c)の状態の試料ティップを、更に760 °Cで600秒間その場焼鈍した。この焼鈍の後の電界蒸発過程でも、焼鈍前の図2-8(c)の状態では多数の規則ドメインが相互に接して存在していたにもかかわらず、ティップ表面近傍では少数の規則ドメインが低規則度の領域に点在するのが観察された。

図2-10および図2-11は、Ni₄Mo合金ティップに720 °Cのその場焼鈍と電界蒸発を交互に施した場合のFIM像の変化を示している。図2-10(a)~(b)は焼入れ状態のティップを720 °Cで600秒間焼鈍した後の電界蒸発過程を示している。(a)は焼鈍後、表面突出原子を少量電界蒸発させた後の状態を示し、焼鈍時の形状変化の特徴が残って

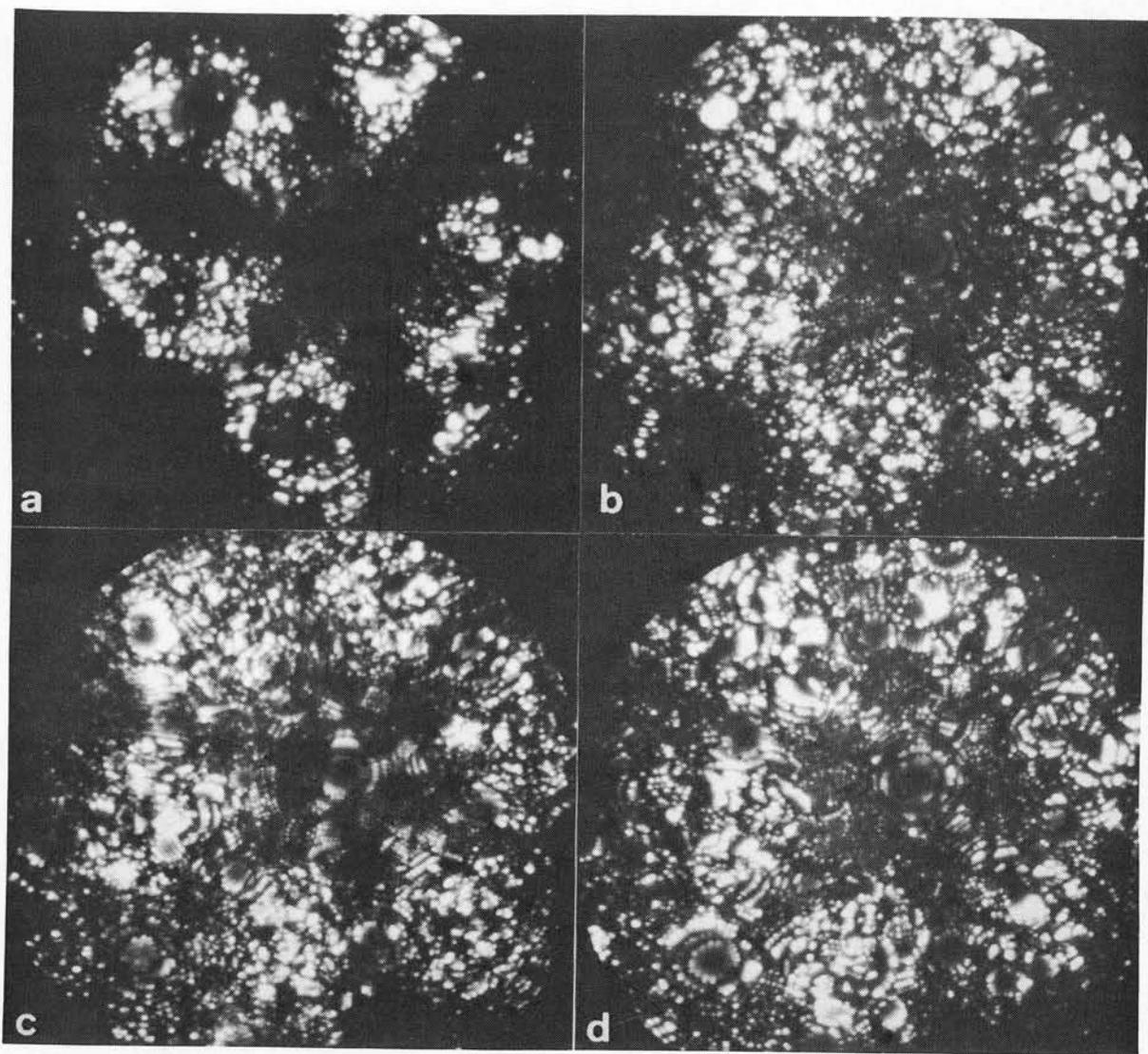


図2-10. 焼入れたNi₄Mo合金ティップを720 °Cで600秒間焼鈍した後の電界蒸発過程。(78K)
 (a)は焼鈍後少量電界蒸発した状態。(8.8 kV) (b)は更に15~17 Å電界蒸発後。(9.8 kV)
 (c)は更に約20 Å電界蒸発後。(10.2 kV) (d)は更に約130 Å電界蒸発後。(10.3 kV)

おり、平坦化した低指数面は電界強度が低いため結像していない。(b)～(d)のFIM像の変化から判るように、760℃の場合と同様、表面近傍では規則度が低く輝点クラスターのランダムな分布が支配的であるが微細な規則ドメインも点在している(図2-10(b))。電界蒸発を進めると、FIM像中央部から、相互に接した細かい規則ドメインが見え始め、電界蒸発の進行と共に規則ドメインの見える中央領域の面積が増大した(図2-10(c))。電界蒸発量が充分大きくなると、FIM像全体が細かい規則ドメインで占められるようになった(図2-10(d))。

図2-11(a)および(b)は、図2-10(d)の状態を示した試料のティップを、再度720℃で1210秒間焼鈍した後の電界蒸発過程を示すFIM像である。(a)は焼鈍後、表面突出原子を少量電界蒸発させた後の状態のものである。焼鈍によりティップ形状が変化し、低指数面の平坦化が起っている。平坦化した面の端部は突出が強いため優先的な電界蒸発が起っており、一部では規則ドメインが見られる。その他の領域では輝点クラスターがランダムに分布している。(b)は(a)から更に約75Å電界蒸発させた後の状態のものである。FIM像全体が、細かい規則ドメインで占められている。図2-11(a)から(b)に至るFIM像の変化の様子は図2-7、図2-8および図2-10で述べたのと同様

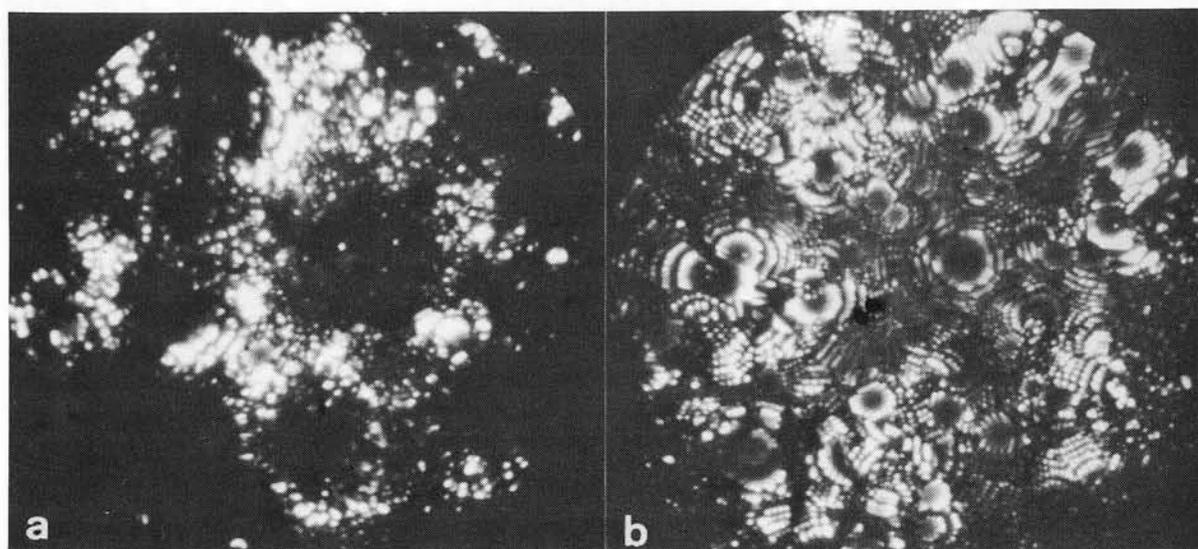


図2-11. 図2-10(d)の状態のティップを720℃で1210秒間焼鈍したあとの電界蒸発過程。(78K)
(a)は焼鈍後少量電界蒸発した状態。(8.9 kV) (b)は更に約75Å電界蒸発後。(10.6 kV)

表2-2. 表面低規則度層の厚さ。示した厚さは図2-12の t_i を平均したもの。

In-situ ann. temp.	Condition	Approx. thickness of the surface layer
760°C	1st (600 sec.) ann.	28 Å
	2nd (600 sec.) ann.	20 Å
	3rd (600 sec.) ann.	12 Å
720°C	1st (600 sec.) ann.	25 Å
	2nd (1210 sec.) ann.	10 Å

であった。従って、720 °Cのその場焼鈍でも、760 °Cの場合と同様、表面に低規則度層が形成されることが判る。

表2-2には、760 °Cで3回および720 °Cで2回のその場焼鈍後に観察された、輝点クラスターが分布するような表面低規則度層の厚さが示されている。図2-12には焼鈍後のチップの断面模式図を示す。表2-2の表面低規則度層の厚さは、電界蒸発過程で焼入れ状態のチップのFIM像で認められる低指数面 ($\{111\}_{\text{FCC}}$ 、 $\{200\}_{\text{FCC}}$ 、 $\{220\}_{\text{FCC}}$ および $\{311\}_{\text{FCC}}$ 面、これらの多くは平坦化している)の極の附近に規則ドメインが現われるまでの、これらの低指数面に垂直な方向の電界蒸発深さ(図2-12

の t_i)を平均して求めたものである。各低指数面における表面低規則度層の厚さ(図2-12の t_i)にはかなりのばらつきが認められたが、厚さの値はどの極で大きいとか小さいと言った明確な関係は認められなかった。表面低規則度層の厚さはその場焼鈍の回数の増加と共に減少している。

760 °Cで3回および720 °Cで2回のその場焼鈍後の、規則ドメインの平均の大きさ(測定方法は付録3に示す)と、電界蒸発深さの関係を図2-13に示す。この図に

示す深さは $(111)_{\text{FCC}}$ 面の最上原子層から測ったものである。図から規則ドメインの大きさは多くの場合、チップ表面では小さく一定の深さまでは深さと共に増加することが判る。この領域を遷移領域と呼ぶことにする。これは図

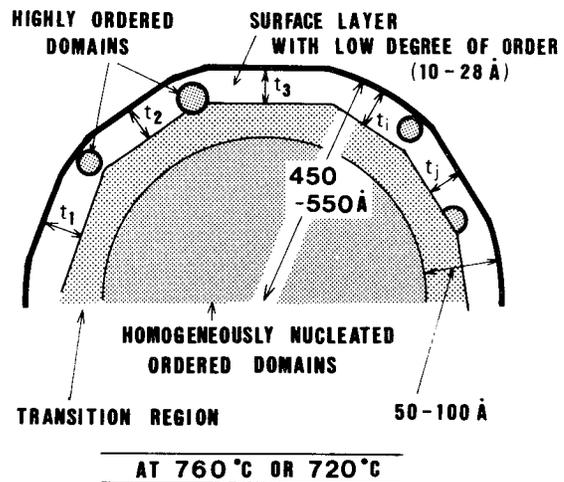


図2-12. 760~720 °Cで焼鈍したNi₄Mo合金チップの軸に沿った断面の模式図。表面低規則度層の厚さは t_i を平均して求めたものである。遷移領域では規則ドメインの平均サイズが表面からの深さと共に増加する。

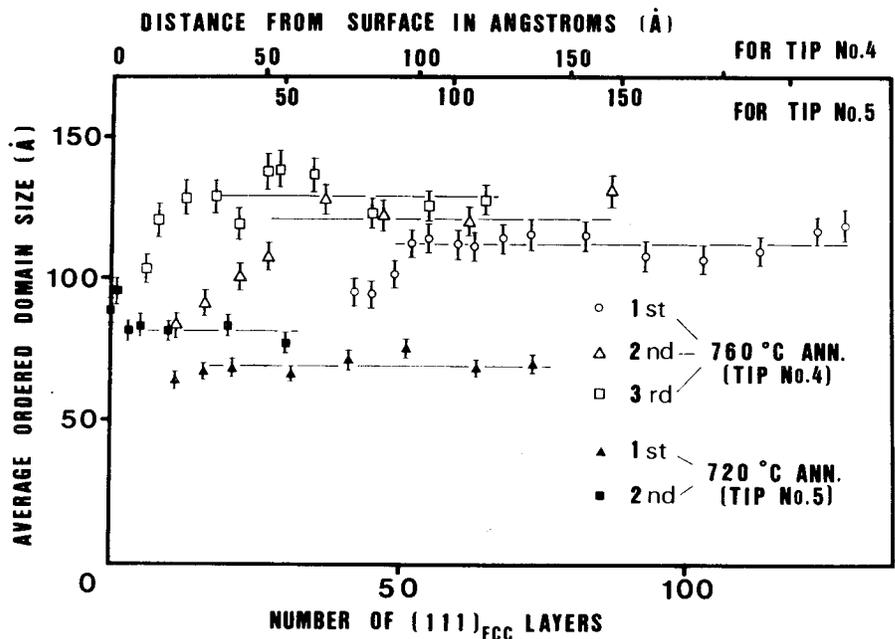


図2-13. 760 °Cで3回および720 °Cで2回のそれぞれの焼鈍後における平均規則ドメインサイズと試料表面からの深さの関係。平均ドメインサイズの測定方法は付録3に示されている。表面からの深さは電界蒸発された $(111)_{\text{FCC}}$ 層の枚数で示してある。760 °C(チップNo.4)と720 °C(チップNo.5)で焼鈍した2本のチップは軸方位が少し違うため、同じ $(111)_{\text{FCC}}$ 層の数に対して深さは少し異なる。平均値を示す直線は参考のため入れた。

2-12にも示されている。この一定の深さを越えると規則ドメインの平均サイズは波状に変化する。このことについては第2.4.4節で検討する。この領域の規則ドメインの平均サイズを直線で示してある。遷移領域の深さはその場焼鈍の回数を重ねるにつれて浅くなっている。この傾向は表面低規則度層の厚さがその場焼鈍の回数を重ねる毎に薄くなる傾向と一致している。

720℃で第2回目の焼鈍を受けた後では、電界蒸発過程で平坦化した(111)_{FCC}面の最上原子層が通常の大きさになるまでに、規則ドメインがFIM像上に現われたため、ティップ表面から深さ零の所でも規則ドメインの平均サイズが求められている。また、規則ドメインの平均サイズには深さに伴う目立った変化は見られない。深さ零の附近の2点で平均ドメインサイズが大きくなっているのは、この附近でのティップ形状には焼鈍時の形状変化が強く残っており、また規則ドメインは平坦化した面の端部で見られてその領域が突出しているため、その附近でFIM像の局所的な倍率が像全体の平均倍率より高くなっていることに因るのかもしれない。

2.3.4 670℃での焼鈍

図2-14、図2-15および図2-16は、Ni₄Mo合金ティップに670℃のその場焼鈍と電界蒸発を交互に施した場合のFIM像の変化を示している。図2-14は650℃で650秒間その場焼鈍したティップを約460Å電界蒸発させた後のものである。中央領域では輝点クラスターのランダムな分布が支配的であるが、像周辺領域の一部には規則ドメインが見られる。これらの規則ドメインはFIMスクリーンの端にあるため、その大きさを正確に求めることはできないが、見えている部分は350Å以上である。これらのドメインの規則度は、810~825℃で規則化したNi₄Mo合金(第2.3.2節 図2-5(b)および図2-6(c)参照)より低いように思われる。

図2-15(a)は図2-14の状態のティップを再度670℃で610秒間焼鈍後、少量電界蒸発させ

た後のFIM像である。試料表面領域は規則化しており、またファセッティングが起っている。この詳しい解析と考察は第4章で行なう。(b)は(a)の状態のティップを更に約170Å電界蒸発させた後の状態に対応している。像周辺部には図2-14の場合と同様にかなり大きい規則ドメインが見られるが、像中央部では図2-14の場合の輝点クラスターの分布に加えて微細な規則ドメインも存在する。これらの微細なドメインは最大のもので40~50Åであった。この最大のドメインサイズは電界蒸発に伴って若干小さくなった。

図2-15(b)の状態の試料ティップを更に670℃で1205秒間その場焼鈍すると、図2-15(a)と同様なFIM像が得られた。その後、570Å電界蒸発させた後、図2-16のFIM像を撮影した。このFIM像においても周辺部に規

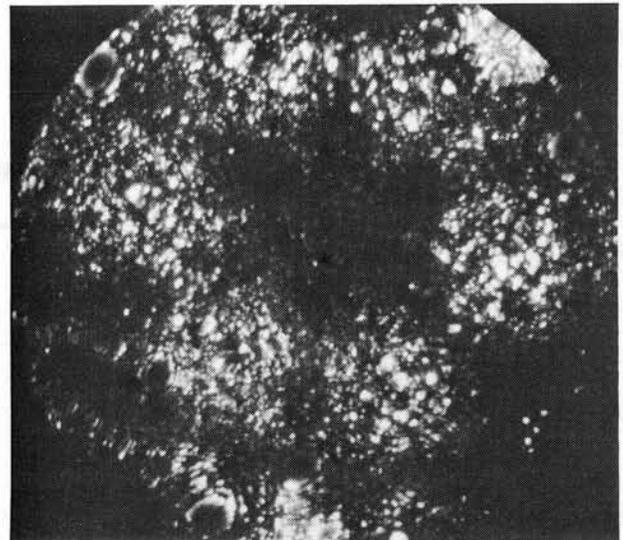


図2-14. 焼入れたNi₄Moティップを670℃で650秒間焼鈍後、460Å電界蒸発した状態のFIM像。(78K, 19.5kV) 像上下の周辺領域で、ティップ柄に近い表面から成長して来たと考えられる規則ドメインが見られる。

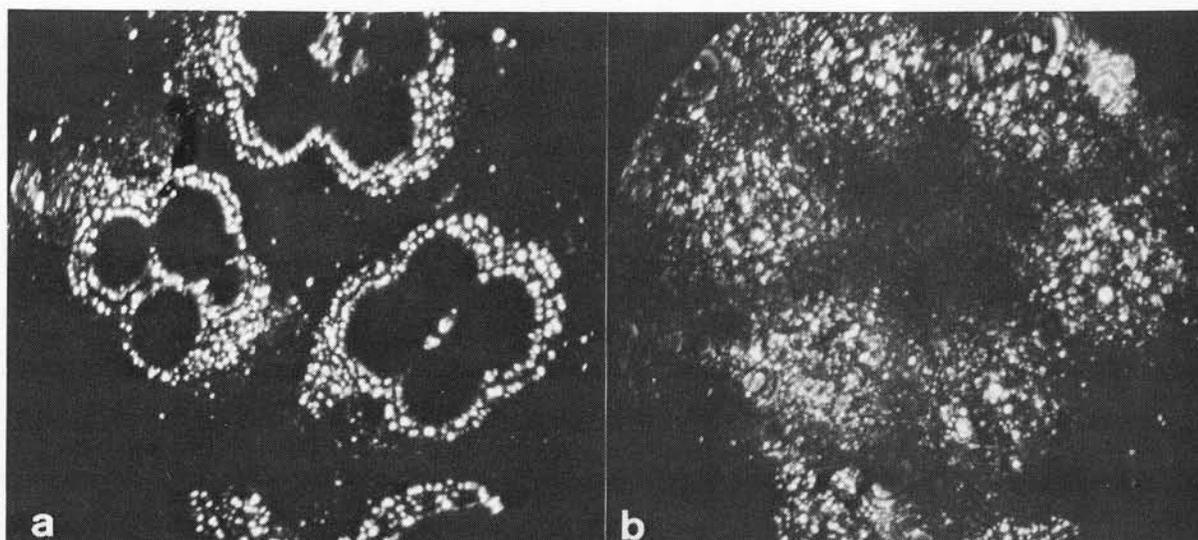


図2-15. 図2-14の状態のティップを670℃で610秒焼鈍後の電界蒸発過程。(78 K)
 (a)は焼鈍後いづらか電界蒸発した状態。(17.5 kV) (b)は更に170 Å電界蒸発後。(20.2 kV)
 詳細は本文参照のこと。

規則ドメインが見られる。規則度は図2-14などの場合と同様である。

像中央部では微細な規則ドメインが認められる。これらのドメインは図2-15(b)の場合に比べて若干大きくなっており、最大のもので約60 Åであった。この場合も微細規則ドメインの最大ドメインサイズは、第2回目の焼鈍後観察されたのと同様電界蒸発に従って若干小さくなった。

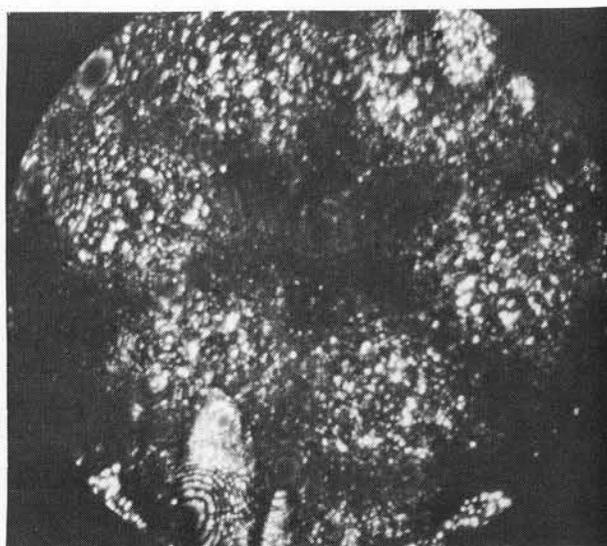


図2-16. 図2-15(b)の状態のティップを670℃で1205秒間焼鈍後、570 Å電界蒸発した状態。(78 K, 21.7 kV) 像下部に不均一核生成した規則ドメインが柱状に発達している。像の大部分は均一核生成した微細な規則ドメインで占められている。

2.4 考察

2.4.1 FIM ティップの内部における不規則-規則変態

2.4.1.1 880~860℃

この温度範囲で焼鈍した試料では、ティップ表面を除いて内部に規則相は観察されなかった。また、輝点クラスタの分布の様子も焼鈍前と比べて変化は認められなかった。従って、次の2つの可能性、(a)および(b)が考えられる。(a)ティップ内部の不規則-規則変態の臨界温度 T_c がバルク試料のそれより低い。(b)ティップ内部の T_c とバルク試料のその値は等しいが、 T_c 直下の温度ではティップ内部の不規則-規則変態が極めて遅いことおよび本実験の焼鈍

時間が比較的短い。第 2.4.1.3 節などで考察するように、700～800℃ 附近では、試料内部の表面から 100 Å 以上の内部では規則化の様子がバルク状態のものと同じであることから、(b)が妥当であると考えられる。

2.4.1.2 810℃

この場合、規則相は、不規則マトリックスと共存しており、規則化過程は不均一核生成・成長である。規則ドメインとマトリックスの境界は明瞭であった。各規則ドメイン内のステップリングは明確であって規則度はかなり高く、不純物原子に因ると思われる明るい輝点を除いて、ミスプレイスした原子の数は非常に少ない。また規則度は、ドメインの中心部でも不規則マトリックスとの境界近傍でも、殆んど違いは認められない。このタイプの昇温速度はかなり速く平均 44℃/秒であり、不規則→規則変態における C 型の TTT 曲線の鼻の温度附近では 25℃/秒であった。Yamamoto ら⁷⁾⁸⁾は、高温 α 相領域から焼入れた Ni₄Mo 合金バルク試料を平均 50℃/秒 という速い昇温速度で昇温して 800℃ で恒温焼鈍した場合、規則相は不規則マトリックス中で不均一核生成することを示した。本実験におけるタイプの昇温速度は、Yamamoto らの昇温速度にかなり近い。従って、TTT 曲線の鼻の温度以上の温度で恒温焼鈍して試料タイプの昇温速度が充分速いときは、タイプの表面から数十 Å 以上内部では規則化過程は不均一核生成・成長であり、バルクの場合と本質的に同じであると言える。

2.4.1.3 760～720℃

この温度範囲では、規則相は不規則相とは共存せず、規則化過程は均一核生成・成長である。各規則ドメインの規則度はかなり高い。760℃ および 720℃ での焼鈍に対する積算焼鈍時間と平均規則ドメインサイズを表 2-3 に示す。平均ドメインサイズは焼鈍時間と共に増加しているが、増加率は比較的小さい。Okamoto および Thomas⁴⁾による透過電子顕微鏡観察によると、1100℃ から焼入れた後 750℃ で 5 秒および 10 秒間等温的に規則化させた Ni₄Mo 合金では、規則ドメインの大きさは 20 Å から 100 Å であった。本実験で得られた、760℃ の各焼鈍段階での平均ドメインサイズの値を時間零に直線的に外挿すると 104 Å となる。この値は Okamoto および Thomas による値と矛盾しない。720℃ の場合は、規則ドメインサイズを同様に外挿すると 64 Å となる。このことから、規則相の核の大きさは 760℃ より 720℃ の方が小さいと推測される。恒温焼鈍中に核生成した規則ドメインは加熱開始後すぐに相互に接触するようになり、ドメインの成長は喰い合いと合体により進むと考えられる。これらのドメイン間の界面の両側では、不規則マトリックス中に点在する規則ドメインの成長の場合と異なり、化学組成や構造に違いはない。したがって、この場合のドメインの成長の駆動力は、規則化による歪(規則化によって規則 BCT 格子の C 軸が僅かに縮む¹⁷⁾から、原子種を無視すれば FCT 格子となる)を持った規則ドメインの再配列とドメインの界面(逆位相境界も含む)の面積の減少による系のエネルギーの減少であろう。従って規則ドメインの成長速度は小さいと考えられる。

表 2-3. 760～720℃ の積算焼鈍時間と平均規則ドメインサイズとの関係

Annealing temperature (°C)	760			720	
	Cumulative ann. time (sec.)	600	1200	1800	600
Average domain size (Å)	113	122	130	70	82

760 °C および 720 °C でその場焼鈍したティップの内部で規則ドメインが相互に接して存在するという特徴は、バルク試料内での変態に対する TTT 曲線の鼻の温度より低い 700 °C で恒温焼鈍したバルク試料に関して Yamamoto⁸⁾ らが報告した FIM 実験結果と同様である。上述の特徴および昇温速度が速い場合に TTT 曲線の鼻の温度より上でティップ内部において規則ドメインが不均一に核生成するという特徴(第 2.4.1.2 節)から、ティップ表面から深さ 100 Å 以上内部での 700~800 °C 焼鈍における規則化過程は本質的にバルク試料と同じであると結論できる。

2.4.1.4 670 °C

670 °C で焼鈍した場合、不均一核生成した大きな規則ドメインと均一核生成・成長した微細な規則ドメインとが共存していた。この場合、均一に分布した微細な規則ドメインの成長の様子は 720~760 °C でのものと同じである。しかし、規則度は 720 °C や 760 °C の場合より幾分低いと思われる。熱的平衡状態での規則度は T_C 以下の高温で低く、低温で高いことが期待される。この喰い違いは、670 °C での焼鈍時間が 720 °C や 760 °C でのものより若干長い、670 °C での原子の拡散速度が 720 °C や 760 °C でのものよりかなり小さいため系が平衡状態に達していないことによるものであろう。不均一核生成した規則ドメインは FIM 像の周辺領域のみで見られ、それらは FIM 像の中心部に向かって伸びた形状であった(図 2-16)。このことから、この規則ドメインは、ティップの柄の部分に近い表面領域近傍で核生成し、ティップの軸の方に向かって成長して来たものと思われる。多結晶の Ni₄Mo 合金を比較的長時間焼鈍すると、結晶粒界で規則ドメインの不均一核生成が起こり、ドメインは結晶粒界に対して垂直な方向に柱状に成長することが報告されている。^{2) 6) 20)} このような結晶粒界での不均一な規則化は通常比較的低温で起こり、775 °C のような高温では起こり難い。^{2) 21)} このような現象が表面で起こると考えることは不合理ではない。

2.4.2 FIM ティップ表面近傍での不規則-規則変態

2.4.2.1 880~835 °C

880 °C で 50 秒間、引きつづき 860 °C で 530 秒間焼鈍したティップでは、 $\{200\}_{\text{FCC}}$ フェセットで選択的に規則化が起った。他の表面領域では規則化は認められなかった。 $\{200\}_{\text{FCC}}$ フェセットに生じた規則ドメインは円盤状であり、その厚さは 10 Å 以下であった。また 865 °C で 30 秒間引き続き 835 °C で 290 秒間焼鈍ティップでは $\{200\}_{\text{FCC}}$ フェセットに加え $\{111\}_{\text{FCC}}$ フェセットの所でも選択的な規則化が起った。これらの規則ドメインも円盤状であって厚さは 20 Å 弱であった。 $\{111\}_{\text{FCC}}$ 極にあった規則ドメインの Mo 原子の配列は $\{200\}_{\text{FCC}}$ 極にあった規則ドメインのそれより乱れており、後者の方が規則度が高いと言える。880~860 °C での焼鈍の方が 865~835 °C での焼鈍より焼鈍時間が長かったのにもかかわらず、880~860 °C で焼鈍したティップの方が規則ドメインの発達が悪く、また $\{111\}_{\text{FCC}}$ 極では規則ドメインが生じなかったのは、880~860 °C の方が不規則-規則変態の臨界温度 T_C に近く、そのため規則相核生成の緩和時間が長いと思われる。また、同じ温度で焼鈍した場合、 $\{111\}_{\text{FCC}}$ フェセットより $\{200\}_{\text{FCC}}$ フェセットの方が規則相の核生成の緩和時間は短かく、規則化し易いと言える。このことは $\{111\}_{\text{FCC}}$ 極の規則ドメインより $\{200\}_{\text{FCC}}$ 極のそれの方が規則度が高いことから裏付けられる。これらのことは第 7 章でも理論的に考察する。上述のように、表面での規則化の様子は表面方位に強く依存しており、規則化のカイネティクスは表面方位により異なることが判る。

異なった方位の表面で規則化のカイネティックスが異なることは、Potter および Blakely²²⁾によるCu₃Au合金の低速電子線回折(LEED)の実験によっても見出されている。また、試料表面での優先的な規則化はNewkirkら²³⁾²⁴⁾のCo-Pt合金に関するX線回折や光学顕微鏡観察によっても見出されている。

2.4.2.2 825~720℃

760~720℃でその場焼鈍した時、低規則度の領域が表面近傍に見出された。また、この表面低規則度層の中に高規則度の微細なドメインも観察された。このような表面層の形成は、表面での熱放射による表面の局所的な温度低下に因るとは考えられない。なぜなら、チップを連続体の球と考えた理論計算によると、温度が750℃である表面と表面から300Åの深さの所との温度差は高々 10^{-4} ℃と見積もられるからである。

825~810℃でその場焼鈍した際も、大きい規則ドメインの中の表面近傍ではMo原子の配列が乱れ規則度が低下した。760~720℃での場合との違いは、規則度の低下が規則ドメインに含まれる領域で起っていて規則相内で規則度の勾配が生じるという点、およびかなり乱れてはいるが表面における規則構造に対応するステップリングがFIM像上で認められる程度の規則度であるという点である。この状況を模式的に示したのが図2-17である。(a)は825~810℃での焼鈍の場合であり、(b)および(c)は760~720℃での場合である。グラフの縦軸は規則度を表し、横軸は表面からの深さを表す。

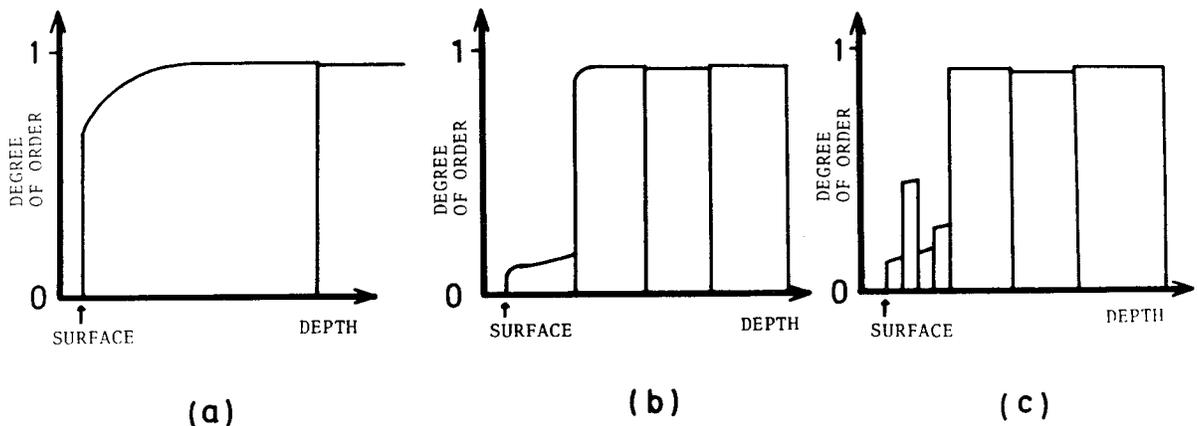


図2-17. 試料表面からの深さと規則度の関係。横軸は深さ、縦軸は規則度を示す。縦線はドメイン境界。
(a) 825~810℃の場合。(b)、(c) 760~720℃の場合。

2.4.3 表面低規則度層

高温から焼入れたNi₄Mo合金チップを720~810℃で焼鈍すると、表面近傍25~30Åで内部よりも規則度が低くなった(表2-2)。また、720~760℃での焼鈍では、その表面低規則度層の内側数十Åの領域に規則ドメインサイズの遷移領域が見出された(図2-13)。このドメインサイズの勾配は、ドメイン内部とドメイン境界を平均して考えると規則度の勾配と見ることができる。このように表面近傍で規則度が内部より低くなる原因について考察しよう。810℃での焼鈍では規則ドメインが試料内部で核生成し、チップ表面近傍に成長して来たものと考えられ、規則ドメインに

含まれる領域で規則度が下っている。一方 720～760℃での焼鈍ではドメインサイズが比較的小さく、試料内部で核生成した規則ドメインの多くはティップ表面にまで達しないと考えられ、また低規則度の領域は規則ドメインの外のマトリックスであると思われる。従って、2つの場合を分けて考える必要がある。

810℃で焼鈍した場合に表面で規則度が低いのは、まず第一に、熱的平衡状態では表面近傍の規則度がバルクのそれよりも低いからということが考えられる。この現象はCu₃Auの(100)表面について、低速電子線回折法(LEED)により見出されている。^{25) 26)} また、第8章で理論的に示すように、Ni₄Mo合金でも平衡状態では表面近傍での規則度がバルクのそれより下がる可能性がある。810℃付近で焼鈍したときの規則度は規則ドメインの中だけを見ればかなり高く、熱的平衡状態にあるバルク試料の規則度に近いと考えられるので、上の可能性は有力である。第二に、2種の原子のうち一方の原子種の表面偏析が起これば、その傾向は更に強まると考えられる。第三に、一般にA-B合金では、A原子の占めるべきサイトにある空孔濃度とB原子の占めるべきサイトにある空孔濃度とはかなり違うことが予測されており、^{27) 28)} このことが規則度に影響を与えると考えられる。表面近傍では空孔濃度はバルクに較べてかなり高いと考えられるので、2種のサイトにおける空孔濃度の差が与える規則度への効果は小さくないと思われる。第四に、第4章で示すようにティップを焼鈍するとその外形がかなり変化するが、その際生じる原子の表面拡散はかなり激しいと考えられ、この激しい原子拡散により規則構造が破壊あるいは乱される可能性がある。第五に、焼鈍時におけるFIM鏡体内の残留ガスの影響が考えられる。本実験ではティップの焼鈍は超高真空領域で行なわなかったため、残留ガスの影響を完全に否定することはできないが、この可能性は次の理由により弱いかもしれない。Sundaramら^{25) 26)} によるCu₃Auに関するLEED法による実験は、本実験と同程度のLangmuir数(真空度×時間)で行なわれている。すなわち、超高真空ではあるが焼鈍時間は数十時間と長い。しかしながら、彼らはオージェ電子分光法(AES)で調べた結果、不純物ガスの影響は見出されなかったと報告している。

720～760℃の場合に表面近傍で規則度が内部よりも低い原因については、表面近傍ではバルク試料より規則相の核生成速度がかなり低いという可能性が考えられる。この可能性は第7章で理論的に示される。また、このことは、次のFIM観察結果により支持される。FIM像において、表面低規則度層では輝点のクラスターのランダムな分布が支配的であって、その輝点クラスターのサイズは高温から焼入れた状態(短範囲規則状態)のNi₄MoティップのFIM像に見られる輝点クラスターのサイズより大きい。この現象は、800℃でのNi₄Mo合金の規則化過程の初期に規則ドメインとマトリックスが共存している状態で見られるFIM像中の輝点クラスターの状態と類似している。

また、表面で核生成速度が低いという現象は一方の原子種の表面偏析が起こればより顕著となるであろう。

720～810℃で焼鈍し、ティップ内部を規則化させた試料を電界蒸発させて内部の規則ドメインをティップ表面に露出させた後、再度ほぼ同じ温度で焼鈍したときにも表面近傍で焼鈍前より規則度が低下した(表2-2)。この現象は、上述した焼入れ状態のNi₄Moティップを810℃で焼鈍した場合に表面近傍で規則度が低くなることと同様な原因によるものと考えられる。

825℃で2度目の焼鈍をした際の表面近傍の規則度が720～760℃で2度目の焼鈍をした際の表面近傍の規則度より高いのは、次のことに関係していると思われる。既に述べたように、810～825℃では規則ドメインの内部だけを見れば規則度はかなり高く熱的平衡状態の規則度に近いと思われる。一方、720～760℃では個々のドメインの中の規則度はかなり高いが、ドメインのサイズは小さくてドメイン境界が多い。従って、ドメインの内部と境界の平均の規則度を考えるとかなり低いものとなる。720～760℃では平衡状態でドメイン境界は無く、規則度は810～825℃より高いと考え

られる。よって、本実験において 720～760℃で焼鈍したチップ内部の規則度は平衡状態からずっと離れていると言える。すなわち、810～825℃焼鈍では規則度は平衡値に近いが、720～760℃焼鈍では規則度は平衡値よりずっと低い。このことが 720～760℃焼鈍での表面近傍の規則度の大きな低下を招いていると考えるのが妥当であろう。

2.4.4 規則ドメインサイズ

760～720℃での焼鈍後、表面低規則層の内側にある遷移領域では、平均規則ドメインサイズがチップ表面からの深さの増加と共に増加した。それより深い領域では、平均ドメインサイズは波状に変化した(図2-13)。平均ドメインサイズは付録3の方法で求めたものであるが、この波状の変化は別の観点からFIM像を検討することによっても認められる。すなわち、電界蒸発過程初期には規則ドメインがFIM像中央部から現われ、初めは比較的大きなドメインが像中央部に現われたが、更に電界蒸発させると、比較的大きなドメインは像中央部より像周辺部に現われる傾向が見られた。このことは、チップ表面から深さが増加する順に、表面低規則層、大きめの規則ドメインの層、小さめの規則ドメインの層……となっており、ドメインサイズが波状に変化することを示唆している。この傾向は図2-13の傾向と一致する。平均規則ドメインサイズにおけるこのような波状の変化の原因を以下に考察しよう。このような平均ドメインサイズの波の波長は平均ドメインサイズの値と同程度である。従ってこの波状の変化は測定方法に起因している次のような系統的誤差による可能性が考えられる。いま、同じ大きさの規則ドメインが規則正しく、位相が揃って配列している場合を想定しよう。この配列の仕方として、例えば同一の半径の球状の規則ドメインの中心が単純立方格子点に在るような場合を考えればよい。この様に配列しているドメインを平面または曲面で切ったとき、ドメインの断面の平均面積は切る面の位置によって異なるであろう。そして、切る面の位置を徐々に平行移動させていけば、ドメインの断面の平均面積は波状に変化し、その波長はドメイン球の直径と同じになる。FIM像で観察される規則ドメインは立体のドメインのチップ表面による断面であるから、この状況が現われていると見ることもできる。この状況を図2-18に示す。しかしながら、

この可能性は次のような理由により妥当ではないと考えられる。今考えている規則ドメインサイズはFIMチップ軸に垂直な方向のサイズであるが、電界蒸発法では1つのドメインに着目することによりチップ軸に平行なドメインサイズをも知ることができる。この様にして各々の軸方向のドメインサイズを調べると、各ドメインの大きさにはかなりの違いがあり、大きいものでは図2-11の平均ドメインサイズの倍以上もあった。従ってドメインが図2-18の様に位相が揃って配列することは不可能となる。このことから図2-18に示される様な原因で平均規則ドメ

インサイズが見掛け上波状に変化するという可能性は薄いであろう。よってこの平均規則ドメインサイズの波状の変化は本質的なものであると考えられる。この波状のゆらぎは次の原因によると考えられる。760～720℃では規則相の核生

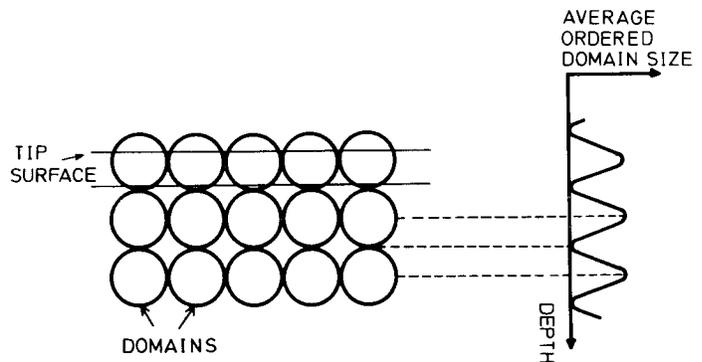


図2-18. 規則ドメインの配列の位相が揃った場合のFIM像における平均ドメインサイズの、深さ方向の変化を示す模式図。図は試料表面に垂直な断面を示す。表面は簡単のため平面とした。

成が極めて速く起こり、焼鈍開始後合金内の領域は短時間で規則相の核によって占め尽されると考えられる。すなわち、規則ドメインは相互に密接して存在する。従ってドメインが成長するためには、隣のドメインを喰って成長しなければならない。ドメイン成長の初期状態では各ドメインの大きさが同じであったとしても、成長が進むにつれドメインには大きいものと小さいもの

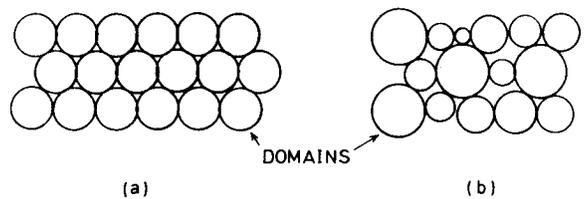


図2-19. 規則ドメインの成長の際に起こるドメイン間の喰い合いの結果、各ドメインの大きさに違いが出ることを示す模式図。(a),(b)は成長過程。

の必ず現われる筈である。この状況を図2-19に示す。この結果、ドメインサイズは場所により変化し、波状に揺ぐであろう。図2-10に見られる平均ドメインサイズの波状の変化はこのことを反映していると思われる。従って遷移領域の内側の平均ドメインサイズの変化は表面の効果ではなく、バルクの効果であろう。

2.5 結 論

本章では、高温 α 相領域から焼入れた Ni_4Mo 合金チップを種々の温度でその場焼鈍し、表面近傍での規則化の様子についてFIMにより調べた。以下に明らかになった点を列記する。

- (1) 860～835℃での焼鈍では表面で規則化が起こる。規則化のカイネティクスは表面方位に強く依存し、 $\{200\}_{\text{FCC}}$ と $\{111\}_{\text{FCC}}$ ファセットで選択的に規則ドメインが核生成・成長する。ドメインは円盤状であり、厚さは数分間の焼鈍では数Åから20Å弱であった。 $\{200\}_{\text{FCC}}$ ファセットでの規則化は $\{111\}_{\text{FCC}}$ ファセットでのものよりも起き易く、核生成の緩和時間はより短かいと考えられる。
- (2) 焼入れ状態のチップを760～720℃で約10分間焼鈍すると、厚さ数十Åの表面低規則度層が生じる。この低規則度層はかなり規則度の低いマトリックスとその中に点在するかなり規則度の高い微細なドメインとから成る。この表面層の生じる原因は表面近傍で規則相の核生成速度が小さいことによる可能性が強い。このような表面層の内側には、平均規則ドメインサイズが深さの増加に伴って増加する遷移領域が生じる。
- (3) この試料内部で生じた規則ドメインを電界蒸発によって表面に露出させたチップを再度、同じ温度で焼鈍した場合も同様な表面低規則度層および遷移領域が生じるが、どちらもその平均の厚さは薄くなる。このような表面層の生じる原因として、熱的平衡状態で表面近傍ではバルクより規則度が低いこと、一方の原子種の表面偏析があること、表面近傍で空孔濃度が高いこと、表面エネルギーの異方性に因る原子の激しい表面拡散があること、残留ガスの影響があることなどが考えられる。
- (4) 825～810℃でも規則度は表面近傍で低下する。しかし、760～720℃の場合とは異なり、規則度の低下はドメインの表面近傍で規則度の勾配が付くように現われ、表面でも760～720℃焼鈍における低規則度層のマトリックスより規則度は高い。これは825～810℃焼鈍ではドメインの規則度が平衡規則度に近いことに因るものと思われる。
- (5) 670℃焼鈍では、チップ頂点附近の表面でファセティングと強い関連性を持つ規則化が起こる。また、チップの柄杓りの表面でも規則化が起こり、内部に向かって柱状に発達した。このドメインの発達の様子には、多結晶 Ni_4Mo 合金の粒界での優先的な規則ドメインの発達の様子と類似性があることを指摘した。
- (6) 865～720℃焼鈍では、試料表面から100Å以上の内部における規則相は短範囲規則マトリックス中で核生成・成長

し、その様子はバルク試料の同一温度でのそれと本質的に同じである。すなわち、試料の昇温速度が充分速ければ、不規則-規則変態のT T T曲線の鼻の温度より上の温度での、規則化過程は不均一核生成・成長であり、鼻の温度以下でのそれは均一核生成・成長である。

(7) 670 °C 焼鈍でも、試料の表面から数百 Å 以上の内部では、規則化の様子は本質的にバルクと同じであり、微細な規則ドメインが均一核生成・成長する。しかし 100 Å 程度の深さの所では、試料チップの柄に近い表面から不均一核生成・成長したと思われる、かなり大きな規則ドメインと均一核生成した微細な規則ドメインとが共存した。

<参 考 文 献>

- 1) B.Chakravarti, E.A.Starke Jr., C.J.Sparks and R.O.Williams : J.Phys. Chem. Solids 35 (1974) 1317.
- 2) B.Chakravarti, E.A.Starke Jr. and B.G.LeFevre : J.Materials Sci. 5 (1970) 394.
- 3) T.Saburi, K.Komatsu and S.Nenno : Philos. Mag. 20 (1969) 1091.
- 4) P.R.Okamoto and G.Thomas : Acta Met. 19 (1971) 825.
- 5) T.Saburi, E.Kanai and S.Nenno : J.Less-Common Metals 37 (1974) 59.
- 6) B.G.LeFevre : Surface Sci. 23 (1970) 144.
- 7) M.Yamamoto, S.Nenno, M.Futamoto and S.Nakamura : Japan. J. Appl. Phys. 11 (1972) 437.
- 8) M.Yamamoto, M.Futamoto, S.Nenno and S.Nakamura : *20 th Intern. Field Emission Symp.*, (Penn.State Univ., 1973) P.44
- 9) M.Yamamoto, S.Nenno, Y.Izumi and F.Shohno : *Proc. Intern. Symp. on Application of FIM to Metallurgy*. (Lake-Yamanaka, 1976) P.112
- 10) T.T.Tsong and E.W.Müller : Phys. Status Solidi (a) 1 (1970) 513.
- 11) J.J.Hren, A.J.W.Moore and J.A.Spink : Surface Sci. 29 (1972) 331.
- 12) Y.S.Touloukian ed.: *Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials Vol.1, Elements* (Macmillan, New York, 1967) P.770
- 13) D.N.Seidman and R.M.Scanlan : Philos. Mag. 23 (1971) 1429.
- 14) Y.S.Touloukian ed.: *Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials, Vol.2, Non Ferrous Alloys* (Macmillan, New York, 1967) P.1281
- 15) Y.S.Touloukian ed.: *ibid.* P.1293
- 16) D.M.Schwartz and B.Ralph : Philos. Mag. 19 (1969) 1061.
- 17) E.Ruedl, P.Delavignette and S.Amerinckx : Phys. Status Solidi 28 (1968) 305.
- 18) M.Yamamoto, M.Futamoto, S.Nenno and S.Nakamura : J.Phys. Soc. Japan 36 (1974) 1330.
- 19) E.W.Müller and T.T.Tsong : *Field Ion Microscopy* (American Elsevier, New York, 1969)

- 20) S.K.Das and G.Thomas : Phys. Status Solidi (a) 21 (1974) 177.
- 21) W.B.Snyder and C.R.Brooks : *Ordered Alloys, Proc. 3rd Bolton Landing Conf.*,
Eds.B.H. Kear, C.T.Sims, N.S.Stoloff and J.H.Westbrook (Claitor's, Baton
Rouge, LA, 1970) P.275
- 22) H.C.Potter and J.M.Blakely : J.Vacuum Sci. Technol. 12 (1975) 635.
- 23) J.B.Newkirk, A.H.Geisler, D.L.Martin and R.Smoluchowski : J.Metals 188
(1950) 1249.
- 24) J.B.Newkirk, R.Smoluchowski, A.H.Geisler and D.L.Martin : J.Appl. Phys. 22
(1951) 290.
- 25) V.S.Sundaram, B.Farrell, R.S.Alben and W.D.Robertson : Phys. Rev. Letters
31 (1973) 1136.
- 26) V.S.Sundaram, R.S.Alben and W.D.Robertson : Surface Sci. 46 (1974) 653.
- 27) 江口鉄男、友清芳二、羽坂雅之 : 日本金属学会会報 11 (1972) 333.
- 28) 中村藤伸、高村仁一 : 日本金属学会講演概要、昭和56年度春期(第88回・東京)大会 P.67

第3章 Ni-W合金における表面近傍規則化*

3.1 緒言

Niに富むNi-W合金を適当な温度で焼鈍するとNi₄W相が出現する。¹⁾本章ではNi-16.6 at %W合金の表面近傍におけるD1_a型Ni₄W規則相の形成の様子を種々の温度において電界イオン顕微鏡観察により明らかにする。第3.3節では得られたFIM像を示すとともその説明を行い、第3.4節では生じた規則相の核生成の緩和時間や成長速度などについて考察する。

3.2 実験方法

電解ニッケル(純度99.9%)と粉末状タングステン(純度99.9%)をアルミナルツボ中で真空溶解し、Ni-16.6 at %W合金(化学分析値)を作成した。この合金鑄塊を熱間鍛造、スウェージした後、直径0.2 mmの細線になるよう線引きした。この細線を数cmの長さに切断し、1100℃で24時間焼鈍し均一化した後、氷水中に焼入れた。さらにこれらの細線を1300℃のα領域内で1時間焼鈍した後氷水中に焼入れた。

化学量論組成のNi-20 at %W合金を用いず16.6 at %Wを含むNi-W合金を本観察に使用した理由の1つは次のごとくである。第1.3節で触れたように、高温から焼入れたNi-20 at %Wバルク試料ではタングステンに富むr相粒子がまばらに分布している。FIMチップをバルク試料から作成した場合、次の2つの場合が考えられる。(1)FIMチップがα相とr相とから成っている場合。(2)試料チップ先端付近の体積が非常に小さいため、チップがα相のみである場合。試料チップ中でのβ相(Ni₄W相)形成の様子はこの2つの場合で異なる可能性が考えられ、観察される規則相βの形成の様式にばらつきを生じる懸念がある。この可能性を排除するため1300℃でα単相領域にあって、しかも最大のW濃度をもつNi-16.6 at %W合金を使用した。Ni-16.6 at %W合金が1300℃でα相領域にあることは1300℃から焼入れた同合金のバルク試料を金属組織学的手段により調べ、確認されている。²⁾

FIMチップの作成方法および加熱ならびに焼鈍温度の測定の方法は第2章で述べたものと同じである。その場焼鈍は残留ガス圧 2×10^{-8} Torr以下の真空中で行なった。試料チップ軸方向の温度分布の計算に必要なNi-W合金の熱伝導率および放射率の値は発表されていないので、次の方法により推定した。すなわちNi-16.6 at %W合金にWi-Edemann-Franzの法則が適用できると仮定し、Ni-14.6 at %W合金の電気比抵抗を基にして熱伝導率を計算した。また、放射率の値は多くの金属や合金で0.1~0.2の範囲内にあるので、0.2と仮定した。これらの仮定の下に求めた温度で焼鈍したNi-16.6 at %W試料チップ内部における規則化の様子は同一温度で焼鈍したバルク試料でのものと本質的に一致した。(第3.3.2および第3.3.4節を見よ。)したがって上記の方法による温度の決定は妥当であるといえる。

その場焼鈍後、試料チップを液体窒素温度に急冷してFIM像を観察した。

本章に示した電界蒸発深さは、特にことわらなければ、第3章に示した方法により決定したチップ軸方向のものである。

本章でのFIM写真における極の指数は図3-1(a)および(b)の模式図に示した。(a)は以下の図3-2、3-5、3-6および3-7を説明するものであり、(b)は以下の図3-3を説明するものである。

* 本章の一部は Japan. J. Appl. Phys., 20 (1981) 1407 に発表。

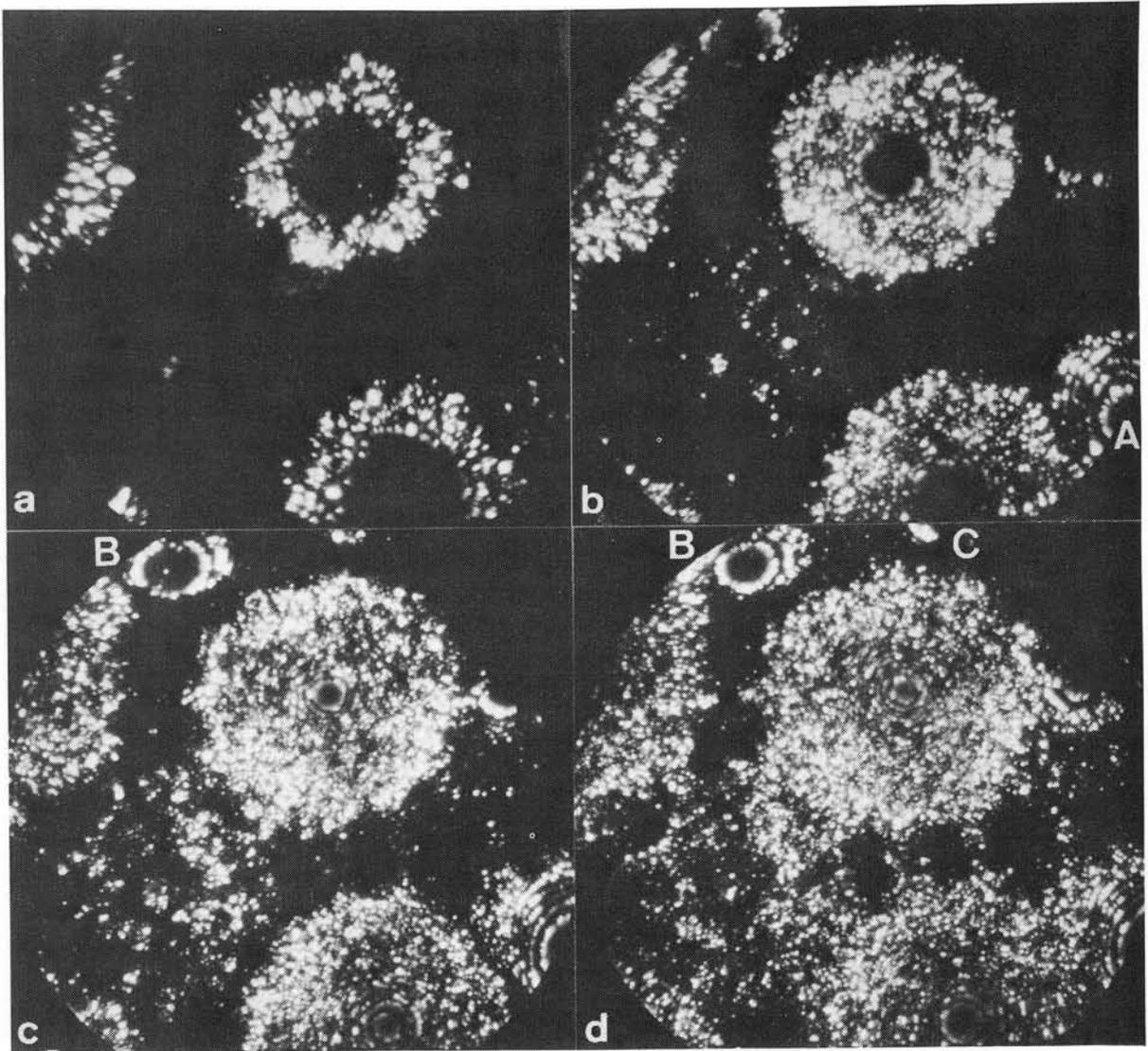


図3-3 (続く)

スター内の輝点の分離は良い。一般に、より低温に冷却した方が輝点の分離の良さは向上すると考えられる。⁶⁾ 輝点の分離の良さという意味では、液体窒素温度に冷却したNi-16.6 at %W合金のFIM像は液体水素温度に冷却したNi₄Mo合金のFIM像に対応する。上述したNi-16.6 at %W合金のFIM像の特徴は既発表の報告^{3) 4)}と一致する。

次節では本合金の表面近傍でのNi₄W型規則化に関する実験結果について述べる。

3.3.1 950℃での焼鈍

焼入れ状態のNi-16.6 at %W合金の試料チップを950℃で305秒間その場焼鈍すると、試料表面の{420}_{FCC}極の幾つかでβ相が選択的に生成した。他の領域は不規則又は短範囲規則状態のままであった。図3-3(a)~(h)は本試料チップの電界蒸発過程を示すFIM像である。また、図3-4は図3-3に対応して描かれた(202)_{FCC}標準ステレオ投影である。図3-3(a)はその場焼鈍後、殆んど電界蒸発させずに撮ったFIM像である。大きく発達した{111}_{FCC}ファセットが見られ、{111}_{FCC}面の端は強く突出しているため明るく結像している。他の領域は局所半径が大きく、したがってその領域の電界が小さい⁶⁾ため結像していない。(b)はその後幾らか電界蒸発させた後

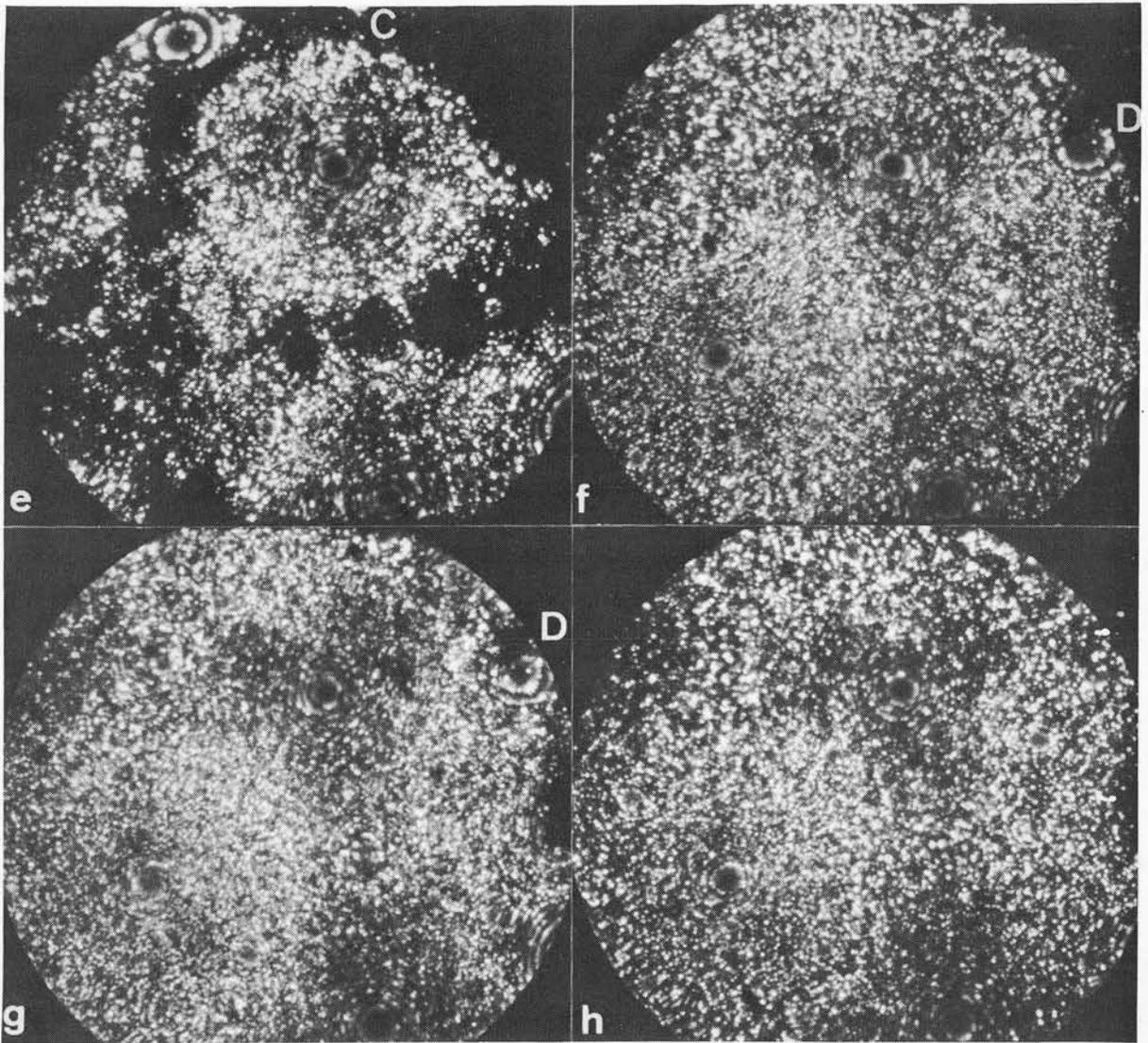


図3-3. 950℃で305秒間その場焼鈍したNi-16.6 at%W合金チップの電界蒸発過程を示すFIM像。
 (a) その場焼鈍後僅かに電界蒸発した後。(12.2 kV) (b) 更に、数Å電界蒸発後。(15.5 kV)
 (c) 更に約30 Å電界蒸発後。(17.7 kV) (d) 更に、約25 Å電界蒸発後。(18.4 kV) (e) 更に約
 10 Å電界蒸発後。(18.7 kV) (f) 更に、約130 Å電界蒸発後。(20.2 kV) (g) 更に、約10 Å
 電界蒸発後。(20.2 kV) (h) 更に、約30 Å電界蒸発後。(20.0 kV)
 写真中のA、B、C、Dは $\{420\}_{\text{FCC}}$ 領域に現われた円盤状規則ドメイン。

の像である。写真右下のAで示す所に β 相が見える。この規則ドメインは $(4\bar{2}0)_{\text{FCC}}$ 極の位置にあり、第1章で説明したバリエントIIの $(1\bar{1}0)_{\text{BCT}}$ 極に対応する。この写真の状態では、この規則相は殆んど電界蒸発されておらず、したがってこの規則ドメインの大きさは $(1\bar{1}0)_{\text{BCT}}$ 面の第1層よりかなり大きいことがわかる。(c)および(d)では写真左上のBで示す $(042)_{\text{FCC}}$ 極の所に別の規則ドメインが見られる。この極はバリエントIIIの $(110)_{\text{BCT}}$ に対応する。(d)および(e)では、 $\{200\}_{\text{FCC}}$ 、 $\{220\}_{\text{FCC}}$ および $\{420\}_{\text{FCC}}$ 極の所に弱いファセットが見られる(指数は図3-1(b)および図3-4を参照のこと)。また、先のバリエントIIIの $(110)_{\text{BCT}}$ 極の明瞭なステップリングが認められる。さらに、写真上方のCで示す $(240)_{\text{FCC}}$ 極の所にもう1つの規則ドメインが部分的に見える。この極はバリエントIIの $(110)_{\text{BCT}}$ 極に対応する。(f)では $(110)_{\text{BCT}}$ 極のバリエントIII(c)と(d)

表3-1. $\{420\}_{\text{FCC}}$ 極の円盤状規則ドメインの厚さ。

Pole in terms of the FCC lattice	$(4\bar{2}0)_{\text{FCC}}$	$(042)_{\text{FCC}}$	$(240)_{\text{FCC}}$	$(420)_{\text{FCC}}$
Mark in Fig. 3-3	A	B	C	D
Variant	II	III	II	I
Disc plane	$(1\bar{1}0)_{\text{BCT}}$	$(110)_{\text{BCT}}$	$(110)_{\text{BCT}}$	$(110)_{\text{BCT}}$
Number of tungsten layers	9 or 10*	5	1	2
Thickness (Å)	37 ± 5	19 ± 3	3 ± 3	7 ± 3

*There is slight uncertainty of the number of tungsten layers, since the ordered domain II at $(4\bar{2}0)_{\text{FCC}}$ pole (A) was located at the periphery of the FIM screen.

3-3 (b)のドメインAと同程度であった。FIMスクリーンの外側に位置する他の $\{420\}_{\text{FCC}}$ 極($(2\bar{4}0)_{\text{FCC}}$ および $(40\bar{2})_{\text{FCC}}$)では規則ドメインは認められなかった。

図3-3 (a)と(b)の間に対応する電界蒸発過程において、平坦化した $\{111\}_{\text{FCC}}$ 面上に原子的には分解していない極めて暗い表面層を観察できた。以後これらの暗い表面層をオーバーレイヤーと呼ぶことにする。このオーバーレイヤーは下地の高輝度の $\{111\}_{\text{FCC}}$ 面のリングが電界蒸発により少し小さくなった時点で、完全に電界蒸発した。このことからオーバーレイヤーは不安定であると考えられる。極めて輝度が低いことに加えて、FIM像増倍装置をつけていないため、オーバーレイヤーの像を撮影できなかった。

3. 3. 2 920℃での焼鈍

図3-5 (a)~(d)は本合金のFIMチップを920℃で130秒間焼鈍した後の電界蒸発過程を示すFIM像である。(b)から $\{111\}_{\text{FCC}}$ および $\{420\}_{\text{FCC}}$ 面が拡張していることが判る(面指数については図3-1 (a)を参照のこと)。(a)~(c)では規則ドメインがFIM像中央部に在ることが明瞭に判る。このドメインはバリエーションIIIである。(a)および(b)と(c)を比較して判るように、電界蒸発過程の初期では規則ドメインのみが結像に寄与し、規則化していない領域は殆んど結像していない。このことから、規則ドメインが α マトリックスに較べて突出していると考えられる。(d)は(c)の状態のチップを約180Å電界蒸発させた後撮ったものである。この写真では(a)~(c)の中央部に在った規則ドメインが完全に電界蒸発されており、新たに2個の規則ドメインが写真の上方および下方に認められる。これらの規則ドメインは共にバリエーションIVである。

図3-5 (d)中のタイプIVの規則ドメインはその場焼鈍後試料をかなりの量電界蒸発させた後に現われて来たので、これらのドメインは試料内部で核生成したことが明らかである。(a)~(c)に見られるタイプIIIの規則ドメインは電界蒸発を行なう前に既に試料表面に現われていた。電界蒸発法により調べた結果、このドメインは偏球状(長径約450Å、短径230Å)であり、偏球の中心は試料の内部約100Åの深さの所にあった。従って、このドメインは表面で選択的に核生成したのではなく、試料内部で核生成したと考えられる。

本実験で観察した920℃での規則化の様子、すなわち核生成した粗大規則ドメインが α 相のマトリックス中に点在している様子はTongとWashburn³⁾によって観察されたNi₄W合金バルク試料の920℃での規則化の様子と一致しており、またNi-16.6 at %W合金バルク試料の900℃での規則化の様子⁴⁾とも一致している。このことから、920℃焼鈍では、表面から少なくとも100Å以上の深さにおける規則化の様子はバルク試料の場合と同じであることが判る。

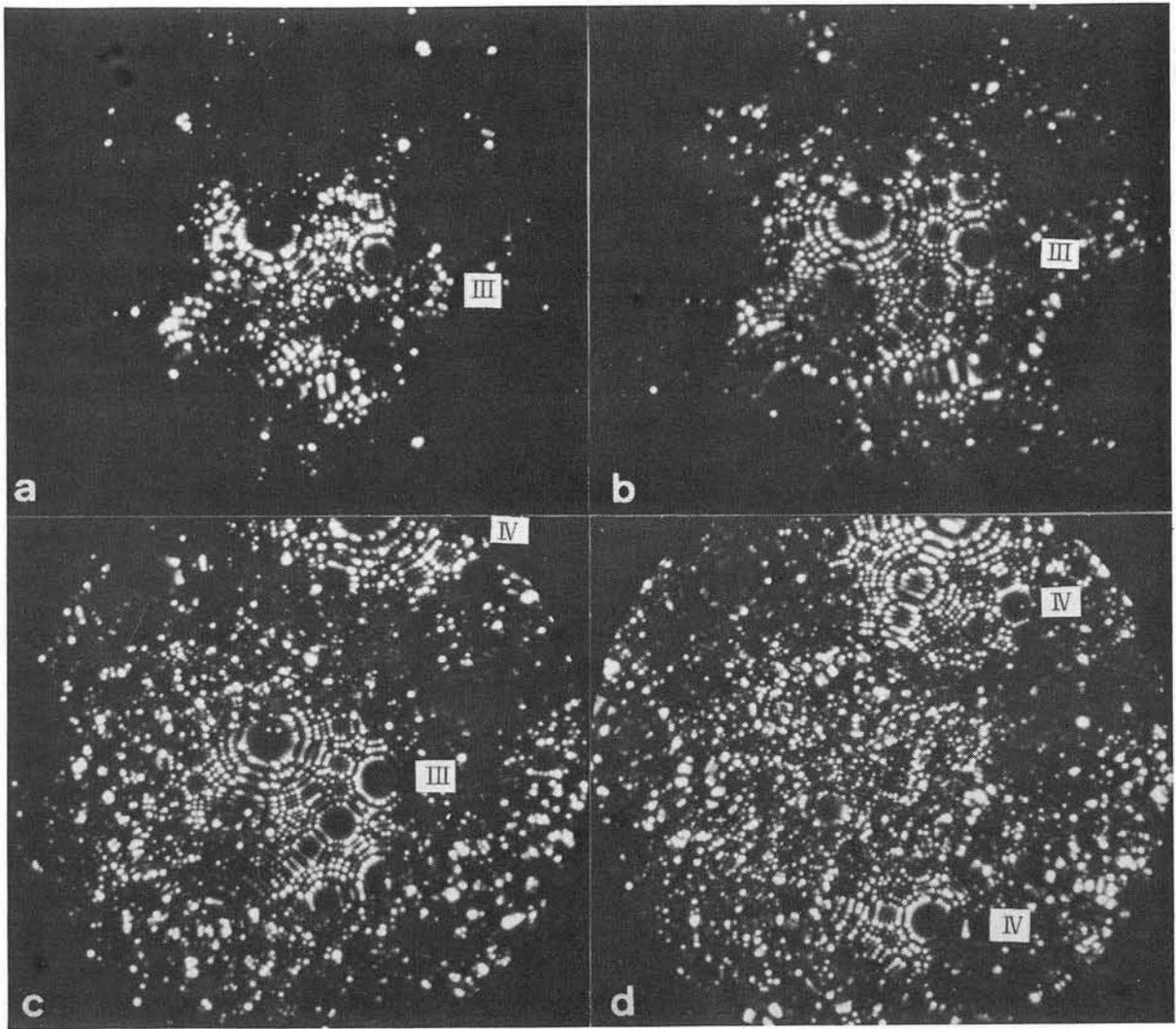


図3-5. 920℃で130秒間その場焼鈍したNi-16.6 at%W合金チップの電界蒸発過程を示すFIM像。写真中のローマ数字は規則相のバリエーションのタイプを示す。
 (a) 突出原子を僅かに電界蒸発させた後。(8.4 kV) (b) 更に、数Å電界蒸発後。(9.0 kV)
 (c) 更に、約60 Å電界蒸発後。(9.8 kV) (d) 更に、約180 Å電界蒸発後。(10.5 kV)

試料チップを殆んど電界蒸発させていない状態で撮った図3-5(a)では、規則ドメイン内のタングステン原子に相当すると思われる輝点の配列に幾分乱れが見られる。この乱れは、(b)および(c)との比較からも判るように、ドメインの内部における規則度よりも表面における規則度の方が低いことを示している。(a)の状態の試料を数Å電界蒸発させた後の状態の(b)では輝点の配列の乱れは殆んど無くなっているため、規則度の低い表面層の厚さは数Åであることが判る。

図3-5(d)の状態にある試料チップを920℃で65秒間再度その場焼鈍して変化の様子を調べた。図3-6(a)はこの焼鈍の後に撮ったFIM像である。結像する領域を増加させるため、突出している像上部の領域を少量電界蒸発させている。写真の上方および下方に2個の規則ドメインが見られるが、その中の輝点の配列の規則性に乱れが認められる。このことはその場焼鈍直前には高規則度のドメインが表面に露出していた(図3-5(d))にも拘わらず、これらの規則ドメインの表面近傍では規則度が低下していることを意味する。図3-6(b)および(c)はそれぞれ4 Åおよび7 Å

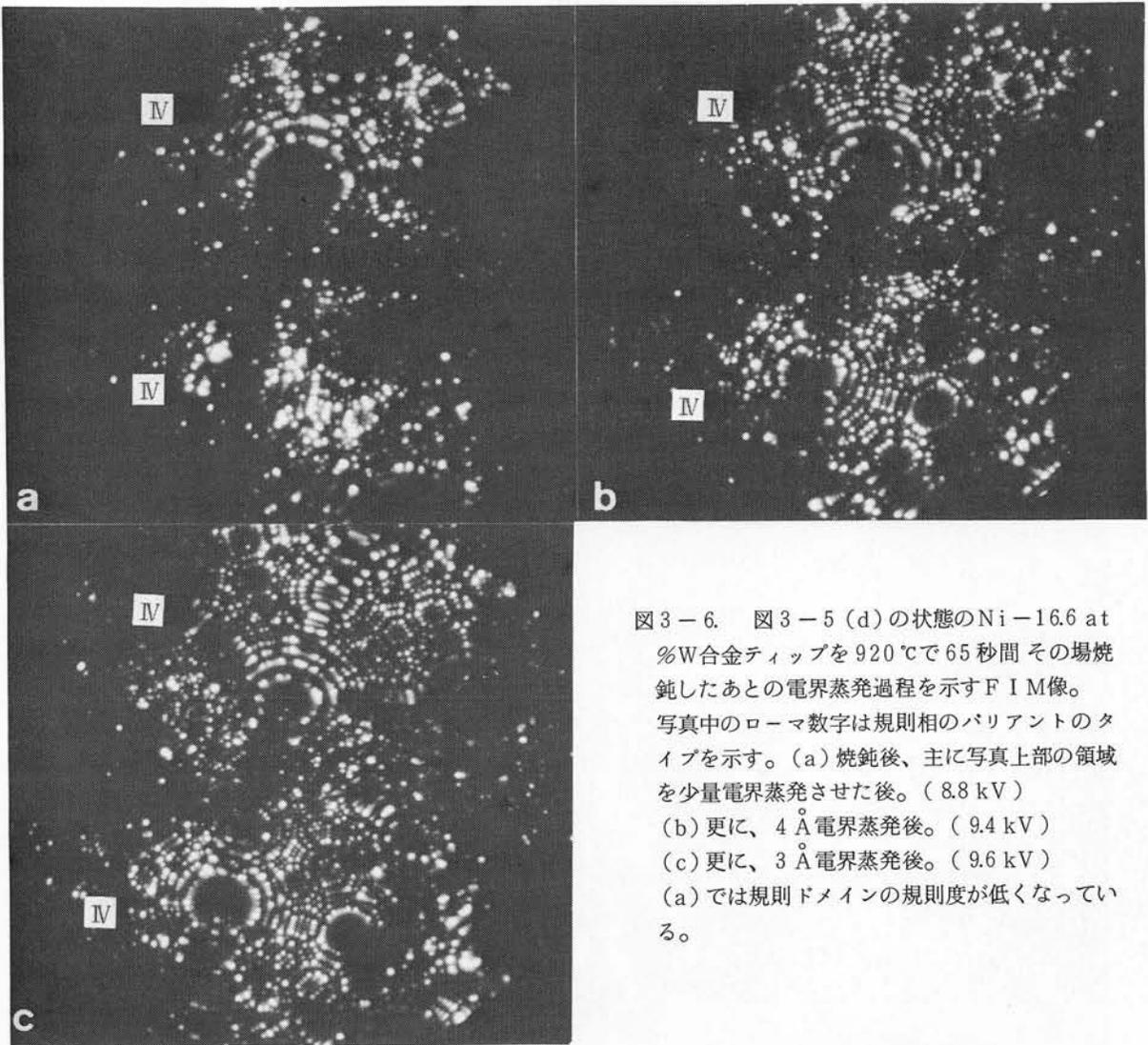


図3-6. 図3-5 (d)の状態のNi-16.6 at %W合金ティップを920°Cで65秒間 その場焼鈍したあとの電界蒸発過程を示すFIM像。写真中のローマ数字は規則相のバリエーションのタイプを示す。(a) 焼鈍後、主に写真上部の領域を少量電界蒸発させた後。(8.8 kV) (b) 更に、4 Å電界蒸発後。(9.4 kV) (c) 更に、3 Å電界蒸発後。(9.6 kV) (a) では規則ドメインの規則度が低くなっている。

電界蒸発させた後のFIM像である。輝点配列の乱れは殆んど見られなくなっている。従って、規則ドメイン中での規則度が低下した領域は数Åの厚さの表面層であることが判明した。

図3-6 (a)~(c)より、 $\{111\}_{\text{FCC}}$ および $\{420\}_{\text{FCC}}$ 面が拡張しており、また最初の920°Cでのその場焼鈍の場合(図3-5)と同様、規則化した領域はマトリックスに比較して突出していることが判る。

図3-6に見られる規則ドメインの方位は2度目のその場焼鈍直前の図3-5 (d)に見られるドメインの方位と同じで、バリエーションIVである。このことは図3-5 (d)に在った規則ドメインが直接成長したのであって、新たに規則ドメインが生成したのではないことを示唆している。図3-5 (d)に見られる規則ドメインの内、下方のものは横290 Å 縦230 Åの大きさであり、上方のものは横400 Åの大きさである。図3-6 (b)および(c)に見られるように、これらのドメインは65秒間の焼鈍中に、それぞれ横450 Å 縦370 Åおよび横570 Åに成長している。従って、規則ドメインの成長速度は平均約2 Å/秒と概算される。

3.3.3 860°Cでの焼鈍

図3-7 (a)~(e)は本合金試料ティップを860°Cで130秒間焼鈍した後の電界蒸発過程を示すFIM像である。

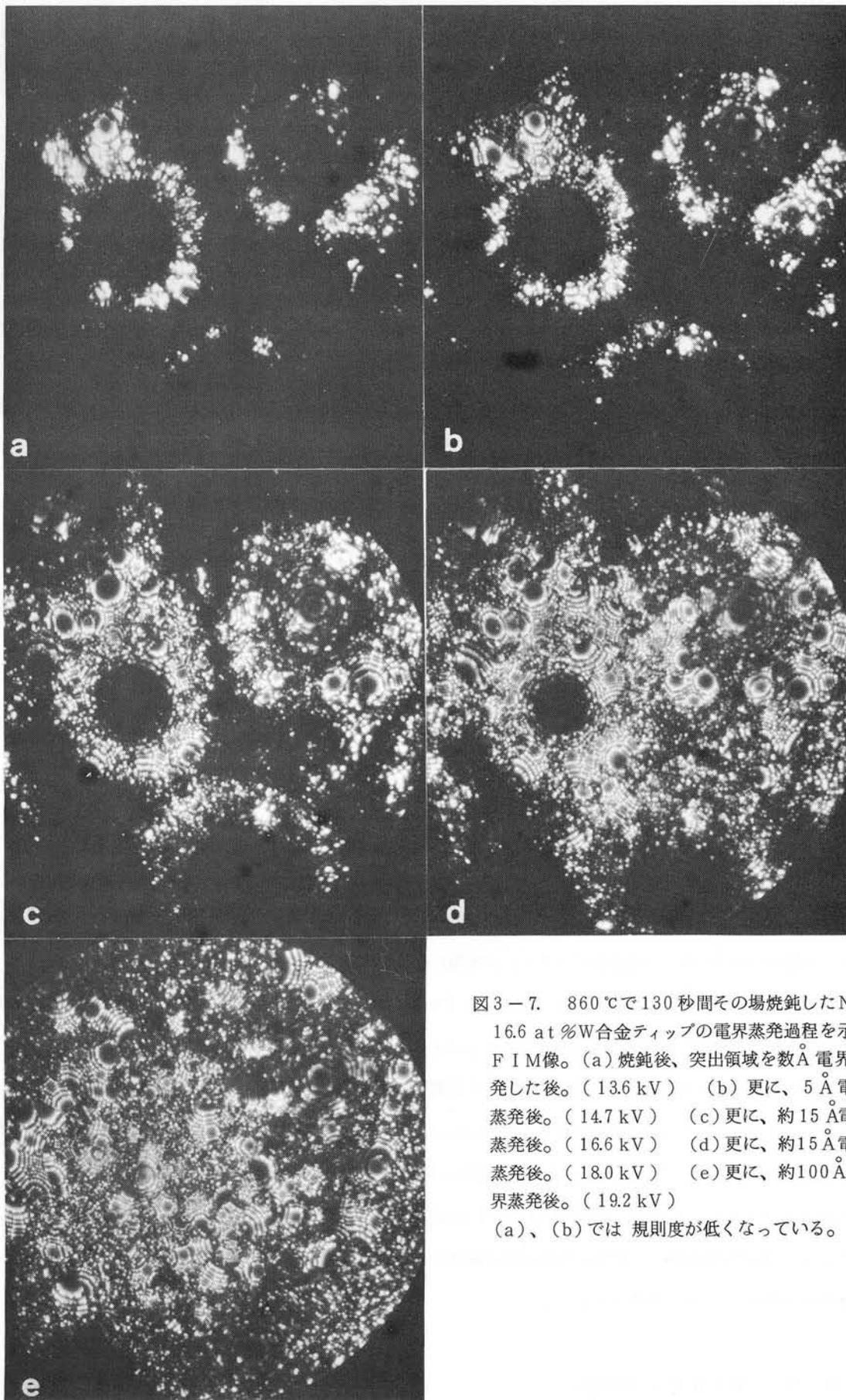


図3-7. 860℃で130秒間その場焼鈍したNi-16.6 at%W合金チップの電界蒸発過程を示すFIM像。(a)焼鈍後、突出領域を数Å電界蒸発した後。(13.6 kV) (b)更に、5 Å電界蒸発後。(14.7 kV) (c)更に、約15 Å電界蒸発後。(16.6 kV) (d)更に、約15 Å電界蒸発後。(18.0 kV) (e)更に、約100 Å電界蒸発後。(19.2 kV)
 (a)、(b)では規則度が低くなっている。

(a)～(c)では $\{111\}_{\text{FCC}}$ 、 $\{200\}_{\text{FCC}}$ および $\{420\}_{\text{FCC}}$ 面が拡張していることが判る（指数については図3-1(a)を参照のこと）。

(c)および(d)は試料を幾分電界蒸発させてから撮ったものであるが、結像している領域は殆んど規則化している。(a)および(b)は(c)および(d)よりも電界蒸発量が少ない時点で撮ったものである。これらの写真では結像している領域の輝点の配列の規則性に乱れが見られる。従って、この領域では規則度が内部より低いと言える。この低規則度の表面層の厚さは $10 \sim 15 \text{ \AA}$ である。この値はFIM写真の左上方に見られる極の電界蒸発させたステップリングの数を計えることにより求めた。

(e)は(d)から更に約 100 \AA 電界蒸発させた後の状態であり、試料ティップはほぼ電界蒸発最終形状に成っている。密接した微細な規則ドメインが多数像中央部に見られる。像の周辺部、特に(d)の暗領域に相当する突出していない領域では、低規則度領域の存在が認められる。このような低規則度領域の存在は次の理由に因るものと思われる。すなわち試料の突出していない部分では電界強度が低い⁶⁾ため、あまり電界蒸発せず、また試料の柄に近い部分では電界蒸発速度が遅い⁷⁾ため、電界蒸発量が少ない。そのために低規則度の表面層はこれらの領域ではまだ完全に電界蒸発してしまわず残っていると考えられる。第2.3.3節でも述べたように、FIM像の周辺部に対応する試料ティップの領域ではいくらか電界蒸発させた後のティップの包絡面が元の低規則度表面層を斜めに切る（図2-9を参照のこと）ため、低規則度表面層の存在が一層明瞭になっているものと思われる。このような現象は、既に第2章で述べたように Ni_4Mo 合金試料ティップでも観察された。その Ni_4Mo の場合は、電界蒸発過程でFIM像中央部に在る高規則度の領域と周辺部に在る低規則度の領域との境界は電界蒸発するに従ってFIMスクリーンの端の方に見掛け上動いて行くのが観察された。

しかし、 $\text{Ni}-16.6 \text{ at \%W}$ 合金の場合はこのような動きは明瞭には見られなかった。これは多分、大きなファセットが形成され、その端が著しく突出していることにより試料ティップの形状が大きく変化していることに因ると思われる。

図3-7(e)を撮影した後、直ちに試料を再度 860°C で425秒間その場焼鈍した場合も、図3-7の場合と同じ結晶面が拡張した。この焼鈍の前には規則化していた $(111)_{\text{FCC}}$ 、 $(\bar{1}11)_{\text{FCC}}$ および $(002)_{\text{FCC}}$ 領域周辺で焼鈍後輝点の配列の規則性に乱れが認められた。このことは $\{111\}_{\text{FCC}}$ および $\{200\}_{\text{FCC}}$ ファセットの端の領域で規則度が低下したことを示唆している。ファセットの端部の低規則度の領域は図3-7の場合と同様、いくらか電界蒸発させると完全に除くことができた。このことから、規則化した $\text{Ni}-16.6 \text{ at \%W}$ 合金を焼鈍した場合も表面近傍で規則度が低下することが判る。今の場合、その場焼鈍直前の試料（図3-7(e)）は完全には規則化しておらず、試料ティップの一部では低規則度の領域が在った。しかし、別の試料ティップで実験した結果、完全に規則化したティップを 860°C に近い温度でその場焼鈍した場合も低規則度の表面層が形成されることが判った。

3.3.4 740～680℃での焼鈍

$740^\circ\text{C} \sim 680^\circ\text{C}$ の温度範囲で120～2400秒間焼鈍した場合、試料ティップの形状変化が起ったが、試料内部でも表面でも規則化は認められなかった。試料内部に関するこの観察結果は、同じ温度範囲で焼鈍した場合のバルク試料の結果^{2) 3)}と一致する。

3.4 考察

3.4.1 950°C (0.98 T_c)における選択的表面規則化

第3.3.1節で述べたように、950°Cで焼鈍した際、β相のバリエーションの{110}_{BCT}面に盤面が平行な円盤状の規則ドメインがFIMスクリーン周辺部の{420}_{FCC}領域に生じた。図3-1(b)および図3-4に示すようにFIMスクリーンの視野の中には9個の{420}_{FCC}極がある。規則ドメインはその内の4つの{420}_{FCC}極(A、B、C、D)で見出された。(図3-3参照) 規則相の核生成現象は2種の原子の配列および濃度の揺らぎに支配されるであろう。したがって、各々の{420}_{FCC}領域での規則ドメインの発生に要する時間は同一ではないと考えられる。第3.3.1節と表3-1で示したように、このことが規則ドメインの大きさの発達の間隔や厚さの違いを起こさせる原因であろう。

ここで、規則ドメインの発生の緩和時間、τの大きさを見積もって見よう。{420}_{FCC}核の生成サイトは試料における位置に関してどれも同等であり、1つの{420}_{FCC}領域での規則相の核生成は他の{420}_{FCC}領域でのそれには影響しないと仮定する。1つの{420}_{FCC}領域において、時間間隔t₀の間に規則ドメインが発生する確率をp(t₀)とすれば、これは次のように表わされる。なお、τは一定と仮定する。

$$p(t_0) = 1 - \exp(-t_0/\tau) \quad \dots\dots\dots (3.1)$$

固定したt₀の値に対して、規則相発生の分布は二項分布となる。従って、p(t₀)の最大推定量⁸⁾Pはk/nで表わされる。ここにnは規則相の核生成サイトの数であり、kは時間t₀の間に核生成が起ったサイトの数である。今の場合、P=0.444 ± 0.166、またt₀=305(秒)である。従って、規則ドメイン発生の緩和時間は、τ=520 ± 260(秒)となる。

次に、円盤状規則ドメインの厚さの増加率vの値を見積もろう。時刻tに核生成した規則ドメインの時刻t₀における厚さdは次のように表わされる。

$$d = v(t_0 - t) \quad \dots\dots\dots (3.2)$$

ここでvは時間に依らず一定と仮定した。析出物が平板状の場合、この仮定は一般に妥当であると考えられている。⁹⁾ dの平均値 \bar{d} は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \bar{d} &= \int_0^{t_0} p(t_0) d \, dp \\ &= \int_0^{t_0} (v/\tau)(t_0 - t) \exp(-t/\tau) dt \\ &= v [t_0 - \tau \{ 1 - \exp(-t_0/\tau) \}] \quad \dots\dots\dots (3.3) \end{aligned}$$

今の場合、 \bar{d} の値は7.3 ± 4.9(Å)である。この値は9個の規則ドメイン(ここでは規則ドメインが生じなかった場合も厚さ0の規則ドメインと考える)の厚さを平均して得られたものである(第3.3.1節および表3-1を参照のこと)。式(3.3)より v=0.10 ± 0.08(Å/秒)を得る。

上の議論では、どの{420}_{FCC}領域でも規則相の核生成の先験的確率は同じであると仮定した。しかしながら、

図3-3に見られるように、核生成したすべての規則ドメインがFIMスクリーンの周辺部に見出されたことから、規則ドメインの核生成が、試料チップの頂上付近にある $\{420\}_{\text{FCC}}$ 領域よりも、チップの柄の近くにある $\{420\}_{\text{FCC}}$ 領域の方が起こり易い可能性も考えられる。そこで、先験的確率がどの核生成サイトでも同じであるとして、4個の規則ドメインがスクリーン周辺部の $\{420\}_{\text{FCC}}$ 領域で核生成する確率 q を考えて見よう。周辺部にある核生成サイトの数は $(042)_{\text{FCC}}$ 、 $(240)_{\text{FCC}}$ 、 $(420)_{\text{FCC}}$ 、 $(4\bar{2}0)_{\text{FCC}}$ 、 $(0\bar{2}4)_{\text{FCC}}$ および $(\bar{2}04)_{\text{FCC}}$ の6個とし、中央領域にあるものは $(024)_{\text{FCC}}$ 、 $(204)_{\text{FCC}}$ および $(402)_{\text{FCC}}$ の3個とする。(図3-4を参照せよ。) q は次のようになる。

$$q = \binom{6}{4} / \binom{9}{4} = \frac{15}{126} \doteq 0.12 \quad \dots\dots\dots (3.4)$$

q の値はかなり小さく、上の仮定は必ずしも妥当とは言えない。従って、すべての核生成サイトで先験的確率が必ずしも同じではない可能性がある。上述のことに反して、図3-4に示されている12個の $\{420\}_{\text{FCC}}$ 極を考慮した場合、先験的確率が同じである可能性が高いことを示そう。図3-4で、破線の円は内側と外側の2つの領域の境界である。ここで内側とは $(402)_{\text{FCC}}$ 、 $(420)_{\text{FCC}}$ 、 $(024)_{\text{FCC}}$ 、 $(204)_{\text{FCC}}$ 、 $(0\bar{2}4)_{\text{FCC}}$ および $(4\bar{2}0)_{\text{FCC}}$ の6つの $\{420\}_{\text{FCC}}$ 極を含む領域を意味し、外側とは残りの6つの $\{420\}_{\text{FCC}}$ 極、すなわち $(40\bar{2})_{\text{FCC}}$ 、 $(\bar{2}04)_{\text{FCC}}$ 、 $(240)_{\text{FCC}}$ 、 $(042)_{\text{FCC}}$ 、 $(0\bar{4}2)_{\text{FCC}}$ および $(\bar{2}40)_{\text{FCC}}$ を含む領域を意味する。これら12個の $\{420\}_{\text{FCC}}$ 極の内、 $(420)_{\text{FCC}}$ および $(4\bar{2}0)_{\text{FCC}}$ 極規則ドメインは内側領域に在り、残りの $(042)_{\text{FCC}}$ 、 $(240)_{\text{FCC}}$ および $(0\bar{4}2)_{\text{FCC}}$ は外側領域に在る。2つの規則ドメインが内側領域に在り、他の3つの規則ドメインが外側領域に在るという配置は、先験的確率がすべての $\{420\}_{\text{FCC}}$ 核生成サイトで同じという仮定の下で、最尤の配置である。この配置を取る確率は

$$q' = \binom{6}{3} \binom{6}{2} / \binom{12}{5} = \frac{300}{792} \doteq 0.38 \quad \dots\dots\dots (3.5)$$

であり、 q' の値は小さくない。従って、 $\{420\}_{\text{FCC}}$ 領域の1つで規則ドメインが発生する確率は試料表面のどの $\{420\}_{\text{FCC}}$ 核生成サイトでも同じである可能性がある。故に、現時点においては、規則ドメインの発生の確率がすべての核生成サイトについて同じであるかどうかは結論できない。

第2章で述べたように、 Ni_4Mo 合金チップを規則-不規則変態の臨界温度近くの $880 \sim 835^\circ\text{C}$ ($1.01 T_C \sim 0.97 T_C$)で焼鈍した場合、表面に規則相が選択的に核生成した。 $\text{Ni}-16.6 \text{ at } \% \text{W}$ 合金の場合、包析温度で焼鈍すると、規則ドメインが $\{420\}_{\text{FCC}}$ 領域の幾つかで生成した。両合金の類似点は規則ドメインの形状が同じであることおよび T_C で規格化した規則相の生成温度が近いことである。また、相違点は核生成サイトが異なること、従って円盤面の結晶面型(基本格子面又は規則格子面)が違うということである。 Ni_4Mo 合金では $\{111\}_{\text{FCC}}$ および $\{200\}_{\text{FCC}}$ 領域で円盤状規則ドメインが生じ、盤面は基本格子面($\{211\}_{\text{BCT}}$ 、 $\{310\}_{\text{BCT}}$ および $\{002\}_{\text{BCT}}$ 面)に平行であったが $\text{Ni}-16.6 \text{ at } \% \text{W}$ 合金では盤面が $\{420\}_{\text{FCC}}$ 面に平行な規則格子面($\{110\}_{\text{BCT}}$ 面)であった。この違いの原因は今の所明らかでないが、原子間相互作用の違いによる両合金の表面エネルギーの異方性の相違が原因しているかもしれない。

Ni_4Mo 合金の場合は、 $0.98 T_C$ の温度で320秒間焼鈍することによりすべての $\{111\}_{\text{FCC}}$ および $\{200\}_{\text{FCC}}$ 領域で規則化が起こった。式(3.1)から $\{200\}_{\text{FCC}}$ 領域の1つに規則ドメインが発生するときの緩和時間は140秒以

下と見積られる。Ni-16.6 at %W合金において $\{420\}_{\text{FCC}}$ 領域で規則ドメインが核生成するときの緩和時間 (520 ± 260 秒) は Ni₄Mo 合金におけるものよりずっと大きい。これは空孔を通しての2種の原子の交換の速さの違いによるものであろう。

規則ドメインが生じなかった $\{420\}_{\text{FCC}}$ 領域では、それらの $\{420\}_{\text{FCC}}$ 面が拡張した。更に920℃で焼鈍した場合も $\{420\}_{\text{FCC}}$ 面は拡張した。また950℃で規則ドメインが生じた $\{420\}_{\text{FCC}}$ 領域では拡張した $\{420\}_{\text{FCC}}$ 面の大きさよりも $\{110\}_{\text{BCT}}$ 面が更に大きくなることはなかった。これらのことから、次のような規則相の形成機構が考えられる。すなわち、最初 $\{420\}_{\text{FCC}}$ フェセットが形成され、その後その表面方位に適した方位の規則相が核生成する。この規則相の核は内部よりも表面の原子拡散速度が速いなどの表面効果によって円盤状の規則ドメインに成長する。

よく成長した規則ドメインはそのドメイン中の $\{110\}_{\text{BCT}}$ 型面の第1層の直径よりずっと大きくなった。このことはその $\{110\}_{\text{BCT}}$ 面に平行な $\{420\}_{\text{FCC}}$ 面が規則相の発生の前に拡張していた大きさよりも、規則ドメインが大きく成長し、その際 $\{110\}_{\text{BCT}}$ 面の大きさには殆んど変化がなかったことを意味する。この現象は規則相の成長と規則相の核生成とが本質的に異なった駆動力に因ることを示唆しているのかもしれない。

3.4.2 920 ~ 860 °C (0.96 T_C ~ 0.91 T_C) における表面低規則度層

0.96 T_C ~ 0.91 T_C (920 ~ 860 °C) 焼鈍では内部より低規則度の表面層が形成された。第2章で述べた様に、Ni₄Mo 合金においても 0.96 T_C ~ 0.87 T_C (825 ~ 720 °C) 焼鈍で表面低規則度層が形成された。現在の所異種の合金の表面低規則度層形成の際の焼鈍時間の規格化された尺度は知られていないが、規則化した焼鈍温度 (T/T_C) を同じにして両合金における表面低規則度層の厚さをまとめると表3-2のようになる。両合金の焼鈍時間にかかなりの差があるので比較は困難ではあるが、単純に比較すれば、Ni-16.6 at %W合金の場合の方がNi₄Mo合金の場合より表面低規則度層の厚さは薄くなっている。このような表面低規則度層が形成される可能な原因は第2章でも述べたが、低規則度の相があると表面自由エネルギーはより低くなること(このことは第6章および第8章でも考察する)、表面で内部より規則相の核生成速度が小さくなること(このことは第7章でも考察する)、どちらかの原子種の表面偏析があること、表面近傍で内部より空孔濃度が高いこと、表面自由エネルギーの異方性に基づく原子の激しい表面拡散、あるいは焼鈍の際に真空度が充分でないための周囲ガスの影響が挙げられる。

規則格子合金の表面近傍数原子層では熱的に平衡な状態でも内部より規則度が低いことが報告されている。実験的には Cu₃Au 合金について低速電子線回折法によって調べられており、^{10)~12)} また理論的にも A₃B (L1₂型) および AB (B2型) 合金で調べられている。^{13) 14)} D1_a型 A₄B 合金でも平衡状態では表面近傍で規則度が下ることを第8章で示す。

表3-2. Ni-16.6 at %WおよびNi₄Moにおける表面低規則度層の厚さ。

Alloy	Temp. (Anneal time)	
	0.96T _c * (A) 920°C (65 s) (B) 825°C (125 s)	0.91T _c ** (A) 860°C (130 s) (B) 760°C (600 s)
Ni-16.6 at. % W (A)	several angstroms	10-15 Å
Ni ₄ Mo (B)	15-20 Å	28 Å

*Partially ordered tips were *in-situ* annealed.

**Short-range ordered tips were *in-situ* annealed.

3.4.3 暗く結像するオーバーレイヤー

下地の構造が短範囲規則化していると思われる平坦化した $\{111\}_{\text{FCC}}$ 面上にオーバーレイヤーが見つかったことを第3.3.1節で述べた。このオーバーレイヤーは下地の $\{111\}_{\text{FCC}}$ 層と同種の層とは考えられず、FIM像中で極めて低い輝度であり、容易に電界蒸発された。このオーバーレイヤーの特徴である低輝度と電界蒸発の容易さは、少量の金を含むPt-Au合金で報告されている現象と類似している。¹⁵⁾¹⁶⁾ その合金系においては、オーバーレイヤーは第2原子層に比べてずっと低い電圧で電界蒸発し、それは原子プローブFIMにより、非常に金に富んだ原子層であることが判った。¹⁵⁾¹⁶⁾ 極めて輝度の低いモノレイヤーがNi-5%Cu合金でも見出されている。¹⁵⁾¹⁷⁾ この場合も、原子プローブFIMにより調べられ、平坦化した(111)面の第1原子層として銅に富んだモノレイヤーがあったと報告されている。¹⁵⁾¹⁷⁾ 上述のPt-AuおよびNi-Cu合金における結果から、本Ni-W合金系におけるオーバーレイヤーも表面偏析の結果生じたものと推定される。単体状態においてニッケル原子はタングステン原子に比較して低い電界で電界蒸発される⁶⁾ことを考えると、本Ni-W合金ティップにおいてもニッケル原子が容易に電界蒸発されると思われる。従って、オーバーレイヤーは表面偏析の結果ニッケル原子が極度に富んだ原子層であろう。ニッケル原子は第3.2節で述べたように通常は結像しないが、今の場合のニッケル原子の結像はこれらの原子が平坦な面上に在るという特殊な条件のためであろう。

3.5 結 論

本章ではFIMにより調べたNi-16.6 at%W合金の表面近傍での規則化の様子について述べた。以下に明らかになった事柄を列記する。

- (1) 包析温度のやや下950℃では、表面の $\{420\}_{\text{FCC}}$ 領域の幾つかで Ni_4W 規則相が選択的に核生成した。これらの規則ドメインは円盤状であり、その盤面は Ni_4W 相の特定のバリエーションの $\{110\}_{\text{BCT}}$ 規則格子面であった。
- (2) 統計的考察の結果、1つの $\{420\}_{\text{FCC}}$ 核生成サイトで円盤状規則ドメインが発生する際の緩和時間は 520 ± 260 秒、またドメインの厚さ方向の成長速度は $0.10 \pm 0.08 \text{ \AA} / \text{秒}$ と見積もられた。
- (3) 規則ドメインが α 相マトリックス中に核生成・成長してそれが合金表面に露出すると、 α 相マトリックスに比べて突出する傾向が見られた。
- (4) 高温 α 相から焼入れた本合金の試料ティップを920~860℃でその場焼鈍すると、厚さ数 \AA から十数 \AA の低規則度表面層が形成された。部分的に規則化した試料ティップを同じ温度範囲で焼鈍した場合も表面近傍の規則度は内部のものより低下した。この現象の原因としては、第2章で述べた Ni_4Mo 合金の場合のそれと同様の事が考えられる。
- (5) 950℃で焼鈍した場合、極めて輝度の低いオーバーレイヤーが平坦化した $\{111\}_{\text{FCC}}$ 面上で見出された。そのオーバーレイヤーはニッケル原子が極度に富んだ原子層であると思われる。

<参 考 文 献>

- 1) M.Hansen and K.Anderko : *Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed. (McGraw-Hill, New York, 1958) P.1057
- 2) M.Yamamoto, S.Nenno, H.Hotta and T.Hamana : unpublished work.
- 3) H.C.Tong and J.Washburn : *Crystal Lattice Defects* 2 (1971) 221.
- 4) M.Yamamoto, S.Nenno, Y.Izumi and F.Shohno : *Proc. Int. Symp. on Application*

- of FIM to Metallurgy*, Lake-Yamanaka, 1976, eds R.R.Hasiguti, Y.Yashiro and N.Igata (Dept. of Metallurgy and Materials Science, The Univ. of Tokyo, 1977) P.112
- 5) M.Yamamoto, M.Futamoto, S.Nenno and S.Nakamura : J.Phys. Soc. Japan 36 (1974) 1330.
 - 6) E.W.Müller and T.T.Tsong : *Field Ion Microscopy* (American Elsevier, New York, 1969)
 - 7) D.M.Schwartz and B.Ralph : Philos. Mag. 19 (1969) 1061.
 - 8) S.Brandt : *Statistical and Computational Methods in Data Analysis* (North-Holland, Amsterdam, 1976) 2nd ed.
 - 9) J.W.Christian : *The Theory of Transformations in Metals and Alloys* (Pergamon, Oxford, 1975) 2nd ed. Part I.
 - 10) V.S.Sundaram, B.Farrell, R.S.Alben and W.D.Robertson : Phys. Rev. Letters 31 (1973) 1136.
 - 11) V.S.Sundaram, R.S.Alben and W.D.Robertson : Surface Sci. 46 (1974) 653.
 - 12) H.C.Potter and J.M.Blakely : J.Vac. Sci. Technol. 12 (1975) 635.
 - 13) J.L.Morán-López and K.H.Bennemann : Phys. Rev. B 15 (1977) 4769.
 - 14) J.L.Morán-López and L.M.Falicov : Phys. Rev. B 18 (1978) 2542.
 - 15) Y.S.Ng, T.T.Tsong and S.B.McLane, Jr. : Surface Sci. 84 (1979) 31.
 - 16) T.T.Tsong, Y.S.Ng and S.B.McLane, Jr. : J.Chem. Phys. 73 (1980) 1464.
 - 17) Y.S.Ng, T.T.Tsong and S.B.McLane, Jr. : Phys. Rev. Letters 42 (1979) 588.

第4章 Ni₄Mo合金ティップの熱的外形変化*

4.1 緒言

合金のFIM用ティップをその場焼鈍すると、規則化などの相変態すなわち構造の変化ばかりでなく、原子の熱的な再配列によっても試料の外形変化が起こる。このような外形変化は第1.6節に述べたように、その特徴によってブランディング、ファセッティング、ヒルおよびヴァレイ型のファセッティング、ビルドアップなどに分類される。このような外形変化は主として原子の表面拡散によりもたらされるが、原子の表面拡散は表面エネルギーと密接な関係があると考えられる¹⁾したがって、外形変化の様子は表面エネルギーの方位依存性に関する情報を与える。一方、規則合金の表面近傍の規則化はその表面エネルギーと密接に関係していると思われる。従って、規則合金の外形変化を調べることは表面近傍の規則化の本質を理解する上で必要であると考えられるが、現時点においては規則合金の外形変化に関する研究は殆んどない。

本章では、Ni₄Mo合金に関して、上述した外形変化の内、ファセッティングの様式について調べた結果を述べる。

4.2 実験方法

試料作成の方法、加熱および焼鈍温度測定方法ならびにFIM観察方法は第2章で述べたものと同様である。結像ガスとしてヘリウムおよびネオンを使用した。

4.3 結果および考察

固体Ni₄Mo合金は約1640 K (1367℃)で溶融し始める。²⁾この温度を本章では T_m で表わす。

4.3.1 Ni₄Mo合金ティップにおけるFCC構造に対応するファセッティング

4.3.1.1 835～900℃(約0.7 T_m)におけるファセッティング

835～900℃に焼鈍した場合、 $\{111\}_{\text{FCC}}$ 、 $\{200\}_{\text{FCC}}$ 、 $\{220\}_{\text{FCC}}$ 、 $\{420\}_{\text{FCC}}$ および $\{422\}_{\text{FCC}}$ 面が平坦に広がった。焼鈍時間が比較的長い数百秒間の場合、 $\{311\}_{\text{FCC}}$ から $\{511\}_{\text{FCC}}$ 領域は突出する傾向が見られた。その実例を図4-1に示す。(a)は焼入れ状態のFIMティップを電界蒸発最終形状にした後、860℃で180秒間焼鈍して撮ったFIM像である。このティップを再度電界蒸発させ、更に880～860℃で580秒間焼鈍した。(b)はこの焼鈍の後に撮影したものである。この写真には $\{111\}_{\text{FCC}}$ および $\{422\}_{\text{FCC}}$ ファセットが明瞭に認められる。この像は液体窒素温度におけるヘリウムイオン像であるが、ヘリウムのイオン化に必要な電界強度はNi₄Mo合金試料を液体窒素温度で電界蒸発させるのに必要な電界強度にかなり近いので、試料に熱的に生じたすべてのファセットを結像させようとすると突出部が電界蒸発してしまう。従って同時にすべてのファセットを結像させることはできないので、突出の弱い領域を調べるため突出の強い領域($\{111\}_{\text{FCC}}$ ファセットの端部)を電界蒸発させた。その後、撮影したのが(c)である。

* 本章の一部は Japan. J. Appl. Phys. 20 (1981) 2037 に発表。

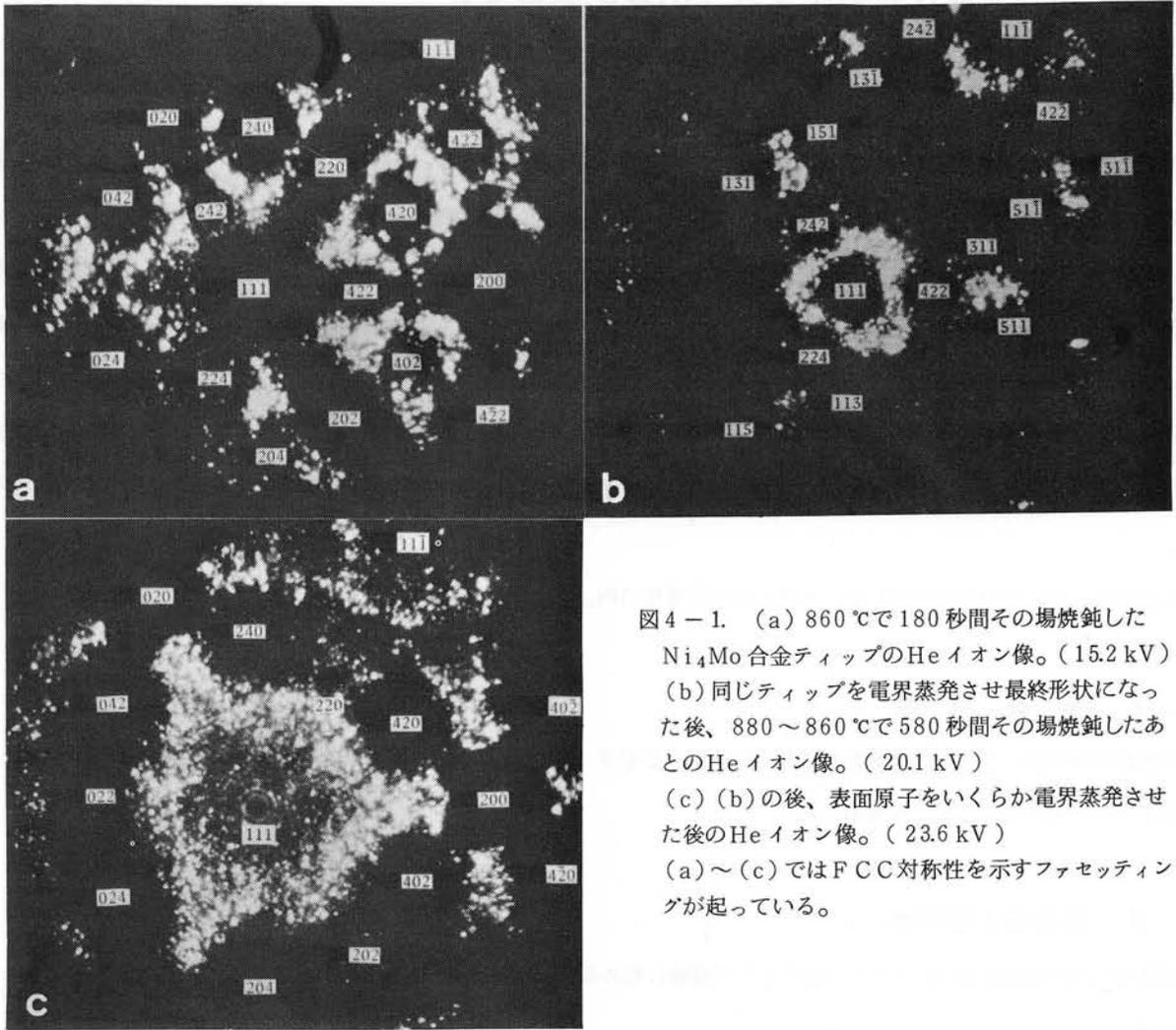


図4-1. (a) 860℃で180秒間その場焼鈍した Ni_4Mo 合金チップのHeイオン像。(15.2 kV)
 (b) 同じチップを電界蒸発させ最終形状になった後、880～860℃で580秒間その場焼鈍したあとのHeイオン像。(20.1 kV)
 (c) (b)の後、表面原子をいくらか電界蒸発させた後のHeイオン像。(23.6 kV)
 (a)～(c)ではFCC対称性を示すファセッティングが起っている。

この写真で $\{200\}_{\text{FCC}}$ 、 $\{220\}_{\text{FCC}}$ および $\{420\}_{\text{FCC}}$ 面が平坦化しているのが判る。

上掲の写真における $\{420\}_{\text{FCC}}$ や $\{422\}_{\text{FCC}}$ などの高指数のファセットは端部のステップリングが認められないことが特徴である。

4.3.1.2 1000℃近傍(約 $0.8 T_m$)のファセッティング

1000℃近傍で17～30秒間焼鈍すると、 $\{111\}_{\text{FCC}}$ 、 $\{200\}_{\text{FCC}}$ 、 $\{220\}_{\text{FCC}}$ 、 $\{311\}_{\text{FCC}}$ 、 $\{420\}_{\text{FCC}}$ 、 $\{331\}_{\text{FCC}}$ および $\{422\}_{\text{FCC}}$ の各面が平坦に広がった。図4-2はこの温度で焼鈍した試料のFIM像の一例である。焼鈍時間は17秒であった。この試料の結像に必要な電圧はヘリウムガスを用いた場合、その焼鈍前では7.8 kVであった。焼鈍後の電圧は約14 kV上昇し22.0 kVとなった。このことは試料が著しいブランティングを起こしたことを示しており、1000℃の高温では数百Å以上に及ぶ原子の長距離拡散が起こることを示唆している。

この温度で焼鈍した場合、先に述べた835～900℃の場合と違って、 $\{311\}_{\text{FCC}} \sim \{511\}_{\text{FCC}}$ 領域は突出しなかった。これは焼鈍時間が短いかもしれない。0.8 T_m のような高温で長時間焼鈍すると、激しいブランティングを起こし結像電圧が著しく上昇するのでこの可能性は調べる事ができなかった。

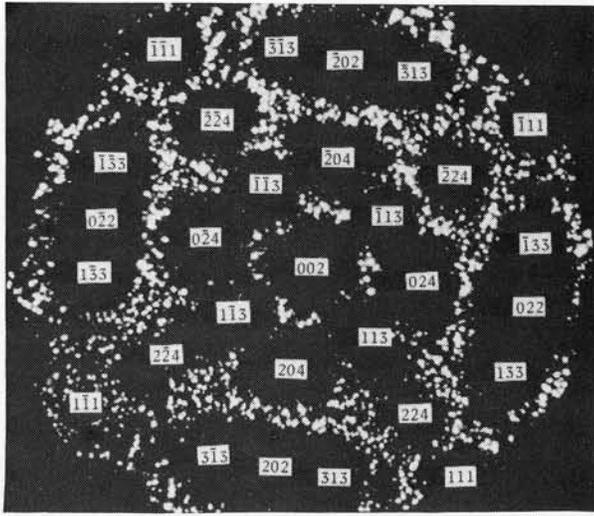


図4-2. 1000°C近傍で17秒間その場焼鈍したNi₄Mo合金チップのNeイオン像。FCC対称性を示すファセッティングが起っている。

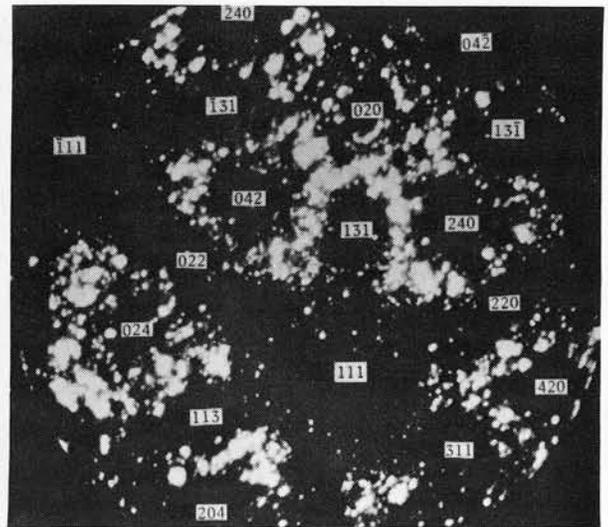


図4-3. 約500°Cで120秒間その場焼鈍し、電界蒸発させて最終形状となった後、再度約500°Cで300秒間その場焼鈍したNi₄Mo合金チップのHeイオン像。(13.3kV) FCC対称性を示すファセッティングが起っている。

4.3.1.3 低温(約0.5 T_m)でのファセッティング

図4-3は焼入れ状態のチップを約500°Cで120秒間焼鈍したあと電界蒸発最終形状に至るまで電界蒸発させ、更に約500°Cで300秒間焼鈍した後のファセッティングの様子を示している。 $\{111\}_{\text{FCC}}$ 、 $\{200\}_{\text{FCC}}$ 、 $\{220\}_{\text{FCC}}$ 、 $\{311\}_{\text{FCC}}$ および $\{420\}_{\text{FCC}}$ の各面が平坦に広がっているのが判る。これらのファセットは同試料の第1回目の焼鈍(約500°Cで120秒間)の後に見られたファセットよりも大きかった。図4-3のチップを再度電界蒸発させて電界蒸発最終形状とし、更に約500°Cで1200秒間焼鈍した。この処理においても、図4-3で見られるのと同じ面が平坦化した。しかし、その大きさは図4-3で見られるものより更に大きかった。このことは、この温度での焼鈍の際、焼鈍時間の増加に伴ってファセッティングが促進されていることを意味する。従って熱的に平衡な形状に達する時間は1200秒以上であることが判る。この焼鈍温度においても、 $\{311\}_{\text{FCC}} \sim \{511\}_{\text{FCC}}$ 領域の突出は見られなかった。

4.3.1.4 ファセッティングの温度依存性に対する考察

FCC構造をもつ単体金属におけるファセッティングのFIMによる研究では主にIr結晶が試料として用いられている。³⁾⁴⁾ それらの研究結果によると、1000°C(0.47 T_m)以下の温度では真空中で $\{111\}$ 、 $\{200\}$ および $\{420\}$ 面がファセッティングを起こし、また1027°C(0.48 T_m)以上の温度では真空中で $\{111\}$ 、 $\{200\}$ 、 $\{220\}$ 、 $\{311\}$ および $\{420\}$ の各面が平坦に広がる。Ni₄Mo合金は原子の種類を無視すればFCC構造であるので、FCC構造のIrと比較すると、同じホモログス温度(homologous temperature) 0.5 T_mではファセッティングに対してNi₄Mo合金はIrと類似の傾向を持っていることが判る。

既に述べたように、高温(0.7~0.8 T_m)でのNi₄Moチップは0.5 T_mの低温でファセッティングを起こす面に加えて更に $\{422\}_{\text{FCC}}$ や $\{331\}_{\text{FCC}}$ のような高指数面でもファセッティングを起こす。これらの高指数面が高温でF

ァセッティングを起こす原因として次の4つが考えられる。

- (1) 融点に近い高温での表面の結晶構造はバルクの構造から期待される低温でのそれからより一層異なっていると思われる。また表面原子の配列は、低温よりも高温の方が、原子的尺度で見ると凹凸が多いと思われる。このような表面のラフニング(roughening)は表面エネルギーの異方性の減少を招き、従ってティップは多面体状よりも半球状に近づくと考えられる。⁵⁾ すなわちこのことは高指数面のファセットの形成を意味する。合金の場合は短範囲規則構造および一方の原子種の表面偏析とも関連していると考えられ、この効果は単体金属よりも大きいと思われる。
- (2) 融点に近い高温ではNi₄Mo合金の2つの原子種の内融点の低いNi原子の優先的な蒸発が考えられる。この結果、表面構造が低温の場合と異なり、表面エネルギーの方位依存性が変化すると考えられる。
- (3) 焼鈍の際不純物ガスの吸着があると、Wティップにおいてはかなり高指数の面もァセッティングを起こすことが報告されている。⁶⁾ 本実験は超高真空領域で行っていないので、{422}_{FCC}や{331}_{FCC}のような高指数面におけるァセッティングは残留ガスによるものかもしれない。実際、Brenner³⁾は高真空領域と超高真空領域でファセットの成長速度に違いがあることをIrティップについて報告している。
- (4) 高温での熱膨張はかなり大きいと考えられ、これにより結晶の格子定数が増大し原子間相互作用が変化する。このことによる表面エネルギーの方位依存性の変化が考えられる。
- (5) 高温では低温よりも熱的な原子の振動が激しい。この振動エネルギーが表面エネルギーを減少させると考えられる。⁷⁾

上記の原因のうち、本現象がどれに因るものかは明らかではないが、次の理由により(1)および(2)が有力と考えられる。Wティップにおいては焼鈍の際に不純物ガスの吸着があっても高温では高指数面のファセットが生じないと報告⁶⁾されているので、(3)の可能性は弱いかもしれない。また、(4)の効果は体心立方構造(BCC)の金属では小さくないが、FCC構造の場合はどの方位の表面においても効果は殆んど同じであると考えられている。⁷⁾ ファセットの大きさは表面エネルギーの絶対値ではなく各方位の相対値によるため、この効果はァセッティングに影響しないと考えられる。更に(5)の効果についても、表面方位依存性は小さく、同じ理由で無視できると考えられる。⁷⁾ 以上のことから、(1)および(2)の可能性が強いと考えられる。

4.3.1.5 規則化が迅速に起こる温度(約0.6T_m)でのァセッティング

図4-4は焼鈍の際ティップの表面に大きな規則ドメイン(約500Å)が露出している場合のFIM像の例である。第2章でも述べた様に、規則ドメインの表面近傍では内部より規則度が下がっているが、15~20Åの表面層を電界蒸発させると規則相の明瞭なステップリングが見られた。図4-4は予め810℃で310秒間焼鈍した後電界蒸発最終形状まで電界蒸発させ、更に再度825℃で125秒間焼鈍した後撮影したものである。この写真で判るように、ティップ形状はFCC対称性を持っており、(111)_{FCC}極周辺の明るい領域は三角状に見える。この特徴は図4-1(c)と類似している。

図4-5は約70Åの細かい密接した規則ドメインから成るNi₄Mo合金ティップをその場焼鈍した際のァセッティングの様子を示すFIM像の一例である。この写真は予め720℃で600秒間その場焼鈍して規則化させたティップを電界蒸発最終形状とした後、720℃で1210秒間焼鈍した後撮影したものである。写真で判るように、{111}_{FCC}、{200}_{FCC}、{220}_{FCC}および{420}_{FCC}面が平坦に広がっている。また微細な規則ドメインから成っていると思われるマトリックス中にやや大き目の規則ドメインが点在しているのが判る。

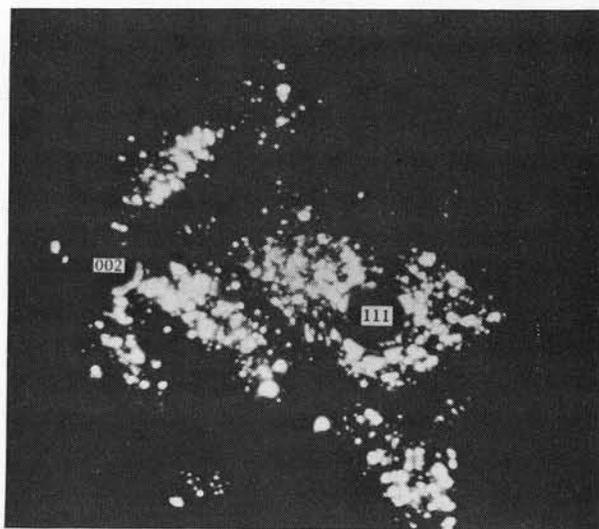


図4-4. 810°Cで310秒間その場焼鈍し、電界蒸発させて最終形状となった後、再度825°Cで125秒間その場焼鈍したNi₄Mo合金チップのHeイオン像。(12.5 kV)
大きな規則ドメインが在る場合でも、FCC対称性を示す形状変化が起っている。

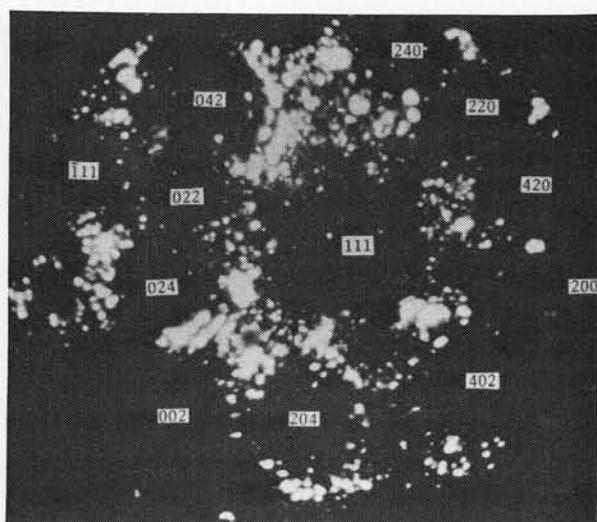


図4-5. 720°Cで600秒間その場焼鈍し、電界蒸発させて最終形状となった後、再度720°Cで1210秒間その場焼鈍したNi₄Mo合金チップのHeイオン像。(8.9 kV)
密接した細かい規則ドメインが在る場合でも、FCC対称性を示すファセッティングが起っている。

規則ドメインが充分大きい場合、表面エネルギーの大きさはBCT格子に基づく方位に依存すると考えられるので、規則化したNi₄Mo合金のチップはBCT対称性を持つと思われる。しかしながら、上記実験結果は規則化が迅速に起こるような温度でさえ、ファセッティングはFCC対称性を持って起こることを示している。このことは、表面での規則度の低下により説明できる。表面で規則度が低下すると、表面層はBCT構造の性質を失ない、従って試料はFCC対称性をもつファセッティングを起こすだろう。表面での規則度が低下することは既に第2章で説明した。

4.3.2 規則相の6種のバリエーションと関連したファセッティング

図4-6(a)~(c)は次の処理をしたNi₄Mo合金チップのFIM像である。焼入れ状態のチップを670°Cで650秒間焼鈍した。この焼鈍を第1回目の焼鈍と呼ぶ。次にこのチップを電界蒸発させ、電界蒸発最終形状にした後、再度670°Cで610秒間焼鈍した。(第2回目の焼鈍)これを再び電界蒸発させ電界蒸発最終形状とし更に、670°Cで1205秒間焼鈍した。(第3回目の焼鈍)この試料の頂点付近は単結晶であり、チップ軸はほぼ[111]_{FCC}方向である。すなわち、(111)_{FCC}極はこのFIM像の中央附近にある。(a)は第3回目の焼鈍の後、表面突出原子を僅かに電界蒸発させた後に撮影したものであり、(b)および(c)はその後の電界蒸発過程を表わしたものである。(d)は(b)の模式図である。

(a)では、3つの{220}_{FCC}極の周辺に、それぞれ4つの半円から構成された4つ葉のクローバー状に配列した輝点が見られる。これらの半円の中心はほぼ{751}_{FCC}極の位置にある。クローバーの葉状の配列の各々の「葉」はそれぞれのファセットの端部に対応する。これらのファセットの面は{751}_{FCC}面に平行である。また更に、{751}_{FCC}面に対応するすべての面が平坦に広がっている。

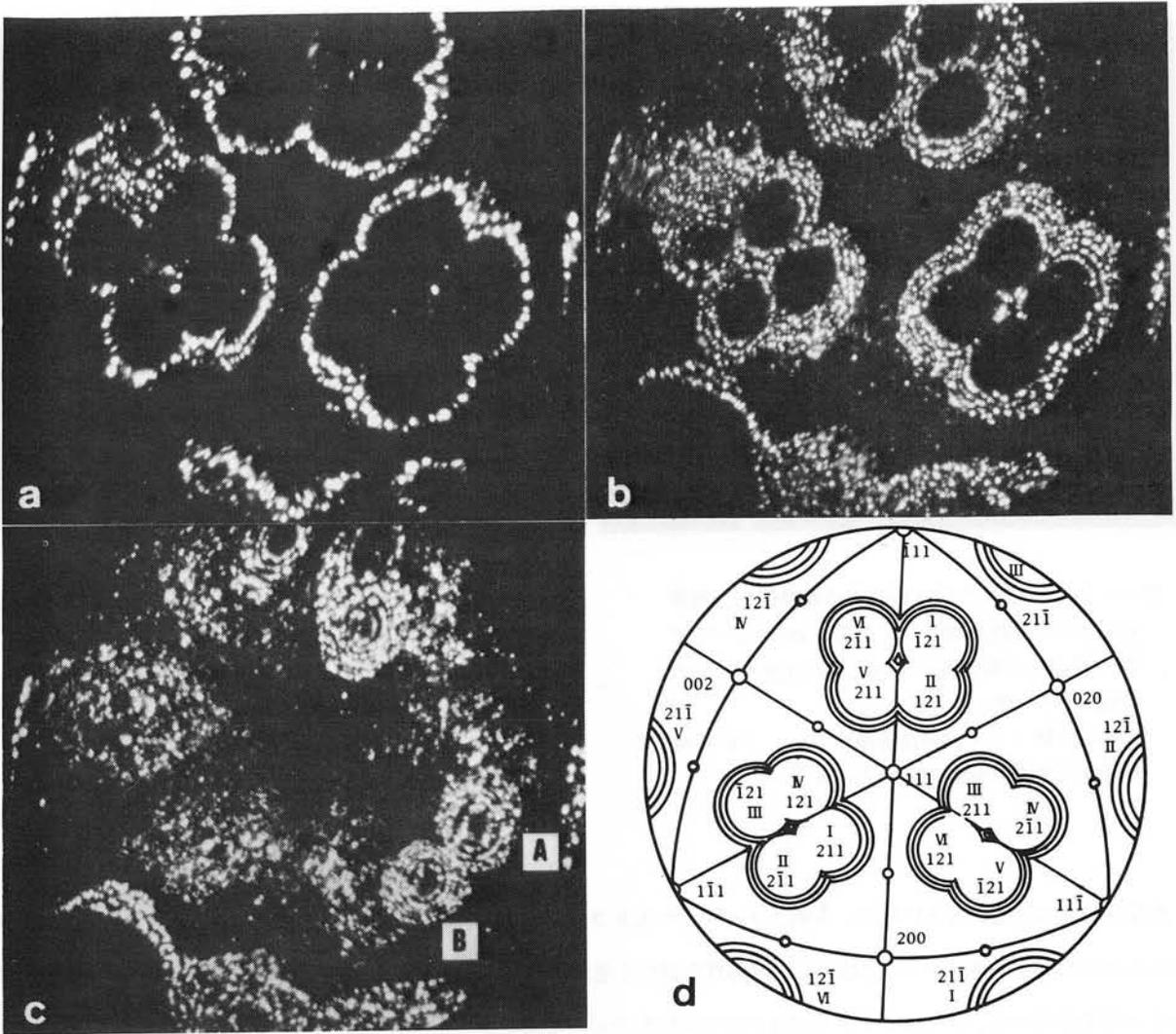


図4-6. (a)~(c)規則相の6種のバリエントに関連したファセッティング。試料ティップは次の3回の処理をしたNi₄Mo合金。

第一回目は670℃で650秒間その場焼鈍の後、最終形状まで電界蒸発。第二回目は670℃で610秒間その場焼鈍の後、最終形状まで電界蒸発。第三回目は670℃で1205秒間その場焼鈍。(a)、(b)および(c)は電界蒸発過程であり、それぞれ15.7 kV、19.1 kVおよび19.8 kVで撮影したHeイオン像。(d)の模式図。4つ葉のクローバー状のパターンの中心は{220}_{FCC}極に相当し、クローバー状パターンを構成する4つの半円の中心は{751}_{FCC}極に相当する。

(c)では、AおよびBで示す2つのステップリングのグループが像の右下方に見られる。AとBの2つのステップリングのグループはそれぞれ(571̄)_{FCC}と(751̄)_{FCC}極に対応する。図4-7は[571̄]_{FCC}および[751̄]_{FCC}ベクトルを含むこのティップの断面の模式図である。ここで、ティップの先端部は半径Rの半球状であると仮定する。図4-7の幾何学的関係より次式が成り立つ。

$$d_i = R \{ 1 - \cos(\theta/2) \} / n_i \quad (i=1, 2) \quad \dots\dots\dots (4.1)$$

ここで、 θ は[571̄]_{FCC}方向と[751̄]_{FCC}方向との成す角であり、 d_i は図4-6(c)のAおよびBのステップリングを形成する原子層の面間隔であり、 n_i は図4-7に示すような原子層の数である。Rは次の実験式⁸⁾から求める

ことができる。

$$R = V / 5F \quad \dots\dots\dots (4.2)$$

ここで V は印加電圧であり、 F は結像ガスによって結像させるのに必要な電界強度である。今の場合、ヘリウムガスを用いているので、 $F = 4.4 \text{ V}/\text{\AA}^9$ である。また、 $\cos \theta = 0.947$ 、 $V = 19.8 \text{ kV}$ であり、図4-6(c)から $n_i = 5 \sim 6$ であることが判る。従って、 $d_i = 2.4 \sim 2.0 \text{ \AA}$ となる。 $\{751\}_{\text{FCC}}$ 型面の面間隔 d_{751} は約 0.42 \AA であることが知られている。¹⁰⁾

よって d_i / d_{751} の値は5に近い。第1章で述べた様に、 Ni_4Mo のFIM像においてはMo原子のみが結像

に寄与するので、上のことは図4-6(c)のステップリングAおよびBを形成している原子層がMo原子層であることを意味している。換言すれば、これらの平坦に広がった領域は規則化しており、平坦化した面は規則格子面である。同様に、図4-6(a)および(b)のFIM像に現われた $\{751\}_{\text{FCC}}$ 面に平行な平坦化した領域は規則化しており、平坦化した面は規則格子面である。また、規則化した領域と平坦化した面の直径は等しい。

次に、これらの規則化した領域のバリエーションについて考えよう。もしティップにおいて β 相のただ1つの方位のバリエーションのみが規則化の際に成長したとすれば、 $\{751\}_{\text{FCC}}$ 面の等価性は失なわれることになる。例えば、マトリックス中でタイプIのバリエーションが核生成・成長すれば $(715)_{\text{FCC}}$ 面はバリエーションIの $(211)_{\text{BCT}}$ 面と成り(本節の後半の表4-2を参照のこと)、また $(751)_{\text{FCC}}$ 面はバリエーションIの $(811)_{\text{BCT}}$ 面と成る(本節後半の表4-1を参照)。この場合、ティップはBCT対称性を持つような形状変化を起こすであろう。一方、図4-6のティップはBCT対称性を持った形状をしていない。従って、図4-6は β 相の1つのバリエーションのみの生成によっては説明できない。このことは次の考察によっても言える。 $\{751\}_{\text{FCC}}$ 型の面は24通りある。規則化の際、それら24個の $\{751\}_{\text{FCC}}$ 面の内の20個が基本格子面と成り、残りの4個が規則格子面と成る。FIMの視野の大きさは限られていて $\{751\}_{\text{FCC}}$ 極に対応する24個の領域のすべてが結像するわけではないので、もしただ1つのバリエーションのみが成長するとすれば、FIM像に現われる $\{751\}_{\text{FCC}}$ 面に対応する規則格子面の数は4つ以下となる筈である。しかしながら、図4-6には $\{751\}_{\text{FCC}}$ 面に対応する平坦化した面は12個以上あり、しかもそれらは規則格子面であるから1つのバリエーションのみが生成したという可能性は除外される。

次に、6種のバリエーションの幾つか又はすべてが生成した場合を考える。24個の $\{751\}_{\text{FCC}}$ 面の内、それぞれが6通りの方法で変り得る。 $(751)_{\text{FCC}}$ 面の場合を表4-1に示す。6通りの内5通りが基本格子面に成るものであり、残りの1通りが規則格子 $\{211\}_{\text{BCT}}$ 面になる、すなわちバリエーションVIの $(121)_{\text{BCT}}$ 面と成る。この状況は他の $\{751\}_{\text{FCC}}$ 面の場合も同様である、すなわち6通りの内の5通りが β 相の基本格子面、残りの1通りが規則格子 $\{211\}_{\text{FCC}}$ 面と成る。故に、 $\{751\}_{\text{FCC}}$ 面に対応する規則格子面は $\{211\}_{\text{BCT}}$ 面のみであり、規則格子 $\{211\}_{\text{BCT}}$ 面の数は24個である。逆に、規則格子 $\{211\}_{\text{BCT}}$ 面は表4-2に示すように $\{751\}_{\text{FCC}}$ 面に対応する。この表には、 β 相の6種のバリエーションのそれぞれの規則格子 $\{211\}_{\text{BCT}}$ 面と短範囲規則状態でのFCC構造における $\{751\}_{\text{FCC}}$ 面

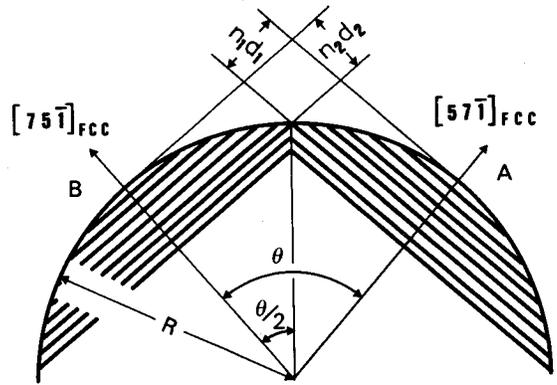


図4-7. 図4-6(c)を示すティップの断面模式図。詳細は本文第4.3.2節を参照。

の幾何学的対応が示されている。それぞれのバリエーションには8通りの $\{211\}_{\text{BCT}}$ 型面があり、その内4つが規則格子面であり、残りの4つは基本格子面であることに注意されたい。

上述の2つの事柄は1つの $\{751\}_{\text{FCC}}$ 面は β 相の或るバリエーションの或る唯一の規則格子 $\{211\}_{\text{BCT}}$ 面に対応し、また逆も言える。すなわち、 $\{751\}_{\text{FCC}}$ 面と規則格子 $\{211\}_{\text{BCT}}$ 面の対応は一対一である。 $\{751\}_{\text{FCC}}$ 面と $\{211\}_{\text{BCT}}$ 面以外の規則格子 $\{HKL\}_{\text{BCT}}$ 面の対応は無い。

既に述べたように、図4-6におけるファセット面は $\{751\}_{\text{FCC}}$ 面に平行な規則格子面であり、また $\{751\}_{\text{FCC}}$ 面に対応するすべての面が平坦化した。故に図4-6のFIM像に現われたすべてのファセット面は規則格子 $\{211\}_{\text{BCT}}$ 面であり、幾何学的に有り得るすべての $\{211\}_{\text{BCT}}$ 面は平坦化している。 β 相の6種のバリエーションは結晶学的に等価であるので、上の事実は6種のすべてのバリエーションが同等に発達したことを意味する。このことは次のようにしても確認できる。3組のクローバー状配列をし

たファセットは第一のグループが $(571)_{\text{FCC}}$ 、 $(5\bar{7}1)_{\text{FCC}}$ 、 $(75\bar{1})_{\text{FCC}}$ および $(751)_{\text{FCC}}$ 面に対応し、第二のグループが $(715)_{\text{FCC}}$ 、 $(7\bar{1}5)_{\text{FCC}}$ 、 $(5\bar{1}7)_{\text{FCC}}$ および $(517)_{\text{FCC}}$ 面に、また第三のグループが $(\bar{1}75)_{\text{FCC}}$ 、 $(175)_{\text{FCC}}$ 、 $(157)_{\text{FCC}}$ および $(\bar{1}57)_{\text{FCC}}$ 面に対応する。表4-2から判るように、上の $\{751\}_{\text{FCC}}$

表4-1. $(751)_{\text{FCC}}$ と対応する規則相の6種のバリエーション中の $\{HKL\}_{\text{BCT}}$ 面。

$\{HKL\}_{\text{BCT}}$	CORRESPONDING TO	$(751)_{\text{FCC}}$
PLANE	VARIANT	TYPE
$(811)_{\text{BCT}}$	I	Fundamental
$(134)_{\text{BCT}}$	II	Fundamental
$(747)_{\text{BCT}}$	III	Fundamental
$(8\bar{1}7)_{\text{BCT}}$	IV	Fundamental
$(\bar{2}115)_{\text{BCT}}$	V	Fundamental
$(121)_{\text{BCT}}$	VI	Superlattice

表4-2. 規則相の6種のバリエーション中の規則格子 $\{211\}_{\text{BCT}}$ と $\{751\}_{\text{FCC}}$ 面の幾何学的対応。ローマ数字はバリエーションのタイプを示す。各バリエーション中には8つの $\{211\}_{\text{BCT}}$ 型面があるが、その内の4つが規則格子面であり、残りは基本格子面であることに注意。

CORRESPONDENCE BETWEEN $\{751\}_{\text{FCC}}$ AND SUPERLATTICE $\{211\}_{\text{BCT}}$

BCT (I) FCC	$(211)_{\text{BCT}}$ $(715)_{\text{FCC}}$	$(\bar{1}21)_{\text{BCT}}$ $(\bar{1}75)_{\text{FCC}}$	$(21\bar{1})_{\text{BCT}}$ $(71\bar{5})_{\text{FCC}}$	$(\bar{1}2\bar{1})_{\text{BCT}}$ $(\bar{1}7\bar{5})_{\text{FCC}}$
BCT (II) FCC	$(121)_{\text{BCT}}$ $(175)_{\text{FCC}}$	$(2\bar{1}1)_{\text{BCT}}$ $(7\bar{1}5)_{\text{FCC}}$	$(12\bar{1})_{\text{BCT}}$ $(17\bar{5})_{\text{FCC}}$	$(2\bar{1}\bar{1})_{\text{BCT}}$ $(7\bar{1}\bar{5})_{\text{FCC}}$
BCT (III) FCC	$(211)_{\text{BCT}}$ $(571)_{\text{FCC}}$	$(\bar{1}21)_{\text{BCT}}$ $(5\bar{1}7)_{\text{FCC}}$	$(21\bar{1})_{\text{BCT}}$ $(\bar{5}71)_{\text{FCC}}$	$(\bar{1}2\bar{1})_{\text{BCT}}$ $(\bar{5}\bar{1}7)_{\text{FCC}}$
BCT (IV) FCC	$(121)_{\text{BCT}}$ $(517)_{\text{FCC}}$	$(2\bar{1}1)_{\text{BCT}}$ $(57\bar{1})_{\text{FCC}}$	$(12\bar{1})_{\text{BCT}}$ $(\bar{5}17)_{\text{FCC}}$	$(2\bar{1}\bar{1})_{\text{BCT}}$ $(\bar{5}7\bar{1})_{\text{FCC}}$
BCT (V) FCC	$(211)_{\text{BCT}}$ $(157)_{\text{FCC}}$	$(\bar{1}21)_{\text{BCT}}$ $(75\bar{1})_{\text{FCC}}$	$(21\bar{1})_{\text{BCT}}$ $(1\bar{5}7)_{\text{FCC}}$	$(\bar{1}2\bar{1})_{\text{BCT}}$ $(7\bar{5}\bar{1})_{\text{FCC}}$
BCT (VI) FCC	$(121)_{\text{BCT}}$ $(751)_{\text{FCC}}$	$(2\bar{1}1)_{\text{BCT}}$ $(\bar{1}57)_{\text{FCC}}$	$(12\bar{1})_{\text{BCT}}$ $(7\bar{5}1)_{\text{FCC}}$	$(2\bar{1}\bar{1})_{\text{BCT}}$ $(\bar{1}\bar{5}7)_{\text{FCC}}$

面が規則格子 $\{211\}_{\text{BCT}}$ 面が変わるためには、6種のすべてのバリエーションが発達する必要がある。

故に、図4-6におけるファセットは β 相の6種のバリエーションの規則格子 $\{211\}_{\text{BCT}}$ ファセットであり、 β 相の6種のバリエーションのすべてが同等に発達していると結論できる。図4-6(a)および(b)におけるこれらのファセットは図4-6(d)に模式的に示すよう指数付けできる。

図4-6(a)から、試料先端部分は、 $\{111\}_{\text{FCC}}$ および $\{200\}_{\text{FCC}}$ 領域を除いて、これらの規則格子 $\{211\}_{\text{BCT}}$ ファセットから成っていることが判る。図4-6(a)~(c)では、各 $\{211\}_{\text{BCT}}$ ファセットにステップリングの喰い違いを示す逆位相境界 (APB) は見当たらない。このことは各 $\{211\}_{\text{BCT}}$ ファセットが β 相の単一のバリエーションからできているだけでなく単一のドメインであることを意味している。

FIM像に現われたMo原子層に対応する輝点のリング数を規則領域が電界蒸発してしまうまで数えることにより、この規則ドメインの厚さは約 20 \AA であることが判明した。一方、この規則ドメインに関連したファセットの直径は数百 \AA である。従って、この規則ドメインは円盤状をしていると言える。

図4-6(b)および(c)の $\{211\}_{\text{FCC}}$ ファセットに関連した規則ドメインは、輝点の配列にやや乱れが認められることから、規則度が幾分低いように思われる。バルクで生成した規則ドメインはその大きさが充分大きい場合は規則度がかなり高い¹¹⁾ことを考えると、このことはこの規則相が試料表面で核生成したことに関連があるように思われる。

このタイプのファセットは本試料に第2回目の焼鈍 (670℃で610秒間) を施した際にも明瞭に観察された。第2回目の焼鈍の際生じた円盤状の規則ドメインの厚さは第3回目の際生じたものよりも薄かった。これは焼鈍時間が短いと思われる。本タイプのファセットは別の Ni_4Mo 合金タイプを約600℃で焼鈍した際にも観察された。この場合は、規則格子 $\{211\}_{\text{FCC}}$ ファセットの配列はかなり乱れており、 $\{751\}_{\text{FCC}}$ 極に対応する領域の内の一部は規則化も平坦化も起っていないかった。これは、規則化が起り始めるのに潜伏期間があり、規則相の核生成が確率事象であるため核生成の時刻が同一でないことに因ると考えられる。

4.4 結 論

本章では、 Ni_4Mo 合金タイプをその場焼鈍する際に起こる形状変化の内、ファセットティングの様式に関して調べた結果について述べ、次の事柄を明らかにした。

バルク状態の Ni_4Mo 合金で、実際上、規則化が起らないような規則-不規則変態の臨界温度の近傍835~1000℃および低温500℃附近では、 Ni_4Mo の不規則状態の結晶構造であるFCC構造に対応するような配列のファセットが生ずる。

ホモガス温度 $0.5 T_m$ では、 Ni_4Mo 合金のファセットティングを起こす面はFCC構造のIrの場合と類似しており、従ってこの温度では Ni_4Mo 合金はIrと類似の表面エネルギー異方性を持つことが判った。

FCC構造に対応するファセットの配列の仕方すなわちファセットティングを起こす面は温度により若干異なり、高温1000℃附近では高指数の $\{422\}_{\text{FCC}}$ や $\{331\}_{\text{FCC}}$ 面がファセットティングを起こす。このような高指数面のファセットティングの有力な原因として次の事柄が考えられる。すなわち、高温では表面が原子的尺度で見えなくなり、表面エネルギーの異方性が減少することおよびNiの優先的蒸発があることである。

規則化が迅速に起こる825~720℃でもFCC構造に対応するファセットティングが起る。これは、表面近傍で規則度が下がることに因ると思われる。

670～600℃では、FIM像で $\{220\}_{\text{FCC}}$ 極を中心とする4つ葉のクローバー状の $\{751\}_{\text{FCC}}$ 面に平行なファセットが生ずる。詳細な結晶学的解析をした結果、次のことが判った。これらのファセットは β 相の6種のバリエントの規則格子 $\{211\}_{\text{BCT}}$ ファセットであって、6種のバリエントが同等に発達している。各々の規則格子ファセットはその規則格子 $\{211\}_{\text{BCT}}$ 面の法線が $\{751\}_{\text{FCC}}$ 面の法線と一致するような特定のバリエントから成っている。

<参 考 文 献>

- 1) J.M.Blakely : *Introduction to the Properties of Crystal Surfaces* (Pergamon, Oxford, 1973)
- 2) M.Hansen and K.Anderko : *Constitution of Binary Alloys* (McGraw-Hill, New York, 1958) P.968.
- 3) S.S.Brenner : *Surface Sci.* 2 (1964) 496.
- 4) R.Kumar and H.E.Grenga : *Surface Sci.* 50 (1975) 399.
- 5) J.W.Christian : *The Theory of Transformations in Metals and Alloys* (Pergamon, Oxford, 1975) 2nd ed. Part I.
- 6) A.Müller and M.Drechsler : *Surface Sci.* 13 (1969) 471.
- 7) M.Drechsler and J.F.Nicholas : *J.Phys. Chem. Solids* 28 (1967) 2609.
- 8) R.Gomer : *Field Emission and Field Ionization* (Harvard Univ. Press, Cambridge, Massachusetts, 1961) P.32.
- 9) E.W.Müller and T.T.Tsong : *Field Ion Microscopy* (American Elsevier, New York, 1969)
- 10) E.Ruedl, P.Delavignette and S.Amelinckx : *Phys. Status Solidi* 28 (1968) 305.
- 11) M.Yamamoto, M.Futamato, S.Nenno and S.Nakamura : *20th Intern. Field Emission Symp.* (Pennsylvania State Univ., Univeristy Park, Pennsylvania, 1973) P.44.

第5章 規則格子合金ティップの熱的外形変化のモデル*

5.1 緒言

第4章で述べたように、 Ni_4Mo 合金試料が熱的に外形変化を起す際、変化の様式は規則化と密接に関連している。このような性質は単体金属には無い性質であり、また Ni_4Mo 合金以外の規則格子合金でも、このような性質を持っていると思われる。本章では、規則化と密接な関連をもつ規則格子合金の外形変化についてモデル的考察を行なう。

5.2 規則格子合金のファセッティングの機構

本節では $D1_a$ 型規則格子合金を例にとり、規則格子合金の規則化とファセッティングのモデル的考察を行なう。これらのモデルは第2～4章の Ni_4Mo および $Ni=16.6\text{at}\%W$ 合金に関する実験結果に基づき考案されたものである。考えられるモデルの模式図を図5-1に示し、またその特徴を表5-1に示す。モデルとして次の(a)～(h)の8通りが考えられる。なお、(a)～(h)は図5-1(a)～(h)と対応する。

モデル(a)

不規則状態にあるティップを焼鈍したとき、規則化は表面でも内部でも起こらず、表面エネルギーの低いFCC格子の低指数面 $(hkl)_{FCC}$ が平坦に広がる。(図5-1(a))

モデル(b)

β 相のただ1つのバリエーションから成る完全規則化したティップを焼鈍したとき、表面エネルギーの低いBCT格子の低指数面 $(HKL)_{BCT}$ が平坦に広がる。(図5-1(b))

モデル(c)

不規則状態のティップを焼鈍したとき、FCC格子の低指数面 $(hkl)_{FCC}$ が平坦に広がる。その後、 β 相の或るバリエーションが平坦化した $(hkl)_{FCC}$ 面に核生成する。その規則相はその $(hkl)_{FCC}$ 面の近傍で成長する。(図5-1(c))成長した規則相は円盤状となり、その盤面はBCT格子の低指数面 $(HKL)_{BCT}$ である。この場合、平坦化した $(hkl)_{FCC}$ 面と $(HKL)_{BCT}$ 面は平行であり、どちらも表面エネルギーが低い面である。FCC格子の低指数面に平行なBCT格子の面はすべて基本格子面であって、BCT格子の低指数面である。これは $D1_a$ 型構造の結晶学的性質である。

モデル(d)

このモデル(図5-1(d))はモデル(c)と類似しているが、平坦化する面の指数が異なる。最初に平坦化する面はモデル(c)の場合のFCC格子の低指数面 $(hkl)_{FCC}$ ではなく、高指数面の1つである $\{751\}_{FCC}$ 型面である。また規則化によって平坦化した面は規則格子 $\{211\}_{BCT}$ 型面となる。 $\{751\}_{FCC}$ 面と規則格子 $\{211\}_{BCT}$ 面は平行であって、どちらも表面エネルギーが低い面である。多数ある結晶面の内、 $\{751\}_{FCC}$ 面および規則格子 $\{211\}_{BCT}$ 面を選ぶ理由は、第3章で述べた実験結果に基づいている。

モデル(e)

このモデル(図5-1(e))は、モデル(c)および(d)と類似しているが、次の点で異なる。低い表面エネルギーを持つ、規則相の平坦化する面 $(HKL)_{BCT}$ が、最初に平坦化したFCC格子の低指数面 $(hkl)_{FCC}$ と平行でなく、 (HKL)

* 本章の内容は公刊誌に発表の予定。

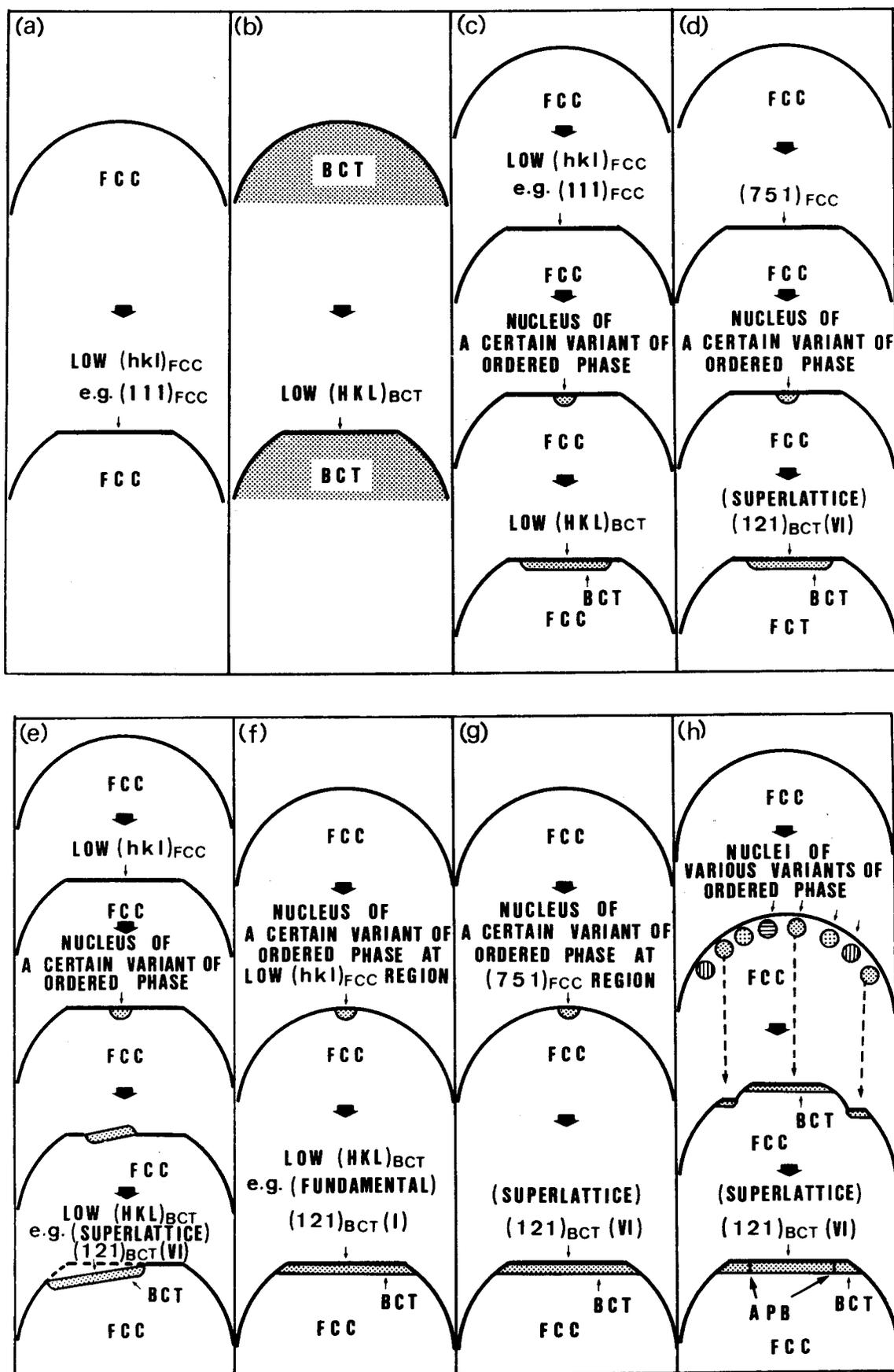


図5-1 Ni_4Mo 合金におけるファセティングのモデル。本質的な点は他の合金でも成り立つ。詳細については本文第2.2節を参照。

表 5-1 提案したファセティングモデルの特徴。括弧中のローマ数字はバリエントのタイプを示す。

Model	Faceting plane (A)	Disc plane of ordered phase (B)	(A) and (B) parallel ?	Growth mechanism
(a)	Low $(hkl)_{FCC}$ ^a e.g. $(111)_{FCC}$	—	—	FCC facet only
(b)	Low $(HKL)_{BCT}$ ^b	—	—	BCT facet only
(c)	Low $(hkl)_{FCC}$ ^a e.g. $(111)_{FCC}$	Low $(HKL)_{BCT}$ ^b e.g. Fundamental $\{211\}_{BCT}$ ^d (e.g. $(121)_{BCT(I)}$)	Yes	FCC facet first
(d)	$\{751\}_{FCC}$ ^e (e.g. $(751)_{FCC}$)	Superlattice $\{211\}_{BCT}$ ^c (e.g. $(121)_{BCT(M)}$)	Yes	FCC facet first
(e)	Low $(hkl)_{FCC}$ ^a e.g. $(111)_{FCC}$	Low $(HKL)_{BCT}$ ^b e.g. Superlattice $\{211\}_{BCT}$ ^c (e.g. $(121)_{BCT(M)}$)	No	FCC facet first
(f)	Low $(HKL)_{BCT}$ ^b (// Low $(hkl)_{FCC}$) ^a e.g. $(111)_{FCC}$	Low $(HKL)_{BCT}$ ^b e.g. Fundamental $\{211\}_{BCT}$ ^d (e.g. $(121)_{BCT(I)}$)	Yes	Preferential nucleation first, Simultaneously
(g)	Superlattice $(211)_{BCT}$ (// $\{751\}_{FCC}$) ^e	Superlattice $(211)_{BCT}$	Yes	Preferential nucleation first, Simultaneously
(h)	Superlattice $(211)_{BCT}$ (// $\{751\}_{FCC}$) ^e	Superlattice $(211)_{BCT}$	Yes	Non-preferential nucleation first, Simultaneously

^a Low $(hkl)_{FCC}$: one of FCC based low index plane $(hkl)_{FCC}$ with various h, k, and l.

^b Low $(HKL)_{BCT}$: one of BCT based low index plane $(HKL)_{BCT}$ with various h, k and l.

^c Superlattice $\{211\}_{BCT}$: one of superlattice planes $\{211\}_{BCT}$ in one of the variants.

^d Fundamental $\{211\}_{BCT}$: one of fundamental planes $\{211\}_{BCT}$ in one of the variants.

^e $\{751\}_{FCC}$: one of FCC based $\{751\}_{FCC}$ planes.

Roman numeral in parentheses denotes a type of the variant.

"Preferential nucleation first" means that preferential nucleation of a certain variant of ordered phase occurs as a first step. "Simultaneously" means that growth of the ordered phase and flattening proceed simultaneously.

BCT面が図5-1(e)のように傾いている。

モデル(f)

不規則状態のチップを焼鈍する際、 β 相の適当なバリエントがFCC格子の低指数面 $(hkl)_{FCC}$ に相当する表面領域で核生成する。その後、規則相が成長し、FCCの低指数面 $(hkl)_{FCC}$ に平行なBCT格子の低指数基本格子面 $(H$

KL)_{BCT} の平坦化がそれと同時に協同的に起こる (図 5-1(f))。モデル(f)がモデル(d)と違う点は規則相の成長と平坦化が協同的であることである。

モデル(g)

このモデル (図 5-1(g)) はモデル(f)と類似しているが、核生成サイトと平坦化する面において異なっている。核生成サイトは $\{751\}_{\text{FCC}}$ 領域であり、平坦化する面は規則格子面である。このモデル(g)とモデル(f)との相違点はモデル(d)とモデル(c)とのそれに類似している。モデル(f)の場合と同様、モデル(g)の場合も規則相の成長と平坦化は同時に協同的に起こる。モデル(g)は規則相が核生成する前に $\{751\}_{\text{FCC}}$ 領域を除く領域で予め FCC 構造に対応するファセッティングが起っていても成立する。

モデル(h)

このモデル (図 5-1(h)) では、 β 相の各バリエーションの核が表面直下でランダムに生成する。その後、核は成長しようとするが、表面エネルギーを低下させる必要性から、ただ 1 種のバリエーションが $\{751\}_{\text{FCC}}$ 極の各々に対応する表面領域で成長する。この最適のバリエーションのドメインは表面エネルギーの低い規則格子 $\{211\}_{\text{BCT}}$ 面を平坦化させながら成長する。この結果、逆位相境界ができることになる。このモデルは規則相の核生成前に、FCC 構造に対応するファセットが形成されていても成立する。

説明の便宜上、上述の説明および図 5-1(a)~(h)ではただ 1 つのファセットのみを考えたが、結晶学的対称性から表面の等価な位置では同じ現象が起こる。

上のモデル(c), (d), (f)および(g)では、規則相の核は表面で生じ、核のバリエーションは表面エネルギーや表面緩和の異方性のような、規則相の核における表面の特性の違いにより自然に選択される。

5. 3 モデルの検討

本節では第 2~4 章で述べた Ni_4Mo および $\text{Ni}-16.6 \text{ at } \% \text{W}$ 合金の表面近傍規則化とファセッティングの観察結果と、前節で提案したモデルの比較検討を行ない妥当なモデルを選定する。

第 4 章で述べた Ni_4Mo 合金の $835\sim 900^\circ\text{C}$ 、 1000°C 近傍ならびに 500°C 附近でのファセッティングはモデル(a)に対応する。モデル(b)については、実験結果が無いため平坦化する面は不明である。しかしながら、完全規則化した Ni_4Mo 合金を焼鈍すれば、そのファセッティングの様子を知ることができるであろう。このようなファセッティングは低温で実現すると考えられる。なぜなら、第 2 章および第 4 章で述べたように、高温では表面近傍の規則度が低下して実現しないが、第 8 章で考察するように、低温では表面の規則度の低下は少ないと考えられるからである。

第 2 章で述べたように、短範囲規則状態の Ni_4Mo 合金を $835\sim 880^\circ\text{C}$ で焼鈍すると $\{200\}_{\text{FCC}}$ および $\{111\}_{\text{FCC}}$ ファセットの所に規則ドメインが生成する。このドメインは円盤状であって、その盤面は $\{111\}_{\text{FCC}}$ ファセットの所に生じたものが基本格子 $\{211\}_{\text{BCT}}$ 面であり、 $\{200\}_{\text{FCC}}$ ファセットの所に生じたものが $\{002\}_{\text{BCT}}$ (この型の面はすべて基本格子面である)、または基本格子 $\{310\}_{\text{BCT}}$ 面である。従って、円盤面はすべて基本格子面である。このような円盤状規則ドメインの発生の機構は、円盤状ドメインの直径がファセットの直径より小さいことからみて、モデル(c)の機構であると考えるのが妥当である。すなわち、最初 $\{200\}_{\text{FCC}}$ および $\{111\}_{\text{FCC}}$ ファセットが成長し、ある程度の大きさになってから平坦化した面に規則ドメインが核生成して円盤状のドメインと成る。この場合の規則相の発生はファセッティングと同時に起こるのではなく、第一段階としてファセットが生じ、その後で規則相が核生成するという点が重

要である。

第3章で述べた様に、Ni-16.6 at%W合金では、短範囲規則状態のティップを950°Cで焼鈍すると、 $\{420\}_{\text{FCC}}$ 領域で $\{110\}_{\text{BCT}}$ の盤面を持つ円盤状の規則ドメインが生成する。このドメインの生成機構は第3.4.1節で述べた。すなわち、第一段階として $\{420\}_{\text{FCC}}$ ファセットが成長し、その平坦化した面に特定の規則相が核生成して $\{110\}_{\text{BCT}}$ 面を盤面とするような円盤状ドメインに成長する。このような機構はモデル(d)に対応する。但しモデル(d)では最初にファセッティングを起こす面は $\{751\}_{\text{FCC}}$ 面である。従って今の場合これを $\{420\}_{\text{FCC}}$ 面としなければならない。

次にNi₄Mo合金ティップにおいて670~600°Cで起こるファセッティングについて考えよう。このファセッティングは規則相の6種のバリエーションと密接な関係があり、モデル(g)の機構により生ずると考えられる。その理由を以下に述べる。このファセッティングは不規則-規則変態に関連するが、モデル(a)および(b)はそうでない。また平坦化する面は $\{751\}_{\text{FCC}}$ 面に平行な規則格子 $\{211\}_{\text{BCT}}$ 面であることが第4章の実験結果より判っているが、モデル(c)および(f)では平坦化する面がFCC格子に関して低指数面と平行になるので、平坦化する面が一致しない。第4章の実験結果によれば、835~1000°Cおよび500°C付近で焼鈍した際、 $\{751\}_{\text{FCC}}$ ファセットの発達は見られなかった。このことから考えると、670~600°Cでも、高指数の $\{751\}_{\text{FCC}}$ ファセットは生じないと考えるのが妥当である。モデル(d)では $\{751\}_{\text{FCC}}$ ファセットが第一段階として形成されるので、このモデルは不適である。またモデル(d)では円盤状規則ドメインの直径が平坦化した $\{751\}_{\text{FCC}}$ 面の直径より小さくなると思われるが、第4章の結果では両者の直径は同じである。従って、この意味からもモデル(d)は不適当と考えられる。両者の直径が一致するという点においてはモデル(g)は適している。一方、モデル(e)はティップが複雑な形状になることを余儀なくされるし、ティップ形状が多面体状となるためには規則相が長距離を移動しなければならないので、可能性が薄い。また第4.3.2節で述べたように、各 $\{211\}_{\text{BCT}}$ ファセットで逆位相境界は見られなかったが、もしモデル(h)が成り立つとすれば、逆位相境界が生じることが期待されるので、モデル(h)も可能性が薄いと思われる。

モデル(g)は次の意味において第4章の結果と同じ結果を引きだす。

- (i) ファセットと関連している表面近傍領域が規則化している。
- (ii) 円盤状規則ドメインの直径が平坦化した面の直径と同じである。
- (iii) 平坦化した面は $\{751\}_{\text{FCC}}$ 面と平行な規則格子 $\{211\}_{\text{BCT}}$ 面である。
- (iv) 各ファセットの規則領域

は逆位相境界がなく、単一の規則ドメインから成っている。

モデル(g)では、ファセッティングと規則相の核生成・成長が協同的に起こり、円盤状規則ドメインの成長している盤面が規則格子 $\{211\}_{\text{BCT}}$ 面であることに注目しよう。

規則Ni₄Mo構造の規則格子面は、第1.4節で述べたよ

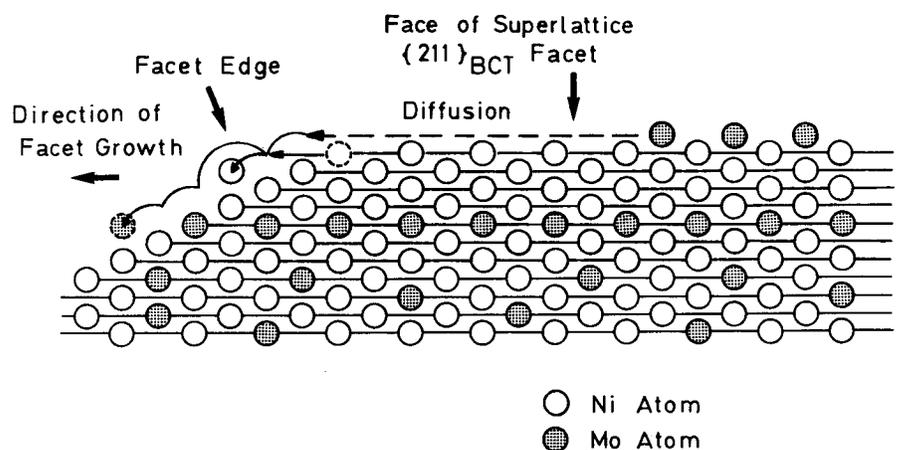


図5-2 表面近傍での規則化に関連しているファセット成長の素過程モデルの模式図。ファセットの成長に伴って、成長しつつあるファセットの端部で規則化のためのNiおよびMo原子の再配列が起こる。

うに、5層おきにMo原子層があり、その間に挟まれた4層のNi原子層から成っている。従って、規則化の際には、一連の原子層の間でNiおよびMo原子の交換が必要である。このことは規則格子 $\{211\}_{\text{BCT}}$ ファセットの成長機構と強い関連があると思われる。すなわち、成長するファセット端部ではファセットの発達に伴って両種の原子の位置交換が起こり、これにより規則ドメインが成長することが期待される。この過程を図5-2に模式的に示す。

前節および本節ではD1a型構造をもつ Ni_4Mo 合金について議論したが、そこで述べたことは本質的には他の規則格子合金でも言える。但し、その場合平坦化する面は、 $\{751\}_{\text{FCC}}$ や $\{211\}_{\text{BCT}}$ 面の代わりに適当な面を取らなければならない。

5. 4 結 論

本章では、規則化と密接に関連する、規則格子合金のファセッティングの機構についてモデルを提案し、 Ni_4Mo 合金におけるファセッティングに関する実験結果と比較検討した。その結果、規則化とファセッティングの間の関連性は大別して次の2つのタイプに分けられると考えられる。

(1)不規則のFCC構造に対応するファセッティングが第一段階で起こり、その後平坦化した面に適当な方位の規則バリエーションが核生成・成長する。この場合、 Ni_4Mo 合金では最初に平坦化する面はFCC格子の低指数面である。

(2)試料の特定方位の表面領域で、適当な方位の規則バリエーションが表面の特性により自然に選択され、核生成する。その後、規則相の成長とファセッティングが同時に協同的に進行する。この際、ファセットの成長に伴って、成長するファセットの端部で2種の原子の位置交換により規則ドメインが成長する。 Ni_4Mo 合金では、最初に規則相が核生成する領域は $\{751\}_{\text{FCC}}$ 領域であり、平坦化する面は規則格子 $\{211\}_{\text{BCT}}$ 面である。

第6章 D1_a 型A₄B合金の表面エネルギー*

6.1 緒言

第4章で述べた様に、Ni₄Mo合金ティップを焼鈍するとその外形が変化する。これは表面エネルギーの異方性に因ると考えられる。また、この表面エネルギーの異方性が表面近傍の規則化と関係のあることは第4章で示された。本章では、D1_a型A₄B合金における表面エネルギーをブローケンボンドモデル(broken bond model)¹⁾に基づいて理論的に調べる。

6.2 理論

6.2.1 モデル

D1_a型A₄B合金の結晶格子をα副格子とβ副格子とに分類する。α副格子はA₄B合金が完全規則状態のときA原子の占める格子点から成り、β副格子はB原子の占める格子点から成る。β副格子は1つのBCT副格子であり、これをBCT副格子1と呼ぶ。また、α副格子は4つのBCT副格子から成り、この4つのBCT副格子をそれぞれBCT副格子*i* (*i* = 2, 3, 4, 5)と呼ぶ(図6-1参照)。これらの5つのBCT副格子の位置関係はBCT副格子1を中心として並進ベクトル*d_i* (*i* = 1, 2, ..., 5)で表わされる。*d_i*は次式のように定める。*a*、*b*、*c*はFCC格子の基底ベクトルであり*a'*、*b'*、*c'*はBCT格子の基底ベクトルである。但しBCT格子はバリエントI(第1章参照)に対応するものとする。

$$\begin{aligned}
 d_1 &= 0 \\
 d_2 &= \frac{1}{5}a' + \frac{2}{5}b' = \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b \\
 d_3 &= -\frac{2}{5}a' + \frac{1}{5}b' = \\
 &\quad -\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b \\
 d_4 &= -d_3 \\
 d_5 &= -d_2 \\
 &\dots\dots\dots (6.1)
 \end{aligned}$$

いま、1つの*i*副格子点を*J*原子が占める確率を*p_i^J* (*i* = α, β、*J* = A, B)とする。このパラメータには*p_α^A*、*p_α^B*、*p_β^A*、*p_β^B*の4つがある。また、長範囲規則度ηを次のように定義する。

$$\begin{aligned}
 \eta &= p_{\alpha}^A - p_{\beta}^A = \\
 &\quad p_{\beta}^B - p_{\alpha}^B \\
 &\dots\dots\dots (6.2)
 \end{aligned}$$

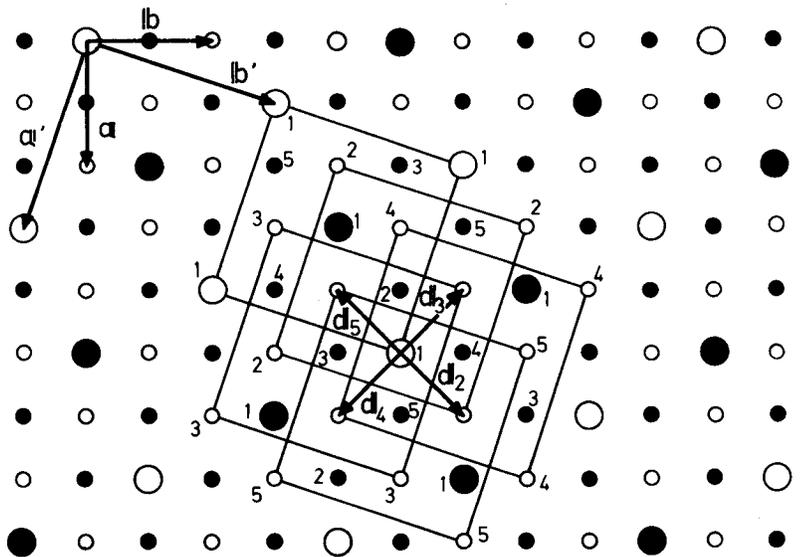


図6-1 D1_a型規則構造における5つのBCT副格子。大きい丸はβ格子点、小さい丸はα格子点。白丸は第1, 3層、黒丸は第2層にあることを示す。

* 未発表の研究に基づく。

確率の性質から、

$$\begin{aligned}
 p_{\alpha}^A + p_{\alpha}^B &= 1 \\
 p_{\beta}^A + p_{\beta}^B &= 1 \quad \dots\dots\dots (6.3)
 \end{aligned}$$

の関係が成り立つ。

A原子の濃度を x_A 、B原子の濃度を x_B とすれば、

$$x_A + x_B = 1 \quad \dots\dots\dots (6.4)$$

また、格子点の総数を N 、 α 副格子および β 副格子の格子点数をそれぞれ N_{α} および N_{β} とすれば、

$$\begin{aligned}
 p_{\alpha}^A N_{\alpha} + p_{\beta}^A N_{\beta} &= x_A N \\
 p_{\alpha}^B N_{\alpha} + p_{\beta}^B N_{\beta} &= x_B N \quad \dots\dots\dots (6.5)
 \end{aligned}$$

ここで、

$$\begin{aligned}
 x_A &= \frac{4}{5}, \quad x_B = \frac{1}{5} \\
 N_{\alpha} &= \frac{4}{5}N, \quad N_{\beta} = \frac{1}{5}N \quad \dots\dots\dots (6.6)
 \end{aligned}$$

であるから、(6.5)と(6.6)式より、

$$\begin{aligned}
 4p_{\alpha}^A + p_{\beta}^A &= 4 \\
 4p_{\alpha}^B + p_{\beta}^B &= 1 \quad \dots\dots\dots (6.7)
 \end{aligned}$$

を得る。更に、(6.2)、(6.3)および(6.7)式より、

$$\begin{aligned}
 p_{\alpha}^A &= \frac{1}{5}(\eta + 4) \\
 p_{\alpha}^B &= \frac{1}{5}(-\eta + 1) \\
 p_{\beta}^A &= \frac{1}{5}(-4\eta + 4) \\
 p_{\beta}^B &= \frac{1}{5}(4\eta + 1) \quad \dots\dots\dots (6.8)
 \end{aligned}$$

と成る。

本章では、原子の分布は単一サイト近似で扱う。すなわち、1つの i 副格子点 ($i = \alpha, \beta$) の近傍の j 副格子点 ($j = \alpha, \beta$) に J 原子 ($J = A, B$) が在る確率はその i 副格子点に在る原子種に依存しないと仮定する。また、原子間相互作用は第3隣接原子対まで考える。

配位数 $z_{ij}^{(l)}$ ($i, j = \alpha, \beta$) を次のように定義する。すなわち、1つの i 副格子点のまわりの第 l 隣接 j 副格子点の

数である。 $z_{ij}^{(l)}$ ($i, j = \alpha, \beta, l = 1, 2, 3$)

表6-1 $z_{ij}^{(l)}$ ($i, j = \alpha, \beta, l = 1 \sim 3$) の値。

の値を表6-1に示す。また、第 l 隣接 AA、BB AB 原子間相互作用エネルギーをそれぞれ $U_{AA}^{(l)}$ 、 $U_{BB}^{(l)}$ 、 $U_{AB}^{(l)}$ とする。更に、規則度が η であるときの1つの i 副格子点にある原子と1つの第 l 隣接の j 副格子点にある原子との平均の相互作用エネルギーを $\bar{U}_{ij}^{(l)}(\eta)$ ($i, j = \alpha, \beta, l = 1, 2, 3$) とする。これは次式で与えられる。

$i, j \backslash l$	1	2	3
$\alpha \alpha$	9	5	20
$\alpha \beta$	3	1	4
$\beta \alpha$	12	4	16
$\beta \beta$	0	2	8

$$\bar{U}_{ij}^{(l)}(\eta) = p_i^A p_j^A U_{AA}^{(l)} + p_i^A p_j^B U_{AB}^{(l)} + p_i^B p_j^A U_{AB}^{(l)} + p_i^B p_j^B U_{BB}^{(l)} \quad \dots\dots\dots (6.9)$$

但し、 i 副格子点と j 副格子点が第 l 隣接に在り得ないときは定義されない。

(6.8)と(6.9)式より、

$$\begin{aligned} \bar{U}_{\alpha\alpha}^{(l)}(\eta) = & \frac{1}{25} \{ \eta^2 (U_{AA}^{(l)} + U_{BB}^{(l)} - 2U_{AB}^{(l)}) - 2\eta (-4U_{AA}^{(l)} + U_{BB}^{(l)} \\ & + 3U_{AB}^{(l)}) + (16U_{AA}^{(l)} + U_{BB}^{(l)} + 8U_{AB}^{(l)}) \} \\ & (l = 1, 2, 3) \quad \dots\dots\dots (6.10) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{U}_{\alpha\beta}^{(l)}(\eta) = & \frac{1}{25} \{ -4\eta^2 (U_{AA}^{(l)} + U_{BB}^{(l)} - 2U_{AB}^{(l)}) + 3\eta (-4U_{AA}^{(l)} + U_{BB}^{(l)} \\ & + 3U_{AB}^{(l)}) + (16U_{AA}^{(l)} + U_{BB}^{(l)} + 8U_{AB}^{(l)}) \} \\ & (l = 1, 2, 3) \quad \dots\dots\dots (6.11) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{U}_{\beta\beta}^{(l)}(\eta) = & \frac{1}{25} \{ 16\eta^2 (U_{AA}^{(l)} + U_{BB}^{(l)} - 2U_{AB}^{(l)}) + 8\eta (-4U_{AA}^{(l)} + U_{BB}^{(l)} \\ & + 3U_{AB}^{(l)}) + (16U_{AA}^{(l)} + U_{BB}^{(l)} + 8U_{AB}^{(l)}) \} \\ & (l = 2, 3) \quad \dots\dots\dots (6.12) \end{aligned}$$

を得る。

6.2.2 表面におけるブローケンボンドベクトルの数と表面エネルギー

1つの格子点にある原子から他の格子点にある原子に至るベクトルをボンドベクトル (bond vector) と呼ぶことにする。また、バルク結晶を平面で分割することにより結晶に自由表面を導入する。この場合、ボンドベクトルがその平面で切られるとき、これをブローケンボンドベクトル (broken bond vector) と呼ぶことにする。(HKL)_{BCT}面に平行な、合金の自由表面におけるブローケンボンドベクトルは次の様にして求められる。ボンドベクトルを $b_k^{(l)}(i, j)$ とする。ここに、 i, j は5つのBCT副格子 ($i, j = 2, 3, 4, 5$ は α 副格子に属し、 $i, j = 1$ は β 副格子に属する) の番号を表す。また、 i は始点に対応し、 j は終点に対応する。 l はこれら i サイトと j サイトが第 l 隣接位置にあることを意味する。 k は同じ i の値と j の値と l の値を持つボンドベクトルの集合 $\{ b_k^{(l)}(i, j) \}$ の各要素に付けられた番号である。この集合の要素の数を k_m とすれば、 $k = 1, 2, \dots; k_m$ である。(HKL)_{BCT}面の逆格子ベクトルを

g_{HKL} とする。このベクトルは結晶表面に垂直であって結晶から外に向いている。

(i) $(HKL)_{BCT}$ 面が基本格子面である場合 (図6-2を参照せよ)

始点が結晶内 (すなわち、表面から第1, 2, 3, ……; 原子層) にある $b_k^{(l)}(i, j)$ に対して、

もし、 $b_k^{(l)}(i, j) \cdot g_{HKL} > 0$ なら

$$N_k^{(l)}(i, j) = b_k^{(l)}(i, j) \cdot g_{HKL}$$

もし、 $b_k^{(l)}(i, j) \cdot g_{HKL} \leq 0$ なら

$$N_k^{(l)}(i, j) = 0$$

..... (6.13a)

で表わされる $N_k^{(l)}(i, j)$ は表面の2次元単位格子 (その中に4個のA原子と1個のB原子を含む) の面積当りの $b_k^{(l)}(i, j)$ ブロックンボンドベクトルの数を示す。また、

$$N_k^{(l)}(i, j) = \sum_{k=1}^{k_m} N_k^{(l)}(i, j)$$

..... (6.13b)

は (i, j) 型 (すなわち、第 i BCT 副格子点から第 j BCT 副格子点に至る) ブロックンボンドベクトルの数である。

(ii) $(HKL)_{BCT}$ 面が規則格子面の場合 (図6-3参照)

$$p_i = d_i \cdot g_{HKL} \quad (i = 1, 2, \dots, 5)$$

..... (6.14)

とすると、 p_i は1つのBCT副格子のみ考えたときの $(HKL)_{BCT}$ 面間隔を尺度として測った d_i の $(HKL)_{BCT}$ 法線方向の成分である。

さて、もし $p_i > 0$ なら、

$$p_i^{(1)} = p_i - \text{trunc}(p_i) - 1$$

もし $p_i \leq 0$ なら、

$$p_i^{(1)} = p_i - \text{trunc}(p_i) \quad (i = 1, 2, \dots, 5)$$

..... (6.15)

とおけば、 $0 \geq p_i^{(1)} > -1$ である。なお、 $\text{trunc}(x)$ は x の絶対値を越えない最大の整数に x の符号をつけたものである。

(ii-a) B原子面が表面最上原子層である場合。

表面2次元単位格子 (その中に1個のB原子のみを含む) の面積当りの、ブロックンボンドベクトル $b_k^{(l)}(i, j)$ ($i, j = 1, 2, \dots, 5$) の数 $N_k(i, j)$ は、始点が結晶内 (すなわち、第1, 2, 3, ……原子層) にある $b_k^{(l)}(i, j)$

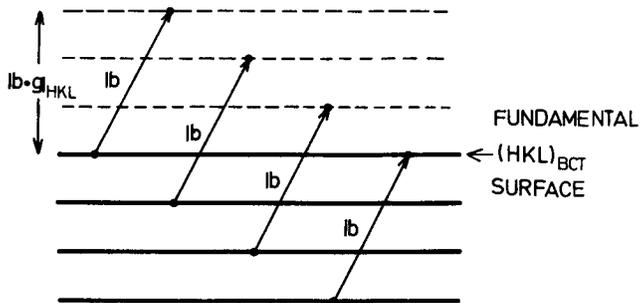


図6-2 基本格子面におけるブロックンボンドベクトル。

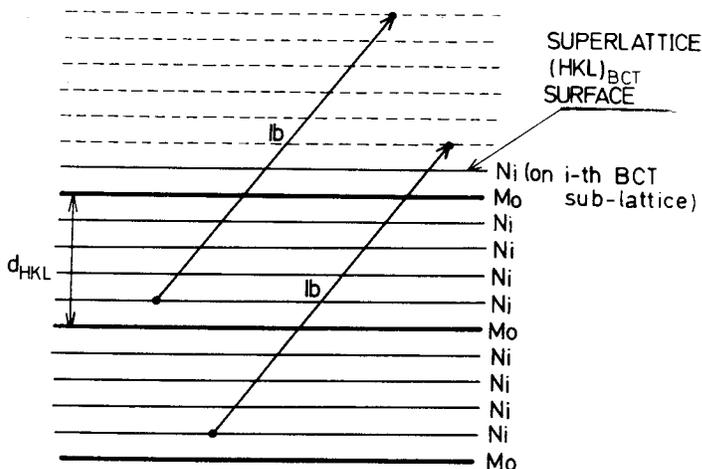


図6-3 規則格子面におけるブロックンボンドベクトル。

に対し、

もし $b_k^{(l)}(i, j) \cdot g_{HKL} + p_i^{(1)}$ が正の非整数なら、

$$N_k^{(l)}(i, j) = \text{trunc}(b_k^{(l)}(i, j) \cdot g_{HKL} + p_i^{(1)}) + 1$$

もし $b_k^{(l)}(i, j) \cdot g_{HKL} + p_i^{(1)}$ が正の整数なら、

$$N_k^{(l)}(i, j) = b_k^{(l)}(i, j) \cdot g_{HKL} + p_i^{(1)}$$

もし $b_k^{(l)}(i, j) \cdot g_{HKL} + p_i^{(1)} \leq 0$ なら

$$N_k^{(l)}(i, j) = 0 \quad \dots\dots\dots (6.16)$$

である。

(ii-b) B原子面が表面第 m 原子層 ($m = 2, 3, 4, 5$) である場合

もし、 $p_i^{(m-1)} - \frac{1}{5} > -1$ なら

$$p_i^{(m)} = p_i^{(m-1)} - \frac{1}{5}$$

もし、 $p_i^{(m-1)} - \frac{1}{5} \leq -1$ なら

$$p_i^{(m)} = p_i^{(m-1)} - \frac{1}{5} + 1 \quad (i = 1, 2, 3, 4, 5) \quad \dots\dots\dots (6.17)$$

とおく。このとき、 $0 \geq p_i^{(m)} > -1$ である。表面 2次元単位格子 (その中に1個のA原子のみ含む) の面積当りの、ブローケンボンドベクトル $b_k^{(l)}(i, j)$ ($i, j = 1, 2, \dots, 5$) の数 $N_k^{(l)}(i, j)$ は、始点が結晶内にある $b_k(i, j)$ に対して、

もし、 $b_k^{(l)}(i, j) \cdot g_{HKL} + p_i^{(m)}$ が正の非整数なら

$$N_k^{(l)}(i, j) = \text{trunc}(b_k^{(l)}(i, j) \cdot g_{HKL} + p_i^{(m)}) + 1$$

もし、 $b_k^{(l)}(i, j) \cdot g_{HKL} + p_i^{(m)}$ が正の整数なら、

$$N_k^{(l)}(i, j) = b_k^{(l)}(i, j) \cdot g_{HKL} + p_i^{(m)}$$

もし、 $b_k^{(l)}(i, j) \cdot g_{HKL} + p_i^{(m)} \leq 0$ なら、

$$N_k^{(l)}(i, j) = 0 \quad \dots\dots\dots (6.18)$$

である。

(ii-a)、(ii-b) の場合で、(i, j) 型ブローケンボンドベクトルの数は、

$$N^{(l)}(i, j) = \sum_{k=1}^{k_m} N_k^{(l)}(i, j) \quad \dots\dots\dots (6.19)$$

である。

さて、始点が i' サイトに在り、終点が j' サイトに在って、この2つのサイトが第 l 隣接位置にあるブローケンボンドの単位面積当りの数を $\nu_{i'j'}^{(l)}$ ($i', j' = \alpha, \beta$) とすれば、

$$\begin{aligned} \nu_{\alpha\alpha}^{(l)} &= \frac{1}{s_M} \sum_{i=2}^4 \sum_{j=2}^4 N^{(l)}(i, j) \\ \nu_{\alpha\beta}^{(l)} &= \frac{1}{s_M} \sum_{i=2}^4 N^{(l)}(i, 1) \\ \nu_{\beta\alpha}^{(l)} &= \frac{1}{s_M} \sum_{j=2}^4 N^{(l)}(1, j) \\ \nu_{\beta\beta}^{(l)} &= \frac{1}{s_M} N^{(l)}(1, 1) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (6.20)$$

の関係がある。ここに、 s_M は $(HKL)_{BCT}$ 表面の2次元単位格子の面積である。

単位面積当りの表面エネルギー $\epsilon_s(\eta)$ は次式で与えられる。

$$\epsilon_s(\eta) = -\frac{1}{2} \sum_{l=1}^3 [\nu_{\alpha\alpha}^{(l)} \bar{U}_{\alpha\alpha}^{(l)}(\eta) + \nu_{\alpha\beta}^{(l)} \bar{U}_{\alpha\beta}^{(l)}(\eta) + \nu_{\beta\alpha}^{(l)} \bar{U}_{\beta\alpha}^{(l)}(\eta) + \nu_{\beta\beta}^{(l)} \bar{U}_{\beta\beta}^{(l)}(\eta)] \quad \dots\dots\dots (6.21)$$

上式の右辺の負符号はエネルギーの増加を示し、因子 $\frac{1}{2}$ はバルク結晶を平面で2つに分割するとき、分割された2つの結晶のどちらにも表面が生じることに因る。(6.21)式は、(6.10)~(6.12)式を代入することにより、

$$\begin{aligned} \epsilon_s(\eta) = & \frac{1}{50} \sum_{l=1}^3 \{ \nu_{\alpha\alpha}^{(l)} - 4(\nu_{\alpha\beta}^{(l)} + \nu_{\beta\alpha}^{(l)}) + 16\nu_{\beta\beta}^{(l)} \} V(l) \eta^2 \\ & + \{ -2\nu_{\alpha\alpha}^{(l)} + 3(\nu_{\alpha\beta}^{(l)} + \nu_{\beta\alpha}^{(l)}) + 8\nu_{\beta\beta}^{(l)} \} \cdot \frac{1}{2} (W(l) - 3V(l)) \eta \\ & + (\nu_{\alpha\alpha}^{(l)} + \nu_{\alpha\beta}^{(l)} + \nu_{\beta\alpha}^{(l)} + \nu_{\beta\beta}^{(l)}) (-4V(l) - \frac{3}{2}W(l) + \frac{5}{2}X(l)) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (6.22a)$$

であり、ここに

$$\begin{aligned} V(l) &= U_{AA}^{(l)} + U_{BB}^{(l)} - 2U_{AB}^{(l)} \\ W(l) &= 5(U_{AA}^{(l)} - U_{BB}^{(l)}) \\ X(l) &= 5(U_{AA}^{(l)} + U_{BB}^{(l)}) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (6.22b)$$

である。 $V(l)$ は規則化エネルギーと呼ばれる。

表6-2 (つづく)

6.3 数値計算

本節では Ni_4Mo および Ni_4W について種々の規則度における、種々の表面方位の表面エネルギーを上記方法により求める。第6.2.2節で述べたブロークンボンド数の1例を表6-2に示す。

6.3.1 原子間相互作用エネルギー

Ni_4Mo および Ni_4W における原子間相互作用 $U_{AA}^{(l)}$ 、 $U_{BB}^{(l)}$ 、 $U_{AB}^{(l)}$ の値について考察する。GirifalcoとWeizer²⁾は原子間相互作用ポテンシャル関数を Morse型と仮定して、多くの単体金属の昇華エネルギー、圧縮率、格子定数の実験値から原子間相互作用ポテンシャル関数を求めた。Morse

$(121)_{BCT}$ (I) surface						
i, j	$s_M v_{ij}^{(1)}$	$v_{ij}^{(1)}$	$s_M v_{ij}^{(2)}$	$v_{ij}^{(2)}$	$s_M v_{ij}^{(3)}$	$v_{ij}^{(3)}$
$\alpha\alpha$	9	0.3208	10	0.3564	40	1.4255
$\alpha\beta$	3	0.1069	2	0.0713	8	0.2851
$\beta\alpha$	3	0.1069	2	0.0713	8	0.2851
$\beta\beta$	0	0	1	0.0356	4	0.1426

$(002)_{BCT}$ (I) surface						
i, j	$s_M v_{ij}^{(1)}$	$v_{ij}^{(1)}$	$s_M v_{ij}^{(2)}$	$v_{ij}^{(2)}$	$s_M v_{ij}^{(3)}$	$v_{ij}^{(3)}$
$\alpha\alpha$	12	0.3704	8	0.2469	52	1.6049
$\alpha\beta$	4	0.1235	0	0	12	0.3704
$\beta\alpha$	4	0.1235	0	0	12	0.3704
$\beta\beta$	0	0	2	0.0617	4	0.1235

$(110)_{BCT}$ (variant 1)

The case where the β lattice plane exists as the first surface layer						
i, j	$s_M v_{ij}^{(1)}$	$v_{ij}^{(1)}$	$s_M v_{ij}^{(2)}$	$v_{ij}^{(2)}$	$s_M v_{ij}^{(3)}$	$v_{ij}^{(3)}$
$\alpha\alpha$	4	0.2761	4	0.2761	22	1.5183
$\alpha\beta$	0	0	0	0	0	0
$\beta\alpha$	6	0.4141	2	0.1380	8	0.5521
$\beta\beta$	0	0	0	0	2	0.1380

The case where the β lattice plane exists as the second surface layer						
i, j	$s_M v_{ij}^{(1)}$	$v_{ij}^{(1)}$	$s_M v_{ij}^{(2)}$	$v_{ij}^{(2)}$	$s_M v_{ij}^{(3)}$	$v_{ij}^{(3)}$
$\alpha\alpha$	7	0.4831	3	0.2070	22	1.5183
$\alpha\beta$	0	0	1	0.0690	2	0.1380
$\beta\alpha$	3	0.2070	2	0.1380	6	0.4141
$\beta\beta$	0	0	0	0	2	0.1380

ポテンシャルは次式で表わされる。

$$\varphi(r) = D \{ \exp\{-2\alpha(r-r_0)\} - 2 \exp\{-\alpha(r-r_0)\} \} \dots\dots\dots (6. 23)$$

または、

$$\varphi(r/r_0) = D \{ \{1 - \exp \hat{a}(1 - r/r_0)\}^2 - 1 \} \quad (\hat{a} \equiv \alpha r_0) \dots\dots\dots (6. 24)$$

ここで α および D は定数であり、 r は2原子の距離、 r_0 は2原子の平衡距離である。 D は2原子の解離エネルギーに相当する。彼ら²⁾の結果によれば、Ni、MoおよびWの α 、 r_0 、 D の値は表6-3に示すとおりである。

また格子定数 a も合せて示した。さて、第 l 隣接原子間距離を d_l とすれば、FCC金属では

では $d_1 = \frac{\sqrt{2}}{2}a$ 、 $d_2 = a$ 、 $d_3 = \frac{\sqrt{3}}{2}a$ である。原子間相互作用のポテンシャル関数および第1隣接原子間距離を不変として、MoおよびWがFCC構造を取ったとした時の d_l ($l = 1, 2, 3$)の値を表6-4に示す。またNi(FCC)に関しても合せて示した。また、表6-3と表6-4の値を用いて計算した $U_{AA}^{(l)}$ と $U_{BB}^{(l)}$ の値を表6-5に示す。

KaburagiとKanamori^{3), 4)}は絶対零度における規則格子合金の規則相の安定性について理論的に調べた。彼ら⁴⁾の結果によればD1_a型構造が安定であるためには、規則化エネルギー $-V(l)$ が次のような条件を満たさなければならない。

表6-3 Morse ポテンシャルの係数²⁾

$$\phi(r) = D[e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)}]$$

or $\phi(r/r_0) = D[\{1 - \exp \hat{a}(1 - r/r_0)\}^2 - 1]$

element \ parameter	α (Å ⁻¹)	r_0 (Å)	D (eV)	$\hat{a} = \alpha r_0$	a (Å)
Ni	1.4199	2.780	0.4205	3.9470	3.521 (FCC)
Mo	1.5079	2.976	0.8032	4.4875	3.141 (BCC)
W	1.4116	3.032	0.9906	4.2800	3.153 (BCC)

表6-4 FCC格子における第 l 隣接原子間距離 d_l の値。Mo、WもFCC構造と考える。

element	d_1 (Å)	d_2 (Å)	d_3 (Å)
Ni	2.490	3.521	4.312
Mo	2.720	3.847	4.711
W	2.730	3.862	4.730

The case where the β lattice plane exists as the third surface layer

i, j	$s_M v_{ij}^{(1)}$	$v_{ij}^{(1)}$	$s_M v_{ij}^{(2)}$	$v_{ij}^{(2)}$	$s_M v_{ij}^{(3)}$	$v_{ij}^{(3)}$
$\alpha\alpha$	8	0.5521	4	0.2761	18	1.2423
$\alpha\beta$	1	0.0690	1	0.0690	6	0.4141
$\beta\alpha$	1	0.0690	1	0.0690	6	0.4141
$\beta\beta$	0	0	0	0	2	0.1380

The case where the β lattice plane exists as the fourth surface layer

i, j	$s_M v_{ij}^{(1)}$	$v_{ij}^{(1)}$	$s_M v_{ij}^{(2)}$	$v_{ij}^{(2)}$	$s_M v_{ij}^{(3)}$	$v_{ij}^{(3)}$
$\alpha\alpha$	7	0.4831	3	0.2070	22	1.5183
$\alpha\beta$	3	0.2070	2	0.1380	6	0.4141
$\beta\alpha$	0	0	1	0.0690	2	0.1380
$\beta\beta$	0	0	0	0	2	0.1380

The case where the β lattice plane exists as the fifth surface layer

i, j	$s_M v_{ij}^{(1)}$	$v_{ij}^{(1)}$	$s_M v_{ij}^{(2)}$	$v_{ij}^{(2)}$	$s_M v_{ij}^{(3)}$	$v_{ij}^{(3)}$
$\alpha\alpha$	4	0.2761	4	0.2761	22	1.5183
$\alpha\beta$	6	0.4141	2	0.1380	8	0.5521
$\beta\alpha$	0	0	0	0	0	0
$\beta\beta$	0	0	0	0	2	0.1380

表6-2 平面状表面におけるブロークンポンド数。 $s_M v_{ij}^{(l)}$ (2次元表面単位格子の面積当り)、 $v_{ij}^{(l)}$ (FCC格子定数 $a = 3.6\text{Å}$ とした)。

$$V(1) \gg |V(2)| + |V(3)|$$

$$V(2) \geq -2V(4), \quad V(4) > 0$$

$$V(3) \leq \frac{1}{2}V(2) + V(4)$$

$$V(3) \leq \frac{1}{3}V(2) + V(4)$$

..... (6. 25)

ClappとMoss⁵⁾およびDasとThomas⁶⁾によれば Niに富むNi-Mo合金の場合 $V(2)/V(1) = 0.3 \sim 0.4$ であり、本計算では、

$$V(2) = 0.4V(1)$$

..... (6. 26)

と仮定した。V(3)の値については知られていないので、本章では $V(3) = 0$ と仮定する。これは (6. 25) 式を満たす。(6. 25) 式によれば $V(4) > 0$ でなければならないが、第4隣接原子は配位数が小さく、第4隣接原子間相互作用が系の自由エネルギーに与える寄与は小さいので、第4隣接原子間相互作用は無視する。また本理論では最初から D1a 型構造が生じることを仮定しているので、 $V(4) = 0$ とすることによって問題が生じることはない。Ni₄W合金についてのV(1)の値は全く知られていないので、Ni₄Mo合金と同じと仮定する。このようにして決められたV(1)の値からNi₄MoおよびNi₄Wの $U_{AB}^{(l)}$ の値を求め表6-5に示した。

また、Ni、MoおよびWの凝集エネルギーの実験値⁷⁾から、原子間結合エネルギーを評価する方法も合わせて用いた。凝集エネルギーは次式で表わされる。⁸⁾

$$U_{\text{cohesive}} = -\sum_l \frac{1}{2} z_l U^{(l)} \quad \text{..... (6. 27)}$$

ここで z_l は第 l 隣接原子の配位数である。FCC格子では $z_1 = 12$ 、 $z_2 = 6$ 、 $z_3 = 24$ であり、BCC格子では $z_1 = 8$ 、 $z_2 = 6$ 、 $z_3 = 12$ である。

$$U^{(l)} = \sigma_l U^{(1)} \quad (l = 2, 3) \quad \text{..... (6. 28)}$$

とおいた場合の σ_l に対して、Ni の場合は $\sigma_2 = 0.4$ および $\sigma_3 = 0.2$ 、また Mo および W の場合は $\sigma_2 = 0.7$ および $\sigma_3 = 0.5$ と仮定して結合エネルギーを計算した結果と、公表されたNi、Mo、Wの凝集エネルギーの値を表6-6に示す。

表6-5 Morseポテンシャル、規則化エネルギー比、 T_C の値から決めた原子間相互作用エネルギー。

Ni ₄ Mo $U_{IJ}^{(l)}$ (eV)			
I, J \ l	1	2	3
A A	-0.311	-0.242	-0.090
B B	-0.625	-0.374	-0.113
A B	-0.566	-0.347	-0.102

Ni ₄ W $U_{IJ}^{(l)}$ (eV)			
I, J \ l	1	2	3
A A	-0.311	-0.242	-0.090
B B	-0.711	-0.519	-0.172
A B	-0.618	-0.423	-0.131

表6-6 凝集エネルギーの値⁷⁾と、それから決めた原子間相互作用エネルギー。

element	cohesive energy		
Ni	4.435 eV		
Mo	6.810 eV		
W	8.660 eV		

I, J \ l	Ni ₄ Mo (eV)			Ni ₄ W (eV)		
	1	2	3	1	2	3
A A	-0.462	-0.185	-0.092	-0.462	-0.185	-0.092
B B	-0.748	-0.524	-0.374	-0.952	-0.666	-0.476
A B	-0.703	-0.394	-0.233	-0.814	-0.468	-0.284

表6-5および表6-6に示した原子間相互作用エネルギーを用いて、第6.2節で求めた表面エネルギーの表式により数値計算を行なった。数値計算の実行にあたっては、大阪大学大型計算機センターを利用した。

6.3.2 結 果

6.3.2.1 表面エネルギー

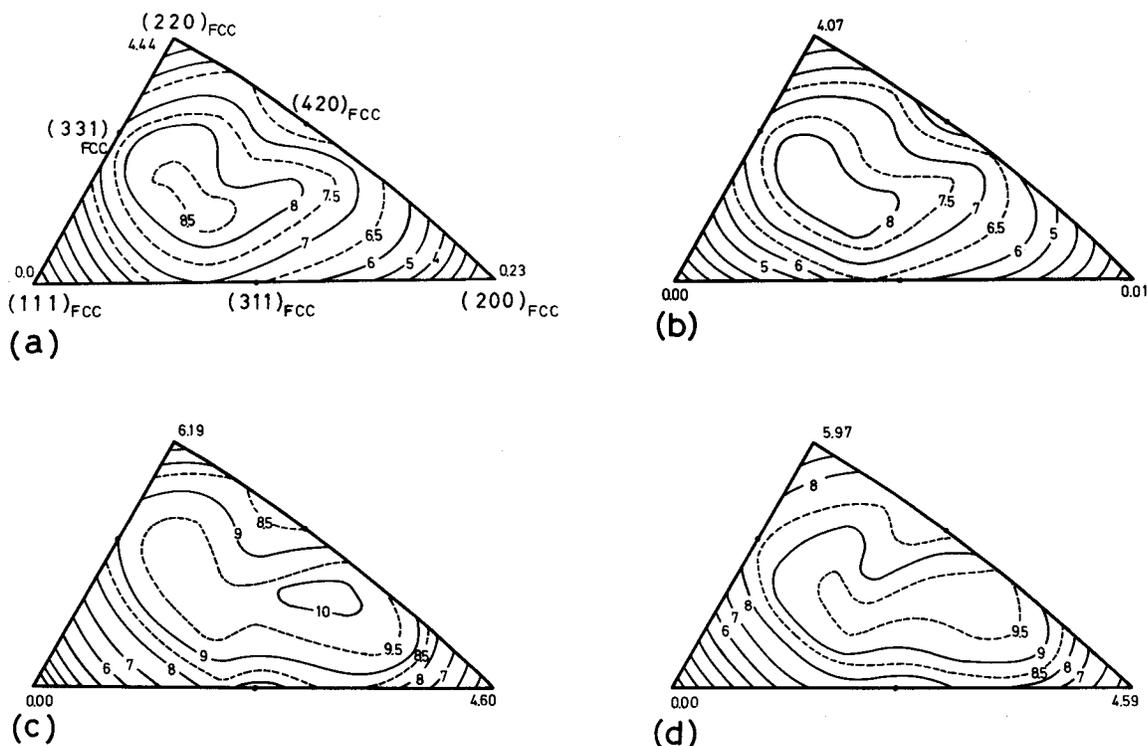


図6-4 完全不規則状態の A_4B 合金の表面エネルギー等高線図。(a) Ni_4Mo 表6-5より計算。(b) Ni_4W 、表6-5より計算。(c) Ni_4Mo 、表6-6より計算。(d) Ni_4W 、表6-6より計算。

図6-4(a)~(d)は完全不規則状態における表面エネルギー異方性 λ のステレオ三角形上の等高線を示している。 λ は次式で表わされる。⁹⁾

$$\lambda = \gamma / \gamma_{\min} \quad \dots\dots\dots (6.29)$$

ここで γ は着目している表面方位の表面エネルギー、 γ_{\min} は表面エネルギーの最小値である。図6-4の数字は $100(\lambda - 1)$ を示す。図6-4(a)および(b)はそれぞれ表6-5 (Morseポテンシャルに基づく)の原子間相互作用エネルギーから計算した Ni_4Mo 合金と Ni_4W 合金の表面エネルギーの異方性を示し、図6-4(c)および(d)はそれぞれ表6-6の原子間相互作用エネルギーから計算した Ni_4Mo 合金および Ni_4W 合金の表面エネルギーの異方性を示している。図6-4(a)および(b)ではステレオ三角形の中央付近に λ の最大値があり、図6-4(c)および(d)ではそれより $[001]_{FCC}$ 晶帯よりはずれている。

図6-5は、表6-5の原子間相互作用エネルギーを持つ場合に、規則化した Ni_4Mo 合金の単位面積当りの表面エネルギーと不規則状態の表面エネルギーとの差 $\Delta\epsilon_s$ を規則度 η の関数として示したものである。図には基本格子面、 $(002)_{BCT}$ 、 $(121)_{BCT}$ および $(671)_{BCT}$ 面の場合を示している。基本格子面ではどの面においても η の増加に伴って表面エネルギーは増加する。基本格子面の内、 η の増加が最も小さい表面は $(002)_{BCT}$ 表面である。

図6-6(a)および(b)は1つの $(hkl)_{\text{FCC}}$ 面で異なったバリエントの規則化が起こる場合の単位面積当りの表面エネルギーの変化 $\Delta\epsilon_s$ と規則度 η の関係を示している。 $\Delta\epsilon_s$ の計算は表6-5の原子間相互作用に基づいて計算した。図6-6(a)は $\{200\}_{\text{FCC}}$ 面、図6-6(b)は $\{311\}_{\text{FCC}}$ 面の場合である。いずれの場合でも、BCT格子面のタイプにより $\Delta\epsilon_s$ はかなり違うことが判かる。

図6-7(a)~(d)は規則格子面での規則化に伴う単位面積当りの表面エネルギーの増加 $\Delta\epsilon_s$ と規則度 η の関係を示している。1つの規則格子面について5通りの表面が存在し得る。丸で囲んだ番号は表面から何原子層目にMo原子層があるかを示す。例えば①はMo原子層が表面最上層にあることを示す。(a)は $(110)_{\text{BCT}}$ 面、(b)は $(200)_{\text{BCT}}$ 面、(c)は $(321)_{\text{BCT}}$ 面、(d)は $(510)_{\text{BCT}}$ 面の場合である。この面はいずれもバリエントIの面である。どの場合においても②と④および①と⑤は同じ η に対して同じ $\Delta\epsilon_s$ を持つ。これは、規則化した Ni_4Mo 結晶を着目している $(HKL)_{\text{BCT}}$ 面で2つに分割したとき、分割により生じた2つの結晶の表面が同じ表面エネルギーを持ち、一方の結晶の表面でMo原子層が表面から第 n 層($1 \leq n \leq 5$)に在るならば他方の結晶の表面ではMo原子層は第 $(6-n)$ 層に在ることに困っている。図6-7で判るように、規則格子面においては規則化に伴って表面エネルギーが増加する表面だけでなく、減少していくものもある。また、一たん減少しある η の値を超えると増加していくものがあり複雑である。基本格子面でのものと異なって、規則格子面での規則化に伴って表面エネルギーが減少して

行く表面があるのは、表面に結合エネルギーの小さいNi原子が集まり、Ni原子のプロクンボンドが数多くできると表面エネルギーが小さくなるためである。しかしながら、図6-7(a)~(d)を比較して判るように、Ni原子が $(HKL)_{\text{BCT}}$ 表面最上層にある場合に必ずしも他の場合より表面エネルギーが小さくなるとは限らず(図6-7(c))、Ni原子のボンドが数多く切れるのは表面格子点の配列の仕方にも依存している。

6.3.2.2 平衡形状

或る軸方位と表面法線とのなす角度およびその表面の単位面積当りの表面エネルギー γ の関係を極座標で表わしたものを γ -プロットと呼んでいる。^{10), 11)} γ -プロットでは原点からの距離(動径)が大きい程、表面エネルギーは大きい。

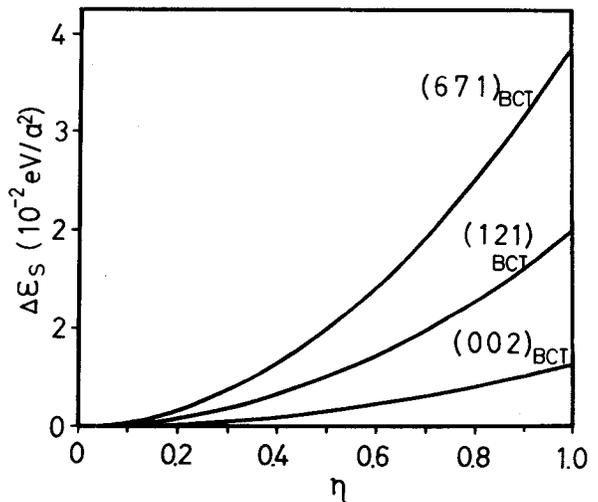


図6-5 規則化に伴う表面エネルギーの増加。 Ni_4Mo 、表6-5より計算。

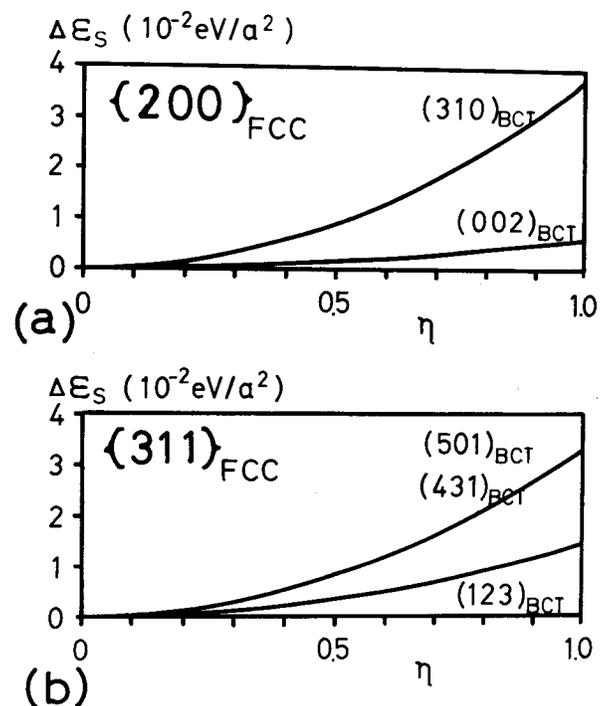


図6-6 規則化に伴う表面エネルギー増加のBCT表面方位による違い。 Ni_4Mo 、表6-5より計算。(a) $\{200\}_{\text{FCC}}$ 面、(b) $\{311\}_{\text{FCC}}$ 面。

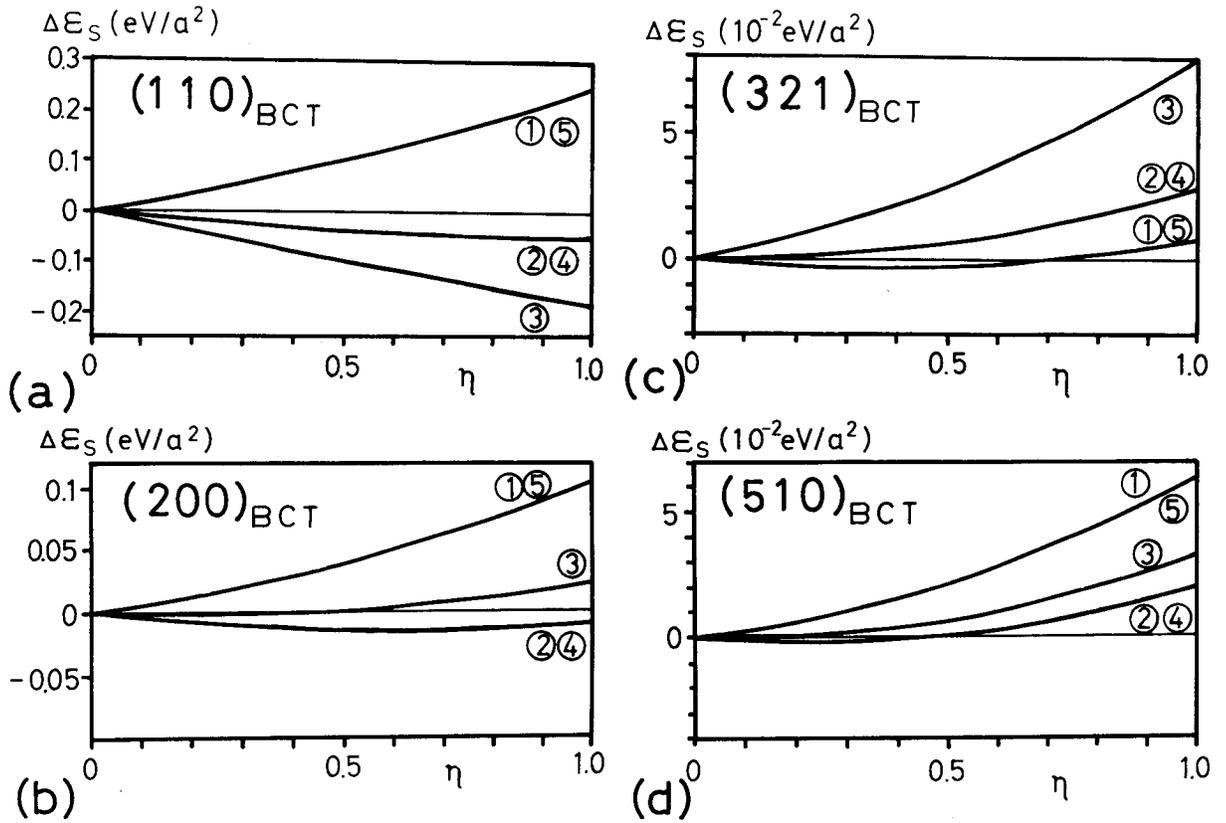


図6-7 規則格子面の5通りの表面の規則化に伴う表面エネルギーの変化。Ni₄Mo、表6-5より計算。丸で囲んだ番号はMo原子層が表面から何層目にあるかを示す。(a) (110)_{BCT}、(b) (200)_{BCT}、(c) (321)_{BCT}、(d) (510)_{BCT}。

Wulff の定理によれば、物質の平衡形状は γ -プロットにおける動径ベクトルの終点を通るそのベクトルに垂直な平面の集合で作られる γ -プロットの内側の包絡面と一致する。^{10), 11)} 図6-8~図6-12は表6-5および表6-6の原子間相互作用を用いて計算した γ -プロットと平衡形状を示している。図6-8(a)および(b)は表6-5 (Morse ポテンシャルに基づく) の原子間相互作用を用いた場合のNi₄Mo合金の γ -プロットと平衡外形の(0 $\bar{1}$ 1)_{FCC}および(001)_{FCC}断面を示している。図6-9(a)および(b)は同じく表6-5を用いて計算したNi₄W合金の γ -プロットと平衡形状を(0 $\bar{1}$ 1)_{FCC}および(001)_{FCC}断面について示したものである。図6-10(a), (b)および図6-11(a), (b)は同様のことを表6-6の原子間相互作用を用いて計算したもので、図6-10はNi₄Mo、図6-11はNi₄Wについて示してある。図6-12(a)および(b)は表6-5を用いた場合の完全規則状態にあるNi₄Mo合金の γ -プロットと平衡形状である。

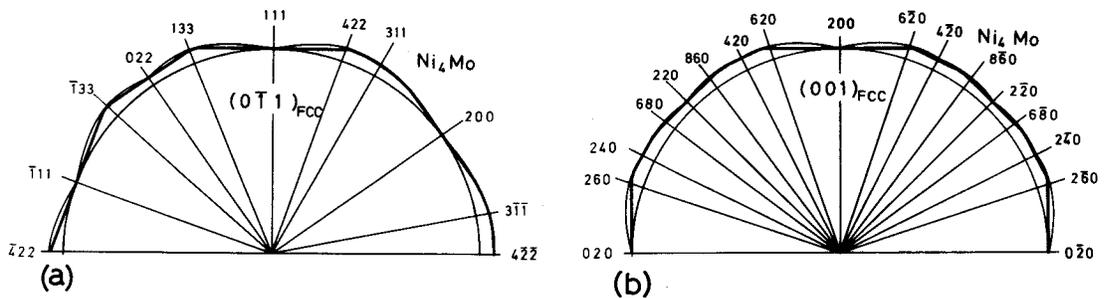


図6-8 γ -プロットと平衡形状。Ni₄Mo、表6-5より計算。完全不規則状態。
(a) (0 $\bar{1}$ 1)_{FCC}断面、(b) (001)_{FCC}断面。

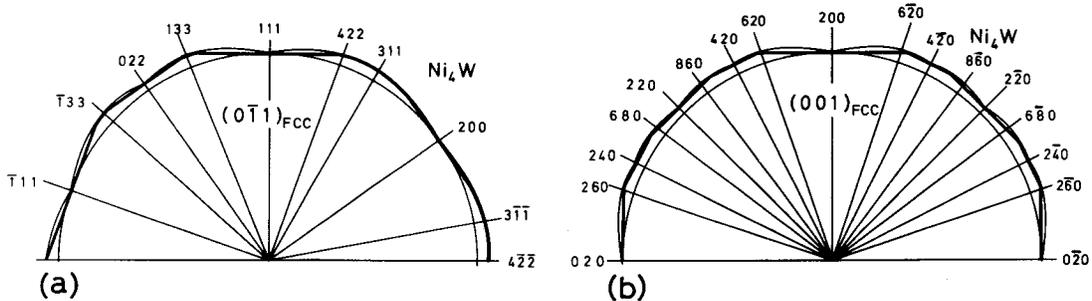


図6-9 γ -プロットと平衡形状。Ni₄W、表6-5より計算。完全不規則状態。
(a) (0 $\bar{1}1$)_{FCC}断面、(b) (001)_{FCC}断面。

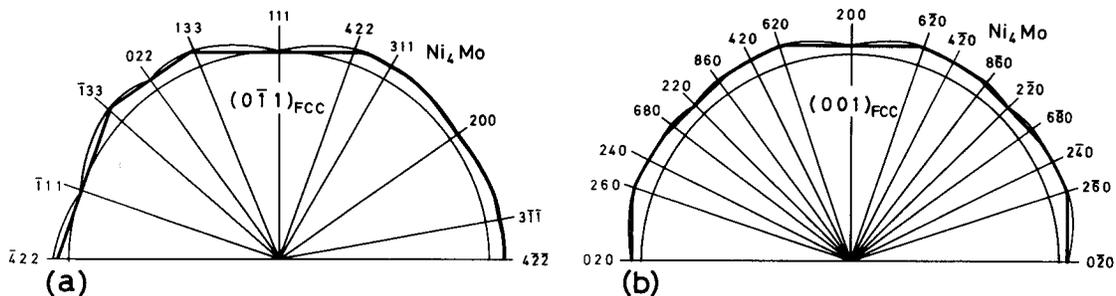


図6-10 γ -プロットと平衡形状。Ni₄Mo、表6-6より計算。完全不規則状態。
(a) (0 $\bar{1}1$)_{FCC}断面、(b) (001)_{FCC}断面。

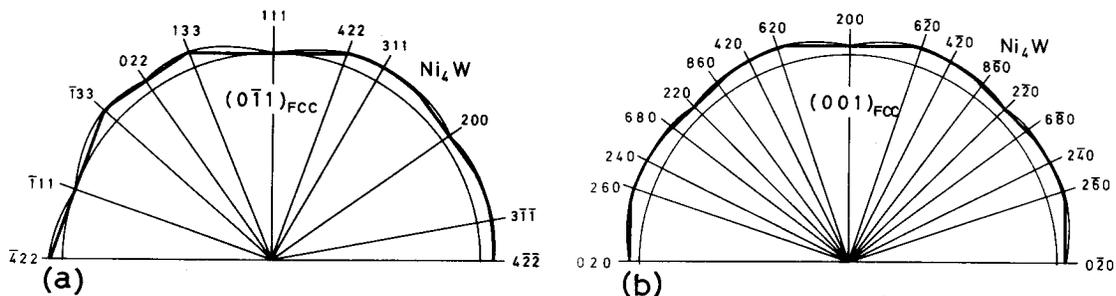


図6-11 γ -プロットと平衡形状。Ni₄W、表6-6より計算。完全不規則状態。
(a) (0 $\bar{1}1$)_{FCC}断面、(b) (001)_{FCC}断面。

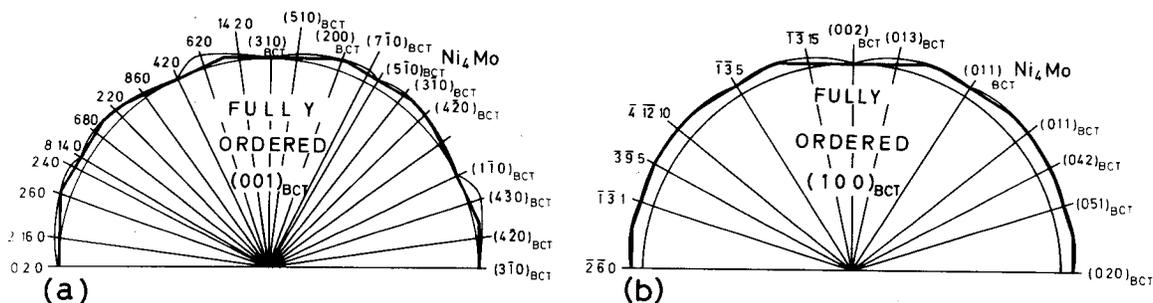


図6-12 γ -プロットと平衡形状。Ni₄Mo、表6-5より計算。完全規則状態。
(a) (001)_{BCT}断面、(b) (100)_{BCT}断面。

この場合、規則格子面の表面エネルギーは図6-7に見られる様に3通り有るが、その内最小のものを探った。

6. 4 考 察

6. 4. 1 表面エネルギー等高線

図6-4(a)~(d)から、不規則状態の Ni_4Mo および Ni_4W 合金の表面エネルギー等高線はFCC対称性を持つことが判る。DrechslerとNicholas⁹⁾およびNicholas¹²⁾は種々のMorseポテンシャルおよびMie(Lennard-Jones)ポテンシャルを仮定して、ブロークンボンドモデルから単体金属の表面エネルギーを計算し表面エネルギー等高線図を作成した。また、Nicholas¹²⁾はGirifalcoとWeizer²⁾が昇華エネルギー、圧縮率および格子定数の実験値から求めたMorseポテンシャル関数を用いて種々の単体金属について表面エネルギー等高線図を作成した。Nicholas¹²⁾はFCC単体金属のPb、Ag、Cu、Caについて表面エネルギー等高線図を示したが、図6-4(a)および(b)はそのパターンがCuとよく似ている。図6-4(c)および(d)に類似したパターンはPb、Ag、Cu、Caの中には見られない。

6. 4. 2 平衡形状

Ni_4Mo に関する図6-8(表6-5から求めたもの)および図6-10(表6-6から求めたもの)における(a)を比較すると、図6-10における $\{200\}_{FCC}$ および $\{220\}_{FCC}$ のファセットサイズが図6-8におけるものより小さいことが判る。また、図6-8では $\{311\}_{FCC}$ が平坦化しないのに対し図6-10では僅に平坦化している。また、両図の(b)を比較すると、図6-10の $\{420\}_{FCC}$ ファセットサイズが図6-8のものより著しく小さいことが判る。第3章で述べた様に、 Ni_4Mo 合金チップのファセッティングのFIM観察結果では $\{420\}_{FCC}$ 面のファセッティングが顕著に起こり、また規則化が起こり易い700~800°Cでは $\{311\}_{FCC}$ 面ファセッティングが起こらない。このことから、もし一方の原子種の偏析がないなら、この温度附近の近似としては少なくとも図6-8の方が図6-10より良い近似であると言える。従って、表6-5のMorseポテンシャルに基づいて求めた原子間相互作用エネルギーを用いた方が表6-6を用いるより良い近似を与えようと言える。

Ni_4W についても図6-9と図6-11との関係は、図6-8と図6-10との関係に類似している。

表6-5の原子間相互作用エネルギーから計算した、 Ni_4Mo 合金の完全不規則状態の平衡形状を示す図6-8と完全規則状態の平衡形状を示す図6-12を比較しよう。同一断面($001\}_{FCC}$ と $001\}_{BCT}$)である図6-8(b)と図6-12(a)を見ると、規則状態と不規則状態で形状が著しく違うことが判る。 $\{110\}_{BCT}$ 面等の低指数面に大きなファセットが生じている。これはBCC単体金属で $\{110\}_{BCC}$ 面に大きなファセットが生じる⁹⁾のと類似している。しかしながら、この規則BCT構造を持つ結晶の平衡形状はBCT(BCC)単体金属のそれとはかなり違うと考えられる。なぜなら、BCC単体金属の $002\}_{BCC}$ 面はステレオ三角形上の表面エネルギー等高線図において極大点の近くに在って強い平坦化は起こさないと考えられる¹²⁾が、図6-12(b)では $002\}_{BCT}$ のところでは大きなファセットを生じているからである。 $002\}_{BCT}$ 面は原子の種類を区別しなければ $002\}_{FCC}$ 面である。FCC単体金属では $\{200\}_{FCC}$ 面のところで強い平坦化が起こる。このことから、規則BCT構造結晶のファセッティングの特徴はBCT(BCC)構造の単体金属のファセッティングの特徴とFCC構造の単体金属のファセッティングのそれとを混合した様なものになっているとみなすことができる。

6. 5 結 論

本章では、D1a型 A_4B 合金の表面エネルギーをブロークンボンドモデルに基づいて計算し、 Ni_4Mo および Ni_4W に

対する原子間相互作用エネルギーの値を推定して、表面エネルギー等高線図と平衡形状を求めた。その結果、次の様な事柄が明らかとなった。

(1)完全不規則状態では表面エネルギー異方性がFCC対称性を持ち、不規則Ni₄Mo (Ni₄W)合金はFCC対称性のある平衡形状を持つ。

(2)Girifalco と Weizer²⁾ によって求められたNi およびMo の Morse ポテンシャル関数とClapp と Moss⁵⁾、Das と Thomas⁶⁾により示されたNi-Mo合金の規則化エネルギー比を基にして求めた原子間相互作用エネルギーの値を用いてNi₄Mo合金の不規則状態における平衡形状を計算した。その形状は第3章で調べたNi₄Mo合金チップの焼鈍後の外形に比較的類似したものとなる。

(3)不規則状態と規則状態で平衡形状は著しく異なる。

(4)完全規則状態の平衡形状はBCT (BCC)単体金属のそれとは異なり、BCT (BCC)単体金属の平衡形状の特徴とFCC単体金属のそれを混合した様な形状となる。

〈 参 考 文 献 〉

- 1) J. K. Mackenzie, A. J. W. Moore and J. F. Nicholas : J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 185.
- 2) L. A. Girifalco and V. G. Weizer : Phys. Rev. 114 (1959) 687.
- 3) M. Kaburagi and J. Kanamori : Prog. Theor. Phys. 54 (1975) 30.
- 4) 金森順次郎 : 日本金属学会会報 15 (1976) No.1, 35.
- 5) P. C. Clapp and S. C. Moss : Phys. Rev. 171 (1968) 754.
- 6) S. K. Das and G. Thomas : Phys. Status Solidi (a) 21 (1974) 177.
- 7) C. Kittel : *Introduction to Solid State Physics 3rd ed.* (John Wiley & Sons, New York, 1966) 宇野良清, 森田章, 津屋昇, 山下次郎訳 固体物理学入門(上)(丸善, 東京, 1968) P.76.
- 8) 同上 P.84.
- 9) M. Drechsler and J. F. Nicholas : J. Phys. Chem. Solids 28 (1967) 2609.
- 10) J. W. Christian : *The Theory of Transformations in Metals and Alloys, 2nd ed. Part I* (Pergamon, Oxford, 1975). P.153.
- 11) J. M. Blakely : *Introduction to the Properties of Crystal Surfaces* (Pergamon, Oxford, 1973) P.10.
- 12) J. F. Nicholas : Aust. J. Phys. 21 (1968) 21.

第7章 A_4B 合金における $D1_a$ 型規則相の表面核生成*

7. 1 緒 言

第2章および第3章で明らかにした様に、特定方位の合金表面で選択的な規則化が起こる。このような表面近傍規則化の異方性は表面核生成速度の異方性に起因すると考えられる。本章では、単体物質において展開された核生成理論を2元規則格子合金に拡張し、規則相の表面核生成速度について調べる。

7. 2 理 論

Turnbull と Fisher¹⁾は絶対反応速度論を用い凝縮系における均一核生成の現象論的理論計算を行なった。この理論は変態において歪エネルギーが無視できる場合は固体における変態にも適用でき、歪エネルギーが無視できない場合も歪エネルギー項を付加することにより適用できる²⁾。また、Turnbull³⁾はこの理論を拡張し、触媒(不純物)がある場合における不均一核生成にも適用した。彼ら^{1), 3)}によれば、定常状態における核の均一核生成速度 I は、

$$I = n^* n \frac{kT}{h} \left(\frac{\hat{a}\sigma}{9\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[-(\Delta F^* + Q)/kT \right] \dots\dots\dots (7. 1)$$

与えられる。ここで、 k は Boltzmann 定数、 h は Planck 定数、 T は熱力学的温度である。 n^* は核とマトリックスとの界面にある原子の数であり、 n はマトリックス中の単位体積当りの原子数である。 \hat{a} は核とマトリックスの界面の面積であって、 σ はその単位面積当りの界面エネルギーである。 ΔF^* は核がマトリックス中にできるときの巨視的に見た活性化エネルギーであり、 Q は界面での原子の交換や配列の変化に関する活性化エネルギーである。これを図7-1に示す。また、不純物との界面における、定常状態の不均一核生成速度 I_s は、

$$I_s = n^* \left(\frac{A}{9\pi} \right)^{\frac{1}{2}} n_s \left(\frac{kT}{h} \right) \exp \left[-(\Delta F_s + Q)/kT \right] \dots\dots\dots (7. 2)$$

与えられる³⁾。ここで n^* は核とマトリックスとの界面にある原子数であり、 n_s は核と不純物との界面における単位面積当りの原子数である(図7-2参照)。 A は核とマトリックスおよび核と不純物との界面エネルギーの和を kT で除した値である。 ΔF_s^* は核が不純物との界面で不均一核生成するときの巨視的に見た活性化エネルギーである。その他の記号については(7. 1)式と同じである。本節では、上に示した理論式を $D1_a$ 型 A_4B 規則格子合金における規則相の核生成に適用する。上述の理論では、核は古典的、すなわち核の結晶構造は大きく成長した新相の構造と同じであると仮定している。しかしながら、小さな核の体積エネルギーおよび核とマトリックスの界面エネルギーを考え合せると、この仮定は必ずしも妥当であるとは言い難い。従って、本章では核の規則度はその温度の平衡規則度とは異なると考えて計算した。

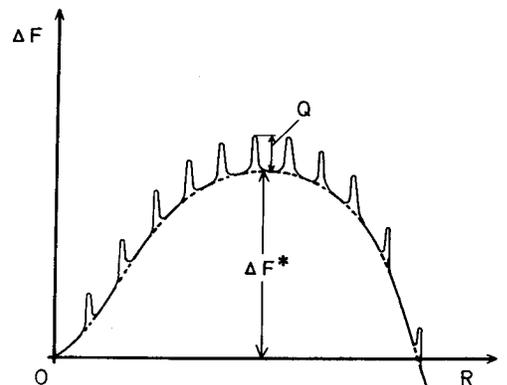


図7-1 核生成の際の活性化エネルギーの説明図。
 ΔF^* は核とマトリックスの界面エネルギーに因る活性化障壁。 Q は原子の移動・交換の際の活性化障壁。

* 未発表の研究に基づく。

7.2.1 バルクD1_a型合金における均一核生成

バルク合金中の規則相の核は球状であると仮定する。温度 T において、半径 R の球状の核（規則度 η ）1個が不規則マトリックス中に生じたときの自由エネルギーの変化 $\Delta F(\eta, R, T)$ は次式で与えられる。

$$\Delta F(\eta, R, T) = \frac{4}{3} \pi R^3 \{ \Delta \epsilon(\eta) - \Delta S(\eta)T + e(\eta) \} + 4 \pi R^2 \bar{\epsilon}_i(\eta) \quad (7.3)$$

ここで $\Delta \epsilon(\eta)$ は規則度 η の合金の単位体積当りのエネルギー $\epsilon(\eta)$ と規則度 0 の合金の単位体積当りのエネルギー $\epsilon(0)$ の差である。

すなわち、

$$\Delta \epsilon(\eta) = \epsilon(\eta) - \epsilon(0) \quad (7.4)$$

$\Delta S(\eta)$ は規則度 η の合金の単位体積当りの配置のエントロピー $S(\eta)$ と規則度 0 の合金の単位体積当りの配置のエントロピー $S(0)$ の差である。すなわち、

$$\Delta S(\eta) = S(\eta) - S(0) \quad (7.5)$$

$\epsilon_i(\eta)$ は規則度 η の核と規則度 0 のマトリックスの界面に関する単位面積当りの平均界面エネルギーである。また、 $e(\eta)$ は核の単位体積当りの歪エネルギーである。簡単のため、 $e(\eta)$ は以後無視する。また、 $\bar{\epsilon}_i(\eta)$ は後述の第 7.2.4 節で示すように、

$$\bar{\epsilon}_i(\eta) = \frac{1}{2} D \eta^2 \quad (7.6)$$

とおける。ここに D は定数である。(7.3) 式は第 1 項が負で、第 2 項が正である場合、一定値 η 、 T の下で R に関して極大値を持つ。極大値は、

$$\frac{\partial \Delta F(\eta, R, T)}{\partial R} = 0 \quad (7.7)$$

で決定される R^* 、すなわち、

$$R^* = \frac{-D\eta^2}{\Delta \epsilon(\eta) - \Delta S(\eta)T} \quad (7.8)$$

を(7.3)式に代入することにより決まり、その値は、

$$\Delta F(\eta, R^*, T) = \frac{\frac{2}{3} \pi D^3 \eta^6}{\{ \Delta \epsilon(\eta) - \Delta S(\eta)T \}^2} \quad (7.9)$$

である。

核の成長は第 1 隣接原子の位置交換により起こると考えられるから、(7.1) 式中の n^* は核のまわりの厚さ $\frac{\sqrt{2}}{2} a$

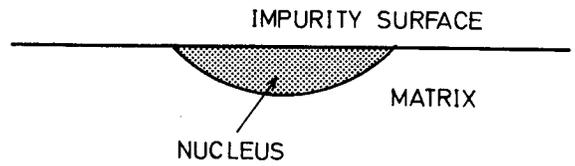


図 7-2 不純物表面における不均一核生成と核の形状。

(第1隣接原子間距離)の球殻中の原子数で近似できる(ここで a はFCC格子定数である)。従って、

$$n^* = \frac{4\pi R^{*2} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2}a}{v_0} \dots\dots\dots (7.10)$$

である。 v_0 は1原子当りの体積であって、

$$v_0 = \frac{a^3}{4} \dots\dots\dots (7.11)$$

である。(7.10)、(7.11)式より、

$$n^* = \frac{8\sqrt{2}\pi R^{*2}}{a^2} \dots\dots\dots (7.12)$$

である。(7.8)式と(7.12)式より、

$$n^* = \frac{8\sqrt{2}\pi}{a^2} \cdot \frac{D^2 \eta^4}{\{\Delta\varepsilon(\eta) - \Delta S(\eta)T\}^2} \dots\dots\dots (7.13)$$

を得る。また、(7.1)式の n は、

$$n = \frac{1}{v_0} = \frac{4}{a^3} \dots\dots\dots (7.14)$$

である。さらに、(7.6)式より、

$$\sigma = \frac{1}{2}D\eta^2 \dots\dots\dots (7.15)$$

であるから、

$$\hat{\sigma} = 4\pi R^{*2} \cdot \frac{1}{2}D\eta^2 = \frac{2\pi D^3 \eta^6}{\{\Delta\varepsilon(\eta) - \Delta S(\eta)T\}^2} \dots\dots\dots (7.16)$$

(7.9)、(7.13)、(7.14)および(7.16)式を(7.1)式に代入して、

$$I(\eta) = \frac{64\pi D^{\frac{7}{2}} \eta^7 \sqrt{kT}}{3a^5 h |\Delta\varepsilon(\eta) - \Delta S(\eta)T|^3} \exp[-\{\Delta F(\eta, R^*, T) + Q\}/kT] \dots\dots\dots (7.17)$$

を得る。 η が変化するとき $I(\eta)$ は変化する。極大値が存在する。 $I(\eta)$ の極大値を与える η の値を η_m とすれば、規則度 η_m の臨界核の数は他の規則度 η ($\neq \eta_m$)の臨界核の数と比較して支配的になるであろう。すなわち、大多数のエンブリオ(embrयो)は規則度 η_m で臨界核になると考えられる。従って核生成速度 I は、

$$I = I(\eta_m) \dots\dots\dots (7.18)$$

で与えられる。また、(7.9)式より、

$$\Delta F^* = \Delta F(\eta_m, R^*, T) = \frac{\frac{2}{3}\pi D^3 \eta_m^6}{\{\Delta\varepsilon(\eta_m) - \Delta S(\eta_m)T\}^2} \dots\dots\dots (7.19)$$

である。

7. 2. 2 D1_a 型合金における表面不均一核生成

(HKL)_{BCT} 表面で不均一核生成する核の形状は図7-3に示す様な円盤状と仮定する。円盤の半径をRとし、厚さをαRとする。温度Tにおいて1個のこの様な核(規則度η)が不規則マトリックス中に生じたときの自由エネルギーの変化ΔF(η, R, α, T)は次式で与えられる。

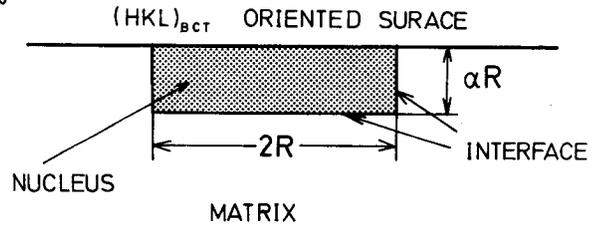


図7-3 規則相の表面不均一核生成のモデル。核は半径R、厚さαRの円盤状とする。

$$\Delta F(\eta, R, \alpha, T) = \pi \alpha R^3 \{ \Delta \epsilon(\eta) - \Delta S(\eta)T \} + \pi R^2 \{ \Delta \epsilon_s(\eta) + \epsilon_i^{(b)}(\eta) + 2\alpha \bar{\epsilon}_i^{(s)}(\eta) \} \dots (7.20)$$

ここでΔε_s(η)は規則度ηの合金の(HKL)_{BCT}表面の単位面積当りの表面エネルギーε_s(η)と規則度0の合金の(HKL)_{BCT}表面の単位面積当りの表面エネルギーε_s(0)の差である。すなわち、

$$\Delta \epsilon_s(\eta) = \epsilon_s(\eta) - \epsilon_s(0) \dots (7.21)$$

である。また、ε_i^(b)(η)は規則度0のマトリックスと規則度ηの円盤状核の円盤面における単位面積当りの界面エネルギーであり、ε̄_i^(s)(η)は円盤側面における単位面積当りの平均面エネルギーである。(7.20)式は右辺の第1項が負で第2項が正であれば、一定のη、α、Tの下でRに関して極大値を持つ。極大値は、

$$\frac{\partial \Delta F(\eta, R, \alpha, T)}{\partial R} = 0 \dots (7.22)$$

で決定されるR、すなわち、

$$R = \frac{-2 \{ \Delta \epsilon_s(\eta) + \epsilon_i^{(b)}(\eta) + 2\alpha \bar{\epsilon}_i^{(s)}(\eta) \}}{3\alpha \{ \Delta \epsilon(\eta) - \Delta S(\eta)T \}^2} \dots (7.23)$$

を(7.20)式に代入することによって得られ、その値は、

$$\Delta F(\eta, R, \alpha, T) = \frac{4\pi \{ \Delta \epsilon_s(\eta) + \epsilon_i^{(b)}(\eta) + 2\alpha \bar{\epsilon}_i^{(s)}(\eta) \}^3}{27 \{ \Delta \epsilon(\eta) - \Delta S(\eta)T \}^2 \alpha^2} \dots (7.24)$$

である。(7.24)式の右辺を最小にするαの値α*は(7.24)式に関して、

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta F(\eta, R, \alpha, T)}{\partial \alpha} \Big|_{\alpha=\alpha^*} &= 0 \\ \frac{\partial^2 \Delta F(\eta, R, \alpha, T)}{\partial \alpha^2} \Big|_{\alpha=\alpha^*} &> 0 \end{aligned} \dots (7.25)$$

を満たす。α*は次式で与えられる。

$$\alpha^* = \frac{\Delta \epsilon_s(\eta) + \epsilon_i^{(b)}(\eta)}{\bar{\epsilon}_i^{(s)}(\eta)} \dots (7.26)$$

(7.26)式を(7.23)式に代入した値R*は、

$$R^* = -\frac{2\bar{\epsilon}_i^{(s)}(\eta)}{\epsilon(\eta) - \Delta S(\eta)T} \dots (7.27)$$

である。(7.26)、(7.27)式を(7.20)式に代入して、

$$\Delta F(\eta, R^*, \alpha^*, T) = \frac{4\pi\{\Delta\epsilon_s(\eta) + \epsilon_i^{(b)}(\eta)\}\{\bar{\epsilon}_i^{(s)}(\eta)\}^2}{\{\Delta\epsilon(\eta) - \Delta S(\eta)T\}^2} \dots\dots\dots (7.28)$$

を得る。規則相の核は第1隣接原子の位置交換により起ると考えられるので、(7.2)式の n^* は第7.2.1節の場合と同様に、核の(HKL)_{BCT}結晶表面を除く、核のまわりの厚さ $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ の領域中にある原子数で近似できる。従って、 $R^* \gg a$ の条件の下で、

$$n^* = \frac{\pi}{v_0} \left(\sqrt{2} a^* + \frac{\sqrt{2}}{2} \right) a R^{*2} \dots\dots\dots (7.29)$$

(7.11)、(7.26)および(7.27)式を上式に代入して、

$$n^* = \frac{2\sqrt{2}\pi\{2\Delta\epsilon_s(\eta) + 2\epsilon_i^{(b)}(\eta) + \bar{\epsilon}_i^{(s)}(\eta)\}\bar{\epsilon}_i^{(s)}(\eta)}{a^2\{\Delta\epsilon(\eta) - \Delta S(\eta)T\}^2} \dots\dots\dots (7.30)$$

を得る。また、 n_s は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} n_s &= \frac{5}{s_M} && \text{(基本格子面)} \\ n_s &= \frac{1}{s_M} && \text{(規則格子面)} \end{aligned} \dots\dots\dots (7.31)$$

ここで s_M は(HKL)_{BCT}表面の2次元単位格子の面積である。基本格子面ではこの単位格子中に4個のA原子と1個のB原子が含まれ、規則格子面では1個の原子が含まれる。(7.2)式の A はその定義より、

$$A = \pi R^2 \{\Delta\epsilon_s(\eta) + \epsilon_i^{(b)}(\eta) + 2\alpha\bar{\epsilon}_i^{(s)}(\eta)\} / kT \dots\dots\dots (7.32)$$

で与えられる。(7.32)式に(7.26)、(7.27)式を代入すれば、

$$A = \frac{3\pi\{\bar{\epsilon}_i^{(s)}(\eta)\}^2\{\Delta\epsilon_s(\eta) + \Delta\epsilon_i^{(b)}(\eta)\}}{\{\Delta\epsilon(\eta) - \Delta S(\eta)T\}^2 kT} \dots\dots\dots (7.33)$$

である。(7.2)式の右辺に(7.26)、(7.27)、(7.28)および(7.30)式を代入して、

$$\begin{aligned} I_s(\eta) &= \frac{2\sqrt{2}\pi n_s \{2\Delta\epsilon_s(\eta) + 2\epsilon_i^{(b)}(\eta) + \bar{\epsilon}_i^{(s)}(\eta)\} \sqrt{\Delta\epsilon_s(\eta) + 4\epsilon_i^{(b)}(\eta)} \sqrt{kT}}{\sqrt{3} a^2 \{ \{\Delta\epsilon(\eta) - \Delta S(\eta)T\}^3 | h} \\ &\quad \times \{ \bar{\epsilon}_i^{(s)}(\eta) \}^2 \exp \{ -\Delta F \{ \eta, R^*, \alpha^*, T \} + Q \} / kT} \end{aligned} \dots\dots\dots (7.34)$$

を得る。 $I_s(\eta)$ の極大値を与える η の値を η_m とすれば、前節と同様な考えから核生成速度 I_s は、

$$I_s = I_s(\eta_m) \dots\dots\dots (7.35)$$

で表わされる。また、(7.28)式より、

$$\Delta F_s^* = \Delta F_s(\eta_m, R^*, \alpha^*, T) = \frac{4\pi\{\Delta\epsilon_s(\eta_m) + \epsilon_i^{(b)}(\eta_m)\}\{\bar{\epsilon}_i^{(s)}(\eta_m)\}^2}{\{\Delta\epsilon(\eta_m) - \Delta S(\eta_m)T\}^2} \dots\dots\dots (7.36)$$

である。

7. 2. 3 平面状界面の界面エネルギーの計算

表面エネルギーおよび界面エネルギーの計算は第6章で用いたモデルに基づいて行なう。いま、図7-4に示す様に、結晶中に規則度 η の領域（規則領域と呼ぶ）と規則度0の領域（不規則領域と呼ぶ）が存在し、その界面は $(HKL)_{\text{BCT}}$ 面に平行であるとする。この場合の界面の一方の領域の1原子と他方の領域の1原子の間の相互作用を考える。上の2つの原子のうち、規則領域にある一方の原子が i 副格子点（ $i = \alpha, \beta$ ）にあり、不規則領域にある他方の原子が j 副格子点（ $j = \alpha, \beta$ ）にあるとき、この2つの原子の種類により相互作用エネルギーの大きさは異なるが、その平均の相互作用エネルギーを $\bar{U}_{ij}^{(l)}$ （ $\eta \rightarrow 0$ ）とする。 l はこの2原子が第 l 隣接位置にあることを意味する。 $\bar{U}_{ij}^{(l)}$ （ $\eta \rightarrow 0$ ）は第6. 2. 1節の(6. 9)式、

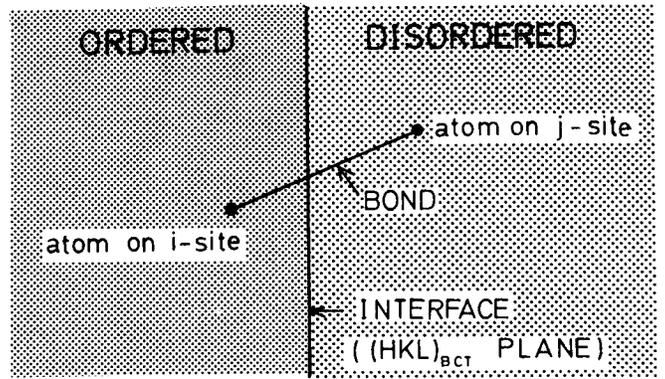


図7-4 規則相と不規則相の界面を横切る原子間ボンドベクトル（ $i, j = \alpha, \beta$ ）。

であるとき、この2つの原子の種類により相互作用エネルギーの大きさは異なるが、その平均の相互作用エネルギーを $\bar{U}_{ij}^{(l)}$ （ $\eta \rightarrow 0$ ）とする。 l はこの2原子が第 l 隣接位置にあることを意味する。 $\bar{U}_{ij}^{(l)}$ （ $\eta \rightarrow 0$ ）は第6. 2. 1節の(6. 9)式、

$$\bar{U}_{ij}^{(l)}(\eta) = p_i^A p_j^A U_{AA}^{(l)} + p_i^A p_j^B U_{AB}^{(l)} + p_i^B p_j^A U_{AB}^{(l)} + p_i^B p_j^B U_{BB}^{(l)} \dots (7. 37)$$

において、積 $p_i^I p_j^J$ （ $i, j = \alpha, \beta, I, J = A, B$ ）のうち、 p_j^J の値として、 p_j^J を与える(6. 8)式で $\eta = 0$ を代入することにより得られる、

$$\begin{aligned} p_{\alpha}^A &= \frac{4}{5}, & p_{\alpha}^B &= \frac{1}{5} \\ p_{\beta}^A &= \frac{4}{5}, & p_{\beta}^B &= \frac{1}{5} \end{aligned} \dots (7. 38)$$

をとることにより求められ、次のようになる。

$$\begin{aligned} \bar{U}_{\alpha\alpha}^{(l)}(\eta \rightarrow 0) &= \bar{U}_{\alpha\beta}^{(l)}(\eta \rightarrow 0) \\ &= \frac{1}{25} \{ -\eta(-4U_{AA}^{(l)} + U_{BB}^{(l)} + 3U_{AB}^{(l)}) + (16U_{AA}^{(l)} + U_{BB}^{(l)} + 8U_{AB}^{(l)}) \} \\ \bar{U}_{\beta\alpha}^{(l)}(\eta \rightarrow 0) &= \bar{U}_{\beta\beta}^{(l)}(\eta \rightarrow 0) \\ &= \frac{1}{25} \{ 4\eta(-4U_{AA}^{(l)} + U_{BB}^{(l)} + 3U_{AB}^{(l)}) + (16U_{AA}^{(l)} + U_{BB}^{(l)} + 8U_{AB}^{(l)}) \} \end{aligned} \dots (7. 39)$$

$(HKL)_{\text{BCT}}$ 界面の両側に位置する2つの原子間相互作用に起因する $(HKL)_{\text{BCT}}$ 面の単位面積当りのエネルギー $\epsilon_u(\eta)$ は、

$$\begin{aligned} \epsilon_u(\eta) &= \sum_{l=1}^3 \{ \nu_{\alpha\alpha}^{(l)} \bar{U}_{\alpha\alpha}^{(l)}(\eta \rightarrow 0) + \nu_{\alpha\beta}^{(l)} \bar{U}_{\alpha\beta}^{(l)}(\eta \rightarrow 0) \\ &\quad + \nu_{\beta\alpha}^{(l)} \bar{U}_{\beta\alpha}^{(l)}(\eta \rightarrow 0) + \nu_{\beta\beta}^{(l)} \bar{U}_{\beta\beta}^{(l)}(\eta \rightarrow 0) \} \dots (7. 40) \end{aligned}$$

で与えられる。ここで、 $\nu_{ij}^{(l)}$ （ $i, j = \alpha, \beta$ ）は、第6. 2. 2節の(6. 20)式で表わされる様な、規則領域中の i 副

格子点から不規則領域中の j 副格子点に至る、長さが第 l 隣接原子間距離である様なボンドベクトルの $(HKL)_{\text{BCT}}$ 面単位面積当りの数である。(7.40)式に(7.39)式を代入して、

$$\begin{aligned} \epsilon_u(\eta) = & \frac{1}{25} \sum_{l=1}^3 [(-\nu_{\alpha\alpha}^{(l)} - \nu_{\alpha\beta}^{(l)} + 4\nu_{\beta\alpha}^{(l)} + 4\nu_{\beta\beta}^{(l)}) (-4U_{AA}^{(l)} + U_{BB}^{(l)} + 3U_{AB}^{(l)})\eta \\ & + (\nu_{\alpha\alpha}^{(l)} + \nu_{\alpha\beta}^{(l)} + \nu_{\beta\alpha}^{(l)} + \nu_{\beta\beta}^{(l)}) (16U_{AA}^{(l)} + U_{BB}^{(l)} + 8U_{AB}^{(l)})] \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (7.41)$$

が得られる。

$(HKL)_{\text{BCT}}$ 面に平行な界面の界面エネルギー $\epsilon_i(\eta)$ は、

$$\epsilon_i(\eta) = \epsilon_u(\eta) + \epsilon_s(\eta) + \epsilon_s(0) \quad \dots\dots\dots (7.42)$$

で与えられる。ここに $\epsilon_s(\eta)$ は規則度が η のときの $(HKL)_{\text{BCT}}$ 表面の表面エネルギーであり、第6.2.2節の(6.22)式で与えられる。 $\epsilon_s(0)$ はこの式で $\eta = 0$ とおいたものである。(7.42)式の関係は、規則度 η の結晶と規則度 0 の結晶をそれぞれ $(HKL)_{\text{BCT}}$ 面で2つに分割し、それぞれの一方を分割面で、副格子が連続につながるように合せたときの系のエネルギーから初めの状態の系のエネルギーを差し引いたものが界面エネルギーであることに因っている。

7.2.4 球状核の界面エネルギーの計算

この節では、球状界面により切断されるボンドベクトルの平均数を求め、球状界面の平均界面エネルギーを計算する。図7-5に示す様に、結晶中に格子定数と比較して充分大きい半径 r の球を考える。いま、第 l 隣接原子間距離を d_l とし、配位数を $z^{(l)}$ とする。1つの方向の第 l 隣接ボンドベクトル $b^{(l)}$ に着目すると、ボンドベクトルが球面で切られるのはボンドベクトルの始点又は終点が図7-5の影を付けた部分にある場合のみである。この影を付けた部分は球面を、考えているベクトルの方向およびその逆方向に d_l だけずらせたときの球面と元の球面とで囲まれる領域である。この体積を v とし、原子の単位体積当りの数を n とすれば、いま考えているボンドベクトル $b^{(l)}$ の終点又は始点の数は nv である。球の半径 r は d_l に比較して充分大きいから、1つのボンドベクトルの終点と始点が共にこの影を付けた領域に入ることはない。従って、球面で切断されるボンドベクトル $b^{(l)}$ の数は nv である。同じ l の値を持つ他の方向のボンドベクトルも含めて考えれば、切断される第 l 隣接ボンドベクトルの数は $z^{(l)} nv$ である。よって、球の単位面積当り切断される第 l 隣接ボンドベクトルの数 $\bar{\nu}^{(l)}$ は、

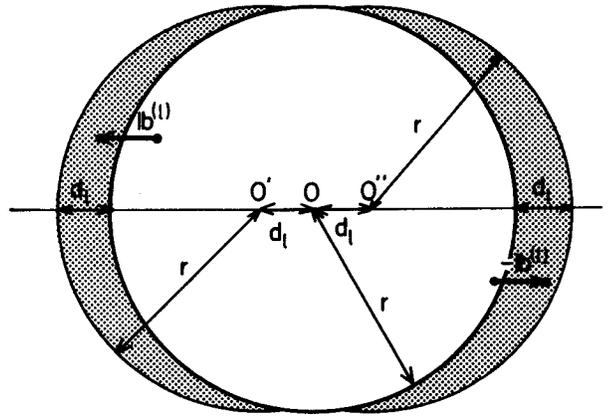


図7-5 球状核とマトリックスの界面を横切るボンドベクトルの平均の数を求める方法の説明図。

$$\bar{\nu}^{(l)} = z^{(l)} nv / 4\pi r^2 \quad \dots\dots\dots (7.43)$$

で与えられる。 v は簡単な計算より $r \gg d_l$ の条件下で、

$$v = 2\pi r^2 d_l \quad \dots\dots\dots (7.44)$$

となる。よって、(7.44)式は、

$$\bar{\nu}^{(l)} = \frac{1}{2} z^{(l)} n d_l \quad \dots\dots\dots (7.45)$$

(7.1)式を上式に代入すれば、

$$\bar{\nu}^{(l)} = 2z^{(l)} d_l / a^3 \quad \dots\dots\dots (7.46)$$

となる。第6.2.1節で定義した配位数 $z_{ij}^{(l)}$ ($i, j = \alpha, \beta$)を用いて(表6-1参照)、平均の配位数 $\bar{z}_{ij}^{(l)}$ を次の様に定義する。

$$\bar{z}_{ij}^{(l)} = w_i z_{ij}^{(l)} + w_j z_{ji}^{(l)} (1 - \delta_{ji}) \quad (i, j = \alpha, \beta) \quad \dots\dots\dots (7.47)$$

ここで δ_{ji} はKroneckerのデルタ記号であり、 w_i および w_j は α 副格子が4つのBCT副格子より成ることに因る重みであって、

$$w_\alpha = 4/5, \quad w_\beta = 1/5 \quad \dots\dots\dots (7.48)$$

である。 i 副格子点から j 副格子点に至る第 l 隣接ボンドベクトルが界面で切断される単位面積当りの平均数 $\bar{\nu}_{ij}^{(l)}$ は、

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_{ii}^{(l)} &= \bar{z}_{ii}^{(l)} \bar{\nu}^{(l)} / z^{(l)} \quad (i = \alpha, \beta) \\ \bar{\nu}_{\alpha\beta}^{(l)} + \bar{\nu}_{\beta\alpha}^{(l)} &= \bar{z}_{\alpha\beta}^{(l)} \bar{\nu}^{(l)} / z^{(l)} \quad \dots\dots\dots (7.49) \end{aligned}$$

与えられる。 $\bar{z}_{ij}^{(l)}$ および $\bar{\nu}_{ij}^{(l)}$ ($i, j = \alpha, \beta$)の値をそれぞれ表7-1と表7-2に示す。平均の界面エネルギー $\bar{\epsilon}_i(\eta)$ は、(7.41)および(6.22a)式で $\nu_{ij}^{(l)}$ のかわりに $\bar{\nu}_{ij}^{(l)}$ とおき、(7.42)式を用いることにより求められる。これと(7.6)式より、

表7-1 $\bar{z}_{ij}^{(l)}$ ($i, j = \alpha, \beta, l = 1 \sim 3$)の値。

$z_{ij}^{(l)} \backslash l$	1	2	3
$\bar{z}_{\alpha\alpha}^{(l)}$	36/5	4	16
$\bar{z}_{\alpha\beta}^{(l)}$	24/5	8/5	32/5
$\bar{z}_{\beta\beta}^{(l)}$	0	2/5	8/5

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{25} \sum_{l=1}^3 \{ 4(\nu_{\alpha\beta}^{(l)} + \nu_{\beta\alpha}^{(l)}) - \nu_{\alpha\alpha}^{(l)} \\ &\quad - 16\nu_{\beta\beta}^{(l)} \} V(l) = \frac{4}{25a^2} \{ 3\sqrt{2}V(1) \\ &\quad - 2V(2) - 4\sqrt{6}V(3) \} \quad \dots\dots\dots (7.50) \end{aligned}$$

表7-2 $\bar{\nu}_{ij}^{(l)}$ ($i, j = \alpha, \beta, l = 1 \sim 3$)の値。

$\bar{\nu}_{ij}^{(l)} \backslash l$	1	2	3
$\bar{\nu}_{\alpha\alpha}^{(l)}$	$36\sqrt{2}/5a^2$	$8/a^2$	$16\sqrt{6}/5a^2$
$\bar{\nu}_{\alpha\beta}^{(l)} + \bar{\nu}_{\beta\alpha}^{(l)}$	$24\sqrt{2}/5a^2$	$16/5a^2$	$32\sqrt{6}/5a^2$
$\bar{\nu}_{\beta\beta}^{(l)}$	0	$4/5a^2$	$8\sqrt{6}/5a^2$

を得る。ここで $V(l)$ は次式で定義される規則化エネルギーである。

$$V(l) = U_{AA}^{(l)} + U_{BB}^{(l)} - 2U_{AB}^{(l)} \quad \dots\dots\dots (7.51)$$

7.3 数値計算結果

第7.2節で求めた(7.18)式および(7.35)式により、バルクの Ni_4Mo 合金について規則相の均一核生成および(HKL)_{BCT}基本格子面に平行な表面での不均一核生成の速度を計算した。計算の実行にあたっては大阪大学大型計算機センターを利用した。原子間相互作用エネルギー $U_{IJ}^{(l)}$ ($I, J = A, B$)としては第6章の表6-5の値を使用した。なお、(7.4)式の $\epsilon(\eta)$ は第8章で述べる(8.16)式を $v_0 N$ で除することによって得られる。ここに N は結晶中の

原子数であり、 v_0 は (7.11) 式で与えられる。また、(7.5) 式の $S(\eta)$ は第8章で述べる (8.17) 式を $v_0 N$ で除することによって得られる。

7.3.1 バルクにおける均一核生成速度

図7-6はバルクの Ni_4Mo において、1つの規則バリエントが均一核生成するときの速度 I [$cm^{-3} sec^{-1}$] の常用対数と温度との関係を示したものである。活性化エネルギー Q の値は 3.0 eV とした。 $T/T_C \approx 0.825$ で I は極大となっている。極大の位置は Q の値により僅かに変化し、 Q が小さくなると極大の位置は低温側にずれる。 $Q = 1.0$ eV の場合は、図7-6の場合より極大の位置は約 $5 \times 10^{-3} T/T_C$ (~ 5 K) だけ低温側の位置となる。

7.3.2 表面における不均一核生成速度

図7-7はバリエント I が $(121)_{BCT}$ 、 $(002)_{BCT}$ 、 $(123)_{BCT}$ 面で不均一核生成するときの速度 I_S [$cm^{-2} sec^{-1}$] と温度との関係をプロットしたものである。活性化エネルギー Q の値は 3.0 eV とした。バルク試料における1つのバリエントの均一核生成速度も比較のために合わせて示した。バルクにおける核生成速度と表面における核生成速度はディメンジョンが異なるため直接比較できない。従って $1 cm \times 1 cm \times (2 \times 10^{-8}) cm$ の板状領域における核生成数/秒を示した。 $2 \times 10^{-8} cm$ は $(111)_{FCC}$ 面の面間隔に対応し、この領域の中には厚さ方向に対して原子が1個入っていると考えることができる。

図7-8(a)~(c)は $\{200\}_{FCC}$ 、 $\{220\}_{FCC}$ および $\{311\}_{FCC}$ 面で、6種のバリエントの核が不均一核生成するときの平均速度 \bar{I}_S と温度の関係を示したものである。 Q は 3.0 eV とした。6種のバリエントの内2種では $\{200\}_{FCC}$ 面が $\{002\}_{BCT}$ 面となり、残りの4種ではそれが $\{310\}_{BCT}$ 面となる。 $\{220\}_{FCC}$ 面は6種のバリエントの内2種

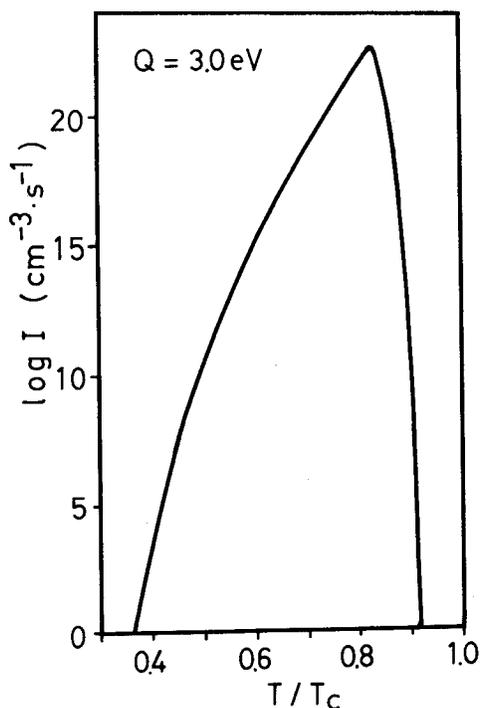


図7-6 バルク Ni_4Mo の定常状態における単一バリエントの核生成速度の計算値 I [$cm^{-3} sec^{-1}$] の常用対数と温度との関係。
 $Q = 3.0 eV$ 。

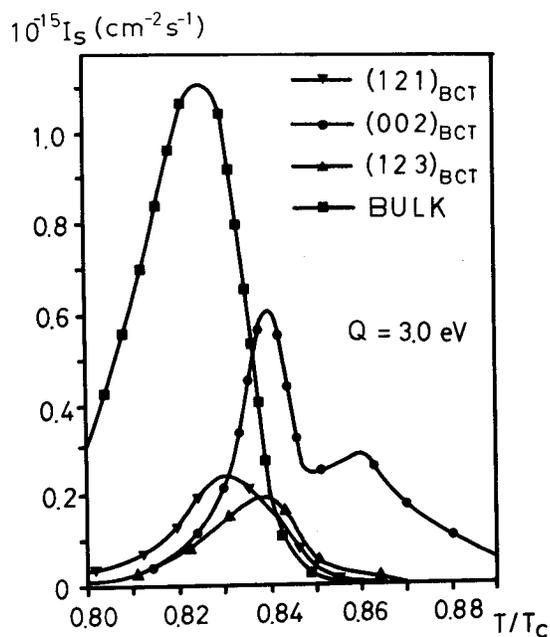


図7-7 $(121)_{BCT}(I)$ 、 $(002)_{BCT}(I)$ および $(123)_{BCT}(I)$ 面における不均一核生成速度の計算値 I_S [$cm^{-2} sec^{-1}$] (定常状態) と温度の関係。 $Q = 3.0 eV$ 。参考のためバルクの均一核生成速度 (換算値) も示した。

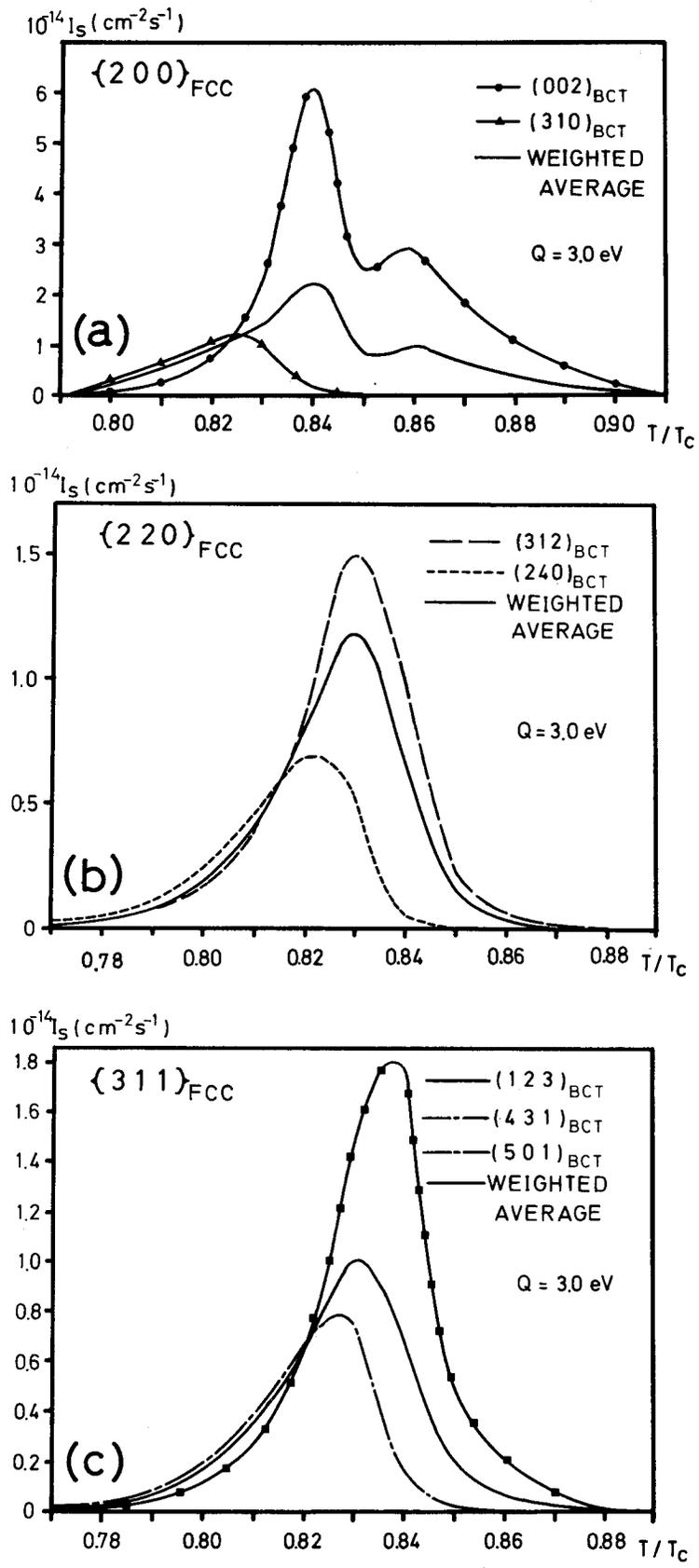


図7-8 FCC低指数表面における6種のバリエントの不均一核生成速度とその平均 \bar{I}_s と温度との関係。 $Q = 3.0 \text{ eV}$ 。(a) $\{200\}_{FCC}$ 表面、(b) $\{220\}_{FCC}$ 表面、(c) $\{311\}_{FCC}$ 表面。

では{240}_{BCT}面となり、残りの4種では{312}_{BCT}面となる。また{311}_{FCC}面は6種のバリエーションの内2種が{123}_{BCT}面、他の2種が{431}_{BCT}面、残りの2種が{501}_{BCT}面となる。図7-8に示した平均値はこの重みをつけたものである。

図7-9は{111}_{FCC}、{200}_{FCC}、{311}_{FCC}面およびバルクにおける6種のバリエーションの核生成速度 I_s と温度の関係を示したものである。バルクおよび{121}_{BCT}面における I_s は図7-7の値を6倍したものとなる。また、{200}_{FCC}および{311}_{FCC}面における I_s は図7-8(a)および(c)の平均の I_s の値の6倍である。

図7-10は広い温度範囲に亘って示すため $\log I_s$ と温度の関係を示したものである。 Q の値が小さくなると、 $\log I_s$ の極大の位置が僅かに低温側にずれ $\log I_s$ と温度の関係は若干変化するが、同一温度における各面およびバルクにおける I_s の比は不変である。なぜなら、 Q が変化しても同じ温度に対してはすべて同じ因子 $\exp \frac{\Delta Q}{kT}$ が乗ぜられるからである。ここで ΔQ は Q の値の差である。

$Q = 1.0$ eVの場合は図7-11の様になる。

図7-12は表面およびバルクで規則相が核生成するときの臨界核の規則度と温度の関係を示したものである。参考のため、平衡状態の規則度(第8章の結果)を示した。臨界核の規則度は、どの場合も、 $0.8 T_c$ 附近で極小となっている。

図7-13はバルクでの均一核生成速度が極大となる温度附近の臨界核の半径の温度変化を示したものである。臨界核の大きさにも極大化が見られる。点線は臨界核の規則度が0.568の場合の臨界核の半径を示す。この値はその温度で可能な最小の半径である。

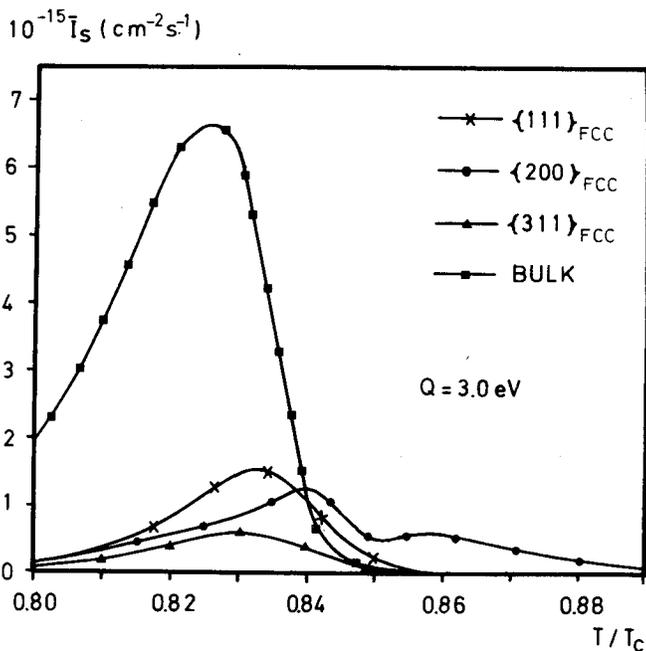


図7-9 バルクと低指数表面における核生成速度と温度の関係(定常状態)。 $Q = 3.0$ eV。

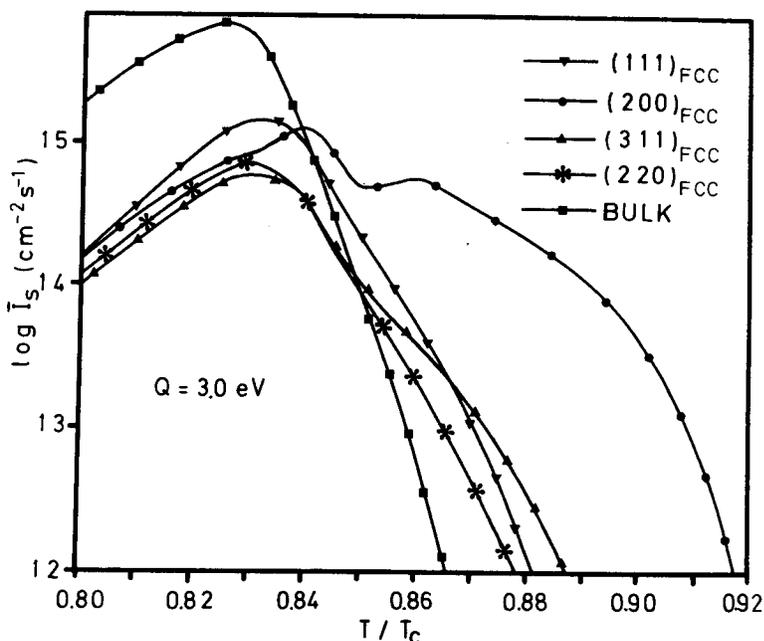


図7-10 バルクと低指数表面における核生成速度と温度の関係(定常状態)。 $Q = 3.0$ eV。

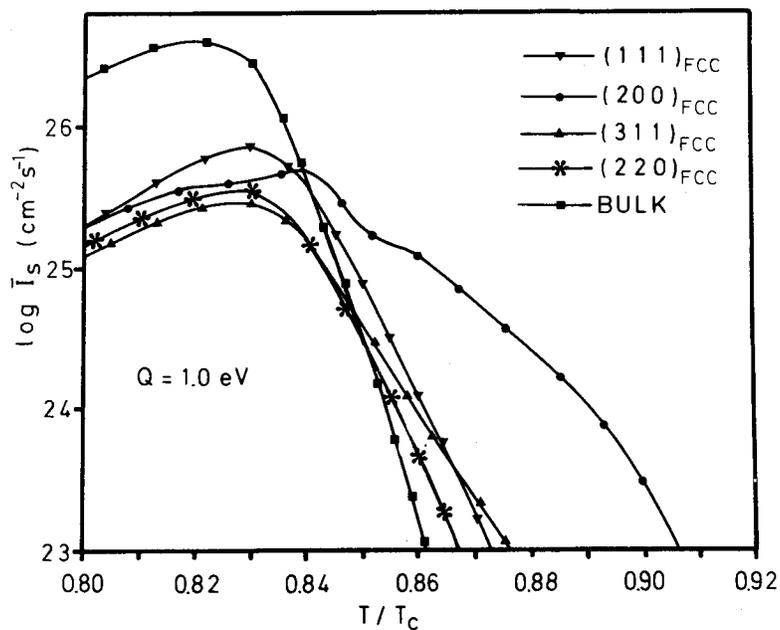


図7-11 バルクと低指数表面における核生成速度と温度の関係(定常状態)。 $Q = 1.0 \text{ eV}$ 。

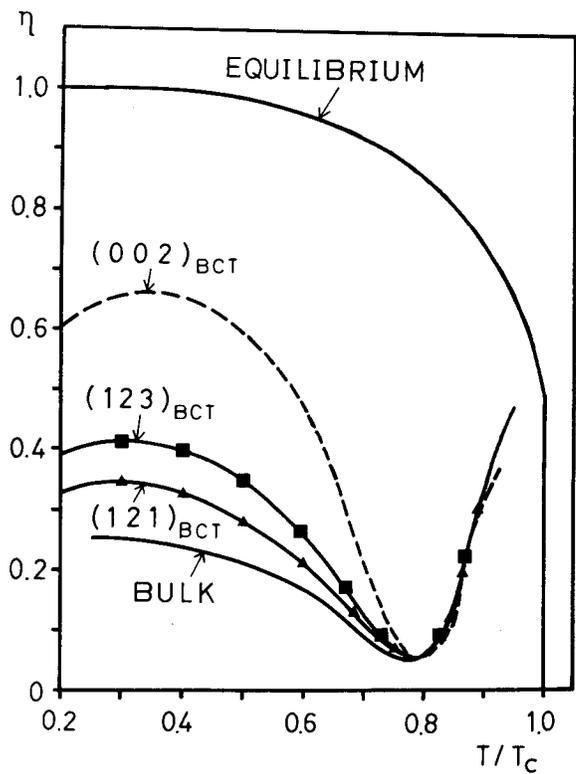


図7-12 臨界核の規則度と温度との関係。参考のため平衡規則度も示した。

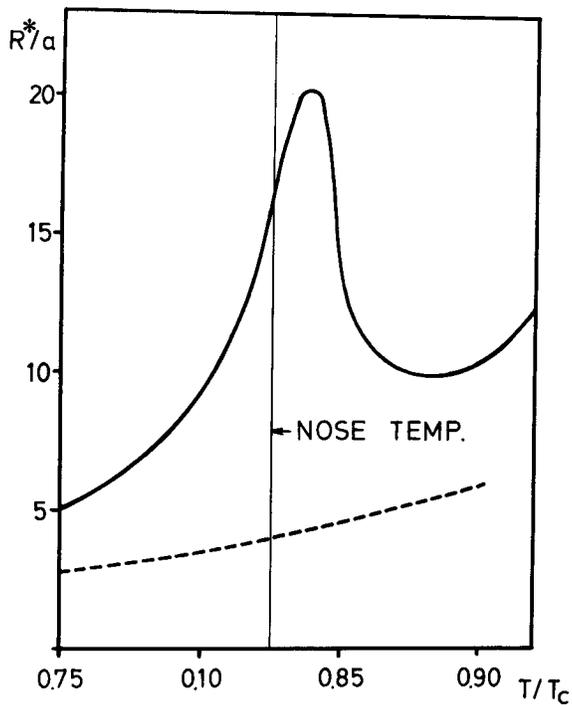


図7-13 臨界核の半径と温度の関係(実線)。点線は可能な最小の臨界半径で臨界核の規則度が0.568の場合に対応する。

7. 4 考 察

7. 4. 1 定常状態の核生成速度

図7-7~図7-11で示された様に、定常状態の核生成速度は温度に強く依存している。バルクでの核生成速度の極大点は $Q = 3.0\text{eV}$ で $0.825 T_c$ 付近にあり、表面でのそれはそれよりやや高温側によっている。6種のバリエーションのすべてを考慮した核生成速度は、図7-10 ($Q = 3.0\text{eV}$) および図7-11 ($Q = 1.0\text{eV}$) で判るように、 $0.84 T_c$ 以上ではバルクより表面の方が大きい。また、表面方位については、 $\{200\}_{\text{FCC}}$ 面での核生成速度が最も大きく、次いで $\{111\}_{\text{FCC}}$ 面である。 $0.87 T_c$ 以上の温度では $\{111\}_{\text{FCC}}$ 面より $\{311\}_{\text{FCC}}$ 面の方が核生成速度において大きくなっている。このような表面核生成がFIMチップ表面で起こる場合は、見掛け上の核生成速度はその方位をもつ表面の面積にも関係する。なぜなら、実際観測される規則化は単位表面当りのものではなく、各方位を持つファセット当りのものとして捉えられるからである。すなわち、核生成速度にファセット面積を乗じたものが測度となる。第6章で述べた様に、 Ni_4Mo 合金では $\{111\}_{\text{FCC}}$ および $\{200\}_{\text{FCC}}$ 面で強いファセットリングを起こすが、 $\{311\}_{\text{FCC}}$ 面ではファセットリングを起こさない。従って $\{111\}_{\text{FCC}}$ および $\{200\}_{\text{FCC}}$ ファセット面積は $\{311\}_{\text{FCC}}$ 面の第1層の面積に比べて30倍程度大きくなる。このことを考慮すると、 $0.87 T_c$ 以上の温度でも核生成速度 \times 表面積は $\{111\}_{\text{FCC}}$ 面の方が $\{311\}_{\text{FCC}}$ 面よりも大きくなる。すなわち、バルクでの核生成速度が極大を与える温度より高温ではバルクより $\{200\}_{\text{FCC}}$ および $\{111\}_{\text{FCC}}$ 表面で規則相の核生成が起こり易い。このような傾向は第2章で述べた Ni_4Mo 合金チップ表面での選択的核生成の実験結果と一致する。また、図7-8(a)から、 $\{200\}_{\text{FCC}}$ 面で規則化したときに $\{002\}_{\text{BCT}}$ 面となるバリエーションの核生成速度が $\{310\}_{\text{BCT}}$ 面となるバリエーションのそれより大きいことが判る。このことも第2章のFIM観察の結果と矛盾しない。

図7-10および図7-11から、 $0.84 T_c$ より低温ではバルクの方が表面より核生成速度が大きいことが判る。第2章で述べたように、バルクの Ni_4Mo 合金において規則化の速さが極大となる $720\sim 760^\circ\text{C}$ では、試料内部で規則化しているにも拘らず表面では目立った規則化が起らなかった。上で述べた傾向はその第2章での傾向と一致している。

バルクの性質を持つ規則相のエンブリオが臨界核の半径 R^* より表面に近い所を中心として生じた場合、エンブリオは臨界核に発達する前に表面に達してそのエンブリオは表面の支配を受け、表面で生成したエンブリオと同じ振舞をすると考えられる。従って、そのエンブリオが臨界核に発達する頻度はバルクでのエンブリオに較べて小さくなる。故に、合金表面ばかりでなく、表面から R^* の深さまでの表面近傍領域では、バルクより規則相の核生成速度は小さくなると考えられる。第7.4.3節で述べる様に、この温度附近での R^* は $70\sim 200\text{\AA}$ の間にある(図7-13)と思われ、このことは第2章で述べた表面低規則度層の厚さが $25\sim 300\text{\AA}$ であることと矛盾しない。

表面での核生成速度の極大値がバルクでのそれより高温側にある理由は、大雑把に言って、表面で生じる規則相核が不規則マトリックスと接している部分の界面エネルギーと、規則相核が自由表面にある部分の表面エネルギーの規則化による増加との和が不規則マトリックスとバルク中の核との間の界面エネルギーより小さいために起こると考えられる。また $\Delta\epsilon_s(\eta)$ と $\Delta\epsilon_i(\eta)$ の η の依存性が異なることにもよっている。

表面核生成速度の表面方位依存性も $\Delta\epsilon_s(\eta)$ の値に起因する。第6章で述べた様に、 $\{002\}_{\text{BCT}}$ 面が $\Delta\epsilon_s(\eta)$ の最も小さい面であり、 $\{200\}_{\text{FCC}}$ 面(規則化すると $\{002\}_{\text{BCT}}$ 面となる)で表面核生成速度は最も大きい。また、不規則状態では界面エネルギーのかなり大きい $\{311\}_{\text{FCC}}$ 面でも $\Delta\epsilon_s(\eta)$ は小さいので、図7-10および図7-11から判るように表面核生成速度は大きい。

7.4.2 過渡状態の核生成速度

図7-6～図7-11に見られる定常状態の核生成速度は極めて大きい。定常状態の取り扱いでは規則相のエンブリオの数が定常状態に達していると考えている。 T_c 以上の高温から焼入れて T_c 以下で恒温焼鈍する場合、恒温焼鈍開始時には規則相のエンブリオは殆んど無いと考えられる。恒温焼鈍開始後、時間が経過するにつれエンブリオの数はしだいに増加し、従って最初は零であった核生成速度もしだいに増加し定常状態に近づく。場合によっては、核生成速度が定常値に達する前に、規則相の核がマトリックスを占め尽くしてしまうことも考えられる。従って、実際上は核生成速度はもっと小さいと思われる。Zeldovich⁴⁾とKantrowitz⁵⁾によれば、時刻0に恒温焼鈍を開始したとき、時刻 t における核生成速度 I_t は近似的に次式で表わされる。

$$I_t \sim I \exp(-\tau/t) \quad \dots\dots\dots (7.52)$$

ここで I は定常状態の核生成速度であり、 τ は緩和時間である。 τ は近似的に、

$$\tau \approx i^{*2} / n^* \nu' \quad \dots\dots\dots (7.53)$$

である。ここで i^* は臨界核中の原子数、 n^* はマトリックスと臨界核の界面にある原子数であり、 ν' は次式で表わされる原子交換の頻度である。

$$\nu' = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad \dots\dots\dots (7.54)$$

ここで Q は図7-1に示す活性化エネルギーである。今の場合、 $i^* = \frac{4}{3} \pi R^{*3} n$ であるから、

$$\tau = \frac{32\pi^2 R^{*4} h}{9\sqrt{2} a^4 kT} \exp\left(\frac{Q}{kT}\right) \quad \dots\dots\dots (7.55)$$

となる。図7-14に $\tau = 100$ 秒および $\tau = 1000$ 秒の場合の時間経過に伴う定常状態への漸近状態を示す。 $Q = 2.0$ eV および $Q = 3.0$ eVの場合に(7.55)式から計算した τ の値を図7-15に示す。図7-15から、 Q の僅かな変化に対して τ は大きく変化することが判る。現在の所 Q の値

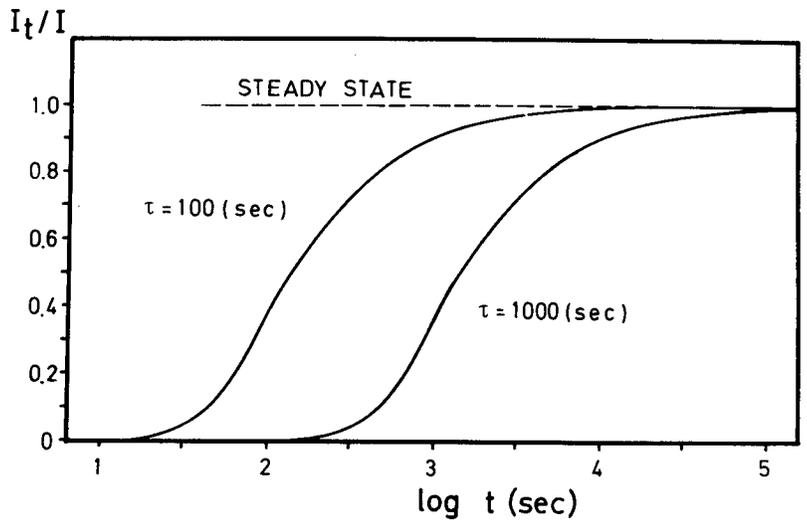


図7-14 核生成速度の定常値への漸近状態。

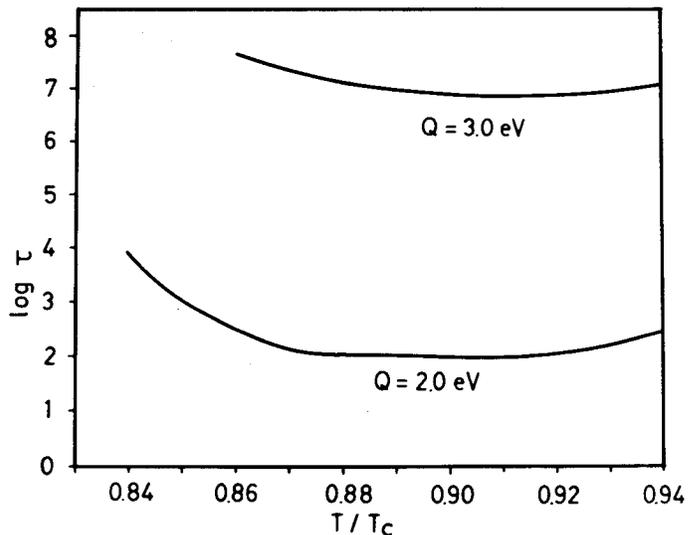


図7-15 活性化エネルギー Q 、核生成速度の定常値への漸近の緩和時間 τ および温度 T の関係。

は不明であるので、 τ の値を見積もることは困難である。しかしながら、 Q の値が表面とバルクとで同じならば τ は Q の値に強く依存するが、(7.55)式の指数部の前因子の値にはそれ程強く依存しない。それ故、同一温度でのバルクと表面における τ の値はあまり違わないと考えられる。従って、一定の時刻 t における核生成速度 I_t を見れば、表面とバルクにおける同一温度での核生成速度の相対的關係は図7-10および図7-11で見られるのと同様な関係となるであろう。故に、第7.4.1節で論じた結果は過渡状態についても成り立つと考えられる。

7.4.3 バルクにおける規則相の核生成

図7-12に示した様に、臨界核の規則度は $0.8T_c$ 近傍で極小となり、また図7-13に示した様に、臨界核の大きさは $0.84T_c$ 近傍で極大となる。本節ではこのことについて考察する。

図7-16は単位体積当りのバルク自由エネルギー $\Delta f (= \Delta \epsilon(\eta) - \Delta S(\eta) \cdot T)$ 、(7.4)、(7.5)式参照)と規則度 η との関係を不規則状態を規準としてプロットしたものである。 $0.7T_c$ の様な低温(プロットA)での Δf は η の増大と共に単調に減少するが、 $0.94T_c$ の様な T_c の近傍(プロットB)での Δf は極大値を持つ。すなわち、平衡規則度 η_e と0との間に Δf が正となるような η が存在する。このような η の値を持つ規則相の臨界核は存在しない。図7-17は温度-規則度空間における臨界核の存在範囲を示したものである。図の影を付けた部分ではその規則度の臨界核は存在し得ない。限りなく0に近い規則度の臨界核が存在し得る領域と存在し得ない領域の境界温度 T_0 は $0.8286T_c$ である。その T_0 以下の温度における Δf 対 η のプロットは図7-16のA型であり、 T_0 以上の温度ではB型である。図7-18は臨界核の規則度 η と活性化障壁 ΔF^* の関係を示したものであるが、(a)は温度が $0.94T_c$ の場合のものであり、(b)は温度が $0.7T_c$ の場合のものである。 $0.7T_c$ の場合 ΔF^* は η の増大と共に単調に増加するのに対して、 $0.94T_c$ の場合 ΔF^* は極小値を持つことが判る。

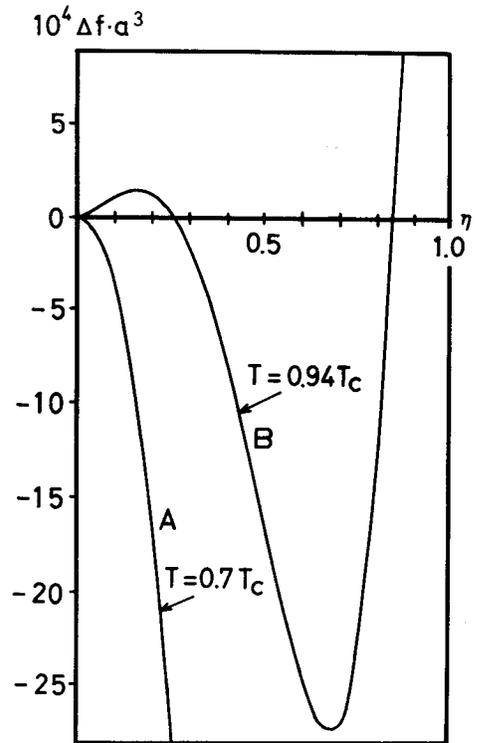


図7-16 単位体積当りのバルク自由エネルギーの規則化による増分 Δf と規則度 η との関係。A: $0.7T_c$, B: $0.94T_c$ 。

図7-19および図7-20は(7.3)式で表わされる系の自由エネルギー変化 $\Delta F(\eta, R, T)$ において、 T が固定された場合の $\eta-R$ 空間における等高線を示している。図7-19は $T = 0.94T_c$ の場合であり、図7-20は $T = 0.7T_c$ の場合である。図7-19には鞍点(saddle point)が存在する(星印)。点線は図7-18(a)に対応する活性化障壁である。破線は規則相のエンブリオが辿ると考えられる軌跡であるが、鞍点に達すると臨界核となる。図

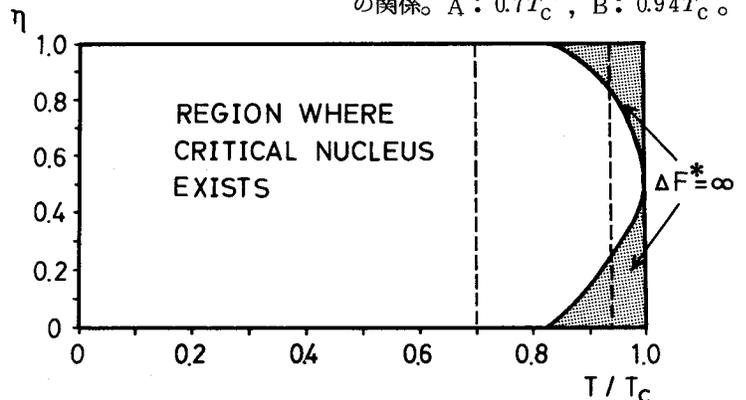


図7-17 温度-規則度空間における臨界核の存在範囲。影を付けた領域では臨界核は存在し得ない。

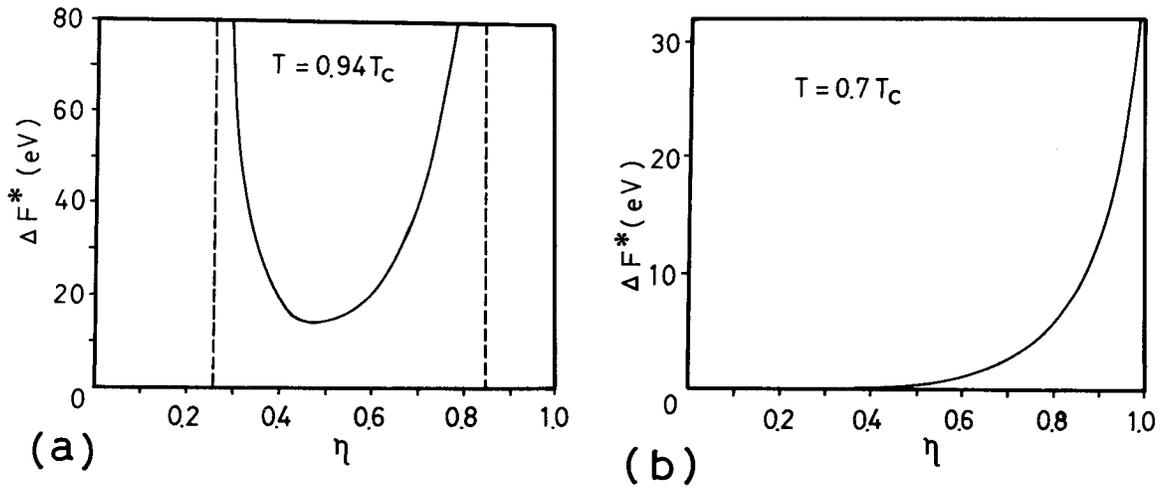


図7-18 臨界核の規則度 η と活性化障壁 ΔF^* の関係。
 (a) $0.94T_c$ 、(b) $0.7T_c$ 。

7-20には鞍点は存在せず、点線で示した活性化障壁は $\eta = 0$ で0となる。従って、もしエンブリオが $\eta = 0$ の軸に沿って成長すれば活性化することなく安定核と成り得ることが判る。図7-12によれば、 $0.7T_c$ における臨界核の規則度 η は約0.077であって図7-20の星印の所に対応する。この様に核生成が僅かながら活性化障壁を越えて起こる理由は活性化障壁が極めて小さいこと、および核生成速度を表わす(7.17)式の指数項の前因子が η の増加関数であるためである。この様に、温度が $0.8286T_c$ 以上と以下とでは、 $\eta-R-\Delta F$ (η, R, T) 空間における自由エネルギー面の特徴が異なり、核生成の性質が異なる

ことが判る。 $0.8286T_c$ 以上の温度における核生成の機構は古典的核生成⁶⁾の特徴を含んでいるのに対し、 $0.8286T_c$ 以下の温度では2次の相変態で見られる様な均一規則化⁷⁾の性質を含んでいる。

図7-13に示した様に、バルクの核生成速度が極大となる温度附近で臨界核の半径も極大値をとる。しかしながら、この温度附近では核生成速度は極めて速く、恒温焼鈍開始後短時間で規則相のエンブリオがマトリックスを占め尽くすと考えられる。この場合、隣のエンブリオの存在のために、エンブリオは大きくなることができなくなり、図7-13に示した臨界核のサイズに達しないことが考えられる。図7-20でも判るように、(7.8)式で表わされる臨界核の半径 R^* は $\eta = 0.568$ で極小となる。エンブリオの半径がこの極小値より大きければ、エンブリオはその大きさを大きくすることなく連続的に規則度を上げ臨界核に達することができる。この場合、臨界核の規則度は図7-12で示されている値より高くなる。このような連続的な規則化を起こすエンブリオの臨界の大きさは、隣接エンブリオ間の界面エネルギーと

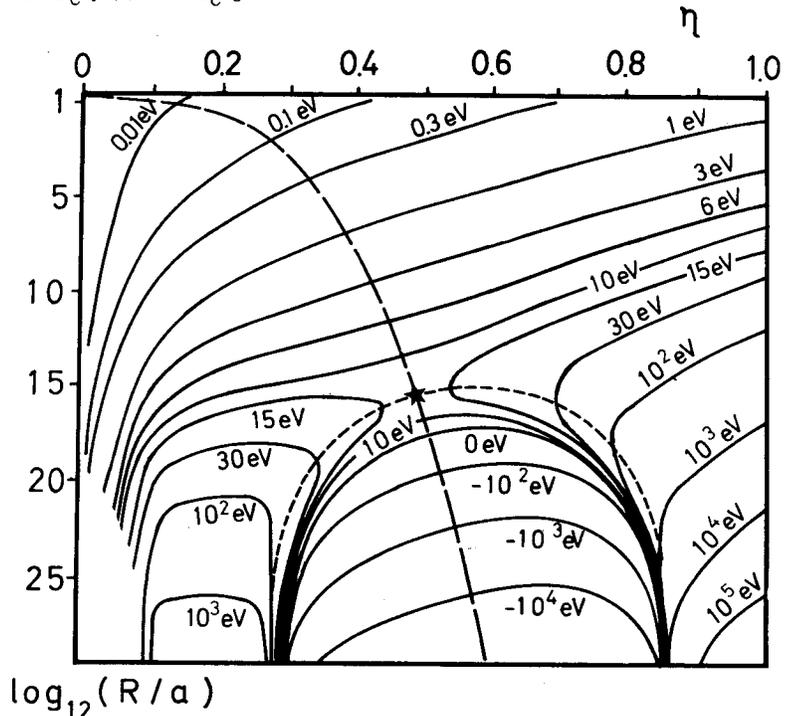


図7-19 系の自由エネルギー変化 $\Delta F(\eta, R, T)$ の規則度 η - 臨界核半径 R 空間における等高線。 $T = 0.94T_c$ 。星印は鞍点。点線は活性化障壁の位置を示し、破線は規則相のエンブリオが辿ると考えられる軌跡。

不規則マトリクス-エンブリオ間の界面エネルギーが同程度であれば、(7.8)式に $\eta = 0.586$ を代入することにより得られる。この値は図7-13に点線で示されている。上述の2種の界面エネルギーが異なる場合には、(7.8)式の右辺の分子をエンブリオ-エンブリオ間の界面エネルギーを記述する式に2を乗じたものと置き替えることにより、エンブリオの臨界半径が得られる。従って、いずれにしても、この温度附近の臨界核の大きさは図7-13に示すものより小さいと考えられる。

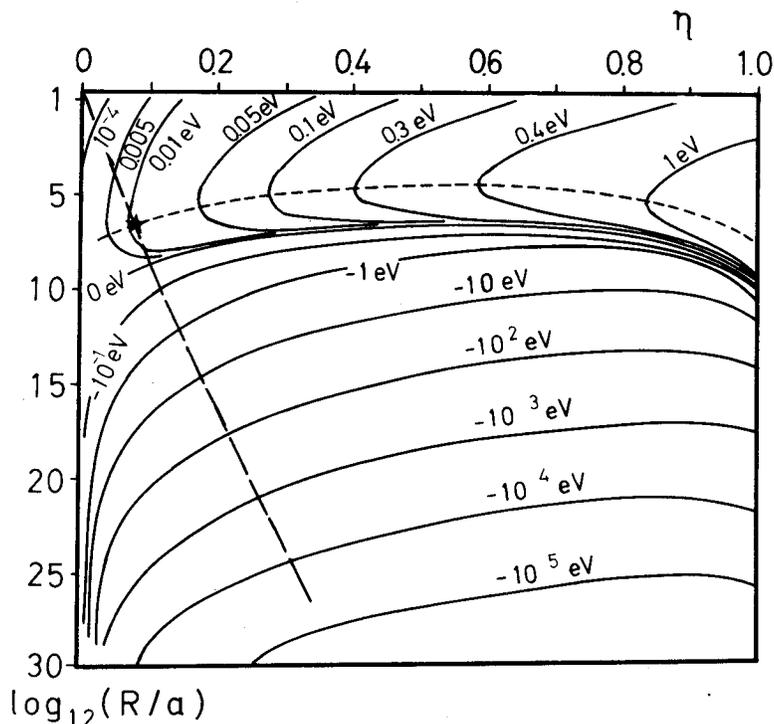


図7-20 系の自由エネルギー変化 $\Delta F(\eta, R, T)$ の $\eta-R$ 空間における等高線。 $T = 0.7 T_c$ 。点線は活性化障壁の位置を示す。エンブリオは星印の点で臨界核となる。

7.4.4 核生成速度が極大となる温度

第7.4.1節で述べた様に、規則化が速い温度領域では、バルクの方が表面より規則化が速く、その温度領域より高温では表面の方が規則化が起こり易い。このことは第2章の Ni_4Mo 合金に関する実験結果と定性的に一致する。しかしながら、不規則-規則変態のC型TTT曲線の鼻の温度に対応する核生成速度が極大となる温度は本理論によると $0.82 T_c$ 近傍であり、 Ni_4Mo 合金では約 $660^\circ C$ に相当する。この値は Ni_4Mo 合金に関する実験値 $750^\circ C$ ⁸⁾よりかなり低い。本理論での核生成速度が極大となる温度は第7.4.3節で述べた核生成の性質の変る温度 $T_0 = 0.8286 T_c$ に近い。 $0.8286 T_c$ 以上の温度では、規則化の活性化障壁は温度の上昇に伴って急激に増大し、核生成速度の急激な低下を招く。この T_0 の値はIsing型モデルに基づく理論解析に用いる近似法によって異なると考えられる。本理論では取り扱いが容易であるが粗い近似であるBragg-Williams近似を用いている。より高度の近似を用いた場合、 T_0 は $0.8286 T_c$ より高温側にずれることが考えられる。また、第8.4.1節で述べる様に、Bragg-Williams近似では T_c 直下の規則度は実際よりかなり低い値になっていると考えられる。これらのことから、TTT曲線の鼻の温度に関して、本理論値が実験値と一致しないのはBragg-Williams近似の近似度の不充足性に因るものと考えられる。

なお、本理論では簡単のために規則相の核の内部で規則度はどこも一定であるとしたが、実際はマトリクスとの界面近傍や自由表面近傍では規則度は核中心部より低いと思われる。これらの事を考慮すれば、より定量的な議論ができるであろう。

7.5 結 論

本章では、TurnbullとFisher^{1),3)}による核生成理論を $D1_a$ 型 A_4B 規則格子合金における規則相の核生成に拡張し、 Ni_4Mo 合金に関するIsing型モデルに基づきBragg-Williams近似を用いて数値解析した。その結果明らか

かになったことを次に列記する。

(1)バルクの核生成速度が極大となる温度より高温では、表面で優先的な核生成が起こりその核生成速度は表面方位に著しく依存する。最も核生成速度の大きい表面は $\{200\}_{\text{FCC}}$ 表面であり、次いで $\{111\}_{\text{FCC}}$ 表面である。この傾向は第2章のFIM観察で得られた結果と定性的に一致する。

(2)バルクの核生成速度が極大となる温度附近では、表面よりバルクの方が核生成速度は大きい。このことは、第2章で述べたFIM観察結果で、この温度附近でFIMチップの内部で規則化しているにも拘わらず、表面近傍では殆んど規則化しなかったことと定性的に一致する。

(3)バルクでの核生成速度が極大となる温度の理論値は $0.82 T_c$ 近傍で、実測値よりかなり低い。これはBragg-Williams 近似の近似度の不充分性に因ると考えられる。

(4)規則相の核生成の性質は高温と低温とで異なり、その境界温度 T_0 はBragg-Williams 近似では $T_0 = 0.8286 T_c$ である。 T_0 以上の温度では核生成は古典的核生成の性質を含み、 T_0 以下では2次の相変態における均一規則化の性質を含んでいる。

〈 参 考 文 献 〉

- 1) D. Turnbull and J. C. Fisher : J. Chem. Phys. 17 (1949) 71, through 阿部秀夫：再結晶 (共立, 東京, 1969) p.88 and D. Turnbull : Solid State Physics (Academic Press, New York, 1956) Ed. F. Seitz and D. Turnbull, Vol.3, p.268.
- 2) D. Turnbull : *Solid State Physics* (Academic Press, New York, 1956) Vol.3 Ed. F. Seitz and D. Turnbull.
- 3) D. Turnbull : J. Chem. Phys. 20 (1952) 411.
- 4) Zeldovich : Acta Physicochim. U.R.S.S. 18 (1943) 1, through, ref. (2).
- 5) Kantrowitz : J. Chem. Phys. 19 (1951) 1097, through ref. (2).
- 6) J. W. Christian : *The Theory of Transformations in Metals and Alloys, 2nd ed. Part I* (Pergamon, Oxford, 1975).
- 7) P. S. Rudman : *Intermetallic Compounds, Order-Disorder and Radiation* (Wiley, New York, 1967), through B. G. LeFevre : Surface Sci. 23 (1970) 144.
- 8) P. V. Guthrie and E. E. Stansbury : USAEC Report ORNL-3078, Oak Ridge National Lab., (1961), through B. Chakravarti, E. A. Starke Jr. and B. G. LeFevre : J. Materials Sci. 5 (1970) 394.

第8章 D1_a型A₄B合金の表面近傍平衡規則度*

8.1 緒言

第2章で述べた様に、規則相を表面に露出させたNi₄Mo合金を焼鈍すると、表面近傍で規則度が下る。この現象が起る原因の1つとして、表面近傍の規則度は平衡状態において内部より低いことが考えられる。Cu₃Au合金の表面は平衡状態で規則度がバルクより低いことが低速電子線回折法(LEED)により調べられている。^{1),2)} さらに、同様な現象がL1₂型およびB2型合金で理論的に見出されている。^{3),4)}

本章では、D1_a型A₄B合金、特にNi₄Mo合金の表面近傍における平衡規則度について理論的に調べ、平衡状態で表面低規則度層が存在し得ることを明らかにする。

8.2 理論

本節では、D1_a型A₄B合金のIsing型モデルについてBragg-Williams近似⁵⁾を用いてHelmholtz自由エネルギーを理論的に求め、平衡長範囲規則度を記述する理論式を導く。第8.2.1節では、バルクに関する理論を示し、第8.2.2節では表面近傍に対する理論を示す。

8.2.1 バルク理論

4次元トラス表面上にあるD1_a型A₄B規則格子の格子点を2つの副格子に分け、完全規則状態のときA原子が占める格子点から成る格子をα副格子、B原子が占める格子点から成る格子をβ副格子と呼ぶことにする。β副格子はBC₂格子であり、α副格子は相互に並進位置にある4つのBC₂副格子から成る。いま、1つの*i*副格子点(*i* = α, β)上に*J*原子(*J* = A, B)がある確率を*P*_{*i*}^{*J*}とする。確率の性質から、

$$p_{\alpha}^A + p_{\alpha}^B = 1 \quad \dots\dots\dots (8.1)$$

$$p_{\beta}^A + p_{\beta}^B = 1 \quad \dots\dots\dots (8.2)$$

格子点の総数を*N*、α格子点の総数*N*_α、β格子点の総数を*N*_βとすれば、

$$N = N_{\alpha} + N_{\beta} \quad \dots\dots\dots (8.3)$$

また、*i*副格子(*i* = α, β)上にある*J*原子(*J* = A, B)の総数を*N*_{*i*}^{*J*}とすれば、

$$N_i^J = N_i p_i^J \quad (i, j = \alpha, \beta, J = A, B) \quad \dots\dots\dots (8.4)$$

である。また、A原子の濃度を*x*とすれば、

$$N_{\alpha} p_{\alpha}^A + N_{\beta} p_{\beta}^A = xN \quad \dots\dots\dots (8.5)$$

更に、長範囲規則度ηを次式により定義する。

* 未発表の研究に基づく。

$$\eta = P_{\alpha}^A - P_{\beta}^A = p_{\beta}^B - p_{\alpha}^B \quad \dots\dots\dots (8.6)$$

ところで、通常の不規則-規則変態は等圧下で起こるので、系の自由エネルギーとしてはGibbsの自由エネルギーを考えなければならない。⁶⁾ しかしながら、変態による体積変化が無視できる場合は系の自由エネルギーとしてHelmholtzの自由エネルギーを考えてもよい。⁶⁾ なぜなら、この場合両者の差は一定値となるからである。ここでは変態による体積変化を無視し、系の自由エネルギーとしてHelmholtzの自由エネルギーを考える。Helmholtz自由エネルギー F は、

$$F = U - TS \quad \dots\dots\dots (8.7)$$

で表わされる。⁶⁾ ここに、 U は系の内部エネルギーであり、 T は熱力学的温度、 S は系のエントロピーである。Bragg-Williams近似では、内部エネルギーは原子間の準化学的相互作用に基づくとし、またエントロピーとして2種の原子の配置のエントロピーのみを考え、これを単一サイト近似、すなわち原子の分配の仕方は隣接サイトに分配された原子種に依存しないとする近似を用いて求める。⁵⁾ 内部エネルギーは次式で表わされる。

$$U = \sum_l (N_{AA}^{(l)} U_{AA}^{(l)} + N_{BB}^{(l)} U_{BB}^{(l)} + N_{AB}^{(l)} U_{AB}^{(l)}) \quad \dots\dots\dots (8.8)$$

ここで $U_{IJ}^{(l)}$ ($I, J = A, B$)は第 l 隣接 IJ 原子間相互作用エネルギーであり、 $N_{IJ}^{(l)}$ ($I, J = A, B$)は結晶中の第 l 隣接 IJ 原子対の総数である。なお、規則化が起こるためには、規則化エネルギー $V(l)$ ($l = 1, 2, \dots$)のうち少なくとも1つは正でなければならない。((8.20)式参照) ここに、

$$V(l) = U_{AA}^{(l)} + U_{BB}^{(l)} - 2U_{AB}^{(l)} \quad \dots\dots\dots (8.9)$$

である。

原子の配置の仕方の数 W は、

$$W = \left(\frac{N_{\alpha}'}{N_{\alpha}^A / N_{\alpha}^B} \right) \left(\frac{N_{\beta}'}{N_{\beta}^A / N_{\beta}^B} \right) \quad \dots\dots\dots (8.10)$$

で表わされる。したがってエントロピーは、

$$S = k \ln W = k \ln \left(\frac{N_{\alpha}'}{N_{\alpha}^A / N_{\alpha}^B} \right) \left(\frac{N_{\beta}'}{N_{\beta}^A / N_{\beta}^B} \right) \quad \dots\dots\dots (8.11)$$

である。ここで k はBoltzmann定数である。1つの i 副格子点 ($i = \alpha, \beta$)のまわりの第 l 隣接 j 副格子点 ($j = \alpha, \beta$)の配位数を $z_{ij}^{(l)}$ とすれば、

$$\begin{aligned} N_{II}^{(l)} &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_j N_i z_{ij}^{(l)} p_i^I p_j^I \quad (i, j = \alpha, \beta, I = A, B) \\ N_{AB}^{(l)} &= \sum_i \sum_j N_i z_{ij}^{(l)} p_i^A p_j^B \quad (i, j = \alpha, \beta) \quad \dots\dots\dots (8.12) \end{aligned}$$

また、(8.1)~(8.6)式より、

$$p_{\alpha}^A = x + \eta N_{\beta} / N$$

$$\begin{aligned}
p_{\alpha}^B &= 1 - x - \eta N_{\beta}/N \\
p_{\beta}^A &= x - \eta N_{\alpha}/N \\
p_{\beta}^B &= 1 - x + \eta N_{\alpha}/N \dots\dots\dots (8.13)
\end{aligned}$$

A₄B化学量論組成では、 $x = 4/5$ であり、

$$\begin{aligned}
N_{\alpha}/N &= 4/5 \\
N_{\beta}/N &= 1/5 \dots\dots\dots (8.14)
\end{aligned}$$

であるから、

$$\begin{aligned}
p_{\alpha}^A &= (4 + \eta)/5, p_{\alpha}^B = (1 - \eta)/5 \\
p_{\beta}^A &= (4 - 4\eta)/5, p_{\beta}^B = (1 + 4\eta)/5 \dots\dots\dots (8.15)
\end{aligned}$$

となる。(8.8)、(8.12)、(8.14)および(8.15)式より U を η の関数として表わすことができる。

$$U = U(\eta) \dots\dots\dots (8.16)$$

また、大数に関するStirlingの公式 $\ln n! \approx n \ln n - n$ (n は大数)を(8.11)式に適用し、(8.3)および(8.14)式の関係を用いて若干の計算の後、

$$\begin{aligned}
S &= Nk(4p_{\alpha}^A \ln p_{\alpha}^A + 4p_{\alpha}^B \ln p_{\alpha}^B + p_{\beta}^A \ln p_{\beta}^A + p_{\beta}^B \ln p_{\beta}^B)/5 \\
&\dots\dots\dots (8.17)
\end{aligned}$$

を得る。(8.17)と(8.15)式から、 S を η の関数として表すことができる。従って(8.7)式より、

$$F = F(\eta) \dots\dots\dots (8.18)$$

となる。系の平衡条件は自由エネルギーが極小になることであるから、平衡状態の η は次式を満たす。

$$\frac{dF}{d\eta} = 0 \dots\dots\dots (8.19)$$

(8.19)式は具体的に書き下すと、

$$\begin{aligned}
-V\eta + kT \ln \frac{(\eta + 4)(4\eta + 1)}{4(1 - \eta)^2} &= 0 \dots\dots\dots (8.20)
\end{aligned}$$

ここに、

$$V = 3V(1) - V(2) - 4V(3) + 3V(4) \dots\dots\dots (8.21)$$

である。規則変態が起こるためには V は正でなければならない。(8.20)式を満たす0でない η が存在する最大の T 、

すなわち臨界温度 T_C は、

$$kT_C/V \approx 0.1931 \quad \dots\dots\dots (8.22)$$

で与えられる。 T/T_C と η の関係を図8-1に示す。 η は T_C で不連続に変化し、1次の相変態であることが判る。⁷⁾ T_C での η の値は、

$$\eta \approx 0.423 \quad \dots\dots\dots (8.23)$$

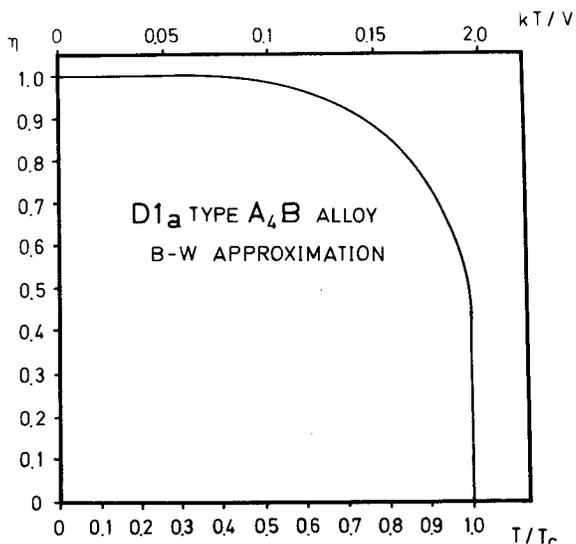


図8-1 パルクにおける平衡長範囲規則度 η と温度 T との関係。

である。

8.2.2 表面近傍理論

いま、 $(HKL)_{BCT}$ 面に平行な表面を持つ $D1_a$ 型 A_4B 合金を考える。表面の最外原子層を第1層と呼び、順次内側の原子層を第2層、第3層……、第 n 層……、第 \tilde{n} 層と呼ぶことにする。 \tilde{n} は考えている結晶中の $(HKL)_{BCT}$ 原子層の総数である。 \tilde{n} は充分大きい数であって第 \tilde{n} 層の近傍ではバルク状態であるとする。第8.2.1節で考えたパラメータをこれらの第 n 層 ($n=1, 2, \dots, \tilde{n}$) のそれぞれに対して定義することができる。例えば、第8.2.1節の p_α^A は $p_\alpha^A(n)$ として表わし、第 n 層にある1つの α 副格子点にA原子がある確率を意味する。(8.1)~(8.5)式に対応する式が第 n 層に対しても成立する。すなわち、

$$p_\alpha^A(n) + p_\alpha^B(n) = 1 \quad \dots\dots\dots (8.24)$$

$$p_\beta^A(n) + p_\beta^B(n) = 1 \quad \dots\dots\dots (8.25)$$

$$N(n) = N_\alpha(n) + N_\beta(n) \quad \dots\dots\dots (8.26)$$

$$N_i^J(n) = N_i(n) \cdot p_i^J(n) \quad (i = \alpha, \beta, J = A, B) \quad \dots\dots\dots (8.27)$$

$$N_\alpha(n) p_\alpha^A(n) + N_\beta(n) p_\beta^A(n) = x(n) N(n) \quad \dots\dots\dots (8.28)$$

ここで $N(n)$ は第 n 層の格子点総数であり、これは n に依存せず $N(n) = M$ (一定) である。 $N_\alpha(n)$ および $N_\beta(n)$ はそれぞれ第 n 層の α 格子点数および β 格子点数である。また、(8.6)式に対応して、第 n 層の長範囲規則度 $\eta(n)$ を次式により定義する。

$$\eta(n) = p_\alpha^A(n) - p_\beta^A(n) = p_\beta^B(n) - p_\alpha^B(n) \quad \dots\dots\dots (8.29)$$

第 n 層での原子配列の仕方の数 $W(n)$ は、

$$W(n) = \frac{N_\alpha(n)!}{N_\alpha^A(n)! N_\alpha^B(n)!} \cdot \frac{N_\beta(n)!}{N_\beta^A(n)! N_\beta^B(n)!} \quad \dots\dots\dots (8.30)$$

であり、第 n 層のエントロピー $S(n)$ は、

$$S(n) = k \ln W(n) = k \ln \left(\frac{N_\alpha(n)!}{N_\alpha^A(n)! N_\alpha^B(n)!} \right) \left(\frac{N_\beta(n)!}{N_\beta^A(n)! N_\beta^B(n)!} \right) \dots \quad (8.31)$$

である。系のエントロピー S は、

$$S = \sum_{n=1}^{\tilde{n}} S(n) \dots \quad (8.32)$$

で近似できる。^{*}

また、系の内部エネルギー U は、

$$U = \sum_{l=1}^{\tilde{n}} \sum_{n=1}^{\tilde{n}} \left[\sum_{i=1}^{i^{(l)}} \{ N_{AA}^{(l)}(n, n+i) U_{AA}^{(l)} + N_{BB}^{(l)}(n, n+i) U_{BB}^{(l)} + N_{AB}^{(l)}(n, n+i) U_{AB}^{(l)} \right. \\ \left. + N_{BA}^{(l)}(n, n+i) U_{AB}^{(l)} \right] + N_{AA}^{(l)}(n, n) U_{AA}^{(l)} + N_{AB}^{(l)}(n, n) U_{AB}^{(l)} + \\ + N_{BB}^{(l)}(n, n) U_{BB}^{(l)} \dots \quad (8.33)$$

で与えられる。ここで $N_{IJ}^{(l)}(n, m)$ ($I, J = A, B$) は第 n 層にある I 原子と第 m 層にある J 原子の間での第 l 隣接対の数である。 i についての総和は第 l 隣接相互作用の及ぶ範囲内 ($0 \leq i \leq i^{(l)}$) でとられる。

次に、パラメータ $z_{ij}^{(l)}(n, m)$ ($i, j = \alpha, \beta$) を定義する。 $z_{ij}^{(l)}(n, m)$ は第 n 層上にある i 副格子点に関する第 m 層上にある j 副格子点の平均の配位数を表わす。既に述べた様に α 副格子は 4 つの BCT 副格子から成る。この様な層に分離して考えると、この 4 つの BCT 副格子は一般には同等でない。ゆえに、 $z_{ij}^{(l)}$ は必ずしも整数でない。このパラメータを用いて、 $N_{IJ}^{(l)}(n, m)$ は次の様に表現される。

$n < m$ で、

^{*} この S は厳密には第 8.2.1 節の (8.11) 式で与えられる S より小さい。なぜなら、 $N_\alpha(n), N_\beta(n), N_\alpha^A(n), N_\beta^B(n)$ が n によらず一定なら (8.10) 式は、

$$W = \frac{(\tilde{n} N_\alpha(n))!}{(\tilde{n} N_\alpha^A(n))! (\tilde{n} N_\alpha^B(n))!} \cdot \frac{(\tilde{n} N_\beta(n))!}{(\tilde{n} N_\beta^A(n))! (\tilde{n} N_\beta^B(n))!}$$

と書け、また、

$$\prod_{n=1}^{\tilde{n}} W(n) = \left[\frac{N_\alpha(n)!}{N_\alpha^A(n)! N_\alpha^B(n)!} \cdot \frac{N_\beta(n)!}{N_\beta^A(n)! N_\beta^B(n)!} \right]^{\tilde{n}}$$

である。従って、

$$W > \prod_{n=1}^{\tilde{n}} W(n)$$

となるからである。しかしながら、Stirling の公式が成立するような条件では、(8.11) 式の S と (8.32) 式の S は同じ値となる。従って、本節であつかう $\eta(n)$ は第 8.2.1 節の η と同質のものであると考えてよい。

$$N_{IJ}^{(l)}(n, m) = \sum_i \sum_j N_i(n) p_i^I(n) z_{ij}^{(l)}(n, m) p_j^J(m) \quad (i, j = \alpha, \beta, I, J = A, B) \quad \dots\dots\dots (8.34)$$

また、 $n = m$ で、

$$N_{II}^{(l)}(n, n) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j N_i(n) p_i^I(n) z_{ij}^{(l)}(n) p_j^I(n) \quad (I = A, B, i, j = \alpha, \beta)$$

$$N_{AB}^{(l)}(n, n) = \sum_i \sum_j N_i(n) p_i^A(n) z_{ij}^{(l)}(n) p_j^B(n) \quad (i, j = \alpha, \beta) \quad \dots\dots\dots (8.35)$$

更に、第8. 2. 1節と同様にして、

$$p_\alpha^A(n) = x(n) + \eta(n) N_\beta(n) / N(n)$$

$$p_\beta^A(n) = x(n) - \eta(n) N_\alpha(n) / N(n)$$

$$p_\alpha^B(n) = 1 - x(n) - \eta(n) N_\beta(n) / N(n)$$

$$p_\beta^B(n) = 1 - x(n) + \eta(n) N_\alpha(n) / N(n) \quad \dots\dots\dots (8.36)$$

考えている表面 $(HKL)_{\text{BCT}}$ が基本格子面の場合は、

$$\frac{N_\alpha(n)}{N(n)} = \frac{4}{5}, \quad \frac{N_\beta(n)}{N(n)} = \frac{1}{5} \quad \dots\dots\dots (8.37)$$

であるから、(8.36)式は、

$$p_\alpha^A(n) = x(n) + \eta(n) / 5$$

$$p_\beta^A(n) = x(n) - 4\eta(n) / 5$$

$$p_\alpha^B(n) = 1 - x(n) - \eta(n) / 5$$

$$p_\beta^B(n) = 1 - x(n) + 4\eta(n) / 5 \quad \dots\dots\dots (8.38)$$

と書ける。また、(8.34)および(8.35)式は、

$$N_{IJ}^{(l)}(n, m) = \frac{M}{5} [4 p_\alpha^I(n) z_{\alpha\alpha}^{(l)}(n, m) p_\alpha^J(m) + 4 p_\alpha^I(n) z_{\alpha\beta}^{(l)}(n, m) p_\beta^J(m) + p_\beta^I(n) z_{\beta\alpha}^{(l)}(n, m) p_\alpha^J(m) + p_\beta^I(n) z_{\beta\beta}^{(l)}(n, m) p_\beta^J(m)] \quad (I, J = A, B) \quad \dots\dots\dots (8.39)$$

$$N_{II}^{(l)}(n, n) = \frac{M}{10} [4 p_\alpha^I(n) z_{\alpha\alpha}^{(l)}(n) p_\alpha^I(n) + 4 p_\alpha^I(n) z_{\alpha\beta}^{(l)}(n) p_\beta^I(n) + p_\beta^I(n) z_{\beta\alpha}^{(l)}(n) p_\alpha^I(n) + p_\beta^I(n) z_{\beta\beta}^{(l)}(n) p_\beta^I(n)] \quad (I = A, B)$$

$$N_{AB}^{(l)} = \frac{M}{5} [4p_{\alpha}^A(n) z_{\alpha\alpha}^{(l)}(n) p_{\alpha}^B(n) + 4p_{\alpha}^A(n) z_{\alpha\beta}^{(l)}(n) p_{\beta}^B(n) + p_{\beta}^A(n) z_{\beta\alpha}^{(l)}(n) p_{\alpha}^B(n) + p_{\beta}^A(n) z_{\beta\beta}^{(l)}(n) p_{\beta}^B(n)] \dots\dots\dots (8.40)$$

と表わされる。また、(8.31)式の層エントロピーは、基本格子面の場合、

$$S(n) = -\frac{Mk}{5} [4p_{\alpha}^A(n) \ln p_{\alpha}^A(n) + 4p_{\alpha}^B(n) \ln p_{\alpha}^B(n) + p_{\beta}^A(n) \ln p_{\beta}^A(n) + p_{\beta}^B(n) \ln p_{\beta}^B(n)] \dots\dots\dots (8.41)$$

で表わされる。

(*HKL*)_{BCT}面が規則格子面の場合は原子層が α 又は β 副格子のどちらか一方のみから成っているので、(8.29)式の層規則度は定義できない。基本格子面に関する(8.38)式に対応する式は、第 n 層が α 副格子層である場合は、

$$p_{\alpha}^A(n) = x(n) \\ p_{\alpha}^B(n) = 1 - x(n) \dots\dots\dots (8.42)$$

また、第 n 層が β 副格子層である場合は、

$$p_{\beta}^A(n) = x(n) \\ p_{\beta}^B(n) = 1 - x(n) \dots\dots\dots (8.43)$$

である。また、(8.41)式に対応するエントロピーの表式は、第 n 層が α 副格子層である場合、

$$S_{\alpha}(n) = Mk [p_{\alpha}^A(n) \ln p_{\alpha}^A(n) + p_{\alpha}^B(n) \ln p_{\alpha}^B(n)] \dots\dots\dots (8.44)$$

また、第 n 層が β 副格子層である場合、

$$S_{\beta}(n) = Mk [p_{\beta}^A(n) \ln p_{\beta}^A(n) + p_{\beta}^B(n) \ln p_{\beta}^B(n)] \dots\dots\dots (8.45)$$

系のエントロピー S は、

$$S = \sum_n S_{\alpha}(n) + \sum_m S_{\beta}(m) \dots\dots\dots (8.46)$$

である。(8.34)および(8.35)式は次の様になる。第 n 層が i 副格子層で第 m 層が j 副格子層の場合($i, j = \alpha, \beta$)

$$N_{IJ}^{(l)}(n, m) = M p_i^I(n) z_{ij}^{(l)}(n, m) p_j^J(m) \quad (I, J = A, B) \dots\dots\dots (8.47)$$

$$N_{II}^{(l)}(n, n) = \frac{1}{2} M p_i^I(n) z_{ii}^{(l)}(n) p_i^I(n) \quad (I = A, B)$$

$$N_{AB}^{(l)}(n, n) = M p_i^A(n) z_{ii}^{(l)}(n) p_i^B(n) \dots\dots\dots (8.48)$$

である。以上の式から、(*HKL*)_{BCT}表面が基本格子面および規則格子面の場合のそれぞれについてHelmholtz自由

エネルギー F を (8.7) 式から計算できる。 F は基本格子面の場合、

$$F = F(\eta(1), \eta(2), \dots, \eta(\tilde{n}), x(1), x(2), \dots, x(\tilde{n})) \quad \dots\dots\dots (8.49)$$

であり、規則格子面の場合、

$$F = F(x(1), x(2), \dots, x(\tilde{n})) \quad \dots\dots\dots (8.50)$$

である。

系の平衡条件は、 $(HKL)_{\text{BCT}}$ 表面が基本格子面するとき、

$$\frac{\partial F}{\partial \eta(n)} = 0 \quad (n = 1, 2, \dots, \tilde{n}) \quad \dots\dots\dots (8.51)$$

$$\frac{\partial F}{\partial x(1)} = \frac{\partial F}{\partial x(2)} = \frac{\partial F}{\partial x(3)} = \dots\dots = \frac{\partial F}{\partial x(\tilde{n})} \quad \dots\dots\dots (8.52)$$

で与えられる。(8.52) 式は、系が熱平衡状態にあるとき各原子層中の A 原子の化学ポテンシャルが等しいという熱力学的性質⁶⁾に基づく。

一般に、 $x(n)$ は n に依存し、表面近傍ではバルクの $x(\tilde{n})$ とは異なる。すなわち、表面偏析が起こると考えられるが、もし、表面偏析が起こらない場合は、

$$x(n) = 4/5 \quad (n = 1, 2, \dots, \tilde{n})$$

として (8.50) 式に代入し次式を得る。

$$F = F(\eta(1), \eta(2), \dots, \eta(\tilde{n})) \quad \dots\dots\dots (8.53)$$

平衡条件は (8.53) 式について (8.51) 式を適用すれば得られる。

また、 $(HKL)_{\text{BCT}}$ 表面が規則格子面であるときの平衡条件は、

$$\frac{\partial F}{\partial x(n_i)} = \frac{\partial F}{\partial x(\tilde{n}_i)} \quad (i = 1, 2, \dots, 5) \quad \dots\dots\dots (8.54)$$

で表わされる。ここで n_i は後述の i 型の $(HKL)_{\text{BCT}}$ 原子層のみを取り出して表面に近い順に番号付けした原子層番号であり、 \tilde{n}_i は表面から充分離れたバルクの性質をもつ領域にある n_i の値である。ところで、 i 型とは次のことを意味する。規則格子面は 1 層の β 副格子から成る層と、4 層の α 副格子から成る層の周期的配列により構成されている。この 5 枚の層に 1~5 の番号を付けたとき、その番号が i である。

8.3 数値計算の方法および結果

本節では、表面 $(HKL)_{\text{BCT}}$ が基本格子面である場合の数値計算の方法と結果について述べる。系の平衡条件は、前節で述べた様に、(8.49)、(8.51) および (8.52) 式で与えられる。表面偏析が起こらない場合は、(8.53)

および (8.51) 式で与えられる。(8.51) および (8.52) 式に現われる $\frac{\partial F}{\partial \eta(\tilde{n})}$ および $\frac{\partial F}{\partial x(\tilde{n})}$ はそれぞれ $\frac{\partial f}{\partial \eta(n_b)}$ および $\frac{\partial f}{\partial x(n_b)}$ に等しい。ここで f はバルクの 1 枚の $(HKL)_{\text{BCT}}$ 原子層当りの系の自由エネルギーであ

り、 n_b はバルク中の $(HKL)_{\text{BCT}}$ 原子層の番号である。バルク中では各原子層は同等であるから、 $\eta(n_b)$ および $x(n_b)$ の値は n_b には依存しない。この $\eta(n_b)$ および $x(n_b)$ の値が第 8. 2. 1 節の η および x の値に等しいことは容易に証明することができる。 f は次式で与えられる。

$$f = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^i \sum_{I,J} N_{IJ}'^{(l)}(n_b, n_b \pm i) U_{IJ}^{(l)} + \frac{1}{2} \sum_I [\sum_{II} \tilde{N}_{II}'^{(l)}(n_b, n_b) U_{II}^{(l)} + \tilde{N}_{AB}'^{(l)}(n_b, n_b) U_{AB}^{(l)}] + \frac{MkT}{5} [4p_\alpha^A \ln p_\alpha^A + 4p_\alpha^B \ln p_\alpha^B + p\beta^A \ln p\beta^A + p\beta^B \ln p\beta^B] \quad (i, j = \alpha, \beta, I, J = A, B) \quad \dots\dots\dots (8.55)$$

また、

$$N_{IJ}'^{(l)}(n_b, n_b \pm i) = \frac{M}{5} \sum_j \sum_k [q_j p_j^I z_{jk}^{(l)}(n_b, n_b \pm i) p_k^J] \quad (j, k = \alpha, \beta, I, J = A, B, q_\alpha = 4, q_\beta = 1) \quad \dots\dots\dots (8.56)$$

$$\tilde{N}_{II}'^{(l)}(n_b, n_b \pm i) = \frac{M}{5} \sum_j \sum_k [q_j p_j^I z_{jk}^{(l)}(n_b, n_b) p_k^J] \quad (j, k = \alpha, \beta, I = A, B, q_\alpha = 4, q_\beta = 1)$$

$$\tilde{N}_{AB}'^{(l)}(n_b, n_b \pm i) = \frac{2M}{5} \sum_j \sum_k [q_j p_j^A z_{jk}^{(l)}(n_b, n_b) p_k^B] \quad (j, k = \alpha, \beta, q_\alpha = 4, q_\beta = 1) \quad \dots\dots\dots (8.57)$$

である。ここで、 $p_j^I (j = \alpha, \beta, I = A, B)$ は (8.13) および (8.14) 式で与えられる。

$z_{ij}^{(l)}(n, m) (i, j = \alpha, \beta)$ は次の様にして求めることができる。いま、 i 副格子点から各 j 副格子点に至るベクトル b_{ij} を考え、 $|b_{ij}|$ が第 l 隣接原子間距離に等しいものを選び、それを $b_{ij}^{(l)}$ とする。 $(HKL)_{\text{BCT}}$ 面の単位法線ベクトルを n_{HKL} とし、面間隔を d_{HKL} とすれば、

$$-b_{ij}^{(l)} \cdot n_{HKL} = (m-n) d_{HKL} \quad \dots\dots\dots (8.58)$$

を満たす $b_{ij}^{(l)}$ の数が $z_{ij}^{(l)}(n, m)$ である (図 8-2 参照)。

系の平衡状態を記述する (8.49)、(8.51) ~ (8.53) 式は複雑な連立超越方程式であって、解析的に解くことは困難である。従ってここではこれらを計算機により数値的に解く。数値的に解く方法として、上記の連立方程式を直接解く方法と F の値の極小点を探す方法が考えられる。ここでは後者の方法を用いた。関数の極小点を求めるには、Davidon⁸⁾ および Fletcher と Powell⁹⁾ により提案された非線型多変数関数の極小化法に改良を加えた方法を使用した。なお、計算に当って、表面の効果が現われるのは表面

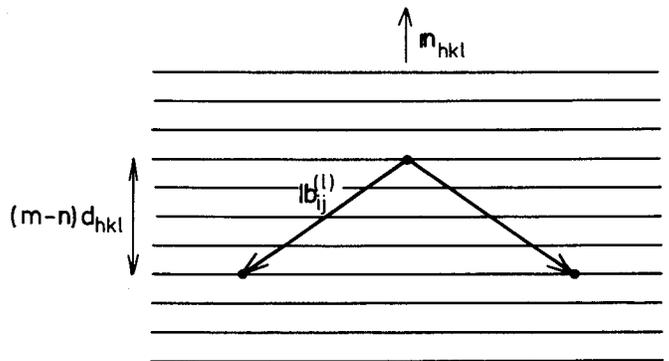


図 8-2 第 n 原子層にある i 副格子点を基準にして、第 m 原子層にある第 l 隣接 j 副格子点の配位数 $z_{ij}^{(l)}(n, m)$ を求める方法の説明図。

から第10原子層までの領域とし、それより内部ではバルク状態であると仮定して、 $\eta(n)$ 、 $x(n)$ ($n=1, 2, \dots, 10$) の20変数関数の極小点を調べた。隣接原子間相互作用は第3隣接まで考慮し、また原子間相互作用エネルギーの値は第6-5の値を使用した。計算は大阪大学大型計算機センターを利用して行なった。

表8-1は基本格子面であるバリエントIの $(121)_{\text{BCT}}$ 面および $(671)_{\text{BCT}}$ 面の $z_{ij}^{(l)}(n, m)$ の値を示したものである。それら $(121)_{\text{BCT}}$ (I)面および $(671)_{\text{BCT}}$ (I)面はそれぞれ不規則状態の $(111)_{\text{FCC}}$ 面および $(531)_{\text{FCC}}$ 面に相当する。 $(671)_{\text{BCT}}$ (I)面では面間隔が小さいので、隣接原子対はかなり離れた原子層間に亘ることが判る。

図8-3は表面偏析が起こらないときの $(121)_{\text{BCT}}$ (I)面の第一層および第二層の平衡規則度と温度の関係を示したものである。参考のため、バルクにおける平衡規則度も示した。表面近傍はバルクと異なって、 T_c で規則度の不連続な

表8-1 $(121)_{\text{BCT}}$ (I)と $(671)_{\text{BCT}}$ (I)表面の
 $z_{ij}^{(l)}(n, m)$ ($i, j = \alpha, \beta, l = 1 \sim 3$)
の値。

(121)_{BCT} plane (variant I) (n=1, 2, 3, . . .)

l	k	$z_{\alpha\alpha}^{(l)}(n, n+k)$	$z_{\alpha\beta}^{(l)}(n, n+k)$	$z_{\beta\alpha}^{(l)}(n, n+k)$	$z_{\beta\beta}^{(l)}(n, n+k)$
1	0	4.5	1.5	6	0
1	1	2.25	0.75	3	0
2	0	0	0	0	0
2	1	2.5	0.5	2	1
3	0	5	1	4	2
3	1	5	1	4	2
3	2	2.5	0.5	2	1

other $z_{ij}^{(l)}=0$ ($m>n$)

(671)_{BCT} plane (variant I) (n=1, 2, 3, . . .)

l	k	$z_{\alpha\alpha}^{(l)}(n, n+k)$	$z_{\alpha\beta}^{(l)}(n, n+k)$	$z_{\beta\alpha}^{(l)}(n, n+k)$	$z_{\beta\beta}^{(l)}(n, n+k)$
1	0	0	0	0	0
1	1	1.5	0.5	2	0
1	2	1.5	0.5	2	0
1	3	0.75	0.25	1	0
1	4	0.75	0.25	1	0
2	0	0	0	0	0
2	1	1	0	0	1
2	2	0	0	0	0
2	3	0.75	0.25	1	0
2	4	0	0	0	0
2	5	0.75	0.25	1	0
3	0	3.5	0.5	2	2
3	1	1	0	0	1
3	2	0.75	0.25	1	0
3	3	1.5	0.5	2	0
3	4	0.75	0.25	1	0
3	5	1.5	0.5	2	0
3	6	1.75	0.25	1	1
3	7	1	0	0	1

other $z_{ij}^{(l)}=0$ ($m>n$)

変化が見られず連続的になだらかな変化をしている。また、表面近傍の規則度は同じ温度のバルクのものより小さくなっており、両者の差は T_c に近づく程大きくなっている。

図8-4は表面偏析が起こらないときの $(671)_{BCT}$ (I)面の第1層の平衡規則度と温度の関係を示したものである。この面でも T_c 近くの温度では、温度に対する規則度の変化がバルクより小さくなっており、また規則度の値も同じ温度のバルクより小さくなっている。また、図8-3と図8-4を比較すると、 $(121)_{BCT}$ (I)面および $(671)_{BCT}$ (I)面の第1層の規則度は同じ温度では後者の方が低いことが判る。

図8-5は表面偏析が起こらないときの $(121)_{BCT}$ (I)表面近傍の平衡規則度、表面からの深さおよび温度の関係を示している。規則度がバルクより低い表面層は低温では1~2原子層と薄いが、高温になるほどこの表面層は厚くなり、 $T/T_c = 0.99$ では5~6原子層である。

図8-6は表面偏析が起こらないときの $(671)_{BCT}$ (I)表面近傍の平衡規則度、表面からの深さおよび温度の関係を示している。この場合も、バルクより規則度の低い表面層は低温では薄く、高温になる程厚くなる。その表面層の厚さは原子層の枚数にして $(121)_{BCT}$ (I)表面より $(671)_{BCT}$ (I)表面の方が厚くなっている。 \AA 単位では同程度の厚さである。

図8-7は表面偏析を考えた場合の、 $(121)_{BCT}$ (I)表面近傍での $0.88 T_c$ (1000K)におけるA原子(Ni)の濃度、平衡規則度および深さの関係を示したもの

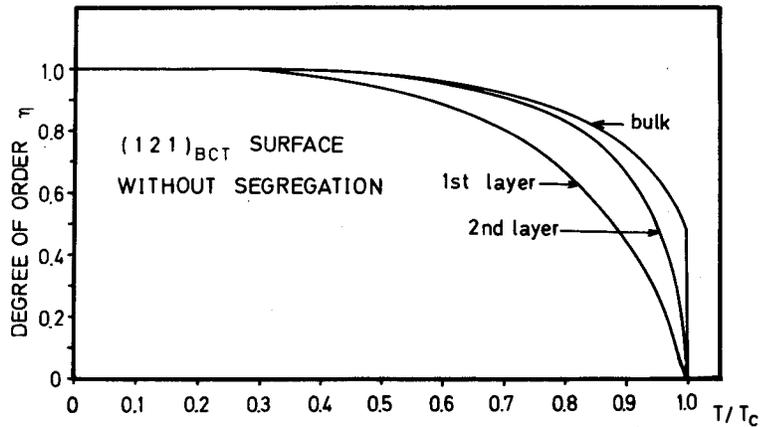


図8-3 表面偏析が起こらない場合のバリエントIの $(121)_{BCT}$ 面の第1層および第2層の平衡規則度と温度の関係。 Ni_4Mo に対する計算結果。参考のためバルクの規則度も示した。

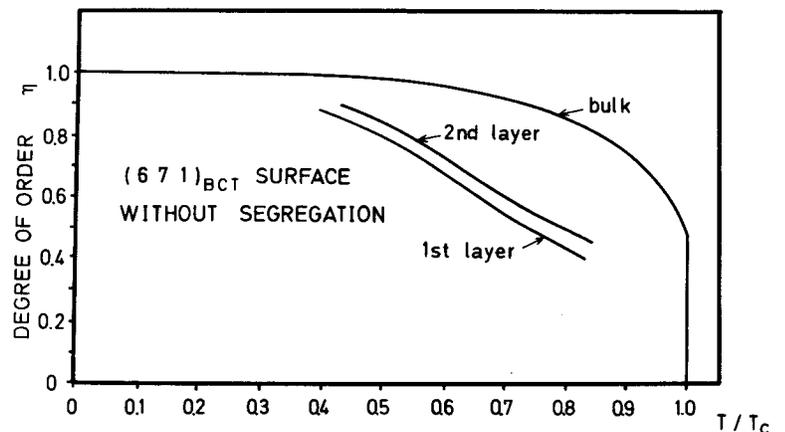


図8-4 表面偏析が起こらない場合のバリエントIの $(671)_{BCT}$ 面の第1層および第2層の平衡規則度と温度の関係。 Ni_4Mo に対する計算結果。参考のためバルクの規則度も示した。

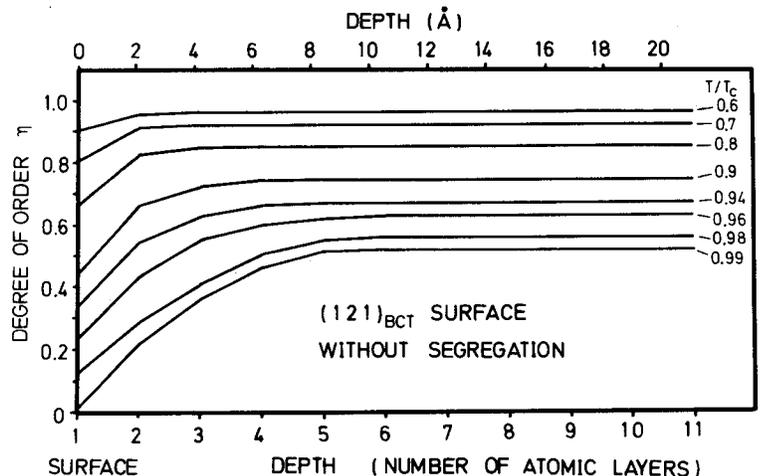


図8-5 表面偏析が起こらない場合のバリエントIの $(121)_{BCT}$ 表面近傍の規則度、表面からの深さおよび温度の関係。 Ni_4Mo に対する計算結果。

である。参考のため、同じ温度における偏析のない場合の平衡規則度も示した。A原子(Ni)の濃度は第1層では1に近く強い表面偏析が起っている。第2層~第4層では、A原子(Ni)の濃度はバルクの濃度0.8より逆に下っている。また、規則度は第1層ではA原子(Ni)の強い偏析のため殆んど0である。また、第2~第4層でも規則度はA原子(Ni)の欠乏のため偏析がない場合の規則度より下っている。

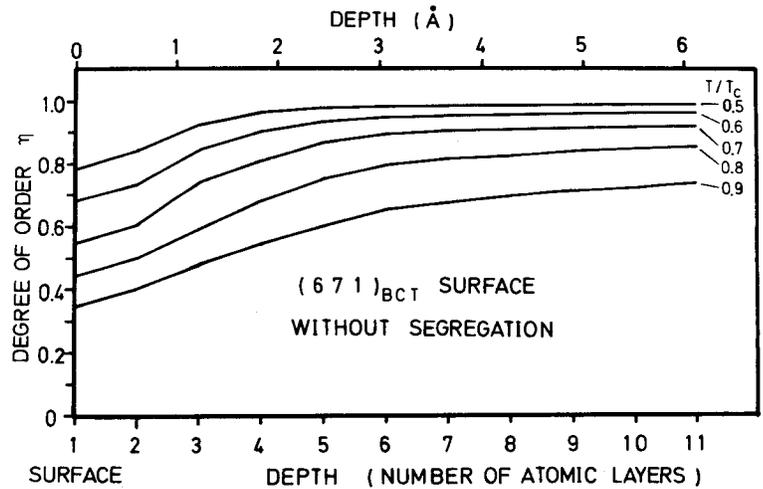


図8-6 表面偏析が起らない場合のバリエントIの(671)_{BCT}表面近傍の規則度、表面からの深さおよび温度の関係。Ni₄Moに対する計算結果。

8. 4 考 察

8. 4. 1 バ ル ク

図8-1に示した様に、バルク規則度ηはT_cで不連続となり1次の相変態となっている。規則-不規則変態が1次の相変態である合金は通常、規則化過程は核生成・成長であり、¹⁰⁾第2章のNi₄Mo合金に関する結果と矛盾しない。しかしながら、T_c直下の温度における規則度は本理論では0.423と小さいが、実際のNi₄Mo合金ではこれよりずっと大きいと考えられる。この様に、Bragg-Williams近似で求めたT_c近傍の規則度が実測の規則度よりずっと小さいことは、L1₂型などの他のFCC合金で以前から指摘されている。⁷⁾

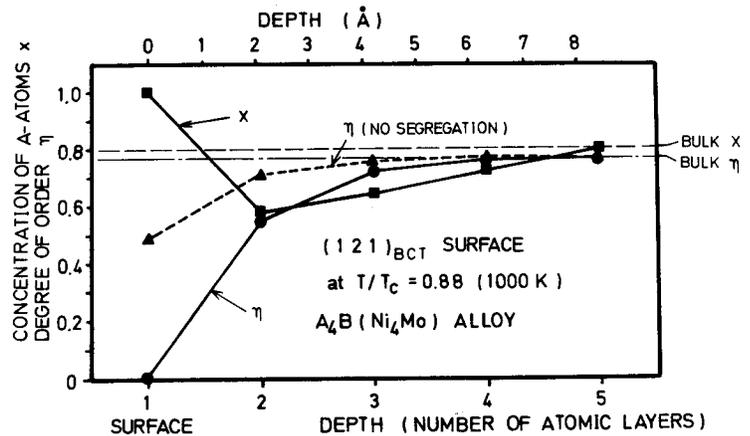


図8-7 表面偏析が起る場合のバリエントIの(121)_{BCT}表面近傍の0.88T_cにおける規則度、表面からの深さおよびA原子(Ni)濃度の関係。Ni₄Moに対する計算結果。参考のため表面偏析が起らない場合の規則度も示した。

8. 4. 2 表 面 近 傍

8. 4. 2. 1 表面偏析がない場合

表8-1で判る様に、第3隣接原子間のボンドが切れるのは表面第1層および第2層であり、(671)_{BCT}面では第1層から第7層までである。温度が0.7T_c以下では、バルクより規則度が低くなる表面近傍領域は原子間ボンドが切れる領域に含まれるが、温度が0.8T_c以上になると、表面低規則度領域は原子間ボンドが切れる領域より大きくなり、(121)_{BCT}面では0.98T_cにおいて表面から第6層まで及んでいる。この様な表面近傍規則度低下の理由は次のように解釈することができる。表面近傍では表面の存在により原子間ボンドが切れ、そのためその近傍の内部エネルギーが増大する。従って、その近傍の自由エネルギーも増大することになるが、このとき適度に規則度を小さくするとその近傍のエントロピ

一が大きくなり、その結果、自由エネルギーの増大を幾分減すことができるだろう。 T_c 近傍の高温では、自由エネルギーに対するエントロピー項の寄与が大きく、内部エネルギーが増大してもエントロピー項の増大により自由エネルギーを下げることができる。そのため表面近傍の規則度は低温の場合より低くなると考えられるが、このときバルクの規則度と表面近傍の規則度の値にかなり大きい差が付くことになる。規則度の大きく違うこの様な領域が接すると界面エネルギーが生じて系の自由エネルギーの増大につながるので、それを緩和するため表面近傍の原子間ボンドが切れる領域より内側でなだらかな規則度の低下が生じるものと解釈できる。

同じ温度でも $(121)_{\text{BCT}}$ (I) 面と $(671)_{\text{BCT}}$ (I) 面とで第 1 層の規則度が異なる理由は規則度の変化に伴う表面エネルギーの変化の違いに因るものと考えられる。 $(121)_{\text{BCT}}$ (I) 面と $(671)_{\text{BCT}}$ (I) 面はいずれも基本格子面であるが、第 6 章で示した様に基本格子面の表面エネルギーは不規則状態で最も低く、規則度が上昇すると単調に増加する。増加の量は高指数の $(671)_{\text{BCT}}$ (I) 面の方が $(121)_{\text{BCT}}$ (I) 面より大きい (図 6-5)。従って系の自由エネルギーの増加を押えるため $(671)_{\text{BCT}}$ 表面では $(121)_{\text{BCT}}$ 表面より規則度はより小さくなると考えられる。

図 8-3 から判る様に、表面での T_c の値はバルクのそれと一致している。本理論では原子間相互作用の大きさを表面近傍と内部で同じであると仮定しているが、実際には表面近傍と内部とでは原子配列の表面緩和や電子分布の変化により原子間相互作用は異なることがあり得る。このとき規則化エネルギー V も変化するとすれば $T_c \propto V$ と考えられるので、表面の T_c はバルクのそれと異なることが考えられる。また T_c は同一の規則構造を持つ 2 元合金でも化学組成が異なることにより違う⁷⁾ことから、表面偏析が起これば表面の T_c はバルクのそれと異なることも考えられる。

8.4.2.2 表面偏析がある場合

表面偏析を考えた場合、A 原子 (Ni) のものが強く起こる。本理論における表面エネルギーはブローケンボンドのボンドエネルギー U の絶対値に比例するので、 $|U|$ の大きさが表面エネルギーの大小を決める。今の場合、A 原子 (Ni) 間の相互作用エネルギーの絶対値 $|U_{AA}|$ は B 原子 (Mo) 間のものの絶対値 $|U_{BB}|$ より小さい。従って、A 原子 (Ni) が表面に偏析すると $|U|$ の値は $|U_{AA}|$ に近くなり表面エネルギーは小さくなる。よって、表面偏析は表面エネルギーを低下させるために起こる。この表面偏析のために表面では化学量論組成からはずれ、表面偏析が無い場合よりも規則度の低下が大きくなる。

ところで、 Cu_3Au 合金で表面偏析が起らないことは Auger 電子分光法 (AES) により見出されている。^{1), 2)}しかるに、Au の準化学的相互作用 $|U_{\text{AuAu}}|$ は Cu のそれ $|U_{\text{CuCu}}|$ より大きく、¹¹⁾ 本理論を含めた原子間準化学的相互作用に基づく理論^{12), 13)}は昇華エネルギー (準化学的相互作用エネルギーの絶対値に比例) の小さい原子が表面偏析を起こすことを示すので、Cu 原子が表面に偏析することになる。一方、A-B 2 元合金における A 原子と B 原子の原子半径の違いに因る歪の効果に基づく McLean¹⁴⁾ の理論によれば、原子半径の大きい原子が表面に偏析する。Au の原子半径 r_{Au} は Cu のそれ r_{Cu} より大きい。¹¹⁾ 従って Cu_3Au 合金の場合は Au 原子が表面に偏析することになり、2 種の理論は逆の効果を予言する。 Cu_3Au 合金の AES 実験結果^{1), 2)} が表面偏析を示さないのはこの 2 つの逆方向の効果の相殺のためと van Santen ら¹¹⁾は解釈している。

Ni_4Mo 合金および Ni-W 合金でも類似のことが起こることが予測される。すなわち、Ni の準化学的相互作用エネルギーの絶対値 $|U_{\text{NiNi}}|$ は Mo (W) のそれ $|U_{\text{MoMo}}|$ ($|U_{\text{Ww}}|$) よりも小さく、¹⁵⁾ Ni の原子半径 r_{Ni} は Mo (W) のそれ r_{Mo} (r_{W}) より小さい。¹⁶⁾ 従って準化学的相互作用に基づく本理論では Ni の表面偏析を予言

し、原子半径に基づく理論¹⁴⁾ではMo(W)の表面偏析を予言する。このことから、Ni₄Mo合金において図8-7に示した程の強いNiの表面偏析は実際には起こらないと考えられる。このことについてもう少し詳しく考察しよう。原子半径の違いに基づく弾性歪を考慮したMcLeanの理論¹⁴⁾によれば、偏析熱(heat of segregation) ΔE_e は、

$$\Delta E_e = \frac{24\pi KG r^3 \lambda^2}{K + G} \dots\dots\dots (8.59)$$

で表わされる。ここでKは溶質の体積弾性率(bulk modulus)、Gは溶媒の剛性率(shear modulus)であり、rは溶質の溶媒中での原子半径である。またλは、

$$\lambda = (r_{\text{solute}} - r_{\text{solvent}}) / r_{\text{solute}} \dots\dots\dots (8.60)$$

で表わされる。ここに r_{solute} および r_{solvent} はそれぞれ溶質の原子半径である。Ni-MoおよびNi-W合金においてNiを溶媒と考えると、 $G = 7.7 \times 10^{10} \text{ [N/m}^2\text{]}$ ¹⁷⁾ である。r、 r_{solute} および r_{solvent} の値を第6章の表6-4から求め、(8.59)式によってNi-Mo合金では $\Delta E_e = 0.51 \text{ eV}$ 、Ni-W合金では $\Delta E_e = 0.61 \text{ eV}$ が得られる。また、準化学的相互作用に基づく表面偏析の理論¹⁸⁾において偏析熱 ΔE_c は、

$$\Delta E_c = (\Delta z / z) (H_A - H_B) \dots\dots\dots (8.61)$$

で表わされる。ここでzは配位数、 Δz はブロークンボンドの数、 H_A は溶媒の昇華熱、 H_B は溶質の昇華熱である。

(8.61)式は、

$$H_A = \frac{z}{2} |U_{AA}|, H_B = \frac{z}{2} |U_{BB}| \dots\dots\dots (8.62)$$

の關係を用いて次のように書くこともできる。

$$\Delta E_c = \frac{\Delta z}{2} (|U_{AA}| - |U_{BB}|) \dots\dots\dots (8.63)$$

第2隣接相互作用をも考慮する場合は、

$$\Delta E_c = \frac{\Delta z_1}{2} (|U_{AA}^{(1)}| - |U_{BB}^{(1)}|) + \frac{\Delta z_2}{2} (|U_{AA}^{(2)}| - |U_{BB}^{(2)}|) \dots\dots\dots (8.64)$$

である。ここに Δz_1 および Δz_2 はそれぞれ第1および第2隣接のブロークンボンド数である。表面として{111} FCC面を考えると $\Delta z = \Delta z_1 = 3$ および $\Delta z_2 = 3$ である。Ni-Mo合金の U_{AA} および U_{BB} に対して第6章の表6-5の値を使い、それらを(8.63)式に代入すると $\Delta E_c = -0.441 \text{ eV}$ であり、(8.64)式によると $\Delta E_c = -0.639 \text{ eV}$ である。また、Ni-W合金に対しては(8.63)式を用いると $\Delta E_c = 0.600 \text{ eV}$ であり、(8.64)式を用いると $\Delta E_c = -1.016 \text{ eV}$ である。Ni-Mo合金の場合、 ΔE_e の値と ΔE_c の値の絶対値は近い値であり、その符号は逆である。従って、準化学的相互作用の効果によるNiの表面偏析の傾向と原子半径の違いに基づく弾性歪効果によるMoの表面偏析の傾向は相互に殆んど打ち消し合うことを示している。よって、Ni₄Mo合金ではNiかMoのいずれの原子の表面偏析が起っても、それは弱いものと考えられる。一方、Ni-W合金においては ΔE_c の絶対値は ΔE_e より大きいので、準化学的相互作用に基づく表面偏析の効果が弾性歪に基づくそれより大きく、従ってNiが表面偏析を起こすことを示している。このことは第3章で実験的に見出されたNi-16.6 at %W合金の{111} FCC面におけるNiの表面偏析の結果と予

盾しない。

8. 5 結 論

本章では、 $D1_a$ 型 A_4B 合金について表面近傍の平衡長範囲規則度を Bragg-Williams 近似により求めた。数値計算は Ni_4Mo について行ない、次のことが明らかになった。

- (1) 平衡状態では表面近傍の規則度がバルクのそれより低く、その度合は T_c に近い程大きく、その低規則度領域の表面からの深さもより大きい。
- (2) 平衡表面規則度は表面方位により異なる。
- (3) T_c 近傍では、表面近傍のブローンボンドが生じる領域より深い所でも平衡規則度がバルクより低くなる。
- (4) 準化学的相互作用のみを考えた場合、Ni 原子の強い表面偏析が起こる。
- (5) 表面近傍の規則度は表面偏析により著しく低下する。
- (6) 準化学的相互作用の差の効果と原子半径の違いに基づく弾性歪の効果の両方を考慮した結果、 Ni_4Mo 合金ではどちらかの原子の強い表面偏析は起らないと考えられる。
- (7) Ni-W 合金では、上の 2 つの効果を検討すると Ni が表面偏析をされると考えられる。このことは第 3 章で見出された Ni-16.6 at % W 合金における $\{111\}_{FCC}$ 面での Ni の表面偏析の結果と矛盾しない。

〈 参 考 文 献 〉

- 1) V. S. Sundaram, B. Farrell, R. S. Alben and W. D. Robertson : Phys. Rev. Letters 31 (1973) 1136.
- 2) V. S. Sundaram, R. S. Alben and W. D. Robertson : Surface Sci. 46 (1974) 653.
- 3) J. L. Morán-López and K. H. Bennemann : Phys. Rev. B 15 (1977) 4769.
- 4) J. L. Morán-López and L. M. Falicov : Phys. Rev. B 18 (1978) 2542.
- 5) L. Guttman : *Solid State Physics* (Academic Press, New York, 1956) Ed. F. Seitz and D. Turnbull, Vol. 3.
- 6) 久保亮五編 : 熱学・統計力学 (裳華房, 東京, 1961) .
- 7) 平林真, 岩崎博 : 規則格子と規則不規則変態 (日本金属学会, 仙台, 1967)
- 8) W. C. Davidon : A. E. C. Research and Development Report ANL-5990 (rev.), 1959 through 小谷恒之 : 大阪大学大型計算機センターニュース No.32. (1979) 27.
- 9) R. Fletcher and M. J. D. Powell : Computer J. 6 (1963) 163, through 小谷恒之 : 同上.
- 10) D. Turnbull : *Solid State Physics* (Academic Press, New York, 1956) Vol. 3, Ed. F. Seitz and D. Turnbull, P.252.
- 11) R. A. van Santen, L. H. Toneman and R. Bouwman : Surface Sci. 47 (1975) 64.
- 12) R. A. van Santen and W. M. H. Sachtler : J. Catalysis 33 (1974) 202.
- 13) R. A. van Santen and M. A. M. Boersma : J. Catalysis 34 (1974) 13.
- 14) D. McLean : *Grain Boundaries in Metals* (Oxford, 1957), through ref. (13)

- 15) L. A. Girifalco and V. G. Weizer : Phys. Rev. 114 (1959) 687.
- 16) W. B. Pearson : *Hand Book of Lattice Spacings and Structure of Metals Vol.2* (Pergamon, 1967).
- 17) 長崎誠三編 : 金属データブック (日本金属学会, 丸善, 1974) P.35, 37.
- 18) J. J. Burton, E. Hyman and D. G. Fedak : J. Catalysis 37 (1975) 106.

第9章 Ni₄Mo合金の電界応力誘起双晶変形*

9.1 緒言

電界イオン顕微鏡(FIM)観察の際には、電解研磨により作成した試料チップを電界蒸発最終形状にしたり、あるいは試料内部の様子を調べるためにチップ表面原子を電界蒸発させる。電界蒸発の際には、試料の結像に必要な電界よりも更に強い電界を必要とする場合が多く、このとき $\sigma = \epsilon_0 F^2 / 2$ [Pa]という大きな電界応力が試料に加わる。ここで F は電界強度[V/m]であり、 ϵ_0 は真空の絶対誘電率である。¹⁾ F が $5 \text{ V}/\text{\AA}$ のとき σ は約11 GPaにもなる。このような強い電界応力の下では時として試料が迂り変形や双晶変形を起こすことがあり、IrやW試料などについての報告は少なくない。^{1), 2)}

Ni₄Mo合金試料チップの場合はFIM中で熱処理しない通常の観察方法の際、塑性変形を起こしたという報告はなく、また著者のFIM観察経験においても変形を起こすことは無かった。しかしながら、本合金試料をその場焼鈍した後、電界蒸発させる際稀に塑性変形するのが観察された。本章では、その場焼鈍後の電界蒸発過程で電界応力により双晶変形したNi₄Mo合金試料のFIM像を解析し双晶シアーの方向などについて考察する。

9.2 実験方法

試料作成の方法やFIM観察の方法、試料加熱および温度測定の方法は第2章で述べたものと同じである。本観察に供した試料は次の熱処理をした。予め1100°Cの α 相領域から焼入れた試料チップを810°Cで310秒間その場焼鈍し、411 \AA 電界蒸発させた。更に再度825°Cで125秒間その場焼鈍した。本章における電界蒸発深さは特にことわらなければ第2章で述べた方法で求めた試料チップ軸方向の深さである。

9.3 結果および考察

図9-1は前節の熱処理をしたチップを約20 \AA 電界蒸発させた後撮影したFIM像である。電界蒸発過程のこの段階ではチップはまだ電界蒸発最終形状に達しておらず、その場焼鈍の際のチップの熱的形狀変化により生じた凹凸が残っていて一部の領域、特に写真の周辺部は突出していないため結像していない。図9-2(a)および図9-3は図9-1の状態のチップを更にそれぞれ137 \AA および159 \AA 電界蒸発させた後のFIM像である。図9-2(b)は図9-1(a)の特徴を示した模式図であり、図9-2(c)は図9-2(a)の中央部に見えるドメインⅣ中の(321)_{BCT}極(図9-2(b)を参照のこと)近傍の拡大写真であり、また図9-2(d)は図9-2(a)の右端に見える(220)_{FCC}極(図9-2(b)参照)近傍の拡大写真である。図9-2(a)、(b)および図9-3では、幅20~40 \AA の帯状領域が規則ドメインを貫いて左右に走っているのが判る。(図9-2(b)に太い矢印で示す。)この帯状領域は次の特徴を持っている。

(1) Ni₄Mo合金のFIM像の特徴である $\langle 110 \rangle_{\text{FCC}}$ 暗帯については第2章で述べたが、これらの写真中で $[\bar{1}10]_{\text{FCC}}$ および $[10\bar{1}]_{\text{FCC}}$ 暗帯は帯状領域の所で切断されており不連続となっている。しかし、 $[01\bar{1}]_{\text{FCC}}$ および $[110]_{\text{FCC}}$ 暗帯は帯状領域の所でも連続である。

(2) FIM写真上で帯状領域は $[01\bar{1}]_{\text{FCC}}$ および $[110]_{\text{FCC}}$ 晶帯と直交している。

* 本章の一部は Japan. J. Appl. Phys. 19 (1980) 2037 に発表。

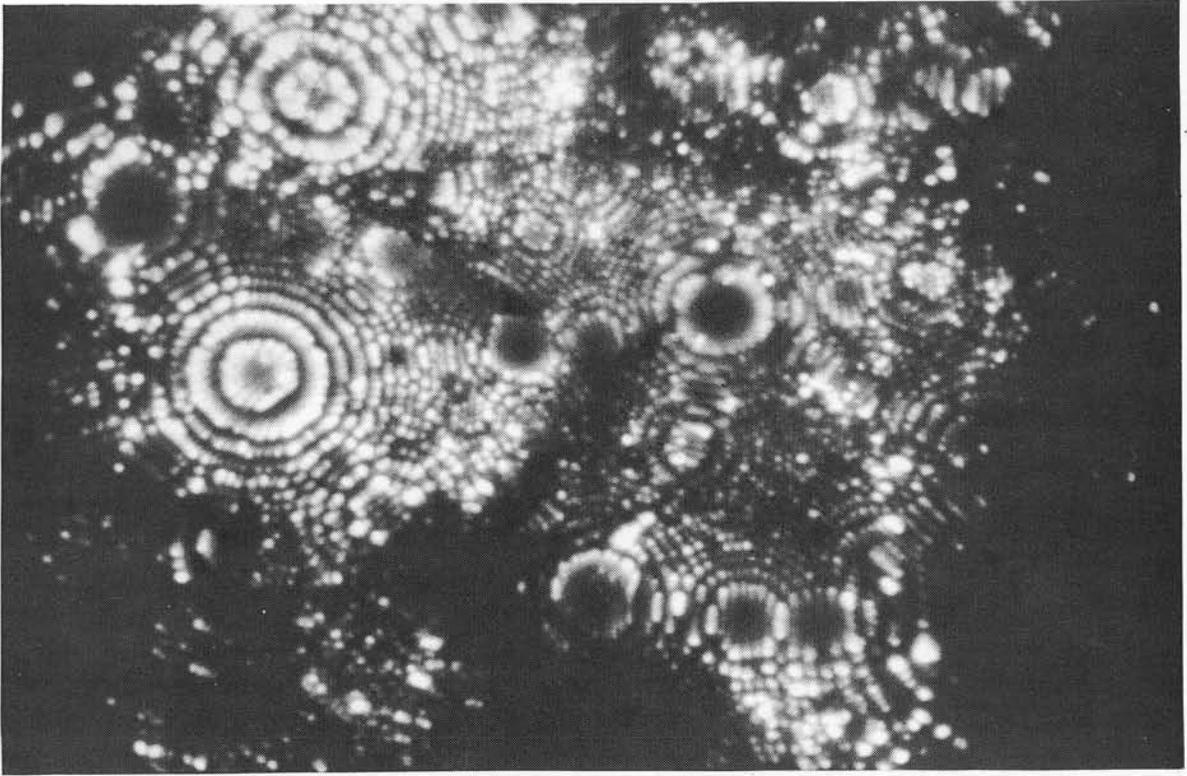


図9-1 次の処理をしたNi₄Mo合金チップのFIM像。1100℃から焼入れ、810℃で310秒間その場焼鈍。411Å電界蒸発、825℃で125秒間その場焼鈍、約20Å電界蒸発。

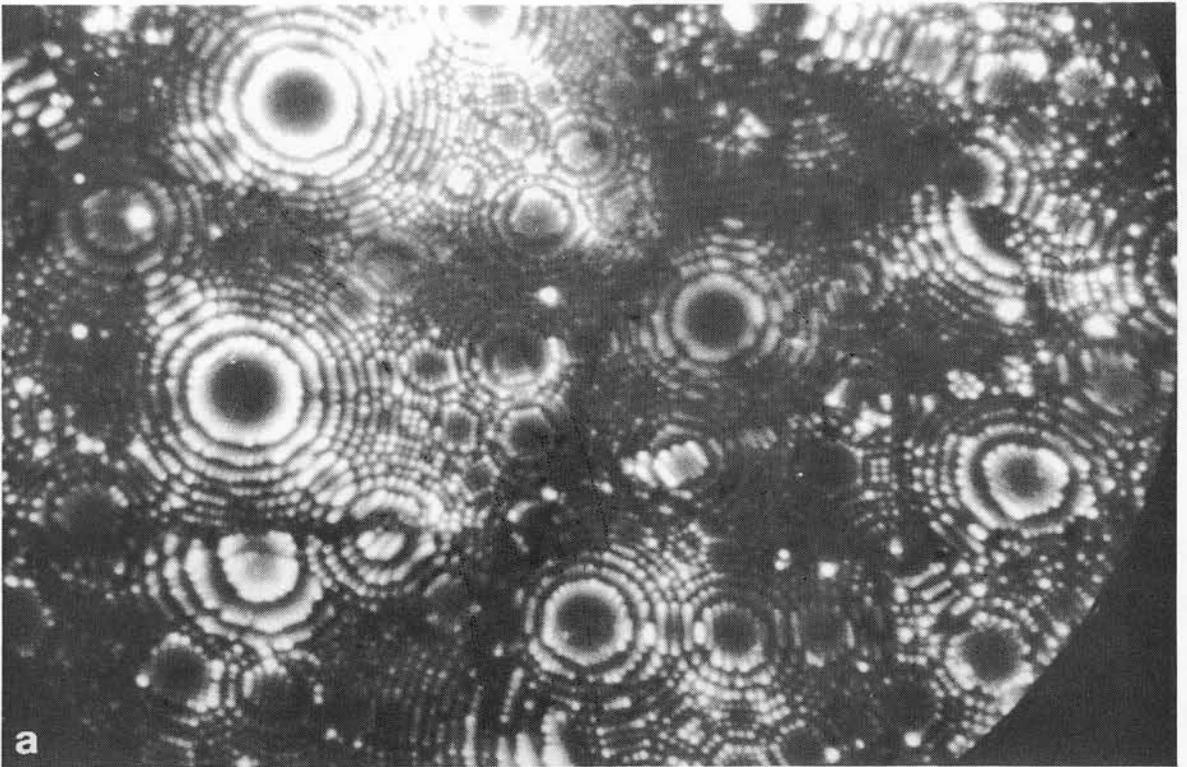


図9-2 (つづく)

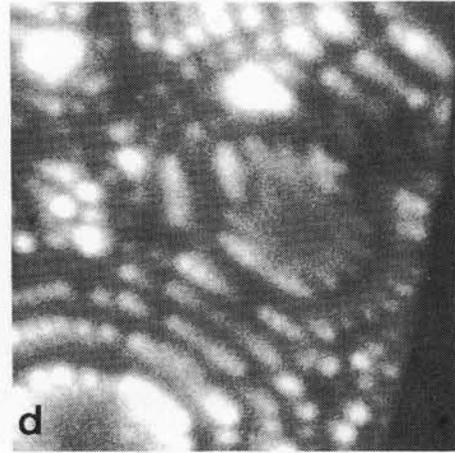
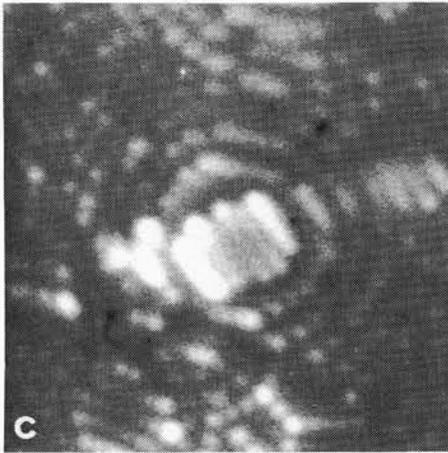
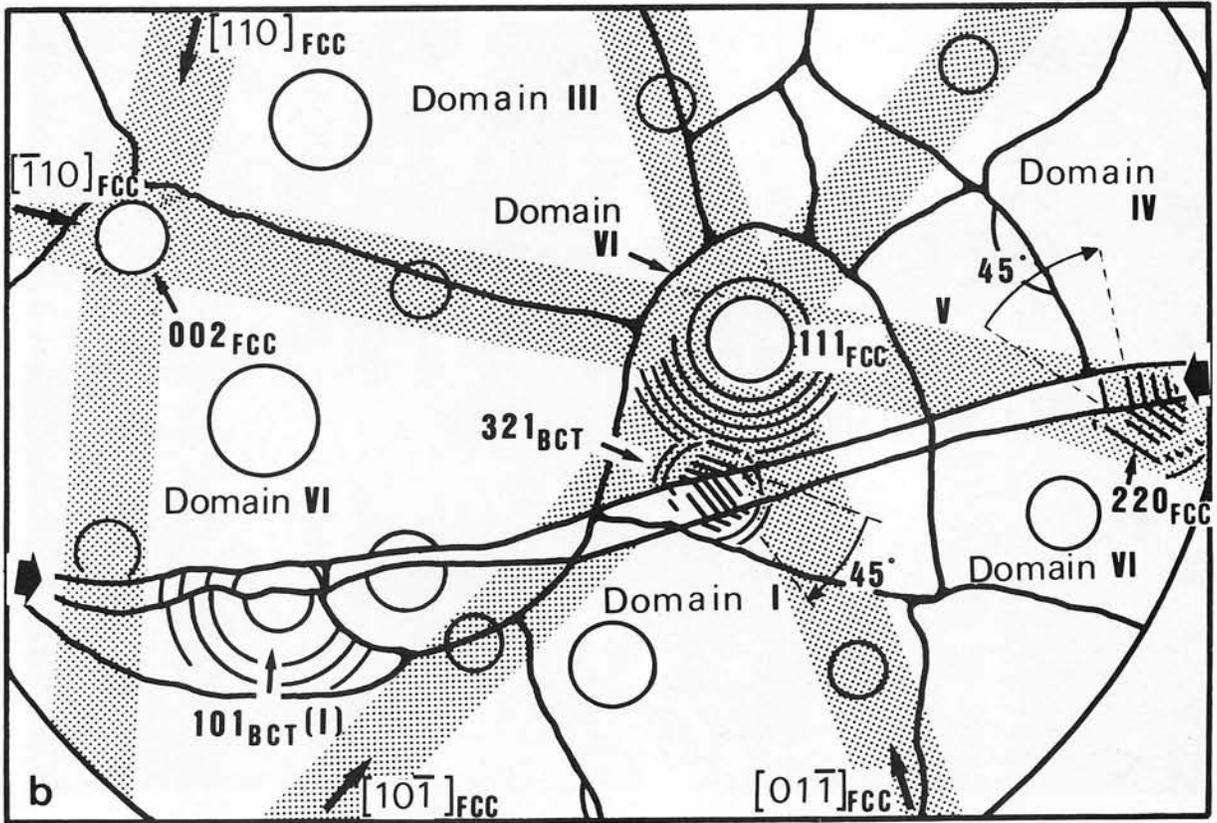


図9-2 (a)図9-1のティップを更に137Å電界蒸発させた後のFIM像。
 (b)図9-2(a)の模式図。(c)(a)中の(321)_{BCT}($\bar{1}10$)面の拡大写真。
 (d)(a)中の(220)_{FCC}面の拡大写真。

(3)図9-2に見られるように、ドメインⅥにおいて(220)_{FCC}極近傍の帯状領域に見られる輝点の列が(220)_{FCC}面上の輝点の列に対して約45度傾いている。 β 相における6種のバリエントの内のどれを選んでも、図9-2のなかの帯状領域の(220)_{FCC}極における輝点列がこのような角度になることは幾何学的に起こり得ない。また、帯状領域における輝点の配列の様子は(220)_{FCC}面の輝点の配列と類似している。

(4)規則化したNi₄Mo合金ティップのFIM像では通常、 β 相の6種のバリエントのどれにおいても、{111}_{FCC}基本格子面の極のステップリングは明瞭に現われ、しかも{111}_{FCC}極周囲のステップリングは{111}_{FCC}極を中心とする同心円となっている。^{3),4)}ところが、観察された帯状領域におけるドメインⅥ中の(321)_{BCT}極近くの輝点列は

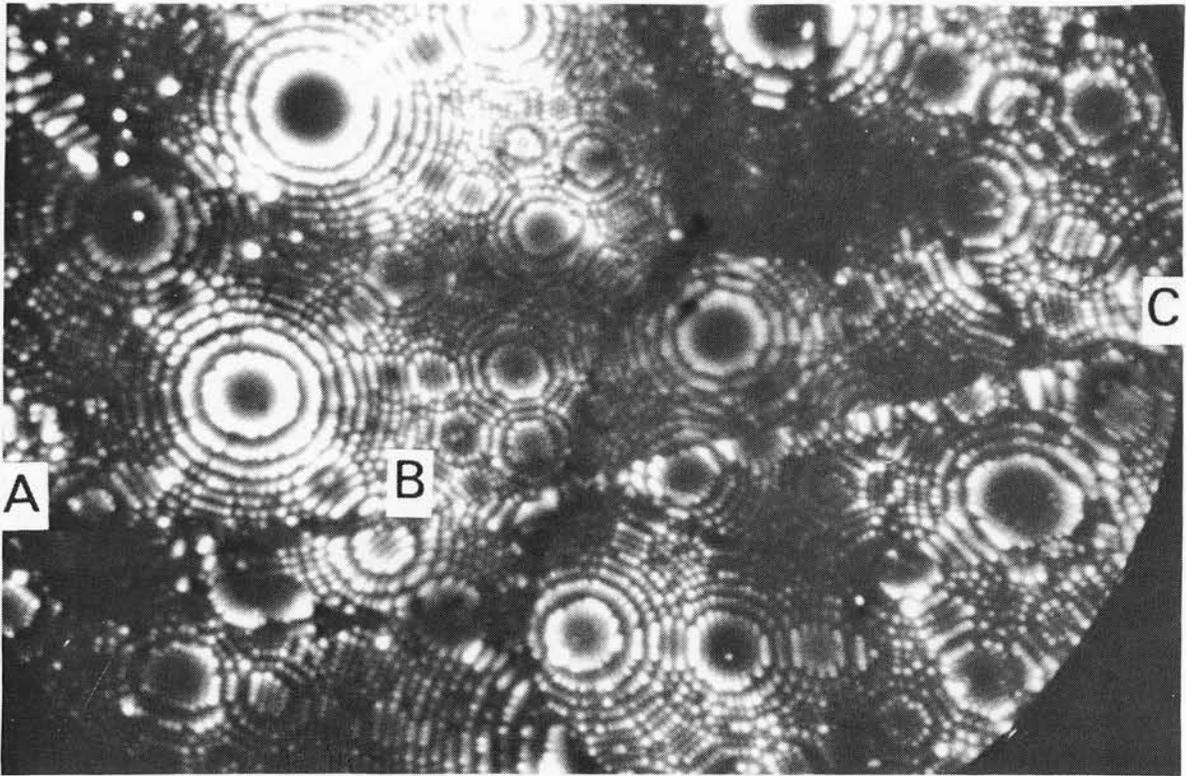


図9-3 図9-2(a)のチップを22Å電界蒸発させた後のFIM像。

(111)_{FCC}極を中心とする同心円の一部をなさず、(321)_{BCT}面の輝点列に対して約45度傾いている。さらにその傾いた輝点列は帯状領域の外側の輝点列と類似しているが輝度が高い。

上記の(1)から(4)の特徴は帯状領域が $(\bar{1}11)$ _{FCC}面を双晶面とするFCC双晶であると仮定するとうまく説明できる。この場合、双晶帯中の $(\bar{2}\bar{2}0)$ _{FCC twin}極がドメインⅦ中の (220) _{FCC}極の位置に来る。ここでFCC双晶基底ベクトルはマトリックスの基底ベクトルを $(\bar{1}11)$ _{FCC}軸に関して180度回転したものを採った。図9-2(a)および図9-3で、帯状領域が (111) _{FCC}極の近傍では円弧状よりむしろ直線状であるのは試料チップの曲率半径が (111) _{FCC}極の附近では大きい^{4),5)}からであろう。

このFCC双晶は図9-1から図9-2(a)に至る未だ電界蒸発最終形状に達していない電界蒸発過程において生じたものと考えられる。これは次の理由に因る。

(i)電界蒸発過程初期の図9-1では双晶帯は見られない。

(ii)電界蒸発前に既にその場焼鈍で生じていた規則ドメインのそれぞれを双晶帯が貫いている。

(iii)電界蒸発最終形状に達して先端が半球状に近くなつたなめらかなFIMチップよりも電界蒸発最終形状に達せずに焼鈍により生じた凹凸が残っているチップの方が電界応力は大きいと考えられる。そのため電界蒸発最終形状に達していないチップの方が塑性変形は起こり易いと考えられる。

(iv)WやIrチップを電界蒸発する際、変形双晶が生じることがあることはよく知られている。^{1),2)}

Saburiら⁶⁾はβ相の6種のバリエントが共存しているようなドメイン構造の規則Ni₄Mo合金を塑性変形させた際の双晶化について研究した。彼等の幾何学的考察によれば、 $\{111\}$ _{FCC}型面内の $a/6 \langle 211 \rangle$ _{FCC}型双晶シアは6種

のバリエントの積層構造を変化させる。どのドメインにおいても、3種の $a/6 \langle 211 \rangle_{\text{FCC}}$ 双晶シアアが働いた時、その結果生じた3つの構造の内2つは元の構造と結晶学的に同等であり、残りの1つは新しい別の構造となる。この構造を β_{T} 構造と呼ぶことにする。 β_{T} ではMo-Mo第1隣接対が生じる。図9-4に β_{T} 構造が生じる様子を模式的に示す。

(a)は β 相のバリエント・ドメインIの構造を表わしている。

紙面が(111)_{FCC}面に相当する。図の平行四辺形は2次元基本単位格子である。(b)の矢印A、BおよびCは(111)_{FCC}面上の双晶シアアを示している。(a)のドメインIに双晶シアア-Aが働くと、(c)に示すように結晶構造が β_{T} に変化する。このようにして生じた β_{T} を $\beta_{\text{T}}(I, [11\bar{2}], (111))$ と表わすことにする。括弧の中のIは双晶シアアが加わる前のバリエント、 $[11\bar{2}]$ は双晶シアア- \bar{A} の方向、(111)は双晶シアアの起こる結晶面であり、指数はいずれもFCC構造に基づくものである。(c)で明確に判るようにMo-Mo第1隣接対ができる。他の $\{111\}_{\text{FCC}}$ 型面でも双晶変形の様子は同様である。

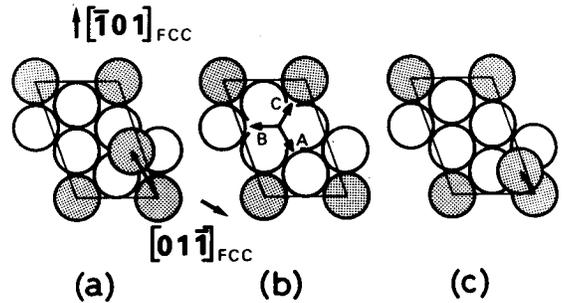


図9-4 (a)バリエント・ドメインIの構造。紙面が(111)_{FCC}面に対応する。(b)(111)_{FCC}面上の双晶シアアの方向。A: $[11\bar{2}]_{\text{FCC}}$ 、B: $[1\bar{2}1]_{\text{FCC}}$ 、C: $[\bar{2}11]_{\text{FCC}}$ 。(c)双晶シアア-A ($a/6 [11\bar{2}]_{\text{FCC}}$)により生じた β_{T} 構造($\beta_{\text{T}}(I, [11\bar{2}], (111))$)。影を付けた丸はMo原子を表わし、白丸はNi原子を表わす。(a)と(c)中の矢印は一つ上の原子層への並進ベクトルである。

FCC双晶格子を規準にとってYamamotoら³⁾が開発した規則ドメインの方位を同定する方法を拡張すれば、変形双

晶を含むNi₄MoタイプのFIM像の解析は可能となる。しかしながら、双晶帯の幅が狭い場合は、高指数面の輝点の配列の様式などの特徴を考慮して解析を行なう必要が生じる。従ってこのようにして図9-2および図9-3のFIM像の解析を以下で行なう。

($\bar{1}11$)_{FCC}面上の双晶シアアは $a/6 [\bar{1}21]_{\text{FCC}}$ 、 $a/6 [\bar{1}1\bar{2}]_{\text{FCC}}$ および $a/6 [211]_{\text{FCC}}$ である。表9-1には、ドメインVIに上記3種のシアアが働いて生じるバリエントまたは構造、ドメインVIの(321)_{BCT}極と位置が一致する新しいドメインの極の指数、ドメインVI(321)_{BCT}最上原子層の輝点列の方向と新しく生じたドメイン中の輝点

表9-1 ドメインVIに($\bar{1}11$)_{FCC}面上の3つの $\langle 211 \rangle_{\text{FCC}}$ 型双晶シアアが加わった時の変化。表中の「一致する極」とは、シアアが働く前のドメインVI中の(321)_{BCT}極の位置にくるべき、シアア後の新しいドメイン中の極を意味し、「輝点列の方向」は、その極と対応する新しい原子面の輝点列の方向 $[uvw]_{\text{FCCtwin}}$ を意味する。更に、「角度」は(321)_{BCT}($\bar{1}11$)面における輝点列の方向 $[11\bar{2}]_{\text{FCC}}$ と $[uvw]_{\text{FCCtwin}}$ とのなす角度である。

Case	Imaged species	Shear	After shear	Congruent pole	[uvw]	Angle***
A	Mo				$[3\bar{1}\bar{6}]_{\text{FCCtwin}}$	93.3°
B	Ni,* Mo	$[\bar{1}\bar{2}1]_{\text{FCC}}$	(VI, $[\bar{1}\bar{2}1]$, ($\bar{1}11$))	$(\bar{1}0\ 15\ 3)_{\beta_{\text{T}}}$ **	$[12\bar{1}]_{\text{FCCtwin}}$	45.2°
C	Mo	$[\bar{1}1\bar{2}]_{\text{FCC}}$	VI _T	$(\bar{1}3\ \bar{1}4\ 3)_{\text{BCT}}$	$[3\bar{1}\bar{6}]_{\text{FCCtwin}}$	93.3°
D	Mo	$[211]_{\text{FCC}}$	I _T	$(321)_{\text{BCT}}$	$[12\bar{1}]_{\text{FCCtwin}}$	45.2°

*Because no result of FIM observation of Ni₄Mo with the β_{T} -structure has yet reported, the possibility that both Ni and Mo might contribute to imaging still remains.

**These indices are written with respect to the triclinic lattice of the β_{T} -structure whose base vectors are $\mathbf{a}'' = (1/2)(-\mathbf{a} + 2\mathbf{b} - 3\mathbf{c})$, $\mathbf{b}'' = (1/2)(2\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})$, $\mathbf{c}'' = (1/6)(\mathbf{a} - 4\mathbf{b} - \mathbf{c})$, where \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} are the base vectors of the original (matrix) FCC lattice, neglecting lattice distortion.

***Angles were measured clockwise with respect to $[11\bar{2}]_{\text{FCC}}$ direction.

列のなす角度などを示す。この表でローマ数字に付けた添字TはFCC双晶に基づく β 相のパリアントを示す。図9-5は $(321)_{\text{BCT}}(\text{M})$ 、 $(\bar{1}0\ 15\ \bar{3})_{\beta\text{T}}$ (M , $[\bar{1}\bar{2}1]$, $(\bar{1}11)$)、 $(\bar{1}\bar{3}\ \bar{1}\bar{4}\ \bar{3})_{\text{BCT}}(\text{M}_\text{T})$ および $(\bar{3}\bar{2}\bar{1})_{\text{BCT}}(\text{I}_\text{T})$ の最上原子層の原子配列を示す。(a)でのMo原子列の方位はFCC格子に基づいて指数付けしており、(b)~(d)ではFCC双晶格子に基づいて指数付けしている。(b)~(d)における面のMo原子列の方向と $(321)_{\text{BCT}}(\text{M})$ 面上のMo原子列の方向である $[11\bar{2}]_{\text{FCC}}$ とがなす角も(b)~(d)に合せて示してある。表9-1および図9-5より、BおよびDの場合が上述のFIM像の特徴(4)と一致する。しかし、

Bの場合は次の理由により除外される。すなわち、 $(\bar{1}0\ 15\ \bar{3})_{\beta\text{T}}$ 面は $(\bar{3}\bar{2}\bar{1})_{\text{BCT}}(\text{I}_\text{T})$ 面に比べて面間隔が5分の1であり、従って、 $(\bar{1}0\ 15\ \bar{3})_{\beta\text{T}}$ 極は $(\bar{3}\bar{2}\bar{1})_{\beta\text{T}}(\text{I}_\text{T})$ 極よりもステップリングがずっと小さくなる筈である。しかるに $(321)_{\text{BCT}}(\text{M})$ 極と位置が一致する新ドメインの極は $(321)_{\text{BCT}}(\text{M})$ 極とステップリングの大きさが同程度である。故にDの場合のみが適する。この結論は、次の2つの点から見ても妥当である。すなわち、Dの場合の $(\bar{3}\bar{2}\bar{1})_{\text{BCT}}(\text{I}_\text{T})$

面は $(321)_{\text{BCT}}(\text{M})$ 面と同じ $\{321\}_{\text{BCT}}$ 型面であるので、両面における原子配列は同じである。また、 $(\bar{3}\bar{2}\bar{1})_{\text{BCT}}(\text{I}_\text{T})$ 極は $(321)_{\text{BCT}}(\text{M})$ 極に比較して $\{111\}_{\text{FCC}}$ 暗領域から遠くに在るので、輝点列はより明るくなる。これらのことはFIM像の特徴(4)の後半部をよく説明している。故に、このFCC双晶は $(\bar{1}11)_{\text{FCC}}$ 面上の $a/6[211]_{\text{FCC}}$ 双晶シアーにより生じたと結論できる。

次に、この $(\bar{1}11)_{\text{FCC}}$ 面上の $a/6[211]_{\text{FCC}}$ 双晶シアーが試料に働いたとした場合、 $(220)_{\text{FCC}}$ 極近傍の輝点の配列に関する特徴(3)もうまく説明できることを示そう。このシアーが働いた際の構造の変化を表9-2および図9-6に示す。 $(220)_{\text{FCC}}$ 極近くの双晶帯は双晶が生じる以前に在った規則ドメインの中央を貫いておらずに端を通っているので、双晶化する前の規則ドメインの方位は不明である。従って、表9-2および図9-6では6種のすべてのパリアントで $(\bar{1}11)_{\text{FCC}}$ 面上の $a/6[211]_{\text{FCC}}$ シアーが働いた結果について示した。図9-6(e)には、参考として図9-2の $(220)_{\text{FCC}}$ に相当するドメインMの $(132)_{\text{BCT}}$ 面上の原子配列を示した。図9-6(e)のMo原子列の方向はFCCマトリックス格子に基づいて表わした。また、図9-6(a)~(d)はFCC双晶格子に基づいて表わしてある。 $(\bar{2}\bar{2}0)_{\text{FCC}}\text{twin}$ 面に対応する各原子面(図9-6(a)~(d))のMo原子列の方向と $(132)_{\text{BCT}}(\text{M})$ 面のMo原子列の方向、 $[\bar{1}\bar{1}2]_{\text{FCC}}$ とがなす角も合せて示した。図9-2の $(\bar{2}\bar{2}0)_{\text{FCC}}\text{twin}$ 近傍の原子配列と図9-6を比較すると、図9-6(a)の $(\bar{1}\bar{3}\bar{2})_{\text{BCT}}(\text{M}_\text{T})$ の場合が上述のFIM像の特徴(3)と一致することが判る。従って、 $(220)_{\text{FCC}}$ 極のとなりのFCC双晶の傾

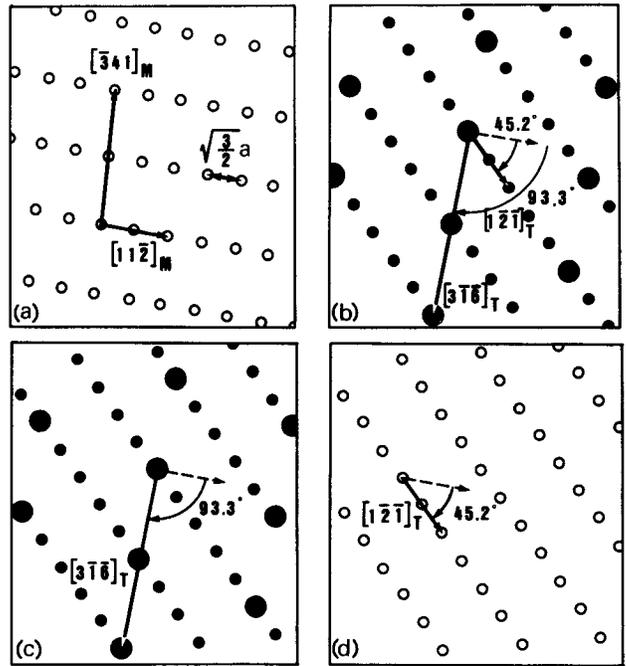


図9-5 最上原子層の原子配列。

(a): $(321)_{\text{BCT}}(\text{M})$ (シアーの前)、(b): $(\bar{1}0\ 15\ \bar{3})_{\beta\text{T}}$ (シアー $a/6[\bar{1}\bar{2}1]_{\text{FCC}}$ の後。表9-1のAとBの場合に対応) (c): $(\bar{1}\bar{3}\ \bar{1}\bar{4}\ \bar{3})_{\text{BCT}}(\text{M}_\text{T})$ (シアー $a/6[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]_{\text{FCC}}$ 、Cの場合に対応) (d): $(\bar{3}\bar{2}\bar{1})_{\text{BCT}}(\text{I}_\text{T})$ (シアー $a/6[211]_{\text{FCC}}$ の後。Dの場合に対応) 図で、白丸はMo原子かNi原子のいずれかを示し、大きい黒丸はMo原子、小さい黒丸はNi原子を示す。(a)中の原子列の方位はFCC格子を規準にしており(添字Mで表示)、(b)~(d)中の原子列の方位はFCC双晶格子を規準にしている(添字Tで表示)(b)~(d)中の破線の矢印は $(321)_{\text{BCT}}(\text{M})$ 面のMo原子列の方向、 $[11\bar{2}]_{\text{FCC}}$ を示している。(a)中の $[\bar{3}41]_{\text{FCC}}$ は参考のため示した。

表9-2 ($\bar{1}11$)_{FCC} 面上の双晶シアア $a/6 [211]$ _{FCC} が働いたときの規則相の6種のバリエントの構造変化。表中の「角度」は新しいドメイン中の $(\bar{2}\bar{2}0)$ _{FCCtwin} 面に対応する面上の Mo 原子列の方向と (132) _{BCT(V)} ((220) _{FCC}) 面上の Mo 原子列の方向とのなす角度である。

Domain before shear	I	II	III	IV	V	VI
Domain after shear	VI _T	II _T	β_T	β_T	V _T	I _T
Pole corresponding to $(\bar{2}\bar{2}0)$ _{FCCtwin}	$(\bar{1}\bar{3}\bar{2})$ _{BCT}	$(\bar{4}\bar{2}0)$ _{BCT}	$(\bar{5}01)$ _{β_T} *	$(\bar{4}3\bar{1})$ _{β_T} **	$(13\bar{2})$ _{BCT}	$(\bar{2}40)$ _{BCT}
Direction of Mo atom rows***	$[\bar{1}12]_T$	$[001]_T$	$[\bar{1}\bar{1}2]_T$	$[\bar{1}\bar{1}1]_T$ $[\bar{1}\bar{1}4]_T$	$[\bar{1}\bar{1}2]_T$	$[001]_T$
Angle†	38.9°	74.2°	109.5°	128.9° 54.7°	109.5°	74.2°
Correspondence to Fig. 9-6	(a)	(b)	(c)	(d)	(c)	(b)

*On the basis of a triclinic lattice whose base vectors are $a'' = -(1/2)(2a + 3b - c)$, $b'' = -(1/2)(a - b + 2c)$, $c'' = -(1/6)(-4a + b + c)$.

**On the basis of a triclinic lattice whose base vectors are $a'' = -(1/2)(3a + b + 2c)$, $b'' = -(1/2)(a + 2b - c)$, $c'' = (1/6)(-4a + b + c)$.

***Indices are based on the FCC twin lattice.

†Angles were measured clockwise with respect to $[\bar{1}12]_{FCC}$ direction (refer to Fig. 9-6).

域は双晶化前にはドメイン I であったと言える。

FCC 双晶が $a/6 [211]$ _{FCC} 双晶シアアにより生じたという上述の結論は次のことを意味する。すなわち、双晶帯によって2つに分割されたFIM像(図9-2(a)および図9-3)の上側に相当する試料の先端部分が根本部分に対して $a/6 [211]$ _{FCC} 双晶シアアによりずれ、その結果試料ティップは延びる方向に変形した。この様子を図9-7に模式的に示す。双晶帯の幅が約40Åであることを考慮すると、ずれの量は約30Åと見積られる。高電界下にある金属(合金)ティップはティップ表面の法線方向の電界応力のため引き延ばされるような合力を受ける。上述したずれの方向 $[211]$ _{FCC} はこの事と矛盾しない。

上の議論では図9-2(a)の帯状領域がすべてFCC双晶であるかのように扱ってきたが、図9-2(a)の帯状領域の左側約3分の1はFCC双晶ではないと考えられる。この理由を以下に示す。図9-2(a)の左側のドメイン I に接している帯状領域内にドメイン I の (101) _{BCT} 極と同じ程度の大きさのステップリングを持つ極がこの極のとなりて在る。上述した3通りの双晶シアアのどれをドメイン I に働かせても、 (101) _{BCT}(I)の近くに面間隔が同程度の極が来ることは幾何学的にあり得ない。更に、もし帯状領域の左側3分の1の部分がFCC双晶帯

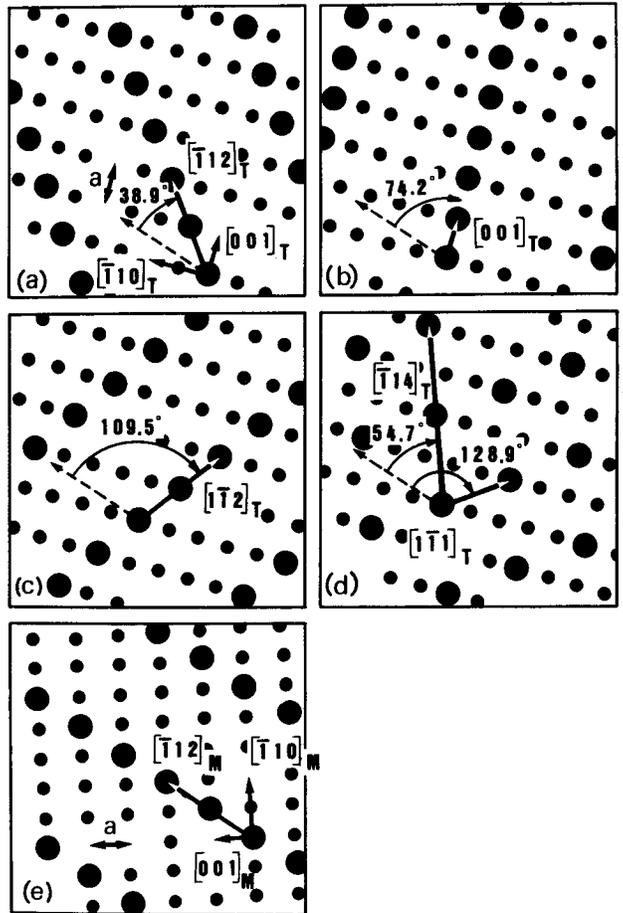


図9-6 (a)~(d)規則相の各バリエントに $(\bar{1}11)$ _{FCC} 面上の $a/6 [211]$ _{FCC} 双晶シアアが働いた後の $(\bar{2}\bar{2}0)$ _{FCCtwin} 面の最上原子層の原子配列。表の9-2も参照のこと。(a): $(\bar{1}\bar{3}\bar{2})$ _{BCT}(VI_T)、(b): $(\bar{4}\bar{2}0)$ _{BCT}(II_T)及び $(\bar{2}\bar{4}0)$ _{BCT}(I_T)、(c): $(\bar{5}01)$ _{β_T} (III, $[211]$, $(\bar{1}11)$)及び $(\bar{1}\bar{3}\bar{2})$ _{BCT}(V_T)、(d): $(\bar{4}\bar{3}\bar{1})$ _{β_T} (IV, $[211]$, $(\bar{1}11)$)。 (e)は (220) _{FCC} に対応する (132) _{BCT}(V)面の最上原子層の原子配列。

だとすれば、 $(\bar{1}01)_{\text{FCC}}$ twin 暗帯が $(101)_{\text{BCT}}$ (I) 極近くの帯状領域中に現われる筈である。しかしながら、帯状領域のこの位置には暗帯は認められない。従って、帯状領域の左側 3 分の 1 は FCC 双晶ではないと結論できる。

$(101)_{\text{BCT}}$ (I) 極のステップリングの喰い違いは、この位置に存在する逆位相境界 (APB) または積層欠陥に因ることが考えられる。FIM 像から APB ベクトルを決定する方法^{7),9)}を用いると、ステップリングにずれを生じる原因である格子のずれベクトルの $(101)_{\text{BCT}}$ 面の法線方向成分を図 9-2(a) から求めることができる。その結果、ずれベクトルの $(101)_{\text{BCT}}$ 面の法線方向成分は、 $(101)_{\text{BCT}}$ 面の Mo 原子面間隔を単位として、 $0.796 (= 4/5)$ と見積られた。もし、 $(\bar{1}11)_{\text{FCC}}$ 面であるとすれば、上記のずれは次の 3 通りの方法で起こり得る。

- (i) 1 本の $a/2 [101]_{\text{FCC}}$ 転位がこの面上を動く場合。
- (ii) 3 本の $a/2 [0\bar{1}1]_{\text{FCC}}$ 転位が同一面上を動く場合。
- (iii) 4 本の $a/2 [110]_{\text{FCC}}$ 転位が同一面上を動く場合。

しかし、上記 3 種の転位の内の 1 種と $a/6 \langle 211 \rangle_{\text{FCC}}$ 型部分転位の組合せでは、上述のずれは生じない。ところで、上の(ii)や(iii)の考えは次のことに基づいている。すなわち、多数の $a/2 \langle 110 \rangle_{\text{FCC}}$ 型転位は同一の $\bar{1}11$ 面上を通り易いと考えられる。¹⁰⁾ これは一度転位が通ればそこには APB が生じるので、新しい転位も APB 上を動く方が動き易いからである。このようにして、APB が再度無くなるまで多数の転位が同一 $\bar{1}11$ 面上を通ることになる。従って、上記ずれは APB* の存在に因るものであり、積層欠陥に因るものではないと結論できる。

Ruedlら¹⁰⁾は Ni_4Mo 合金において $\pm 1/5 [120]_{\text{BCT}}$ および $\pm 1/5 [\bar{2}10]_{\text{BCT}}$ の 4 つの APB ベクトルのみが相互に独立であることを示している。よって、 $(101)_{\text{BCT}}$ (I) 面の法線方向成分が $4/5$ となる APB ベクトルは $1/5 [\bar{1}\bar{2}0]_{\text{BCT}}$ (I) (FCC 格子に基づいて表わせば $a/2 [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{FCC}}$) である。ついでながら、もしこの APB 面が $(\bar{1}11)_{\text{FCC}}$ 面であるなら、APB を狭んで Mo 原子同士が第 1 隣接の位置に来ることはない。

ずれは FIM ティップが電界応力に適応するように起ると考えられるから、図 9-2 で見られる APB は Burgers ベクトルが $(101)_{\text{BCT}}$ (I) 法線 ($[3\bar{1}5]_{\text{FCC}}$) と上記 3 種の転位の内最も小さい角をなす $a/2 [101]_{\text{FCC}}$ 転位の運動により生じたと考えるのが妥当であろう。 $[101]_{\text{FCC}}$ 方向のずれは、双晶シアア方向である $a/6 [211]_{\text{FCC}}$ シアアと $a/6 [1\bar{1}2]_{\text{FCC}}$ シアアの重畳であると考えられることもできる。

高温 α 相領域から焼入れた Ni_4Mo 合金試料を 800°C で 300 秒間焼鈍した後圧縮すると、塑性変形は双晶化と $\bar{1}11$ の 2 つの様式で起ることを Saburiら⁶⁾は見出している。彼らの熱処理条件と類似の条件で焼鈍した FIM ティップにおいて、

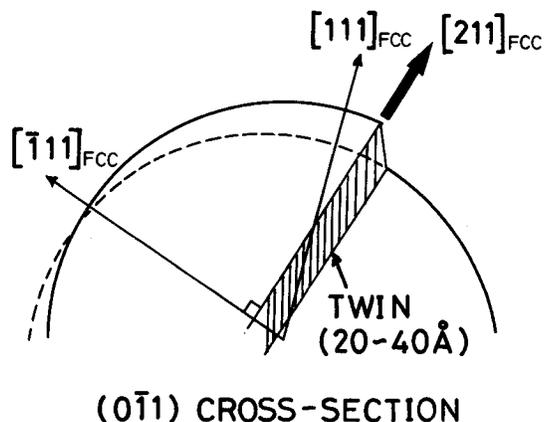


図 9-7 FIM ティップの電界応力による双晶変形。図は試料の $(0\bar{1}1)_{\text{FCC}}$ 断面の模式図。この図では簡単のためティップ頂点附近は半球状に描いているが、実際は焼鈍の際のファセティングにより多面体に近い形状となっている。 $[211]_{\text{FCC}}$ 方向のずれの量は約 30Å である。

* 図 9-2(a)に見られる APB が熱的に生じたという可能性は除外できる。なぜなら APB が熱的に生じたとすれば、この APB の上側の帯状領域の部分は他のドメインと比較して余りにも小さすぎるからである。このことは図 9-1 から図 9-2(a)に至る電界蒸発過程の各段階でも言える。

塑性変形が双晶化とじりの2つの様式で起るといふ本FIM観察結果は彼らの圧縮試験結果と矛盾しない。塑性変形の様式がFIMチップ内で場所によって異なるという現象の原因として、一軸引張り(圧縮)の場合と違い試料内の場所により $(\bar{1}11)_{\text{FCC}}$ 面上でシアア方向や強さが変ることが考えられる。もう1つ原因として考えられるのは、 β_{T} 構造の内部エネルギーは β 構造のそれよりかなり大きいと思われるので、双晶化のとき試料中に β_{T} 構造に変化するような方位のバリエーションがあると、そのドメインの近くでは双晶変形するよりも、変形様式を変えてじり変形した方がエネルギー的に有利になるかもしれないということである。なぜなら、もしじりによりエネルギーの高いMo-Mo第1隣接対が生じたとしても、その対の数は β_{T} 構造におけるものよりも少ないと考えられるからである。

本試料における変形様式の多様性が上記のどちらの原因によるのかは明らかでない。いずれにせよ、図9-2(a)でドメインIと帯状領域の境界が波状になっていることや図9-3に見られるように帯状領域が点CからBに近づいて行くにつれ幅が狭くなり、AとBの間では殆んど零になっていることは、複雑な応力状態を反映していると思われる。

9. 4 結 論

本章では、その場焼鈍して規則化した Ni_4Mo 合金試料チップのFIM像に現われた帯状領域について、不規則FCC構造と規則 D1_a 構造の結晶学的関係を利用して解析した。その結果、次のことが明らかとなった。

帯状領域はその場焼鈍によっていびつになったチップを電界蒸発させる間に電界応力によって生じたものである。FIM像における帯状領域の大部分は規則構造を無視したFCC構造を規準にしたとき、その外の部分と双晶関係にあり、主として β 相の規則ドメインから成っている。この双晶は $a/6 [211]_{\text{FCC}}$ 双晶シアアにより生じた。また、帯状領域の一部では $a/2 [101]_{\text{FCC}}$ じり転位により生じたと思われる逆位相境界が見出された。従って、電界応力による塑性変形は双晶変形とじり変形の2つの様式で起ったと考えられる。

〈参 考 文 献〉

- 1) E. W. Müller and T. T. Tsong : *Field Ion Microscopy* (American Elsevier, New York, 1969).
- 2) K. M. Bowkett and D. A. Smith : *Field-Ion Microscopy* (North-Holland, Amsterdam, 1970).
- 3) M. Yamamoto, M. Futamoto, S. Nenno and S. Nakamura : *J. Phys. Soc. Japan* 36 (1974) 1330.
- 4) M. Yamamoto, S. Nenno, M. Futamoto and S. Nakamura : *Japan. J. Appl. Phys.* 11 (1972) 437.
- 5) M. Yamamoto, M. Futamoto, S. Nenno and S. Nakamura : *Japan. J. Appl. Phys.* 13 (1974) 1461.
- 6) T. Saburi, H. Fujii and S. Nenno : *J. Phys. Soc. Japan* 35 (1973) 1386.
- 7) G. V. Mochalova and L. P. Potapov : *Phys. Met. & Metallogr.* 36 (1973) No.4, 178.
- 8) M. Yamamoto : *24th Intern. Field Emission Symp.* (Oxford Univ., 1977) P.56.
- 9) 山本雅彦, 稔野宗次 : *金属物理セミナー* 3 (1978) 81.
- 10) E. Ruedl, P. Delavignette and S. Amelinckx : *Phys. Status Solidi* 28 (1968) 305.

第10章 総 括

本研究は、規則格子合金表面近傍での規則化に対する知見を得るため、電界イオン顕微鏡(FIM)による実験的およびIsing型モデルのBragg-Williams近似に基づく理論的側面から、主として規則格子合金の一例であるNi₄Mo合金について行なわれたものである。

第1章では、本研究の目的と意義について述べ、本研究に関連のある基礎的事項について説明した。

第2章では、高温 α 相領域から焼入れたNi₄Mo合金の表面近傍規則化の様子についてFIMにより調べた。その結果、 T_c 直下の温度では表面で選択的な規則化が起こり、規則化は表面方位に強く依存し、数分間の焼鈍で{200}_{FCC}と{111}_{FCC}ファセットで円盤状規則ドメインが生じることが明らかとなった。また、C型TTT曲線の鼻の温度近傍では表面で低規則度の層が生じることが明らかにした。その層より内側では規則ドメインサイズが変化する領域が存在することを見出した。また、電界蒸発により規則相を表面に露出させた合金を同じ温度範囲で焼鈍した場合も、表面で規則度が低下することが判明した。このような表面近傍の規則度の低下は鼻の温度の60~70°C上の温度でも見出された。鼻の温度の下80~150°Cでは、ティップ頂点附近の表面でファセッティングと強い関連性のある表面規則化が起こることが判った。また、鼻の温度の約80°C下では、FIMティップの柄寄りの表面でも規則化が起こり、内部に向かって柱状に発達することが見出された。少なくとも T_c から鼻の温度の下部までの温度範囲では、表面から100Å以上内部では規則化の様子は本質的にバルクと同じであって、鼻の温度より高温では規則相は不均一核生成・成長し、鼻の温度以下では均一核生成・成長することが明らかとなった。

第3章では、高温 α 相領域から焼入れたNi-16.6at%W合金の表面近傍Ni₄W型規則化の様子をFIMにより調べた。その結果、包析温度の直下では表面で選択的な規則化が起こり、規則化は表面方位に強く依存することが明らかとなった。しかしながらNi₄Mo合金の場合と異なり、{420}_{FCC}表面で盤面が{110}_{BCT}面である円盤状Ni₄Wドメインが生じることが判った。統計学的考察の結果、1つの{420}_{FCC}ファセットで円盤状規則ドメインが発生する際の緩和時間は 520 ± 260 秒であり、ドメインの厚さ方向の成長速度は 0.10 ± 0.08 Å/秒であると評価された。包析温度の下50~90°Cの温度範囲では、Ni₄Mo合金の場合と同様、表面近傍で低規則度の領域が生じることが明らかとなった。また、電界蒸発により規則相を表面に露出させた試料を同じ温度範囲で焼鈍した場合も表面で規則度が低下することが判った。更に、包析温度の直下では{111}_{FCC}面でNi原子の表面偏析の結果と思われるオーバーレイヤーが見出された。

第4章では、Ni₄Mo合金ティップを種々の温度で焼鈍し、その外形変化をFIMにより調べた。その結果、バルク状態のNi₄Mo合金で實際上、規則化が起こらないような T_c の近傍および低温(~500°C)では、Ni₄Moの不規則状態の結晶構造であるFCC構造に対応するファセッティングが起こることが明らかとなった。また、ホモログス温度が $0.5T_m$ では、Ni₄Mo合金のファセッティングを起こす面はIrの同温度のそれと同じであることが判った。更に、ファセッティングを起こす面は温度により若干異なることが見出された。 T_c より100~170°C下の温度(670~600°C)では、規則化と強い関連性のあるファセッティングが起こり、結晶学的考察の結果ファセット面は規則相の各バリエーションの{211}_{BCT}規則格子面であることが判った。

第5章では、規則格子合金ティップのファセッティングに関するモデル的考察を行ない、Ni₄Mo合金ティップのファセッティングの機構について検討した。その結果、ファセッティングと表面規則化の関係は2つのタイプに分類できることが判った。1つはFCC構造に対応するファセットが生じた後、そのファセット面に規則相が核生成するものであり、

他の1つは規則化とファセッティングが同時に協動的に起こるものである。前者は T_c 直下の温度で起こり、後者は T_c より100~170℃下の温度で起こる。

第6章では、 $D1_a$ 型 A_4B 合金の表面エネルギーをブローンボンドモデルに基づいて理論的に求め、 Ni_4Mo および Ni_4W 合金について、既知の Ni 、 Mo および W のMorseポテンシャル関数、規則化エネルギー比および昇華エネルギーの値から原子間相互作用エネルギーを推定し、表面エネルギー等高線図を作成し、平衡形状を求めた。その結果、完全不規則状態では表面エネルギーの異方性はFCC対称性を持ち、平衡形状はFCC対称性を示すことが判った。また、規則化すると平衡形状は著しく異なったものとなるが、完全規則状態でもBCT(BCC)単体金属の平衡形状とは異なり、BCT(BCC)単体金属の平衡形状の特徴とFCC単体金属の平衡形状の特徴を合せた様な形状となることが判った。

第7章では、単体物質の核生成に関するTurnbullとFisherの現象論的理論を $D1_a$ 型 A_4B 合金における規則相の核生成に拡張し、Bragg-Williams近似を用いてバルクと表面における核生成速度の式を求めた。そして、 Ni_4Mo 合金のバルクと基本格子面に平行な表面について、第6章で推定した原子間相互作用エネルギーを用いて数値計算を行った。その結果、C型TTT曲線の鼻の温度に相当する、バルクで核生成速度が極大となる温度より高温では、表面の方が核生成速度はバルクより大きいことが明らかとなった。核生成速度は著しく表面方位に依存し、 $\{200\}_{FCC}$ 表面で最も核生成速度が大きく、次いで $\{111\}_{FCC}$ 表面であることが判った。また、バルクで核生成速度が極大となる温度附近ではバルクの方が表面より核生成速度が大きいことが判った。これらのことは、第2章の結果を定性的に説明している。しかしながら、Bragg-Williams近似の不充分性のため、核生成速度が極大となる温度は約 $0.82T_c$ であり実測値 $0.90T_c$ と一致しないことが判った。より高度の近似法を用いることにより、この不一致は克服できると考えられる。規則相の核生成の性質は高温と低温とで異なり、高温では古典的核生成の性質を含み、低温では均一規則化の性質を含むことが判った。この境界の温度はBragg-Williams近似では $0.8286T_c$ である。

第8章では、Bragg-Williams近似を用いて $D1_a$ 型 A_4B 合金の表面近傍の熱的平衡規則度を表わす式を理論的に導出した。更に、第6章で推定した原子間相互作用エネルギーの値を用いて Ni_4Mo 合金に関する数値解を求め、平衡規則度の温度依存性と表面からの深さ依存性を調べた。その結果、表面偏析が起こらない場合は表面近傍の規則度がバルクのものより低く、その度合は T_c に近い程大きく、またバルクより低規則度の表面領域の厚さも厚くなることが判った。更に、表面規則度は表面方位により異なることが明らかとなった。表面偏析が起こることを許した場合、原子間の準化学的相互作用のみを考えると Ni 原子が強い表面偏析を起こすことが判ったが、 Ni と Mo の原子半径の差に基づく弾性歪をも考慮した場合、表面偏析は起こらないか、又はどちらかの原子の表面偏析が起ってもそれは弱いものであることが判った。一方、 $Ni-W$ 合金では両方の効果を考えに入れても、なお Ni の表面偏析が起こり得ることが判った。このことは第3章の実験結果と矛盾しない。

第9章では、焼鈍により外形変化が起った規則 Ni_4Mo 合金チップにおいて、その形状のいびつさゆえに、電界蒸発中に生じた変形双晶のFIM像について、その解析方法を提案し、双晶シアア方向などについて調べた。その結果変形は双晶変形と迂り変形の両方で起こっていることを明らかにした。

以上のように、本研究は規則格子合金における表面近傍の規則化の挙動を、主として Ni_4Mo 合金を例にとり、実験的側面および理論的側面の両面から明らかにしたものである。

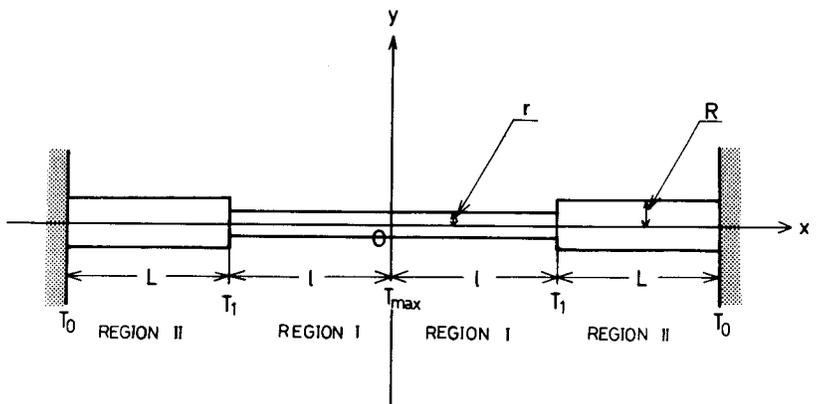
付 録 1. ループに沿う温度分布

試料支持ループを直線状に延ばし、コールドフィンガー端子を合せて図A-1の様なモデルで表わす。領域I ($0 \leq x \leq l$) は白金ループ、領域II ($l \leq x \leq l+L$) は端子である。ループは長さ $2l$ 、半径 r の白金線であり、コールドフィンガー端子は長さ L 半径 R のタングステン線である。コールドフィンガー先端部と端子の付け根部は液体冷却体(液体窒素) 温度 T_0 になっているとする。ループの中心では最高温度 T_{max} になっている。またループと端子の接点の温度は T_1 とし、この系は温度 T_2 の環境にあるとする。軸方向の温度分布は次式で与えられる。

$$\frac{d}{dx} \left(k \frac{dT}{dx} \right) + \frac{I^2 \rho}{\pi^2 r^4} - Q \cdot \frac{2}{r} = 0 \quad \dots\dots\dots (A-1)$$

ここで、 k はループや端子の熱伝導率、 I はループや端子を流れる加熱電流、 ρ はループや端子の比電気抵抗、 Q はループや端子の表面から放射される単位面積

当りのエネルギーである。純金属の場合、 k と電気伝導率 σ_e および温度 T の間には Wiedemann-Frantz の法則 $k/\sigma_e T = \text{const}$ が成り立ち、また高温では比抵抗 $\rho = 1/\sigma_e$ は T にはほぼ比例するので k は温度に対する大きな依存性を持たず近似的に一定とみなすことができる。単位面積当りの放射エネルギー Q は、



図A-1 ループとコールドフィンガー端子のモデル。

$$Q = \epsilon \sigma T^4 - \alpha \sigma T_2^4 \quad \dots\dots\dots (A-2)$$

で表わされる。ここで σ は Stefan-Boltzmann 定数、 ϵ は放射率、 α は吸収率である。温度 T における白金の ϵ は、

$$\epsilon = 0.348 \sqrt{\rho_0} T^{\frac{3}{2}} - 0.045 \rho_0 T^2 \quad \dots\dots\dots (A-3)$$

で表わされる。^(A-1) ここで、 ρ_0 は 273 K における白金の比抵抗 [Ωm] である。電磁界理論^(A-1) によると、温度 T_S における金属の吸収率は温度 $T = \sqrt{T_1 T_S}$ における同じ金属の放射率に等しい。ここで T_1 はこの金属へ放射する物体の温度である。純金属の比抵抗 ρ は近似的に、

$$\rho = aT + b \quad \dots\dots\dots (A-4)$$

と書ける。^(A-2) ここで a および b は定数である。(A-2) ~ (A-4) 式の関係を用いて適当な近似を行なうと、領域 I における (A-1) 式は、

$$\begin{aligned} \frac{d^2 T}{dx^2} - AT^{\frac{11}{2}} + BT^{\frac{3}{4}} + CT + D &= 0 \\ A &= \frac{2g\sigma}{kr}, \quad B = \frac{2g\sigma T_2^{\frac{11}{4}}}{kr}, \quad C = \frac{aI^2}{k\pi^2 r^4}, \quad D = \frac{bI^2}{k\pi^2 r^4} \\ g &= 0.348\sqrt{\rho_0} \quad \dots\dots\dots (A-5) \end{aligned}$$

となる。領域Ⅲは低温であるので放射エネルギーを無視し、タングステンの比抵抗を、

$$\rho' = a'T + b' \quad \dots\dots\dots (A-6)$$

とし、熱伝導率を K とすれば、

$$\frac{dT^2}{dx^2} + GT + H = 0$$

$$G = \frac{a'I^2}{K\pi^2 R^4}, \quad H = \frac{b'I^2}{K\pi^2 R^4} \quad \dots\dots\dots (A-7)$$

となる。(A-5)および(A-7)式において、 $x=0$ で温度が極大であり、極大値が T_{\max} であること、領域ⅠとⅡの接点($x=l$)で温度が連続で熱流束が保存されること、さらに $x=l+L$ で温度が T_0 であるという境界条件から、 $l \geq x \geq 0$ に対して厳密解、

$$x = - \int_{T_{\max}}^T \frac{dT}{F(T)}$$

$$l = - \int_{T_{\max}}^{T_1} \frac{dT}{F(T)}$$

$$kF(T) = K\sqrt{G} \frac{(T_1 + \frac{b'}{a'}) \cos(\sqrt{G}L) - (T_0 + \frac{b'}{a'})}{\sin(\sqrt{G}L)}$$

$$F(T) = \left\{ \frac{4}{13} A(T^{\frac{13}{2}} - T_{\max}^{\frac{13}{2}}) - \frac{8}{7} B(T^{\frac{7}{2}} - T_{\max}^{\frac{7}{2}}) - C(T^2 - T_{\max}^2) - 2D(T - T_{\max}) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots (A-8)$$

を得る。 T_{\max} 、 T_1 および I の3つの量のうち1つの値を与えることにより、(A-8)式から残りの量が決まる。

(A-8)式は適当な近似を用いると、

$$x \approx \frac{1}{\sqrt{C'}I} \cos^{-1}\left(\frac{T}{T_{\max}}\right) + \frac{2A}{13C'^{\frac{13}{2}}I^3} - T_{\max}^{\frac{9}{2}} \int_{\frac{T}{T_{\max}}}^1 \frac{1-t^{\frac{13}{2}}}{(1-t^2)^{\frac{13}{2}}} dt$$

$$- \frac{B}{7C'^{\frac{7}{2}}I^3} T_{\max}^{-\frac{1}{4}} \int_{\frac{T}{T_{\max}}}^1 \frac{1-t^{\frac{7}{4}}}{(1-t^2)^{\frac{3}{2}}} dt$$

$$t = \frac{T}{T_{\max}}, \quad C' = C/I^2 \quad \dots\dots\dots (A-9)$$

となる。

この様にして求められたループ上の温度分を表わす解 $x = x(T)$ の逆関数を $T = T(x)$ とすると、温度 $T(x)$ における白金線の比抵抗は(A-4)式から、

$$\rho = aT(x) + b$$

であり、長さ dx 当りの抵抗値は、

$$\frac{\rho dx}{\pi r^2} = \frac{(aT(x) + b)}{\pi r^2} dx$$

である。ポテンシャルリード(第2章図2-1参照)の間隔を 2λ とすれば、ポテンシャルリード間のループ抵抗値 R_{el}

は、

$$R_{el} = 2 \int_0^\lambda \frac{aT(x) + b}{\pi r^2} dx \quad \dots\dots\dots (A-10)$$

である。一方、一定温度 \bar{T} におけるポテンシャルリード間のループ抵抗値を \bar{R}_{el} とすれば、

$$\bar{R}_{el} = 2 \int_0^\lambda \frac{a\bar{T} + b}{\pi r^2} dx = \frac{2(a\bar{T} + b)\lambda}{\pi r^2} \quad \dots\dots\dots (A-11)$$

となる。 \bar{T} が温度分布 $T = T(x)$ のループの"測定温度"であるとすると $R_{el} = \bar{R}_{el}$ である。ゆえに、

$$2 \int_0^\lambda \frac{aT(x) + b}{\pi r^2} dx = \frac{2(a\bar{T} + b)\lambda}{\pi r^2} \quad \dots\dots\dots (A-12)$$

すなわち、

$$\bar{T} = \frac{1}{\lambda} \int_0^\lambda T(x) dx \quad \dots\dots\dots (A-13)$$

である。この式は測定温度の値がポテンシャルリード間のループ温度の平均値と等しいことを意味している。ループ最高温度と測定温度の差を ΔT とすれば、(A-13)式より、

$$\Delta T = T_{max} - \frac{1}{\lambda} \int_0^\lambda T(x) dx \quad \dots\dots\dots (A-14)$$

あるいは、

$$\Delta T = T_{max} - T(\lambda) - \frac{1}{\lambda} \int_{T(\lambda)}^{T_{max}} x(T) dT \quad \dots\dots\dots (A-15)$$

となる。 $T_{max} = 1300 K$ の場合、ループの長さが2 cm のときの実測電流値 $I = 2.6 [A]$ を用いて、(A-9)および(A-15)式から計算した、ポテンシャルリード間隔 $2\lambda [mm]$ と最高温度と測定温度の差 $\Delta T [K]$ の関係を表A-1に示す。この値から、第2~4章におけるループ温度測定においては $2\lambda \approx 5 mm$ とした。

表A-1 ポテンシャルリードの間隔 $2\lambda [mm]$ と最高温度と測定温度の差 $\Delta T [K]$ の関係。

POTENTIAL LEAD DISTANCE 2λ (mm)	2	4	6	8	10	12
ΔT (K)	0.5	2	5	8	13	19

付 録 2. 試料ティップ軸方向の温度分布

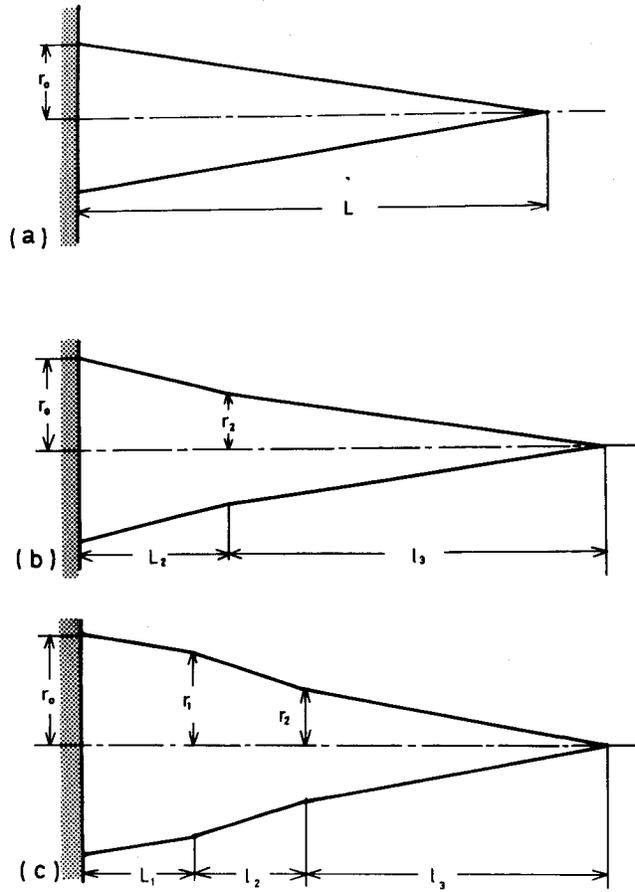
SeidmanとScanlan^(A-3)は、FIM観察中にコールドフィンガー内の冷却体により冷却された試料ティップが、結像ガスのイオン化の際に放出される電子の作るティップ中の電流によるJoule 熱およびティップ周囲の物体からの熱放射さらに結像ガスによる熱伝達により、加熱された結果起こるティップ先端での上昇温度を計算した。彼らはティップを図A-2の様な形状として、軸方向の熱伝導方程式、

$$K \frac{d}{dx} (w(x) \frac{dT}{dx}) + Q \cdot 2\pi r(x) + \frac{I^2 \rho}{Jw(x)} = 0 \quad \dots\dots\dots (A-16)$$

である。更に、図A-3(c)のタイプでは、

$$\begin{aligned} \Delta T_{\max} = & \frac{\varepsilon \sigma T_0^4}{K} \left[\frac{-L_1^2}{r_0 - r_1} + \frac{-l_2^2}{r_1 - r_2} - \frac{l_3^2}{r_2} - \frac{L_1^2 r_1}{r_0 (r_1 - r_2)} + \frac{L_1 l_2 (r_1 + r_2) (r_0 - r_1)}{(r_1 - r_2) r_0 r_1} \right. \\ & \left. + \frac{l_3 l_2 (r_0 - r_1)}{(r_1 - r_2) r_1} + \frac{L_1 l_3 r_2 (r_0 - r_1)}{(r_1 - r_2) r_0 r_1} - \frac{l_2^2 r_2 (r_0 - r_1)}{(r_1 - r_2)^2 r_1} \right] \dots \dots \dots (A-23) \end{aligned}$$

となる。



図A-3 (a), (b), (c) F I Mタイプの形状モデル。

付録 3. 平均規則ドメインサイズの測定方法

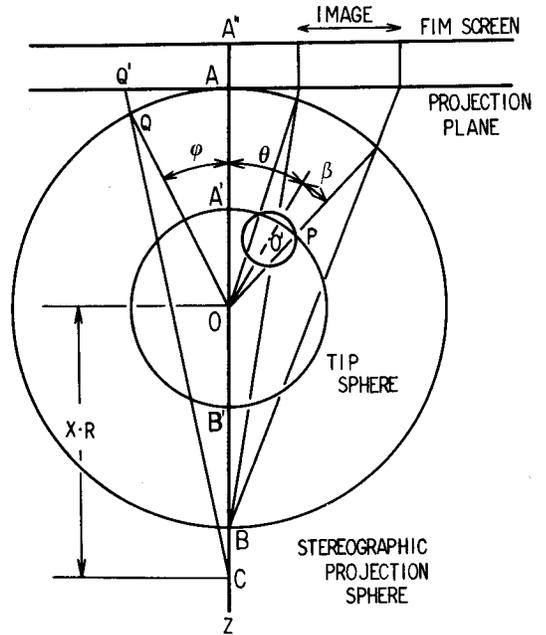
FIM像上で見られる規則ドメインはティップ表面により切断された規則ドメインの断面であり、またFIM像は擬似ステレオ投影像であるため、像中央から端の方へ移るに従い倍率が変化する。従って、平均の規則ドメインサイズを、FIM像におけるドメインの大きさからそのまま算術平均して求めると、かなりの誤差を伴うことが予想される。これらのことを考慮した平均規則ドメインサイズの計算法を以下に示す。

Brandon^(A-4) はFIM投影について検討し、次式を与えた(図A-4参照)。

$$d = R \frac{(1+X) \sin \varphi}{X + \cos \varphi} \dots\dots\dots (A-24)$$

ここでRは投影球の半径、φは投影球上の投影されるべき点Qと球の中心Oを結ぶ線分OQと投影軸OAとのなす角であり、dは点Aと点Qの投影像Q'との距離である。X=1のときはステレオ投影となる。Brandon^(A-4) が例に用いたFIM像では、X=2がFIM投影のよい近似を与えた。第2章の実験の場合、表2-1のティップNo.3ではX=1.4~1.7である。しかしながらX=2の場合とX=1の場合では、φが35度以下なら、dの値の差は3.5%以下である。従って、φが小さい場合、FIM投影はステレオ投影とみなしてよい。

いま、FIMティップ頂点部を半径ρの球と考え、また規則ドメインを半径rの球と仮定する。Ni₄Mo合金の規則化の初期には、規則ドメインは断面において円または楕円に近い形状をしており、この仮定は妥当である。図A-4のように、ティップ球がドメイン球を切断しておりその



図A-4 球上の点Qの平面への投影とティップ球表面に現われた規則ドメイン球のステレオ投影。

交線上の点Pとティップ球の中心Oとを結ぶ線分OPと、Oとドメイン球の中心O'を結ぶ線分OO'がなす角をβとする。また、OO'と投影軸OA'とがなす角をθとする。ステレオ球の半径をR(=Mρ、Mは倍率)とすれば、ドメイン球の断面のステレオ投影像は半径M・k(θ, β)の円となる。ここで、

$$k(\theta, \beta) = \frac{2\rho \sin \beta}{\cos \theta + \cos \beta} \dots\dots\dots (A-25)$$

である。いま、θ ≤ Θとなるようなθを持つドメイン球のみ考慮し、ドメイン球の中心の位置が試料中にランダムに分布していると仮定すると、< A' O O' >がθとなる確率密度p(θ)は、

$$p(\theta) = \frac{\sin \theta}{1 - \cos \Theta} \dots\dots\dots (A-26)$$

で表わされる。また、ドメイン球とティップ球の関係が与えられたθの値に対して、「βで表わされるような状態」にある確率密度をq(β)とすれば、

$$q(\beta) = \frac{\rho^2 \sin \beta \cos \beta}{r \sqrt{r^2 - \rho^2 \sin^2 \beta}} \dots\dots\dots (A-27)$$

である。従って、FIM像上のドメイン直径 $2M \cdot k(\theta, \beta)$ の逆数 $C_P(\theta, \beta)$ の平均値 \bar{C}_P は、

$$\bar{C}_P = \int_0^{\beta_m} q(\beta) d\beta \int_0^{\Theta} p(\theta) C_P(\theta, \beta) d\theta \quad \dots\dots\dots (A-28)$$

となる。ここで、 β_m は一定の ρ と r の値に対する β の最大値である。規則ドメインの大きさを D とすれば、 $D = 2r$ であり、上式は、

$$M\bar{C}_P = \frac{1}{2D} \left\{ \frac{\pi(1 + \cos\Theta)}{4} + E\left(\frac{D^2}{4\rho^2}\right) \right\} \quad \dots\dots\dots (A-29)$$

となる。ここで、 $E(k^2)$ は第二種完全楕円積分、

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \alpha} d\alpha \quad \dots\dots\dots (A-30)$$

を表わす。

ティップ球により切断されるドメイン球の、ティップ球の単位表面積当りの平均の数を m とし、試料単位体積当りに存在するドメイン球の平均数を n とすれば、

$$m = 2r \left(1 + \frac{r^2}{3\rho^2}\right) n \quad \dots\dots\dots (A-31)$$

である。この関係はドメイン球の中心が、ティップ球と同心の、半径、 $(\rho + r)$ および $(\rho - r)$ の2つの球に挟まれた領域内にある場合にのみ、ドメイン球がティップ球により切断されるということから求められる。

以上は半径が一定値 r であるようなドメイン球が試料内部にランダムに分布している場合を考えたが、次に種々の半径 $r_i (i = 1, 2, \dots)$ を持つドメイン球がランダムに分布している場合を考えよう。このとき、半径 r_i のドメイン球は試料単位体積当り n_i 個存在するとすれば、ティップ球により切断される半径 r_i を持つドメイン球のティップ球単位表面積当りの平均の数 m_i は、

$$m_i = 2r_i \left(1 + \frac{r_i^2}{3\rho^2}\right) n_i \quad \dots\dots\dots (A-32)$$

で表わされる。

ドメインサイズの分布範囲が狭く、 $r_i (i = 1, 2, \dots)$ の最大値 r_m が、

$$r_m/\rho < 0.2 \quad \dots\dots\dots (A-33)$$

ならば、誤差 1~2% の範囲で、

$$m_i \approx 2r_i n_i = D_i n_i \quad \dots\dots\dots (A-34)$$

の関係が成立する。また、半径 r_i のドメインについてのみ採ったステレオ像の平均逆直径 \bar{C}_{P_i} は、

$$M\bar{C}_{P_i} = \frac{1}{2D_i} \left\{ \frac{\pi(1 + \cos\Theta)}{4} + E\left(\frac{D_i^2}{4\rho^2}\right) \right\} \quad \dots\dots\dots (A-35)$$

で与えられる。各 r_i の値の半径を持つドメインについて求めた \bar{C}_{P_i} の平均値 \bar{C}_P は、

$$\bar{C}_P = \frac{\sum_i m_i \bar{C}_{P_i}}{\sum_i m_i} \quad \dots\dots\dots (A-36)$$

(A-34)、(A-35)および(A-36)式より、

$$M\bar{C}_P = \frac{1}{2\bar{D}} \left[\frac{\pi(1+\cos\theta)}{4} + E\left(\frac{D_i^2}{4\rho^2}\right) \right] \quad \text{..... (A-37)}$$

を得る。ここで \bar{D} は平均ドメインサイズであり、

$$\bar{D} = \frac{\sum_i n_i D_i}{\sum_i n_i} \quad \text{..... (A-38)}$$

$$E\left(\frac{D_i^2}{4\rho^2}\right) = \frac{\sum_i n_i E\left(\frac{D_i^2}{4\rho^2}\right)}{\sum_i n_i} \quad \text{..... (A-39)}$$

である。(A-34)式の成立する条件下では $E(k^2)$ の値は、 k に強く依存しない。従って、

$$E\left(\frac{D_i^2}{4\rho^2}\right) = E\left(\frac{\bar{D}^2}{4\rho^2}\right) \quad \text{..... (A-40)}$$

と考えると、

$$M\bar{C}_P = \frac{1}{2\bar{D}} \left\{ \frac{\pi(1+\cos\theta)}{4} + E\left(\frac{\bar{D}^2}{4\rho^2}\right) \right\} \quad \text{..... (A-41)}$$

となる。FIM像から \bar{C}_P の値を求めることにより、(A-41)式を用いて \bar{D} の値を算出できる。

<参考文献>

- (A-1) Rohsenow and Hartnett Ed. : *Hand Book of Heat Transfer* (McGraw-Hill, 1973)
Section 15, Radiation.
- (A-2) J. Bardeen : J. Appl. Phys. 11 (1940) 88.
- (A-3) D. N. Seidman and R. M. Scanlan : Philos. Mag. 23 (1971) 1429.
- (A-4) D. G. Brandon : J. Sci. Instr. 41 (1964) 373.

謝 辞

本研究遂行にあたり御懇切なる御指導と御鞭撻を賜りました大阪大学工学部、稔野宗次教授ならびに山本雅彦助手に深甚の謝意を表わします。

本論文の作成に関して幾多の有益な御教示を賜りました大阪大学産業科学研究所、中村勝吾教授ならびに清水謙一教授に深く感謝いたします。