OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Zr-Cu基およびFe-Zr-B基アモルファス相の電子線照射誘起結晶化とその構造安定性
Author(s)	永瀬, 丈嗣
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2266
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

工学 9199

Zr-Cu 基および Fe-Zr-B 基アモルファス相の電子線照射誘起結晶化とその構造安定性

2002 年

永瀬 丈嗣

Zr-Cu 基および Fe-Zr-B 基アモルファス相の電子線照射誘起結晶化とその構造安定性

2002 年

永瀬 丈嗣

目次

第 1 章　序論
1. 本研究の背景 1
1.1 アモルファス合金と金属ガラス合金 1
1.2 アモルファス相の結晶化による形成されるナノ結晶合金 4
2. 電子線照射と材料の構造安定性 5
2.1 アモルファス相の構造と結晶化の関係 - 結晶化の抑制とナノ結晶化 5
2.2 結晶材料における電子線照射効果 6
2.3 アモルファス材料における電子線照射効果 7
3. 本研究の目的 7
4. 本研究の構成 8
参考文献 8

第 2 章　Zr 基および Fe 基アモルファス合金の熱的安定性と熱的性質
1. 緒言 12
1.1 アモルファス相の安定性 12
1.2 アモルファス相の熱的安定性の評価 12
2. 理論および実験方法 13
2.1 GFA の評価に用いるパラメーター 13
2.2 実験方法 15
3. 結果 17
3.1 Zr 基アモルファス合金のガラス形成能と熱的性質 17
3.1.1 多成分化に伴うガラス形成能と熱的性質の変化 17
3.1.2 組成の最適化に伴うガラス形成能と熱的性質の変化 22
3.2 Fe 基アモルファス合金のガラス形成能と熱的性質 25
3.2.1 B 濃度変化に伴うガラス形成能と熱的性質の変化 25
3.2.2 B 濃度変化に伴う結晶化挙動の変化 29
4. 考察 32
4.1 Zr 基アモルファス合金のガラス形成能 32
4.1.1 三原則の満足によるバルクアモルファスの形成 32
4.1.2 熱的性質とガラス形成能の関係 32
4.2 Fe 基アモルファス合金のガラス形成能 34
4.2.1 熱的性質とガラス形成能の関係 34
4.2.2 ガラス形成能と結晶化挙動の関係 35
4.3 アモルファス相の熱的結晶化に対する安定性 36
4.4 アモルファス相の熱的安定性の評価と照射合金の選択 37
4.4.1 アモルファス相の熱的安定性の評価基準 37
4.4.2 電子線照射を行う Zr 基メルトスパン材の構造 38
4.4.3 電子線照射を行う Fe 基メルトスパン材の構造 40
5. 結言 40
参考文献 42

第 3 章　Zr 基アモルファス合金の結晶化に伴う構造および組織変化

1. 緒言 44
2. 実験方法 44
3. 結果 45
3.1 $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ アモルファス合金 45
3.1.1 アモルファス相の熱処理に伴う構造および組織変化 45
3.1.2 アモルファス相の電子線照射に伴う構造および組織変化 48
3.1.3 結晶相の電子線照射に伴う構造および組織変化 51
3.1.4 電子線照射誘起結晶化におよぼす照射条件の影響 54
3.2 $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ アモルファス合金 56
3.2.1 アモルファス相の熱処理に伴う構造および組織変化 56
3.2.2 アモルファス相の電子線照射に伴う構造および組織変化 60
3.2.3 結晶相の電子線照射に伴う構造および組織変化 64
3.2.4 電子線照射誘起結晶化におよぼす照射条件の影響 66
3.3 $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ アモルファス合金 66
3.3.1 アモルファス相の熱処理に伴う構造および組織変化 66
3.3.2 アモルファス相の電子線照射に伴う構造および組織変化 71
3.3.3 電子線照射誘起結晶化におよぼす照射条件の影響 74
4. 考察 74
4.1 熱処理による結晶化におよぼす合金系の影響 74
4.2 アモルファス相の電子線照射誘起結晶化の支配因子 77
4.3 アモルファス相の電子線照射誘起結晶化の原因 77
4.4 電子線照射誘起結晶化における相選択 78
4.5 電子線照射による温度上昇 81
5. 結言 82
参考文献 83

第 4 章　Fe 基アモルファス合金の結晶化に伴う構造および組織変化

1. 緒言 85
2. 実験方法 85
3. 結果 86
3.1 $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ アモルファス合金 86
3.1.1 アモルファス相の熱処理に伴う構造および組織変化 86
3.1.2 アモルファス相の電子線照射に伴う構造および組織変化 89
3.1.3 結晶相の電子線照射に伴う構造および組織変化 93
3.1.4 電子線照射誘起結晶化におよぼす照射温度の影響 95
3.2 $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ アモルファス合金 98
3.2.1 アモルファス相の熱処理に伴う構造および組織変化 98
3.2.2 アモルファス相の電子線照射に伴う構造および組織変化 102
4. 考察 106
4.1 熱処理による結晶化におよぼす B 濃度の影響 106
4.2 アモルファス相の電子線照射誘起結晶化の原因 107

4.3 照射誘起結晶化の相選択における温度依存性 108
4.4 $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ 合金の照射誘起結晶化 - 時間的な相選択 109
4.5 $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ 合金の照射誘起結晶化 - 相選択におよぼす組成の影響 111
5. 結言 114
参考文献 115

第 5 章 電子線照射誘起結晶化とアモルファス相の安定性
1. 緒言 117
2. 電子線照射誘起結晶化に対する安定性の評価 117
3. 結果 118
3.1 Zr 基アモルファス合金の電子線照射誘起結晶化に対する安定性 118
3.1.1 合金系の影響 118
3.1.2 温度依存性 122
3.2 Fe 基アモルファス合金の電子線照射誘起結晶化に対する安定性 127
3.2.1 合金系の影響 127
3.2.2 温度依存性 128
4. 考察 129
4.1 アモルファス相の熱的安定性と電子線照射誘起結晶化に対する安定性 129
4.2 電子線照射誘起結晶化に対する安定性の温度依存性 130
4.3 結晶化活性化エネルギーとアモルファス相の熱的安定性 132
5. 結言 132
参考文献 132

第 6 章 電子線照射下におけるナノ結晶化と粒成長
1. 緒言 134
2. 実験方法 134
3. 結果 134
3.1 Zr 基合金における析出結晶相の結晶粒径とその分布 134
3.1.1 $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ アモルファス合金 134
3.1.2 $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ アモルファス合金 136
3.1.3 $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ アモルファス合金 138
3.2 Fe 基アモルファス合金における析出結晶相の結晶粒径とその分布 139
3.2.1 $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ アモルファス合金 139
3.2.2 $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ アモルファス合金 140
4. 考察 140
4.1 Zr 基アモルファス合金の電子線照射下におけるナノ結晶化と粒成長 140
4.1.1 熱処理による結晶化と粗大結晶組織の形成 140
4.1.2 電子線照射下における核生成・成長とナノ結晶組織の形成 142
4.1.3 安定半径モデル 142
4.1.4 低成長速度モデル 147
4.1.5 回復・再結晶モデル 148
4.2 Fe 基アモルファス合金の熱処理および電子線照射下におけるナノ結晶化 148

4.2.1 熱処理による結晶化とナノ結晶組織の形成 148
4.2.2 電子線照射による結晶化とナノ結晶組織の形成 148
4.2.3 $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ 合金における照射誘起結晶化組織の照射温度依存性 150
5. 結言 150
参考文献 151

第 7 章 総括 152

本研究に関する成果 154

謝辞 155

第１章　序論

1. 本研究の背景

1.1 アモルファス合金と金属ガラス合金

有史以来、人類は多くの金属材料を作り出してきたが、それらは長範囲にわたって規則的な構造を持つ結晶性材料である。これは、通常の金属および合金液体を融点以下に冷却した場合、液体が直ちに結晶相へと凝固するためである [1]。しかし、ある種の金属や合金について、液体を約 10^5 Ks^{-1} 以上の速度で冷却した場合には、液体構造が凍結され、非晶質相を生成することが Duwez らのグループによって 1960 年に発見された [2]。その後、金属元素を主体としたアモルファス合金が、極めて優れた機械的 (高強度、高靭性、高磨耗特性)、磁気特性 (高軟磁性)、化学的 (高耐食性、高触媒特性、水素吸蔵特性) 特性を持つことが判明し [3,4]、また単ロール法などの液体超急冷プロセスも開発されたことから [5,6]、アモルファス合金に関する研究は大きく発展した。その結果、1960 年代から約 20 年の間に、金属を主成分とする様々なアモルファス合金が液体急冷法により作製された。Fig. 1-1 は、1988 年までに、液体急冷法によってアモルファス化された合金系の主成分元素を周期律表上に示したものである [3]。図中では、金属 - 金属系アモルファス合金と金属 - 半金属系アモルファス合金の分類を行っている。金属 - 金属系アモルファス合金は遷移金属の 3 ～ 5 族と 8 ～ 11 族の組み合わせであり広い組成範囲でアモルファス相が形成される。金属 - 半金属型合金はほとんど例外なく半金属元素である B、C、Si、Ge、Al などを、総量で 15 ～ 30 at. % 含む範囲でアモルファス相を形成する。ほぼすべての金属元素において、適当な合金元素と組み合わせることによりアモルファス相の形成が可能である。しかしこれらのアモルファス合金では、極一部の Pd 基および Pt 基貴金属系アモルファス合金 [7] を除き、アモルファス相を得るために約 10^5 Ks^{-1} 以上の超急冷が必要であった。その結果、得られる合金の大きさも約 50 μ m 以下の薄帯、直径約 120 μ m 以下の細線、直径約 30 μ m 以下の粉末試料といった薄肉小物しか得ることができず、この形状制約性がアモルファス合金の実用化における最大の障害となってきた。

このような状況下において、Inoue らのグループにより 1988 年以降、Mg 基 [8]、La 基 [9]、Zr 基 [10,11]、Ti 基 [12]、Cu 基 [13]、Fe 基 [14]、Pd-Cu 基 [15]、Nd 基 [16]、Ni 基 [17] および Co 基 [18] 合金など極めて

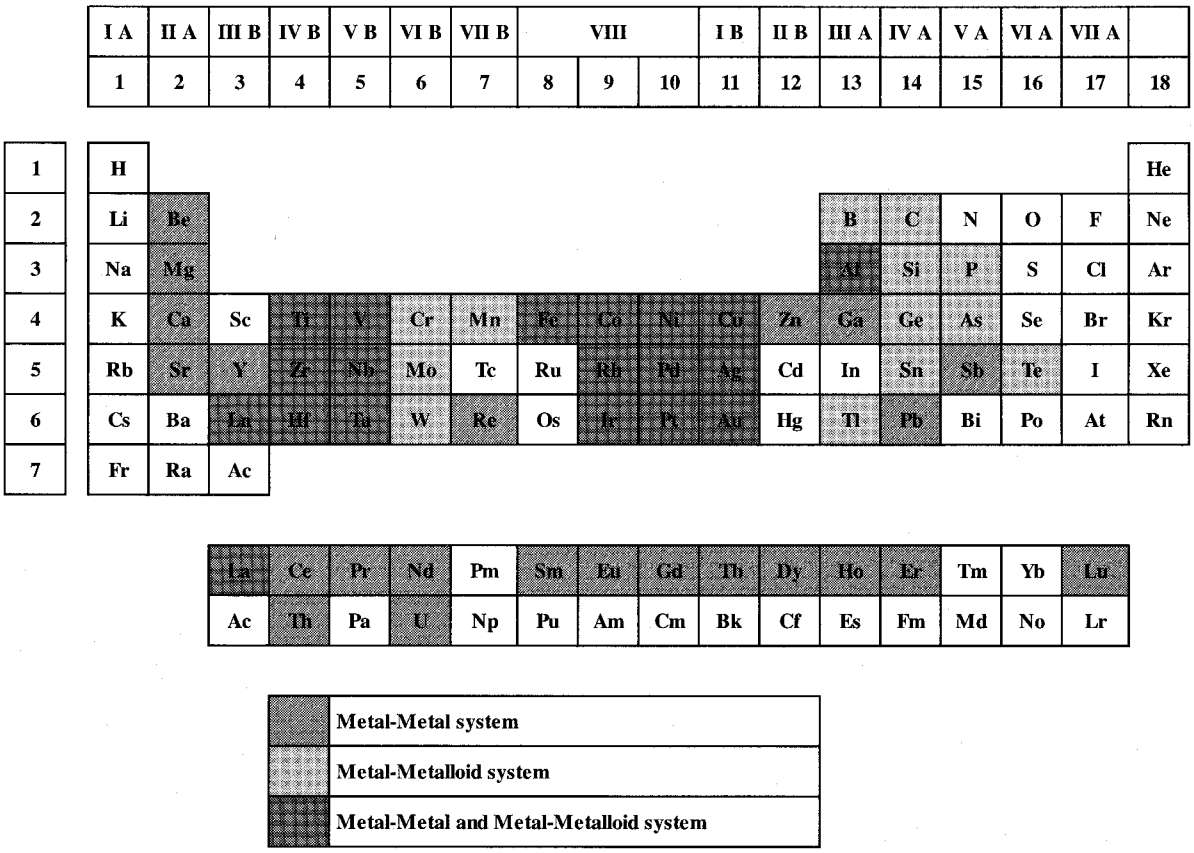
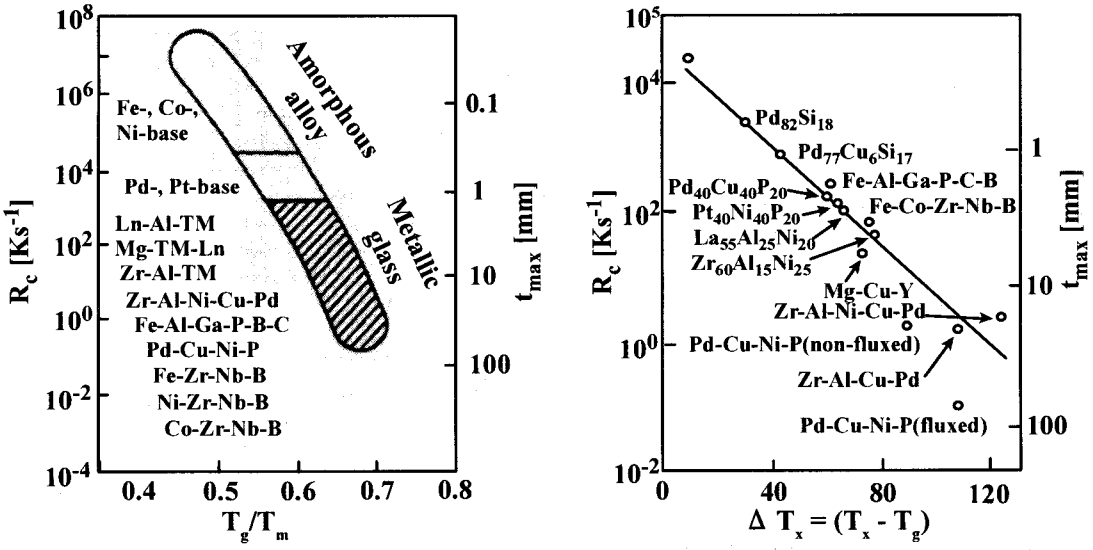


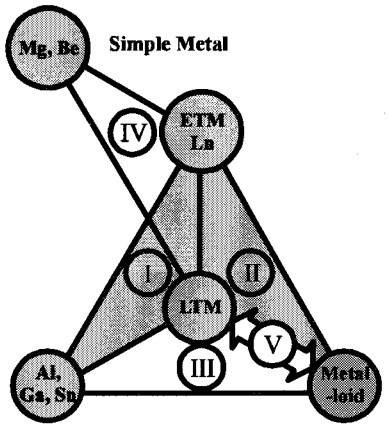
Fig. 1-1. Relationship between constituent elements in first generation amorphous alloys and periodic table.

多くの合金系で0.1～数100 Ks^{-1}の徐冷速度においてもアモルファス相を形成する、新たなアモルファス合金が見出された。これらのアモルファス合金は、極めて遅い臨界冷却速度R_c (Critical cooling rate)を有し、液体超急冷を伴わない鋳造法により作製したバルク材においても、アモルファス相が形成する。このような高いガラス形成能GFA(Glass forming ability)は、従来のアモルファス合金の最大の欠点となってきた、形状制約性の問題を克服可能とした[19,20]。これらの新たに発見されたアモルファス合金を従来のアモルファス合金と区別するため、一般に1988年以前に見出された超急冷を必要とするアモルファス合金を第一世代アモルファス合金、1988年以降見いだされた新たなアモルファス合金を第二世代アモルファス合金と呼ぶ。アモルファス合金のR_c、最大試料厚さt_{max}、および換算ガラス化温度T_g/T_m(T_gはガラス転移温度、T_mは融点)の関係をFig. 1-2(a)に、R_c、t_{max}と過冷却液体域の大きさΔT_x($\Delta T_x=T_x-T_g$、T_xは結晶化温度)の関係を(b)に示す。(a)に示すように、第二世代アモルファス合金は、第一世代に比べ最大7桁も遅いR_c、4桁も大きいt_{max}、0.7を上回る高いT_g/T_mを有している。第二世代アモルファス合金は、極めて大きなt_{max}を有し、ミリメートルオーダーの試料厚さを有するバルク試料が作製可能であるという点から、「バルクアモルファス」と呼ばれる。また、この第二世代アモルファス合金は、結晶化温度T_x以下で、ガラス遷移とそれに引き続いて広い過冷却液体域を有しており、この現象は、第二世代アモルファス合金がガラス物質であることを示している。そのため、過冷却液体を有するアモルファス合金は「金属ガラス」とも呼ばれる。(b)に示すように、ΔT_xが大きいほど、R_cは小さく、t_{max}は大きくなっている、つまりΔT_xが大きな合金であるほど、よりGFAが高い傾向がみられる。そのため、この第二世代アモルファス合金は、大きなt_{max}およびΔT_xを示すという意味で「バルク金属ガラス」と呼ばれることもある。さらに金属ガラス合金は、単にバルク状試料が作製可能というのみならず、極めて優れた機械的性質(高強度、高靭性、高たわみ特性[20-23])、高耐食性[20,21,24]、超粘塑性(ニュートン粘性挙動)[20,21,25-29]、磁気的性質(軟質磁性[20,21,30-38]、硬質磁性[20,21,39,40]、高磁歪特性[20,21,41])、の発現も見出されたことから、世界的に大きな注目を集め、多くの研究がなされた。その結果、これらの金属ガラス合金は、成分的な特徴としてFig. 1-3に示す5つのグループに大別されることが明らかとなった[20,21]。第一グループは、Zr-Al-Cu, Zr-Al-Niに代表されるETM, Ln(4～6族遷移元素および希土類元素) - Al - LTM(8～10族遷移元素とCu原子)の3元素よりなる合金群、第二グループは、Fe-Zr-B, Fe-Nb-Bに代表されるETM, Ln - Metalloid - LTMの3元素よりなる合金群、第三グループは、Fe-(Al, Ga)-(P, C, B)に代表されるETM, Ln - (Al, Ga) - Metalloidの3元素よりなる合金群、第四グループは、Mg-Ln-Ni, Zr-Ti-Ni-Cu-Beに代表されるETM, Ln - LTM - Simple metalの3元素よりなる合金群、第五グループは、Pd-Ni-P, Pd-Cu-Ni-Pに代表されるLTM - Metalloidよりなる合金群である。Fig. 1-4には、各グ



(a) Relationship between R_c, T_{max} and T_g/T_m (b) Relationship between R_c, T_{max} and ΔT_x

Fig. 1-2. Relationship between the critical cooling rate for glass formation (R_c), maximum sample thickness (T_{max}), reduced glass temperature (T_g/T_m) and the temperature interval of the supercooled liquid region (ΔT_x) for conventional amorphous alloys (first generation amorphous alloys) and new amorphous alloys called metallic glasses (second generation amorphous alloys).



ETM : Transition metals belonging to groups 4 to 6 in periodic table.
LTM : Transition metals belonging to groups 8 to 10 in periodic table and Cu element.
Ln : Lanthanide metal

1	Zr-Al-Ni	Ln-Al-Ni
	Zr-Al-Cu	Ln-Al-Cu
	Zr-Al-Ni-Cu	La-Al-Ni-Cu
	Zr-Ti-Al-Ni-Cu	La-Ga-Ni
	Zr-Nb-Al-Ni-Ln	La-Ga-Cu
	Zr-Ga-Ni	
2	Fe-Zr-B	
	Fe-Hf-B	
	Fe-Zr-Hf-B	
	Fe-Co-Ln-B	
	Co-Zr-Nb-B	
3	Fe-(Al, Ga)-Metalloid	
4	Mg-Ln-Ni	
	Mg-Ln-Cu	
	Zr-Ti-Ni-Cu-Be	
5	Pd-Ni-P	
	Pd-Cu-Ni-P	
	Pt-Ni-P	

Fig. 1-3. Features of alloy components for metallic glass reported up to date.

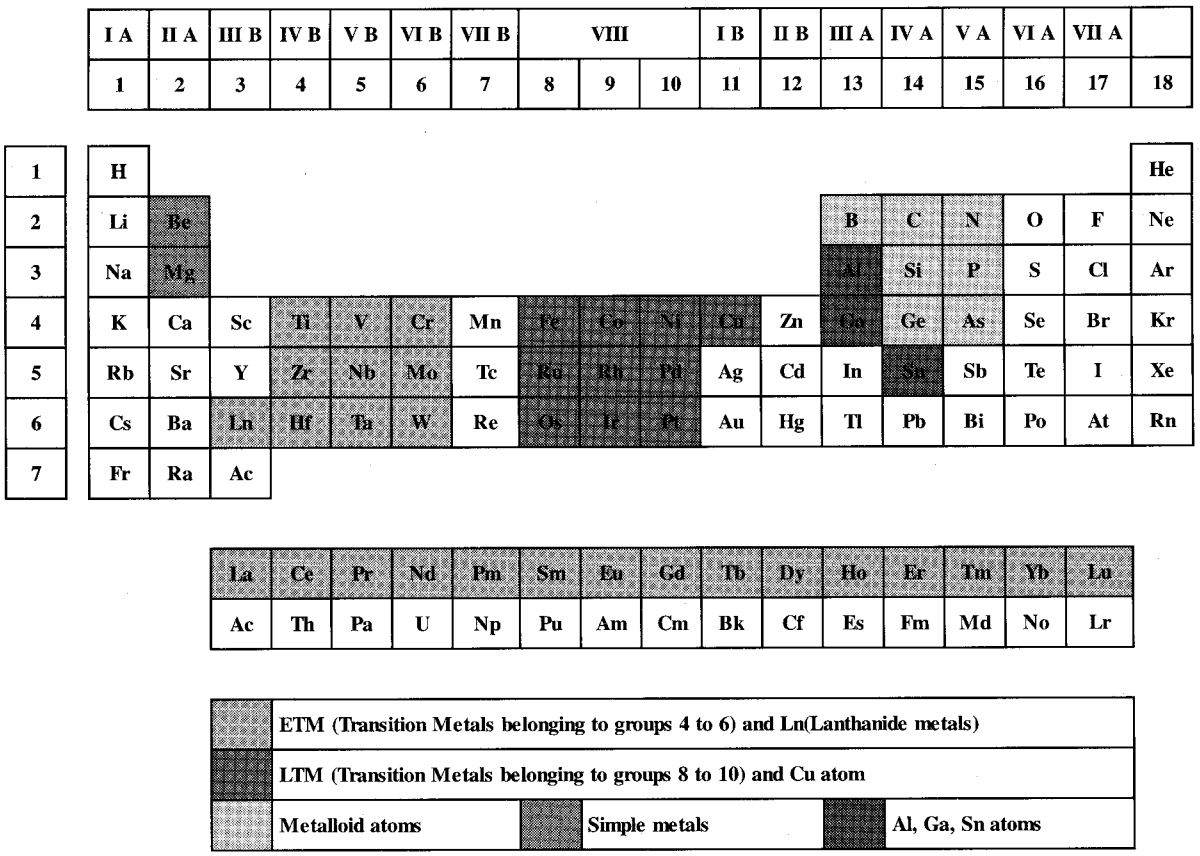


Fig. 1-4. Relationship between constituent elements in metallic glasses and periodic table.

ループを構成する元素群を色分けして示した。第一世代アモルファス合金同様、ほとんどすべての元素がアモルファス構成元素となることがわかる。また、これらの中でも第一から第四グループの合金群には、例外なく3つの経験則が存在することが指摘された [20,21,42-45]。すなわち

(1) 3成分系以上の多元系であること
(2) 3種類以上の主構成元素の原子半径が互いに12%以上異なっていること
(3) 主構成元素が負の相互作用を有していること

である。三原則の提案以後、この経験則に基づき、新たなバルク金属ガラス合金の探索が行われている。また大きな過冷液体域を有する金属ガラスでは、過冷液体域における超粘塑性を利用した良好な加工性を利用して、鋳造法のみでなく、押し出しなどの塑性加工法 [28,46-48]、ガラス粉末の固化成形 [28,49,50] や新たに開発されたクローズドP/M法 [51-53] などの粉末冶金法によってもバルクアモルファス材の作製が可能となっている。現在、三原則に基づいた合金探索や、過冷液体域における超粘塑性と高いGFAを利用した新たなバルク材作製プロセスの開発によって、新たなバルクアモルファス材の創製に関する研究が行われている。

1.2 アモルファス相の結晶化による形成されるナノ結晶合金

結晶性材料は、結晶粒の方位や粒径の制御により様々な特性の改善が可能である。そのため、金属材料の特性改善に関する研究は、結晶材料の組織制御に向けられてきた。しかし近年、これらの結晶性材料の結晶粒径がナノスケールまで減少すると、従来の結晶材料からは想像できない特異でかつ極めて優れた性質を示すことが明らかとなってきた。このようなナノレベルの結晶粒からなる金属材料は、近年のナノテクノロジーに対する急激な関心の増大に伴い、ナノマテリアル、ナノメタルあるいはナノ結晶と呼ばれている。ナノ結晶合金を得る方法として、これまでメカニカルアロイング [54]、反応性ミリング [55]、化学的還元法 [56]、ケミカルリーチング [57] および蒸着法 [58, 59] などが開発されているが、中でもアモルファス相の結晶化を利用したナノ結晶材料作製法は極めて有効な方法として認識されている。なぜならアモルファス相の結晶化によって得られるナノ結晶材料は、通常の結晶材料のみならず、アモルファス単相合金でも得られない良好な機械的性質 [60,61]、軟磁気特性 [62,63]、硬磁気特性 [64,65]、ゼロ磁歪 [66] および高い触媒特性 [67] などを示すためである。このため、アモルファス材料は、優れた性質を示す材料としてのみではなく、ナノ結晶材の前駆体としても注目を集めている。

アモルファス相は高温で安定な液体構造の凍結によって得られる非平衡であり、熱処理によって構成元素の拡散が活性化されれば、平衡相である結晶相へと変態する。一部のアモルファス合金では、適当な熱処理条件を選択することによりナノ結晶組織が形成される。また、液体急冷条件を制御することによっても、アモルファス中にナノ結晶が分散した組織が形成される。そのため、アモルファス相の結晶化制御によるナノ結晶合金の創製に関する研究が、アモルファス合金の探索と平行して数多く行われた。その結果、第一世代アモルファス合金では、Mg-Zn-Ln(希土類金属) 合金 [68,69]、Al-Ln-TM(遷移金属) 合金 [60,70-73]、Ni-Si-B 合金 [74] およびFe-Ni-Zr 合金 [75]、その後極めて高い磁気的性質を有するFe 基Fe-Si-B-Nb-Cu 合金 [62,76]、Fe-TM-B 合金 [63,77,78]、Fe-Nd-B 合金 [79-81] などの合金系で、ナノ結晶組織が形成されることが見出された。しかし、Fig. 1-1に示すように、ほとんどすべての合金系でアモルファス相が生成するにもかかわらず、上記の限られた合金系でしかナノ結晶組織が形成されない。さらに上記のアモルファス合金においても、ナノ結晶が得られる合金組成範囲は極めて限られている。結果として、アモルファス合金のナノ結晶化は極一部のアモルファス合金のみでしか達成されなかった。

第二世代アモルファス合金の発見以後、大きな過冷液体域を示す金属ガラス合金においてもナノ結晶化が望まれるのは当然の流れであった。しかし、金属ガラス合金における結晶化の抑制は、

(1) 結晶化温度の上昇につながり、必然的に析出する結晶相のサイズが増加する。
(2) アモルファス相の結晶化抑制に必要な核生成の抑制と、ナノ結晶化に必要な高頻度均一核生成の達成とは相反する条件である。
(3) 金属ガラス合金における結晶成長の抑制は、主に構成元素の分配の困難さを導入することによって達成される。そのため金属ガラス合金の結晶化は、一般に組成の分配を伴うものとなり、必然的に結晶化が2相以上の同時析出を伴う結晶化あるいは共析的な成長モードとなる。この結晶成長モードは、ナノ結晶化に対し極めて好ましくない。

などの特徴を伴うことから、そのナノ結晶化は極めて困難であり、数多くの金属ガラス合金が見出されたにもかかわらず、金属ガラス合金のナノ結晶化は容易に達成されなかった。しかし、1997年に入り、Zr基金属ガラス合金において、Inoueら [82] によりZr-Al-Cu-Pd 合金が、Xingら [83] によりZr-Ti-Al-Ni-Cu 合金がナノ結晶化することが報告された。その後、金属ガラス合金におけるナノ結晶化の達成と三原則の関係が議論され、Zr-Al-Cu-M(M=Pd、Pt、Ag、Au) におけるナノ結晶 Zr_2Cu 分散金属ガラス合金 [84-87]、Zr-Nb-Al-Cu におけるナノ結晶 Zr_2Al 分散金属ガラス合金 [88] が見出された。さらに金属ガラス合金では、ナノ結晶相の析出に伴い機械的性質も大きく上昇することも同時に見出されたため [82-87]、金属ガラス合金のナノ結晶化に関する研究が、現在急激に進展しつつある。しかしながら、上記した金属ガラス合金特有のナノ結晶化の困難さのため、現在のところ

Zr-Al-Cu-M および Zr-Al-Ni-Cu-M 系を中心とした Zr 基合金と、一部の Ti、Hf 基合金でしかバルク状ナノ結晶合金の作製がなされていないのが現状である。

2. 電子線照射と材料の構造安定性

2.1 アモルファス相の構造と結晶化の関係 - 結晶化の抑制とナノ結晶化

1988 年以降の多くの合金系における金属ガラス合金の発見、1997 年および 1999 年における金属ガラス合金のナノ結晶化 [82-88] およびナノ準結晶化 [89-94] の達成と、これらの優れた性質は、世界的にも大きな関心を集め、これら一連の合金群に関する様々な研究が急速に広がりつつある。これらの合金群に共通するキーワードは「アモルファス相の構造とその安定性」にある。金属ガラス合金は、ガラス構造からの結晶化が大きく抑制される、すなわちアモルファス相の熱的安定性が極めて高い合金である。通常の金属および合金液体が融点以下で直ちに凝固することを考えると、金属ガラス合金におけるアモルファス相の構造は、極めて特異な構造を有していることが金属ガラス合金発見当時から予想され、様々な構造解析法によりその構造の研究が進められた。

密度測定や X 線異常散乱による構造解析、および三原則に基づく考察の結果、金属ガラス合金のアモルファス相は、第一世代アモルファス合金に比べ、より緻密で無秩序充填度が高く、中・長範囲にわたって均質な原子配列を持ち、しかも局所原子配列が対応する結晶相と大きく異なるといった、第一世代アモルファス合金では見られない新たな構造を有していることが明らかとなってきている [95-98]。この新たな局所構造と多成分相互作用をもつガラス構造では、Fig. 1-5 に示すメカニズム、すなわち、(1) 結晶の核生成エネルギーが増大し、核

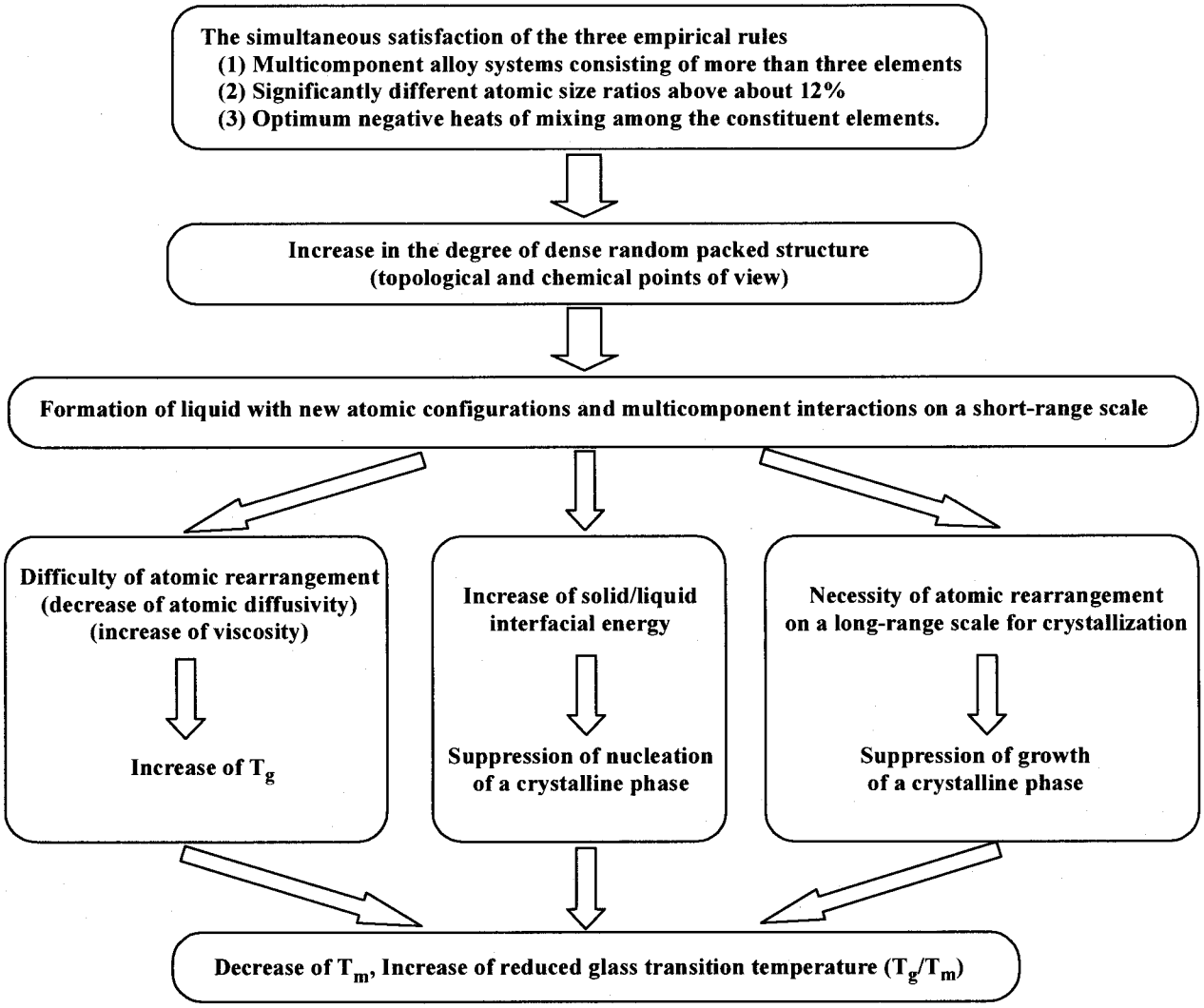


Fig. 1-5. Mechanisms for the stabilization of supercooled liquid and the high glass-forming ability for the multicomponent alloys which satisfy the three empirical rules.

生成が困難になること、(2)原子の易動度が低下しガラス化温度T_gが増加すること、(3)結晶化には再配列が必要であるにもかかわらず原子易動度が小さいため結晶成長が困難であること、の相乗効果によって、過冷液体から結晶相への変態が遅れ、大きなGFAが得られると考えられている。また、Pd-Cu-Ni-P合金などのPd基金属ガラス合金に代表される第五グループにおいては、Pd-Ni-PやPd-Cu-Pの各三元素よりなる、大きな単範囲クラスターをもとにガラス相が構成されていることが報告されている[99,100]。そしてこのクラスター内の原子が互いに強固な共有的結合で結ばれ、安定であること、およびクラスター自体の移動も容易でないことから、過冷液体中での原子再配列が困難となり、GFAが増大すると考えられている。以上のことから、金属ガラス合金における、極めて高いGFAと結晶化に対する高い安定性は「緻密無秩序充填度が高く、中・長範囲にわたって均質な原子配列を持ち、しかも局所原子配列が対応する結晶相と大きく異なる、新たな局所構造と多成分相互作用をもつガラス構造」を持つことが原因であると考えられている。

上記の特別な構造を有する金属ガラス合金では、結晶化を大きく抑制するに有効な構造を有するため、必然的にナノ結晶化は困難なものとなる。そのため数多く金属ガラス合金が発見されたにもかかわらず、ナノ結晶化が達成される金属ガラス合金は、前述したように、現在までのところ極一部の限られた合金のみである。これらナノ結晶化が可能な金属ガラス合金におけるアモルファス相の構造について明らかにすることが、ナノ結晶化するメカニズムを解明するという観点から大きな興味が持たれている。第一世代アモルファス合金におけるナノ結晶化の研究を通して、アモルファス相中に、三角プリズム構造に代表されるSRO(Short Range Order)や、b.c.c.、f.c.c.、正二十面体、三角プリズム配列クラスターなどのMRO(Medium Range Order)と呼ばれるクラスター構造が存在する合金があり、これがアモルファス相中に微細分散しかつナノ結晶相の高頻度均一核生成サイトとして作用する場合に、ナノ結晶化が起こる可能性が示唆されてきた。従って、ナノ結晶化が実現できる金属ガラス合金においても、これらのクラスター構造が存在するのではないかと考えられている。

ナノ結晶化が達成されるZr基合金系において、Zr_2(Cu, Pd)ナノ結晶相が形成されるZr-Al-Cu-Pd合金系ではアモルファス相中にZr-Pd結合を中心とするクラスター構造が、Zr_2Alナノ結晶が形成されるZr-Nb-Al-Cu系ではZr-Alクラスターの形成が報告され、これがナノ結晶相の核生成サイトになるのではないかと議論されている[82,84-88]。ナノ結晶化可能な金属ガラス合金における、アモルファス相中のクラスター構造の形成については、三原則をもとにした議論がなされており、ナノ結晶化する合金系においては、構成元素間の中に、混合エンタルピーΔH_{mix}が極めて大きな負の値となる原子ペアを導入することにより、この原子ペアをベースとするクラスターがアモルファス相中に形成されるとしている。しかし、これまでに得られている知見は、あくまでも経験則に基づく予測の範囲を脱していない。

2.2 結晶材料における電子線照射効果

「アモルファス相の構造とその安定性」を議論するためには、「アモルファス相の結晶化挙動およびその困難さ」を調べる必要がある。アモルファス相の結晶化は拡散変態であり、その結晶化には原子移動の活性化が必要となる。通常、アモルファス相の結晶化は熱処理に限られており、必然的にアモルファス相中の原子移動の活性化は熱活性化によるものに限られてきた。もし、アモルファス中の原子移動を、熱活性化以外の手法によって達成できれば、「アモルファス相の構造とその安定性」に関する議論が、新たな展開を見せると期待される。

さて、原子変位のしきいエネルギーを超えた電子を材料に照射すると、それに伴い照射誘起現象がおこる。結晶固体に電子線照射を行うと、照射電子と構成原子の弾性衝突が起こる。照射電子が十分なエネルギーを持つ場合には、原子は正規の格子点からはじき出されて格子間原子となり、また空格子点が形成される。つまり結晶材料に高エネルギー電子線照射を行うと、材料中に欠陥が導入される。通常、電子線照射によって形成される照射損傷の主な形態は、結晶格子欠陥の中でも最も単純な形態をとる点欠陥であるため、結晶材料への電子線照射は、結晶材料中の欠陥の研究に主として用いられてきた[101]。しかし、この照射損傷の導入は、別の表現をすれば、結晶相中の原子移動を、熱活性化以外のプロセスによって達成できると言い換えることも可能である。この観点からすれば、電子線照射によっても材料の相変態を誘起でき、これを利用して、材料の構造に関する新たな知見を得ること、さらには新材料の創製も可能である。結晶合金における照射誘起相変態においては、1966年に、MatzkeとWhitton[102]がイオン照射による非金属化合物のアモルファス化を見出して以後、結晶の照射誘起アモルファス化に関する研究が進められてきた。電子線照射を利用した研究としては、第一世代アモルファス合金の発見以後、化合物相の照射誘起アモルファス化に関する研究が、大阪大学超高圧電子

顕微鏡センターのグループを中心に展開され、アモルファス相形成能およびアモルファス合金の新たな創製プロセスの開発に関して数多くの有用な知見が得られている [103-108]。

2.3 アモルファス材料における電子線照射効果

アモルファス相においても、電子線照射により、前述したと同様な構成元素のはじき出しが起こりうると予想される。第一世代アモルファス合金における照射効果については、この世代アモルファス合金の中でも最も代表的な合金である$Pd_{80}Si_{20}$アモルファス合金へ、中性子線照射がおこなわれた報告がある [109,110]。しかしながら、この場合、照射によって結晶化は誘起されず、機械的性質にわずかな変化が生じたのみであった。この結果をもとに、これまで「アモルファス合金は、耐照射損傷に優れた材料である」と考えられてきた [3,4]。またアモルファス相の構造に関する照射効果を利用した知見が、前述した結晶相の照射誘起アモルファス化を中心に展開されたため [103-108]、アモルファス相の電子線照射誘起結晶化が$Au_{35}Si_{65}$合金、$Fe_{75}B_{25}$合金 [111]および$Fe_{83}B_{17}$合金 [112]において報告されたが、それらの報告はあくまでも単発的なものであった。以上のような背景から、電子線照射による構成元素のミキシングが起こる照射状況下では、長周期的な構造を有する結晶相よりも、周期的構造を持たないアモルファス相のほうが安定に存在できるとの認識が一般的となった。さらに、第二世代アモルファス合金では、アモルファス相が極めて安定なガラス構造を有することから、これらに電子線照射を行っても結晶化が誘起されるとは考えられず、金属ガラス合金への電子線照射に関する研究は全く行われていなかった。

このような状況下のなか、著者らは、三原則は満足するものの過冷液体域の存在が認められない$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$アモルファス合金において、電子線の照射によりアモルファス相の結晶化が誘起されることを見出した [113]。この合金系は、B濃度の増加により、Fe基合金の中でも極めて大きな過冷液体域を示すようになる。その後、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金に続いて、ΔT_xが71Kと極めて大きな値を示す同Fe-Zr-B合金系の$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$金属ガラス合金においても、アモルファス相の照射誘起結晶化が起こることが見出された [114]。これは、極めて高い熱的安定性を有する金属ガラス合金を中心とした第二世代アモルファス合金あっても、そのアモルファス相は電子線照射下で安定に存在できず、電子線照射より結晶化が進行することを示す最初の報告である。その後、第二世代アモルファス合金の中でも、Zr基金属ガラス合金の代表組成である$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$金属ガラス合金 [115]、さらには最大の$\Delta T_x$を示す$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$金属ガラス合金 [116,117]においても、アモルファス相の照射誘起結晶化の発現が相次いで見出されている。さらに、これら合金におけるアモルファス相の電子線照射誘起結晶化により、ナノ結晶組織が形成されることも同時に見出された。今後は金属ガラス合金への電子線照射誘起結晶化に関する研究により、「アモルファス相の構造とその安定性」のみならず「金属ガラス合金におけるアモルファス相のナノ結晶化」に関しても、有用な知見が得られるものと考えられる。

3. 本研究の目的

本研究は、前節で述べた研究背景に基づき、次の3点を目的として行った。

(1) 極めて高い熱的安定性を有するアモルファス合金のうち、熱的安定性が異なる一連のアモルファス相へ電子線照射を行い、電子線照射誘起結晶化の有無を明らかとするとともに、その支配因子を検討する。また、照射誘起結晶化が起こる場合には、照射誘起結晶化挙動を明らかにする。

(2) アモルファス相の熱処理および電子線照射に伴う構造・組織変化を詳細に調べることにより、電子線照射効果とアモルファス相の熱的性質の関係について考察を行う。またアモルファス相の熱的安定性と電子線照射誘起結晶化に対する安定性を比較することにより、アモルファス相の構造とその安定性に関する知見を得る。

(3) アモルファス相の電子線照射誘起結晶化によって形成される結晶組織の結晶粒度について調べるとともに、照射下で形成されるナノ結晶組織の形成メカニズムについて明らかにする。

ほとんどすべての合金系でアモルファス相の形成が確認され、また極めて多くの合金系で金属ガラス合金が得られることが見出されている。本研究では、これらアモルファス合金のうち、

(1) 同じ合金系であっても、熱的安定性を広い範囲で変化させることができる。

(2) 熱処理による結晶化により、ナノ結晶化が報告されている合金系である。

(3) 実用的な観点からも注目を集めている。

(4) 金属 - 金属系および金属 - 半金属系合金について調べる。

という観点から、Fig. 1-3 に示す 5 つの金属ガラスを形成する合金系のうち、第一グループに属する金属 - 金属系 Zr-Al-Cu 合金、第二グループに属する金属 - 半金属系 Fe-Zr-B 合金を選択し、研究を行った。

4. 本研究の構成

本論文は、以下に示す全七章により構成されている。

第一章は序論であり、本研究を遂行するに至った背景として、「アモルファス合金・金属ガラス合金およびアモルファス相の熱処理により形成されるナノ結晶合金の現状」と「材料における電子線照射効果」について紹介するとともに、「アモルファス相の電子線照射誘起結晶化挙動に関する研究」の目的と意義について述べた。

第二章では、数多く報告されている金属ガラス合金のうち、特に代表的な Zr-Cu 基および Fe-Zr-B 基合金の熱的安定性と熱的性質について調べ、電子線照射を行うアモルファス合金を熱的安定性の観点から選択した。熱的安定性の評価としては、GFA およびアモルファス相の結晶化に対する安定性の二つの面から検討した。そして、これらを示すのに有効な熱的性質をあらわすパラメーターを選択し、これを基準として、熱的安定性が連続的に変化した Zr 基および Fe 基アモルファス合金の作製を行なった。

第三章では、Zr 基アモルファス合金における、アモルファス相の熱処理および電子線照射に伴う構造および組織変化について述べた。本研究を通して見出された Zr 基合金におけるアモルファス相の照射誘起結晶化について、熱処理による結晶化と比較することにより、照射誘起結晶化の特徴を明らかとするとともに、照射誘起結晶化の発現メカニズムについて考察を行なった。

第四章では、Fe 基アモルファス合金における、アモルファス相の熱処理および電子線照射に伴う構造および組織変化について述べた。Zr 基合金のみでなく、Fe 基合金においても照射誘起結晶化現象を見出した。第四章では、Fe 基合金におけるアモルファス相の照射誘起結晶化挙動について、その特徴を明らかにするとともに、照射誘起結晶化の発現メカニズムについて考察を行なった。この第二章から第四章までで、目的（1）について結論を得た。

第五章では、第二章から第四章を通じて得られた結果をもとに、アモルファス相の熱処理および電子線照射による結晶化と、アモルファス相の熱的安定性の関係について述べている。この結果をもとに、アモルファス合金における電子線照射誘起結晶化挙動とアモルファス相の構造の関連性について考察を行なった。この章で目的（2）についての結論を得た。

第六章では、アモルファス相の電子線照射結晶化に関する系統的な研究による、照射誘起結晶化に伴うナノ結晶組織形成挙動について、その特徴をまとめるとともに、ナノ結晶組織形成メカニズムに関する考察を行った。この章で目的（3）についての結論を得た。

第七章では、本研究より得られた知見を総括した。

参考文献

[1] B. Chalmers, in Principles of Solidification, (John Willey & Sons, Inc., New York, 1964).

[2] W. Klement, R.H. Willens, and P. Duwez, Nature 187, 869 (1960).

[3] 増本健、深道和明：アモルファス合金、アグネ、東京、1981.

[4] 増本健：アモルファス金属の基礎、オーム社、東京、1982.

[5] 増本健：未来技術 - 非晶質メタル、日経産業新聞、9 月 28 日、1976.

[6] H.H. Libermann, C.D. Graham, (Jun) IEEE Trans. Magn. MAG-12, 921 (1976).

[7] H.S. Chen, Rep. Prog. Phys. 43, 353 (1980).

[8] A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita, and T. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L2248 (1988).

[9] A. Inoue, T. Zhang, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 30, 965 (1989).

[10] A. Inoue, T. Zhang, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 31, 177 (1990).

[11] A. Peker, and W.L. Johnson, Appl. Phys. Lett. 63, 2342 (1993).

[12] A. Inoue, T. Zhang, N. Nishiyama, K. Ohba, and T. Masumoto, Mater. Lett. 19, 1331 (1994).

[13] K. Amiya, N. Nishiyama, A. Inoue, and T. Masumoto, Mater. Sci. Eng. A 179-180, 692 (1994).

[14] A. Inoue, and G. S Gook, Mater. Trans. JIM 36, 1180 (1995).

[15] A. Inoue, N. Nishiyama, and T. Matsuda, Mater. Trans. JIM 37, 181 (1996).

[16] A. Inoue, T. Zhang, W. Zhang, and A. Takeuchi, Mater. Trans. JIM 37, 99 (1996).
[17] X.M. Wang, I. Yoshii, and A. Inoue, Mater. Trans. JIM 40, 1130 (1999).
[18] T. Itoi, and A. Inoue, Mater. Trans. JIM 41, 1256 (1999).
[19] A. Inoue, Mater. Trans. JIM 36, 866 (1995).
[20] A. Inoue, in Bulk amorphous alloys, (Trans. Tech Pub., Zurich, 1998).
[21] A. Inoue, Acta Mater. 48, 279 (2000).
[22] T. Zhang, and A. Inoue, Mater. Trans. JIM 39, 1230 (1998).
[23] Y. Yokoyama, N. Nishiyama, N. Fukaura, H. Sunada, and A. Inoue, Mater. Trans. JIM 40, 696 (1999).
[24] S. Pang, T. Zhang, K. Asami, and A. Inoue, Mater. Trans. JIM 42, 376 (2001).
[25] T. Zhang, A.P. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto, Boundary 7(9), 39 (1991).
[26] A. Inoue, and Y. Saotome, Metals 3, 51 (1993).
[27] T. Shibata, Y. Kawamura, and A. Inoue, Mater. Trans. JIM 37, 70 (1996)
[28] Y. Kawamura, H. Kato, A. Inoue, and T. Masumoto, Int. J. Powder Metall. 33, 50 (1997).
[29] A. Inoue, Y. Kawamura, and Y. Saotome, Mater. Sci. Forum 147, 233 (1997).
[30] A. Inoue, and G.S. Gook, Mater. Trans. JIM 36, 1180 (1995).
[31] A. Inoue, T. Zhang, T. Itoi, and A. Takeuchi, Mater. Trans. JIM 38, 359 (1997).
[32] A. Inoue, A. Murakami, T. Zhang, and A. Takeuchi, Mater. Trans. JIM 38, 189 (1997).
[33] A. Inoue, T. Zhang, and A. Takeuchi, Phys. Lett. 71, 464 (1997).
[34] A. Inoue, A. Makino, and T. Mizushima, J. Appl. Phys. 81, 4029 (1997).
[35] T. Mizushima, A. Makino, and A. Inoue, IEEE Trans. Magn. 33, 3784 (1997).
[36] A. Inoue, H. Koshiba, T. Zhang, and A. Inoue, Mater. Trans. JIM 38, 577 (1997).
[37] T. Itoi, and A. Inoue, Mater. Trans. JIM 39, 762 (1998).
[38] A. Inoue, H. Koshiba, T. Itoi, and A. Makino, Appl. Phys. Lett. 73, 744 (1998).
[39] A. Inoue, T. Zhang, and A. Takeuchi, Mater. Trans. JIM 37, 1731 (1996).
[40] A. Inoue, T. Zhang, W. Zhang, and A. Takeuchi, Mater. Trans. JIM 37, 99 (1996).
[41] A. Inoue, and W. Zhang, J. Appl. Phys. 85, 4491 (1999).
[42] A. Inoue, Mater. Trans. JIM 39, 866 (1995).
[43] A. Inoue, Mater. Sci. Eng. A 226-228, 357 (1997).
[44] A. Inoue, T. Zhang, and A. Takeuchi, Mater. Sci. Forum 269-272, 855 (1998).
[45] A. Inoue, A. Takeuchi, and T. Zhang, Metall. Mater. Trans. A 29, 1779 (1998).
[46] Y. Kawamura, H. Kato, A. Inoue, and T. Masumoto, Appl. Phys. Lett. 67, 2008 (1995).
[47] Y. Kawamura, T. Shibata, A. Inoue, and T. Masumoto, Scripta Metall. 37, 431 (1997).
[58] Y. Kawamura, T. Shibata, A. Inoue, and T. Masumoto, Acta Mater. 46, 253 (1998).
[49] 河村能人、井上明久、増本健：粉体および粉末冶金、38, 948 (1991).
[50] Y. Kawamura, H. Kato, A. Inoue, and T. Masumoto: Mater. Sci. Eng. A 219, 39 (1996).
[51] Y. Kawamura, A. Inoue, K. Sasamori, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 32, 969 (1991).
[52] 河村能人、井上明久、増本健：粉体および粉末冶金、41, 851 (1994).
[53] 河村能人：粉体および粉末冶金、44, 921 (1997).
[54] Y. He, G.J. Shiflet, S.J. Poon, Acta Metall. 43, 83 (1995).
[55] J. Secondi, and A.R. Yavari, J. Phys. IV C 7, 1287 (1993).
[56] J. Saida, A. Inoue, and T. Masumoto, Mater. Sci. Eng. A 133, 771 (1991).
[57] D.J. Young, M.S. Wainwright, and R.B. Anderson, J. Catal. 64, 116 (1980).
[58] E. Hellstern, H.T. Fecht, Z. Fu, and W L. Johnson, J. Appl. Phys. 65, 305 (1989).
[59] H. Zhou, M. Harmelin, J. Bigot, Mater. Sci. Eng. A 133, 775 (1991).
[60] Y.H. Kim, A. Inoue, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 31, 747 (1990).
[61] A. Inoue, K. Nakazato, Y. Kawamura, and T. Masumoto, Mater. Sci. Eng. A 179-180, 654 (1994).
[62] Y. Yoshizawa, S. Oguma, and K. Yamauchi, J. Appl. Phys. 64, 6044 (1988).
[63] K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 31, 743 (1990).

[64] J.J. Croat, Appl. Phys. Lett. 37, 1096 (1980).
[65] E.F. Kneller, and R. Hawing, IEEE Trans. Magn. 27, 3588 (1991).
[66] A. Inoue, Y. Tanaka, Y. Miyauchi, and T. Masumoto, Sci. Rep. RITU. A 39, 147 (1994).
[67] A. Yokoyama, H. Komiyama, A. Inoue, T. Masumoto, and H.M. Kimura, J. Catal. 68, 355 (1981).
[68] S.G. Kim, A. Inoue, and T. Masumoto. Mater. Trans. JIM 32, 875 (1991).
[69] A. Inoue, N. Nishiyama, S.G. Kim, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 33, 360 (1992).
[60] Y.H. Kim, A. Inoue, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 31, 747 (1990).
[70] Y.H. Kim, A. Inoue, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 32, 133 (1991).
[71] Y.H. Kim, A. Inoue, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 32, 599 (1991).
[72] Y.H. Kim, A. Inoue, and T. Masumoto, J. Jpn. Inst. Light Met. 42, 217 (1992).
[73] Y.H. Kim, A. Inoue, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 34, 85 (1993).
[74] A. Inoue, T. Shibata, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 33, 491 (1992).
[75] A. Inoue, H. Tomioka, and T. Masumoto, J. of Mater. Sci. 18, 153 (1983)
[76] Y. Yoshizawa, and K. Yamauchi, J. Magn. Soc. Jpn. 13, 231 (1989).
[77] K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue, N. Kataoka, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 32, 93 (1991).
[78] K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue, and T. Masumoto, J. Appl. Phys. 74, 3316 (1993).
[79] A. Inoue, A, Takeuchi, A. Makino, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 36, 676 (1995).
[80] A. Inoue, A. Takeuchi, A. Makino, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 36, 962 (1995).
[81] A. Inoue, A. Takeuchi, A. Makino, and T. Masumoto, IEEE Trans. Magn. MAG-31, 3626 (1995).
[82] C. Fan, and A. Inoue, Mater. Trans. JIM 38, 1040 (1997).
[83] L.Q. Xing, D.M. Herlach, M. Cornet, C. Bertrand, J.-P. Dallas, M.-F. Trichet, and J.-P. Chevalier, Mater. Sci. Eng. A 226-228, 874 (1997).
[84] A. Inoue, C. Fan, and A. Takeuchi, Mater. Sci. Forum 307, 1 (1998).
[85] C. Fan, A. Takeuchi, and A. Inoue, Mater. Trans. JIM, 40, 42 (1999).
[86] C. Fan, and A. Inoue, Mater. Trans. JIM 40, 1178 (1999).
[87] C. Fan, and A. Inoue, Mater. Trans. JIM 40, 1376 (1999).
[88] C. Fan, C. Li, and A. Inoue, J. Non-Cryst. Solids 270, 28 (2000).
[89] A. Inoue, T. Zhang, J. Saida, M. Matsushita, M.W. Chen, and T. Sakurai, Mater. Trans. JIM 1137, 40 (1999).
[90] A. Inoue, T. Zhang, J. Saida, M. Matsushita, M.W. Chen, and T. Sakurai, Mater. Trans. JIM 1181, 40 (1999).
[91] M.W. Chen, T. Zhang, A. Inoue, A. Sakai, and T. Sakurai, Appl. Phys. Lett. 75, 1697 (1999).
[92] A. Inoue, T. Zhang, M.W. Chen, and T. Sakurai, Mater. Trans. JIM 40, 1382 (1999).
[93] J. Saida, M. Matsushita, A. Inoue, and T. Sakurai, Appl. Phys. Lett. 75, 3497 (1999).
[94] A. Inoue, T. Zhang, J. Saida, M. Matsushita and T. Sakurai, Appl. Phys. Lett. 76, 967 (2000).
[95] A. Inoue, T. Negishi, H.M. Kimura, T. Zhang, and A.R. Yavari, Mater. Trans. JIM 39, 318 (1998).
[96] E. Matsubara, T. Tamura, Y. Waseda, A. Inoue, T. Zhang, and T. Masumoto, J. Non-cryst. Solids 150, 350 (1992).
[97] E. Matsubara, T. Tamura, Y. Waseda, A. Inoue, T. Zhang, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 33, 873 (1992).
[98] E. Matsubara, T. Tamura, Y. Waseda, A. Inoue, M. Kohinata, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 31, 228 (1990).
[99] C. Park, M. Saito, N. Nishiyama, A. Inoue, and Y. Waseda, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 38-1, 448 (1998).
[100] C. Park, M. Saito, Y. Waseda, N. Nishiyama, and A. Inoue, Mater. Trans. JIM 40, 491 (1999).
[101] 石野埜：照射損傷、東京大学出版会、東京、1979.
[102] H.J. Matzke, and J.L. Whitton, Can. J. Phys. 44, 995 (1966).
[103] G. Thomas, H. Mori, H. Fujita, and, R. Sinclair, Scr. Metall. 16, 589 (1982).
[104] H. Mori, and H. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. 21, L494 (1982).
[105] H. Mori, H. Fujita, and M. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. 22, L94 (1983).
[106] H. Fujita, H. Mori, and M. Fujita, in Proc. 7th Int. Conf. on HVEM, Lawrence Berkey Lab., Univ. of California. Berkeley, (1983), pp. 233.
[107] H. Fujita, J. Electron Microscopy Tech. 3, 45 (1986).
[108] T. Sakata, H. Mori, and H. Fujita, J. Ceram. Soc. Inter. Ed. 97, 289 (1989).

[109] H. Kayano, T. Masumoto, S. Tomizawa, and S. Yajima, Sci. Rep. RITU. A 26, 240 (1977).
[110] K. Doi, H. Kayano, and T. Masumoto, Appl. Phys. Lett. 31, 421 (1977).
[111] M. Kiritani, T. Yoshiie, and F.E. Fujita, in Proc. 5th Int. Conf. on HVEM, edited by T. Imura, and H. Hashimoto, (Jpn. Soc. Electron Microscopy, Tokyo, 1977), pp. 619.
[112] T. Sakata, N. Matano, and H. Fujita, in Proc. 39th Meeting of Japanese Soc. Electron Microscopy, Nagoya, (1983), pp. 275.
[113] T. Nagase, Y. Umakoshi, and N. Sumida, Mater. Sci. Eng. A 323, 218 (2002).
[114] T. Nagase, Y. Umakoshi, and N. Sumida, Sci. Tech. Adv. Mater. 3, 119 (2002).
[115] T. Nagase, and Y. Umakoshi, Mater. Sci. Eng. 343, 13 (2003).
[116] T. Nagase, and Y. Umakoshi, J. Appl. Phys., in press.
[117] T. Nagase, and Y. Umakoshi, unpublished work.

第 2 章　Zr 基および Fe 基アモルファス合金の熱的安定性と熱的性質

1. 緒言

1.1 アモルファス相の安定性

本研究の目的は、アモルファス相の構造安定性に関する知見を、アモルファス相の熱的安定性と電子線照射効果の関係から得ることである。アモルファス相の構造安定性は二つの観点から評価が可能である。一点目はアモルファス相の形成のされやすさ、つまりガラス形成能 GFA(Glass Forming Ability) であり、もう一点はアモルファス相の結晶化に対する安定性である。

GFA の評価を、熱的な観点および結晶相への電子線照射効果という観点から考えると

(1) 熱的な観点

GFA を表すパラメーターとしては、臨界冷却速度 R_c、最大試料厚さ t_{max} および結晶化発熱量 ΔH が用いられる。アモルファス相がより遅い冷却速度で得られるほど、また液体急冷試料においてより厚いアモルファス試料が得られるほど GFA は高い。つまり、R_c が遅く t_{max} が大きいほど GFA が高い。また作製されたアモルファス合金が、アモルファス相と結晶相の混相である場合、アモルファス相の量が多いほど、アモルファス相の結晶化に伴う発熱量 ΔH は大きくなる。つまり ΔH が大きいほど GFA が高いと評価できる。

(2) 結晶相の電子線照射誘起アモルファス化

結晶相へ照射をおこなった場合、結晶相がアモルファス化するものとしないものがあれば、アモルファス化する合金のほうが、アモルファス形成能が高いと評価できる。また、照射誘起アモルファス化が起こる合金については、完全にアモルファス化するかどうか、アモルファス化開始および完全アモルファス化に必要な電子線照射量によっても評価が可能となる。

などにより評価できる。

また、アモルファス相の安定性を、アモルファス相の結晶化に対する困難さ、つまり結晶化に対する安定性を考える場合、熱的結晶化、アモルファス相への電子線照射誘起結晶化の観点からすれば、それぞれ以下のようにして評価可能である。

(1) 熱的結晶化

等温熱処理を行った場合、アモルファス相の結晶化が困難であるほど、結晶化開始時間 t_{onset} および結晶化終了時間 t_{offset} は高時間側に移行する。また、熱分析による等速昇温測定をおこなった場合、アモルファス相の結晶化が困難であれば、より高温までアモルファス相の維持が可能である。そのため結晶化開始温度 T_x および結晶化終了温度 T_f は高温側に移行する。極めてアモルファス相の結晶化が困難な合金では、ガラス転移温度 T_g 以上に加熱してもガラス構造が安定に保たれる、つまり過冷液体域を示すようになる。そのため、過冷液体域の幅、ΔT_x ($=T_x-T_g$) が大きいほど、アモルファス相の結晶化が困難であると言える。また、アモルファス相の結晶化速度 dx/dt (x、結晶化率) が遅いほど、アモルファス相は結晶化に対する安定性が高いと評価することができる。これは、アモルファス相の熱的安定性が高いという意味で、GTS(Glass Thermal Stability) が高いとも表現される。

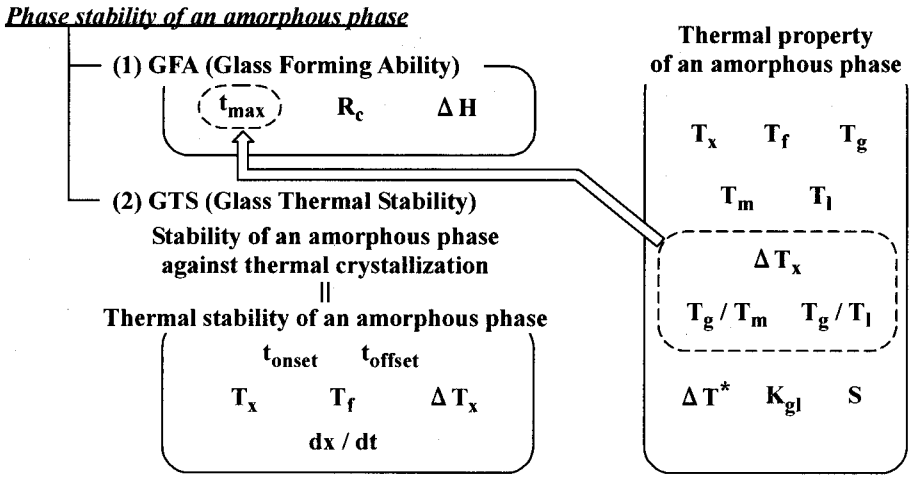
(2) アモルファス相の照射誘起結晶化

アモルファス相へ照射を行った場合、アモルファス相が結晶化するものとしないものがあれば、結晶化しない合金のほうが、結晶化に対して高い安定性を有すると評価できる。照射誘起アモルファス化が起こる合金では、完全に結晶化するかどうか、結晶化開始および完全結晶化に必要な電子線照射量によって評価が可能である。また、照射誘起結晶化速度も、結晶化に対する困難さを反映すると考えられる。

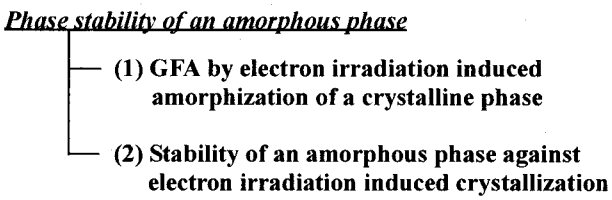
つまり、アモルファス相の構造安定性といっても、様々な評価およびその定義が可能である。Fig. 2-1 に、以上に述べた、アモルファス相の構造安定性と GFA およびアモルファス相の結晶化に対する安定性の関係をまとめた。

1.2 アモルファス相の熱的安定性の評価

アモルファス相の熱的安定性について、これを温度の観点から分類すると、GFA が高いということは、冷却過程において液相の構造を T_g 温度以下まで結晶化させずに保つ能力が高いと言い換えることができる。つまり GFA は等温状態ではなく冷却過程における結晶化の困難さを反映する。これとは逆に、T_x および ΔT_x は熱分析などによって測定されるため、昇温過程における結晶化の困難さに対応する。また、t_{onset} は等温過程における結



(a) Thermal annealing



(b) Electron irradiation

Fig. 2-1. Phase stability of an amorphous phase.

晶化の困難さに対応する。つまり、アモルファス相の熱的安定性を示すGFA、T_x、ΔT_xおよびt_{onset}は、その評価基準となる結晶化が誘起されるための熱履歴が異なる。各合金間のアモルファス相の熱的安定性を比較する際、この熱履歴の違いが問題となる可能性がある。

第一章でも述べたように、第二世代アモルファス合金の最大の特徴は、GFAが極めて高いため「バルク状試料」を得ることが可能であり、アモルファス合金の実用化に対する最大の障害となってきた、形状制約性を克服できる点である。そこで、本論文では、アモルファス相の熱的安定性を、まず「GFA」の視点から議論することにする。GFAの定量的な評価法については、上記のR_c、t_{max}およびΔHがあげられる。この中でも、t_{max}は従来から多くの合金系で用いられている指標であり、実際にどの程度のバルク状試料が作製可能であるかという点に対し、最も直接的な数値を示すデータであるという長所がある。ただしt_{max}の大きさの絶対値は、試料作製プロセスおよび合金系に大きく依存性し、t_{max}の絶対値でアモルファス相の熱的安定性を議論するには問題がある。もし、t_{max}を、T_g、T_x、ΔT_xおよび換算ガラス化温度T_{rg} (Reduced glass transition temperature)などの熱的性質を示すパラメーターによって評価できれば、このパラメーターを用いて、各合金間におけるアモルファス相のGFAつまり熱的安定性を、定量的かつ実用的な面からも有効に評価することが可能となる。

そこで、本章では、最初に、GFAを表すに最適なパラメーターについて調べるため、メルトスピニング法により作製したアモルファス試料を用いて熱的性質を示すパラメーターを測定し、これらとGFAの関係について検討した。また、アモルファス相の熱的安定性を示すもう一つの指標である、アモルファス相の結晶化に対する安定性についても、GFA同様にこれを反映する最適なパラメーターを調べた。その後、熱的安定性を連続的に変化させた照射用メルトスパンアモルファスリボンを選定し、その構造について調べた。

2. 理論および実験方法

2.1 GFAの評価に用いるパラメーター

GFAについて議論する際、これまで様々なパラメーターが理論的、実験的な観点から用いられてきた。アモルファス合金の熱的性質を表すパラメーターとGFAの関係について以下に述べる。

(1) T_x、T_g

アモルファス合金は、高温で安定な液体構造の凍結により形成されるため、非平衡相である。そのため、平衡相である結晶相に変態するのに十分な拡散が熱活性化により誘起されれば、結晶相への変態とそれに伴う発熱が起こる。そのため、アモルファス材を等速昇温した場合、結晶化に伴う発熱が生じる。この結晶化開始温度T_xは、アモルファス合金の熱的性質を表す最も代表的なパラメーターである。また、第二世代アモルファ

ス合金の多くは、T_x以下でガラス転移とそれに引き続く広い過冷却液体域を示す。この現象は、アモルファス合金がガラス物質であることを示している。そのため、過冷却液体を有するアモルファス合金は「金属ガラス」とも呼ばれる。このガラス転移温度T_gもまたアモルファス合金の熱的性質を表す最も代表的なパラメーターである。しかし、GFAはこれら単独では議論されることは極めて少ない。

(2) T_m、T_l

アモルファス合金の融解開始点あるいは固相線温度T_m、融解終了温度あるいは液相線温度T_lもまたアモルファス合金の熱的性質を現す最も代表的なパラメーターのひとつである。T_mおよびT_l単独でGFAが議論されることは少ない。ただし、液体急冷によるアモルファス相形成に関して、平衡状態図で深い共晶を形成する合金系でアモルファス相が形成されやすい傾向があることが経験的に知られている[1,2]。この経験則は、特に金属-半金属系アモルファス合金の場合に有効とされる。合金組成が共晶点に近い組成を有するという意味で、T_mが低い合金ほど、GFAが高いとされる場合もある。

(3) ΔT_x

過冷却液体域の大きさΔT_xは、T_xとT_gの温度差、すなわち$\Delta T_x(=T_x-T_g)$で表される。Fig. 1-2(b)に示すように、一般にΔT_xの大きな合金ほどt_{max}が大きくなる。そのため、ΔT_xは、t_{max}を評価する経験的なパラメーターとして用いられる。

(4) T_{rg} (T_g/T_m、T_g/T_l)

GFAを評価するにあたり、ΔT_xと並んでよく用いられるパラメーターとして、換算ガラス化温度T_{rg}がある。このT_{rg}は、経験則として用いられるΔT_xと異なり、理論的な背景から導入されたものである。Tunbullは、過冷液体金属の核生成に関する理論的な研究から、ガラス相を形成するためにはT_g/T_lが増加する必要があることを提案した[3]。また、融点とガラス化温度の間で粘度が最大となるためには、T_g/T_mが増加する必要があることがUhlmannとYinnonによって述べられている[4]。T_gを一定とすると、T_{rg}が増加するほど、TTT-Diagram (Time-Temperature-Transformation Diagram)およびCCT-Diagram (Continuous-Cooling-Transformation Diagram)のノーズにおける粘度が高くなり、臨界冷却速度R_cが減少する。このT_g/T_lおよびT_g/T_mは、GFAを表す重要な指標として多くの研究者によって用いられ、これら無次元パラメーターがT_{rg}として定義されている。

(5) その他のパラメーター

そのほか、GFAについては、いくつかのパラメーターが提案されている。

DonaldとDavisはGFAがΔT^*と関係があることを提案している[5]。

$$\Delta T^* = \frac{T_m^{\min} - T_m}{T_m^{\min}} \qquad (1)$$

$$T_m^{\min} = \sum_i^n n_i T_m^i \qquad (2)$$

ここではn_iとT_m^iはそれぞれi成分のモル分率と融点である。FeおよびNi基金属ガラスなどのほとんどのガラス合金を形成する合金系が、$\Delta T^* \geqq 0.2$であることが見出されている。

Hrubyらは、GFAを表す指標としてK_{gl}を提案している[6]。

$$K_{gl} = \frac{T_x - T_g}{T_m - T_x} \qquad (3)$$

このパラメーターは、アモルファス相の加熱による結晶化と、液体の冷却による結晶化が直接比例するとの考えをもとに導出されたものである。K_{gl}が大きいほどGFAが高い。

SaadとPoulainは安定化パラメーターSとして

$$S = \frac{(T_p - T_x)(T_x - T_g)}{T_g} \qquad (4)$$

を定義している[7]。ここでT_pは結晶化のピーク温度T_pである。このパラメーターは、T_pが導入されていることが特徴である。Sが大きいほどGFAが大きい。

これらパラメーターとGFAの対応関係に関して数多くの研究が行われている。第二世代アモルファス合金を中心とした金属ガラス合金のGFAについて、Y. Liらは、GFAの評価法としてR_cを取り上げ、T_{rg}で評価する場合にはT_g/T_mよりT_g/T_lのほうが適していること[8]、T_{rg}やΔT^*よりもΔT_x, K_{gl}およびSのほうが適していること[9]などを報告している。また、Inoueらのグループは、R_cが低くt_{max}の大きなGFAの高い合金系は、Fig. 1-2に示すようにT_{rg}およびΔT_xが高いと報告している[10,11]。上記のパラメーターのうち、ΔT^*、K_{gl}およびSは報告例が少ない。そこで本論文では、アモルファス相の熱的性質として、熱分析によりT_g、T_x、T_mおよびT_lを測定し、GFAの議論に最も多く用いられるΔT_xおよびT_{rg}を用いて、GFAを表すt_{max}とこれらパラメーターの関係について調べた。なお、Fig. 2-1に、アモルファス相の構造安定性を表すGFAおよびアモルファス相の結晶化に対する安定性と、アモルファス相の熱的性質を表すパラメーターの関係をまとめた。

2.2 実験方法

(1) 合金組成の選択

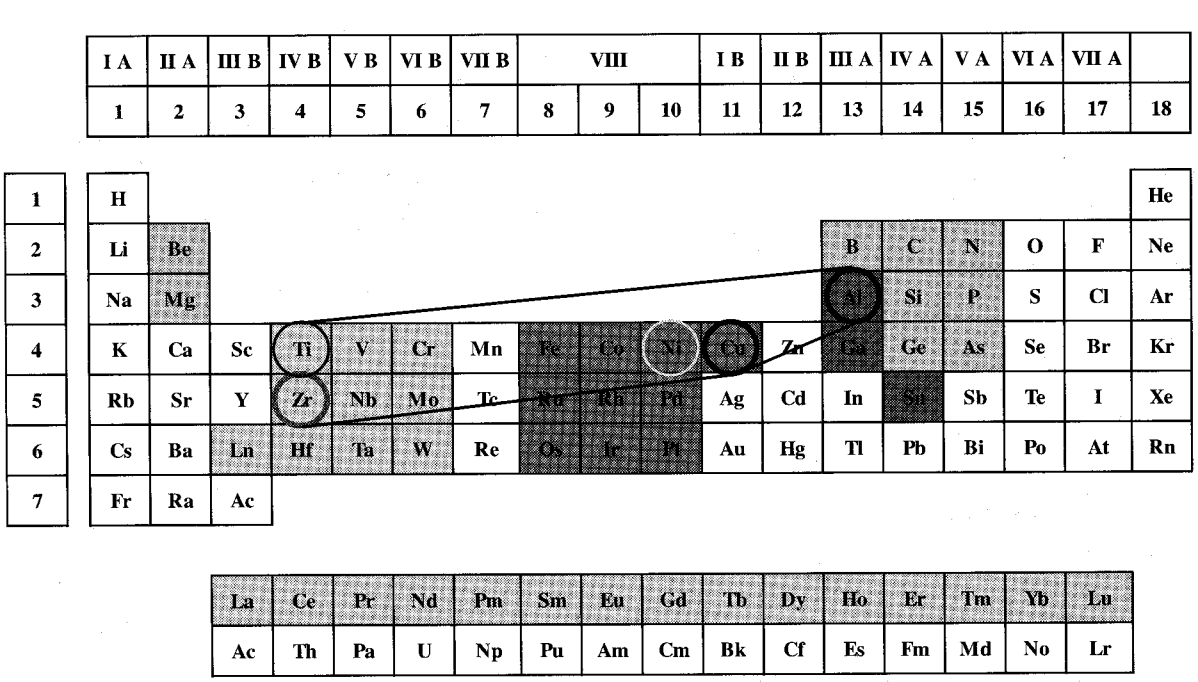
本研究で用いた合金組成を、Table 2-1にZr基合金、Table 2-2にFe基合金について示す。Zr基合金の一部は、以後、Table 2-1中左端に記した略称を用いて表記する。Zr基合金は、主に構成元素を変化させることにより熱的安定性の異なる合金の作製を行った。三原則を満足しないZr-Cu二元系合金の組成は$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$とした。三元系合金は、これまでZr-Al-Cu三元系合金のなかでも最大のΔT_xを示すと報告されている$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$を用いた[12,13]。四元系以上の多元系合金は、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金を基準とし、LTMに属するPd, NiについてはCuと、ETMに属するTiはZrと置換した。置換量はNiで10.0 at. %、その他の合金元素は5.0 at. %とした。またZr-Ti-Al-Ni-Cu五元系合金では組成を変化させた合金も作製した。Fe基合金は、Fe-Zr-B三元系合金を基準とし、合金構成元素は変化させず、Zr濃度を9.0 at. %に固定し、B濃度を3.0 at. %～30.0 at. %まで変化させた合金系を作製した。これらの構成元素と周期律表との関係はFig. 2-2に示した。

Table 2-1 Nominal alloy composition of Zr-based alloys (at. %).

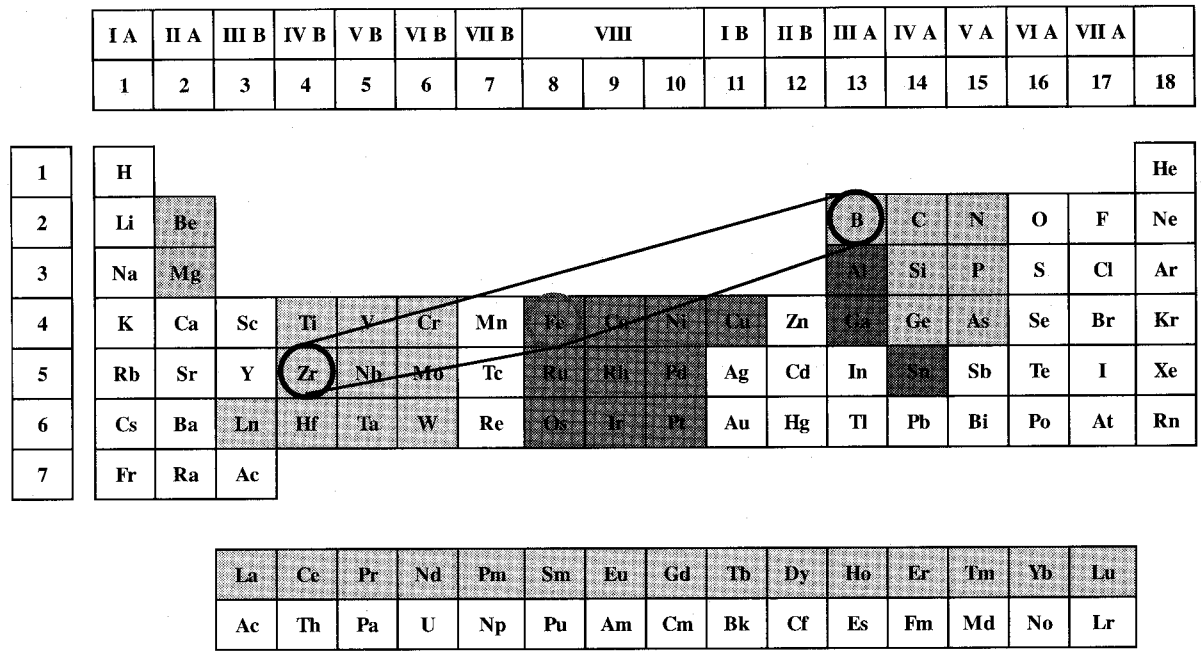
Alloy		ETM		Al	LTM		
		Zr	Ti	Al	Ni	Cu	Pd
Zr-Cu	$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$	66.7				33.3	
Zr-Al-Cu	$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$	65.0		7.5		27.5	
Zr-Al-Ni-Cu	$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$	65.0		7.5	10.0	17.5	
Zr-Al-Ni-Cu-Pd	$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{12.5}Pd_{5.0}$	65.0		7.5	10.0	12.5	5.0
Zr-Ti-Al-Ni-Cu	$Zr_{60.0}Ti_{5.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$	65.0	5.0	7.5	10.0	17.5	
Zr-Ti-Al-Ni-Cu-Pd	$Zr_{60.0}Ti_{5.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{12.5}Pd_{5.0}$	60.0	5.0	7.5	10.0	12.5	5.0
	$Zr_{57.0}Ti_{5.0}Al_{10.0}Ni_{8.0}Cu_{20.0}$	57.0	5.0	10.0	8.0	20.0	
	$Zr_{48.5}Ti_{5.5}Al_{11.0}Ni_{13.0}Cu_{22.0}$	48.5	5.5	11.0	13.0	22.0	

Table 2-2 Nominal alloy composition of Fe-based alloys (at. %).

Alloy		LTM	ETM	Met-alloid
		Fe	Zr	B
3B	$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$	88.0	9.0	3.0
5B	$Fe_{86.0}Zr_{9.0}B_{5.0}$	86.0	9.0	5.0
10B	$Fe_{81.0}Zr_{9.0}B_{10.0}$	81.0	9.0	10.0
15B	$Fe_{76.0}Zr_{9.0}B_{15.0}$	76.0	9.0	15.0
20B	$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$	71.0	9.0	20.0
25B	$Fe_{66.0}Zr_{9.0}B_{25.0}$	66.0	9.0	25.0
30B	$Fe_{61.0}Zr_{9.0}B_{30.0}$	61.0	9.0	30.0



(a) Zr-Al-Cu alloy



(b) Fe-Zr-B alloy

Fig. 2-2. Relationship between constituent elements in metallic glasses and periodic table.

(2) 試料作製

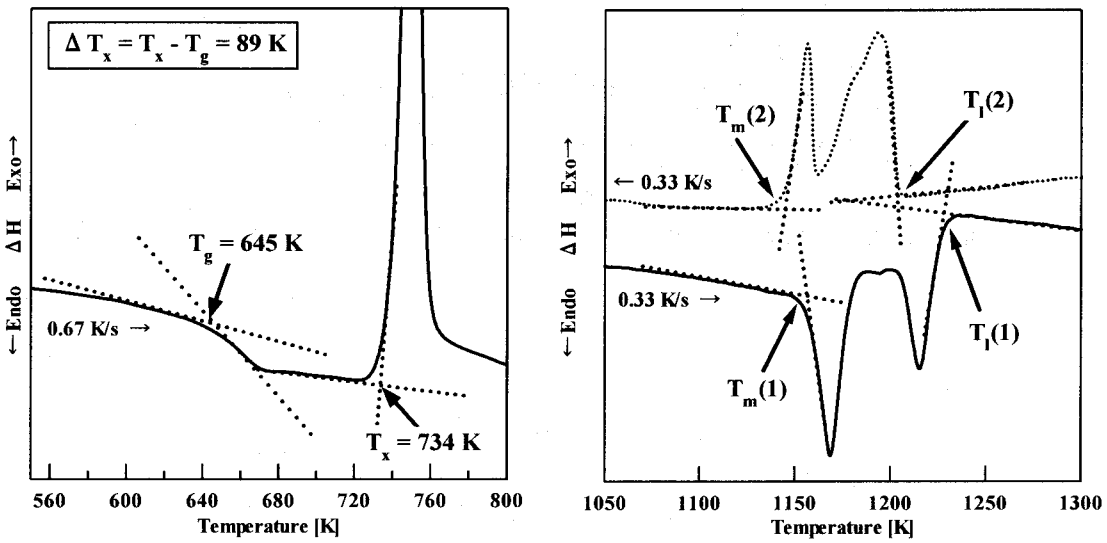
原材料は、高純度 Zr、Al、Ni、Cu、Ti、Pd、Fe 金属、Fe-18.94 wt. %B 合金および純 B を用いた。これら原材料を、高純度 Ar 雰囲気下でアーク溶解し、母合金を作製した。この母合金を用いて、単ロール法によりメルトスパンリボンを作製した。単ロール法は、直径 200 mm の Cu ロールを用いて、特に記述のない場合には、ロール周速度 42 ms^{-1} の条件により作製した。バルク材は、Cu 鋳型金型鋳造法により作製した。鋳造材は、母合金を石英管内にて溶解後、0.5x2.0x7.0 mm、1.0x2.0x7.0 mm および 2.0x2.0x7.0 mm の Cu 金型に Ar 射出圧 2.0 MPa の条件で射出鋳造することにより作製した。

(3) 熱的性質の評価

合金の熱分析には、示差走査熱量計 (DSC, MAC-SCIENCE DSC-3100S) および示差熱分析 (DTA, MAC-SCIENCE TG-DTA2000S) を用いた。熱分析は、DSC については 0.67 Ks^{-1}、DTA については 0.33 Ks^{-1} の昇温

速度にて、Ar雰囲気中で行った。熱的性質の評価は、42 ms^{-1} の周速度で作製したメルトスパン材を用いて測定した。熱的性質を評価するに必要なT_g、T_xはDSCにより評価した。T_xは昇温速度に大きく依存する[14]。一般にT_xおよびT_gの測定は0.67 Ks^{-1} の昇温速度が一般的とされており[1,2,15]、本研究も0.67 Ks^{-1} の昇温速度で測定を行った。Fig. 2-3(a)にT_gおよびT_xの測定例を示す。T_g、T_xは接線法により求めた。T_mおよびT_lはDTAにより測定した。Fig. 2-3(b)にT_mおよびT_lの測定例を示す。T_mおよびT_lについては、研究者により様々な定義があり、T_mとしては昇温時における融解開始温度$T_m(1)$あるいは冷却時における固相線温度$T_m(2)$が用いられている。またT_lとしては融解終了温度$T_l(1)$あるいは液相線温度$T_l(2)$が用いられる。本研究ではT_mとして$T_m(1)$、T_lとしては$T_l(1)$をそれぞれ用いた。$T_m(1)$および$T_l(1)$は高温平衡相への変態に伴う吸熱反応であるため、昇温速度の依存性が極めて小さいことを併記しておく[15]。

TTT-Diagramにおける結晶化開始時間t_{onset}は、DSCにおいて0.83 Ks^{-1} の昇温速度で急速加熱したのち、所定の温度に等温保持することにより測定を行った。



(a) T_g, T_x and ΔT_x　　(b) T_m, T_l

Fig. 2-3. Identification of T_g, T_x and ΔT_x by DSC curve and T_m and T_l by DTA curve.

(4) 組織観察、構造評価

メルトスパン材および鋳造材の構造は、Cu-K α 線を用いたX線回折法(理学、RINT-2000)、透過型電子顕微鏡(TEM、JEM-3010、加速電圧300 kV)および高分解能電子顕微鏡(HREM、JEM-2010、加速電圧200 kV)を用いた電子顕微鏡法により調べた。電子顕微鏡観察用試料は、薄膜試料を、エメリー紙を用いて表面研磨した後、Zr基合金は硝酸メチルアルコール溶液(硝酸:メチルアルコール=3:7、233K)で、Fe基合金は過塩素酸酢酸溶液(過塩素酸:酢酸=1:9、298K)にて、テヌポールによるツインジェット電解研磨により作製した。

3. 結果

3.1 Zr基アモルファス合金のガラス形成能と熱的性質

3.1.1 多成分化に伴うガラス形成能と熱的性質の変化

Fig. 2-4にZr-Cu、Zr-Al-Cu、Zr-Al-Ni-Cu、Zr-Al-Ni-Cu-Pd、Zr-Ti-Al-Ni-CuおよびZr-Ti-Al-Ni-Cu-Pd合金におけるメルトスパンリボンのXRDパターンを示す。いずれの合金も2θ =36° 付近にブロードな一次ピーク、64° 付近にブロードな二次ピークが見られる。結晶の析出に対応するシャープな回折は見られない。いずれのメルトスパン材においてもアモルファス単相が得られている。

Fig. 2-5にZr基合金のDTA曲線を示す。すべての合金で結晶化開始温度T_x前に、ガラス転移に伴う吸熱およびそれに続く広い過冷液体域の存在が認められる。DTA曲線において観察される特徴をまとめると、以下の点が上げられる。すなわち、

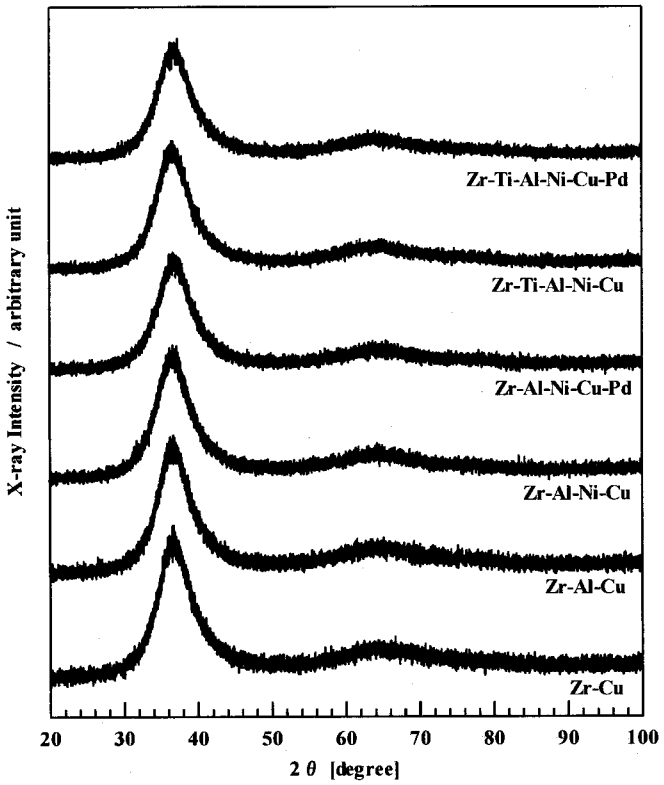


Fig. 2-4. X-ray diffraction patterns of various Zr-based alloys as melt-spun.

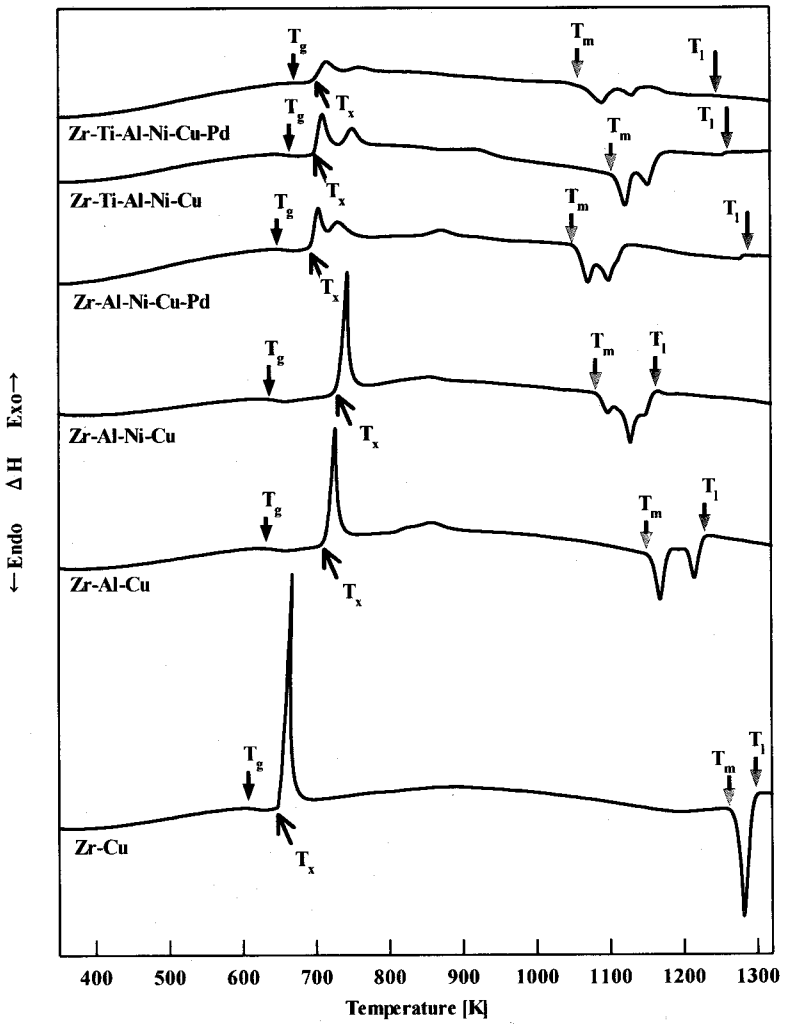


Fig. 2-5. DTA curves of various Zr-based alloys as melt-spun.

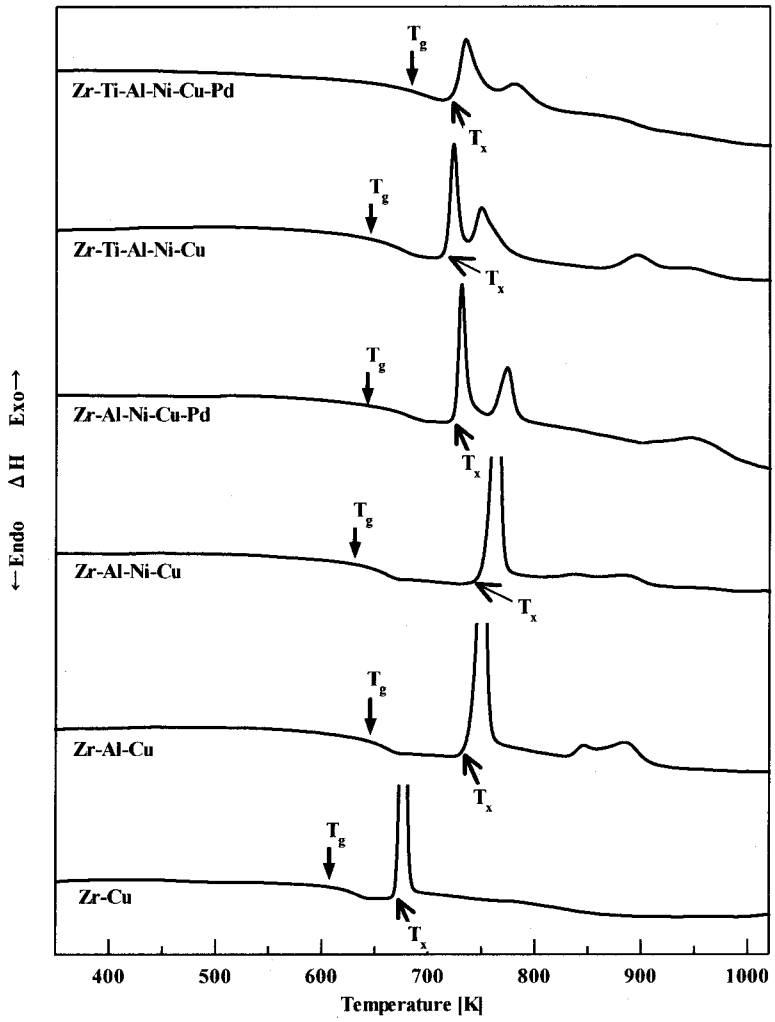


Fig. 2-6. DSC curves of various Zr-based alloys as melt-spun.

(1) 二元系から四元系合金では一段の発熱ピーク、TiおよびPdを含む五元系および六元系では二段の発熱ピークにより結晶化する。

(2) T_gとT_xを比べると、T_xのほうが合金系の依存性が強い。二元系から四元系までは、多元化に伴いT_xは増加する傾向にある。TiおよびPdを含む五元系および六元系ではT_xに変化が見られなくなる。

(3) 融解に関するパラメーターであるT_mとT_lについては、いずれも合金系に大きく依存する。しかし、その傾向は異なる。多元化に伴いT_mは単調に減少する傾向を示すのに対し、T_lは四元系までは減少するがその後上昇に転じる。

である。アモルファス相の熱的性質は、合金元素により大きく変化した。アモルファス相の結晶化におよぼす多元化の影響について、より詳細に調べるため、DSC測定を行った。その結果をFig. 2-6に示す。すべての合金が、明瞭なガラス転移と、それに引き続いて広い過冷液体域を示す。過冷液体域は、二元系から四元系までは急激に増加する傾向を見せるが、TiおよびPdを含む五元系および六元系になると減少に転じる。これと対応して、アモルファス相の結晶化ピークは一段から二段に変化する。また、二元系Zr-Cu合金以外は、いずれもアモルファス相の結晶化に伴う発熱ピーク後に、さらに高温域で変態に伴う発熱ピークを示す。これは、二元系Zr-Cu合金以外は、結晶化により直接最終平衡結晶相が形成されないことを示している。

Fig. 2-7にDSCおよびDTA測定より求めた熱的性質を表すパラメーターを示す。T_g(a)は合金元素の多元化に伴い増加する傾向にある。T_x(a)は四元系までは急激に増加するが、TiおよびPdを含む五元系および六元系合金では、ほぼ720 Kと一定値を示す。その結果、ΔT_x(b)は、四元合金までは急激に増加し、その後減少に転じる。ΔT_xの増加は、T_xの増加によるものである。ΔT_xの値は、四元系$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金で、最大値119 Kを示した。この値は、これまで報告されているアモルファス合金の中でも極めて大きな値である[8,9]。一方、融解に関するパラメーターであるT_mおよびT_lは、合金によって異なる傾向を示す。T_m(c)は多元化に伴い単調に減少する傾向を見せる。一方、T_l(c)は四元合金までは減少する傾向を見せるが、その後増加

に転じる。結果として、換算ガラス化温度 $T_{rg}(d)$ は T_g/T_m と T_g/T_l で異なる挙動を示す。T_g/T_m は多元化に伴い単調に増加するが、T_g/T_l は四元合金で最大値を示した後、減少に転じる。T_{rg} の合金系に対する変化は、T_g よりも、T_m および T_l の変化に対応する。T_g/T_m の値は、三元以上の合金系では 0.56 から 0.64 の値を取る。バルクアモルファスを形成する合金の T_g/T_m としては、これまで $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ 合金 [10]、$Mg_{65.0}Cu_{25.0}Y_{10.0}$ 合金 [16]、$Fe_{72.0}Al_{5.0}Ga_{2.0}P_{11.0}C_{6.0}B_{4.0}$ 合金 [17]、$La_{55.0}Al_{25.0}Ni_{20.0}$ 合金 [18] および $Pd_{40.0}Cu_{30.0}Ni_{10.0}P_{20.0}$ 合金 [19] でそれぞれ 0.58、0.58、0.58、0.69 および 0.78 が報告されている。これらの値と比較しても、本研究で作製した Zr 基合金は極めて高い T_g/T_m を示すと言える。GFA を議論する上で重要な ΔT_x、T_g/T_m および T_g/T_l について見てみると、ΔT_x および T_g/T_l は四元合金が最大であり、T_g/T_m は六元合金が最大となる。ΔT_x および T_g/T_l の面からは四元合金が、T_g/T_l の面からは六元合金が最大の GFA を有する合金であると推測される。また二元系から四元系までは、ΔT_x、T_g/T_m および T_g/T_l はいずれも増加する傾向を見せる。

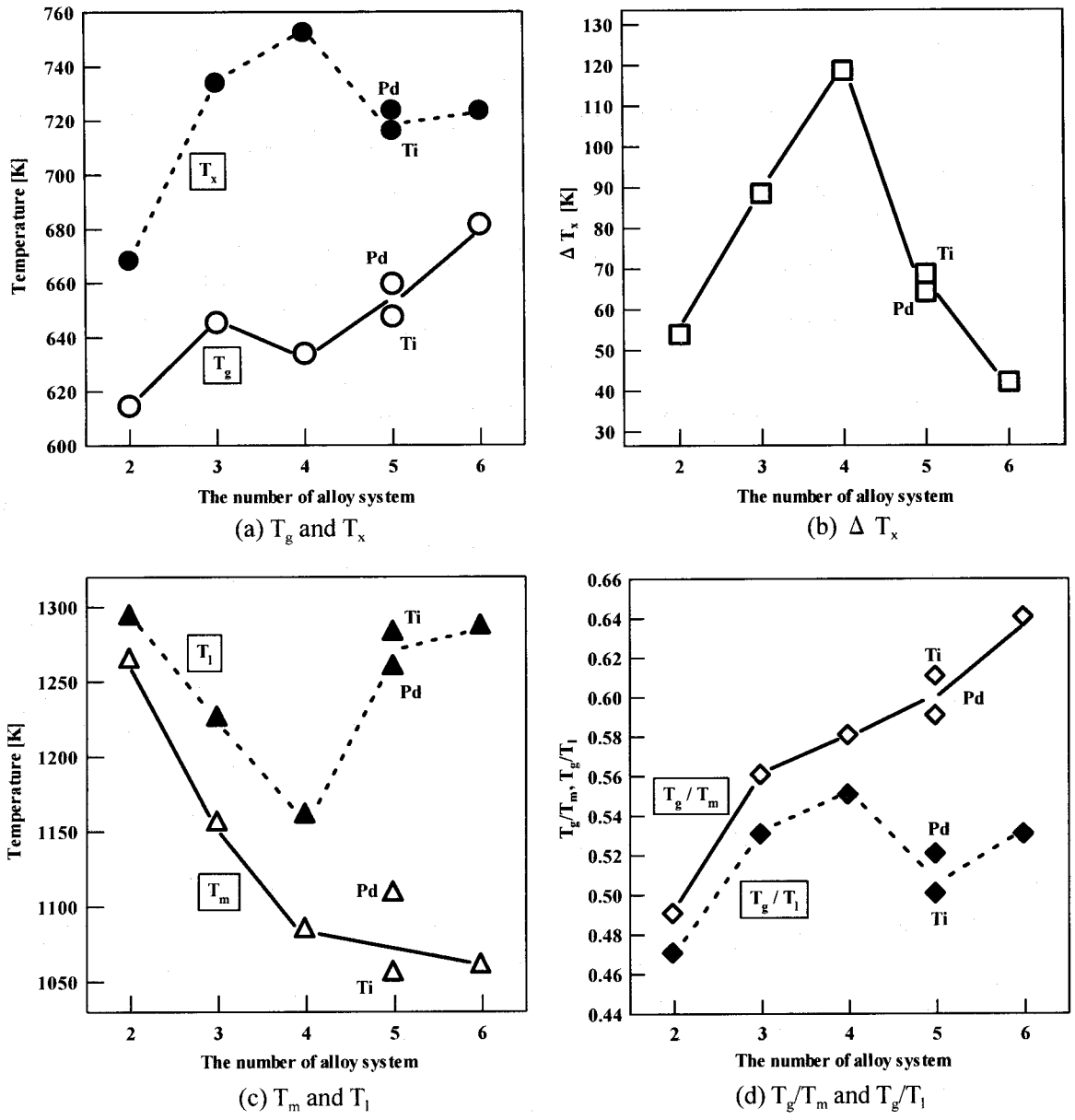


Fig. 2-7. Thermal properties of various Zr-based alloys as melt-spun.
(a) T_g and T_x, (b) ΔT_x, (c) T_m and T_l, (d) T_g/T_m and T_g/T_l.

これらZr基合金のGFAについて評価するため、Cu鋳型金型鋳造法により、0.5、1.0および2.0 mm厚さの鋳造材を作製し、t_{max}の評価を行った。鋳造材のXRDパターンをFig. 2-8に示す。二元系合金では、鋳造材においてアモルファス相の形成は一切確認されない。三元系合金では、0.5 mm厚さ鋳造材においてアモル

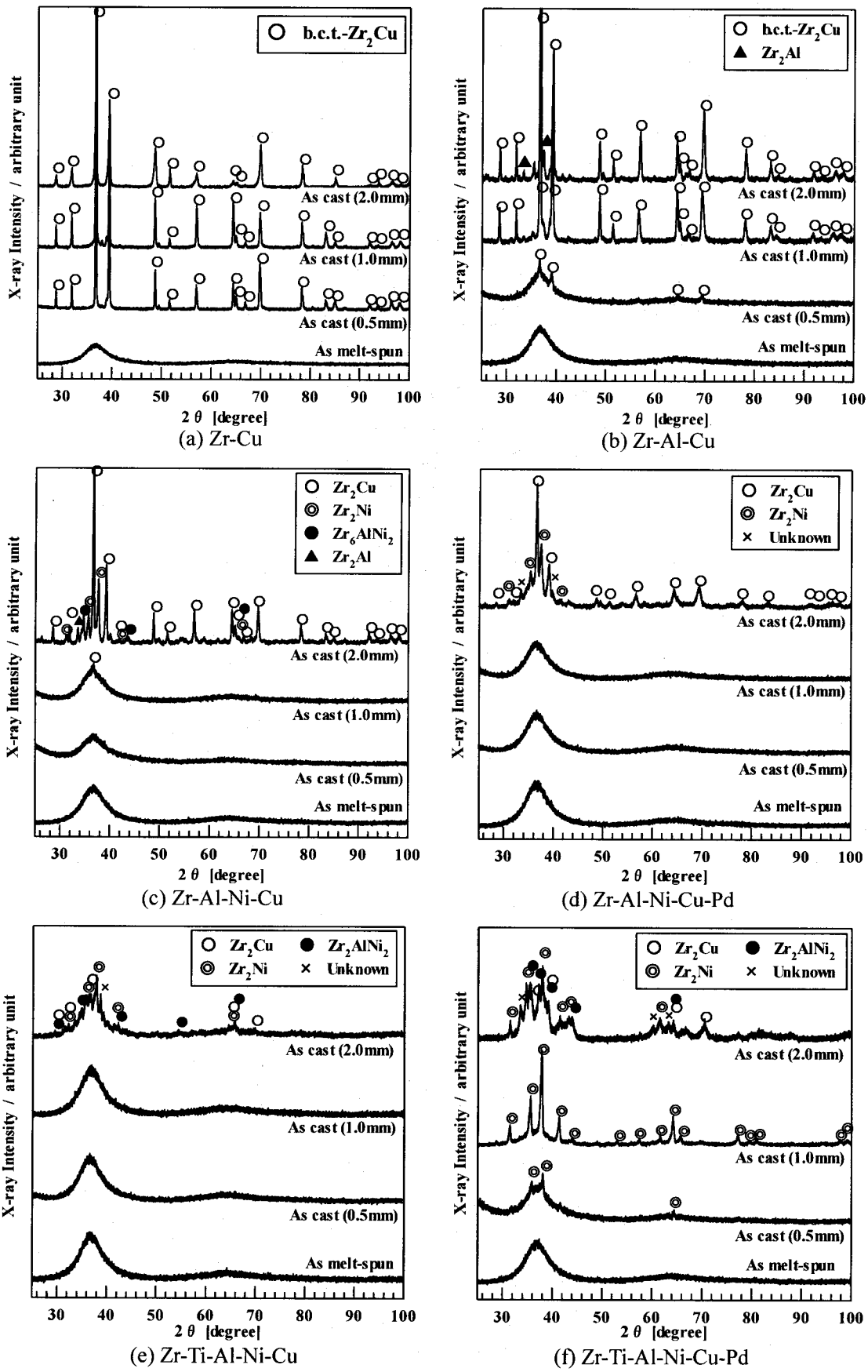


Fig. 2-8. X-ray diffraction patterns of various Zr-based alloys prepared by injection casting method into the copper mold.

ファス相の形成が認められる。さらにZr-Al-Ni-Cu、Zr-Al-Ni-Cu-PdおよびZr-Ti-Al-Ni-Cu系と多元化するに伴い、より厚い鋳造材においてもアモルファス単相試料およびアモルファス相の形成が確認されるようになる。その結果、五元系Zr-Ti-Al-Ni-Cu系合金では1.0 mm厚さ鋳造材でアモルファス単相、2.0 mm厚さ鋳造材でもかなりの量のアモルファス相の形成が確認される。六元系になると、GFAは減少に転じ、もはや0.5 mm厚さ鋳造材でもアモルファス単相は得られなくなる。この結果をFig. 2-9にまとめた。GFAは五元系合金で最大となる。これは、ΔT_x、T_g/T_mおよびT_g/T_lと一致しない。ただし二元系から四元系まではGFAが増加する傾向をみせ、これはΔT_x、T_g/T_mおよびT_g/T_lの増加に対応していた。

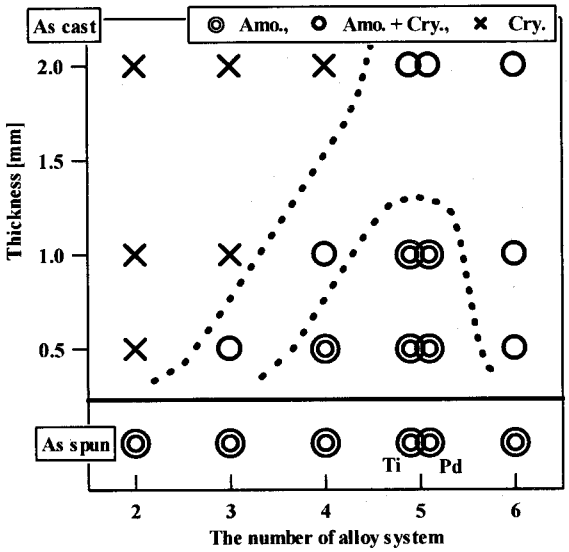


Fig. 2-9. Glass forming ability of various Zr-based alloys.

3.1.2 組成の最適化に伴うガラス形成能と熱的性質の変化

Zr基合金の多元化の結果、Zr-Ti-Al-Ni-Cu系合金が最も高いGFAを有することが明らかとなった。Zr-Al-Ti-Ni-Cu系合金では、$Zr_{57.0}Ti_{5.0}Al_{10.0}Ni_{8.0}Cu_{20.0}$合金および$Zr_{48.5}Ti_{5.5}Al_{11.0}Ni_{13.0}Cu_{22.0}$合金が高いGFAを有すると報告されている[20]。そこで、本節ではZr-Ti-Al-Ni-Cu合金を取り上げ、合金の組成変化と熱的性質およびGFAの関係について評価した。

Fig. 2-10に、3種のZr-Ti-Al-Ni-Cu合金メルトスパンリボンのXRDパターンを示す。いずれもアモルファス単相が得られている。Fig. 2-11にDTAおよびDSC曲線を示す。いずれの合金も、結晶化前に明瞭なガラス転移と、それに続いて過冷液体域の存在が見られる。アモルファス相の結晶化は、$Zr_{60.0}Ti_{5.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金では明瞭な二段のピークを示すが、$Zr_{57.0}Ti_{5.0}Al_{10.0}Ni_{8.0}Cu_{20.0}$合金では単一ピーク、$Zr_{48.5}Ti_{5.5}Al_{11.0}Ni_{13.0}Cu_{22.0}$合金で

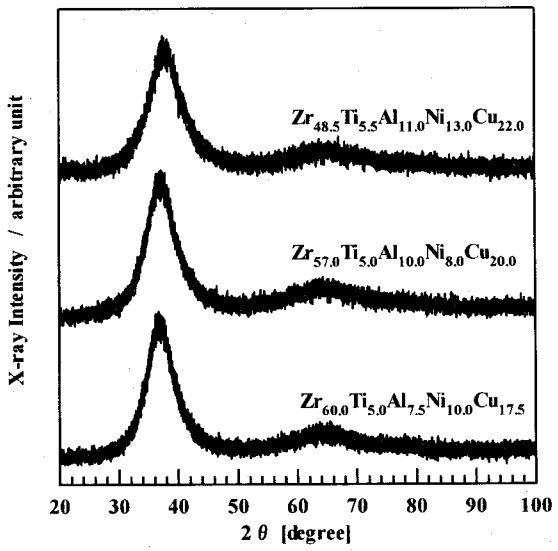
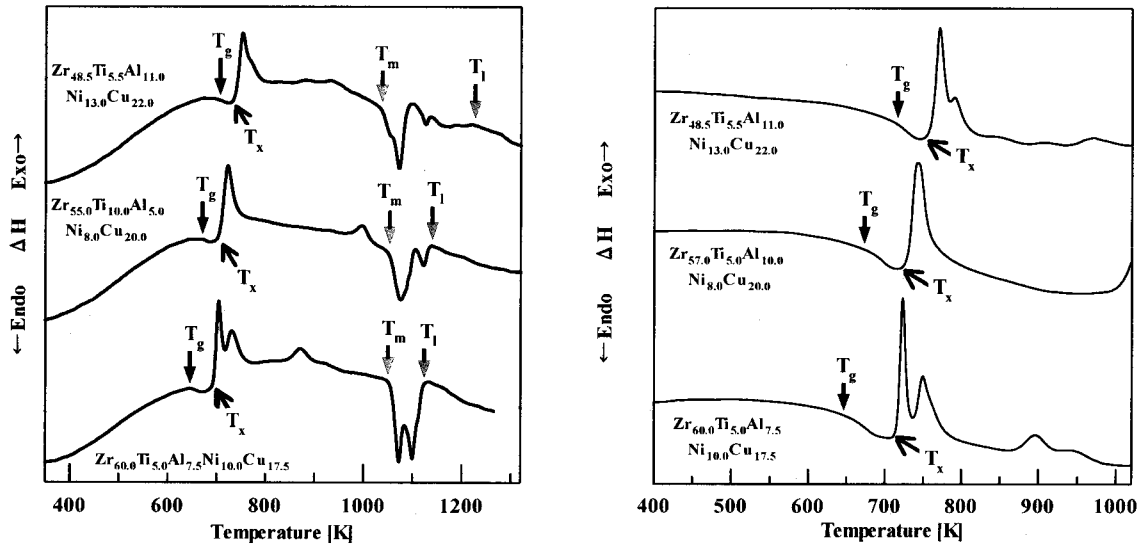
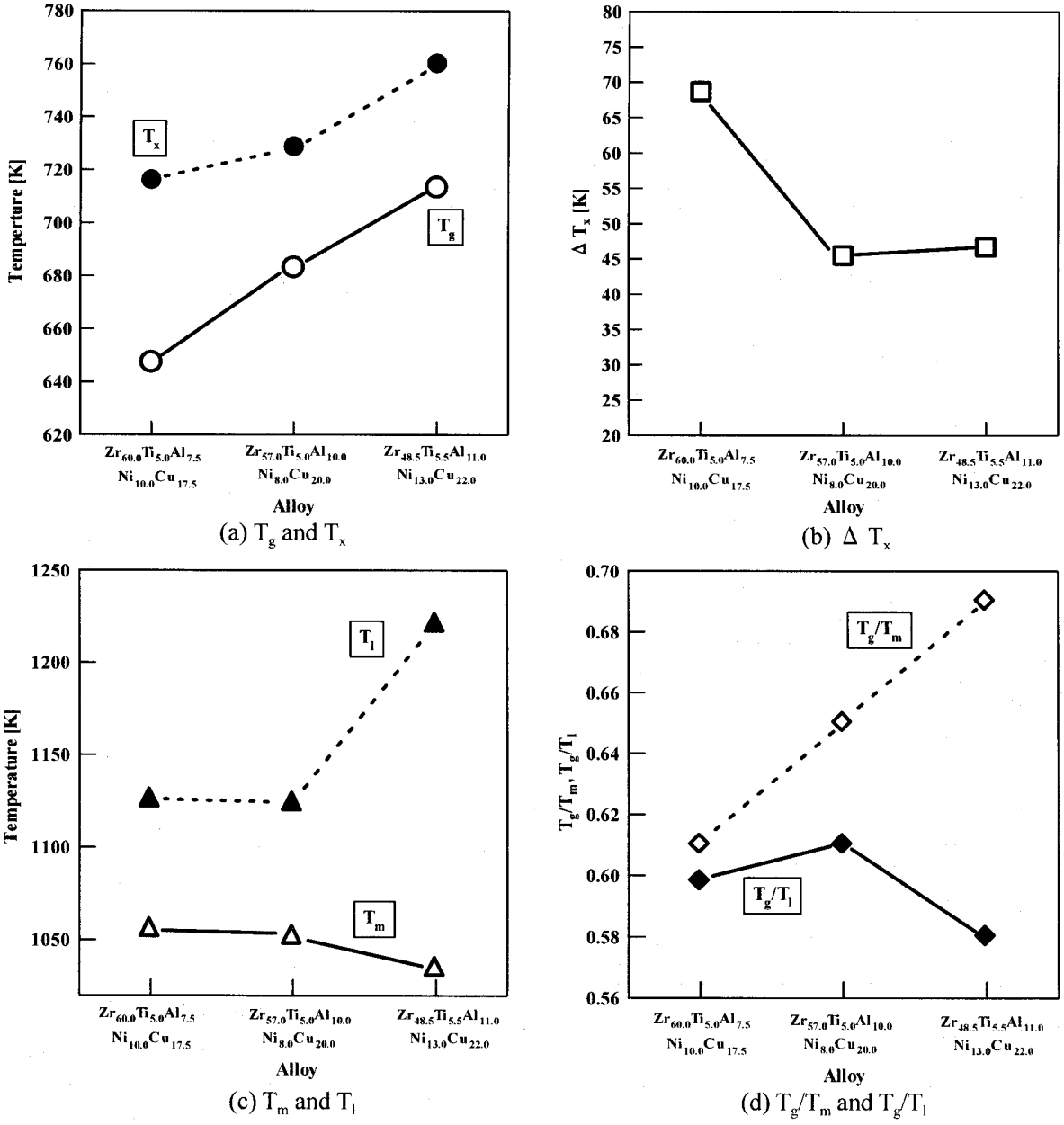


Fig. 2-10. X-ray diffraction patterns of various Zr-Ti-Al-Ni-Cu alloys as melt-spun.



(a) DTA (b) DSC

Fig. 2-11. DTA and DSC curves of Zr-Ti-Al-Ni-Cu alloys as melt-spun.



(a) T_g and T_x (b) ΔT_x

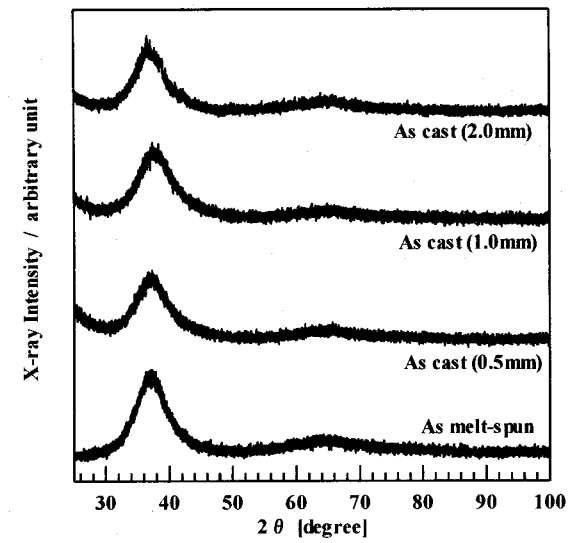
(c) T_m and T_l (d) T_g/T_m and T_g/T_l

Fig. 2-12. Thermal properties of Zr-Ti-Al-Ni-Cu alloys as melt-spun.
(a) T_g and T_x, (b) ΔT_x, (c) T_m and T_l, (d) T_g/T_m and T_g/T_l.

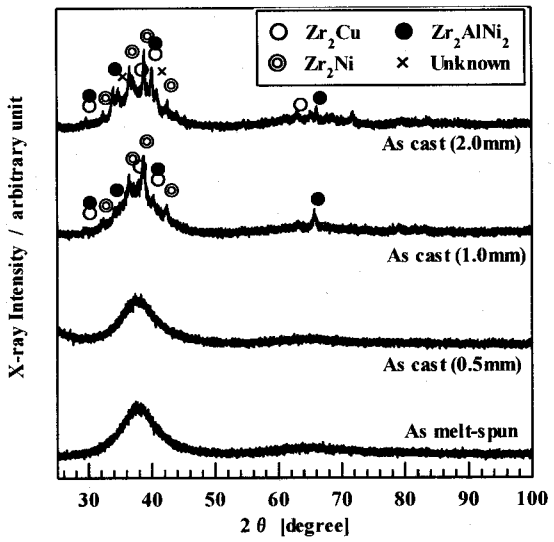
は二つのピークがオーバーラップした発熱ピークを示す。また一次結晶化後に見られる発熱ピークも、その位置やピーク面積が大きく異なる。さらに融解挙動も、それぞれの合金で大きく異なる。これらの結果は、同じZr-Ti-Al-Ni-Cu五元合金系であっても、組成の違いにより結晶化挙動および平衡結晶相が大きく異なることを示唆している。

Fig. 2-12に、3種のZr-Ti-Al-Ni-Cu合金の熱的性質を示す。合金のZr濃度の減少に伴いT_x(a)およびT_g(b)は増加する傾向を見せる。ΔT_x(b)は、$Zr_{60.0}Ti_{5.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金が最も高く、$Zr_{57.0}Ti_{5.0}Al_{10.0}Ni_{8.0}Cu_{20.0}$合金および$Zr_{48.5}Ti_{5.5}Al_{11.0}Ni_{13.0}Cu_{22.0}$合金の値に変化は見られなかった。$T_m$(c)はすべての合金でほぼ同様の値を示すが、$T_l$については、$Zr_{48.5}Ti_{5.5}Al_{11.0}Ni_{13.0}Cu_{22.0}$合金のみが高い値を示した。換算ガラス化温度$T_{rg}$(d)は、$T_g/T_l$と$T_g/T_m$で異なる傾向を示し、$T_g/T_l$は合金のZr濃度の減少に伴い単調に増加したが、これとは逆に、T_g/T_mはZr濃度が最も低い$Zr_{48.5}Ti_{5.5}Al_{11.0}Ni_{13.0}Cu_{22.0}$合金が最も低い値を示した。熱的性質を示す$T_x$、$T_g$、$T_m$および$T_l$などのパラメーターは、それぞれ相関のない値を示したが、これは各合金の結晶化挙動および融解挙動が大きく異なることに起因するためと考えられる。GFAの評価に用いられるパラメーターであるΔT_x、T_g/T_mおよびT_g/T_lは、それぞれ合金系の変化に対し全く異なる傾向を示した。

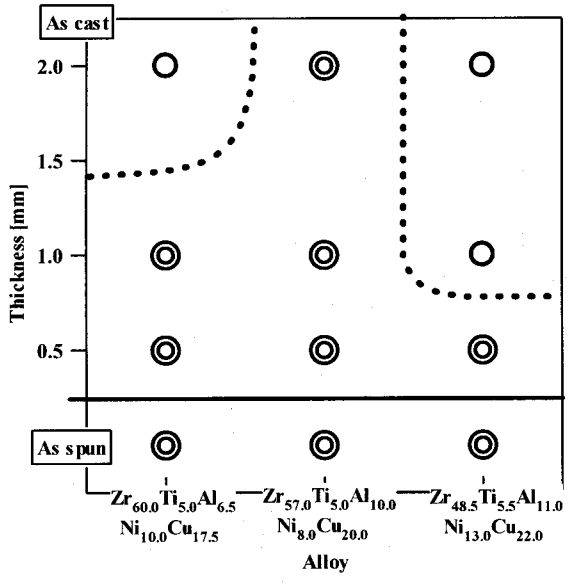
Fig. 2-13に、3種のZr-Ti-Al-Ni-Cu合金鋳造材のXRDパターンおよびGFAマップを示す。$Zr_{57.0}Ti_{5.0}Al_{10.0}Ni_{8.0}Cu_{20.0}$合金は、極めて高いGFAを示し、2.0 mm鋳造材でもアモルファス単相試料が得られた。ΔT_x、T_g/T_mおよびT_g/T_lのうち、ΔT_xおよびT_g/T_mは、t_{max}より評価したGFAとは全く対応しなかった。この二つに比べ、T_g/T_lは、3種のZr-Ti-Al-Ni-Cu合金系という極めて狭い範囲で、ある程度GFAと対応していた。



(a) $Zr_{57.0}Ti_{5.0}Al_{10.0}Ni_{8.0}Cu_{20.0}$



(b) $Zr_{48.5}Ti_{5.5}Al_{11.0}Ni_{13.0}Cu_{22.0}$



(c) GFA

Fig. 2-13. X-ray diffraction patterns Zr-Ti-Al-Ni-Cu alloys prepared by injection casting method into the copper mold and Glass forming ability of Zr-Ti-Al-Ni-Cu alloy. (a) $Zr_{57.0}Ti_{5.0}Al_{10.0}Ni_{8.0}Cu_{20.0}$, (b) $Zr_{48.5}Ti_{5.5}Al_{11.0}Ni_{13.0}Cu_{22.0}$, (c) GFA.

Fig. 2-14 に、今回研究に用いたZr基合金の中で、最も高いGFAを示した$Zr_{57.0}Ti_{5.0}Al_{10.0}Ni_{8.0}Cu_{20.0}$合金のメルトスパンリボンおよび2.0 mm鋳造材の写真を示す。単ロール法により、極めて良好なリボン材が得られる。メルトスパンリボンは極めて良好な延性を有しており、密着曲げ可能であった。また2.0 mm鋳造材は極めて良好な転写性を有していた。

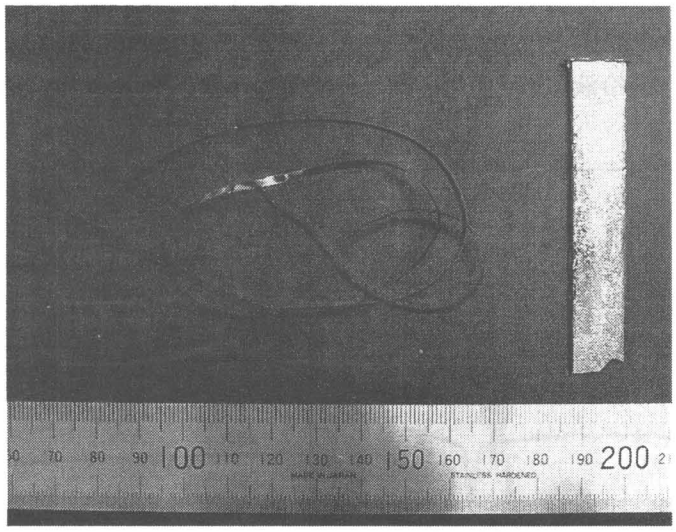


Fig. 2-14. Outer morphology and surface appearance of melt-spun ribbon and cast alloy with the size of 2.0x20.0x70.0 mm of $Zr_{57.0}Ti_{5.0}Al_{10.0}Ni_{8.0}Cu_{20.0}$ alloy.

3.2 Fe基アモルファス合金のガラス形成能と熱的性質

3.2.1 B濃度変化に伴うガラス形成能と熱的性質の変化

Fig. 2-15 に、Fe-Zr-B合金メルトスパンリボンのXRDパターンを示す。すべての合金で、アモルファス相の形成に対応するブロードなピークが2θ =44°付近に見られる。ピークの形状は、B濃度の増加とともにブロードになる。B濃度が25.0 at. %Bおよび30.0 at. %Bでは、2θ =24°および52°付近に、結晶相に対応する回折ピークが見られる。析出結晶相の量は、B濃度の増加とともに増加する、しかしこの結晶相の同定はできなかった。本研究において作製したFe-Zr-B合金のうち、$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$メルトスパン材で、最もB濃度の高いアモルファス単相試料が得られた。

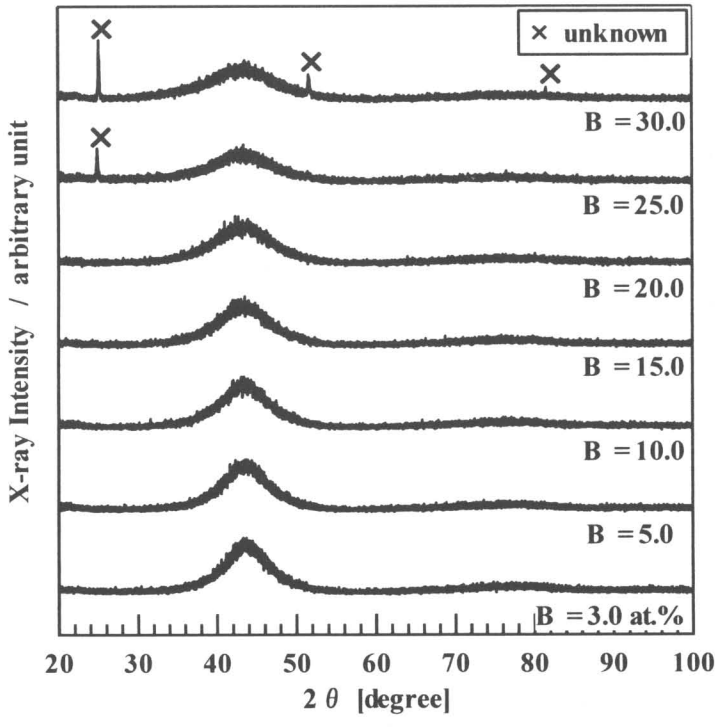


Fig. 2-15. X-ray diffraction patterns of various Fe-Zr-B alloys as melt-spun.

Fig. 2-16 に DTA 曲線を示す。結晶化の発熱ピークは、B 濃度の増加に伴い高側にシフトし、またシャープになる。B 濃度の増加に伴い、結晶化挙動が多段変態から単一変態に変化する傾向が見られる。1400 K 以上の温度になると、いずれも融解に伴う急激な吸熱が観察される。吸熱ピークの位置や強度は、B 濃度に大きく依存する。これらの傾向は、Fe-Zr-B 合金は、B 濃度によりアモルファス相の結晶化挙動および平衡結晶相が大きく変化することを示している。Fig. 2-17 に DSC 曲線を示す。結晶化開始温度 T_x は、B 濃度の増加とともに上昇する傾向をみせる。B 濃度が 10 at. %B 以上になると、ガラス転移に伴う吸熱およびそれに引き続いて過冷液体域の存在が確認される。過冷液体域の大きさは、B 濃度の増加とともに急激に増加する傾向を示した。

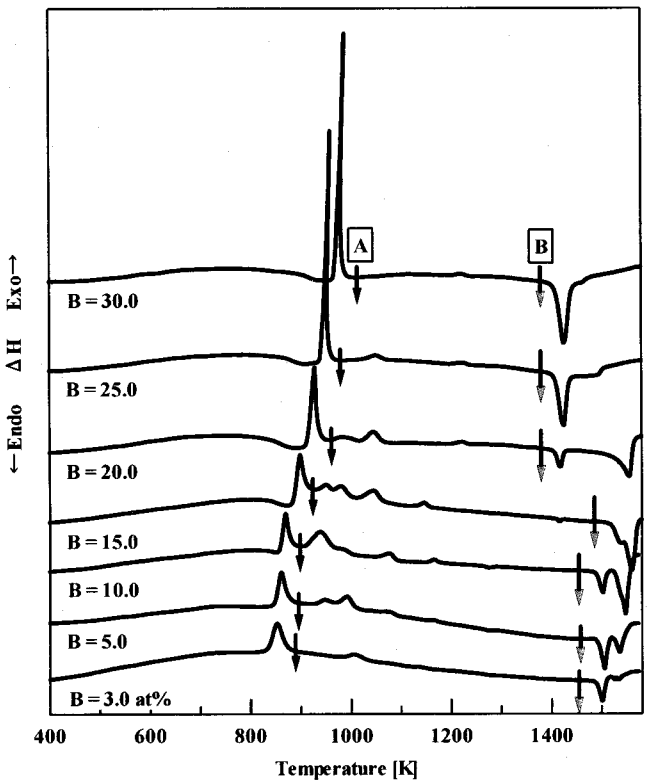


Fig. 2-16. DTA curves of various Fe-Zr-B alloys as melt-spun.

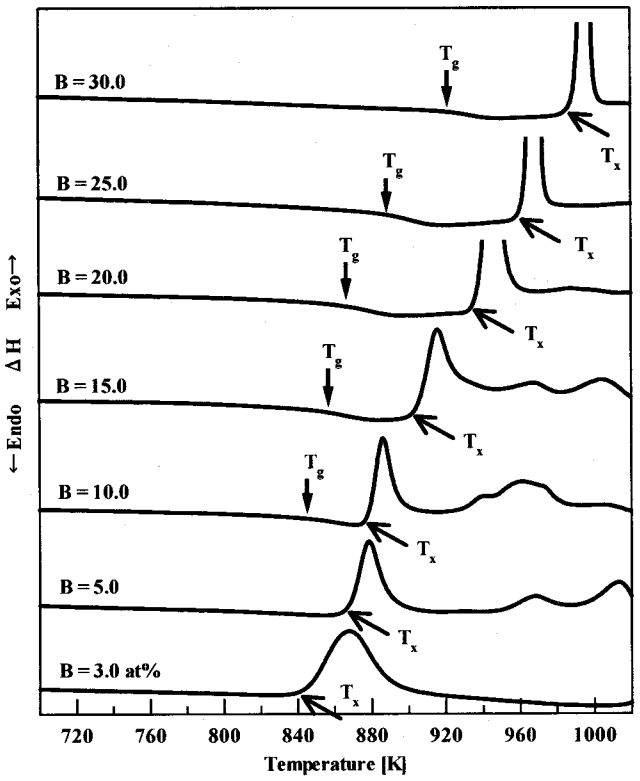
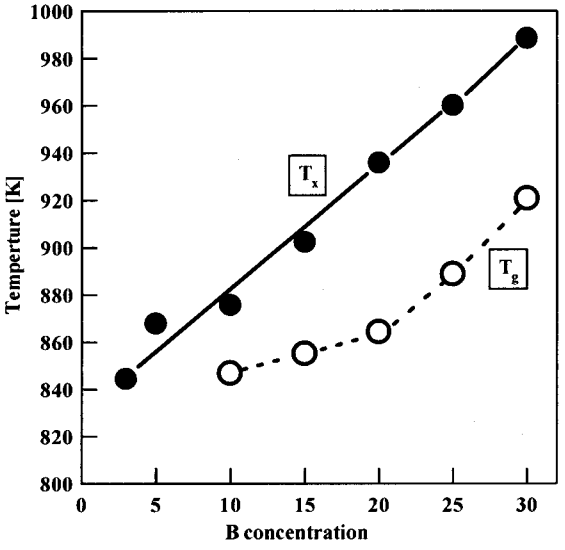


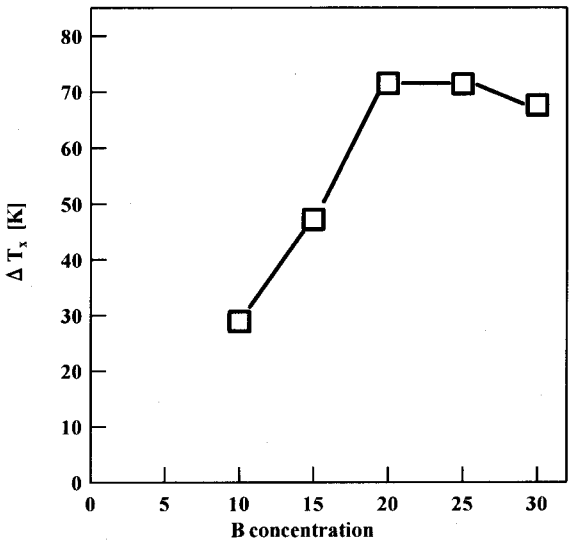
Fig. 2-17. DSC curves of various Fe-Zr-B alloys as melt-spun.

Fig. 2-18 に、Fe-Zr-B メルトスパン材の熱的性質を示すパラメーターを示す。T_x および T_g(a) のいずれも B 濃度の増加とともに増加する。T_x は B 濃度の増加に伴い直線的に増加し、その増加の割合は T_g より大きい。T_g は、アモルファス単相が得られなくなる 20.0 at. %B で増加の度合いに変化が生じ、20.0 at.% 以上で B 濃度の増加に対してより急激に T_g が増加するようになる。結果として、ΔT_x(b) は、アモルファス単相試料が得られる 20.0 at. %B までは、B 濃度の増加に伴い急激に増加し、それ以上の B 濃度では変化がみられなくなる。ΔT_x は、20.0 at. %B 合金で最大値 71 K の値を示す。この値は、Fe 基アモルファス合金のなかでも極めて高い ΔT_x を有すると報告のある (Fe, Co, Ni)-Zr-B 合金 [21]、Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si) 合金 [22]、Fe-Co-Zr-(Mo, W)-B 合金 [23] などの値と比べても、引けを取らない高い値であり、Fe 基合金の中で最大の ΔT_x を示すと報告されている $Fe_{56.0}Co_{7.0}Ni_{7.0}Zr_{8.0}Nb_{2.0}B_{20.0}$ 合金 [24] の ΔT_x=85 K に匹敵する値である。(c) に T_g および T_m の値を示す。T_g および T_m の決定は、(e) に示す DTA 曲線の矢印に示す位置とした。25.0 at. %B および 30.0 at. %B 合金の T_l は極めて高い温度域に存在するため測定することはできなかった。T_m は 15.0 at. %B を境にして大きく変化し、15.0 at. %B 以下では約 1490 K、それ以上では約 1410 K の値を示す。一方 T_l は 3.0 at. %B から 20.0 at. %B まで約 1560 K と一定の値を示した。その結果、T_g/T_m は、10.0 at. %B と 15.0 at. %B で 0.57 の極めて高い値を示し、15.0at.%B 以上で T_g の増加に伴い急激な増加を示した。T_g/T_l は 10.0 at. %B から 20.0 at. %B の間でほとんど変化せず約 0.54 という値を示したが、T_l がその後急激に増加することを考えると、20.0 at. %B より上の範囲で急激に減少に転じるものと考えられる。GFA を予測するパラメーターである ΔT_x、T_g/T_m および T_g/T_l について見てみると、ΔT_x および T_g/T_m は B 濃度の増加とともに増加する傾向が見られるのに対し、T_g/T_l は B 濃度に依存せずほぼ一定値をとった後、20.0 at. %B の B 濃度以上で減少に転じる傾向を示す。B 濃度変化に対する、これら

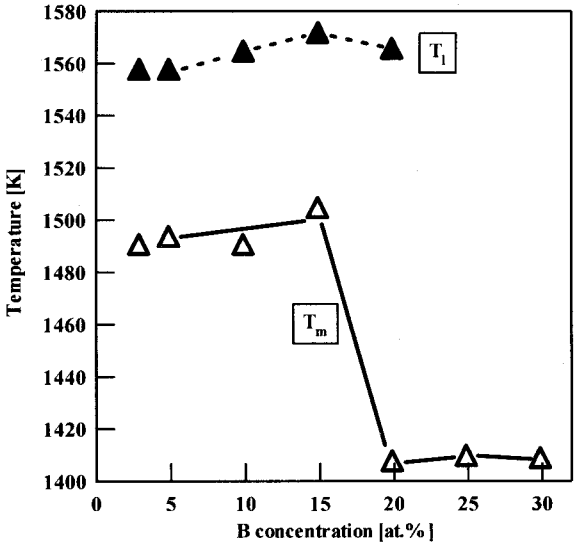
3 つのパラメーターの変化の傾向は一致しない。また、メルトスパン材では、B 濃度が 20.0 at. %B を超えると急激に GFA が減少し、メルトスパンリボンでもアモルファス単相が得られないことを考えると、ΔT_x および T_g/T_m は GFA を必ずしも反映するパラメーターではないと言える。



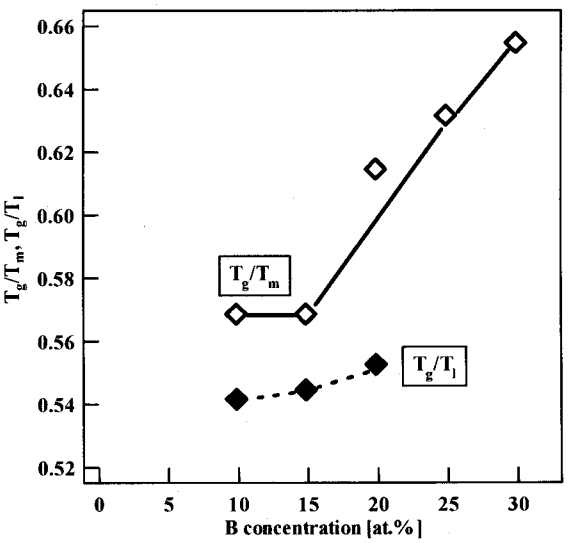
(a) T_g and T_x



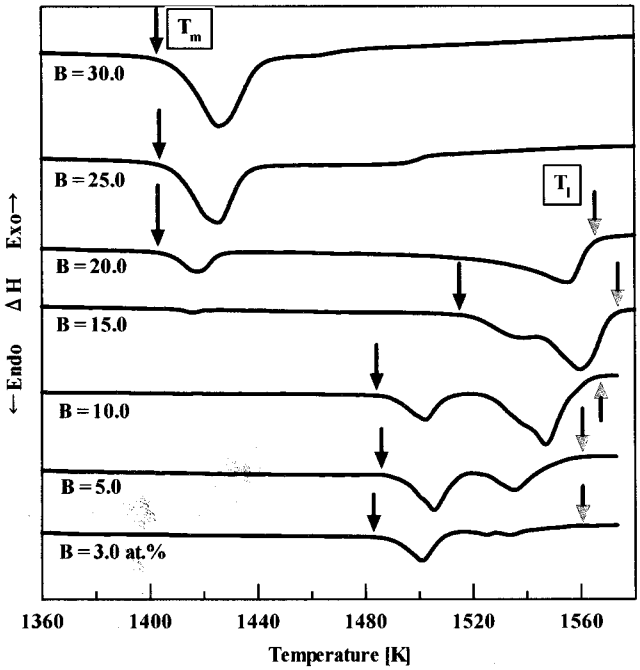
(b) ΔT_x



(c) T_m and T_l



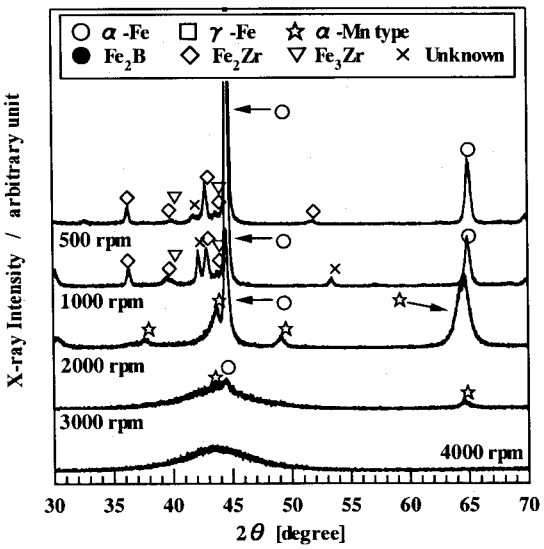
(d) T_g/T_m and T_g/T_l



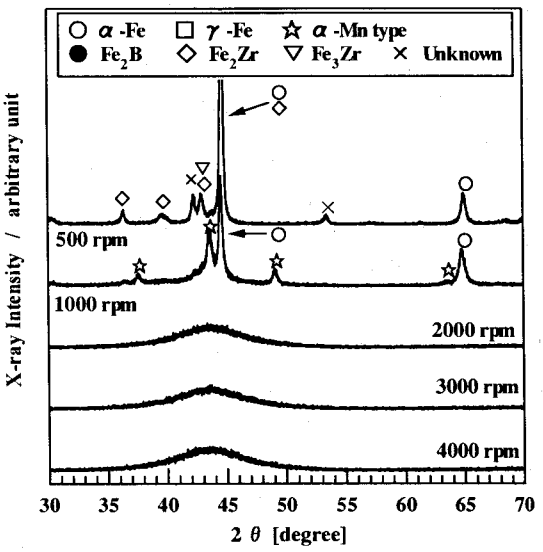
(e) Identification of T_m and T_l

Fig. 2-18. Thermal properties of various Fe-Zr-B alloys as melt-spun. (a) T_g and T_x, (b) ΔT_x, (c) $T_m$and T_l, (d) T_g/T_m and T_g/T_l, (e) Identification of T_m and T_l.

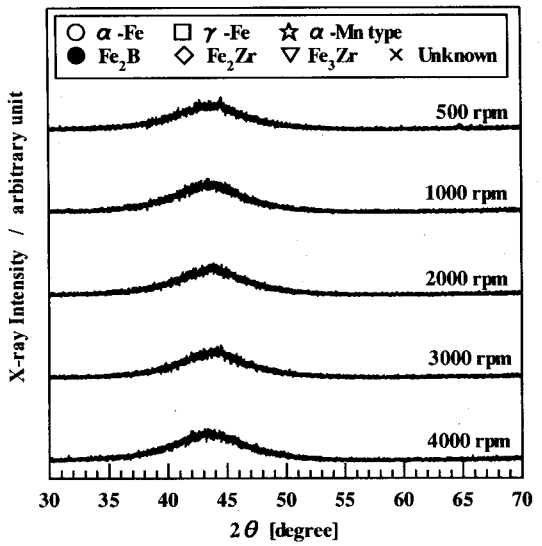
これらFe基合金のGFAについて評価するため、ロール周速度を変化させることにより、試料厚さを変化させたメルトスパンリボンを作製し、GFAマップを作製した。ロール周速度を減少させると、メルトスパンリボンの厚さは増加し、それに伴いリボンの冷却速度は減少する[25]。Fig. 2-19は各種ロール回転数により作製したメルトスパンリボンのXRD回折パターンである。ロール周速度はロール回転数に比例する。3.0 at. %Bでは3000 r.p.m.



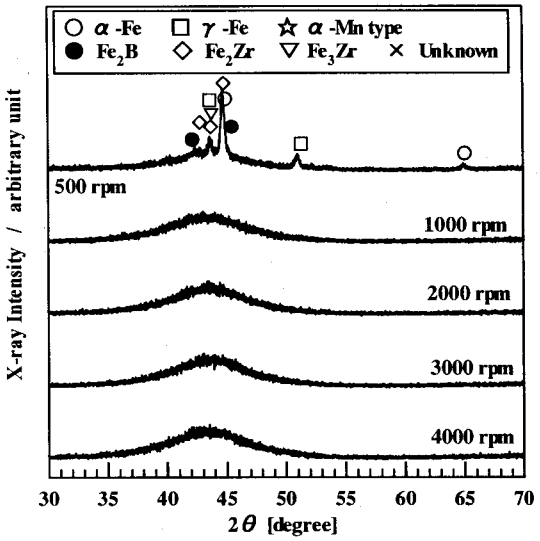
(a) 3.0 at. % B



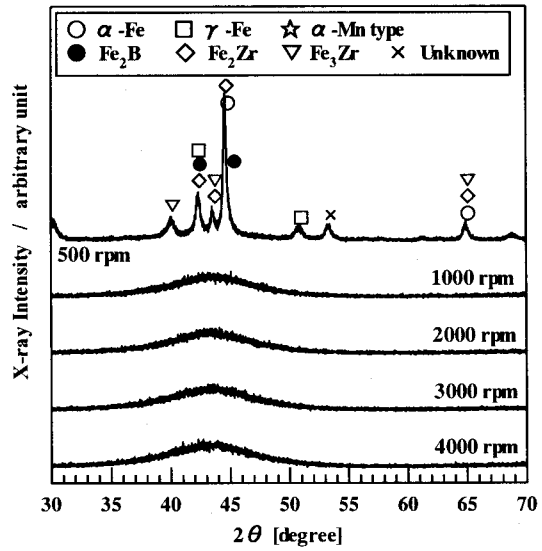
(b) 5.0 at. % B



(c) 10.0 at. % B



(d) 15.0 at. % B



(e) 20.0 at. % B

Fig. 2-19. X-ray diffraction patterns of various Fe-Zr-B alloys prepared by single roller melt-spinning method with various rotation speed.

のロール回転数でも結晶相の析出が確認され、ロール回転数の減少に伴い析出結晶相の量は増加する。これに伴いアモルファス相の生成量は減少する。1000 r.p.m. では、もはやアモルファス相の形成は認められない。B濃度の増加に伴い、GFA は増加し、10.0 at. % 合金では、500 r.p.m. でもアモルファス単相が得られる。さらにB濃度が増加すると、500 r.p.m. ではもはやアモルファス単相が得られなくなる。Fig. 2-20 にこの結果をまとめた。GFA は 10.0 at. %B までB濃度の増加とともに急激に増加し、10.0 at. %B で最大となる。B濃度がさらに増加すると、GFA は減少に転じ、25 at. %B 以上のB濃度になると、もはや 4000 r.p.m. でもアモルファス単相試料が得られなくなる。GFAを反映するパラメーターとされる ΔT_x、T_g/T_m および T_g/T_l は、いずれもGFAマップと対応しない。

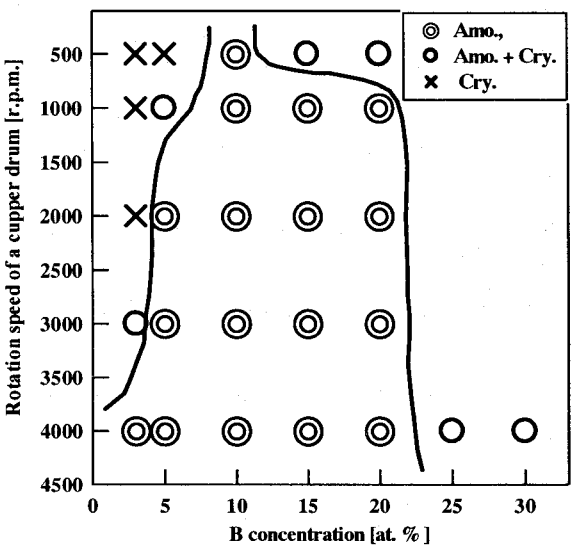
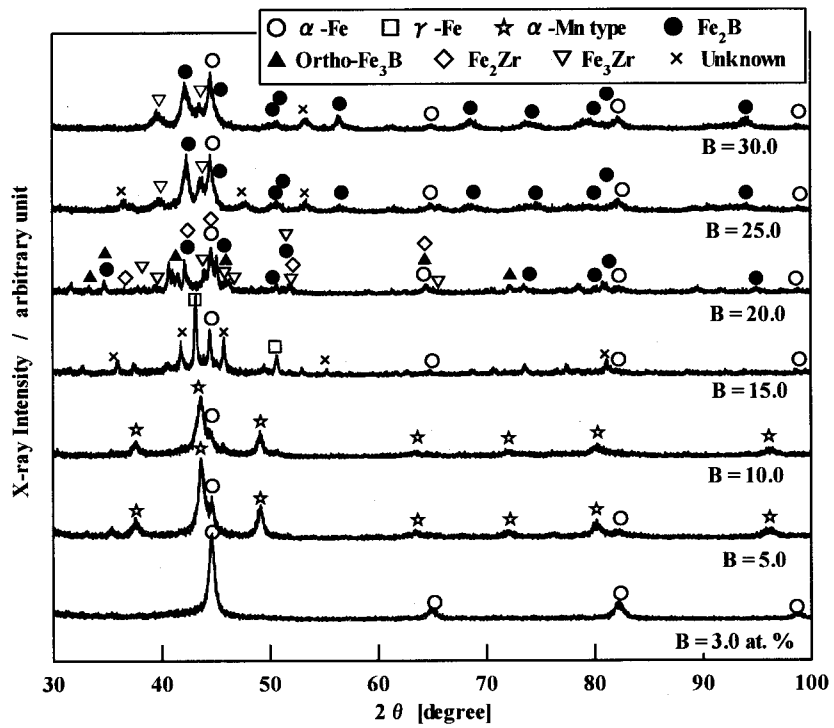


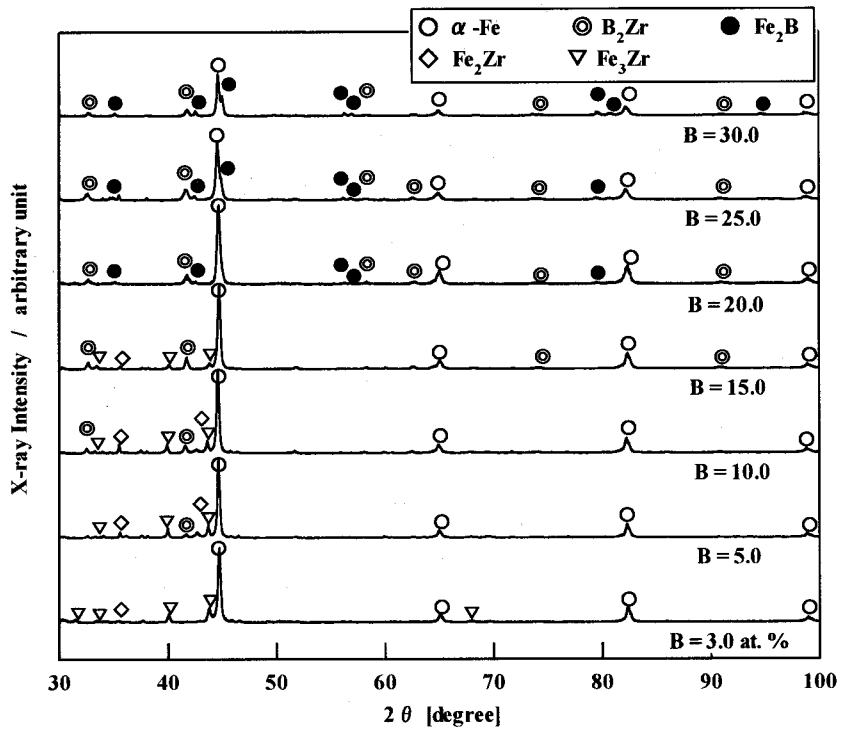
Fig. 2-20. Glass forming ability of Fe-Zr-B alloy.

3.2.2 B濃度変化に伴う結晶化挙動の変化

Fe-Zr-B 合金系では、B濃度の変化に伴いDTA曲線が大きく変化する。これはB濃度の変化に伴い、結晶化挙動および平衡結晶相が大きく変化することを示している。T_g、T_x、T_m、T_l、ΔT_x および T_{rg} などの熱的性質を示すパラメーターは、この結晶化挙動の変化に対応して変化する。しかし ΔT_x、T_g/T_m および T_g/T_l のいずれも、B濃度の変化に伴うGFAの変化を完全には反映しなかった。Zr基合金においても、これらは合金元素の多元化に伴うGFAの変化を正確に反映するパラメーターとはなり得なかった。そこで、GFAと結晶化の関係についてより詳細に調べるため、Fig. 2-16 に示すDTA曲線において、一次結晶化直後にあたるA、および融解直前のBの位置で焼きいれた試料を作製し、その構成相について調べた。Fig. 2-21 に、XRD パターンを示す。一次結晶化直後 (a) および融点直下の試料 (b) のいずれも、B濃度の変化に伴い、構成結晶相は大きく変化した。この結果をTable 2-3 にまとめた。一次結晶化後試料 (a) では、いずれのB濃度合金においても α -Fe 相の析出が認められる。B濃度が 3.0 at. %B のものは α -Fe 相のみであるが、B濃度が 5.0 at. %B および 10.0 at. % B試料では、α -Mn 型構造を有する結晶相が析出する。この α -Mn 型構造を持つ結晶相は、$Fe_{80}P_{20-x}Si_x$($x \geqq 6$) アモルファス合金 [26] および $Fe_{80}Nb_{10}B_{10}$ アモルファス合金 [27] などで析出することが報告されている。B濃度が 15.0 at. %B のものでは α -Fe 相のみでなく、γ -Fe 相の析出も認められる。さらにB濃度が増加すると、α -Fe 相、Fe-B および Fe-Zr 化合物相が析出する。B濃度の増加に伴い、結晶化挙動は、単相析出から多相同時析出の形態に移行する傾向が見られる。融点直下試料では、すべての試料で α -Fe 相の存在が確認されるが、それ以外の構成相は、一次結晶化直後の試料と異なる。これは、一次結晶化によって直接平衡結晶相が形成されないことを示している。α -Fe 相以外の結晶相は、B濃度の増加に伴い、Fe_3Zr 相をはじめとするFe-Zr化合物相から、B_2Zr 相と Fe_2B 相へと変化する。Fe-Zr-B 合金における、B濃度の変化に伴う熱的性質の変化は、同一の結晶相とアモルファス相の関係によって決まるのではなく、変態に関与する結晶相の変化によっても大きな影響を受けていると考えられる。Fig. 2-22 に、Kissinger 法 [14] により求めた結晶化の活性化エネルギーの値を示す。活性化エネルギーも、B濃度によって大きく変化した。これはFe-Zr-B合金のアモルファス相の構造、および結晶化における析出結晶やその結晶化モードが、B濃度により大きく変化することに対応していると考えられる。



(a) Quenched at A



(b) Quenched at B

Fig. 2-21. X-ray diffraction patterns of melt-spun Fe-Zr-B alloys quenched at several temperatures indicated by A and B during DTA measurements.

Table 2-3 Identified crystalline phases in melt-spun Fe-Zr-B alloys quenched at several temperatures indicated by A and B during DTA measurements.

(a) Quenched at A

specimen		Identified phase								
alloy	Q.T. [K]	α−Fe	γ−Fe	Fe_2Zr	Fe_3Zr	Fe_2B	Fe_3B	B_2Zr	α−Mn type	unknown
3B	898	○								
5B	898	○							○	
10B	898	○							○	
15B	893	○	○							○
20B	958	○		○	○	○	○			
25B	958	○			○	○				
30B	1003	○			○	○				

(b) Quenched at B

specimen		Identified phase								
alloy	Q.T. [K]	α−Fe	γ−Fe	Fe_2Zr	Fe_3Zr	Fe_2B	Fe_3B	B_2Zr	α−Mn type	unknown
3B	1423	○		○	○					
5B	1423	○		○	○			○		
10B	1423	○		○	○			○		
15B	1423	○		○	○			○		
20B	1373	○				○		○		
25B	1373	○				○		○		
30B	1373	○				○		○		

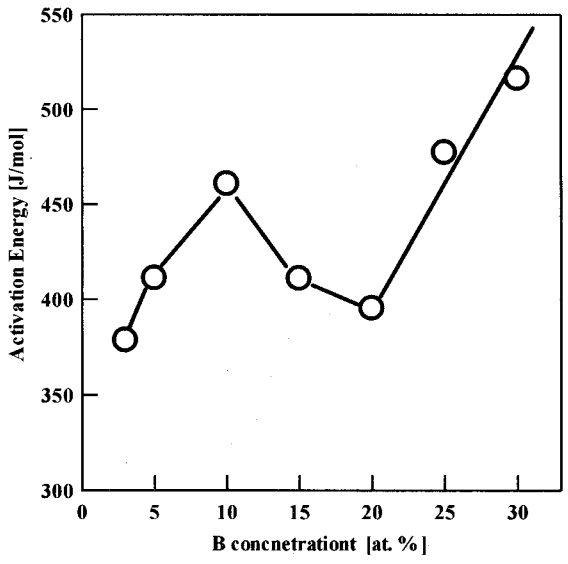


Fig. 2-22. Activation energy for crystallization of various Fe-Zr-B amorphous alloys estimated by Kissinger plots.

4. 考察

4.1 Zr基アモルファス合金のガラス形成能

4.1.1 三原則の満足によるバルクアモルファスの形成

$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金以外では、液体超急冷プロセスである単ロール法により作製したメルトスパンリボンのみでなく、Cu鋳型金型鋳造法によって作製したバルク材でも、アモルファス相の形成が確認された。$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金は、第一世代アモルファス合金ではあるが、明瞭なガラス転移とそれに続くΔT_x=54 Kの広い過冷液体域を示すガラス合金である。そのため、極めて高い熱的安定性を有すると考えられるが、鋳造法により作製したバルク材において、アモルファス相の形成は確認されなかった。

Inoueら[28-31]は、バルクアモルファスが形成される合金系は、一部のPd基およびPt基貴金属系アモルファス合金[32-35]を除き、例外なく次にあげる3つの経験則、すなわち

(1) 3成分系以上の多元系であること

(2) 3種類以上の主構成元素の原子半径が互いに約12%以上異なっていること

(3) 主構成元素が負の相互作用を有していること

を満足していることを報告している。このうち、(2)と(3)については、物理的意味があると考えられるが、(1)については、この条件を満足することに物理的な意味があるとは考えられない。しかし、この三原則は、これまで数多くの系で合金探索がなされた結果より導きだされた経験則であり、三原則の満足は、バルクアモルファスを得るための必要条件とされている。

$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金は、上記の三原則を満足しない合金である。(1)の条件を満たす三元系$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金の、構成元素間の混合エンタルピー$\Delta H_{mix}$および構成原子半径比の関係をFig. 2-23に示す[35,36]。構成元素が負の相互作用を有することは、これら構成元素間のΔH_{mix}が負の値を持つことによって表される。(a)に示すΔH_{mix}の値は、すべての構成元素間で負の値を有し、かついずれの値もほぼ同程度の値を示す。これは、主構成元素が負の相互作用を有しているという(3)の条件を満足している。各構成元素間の原子半径比(b)は、各構成元素間でいずれも約12%以上の大きな原子半径差を有しており、上記の三原則の(2)が満足される。つまり、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金は、上記の三原則を完全に満足する合金である。$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金では、三原則の満足により、Fig. 1-5にまとめたメカニズムによってGFAが高められた結果、Cu鋳型金型鋳造法により作製されたバルク材においても、アモルファス相が形成されるようになったと考えられる。

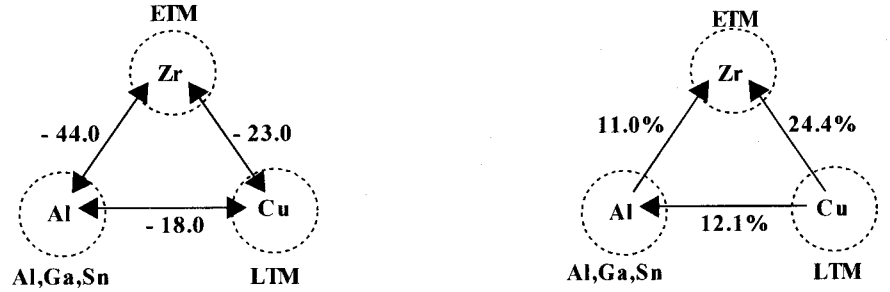


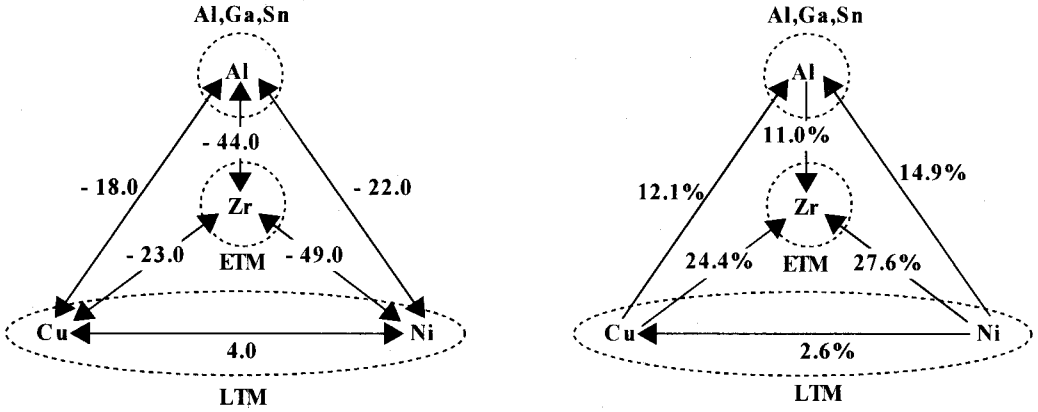
Fig. 2-23. Relationship of mixing entarpy and atomic radius ratio among constituent elements of Zr-Al-Cu alloy. (a) mixing enthalpy, (b) atomic radius ratio.

4.1.2 熱的性質とガラス形成能の関係

Zr基合金では、ΔT_x、T_g/T_mおよびT_g/T_lは、多元化に伴うGFAの変化に対して、ある程度の対応関係を示すものの、いずれもGFAの合金依存性を完全に表すことはできなかった。二元系から四元系までは、ΔT_x、T_g/T_mおよびT_g/T_lはGFAの変化を良好に反映するが、TiおよびPdを添加した五元系および六元系では、これらのパラメーターを用いてGFAを評価することはできない。DSCおよびDTA曲線上では、TiおよびPd添加により、結晶化に対応する発熱ピークは一段から二段に変化する。これは、結晶化挙動がTiおよびPd添加により大きく変化することを示している。また、構成元素が同じZr-Ti-Al-Ni-Cu五元系合金でも、組成の違いにより結晶化挙動が異なる3種の合金間では、ΔT_x、T_g/T_mおよびT_g/T_lは、組成変化に対してそれぞれ異なる傾向を示した。これらの結果は、ΔT_x、T_g/T_mおよびT_g/T_lを用いたZr基合金のGFAの評価は、結晶化挙動が同じ合金間ではGFAを反映するものの、結晶化挙動が異なる合金間ではGFAを的確に表すパラメーターとして用いることができないことを示している。

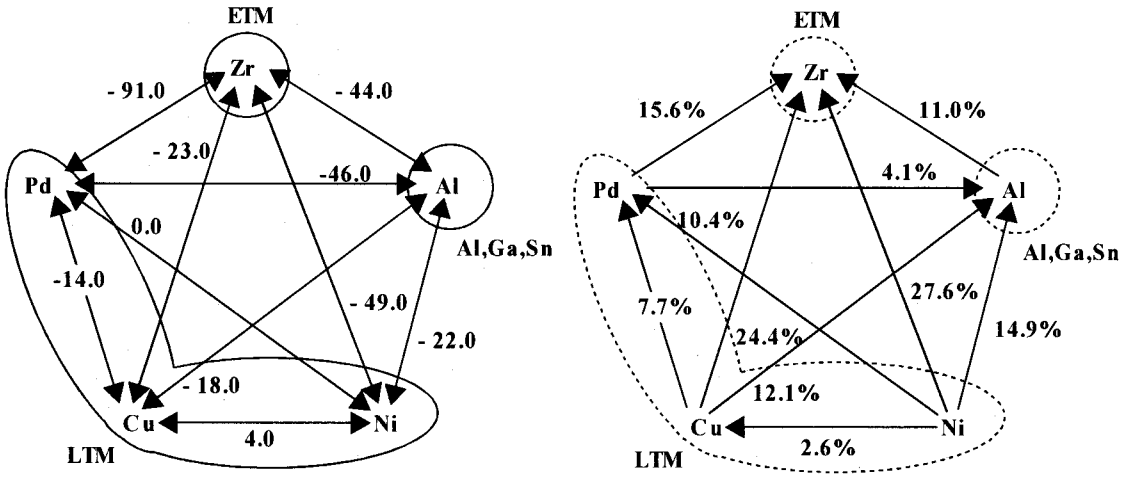
また、GFAは三原則の観点からも議論されている。三原則の満足度が高くなるほど、Fig. 1-5にまとめたメカニズムに基づき、GFAが増大するとされる[28-31]。Fig. 2-23からFig. 2-27に三元系から六元系Zr基合金における混合エンタルピー(a)および原子半径比(b)の関係を示す。最もΔT_xが大きいZr-Al-Ni-Cu四元系では、Fig. 2-23に示すZr-Al-Cu系に比べ三原則の満足度が増加したため、ΔT_xおよびGFAが増加したと報告されている[38]。しかし、Cu-Ni間に注目すると、ΔH_{mix}は正の値を示し、原子半径比もわずか2.6%である。三原則の満足度の増加は、三元系から四元系という構成元素数の増加によるものとされている。最も高いGFAが得られる五元系合金のうち、Zr-Al-Ni-Cu-Pd合金では、ΔH_{mix}中でZr-Pdがひときわ大きい負の値を示す。またZr-Ti-Al-Ni-Cu合金では、逆にZr-TiのΔH_{mix}は正の値を示す。これは、TiおよびPdの添加が、三原則の満足度を下げる方向に作用することを意味している。実際、TiおよびPdの添加によりΔT_xは大きく減少する。このTiおよびPd添加によるGFAの増加は、Inoueらによって詳細に調べられている[39]。これらの元素は、凝固時における結晶核の生成には有害であるが、結晶成長速度を大きく減少させ、結果としてGFAが増加させる。三原則からのズレが、結晶の核生成・成長に対して同様の効果を示さないことを意味している。六元系においては、もはやΔH_{mix}および原子半径比は様々な値をとり、Fig. 2-27の関係から三原則の満足度を評価することは困難となる。また、同じ合金系では、三原則を用いて、組成の違いによるGFAの違いを説明することは困難である。つまり、三原則は、バルクアモルファスを形成する合金の探索には極めて有効な指針にはなりうるものの、これを用いてGFAを定量的に表すことはできないと考えられる。

本研究で扱ったZr基合金において、多元化に伴うGFAの変化を正確に表すパラメーターを見出すことはできなかった。これは、構成元素の変化に伴う結晶化挙動の大きな変化を、ΔT_x、T_g/T_mおよびT_g/T_lといった単純なパラメーターで表すことができなかったためであると考えられる。



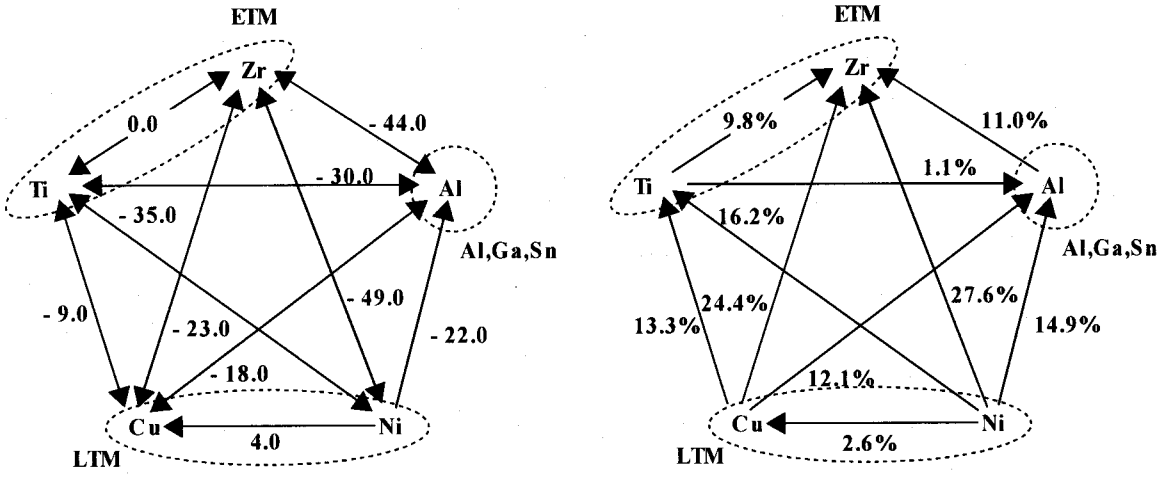
(a) Mixing enthalpy [kJ/mol] (b) Atomic radius ratio

Fig. 2-24. Relationship of mixing entarpy and atomic radius ratio among constituent elements of Zr-Al-Ni-Cu alloy. (a) mixing enthalpy, (b) atomic radius ratio.



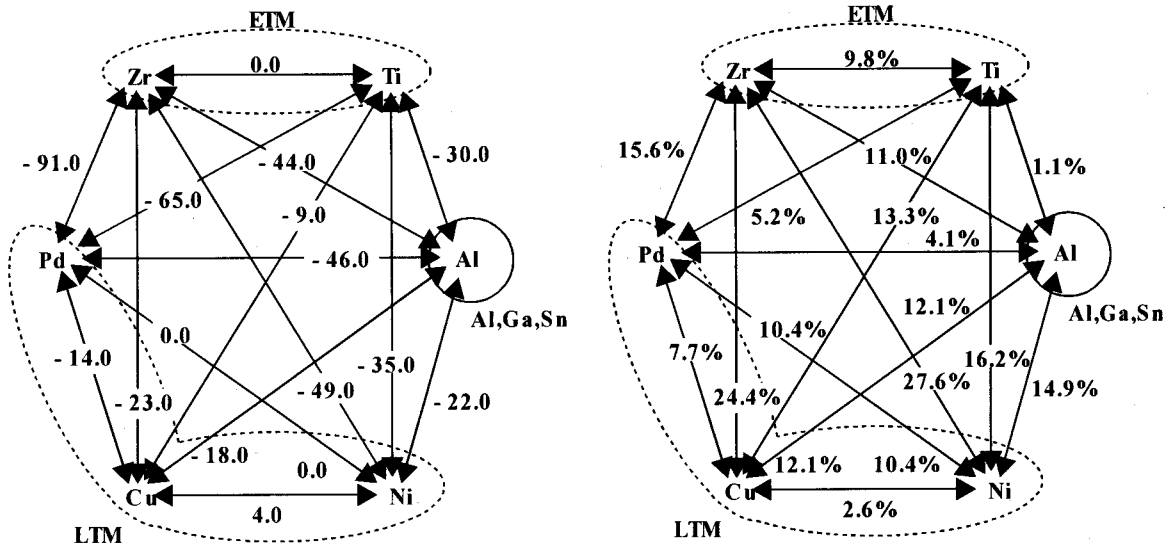
(a) Mixing enthalpy [kJ/mol] (b) Atomic radius ratio

Fig. 2-25. Relationship of mixing entarpy and atomic radius ratio among constituent elements of Zr-Al-Ni-Cu-Pd alloy. (a) mixing enthalpy, (b) atomic radius ratio.



(a) Mixing enthalpy [kJ/mol] (b) Atomic radius ratio

Fig. 2-26. Relationship of mixing entarpy and atomic radius ratio among constituent elements of Zr-Ti-Al-Ni-Cu alloy. (a) mixing enthalpy, (b) atomic radius ratio.



(a) Mixing enthalpy [kJ/mol] (b) Atomic radius ratio

Fig. 2-27. Relationship of mixing entarpy and atomic radius ratio among constituent elements of Zr-Ti-Al-Ni-Cu-Pd alloy. (a) mixing enthalpy, (b) atomic radius ratio.

4.2 Fe 基アモルファス合金のガラス形成能

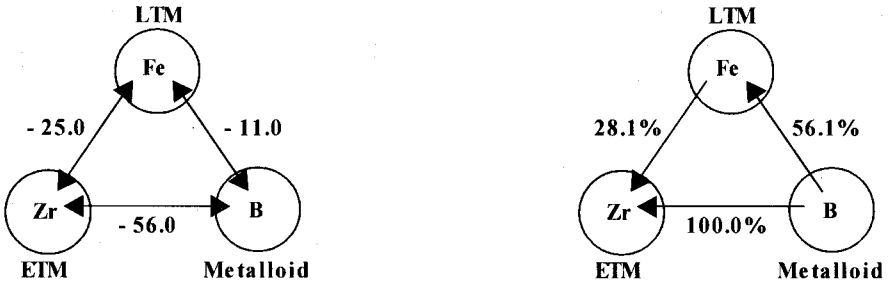
4.2.1 熱的性質とガラス形成能の関係

Fe 基合金において、ΔT_x、T_g/T_m および T_g/T_l は、いずれもB濃度変化に伴うGFAの変化を的確に表すパラメーターではなかった。アモルファス単相が得られる3.0 at. %Bから20.0 at. %B組成範囲では、B濃度の増加によりΔT_xが大きく増加する。これは主にT_xの上昇によって達成されている。この結果は、結晶化の抑制がΔT_xの増加の原因であることを示している。Fe-Zr-B合金は、B濃度の増加に伴い析出結晶相が大きく変化する。T_xの増加は、アモルファス相から同一結晶相が析出する場合の結晶化の困難さを表す指標ではなく、析出結晶相の変化や結晶化モードの変化も反映している。これがΔT_xがGFAを有効に示さなかった原因であると考えられる。また、T_mは、15.0at.% Bと20.0 at. %Bを境に変化しており、20.0 at. %B以上では、約1410 Kで一定となる。20.0 at. %B以上ではB濃度の増加とともに吸熱量は増加する。Fe-B二元系状態図 [39] によれば、Fe-Fe_2B 共晶が1447 K付近に存在する。従って、この吸熱反応は、Zrの添加により少し共晶温度が低下したFe-Fe_2B共晶に相当し、B濃度の増加に伴う吸熱反応の増加はFe_2B相の析出量の増加に対応すると考えられる。15.0 at. %B以下のB濃度では、融解直前で焼きいれた試料においてFe_2B相の析出は認められない。従って、

この融点の変化は、それぞれの合金系が属する共晶系の変化に対応すると考えられる。一方、T_lは20.0 at. %B以上で急激に増加する。20.0 at. %B以上の合金では$Fe-Fe_2B$共晶直前で焼きいれた試料において、B_2Zr相の存在が確認された。FeとB_2Zrもまた共晶を形成し、その共晶温度は$Fe-Fe_2B$共晶温度よりも高く、また液相線の傾きは共晶点より高B濃度側において急激に大きくなる[40]。これが、20.0 at. %B以上の合金で、B濃度の増加に伴い、T_lが急激に増加する原因と考えられる。B濃度に伴うT_mおよびT_lの変化は、B濃度変化により、Fe-Zr-B合金の属する共晶系が、Fe-(Fe-Zr化合物)から(Fe-Fe_2B + Fe-B_2Zr)系に変化することに対応している。つまり、B濃度によるT_mおよびT_lの変化は、単一の共晶系における変化ではなく、共晶系自身の変化によるものである。これがT_g/T_mおよびT_g/T_lが、GFAを有効に示さなかった原因であると考えられる。

Fe-B二元系アモルファス合金において、アモルファス相の結晶化における析出結晶相および結晶化挙動を説明するのに、自由エネルギー-組成線図が極めて有効であることが知られている[42]。Fe-B二元系合金は、典型的な共晶系合金である。これは、Fe-Bアモルファス合金の結晶化が、共晶系の影響を大きく受けることを意味している。従って、Fe-Zr-B合金における共晶系の変化は、結晶化挙動に大きな影響をおよぼすと推測される。Fe-Zr-B合金では、B濃度変化に伴うアモルファス相の構造そのもの変化のみでなく、このような共晶系の変化も、析出結晶相および結晶化挙動がB濃度によって劇的に変化する原因であると考えられる。B濃度変化に伴う、アモルファス相の構造、結晶化および共晶系の複雑な変化に対し、ΔT_x、T_g/T_mおよびT_g/T_lなどの単純なパラメーターでは、これらの変化を有効に表すことは難しいと推測される。これが、ΔT_x、T_g/T_mおよびT_g/T_lが、Fe-Zr-B合金のGFAを的確に表すことができない原因であると考えられる。

Fig. 2-28に、Fe-Zr-B合金系におけるΔH_{mix}(a)および原子半径比(b)を示す。Fe-Zr-B合金は三原則を満たす合金系であり、これはFe-Zr-B合金系が高いGFAを有する合金であることを示唆している。またB濃度により、熱的性質、GFAおよび結晶化挙動は大きく変化したが、これはFe-BおよびZr-Bの原子半径比が極めて大きいため、B濃度の変化により幾何学的な側面からのDRP構造の程度が大きく変化したことが原因ではないかと推測される。



(a) Mixing enthalpy [kJ/mol]　　(b) Atomic radius ratio

Fig. 2-28. Relationship of mixing entarpy and atomic radius ratio among constituent elements of Fe-Zr-B alloy. (a) mixing enthalpy, (b) atomic radius ratio.

4.2.2 ガラス形成能と結晶化挙動の関係

B濃度の増加により、析出結晶相は大きく変化する。DTA測定における結晶化において、3.0 at. %B合金ではα-Fe相のみが析出する。5.0 at. %Bから10 at. %Bになると、α-Fe相のみでなくα-Mn型構造を持つ結晶相も析出するようになる。α-Mn型構造は、α-Fe相の結晶構造よりも複雑な構造をしており、この結晶相が析出するためには、α-Fe相に比べより多くの原子再配列を必要とする。α-Mn構造をもつ結晶相の析出は、α-Fe相の析出よりも困難である。これは、B濃度が3.0 at.%Bから10.0 at. %Bへと増加し、α-Mn構造をもつ結晶相の析出量が増加するに伴い、活性化エネルギーも単調に増加するという結果からも支持される。さらにB濃度が増加すると、α-Mn型構造をもつ結晶相は析出せず、Fe-B化合物相の析出が見られるようになる。これは、α-Mn型構造をもつ結晶相にBが完全に固溶しきれなくなった結果、結晶化がα-Fe相、Fe-BおよびFe-Zr化合物相の同時析出モードに変化するためである。液相からの凝固における晶出結晶相および結晶化挙動は、DTAにおけるそれとほぼ同様の傾向を示す。

GFAが最も高い10.0 at. %Bでは、α-Mn型構造をもつ結晶の析出量が最大となる。この原因は、α-Mn型構造をもつ結晶の晶出の困難さが原因であると推測される。これ以上のB濃度では、結晶化は多相の同時析出モードへと変化する。この結晶成長モードは、結晶化が、組成の分配を伴う形態であることを意味している。組成の分配を達成するためには、構成原子の長距離拡散が必要となる。この組成の分配の必要性もまたGFAを高めるのに有効に作用する。Fe-Zr-B合金において、10.0 at. %B合金で最も高いGFAが得られたのは、この長距離拡散の必要性よりも、α-Mn型構造への原子再配列の困難さのほうが、結晶化の抑制に対し有効であったことを示している。合金間のGFAの変化を反映するパラメーターであるΔT_x、T_g/T_mおよびT_g/T_lは、いずれも10.0 at. %B以上のB濃度においても単調に増加する傾向を示したが、これは組成の分配の必要性による結晶化の困難さを反映している可能性がある。

Fe基合金において、ΔT_x、T_g/T_mおよびT_g/T_lを用いて、B濃度変化に伴うGFAの変化を的確に表すことができないのは、B濃度の変化に伴う析出結晶相および結晶化挙動の急激な変化と、これに伴いGFAを増加させる要因が変化するためと考えられる。ΔT_x、T_g/T_mおよびT_g/T_lのような単純なパラメーターでは、このような結晶化およびGFAを増加させる要因の急激な変化を、的確に反映させることは困難であると推測される。

4.3 アモルファス相の熱的結晶化に対する安定性

GFAは、アモルファス相の熱的安定性を表すパラメーターの中でも、バルク状試料を作製するという観点からは、極めて有効なパラメーターである。ただしGFAの評価に用いられるt_{max}は、その絶対値が試料作製プロセスや合金系にも大きく依存するため、これを、合金間のアモルファス相の熱的安定性や構造を表す統一的な物理的な指標として用いることは難しい。そこで、このGFAを反映する熱的性質を示すパラメーターとして、これまで報告されているΔT_x、T_g/T_mおよびT_g/T_lを取り上げ、どのパラメーターがZr基およびFe基合金のGFAを有効に表すか検討を行った。しかし、これらのパラメーターのいずれも、Fe基およびZr基合金のGFAを表す指標として、ある程度の有効性は認められたが、合金間のGFAの違いを完全に反映しないことが明らかとなった。

アモルファス相の熱的安定性は、形成されたアモルファス相の結晶化に対する安定性の面からも評価が可能である。アモルファス相の熱的結晶化に対する安定性の増加は、結晶化開始時間t_{onset}および結晶化開始温度T_xの増加に対応する。Fig. 2-29は、Zr基アモルファス合金のうち、DTAにおいて単一発熱ピークを示して結晶化する、二元系から四元系合金のTTT-Diagramである。TTT-Diagramには結晶化開始曲線のみを示す。等温度におけるt_{onset}を比較すると、合金系が多元化するに伴いt_{onset}は増加する。T_xも合金元素の二元系から四元系へと多元化するに伴い増加する。またこれらZr基合金は、DTAおよびDSCにおいて明瞭な過冷液体域を示し、その大きさΔT_xは、二元系から四元系へと多元化するに伴い増加する。TTT-Diagramにおいても明瞭な過冷液体域の存在が確認され、T_g直上の温度において過冷液体が保持できる時間も、二元系から四元系へと多元化するに伴い増加する。この結果は、ΔT_xの増加が、T_xおよびt_{onset}の増加に対応することを示している。Fig. 2-30に、Fe基アモルファス合金のうち、メルトスパン材でアモルファス単相が形成される3.0 at. %Bから20.0 at. %B合金のTTT-Diagramを示す。B濃度の増加とともに、結晶化開始曲線は、長時間および高温側にシフトする。つまり、t_{onset}およびT_xは、B濃度の増加とともに増加する。これは、B濃度の増加により、アモルファス相の熱的安定性が増加することを示している。また、B濃度が10.0 at. %B以上では、明瞭な過冷液体域の存在が確認できる。TTT-Diagram上における過冷液体域の大きさは、熱分析により測定されたΔT_x同様、B濃度の増加とともに増加する。

以上の結果は、Zr基およびFe基合金のいずれも、ΔT_xの増加は、T_xおよびt_{onset}の増加に対応することを示している。これら合金におけるアモルファス相の結晶化に対する安定性は、GFA同様、結晶化挙動によって大きく依存する。しかし数ある熱的性質を表すパラメーターの中でも、ΔT_xは、合金間の違いに伴うt_{onset}、T_xの変化を極めてよく反映するパラメーターと考えられる。従って、各合金間におけるアモルファス相の熱的安定性を、アモルファス相の結晶化に対する安定性を基準として評価する場合に、ΔT_xはこれを統一的に表すパラメーターとして適当であると考えられる。

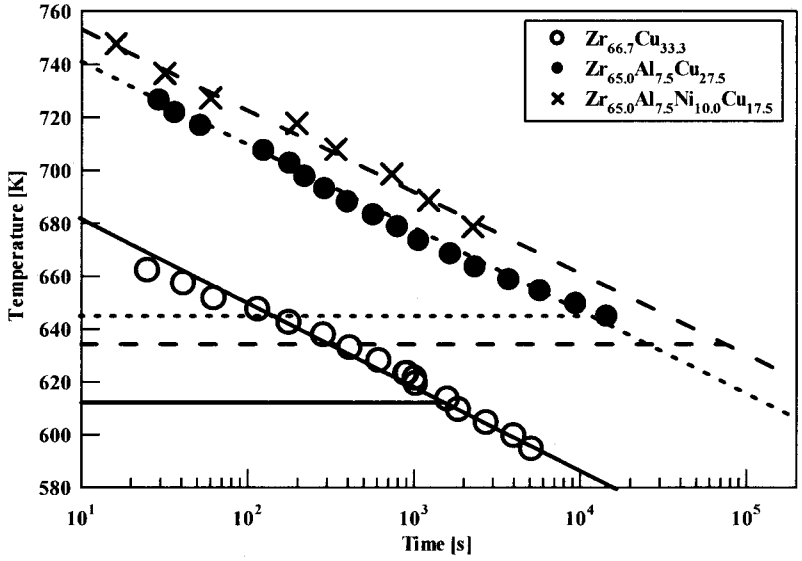


Fig. 2-29. TTT diagram of various Zr-based alloys as melt-spun constructed by isothermal annealing in DSC furnace.

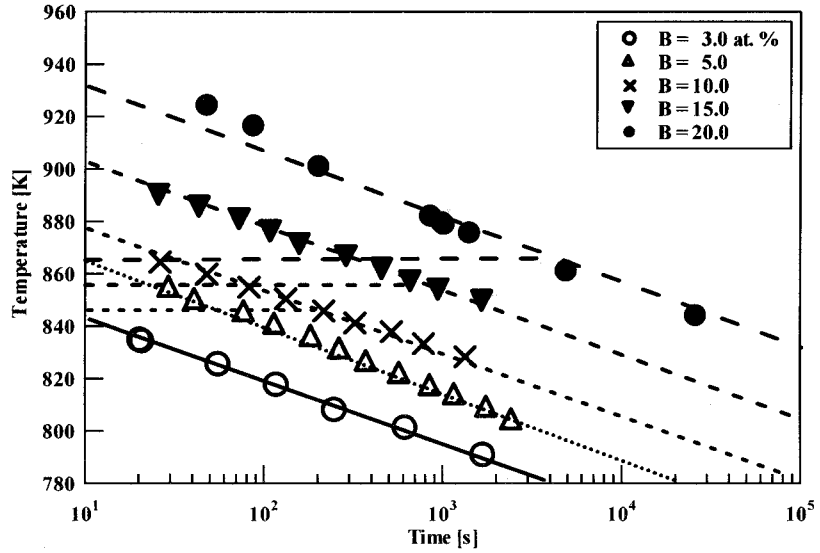


Fig. 2-30. TTT diagram of various $Fe_{91.0-x}Zr_{9.0}B_x$ (x=3.0, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0) alloys as melt-spun constructed by isothermal annealing in DSC furnace.

4.4 アモルファス相の熱的安定性の評価と照射合金の選択

4.4.1 アモルファス相の熱的安定性の評価基準

アモルファス相の構造安定性は、GFAとアモルファス相の結晶化に対する安定性の二つの面から評価が可能である。結晶相の電子線照射誘起アモルファス化を利用して、アモルファス相の構造を議論する場合には、GFAが基準となる。しかし本研究では、アモルファス相の照射誘起構造変化と熱処理に伴う結晶化を比較することにより、アモルファス相の構造安定性について評価を行うことを目的としている。そのため、アモルファス相の構造安定性を表す指標として、GFAよりも、アモルファス相の結晶化に対する安定性を用いて評価するほうが妥当であると考えられる。以上の結果および考察から、本研究では、アモルファス相の構造安定性の評価を、GFAではなく、アモルファス相の結晶化に対する安定性の観点から評価することにした。

また、アモルファス相の熱的安定性を、合金間で評価するパラメーターとして、ΔT_xが適当であると考えられた。そこで、熱的安定性が連続的に異なる試料として、ΔT_xを連続的に変化させた試料を作製した。具体的には、Zr基合金として、ΔT_xが多元化により単純に増加し、かつ熱分析における結晶化が単一ピークとなる$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金の3つを選択した。これら合金の$\Delta T_x$は、それぞれ、57 K、89 Kおよび119 Kである。Fe基合金は、アモルファス単相試料が得られる合金のうち、ΔT_x=0 Kとなる$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金と、最大のΔT_xが得られる$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$合金を選択した。アモルファス相へ電子線照射を行った結果は、Zr基合金については第三章で、Fe基合金の結果は第四章でそれぞれ述べる。

4.4.2 電子線照射を行うZr基メルトスパン材の構造

Fig. 2-31に、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金におけるメルトスパン材のBF(Bright Field)イメージとSAD(Selected Area Diffraction)パターンを示す。BFイメージはいずれも均一なコントラストを示す。また、SADパターンではデバイリングのみが観察される。結晶相の析出を示すコントラストおよび回折スポットは見られない。TEM観察およびXRDパターンの結果は、メルトスパンリボンが、微量結晶相を含まないアモルファス単相から構成されていることを示している。メルトスパンアモルファス相中に、ナノ結晶や発達したMRO構造が存在する場合、アモルファスの結晶化はこれらナノスケール組織の大きな影響を受けることが報告されている[43,44]。そこで、HREMを用いて、アモルファス相の構造を詳細に調べた。その結果をFig. 2-32に示す。HREMイメージは、ガラス構造特有のメイズライクなコントラストのみを示している。この結果は、原子尺度の観察からも、Zr基メルトスパンアモルファス材が、結晶性を有さないアモルファス単相であることを示している。

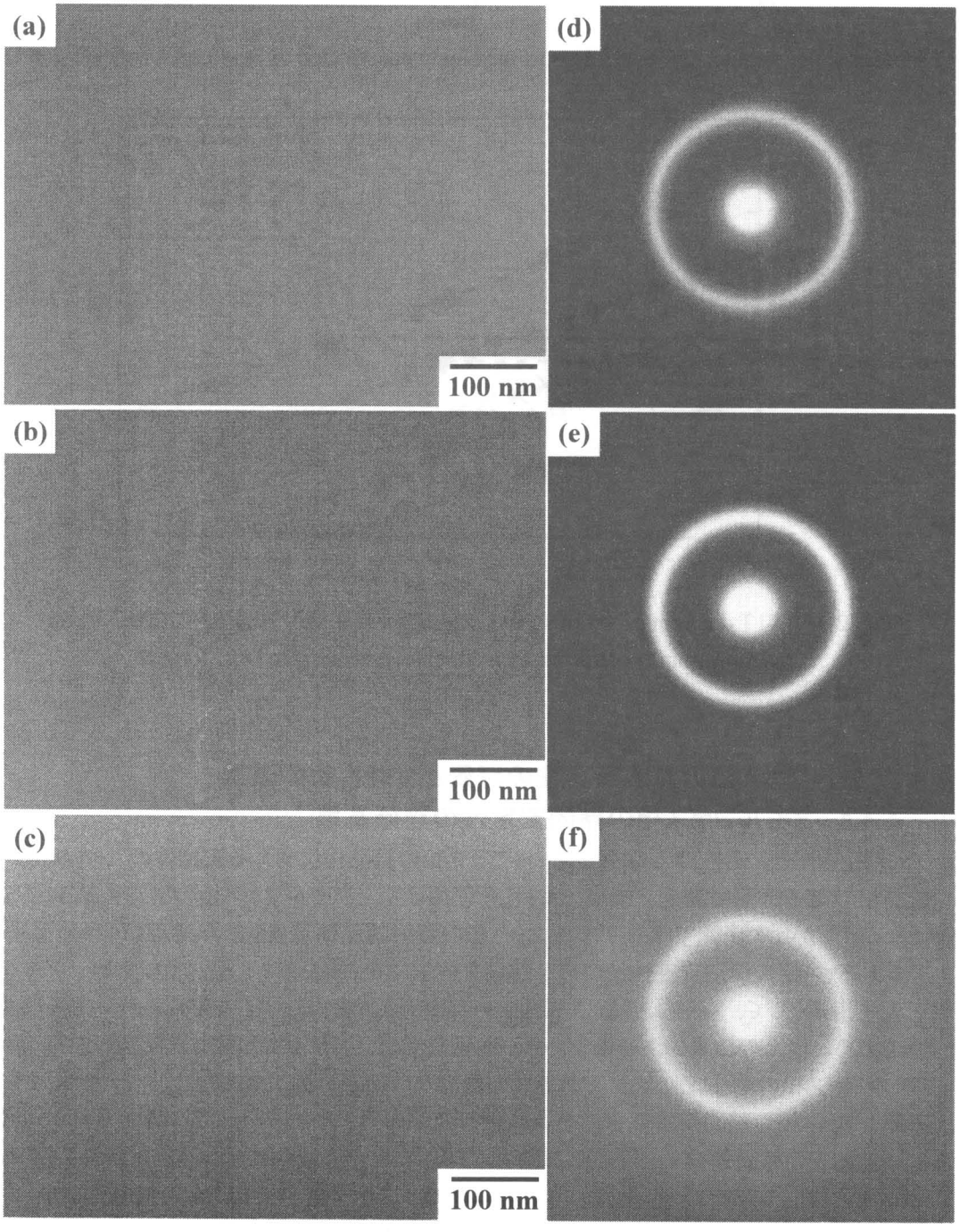


Fig. 2-31. TEM microstructures and correspindong SAD patterns of various Zr-based alloys as melt-spun. (a, d) $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$, (b, e) $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$, (c, f) $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$.

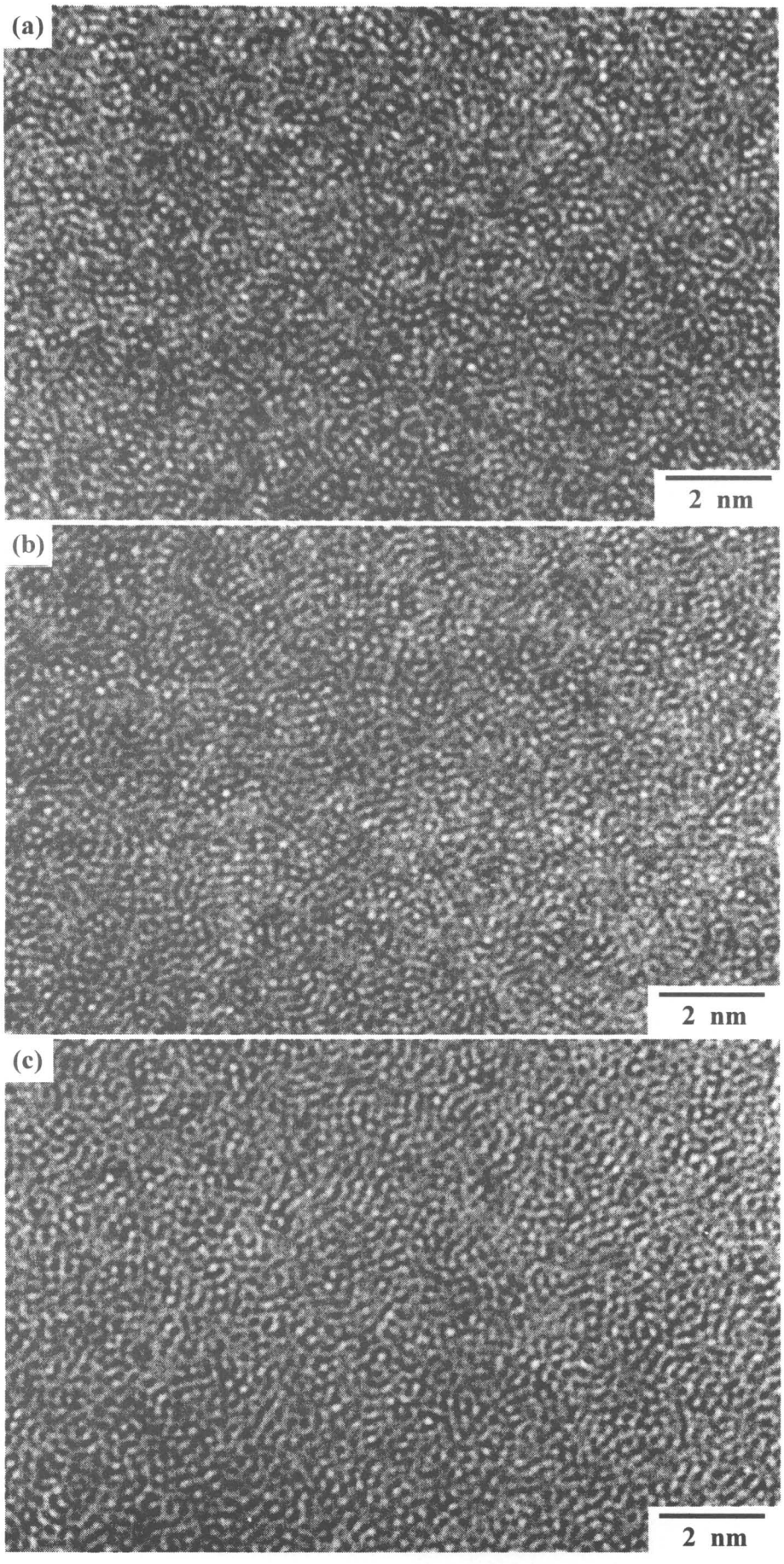


Fig. 2-32. HREM images of various Zr-based alloys as melt spun.
(a, d) $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$, (b, e) $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$, (c, f) $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$.

4.4.3 電子線照射を行うFe基メルトスパン材の構造

Fig. 2-33に、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金および$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$合金における、メルトスパン材のBFイメージおよびSADパターンを示す。BFイメージは均一なコントラストのみを示し、SADパターンではブロードなハローリングのみが観察される。Fig. 2-34示すメルトスパン材のHREMイメージでは、メイズライクなコントラストのみが観察される。これらの結果は、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金および$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$合金のメルトスパン材が、結晶性を有さないガラス構造を持つ、アモルファス単相試料であることを示している。

5. 結言

本章では、「アモルファス相の構造安定性に関する知見を、アモルファス相の熱的安定性と電子線照射効果の関係から得る」研究を行うにあたり、Zr基およびFe基合金におけるアモルファス相の構造安定性の評価を、GFAとアモルファス相の結晶化に対する安定性のうち、どちらを基準にするのが適当であるかを調べた。そのために、GFAおよびアモルファス相の結晶化に対する安定性と、アモルファス相の熱的性質をパラメーターであるT_g、T_x、ΔT_xおよびT_{rg}の関係を調べた。そして、本研究では、アモルファス相の構造安定性を、アモルファス相の結晶化に対する安定性を基準に評価することにした。また、各合金間の熱的安定性を評価するパラメーターとして、ΔT_xが極めて有効であることを確認した。次にΔT_xを連続的に変化させた、電子線照射を行うアモルファス材を選択するとともに、その構造について調べた。得られた知見を以下に列記する。

(1) Zr基合金のアモルファス相は、多元化に伴い熱的性質およびGFAが大きく変化した。ΔT_xはZr-Cu二元系、Zr-Al-Cu三元系、Zr-Al-Ni-Cu四元系へと多元化するに伴い増加し、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金で、$\Delta T_x$=119 Kの極めて広い過冷液体域を有するアモルファス相が得られた。GFAは、Tiをさらに加えたZr-Ti-Al-Ni-Cu五元系合金が最大となり、$Zr_{57.0}Ti_{5.0}Al_{10.0}Ni_{8.0}Cu_{20.0}$合金では2.0x20.0x70.0 mmのバルクアモルファスの作製も可能であった。

(2) $Fe_{91.0-x}Zr_{9.0}B_x$合金では、単ロール法によりx=3.0 at. %Bから20.0 at. %Bの範囲でアモルファス単相が得られた。アモルファス単相が得られる組成では、B濃度の増加に伴いΔT_xは増加し、20.0 at. %BでΔT_xは71 Kに達した。一方、GFAは10.0 at. %B合金で最大となった。

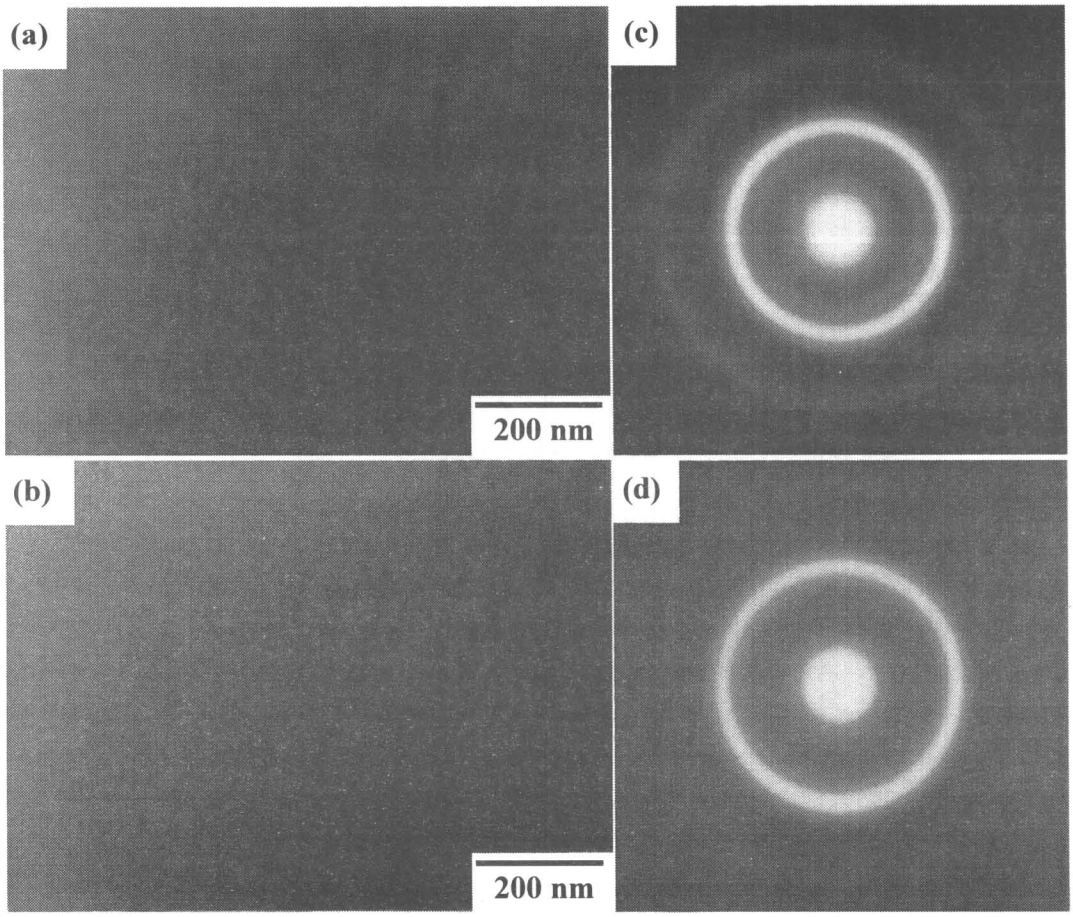


Fig. 2-33. TEM microstructures and corresponding SAD patterns of $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ alloy (a, c) and $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ alloy (b, d) as melt-spun.

(3) アモルファス合金のGFAを表す指標として一般的に用いられているΔ T_x、T_g/T_l および T_g/T_m は、Zr基およびFe基合金のGFAを完全に反映するパラメーターではなかった。これはZr基およびFe基合金のGFAが、析出結晶相や結晶化モードといった結晶化挙動、合金の属する共晶系などの様々な要因に大きく依存するためと考えられた。

(4) Δ T_xは、アモルファス相の熱的結晶化に対する安定性を示す T_x および t_{onset} と良い対応関係を示した。各合金間のアモルファス相の熱的安定性の評価は、Δ T_x により可能であると考えられた。

(5) 電子線照射を行う、Zr基アモルファス合金として、Δ T_x が多元化により54 K、89 K、119 Kと単純に増加し、かつ熱分析における結晶化が単一ピークとなる $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金および $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ 合金を選択した。これらの合金のうち、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金は三原則を満足しない。一方、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ および $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ 合金は三原則を満足し、Cu鋳型金型鋳造法によってもアモルファス相を形成する極めて高いGFAを有していた。これら合金のメルトスパンリボンは、ナノ結晶相や発達したMROなどのナノクラスター構造の存在が認められない、アモルファス単相であった。

(6) 電子線照射を行うFe基合金としては、アモルファス単相試料が得られる $Fe_{91.0-x}Zr_{9.0}B_x$(x=3.0, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0) 合金のうち、Δ T_x=0 Kの $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ 合金、およびΔ T_x=71 Kの $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ 合金とした。これら合金のメルトスパンリボンも、Zr基メルトスパンリボン同様、原子尺度の観察によっても結晶性の存在が認められない、アモルファス単相であった。

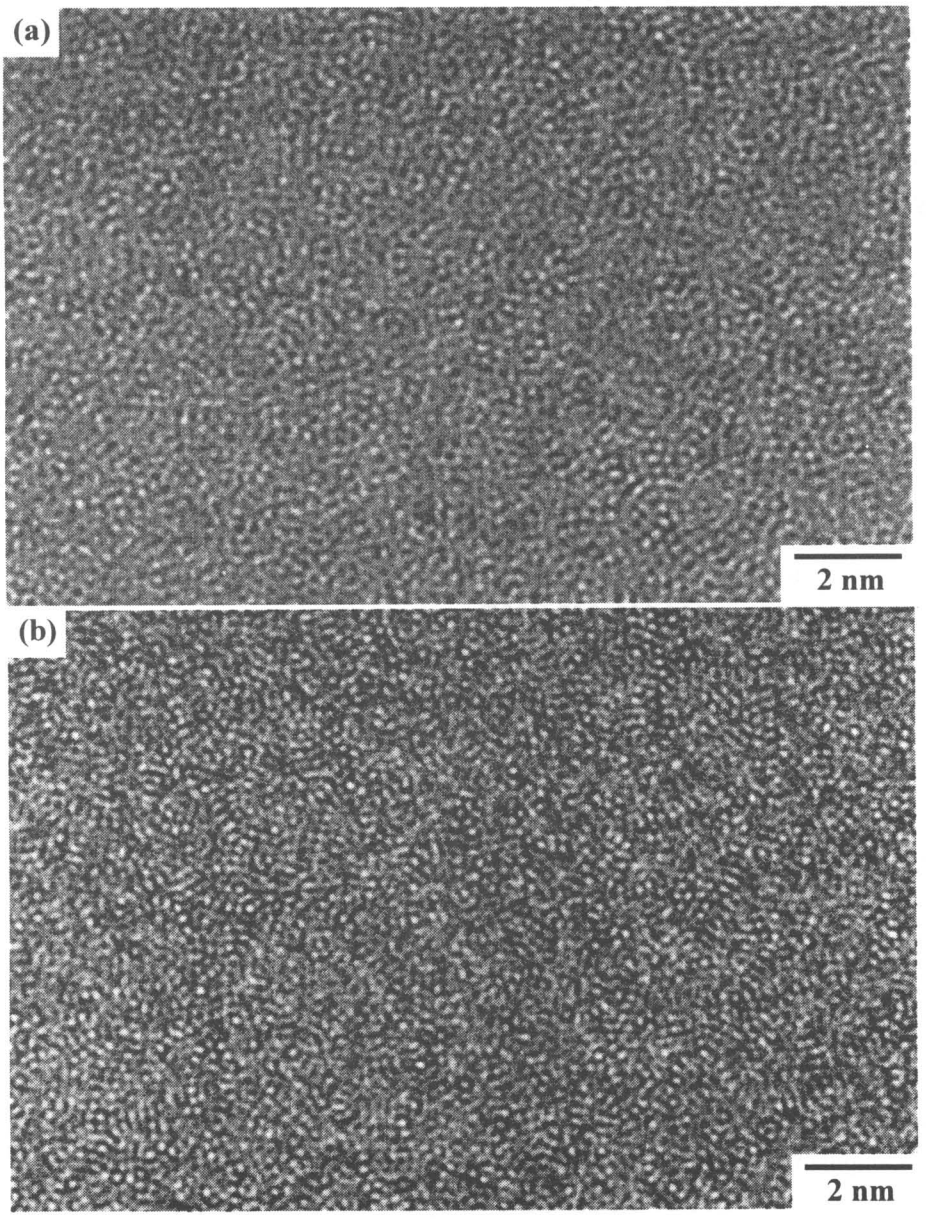


Fig. 2-34. HREM images of $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ alloy (a) and $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ alloy (b) as melt-spun.

参考文献

[1] 増本健、深道和明：アモルファス合金、アグネ、東京、1981.

[2] 増本健：アモルファス金属の基礎、オーム社、東京、1982.

[3] D. Turnbull, Contemp. Phys. 10, 473 (1969).

[4] D.R. Uhimann, and H. Yinnon, in Glass, Science and Technology, vol. 1, Glass Forming Systems, (Academic Press, New York, 1983).

[5] I.W. Donald, and H.A Davis, J. Non-Cryst. Solids 30, 77 (1978).

[6] A. Hurby, and J. Czech, J. Phys. B 22, 1187 (1972).

[7] M. Saad, and M. Poulain, Mater. Sci. Forum 19-20, 11 (1987).

[8] Z.P. Lu, H. Tan, Y. Li, and S.C.Ng, Scripta Mater. 40, 667 (2000).

[9] Y. Li, S.C. Mg, H.H. Hng, and T.T. Goh, Scripta. Mater. 36, 783 (1997).

[10] A. Inoue, in Bulk amorphous alloys, (Trans. Tech Pub., Zurich, 1998).

[11] A. Inoue, Acta Mater. 48, 279 (2000).

[12] T. Zhang, A. Inoue, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 32, 1005 (1992).

[13] A. Inoue, D. Kawase, A.P. Tsai, T. Zhang, and T. Masumoto, Mater. Sci. Eng. A 178, 255 (1994).

[14] H.E. Kissinger, Anal. Chem. 29, 1702 (1957).

[15] 日本熱測定学界編：熱量測定・熱分析ハンドブック、丸善、東京、1999.

[16] A. Inoue, A. Kato, T. Zhang, S.G. Kim, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 32, 609 (1991).

[17] A. Inoue, and J.S. Gook, Mater. Trans. JIM 36, 1180 (1995).

[18] A. Inoue, T. Nakamura, T. Sugita, T. Zhang, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 34, 351 (1993).

[19] N. Nishiyama, and A. Inoue, Mater. Trans. JIM 37, 1531 (1996).

[20] L.Q. Xing, G.P. Gouler, D.M. Herlach, Mater. Sci. Eng. A 226-228, 429 (1997).

[21] A. Inoue, T. Zhang, and A. Terauchi, Appl. Phys. Lett. 71, 464 (1997).

[22] A. Inoue, A. Murakami, T. Zhang, and A. Terauchi, Mater. Trans. JIM 38, 189 (1997).

[23] A. Inoue, T. Zhang, and T. Itoi, Mater. Trans. JIM 38, 359 (1997).

[24] A. Inoue, H. Koshiba, T. Zhang, and A. Makino, Mater. Trans. JIM 38, 577 (1997).

[25] J.J. Gilman, and H.J. Leamy, in Metallic Glasses, (Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1977).

[26] M. Ohnuma, O. Sasaki, H. Kawano, S. Katano, Y. Morii, S. Funahashi, H.R. Child, and Y. Hamaguchi, Mater. Trans. JIM 34, 874 (1993).

[27] M. Imafuku, S. Sato, H. Koshiba, E. Matsubara, and A. Inoue, Mater. Trans. JIM 41, 1526 (2000).

[28] A. Inoue, Mater. Trans. JIM 39, 866 (1995).

[29] A. Inoue, Mater. Sci. Eng. A 226-228, 357 (1997).

[30] A. Inoue, T. Zhang, and A. Takeuchi, Mater. Sci. Forum 269-272, 855 (1998).

[31] A. Inoue, A. Takeuchi, and T. Zhang, Metall. Mater. Trans. A 29, 1779 (1998).

[32] H.S. Chen, Rep. Prog. Phys. 43, 353 (1980).

[33] A. Inoue, N. Nishiyama, and T. Matsuda, Mater. Trans. JIM 37, 181 (1996).

[34] C. Park, M. Saito, N. Nishiyama, A. Inoue, and Y. Waseda, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 38-1, 448 (1998).

[35] C. Park, M. Saito, Y. Waseda, N. Nishiyama, and A. Inoue, Mater. Trans. JIM 40, 491 (1999).

[36] F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, and A.K. Niessen, in Cohesion in Metals, Vol. 1, (Elsevier, Amsterdam, 1988).

[37] A.R. Miedema, F.R. de Boer, and R. Boom, CAlPHAD, Vol. 1, (Pergamon Press, Great Britain, 1977).

[38] T. Zhang, A. Inoue, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 32, 1005 (1991).

[39] A.Inoue, T.Shibata, and T.Zhang, Mater. Trans. JIM 36, 1420 (1995).

[40] ASM handbook, vol. 3 Alloy Phase Diagrams, ed. by H. Baker, S.D. Henry, G.M Davidson, M.A. Flemings, L. Kacprzak, H.F. Lampman, W.W. Scot Jr., and R.C. Uhl, (Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1999).

[41] T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett, and H. Baker, in Binary alloy phase diagrams, (Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1986).

[42] U. Herold, and U. Koster, Scripta metall. 12, 281 (1978).

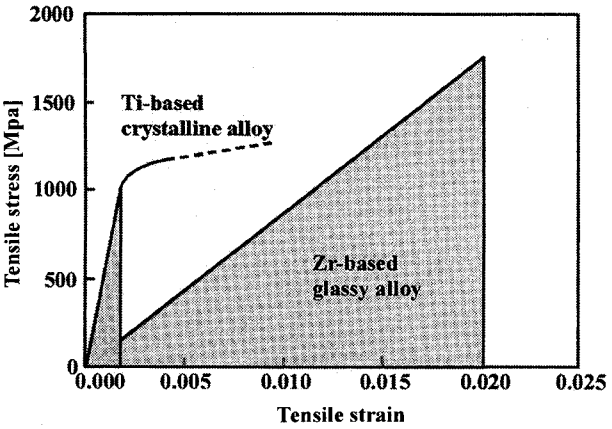
[43] Y. Zhang, K. Hono, A. Inoue, A. Makino, and T. Sakurai, Acta. Mater. 44, 1497 (1996).
[44] N. Hara, Y. Hirotsu, T. Ohkubo, A. Makino, T. Oikawa, and M. Matsushita, in Proceedings of 3rd Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, edited by M.A. Imam, R. Denale, S. Hanada, Z. Zhong, and D.N. Lee (The Minerals, Metals & Metals Society, 1998), pp. 2063.

第 3 章　Zr 基アモルファス合金の結晶化に伴う構造および組織変化

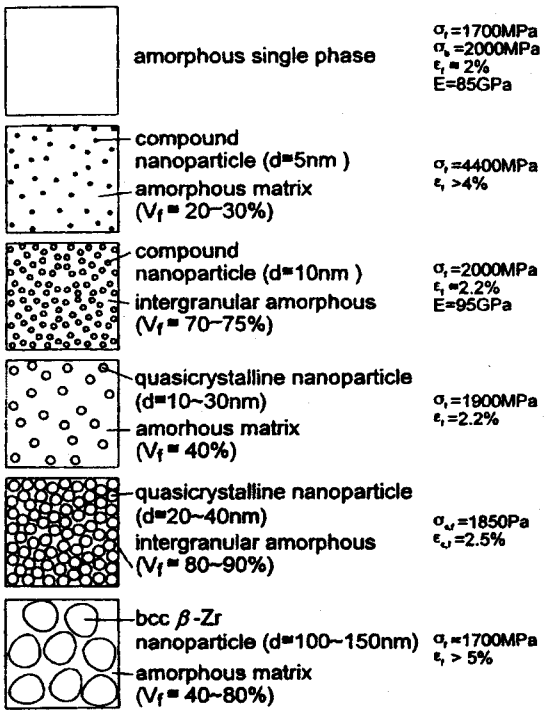
1. 緒言

数あるアモルファス合金の中でも、Zr 基合金は、極めて高い熱的安定性および GFA を有する [1]。またこの合金系では、添加元素の最適化による結晶化の制御により、ナノ結晶化・ナノ準結晶化が可能であることが 1997 年および 1999 年に報告されて以後、バルクアモルファス化のみならず、アモルファス相の結晶化制御についても非常に多くの研究が行われている。Fig. 3-1(a) に $Zr_{60.0}Al_{10.0}Ni_{10.0}Cu_{20.0}$ バルクアモルファスの応力 - ひずみ曲線 [1]、(b) に Zr 基合金における、バルクアモルファス、ナノ結晶・ナノ準結晶分散バルクアモルファスの組織と機械的性質を示す [2]。これら Zr 基合金が、通常の結晶材料では実現できない極めて優れた機械的特性を示すことがわかる。Zr基アモルファス合金は、このような優れた機械的性質とGFAのため、ゴルフクラブのフェース材への適用など、いちはやく構造材としての実用化が達成されており [3,4]、アモルファス合金の中でも最も注目されかつ研究されている合金系のひとつであると言える。

本章では、Zr 基アモルファス合金のうち、熱的安定性が、ΔT_x=54 K、98 K、119 K と連続的に異なる、三原則を満足しない $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金、三原則を満足した $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金および $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ 合金を選択し、これら合金におけるアモルファス相の熱処理および電子線照射に伴う構造および組織変化について調べた。



(a) Tensile stress-strain curve of a bulk amorphous $Zr_{60.0}Al_{10.0}Ni_{10.0}Cu_{20.0}$ alloy. The data of a crystalline Ti-based alloy are also shown for comparision.



(b) Microstructure and mechanical strength of Zr-Al-Ni-Cu and Zr-An-Ni-Cu-M (M=Ag, Au, Pd, Pt or Nb) alloys.

Fig. 3-1. Microstructure and mechanical properties of Zr-Al-Ni-Cu and Zr-An-Ni-Cu-M (M=Ag, Au, Pd, Pt or Nb) alloys reported by Inoue et al. during the last decade.

2. 実験方法

熱処理および電子線照射によるアモルファス相の構造変化は、第二章で述べたと同様の方法により作製したメルトスパンリボン試料を用いて調べた。ロール周速度は 42 ms^{-1} とした。Zr-Al-Cu 基アモルファス合金の熱処理に伴う結晶化は、合金中の酸素濃度に大きな影響を受け、1000 ppm オーダーの酸素濃度でも、析出結晶相をはじめとする結晶化挙動が大きく変化すると報告されている [5]。本研究では、アモルファス合金の酸素濃度の評価は行っていないが、酸素含有に伴うと考えられる結晶化挙動の変化は一切認められなかったことを併記しておく。

熱処理は、石英管に真空封入後、所定の温度にて行った。真空度は $1.0x10^{-5}$ Pa 以下とした。熱分析は、DSC では 0.67 Ks^{-1} の昇温速度、DTA では 0.33 Ks^{-1} の昇温速度で、Ar 雰囲気にて行った。TTT-Diagram における結晶化開始時間 t_{onset} および結晶化終了時間 t_{offset} は、DSC において 0.83 Ks^{-1} の昇温速度で急速加熱したのち、所定の温度に等温保持することにより測定を行った。

電子線照射は、超高圧電子顕微鏡(HITACHI、H-3000)を用いて、加速電圧(AV, Acceleration Voltage)は 1000 kV および 2000 kV、照射温度は 103 K および 298 K、ドースレート(DR, Dose Rate)は $8.3x10^{21}$ $m^{-2}s^{-1}$ から $4.0x10^{24}$ $m^{-2}s^{-1}$ の条件で行った。ドースレートは主に $1.0x10^{24}$ $m^{-2}s^{-1}$ 以上の条件で行った。照射に伴う構造および組織変化は、超高圧電子顕微鏡を用いた BF イメージと SAD パターンにより、その場観察した。またメルトスパン材、熱処理材および照射材の構造および組織は、Cu-K α 線を用いた X 線回折法(理学、RINT-2000)、透過型電子顕微鏡(TEM、JEM-3010、加速電圧 300 kV)、高分解能電子顕微鏡(HREM、JEM-2010、加速電圧 200 kV)を用いた電子顕微鏡法により調べた。

3. 結果

3.1 $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ アモルファス合金

3.1.1 アモルファス相の熱処理に伴う構造および組織変化

$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ メルトスパン材は、アモルファス単相であり、過冷液体域の大きさ ΔT_x は 54 K である。Fig. 3-2 に $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ アモルファス材の DTA 曲線を示す。DTA 曲線は融点 T_m 以下で一段のシャープな結晶化に伴う発熱ピークを示した。また、結晶化開始 T_x 以下の温度で、ガラス転移に伴う吸熱と、それに引き続いて過冷却液体域の存在が見られた。熱処理により析出する結晶相の同定を行うため、DTA 曲線における発熱ピーク後(A)で焼き入れした試料を作製し、その XRD パターンを調べた。その結果を Fig. 3-3 に示す。結晶相の回折ピークは b.c.t.-Zr_2Cu 相によるものと同定された。Fig. 3-2 には、アモルファス材の DTA 曲線に加え、この b.c.t.-Zr_2Cu 相の DTA 曲線も付随して示している。T_m 以下で変態に伴う発熱および吸熱は一切見られない。これは、b.c.t.-Zr_2Cu 相が、この合金において T_m 以下における熱力学的平衡相であることを示している。

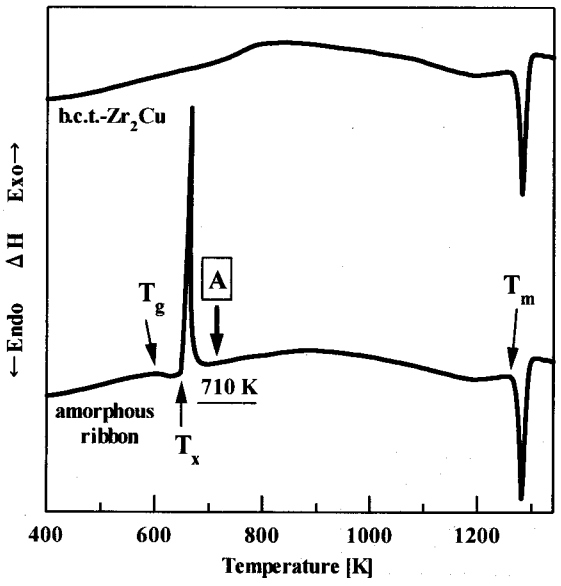


Fig. 3-2. DTA curves of $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ alloys.

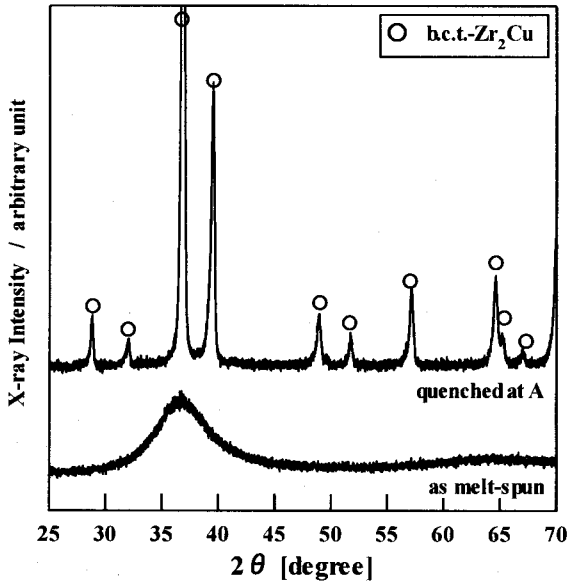


Fig. 3-3. XRD patterns of $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ amorphous alloy as melt-spun and quenched at A during DTA measurement shown in Fig. 3-2.

Fig. 3-4 に、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ アモルファス材の TTT-Diagram を示す。T_g 直上で、10^3 s 近く過冷液体域が保持できる。$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金のアモルファス相および過冷液体からの結晶化挙動について調べるため、T_g より約 20 K 低い 593 K(アモルファス域) および約 20 K 高い 633 K(過冷液体域) の温度で、図の A ～ E の時間熱処理した試料を作製した。ここで A は部分結晶化試料、B は完全結晶化直後の試料に相当する。

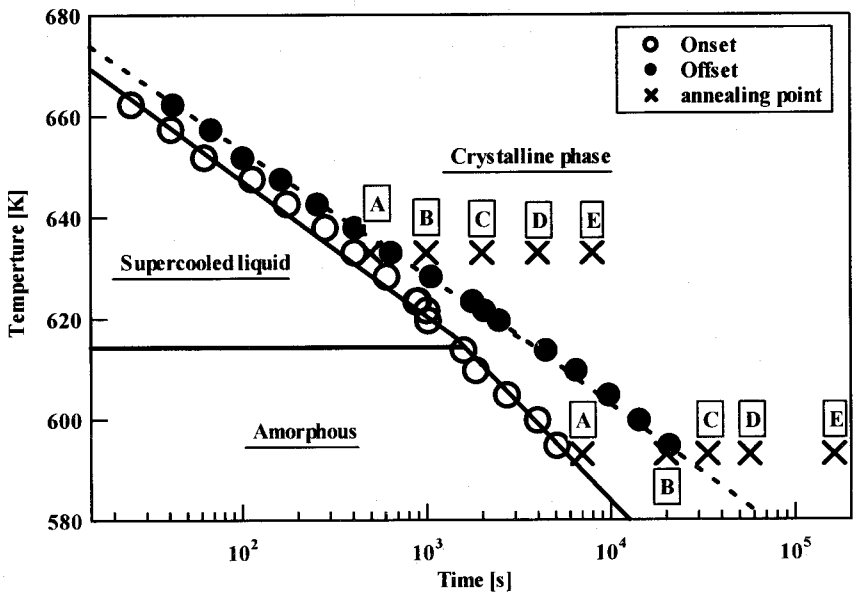


Fig. 3-4. TTT diagram of $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ amorphous alloy constructed by isothermal annealing in DSC furnace.

Fig. 3-5 に、593 K および 633 K で熱処理した部分結晶化材および完全結晶直後の試料における XRD パターンを示す。いずれ試料にみられる結晶相の回折ピークも、b.c.t.-Zr_2Cu 相によるものであった。$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金では、アモルファス相および過冷液体から、直接平衡結晶相である b.c.t.-Zr_2Cu 相が析出することがわかる。

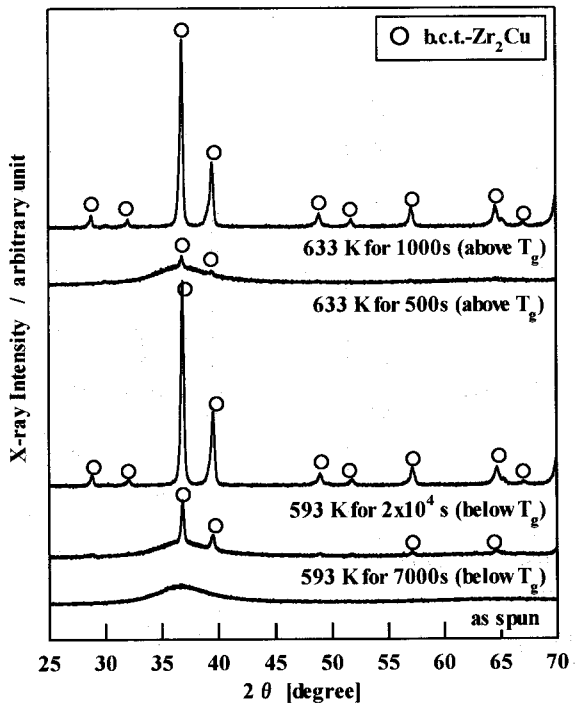


Fig. 3-5. XRD patterns of $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ amorphous alloy as melt-spun and annealed at 593 K (below T_g) and 633 K (above T_g) for various period.

Fig. 3-6 に、593 K での等温熱処理に伴うアモルファス相の組織変化について示す。(b) は部分結晶化材、(c) は完全結晶化直後、(d) は結晶化が完了したのちさらに長時間の熱処理を行ったもので、それぞれ Fig. 3-4 に A、B および E に相当する。また (a) には、アモルファス単相状態の BF イメージおよび SAD パターン、(d) には析出結晶相の典型的な SAD パターンを付随して示す。(b) では、アモルファス相中に埋入した楕円上の粗大な結晶が観察される。アモルファス相と結晶の界面はスムーズであり、これは、結晶化が組成の分配を伴わないポリモルフィックなモードで進行することに対応している。また、析出結晶中に数多くのサブバウンダリーが見られるが、これは結晶化に伴う体積変化によって生じた応力を緩和するために導入されたと考えられる。完全結晶化直後の試料 (c) では、平均粒径が約 $4x10^3$ nm 程度の結晶粒からなる粗大な組織が形成されている。完全結晶

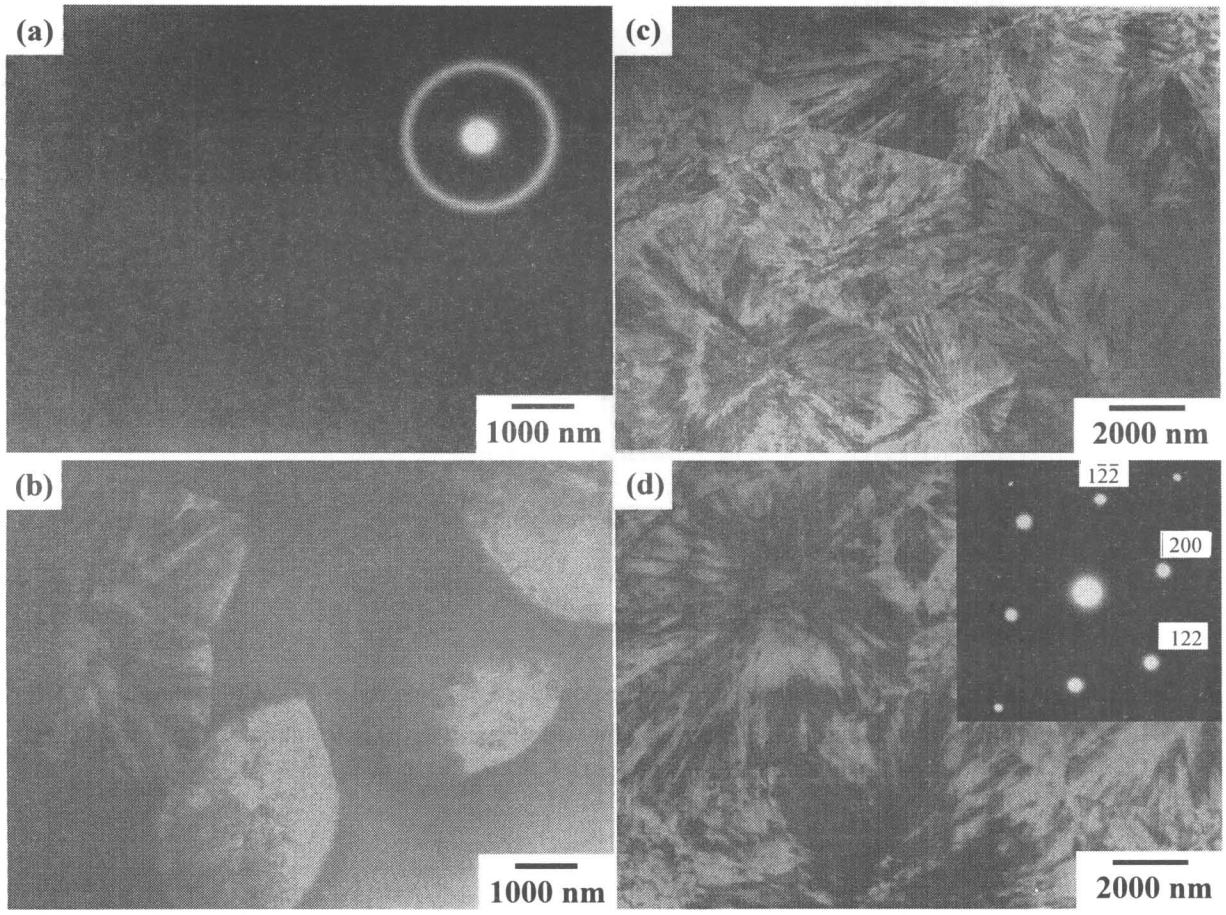


Fig. 3-6. Change in TEM microstructures and the corresponding SAD patterns of $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ amorphous alloy during thermal annealing at 593 K under T_g for various period. (a) as melt-spun, (b) $7x10^3$ s indicated by A in Fig. 3-4, (c) $2x10^4$ s indicated by B in Fig. 3-4, (d) $1.628x10^6$ s indicated by E in Fig. 3-4.

化後さらに熱処理を行った試料(d)では、析出結晶相の粗大化が確認される。Fig. 3-7に、過冷液体域で熱処理を行った場合の組織変化について示す。(a)は部分結晶化材、(b)は完全結晶化直後、(c)は完全結晶後さらに長時間熱処理を行った試料であり、熱処理時間はFig. 3-4のA、BおよびEにそれぞれ対応する。過冷液体から析出するb.c.t.-Zr_2Cu相の形態が、楕円状よりも球状に近いという点を除いて、アモルファス域での結晶化とほぼ同様の傾向が観察される。アモルファス域および過冷液体域のいずれにおいても、熱処理に伴うナノ結晶組織の形成は見られない。

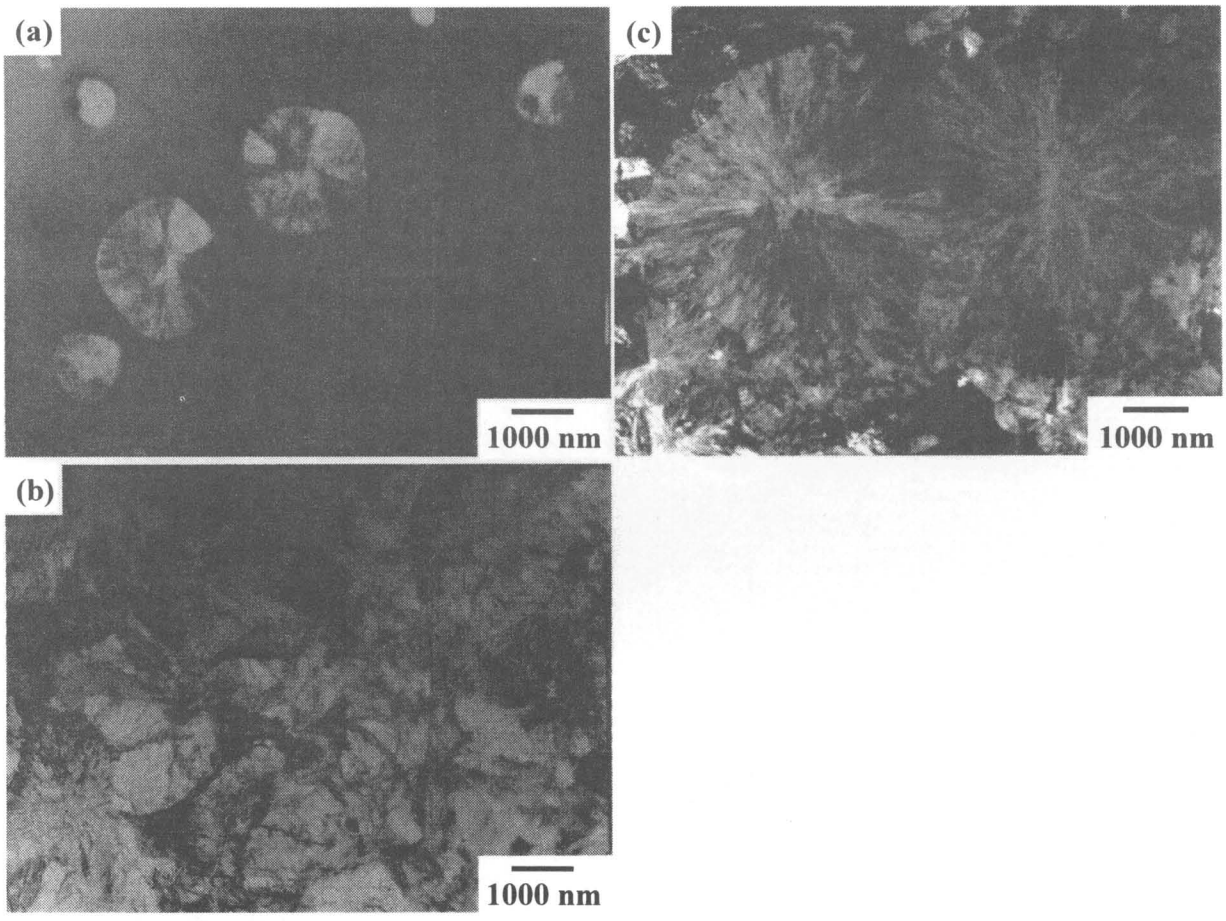


Fig. 3-7. Change in TEM microstructures and the corresponding SAD patterns of $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ amorphous alloy during thermal annealing at 633 K above T_g for various period. (a) 500 s indicated by A in Fig. 3-4, (b) $1x10^3$ s indicated by B in Fig. 3-4, (c) $8x10^3$ s indicated by E in Fig. 3-4.

3.1.2 アモルファス相の電子線照射に伴う構造および組織変化

Fig. 3-8に、アモルファス相に、照射温度298 K、AV=2000 kV、DR=$1.8x10^{24}$ $m^{-2}s^{-1}$で電子線照射した結果を示す。(a, e)は照射前試料、(b, f)、(c, g)および(d, h)はそれぞれ照射電子線量を連続的に変化させた場合のBFイメージおよびSADパターンである。電子線照射量$5.6x10^{26}$ m^{-2}のBFイメージ(b)では、約10 nmオーダーの白黒の粒状コントラストの出現が認められる。SADパターン(f)ではアモルファス相に起因するハローリングだけでなく、ナノ結晶相の析出に伴うデバイリングの出現が確認される。これは、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金のアモルファス相は、298 K、2000 kVの照射条件おける電子線照射化で安定に存在せず、電子線照射によってアモルファス相の結晶化が促進されることを示している。照射電子線量の増加に伴い、BFイメージでは白黒のコントラストを示す領域が拡大する。一方、斑点コントラストの大きさについては、電子線照射量の増加に伴う明瞭な変化は観察されない。SADパターンでは、ハローリングの強度の減少と、それに対応してデバイリングの強度上昇が確認される。これらは、照射に伴って結晶化が進行していることを示している。

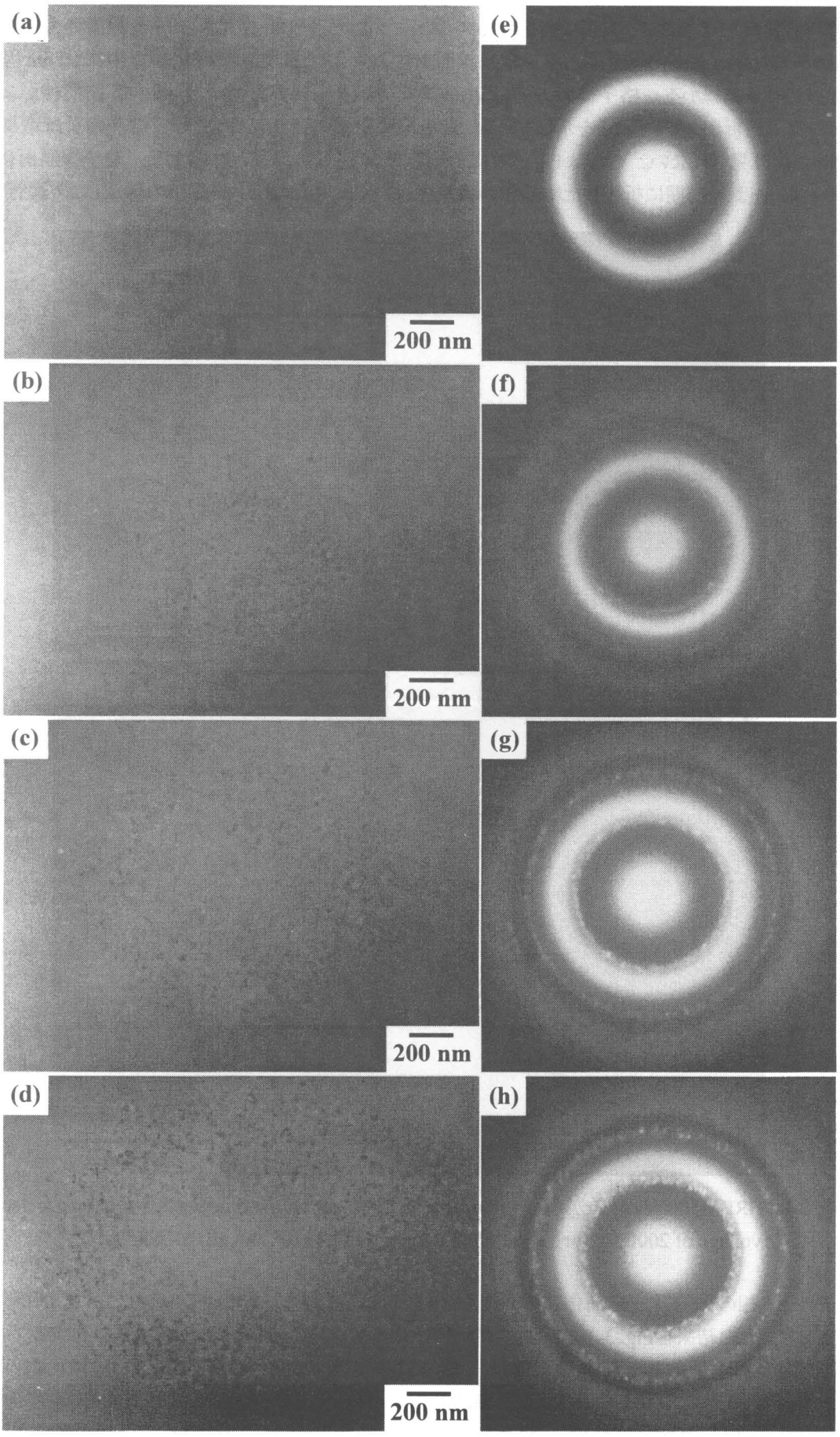


Fig. 3-8. Change in TEM microstructures and corresponding SAD patterns of $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ amorphous alloy during electron irradiation at 298 K at an acceleration voltage of 2000 kV. (a, e) as melt-spun, (b, f) 5.4×10^{26} m^{-2}, (c, g) 1.1×10^{27} m^{-2}, (d, h) 3.2×10^{27} m^{-2}.

Fig. 3-9 は、電子線照射量の変化に伴う、照射材の HREM イメージの変化を示している。$1.0x10^{27}$ m^{-2} 照射した試料 (a) では、アモルファス相に対応するメイズライクなコントラスト中に、10 nm 程度の大きさの結晶相に対応する格子縞を示す領域が観察される。電子線照射により、アモルファスマトリックス中に 10 nm 程度のナノ結晶が形成されることがわかる。格子縞の方向はランダムな方向を向いており、これは、各結晶相が、アモルファス相からランダムに析出していることを示している。電子線照射量の増加に伴い、ナノ結晶の量は増加するが、ナノ結晶の粗大化は見られない。これは Fig. 3-8 に示した TEM 観察の結果と対応する。電子線照射によるアモルファス相の結晶化は、初期に析出した結晶相の成長ではなく、新たなナノ結晶相の形成により進行する。

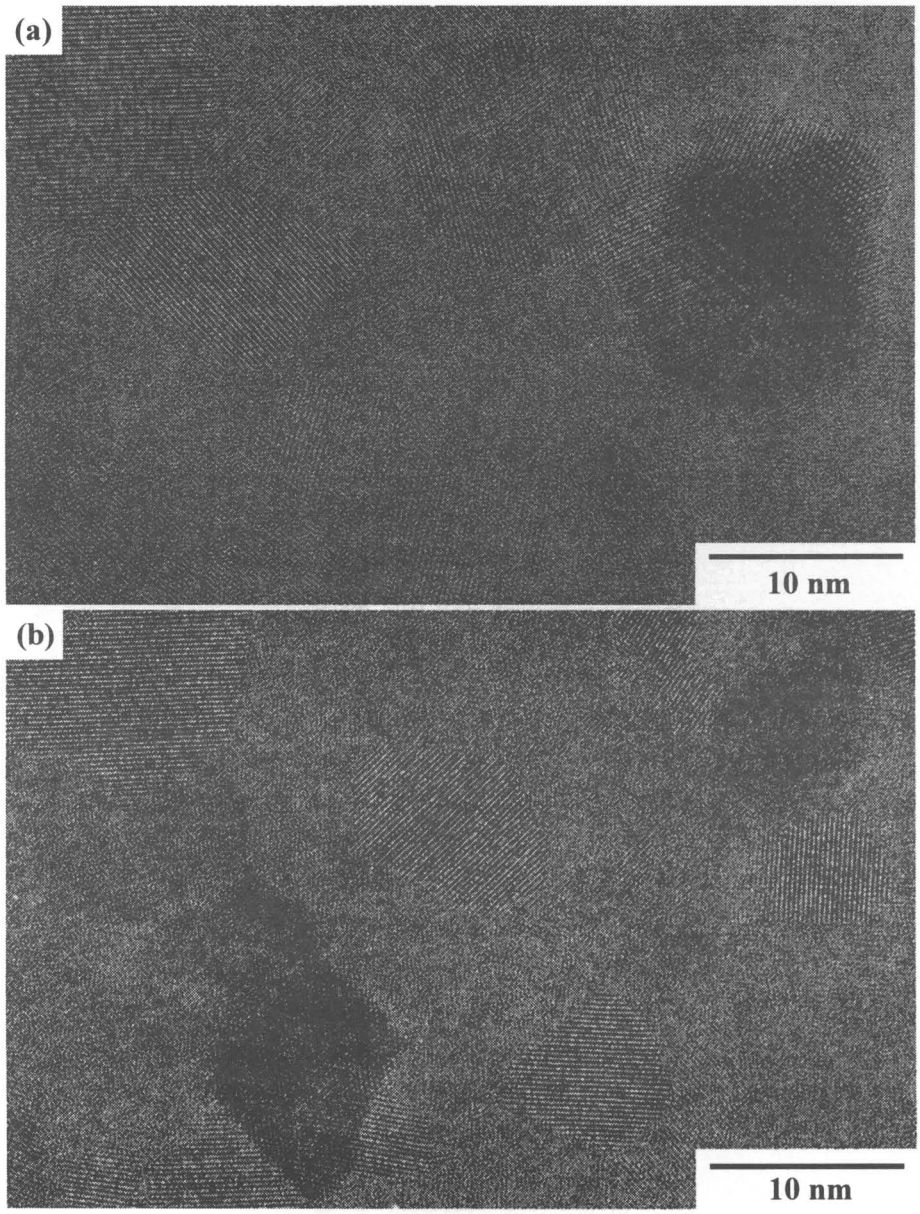


Fig. 3-9. HREM images of $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ amorphous alloy electron irradiated at 298 K at an acceleration voltage of 2000 kV for various dose density. (a) $1.1x10^{27}$ m^{-2}, (b) $6.4x10^{27}$ m^{-2}.

アモルファス相の照射誘起結晶化についてより詳細に調べるため、SAD パターンにおける回折強度プロファイルを測定した。その結果を Fig. 3-10 に示す。メルトスパンリボンでは、アモルファス相に起因するブロードなピークのみが観察される。照射誘起結晶化に伴い、結晶相に相当する回折ピークの出現が認められる。この回折ピークは、平衡結晶相である b.c.t.-Zr_2Cu 相、準結晶相 [6-11]、一部の研究者により高温準安定相であると報告のある h.c.p.-Zr_2Cu 相 [12] のいずれとも一致せず、$Zr_{67}Cu_{33}$ 合金のメカニカルアロイングにより形成されると報告のある f.c.c.-Zr_2Cu 相 [13] であると同定された。電子線照射量の増加によって、f.c.c.-Zr_2Cu 相に対応する回折ピーク強度は増加したが、新たなピークの出現は認められなかった。これは、アモルファス相の照射誘起結晶化が、準安定相である f.c.c.-Zr_2Cu 相の析出によるものであり、また電子線照射下では熱力学的平衡相である b.c.t.-Zr_2Cu 相は形成されないことを示している。

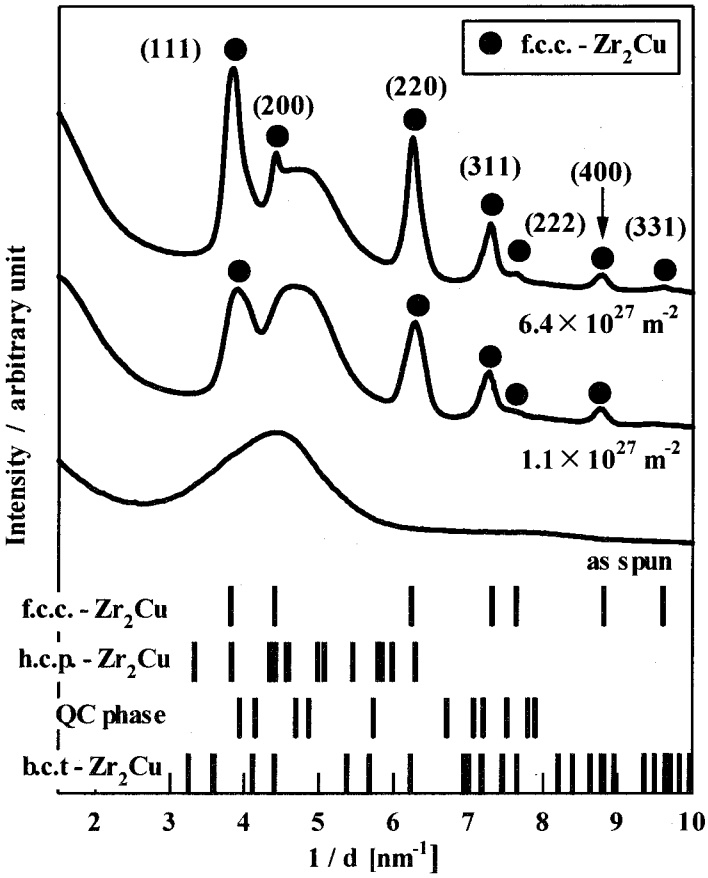


Fig. 3-10. Change in the electron diffraction intensity profiles at different irradiation dose density in $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ amorphous alloy under electron irradiation at 298 K at an acceleration voltage of 2000 kV.

3.1.3 結晶相の電子線照射に伴う構造および組織変化

$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金では、アモルファス相の電子線照射により結晶化が誘起された。一方、第一章でも述べたように、結晶相に電子線照射を行うと、結晶相のアモルファス化や他の相への変態が起こる場合がある。アモルファス相の照射誘起結晶化において、b.c.t.-Zr_2Cu 相の析出は認められなかったが、この可能性として

(1) B.c.t.-Zr_2Cu 相は、電子線照射下においては不安定相である。

(2) B.c.t.-Zr_2Cu 相は、照射下でも安定に存在できるが、電子線照射下という動的状況下においては、f.c.c.-Zr_2Cu 相の析出が選択的におこる、つまり相選択(Phase selection)のためにその析出が見られない。

の二つが考えられる。これは b.c.t.-Zr_2Cu 相の電子線照射に対する安定性によって決まる。すなわち、(1)の場合であれば、b.c.t.-Zr_2Cu 相に照射を行った場合、照射誘起相変態がおこり、(2)の場合には b.c.t.-Zr_2Cu 相が照射下で安定に存在すると考えられる。そこで、アモルファス相を 593 K で $2x10^4$ s 熱処理することにより得られた b.c.t.-Zr_2Cu 結晶相に電子線照射を行い、照射に伴う構造および組織の変化について調べた。

Fig. 3-11 および Fig. 3-12 に、b.c.t.-Zr_2Cu 相を、照射温度 298 K にて、AV=2000 kV、DR=3.7e24 $m^{-2}s^{-1}$ の条件で照射した場合の BF イメージと SAD パターンの変化について示す。B.c.t.-Zr_2Cu 結晶相への照射により二段階の相変態が誘起された。一段目の変態過程を Fig. 3-11 に、二段目の変態過程を Fig. 3-12 に示す。Fig. 3-11(b, f)に示す電子線照射量が $4.4x10^{26}$ m^{-2} の試料では、b.c.t.-Zr_2Cu 相に変化は見られない。照射量が $1.1x10^{27}$ m^{-2} まで増加すると、BF イメージ(c)では照射中央部においてベンドコンターの消滅が見られ、SAD パターン(g)においては、b.c.t.-Zr_2Cu 相に起因する回折斑点の強度の減少とハローリングの出現が確認される。照射量が $1.7x10^{27}$ m^{-2} に達すると、BF イメージ(d)では、アモルファス相に対応する、ブラッグ反射に起因するコントラストのない領域が形成され、これに対応して SAD パターン(h)では b.c.t.-Zr_2Cu 相に起因する回折スポットは完全に消滅し、ハローリングのみが観察されるようになる。これは、照射量が臨界量以上になると、b.c.t.-Zr_2Cu 相がアモルファス化することを示している。さらに照射電子線量が増加すると、メルトスパンアモルファス相に電子線照射をおこなった場合と同様、アモルファス相からナノスケール f.c.c.-Zr_2Cu 相の析出が起こる。Fig. 3-13 に、一段目の変態後および二段目の変態後試料の HREM イメージを示す。Fig. 3-13(a) は Fig. 3-11(d, h) に、Fig. 3-13(b)

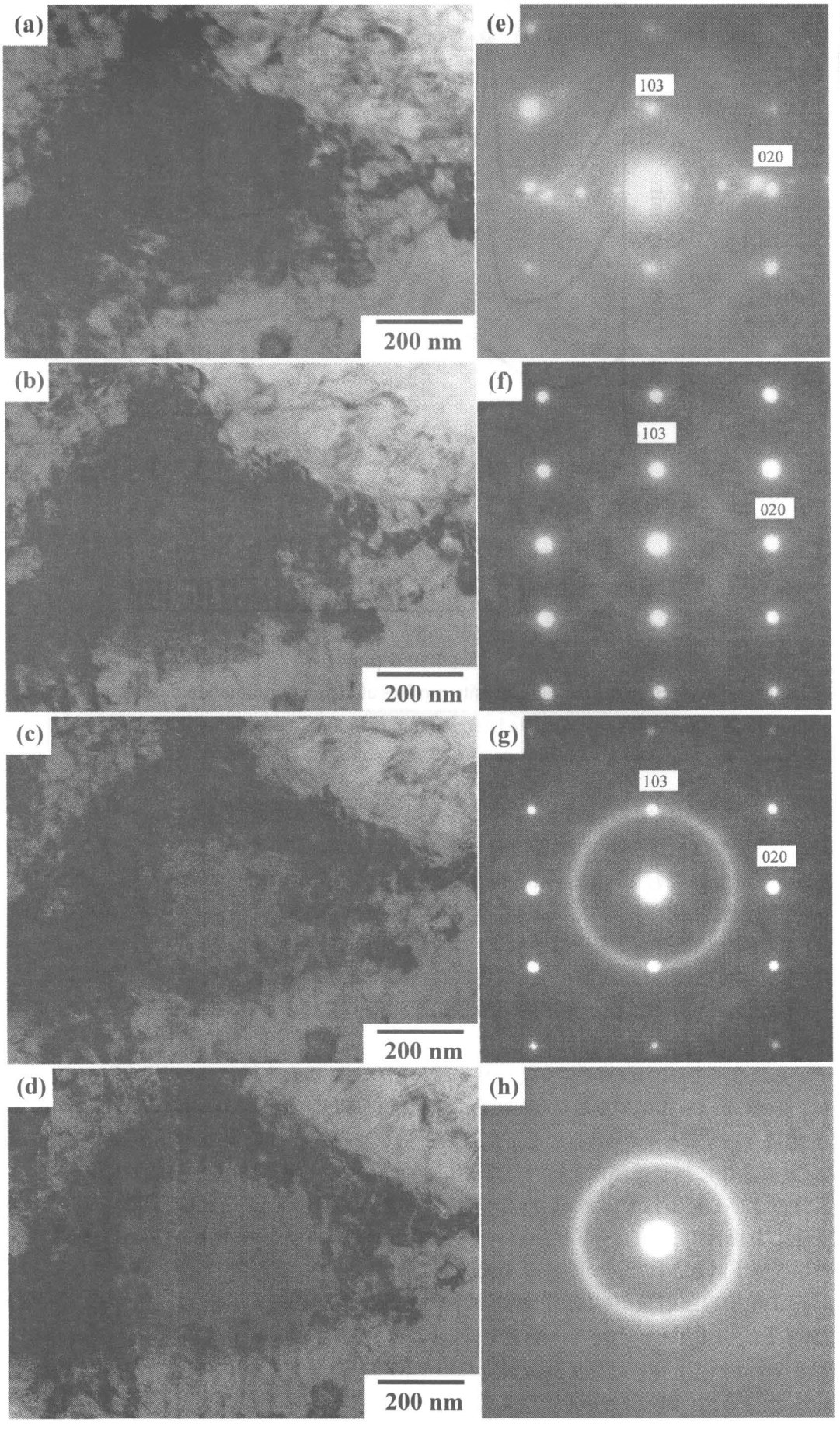


Fig. 3-11. Change in TEM microstructures and corresponding SAD patterns in b.c.t.-Zr_2Cu alloy during electron irradiation at 298 K at an acceleration voltage of 2000 kV as a typical example of the first stage of electron irradiation induced structure change. (a, d) before irradiation, (b, e) 4.4×10^{26} m^{-2}, (c, f) 1.1×10^{27} m^{-2}, (d, g) 1.7×10^{27} m^{-2}. B.c.t.-Zr_2Cu alloy was prepared by thermal annealing of melt-spun $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ alloy at annealing temperature of 593 K for 2×10^4 s.

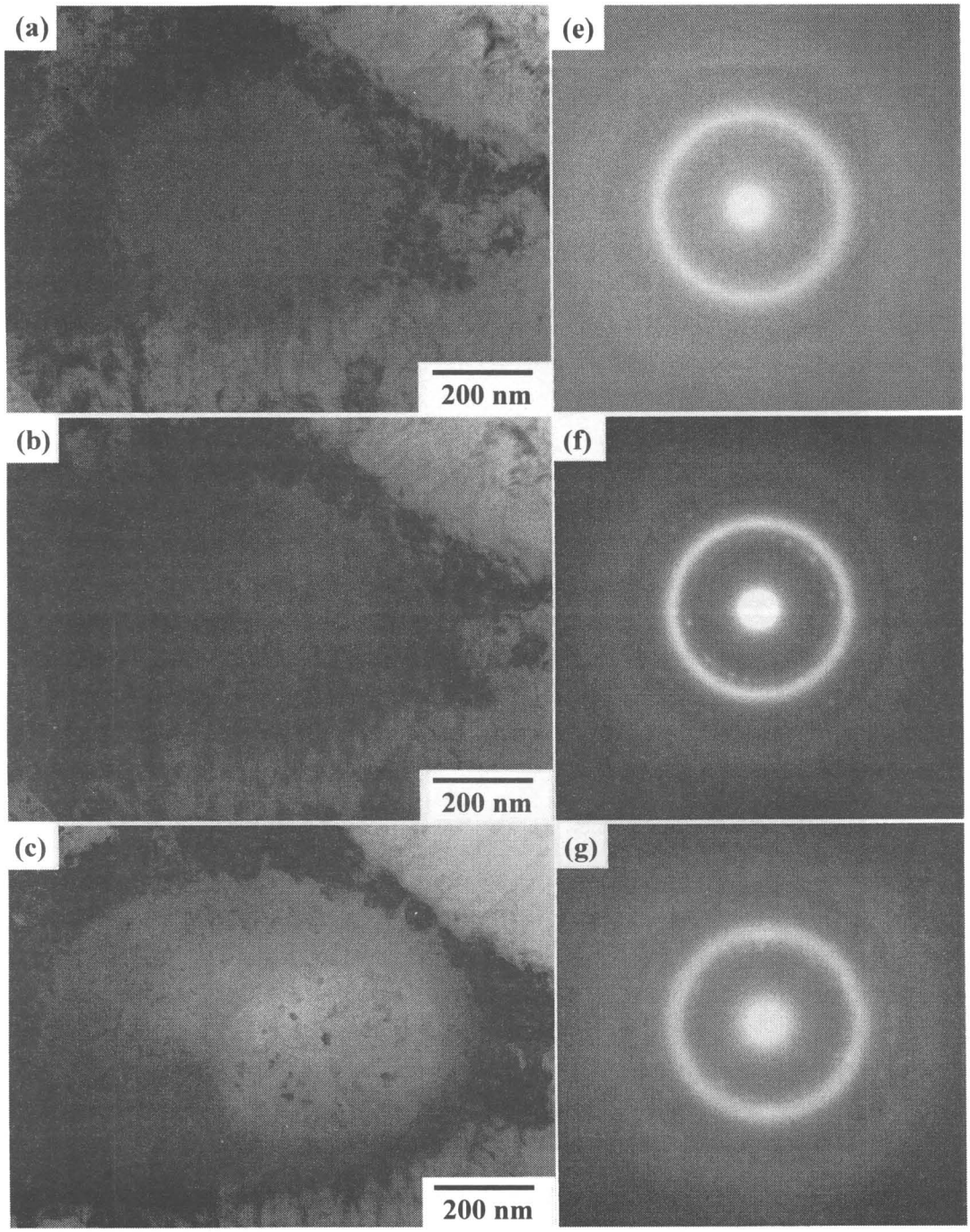


Fig. 3-12. Change in TEM microstructures and corresponding SAD patterns in b.c.t.-Zr_2Cu alloy during electron irradiation at 298 K at an acceleration voltage of 2000 kV as a typical example of the second stage of electron irradiation induced structure change. (a, d) 2.0×10^{27} m^{-2}, (b, e) 4.4×10^{27} m^{-2}, (c, f) 1.1×10^{28} m^{-2}. B.c.t.-Zr_2Cu alloy was prepared by thermal annealing of melt-spun $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ alloy at annealing temperature of 593 K for 2×10^4 s.

は Fig. 3-12(c, f) にそれぞれ対応する。 一段目の変態後試料 (a) では、 アモルファス相特有のメイズライクなコントラストが確認される。 二段目の変態後試料 (b) では、 アモルファス相中に 10nm オーダーの格子縞を示す領域が観察される。 各領域間の格子縞の向きはランダムな方向を示している。 B.c.t.-Zr_2Cu 相への照射による f.c.c.-Zr_2Cu 相の形成は、 b.c.t. 構造から f.c.c. 構造へ直接変態するのではなく、 一度アモルファス化したのち変態することが、 原子尺度の観察結果からも支持される。 以上の結果は、 b.c.t.-Zr_2Cu 相は、 298 K、 2000 kV の照射条件下では安定に存在できず、 一段目の変態としてアモルファス化し、 その後二段目の変態として f.c.c.-Zr_2Cu 相の析出が起こることを示している。 また、 b.c.t.-Zr_2Cu 相は電子線照射下で安定に存在できないことが、 この結晶相が熱力学的平衡相であるにもかかわらず、 アモルファス相の照射誘起結晶化の場合において析出せず、 また電子線照射下で形成されない原因であると考えられる。

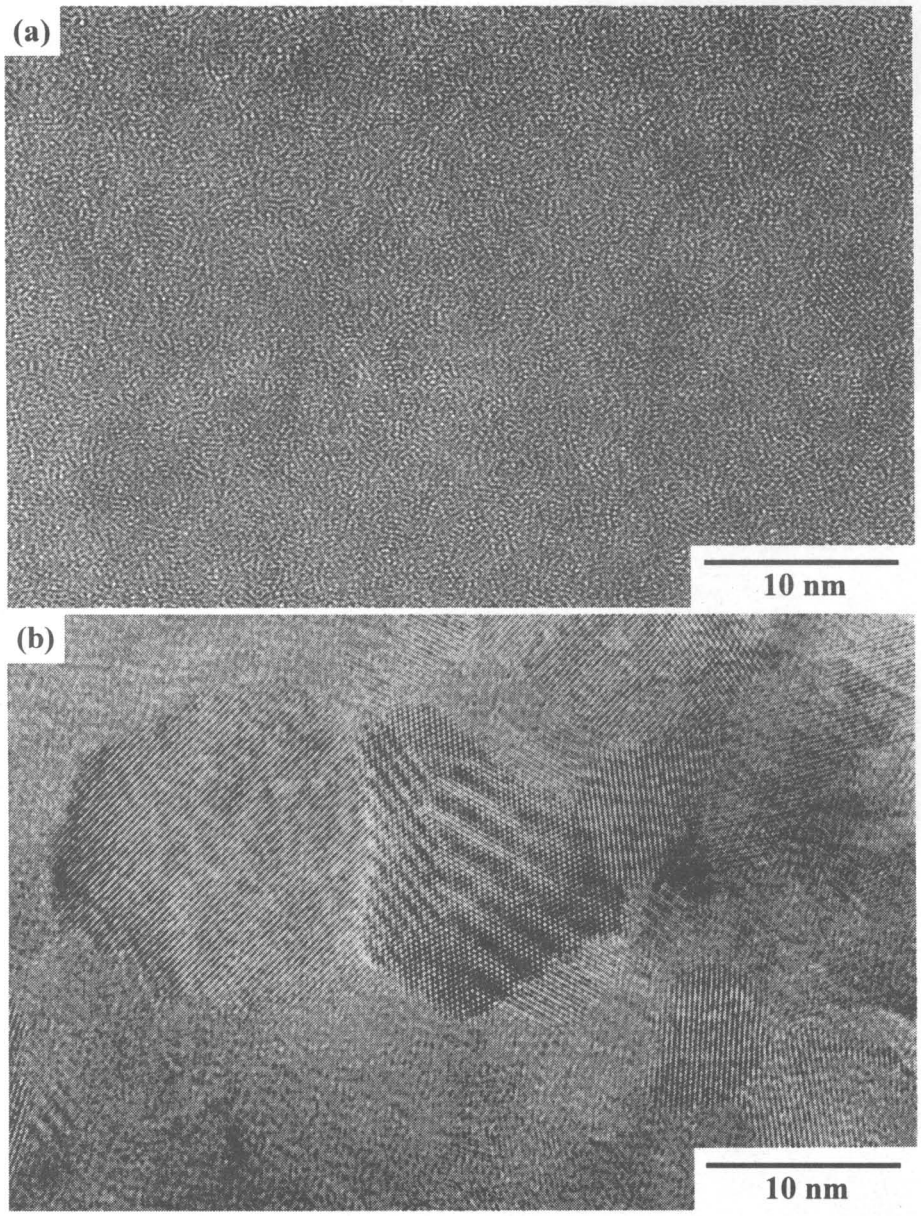


Fig. 3-13. Change in HREM images of b.c.t.-Zr_2Cu alloy during electron irradiation at 298 K at an acceleration voltage of 2000 kV. (a) $1.7x10^{27}$ m^{-2}, (b) $1.1x10^{28}$ m^{-2}. B.c.t.-Zr_2Cu alloy was prepared by thermal annealing of melt-spun $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ alloy at annealing temperature of 593 K for $2x10^4$ s.

3.1.4 電子線照射誘起結晶化におよぼす照射条件の影響

Fig. 3-14 に、照射条件を変化させた場合における、電子線照射後試料の BF イメージおよび SAD パターンを示す。照射条件は、加速電圧を 1000 kV および 2000 kV、照射温度を 103 K および 298 K と変化させた 4 つの場合である。なお照射電子線量は $3.2x10^{27}$ m^{-2} である。いずれの場合も、BF イメージでは約 10 nm オーダーの白黒の粒状コントラストが、SAD パターンではアモルファス相に起因するハローリングと f.c.c.-Zr_2Cu ナノ結晶相に起因するデバイリングが観察される。$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金のアモルファス相は、上記の条件における電子線照射下で安定に存在せず、照射誘起結晶化により f.c.c.-Zr_2Cu 相が析出し、10 nm オーダーの f.c.c.-Zr_2Cu ナノ結晶相がアモルファス相中に分散したナノ結晶組織が形成されることが明らかとなった。なお、SAD パターンにおいて、103 K 照射材 (f, h) では、298 K 照射材 (e, g) と比べ、よりシャープなデバイリングが見られるが、これは低温度のために装置の熱的振動が抑えられた結果である。$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金おいて、f.c.c.-Zr_2Cu ナノ結晶相の粒径におよぼす照射条件の影響は見られなかった。

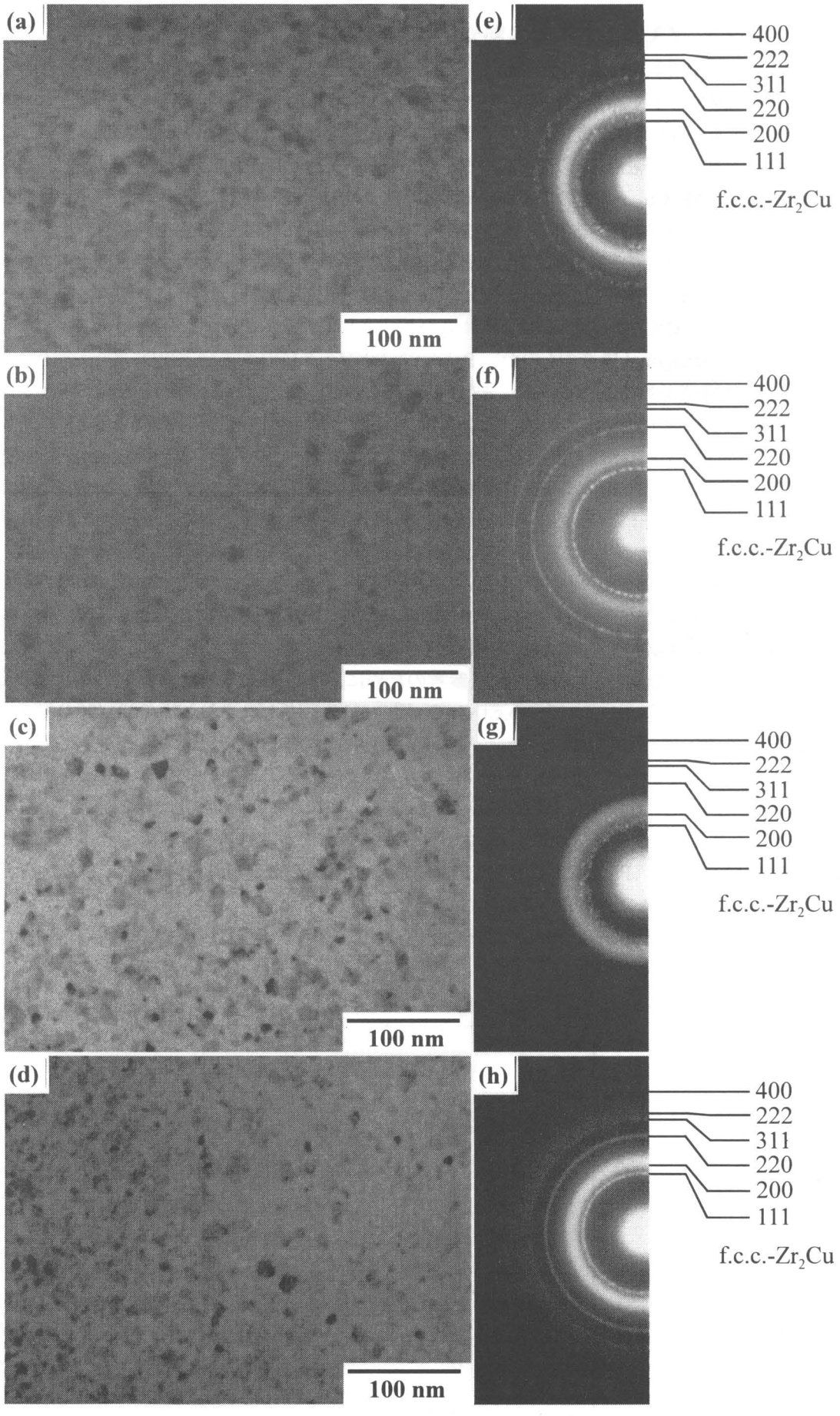


Fig. 3-14. TEM microstructures and SAD patterns of $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ amorphous alloy electron irradiated at the irradiation dose of about 3.2×10^{27} m^{-2}. (a, e) 2000 kV at 298 K (b, f) 2000 kV at 103 K (c, g) 1000 kV at 298 K (d, h) 1000 kV at 103 K.

3.2 $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$アモルファス合金

3.2.1 アモルファス相の熱処理に伴う構造および組織変化

$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金は、Zr-Al-Cu三元系アモルファス合金の中でも最大のΔT_xを有する合金であり、メルトスパン材はΔT_x=89 Kを示す結晶性のないアモルファス単相である。Fig. 3-15に、アモルファス材のDTA曲線を示す。結晶化開始T_x以下の温度で、ガラス転移に伴う吸熱とそれに引き続いて過冷却液体域の存在が見られる。合金の場合と異なり、融点T_m以下で、一段のシャープな発熱ピークと、それに続いてショルダーを有するピークを示す。$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金のアモルファス相の結晶化は、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金のそれとは異なる。熱処理により析出する結晶相について調べるため、Fig. 3-15に示すA、B、CおよびD点で焼きいれた試料を作製し、そのXRDパターンから結晶相の同定を行った。その結果をFig. 3-16に示す。これまで、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$アモルファス相の熱処理により析出する結晶相については、b.c.t.-Zr_2Cu相の他にZr_2Al相 [14,15]、ZrAl相 [15]および構造の同定されていないMX相およびX相など [16]が報告されている。このうち、Zr_2Al相については、ASMハンドブック [17]にはhexagonal構造のものが、Peasonハンドブック [18]およびJCPDSカードにはtetragonal構造のものとhexagonal構造が報告されている。またSaidaやInoueらは、これらに報告のあるZr_2Al相の回折ピークとは異なる位置に見られるピークについて、Zr_2Al相による回折ピークとして構成相の同定を行っている [15]。本研究では、これらの報告をもとに、析出結晶相の解析を行った。一段目のシャープな発熱ピーク後(A)に焼きいれた試料では、b.c.t.-Zr_2Cu相のピークのみが観察される。二段目のピークのショルダー前(B)に焼きいれた試料では、Aの場合同様b.c.t.-Zr_2Cu相の回折ピークのみしか見られない。ただしb.c.t.-Zr_2Cu相のピークはよりシャープになる。二段目ピーク後(C)に焼きいれた試料では、新たにZr_2Al相の回折ピークが出現する。b.c.t.-Zr_2Cu相の回折ピークは急激にシャープになる。融点直下(D)で焼きいれた試料では、極めてシャープなb.c.t.-Zr_2Cu相とZr_2Al相の回折ピークが見られる。これらの結果は、一次結晶化によりb.c.t.-Zr_2Cu相が析出し、その後二次結晶化によりb.c.t.-Zr_2Cu + Zr_2Al二相組織が形成されることを示している。Fig. 3-17は、Fig. 3-16の2θ=63°から72°の部分を拡大したものである。参考のために、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$二元系合金の場合に析出するb.c.t.-Zr_2Cu相のデータも付随して示している。b.c.t.-Zr_2Cu相の(116)回折ピークおよび(008),(204)回折ピークの位置は、焼入れ温度の違いにより変化する。特に、Zr_2Al相の析出がXRD上で確認されるようになるBからC、Zr_2Al相の析出量が増加するCからDの間で、ピーク位置が大きくシフトする。この結果は、Zr_2Al相の析出が、アモルファス相から析出するというよりも、Alを固溶したZr_2(Cu, Al)相からのAlの排出の結果、Zr_2Al相が形成したことを示していると考えられる。なお、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金において、アモルファス相から析出するb.c.t.-Zr_2Cu相にAlが固溶していることは、Fig. 3-21に示すTEM-EDXの結果から確認されている。以上をまとめると、DTAにおける$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$アモルファス相の結晶化は

Amorphous → Supercooled liquid → b.c.t.-Zr_2(Cu, Al) → b.c.t.-Zr_2Cu + Zr_2Al

により進行すると考えられる。

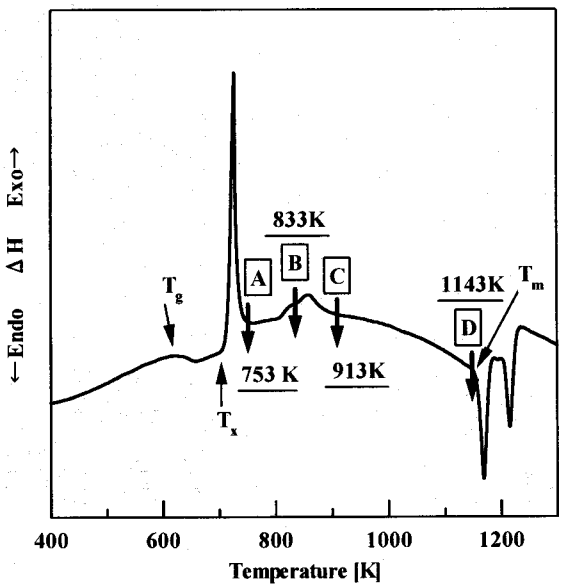


Fig. 3-15. DTA curve of $Zr_{67.5}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ amorphous alloy as melt-spun.

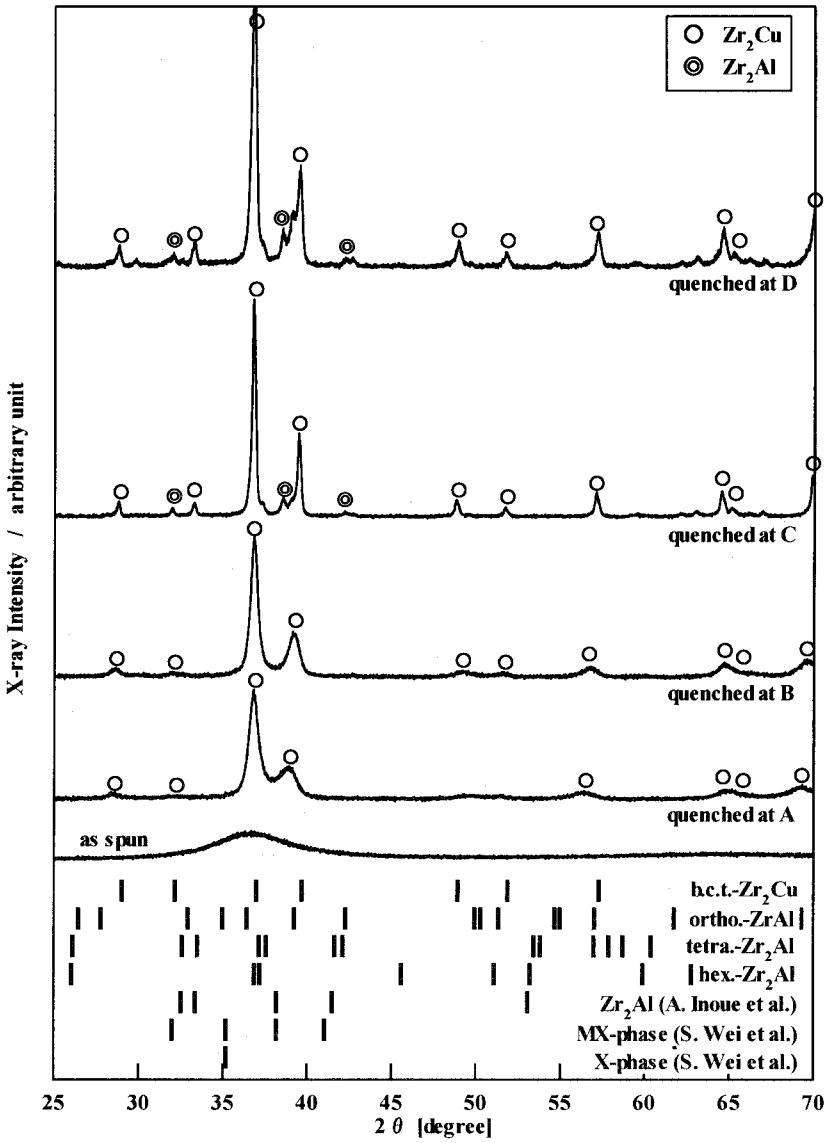


Fig. 3-16. XRD patterns of $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ amorphous alloy as melt-spun and quenched at A,B,C and D during DTA measurement shown in Fig. 3-15.

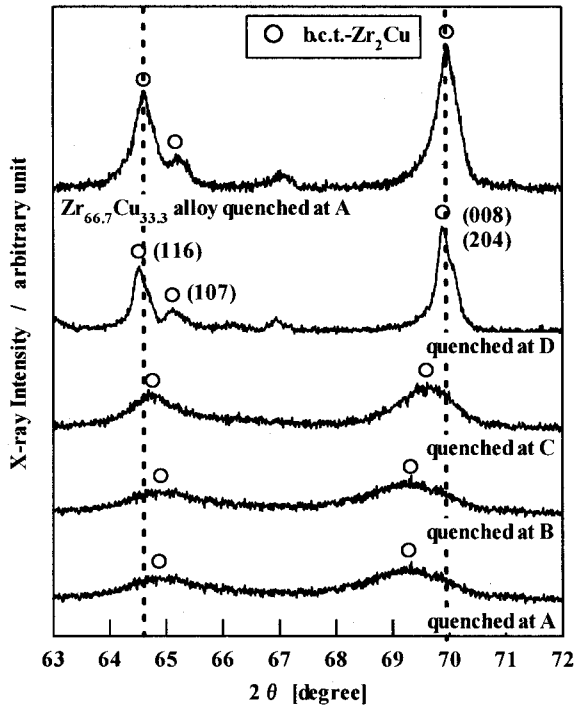


Fig. 3-17. Change in the peak potion of b.c.t.-Zr_2Cu phase in XRD patterns of $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ amorphous alloy as melt-spun and quenched at A,B,C and D during DTA measurement shown in Fig. 3-15.

Fig. 3-18 に $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ アモルファス材の TTT-Diagram を示す。T_g 直上では、10^4 s 近く過冷液体域が保持される。この値は $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金の場合に比べ一桁大きい。また、DTA 曲線において、b.c.t.-Zr_2Cu 相領域と b.c.t.-Zr_2Cu + Zr_2Al 二相領域の存在が確認されたが、等温熱処理の場合においても同様に二つの領域が確認された。アモルファス相および過冷液体からの結晶化挙動について調べるため、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金の場合と同様、T_g より約 20 K 離れた 623 K(アモルファス域) と 663 K(過冷液体域) の温度で、Fig. 3-18 の A ～ E の時間熱処理した試料を作製した。ここで A は部分結晶化試料、B は結晶化直後の試料に相当する。Fig. 3-19 に、623 K および 663 K で熱処理した部分結晶化材および完全結晶直後の試料における XRD パターンを示す。結晶相の回折ピークは、いずれも b.c.t.-Zr_2Cu 相に対応した。$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金では、アモルファス相および過冷液体から b.c.t.-Zr_2Cu 析出することがわかる。

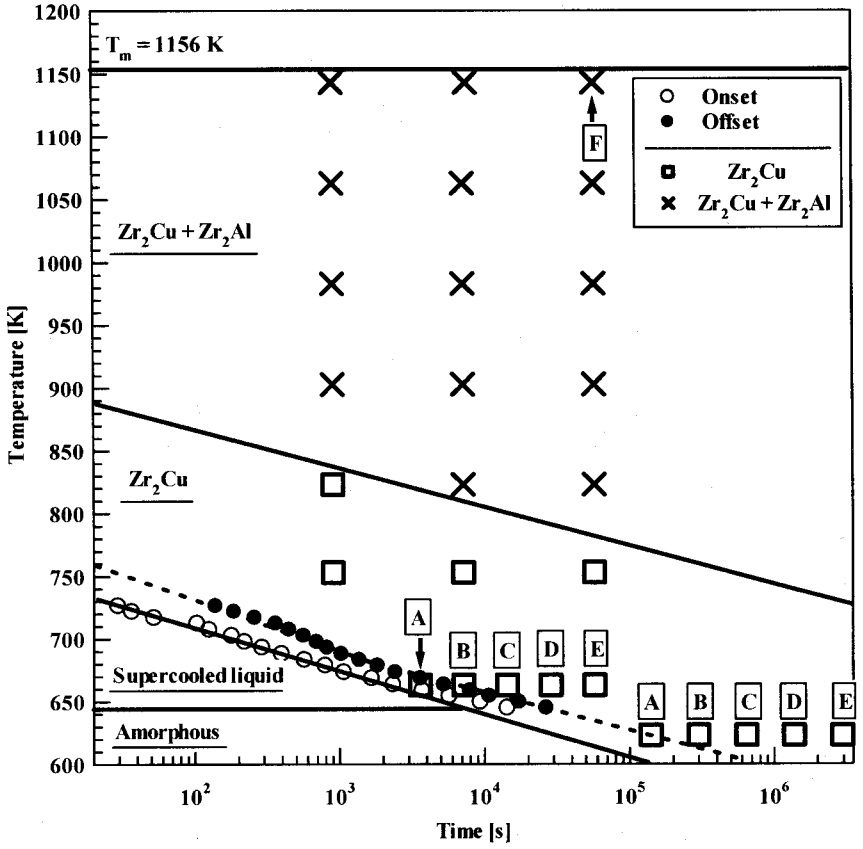


Fig. 3-18. TTT diagram of $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ amorphous alloy.

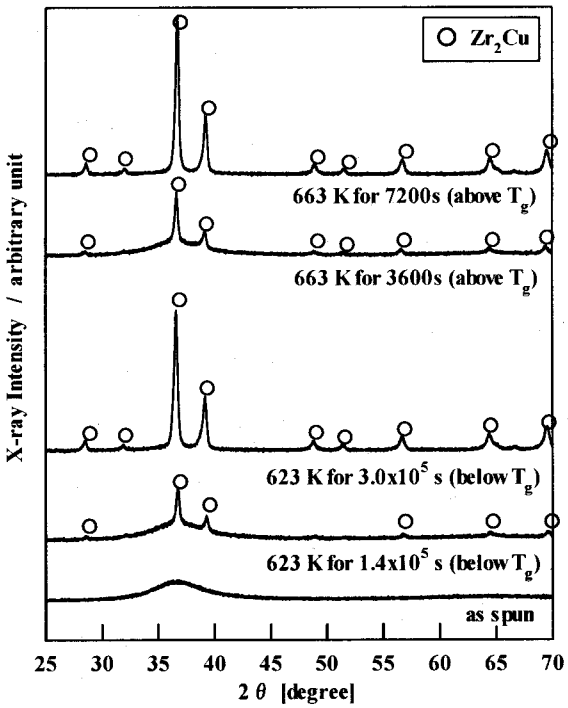


Fig. 3-19. XRD patterns of $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ amorphous alloy as melt-spun and annealed at 623 K (below T_g) and 663 K (above T_g) for various period.

Fig. 3-20 に、623 K での等温熱処理に伴うアモルファス相の組織変化について示す。(a) は熱処理前のアモルファス材、(b) は部分結晶化材、(c) は完全結晶化直後、(d) は結晶化が完了したのちさらに長時間の熱処理を行ったもので、(b)、(c) および (d) はそれぞれ Fig. 3-18 に A、B および E に相当する。部分結晶化材 (b) では、アモルファス相中から粗大な b.c.t.-Zr_2Cu 相が析出していることが確認される。b.c.t.-Zr_2Cu 相の析出は不均一である。アモルファス - 結晶界面は、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金の場合と異なりスムーズではない。この界面の乱れは、結晶化に伴う Al の分配による組成的過冷が原因であると考えられる。完全結晶化直後の試料では、平均結晶粒径が約 300 nm 程度の結晶粒径からなる粗大な結晶組織が見られる。さらに長時間熱処理を行った (d) の組織は、(c) と同様粗大な結晶組織を示している。Fig. 3-21 は、Fig. 3-20(b) に示す部分結晶化材中の b.c.t.-Zr_2Cu 相およびアモルファス相の EDX の結果である。アモルファス相のみでなく、b.c.t.-Zr_2Cu 相中にも Al が含まれていることが確認される。アモルファス相から b.c.t.-Zr_2Cu 相が析出する際、Al の分配が必要であるにもかかわらずこれが極めて困難であり、その結果、Al の分配が完全には達成されないまま結晶化が進行すると考えられる。Fig. 3-22 に、過冷液体域にあたる 663 K で熱処理を行った場合の組織について示す。部分結晶化 (a) および完全結晶化直後 (b) のいずれの組織においても、アモルファス域で熱処理を行った場合とほぼ同様の、粗大な結晶組織が観察される。部分結晶化材 (a) は、b.c.t.-Zr_2Cu 相の界面が、アモルファス域で熱処理を行った場合に比べ、より乱れていることを示している。これは、組成的過冷の効果による結晶成長界面における乱れの発達が、拡散係数の増加により容易になったためと考えられる。アモルファス域および過冷液体域のいずれにおいても、熱処理に伴うナノ結晶組織の形成は見られない。ただし $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金の結晶化組織における b.c.t.-Zr_2Cu 相の平均粒径は、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金のそれに比べ約 1 桁小さかった。

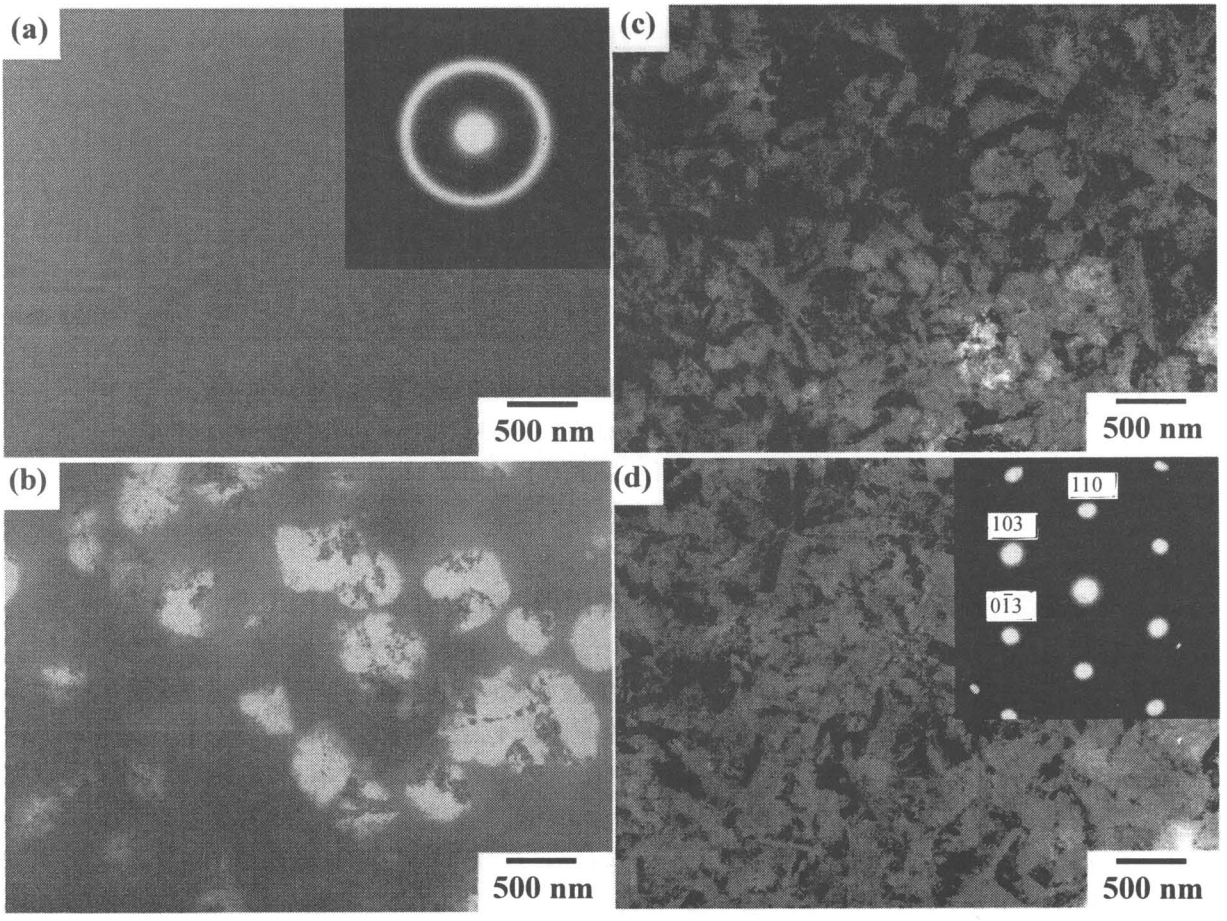


Fig. 3-20. Change in TEM microstructures and the corresponding SAD patterns of $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ amorphous alloy during thermal annealing at 623K under T_g for various period. (a) as melt-spun, (b) 1.4×10^5 s indicated by A in Fig. 3-18, (c) 3×10^5 s indicated by B in Fig. 3-18, (d) 2.952×10^6 s indicated by E in Fig. 3-18.

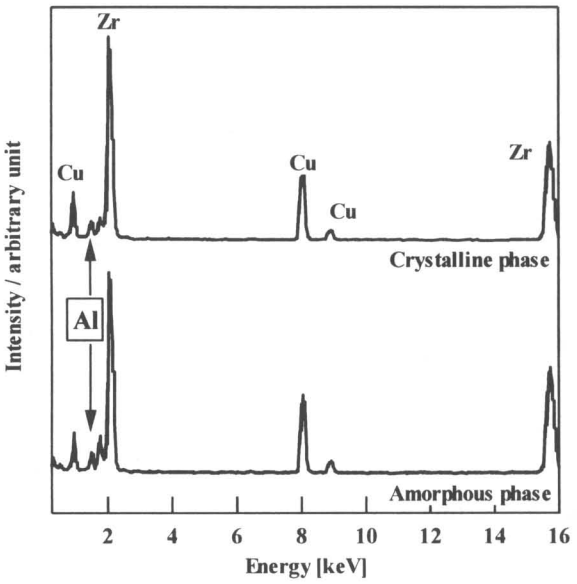


Fig. 3-21. Energy dispersive X-ray analysis data of partically crystallized $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ alloy annealed at 623 K for $1.4x10^5$ s indicated by B in Fig. 3-18.

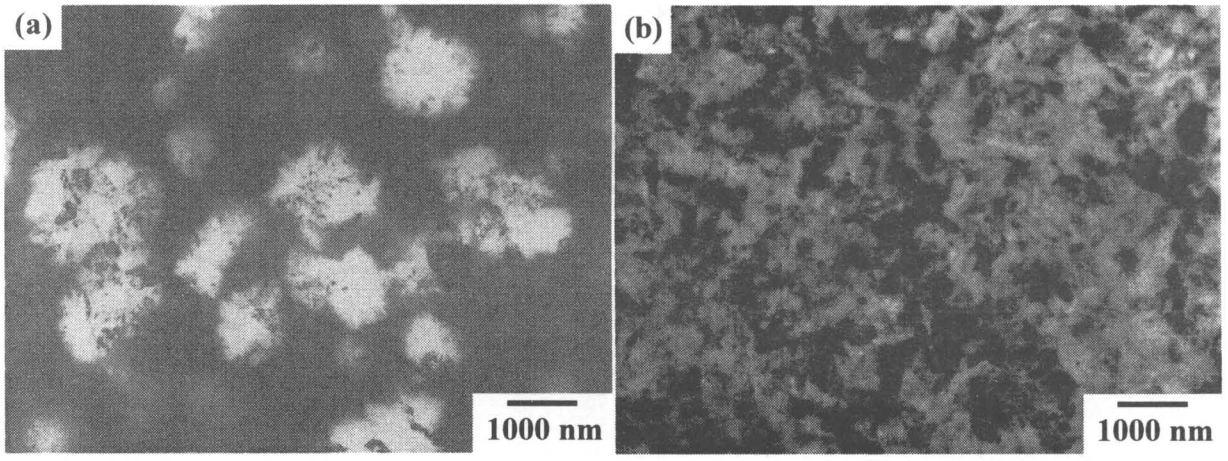


Fig. 3-22. Change in TEM microstructures and the corresponding SAD patterns of $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ amorphous alloy during thermal annealing at 663 K above T_g for various period.
(a) $3.6x10^3$ s indicated by A in Fig. 3-18, (b) $7.2x10^3$ s indicated by B in Fig. 3-18.

3.2.2 アモルファス相の電子線照射に伴う構造および組織変化

Fig. 3-23 に、アモルファス相に、照射温度 298 K、AV=2000 kV、DR=$1.4x10^{24}$ $m^{-2}s^{-1}$ で電子線照射した結果を示す。(a, e) は照射前試料、(b, f)、(c, g) および (d, h) はそれぞれ電子線照射量を連続的に変化させた場合の BF イメージおよび SAD パターンである。電子線照射量 $4.2x10^{26}$ m^{-2} の BF イメージ (b) において、約 10 nm オーダーの白黒の粒状コントラストの出現が認められる。SAD パターン (f) ではアモルファス相に起因するハローリングとともに、ナノ結晶相の析出に伴うデバイリングの出現が確認される。これは、三原則を満足しない $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金のみでなく、三原則を満足する $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金におけるアモルファス相であっても、298 K、2000 kV の照射条件で安定に存在せず、電子線照射によってアモルファス相の結晶化が促進されることを示している。照射電子線量の増加に伴い、BF イメージでは白黒の粒状コントラストを示す領域が拡大するが、粒状コントラストの個々の斑点の大きさに変化は見られない。これに対応して、SAD パターンでは、アモルファス相に起因するハローリングの強度の減少と、ナノ結晶の析出によるデバイリングの強度上昇が確認される。Fig. 3-24 は、電子線照射量の変化に伴う照射材の HREM イメージの変化を示している。電子線照射量 $8.4x10^{27}$ m^{-2} の試料 (a) では、アモルファス相に対応するメイズライクなコントラスト中に、大きさ 10 nm 程度の結晶相に対応する格子縞を示す領域が観察される。電子線照射量の増加に伴い、ナノ結晶の量は増加するが、ナノ結晶の大き

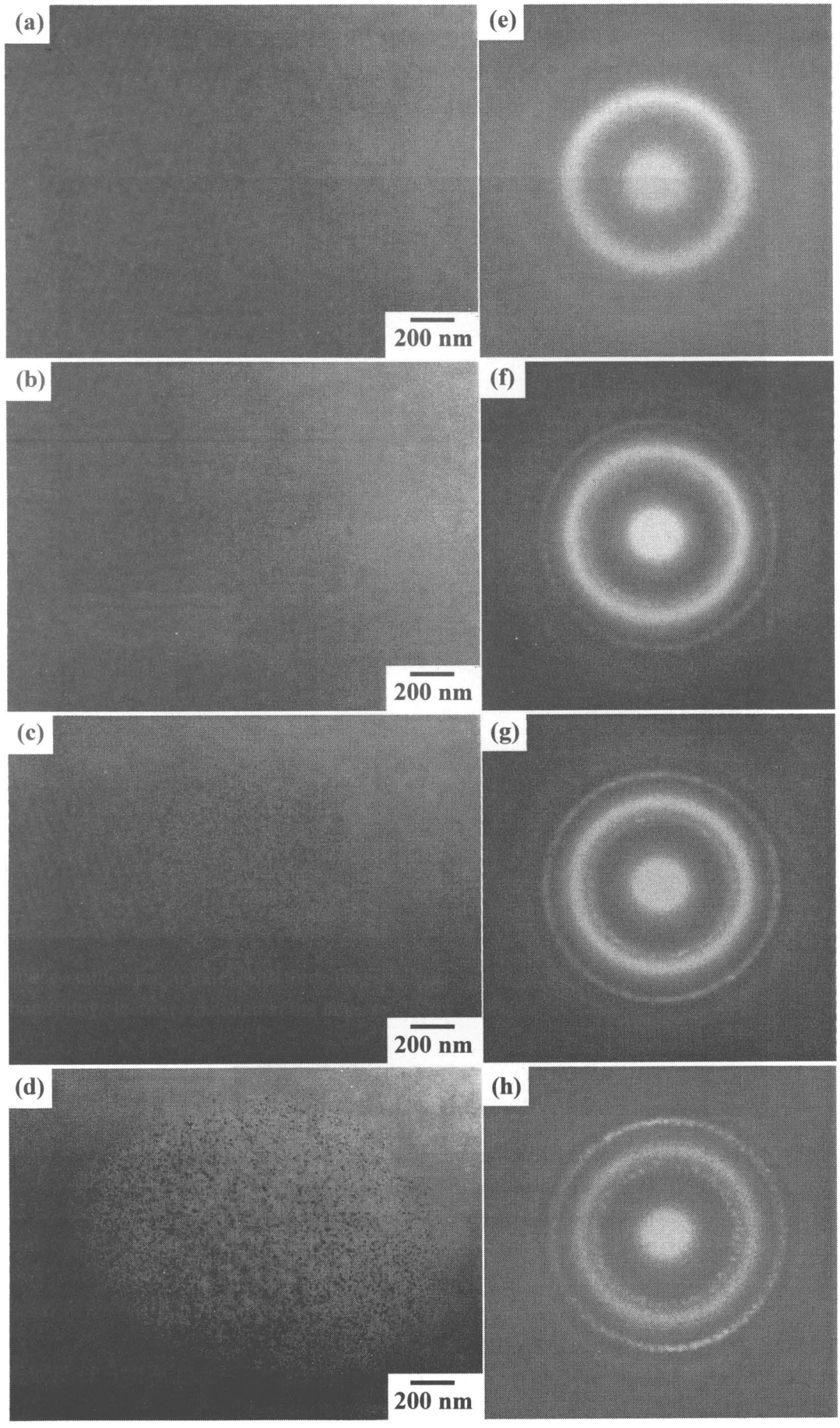


Fig. 3-23. Change in TEM microstructures and corresponding SAD patterns of $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ amorphous alloy during electron irradiation at 298 K at an acceleration voltage of 2000 kV. (a, e) as melt-spun, (b, f) 4.2×10^{26} m^{-2}, (c, g) 8.4×10^{26} m^{-2}, (d, h) 2.5×10^{27} m^{-2}.

さに変化は見られない。TEMおよびHREM観察の結果は、アモルファス相の電子線照射誘起結晶化が、ナノ結晶相の成長ではなく、新たなナノ結晶相の形成により進行することを示している。またHREMイメージは、電子線照射により、ナノ結晶相がアモルファス相からランダムに析出し、その結果アモルファスマトリックス中に10 nm程度のナノ結晶が分散したナノ結晶組織が形成されることを示している。

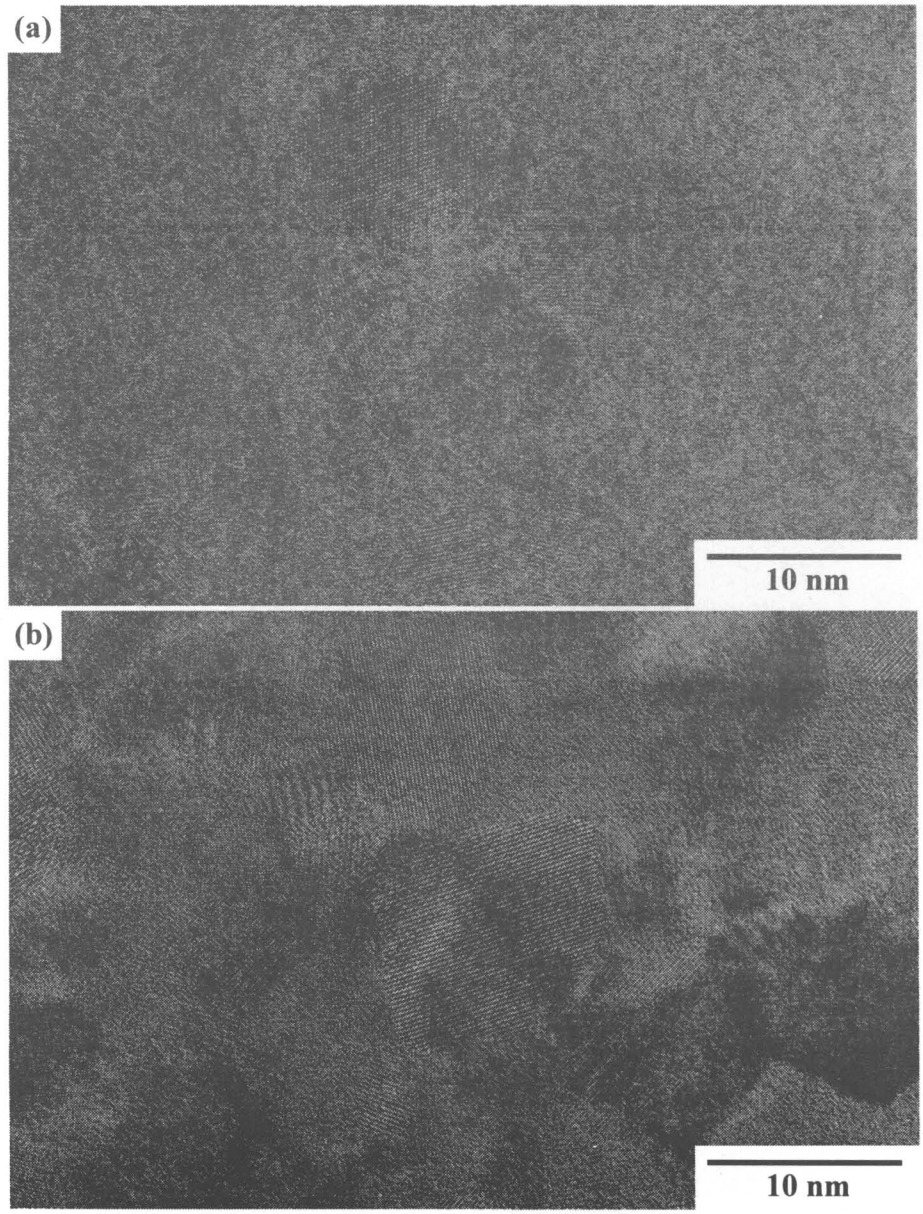


Fig. 3-24. Change in HREM images of $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ amorphous alloy during electron irradiation at 298 K at an acceleration voltage of 2000 kV for various dose density. (a) $8.4x10^{26}$ m^{-2}, (b) $5.0x10^{27}$ m^{-2}.

Fig. 3-25は、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金のアモルファス相を、298 K、AV=2000 kVの条件でそれぞれ$6.4x10^{27}$ m^{-2}、$5.0x10^{27}$ m^{-2}照射を行った試料のBFイメージとSADパターンである。両合金とも、照射誘起結晶化による10 nmオーダーのナノ結晶組織の形成が確認される。SADパターンにおけるデバイリングから、照射誘起析出結晶相の解析を行った結果、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金においても、熱処理の場合には析出の認められないf.c.c.-Zr_2Cu相の析出が確認された。また、電子線照射下において、平衡結晶相であるb.c.t.-Zr_2Cu相の形成は認められなかった。298 K、2000 kVの条件での照射誘起結晶化における結晶化挙動および結晶組織の大きさにおいて、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金と$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金の間に明瞭な違いは確認されなかった。

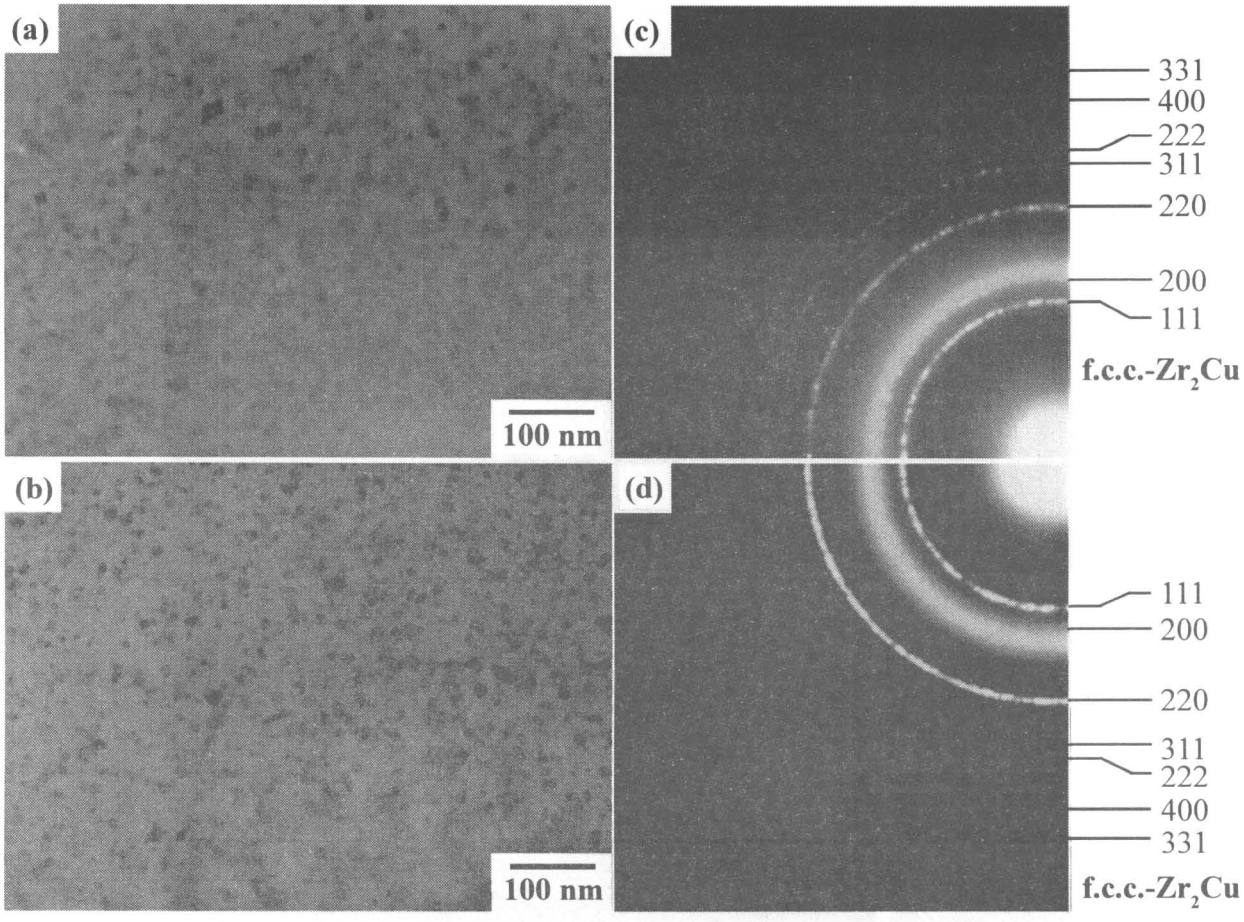


Fig. 3-25. TEM microstructures and corresponding SAD patterns of $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ amorphous alloy electron irradiated at $6.4x10^{27}$ m^{-2} (a, c) and $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ amorphous alloy electron irradiated at $5.0x10^{27}$ m^{-2} (b, d).

Table 3-1 D-space values of f.c.c.-Zr_2Cu and hexagonal-Zr_2Al alloy.

(h k l)	(h k i l)	d-space [nm]
f.c.c.-Zr_2Cu	hex.-Zr_2Al	
	1 0 1 0	0.420
	1 0 1 1	0.342
1 1 1		0.263
	1 1 2 0	0.2436
	1 0 1 2	0.2416
2 0 0		0.228
	2 0 2 1	0.1988
	1 0 1 3	0.1787
	2 0 2 2	0.1720
2 2 0		0.161
	2 1 3 1	0.1543
	0 0 0 4	0.1479
	3 0 0 0	0.1407
	2 1 3 2	
3 1 1		0.1374
	1 1 2 4	0.1265

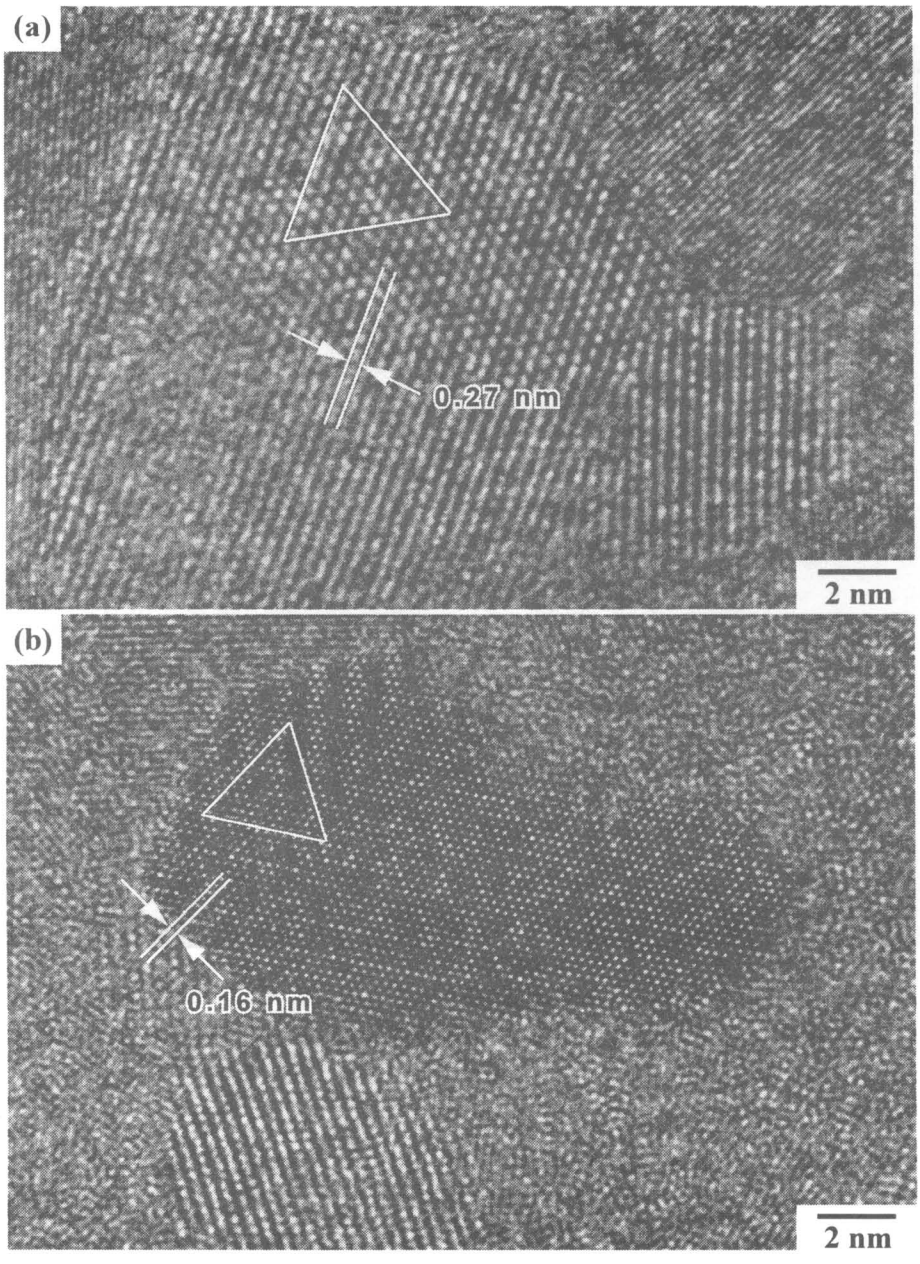


Fig. 3-26. Typical examples of nanocrystalline precipitates with three fold symmetry axis in $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ amorphous alloy electron irradiated at the dose density of 5.0×10^{27} m^{-2}.

Fig. 3-26 に、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金における、アモルファス相の電子線照射誘起結晶化により形成された、典型的なナノ結晶相を示す。いずれも三回対称軸を有している。格子縞の間隔は、(a)では0.27 nm、(b)では0.16 nm である。表 3-1 に f.c.c.-Zr_2Cu 相および hexagonal-Zr_2Al 相の面間隔を示す。(a) に示す結晶相の格子縞の間隔は、f.c.c.-Zr_2Cu 相の (111) 面に対応することから、このナノ結晶は f.c.c.-Zr_2Cu 相であると同定される。一方、(b) に示すナノ結晶相の格子縞間隔は 0.16 nm であり、hexagonal-Zr_2Al 相の (0004) 面に対応すると考えられる。HREM 観察の結果は、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金のアモルファス相に電子線照射を行った場合に、f.c.c.-Zr_2Cu 相のみでなく、hexagonal-Zr_2Al 相をはじめとする Zr-Al 系化合物相が析出する可能性があることを示唆している。

3.2.3 結晶相の電子線照射に伴う構造および組織変化

$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金においても、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金と同様、アモルファス相の電子線照射により結晶化が誘起された。この照射誘起結晶化によりアモルファス相から析出する結晶相は、熱処理の場合に析出する b.c.t.-Zr_2Cu 相ではなく、準安定相である f.c.c.-Zr_2Cu 相であった。また、この合金では Zr_2Al 相も照射誘起結晶化に伴い析出する可能性も考えられた。そこで $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金における、これら結晶相の電子線照射に対する安定性を確認するために、一次結晶化により得られる b.c.t.-Zr_2Cu 相、および二次結晶化により形成される b.c.t.-Zr_2Cu +

Zr_2Al 二相試料に、照射温度 298 K、AV=2000 kV の条件で電子線照射を行った。一次結晶化材は、T_g 以下の 623 K で $3x10^5$ s 熱処理することにより作製した。この条件は Fig. 3-18 の B に対応する。また二次結晶化材は、融点直下にあたる 1143 K において $5.76x10^5$ s 熱処理することにより作製した。この条件は、Fig. 3-18 の F に対応する。

Fig. 3-27 に、一次結晶化材へ電子線照射を行った結果を示す。電子線照射によるアモルファス相の形成およびナノ f.c.c.-Zr_2Cu 相の析出が確認された。この結果は、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金の場合と同様である。なお、アモルファス化に必要な電子線照射量は、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金の場合に比べ極めて少なかった。Fig. 3-28 は、二次結晶化材に照射を行った場合である、ただし二次結晶化材には多くの析出結晶相に照射を行うために、ビーム径を広げて照射を行った。一次結晶化材同様、結晶相のアモルファス化が確認される。アモルファス化した試料への電子線照射量は $9.9x10^{25}$ m^{-2} である。$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金の場合、b.c.t.-Zr_2Cu 相へ、$4.4x10^{26}$ m^{-2} の電子線照射を行ってもアモルファス化が誘起されないことを考慮すると、Al 原子は電子線照射による b.c.t.-Zr_2Cu 相のアモルファス化を大きく促進するといえる。この結果は、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金の GFA が、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金よりも極めて大きいことに対応していると考えられる。また、二次結晶化材に照射を行っても、アモルファス化が確認されない結晶相が存在した。これは Zr_2Al 相であると考えられる。以上の結果から、熱力学的な平衡相であるがアモルファス相の照射誘起結晶化では析出しない b.c.t.-Zr_2Cu 相は、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金においても電子線照射に対して安定ではないことが確認された。一方、電子線照射誘起結晶化によって析出した結晶相は、電子線照射に対して安定に存在できると考えられた。

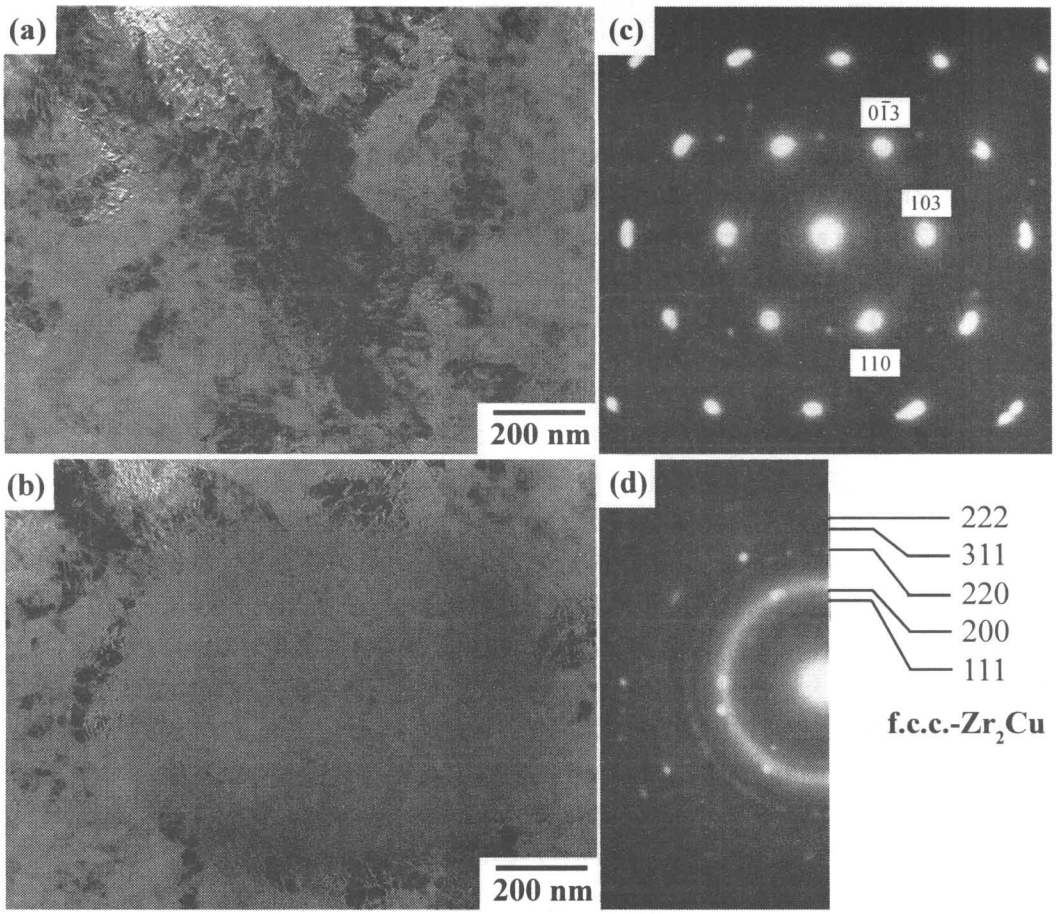


Fig. 3-27. Change in TEM microstructures and the corresponding SAD patterns of melt-spun $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ alloy annealed at 623 K for $3x10^5$ s during electron irradiation at 298 K at an accelerated voltage of 2000 kV. The specimen annealed at 623 K for $3x10^5$ s was composed of b.c.t.-Zr_2Cu phase. (a, c) before irradiation, (b, d) after electron irradiated at the dose density of $1.2x10^{27}$ m^{-2}.

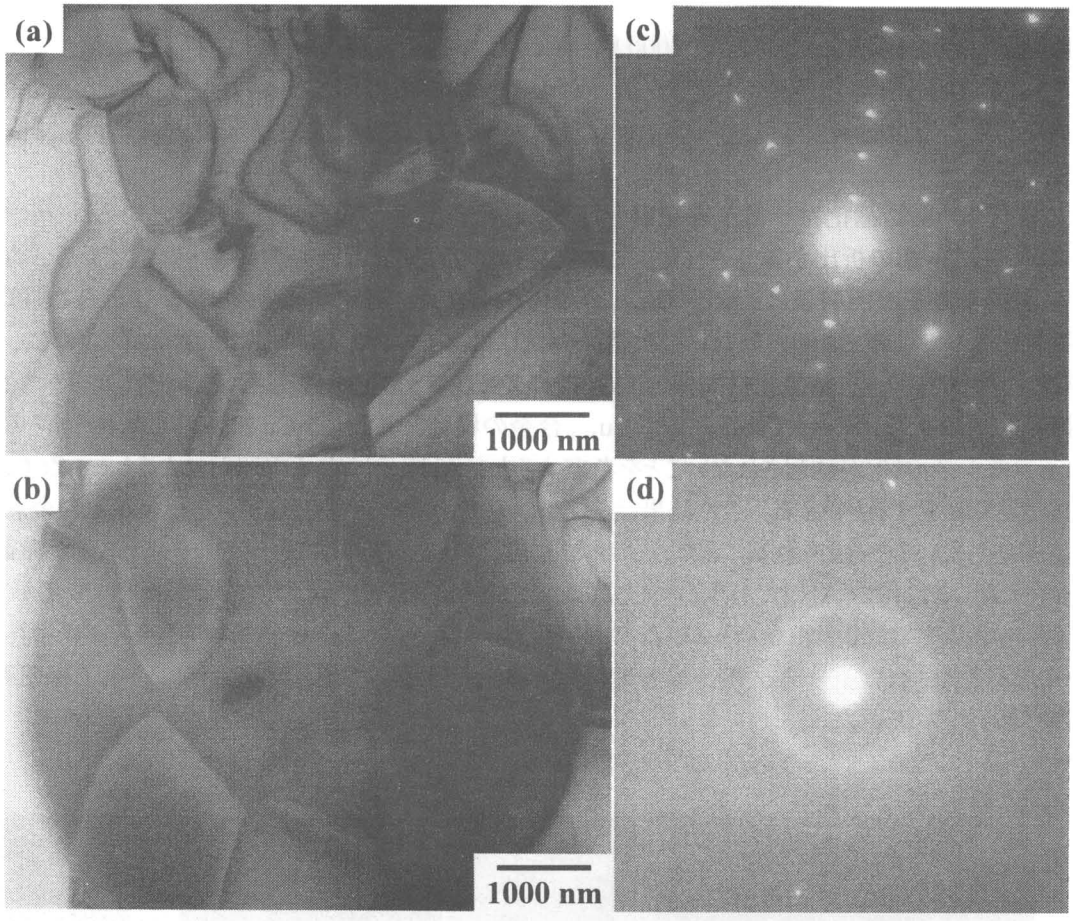


Fig. 3-28. Change in TEM microstructures and the corresponding SAD patterns of melt-spun $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ alloy annealed at 1143 K for $5.76x10^4$ s during electron irradiation at 298 K at an accelerated voltage of 2000 kV during thermal annealing. The specimen annealed at 1143 K for $5.76x10^4$ s was composed of b.c.t.-Zr_2Cu and Zr_2Al phases. (a, c) before irradiation, (b, d) after irradiation at the dose density of $9.9x10^{25}$ m^{-2}.

3.2.4 電子線照射誘起結晶化におよぼす照射条件の影響

Fig. 3-29に、照射条件を変化させた場合における、電子線照射後試料のBFイメージおよびSADパターンを示す。照射条件は、加速電圧を1000 kVおよび2000 kV、照射温度を103 Kおよび298 Kと変化させた4つの場合である。なお電子線照射量は$6.1x10^{27}$ m^{-2}である。いずれの場合も、電子線照射誘起結晶化に伴いf.c.c.-Zr_2Cu相が析出した。照射誘起結晶化により形成されたf.c.c.-Zr_2Cu相の粒径に、照射条件依存性が認められた。F.c.c.-Zr_2Cu相の粒径は、照射温度に大きく依存し、103 Kで照射した場合(b, d)のほうが、298 Kで照射した場合(a, c)よりも粗大になる傾向を示した。一方、加速電圧が結晶粒径に及ぼす影響は小さいと考えられ、BFイメージでは明瞭な加速電圧依存性の存在はみられなかった。このような温度依存性は、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金の場合には見られない。照射誘起結晶化により形成される結晶相の粒径の絶対値、および照射条件依存性については、第六章にて詳細に後述する。三原則を満足しない$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金のみでなく、三原則を満足し極めて高い熱的安定性を有する$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金のアモルファス相であっても、上記の様々な照射条件における電子線照射に対して、いずれの条件でもガラス構造を安定に保つことができず、電子線照射により結晶化が誘起されることが明らかとなった。

3.3 $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$アモルファス合金

3.3.1 アモルファス相の熱処理に伴う構造および組織変化

$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$メルトスパン材は、結晶性を有さないアモルファス単相であり、過冷液体域の大きさΔT_xは119 Kであった。この合金は、これまで報告されている金属ガラス合金の中でも、最大のΔT_xを有する合金である。

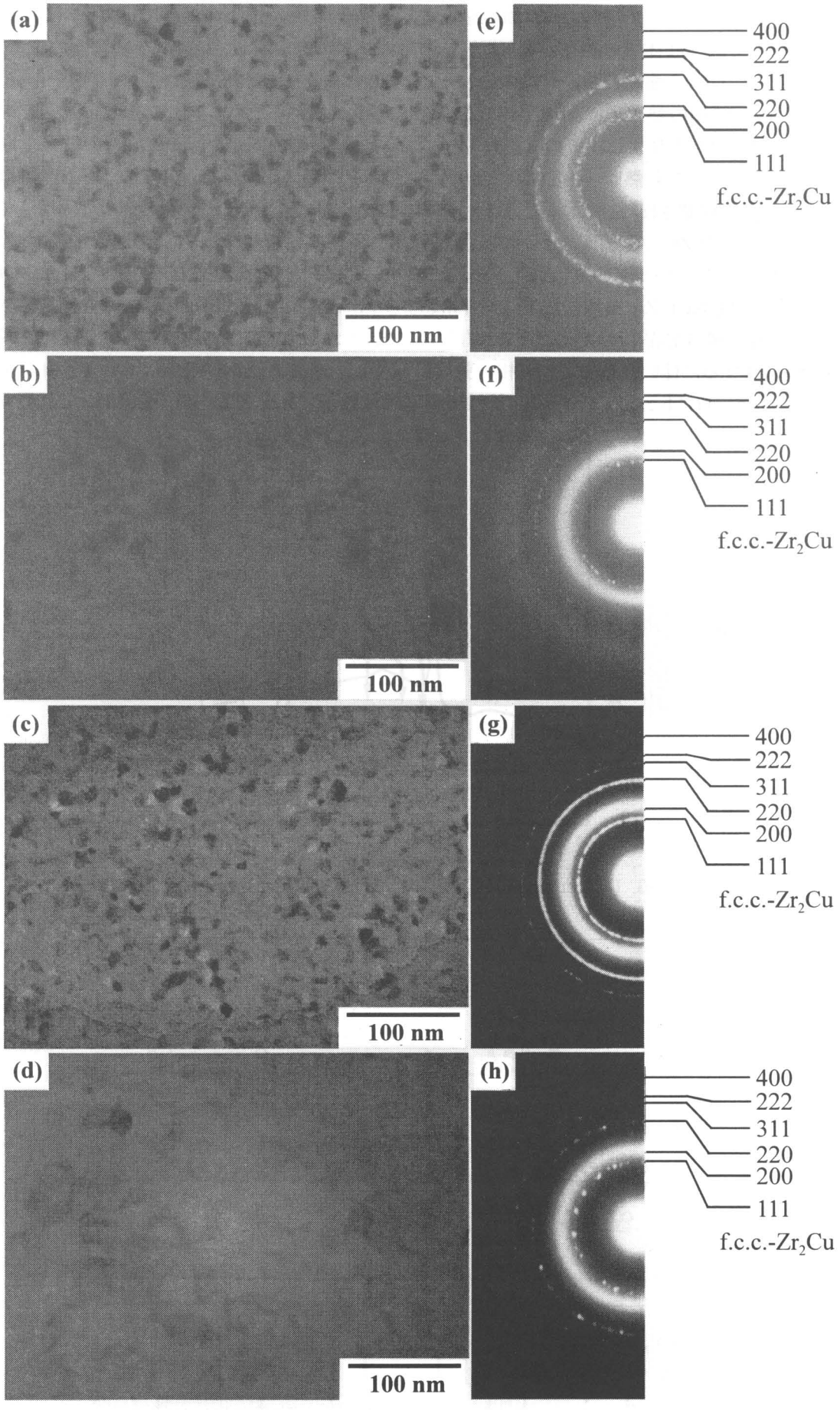


Fig. 3-29. TEM microstructures and SAD patterns of $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ amorphous alloy electron irradiated at the irradiation dose of about 6.1×10^{27} m^{-2}. (a, e) 2000 kV at 298 K, (b, f) 2000 kV at 103 K, (c, g) 1000 kV at 298 K, (d, h) 1000 kV at 103 K.

Fig. 3-30に、アモルファス材のDTA曲線を示す。結晶化開始T_x以下の温度で、ガラス転移に伴う吸熱と、それに引き続いて過冷液体域の存在が見られる。過冷液体域の大きさは、3種のZr基合金の中で最大である。融点T_m以下で、極めて強度の強い一段のシャープな発熱ピークと、それに続いてショルダーを有するピークを示す。アモルファス相の熱処理により析出する結晶相について調べるため、Fig. 3-30に示すA、B、CおよびD点で焼き入れた試料を作製し、そのXRDパターンから、結晶相の同定を行った。その結果をFig. 3-31に示す。一段目のシャープな発熱ピーク後(A)に焼き入れた試料では、b.c.t.-Zr_2Cu相、f.c.c.-Zr_2Ni相およびZr_6AlNi_2相の三相の析出が確認された。これは、DTAにおける$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金の過冷液体からの結晶化が、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金の場合と異なり、多相同時析出モードにより進行することを示している。二段目の発熱ピークのショルダー直後(B)、発熱ピーク後(C)および融点直下(D)で焼き入れた試料のXRDパターンは、いずれもb.c.t.-Zr_2Cu相、f.c.c.-Zr_2Ni相およびZr_6AlNi_2相の三相の回折ピークを示していた。A、B、CおよびDの間で構成結晶相の変化は見られないが、そのピーク強度比に変化が見られる。AからCへと焼き入れ温度が上昇するに伴い、f.c.c.-Zr_2Ni相の強度は減少し、逆にZr_6AlNi_2相とb.c.t.-Zr_2Cu相の強度は上昇する傾向が見られる。特にb.c.t.-Zr_2Cu相の回折強度の増加は顕著である。CからDの変化は、これとは逆に、f.c.c.-

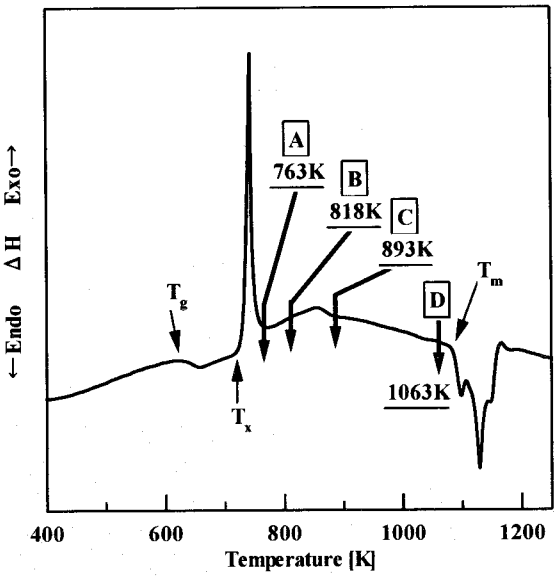


Fig. 3-30. DTA curve of $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ amorphous alloy as melt-spun.

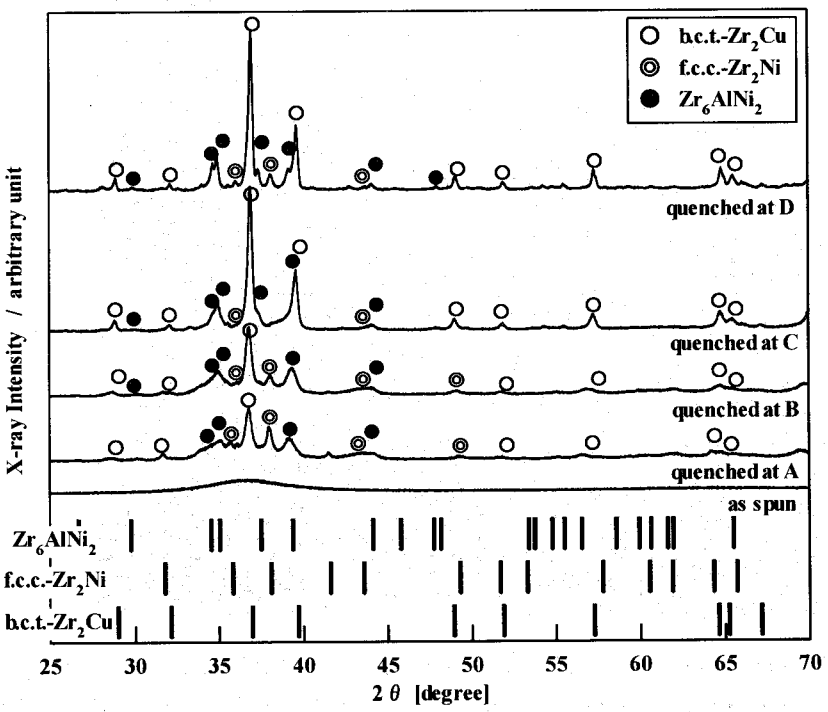


Fig. 3-31. XRD patterns of $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ amorphous alloy as melt-spun and quenched at A,B,C and D during DTA measurement shown in Fig. 3-30.

Zr_2Ni 相の強度が増加するが、b.c.t.-Zr_2Cu 相の回折強度の増加は認められない。Fig. 3-32 に、b.c.t.-Zr_2Cu 相の焼入れ位置に伴うピーク位置の変化を示す。焼入れ温度の上昇に伴い、b.c.t.-Zr_2Cu 相のピーク位置は変化する。これは、b.c.t.-Zr_2Cu 結晶相中から過飽和な固溶元素が排出されることを示しており、一次結晶化以後の変態は、b.c.t.-Zr_2Cu 相、f.c.c.-Zr_2Ni 相および Zr_6AlNi_2 相の3種の結晶相における、固溶元素の排出および吸収と、それに伴う体積比の変化によるものと考えられる。なお、融点直下 (D) で焼きいれた試料における b.c.t.-Zr_2Cu 相のピーク位置は、二元系 b.c.t.-Zr_2Cu 相のそれと異なっている。これは $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ 合金中の b.c.t.-Zr_2Cu 相は、Cu の一部が Ni と置換した b.c.t.-Zr2(Cu, Ni) 相の形で存在し、二元系 b.c.t.-Zr_2Cu 相とは異なる格子定数を持つためと推測される。以上の結果から、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ 合金の DTA 測定における結晶化は、

Amorphous → Supercooled liquid.

→ b.c.t.-Zr_2Cu + f.c.c.-Zr_2Ni + Zr_6AlNi_2

→ Change in the ratio of b.c.t.-Zr_2Cu, f.c.c.-Zr_2Ni and Zr_6AlNi_2.

(with no change in the constituent crystalline phases)

と結論される。

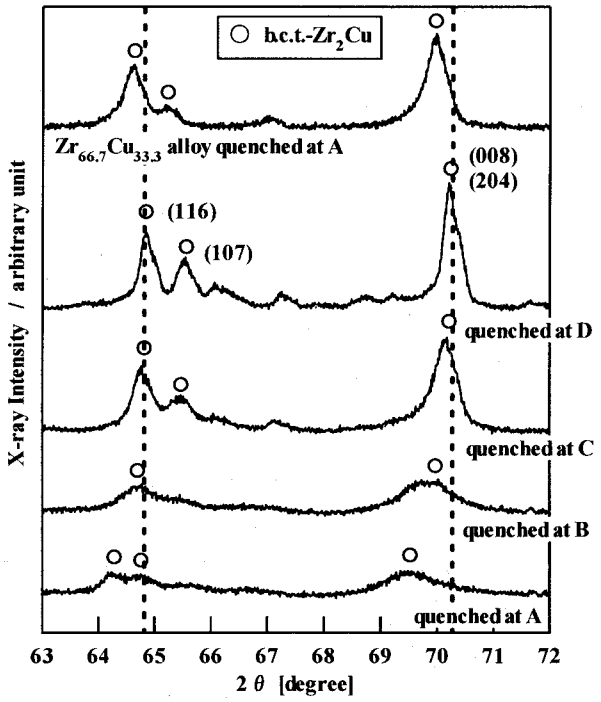


Fig. 3-32. Change in the peak potion of b.c.t.-Zr_2Cu phase in XRD patterns of $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ amorphous alloy quenched at A, B, C and D during DTA measurement shown in Fig. 3-30.

Fig. 3-33 に $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ アモルファス材の TTT-Diagram を示す。DTA および DSC 曲線のみでなく、TTT-Diagram 上においても、極めて広い過冷液体域の存在が認められる。T_g 直上の温度においては、約 10^5 s 近く過冷液体域の保持が可能であり、これは、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金に比べると約2桁、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金よりもさらに1桁大きい。ΔT_x の増加に対応して、過冷液体域の保持時間も大きく増加している。アモルファス相の結晶化挙動について調べるために、T_g より約 20 K 低い 613 K(アモルファス域) の温度で、図の A、B および C の時間熱処理した試料を作製した。Fig. 3-34 に、これら試料の XRD パターンを示す。DTA における結晶化の場合と異なり、f.c.c.-Zr_2Ni 相や Zr_6AlNi_2 相に対応する回折ピークの存在は認められず、b.c.t.-Zr_2Cu 相に対応する回折ピークのみ見られる。この結果は、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ 合金の場合、アモルファス相と過冷液体域から析出する結晶相に違いが生じる、つまり相選択に違いが生じる可能性があることを示している。Fig. 3-35 は、Fig. 3-34 の 2θ =63° から72° の部分を拡大したものである。なお参考のために、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ 合金における平衡 b.c.t.-Zr_2Cu 相と考えられる、DTA において融解直前に焼き入れた試料のデータ (Fig. 3-32 の D) を付随して示す。アモルファス域における、613 K 等温熱処理により析出する、b.c.t.-Zr_2Cu 相の (116) 回折ピークおよび (008),(204) 回折ピークの位置は、平衡 b.c.t.-Zr_2Cu 相のそれと大きく異なっている。ピーク位置は、低角度側にシフトしており、これは DTA における一次結晶化直後 (Fig. 3-32 の A) の試料と同じ傾向である。等温熱処理の

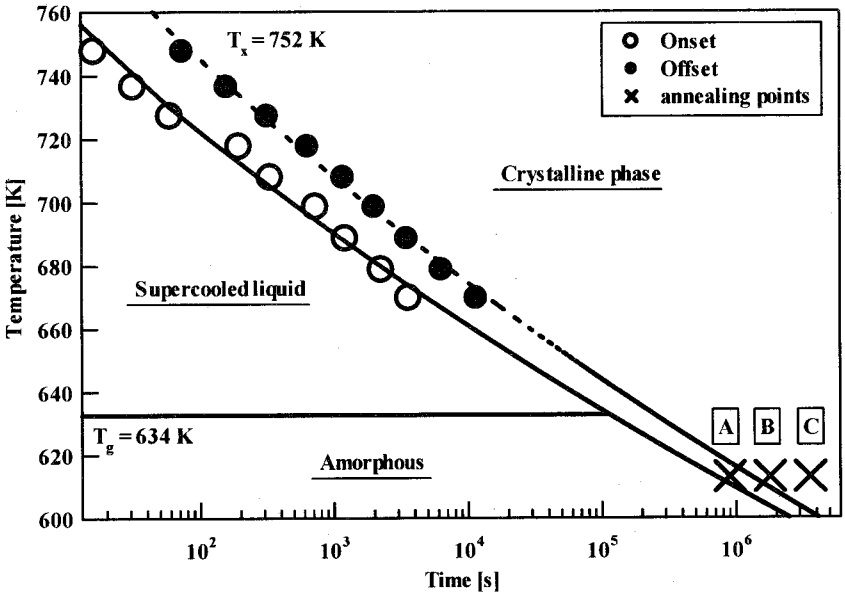


Fig. 3-33. TTT diagram of $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ amorphous alloy constructed by isothermal annealing in DSC furnace.

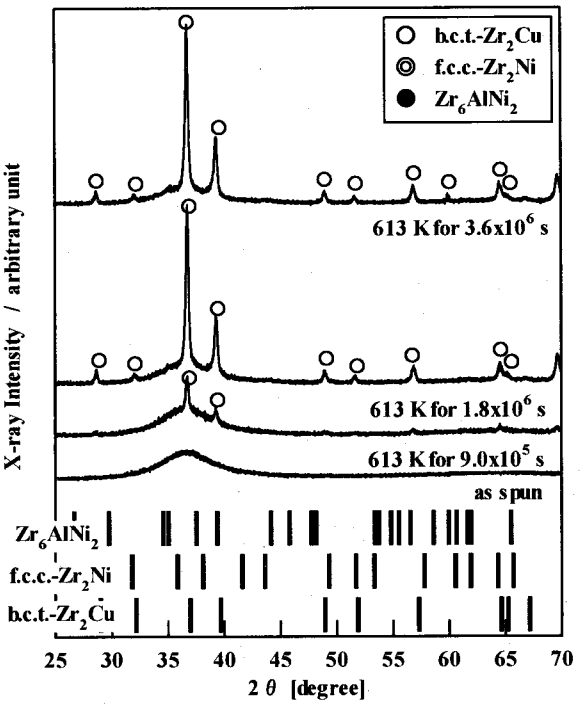


Fig. 3-34. XRD patterns of $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ amorphous alloy as melt-spun and annealed at 613 K (below T_g) for various period.

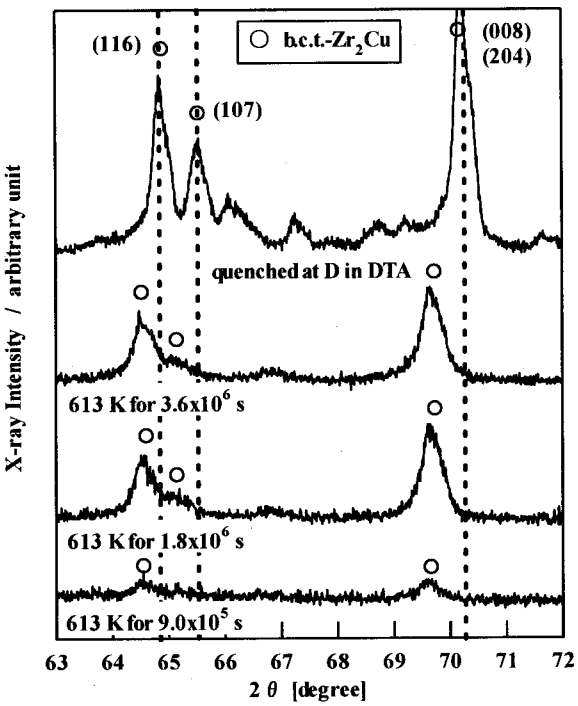


Fig. 3-35. Change in the peak potion of b.c.t.-Zr_2Cu phase in XRD patterns of $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ amorphous alloy annealed at 613 K for various period shown in Fig. 3-34.

場合に析出するb.c.t.-Zr_2Cu相は、過飽和に固溶原子を含んでいると考えられる。Fig. 3-36に、613 K等温熱処理に伴うアモルファス相の組織変化について示す。(a)は熱処理前、(b)および(c)はそれぞれFig. 3-32のA、BおよびCに対応する。(b)では、アモルファスマトリックス中に埋入した、デンドライト状の粗大な結晶が観察される。この結晶相の典型的なSADパターンを付随して示す。結晶相は、SADパターンからb.c.t.-Zr_2Cu相と同定された。これはXRDの結果と対応する。b.c.t.-Zr_2Cu相のデンドライト状成長は、組成の分配に伴う、組成的

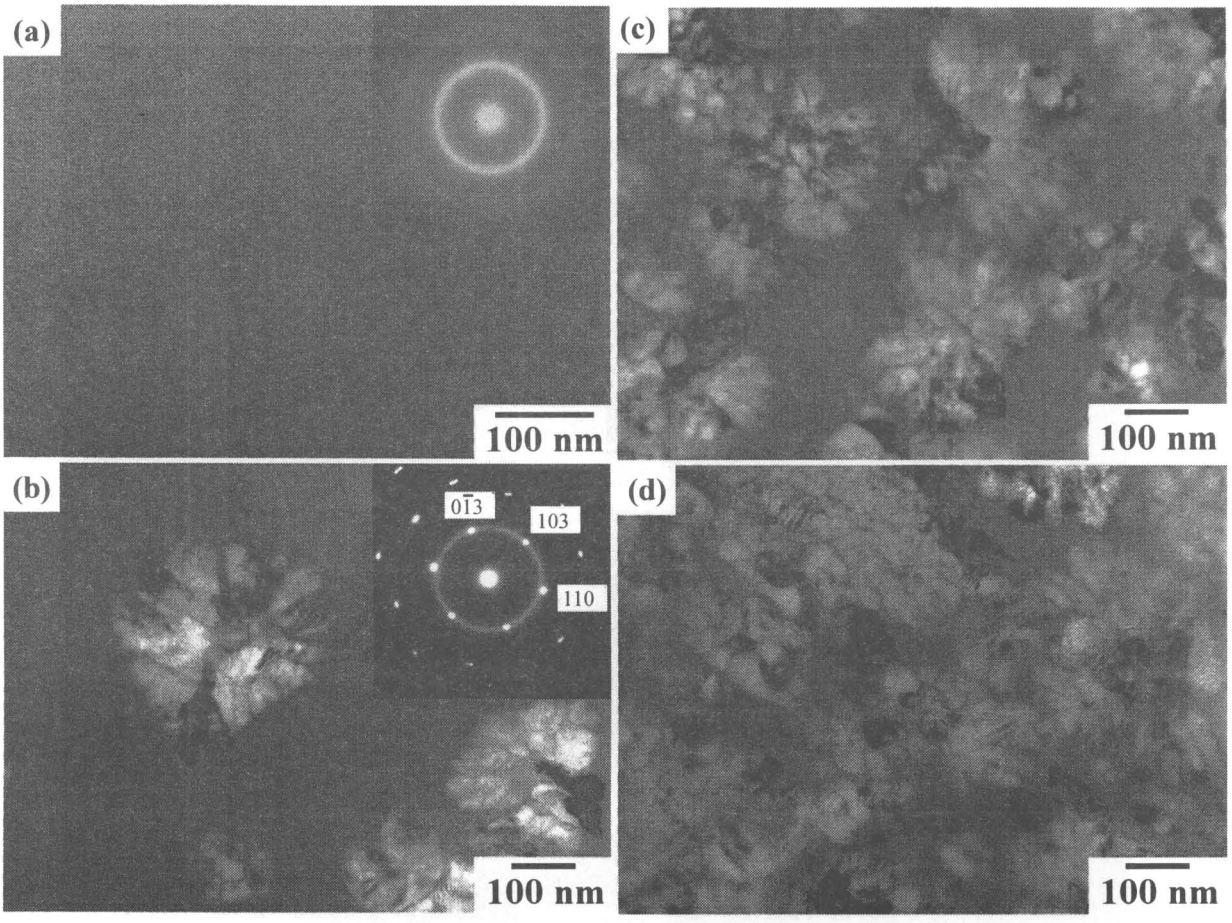


Fig. 3-36. Changes in TEM microstructure and corresponding SAD pattern of $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ amorphous alloy as melt-spun and annealed at 613 K under T_g for various period. (a, e) as melt-spun, (b, f) $9.0x10^5$ s indicated by A in Fig. 3-32, (b, f) $1.8x10^6$ s indicated by B in Fig. 3-32, (b, f) $3.6x10^6$ s indicated by C in Fig. 3-33.

過冷の効果によるものと考えられる。結晶化の進行とともに、デンドライト状結晶の量は単調に増加する。熱処理による結晶化に伴うナノ結晶組織の形成は見られない。b.c.t.-Zr_2Cu 相の平均粒径は、ポリモルフィックに結晶化する $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金のそれに比べ、約1桁小さい。以上に列記した特徴、すなわち、アモルファス相から析出する結晶相の種類、結晶化に伴う組成の分配の存在と成長界面の乱れ、粗大結晶組織の形成、およびポリモルフィックな結晶化を示す $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金と比べ一桁小さい結晶粒径の実現などは、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金で見られる特徴とまったく同様である。

3.3.2 アモルファス相の電子線照射に伴う構造および組織変化

Fig. 3-37 に、アモルファス相に、照射温度 298 K、AV=2000 kV、DR=$3.1x10^{24}$ $m^{-2}s^{-1}$ で電子線照射した結果を示す。電子線照射量 $4.3x10^{26}$ m^{-2} の BF イメージ (a) では、アモルファスマトリックス中に粒状の黒いコントラストの出現する。これに対応して、SADパターン(e)では結晶相の析出に伴う回折スポットの出現が観察される。$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金のアモルファス相に $4.2x10^{26}$ m^{-2} 照射を行った場合 (Fig. 3-23(b, f)) に比べ、明らかに結晶相の析出量が少ない。これはアモルファス相の熱的安定性の増加によって、アモルファス相の電子線照射誘起結晶化が抑制されている可能性を示している。アモルファス相の構造安定性と照射誘起結晶化の関係については、第五章にて詳細に議論する。電子線照射量の増加に伴い、析出結晶相の量は増加するが、ナノ結晶相の粗大化は認められない。デバイリングの解析の結果、照射誘起析出結晶相は f.c.c.-Zr_2Cu 相であると同定された。Fig. 3-38 に、$8.5x10^{27}$ m^{-2} 照射後の HREM イメージを示す。アモルファスマトリックス中に、10 nm オーダーの格子縞を示す領域の存在が観察される。矢印に示す結晶相は、三回対象の格子縞を示し、その面間隔は f.c.c.-Zr_2Cu 相の (111) 面間隔に対応することから、f.c.c.-Zr_2Cu 相であると同定される。$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ 合金においても、電子線照射により、10 nm オーダーの f.c.c.-Zr_2Cu 相がアモルファス中に埋入した、ナノ結晶組織の形成が認められる。照射誘起結晶化における結晶化挙動および析出結晶相は、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金および $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金の場合と同様である。

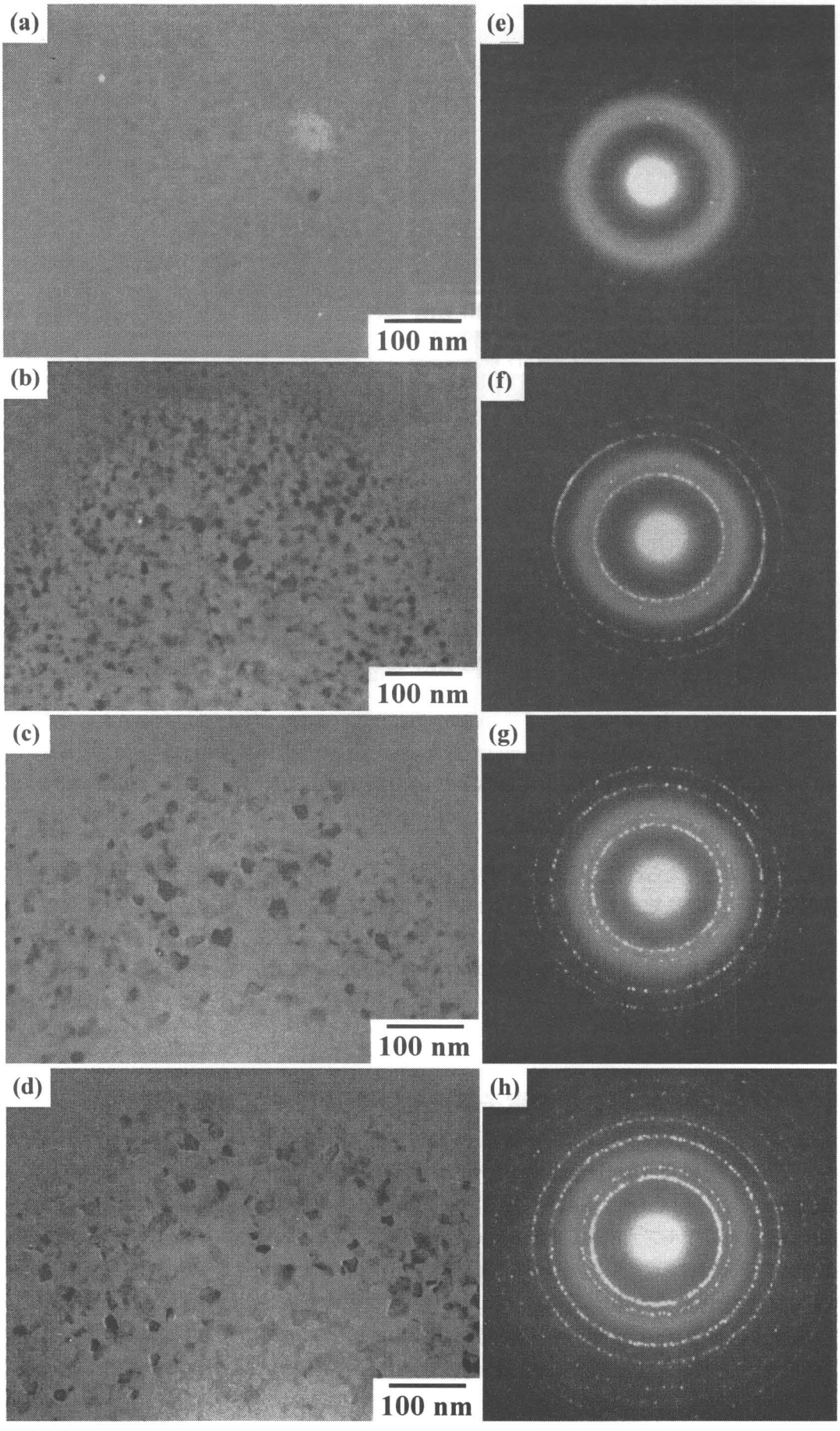


Fig. 3-37. Change in TEM microstructures and corresponding SAD patterns of $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ amorphous alloy during electron irradiation at 298 K at an acceleration voltage of 2000 kV. (a, e) 4.3×10^{26} m^{-2}, (b, f) 2.1×10^{27} m^{-2}, (c, g) 6.4×10^{27} m^{-2}, (d, h) 8.5×10^{27} m^{-2}.

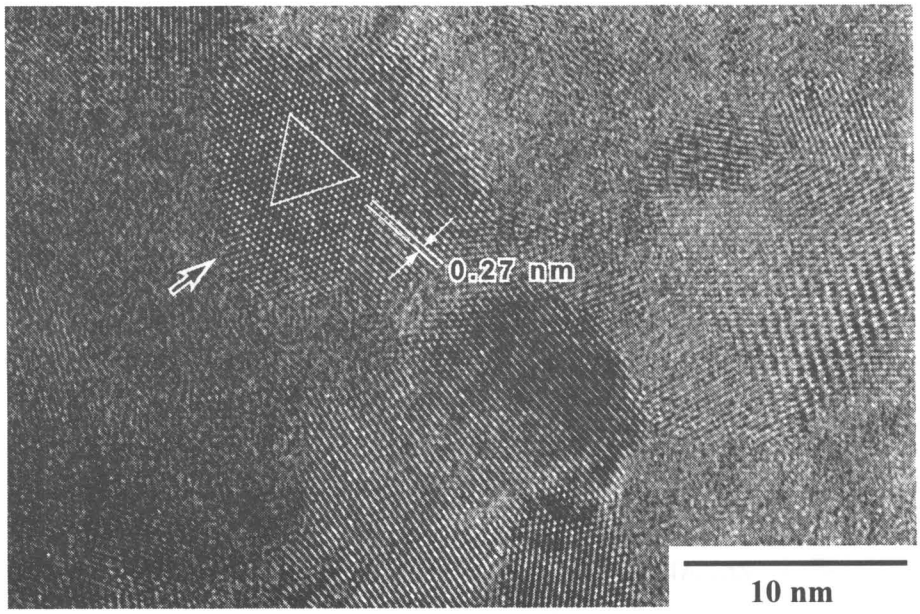


Fig. 3-38. HREM image of $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ amorphous alloy electron irradiated at the dose density of $8.5x10^{27}$ m^{-2}.

$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金における、アモルファス相の照射誘起結晶化挙動をより詳細に調べるため、SADパターンから求めた回折強度のプロファイルを調べた。その結果をFig. 3-39に示す。メルトスパン材は、アモルファス相に起因するブロードなピークのみを示した。照射量の増加に伴い、照射誘起結晶化により析出する結晶相に対応するシャープなピークが出現する。アモルファス域における等温熱処理およびDTAにより析出の確認された b.c.t.-Zr_2Cu 相、DTA測定でのみ析出が確認されたf.c.c.-Zr_2Ni 相およびZr_6AlNi_2 相のいずれの回折ピークも、その存在は認められず、すべての回折ピークはf.c.c.-Zr_2Cu相によるものであると同定された。アモルファス相の照射誘起結晶化は、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金の場合と同様、アモルファス相からのf.c.c.-Zr_2Cu相の析出によるものであった。また、結晶化の進行に伴う構成結晶相の変化は認められなかった。

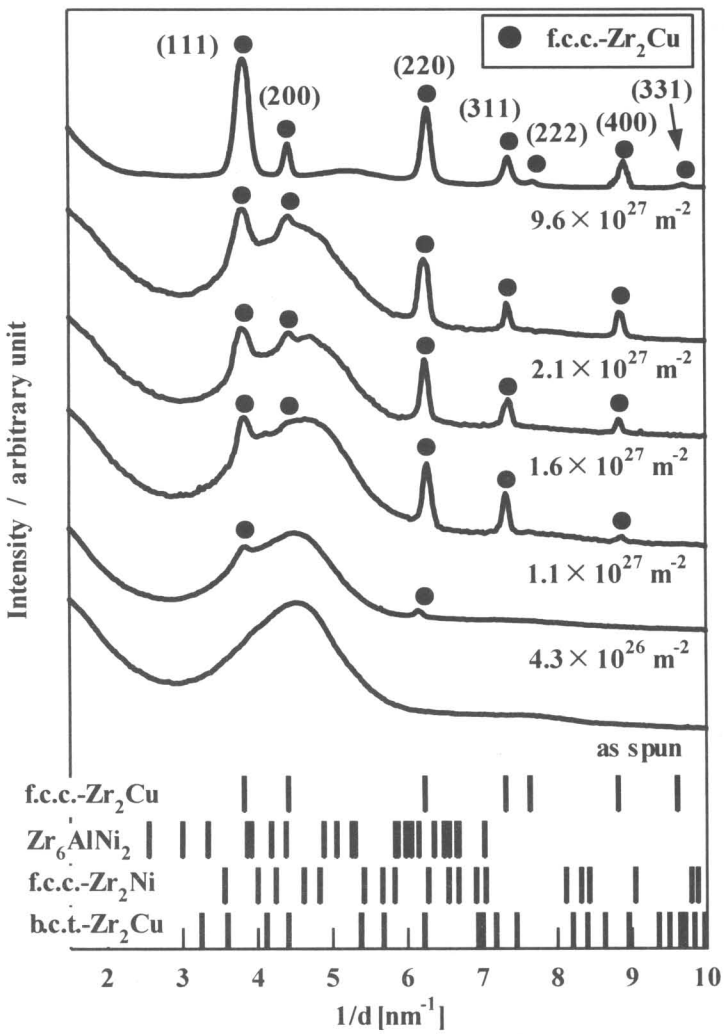


Fig. 3-39. Change in the electron diffraction intensity profiles at different irradiation dose density in $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ amorphous alloy under electron irradiation at 298 K.

以上に示すように、これまで報告されている金属ガラスの中でも最大のΔT_xを示し、極めて高い熱的安定性を有するとされる$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ 合金でさえも、そのアモルファス相は電子線照射下で安定に存在せず、電子線照射により結晶化が誘起されることが明らかとなった。この結果は、アモルファス相のガラス構造が、必ずしも電子線照射に対する安定性が高い構造ではないことを示唆している。

3.3.3 電子線照射誘起結晶化におよぼす照射条件の影響

Fig. 3-40に、照射条件を変化させた場合の、電子線照射後試料のBFイメージおよびSADパターンを示す。照射条件は、加速電圧を1000 kVおよび2000 kV、照射温度を103 Kおよび298 Kと変化させた4つの場合であり、照射電子線量は$8.5x10^{27}$ m^{-2}である。いずれの場合も、電子線照射誘起結晶化に伴いf.c.c.-Zr_2Cu相が析出し、f.c.c.-Zr_2Cu相とアモルファス相からなるナノ結晶組織が形成された。また、f.c.c.-Zr_2Cu相の粒径には照射条件依存性が認められた。2000 kV照射材(a, b)、1000 kV照射材(c, d)のいずれも、103 K照射材(b, d)中のf.c.c.-Zr_2Cu相は、298 K照射材(a, c)のそれに比べ、明らかに結晶粒が粗大である。一方、加速電圧の変化による、結晶粒径の変化は見られない。この傾向は、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金でみられる傾向とまったく同様である。

Fig. 3-41は、アモルファス相に、照射温度103 K、AV=2000 kV、DR=$4.0x10^{24}$ $m^{-2}s^{-1}$で電子線照射した場合におけるSADパターンの強度プロファイルである。298 Kで照射を行った場合と同様、アモルファス相からの照射誘起結晶化に伴うf.c.c.-Zr_2Cu相の析出が確認される。ただし、照射誘起結晶化速度は、298 K照射の場合に比べ、明らかに遅い。$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金の照射誘起結晶化挙動において、析出結晶相の相選択に温度依存性は見られないものの、結晶化速度および析出結晶相の大きさについては、照射温度依存性が認められた。アモルファス相の照射誘起結晶化における結晶化速度については第五章、形成される結晶相の大きさについては第六章にて後述する。

4. 考察

4.1 熱処理による結晶化におよぼす合金系の影響

本章では、熱的安定性の異なる3種類のZr基合金($Zr_{66.7}Cu_{33.3}$、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$)のアモルファス相における、熱処理および電子線照射による結晶化挙動について、析出結晶相の相選択と結晶化により形成される結晶化組織の特徴について考察する。アモルファス相の電子線照射誘起結晶化により、いずれの合金においてもナノ結晶組織が形成されることが明らかとなった。これについては、第六章で別に取り扱う。

アモルファス相から析出する結晶相は、アモルファス相が熱力学的に極めて高い状態にあるという特徴を有しているため、数多くの種類の結晶相の析出が熱力学に可能となる。しかし、熱力学的に析出可能な結晶相がすべて析出する場合は非常に少なく、析出可能な結晶相のうち、特定の結晶のみが選択的に析出する。液相から固相が析出する金属の凝固の場合も同様である。この問題は「相選択(Phase selection)の問題」と言われ、従来から数多くの議論がある。しかし相選択における絶対的な基準はいまだ見出されておらず、経験則をもとに議論されているのが現状である。金属凝固学において、相選択を決定する基準として最も一般的に用いられているものとしては、

(1) 最小過冷度

(2) 最大成長速度

を持つ結晶相が晶出するという基準があげられる[19]。特に(1)については、固液界面の局所平衡が達成される範囲で、過冷度が最小となる凝固が選択されるという考え方で、経験的な基準ではあるが金属凝固学の主流となっている考え方である。一方、Tompsonらは、二元系合金における液相からの核生成においては、

(3) 自由エネルギー差が最大となる結晶相

が選択されて析出すると考えており[20]、それとは逆にOstwoldらの

(4) Step rule

のように自由エネルギー差の小さいものから順に変態していくと考える場合もある[21]。また凝固におけるPhase field法[22,23]では

(5) 自由エネルギー減少パスが最大となる変態が選択される

とする考え方も存在する。このように、凝固における相選択については様々な基準と議論があり、相選択を完全に説明する理論および基準はいまだ得られていない。アモルファス相から析出する結晶相の相選択についても、金属の凝固の場合と同様、絶対的な基準は得られていない。そこで、本研究では、得られた結果をもとに、析出結晶相、結晶化過程および形成される結晶化組織の特徴について議論する。

$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金では、アモルファス相から直接b.c.t.-Zr_2Cu相が析出した。このb.c.t.-Zr_2Cu相は、熱分析において、融点まで変態に伴う発熱および吸熱は観察されない。また平衡状態図[17]において、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$組成

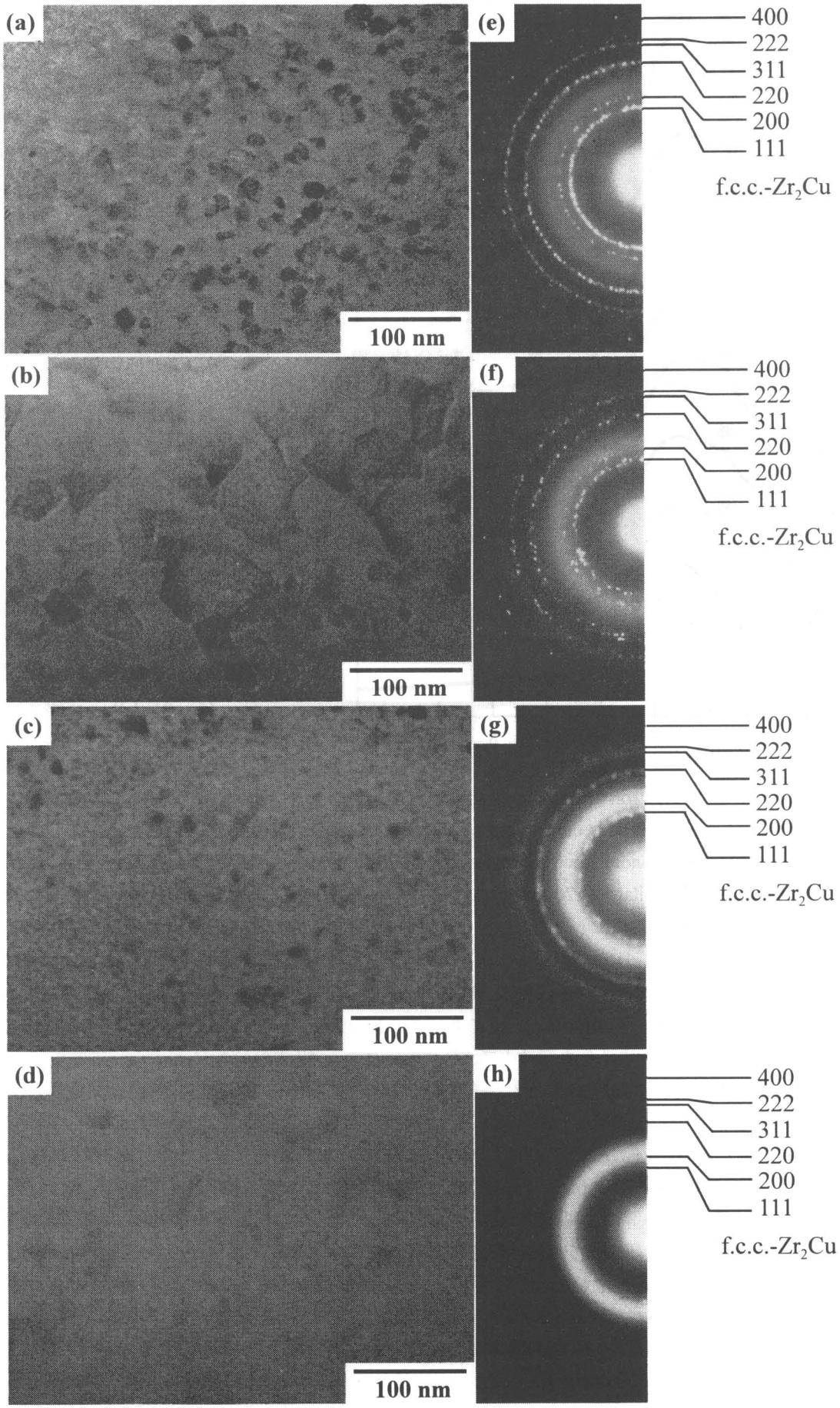


Fig. 3-40. TEM microstructures and SAD patterns of $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ amorphous alloy electron irradiated at the irradiation dose density of 8.5×10^{27} m^{-2}. (a, e) 2000 kV at 298 K, (b, f) 2000 kV at 103 K, (c, g) 1000 kV at 298 K, (d, h) 1000 kV at 103 K.

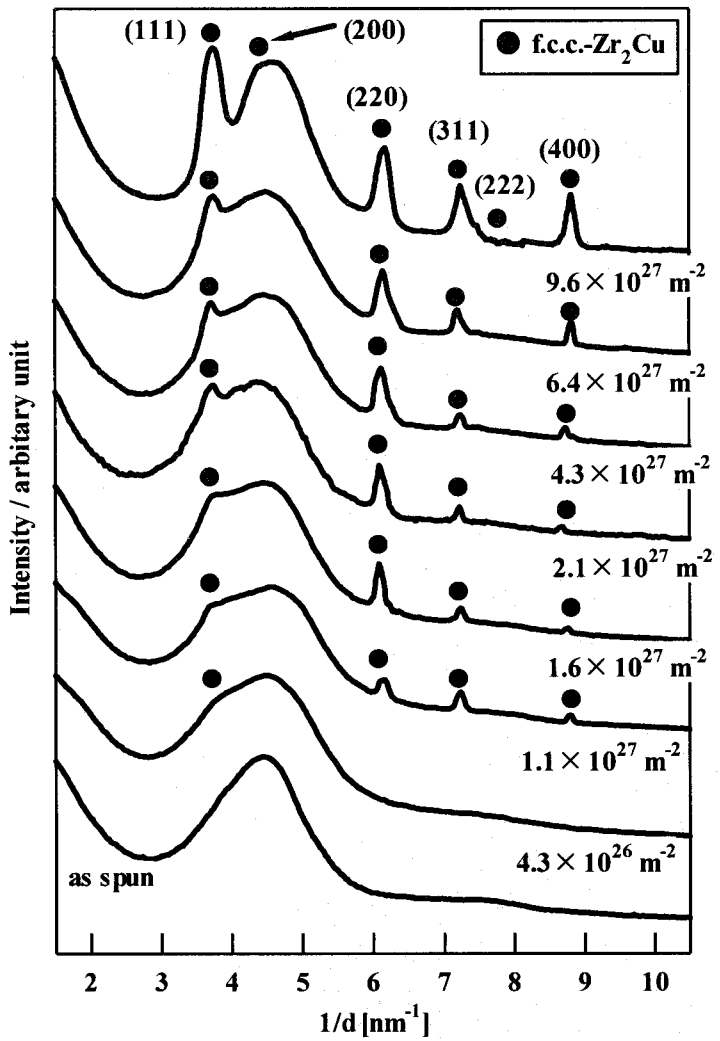


Fig. 3-41. Change in the electron diffraction intensity profiles at different irradiation dose density in $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ amorphous alloy under electron irradiation at 298 K at an acceleration voltage of 2000 kV.

合金ではb.c.t.-Zr_2Cu相しか報告されていない。従って、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$アモルファス相は熱処理によって、中間相を経由することなく、直接熱力学的平衡相であるb.c.t.-Zr_2Cu 相が析出する。$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ アモルファス相とb.c.t.-Zr_2Cu 相の組成は等しい。そのためこの結晶化はポリモルフィックなモードで起こる。これがアモルファス相中から析出する結晶相において、アモルファス-結晶界面がスムーズであり、完全結晶化後組織においては、直線状の結晶粒界が観察された原因であると考えられる。

$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金では、DTA測定の結果から、熱力学的平衡相はb.c.t.-Zr_2Cu 相とZr_2Al 相の二相であると考えられた。しかし、アモルファス相および過冷液体からは、初晶結晶相として、Alが固溶したb.c.t.-Zr_2Cuの析出のみが確認された。アモルファス相からZr_2Al相が析出するためには、アモルファス相中のAl原子濃度が33.3 at. %まで濃化する必要がある。$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金では、極めて熱的安定性の高いアモルファス相が形成されており、これはアモルファス相中の原子拡散が非常に困難であることを意味している。そのため、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$アモルファス相の結晶化では、初晶として$Zr_2Al$相が析出するのではなく、アモルファス相により組成の近いb.c.t.-Zr_2Cu相が初晶として結晶化したものと考えられる。しかし、アモルファス相中の原子移動の困難さは、完全にAlが排出されたb.c.t.-Zr_2Cu相の形成を困難なものとし、結果としてAlを含んだb.c.t.-Zr_2Cu相が形成される。その結果、一次結晶化としてAlを含むb.c.t.-Zr_2Cu相が析出したのち、このb.c.t.-Zr_2Cu相からAlが排出されb.c.t.-Zr_2Cu + Zr_2Al相が形成されるという、二段の結晶化を示すと考えられる。また、組成の分配によって、アモルファス-結晶界面で組成的過冷が生じた結果、アモルファス-結晶界面はもはやスムーズな形態をとることができなくなり、界面の乱れが生じたと考えられる。

さらに多元系になった$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金においても、結晶化に伴いb.c.t.-$Zr_2Cu$相が析出した。DTAの測定では、過冷液体から、b.c.t.-Zr_2Cu相、f.c.c.-Zr_2Ni相およびZr_6AlNi_2相の同時析出により結晶化が進行し、アモルファス域における等温熱処理では、デンドライト状のb.c.t.-Zr_2Cu相が析出した。これらは、いずれもb.c.t.-Zr_2Cu相の結晶化が、組成の分配を伴うものであることを示している。ただし、結晶化において組成の分配が完全に達成されないまま結晶化が進行するため、ガラス相から析出するb.c.t.-Zr_2Cu相には、固溶原子が過飽和に固溶している。DTAにおける一次結晶化以後の結晶化では、構成結晶相からの固溶原子の排出に伴う、各結晶相の割合の変化が見られた。T_gより約20 K低い613 K等温熱処理おいては、40日 (≒ 3.6x10^6 s) 熱処理後においても、固溶原子を過飽和に含むb.c.t.-Zr_2Cu相の析出しか確認されなかった。しかし、さらに長時間の熱処理を行うことにより、最終的にはb.c.t.-Zr_2Cu + f.c.c.-Zr_2Ni + Zr_6AlNi_2相の三相平衡結晶相が形成されるものと考えられる。また、アモルファス相から析出するb.c.t.-Zr_2Cu相の成長形態はデンドライト状であった。これは合金が、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金よりさらに多元化した結果、組成の分配に伴う組成的過冷の効果がより大きくなり、結晶成長における界面の乱れがより顕著に現れた結果であると考えられる。なお、DTA測定においては、一次結

晶化によりアモルファス相から直接b.c.t.-Zr_2Cu相、f.c.c.-Zr_2Cu相およびZr_6AlNi_2相の同時析出が確認された。これは過冷液体からの結晶の析出となり、拡散係数が増加した結果、組成の分配をより容易に達成することができる多相同時析出モードに移行したためと考えられる。

4.2 アモルファス相の電子線照射誘起結晶化の支配因子

$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金のアモルファス相は、いずれも電子線照射によりその結晶化が誘起された。本論文では、まず電子線照射によりアモルファス相の結晶化が起こるための必要条件について考察する。その後、本研究で用いた3種の合金のアモルファス相が、照射誘起結晶化に必要な条件を満足するかどうか検討する。

アモルファス相の結晶化は、拡散変態である。そのためアモルファス相の結晶化には原子拡散が必要となる。熱処理の場合、アモルファス相の構成原子の拡散は熱活性化によっておこる。一方、電子線照射下にあるアモルファス相では、構成原子と高エネルギー電子線の弾性衝突がおこる。照射電子のエネルギーは、加速電圧に比例する。加速電圧が、アモルファス相中の構成原子の移動を誘起するのに十分に高い値であれば、アモルファス相中の原子はもといた位置からはじき出される[24]。つまり原子移動が誘起される。従って、アモルファス相中の構成原子の移動を誘起するためには、ある臨界値以上の加速電圧により照射を行う必要がある。

また、電子線による原子はじき出し効果は、アモルファス相中のみでなく結晶相中でも誘起される。第一章で述べたように、結晶相へ電子線照射を行うと、結晶相がアモルファス化する場合がある。アモルファス相へ電子線照射を行った場合、電子線はじき出し効果による原子拡散によってエンブリオの大きさ以上の結晶相が偶然形成されたとしても、形成された結晶相中にも電子線照射による原子はじき出しが起こる。この結晶相が電子線照射に対してアモルファス化してしまうような場合、その結晶相の成長は起こらず、消滅してしまう。従って、電子線照射下で安定に存在できる結晶相のみが析出可能であると結論される。電子線照射誘起結晶化においては、単にアモルファス相中への照射効果のみではなく、析出結晶相に対する照射効果も考慮する必要がある。

以上の考察から、アモルファス相の電子線照射誘起結晶化には、次の二つの条件が必要であると結論される。すなわち

(1) 電子線照射によるアモルファス相中の原子拡散の促進

電子線はじき出し効果による原子移動の誘起により、結晶化するだけの十分な拡散を促進することが必要である。

(2) 結晶相の電子線照射に対する安定性

電子線による原子はじき出し効果は、アモルファス相中のみでなく結晶相中でも誘起される。従って、電子線照射下で安定に存在できる結晶相のみが析出可能である。

である。

4.3 アモルファス相の電子線照射誘起結晶化の原因

本研究では、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金のいずれにおいても、アモルファス相の電子線照射誘起結晶化が確認された。この現象を、4.2節で提案した二つの条件を基に考察する。

(1) 電子線照射によるアモルファス相中の原子拡散の促進

いくつかの結晶合金においては、電子線による原子はじき出しを誘起するのに必要な臨界加速電圧U_d(U_d, threshold voltage)が報告されている。本研究に関係がある原子については、Alで140 kV [25-27]および170 kV [28]、Cuでは400 KV [25,29,30]、Niでは420 kV [31-33]および440 kV [34]が報告されている。またZrは400kVの加速電圧で、十分に材料中の原子移動が誘起できると見積もられている[35]。一方、アモルファス相中におけるこれら構成原子のU_dは、第一世代を中心とする通常のアモルファス相における値ですら報告がなく、第二世代アモルファス合金における値についても当然ながら報告例はない。

Zr基合金では、二元系から四元系へと多元化するに伴い熱的安定性が増加する。これをアモルファス相の構造の観点からみれば、DRP構造の程度の増加に対応する。アモルファス相の熱的安定性の増加は、幾何学的な面からは原子配置がより緻密化したためであり、化学的相互作用の面からは構成元素間の原子間相互作用が短範囲において増加したことが原因である。幾何学的・化学的相互作用の両面において極めて高程度のDRP

構造が形成されているアモルファス相では、熱処理による原子拡散だけでなく、電子線はじき出し効果によるアモルファス相中の構成原子のはじき出し速度も抑制されると考えられる。そのため、本研究で用いた、極めて熱的安定性の高いZr基合金のアモルファス相において、原子はじき出しが可能であるかが問題となる。照射電子のエネルギーは加速電圧に比例する。本研究では、1000 kVおよび2000 kVという極めて高い加速電圧による照射を行なっている。この値は、上記した、結晶相中のZr、Al、NiおよびCu原子の原子はじき出しを誘起するに必要なU_dの2倍以上である。従って、この高い加速電圧による電子線照射は、極めて高程度のDRP構造を有するZr基合金のアモルファス相においても、原子はじき出しの誘起が可能であると考えられる。逆に言えば、Zr基合金におけるアモルファス合金の照射誘起結晶化によって、アモルファス相中における構成原子のU_dの評価が可能であると言える。

(2) 結晶相の電子線照射に対する安定性

$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金における、b.c.t.-$Zr_2Cu$結晶相への照射実験により、b.c.t.-$Zr_2Cu$相は照射下で安定に存在できないことが確認された。このため、電子線照射によってアモルファス相中の原子拡散が促進されても、b.c.t.-Zr_2Cu相は析出しなかったものと考えられる。一方、電子線照射により形成されたf.c.c.-Zr_2Cu相は、結晶相の析出後さらに電子線照射量が増加しても、アモルファス化や他の結晶相への変態は認められなかった。また、f.c.c.-Zr_2Cu相は、$Zr_{67}Cu_{33}$合金のメカニカルアロイングにより形成することが報告されている[36]。メカニカルアロイングは、材料中に大量の欠陥、格子間原子、粒界および表面を導入できるプロセスである。メカニカルアロイングによるf.c.c.-Zr_2Cu相の生成は、この結晶相が欠陥の導入に対して高い安定性を有していることを示唆している。これらの結果および報告は、b.c.t.-Zr_2Cu相の照射に対する低い安定性と、f.c.c.-Zr_2Cu相の照射に対する高い安定性を示すものと考えられる。

以上の考察より、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金におけるアモルファス相の電子線照射誘起結晶化は、極めて高い加速電圧を用いた電子線照射によるアモルファス相中の原子拡散の促進と、f.c.c.-Zr_2Cu相の高い電子線照射に対する安定性が原因であると結論される。

4.4 電子線照射誘起結晶化における相選択

電子線照射誘起結晶化の支配因子の一つとして、結晶相の照射に対する安定性があげられる。これは、照射誘起結晶化における相選択を考える上で、最も重要な基準となる。ただし、この議論のみでは、複数の結晶相の析出が可能である場合に、どの結晶相が選択されるのかという議論まで行うことは不可能である。しかし、照射に対する結晶相の安定性について議論することにより、少なくとも照射誘起結晶化における析出結晶相の指針を得ることは可能である。第一章でも述べたように、アモルファス相への照射誘起結晶化の場合と異なり、結晶相の照射誘起アモルファス化については数多くの研究がなされ、その中で結晶相の照射に対する安定性の支配因子について様々なモデルが提出されている。そこで、以下では、これまで報告例のある照射に対する結晶相の安定性に関するモデルについて、構造の面から議論されている理論について検討を行うとともに、Zr基アモルファス相の結晶化によりf.c.c.-Zr_2Cu相が選択的に結晶化した原因について考察を行った。

照射における結晶のアモルファス化については、電子線照射に対する結晶相安定性に関する議論もあるが、第一章で述べたようにイオン照射により開発、発展させられてきた経緯がある関係上、イオン照射に対する結晶相の安定性を中心に、いくつかの判断基準が提唱されている。それらを以下に列記する。

(1) 対称性判断基準

MatzkaとWhittonは、一連の非金属化合物のイオン照射を行うことにより、対称性の悪い結晶相ほどアモルファス化しやすく、対称性のよい立方晶結晶などはアモルファス化しにくいという対称性判断基準を提案している[37]。

(2) 構造複雑性基準

Takayamaらは、イオン照射も含めて、一般的に結晶構造の複雑な化合物はアモルファス化し易いとしている[38]。結晶構造の複雑性には、(1)の対称性やユニットセル中の原子の数が考えられる。

(3) 固溶度判断基準

Brimhallらは、状態図上で固溶度が小さな金属間化合物ほど、イオン照射によってアモルファス化するという固溶度判断基準を提案している[39]。

(4) 結合様式基準

NaguibとKellyは、非金属化合物の場合、イオン化度が0.47以下の化合物であればイオン照射によってア

モルファス化するという結合様式基準を提案している [40]。

(5) 平衡状態図における位置をもとにした基準

Moriらは、結晶相の電子線照射誘起結晶化における系統的な研究をもとに、金属 - ホウ化物二元系化合物 [41-44]、遷移金属同士の二元系および遷移金属 - アルミニウム二元系化合物 [45] において、化合物相の平衡状態図上での位置とアモルファス化の傾向が強い相関関係を持つことを見出している。平衡状態図において、液相が深い共晶を形成する組成範囲に位置し、液体急冷によってもアモルファス相が形成される化合物は電子線照射によってアモルファス化するが、そのような組成をはずれる化合物は結晶構造を保つ傾向にあることを報告している。

さらに、Moriらは、電子線照射誘起結晶化における系統的な研究から、上記の判断基準のうち、(1)、(2)および(3)が遷移金属ホウ化物における電子線照射誘起アモルファス化に対して適用できないこと報告している [41-44]。またこれらの判断基準のなかでも、(4)については、系を決めれば一義的に決定されるパラメーターであるため、これによって一つの系に存在する複数の結晶相の間におけるアモルファス化傾向の相違を予測することはできない。

上記の判断基準のうち、今回の研究結果を議論する判断基準について考える。上記の判断基準のうち、(5)の判断基準が最も正確に電子線照射に対するアモルファス相の安定性を表すと考えられる。しかし、本研究の中心となる第二世代アモルファス合金の特徴としては、三原則を満足するために三元系以上であることがあげられる。このため、平衡状態図を基にした判断基準では取り扱いが困難である。また、熱力学的な平衡結晶相であるb.c.t.-Zr_2Cu相は、照射下で安定に存在せずアモルファス化したのに対し、準安定相であるf.c.c.-Zr_2Cu相は照射に対する安定性が高くアモルファス化しないという結果が得られている。これはZr-Cu基結晶相のアモルファス化に、平衡状態図を基にした基準を用いることができないことを示している。結晶の電子線照射誘起アモルファス化は、照射により結晶中ではじき出された原子の量が、この原子が熱拡散によって正常な副格子に戻る量を上回る場合に起こる。つまり照射によって導入される欠陥の量が、欠陥が熱拡散によって回復する量を上回り、欠陥の蓄積が生じる状況になった場合におこる。従って、照射誘起アモルファス化を、結晶相の構造の観点からみれば、結晶構造が簡単なほど照射に対して結晶が安定であると考えられる。この構造複雑性基準については、遷移金属ホウ化物における電子線照射誘起アモルファス化に対して適用できないことが報告されている [41-44]ものの、未知の合金系や、様々な結晶相が析出可能である合金系においては、最も単純な基準として用いることは妥当であると考えられる。そこで本研究では、照射に対する結晶相の安定性の議論について、構造複雑性を基準に考察することにした。

Table 3-2は、Zr-Cu二元系化合物のうち、ASMハンドブック [17]、二元系合金うち液体急冷によってアモルファス相が形成される組成範囲に関する報告 [47] など各種状態図上で報告されている平衡結晶相および、Pearsonハンドブック [18] やJCPDSカードに報告のある結晶相の構造、格子定数、ユニットセル中の原子数およびユニットセルの体積をまとめたものである。なお、左より3列目の矢印は、各種文献において、表記は異なるものの、その構造や格子定数のデータから同じ結晶相であると考えられるものである。結晶の構造を示すパラメーターの中でも、ユニットセルの体積について最も多くの報告例がある。そのため、より多くの化合物の照射に対する安定性について議論するという観点から、ユニットセル体積をもちいて、結晶相の照射に対する安定性について議論した。すなわち、ユニットセルの体積が小さいほど、結晶構造が単純であり、照射に対する安定性が高いと考える。その結果をFig. 3-42(a)に示す。なお、Fig. 3-42(b)にはユニットセル中に含まれる原子の数も併記している。ユニットセルの体積とユニットセル中の原子の数は、ほぼ同様の傾向を示している。

本研究ではb.c.t.-Zr_2Cu相は照射に対して不安定であることが確認されている。そのため、b.c.t.-Zr_2Cu相より大きな体積を持つ結晶相は析出しないと仮定する。b.c.t.-Zr_2Cuよりユニットセルの体積が小さなものとしては、平衡結晶相としてf.c.c.-Cu相、α-Zr相およびβ-Zr相、室温における準安定相としてはf.c.c.-Zr_2Cu相、ω-Zr相、ZrCu相および$Zr_{11}Cu_9$相があげられる。Moriらは、ZrCu相およびZr_7Cu_{10}相は、電子線照射下で安定に存在せず、アモルファス化することを報告している [46]。従ってこれらの結晶相は電子線照射下において析出できない。上記の仮定をふまえると、照射により析出可能な結晶相としては、f.c.c.-Cu相、α-Zr相、β-Zr相、ω-Zr相、f.c.c.-Zr_2Cu相および$Zr_{11}Cu_9$相が考えられる。

また、アモルファス相の結晶化には、相安定性の関係のみでなく、原子移動のキネティクスも大きな影響をおよぼす。結晶化における長範囲の拡散は、結晶化を抑制するのに有効であることがよく知られている。結晶化における組成の分配には、長範囲の拡散を必要とする。もしポリモルフィックな結晶化が可能であれば、組成の

Table 3-2 Structures of solid solutions and intermetallic compounds in Zr-Cu binary alloy system.

Phase	Zu/(Zr+Cu)	Phase diagram 1	2	3	Structure data 1	2	3	4	Structure			Lattice constant [nm]	n / unit cell	Relative n / unit cell	Volume [nm³]	Relative volume
α -Zr	1.000	○	○	○	○	○	○		Hexagonal	A3	$P6_3/mmc$	a = 0.3232 c = 0.5147	2	0.333	0.0466	0.401
β -Zr	1.000	○	○	○	○	○	○		b.c.c.	A2	$Im\bar{3}m$	a = 0.35433	2		0.0445	0.384
ω -Zr	1.000				○	○	○		Hexagonal		P6/mmm	a = 0.5039 c = 0.3136	2	0.333	0.0690	0.594
Zr_2Cu	0.667	○	○	○	○	○	○		b.c.t.	$C11_b$	I4/mmm	a = 0.32204 c = 1.11832	6	1.00	0.1160	1.00
						○			Tetragonal			a = 1.592 c = 1.132	150	25.00	2.8690	24.73
								4-1	Hexagonal		$P6_3/mmc$	a = 0.5227 c = 0.8025			0.1899	1.64
								4-2	f.c.c.			a = 0.454			0.0936	0.81
								4-3	QC structure							
Zr_8Cu_5	0.615					○			Orthorombic			a = 1.121 b = 0.7806 c = 0.5641	26	4.33	0.4936	4.26
$Zr_{11}Cu_5$	0.550					○			Cubic			a = 0.421	4	0.67	0.0746	0.64
ZrCu	0.500	○		○	○		○		Cubic	B2	$Pm\bar{3}m$	a = 0.32621	2	0.33	0.0347	0.30
Zr_7Cu_{10}	0.412	○			○	○	○		Orthorombic		Aba2	a = 0.9347 b = 0.9313 c = 1.2675	68	11.33	1.1033	9.51
Zr_2Cu_3	0.400			○			○		Orthorombic		C2cu	a = 1.2632 b = 0.932 c = 0.9326			1.0980	9.47
ε			○													
$Zr_{13}Cu_{24}$	0.351				○				Orthorombic			a = 1.119 b = 0.7912 c = 0.6460	37	6.17	0.5719	4.93
Zr_2Cu_5	0.286			○												
Zr_3Cu_8	0.273	○			○	○	○		Orthorombic		Pnma	a = 0.78693 b = 0.81547 c = 0.99348	44	7.33	0.6407	5.52
δ			○													
$ZrCu_3$	0.250			○												
$Zr_{14}Cu_{51}$	0.233	○			○	○	○		Hexagonal		P6/m	a = 1.12445 c = 0.82816	65	10.83	0.9068	7.82
γ -$ZrCu_4$	0.200		○													
Zr_2Cu_9	0.182	○			○	○			Orthorombic			a = 0.6856 b = 0.6856 c = 0.6882	24	4.00	0.3235	2.79
β			○													
$ZrCu_5$	0.167				○	○	○		Cubic		$F\bar{4}3m$	a = 0.687	24	4.00	0.3242	2.80
Cu	0.000	○		○	○	○	○		f.c.c.	A1	Fm3m	a = 0.36148	4	0.67	0.0472	0.41

Phase Diagram

[1] ASM handbook, vol. 3 Alloy Phase Diagrams, ed. by H. Baker, S.D. Henry, G.M Davidson, M.A. Flemings, L. Kacprzak, H.F. Lampman, W.W. Scot Jr., and R.C Uhl, (Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1999).

[2] Binary alloy phase diagrams, ed. by, T.B. Massalski, J. L. Murray, L.H. Bennett, and H. Baker, (Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1986).

[3] U. Mizutani, Y. Hoshino, and Y. Yamada, Preparation of amorphous alloys (Agne Pub., Tokyo, 1986)

Structure data

[1] ASM handbook, vol. 3 Alloy Phase Diagrams, ed. by H. Baker, S.D. Henry, G.M Davidson, M.A. Flemings, L. Kacprzak, H.F. Lampman, W.W. Scot Jr., and R.C Uhl, (Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1999).

[2] Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases, ed. by P. Villars, and L.D. Calvert (Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1985).

[3] JCPDS

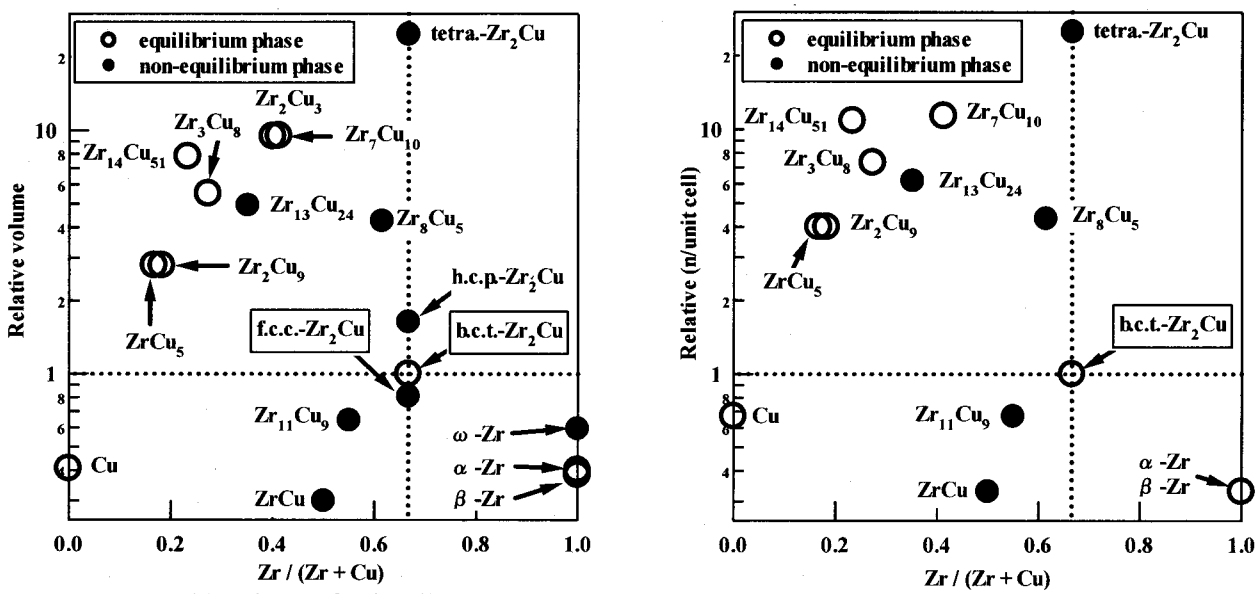
[4-1] J.L. Soubeyroux, N. Claret and J.M. Pelletier, in Mater. Sci. Forum 360-362, 37 (2001).

[4-2] M. Sherif El-Eskandarany, and A. Inoue, Metall. Mater. Trans. A 33, 135 (2002).

[4-3] A. Inoue, T. Zhang, J. Saida, M. Matsushita, M.W. Chen, and T. Sakurai, 1137, 40 (1999).

Table 3-3 Structures of various phases in $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ alloys.

	Structure		Volume [nm³]	Relative Volume	n / unit cell	Relative n / unit
Amorphous	Grass					
QC phase	Icosahedral					
Tetra.-Zr_2Cu			2.8690	24.73	150	25.00
Hex.-Zr_2Cu		$P6_3/mmc$	0.1899	1.64		
b.c.t.-Zr_2Cu	$C11_b$	I4/mmm	0.1160	1.00	6	1.00
f.c.c.-Zr_2Cu			0.0936	0.81		



(a) Volume of unit cell　　(b) The number of constituent atoms in unit cell

Fig. 3-42. Volume of unit cell and the number of constituent atoms in unit cell in Zr-Cu binary alloy.

分配を伴う結晶化より、このタイプの結晶化が選択的に起こると考えられる。Table 3-3 は、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 組成の結晶相の構造に関するデータを示している。B.c.t.-Zr_2Cu 相よりもユニットセルの体積が小さい $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 組成の結晶相として、f.c.c.-Zr_2Cu 相のみが存在する。そのため、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金のアモルファス相に照射を行った場合、ユニットセルの体積が小さく照射に対して安定であり、かつポリモルフィックな変態によって結晶化可能な f.c.c.-Zr_2Cu 相が選択的に結晶化したと考えられる。また、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金および $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ 合金においても、組成の分配が少なくて結晶化可能な f.c.c.-Zr_2Cu 相が選択的に結晶化したと考えられる。Zr 基合金におけるアモルファス相の電子線照射誘起結晶化における相選択は、b.c.t.-Zr_2Cu 相、f.c.c.-Zr_2Cu 相およびアモルファス相の相安定性の関係と、キネティックな効果をもとに説明することが可能である。

4.5 電子線照射による温度上昇

アモルファス相の電子線照射誘起結晶化が上述したメカニズムによるものでなく、単に照射に伴う温度上昇によって誘起された、熱的結晶化によるものではないかという議論がある。金属材料に電子線照射を行っても、金属の極めて高い熱伝導度のために、一般に温度上昇は極めて低い値となる [48]。そのため、通常、電子線照射による温度上昇は無視できる。本研究では、アモルファス相の電子線照射誘起結晶化と熱的結晶化の間に、析出結晶相の相選択、得られる結晶組織の形態および結晶組織の大きさに、著しい違いが確認された。従って、電子線照射による Zr 基合金におけるアモルファス相の結晶化は、照射に伴う温度上昇によって熱的に結晶化した結果ではないことは明らかである。

Kiritani らは [48]、電子線照射による温度上昇効果に関するモデルを提出している。そこで本章の最後に、このモデルを用いて Zr 基合金のアモルファス相における温度上昇の見積もりを行い、照射誘起結晶化が温度上昇によるものではないことを確認する。半径 R、照射ビーム径 r_0、ドースレート J における、電子線照射による温度上昇 Δ T は、熱伝導方程式を解くことにより次式で表される。

$$\Delta T = \alpha \cdot \frac{J \cdot r_0^2}{2 \cdot K} \left\{ \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2} \right) + \ln \frac{R}{r_0} \right\} \qquad \left(r < r_0 \right) \qquad (1)$$

$$\Delta T = \alpha \cdot \frac{J \cdot r_0^2}{2 \cdot K} \ln \frac{R}{r} \qquad \left(r > r_0 \right) \qquad (2)$$

ここで、α は試料中を一つの電子が単位長さを通過する際に電子から試料中に移動する平均熱エネルギー、K は熱伝導度である。α -Fe 相の、AV=2000 kV、照射温度 713 K、$r_0=6\times10^{-6}$ m、$J=9.0\times10^{22}$ m^{-2}、K=48.1 Jm^{-}

$^{1}s^{-1}K^{-1}$ (713 K) の条件における照射では、照射中心部の温度上昇は約 7 K と見積もられている。この結果を用いて、Zr 基アモルファス合金へ照射を行った場合の温度上昇を計算した。なお、計算条件は、$r_0=1\times10^{-6}$ m、$=1.0\times10^{-3}$ m、$J=1.1\times10^{24}$ $m^{-2}s^{-1}$、$K=87$ $Jm^{-1}s^{-1}K^{-1}$ とした。ただし、K は純 Zr 結晶相の 298 K の値を用い、α は前述の α -Fe 相の値を用いて代用した。その結果を Fig. 3-43 に示す。ドースレートは Kiritani らの値より 1 桁以上大きいにもかかわらず、温度上昇は極めて小さい。これは Zr 結晶相の熱伝導度が α -Fe 相のそれより大きいためであり、金属の高い熱伝導により照射による温度上昇が極めて小さくなることに対応している。

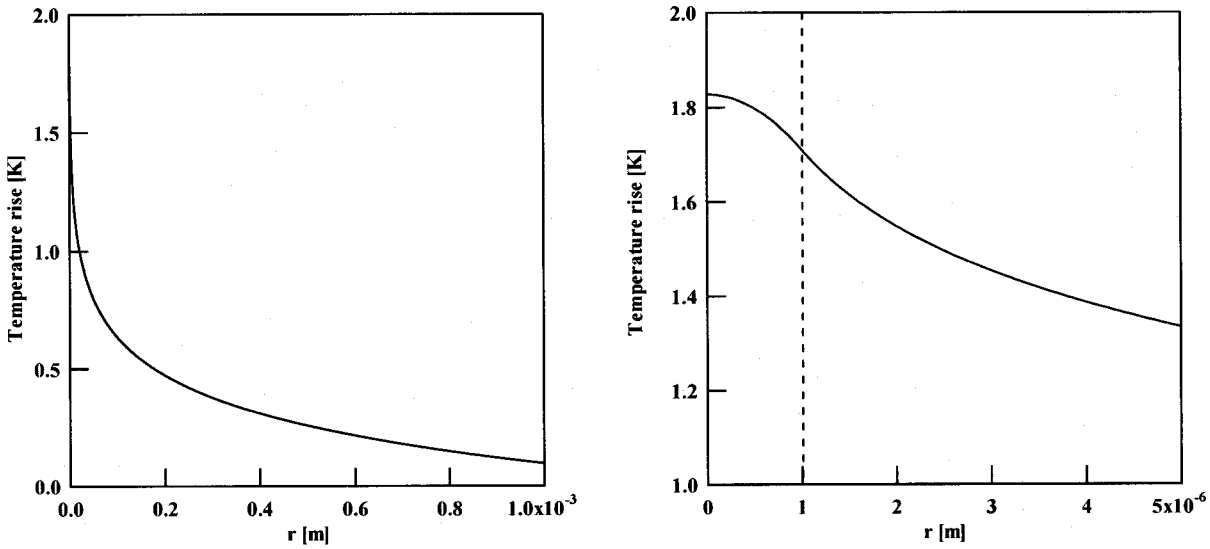


Fig. 3-43. Estimated temperature rise of the amorphous phase in Zr-based alloy under electron irradiation.

5. 結言

本章では、Zr 基アモルファス合金の中でも、熱的安定性が ΔT_x=54 K、89 K、119 K と連続的に異なる、三原則を満足しない $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金、三原則を満足する $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金および $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ 合金を選択し、これら合金におけるアモルファス相の、熱処理および電子線照射に伴う、構造および組織変化について調べた。得られた知見を以下に列記する。

(1) $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金および $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ 合金のいずれも、アモルファス相の熱処理により b.c.t.-Zr_2Cu 相が析出した。$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金ではポリモルフィックに結晶化したのに対し、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ および $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ 合金では組成の分配を伴い結晶化した。組成の分配の有無よって、結晶化組織は大きな影響を受けた。アモルファス相の熱的結晶化に伴う、ナノ結晶およびナノ準結晶組織の形成は認められなかった。

(2) $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金および $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ 合金のアモルファス相は、103 K から 298 K の温度範囲における電子線照射下において安定に存在しなかった。電子線照射により、アモルファス相の結晶化が促進された。

(3) アモルファス相の電子線照射誘起結晶化により、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金および $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ 合金のいずれにおいても、熱力学的には準安定相である f.c.c.-Zr_2Cu 相が析出した。照射下において、熱力学的平衡相である b.c.t-Zr_2Cu 相の形成は認められなかった。アモルファス相への電子線照射によって、f.c.c.-Zr_2Cu ナノ結晶がアモルファス相中に分散したナノ結晶組織が形成された。電子線照射誘起結晶化と熱処理による結晶化では、その相選択および得られる結晶組織の大きさに、大きな違いがあることが明らかとなった。

(4) B.c.t.-Zr_2Cu 相は電子線照射下で安定に存在せず、電子線照射によって二段の相変態が誘起された。一段目の変態では、b.c.t.-Zr_2Cu 相のアモルファス化が起こった。二段目の変態では、メルトスパンアモルファス相に照射を行った場合と同様、アモルファス相から f.c.c.-Zr_2Cu 相が析出した。

(5) アモルファス相の電子照射誘起結晶化は、「電子線照射による原子はじき出し効果に伴うアモルファス相中の原子拡散の促進」と「結晶相の電子線照射に対する安定性」の二つの因子により支配されることを新たに提案した。

(6) Zr基合金におけるアモルファス相の電子線照射誘起結晶化は、「高加速電圧を用いた電子線照射による、アモルファス相中の原子拡散の促進」と「f.c.c.-Zr_2Cu結晶相の電子線照射に対する高い安定性」が原因であると考えられた。

参考文献

[1] A. Inoue, in Bulk amorphous alloys, (Trans. Tech Pub., Zurich, 1998).
[2] A. Inoue, C. Fan, J. Saida, and T. Zhang, Sci. Tech. Adv. Mater. 1, (2000), 73.
[3] 大貫正秀、井上明久、山口哲夫、南口治義、岩田幸一：まてりあ、38(3), 251 (1999).
[4] H. Kakiuchi, A. Inoue, M. Onuki, T. Yoshishige, and T. Yamaguchi, Mater. Trans. JIM 42, 678 (2001).
[5] J. Eckert, N. Mattern, M. Zinkevitch, and M. Seidel, Mater. Trans. JIM 39, 623 (1998).
[6] A. Inoue, T. Zhang, J. Saida, M. Matsushita, M.W. Chen, and T. Sakurai, Mater. Trans. JIM 40, 1137 (1999).
[7] A. Inoue, T. Zhang, J. Saida, M. Matsushita, M.W. Chen, and T. Sakurai, Mater. Trans. JIM 40, 1181 (1999).
[8] M.W. Chen, T. Zhang, A. Inoue, A. Sakai, and T. Sakurai, Appl. Phys. Lett. 75, 1697 (1999).
[9] A. Inoue, T. Zhang, M.W. Chen, and T. Sakurai, Mater. Trans. JIM 1382, 40 (1999).
[10] J. Saida, M. Matsushita, A. Inoue, and T. Sakurai, Appl. Phys. Lett. 75, 3497 (1999).
[11] A. Inoue, T. Zhang, J. Saida, M. Matsushita, and T. Sakurai, Appl. Phys. Lett. 76, 967 (2000).
[12] J.L. Soubeyroux, N. Claret, and J.M. Pelletier, Mater. Sci. Forum 360-362, 37 (2001).
[13] M. Sherif El-Eskandarany, and A. Inoue, Metall. Mater. Trans. A 33, 135 (2002).
[14] A. Inoue, D. Kawase, A.P. Tsai, T. Zhang, and T. Masumoto, Mater. Sci. Eng. A 178, 255 (1994).
[15] J. Saida, M. Matsushita, K. Yaoita, and A. Inoue, Mater. Trans. JIM 40, 1117 (1999).
[16] S. Wei, B. Ding, T. Lei, and Z. Hu, Mater. Lett. 37, 263 (1998).
[17] ASM handbook, vol. 3 Alloy Phase Diagrams, ed. by H. Baker, S.D. Henry, G.M Davidson, M.A. Flemings, L. Kacprzak, H.F. Lampman, W.W. Scot Jr., and R.C. Uhl, (Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1999).
[18] Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases, ed. by P. Villars, and L.D. Calvert (Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1985).
[19] W. Kulz, and D.J. Fisher, in Fundamentals of solidification, (Trans. Tech. Pub., Netherlands, 1992).
[20] C.V. Tompson, and F. Spaepen, Acta Metall. 31, 2021 (1983).
[21] W. Ostwald, Z. Phys. Chem. 22, 289 (1897).
[22] G. Caginalp, Arch. Rat. Mech. Anal. 92, 205 (1986).
[23] A.A. Wheeler, W.J. Boettinger, and G.B. McFadden, Phys. Rev. A 45, 7424 (1992).
[24] 石野埜：照射損傷、東京大学出版会、東京、1979.
[25] M.J. Markin, Phil. Mag. 18, 637 (1968).
[26] A. Wolfenden, Rad. Eff. 21, 197 (1973).
[27] M. Kiritani, N. Yoshida, and H. Tanaka, J. Phys. Soc. Jpn. 36, 720 (1974).
[28] H.M. Simpson, and R.L. Chaplin, Phys. Rev. 185, 958 (1969).
[29] P. Jung, R.L. Chaplin, H. Fenzl, K. Leichelt, and P. Wombacher, Phys. Rev. B 8, 553 (1973).
[30] M. Kiritani, N. Yoshida, H. Tanaka, and Y. Maehara, J. Phys. Soc. Jap. 38, 1677 (1975).
[31] K. Urban, Phys. Stat. Solid A 4, 761 (1971).
[32] A. Bourret, Phys. Stat. Solid A 4, 813 (1971).
[33] D.I.R. Norris, Phil. Mag. 26, 135 (1971).
[34] P. Lucasson, and R.M. Walker, Phys. Rev. 127, 485 (1962).
[35] L.M. Howe, D. Phillips, H. Zou, J. Forster, R. Siegele, J.A. Davis, A.T. Motta, J.A. Faldowski, and P.R. Okamoto, Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B 118, 663 (1996).
[36] M. Sherif El-Eskandarany, and A. Inoue, Metall. Mater, Trans. A 33, 135 (2002).
[37] H.J. Matzka, and J.L. Whitton, Can. J. Phys. 44, 995 (1966).
[38] S. Takayama, J. Mater. Sci. 11, 164 (1976).
[39] J.L. Brimhall, H.E. Kissinger, and L.A. Charlot, Rad. Eff. 77, 237 (1983).
[40] H.M. Naguib, and R. Kelly, Rad. Eff. 25, 1 (1975).

[41] 坂田孝夫、森博太郎、藤田廣志：日本セラミックス協会学術論文誌、97, 295 (1989).
[42] 坂田孝夫、森博太郎、藤田廣志：日本セラミックス協会学術論文誌、97, 1379 (1989).
[43] H. Mori, T. Sakata, H. Fujita, and H. Inui, Phil. Mag. Lett. 61, 49 (1990).
[44] T. Sakata, H. Mori, and H. Fujita, Acta Metall. 39, 817 (1991).
[45] H. Mori, and H. Fujita, in Proc. Int. Symp. Non-Equillibrium Solid Phases of Metals and alloys, 14-17, Kyoto, (JIM, Sendai, 1988), pp. 93.
[46] H. Mori, and H. Fujita, Suppl to Trans JIM 93, 29 (1988).
[47] U. Mizutani, Y. Hoshino, and Y. Yamada, in Preparation of amorphous alloys (Agne Pub., Tokyo, 1986), pp. 138.
[48] M. Kiritani, K. Yoshida, and H. Fujita, in Proceedeings of Fifth International Conference on High Voltage Electron Microscopy, edited by T. Imura, H. Hashimoto (Japanese Society of Electron Microscopy, Tokyo, 1977), pp. 501.

第 4 章　Fe 基アモルファス合金の結晶化に伴う構造および組織変化

1. 緒言

本章では、前章に引き続いて、アモルファス相の熱処理および電子線照射に伴う構造および組織変化に関する研究の一環として、Fe 基 Fe-Zr-B アモルファス合金における研究結果について述べる。低 B 濃度 Fe-Zr-B 合金 (B=0.0 at.%B ～ 5.0 at.%B 程度) は、アモルファス相の熱処理により、熱的安定性の高い α -Fe ナノ結晶合金を形成し、これが極めて良好な軟磁性を有することが知られている [1-3]。Fig. 4-1 は、様々な Fe 基合金の飽和磁化 - 透磁率の関係図である。Fe-M-B(M=Zr, Nb, Hf) ナノ結晶合金 (NANOPERM) は、従来から使用されているフェライト、ケイ素鋼板、Fe 基あるいは Co 基アモルファス合金 (METGLASS) では実現できない極めて高い軟磁気特性を有し、その特性は、Fe-Si-B-Nb-Cu ナノ結晶合金 (FINEMET) に匹敵するかあるいはそれを上回ることがわかる [4]。このため、低 B 濃度 Fe-Zr-B 合金における、アモルファス相の結晶化と軟磁気特性に関する研究が勢力的に行われている。一方、この Fe-Zr-B 合金は、B 濃度の増加により極めて熱的安定性が増加し、高 B 濃度合金 (B=20.0 at.%B 程度) では、Δ T_x=70 K 近い過冷液体域を有する金属ガラス合金が形成される。1997 年に高 B 濃度 Fe-M-B 合金において、組成の最適化によりバルクアモルファスの作製が可能であることが報告され、これと同時にバルクアモルファス材が良好な軟磁気特性を有することが見出された [5,6]。この発見以後、高 B 濃度 Fe-Zr-B 合金において、熱的安定性の向上とバルクアモルファス化およびバルク材の軟磁気特性に関する研究が行われている。Fe-Zr-B 合金は、軟磁性アモルファス合金のなかでも、現在最も活発な研究がなされている合金の一つであると言っても過言ではない。

本章ではこの Fe-Zr-B 基アモルファス合金のうち、Δ T_x=0 K の低 B 濃度 $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ アモルファス合金、および Δ T_x=71 K の高 B 濃度 $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ 合金を選択し、これらのアモルファス相における熱処理および電子線照射に伴う構造および組織変化について調べた。

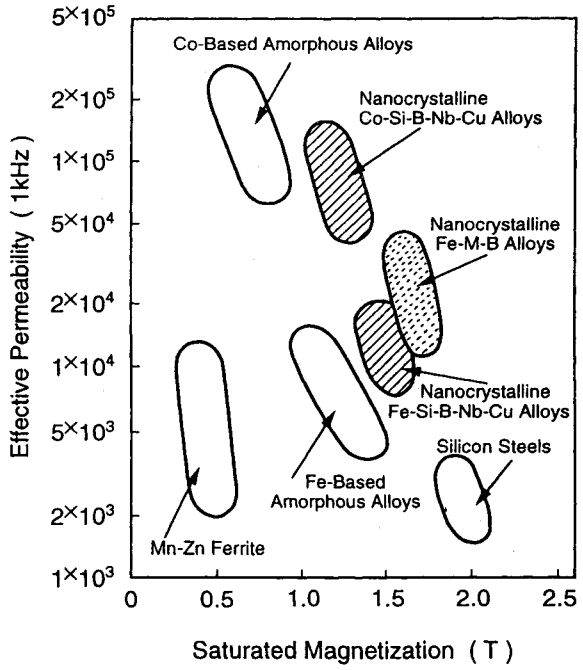


Fig. 4-1. Magnetization-permeability relationship for various soft magnetic alloys.

2. 実験方法

熱処理および電子線照射による構造変化は、第二章で述べたと同様の方法により作製したメルトスパンリボン試料を用いて調べた。

熱処理および熱分析は、第三章で述べた Zr 基合金の場合と同様の方法で行った。

電子線照射は、超高圧電子顕微鏡 (HITACHI、H-3000) を用いておこなった。第三章にて、照射誘起結晶化が加速電圧よりも照射温度に大きく依存する傾向が認められた。そこで、電子線照射条件は、加速電圧 2000 kV 一定とし、照射温度は 103 K から 298 K の範囲で行った。ドースレートは $3.3x10^{23}$ $m^{-2}s^{-1}$ から $8.3x10^{24}$ $m^{-2}s^{-1}$ の条件で行った。照射に伴う構造および組織変化は、超高圧電子顕微鏡を用いた BF イメージと SAD パター

ンにより、その場観察した。またメルトスパン材、熱処理材および照射材の構造および組織は、Cu-K α線を用いたX線回折法(理学、RINT-2000)、透過型電子顕微鏡(TEM、JEM-3010、加速電圧300 kV)、高分解能電子顕微鏡(HREM、JEM-2010、加速電圧200 kV)を用いた電子顕微鏡法により調べた。

3. 結果

3.1 $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ アモルファス合金

3.1.1 アモルファス相の熱処理に伴う構造および組織変化

$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ メルトスパン材は、結晶性を有さない良好なアモルファス単相試料であり、そのΔ T_x は0 Kである。つまり過冷液体域を示さないアモルファス合金である。Fig. 4-2に $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ アモルファス材のDTA曲線を示す。DTA曲線は融点(T_m)以下で、二段のシャープな結晶化に伴う発熱ピークを示した。結晶化前(T_x)に、ガラス転移に伴う吸熱および過冷液体域の存在は確認されない。これは、アモルファス相から直接結晶化が起こることを示している。熱処理により析出する結晶相の同定を行うため、DTA曲線のA、BおよびC点で焼き入れした試料を作製し、そのXRDパターンを調べた。その結果をFig. 4-3に示す。メルトスパン材では、アモルファス相特有のブロードな回折ピークが2 θ =45° 付近に観察されるのみで、結晶相に起因する回折ピークは観察されない。一段目ピーク後に焼きいれた試料(A)では、α-Fe相に対応する回折ピークのみが観察された。α-Fe相の回折ピークの半値幅は非常にブロードであった。DTAにおけるアモルファス相の結晶化は、アモルファス相から直接α-Fe相が析出し、大部分がα-Feナノ結晶相から構成されるナノ結晶組織が形成されることを示している。二段目ピーク後に焼きいれた試料(B)は、α-Fe相のみでなく、cubic-Fe_2Zr相、hexagonal-Fe_2Zr相およびFe_3Zr相の析出も観察された。低B濃度Fe-Zr-B合金におけるアモルファス相の結晶化は、熱分析、XRDおよびTEM観察の結果から、明瞭な二段に分かれることが報告されている[1-3,7]。一次結晶化では、アモルファス相からα-Fe相が析出し、α-Feナノ結晶と、ZrおよびBが濃化した残留アモルファス相とからなるナノ結晶組織が形成される。ただし、この残留アモルファス相の量は非常に微量であり、XRDパターンではこの相に起因するブロードなピークは見られない。HREM観察により、はじめてその存在が確認される。二次結晶化では、残留アモルファス相からcubic-Fe_2Zr相、hexagonal- Fe_2Zr相およびFe_3Zr相などのFe-Zr化合物相がポリモルフィックに形成する。その結果、α-Fe相とFe-Zr化合物相からなる多相結晶組織が形成される。Fig. 4-3の結果は、従来の報告と一致する。すなわち、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ アモルファス材のDTAにおける結晶化は

$$\text{Amorphous} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{residual amorphous}$$
$$\rightarrow \alpha\text{-Fe} + Fe_2Zr + Fe_3Zr$$

により進行することがわかる。1423 Kまで焼入れ温度が増加する(C)と、Fe_2Zr相はFe_3Zr相へと置き換わる傾向を見せた。これは$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金の平衡結晶相が、主にα-Fe相とFe_3Zr相から構成されることを示している。

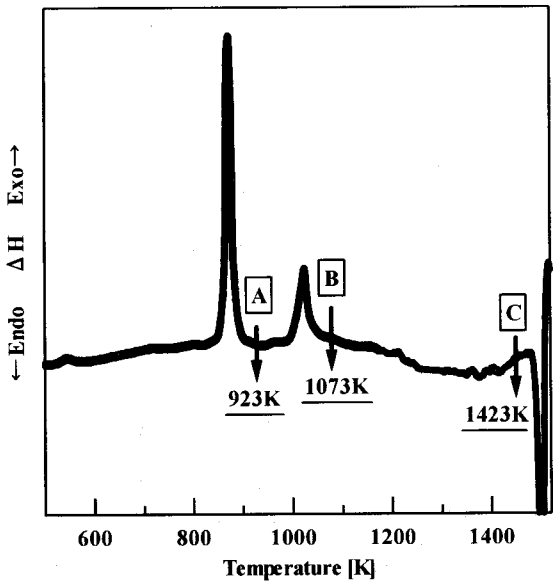


Fig. 4-2. DTA curve of $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ amorphous alloy as melt-spun.

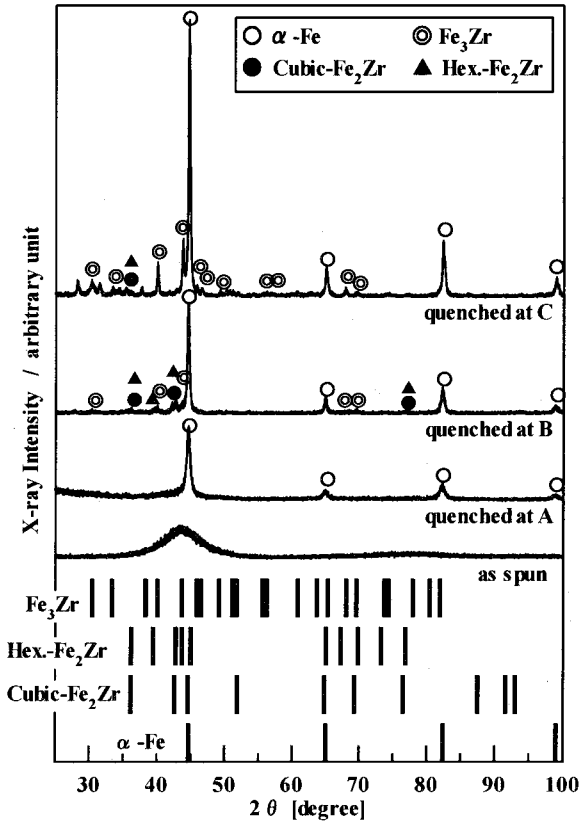


Fig. 4-3. XRD patterns of $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ amorphous alloy as melt-spun and quenched at A, B and C during DTA measurement shown in Fig. 4-2.

Fig. 4-4 に $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ アモルファス材の TTT-Diagram を示す。過冷液体域は存在せず、アモルファス相から直接結晶化がおこる。等温熱処理においても、DTA による等速昇温により形成が認められた、一次結晶化組織および二次結晶化組織と同様の結晶組織が形成された。一次結晶化材、および二次結晶化材の組織について調べるため、Fig. 4-4 の A および B に示す試料の TEM 観察を行った。Fig. 4-5 にこれら試料の XRD パター

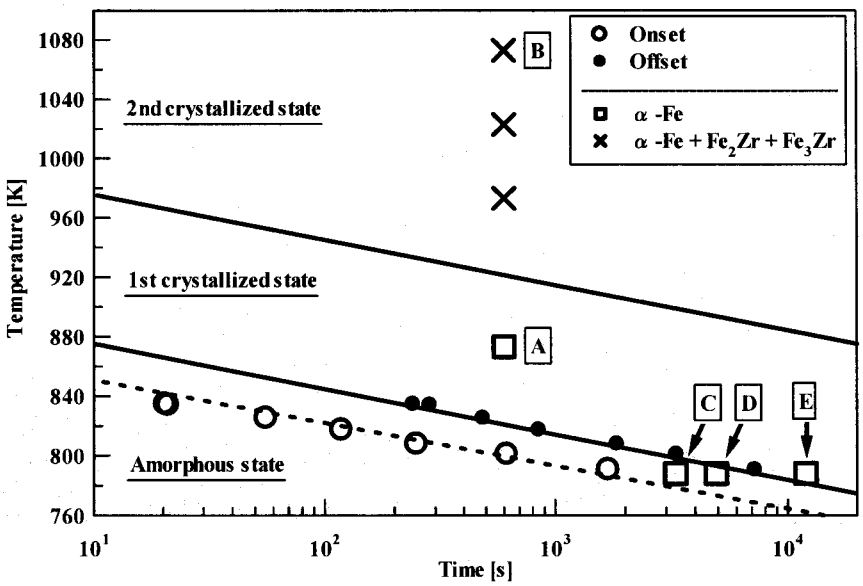


Fig. 4-4. TTT diagram of $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ amorphous alloy constructed by isothermal annealing in DSC furnace.

ンを、Fig. 4-6 に TEM 観察による BF イメージと SAD パターンを示す。XRD パターンは、DTA における結晶化の結果と一致する。一次結晶化後試料 (a, c) では、結晶粒径が約 20 nm の均一な α -Fe 相からなるナノ結晶組織が形成される。二次結晶化試料 (b, d) では、結晶粒径が約 50 nm の、α -Fe 相、Fe_2Zr 相および Fe_3Zr 相からなる多相結晶組織が形成されている。α -Fe 相の結晶粒径は、化合物の析出に伴い増加し、二次結晶化材ではもはやナノ結晶組織は形成されなかった。

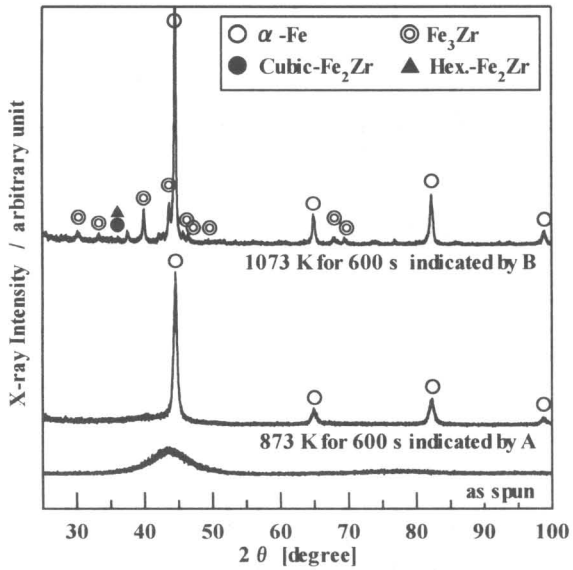


Fig. 4-5. XRD patterns of $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ amorphpus alloy as melt-spun and annealed at 873 K and 1073 K for 600 s.

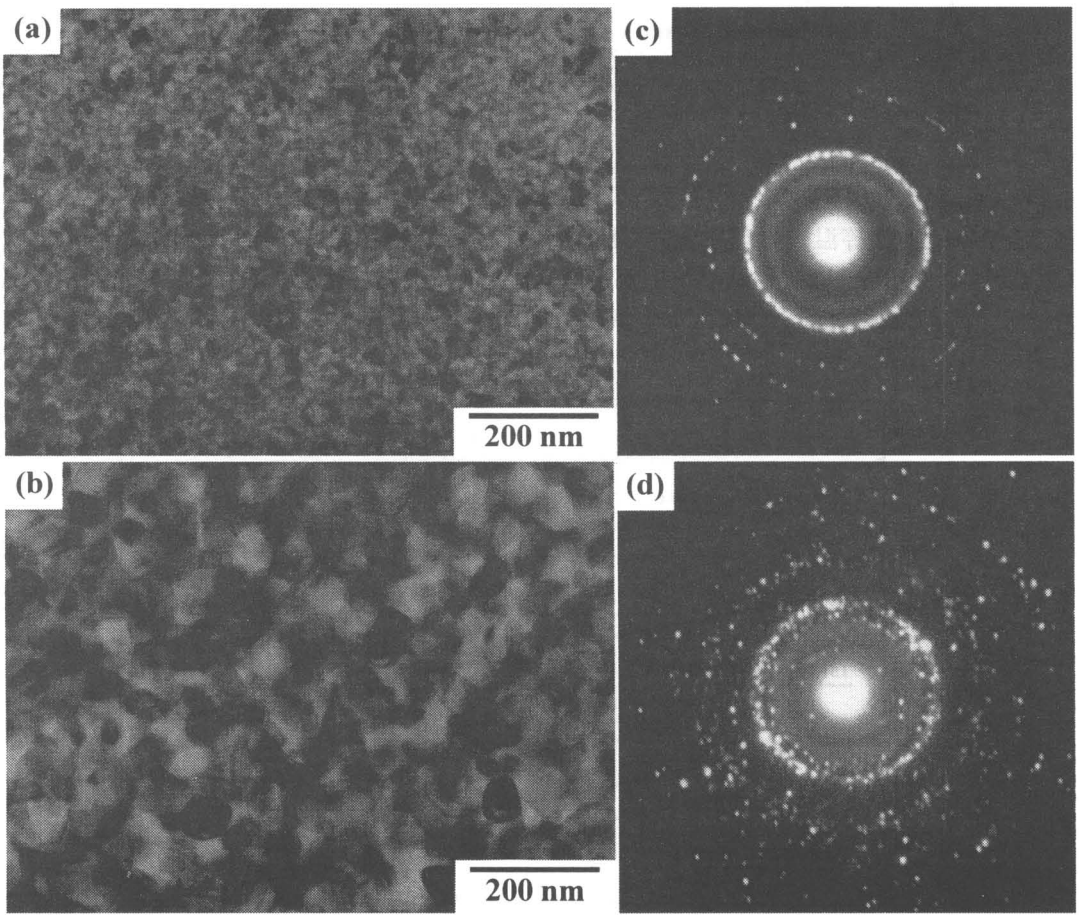
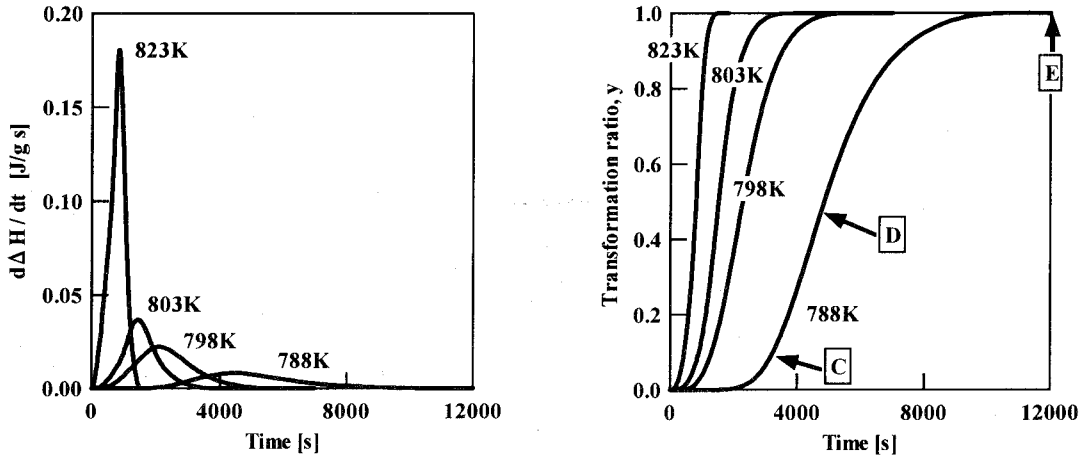


Fig. 4-6. Typical TEM microstructures and corresponding SAD patterns of first crystallized specimen (a, c) and second crystallized specimen (b, d) in $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ amorphous alloy. The first crystallized specimen was prepared by thermal annealing at 873 K for 600 s whose condition is indicated by A in Fig. 4-4 and second crystallized specimen was prepared by thermal annealing at 1073 K for 600 s whose condition is indicated by B in Fig. 4-4, respectively.

等温熱処理に伴うナノ結晶化について調べるため、DSCによる等温測定を行った。その結果をFig. 4-7に示す。DSC曲線(a)はショルダーのない単一ピークを示す。DSC曲線における発熱量から算出した変態率曲線を(b)に示す。アモルファス相からα-Fe相が析出する一次結晶化は、S字曲線に従う変態であった。これは、結晶化が核生成・成長機構により進行していること示している。一次結晶化に伴う組織変化について調べるため、788 Kの熱処理温度で、Fig. 4-7における等温結晶化曲線のC、DおよびEの条件で熱処理した試料を作製した。この条件はFig. 4-4に示すTTT-DiagramのC、DおよびEに対応する。これら試料のBFイメージおよびSADパターンをFig. 4-8に示す。$3.3x10^3$ s熱処理材(a, d)では、アモルファス相中に10 nmオーダーのナノ結晶が析出している様子が確認される。熱処理時間が増加しても(b, e)ナノ結晶相の成長は確認されず、ナノ結晶相の量が増加するのみであった。これは、結晶化の進行が、結晶相の成長よりも、新たなナノ結晶相の形成によって進行することを示している。結果として、大部分がα-Feナノ結晶からなるナノ結晶組織(c, f)が形成される。



(a) DSC curve　　(b) Transformation ratio, y

Fig. 4-7. Changes in the DSC curves due to crystallization and the transformation ratio y from glassy phase to crystalline phase with isothermal annealing time at various temperature in $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ amorphous alloy.

3.1.2 アモルファス相の電子線照射に伴う構造および組織変化

Fig. 4-9に、アモルファス相に、照射温度298 K、AV=2000 kV、DR=$1.7x10^{24}$ $m^{-2}s^{-1}$で電子線照射した結果を示す。(a, e)は照射前試料、(b, f)、(c, g)および(d, h)はそれぞれ電子線照射量を連続的に変化させた場合の、BFイメージおよびSADパターンである。電子線照射量$5.6x10^{26}$ m^{-2}のBFイメージ(b)では、照射中央部に約10 nmオーダーの、白黒の粒状コントラストの出現が認められる。これに対応して、SADパターン(f)では、アモルファス相に起因するハローリングだけでなく、ナノ結晶相の析出に伴うデバイリングの出現が確認される。これは、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金のアモルファス相は、298 K、2000 kVの照射条件における電子線照射下で安定に存在せず、電子線照射によってアモルファス相の結晶化が促進されることを示している。電子線照射量の増加に伴い、BFイメージでは、白黒のコントラストを示す領域が拡大する。しかし斑点状コントラストの大きさに明瞭な変化は見られない。一方、SADパターンでは、ハローリングの強度の減少と、それに対応してデバイリングの強度上昇が確認される。照射に伴いアモルファス相の結晶化が進行するが、結晶組織の粗大化は起こらない。結果として、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金のアモルファス相の照射誘起結晶化により、ナノ結晶組織が形成される。$2.0x10^{27}$ m^{-2}照射を行った試料のSADパターン(h)に見られるデバイリングから結晶相の同定を行った結果、α-Fe相以外のナノ結晶相の析出が確認された。そこで、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金におけるアモルファス相の照射誘起結晶化をより詳細に調べるため、ドースレートを半分にした、照射温度298 K、AV=2000 kV、DR=$7.5x10^{23}$ $m^{-2}s^{-1}$の条件にて電子線照射を行った。その結果をFig. 4-10に示す。$4.5x10^{26}$ m^{-2}照射を行った試料のSADパターン(d)では、二本のデバイリングの出現が確認される。このデバイリングは、アモルファス相の第一ハローリングおよび第二ハローリングのピーク位置とは異なる位置に出現する。この結晶の析出に伴い、BFイメージ(a)では、もはやアモルファス単相に対応する均一なコントラストは見られなくなる。$1.4x10^{27}$ m^{-2}照射を行うとさらに結晶化が

進行する。SADパターン(e)では、(d)で観察された二本のデバイリングの強度がさらに増加するとともに、新たなデバイリングの出現も観察される。このデバイリングは、α-Fe相とcubic-Fe_2Zr相によるものであると同定された。また、(d)で観察される二本のデバイリングの位置は、(e)のSADパターンから存在の確認されたcubic-Fe_2Zr相の(220)、(422)回折ピークに対応した。従って、$4.5x10^{26}$ m^{-2}照射を行った試料(b, e)ではcubic-Fe_2Zr相が析出していると考えられた。

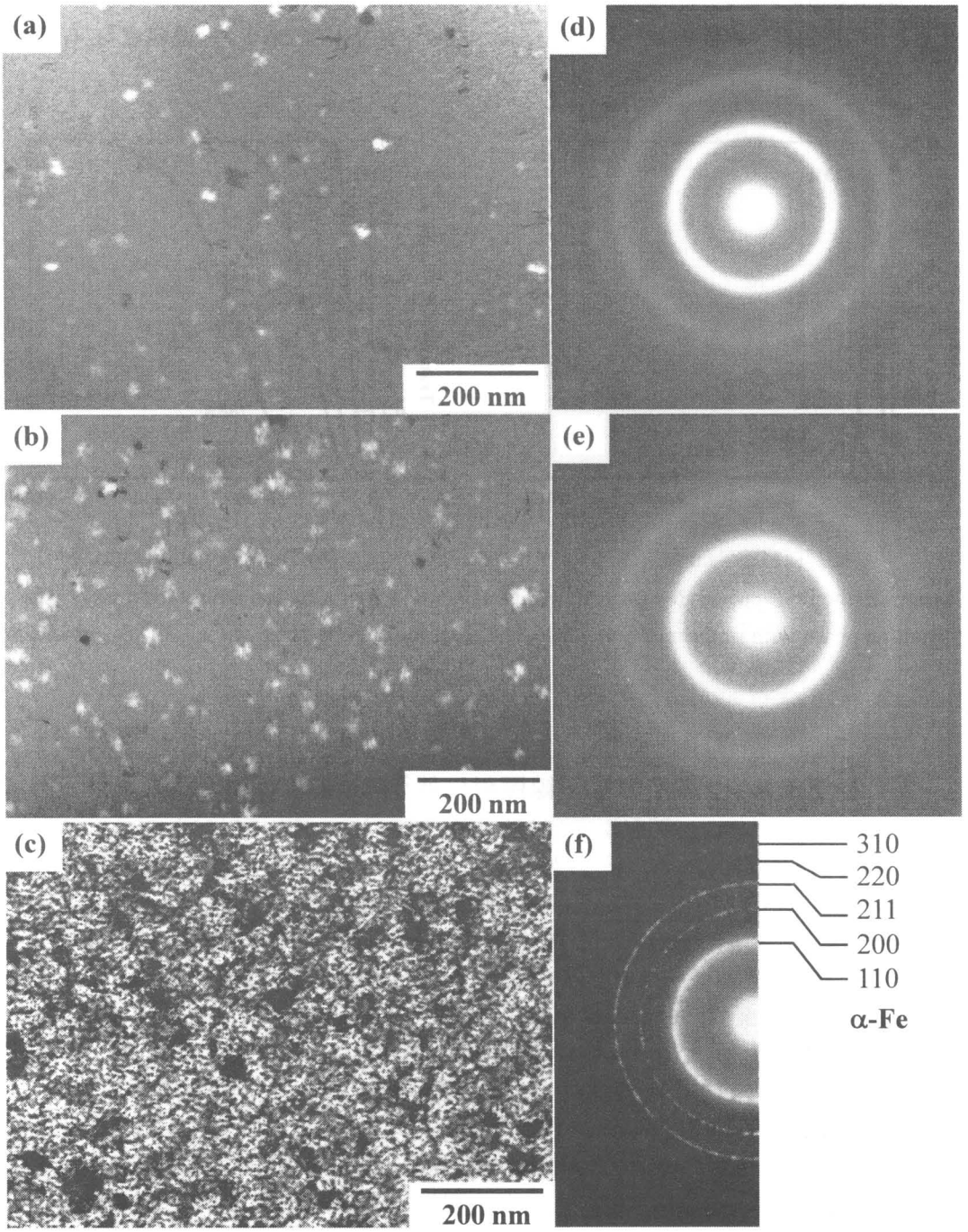


Fig. 4-8. Change in TEM microstructures and the corresponding SAD patterns of $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ amorphous alloy during thermnal annealing at 788 K. (a, d) $3.3x10^3$ s indicated by C in Fig. 4-7, (b, e) $4.92x10^3$ s ndicated by D in Fig. 4-7, (c, f) $1.2x10^4$ s indicated by E in Fig. 4-7.

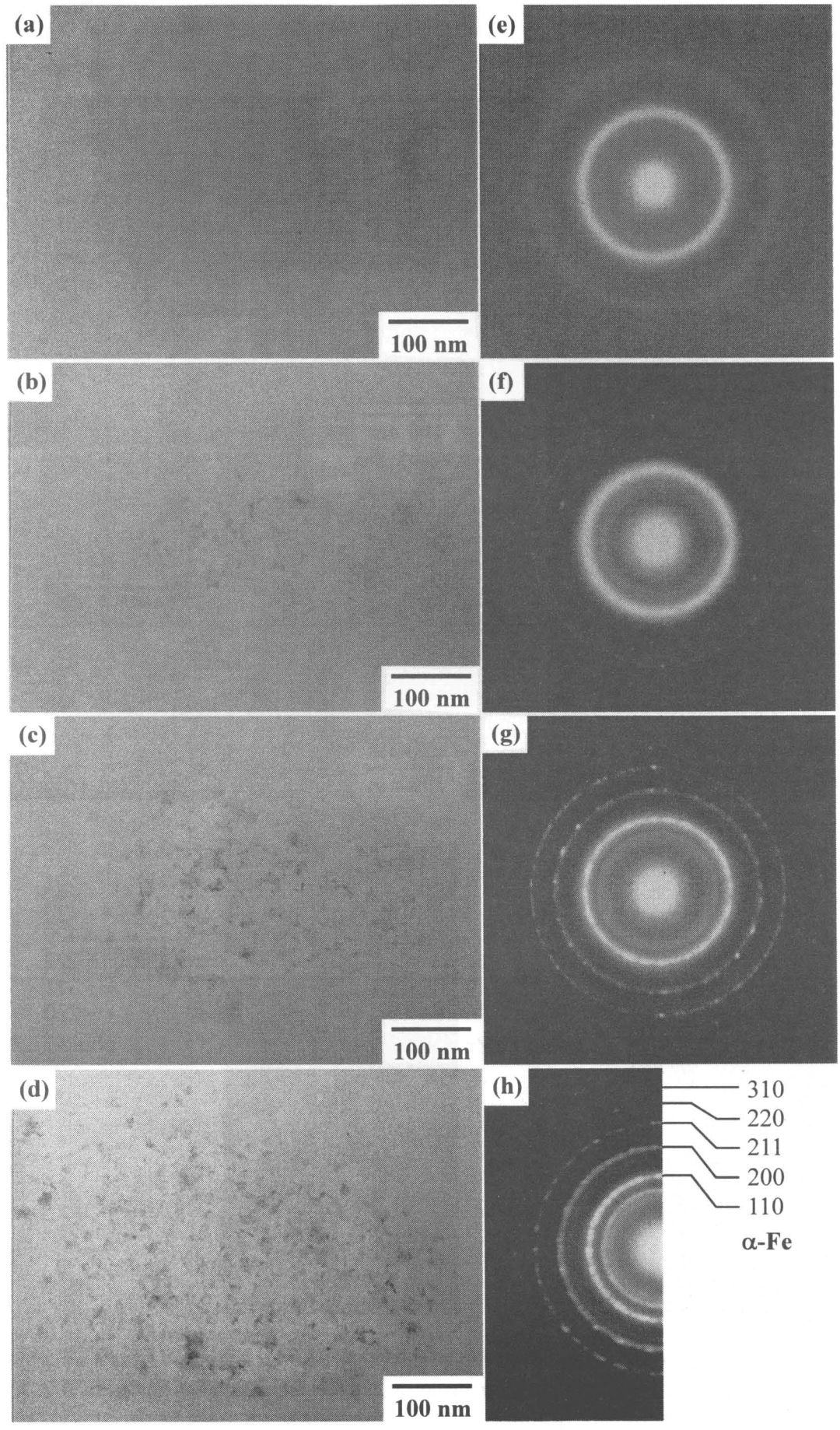


Fig. 4-9. Change in TEM microstructures and corresponding SAD patterns of $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ amorphous alloy during electron irradiation at 298 K at an acceleration voltage of 2000 kV for various dose density. (a, e) as melt-spun, (b, f) 5.1×10^{26} m^{-2}, (c, g) 1.0×10^{27} m^{-2}, (d, h) 2.0×10^{27} m^{-2}.

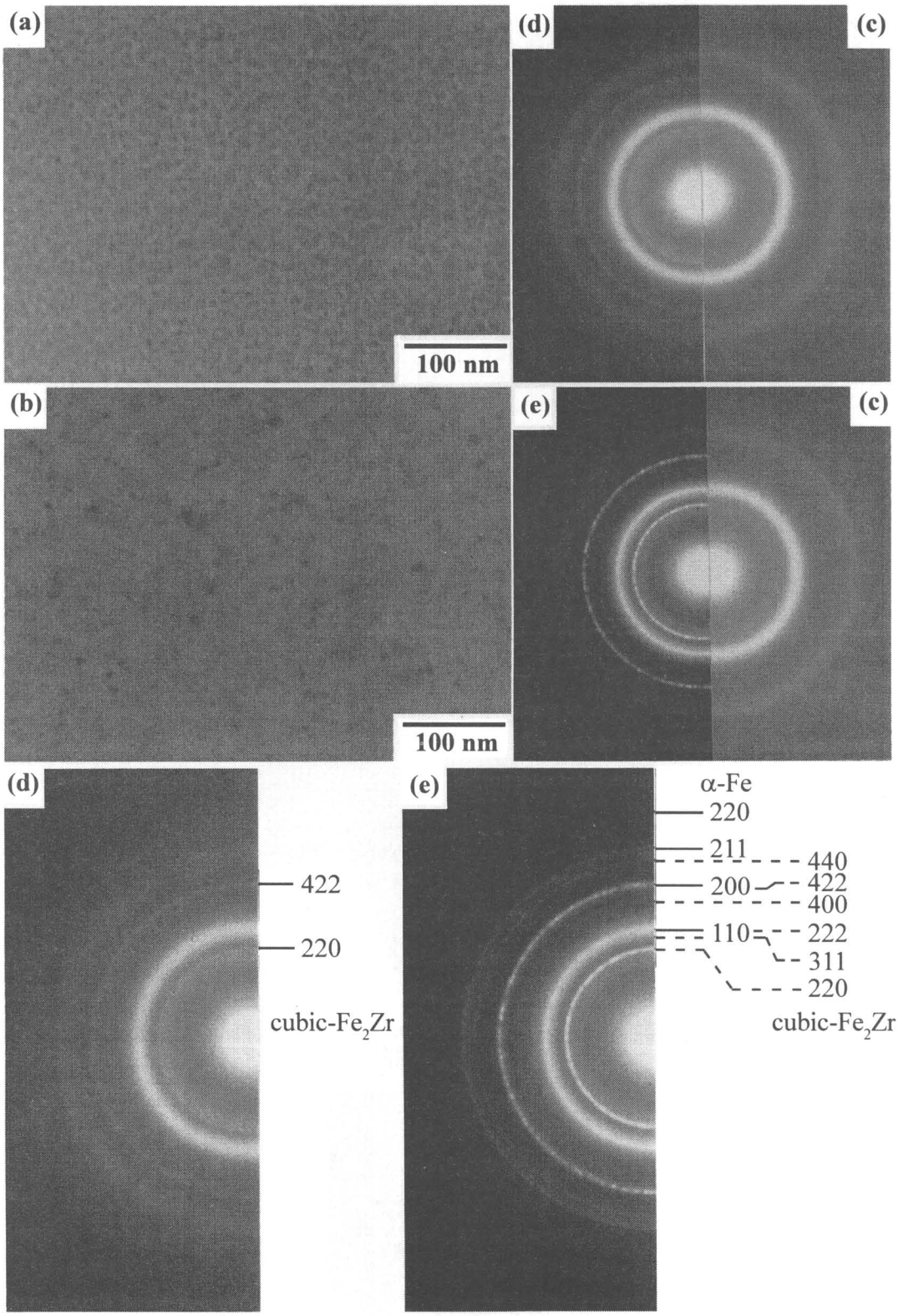


Fig. 4-10. Change in TEM microstructures and corresponding SAD patterns of $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ amorphous alloy during electron irradiation at 298 K at an acceleration voltage of 2000 kV. (a, d) 4.5×10^{26} m^{-2}, (b, e) 1.4×10^{27} m^{-2}, (c) as melt-spun.

Fig. 4-11 に、アモルファス相に $1.4x10^{-27}$ m^{-2} 照射を行った試料の HREM イメージを示す。アモルファスマトリックス中に 5 nm ～ 10 nm 程度の大きさを有する、結晶相に対応する格子縞を持った領域が観察される。A および B はそれぞれ、α -Fe 相と cubic-Fe_2Zr 相を示している。結晶相の同定は、格子縞の間隔とその幾何学から行った。それぞれの結晶格子イメージの方向はランダムであり、これは、それぞれの結晶相がアモルファス相からランダムに析出していることを示している。

以上の結果から、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ 合金におけるアモルファス相の電子線照射誘起結晶化挙動は、照射温度 298 K、AV=2000 kV の条件では

$$\text{Amorphous} \rightarrow \text{cubic-}Fe_2Zr + \text{Amorphous}$$
$$\rightarrow \text{cubic-}Fe_2Zr + (\text{cubic-}Fe_2Zr + \alpha\text{ -Fe})$$

と記述される。この照射誘起結晶化は、熱処理による結晶化のように明瞭な二段の結晶化を示さない。結晶化の大部分はα -Fe 相と cubic-Fe_2Zr 相の同時析出の形で進行し、このうち cubic-Fe_2Zr 相の析出がじゃっかん先行して起こっていると考えられる。

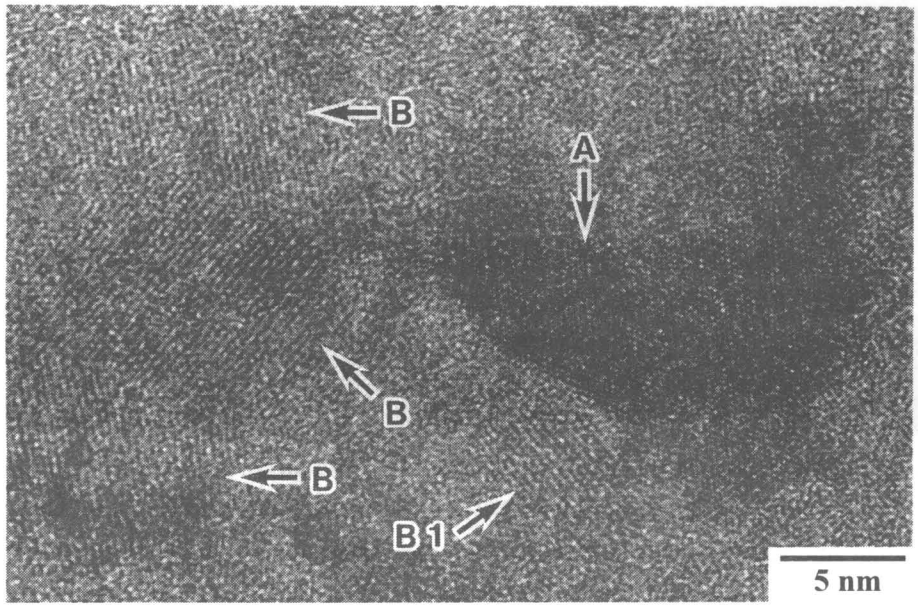


Fig. 4-11. HREM image of $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ amorphous alloy electron irradiated at 298 K at an acceleration voltage of 2000 kV for $1.4x10^{27}$ m^{-2}. A and B represent α-Fe and cubic-Fe_2Zr phase which identified from the fringe spacing and geometry of cross-fringe image, respectively.

3.1.3 結晶相の電子線照射に伴う構造および組織変化

$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ 合金のアモルファス相を熱処理すると、一次結晶化材としてα -Fe 相と残留アモルファス相からなるナノ結晶組織が、二次結晶化材としてα -Fe + Fe_2Zr + Fe_3Zr 相の多相結晶組織が形成される。これら析出結晶相の照射に対する安定性について評価するために、一次結晶化材および二次結晶化材へ、照射温度 298 K、AV=2000 kV、DR=$1.7x10^{24}$ $m^{-2}s^{-1}$ の条件で、電子線照射量が $3.0x10^{27}$ m^{-2} に達するまで照射を行った。一次結晶化材、二次結晶化材は、それぞれ 673 K と 873 K で 600 s 熱処理行うことにより作製した。熱処理条件は、Fig. 4-4 の A と B にそれぞれ対応する。

一次結晶化材における照射結果を、Fig. 4-12 に示す。照射による BF イメージ (a, b) の明瞭な変化は見られない。一方、SAD パターン (c, d) では、α -Fe 相の (110) に対応するデバイリングの内側に、新たなデバイリングの出現が認められる。このデバイリングは、Fe_2Zr 相および Fe_3Zr 相によるものと考えられた。この結果は、α -Fe 相は電子線照射に対して安定に存在すること、残留アモルファス相が、電子線照射により Fe_2Zr 相および Fe_3Zr 相として結晶化することを示している。Fig. 4-13 は、二次結晶化材に照射を行った結果である。BF イメージ (a, b) では、照射に伴い各結晶粒の内側に、さらに微細なコントラストが出現する。これに対応して、SAD パターン (c, d) では、デバイリングの出現が認められる。デバイリングは、α -Fe 相、Fe_2Zr 相および Fe_3Zr 相によるものと同定された。こ

れは、電子線照射によって、α-Fe相、Fe_2Zr相およびFe_3Zr相の微細化が起こっていることを示している。この組織の微細化は、照射により結晶相中に導入された欠陥の回復によるものと考えられる。照射により導入された欠陥の蓄積に伴う、結晶相のアモルファス化は見られなかった。

以上の結果から、α-Fe相、Fe_2Zr相およびFe_3Zr相は照射下で安定に存在することが確認された。また、これらの結晶相は、電子線照射に伴い微細化することが明らかとなった。

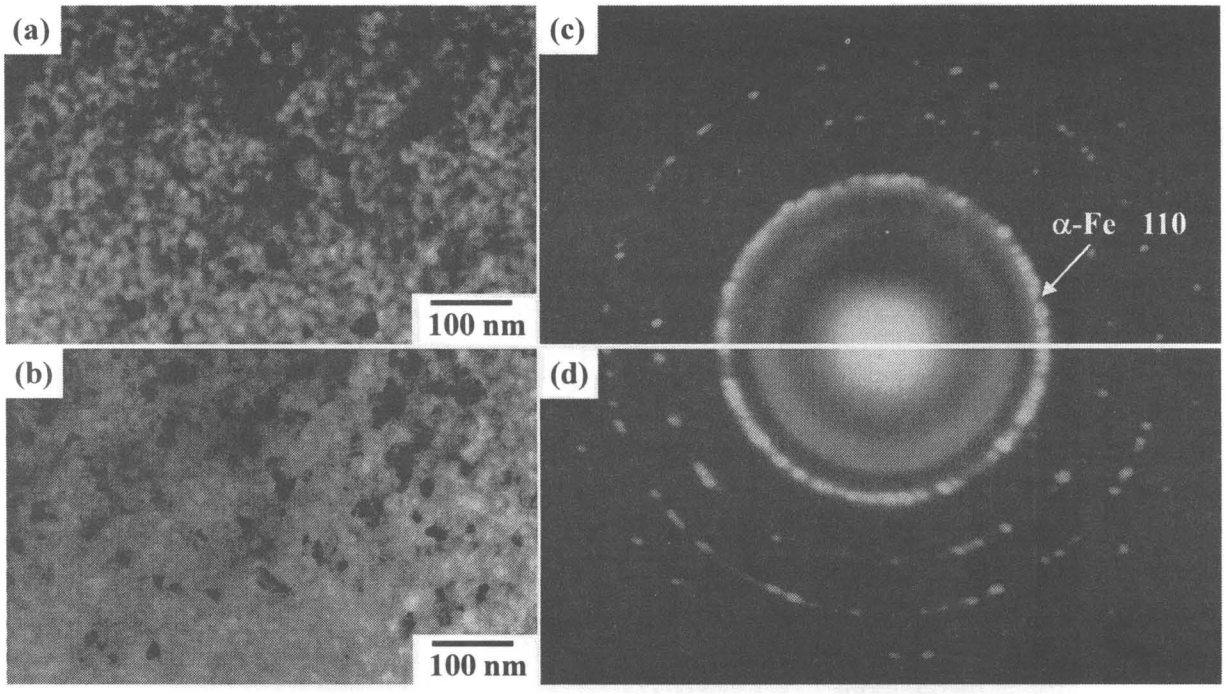


Fig. 4-12. Change in TEM microstructures and corresponding SAD patterns of melt-spun $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ alloy annealed at 873 K for 600 s during electron irradiation. The specimen before electron irradiation is composed of α-Fe and residual amorphous phases. (a, c) before electron irradiation, (b, d) after electron irradiation.

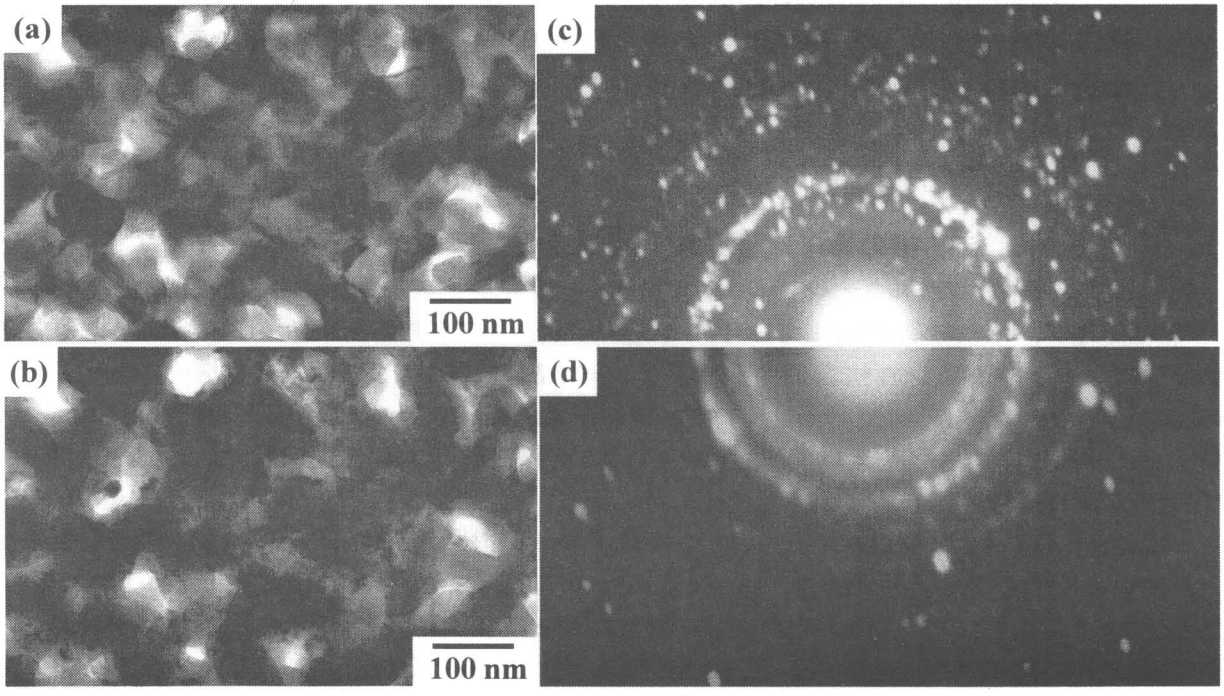


Fig. 4-13. Change in TEM microstructures and corresponding SAD patterns of melt-spun $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ alloy annealed at 1073 K for 600 s during electron irradiation. The specimen before electron irradiation is composed of α-Fe, Fe_2Zr and Fe_3Zr phases. (a, c) before electron irradiation, (b, d) after electron irradiation.

3.1.4 電子線照射誘起結晶化におよぼす照射温度の影響

Zr基合金におけるアモルファス相の電子線誘起結晶化において、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金と$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金では、照射誘起結晶化により析出する結晶の大きさおよび結晶化速度に照射温度依存性が認められた。一方、照射誘起結晶化におよぼす加速電圧の影響は見られなかった。そこで、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金のアモルファス相に、298 Kと103 Kの異なる温度で電子線照射を行い、照射誘起結晶化におよぼす照射温度の影響について調べた。その結果、いずれも照射温度でも照射誘起結晶化が確認され、さらにその結晶化挙動に大きな違いが見られることが明らかとなった。以下にその結果を示す。なお照射条件は、AV=2000 kV、DR=$8.0x10^{24}$ $m^{-2}s^{-1}$の条件で行った。

Fig. 4-14に、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$アモルファス相を$1.9x10^{27}$ m^{-2}照射した試料のBFイメージおよびSADパターンを示す。(a, c)は298 K、(b, d)は103 Kである。白黒の斑点コントラストが、均一なマトリックスに出現する。SADパターンは、ハローリングのみでなく、いくつかのデバイリングおよび回折スポットを示している。$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金のアモルファス相は、298 Kのみでなく103 Kという低温度でも、電子線照射下で安定に存在せず、照射によって結晶化が促進される。デバイリングから析出結晶相の同定を行ったところ、298 K照射材ではcubic-Fe_2Zr相が、103 K照射材ではα-Fe相の析出が確認された。この結果は、電子線照射温度によって析出結晶相に違いが生じる、つまり照射温度によって異なる相選択が起こることを示している。Fig. 4-15に、$2.4x10^{27}$ m^{-2}照射した試料のBFイメージおよびSADパターンを示す。Fig. 4-14と同様のナノ結晶組織が観察される。結晶相の量は、電子線照射量の増加とともに増加する。298 K照射試料のSADパターン(c)では、cubic-Fe_2Zr相のデバイリング強度の増加だけでなく、α-Fe相の析出に起因する新たなデバイリングあるいは回折スポットの出現が確認される。一方、103 K照射材では、α-Fe相の不連続なデバイリング強度の増加は認められるが、cubic-Fe_2Zr相をはじめとする他の結晶相の析出は見られない。Fig. 4-16は、さらに$4.8x10^{27}$ m^{-2}照射した試料のBFイメージおよびSADパターンを示している。SADパターンでは、照射誘起結晶化の進行によって、アモルファス相に起因するハローリングは消滅し、明瞭なデバイリングと回折スポットのみが観察される。アモルファス相の電子線照射誘起結晶化により、ほとんどがナノ結晶析出物からなるナノ結晶組織が形成される。298 K照射材のSADパターン(c)では、cubic-Fe_2Zr相とα-Fe相のデバイリングが観察される。照射によりcubic-Fe_2Zr + α-Feナノコンポジット組織が形成されていることを示している。なお、Fig. 4-9に示すデバイリングも、この結果と同様、α-Fe相とcubic-Fe_2Zr相によるものであると同定された。このナノコンポジット組織は、熱処理により得

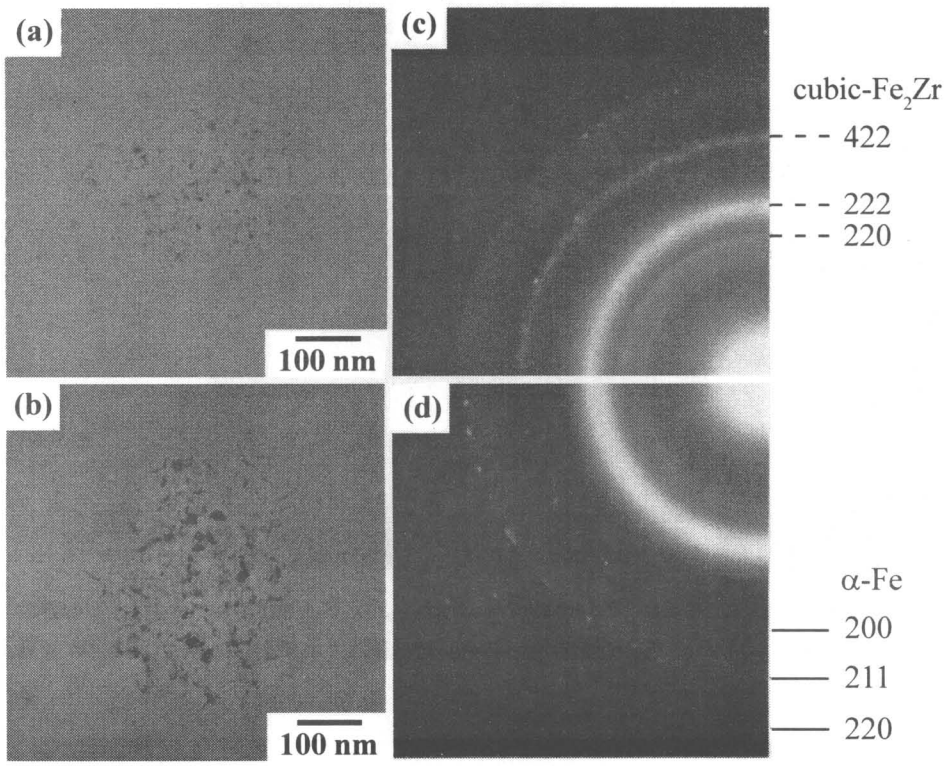


Fig. 4-14. TEM microstructures and SAD patterns of $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ amorphous alloy electron irradiated at 298 K and 103 K at the irradiation dose density of $1.9x10^{27}$ m^{-2}. (a, c) 298 K, (b, d) 103 K.

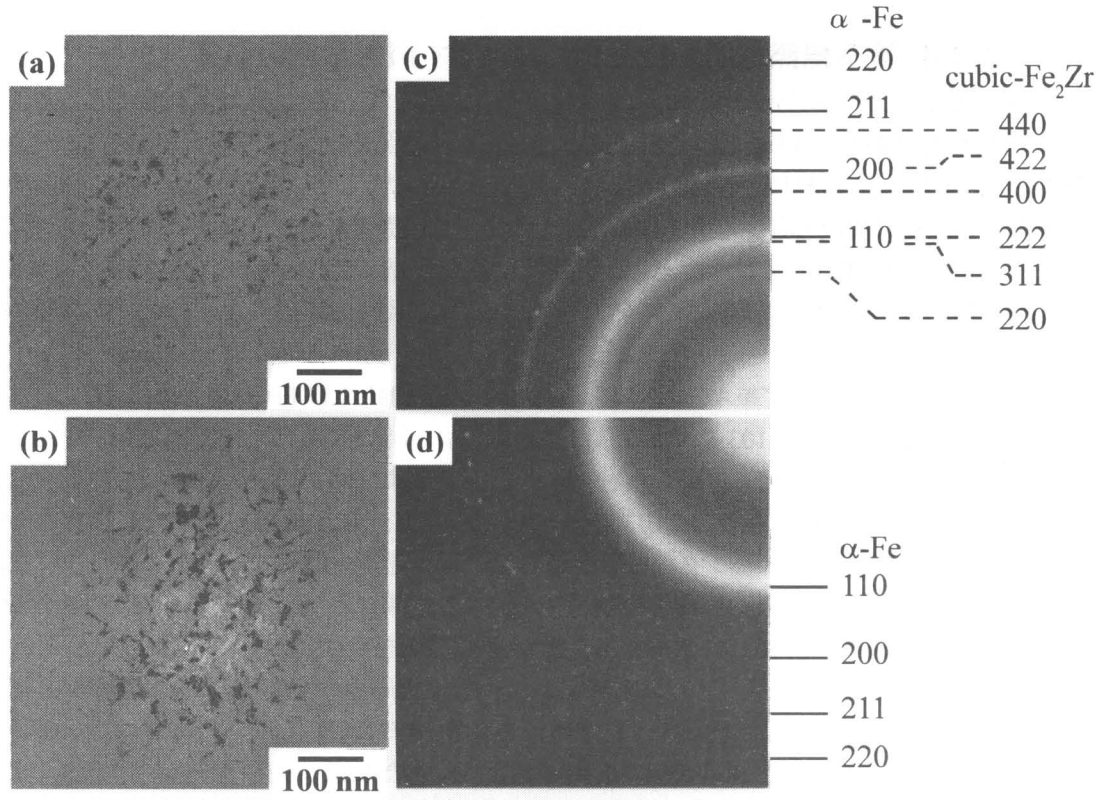


Fig. 4-15. TEM microstructures and SAD patterns of $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ amorphous alloy electron irradiated at 298 K and 103 K at the irradiation dose density of 2.4×10^{27} m^{-2}. (a, c) 298 K, (b, d) 103 K.

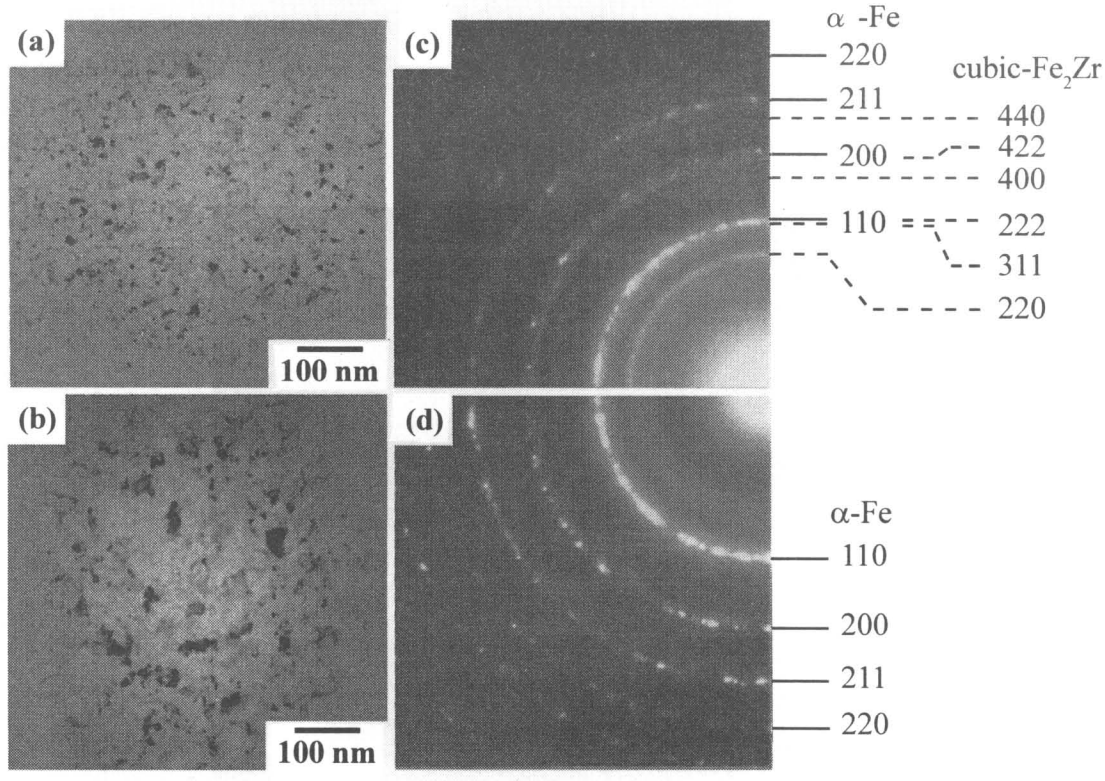


Fig. 4-16. TEM microstructures and SAD patterns of $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ amorphous alloy electron irradiated at 298 K and 103 K at the irradiation dose density of 4.8×10^{27} m^{-2}. (a, c) 298 K, (b, d) 103 K.

られるナノ結晶組織とは、結晶構成相が大きく異なる。さらに、このα-Fe + 化合物相ナノコンポジット組織は、これまでFe-TM-B基アモルファス合金においても全く報告例のない、新たなナノ結晶組織である。一方、103 K照射材 (b, d) では、α-Fe相のデバイリングのみしか観察されない。103 Kの照射では、cubic-Fe_2Zr相の析出を誘起することができず、結果としてナノスケールのα-Fe相からなるナノ結晶組織が形成される。

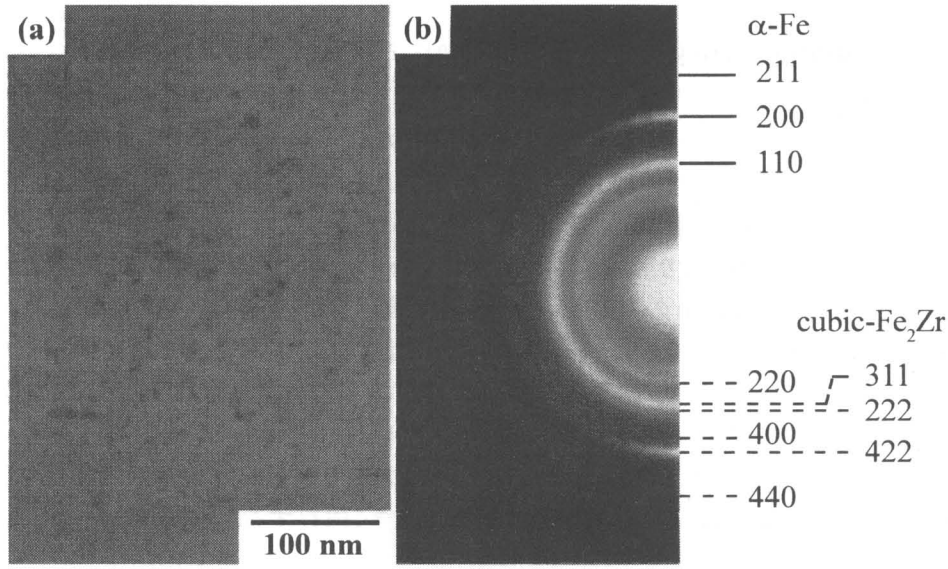


Fig. 4-17. TEM microstructure and SAD pattern of $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ amorphous alloy electron irradiated at 110 K at the irradiation dose density of 9.0×10^{26} m^{-2}.

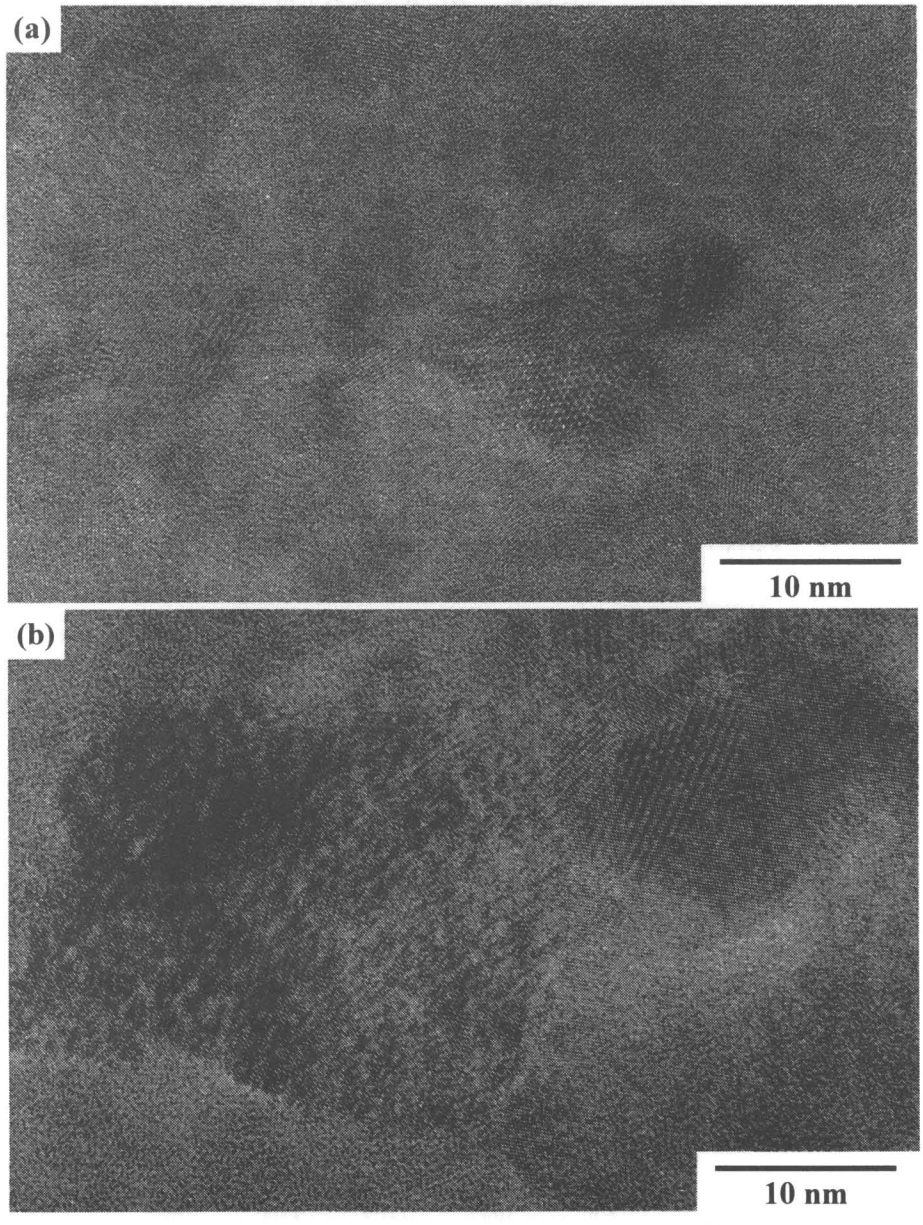


Fig. 4-18. TEM microstructures and SAD patterns of $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ amorphous alloy electron irradiated at 298 K and 103 K at the irradiation dose density of 4.8×10^{27} m^{-2}. (a, c) 298 K, (b, d) 103 K.

Fig. 4-17 に、照射温度 110 K で $9.0x10^{26}$ m^{-2} 照射した試料の、BF イメージおよび SAD パターンを示す。103 K および 298 K で照射を行った場合と同様に、照射誘起結晶化とナノ結晶組織の形成が観察される。SAD パターン (b) では、α -Fe 相に対応するデバイリングのみでなく、cubic-Fe_2Zr 相に対応するデバイリングが観察された。以上の結果から、電子線照射によるアモルファス相からの cubic-Fe_2Zr 相の析出には臨界温度が存在し、その温度は 103 K から 110 K の間にあることが明らかとなった。

Fig. 4-18 に、298 K 照射により形成された cubic-Fe_2Zr + α -Fe ナノコンポジット組織 (a)、103 K 照射により形成されたα -Fe ナノ結晶組織 (b) の HREM イメージを示す。照射条件は、AV=2000 kV、DR=$8.0x10^{24}$ $m^{-2}s^{-1}$ で電子線照射量は $4.8x10^{27}$ m^{-2} であり、Fig. 4-16 に示す試料に対応する。298 K 照射材のほうが、103 K 照射材に比べより結晶粒径の小さなナノ結晶組織が形成されている。各結晶粒はランダムな方位関係を有しており、これはナノ結晶がアモルファス相中からランダムに析出していることを示している。

以上の結果から、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ 合金では、アモルファス相の電子線照射誘起結晶化における相選択および照射により得られるナノ結晶組織が、照射温度に極めて大きく依存することが明らかとなった。

3.2 $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ アモルファス合金

3.2.1 アモルファス相の熱処理に伴う構造および組織変化

$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ メルトスパン材は、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ 合金の場合と同様、結晶性を有さない良好なアモルファス単相試料である。その ΔT_x は 71 K であり、これは $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ 合金と異なり $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ メルトスパン材がガラス合金であることを示している。Fig. 4-19 に $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ アモルファス材の DTA 曲線を示す。DTA 曲線は、1400 K 付近に見られる融点以下で、四段のシャープな結晶化に伴う発熱ピークを示す。また結晶化前に、ガラス転移に伴う吸熱および過冷液体域の存在が確認される。$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ 合金のアモルファス材の DTA 曲線は、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ 合金のそれと比べ、ガラス転移を示すという点でだけでなく、発熱ピークの数や位置も大きく異なっている。これは、両合金の結晶化挙動に大きな違いがあることを示している。熱処理により析出する結晶相の同定を行うため、DTA 曲線における発熱ピーク直後で焼き入れた A、B、C および D、融点直下にあたる E で焼き入れした試料を作製し、その XRD パターンを調べた。その結果を Fig. 4-20 に示す。メルトスパン材では、アモルファス特有のブロードな回折ピークが 2 θ =45° 付近に観察されるのみで、結晶相に起因する回折ピークは観察されない。一次結晶化後試料 (A) では、α -Fe 相、Fe_2B 相、Fe_3B 相、Fe_2Zr 相および Fe_3Zr 相のピークが見られた。DTA における結晶化は、過冷液体からの多相同時析出によって起こる。B で焼きいれた試料においても、A で焼きいれた場合と同様の回折ピークが見られた。ただし、各構成相の回折ピークの強度比に違いが見られた。α -Fe 相の回折ピーク強度は、他の化合物相の回折ピーク強度に比べ、相対的に増加している。C で焼き入れた試料では、XRD パターンが A および B で焼き入れた試料のそれと大きく異なる。構成結晶相はα -Fe 相と unknown 相から形成されており、その構成相は急激に変化した。D で焼き入れた試料では、unknown 相の回折ピークは消滅し、新たに B_2Zr 相の析出が見られた。融点直下で焼きいれた試料 (E) はα -Fe 相、B_2Zr

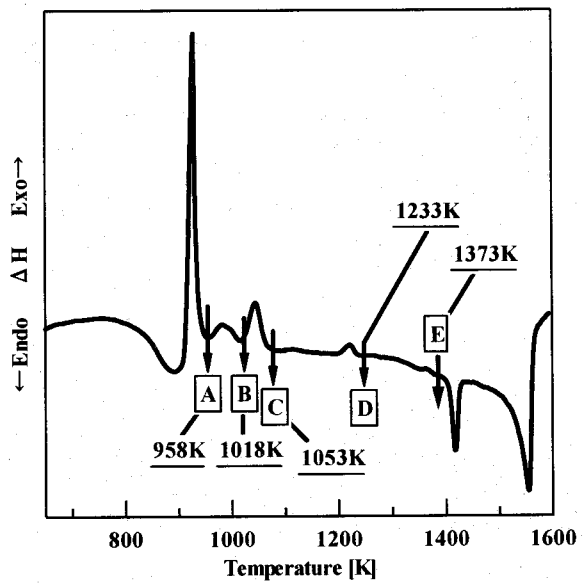


Fig. 4-19. DTA curve of $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ amorphous alloy as melt-spun.

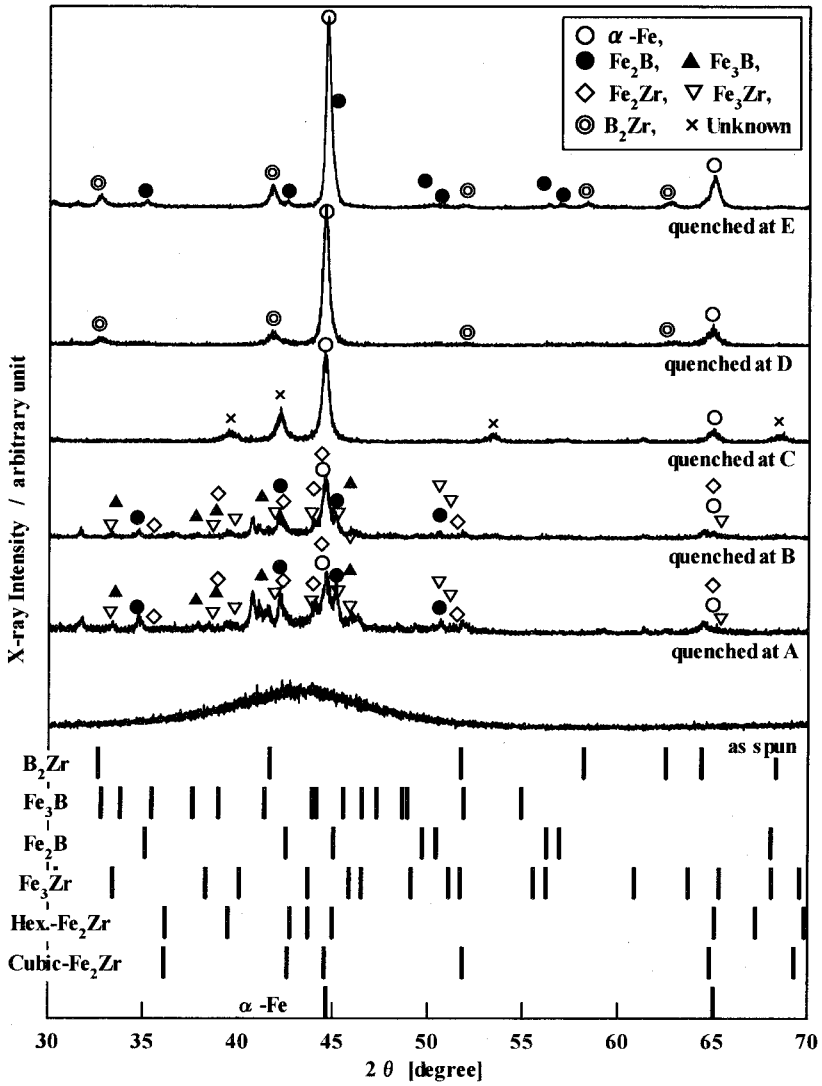


Fig. 4-20. XRD patterns of $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ amorphous alloy as melt-spun and quenched at A, B, C, D and E during DTA measurement shown in Fig. 4-19.

Table 4-1 Identified crystalline phases in$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ amorphous alloy quenched at A, B, C, D and E during DTA measurement shown in Fig. 4-2.

Specimen		Identified phase							Stage
Position	Q.T. [K]	α−Fe	Fe_2Zr	Fe_3Zr	Fe_2B	Fe_3B	B_2Zr	unknown	
A	958	○	○	○	○	○			I
B	1018	○	○	○	○	○			
C	1053	○						○	II
D	1223	○					○		III
E	1373	○			○		○		IV

相に加え、新たに微量の Fe_2B 相の存在が確認された。以上の結果から、$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ 合金のアモルファス相の DTA における結晶化は、

Amorphous → Supercooled liquid

→ α -Fe + Fe_2B + Fe_3B + Fe_2Zr + Fe_3Zr

→ α -Fe + unknown

→ α -Fe + B_2Zr

→ α -Fe + B_2Zr + Fe_2B

の四つの状態を経由する結晶化を示すことがわかった。なお、析出が認められた結晶相をTable 4-1にまとめた。低B濃度合金の場合と異なり、高B濃度Fe-TM-B合金において、アモルファス相の熱処理によって形成される結晶化組織についてはこれまで報告例がない。そこで、本研究では、DTA測定により形成が認められた結晶化組織を、Table 4-1の右端に示すようにStage-I、II、IIIおよびIVと分類した。また、DTAにおいて、二段の融解に伴う吸熱が観察されたが、前者はFe-Fe_2B共晶 [8](共晶温度、1447 K)、後者はFe-B_2Zr共晶 [9](共晶温度、1548 K) に対応していた。従って、$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$合金の平衡結晶相は、$\alpha$ -Fe相、B_2Zr相およびFe_2B相の三相であると考えられる。

Fig. 4-21に$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$アモルファス材のTTT-Diagramを示す。等温熱処理においても、DSCおよびDTAで存在が観察された過冷液体域が観察される。熱処理温度の上昇および熱処理時間の増加に伴い、形成される結晶化組織は、Stage IからStage IVに移行する。$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$合金におけるアモルファス相の結晶化は、等温熱処理においても、四段の結晶化を示し、それぞれ表4-1に示すStage I、II、IIIおよびIVの状態を形成すると考えられる。

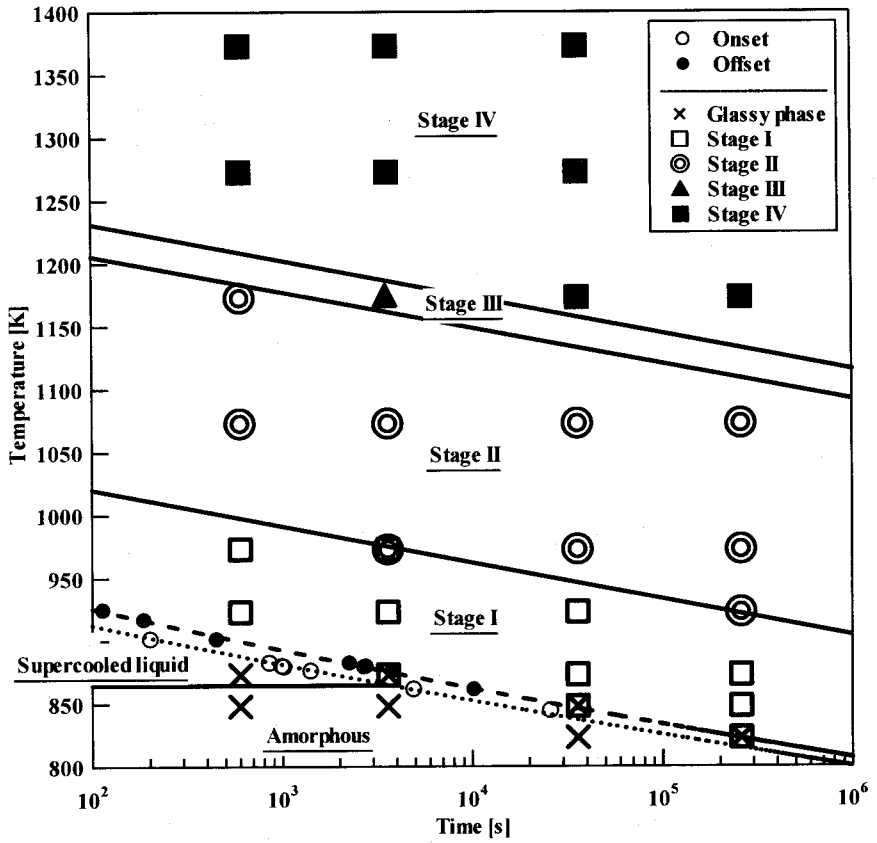
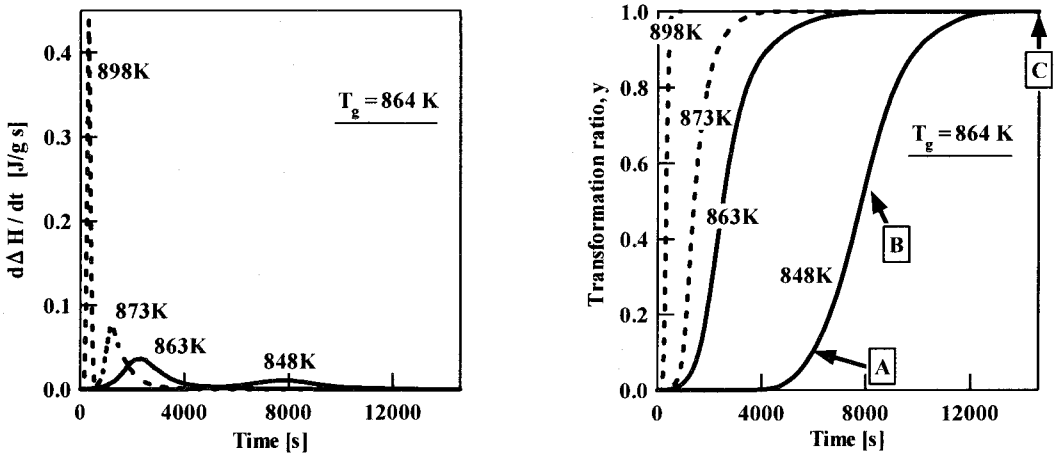


Fig. 4-21. TTT diagram of $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ amorphous alloy.

等温熱処理に伴う結晶化について調べるため、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金の場合と同様、DSCによる等温測定を行った。その結果をFig. 4-22に示す。実線はT_g以下のアモルファス域、破線はT_g以上の過冷液体域を示している。DSC曲線 (a) は、いずれもショルダーのない単一ピークを示す。DSC曲線における発熱量から算出した変態率曲線を(b)に示す。アモルファス相および過冷液体からの多相析出を伴う結晶化は、S字曲線に従う変態である。これは、結晶化が$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金と同様、核生成・成長機構により進行していること示している。等温熱処理によるアモルファス相の組織変化について調べるため、Fig. 4-22における848 K等温結晶化曲線のA、BおよびCの条件で熱処理した試料を作製した。この試料のXRDパターンをFig. 4-24に示す。XRDパターンより、等温熱処理によるアモルファス相の結晶化が、α -Fe相、Fe_2B相、Fe_3B相、Fe_2Zr相およびFe_3Zr相の多相同時析出の形態で進行することが確認される。AおよびBで焼きいれた試料のBFイメージおよびSADパターンをFig. 4-25に示す。$7.2x10^3$ s熱処理材 (b) では、アモルファス相中に大きさ100 nm ～ 500 nmオーダーの粗大な結晶が析出している組織が確認される。結晶の形態は球状ではなく四角形状である、析出結晶相の粒径の増加

に伴いアモルファス-結晶界面に乱れが生じる、といった傾向が見られる。熱処理時間の増加とともに、析出結晶相の量の増加は増加し、また結晶相も成長する。$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ 合金において、アモルファス相の熱処理に伴うナノ結晶組織の形成は確認されなかった。



(a) DSC curve　　(b) Transformation ratio, y

Fig. 4-22. Changes in the DSC curves due to crystallization and the transformation ratio y from glassy phase to crystalline phases with isothermal annealing time at various temperature in $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ amorphous alloy.

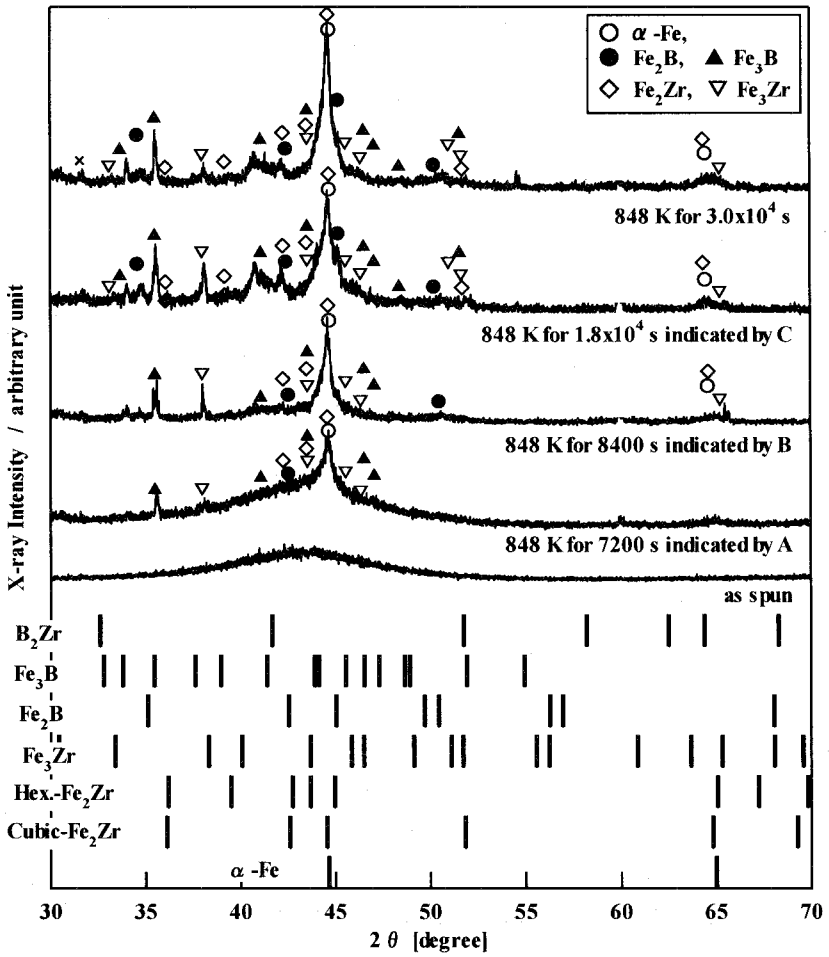


Fig. 4-23. XRD patterns of $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ amorphous alloy as melt-spun and annealed at 848 K below T_g for various period.

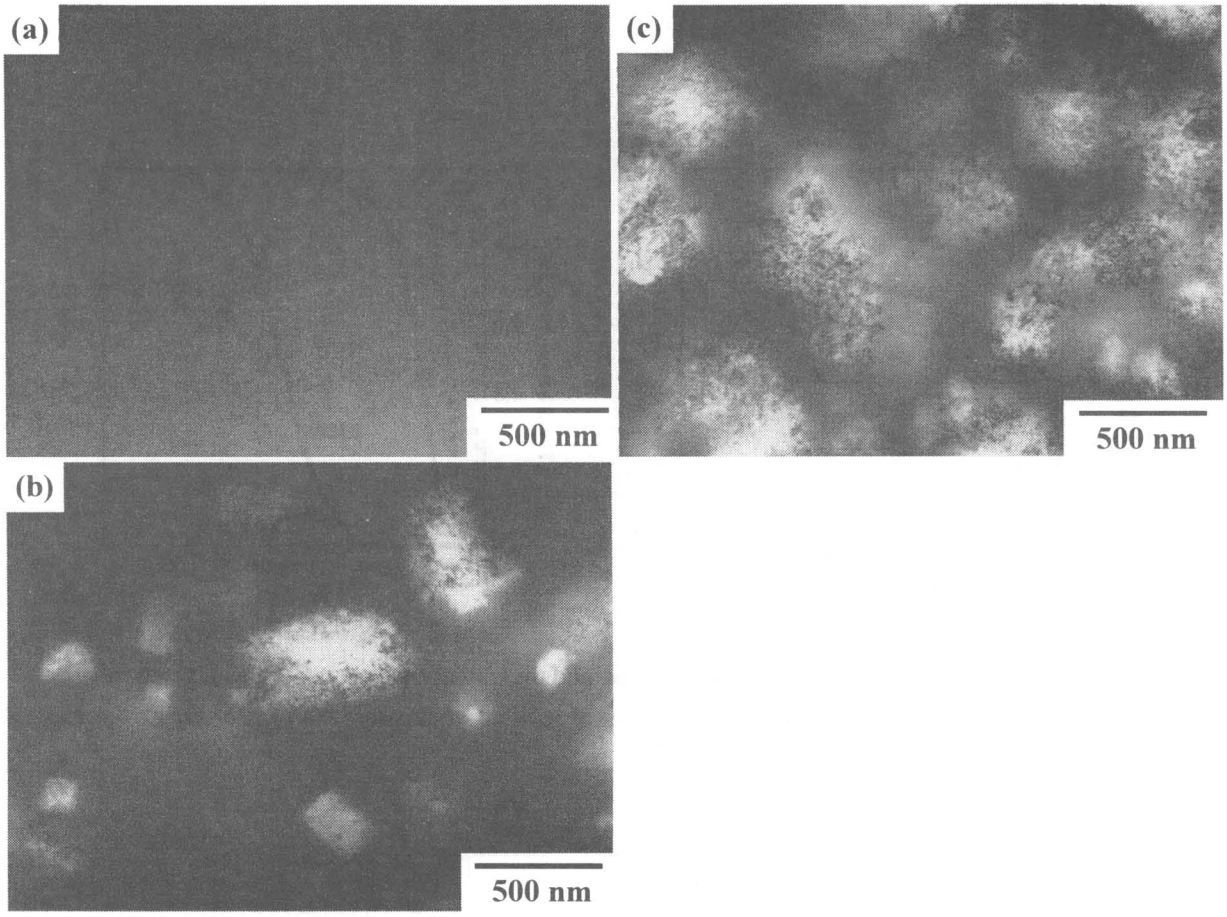


Fig. 4-24. Changes in TEM microstructure and corresponding SAD pattern of $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ amorphous alloy during thermal annealing at 848 K. (a) as melt-spun, (b) $7.2x10^3$ s indicated by A in Fig. 4-22, (c) $8.4x10^3$ s indicated by B in Fig. 4-22.

3.2.2 アモルファス相の電子線照射に伴う構造および組織変化

Fig. 4-25 に、アモルファス相を、照射温度 298 K、AV=2000 kV、DR=$9.4x10^{23}$ $m^{-2}s^{-1}$ で電子線照射した結果を示す。(a, e) は照射前試料、(b, f)、(c, g) および (d, h) はそれぞれ電子線照射量を連続的に変化させた場合の BF イメージおよび SAD パターンである。電子線照射量 $1.2x10^{27}$ m^{-2} の BF イメージ (b) では、極めて微量ではあるが、照射中央部に約 10nm オーダーの白黒の粒状コントラストの出現が認められる。これに対応して、SAD パターンでは、アモルファス相に起因するハローリングだけでなく、ナノ結晶相の析出に伴うデバイリングの出現が確認される。これは、過冷液体域を示さない $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ アモルファス合金のみでなく、極めて大きな過冷液体域を示す $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ 金属ガラス合金におけるアモルファス相も、298 K、2000 kV の照射条件における電子線照射下で安定に存在せず、電子線照射によってアモルファス相の結晶化が促進されることを示している。$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ 合金のアモルファス相に、$1.0x10^{27}$ m^{-2} 電子線照射を行った試料 (Fig. 4-9(c, g)) と比べると、明らかに析出結晶相の量が少ない。これは、B 濃度の増加に伴う、アモルファス相の熱的安定性の増加に対応する結果と考えられる。アモルファス相の熱的安定性と照射誘起結晶化の関係については、第六章で詳しく述べる。照射電子線量の増加に伴い、BF イメージでは結晶化領域の拡大、SAD パターンではハローリングの強度の減少とデバイリングの強度上昇が確認される。しかし、電子照射量の増加に伴い結晶化が進行しても、結晶相の粗大化は観察されなかった。結果として、$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ 合金において、熱処理によるアモルファス相の結晶化ではナノ結晶組織が形成されないにもかかわらず、照射誘起結晶化によりナノ結晶組織が形成された。

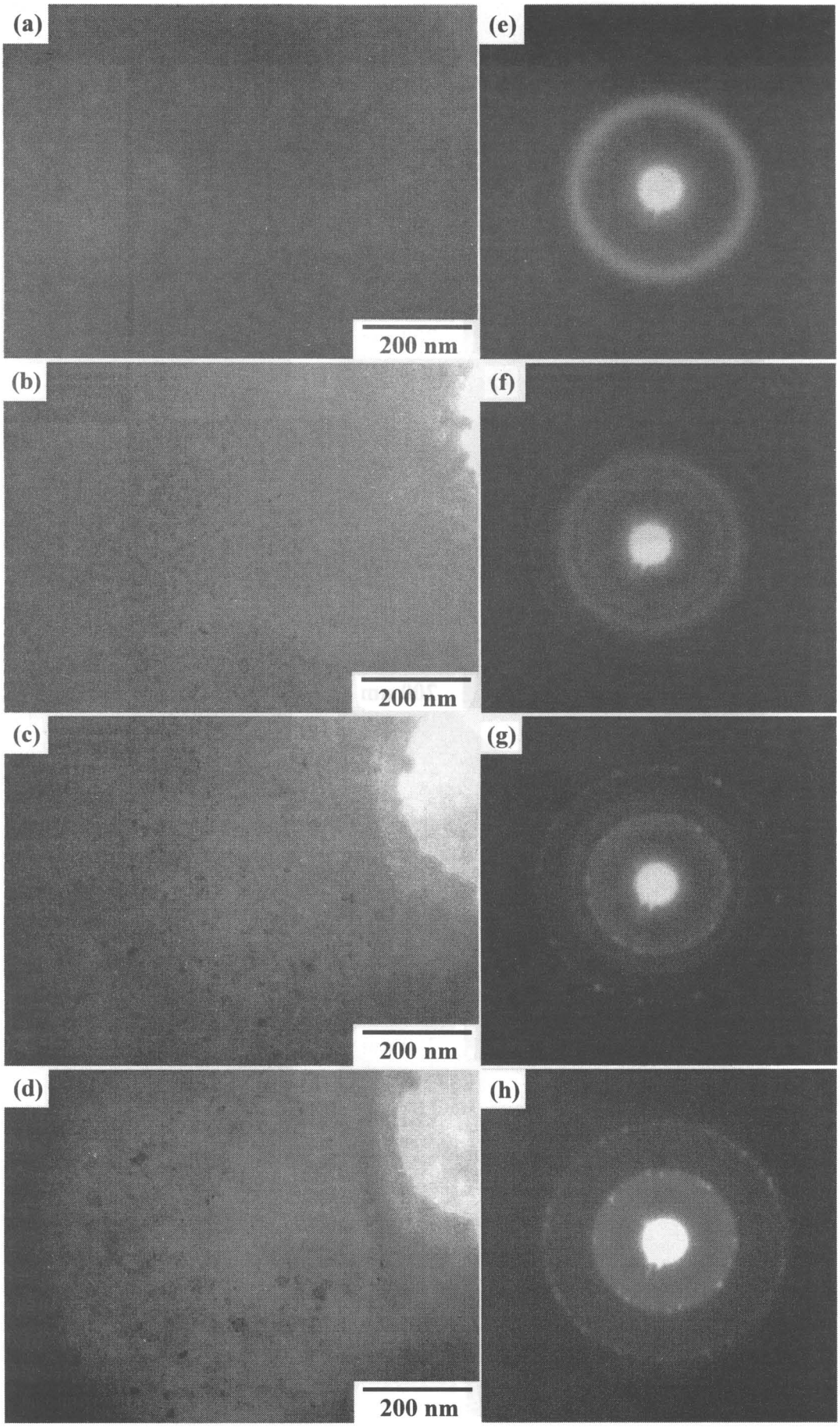


Fig. 4-25. Change in TEM microstructures and corrsponding SAD patterns of $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ amorphous alloy during electron irradiation at 298 K. (a, e) as melt-spun, (b, f) 1.2×10^{27} m^{-2}, (c, g) 2.4×10^{27} m^{-2}, (d, h) 3.6×10^{27} m^{-2}.

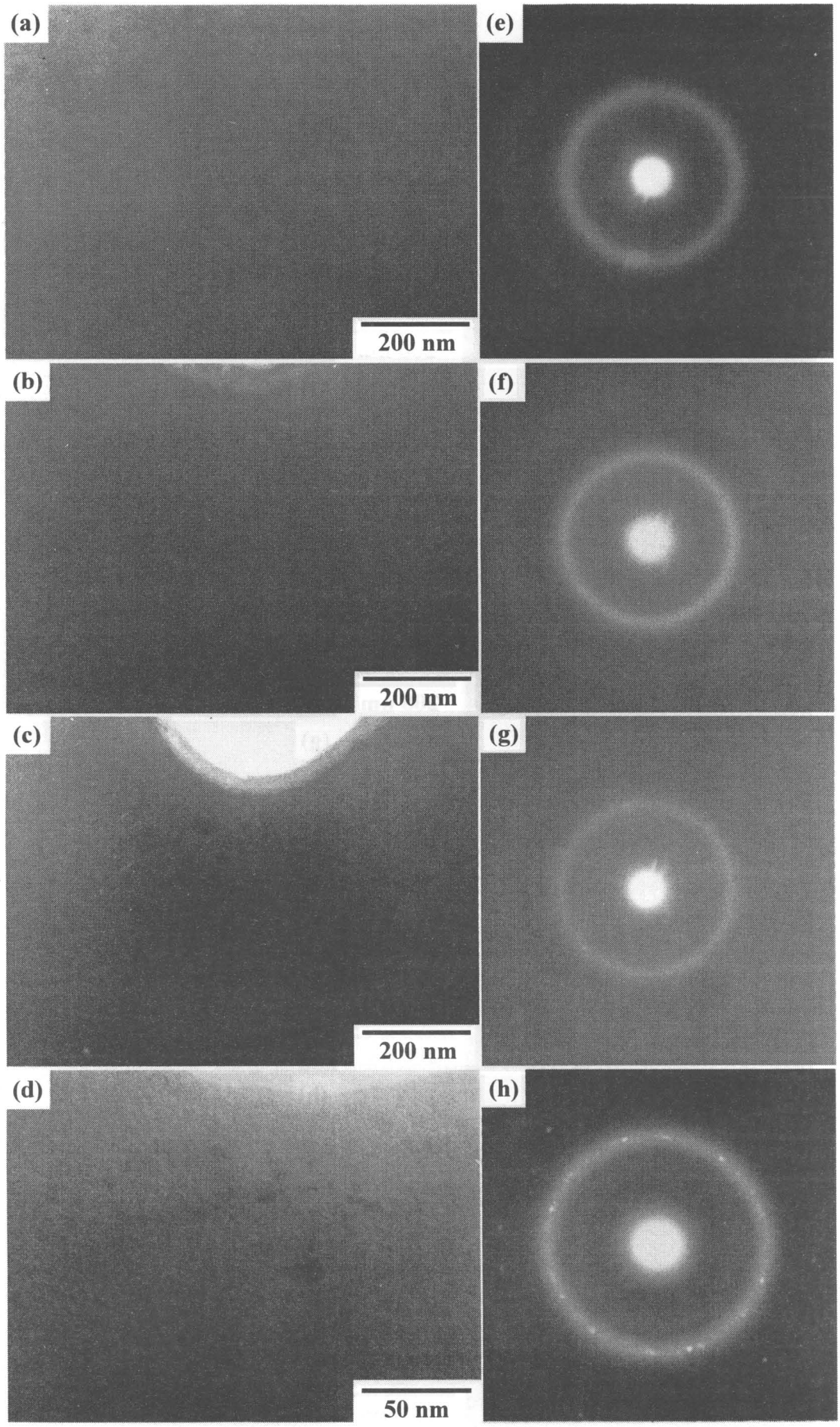


Fig. 4-26. Change in TEM microstructures and corrsponding SAD patterns of $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ amorphous alloy during electron irradiation at 103 K. (a, e) as melt-spun, (b, f) 1.1×10^{27} m^{-2}, (c, g) 2.2×10^{27} m^{-22}, (d, h) 1.3×10^{28} m^{-2}.

Fig. 4-26に、103 Kの照射温度における、電子線照射に伴うアモルファス相の組織変化について示す。照射条件は、AV=2000 kV、DR=3.5x10^{24} m^{-2}s^{-1} である。(a, e) は照射前試料、(b, f)、(c, g) および (d, h) はそれぞれ電子線照射量を連続的に変化させた場合のBFイメージおよびSADパターンである。電子線照射量1.1x10^{27} m^{-2} の試料におけるBF イメージ (b) およびSAD パターン (f) は、メルトスパン材 (a, d) と比べ、ほとんど変化は見られない。電子線照射量2.2x10^{27} m^{-2} まで照射を行うと、BF イメージ (c) では、アモルファス特有の均一なコントラストの中に、結晶相の析出に起因する数個の粒状コントラストの出現が認められる。これに対応して、SAD パターンでは、アモルファス相の第一ハローリングとオーバーラップして、結晶相の析出に対応する回折スポットの出現が認められる。さらに1.7x10^{28} m^{-2} まで照射を行った試料のBF イメージ (d) では、アモルファスマトリックス中に10 nmオーダーのナノ結晶が埋入している組織が見られる。SAD パターン (h) では、結晶相に起因する回折スポットの数の増加が確認される。電子線照射量の増加に伴い結晶相の析出量の増加が確認されるが、ナノ結晶相の粗大化は観察されない。また、298 K照射の場合に比べ、電子線照射量に対する結晶化の進行速度が極めて遅いことが明らかである。この照射誘起結晶化速度の温度依存性については、第六章で述べる。照射誘起結晶化における析出結晶相の相選択という観点からみると、298 K照射材におけるデバイリングの出現が、アモルファスの第一ハローリングとは異なる位置に出現することから、$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$合金においても、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金と同様、照射誘起結晶化における相選択は、照射温度によって大きな影響を受けることがわかる。

$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ 合金におけるアモルファス相の照射誘起結晶化についてより詳細に調べるため、SAD パターンにおける回折強度プロファイルを測定した。298 K照射の結果をFig. 4-27に、103 K照射の結果をFig. 4-28に示す。Fig. 4-27において、メルトスパンリボンはアモルファス相に起因するブロードなピークのみを示す。照射誘起結晶化に伴い、結晶相の析出に対応する回折ピークの出現が認められる。電子線照射量の増加に伴い、回折ピーク強度は増加するが、一度出現した回折ピークの強度減少および消滅は見られない。これは、電子線照射下で析出した結晶相は、照射下で、アモルファス化あるいは別の結晶相へ変態しないことを示している。照射誘起結晶化によって析出した結晶相の回折ピークは、α -Fe相、Fe-B およびFe-Zr系化合物相によるものと

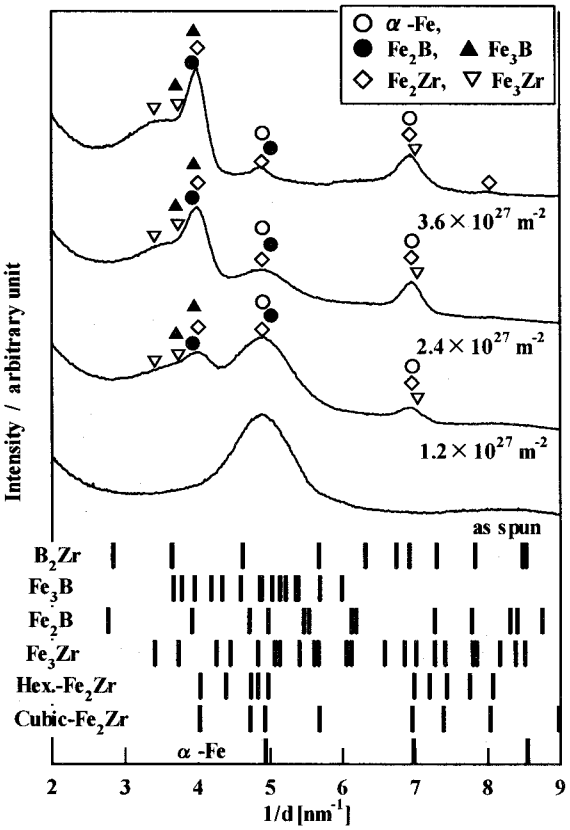


Fig. 4-27. Change in the electron diffraction intensity profiles at different irradiation dose density in $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ amorphous alloy under electron irradiation at 298 K.

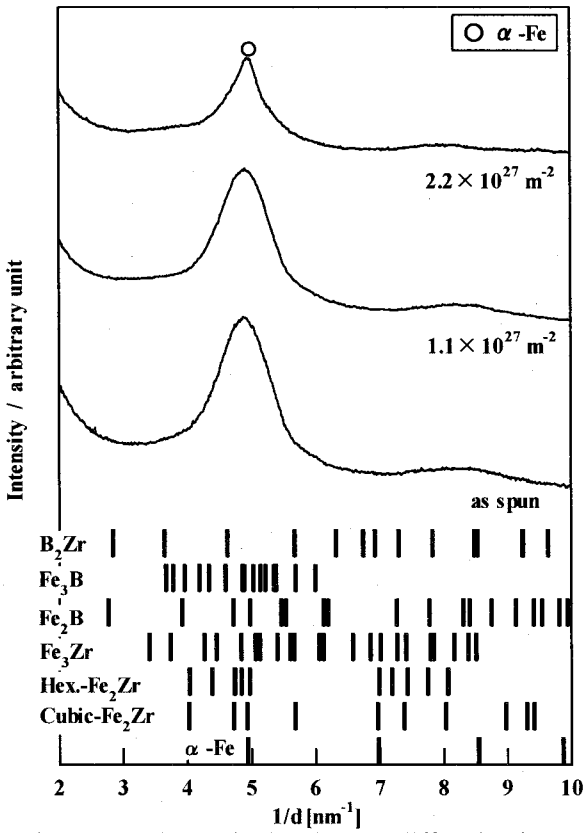


Fig. 4-28. Change in the electron diffraction intensity profiles at different irradiation dose density in $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ amorphous alloy under electron irradiation at 103 K.

同定された。これらの結晶相は、アモルファス相の熱処理により析出した結晶相と同じである。一方、103 K照射材では、電子線照射に伴う回折強度の変化は小さく、電子線照射量2.2x10^{27} m^{-2}において、アモルファス相のブロードなピークにオーバーラップしてα -Fe相の(110)に対応する回折ピークが見られるのみである。回折強度プロファイルの変化は、$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$合金におけるアモルファス相の電子線照射誘起結晶化が、相選択および結晶化速度のいずれにおいても照射温度に大きく依存することを示している。

Fig. 4-29に、照射温度298 K、AV=2000 kV、DR=9.3x10^{23} m^{-2}s^{-1}の条件で、電子線照射量3.4x10^{27} m^{-2}まで電子線照射を行ったアモルファス相のHREMイメージを示す。アモルファスマトリックス中に10 nmオーダーの格子縞を示す領域が観察される。このナノ結晶相は、格子縞の間隔とその幾何学からcubic-Fe_2Zr相であると同定された。また298 K照射材中に、10 nmオーダーのα -Fe相、Fe-ZrおよびFe-B化合物相が微細に析出している様子も確認された。Fe基金属ガラス合金においても、アモルファス相の電子線照射誘起結晶化により、ナノ結晶組織が形成されることが、HREMを用いた原子尺度の観察からも確認された。

以上の結果から、金属-半金属系$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$金属ガラス合金においても、電子線照射によってアモルファス相の結晶化が誘起され、これに伴いナノ結晶組織が形成されることが明らかとなった。また、照射誘起結晶化における相選択は、照射温度に大きく依存することがわかった。相選択における温度依存性は、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金の場合と共通点が存在した。すなわち、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金と$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$合金のいずれも、298 K照射の場合ではα -Fe相と化合物相が析出し、103 K照射の場合ではアモルファス相からα -Fe相のみが析出した。

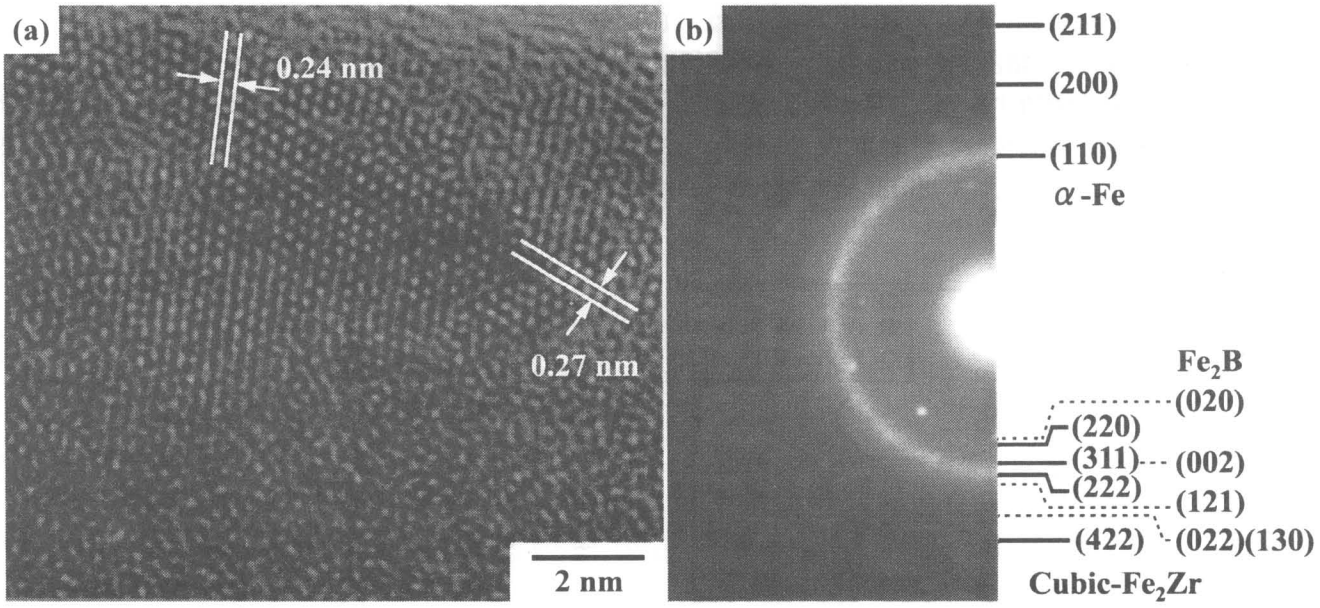


Fig. 4-29. HREM image of $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ amorphous alloy electron irradiated at 298 K at the irradiation dose density of 3.4x10^{27} m^{-2}.

4. 考察

4.1 熱処理による結晶化におよぼすB濃度の影響

$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金と$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$合金では、熱処理に伴うアモルファス相の結晶化挙動が大きく異なった。すなわち、析出結晶相、結晶化の形態および結晶相の大きさなどが、B濃度によって大きく変化した。これに伴い、結晶化により形成される組織も二つの合金で大きく異なっていた。$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金ではアモルファス結晶化に伴いナノ結晶組織が形成されたが、$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$合金では粗大な結晶組織が形成された。このうち、本章では、B濃度に変化による析出結晶相、結晶化の形態の変化について述べる。ナノ結晶組織の形成については、第六章にて議論する。

低B濃度合金では、アモルファス相の一次結晶化によりナノ結晶組織が形成され、これが極めて高い軟磁気特性を示すことから[1-3]、熱処理に伴う結晶化について極めて多くの研究がなされている。$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金では、一次結晶化によりアモルファス相からα -Fe相が析出する。APFIMおよび分析TEMによる研究の結果、このα -Fe相の析出に伴いZrおよびBがアモルファス相中に排出されることが確認されている[10-13]。アモル

ファス相中へのZrおよびB濃度の増加により、残留アモルファス相が形成される。残留アモルファス相は、Zrおよび B 濃度の増加によって、メルトスパンアモルファス相とは異なる組成を有しており、これに伴ってその熱的安定性が高められている。この残留アモルファスからFe-Zr系化合物相が析出するのが二次結晶化である。しかし、残留アモルファス相は、その熱的安定性が高められているため、その結晶化は、メルトスパンアモルファス相の一次結晶化に比べ極めて困難となる。結果として、熱分析において、一次結晶化と二次結晶化に伴う発熱ピークに、約200 K 近くの温度差が生じる。また時間的にも、一次結晶化と二次結晶化では、明瞭な時間差が見られるようになる。

一方、高 B 濃度 $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ 合金では、一次結晶化により、α -Fe 相、Fe_2B 相、Fe_3B 相、Fe_2Zr 相および Fe_3Zr 相の析出が確認された。これらの結晶相の組成は、メルトスパンアモルファス相のそれとは異なる。そのため、これら結晶相の析出には、組成の分配が必要となる。そのため、一次結晶化では、組成の分配をより容易に達成するために、α -Fe 相、Fe-B 相および Fe-Zr 化合物相の同時析出することにより、結晶化したと考えられる。しかし、$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ 合金における平衡結晶相は、α -Fe 相、B_2Zr 相、Fe_2B 相の三相であり、一次結晶化により析出する結晶相とは構成結晶相の種類とその割合が異なる。その結果、一次結晶化により形成される多相結晶相から、二次、三次および四次結晶化によって、平衡結晶相へと変化すると考えられる。

4.2 アモルファス相の電子線照射誘起結晶化の原因

第三章で述べたように、アモルファス相の照射誘起結晶化には、次の二つの支配因子を考える必要がある。すなわち

(1) 電子線照射によるアモルファス相中の原子拡散の促進

(2) 結晶相の電子線照射に対する安定性

である。これをもとに Fe-Zr-B 基合金におけるアモルファス相の照射誘起結晶化について考察する。

(1) 電子線照射によるアモルファス相中の原子拡散の促進

材料に U_d 以上の加速電圧の電子線照射を行うと、電子線はじき出し効果による原子はじき出しが起こる。つまり電子線照射により原子移動が誘起される。結晶材料中の U_d については、いくつかの原子について報告がなされている。Fe については、Lower と Pepper によって 370 kV と報告されている [14]。また Zr については U_d の値の報告はないが、400 kV の加速電圧で十分に材料中の原子はじき出しが可能であると見積もられている [15]。B についての U_d の報告はない。ただし、B と同族元素である Al の U_d については 140 kV [16-18] および 170 kV [19]、B と同じ半金属元素である C では 160 kV [20] あるいは 200 kV 以下 [21] という値が報告されている。電子線はじき出し効果が、照射電子と構成原子の弾性衝突によっておこることを考えると、U_d は原子質量と電子との相互作用に大きく依存すると考えられる。従って、B の U_d は、C や Al に近い値であると推測される。

第三章で述べたように、アモルファス相中の U_d は、第一世代を中心とする通常のアモルファス相における値ですら報告がなく、第二世代アモルファス合金における値については当然ながら報告例はない。本研究で用いた Fe 基合金のうち、$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ 合金では、ΔT_x=71 K と、Fe 基金属ガラスの中でも極めて高い ΔT_x を有する合金の一つであり、極めて高程度の DRP 構造を有していることが予想される。しかし、本研究では 2000 kV という極めて高い加速電圧による照射を行っており、これは結晶相における Fe、Zr および B 原子の U_d の 5 倍あるいはそれ以上の値である。電子線のエネルギーが加速電圧に比例することを考慮すれば、高い熱的安定性を有する Fe-Zr-B 基アモルファス合金が、幾何学的および化学相互作用的な面から極めて高程度の DRP 構造を有していたとしても、2000 kV による照射により、結晶化に必要な原子拡散を誘起する、原子はじき出しが可能であると考えられる。

(2) 結晶相の電子線照射に対する安定性

電子線による原子はじき出し効果は、アモルファス相中のみでなく結晶相中でも誘起される。従って、電子線照射下で安定に存在できる結晶相のみが析出可能である。本研究では、電子線照射誘起結晶化において、α -Fe 相、Fe_2B 相、Fe_3B 相、Fe_2Zr 相および Fe_3Zr 相の析出が確認された。

$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ 合金における一次結晶化材、二次結晶化材の 298 K 照射において、照射誘起アモルファス化や相変態は観察されなかった。これは、α -Fe 相、Fe_2Zr 相および Fe_3Zr 相が 298 K 照射に対して安定であることを示すものである。従って、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ 合金のアモルファス相を 298 K で照射した場合、これらの析出が可能であると考えられる。298 K におけるアモルファス相の電子線照射誘起結晶化により析出が確認されたのは、主にα-Fe相およびcubic-Fe_2Zr相であった。Fe-Zr系化合物相の析出の観点から考えると、cubic-Fe_2Zr相、hexagonal-

Fe_2Zr 相および $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ 合金の熱力学的平衡相であると考えられる Fe_3Zr 相のうち、なぜ cubic-Fe_2Zr 相が選択的に析出するのかという、照射下における析出結晶相の相選択に関する疑問が生じる。この相選択については 4.4 節で述べる。

また、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ 合金では、cubic-Fe_2Zr 相の照射誘起結晶化温度に臨界温度が存在し、臨界温度以下では析出が認められないことが明らかとなった。これは、cubic-Fe_2Zr 相の安定性に対する照射温度依存性に起因すると考えられる。結晶の電子線照射誘起アモルファス化は、照射により結晶中ではじき出された原子の量が、この原子が熱拡散によって正常な副格子に戻る量を上回る場合に起こる。つまり照射によって導入される欠陥の量が、欠陥が熱拡散によって回復する量を上回り、欠陥の蓄積が生じる状況になった場合におこる。照射温度の低下は熱拡散による欠陥の回復量の減少につながり、低温度になるほど、結晶相の照射に対する安定性は低下する。いくつかの化合物結晶相では、照射誘起アモルファス化の臨界温度が存在することが報告されている [22,23]。臨界温度以上では、結晶相は照射下で安定に存在するが、臨界温度以下では照射誘起アモルファス化が起こる。従って、cubic-Fe_2Zr 相が照射に対して安定に存在できる臨界温度以上では、cubic-Fe_2Zr 相が照射下で析出可能であるのに対し、臨界温度以下では cubic-Fe_2Zr 相自体が安定に存在できないため、析出しないと考えられる。$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ 合金における相選択の温度依存性は、cubic-Fe_2Zr 相の電子線照射に対する安定性の温度依存性によって説明可能である。結晶相の照射に対する大きな温度依存性は、アモルファス相の照射誘起結晶化における相選択に大きな影響を及ぼすと考えられる。$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ 合金の場合においても、照射誘起結晶化における相選択に著しい温度依存性が認められた。この依存性も、結晶相の照射に対する安定性の温度依存性によって支配されると考えられる。照射誘起結晶化における相選択の温度依存性については、4.3 節で詳細に議論する。

$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ および $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ 合金におけるアモルファス相の照射誘起結晶化が起こるためには、析出が確認された結晶相が照射下で安定に存在できる必要があり、実際に照射に対し安定に存在すると考えられる結晶相が照射誘起結晶化に伴い析出した。Fe 基アモルファス合金における照射誘起結晶化は、2000 kV という極めて高い加速電圧による、電子線はじき出し効果に起因するアモルファス相中の原子拡散の促進と、α -Fe 相をはじめとする結晶相の照射に対する高い安定性が原因であると考えられる。

4.3 照射誘起結晶化の相選択における温度依存性

電子線による原子はじき出し効果は、アモルファス相中のみでなく結晶相中でも誘起される。従って、電子線照射下で安定に存在できる結晶相のみが析出可能である。前述したように、結晶の照射に対する安定性は、照射温度の低下に伴い減少する。いくつかの結晶相は、臨界温度以下になるとその構造を安定に保つことができず、アモルファス化する [22,23]。そこで、4.3 節では、Fe-Zr-B 合金系における結晶相の照射に対する照射温度依存性を、これまでに報告されている照射結果をもとに考察することで、電子線照射誘起結晶化の相選択におよぼす温度の影響について議論する。

α -Fe 相については、Morikawa と Sato [24] によって、178 K から 878 K の間の温度で、AV=1000 kV による電子線照射が行われている。いかなる照射条件においても、α -Fe相のアモルファス化は確認されていない。また、本研究における $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ 合金の一次結晶化材および二次結晶化材における照射により、α -Fe 相が 298 K における照射下で安定に存在することを確認した。α -Fe 相は、Fe-Zr および Fe-Zr 化合物相と比べ極めて単純な結晶構造を持つこと、単一元素からなる結晶であり、液体超急冷によってアモルファス相を得ることができないことを考慮すると、103 K における照射下においても結晶構造を安定に保つことができると考えられる。

Fe-B 系二元系合金においては、照射に関する多くの報告がある。Fe_3B 相に関しては、Mogro-Campero ら [22] が Fe_3B 結晶相に AV=1000 kV の電子線照射を行い、130 K では完全にアモルファス化するが、298 K では結晶相のアモルファス化が起こらないことを報告している。また、Kiritani ら [25] は、298 K から 578 K の範囲で $Fe_{75.0}B_{25.0}$ アモルファス相に電子線照射を行うことにより、アモルファス相の結晶化が促進されることを報告している。Mori ら [26] は、Fe_3B 結晶相を、照射温度 100 K、AV = 2000 kV で照射を行うとアモルファス化することを見出している。A. Audouard ら [27] は、$Fe_{75.0}B_{25.0}$ アモルファス相に、照射温度 21 K、AV=2500 kV で照射を行っても結晶化しないことを報告している。これらの報告から、Fe_3B 相の照射に対する安定性は、温度の低下とともに低下し、298 K においては照射下で安定に存在するが、103 K における照射下では安定に存在せずアモルファス化すると考えられる。Fe_2B 相については、Mori ら [26] が、Fe_2B 結晶相を、照射温度 100 K、AV = 2000 kV で照射を行うとアモルファス化することを見出している。一方、Fe_2B 結晶相および $Fe_{66.7}B_{33.3}$ アモルファ

ス相における298 K照射に関する報告はない。Fe-B二元系合金において、液体超急冷法によりアモルファス相が形成される組成範囲として、B濃度が28.0 at. %までとする報告 [28-30]と、35.0 at. %までとする報告 [31]がある。但し、35.0 at%にてアモルファス相を得るには10^7 Ks^{-1}もの冷却速度を必要とすると報告されている。これは、Fe-B二元系合金において、Fe_2B組成のアモルファス相の形成はFe_3B組成の場合に比べ極めて難しい、つまりFe_3B相よりGFAが低いことを意味している。従って、Fe_2B相は、電子線照射下において、Fe_3B相と同様、298 Kでは安定であるが、103 Kでは安定に存在できないと推測される。

Fe-Zr系において、298 KにおけるFe_2Zr相およびFe_3Zr相の照射に対する安定性は、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金の一次および二次結晶化材への照射によって確認された。Fe-Zr二元系合金において、液体超急冷法によりアモルファス相が形成される組成範囲として、Fe濃度が高い8.0 at. %Zrから12.0 at. %Zrと、Zr濃度が高い65.0 at. %Zrから80.0 at. %Zrの範囲が報告されている [32,33]。$Fe_{66.7}Zr_{33.3}$および$Fe_{75.0}Zr_{25.0}$組成のアモルファス相は液体急冷法によって得られない、つまりFe_2Zr結晶相およびFe_3Zr結晶相のGFAはあまり高くないと考えられる。そのため、Fe_2Zr相およびFe_3Zr相は、103 Kにはおいては、Fe-B化合物相と同様、熱的拡散による回復効果の低下により、電子線照射下で安定に存在できないと推測される。

ただし、電子線照射下では、化合物相の固溶度が変化する場合がある [34]。また、原子はじき出しによって化合物相中に強制的に第3元素を固溶させることができ、これによって一部の化合物はアモルファス化することが報告されている [35-39]。これらの現象は、本研究で対象とする多元系アモルファス相中の結晶相の安定性を、二元系合金におけるデータを参考にして議論することに難点があることを示唆している。しかし、二元系合金における結晶相の照射に対する安定性に関するデータは、アモルファス相の照射誘起結晶化における相選択に対し、大きな指針を与えることは間違いないであろう。

以上に述べた結果および報告をもとにして、結晶相の電子線照射に対する安定性の温度依存性を評価することで、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金および$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$合金における、アモルファス相の照射誘起結晶化の相選択における温度依存性は、説明可能であると考えられる。

4.4 $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金の照射誘起結晶化 - 時間的な相選択

$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金のアモルファス相を298 Kで照射した場合、相安定の観点から見れば、α-Fe相、cubic-Fe_2Zr相、hexagonal-Fe_2Zr相およびFe_3Zr相の析出が可能であると考えられる。しかし110 K以上の温度における照射で析出が確認されたのは、α-Fe相とcubic-Fe_2Zr相であった。これは、照射誘起結晶化において、照射誘起結晶化可能と考えられるFe-Zr化合物結晶相の中でも、cubic-Fe_2Zr相のみが優先的に結晶化するという相選択が起こっていることを意味している。また、110 K以上の照射によるアモルファス相の結晶化では、おもにα-Fe相とcubic-Fe_2Zr相の同時析出により照射誘起結晶化が進行するものの、cubic-Fe_2Zr相がじゃっかん先行して析出することが確認された。熱処理による結晶化と比べると、以下の二つの違い、すなわち

(1) Cubic-Fe_2Zr相が先行して析出する。
(2) 熱処理による結晶化の場合、α-Fe相と化合物相の結晶化は、明瞭な一次結晶化と二次結晶化に分かれるが、照射誘起結晶化の場合にはcubic-Fe_2Zr相とα-Fe相の析出の間に明瞭な時間差が見られない。

が認められた。これは、α-Fe相とcubic-Fe_2Zr相の照射誘起結晶化において、析出結晶相の順序の違い、つまり時間的な観点から見て、熱処理とは異なる相選択が起こっていることを示している。本節では、この相選択について考察する。

Table 4-2は、α-Fe相、cubic-Fe_2Zr相、hexagonal-Fe_2Zr相およびFe_3Zr相の構造と、結晶化に伴う相選択についてまとめたものである。照射に対する結晶相の安定性は、照射温度のみでなく、結晶相の構造にも依存し、結晶構造が複雑であるほど照射に対する安定性は低くなる。表にあげたFe-Zr化合物のうち、Fe_3Zr相は、ユニットセルの大きさおよびユニットセルに含まれる原子の数がともにFe_2Zr相に比べはるかに大きい。Cubic-Fe_2Zr相とhexagonal-Fe_2Zr相については、ユニットセルの大きさとその中に含まれる原子の数に違いは見られない。しかし対称性の観点からは、cubic構造のほうが、hexagonal構造に比べ、より構造が単純であると言える。従って、Fe_3Zr相およびhexagonal-Fe_2Zr相は、電子線照射に対してcubic-Fe_2Zr相より安定性が低いと考えられる。相安定性の観点から考えた場合、例えば、以下の説明により、110 Kおよび103 Kにおける照射誘起結晶化の相選択が説明可能となる。Hexagonal-Fe_2Zr相とFe_3Zr相は110 Kでは照射に対して安定相ではなく、110 K照射ではα-Fe相とcubic-Fe_2Zr相が照射下で析出する。さらに照射温度が低下してcubic-Fe_2Zr相が照射に対して安

定でなくなる103 Kではα-Fe相のみが析出する。しかし、この安定性に関する考察のみでは、298 Kにおける照射誘起結晶化における相選択を説明することができない。

アモルファス相の結晶化を考える場合、単に相安定性のみでなく、キネティックな効果も考える必要がある。$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金における結晶化は、核生成・成長機構により進行する。結晶の核生成について考えた場合、アモルファス相中に核生成する結晶相に近い構造を有する領域が存在すれば、これを核生成サイトして結晶核が生成すると報告されている。Hara [13]らは、$Fe_{90.0}Zr_{7.0}B_{3.0}$合金のメルトスパンアモルファス相中に、b.c.c.-Fe構造に近い構造を有するMROが存在すると報告している。また、Terauchi [40]らは、EXAFSによる構造解析の結果、$Fe_{90.0}Zr_{10.0}$アモルファス相中にcubic-Fe_2Zr相の構造に近いと考えられる領域が存在すると報告している。従って、本研究に用いた$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$メルトスパンアモルファス相中には、HREM観察では明瞭なMROや結晶構造を有するナノクラスターの存在は確認されなかったものの、極めてランダムな構造を有するアモルファス相中に、b.c.c.-Fe相およびcubic-Fe_2Zr相に近い構造をもつクラスターが存在している可能性がある。また、結晶成長の面から見れば、結晶構造が単純であるほどその結晶相の成長は容易になる、つまりTable 4-2に示す結晶相ではα-Fe相、cubic-Fe_2Zr相、Hexaganal-Fe_2Zr相、Fe_3Zr相の順に結晶成長が容易になると推測される。

熱処理の場合、熱活性化によって原子拡散がおこる。Zr原子の原子半径は、Fe原子のそれに比べ約25%大きい。また、$Fe_{91.0}Zr_{9.0}$アモルファス相中におけるZr原子の拡散係数は、Fe原子のそれに比べ低くなると見積もられている[41]。従って、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金のアモルファス相におけるZr原子の拡散係数は、Fe原子のそれに比べ小さいと推測される。その結果、アモルファス相を熱処理した場合、Fe原子の拡散がおもに促進され、一次結晶化としてα-Fe相が優先的に結晶化すると考えられる。一次結晶化により形成される残留アモルファス相は、その熱的安定性が極めて高められるため、α-Fe相が析出する一次結晶化と、残留アモルファス相がポリモルフィックに結晶化する二次結晶化の間には明瞭な時間差が生じる。

一方、アモルファス相に電子線を照射した場合、Fe原子およびZr原子は、電子線はじき出し効果により、強制的にはじき出しされる。原子はじき出しは、照射電子と構成原子の弾性衝突によって誘起される。原子半径の大きなものほど、はじき出しを受けやすいと考えられる。電子線照射下では、Fe原子のみでなくZr原子の拡散も促進される。電子線照射下では、このZr原子の拡散促進により、cubic-Fe_2Zr相、hexagonal-Fe_2Zr相およびFe_3Zr相の中で最も核生成に有利なcubic-Fe_2Zr相が、メルトスパンアモルファス相中に存在するcubic-Fe_2Zr相に近い構造をもつクラスターの発達により、核生成したと考えられる。また成長の面から見ても、Fe-Zr化合物の中ではcubic-Fe_2Zr相が最も有利であり、結果としてcubic-Fe_2Zr相が電子線照射下で選択的に結晶化したと推測される。また、照射下では、Zr原子のみでなく、Fe原子の拡散も同様に促進される。その結果、α-Fe相の結晶化も促進され、照射誘起結晶化が明確な二段階の結晶化過程を示さず、cubic-Fe_2Zr相とα-Fe相の同時析出により結晶化が進行する。cubic-Fe_2Zr相が照射下で安定に存在できる110 K以上の電子線照射下では、α-Fe相およびcubic-Fe_2Zr相の両合金の析出が促進されるが、速度論的な効果によってcubic-Fe_2Zr相の析出が先行して起こったと考えられる。

以上に述べたように、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金の、電子線照射および熱処理による結晶化における、析出結晶相の種類および順序における相選択は、照射に対する結晶相の安定性といった相安定性のみでなく、熱活性化と電子線はじき出し効果の違いにより生じる、原子拡散速度の違いといったキネティックな効果の両面を考慮することにより、説明可能であると考えられる。

Table 4-2 Structures and phase selection in Fe-Zr binary alloy system.

	Structure						Crystallization				
	Structure		Volume [nm³]	Relative Volume	n / unit cell	Relative n / unit	Thermal		Electron Irradiation		
							1 st	2 nd	298 K	110 K	103 K
Amorphous	Glass										
α-Fe	A2	$Im\bar{3}m$	0.0236	1.00	2	1.00	○	○	○	○	○
Cubic-Fe_2Zr	C15	$Fd\bar{3}m$	0.3526	14.94	24	12.00		○	○	○	
Hex.-Fe_2Zr	C36	$P6_3/mmc$	0.3516	14.90	24	12.00		○			
Fe_3Zr	$D8_a$	$Fm\bar{3}m$	1.5975	67.69	116	58.00		○			

4.5 $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ 合金の照射誘起結晶化 - 相選択におよぼす組成の影響

4.2 節から 4.4 節では、アモルファス相の電子線照射誘起結晶化における相選択が、結晶の照射に対する安定性やその構造に大きく依存することを述べた。$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ 合金においても、結晶相の照射に対する安定性によって照射誘起結晶化が大きな影響を受けた。照射下において α -Fe 相しか安定して存在できないと考えられる 103 K では、照射誘起結晶化により α -Fe 相のみが析出した。これに対し、298 K では、α -Fe 相以外にも、Fe_2Zr 相、Fe_3Zr 相、Fe_2B 相および Fe_3B 相が析出した。これらの結晶相は、$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ と組成が異なる。結晶化に際し、組成の異なる結晶相の析出も可能であるとすれば、極めて多くの結晶相が析出する可能性が考えられる。この場合には、まさに 3.1 節で述べた最小過冷度の原理などの基準を用いて、相選択を考察する必要がある。しかし、この相選択に関する基準はこれまで得られていない。さらに言えば、照射誘起結晶化により析出する結晶相とアモルファス相の合金組成の違いが、アモルファス相の照射誘起結晶化におよぼす影響についてすら、全く知見が得られていないのが現状である。そこで、以下では、アモルファス相と結晶相の組成の違いが、照射誘起結晶化の相選択におよぼす影響について考察する。

Table 4-3、4-4 および 4-5 は、Fe-Zr、Fe-B および Zr-B 二元系合金における固溶体および化合物といった結晶相について、ASM ハンドブック [8]、液体急冷によってアモルファス相が形成される組成範囲に関する報告 [34] など各種状態図上で報告されている平衡結晶相、および Pearson ハンドブック [42] や JCPDS カードに報告のある結晶相の構造、格子定数、ユニットセル中の原子数およびユニットセルの体積をまとめたものである。なお、斜方面体晶の結晶構造をもつ結晶相のユニットセルの体積は、この結晶が六方晶を持つとした場合の体積に変換した。Fe-Zr、Fe-B および Zr-B 二元系合金において、極めて多数の結晶相の存在することがわかる。この表をもとに、議論を簡単にするため、ほとんどの結晶相において報告のあるユニットセルの体積およびユニットセル中の原子の数を、組成に対してプロットした。その結果を Fig. 4-30 から 4-32 に示す。ユニットセルの体積

Table 4-3 Structures of solid solutions and intermetallic compounds in Fe-Zr binary alloy system.

Phase		Phase diagram			Data			Structure			Lattice constant [nm]	Volume [nm³]	Relative Volume	n/ unit cell	Relative n/ unit
	Fe/(Fe+Zr)	1	2	3	1	2	3								
α -Fe	1.000	○	○	○	○	○	○	b.c.c.	A2	$Im\bar{3}m$	a = 0.28664	2	0.167	0.0236	0.342
γ -Fe	1.000	○	○	○	○	○	○	b.c.c.	A1	$Fm\bar{3}m$	a = 0.36467	4	0.333	0.0485	0.705
δ -Fe	1.000	○	○	○	○	○		b.c.c.	A2	$Im\bar{3}m$	a = 0.29315	2	0.167	0.0252	0.366
ε -Fe	1.000				○	○	○	Hexagonal	A3	$P6_3/mmc$	a = 0.2468 c = 0.396	2	0.167	0.0209	0.304
$Fe_{99}Zr$	0.990					○		b.c.c.	A2	$Im\bar{3}m$	a = 0.28674	2	0.167	0.0236	0.343
$Fe_{23}Zr_6$	0.793					○		Cubic	$D8_a$	$Fm\bar{3}m$	a = 1.169	116	9.667	1.5975	23.223
Fe_3Zr	0.750	○	○		○		○	Cubic	$D8_a$	$Fm\bar{3}m$	a = 1.1690	116	9.667	1.5975	23.223
Fe_2Zr	0.667	○	○	○	○	○	○	Cubic	C15	$Fd\bar{3}m$	a = 0.7065	24	2.000	0.3526	5.126
						○	○	Hexagonal	C36	$P6_3/mmc$	a = 0.4988 c = 1.632	24	2.000	0.3516	5.112
$FeZr_2$	0.333	○	○		○	○	○	Tetragonal	C16	I4/mcm	a = 0.6385 c = 0.5596	12	1.000	0.2281	3.316
						○		Cubic		$Fd\bar{3}m$	a = 1.2141	96	8.000	1.7601	25.586
φ -$FeZr_2$															
$FeZr_3$	0.250	○			○	○	○	Orthorombic	$E1_4$	Cmca	a = 0.332 b = 1.095 c = 0.881	16	1.333	0.3203	4.656
$FeZr_4$	0.200		○			○	○	Orthorombic			a = 0.3283 b = 0.3553 c = 0.6867			0.0803	1.168
						○		Hexagonal			a = 0.5045 c = 0.3121			0.0688	1.000
α -Zr	0.000	○	○	○	○	○	○	Hexagonal	A3	$P6_3/mmc$	a = 0.3232 c = 0.5147	2	0.167	0.0466	0.677
β -Zr	0.000	○	○	○	○	○	○	b.c.c.	A2	$Im\bar{3}m$	a = 0.35433	2	0.167	0.0445	0.647
ω -Zr	0.000				○	○	○	Hexagonal		P6/mmm	a = 0.5039 c = 0.3136	2	0.167	0.0690	1.002

Phase Diagram

[1] ASM handbook, vol. 3 Alloy Phase Diagrams, ed. by H. Baker, S.D. Henry, G.M Davidson, M.A. Flemings, L. Kacprzak, H.F. Lampman, W.W. Scot Jr., and R.C Uhl, (Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1999).

[2] Binary alloy phase diagrams, ed. by, T.B. Massalski, J. L. Murray, L.H. Bennett, and H. Baker, (Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1986).

[3] U. Mizutani, Y. Hoshino, and Y. Yamada, Preparation of amorphous alloys (Agne Pub., Tokyo, 1986)

Structure data

[1] ASM handbook, vol. 3 Alloy Phase Diagrams, ed. by H. Baker, S.D. Henry, G.M Davidson, M.A. Flemings, L. Kacprzak, H.F. Lampman, W.W. Scot Jr., and R.C Uhl, (Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1999).

[2] Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases, ed. by P. Villars, and L.D. Calvert (Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1985).

[3] JCPDS

Table 4-4 Structures of solid solutions and intermetallic compounds in Fe-B binary alloy system.

Phase	Fe/(Fe+B)	Phase diagram 1	2	3	Data 1	2	3	Structure			Lattice constant [nm]	n/ unit cell	Relative n/ unit	Volume [nm³]	Relative volume
α-Fe	1.000	○	○	○	○	○	○	b.c.c.	A2	$Im\bar{3}m$	a = 0.28664	2	0.667	0.0236	0.966
γ-Fe	1.000	○	○	○	○	○	○	b.c.c.	A1	$Fm\bar{3}m$	a = 0.36467	4	1.333	0.0485	1.990
δ-Fe	1.000	○	○	○	○	○		b.c.c.	A2	$Im\bar{3}m$	a = 0.29315	2	0.667	0.0252	1.034
ε-Fe	1.000				○	○	○	Hexagonal	A3	$P6_3/mmc$	a = 0.2468 c = 0.396	2	0.667	0.0209	0.857
Fe_3B	0.900					○		b.c.c.	A2	Im3m	a = 0.2860	2	0.667	0.0234	0.960
Fe_2B	0.875					○		Hexagonal			a = 0.5501 c = 0.7213			0.1890	7.756
$Fe_{23}B_6$	0.793						○	Cubic		Fm3m	a = 1.067	116	38.667	1.2148	49.847
$Fe_{3.5}B$	0.778						○	Tetragonal		$I\bar{4}$	a = 0.862 c = 0.428	32	10.667	0.3180	13.050
m-Fe_3B	0.750				○	○	○	Orthorombic	$D0_{11}$	Pnma	a = 0.5428 b = 0.6699 c = 0.4439	16	5.333	0.1614	6.623
m-ht-Fe_3B					○			b.c.t.							
m-lt-Fe_3B					○	○	○	Tetragonal	$D0_c$	$I\bar{4}$	a = 0.8655 c = 0.4297	32	10.667	0.3219	13.208
Fe_2B	0.667	○	○	○	○	○	○	Tetragonal	C16	I4/mcm	a = 0.51104 c = 0.42495	12	4.000	0.1110	4.554
FeB	0.500	○	○	○		○		Orthorombic	B27	Pnma	a = 0.5502 b = 0.2947 c = 0.4058	8	2.667	0.6698	27.484
FeB_2	0.333					○		Hexagonal	C32	P6/mmm	a = 0.3043 c = 0.3035	3	1.000	0.0244	1.000
FeB_{20}	0.048					○		Rombohedral		$R\bar{3}m$	a = 1.09719 c = 2.38706 γ = 120°	111	37.000	2.4885	102.113
FeB_{49}	0.020					○		Rombohedral		$R\bar{3}m$	a = 1.09515 c = 2.3861 γ = 120°	113	37.667	2.4783	101.693
β-B	0.000	○	○	○	○		○	Rombohedral		$R\bar{3}m$	a = 1.095 c = 2.390 γ = 120°	108	36.000	2.4817	101.833
B	0.000					○		Rombohedral		$R\bar{3}m$	a = 1.090 c = 2.389 γ = 120°	105	35.000	2.4580	100.863
B	0.000					○		Rombohedral		$R\bar{3}m$	a = 1.09251 c = 2.38144 γ = 120°	111	37.000	2.4615	101.007
B	0.000					○		Rombohedral		$R\bar{3}m$	a = 0.491 c = 1.257 γ = 120°	12	4.000	0.2624	10.769
B	0.000					○		Rombohedral		$R\bar{3}m$	a = 1.0932 c = 2.3819 γ = 120°	141	47.000	2.4652	101.159
B	0.000					○		Tetragonal		$P4_1$	a = 1.014 c = 1.417	196	65.333	1.4570	59.785
B	0.000					○		Tetragonal	A_g	$P4_2/nnm$	a = 0.875 c = 0.5075	50	16.667	0.3886	15.944
B	0.000						○	Tetragonal		$P4_3$	a = 1.0140 c = 1.4170			1.4570	59.785

Phase Diagram

[1] ASM handbook, vol. 3 Alloy Phase Diagrams, ed. by H. Baker, S.D. Henry, G.M Davidson, M.A. Flemings, L. Kacprzak, H.F. Lampman, W.W. Scot Jr., and R.C Uhl, (Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1999).

[2] Binary alloy phase diagrams, ed. by, T.B. Massalski, J. L. Murray, L.H. Bennett, and H. Baker, (Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1986).

[3] U. Mizutani, Y. Hoshino, and Y. Yamada, Preparation of amorphous alloys (Agne Pub., Tokyo, 1986)

Structure data

[1] ASM handbook, vol. 3 Alloy Phase Diagrams, ed. by H. Baker, S.D. Henry, G.M Davidson, M.A. Flemings, L. Kacprzak, H.F. Lampman, W.W. Scot Jr., and R.C Uhl, (Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1999).

[2] Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases, ed. by P. Villars, and L.D. Calvert (Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1985).

[3] JCPDS

Table 4-5 Structures of solid solutions and intermetallic compounds in B-Zr binary alloy system.

Phase	Zr/(Zr+B)	Phase diagram 1	2	3	Data 1	2	3	Structure			Lattice constant [nm]	n/ unit cell	Relative n/ unit	Volume [nm³]	Relative volume
α-Zr	1.000	○	○		○	○	○	Hexagonal	A3	$P6_3/mmc$	a = 0.3232 c = 0.5147	2	0.667	0.0466	1.520
β-Zr	1.000	○	○		○	○	○	b.c.c.	A2	$Im\bar{3}m$	a = 0.35433	2	0.667	0.0445	1.453
ω-Zr	1.000				○		○	Hexagonal		P6/mmm	a = 0.5039 c = 0.3136	2	0.667	0.0690	2.252
BZr	0.500					○		Cubic	B1	$Fm\bar{3}m$	a = 0.463	8	2.667	0.1005	3.283
B_2Zr	0.333	○	○		○	○		Hexagonal	C32	P6/mmm	a = 0.3165 c = 0.3530	3	1.000	0.0306	1.000
$B_{12}Zr$	0.077	○	○		○			Cubic	$D2_b$	$Fm\bar{3}m$	a = 0.7388	52	17.333	0.4033	13.169
$B_{51}Zr$	0.019					○		Rombohedral		$R\bar{3}m$	a = 1.09565 c = 2.40201 γ = 120°	119	39.667	2.4971	81.546
β-B	0.000	○	○		○		○	Rombohedral		$R\bar{3}m$	a = 1.095 c = 2.390 γ = 120°	108	36.000	2.4817	81.042
B	0.000					○		Rombohedral		$R\bar{3}m$	a = 1.090 c = 2.389 γ = 120°	105	35.000	2.4580	80.270
B	0.000					○		Rombohedral		$R\bar{3}m$	a = 1.09251 c = 2.38144 γ = 120°	111	37.000	2.4615	80.385
B	0.000					○		Rombohedral		$R\bar{3}m$	a = 0.491 c = 1.257 γ = 120°	12	4.000	0.2624	8.570
B	0.000					○		Rombohedral		$R\bar{3}m$	a = 1.0932 c = 2.3819 γ = 120°	141	47.000	2.4652	80.505
B	0.000					○		Tetragonal		$P4_1$	a = 1.014 c = 1.417	196	65.333	1.4570	47.579
B	0.000					○		Tetragonal	A_g	$P4_2/nnm$	a = 0.875 c = 0.5075	50	16.667	0.3886	12.689
B	0.000						○	Tetragonal		$P4_3$	a = 1.0140 c = 1.4170			1.4570	47.579

Phase Diagram

[1] ASM handbook, vol. 3 Alloy Phase Diagrams, ed. by H. Baker, S.D. Henry, G.M Davidson, M.A. Flemings, L. Kacprzak, H.F. Lampman, W.W. Scot Jr., and R.C Uhl, (Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1999).

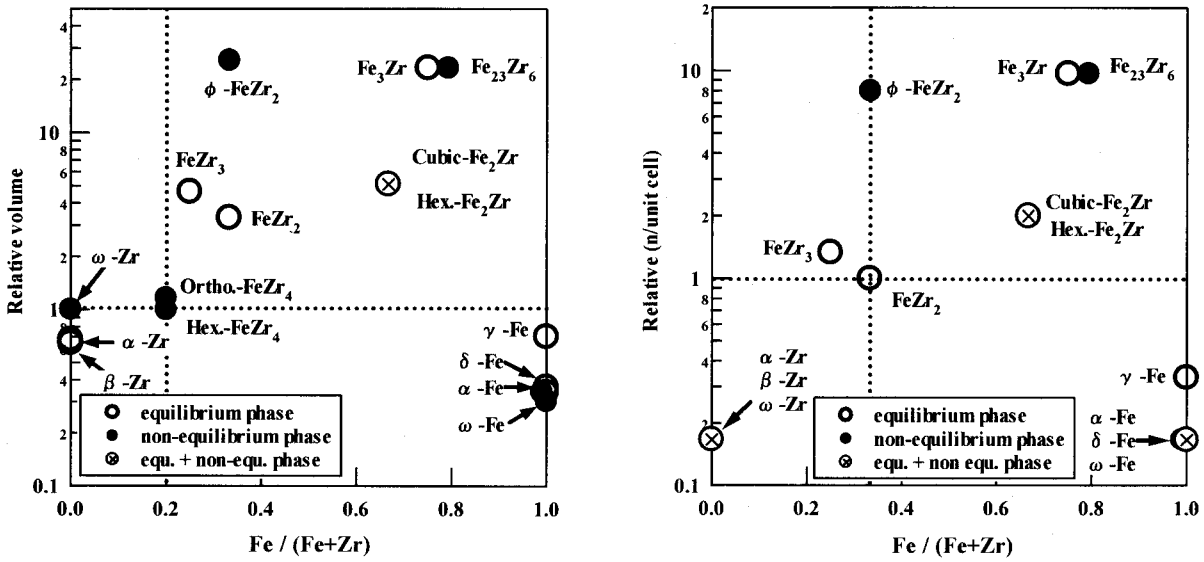
[2] Binary alloy phase diagrams, ed. by, T.B. Massalski, J. L. Murray, L.H. Bennett, and H. Baker, (Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1986).

Structure data

[1] ASM handbook, vol. 3 Alloy Phase Diagrams, ed. by H. Baker, S.D. Henry, G.M Davidson, M.A. Flemings, L. Kacprzak, H.F. Lampman, W.W. Scot Jr., and R.C Uhl, (Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1999).

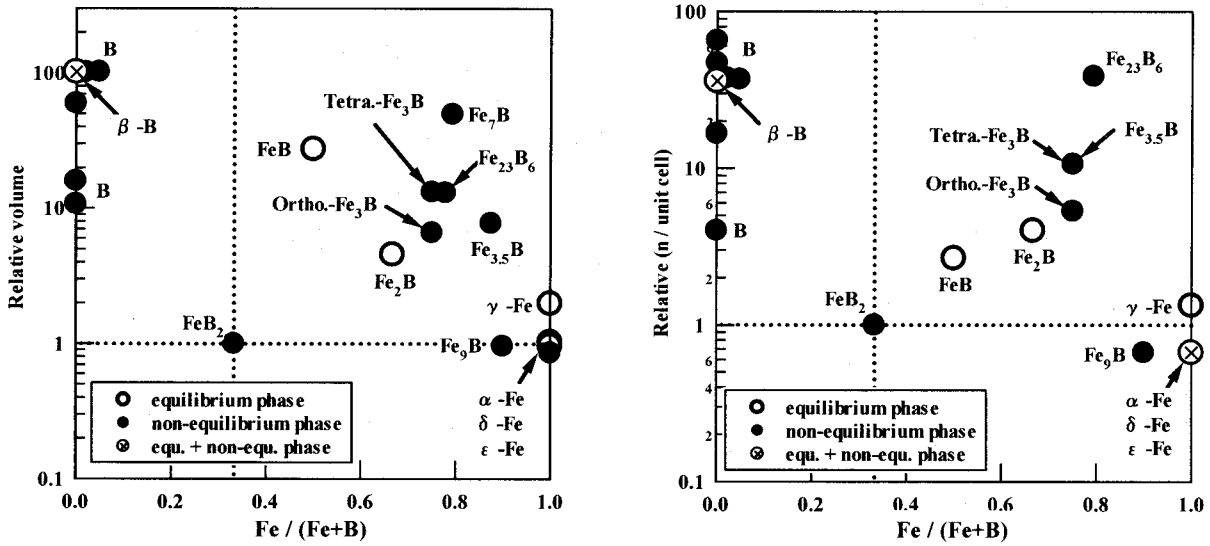
[2] Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases, ed. by P. Villars, and L.D. Calvert (Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1985).

[3] JCPDS



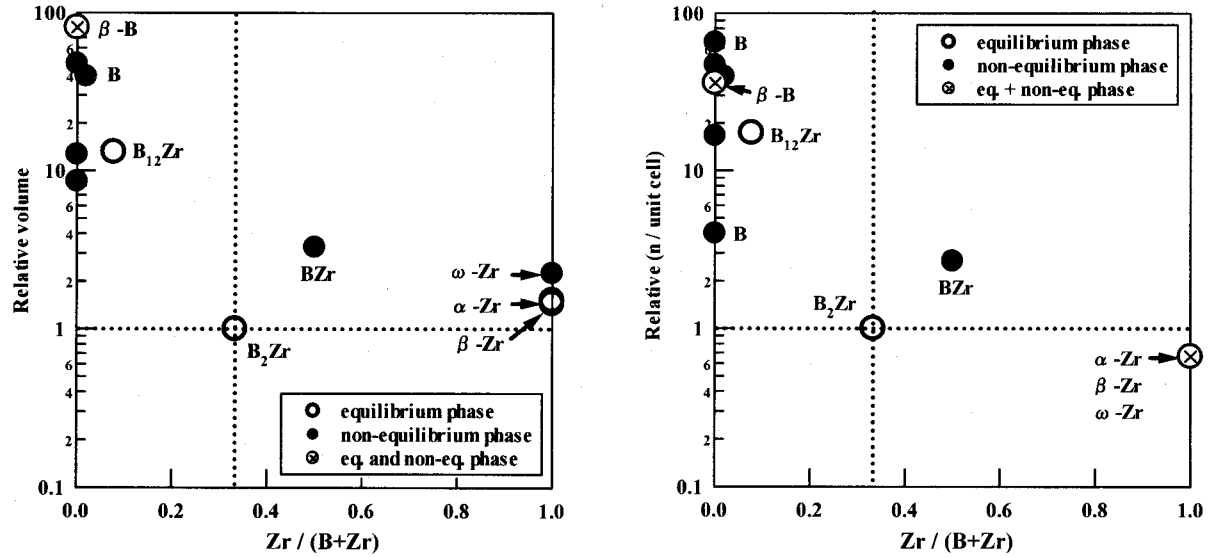
(a) Volume of unit cell (b) The number of constituent atoms in unit cell

Fig. 4-30. Volume of unit cell and the number of constituent atoms in unit cell in Fe-Zr binary alloy.



(a) Volume of unit cell (b) The number of constituent atoms in unit cell

Fig. 4-31. Volume of unit cell and the number of constituent atoms in unit cell in Fe-B binary alloy.



(a) Volume of unit cell (b) The number of constituent atoms in unit cell

Fig. 4-32. Volume of unit cell and the number of constituent atoms in unit cell in Zr-B binary alloy.

とユニットセル中に含まれる原子の数は、組成に対してほぼ同様の傾向を示す。Fig. 4-33に、二元系化合物のユニットセルの体積についてまとめた図を示す。$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$合金のアモルファス相から、照射誘起結晶化により析出する結晶相は、いずれも$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$組成に近い位置に存在する傾向が認められる。これは、結晶化をキネティックな面から見た場合に、結晶化可能な結晶相のうち組成の分配がより少ないものが選択されているという意味で、妥当な傾向であると考えられる。しかし$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金については、必ずしも組成変化が最小となる結晶相が相選択されている傾向が見られない。これは、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金では、4.4節で述べたメルトスパンリボン中に含まれるクラスター構造などによっても、相選択が影響を受けるためと考えられる。

以上の結果および考察から、Fe-Zr-B合金におけるアモルファス相の照射誘起結晶化において、照射下で析出する可能性がある結晶相が多数存在する場合には、アモルファス相から組成の近い結晶相が選択的に結晶化する傾向にあると考えられた。アモルファス相の照射誘起結晶化における相選択については、結晶相の相安定性や結晶化におけるキネティックな効果から、ある程度予測可能であると考えられる。しかし、さらなるデータの蓄積および考察が今後必要である。

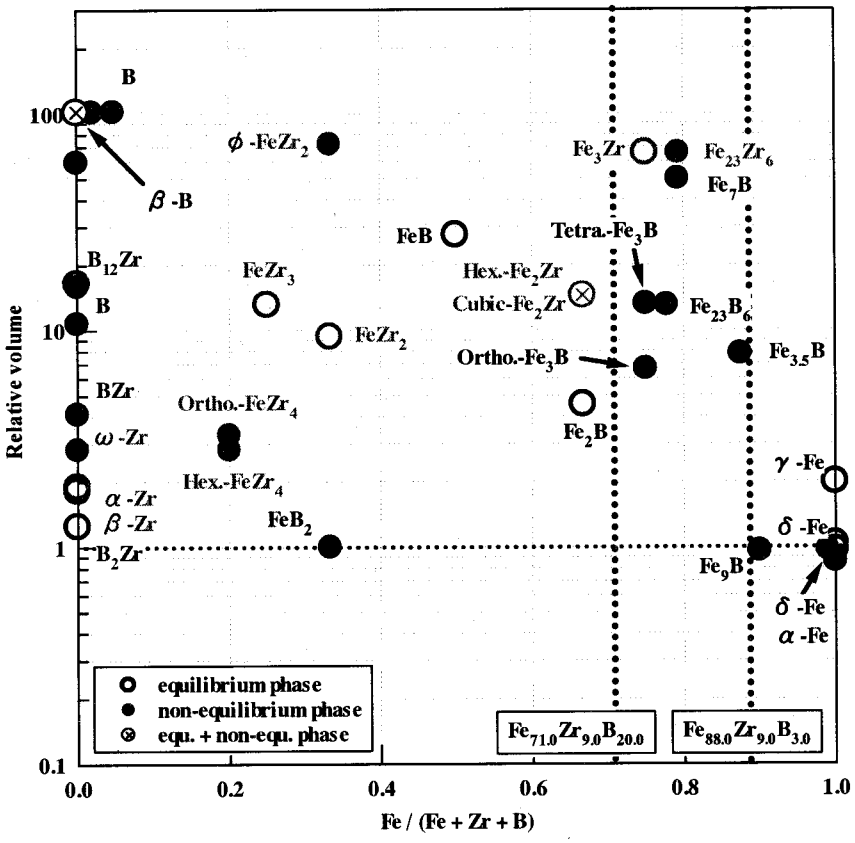


Fig. 4-33. Volume of unit cell in Fe-Zr, Fe-B and Zr-B binary alloys.

5. 結言

本章では、Fe基アモルファス合金の中でも、過冷液体域を示さない$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$アモルファス合金、およびΔT_x=71 Kの極めて大きな過冷液体域を示す$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$金属ガラス合金における、アモルファス相の熱処理および電子線照射に伴う構造および組織変化について調べた。得られた知見を以下に列記する。

(1) $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金のアモルファス相は、熱処理により二段の結晶化を示した。一次結晶化によりナノスケールα-Fe相と残留アモルファス相からなるナノ結晶組織が、二次結晶化により約50 nmの結晶粒径を有するα-Fe相、Fe_2Zr相およびFe_3Zr相からなる多相結晶組織が形成された。

(2) $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$合金のアモルファス相は、熱処理により四段の結晶化を示した。一次結晶化は、α-Fe相、Fe-Zr系化合物相、Fe-B系化合物相の同時析出によって進行した。結晶化の進行に伴い、構成結晶相大きくは変化した。アモルファス相の熱的結晶化に伴う、ナノ結晶組織の形成は見られかった。

(3) $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$アモルファス合金および$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$金属ガラス合金のアモルファス相は、103 Kから298 Kの温度範囲における電子線照射下において安定に存在しなかった。電子線照射により、アモルファス相の結晶化が促進された。

(4) $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$アモルファス合金および$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$金属ガラス合金のいずれも、アモルファス相の照射誘起結晶化によりナノ結晶組織が形成された。

(5) アモルファス相の電子線照射誘起結晶化における相選択は、照射温度に大きく依存した。$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$アモルファス合金において、α-Fe相は103 Kから298 Kの温度範囲で析出が認められたのに対し、cubic-Fe_2Zr相の照射誘起結晶化には臨界温度が存在し、臨界温度以下である103 Kでは照射誘起結晶化が起こらなかった。また、$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$金属ガラス合金においても、298 K照射ではα-Fe相、Fe-Zr化合物相、Fe-B化合物相が電子線照射下で析出したのに対し、103 Kにおいては、α-Fe相の析出のみしか確認されなかった。アモルファス相の照射誘起結晶化の相選択における温度依存性は、析出結晶相の照射に対する安定性の温度依存性に起因すると考えられた。

(6) $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金のアモルファス相の298 K照射におけるナノ結晶化挙動は、熱処理におけるナノ結晶化と異なり、cubic-Fe_2Zr相がα-Fe相より先行して析出した。これは、熱活性化と電子線はじき出し効果の違いに基づく、アモルファス相中における原子拡散の活性化原子種の違いに起因すると考えられた。

(7) Fe-Zr-B基合金における、アモルファス相の電子線照射誘起結晶化は、「電子線照射による原子はじき出し効果に伴う、アモルファス相中の原子拡散の促進」と「結晶相の電子線照射に対する安定性」によって支配されると考えられた。また、これら二つの因子を、相安定性とキネティックな効果の両面から考察することにより、アモルファス相の電子線照射誘起結晶化の有無のみでなく、結晶化における相選択も説明可能であると考えられた。

参考文献

[1] K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 31, 743 (1990).

[2] K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue, N. Kataoka, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 32, 93 (1991).

[3] K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue, and T. Masumoto, J. Appl. Phys. 74, 3316 (1993).

[4] A. Makino, A. Inoue, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 36, 924 (1995).

[5] A. Inoue, H. Koshiba, T. Zhang, and A. Makino, Mater. Trans. JIM 38, 577 (1997).

[6] A. Inoue, T. Zhang, A. Koshiba, and A. Makino, J. Appl. Phys 83, 6326 (1998).

[7] Y. Umakoshi, T. Nakano, T. Tsujimoto, and W. Fujitani, Scr. Mater. 43, 349 (2000).

[8] ASM handbook, vol. 3 Alloy Phase Diagrams, ed. by H. Baker, S.D. Henry, G.M Davidson, M.A. Flemings, L. Kacprzak, H.F. Lampman, W.W. Scot Jr., and R.C. Uhl, (Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1999).

[9] T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett, and H. Baker, in Binary alloy phase diagrams, (Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1986).

[10] Y. Zhang, K. Hono, A. Inoue, A. Makino, and T. Sakurai, Acta. Mater. 44, 1497 (1996).

[11] Y. Zhang, K. Hono, A. Inoue, A. Makino, and T. Sakurai, Mater. Sci. Eng. A 217-218, 407 (1996).

[12] A. Inoue, A. Takeuchi, A. Makino, and T. Masumoto, Sci. Rep. RITU. A 42, 143 (1996).

[13] N. Hara, Y. Hirotsu, T. Ohkubo, A. Makino, T. Oikawa, and M. Matsushita, in Proc. 3rd PRICM, edited by M.A. Imam, R. Denale, S. Hanada, Z. Zhong, and D.N. Lee (The Minerals, Metals & Metals Society, 1998), pp. 2063.

[14] J.N. Lower, and M. Pepper, Phil. Mag. 16, 1119 (1967).

[15] L.M. Howe, D. Phillips, H. Zou, J. Forster, R. Siegele, J.A. Davis, A.T. Motta, J.A. Faldowski, and P.R. Okamoto, Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B 118, 663 (1996).

[16] M.J. Markin, Phil. Mag. 18, 637 (1968).

[17] A. Wolfenden, Rad. Eff. 21, 197 (1973).

[18] M. Kiritani, N. Yoshida, and H. Tanaka, J. Phys. Soc. Jpn. 36, 720 (1974).

[19] H.M. Simpson, and R.L. Chaplin, Phys. Rev. 185, 958 (1969).

[20] S.B. Fisher, Phil. Mag. 25, 1371 (1925).

[21] G.L. Montet, Carbon 5, 19 (1967).

[22] A. Mogro-Campero, E.L. Hall, J.L. Walter, and A.J. Ratkowski, in Metastable Materials Formation by Ion Implan-

tation, edited by S.T. Picraux, and W.J. Choyke, (Elsevier science Pub., North-Holland, 1982), pp. 203.
[23] D.B. Luzzi, H. Mori, H. Fujita, and M. Meshii, Acta Metall. 34, 629 (1986).
[24] H. Morikawa, and T. sato, in Proc. 5th Int. Conf. on HVEM, edited by T. Imura, and H. Hashimoto, (Jpn. Soc. Electron Microscopy, Tokyo, 1977), pp. 531.
[25] M. Kiritani, T. Yoshiie, and F.E. Fujita, in Proc. 5th Int. Conf. on HVEM, edited by T. Imura, and H. Hashimoto, (Jpn. Soc. Electron Microscopy, Tokyo, 1977), pp. 619.
[26] H. Mori, and T. Sakata, J. alloys and compounds 194, 381 (1993).
[27] A. Audouard, J. Balogh, J. Dural, and J.C. Jousset, J. Non-Cryst. Solids 50, 71 (1982).
[28] R. Hasegawa, and R. Ray, J. Appl. Phys. 49, 4174 (1978).
[29] U. Koster, and U. Herold, in Topics in Applied Physics, vol. 46, edited by H.J. Guntherodt, and H. Beck, (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1981), pp. 244.
[30] M. Takahashi, M. Koshimura, and T. Abuzuka, Jpn. J. Phys. 20, 1821 (1981).
[31] T. Nakajima, I. Nagami, and H. Ino, J. Mater. Sci. Lett. 5, 60 (1986).
[32] M. Nose, and T. Masumoto, Sci. Rep. RITU. A 28, 222 (1980).
[33] U. Mizutani, Y. Hoshino, and Y. Yamada, in Preparation of amorphous alloys (Agne Pub., Tokyo, 1986), pp. 76.; pp. 164.
[34] K.C. Russell, in Proceedings of International Conference on Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, edited by M.L. Bleiberg and J.W. Bennett (TMS-AIME, 1977), pp. 821.
[35] H. Fujita, in In Situ experiments with HVEM. Reserch Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka university, 1 (1985).
[36] N. Sumida, and H. Fujita, in In Situ experiments with HVEM. Reserch Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka university, 477 (1985).
[37] H. Fujita, and N. Sumida, U. S. Patent #4668527 (1987).
[38] H. Mori, and H. Fujita, U. S. Patent #4670291 (1987).
[39] H. Fujita, and H. Mori, in Proc. JIMIS-5, Suppl. Trans. JIM 29, 274 (1988).
[40] H. Terauchi, S. Iida, K. Tanabe, H. Maeda, M. Hida, N. Kamijyo, K. Osamura, M. Takashige, and T. Nakamura, Jpn. J. Phys. Soc. 52, 3454 (1983).
[41] Y. Limoge, Mater. Sci. Eng. A 226-228, 228 (1997).
[42] Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases, ed. by P. Villars, and L.D. Calvert (Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1985).

第 5 章　電子線照射誘起結晶化とアモルファス相の安定性

1. 緒言

第一章で述べたように、これまでに結晶相への電子線照射によるアモルファス化の研究を通じて、アモルファス合金のガラス形成能GFAに関する有用な知見が得られてきた[1-6]。一方、これとは逆の現象にあたる、アモルファス相の照射誘起結晶化については、系統的な研究は皆無であり、この効果を利用することでアモルファス相の構造に関する知見を得ようとする試みはなされていない。

第三章、第四章で、熱的安定性の異なる一連のアモルファス合金および金属ガラス合金において、電子線照射によりアモルファス相の結晶化が誘起されることが明らかとなった。アモルファス相の照射誘起結晶化は「電子線はじき出し効果による、アモルファス相の原子拡散の促進」と「照射に対する結晶相の安定性」によって支配される。このうち、電子線はじき出し効果によるアモルファス相の原子拡散の促進は、アモルファス相の構造に大きく依存し、その結果、アモルファス相の照射誘起結晶化の発現およびその結晶化挙動に大きな影響をおよぼすと考えられる。実際、第三章および第四章において、アモルファス相の熱的安定性によって、照射誘起結晶化速度が影響を受けていると考えられる結果が認められた。すなわち、アモルファス相の照射誘起結晶化は、アモルファス相の構造安定性の程度を、大きく反映していると考えられた。そこで、本章では、第二章で得られたアモルファス相の熱的安定性に関するデータと、第三章および第四章で得られた、アモルファス相の照射誘起結晶化に関するデータの関係について調べるとともに、アモルファス相の照射誘起結晶化を利用してアモルファス相の構造安定性に関する知見を得ることが可能かどうか検討を行った。

2. 電子線照射誘起結晶化に対する安定性の評価

本研究では、アモルファス相の構造安定性を、アモルファス相の結晶化に対する安定性を通じて評価する。アモルファス相の熱的結晶化に対する安定性、すなわち熱的安定性はt_{onset}およびT_xにより表される。また、本研究で用いたZr基およびFe基合金間の熱的安定性の違いを表すパラメーターとしては、ΔT_xが適当であると考えられた。Fig. 2-29およびFig. 2-30には、Zr基およびFe基合金におけるアモルファス相のTTT-Diagramを示している。いずれも、ΔT_xの値の増加に伴い、結晶化開始曲線は、長時間、高温側にシフトする。これは、アモルファス相の熱的安定性の増加、つまり結晶化開始時間t_{onset}、および結晶化温度T_xの増加が、ΔT_xの増加と対応することを示している。

一方、本研究で用いたZr基およびFe基合金におけるアモルファス相は、いずれも電子線照射により結晶化がおこった。そのため、アモルファス相の電子線照射に対する安定性を、アモルファス相の電子線照射誘起結晶化の有無によって判断することはできない。しかし、電子線照射誘起結晶化に必要な電子線照射量、同じ電子線照射量における析出結晶相の量、電子線照射誘起結晶化の照射量に対する進行速度などによって、アモルファス相の電子線照射に対する安定性の評価は可能である。本研究では、アモルファス相の電子線照射に対する安定性の指標として、アモルファス相の熱的安定性を表す結晶化開始時間t_{onset}との対応性を考え、アモルファス相の結晶化を誘起するのに必要な電子線照射量を用いることにした。以後、照射誘起結晶化に必要な電子線照射量を、混乱を避けるため、トータルドースと表記する。トータルドースが多いほど、アモルファス相の照射に対する安定性が高いと考える。トータルドースは、SADパターンにおいて、結晶相の析出に対応する回折スポットあるいはデバイリングの出現が確認される電子線照射量として定義した。Fig. 5-1に、トータルドース決定の典型的な例として、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金のアモルファス相に、照射温度 103 K 、AV=2000 kV、DR=1.4x10^{24} $m^{-2}s^{-1}$で照射を行った結果を示す。照射量 4.1x10^{27} m^{-2}では、BFイメージ(a)は均一なコントラストのみを示す。SADパターン(d)ではハローリングのみが観察される。結晶化の兆候は一切観察されない。照射量 6.2x10^{27} m^{-2}まで増加すると、SADパターン(e)において、アモルファス相のハローリングとオーバーラップして、矢印で示される回折斑点の出現が観察される。これに対応して、BFイメージ(b)では、白黒の粒状コントラストの出現が見られる。SADパターンおよびBFイメージに見られる変化は、アモルファス相から結晶相が析出したことに対応する。本研究では、この電子線照射量を、トータルドースと定義した。さらに照射量が 8.2x10^{27} m^{-2}まで増加すると、BFイメージ(c)では白黒のコントラストの数密度が増加し、SADパターン(f)ではデバイリングの出現が見られた。これは、照射により結晶化が進行していることを示している。

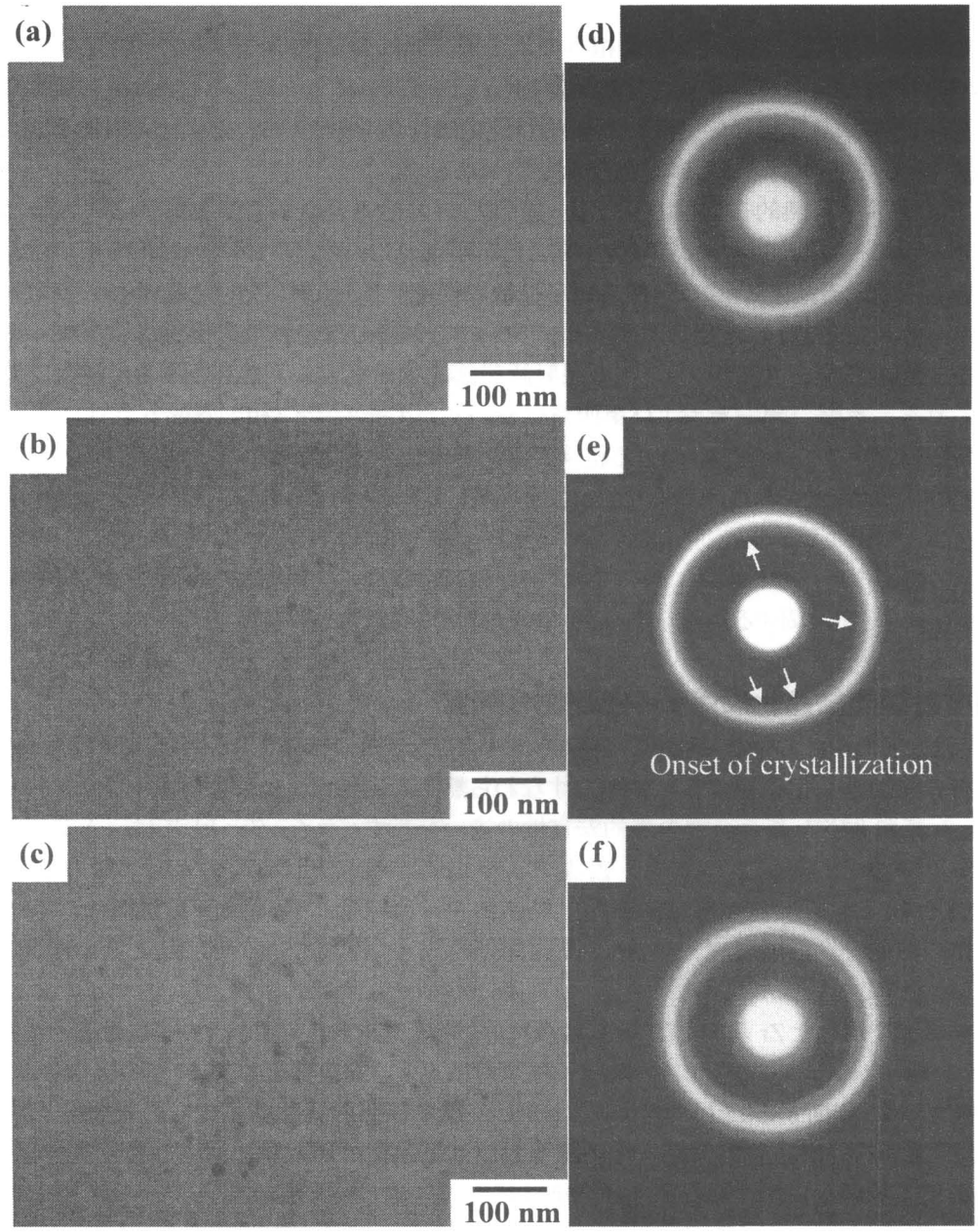


Fig. 5-1. Change in TEM microstructures and SAD patterns of $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ amorphous alloy during electron irradiation at 103K at an accelerated voltage of 2000 kV. The total dose required for electron irradiation induced crystallization is estimated to be $6.2x10^{27}$ m^{-2}. (a, d) $4.1x10^{26}$ m^{-2}, (b, e) $6.2x10^{27}$ m^{-2}, (c, f) $8.2x10^{27}$ m^{-2}.

3. 結果

3.1 Zr 基アモルファス合金の電子線照射誘起結晶化に対する安定性

3.1.1 合金系の影響

Fig. 5-2 に、照射温度 103 K 、AV=2000 kV の条件で照射した、3 種の Zr 基アモルファス合金の BF イメージと SAD パターンを示す。電子線照射量は、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金で $1.4x10^{27}$ m^{-2}、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金と $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ 合金で $2.1x10^{27}$ m^{-2} である。$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金の BF イメージ (a) は、ナノ結晶の析出を示す粒状コントラストを示している。SAD パターン (d) では、ハローリングと f.c.c.-Zr_2Cu 相の析出に起因するデバイリング

が観察される。$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金(b, e)でもf.c.c.-$Zr_2Cu$相の析出が確認される。析出結晶相の量は、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金に比べ明らかに少ない。最も高いΔ$T_x$を示す$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金の場合、BFイメージ(c)では、明瞭なナノ結晶組織の形成は認められず、数ヶ所コントラストが変化した粒状の領域が観察されるのみである。SADパターン(f)では、アモルファス相に起因するハローリングとともに結晶相による回折斑点が数点観察される。照射誘起結晶化速度は、アモルファス相の熱的安定性の増加とともに明らかに遅くなっている。この結果は、アモルファス相の熱的安定性の増加によって、アモルファス相の照射に対する安定性が増加することを明瞭に示している。

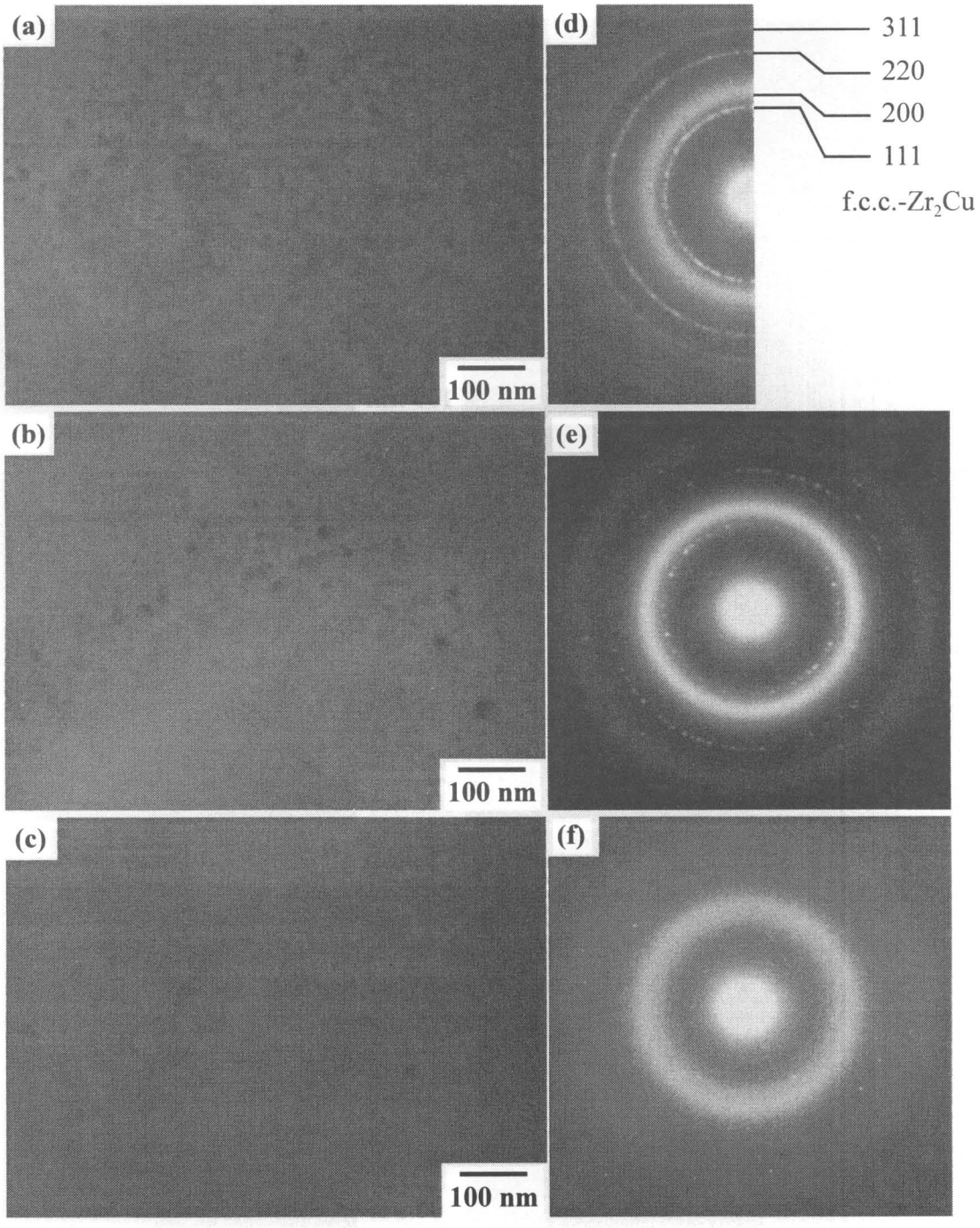


Fig. 5-2. TEM microstructures and SAD patterns of $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$, $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ and $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ amorphous alloys electron irradiated at 103 K at an acceleration voltage of 2000 kV. (a, d) $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ at the dose density of 1.4×10^{27} m^{-2}, (b, e) $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ at the dose density of 2.1×10^{27} m^{-2}, (c, f) $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ at the dose density of 2.1×10^{27} m^{-2}.

Fig. 5-3 は、照射温度 298 K 、AV=2000 kV の条件で照射した場合である。電子線照射量は、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金で $1.1x10^{27}$ m^{-2}、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金で $1.7x10^{27}$ m^{-2}、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ 合金で $2.1x10^{27}$ m^{-2} である。これは、Fig. 5-2 に示す 103 K 照射の場合と比べ、同じあるいはじゃっかん少ない電子線照射量である。$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金 (a, d) では、103 K の場合と 298 K の間で、析出結晶相の種類、結晶粒径および析出結晶相の量の間に明瞭な違いは見られない。一方、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金 (b, e) および $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ 合金 (c, f) では、103 K 照射材に比べ析出結晶相の量が明らかに増加している。これは、アモルファスの電子線照射誘起結晶化速度が、照射温度にも大きく依存することを示している。

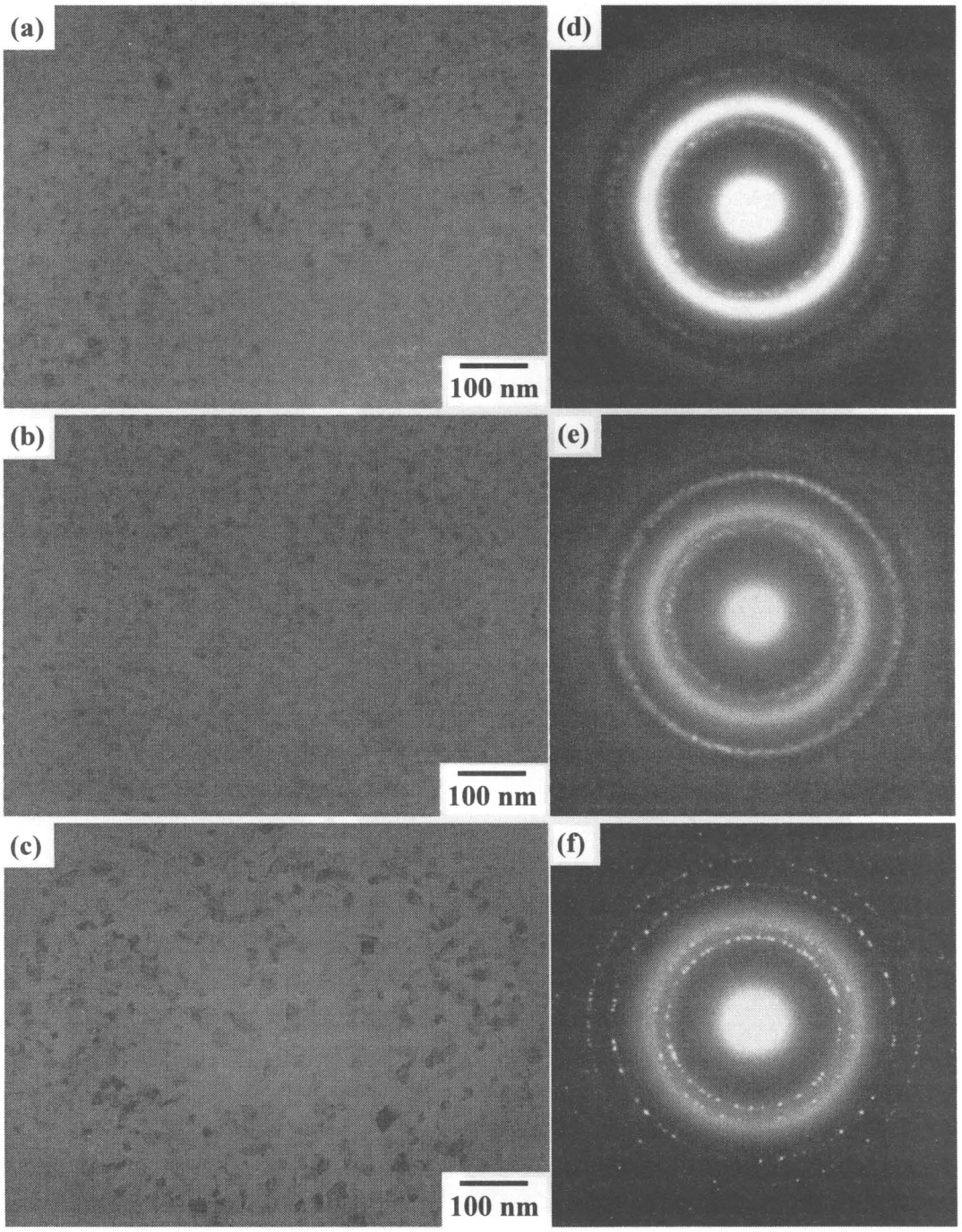


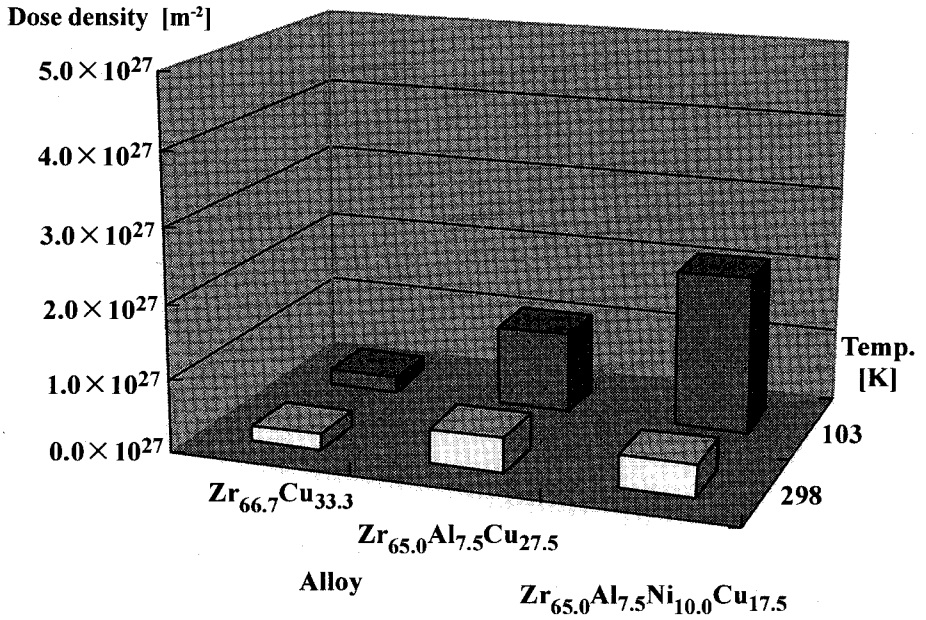
Fig. 5-3. TEM microstructures and SAD patterns of $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$, $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ and $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ amorphous alloys electron-irradiated at 298 K at an acceleration voltage of 2000 kV. (a, d) $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ at the dose density of about $1.1x10^{27}$ m^{-2}, (b, e) $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ at the dose density of $1.7x10^{27}$ m^{-2}, (c, f) $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ at the dose density of $2.1x10^{27}$ m^{-2}.

Fig. 5-4 は、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金および $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ 合金のトータルドースを示す。(a) は AV=2000 kV、(b) は AV=1000 kV の場合である。2000 kV 照射 (a) の結果より、トータルドースにおける次の特徴が確認される。すなわち

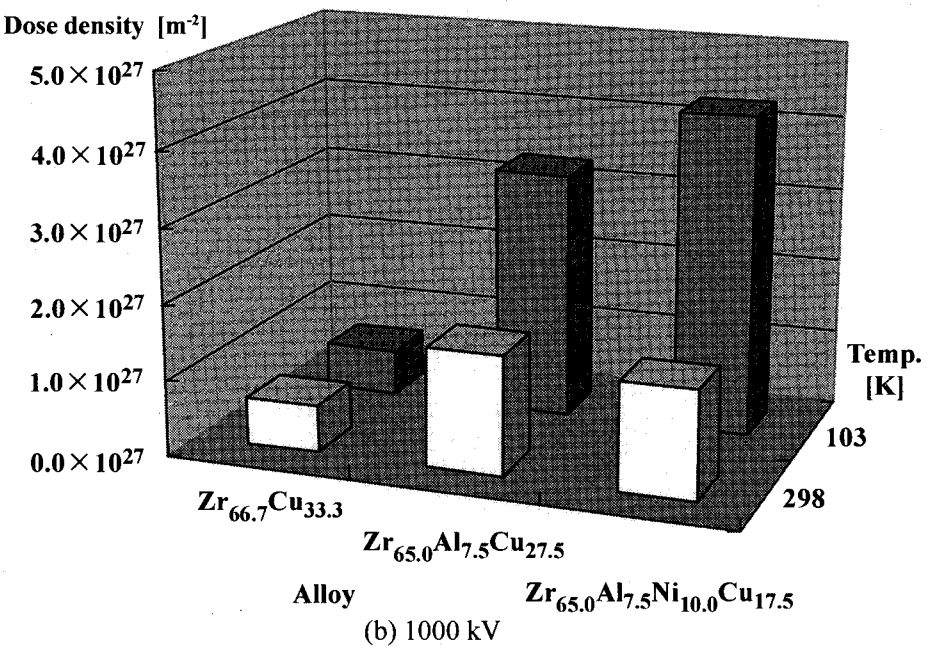
(1) 103 K において、アモルファス相の熱的安定性の増加に伴い、トータルドースが大きく増加する。293 K においても、同様の傾向が見られる。ただし $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金と $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ 合金の間には明瞭な違いはみられない。

(2) $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金では、トータルドースの温度依存性が見られない。一方、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金および $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ 合金では、トータルドースに大きな温度依存性が存在する。照射温度の増加に伴い、トータルドースは大きく減少する。

である。



(a) 2000 kV



(b) 1000 kV

Fig. 5-4. The total dose required for electron irradiation induced crystallization of $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$, $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ and $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ amorphous alloys at an acceleration voltage of 2000 kV (a) and 1000 kV (b).

このうち、(1)の特徴は、Fig. 5-2で見られた、アモルファス相の熱的安定性の増加に伴い照射誘起析出結晶相の量が変化する傾向と対応している。また(2)の結果は、Fig. 5-2とFig. 5-3において認められた、照射温度の上昇に伴い照射誘起結晶相の量が増加するという傾向と対応している。これらの対応結果は、トータルドースの測定により、アモルファス相の電子線照射に対する安定性の評価が可能であることを示している。(b)に示すAV=1000 kVの場合も、AV= 2000 kVの場合(a)と同様の傾向が観察される。ただしトータルドースは、AV= 2000 kVの場合より大きくなっている。

3.1.2 温度依存性

照射温度一定条件では、トータルドースによって、アモルファス相の電子線照射に対する安定性の評価が可能である。このトータルドースには、Fig. 5-4に示すように温度依存性の存在が確認された。アモルファス相の熱処理における結晶化でも、結晶化開始時間t_{onset}は熱処理温度に大きく依存する。そこで、本節では、トータルドースの温度依存性を、熱処理における結晶化開始時間t_{onset}の温度依存性と比較することによって、評価することを試みた。アモルファス相の熱処理による結晶化の場合、t_{onset}を、縦軸を熱処理温度、横軸を熱処理時間の座標上で示したものがTTT-Diagramである。アモルファス相の電子線照射誘起結晶化においては、トータルドースを、縦軸を照射温度、横軸を電子線照射量としてプロットすることにより、TTT-Diagramに相当するものが作製可能であると考えられる。トータルドースとt_{onset}の温度依存性の比較は、この両者のグラフの比較によって行う。

本研究では、103 Kから298 Kの温度範囲で照射を行っている。この温度では、実験的にt_{onset}を求めることは不可能である。そこで、このような低温度におけるt_{onset}を、Kissinger [7]およびShingu [8]の理論をもとにして、以下の式により概算した。Kissinger [7]は、DTAを用いた変態率測定の解析法を導くに際に、変態速度dx/dtを次式であたえている。

$$\frac{dx}{dt} = A\cdot(1-x)^n\cdot e^{-\frac{E}{R\cdot T}} \qquad (1)$$

ここで、xは変態率、tは時間、Rは気体定数、Tは温度、Eは変態の活性化エネルギー、AおよびnはΔ変態に関与する係数である。この式を微分すると

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{d}{dt}\left(\frac{E\cdot\phi}{R\cdot T^2} - A\cdot n\cdot(1-x)^{n-1}\cdot e^{-\frac{E}{R\cdot T}}\right) \qquad (2)$$

となる。ここでφはdT/dtである。$T=T_m$(ピーク温度)で最大変態速度が実現されるとすれば、d(dx/dt)/dt=0より

$$\frac{E\cdot\phi}{R\cdot T_m^{\,2}} = A\cdot n\cdot(1-x)^{n-1}\cdot e^{-\frac{E}{R\cdot T_m}}$$
$$\ln\left(\frac{T_m^{\,2}}{\phi}\right) = \frac{E}{R}\cdot\frac{1}{T_m} + \ln\left(\frac{-E}{R\cdot An}\right) \qquad (3)$$

この式から、

$$\frac{d\left(\ln\frac{\phi}{T_m^{\,2}}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{E}{R} \qquad (4)$$

となる。この関係を用いて、昇温速度φでアモルファス材を等速昇温し、そのピーク温度T_mを測定し、縦軸を$\ln(\phi/T_m^2)$、横軸を$\ln(1/T)$としてプロットすれば、アモルファス相の結晶化における活性化エネルギーEを求めることが可能である。(4)式を用いた変態の活性化エネルギー測定法は、Kissinger法と呼ばれる。

一方、(1)式を直接積分すれば、ある時間tにおける結晶化率xを求めることができる。すなわち、

$$a = A\cdot exp\left(-\frac{E}{R\cdot T}\right) \qquad (5)$$

$$x = 1 - \left\{1 - (1-n)\cdot a \cdot t\right\}^{1/n} \quad (n \neq 1) \qquad (6)$$

$$x = 1 - exp\left(-a \cdot t\right) \qquad (n = 1) \qquad (7)$$

である。また、ある変態率xに達する時間tは次式で与えられる。

$$t = \frac{1-\left(1-x\right)^{1-n}}{\left(1-n\right)\cdot a} \qquad (n \neq 1) \qquad (8)$$

$$t = \frac{1}{a}\cdot \ln\left(\frac{1}{1-x}\right) \qquad (n = 1) \qquad (9)$$

これらの式において、Eは(4)式を利用したKissinger法から、nについては熱分析によるピーク形状より求めることができる[7]。しかしAの評価ができないため、(6)から(9)式によって結晶化率xと熱処理時間tの関係を議論することは困難である。

一方、Shingu [8]は、アモルファス相の結晶化がアレニウス型の変態に従うと仮定して、以下に示す(10)式を導出し、さらにこの式とKissingerの考えと対応させて(11)式の関係を導いている。

$$\tau = \tau_0 \cdot exp\left(-\frac{E}{R\cdot T}\right) \qquad (10)$$

$$\ln\left(\frac{T_x^2}{\phi}\right) = \frac{E}{R}\cdot\frac{1}{T_x} + \ln\left(\frac{E\cdot\tau_0}{R}\right) \qquad (11)$$

ここでτおよびτ_0の次元は時間の逆数[s^{-1}]である。Kissingerの理論から導出される(8)および(9)式と、Shinguが提唱した(10)式の関係は、以下のようになる。Kissingerの理論において、n=1とすると、(9)式は

$$t = \frac{1}{a}\cdot\ln\left(\frac{1}{1-x}\right) = \frac{1}{A}\cdot exp\left(\frac{E}{R\cdot T}\right)\cdot\ln\left(\frac{1}{1-x}\right) \qquad (12)$$

となる。ある変態率x_0に達するまでの時間をt_0とすると

$$\frac{t_0}{\ln\left(\frac{1}{1-x_0}\right)} = \frac{1}{A}\cdot exp\left(\frac{E}{R\cdot T}\right) \qquad (13)$$

であり、

$$\tau = \frac{\ln\left(\frac{1}{1-x_0}\right)}{t_0} \qquad (14)$$

$$\tau_0 = \frac{1}{A} \qquad (15)$$

と置き換えると、(13)式は(10)式となる。また(3)式にn=1と(13)式の関係を代入すると(11)式が導出される。(14)式において$x_0 \rightarrow 0$で$\tau \rightarrow 1/t_0$となること、Aは(1)で表される変態率の関係式における定数であることを考慮すると、(10)式を用いて結晶化開始t_{onset}を表すことが可能であり、結晶化開始曲線は以下のように表される。

$$t_{onset} = t_0 \cdot exp\left(\frac{E}{R\cdot T}\right) \qquad (16)$$

ここで、t_0は定数である。(16)式を変形すると

$$\ln\left(t_{onset}\right) = \frac{E}{R}\cdot\frac{1}{T} + \ln\left(t_0\right) \qquad (17)$$

となる。異なる温度Tにおいてt_{onset}を測定し、$\ln(t_{onset})$と1/Tをプロットすることによりt_0およびEを求めることができる。なお、アモルファス相の結晶化に伴う変態率xの変化を議論する場合に、Kissingerの考え方のほかに、Johnson-Mehlの式[9,10]も頻繁に用いられる。Johnson-Mehlの式は、Kissinger型の変態式と異なり、理論的な背景をもとに導出されている。(16)式に基づく解析を行う前に、Kissingerの考えと、Johnson-Mehlの式の関係について述べておく。一般に金属の相変態の速度式は、次式の実験的速度式によって表される。

$$\frac{dx}{dt} = k_0 \cdot exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \cdot t^{m-1} \cdot (1-x)^n \qquad (18)$$

この式で、m=1の時に、Kissinger型の式(19)を示す。

$$\frac{dx}{dt} = k_0 \cdot exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \cdot (1-x)^n \qquad (19)$$

n=1の時に、Johnson-Mehl型の式(20)が導出される。

$$x = 1 - exp\left(-k_0 \cdot exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \cdot t^m\right) \qquad (20)$$

m=n=1の時のみKissinger型の式とJohnson-Mehl型の式は等しくなり

$$x = 1 - exp\left(-k_0 \cdot exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \cdot t\right) \qquad (21)$$

となる。Kissinger型の式は、Johnson-Mehlの式とは必ずしも対応せず、式(18)から(21)に示す関係があることを併記しておく。

(17)の関係式を用いて求めたt_0およびEを、(16)式に代入してもとめた結晶開始曲線を、Fig. 5-5に示す。(16)式は、極めて良好にt_{onset}を再現していることがわかる。Fig. 5-6に、アモルファス相の熱的結晶化におけるTTT-Diagram、およびトータルドースを示す。熱的結晶化の開始時間t_{onset}は、低温度になるほど長時間側にシフトする。またt_{onset}の熱処理時間に対する変化、つまりTTT-Diagramにおけるt_{onset}の傾きは、低温度になるほど時間に対して急峻になる。$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金(a)では、トータルドースの温度依存性は全く見られない。一方、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金(b)および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金(c)では、著しい温度依存性が確認される。トータルドースは、低温度になるほど増加する。また、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金の2000 kV照射におけるトータルドースの電子線照射量に対する変化の温度依存性は、t_{onset}の時間に対する変化の照射温度依存性と同様の傾向が見られる。

熱的結晶化における、TTT-Diagram上での結晶化開始曲線の傾きは、アモルファス相の結晶化開始時間t_{onset}が(16)式で記述できるとした場合、活性化エネルギーEのみによってきまる。電子線照射誘起結晶化におけるトータルドースが、式(16)と同様に表すことができると仮定すると、熱的結晶化の場合と同様の方法で、アモルファス相の電子線照射誘起結晶化における活性化エネルギーを求めることができる。今、トータルドース(TD)が、(16)式のようなアレニウス型の式を用いて表すことができると仮定すると、

$$TD = TD_0 \cdot exp\left(\frac{E}{R \cdot T}\right) \qquad (22)$$

$$\ln(TD) = \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(TD_0) \qquad (23)$$

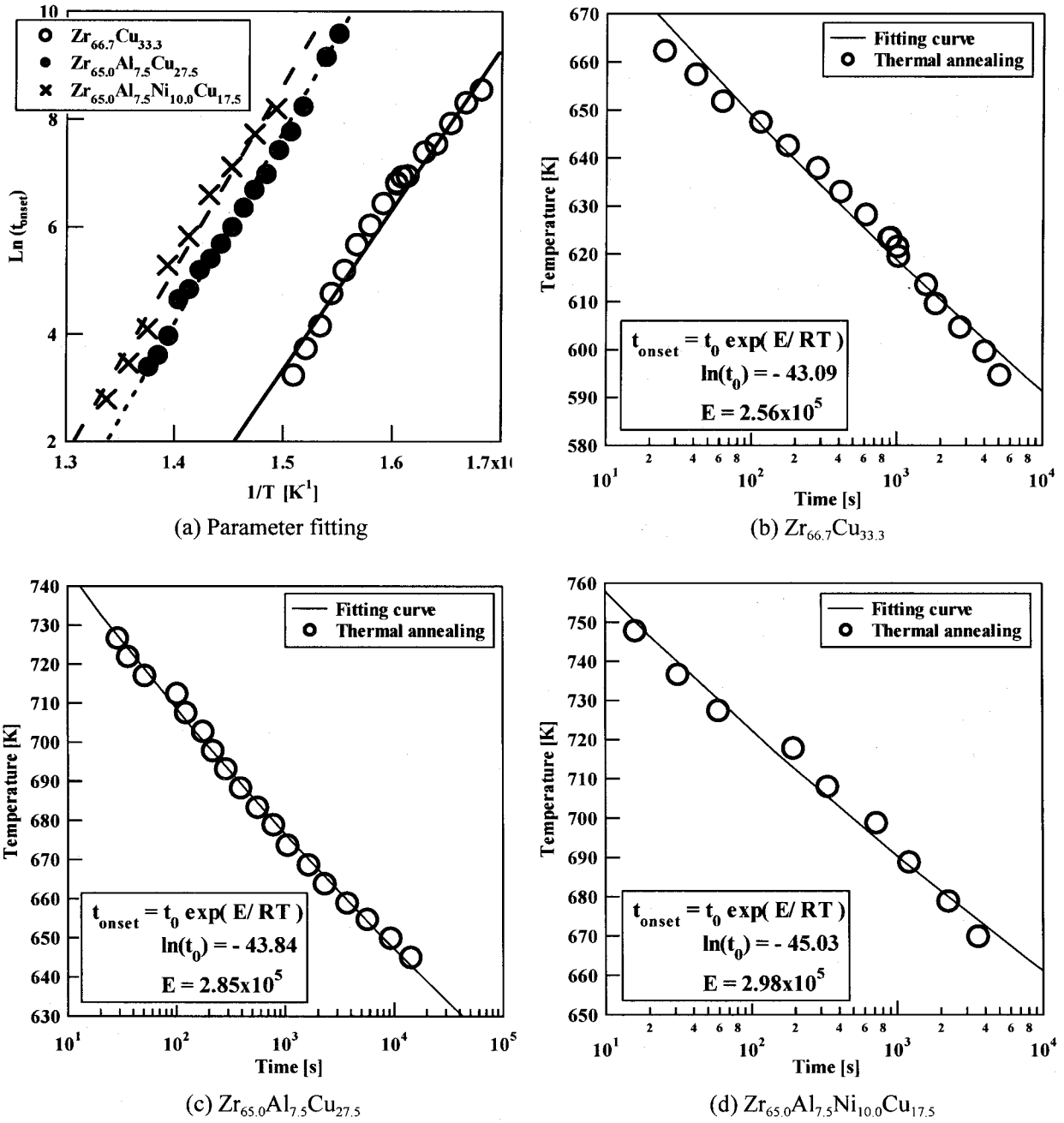
となる。(23)式の関係をプロットしたものがFig. 5-7である。この傾きより評価した活性化エネルギーをFig. 5-8に示す。活性化エネルギーは$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金のみ求めた。電子線照射誘起結晶化の活性化エネルギーは、その大きさの絶対値を無視すると、次の二つの傾向があることがわかる。すなわち

(1) 熱的結晶化の活性化エネルギーの場合と同様、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金の活性化エネルギーは、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金のそれよりも大きい。

(2) 加速電圧の低下により、活性化エネルギーは増加する。

である。

以上の結果および解析から、Zr基合金におけるアモルファス相の電子線照射誘起に対する安定性は、トータルドースによって評価可能であると考えられる。さらにトータルドースは照射温度に大きく依存することが明らかとなった。また、トータルドースの温度依存性を、熱的結晶化における結晶化開始時間 t_{onset} の温度依存性と対比させることで定量的な評価を試みた結果、t_{onset} の温度依存性とトータルドースの温度依存性間に、合金系に対する変化に対して同様の関係が存在すると考えられた。得られた結果については4節で詳細に考察する。



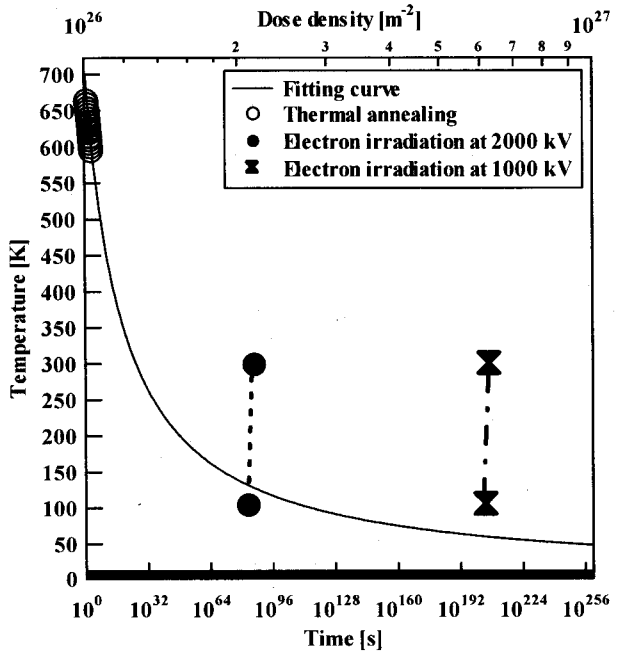
(a) Parameter fitting

(b) $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$

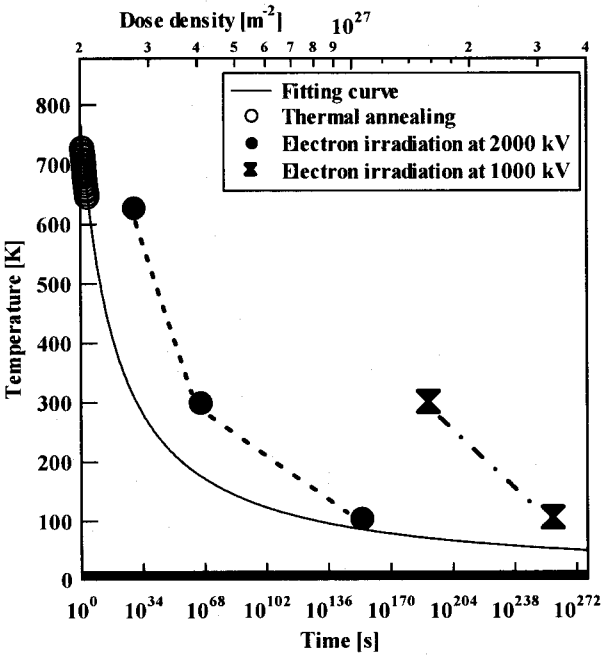
(c) $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$

(d) $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$

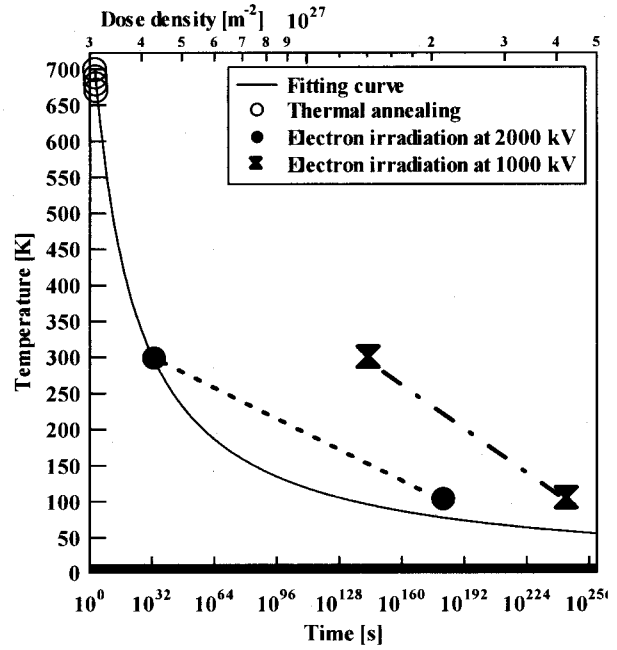
Fig. 5-5. TTT-Diagram of $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$, $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ and $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ amorphous alloys.



(a) $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$



(b) $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$



(c) $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$

Fig. 5-6. Temperature depemdence of the total dose required for electron irradiation induced crystallization of $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$, $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ and $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ amorphous alloys.

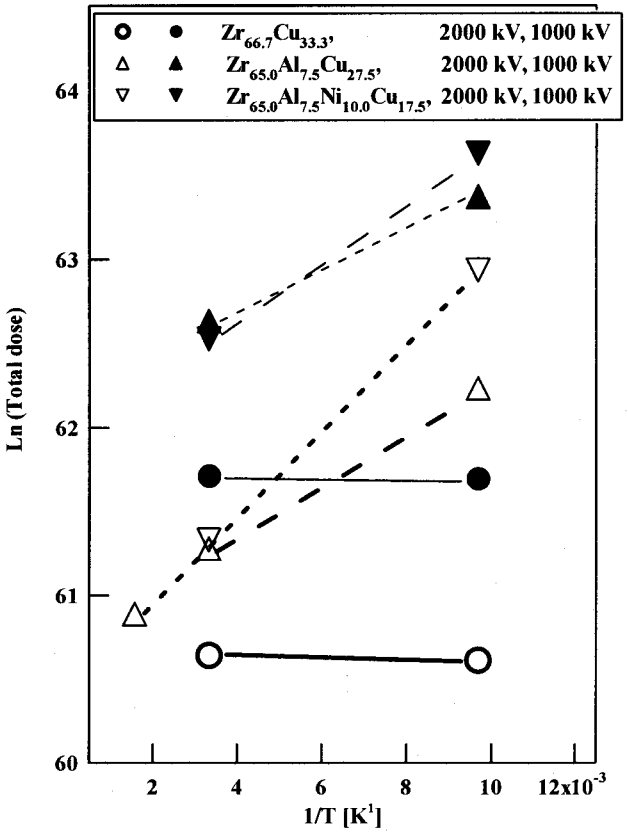


Fig. 5-7. Ln(TD) - 1/T plot of $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$, $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ and $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ amorphous alloys.

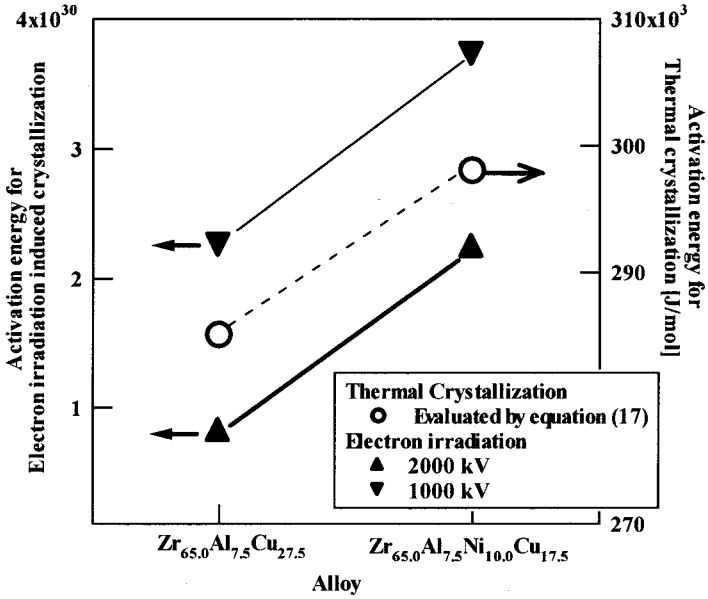


Fig. 5-8. Activation energy of electron irradiation induced crystallization of $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ and $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ amorphous alloys.

3.2 Fe 基アモルファス合金の電子線照射誘起結晶化に対する安定性

3.2.1 合金系の影響

今回照射を行った $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ 合金および $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ 合金は、B 濃度の増加に伴い、ΔT_x の大きさが 0 K から 71 K に大きく増加する。つまり、B 濃度の増加によって、アモルファス相の熱的安定性は大きく増加する。Fig. 5-9 に Fe 基合金におけるトータルドースを示す。$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ 合金のトータルドースは、103 K および 298 K いずれの照射温度においても、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ 合金のそれより大きい値を示す。アモルファス相の熱的安定性の増加に伴いトータルドースが増加する特徴は、Zr 基合金の場合と同様である。また、いずれの合金でも、照射温度の低下によって、トータルドースが増加する傾向が見られる。

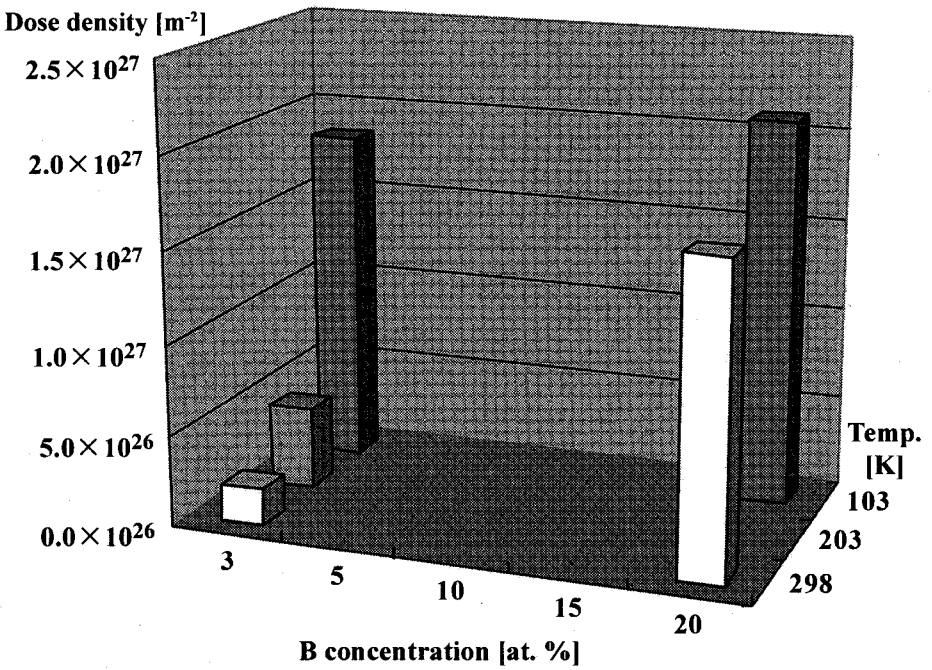
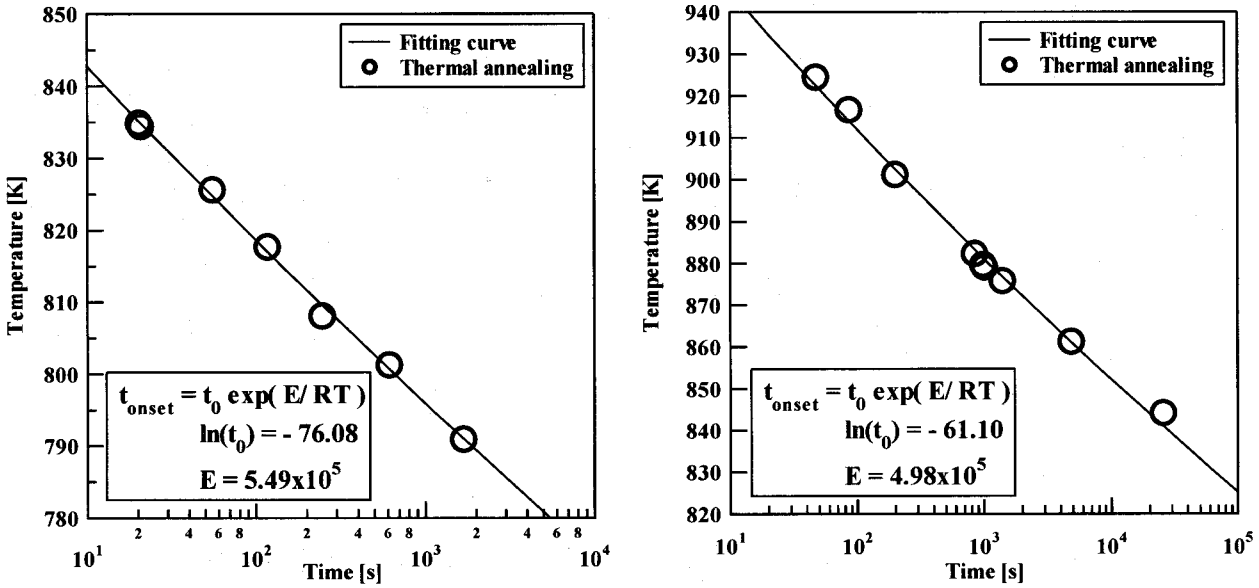


Fig. 5-9. The total dose required for electron irradiation induced crystallization of $Fe_{91.0-x}Zr_{9.0}B_x$ (x=3.0 and 20.0) amorphous alloys at an acceleration voltage of 2000 kV.

3.2.2 温度依存性

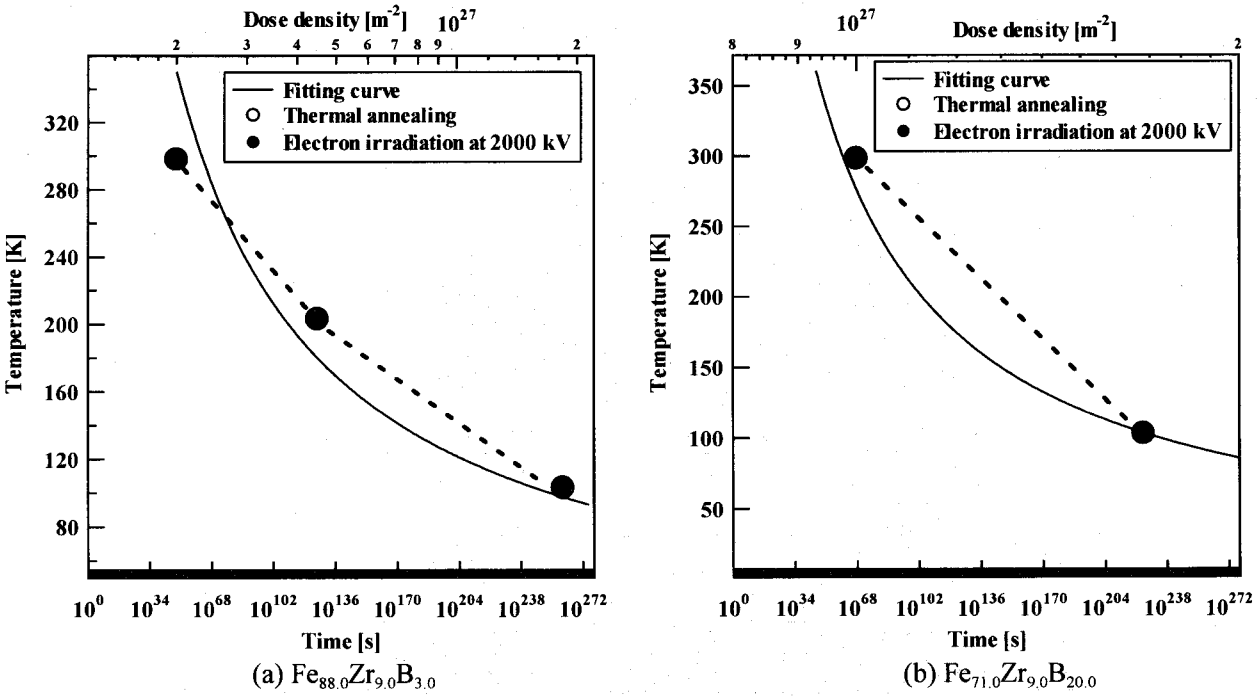
Fe基合金においても、Zr基合金と同様、トータルドースに照射温度依存性が認められた。そこで、Zr基合金に用いた理論をそのまま適用し、トータルドースの温度依存性の特徴について調べた。

Fig. 5-10に、Fe基合金におけるアモルファス相のt_{onset}の実測値、および(17)式を用いたパラメーターフィッティングにより求めた結晶化開始曲線を示す。両合金ともに、(16)式によって、結晶化開始時間を良好に再現することができる。Fig. 5-11に、アモルファス相の熱的結晶化におけるTTT-Diagram、およびトータルドースを示す。熱的結晶化開始時間t_{onset}は、低温度になるほど長時間側にシフトする。またTTT-Diagramにおけるt_{onset}の時間に対する傾きは、低温になるほど急峻になる。この傾向はZr基合金のそれと同様である。トータルドースは、低温になるほど増加する。



(a) $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ (b) $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$

Fig. 5-10. Estimation of the t_{onset} curves of $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ (a) and $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ (b) amorphous alloys.



(a) $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ (b) $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$

Fig. 5-11. Temperature depemdence of the total dose required for electron irradiation induced crystallization of $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ (a) and $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ (b) amorphous alloys.

このトータルドースが、式(22)式に従うと仮定して、照射誘起結晶化の活性化エネルギーを求めた。Fig. 5-12にLn(TD)-1/Tプロットの結果、Fig. 5-13に活性化エネルギーの値を示す。Fe基合金における熱的結晶化の活性化エネルギーは、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金に比べ熱的安定性の高い$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$合金のほうが低くなる。この傾向は、Zr基合金の場合と逆である。照射誘起結晶化の活性化エネルギーも、熱的結晶化の活性化エネルギーと同様に、B濃度の増加に伴い減少した。Fe基およびZr基合金において、アモルファス相の照射誘起結晶化の活性化エネルギーと熱的結晶化の活性化エネルギーが、ともにアモルファス相の熱的安定性に対する変化に対して同様の傾向を示していることがわかる。測定数が少ないため、この傾向が一般的なものかどうか結論を下すことはできないが、極めて興味深い結果である。

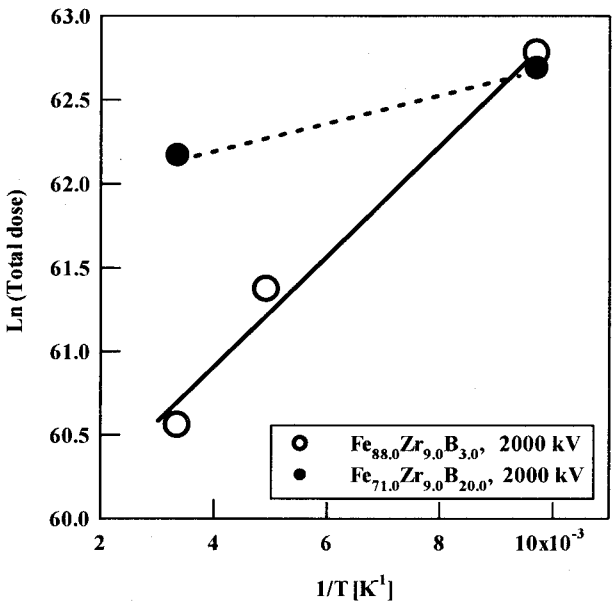


Fig. 5-12. Ln(TD) - 1/T plot of $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ and $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ amorphous alloys.

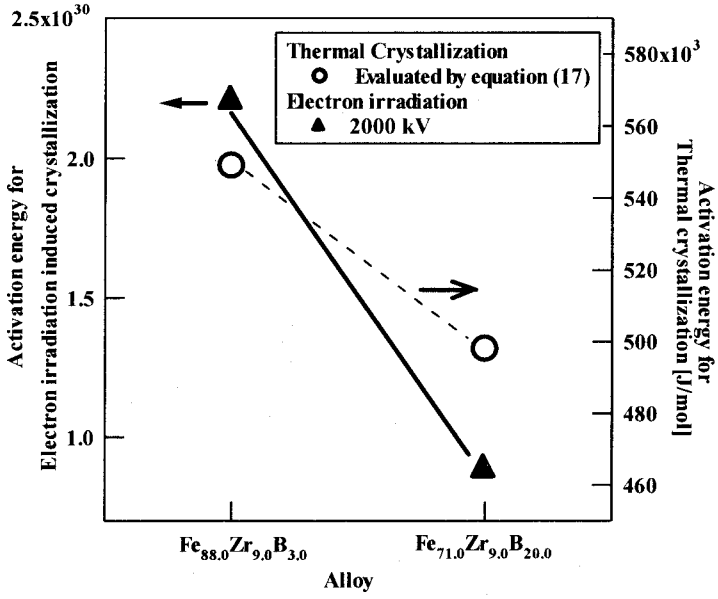


Fig. 5-13. Activation energy of electron irradiation induced crystallization of $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ and $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ amorphous alloys.

4. 考察

4.1 アモルファス相の熱的安定性と電子線照射誘起結晶化に対する安定性

Zr基およびFe基合金におけるアモルファス相の熱的安定性の増加は、DRP構造の程度の増加によるものである。DRP構造の程度は、アモルファス相中の拡散と密接な関係にある。DRP構造の程度の増加は、幾何学的観点からは構成原子の原子配列のさらなる緻密化、化学的相互作用の観点からは構成元素間における原子間相互作用の増加に対応する。これは、アモルファス相中の構成原子の移動をより困難なものとし、結果としてアモルファス相の熱的安定性を増加させる。従って、熱的安定性の増加は、熱処理における原子拡散を抑制するのみならず、電子線照射による原子のはじき出しの割合を減少させると考えられる。本研究では、Zr基およびFe基合金において、熱的安定性の増加によりトータルドースは単調に増加した。これは、電子線照射による原子はじき出しが、アモルファス相のDRP構造の程度の増加により抑制されるという考えを支持している。

Fig. 5-14は、本研究により測定したトータルドースを、ΔT_xにより整理したものである。合金系および照射条件によらず、ΔT_xの増加によりトータルドースは明らかに増加する。ただし、トータルドースの絶対値、およびΔT_xの増加に対するトータルドースの増加割合(トータルドース-ΔT_xプロット上の直線の傾き)に、特定の法則性は見出せない。これはアモルファス構成元素の違いに起因するものと考えられる。

以上の考察から、トータルドースは、アモルファス相構成原子の緻密化の程度や原子間の結合力といった、幾何学的・化学的な両面におけるDRPの程度を反映すると結論される。DRP構造の程度、つまりアモルファス相の構造安定性は、アモルファスの熱的安定性を表すt_{onset}、T_xおよびΔT_xのみでなく、アモルファス相の電子線照射誘起結晶化に対する安定性を表すトータルドースによっても、評価が可能である。この関係を、Fig. 5-15にまとめた。

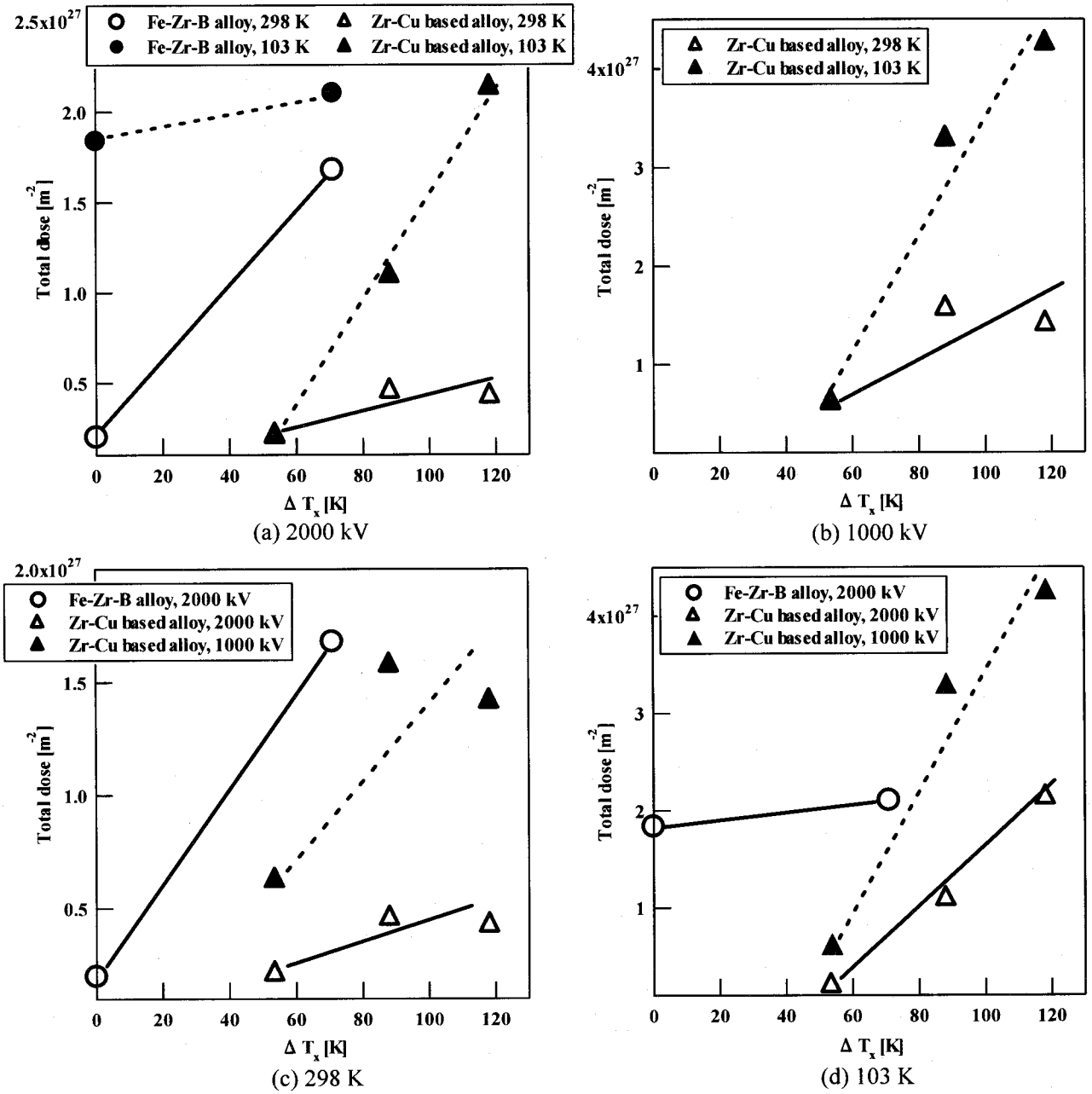


Fig. 5-14. Effect of the acceleration voltage and irradiation temperature on the total dose of Fe-Zr-B and Zr-Cu based amorphous alloys.

4.2 電子線照射誘起結晶化に対する安定性の温度依存性

電子線照射照射下における、原子はじき出しによるアモルファス相中の原子拡散促進メカニズムには、次の二つが提案されている。すなわち、

(1) 電子線による弾性衝突によって、構成元素の直接置換がおこる [11]

(2) アモルファス中に空隙が導入され自由体積が増加する。この自由体積の増加がアモルファス相中の原子の拡散を促進する [12]

である。アモルファス相中における空隙は自由体積とよばれ、結晶相中の空孔に対応させて考えることができる。このうち、(1)については、照射電子とアモルファス構成原子の弾性衝突の頻度のみに起因するので、照射温度依存性は極めて小さいと考えられる。一方、(2)のメカニズムでは、照射によって導入されたアモルファス相中の自由体積を介した拡散になるため、結晶相中の空孔を介した拡散と同様、温度依存性が生じる。(2)のメカニズムによる拡散では、温度の低下とともに拡散が減少する。

本研究では、トータルドースにより温度依存性がみられる合金系と、見られない合金系の存在が確認された。温度依存性が見られないのは、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金、温度依存性が見られるのは、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ 合金、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ 合金および $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ 合金である。上記の5種の合金を、結晶化の観点から分類すると、温度依存性がない合金はポリモルフィックな結晶化挙動を示すのに対し、温度依存性が見

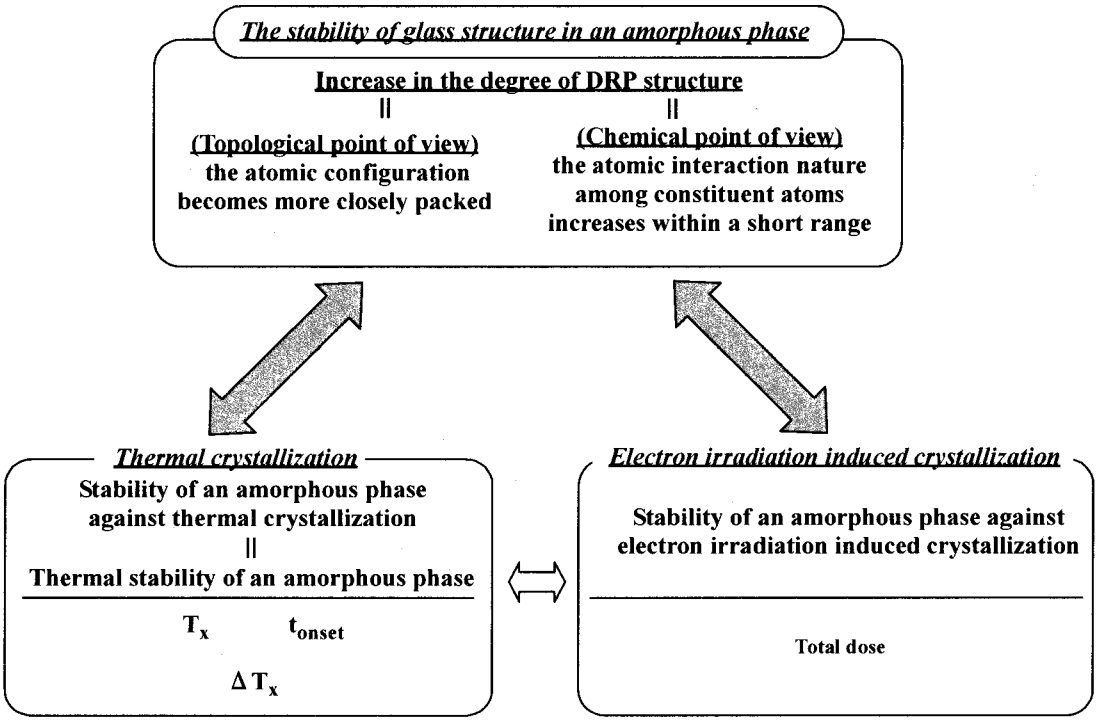


Fig. 5-15. Relationship among the stability of glass structure in an amorphous phase, thermal stability and phase stability against electron irradiation induced crystallization of an amorphous phase.

られるものは結晶化に際し組成の分配を必要とする合金であると分類できる。この結晶化の違いは、結晶化に必要なアモルファス相中の原子拡散と密接な関係がある。構成元素の分配を伴わないポリモルフィックな結晶化では、長範囲におよぶ原子の拡散を必要としない。つまり、極めて単範囲の原子移動によっても結晶化が可能である。一方、組成の分配を伴う結晶化では、長範囲の拡散が必要である。組成の分配を伴う結晶化では、長範囲の拡散を達成するため、(1)のメカニズムによる原子拡散のみでなく、(2)のメカニズムも結晶化に大きく寄与していると考えられる。この場合、照射温度の低下により、(2)のメカニズムによる拡散が抑制されると、結果としてトータルドースが増加する。一方、構成元素の分配を伴わないポリモルフィックな結晶化の場合、アモルファス相の結晶化は極めて単範囲の原子移動によっても可能である。この場合、(1)のメカニズムのみによって結晶化が可能であると考えられ、その結果トータルドースの温度依存性が見られなくなると推測される。トータルドースの温度依存性は、アモルファス相の照射誘起結晶化に対する構造安定性のみでなく、照射誘起結晶化挙動を反映した結果と考えられる。

Zr基合金では、103 K照射のほうが、298 K照射よりもアモルファス相の熱的安定性の増加によるトータルドースの増加がより顕著に観察された。(1)のメカニズムに基づく原子拡散量は、アモルファス相のDRP構造の程度のみによって決まるのに対し、(2)のメカニズムの場合は、DRP構造の程度のみでなく、照射温度によっても影響を受ける。(2)のメカニズムに基づく原子拡散量は、照射温度の低下によって減少する。従って、照射温度の低下に伴い、照射誘起結晶化に必要な原子拡散における(1)の相対的な寄与が大きくなる。その結果、低温になるほど、照射誘起結晶化に必要な原子拡散におよぼす熱活性化の影響は小さくなり、DRP構造の程度による影響の相対的な寄与がより大きくなる。これが、298 K照射よりも、103 K照射のほうが、アモルファス相の熱的安定性の増加によるトータルドースの増加がより顕著に観察された原因と考えられる。Fe基合金の場合においても、同様の効果が考えられる。しかし、Fe基合金では、照射温度によって析出結晶相の相選択が変化する。そのため、アモルファス相の熱的安定性増加によるトータルドースの増加が、必ずしも低温になるほど顕著になる傾向が見られなかったと考えられる。また298 Kにおいて、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金と$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金の間では、アモルファス相の熱的安定性の増加に伴うトータルドースの増加が明瞭には認められなかった。これは、298 K照射では、(2)のメカニズムに基づく原子拡散促進効果が支配的になったため、見かけ上DRP構造の程度による影響が現れなかったためと推測される。

4.3 結晶化活性化エネルギーとアモルファス相の熱的安定性

本研究では、アモルファス相の結晶化が(1)式で表されると仮定し、結晶化開始が、熱的結晶化の場合には(16)式、電子線照射誘起結晶化の場合には(22)式で表されるとして、活性化エネルギーを導出した。その結果、アモルファス相の熱的安定性の変化に伴う照射誘起結晶化活性化エネルギー($E_{irradiation}$)の変化は、熱的結晶化活性化エネルギー($E_{thermal}$)の場合と同様の傾向をみせた。すなわち、Zr基合金では、アモルファス相の熱的安定性の増加により$E_{thermal}$と$E_{irradiation}$がともに増加したのに対し、逆にFe基合金のようにアモルファス相の熱的安定性の増加により$E_{thermal}$が減少する場合には、$E_{irradiation}$も減少した。アモルファス相の結晶化には、原子拡散の促進が必要である。熱処理の場合、この原子拡散の促進は、熱活性化プロセスによる自由体積を介したアモルファス相中の原子移動の活性化によってなされる。一方、電子線照射下では上記した2つのメカニズムにより拡散が促進される。$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金、$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金および$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$合金では、この2つのメカニズムのうち、はじき出しにより導入された自由体積を介した原子拡散促進メカニズムも、アモルファス相の照射誘起に大きく寄与していると考えられた。これは、電子線照射誘起結晶化と熱的結晶化において、結晶化に必要な原子拡散促進メカニズムが「自由体積を介した原子拡散」に依存するという点で類似点があることを意味している。この拡散活性化プロセスの類似性が、$E_{thermal}$と$E_{irradiation}$が、アモルファスの熱的安定性の変化に対して同様な変化を示した原因ではないかと推測される。トータルドースの測定により、アモルファス相の構造安定性のみならず、その結晶化に関する知見を得ることができる可能性がある。

5. 結言

本章では、第二章で得られたアモルファス相の熱的安定性に関するデータと、第三章および第四章で得られたアモルファス相の照射誘起結晶化に関するデータの関係について調べるとともに、アモルファス相の照射誘起結晶化を利用して、アモルファス相の構造安定性に関する知見を得ることが可能かどうか検討を行った。なお、アモルファス相の電子線照射に対する安定性は、熱的結晶化に対する安定性を表す結晶化開始時間t_{onset}に対応させて、照射誘起結晶化に必要な電子線照射量（トータルドース）によって評価した。また各合金間のアモルファス相の熱的安定性については、ΔT_xを用いて評価した。得られた知見を以下に列記する。

(1) Zr基合金のトータルドースは、加速電圧2000 kVおよび1000 kV照射のいずれにおいても、アモルファス相の熱的安定性の増加とともに増加する傾向にあった。この傾向は、低温度であるほど顕著であった。また加速電圧の増加に伴い、トータルドースは増加した。

(2) Fe基合金のトータルドースも、アモルファス相の熱的安定性とともに増加する傾向が見られた。

(3) アモルファス相の熱的安定性は、アモルファス相の構造安定性の増加に伴い増加する。Zr基およびFe基合金のいずれも、トータルドースとアモルファス相の熱的安定性の間に、明瞭な正の相関関係が認められた。トータルドースの測定により、アモルファス相の構造安定性の評価が可能であると考えられた。

(4) Zr基およびFe基合金のうち、組成の分配を伴わないで結晶化する$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金のみ、トータルドースの温度依存性が見られなかった。一方、組成の分配を伴い結晶化する合金系では、温度の低下に伴いトータルドースは増加した。またアモルファス相の結晶化開始曲線が、アレニウス型の式に従うと仮定して、結晶化の温度依存性について解析を行った結果、トータルドースとt_{onset}の温度依存性は、アモルファス相の熱的安定性に対して同様の傾向を示すと考えられた。トータルドースの測定は、アモルファス相の構造安定性のみならず、その結晶化に関する知見を与える可能性があることが示唆された。

参考文献

[1] G. Thomas, H. Mori, H. Fujita, and R. Sinclair, Scr. Metall. 16, 589 (1982).

[2] H. Mori, and H. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. 21, L494 (1982).

[3] H. Mori, H. Fujita, and M. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. 22, L94 (1983).

[4] H. Fujita, H. Mori, and M. Fujita, in Proc. 7th Int. Conf. on HVEM, Lawrence Berkey Lab., Univ. of California. Berkeley, (1983), pp. 233.

[5] H. Fujita, J. Electron Microscopy Tech. 3, 45 (1986).

[6] T. Sakata, H. Mori, and H. Fujita, J. Ceram. Soc. Inter. Ed. 97, 289 (1989).

[7] H.E. Kissinger, Anal. Chem. 29, 1702 (1957).

[8] P.H. Shingu, Mater. Sci. Eng. 97, 137 (1988).
[9] W.A. Johnson, and R.F. Mehl, Trans. AIME 135, 416 (1939).
[10] J. Christian, in thery of transformation in Metals and alloys, (Pergamon Press, Oxford, 1975).
[11] J.L. Brimhall, J. of Mater. Sci. 19, 1818 (1984).
[12] M. Kiritani, T. Yoshiie, and F.E. Fujita, in Proceedings of 3rd International Conference on Rapidly Quenched Metals, edited by B. Cantor (Metals Society, London, 1978), pp. 308.

第 6 章　電子線照射下におけるナノ結晶化と粒成長

1. 緒言

第三章では、本研究で用いた$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金のアモルファス相へ電子線照射を行うことにより、いずれの合金でもナノ結晶組織が形成されることを述べた。また、第四章では、$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$合金においても、アモルファス相の照射誘起結晶化によってナノ結晶組織が形成されることを明らかとした。これらの合金は、いずれも広い過冷液体を有する金属ガラス合金であり、アモルファス相の熱処理による結晶化ではナノ結晶組織が得られない。また、アモルファス相の熱処理によりナノ結晶組織が形成される$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金においても、照射誘起結晶化によりナノ結晶組織が形成された。これらの結果は、アモルファス相への電子線照射による照射誘起結晶化により、容易にナノ結晶組織を得ることができることを示唆していると考えられる。

アモルファス相の結晶化には、アモルファス相中の原子拡散が促進されることが必要である。熱処理の場合、熱活性化によってこの拡散が促進される。一方、電子線照射下では、電子線による原子はじき出し効果によって拡散が促進される。この活性化プロセスの違いは、結晶化における核生成頻度・成長速度に大きな違いをもたらすと考えられ、これに起因して電子線照射誘起結晶化によりナノ結晶組織が形成されると考えられる。しかし、第一章で述べたように、アモルファス相の照射誘起結晶化の研究例は極めて少なく、照射誘起結晶化により形成される結晶組織、および照射下における結晶相の核生成および成長に関する詳細な研究はこれまでなされていない。

そこで、本章では、アモルファス相の電子線照射誘起結晶化によるナノ結晶組織形成メカニズムついて調べるために、まずアモルファス相の熱処理および電子線照射による結晶化に伴い形成される結晶相の結晶粒度について調べた。そして、この結果をもとに、アモルファス相への電子線照射によるナノ結晶組織形成メカニズムについて議論するとともに、アモルファス相への電子線照射が、ナノ結晶組織形成に有効であるかどうか検討を行った。

2. 実験方法

結晶粒度の評価法には様々な方法が提案されている [1]。本研究ではリニアインターセプト法を用いて評価した。

3. 結果

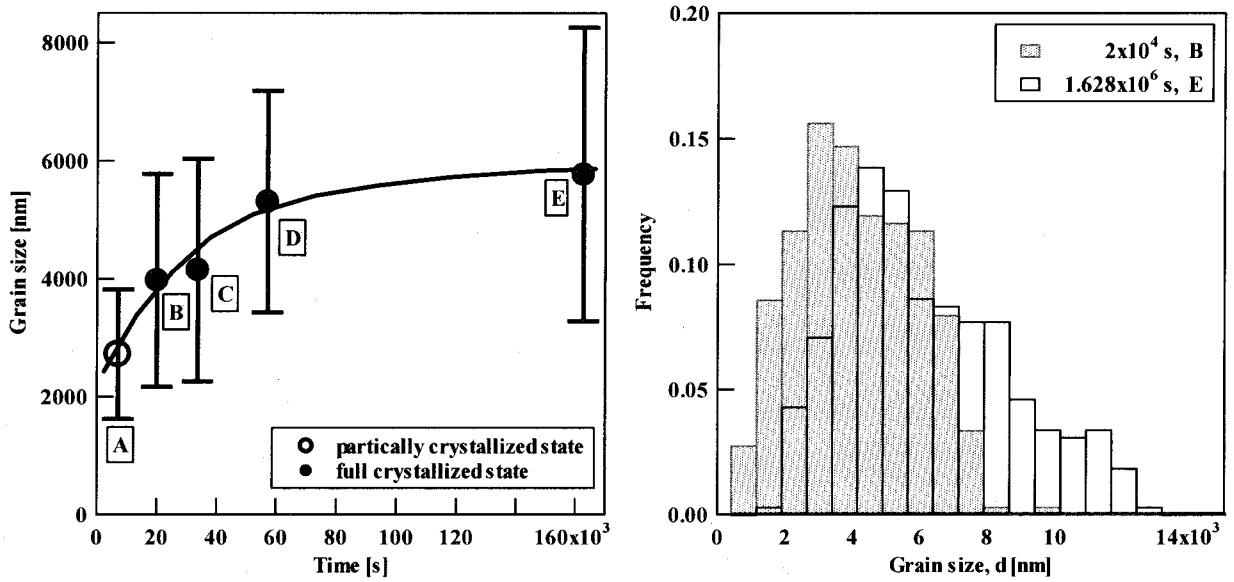
3.1 Zr 基合金における析出結晶相の結晶粒径とその分布

3.1.1 $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ アモルファス合金

アモルファス相の熱処理により形成される結晶相の大きさについて調べるため、T_gより約 20 K 低い 593 K で熱処理した試料を作製した。熱処理条件は、Fig. 3-4 の TTT-Diagram における A、B、C、D および E で示しており、A は部分結晶化材、B は完全結晶化直後の試料にそれぞれ対応する。Fig. 6-1 に、アモルファス相の熱処理により得られる b.c.t.-Zr_2Cu 相の、平均粒径 (a) および粒度分布 (b) を示す。A、B 試料における b.c.t.-Zr_2Cu 相の平均結晶粒径は、それぞれ 2.7 μ m と 4.0 μ m である。B.c.t.-Zr_2Cu 相は、アモルファス相の結晶化の進行に伴い急速に成長する。これは、アモルファス相中の b.c.t.-Zr_2Cu 相の成長が容易であることを示している。完全結晶化後も、b.c.t.-Zr_2Cu 相は熱処理時間の増加とともに成長を続け、E で示す 1.628×10^5 s 熱処理した試料では、その平均結晶粒径が 5.8 μ m に達する。$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金において、アモルファス相中の b.c.t.-Zr_2Cu相は、低い核生成頻度と高い成長速度によってマイクロメートルオーダーの結晶析出物となり、また完全結晶化後もその粗大化が起こる。これは、Fig. 3-6 に示す TEM 観察の結果と一致する。B.c.t.-Zr_2Cu 相の粒度分布 (b) は、ショルダーのないシングルピークを示している。熱処理時間の増加に伴い、b.c.t.-Zr_2Cu 相の粒度分布は高粒径側へとシフトする。結果として、平均結晶粒径は熱処理時間の増加とともに増加する。一方、熱処理に伴う結晶粒径分布の形状変化は見られない。b.c.t.-Zr_2Cu 相の熱処理に伴う粗大化は、粒度分布の高粒径側へのシフトによるものである。部分結晶化材、完全結晶化材のいずれにおいても、ナノ結晶組織は形成されない。

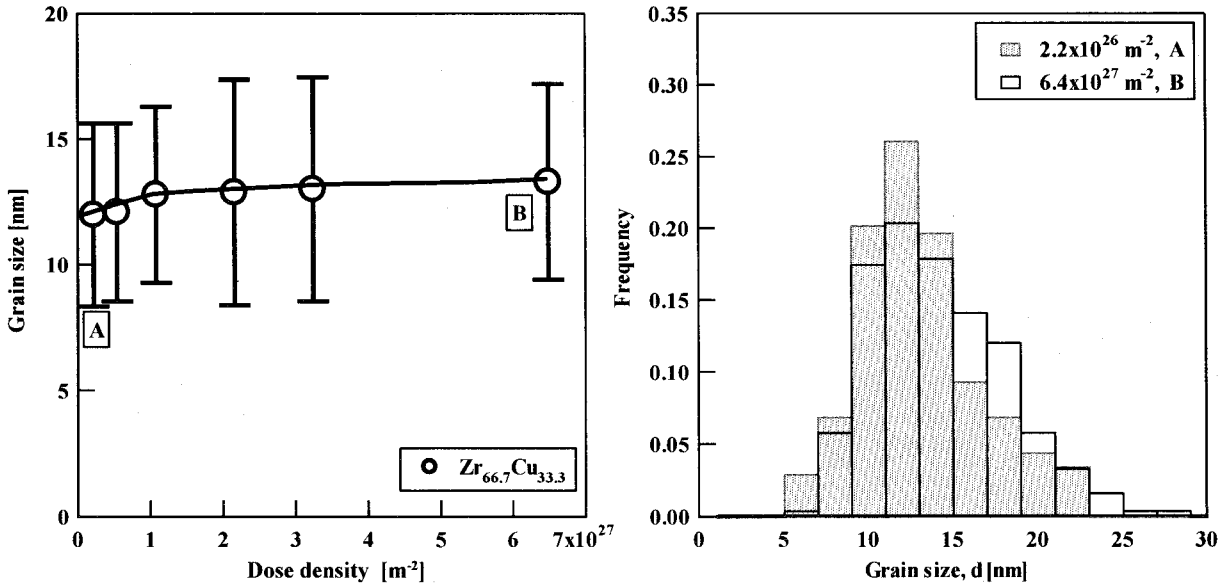
Fig. 6-2(a) に、アモルファス相に、照射温度 298 K、AV=2000 kV、DR=1.8×10^{24} $m^{-2}s^{-1}$ で照射を行った試料における f.c.c.-Zr_2Cu 相の大きさについて示す。電子線照射の場合、トータルドースにあたる 2.2×10^{26} m^{-2} の

約30倍にあたる$6.5x10^{27}$ m^{-2}電子線照射を行った試料(B)でさえも、完全結晶化材を得ることはできなかった。熱処理により得られるb.c.t.-Zr_2Cu相と、電子線照射により形成されるf.c.c.-Zr_2Cu相の間に、二つの大きく異なる特徴がある。すなわち結晶粒径の絶対値とその結晶粒の成長である。アモルファス相中のf.c.c.-Zr_2Cu相の平均結晶粒径は、約12 nmである。この値は、熱処理により形成されるb.c.t.-Zr_2Cu相に比べ2桁小さい。トータルドースにあたる$2.2x10^{26}$ m^{-2}照射を行った試料(A)と、$6.5x10^{27}$ m^{-2}照射を行った試料(B)におけるf.c.c.-Zr_2Cu相の平均結晶粒径は、それぞれ12.0 nmと13.3 nmであった。F.c.c.-Zr_2Cu相の粗大化は無視できる。電子線照射下において、アモルファス相中のf.c.c.-Zr_2Cu相の粒成長は、照射誘起結晶化が可能なほど原子拡散が促進されているにもかかわらず困難であることがわかる。Fig. 6-2(b)に、このf.c.c.-Zr_2Cu相の粒度分布を示す。粒度



(a) Average grain size (b) Distribution of grain size

Fig. 6-1. Change in average grain size and distribution of grain size of b.c.t.-Zr_2Cu phase precipitated from the amorphous phase in $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ alloy during thermal annealing. (a) Average grain size, (b) Distribution of grain size.



(a) Average grain size (b) Distribution of grain size

Fig. 6-2. Change in average grain size and distribution of grain size of f.c.c.-Zr_2Cu phase precipitated from the amorphous phase in $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ alloy during electron irradiation. (a) Average grain size, (b) Distribution of grain size.

分布の形状は、ショルダーのないシングルピークを示す。電子線照射量が増加しても、その形状およびピーク位置の大きな変化は見られない。アモルファス相の照射誘起結晶化に伴う、析出結晶相の異常分布の形成、および照射下における特定結晶相の異常成長など特異な現象は起こっていない。アモルファス相への電子線照射は、ナノ結晶相の均一な析出と粗大化が起こらないという面から、極めて有効であると考えられる。

Fig. 6-3に、照射誘起結晶化により形成されるf.c.c.-Zr_2Cu相の平均結晶粒径の照射条件依存性を示す。いずれの照射条件においても、平均粒径10 nm程度のf.c.c.-Zr_2Cu相が形成される。また、電子線照射に伴う粒成長については、照射の初期段階にのみ急激な成長が見られる傾向があるが、すぐに一定値に達し、その後結晶の粗大化は起こらなくなる。トータルドースが最も小さい照射温度298 K、AV=2000 kVでは、照射誘起結晶化速度が最も速く、初期段階のf.c.c.-Zr_2Cu相の成長段階が見かけ上観察されなかったと考えられる。

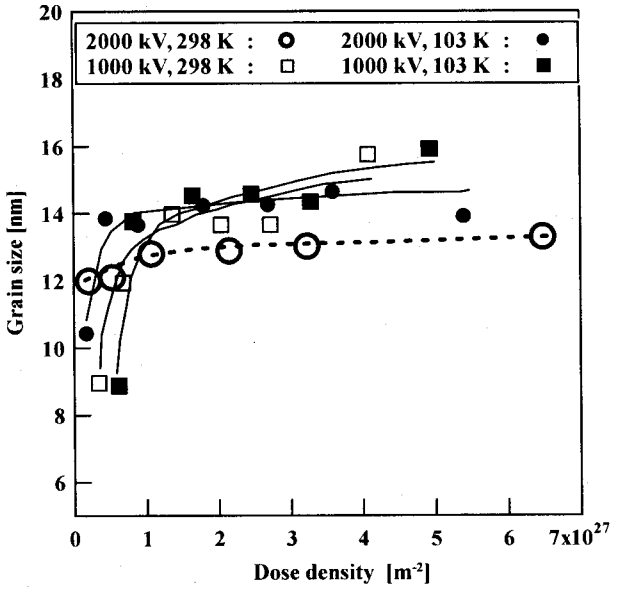
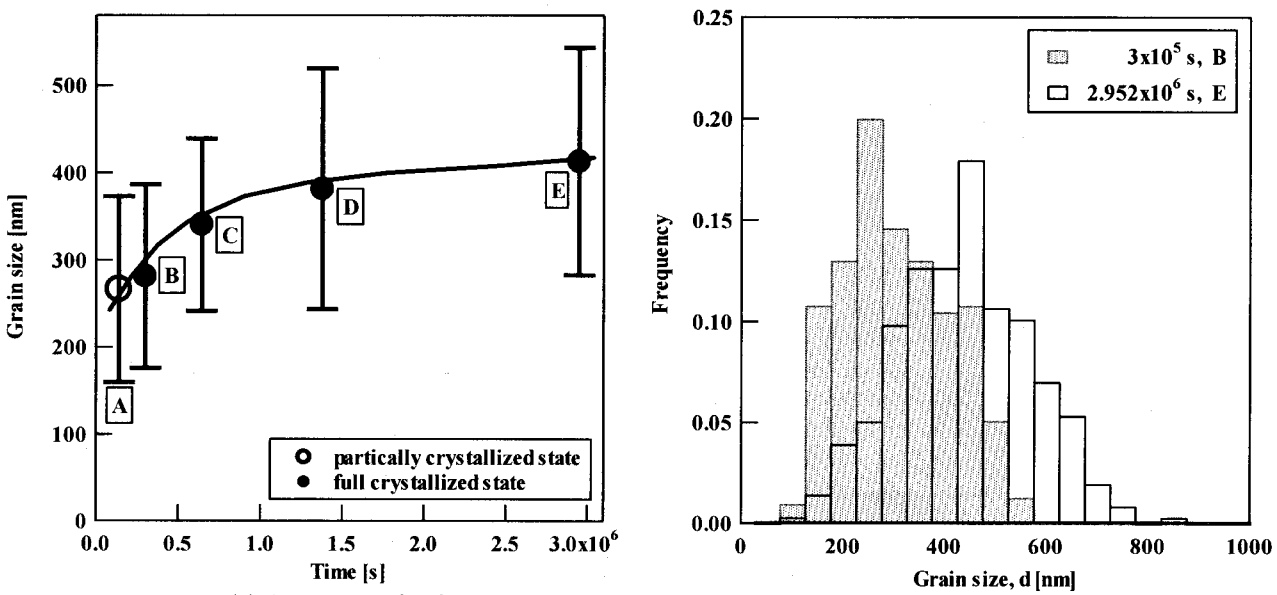


Fig. 6-3. Effect of irradiation temperature and acceleration voltage on the average grain size of f.c.c.-Zr_2Cu phase precipitated from the amorphous phase in $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ alloy.

3.1.2 $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$アモルファス合金

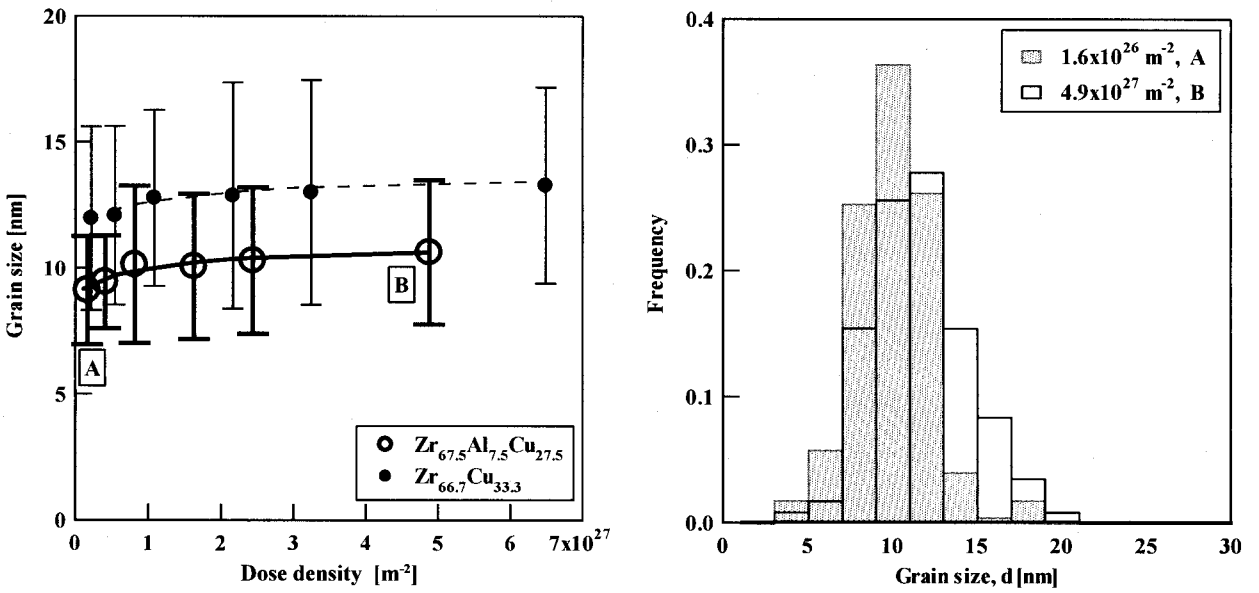
$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金における、アモルファス相の熱処理により形成されるb.c.t.-Zr_2Cu相の平均粒径および粒度分布について調べるため、T_gより約20 K低い623 Kで、Fig. 3-18のTTT-DiagramにおけるA、B、C、DおよびEに示す条件で熱処理した試料を作製した。Aは部分結晶化材、Bは完全結晶化直後の試料にそれぞれ対応する。Fig. 6-4に、b.c.t.-Zr_2Cu相の平均粒径(a)および粒度分布(b)を示す。平均結晶粒径は、約250 nmから400 nm程度の大きさである。これは$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金と比べ一桁小さい。熱処理に伴う結晶粒の粗大化については、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金の場合と同様、部分結晶化材および完全結晶化材のいずれにおいても認められる。b.c.t.-Zr_2Cu相の粒度分布(b)は、ショルダーのないシングルピークを示している。熱処理時間の増加に伴い、結晶粒度分布は全体的に高粒径側にシフトする。これらの特徴も$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金の場合と同様である。$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金と$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金と間には、結晶化挙動に関して組成の分配の有無という大きな違いがあるが、結晶粒径の絶対値が一桁小さい点以外には、その粒度分布や粒径変化について違いは見られない。なお、熱処理に伴うナノ結晶組織の形成は確認できなかった。

Fig. 6-5(a)に、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金における、アモルファス相の電子線照射誘起結晶化により形成されるf.c.c.-Zr_2Cu結晶相の平均粒径の変化を示す。照射条件は、照射温度298 K、AV=2000 kV、DR=1.4x10^{24} m^{-2}である。$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金におけるデータも付随して示す。F.c.c.-Zr_2Cu相の平均粒径は、約10 nmであり、これは$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金の場合とほぼ同様である。電子線照射下において、f.c.c.-Zr_2Cu相の粗大化は見られない。Fig. 6-5(b)に、アモルファス相中に分散したf.c.c.-Zr_2Cu相の粒度分布を示す。分散ピークの形状は、ショルダーのないシングルピークである。電子線照射に伴う粒度分布の位置やピーク形状の変化は見られない。電子線照射誘起結晶化により形成されるf.c.c.-Zr_2Cu相の平均粒径と粒度分布において、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金と$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金の間に違いは見られなかった。



(a) Average grain size (b) Distribution of grain size

Fig. 6-4. Change in average grain size and distribution of grain size of b.c.t.-Zr_2Cu phase precipitated from the amorphous phase in $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ alloy during thermal annealing. (a) Average grain size, (b) Distribution of grain size.



(a) Average grain size (b) Distribution of grain size

Fig. 6-5. Change in average grain size and distribution of grain size of f.c.c.-Zr_2Cu phase precipitated from the amorphous phase in $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ alloy during electron irradiation. (a) Average grain size together with the data of $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ alloy, (b) Distribution of grain size.

Fig. 6-6 に、照射誘起結晶化により形成される f.c.c.-Zr_2Cu 相の平均結晶粒径の照射条件依存性を示す。$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金の場合と違い、平均結晶粒径に照射条件依存性が認められる。平均結晶粒径は、照射温度の低下により増加し、約 8 nm から 30 nm の間で変化する。照射温度依存性に比べ、加速電圧が平均結晶粒径におよぼす影響は小さい。平均結晶粒径は、照射初期に増加し、その後一定値を示す傾向が見られる。この傾向は、特に低温度における照射の場合に顕著である。照射条件依存性において、照射温度のほうが加速電

圧よりも大きな影響をおよぼす傾向は、トータルドースの場合と同様である。Fig. 6-7 に、電子線照射量の変化に伴う平均結晶粒径の違いが最も顕著に現れる、照射温度 103 K 、AV=1000 kV における粒度分布を示す。いずれの場合も明瞭なショルダーの観察されないシングルピークを示す。照射下における f.c.c.-Zr_2Cu 相の平均粒径の増加は、粒度分布の高粒径側へのシフトに対応することがわかる。なお、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金におけるアモルファス相の照射誘起結晶化の場合も、析出結晶相の異常分布および照射下における特定結晶相の異常成長など、特異な現象は確認されない。

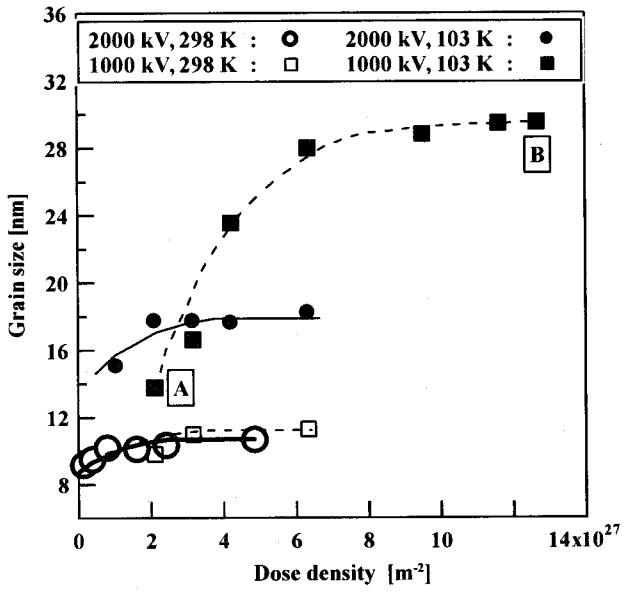


Fig. 6-6. Effect of irradiation temperature and acceleration voltage on the average grain size of f.c.c.-Zr_2Cu phase precipitated from the amorphous phase in $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ alloy.

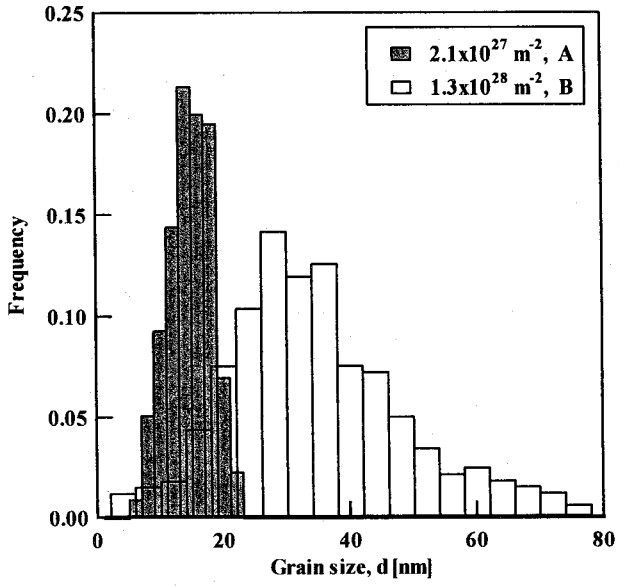


Fig. 6-7. Distribution of grain size of f.c.c.-Zr_2Cu phase precipitated from the amorphous phase in $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ alloy at 103 K at the irradiation voltage of 1000 kV.

3.1.3 $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ アモルファス合金

Fig. 6-8 に、アモルファス相に、照射温度 298 K、AV=2000 kV、DR=3.1x10^{24} m^{-2}s^{-1} で照射した試料における f.c.c.-Zr_2Cu 相の平均粒径を示す。参考のために $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金および $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金のデータも付随して示す。f.c.c.-Zr_2Cu 相の平均結晶粒径は、初期段階で増加をしたのち、3.0x10^{27} m^{-2} 照射後には約 12 nm の一定値を示す。この平均結晶粒径は、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金および $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金とほぼ同様の値である。

Fig. 6-9 に、照射誘起結晶化により形成される f.c.c.-Zr_2Cu 相の、平均結晶粒径の照射条件依存性を示す。平均結晶粒径は、照射初期には増加し、その後一定値を示す。またその大きさは、照射温度に大きく依存し、低温度照射のものほど大きくなる。これらの特徴は、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金におけるそれと同様である。照射条件および照射電子線量によって、平均結晶粒径は変化するが、その大きさが 25 nm を超えることはなかった。

以上の結果から、照射下で形成する f.c.c.-Zr_2Cu 相の平均粒径は、Zr 基合金の種類、照射条件、照射電子線量によって変化するものの、ほぼ 10 nm オーダーであることが明らかとなった。さらに、照射下では、結晶粒径が一定値に達すると、結晶相が成長しなくなる特徴を有していることが明らかとなった。一方、熱処理の場合では、アモルファス相の結晶化に伴うナノ結晶組織の形成は確認されず、かつ完全結晶化後も、熱処理時間の増加とともに結晶相の粗大化が起こる。アモルファス相への電子線照射は、熱処理ではナノ結晶化が実現できない合金でもナノ結晶化が可能であること、均一なナノ結晶組織が得られること、結晶粒径が照射温度によって制御可能であるといった特徴を有しており、ナノ結晶材料作製法として極めて有望であると考えられる。

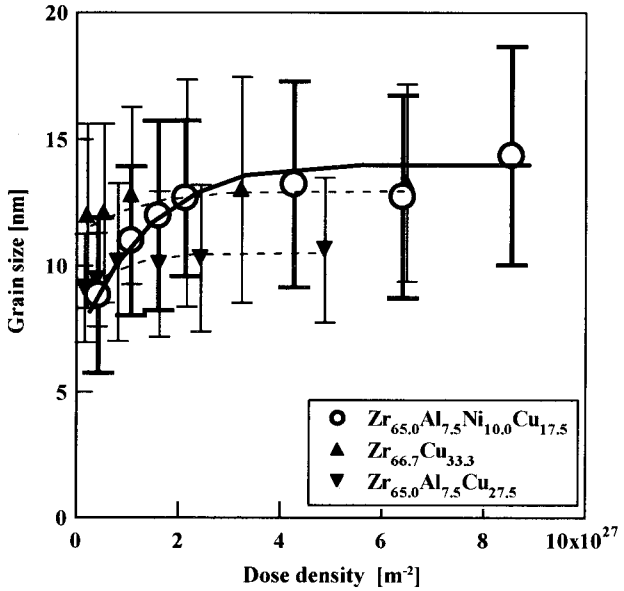


Fig. 6-8. Change in average grain size of f.c.c.-Zr_2Cu phase precipitated from the amorphous phase in $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ alloy during electron irradiation, together with the data of $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ and $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ alloys.

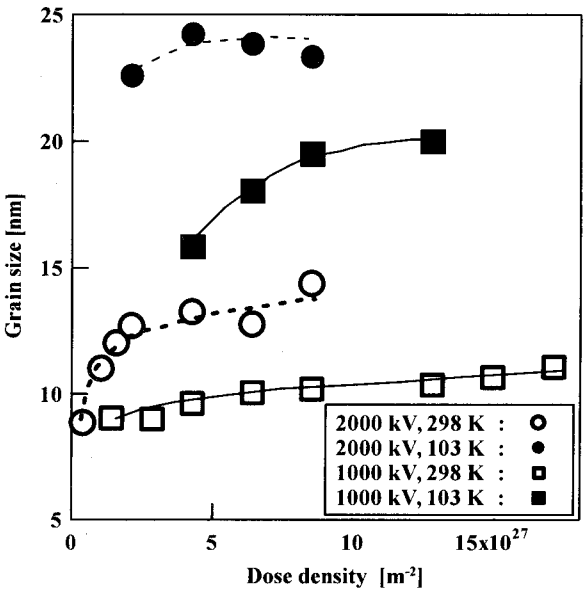


Fig. 6-9. Effect of irradiation temperature and acceleration voltage on the average grain size of f.c.c.-Zr_2Cu phase precipi -tated from the amorphous phase in $Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$ alloy.

3.2 Fe 基アモルファス合金における析出結晶相の結晶粒径とその分布

3.2.1 $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ アモルファス合金

$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ 合金のアモルファス相は、熱処理によって二段の結晶化を示す。熱処理により形成される組織は Fig. 4-6 に示されている。一次結晶化組織 (a) では、約 20 nm オーダーのナノ結晶組織が形成される。二次結晶化試料 (b) では、結晶粒径が約 50 nm の α -Fe 相、Fe_2Zr 相 および Fe_3Zr 相からなる混相組織が形成される。化合物相が析出する二次結晶化後では、もはや α -Fe ナノ結晶相は得られない。低B濃度Fe-TM-B(TM=Zr、Nb、Hf)合金では、アモルファスの一次結晶化により得られるナノ結晶組織が極めて高い軟磁気特性を有し、かつ軟磁気特性が α -Fe 相の結晶粒径に大きく依存することから、結晶化により形成される組織については極めて多くの研究がなされた [2-4]。一次結晶化組織は、10 ～ 20 nm オーダーの α -Fe 相が残留アモルファスに取り囲まれたナノ結晶組織が形成される。二次結晶化組織では α -Fe 相と化合物相からなる混相組織が形成され、ナノ結晶組織は得られないと報告されている。本研究結果は、従来の報告例と一致している。

この合金では、アモルファス相の電子線照射誘起結晶化によってもナノ結晶組織が形成され、110 K 以上の照射温度では α -Fe + cubic-Fe_2Zr ナノコンポジット組織が、110 K より下の温度では化合物相を含まないナノ結晶 α -Fe 相からなるナノ結晶組織が形成される。Fig. 6-10 に、電子線照射に伴うナノ結晶の粒径の変化について示す。電子線照射量が 2.0×10^{27} m^{-2} の試料に着目すると、298 K 照射材における cubic-Fe_2Zr 相の平均結晶粒径は約 11 nm であり、103 K 照射材における α -Fe 相よりも結晶粒径は小さい。298 K 照射材において、析出結晶相の平均粒径は、電子線照射量が 3.8×10^{27} m^{-2} までは電子線照射に伴い増加し、その後電子線照射に伴う結晶の成長は見られなくなる。結果として、15 nm 以下の結晶粒径を有する α -Fe + cubic-Fe_2Zr ナノコンポジット組織が形成され、かつその結晶粒径が維持される。一方、103 K 照射材における α -Fe 相は、電子線照射量が 7.2×10^{27} m^{-2} まで、電子線照射下で成長する。電子線照射量が 3.8×10^{27} m^{-2} 以上になると、α -Fe ナノ結晶の平均結晶粒径は、熱処理により形成される α -Fe 相のそれよりも大きくなる。

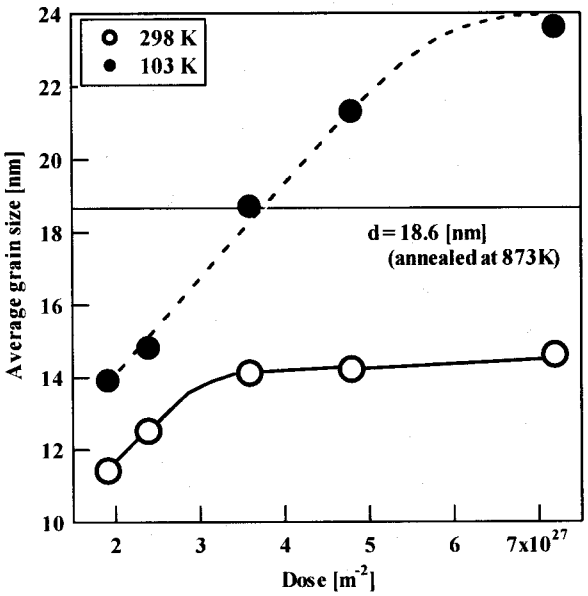


Fig. 6-10. Change in average grain size of crystalline phase precipitated from the amorphous phase in $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ alloy during electron irradiation.

298 K 照射材では、アモルファス相の熱的結晶化によって得られるα -Fe 相よりも、さらに微細な粒径をもつα -Fe 相が形成される。298 K 照射により形成されるナノ結晶組織と、熱処理により形成されるナノ結晶組織は異なる。これは、ナノ結晶組織形成メカニズムも、熱処理による結晶化と、照射誘起結晶化の場合で大きく異なることを意味する。この違いが、照射誘起結晶化に伴う、超微細α -Fe ナノ結晶相形成の原因と予想される。そこで、298 K 照射におけるナノ結晶組織形成メカニズムについて調べるため、HREM を用いて 298 K 照射材の組織を詳細に観察した。

Fig. 4-11 には、照射温度を 298 K、AV=2000 kV、DR=7.5x10^{23} m^{-2}s^{-1} の条件で、電子線照射 1.4x10^{27} m^{-2} 行った試料の HREM 像が示されている。アモルファス相中に、結晶相に対応する格子縞を持った領域が観察される。A および B はそれぞれ、α -Fe 相と cubic-Fe_2Zr 相を示している。それぞれの結晶相はアモルファス相からランダムに析出している。A に示すα -Fe 相の形状は球状ではない。また B1 で示す cubic-Fe_2Zr 相は、A に示すα -Fe 相に接して存在し、α -Fe 相の成長がこの B1 によりピン止めされている様子を示している。また、α -Fe 相の周囲に、多数のナノ cubic-Fe_2Zr 相の存在が確認される。この組織は、α -Fe ナノ結晶相の成長が、cubic-Fe_2Zr ナノ結晶相によって抑制されていることを示していると考えられる。このナノスケールで微細分散析出した Fe-Zr 化合物相によるα -Fe 相の成長抑制効果により、極めて微細なナノコンポジット組織が形成されたと推測される。

3.2.2 $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ アモルファス合金

$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ 合金におけるアモルファス相の熱処理による結晶化は、多相の同時析出の形態で進行する。そのため極めて粗大な結晶組織が形成される。一方、298 K による電子線照射では、結晶粒径が約 10 nm のナノ結晶の形成が、TEM および HREM 観察より確認された。照射誘起結晶化速度は、照射温度の減少に伴い急激に減少する。照射温度が 103 K まで低下すると、本研究では、もはや照射誘起結晶化が完全に進行した状態まで照射を行うことはできなかった。しかし、103 K 照射材中でも、アモルファス相中に 10 nm オーダーのナノα -Fe 相の形成が認められた。

4. 考察

4.1 Zr 基アモルファス合金の電子線照射下におけるナノ結晶化と粒成長

4.1.1 熱処理による結晶化と粗大結晶組織の形成

ポリモルフィックに結晶化する $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 合金と、組成の分配を伴わないで結晶化する $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金のいずれにおいても、b.c.t.-Zr_2Cu 相の異常な粒度分布は見られなかった。両合金の熱処理によるアモルファス相の結晶化は、通常の核生成・成長理論を用いて考察可能であると考えられる。ナノ結晶組織が形成されるためには、高頻度均一核生成と低成長速度を同時に満足する必要がある。

一般的に、核生成頻度は駆動力と易動度によって決まる。しかし、アモルファス相中に核生成サイトとなりうる凍結エンブリオ(quenched in embryo)が存在する場合、これらが核生成頻度の支配因子となる。熱処理によるアモルファス相のナノ結晶化に必要な、高頻度均一核生成を実現するためには、アモルファス相中に均一に分散し、初晶結晶相の核生成サイトになる凍結エンブリオが必要である。メルトスパンアモルファス合金中に存在する、結晶構造を有するナノクラスターや発達したMROをもつドメインは、凍結エンブリオとして作用することが報告されている[5,6]。しかし、HREM観察の結果から、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金のメルトスパンアモルファスリボン中に、凍結エンブリオとなるナノクラスターやMROドメインの存在は確認されなかった。また、Zr基アモルファス合金における凍結エンブリオの形成は、混合エンタルピー(ΔH_{mix})を基準にした原子対間の強い結合力の観点から議論されている[7,8]。アモルファス相中に、ΔH_{mix}が特別大きい負の値をもつA-B原子対が存在する場合、このA-B原子対を含むナノクラスターが形成され、これが凍結エンブリオとなる。Zr-Al、Zr-Cu、Al-Cu、Zr-Ni、Cu-NiおよびAl-NiのΔH_{mix}の値は、それぞれ、-44 kJ/mol、-23 kJ/mol、-18 kJ/mol、-49.0 kJ/mol、4.0 kJ/molおよび-22.0 kJ/molである[9,10]。Zr-Cu合金、Zr-Al-Cu合金およびZr-Al-Ni-Cu合金において、強い結合力を有する特定の原子対は形成されないと考えられる。従って、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金では、メルトスパンアモルファス相中に凍結エンブリオが存在せず、高頻度均一核生成が起こらないと考えられる。

Inoueら[11-13]は、熱処理によるアモルファス相のナノ結晶化に必要な、極めて低い成長速度を実現するためには、残留アモルファス相とよばれる結晶成長を大きく抑制するアモルファス相の形成が必要であると提案している。このモデルでは、ナノ結晶化に必要な低成長速度を実現するために、次の二つの因子、すなわち

(1) 初晶結晶相の析出を伴う多段結晶化モード

(2) 残留アモルファス相の高い熱的安定性

が必要とされる。これら二つの因子を満足するアモルファス相では、一次結晶化により、アモルファス-結晶界面で組成の分配を伴って初晶結晶相が析出する。この結晶化に伴い、もとのアモルファス相の組成とは異なる、残留アモルファス相が形成される。残留アモルファス相は、成長界面近傍におけるアモルファス相中の溶質元素の濃化によって、初晶結晶相の成長速度を減少させる。さらに熱処理を行うと、残留アモルファス相の結晶化が起こる。その結果、多段結晶化モードとなる。これまで、熱処理によるアモルファス相の結晶化によって、熱的安定性の高いナノ結晶組織が形成される合金は、いずれも残留アモルファス相の形成により、極めて低い成長速度が実現されると報告されている[1-3,13-17]。従って、理論的および経験的な観点のいずれからも、アモルファス相の熱処理によりナノ結晶化が起こるためには、残留アモルファス相が形成される必要があると考えられる。結晶$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金では、熱処理により、メルトスパンアモルファス相と組成が同じb.c.t.-Zr_2Cu相が析出した。すなわち、結晶化は組成の分配を伴わないポリモルフィックなモードで起こる。そのため、残留アモルファス相は形成されず、結晶相は極めて早い成長速度で成長可能となる。結果として粗大な結晶粒からなる結晶組織が形成される。一方、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金のアモルファス相は、三原則を満足した合金系であり、かつ熱的安定性が極めて高いアモルファス相が形成されている。これは、アモルファス相が、非常に高い程度のDRP構造を有する特別なガラス構造を有しており、構成原子の原子拡散が大きく抑制されていることを意味している。これらのアモルファス相から析出する初晶結晶相はb.c.t.-Zr_2Cu相であり、その析出のためには、Al原子をはじめととする構成原子の分配が必要となる。しかし、構成元素の分配は、アモルファス相の高いDRP構造のために極めて困難なものとなる。実際、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金では、XRDによる格子定数の測定結果およびTEM-EDXの結果から、組成の分配が完全に達成されていないことが確認された。この組成の分配の困難さは、結晶成長速度の減少に有効である。そのため、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金において、アモルファス相の熱処理により形成されるb.c.t.-Zr_2Cu相の大きさは、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金に比べ一桁も小さくなったと考えられる。しかし、構成元素の分配は、成長界面前方のアモルファス相の熱的安定性を減少させる。なぜなら$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金は、三元Zr-Al-Cu合金および四元Zr-Al-Ni-Cu合金の中でも最も高い熱的安定性を有するからである。従って、結晶化に伴い、もとのアモルファス相よりも熱的安定性の高い残留アモルファス相が形成することはない。一度、結晶相がアモルファス相中で核生成すると、この結晶析出物は、低い成長速度ではあるが、他の結晶相に衝突するまで成長する。$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金のアモルファス相における組成の分配の困難さは、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金の場合に比べると、b.c.t.-Zr_2Cu相の粒径の減少に有効ではあるが、ナノ結晶化に十分なほど成長速度を減少させることはできないと考えられる。

上述した要因により、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金のいずれにおいても、熱処理によるアモルファス相の結晶化により、ナノ結晶組織を得ることはできないと考えられる。さらに、これらの合金系では、b.c.t.-Zr_2Cu相の粗大化を阻害する障害物は存在しない。そのため、完全結晶化後も、b.c.t.-Zr_2Cu相の粒径は熱処理時間の増加とともに増加したと考えられる。

4.1.2 電子線照射下における核生成・成長とナノ結晶組織の形成

アモルファス相の電子線照射誘起結晶化によりナノ結晶組織が形成されるためには、高頻度均一核生成と低成長速度を同時に満足する必要がある。この条件は熱処理の場合と同様である。$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金のメルトスパンアモルファスリボンは、いずれも高頻度核生成の原因となりうる核生成サイトの存在はみられないにもかかわらず、電子線照射誘起結晶化によりナノ結晶組織が形成された。前述したように、本研究で用いた加速電圧は、各原子の結晶相中におけるU_dの2倍以上の値である。そのため、極めて高程度のDRP構造を有するアモルファス相であっても、電子線照射により構成原子のはじき出しが可能である。原子移動における原子の種類とその方向の観点から見ると、1000 kVおよび2000 kVという極めて高い加速電圧による電子線照射は、熱処理に比べ、より高頻度で均一なアモルファス相中の原子移動を誘起すると考えられる。そのため電子線照射下では、ナノ結晶化するのに十分な、高頻度均一核生成が誘起されたと推測される。

さらに電子線照射下では、ナノ結晶組織の形成のみでなく、ナノ結晶の粒径が維持されることが明らかとなった。結晶成長の面から見て、ナノ結晶が形成しさらにそのナノ結晶粒径が維持されるためには、次の3つの状況、すなわち、

(1) 結晶 - アモルファス成長界面において、アモルファス相から結晶相に移動する原子の数と、結晶相からアモルファス相に移動する原子の数が釣り合う場合。この場合、結晶粒は一定の大きさを持った状態で維持される。

(2) 結晶成長速度が極めて遅く、その成長が観察できない場合。実際には、結晶粒は極めて遅い成長速度ではあるが成長している。

(3) 結晶相自身の回復・再結晶による微細化。

が考えられる。以下では、これらの条件に関するモデルについて述べる。

4.1.3 安定半径モデル

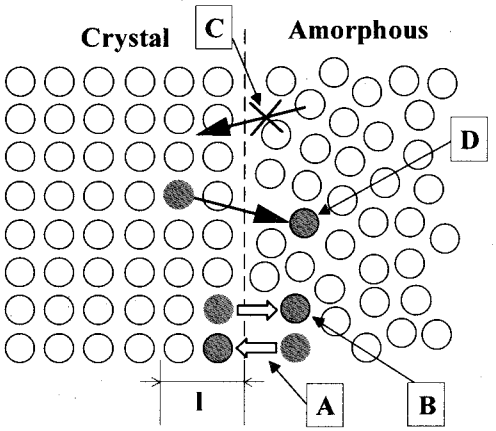
Zr基合金のアモルファス相に電子線照射を行うことにより、10 nmオーダーのf.c.c.-Zr_2Cuナノ結晶が形成された。本研究では、電子線照射誘起結晶化によって、完全結晶化組織を得ることはできず、アモルファスマトリックス中にf.c.c.-Zr_2Cuナノ結晶相が埋入したナノ結晶組織が形成された。さらに電子線照射下ではアモルファスマトリックスに囲まれたナノ結晶相の粗大化は観察されなかった。

Jacksonによれば、液相からの結晶成長速度は、成長界面における原子の吸着と脱着の頻度の差によって決まる[18,19]。これと同様に、アモルファス相中に存在する結晶相の成長速度は、結晶 - アモルファス界面における原子の吸着と脱着速度の差として議論可能である。Fig. 6-10 (a)に、結晶 - アモルファス界面における原子移動を模式的に示す。熱処理におけるアモルファス相中の結晶成長速度$(dV/dt)_{thermal}$は、アモルファス相から結晶相への原子移動速度、すなわち吸着速度$(dV/dt)_A$と、アモルファス相から結晶相への原子移動速度、すなわち脱着速度$(dV/dt)_B$の項により表される。

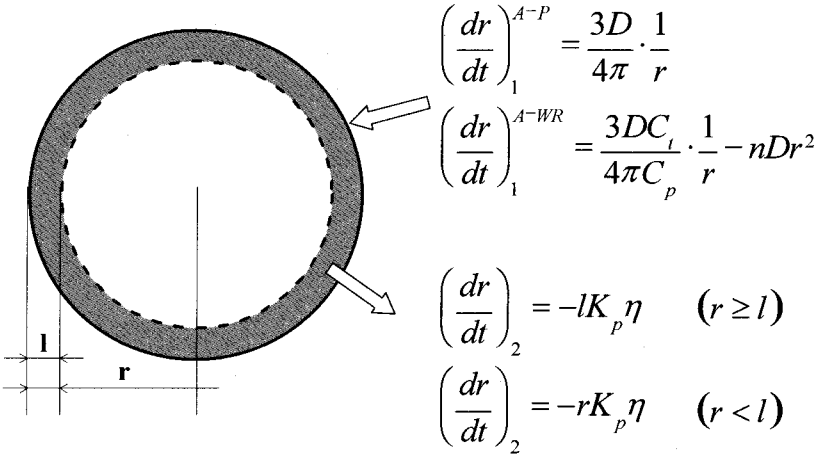
$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_{thermal}=\left(\frac{dV}{dt}\right)_A+\left(\frac{dV}{dt}\right)_B \qquad (1)$$

ここで、Vは析出結晶相の体積、tは時間である。$(dV/dt)_A$と$(dV/dt)_B$は、原子移動の頻度と、構造変化に有効である原子サイトの数によって決まる。

原子移動の頻度は、原子拡散の活性化プロセスと密接に関係している。電子線照射と熱処理の場合では、この活性化プロセスが異なる。電子線照射照射下における、原子はじき出しによるアモルファス相中の原子拡散促進メカニズムには、次の二つが提案されている。すなわち、



(a) atomic movement at the crystal-amorphous interface



(b) stable radius model based on dynamic amorphization effect

Fig. 6-11. Schematic illustration of crystalline precipitates embedded in an amorphous phase under electron irradiation. (a) atomic movement at the crystal-amorphous interface, (b) stable radius model based on dynamic amorphization effect.

(1) 電子線による弾性衝突によって、構成元素の直接原子移動がおこる [20]。

(2) アモルファス中に空隙が導入され自由体積が増加する。この自由体積の増加がアモルファス相中の原子の移動を促進する [21]。

である。アモルファス - 結晶界面における原子移動を考える場合、(2) による拡散促進メカニズムは欠陥を介した原子移動であり、A と B で表される。しかし、(1) については、電子線照射特有の拡散促進機構である。そのため、電子線照射下における結晶成長を考える場合、(1) の効果を追加して考える必要がある。このはじき出しによる直接原子移動に基づく吸着および脱着プロセスを、C と D で示す。結局、電子線照射下におけるアモルファスマトリックス中の結晶相の成長速度は、次式となる。

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_{irradiation} = \left\{\left(\frac{dV}{dt}\right)_A + \left(\frac{dV}{dt}\right)_B\right\} + \left\{\left(\frac{dV}{dt}\right)_C + \left(\frac{dV}{dt}\right)_D\right\} \qquad (2)$$

本研究では、原子の直接移動に基づく、吸着頻度と、脱着頻度はほぼ同じになると考えられる。これは、1000 kV と 2000 kV という極めて高い加速電圧のため、すべての種類の構成原子が、電子線によって均等にはじき出されると推測されるためである。

一方、構造変化に関係する原子サイトの数は、構成原子間の結合力と構造に大きく依存する。結晶相とアモルファス相の構造の違いを考慮すると、C であらわされる原子吸着における原子サイトの数は、D で示される脱着のそれよりも少ないと考えられる。なぜなら、吸着のためには、アモルファス相からはじきだされた原子が、結晶相中の決められた原子の副格子点を占める必要性が生じるためである。従って、原子直接移動に基づく吸着

と脱着速度の関係は、以下のように表される。

$$\left|\left(\frac{dV}{dt}\right)_C\right| < \left|\left(\frac{dV}{dt}\right)_D\right| \quad \text{or} \quad \left\{\left(\frac{dV}{dt}\right)_C + \left(\frac{dV}{dt}\right)_D\right\} < 0 \qquad (3)$$

アモルファス - 結晶界面における、電子線照射による直接原子移動は、アモルファス相中の結晶析出物の大きさを減少させる効果があると考えられる。以後、この効果を、電子線照射下という動的な状況下で起こる効果であることから、動的アモルファス化 (Dynamic amorphization) と呼ぶ。動的アモルファス化は、ポリモルフィックな結晶化を示すアモルファス合金のみでなく、組成の分配を伴う結晶化を示すアモルファス合金でも起こる。

今、議論を簡単にするために、半径 r の結晶析出物が、アモルファスマトリックス中に存在する場合を考える。A と B で表される吸着速度と脱着速度により表される結晶相の成長速度 $(dV/dt)_1$ は、成長界面におけるマスバランスから次のように表される。

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_1^{A-P} = \left(\frac{dV}{dt}\right)_A + \left(\frac{dV}{dt}\right)_B = 3Dr \qquad (4)$$

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_1^{A-WR} = \left(\frac{dV}{dt}\right)_A + \left(\frac{dV}{dt}\right)_B = \frac{3DC}{C_P} r \qquad (5)$$

ここで、D は照射下における欠陥を介した原子拡散の拡散係数、r は球状析出物の半径、C_p は結晶析出物の濃度、C はアモルファスマトリックスの濃度である。ただし、D は熱処理の場合と異なる。上付きの A-P および A-WR はそれぞれポリモルフィックな結晶化(crystallization with a polymorphic mode without the redistribution of solute elements) の場合と組成の分配を伴う場合 (crystallization with the redistribution of solute elements) を表している。合金の組成 C_t は次のように表される。

$$C_t = \frac{3}{4}\pi r^3 n C_P + C \qquad (6)$$

ここで n は結晶析出物の濃度である。(5) 式と (6) 式を組み合わせると (7) 式を得ることができる。

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_1^{A-WR} = \frac{3DC_t}{C_P} r - 4\pi n r^4 \qquad (7)$$

(dV/dt) を $4\pi r^2(dr/dt)$ に置き換えると、以下の式が得られる。

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)_1^{A-P} = \frac{3D}{4\pi} \cdot \frac{1}{r} \qquad (8)$$

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)_1^{A-WR} = \frac{3DC_t}{4\pi C_P} \cdot \frac{1}{r} - nDr^2 \qquad (9)$$

単純な原子の吸着および脱着を考慮した場合の結晶成長速度は、ポリモルフィックな結晶化の場合と組成の分配を伴う結晶化の場合で異なる。一方、動的アモルファス化は、照射電子線による原子の機械的なはじき出しによっておこるため、両者のアモルファス合金に違いはない。動的アモルファス化が、結晶析出物中の界面において l の範囲でおこると仮定すると、この効果による結晶成長速度 $(dr/dt)_2$ は以下のように記述できる。

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)_2 = \left(\frac{dr}{dt}\right)_C^{A-P} + \left(\frac{dr}{dt}\right)_D = -rK_p\eta \qquad (r < l) \qquad (10)$$

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)_2 = \left(\frac{dr}{dt}\right)_C^{A-P} + \left(\frac{dr}{dt}\right)_D = -lK_p\eta \qquad (r \geq l) \qquad (11)$$

ここで、K_p ははじき出し速度、η ははじき出された原子がアモルファス相となる割合である。Fig. 6-11(b) に、$(dr/dt)_1$ および $(dr/dt)_2$ の模式図を示す。矢印は原子フローを示している。

ポリモルフィックな結晶化を示す合金の結晶成長速度は以下で表される。

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)^{A-P}=\left(\frac{dr}{dt}\right)_1+\left(\frac{dr}{dt}\right)_2=\frac{3D}{4\pi}\cdot\frac{1}{r}-rK_p\eta \qquad (r<l) \qquad (12)$$

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)^{A-P}=\left(\frac{dr}{dt}\right)_1+\left(\frac{dr}{dt}\right)_2=\frac{3D}{4\pi}\cdot\frac{1}{r}-lK_p\eta \qquad (r\geq l) \qquad (13)$$

(12)、(13)式によって得られる結果を、Fig. 6-12に模式的に示す。電子線照射下において、アモルファス中に埋入された結晶相には安定半径が存在することがわかる。安定半径、r*は、(dr/dt)=0より導出でき、r*は次式で与えられる。

$$r^*=\sqrt{\frac{3D}{4\pi K_p\eta}} \qquad (r<l) \qquad (14)$$

$$r^*=\frac{3D}{4\pi lK_p\eta} \qquad (r\geq l) \qquad (15)$$

一般に電子線照射の場合、lの大きさは1から2原子程度の大きさである[21]。r＜lの範囲においては、結晶相の大きさがエンブリオ以下となり、相安定性の観点から安定に存在できないであろう。通常はr≧lの場合のみを考慮すればよいと考えられる。

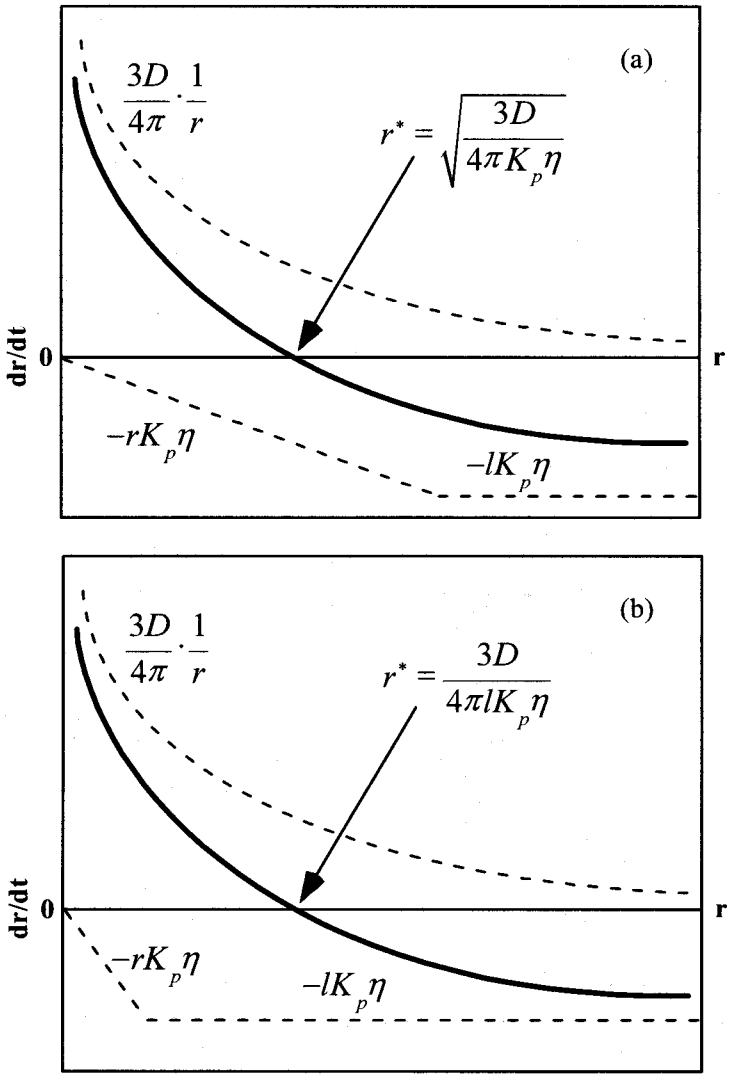


Fig. 6-12. Schematic illustration of expected results based on equation (12) and (13) in an amorphous alloy whose crystallization occurs with a polymorphic mode. (a) r≦l, (b) r≧l.

組成の分配を伴う場合については、r ≧ 1 の場合のみを考える。この場合の結晶成長速度は次式で与えられる。

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)^{A-WR}=\left(\frac{dr}{dt}\right)_1^{A-WR}+\left(\frac{dr}{dt}\right)_2=\frac{3DC_t}{4\pi C_P}\cdot\frac{1}{r}-nDr^2-lK_p\eta \qquad (16)$$

(16) 式で表される結果を、Fig. 6-13 の A に示す。組成の分配を伴い結晶化するアモルファス合金でも、電子線照射下において、アモルファスマトリックス中に埋入した結晶相には安定化半径が存在することがわかる。(dr/dt) = 0 より安定半径 r* を求めることができる。

$$r^*=\left(\frac{1}{n}\right)\left(\frac{3C_t}{4\pi C_p}\right)-\left(\frac{lK_p\eta}{D}\right)^{1/3} \qquad (17)$$

但し、C_p は半径 r と密接な関係がある。結晶析出物中の固溶元素の平衡濃度 C_P^e は、以下のように表される。

$$C_P^e=C^e\exp\left(\frac{2\gamma}{k_BT}\cdot\frac{1}{r}\right) \qquad (18)$$

ここで C_e は結晶相の平衡濃度、γ は表面張力、k_B はボルツマン定数である。(18) 式は r が小さくなるほど C_p が増加することを示している。この効果は (16) 式に大きな影響を与える。(18) 式を考慮に入れると、$(dr/dt)^{A\text{-}WR}$ は以下のようになる。

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)^{A-WR}<0 \quad \text{as} \quad r\to 0 \qquad (19)$$

(16) 式と (18) 式の結果を組み合わせた結果を、Fig. 6-13 の B と C に示す。(18) 式で表される効果が大きくなると、曲線は B から C へと移行する。B の場合では、安定半径が存在し、r* は (17) 式で表される。一方、C の場合では、電子線照射下で結晶析出物が形成されない、すなわち電子線照射誘起結晶化は起こらなくなる。この半径rの変化に伴う固溶度の変化、およびそれに伴う析出結晶相のアモルファスマトリックス中への固溶現象は、照射下での結晶マトリックス中における結晶析出物の動的固溶 (dynamic resolution) と同様である [22,23]。

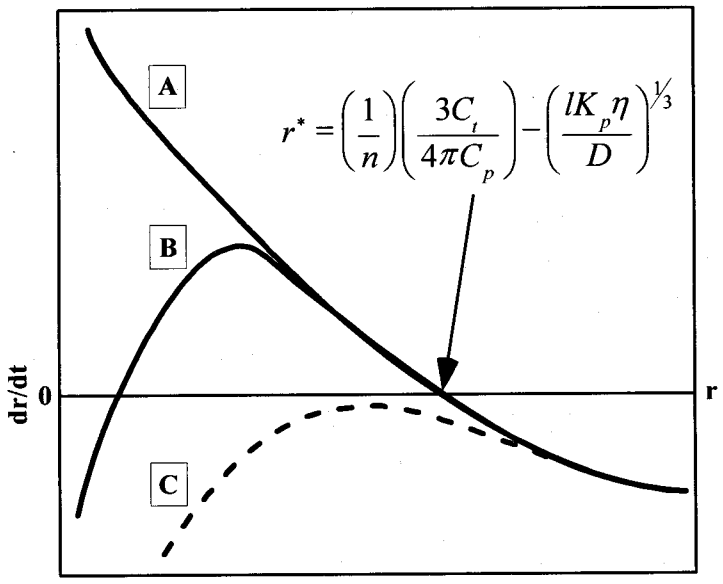


Fig. 6-13. Schematic illustration of expected results based on equation (16) in an amorphous alloy whose crystallization occurs with the redistribution of solute elements.

電子線照射下において、いったんエンブリオ以上の半径を持つ結晶析出物が核生成すると、もし(dr/dt)>0であれば結晶析出物は成長する。アモルファス相中の結晶相は、(15)式および(17)式で表されるr*の結晶粒径まで成長する。結果として、アモルファス相中にr*の半径を持つ結晶析出物が埋入した組織が形成される。結晶化がポリモルフィックなモードでおこる$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金、結晶化に組成の分配を伴う$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金において、アモルファス相の電子線照射によりf.c.c.-Zr_2Cu相とアモルファス相からなるナノ結晶組織が形成され、かつ電子線照射下においてこのナノ結晶組織が維持される現象は、上記のモデルによって説明可能である。

また、平均結晶粒径の電子線照射量に対する変化には、次の特徴が見られた。すなわち、

(1) $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金では、平均結晶粒径の照射温度依存性は見られない。一方、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金では温度依存性が確認される。

(2) 平均粒径は、電子線照射量の増加に伴い、初期段階で増加したのち、一定値の値を示す。$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金では、明瞭な初期段階が確認されない。一方、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金では、照射温度が低いほど、照射下におけるf.c.c.-Zr_2Cu相の平均粒径における初期段階での成長が顕著に見られる。つまり、一定半径に達するまでに、より多くの電子線照射量が必要になる。

である。これらの現象も、上記のモデルを用いると説明可能となる。組成の分配を伴わない$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金の安定化半径は(15)式、組成の分配を伴う$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金では(17)式によって記述できる。結晶化が組成の分配を伴う場合には、(18)式の効果を考慮する必要がある。この(18)式は温度依存性があり、これに伴い(17)式にも温度依存性が生じる。このため、(1)の傾向が生じたと考えられる。また(2)については、以下のように説明できる。電子線照射誘起結晶化が、照射により導入される自由体積を介した拡散の影響を大きく受ける$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金では、トータルドースは照射温度の低下に伴い大きくなる。これは低温度になるほど、照射誘起結晶化速度が遅くなることを意味している。従って、これらの合金では、照射温度が低温になるほど、f.c.c.-Zr_2Cu結晶相の大きさが安定半径に達するまでにはより多くの照射量が必要となると考えられる。逆に、トータルドースが少なくなる照射温度が高い場合や$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金では、照射下におけるf.c.c.-Zr_2Cu結晶相が安定半径に達するまでの成長が、より少ない電子線照射量で達成される。そのため、見かけ上、照射下においてf.c.c.-Zr_2Cu相が安定半径まで成長する初期段階が見られなくなると考えられる。また安定化半径自身に温度依存性があることも、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金において、安定半径到達までの電子線照射量に大きな温度依存性が観察される原因となる可能性がある。

4.1.4 低成長速度モデル

熱処理によりアモルファス相のナノ結晶化が達成される場合、極めて低い成長速度が実現されるためには、残留アモルファス相の形成が重要であると提案されている[11-13]。電子線照射下においても、残留アモルファス相の形成による低成長速度の実現が可能であるか、以下に考察する。残留アモルファス相の形成のためには、組成の分配が必要である。しかし、$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金の場合、電子線照射誘起結晶化により析出する結晶相の組成は、メルトスパンアモルファス相のそれと同じである。一方、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金の場合、照射誘起析出結晶相はb.c.t.-$Zr_2Cu$相であり、結晶相の組成は、メルトスパンアモルファス相の組成とは異なる。しかし、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金は、三元Zr-Al-Cu合金および四元Zr-Al-Ni-Cu合金の中でも最も高い熱的安定性を有している。そのため、構成元素の分配は、成長界面前方のアモルファス相の熱的安定性を減少させると考えられる。熱的安定性の減少は、トータルドースの減少、つまり、アモルファス相の電子線照射に対する安定性を減少させる。いずれのZr基合金においても、電子線照射誘起結晶化によって、もとのアモルファス相よりも電子線照射に対して安定性が高められた残留アモルファス相は形成されない。Zr基合金の電子線照射によるナノ結晶組織の形成において、残留アモルファス相形成による低成長速度モデルは適用できない。

4.1.3節では、アモルファス相中の析出結晶相中が、照射下において安定半径をもつ可能性について考察し、安定半径モデルを導出した。しかし、このモデルの導出において、結晶成長に関係ある多くの因子を無視した。例えば、結晶相中に導入される欠陥が成長界面に移動して消滅する項、照射下において大量の欠陥を含む結晶相の自由エネルギーが、熱力学的平衡状態におけるそれと異なる効果などである。このため、安定半径モデルに基づき、ナノ結晶組織の形成とその維持について述べるのは難しいかもしれない。しかし動的アモルファス化は、結晶成長速度を減少させる効果があると考えられ、これによって極めて低い成長速度が実現される

可能性がある。

4.1.5 回復・再結晶モデル

電子線照射化にある結晶中には、空孔や格子間原子といった欠陥が大量に導入される。一部の結晶合金では、これらの欠陥の再配列に伴う結晶相の微細化がおこる。Fe-Zr-B系では、電子線照射により、α-Fe相、Fe_2Zr相およびFe_3Zr相の微細化が起こっていることが確認された。

Zr基合金において、アモルファス相の照射誘起結晶化により形成されるf.c.c.-Zr_2Cu相でも、上記の電子線照射による結晶粒の微細化効果が起こっている可能性がある。しかし、f.c.c.-Zr_2Cu相は熱力学的には準安定相であり、これまでアモルファス相の電子線照射誘起結晶化およびメカニカルアロイング法 [24] によってその形成が報告されているのみである。そのため、照射による結晶粒微細化効果を確認できるだけの大きな結晶粒径を有するf.c.c.-Zr_2Cu相を得ることが困難であり、この効果の有無を確認することはできなかった。回復・再結晶による微細化効果については、さらなる議論が必要である。

4.1節では、Zr基合金におけるアモルファス相の電子線照射誘起結晶化により形成されるナノ結晶組織およびナノ結晶組織形成メカニズムについて述べた。上述した結果とモデルは、熱処理によるアモルファス相の結晶化では、ナノ結晶組織を形成しないアモルファス合金や金属ガラス合金においても、電子線照射によってナノ結晶を得ることが可能であることを、実験的および理論的立場から支持している。アモルファス相への電子線照射が、ナノ結晶組織形成に極めて有効な手法であることが示唆されたと考えられる。

4.2 Fe基アモルファス合金の熱処理および電子線照射下におけるナノ結晶化

4.2.1 熱処理による結晶化とナノ結晶組織の形成

$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金と$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$合金では、熱処理に伴う結晶化挙動が大きく異なるとともに、得られる結晶相の大きさも異なる。$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金ではアモルファス結晶化に伴いナノ結晶組織が形成されたが、$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$合金では形成されなかった。

アモルファス相の熱的結晶化によるナノ結晶組織の形成メカニズムは、残留アモルファス形成モデルによって説明されている [11-13]。$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金におけるナノ結晶組織形成メカニズムと残留アモルファス相形成モデルの関係をFig. 6-14(a)に示す。熱処理の場合、初晶結晶相としてα-Fe相がアモルファス相から析出する。α-Fe相の析出に伴いZrおよびBがアモルファス相中に排出される [23-26]。アモルファス相中のZrおよびB濃度の増加は、アモルファス相の熱的安定性を大きく向上させ、結果として残留アモルファス相が形成される。この残留アモルファス相によりα-Fe相の成長が抑制され、結果として、20 nmオーダーの結晶粒からなるナノ結晶組織が形成される。二次結晶化では、この残留アモルファス相から、50 nmオーダーの結晶粒径をもつFe_2Zr相およびFe_3Zr相の結晶化が起こる。Fe-Zr化合物相の析出に伴い、残留アモルファス相は消滅し、α-Fe相の粗大化が始まる。α-Fe相はFe-Zr化合物相の大きさ程度まで粗大化する。最終的に50 nmオーダーの結晶粒径をもつα-Fe相、Fe_2Zr相およびFe_3Zr相からなる多相結晶組織が形成される。

一方、高B濃度では、多相の同時析出モードにより結晶化が進行する。そのため、メルトスパンアモルファス相と析出結晶相の組成の違いに起因する、成長界面前方における組成の分配は、結晶の同時析出により解消されてしまう。組成の分配には、構成原子の長距離拡散を必要とし、これは結晶成長を抑制するのに有効である。しかし、多相の同時析出モードでは、組成の分配の困難さに伴う結晶成長抑制効果が起こらなくなってしまう。また、$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$合金のアモルファス相は、Fe-Zr-B合金の中でも最も熱的安定性の高いアモルファス相である。そのため組成の分配に伴う組成の変化は、アモルファスの熱的安定性を減少させる方向に作用する。結晶化に伴い残留アモルファス相が形成されることはない。結果として、結晶相の成長は抑制されず、粗大な結晶組織が形成されると考えられる。

4.2.2 電子線照射による結晶化とナノ結晶組織の形成

Zr基合金のみでなく、Fe基合金においても、アモルファス相の電子線照射誘起結晶化により、ナノ結晶組織が形成された。Fe基合金におけるアモルファス相の照射誘起ナノ結晶組織形成メカニズムは、Zr基合金で述べたと同様のメカニズムで説明可能である。Fe基合金における照射誘起ナノ結晶化は、電子線はじき出し効果による、熱処理とは異なる核生成頻度・成長速度が原因であると考えられる。

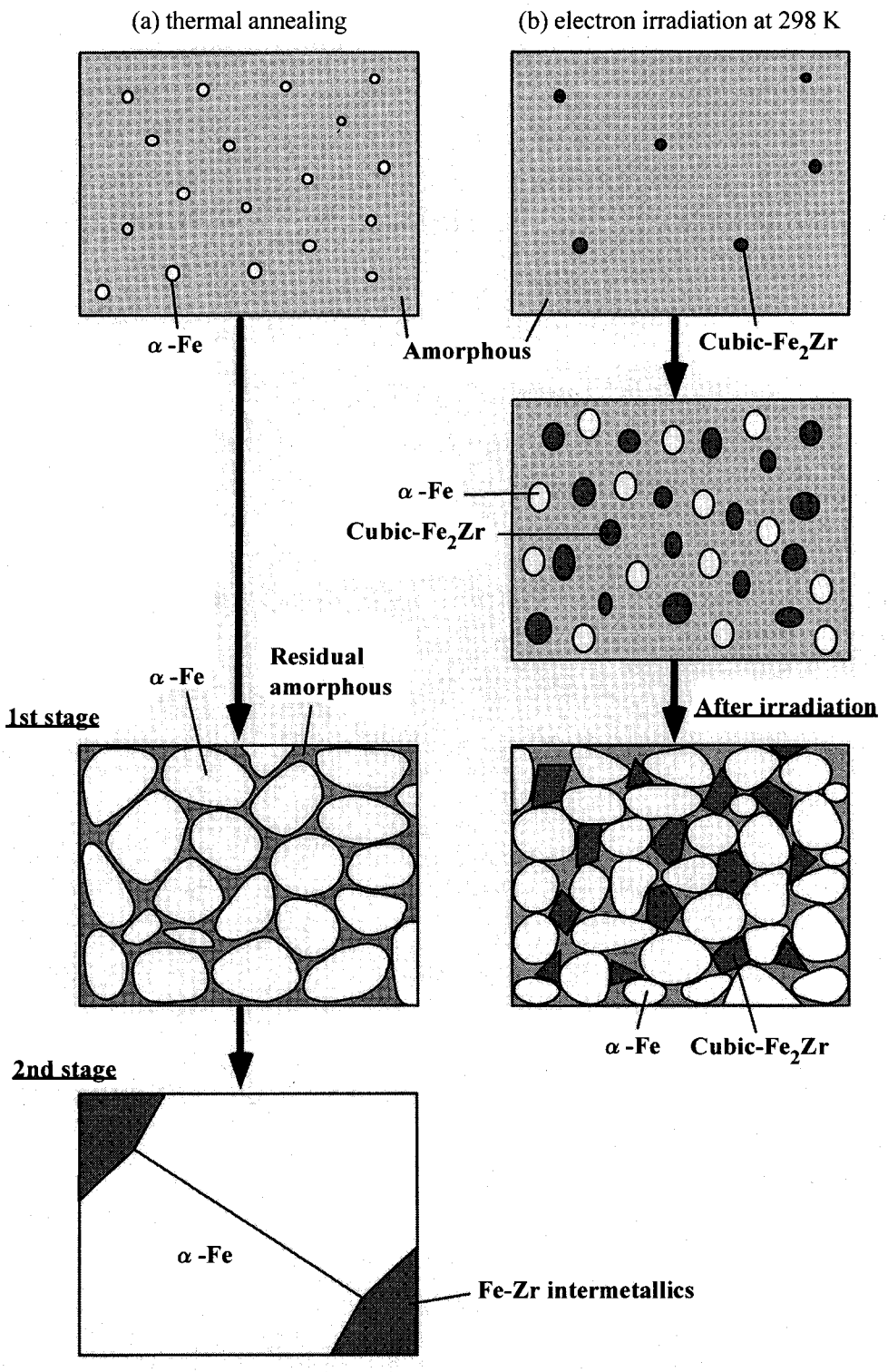


Fig. 6-14. Schematic illustration of the crystallization process of $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ amorphous alloy during thermal annealing (a) and under electron irradiation at 298 K (b).

4.2.3 $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ 合金における照射誘起結晶化組織の照射温度依存性

$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金において、アモルファス相の照射誘起結晶化により形成されるナノ結晶組織の大きさは、照射温度に大きく依存した。298 K照射材中のα-Fe相およびcubic-Fe_2Zr相の粒径は、103 K照射材中のα-Fe相のそれよりも小さかった。さらに、熱処理によるアモルファス相のナノ結晶化によって形成されるα-Fe相のそれよりも小さかった。HREM観察の結果、298 K照射材中の超微細α-Feナノ結晶相の形成は、cubic-Fe_2Zrナノ結晶相の析出が原因であると考えられた。298 Kの照射下におけるナノ結晶組織形成過程を、熱処理の場合と併記してFig. 6-14(b)に模式的に示す。電子線照射下では、初晶結晶相としてcubic-Fe_2Zr相が析出する。その結晶粒径は、Fig. 6-10に示すように、熱処理の場合に析出するα-Fe相よりも小さい。その後、α-Fe相とcubic-Fe_2Zr相が同時析出する。電子線照射下におけるcubic-Fe_2Zr相の成長は、結晶構造の複雑性のため、α-Fe相よりも困難であると考えられる。

$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金におけるα-Fe結晶粒の成長は、残留アモルファス相のみでなくFe-Zr化合物相によっても影響を受ける。すなわち、Fe-Zr化合物相によっても、α-Fe結晶相の成長は抑制される。熱処理の場合、二次結晶化によって50 nmオーダーで化合物相が分散するため、二次結晶化材におけるα-Fe相の粒径も50 nmオーダーとなる。一方、298 Kの電子線照射により微細に析出したcubic-Fe_2Zrナノ結晶は、ナノスケールのオーダーでアモルファス相中に分散し、α-Fe相の成長を抑制する。結果として、熱処理により形成されるα-Feナノ結晶相に比べ、より微細な結晶粒径を有するα-Fe結晶相が形成されると考えられる。この結果は、アモルファス相の結晶化を電子線照射を用いて誘起することにより、Fe-Zr-B基アモルファス合金のナノ結晶化プロセスおよびナノ結晶組織の制御が可能であることを示している。本研究で見出された、電子線照射誘起結晶化によるユニークなナノ結晶組織形成メカニズムは、アモルファス相への電子線照射によって、新たなナノ結晶合金の創製が可能であることを示唆している。

5. 結言

本章では、Zr基およびFe基合金における、アモルファス相の熱処理および電子線照射による結晶化により形成される結晶相の結晶粒度を、リニアインターセプト法を用いて評価した。また、アモルファス相の電子線照射により形成されるナノ結晶組織の形成メカニズムについて説明するため、新たに安定半径モデルおよび微細分散化合物相によるナノ結晶組織形成モデルを提案した。得られた知見を以下に列記する。

(1) $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金では、アモルファス相の熱処理による結晶化に伴うナノ結晶組織の形成は確認されなかった。完全結晶化後も、b.c.t.-Zr_2Cu相は熱処理時間の増加に伴い粗大化した。ポリモルフィックな結晶化を示す$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金に比べ、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金では、約一桁小さな結晶粒度を有する結晶組織が形成された。これは、結晶化における組成の分配の困難さが、結晶成長速度の抑制に有効であったためと考えられた。

(2) $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$合金、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$合金および$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$合金のいずれも、アモルファス相の電子線照射誘起結晶化により、平均粒径が10 nmオーダーの微細f.c.c.-Zr_2Cu結晶相とアモルファス相からなるナノ結晶組織が形成された。また照射下におけるナノ結晶の粗大化は確認されなかった。

(3) Zr基合金のアモルファス相における、電子線照射下でのナノ結晶組織の形成およびその維持について説明するため、新たに安定半径モデルを提案した。このモデルより、電子線照射下において、アモルファス相中に埋入したナノ結晶には、安定半径が存在する可能性が示唆された。またこのモデルにより、ナノ結晶粒径の、合金系および照射条件依存性の説明が可能であった。

(4) 熱処理によりナノ結晶化する$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$アモルファス合金、ナノ結晶組織が得られない$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$金属ガラス合金のいずれも、アモルファス相の電子線照射誘起結晶化によりナノ結晶組織が形成された。

(5) $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$合金において、298 K照射材の平均結晶粒径は、103 K照射材のそれに比べ微細であった。さらに、298 K照射により、熱処理により得られるα-Fe相よりさらに微細なα-Fe相を有する組織が形成された。これは、cubic-Fe_2Zrナノ結晶相によるα-Fe相の成長抑制効果に起因すると考えられた。熱処理により形成される残留アモルファス相のみでなく、微細分散cubic-Fe_2Zrナノ結晶相は、α-Feナノ結晶相の形成およびその結晶成長抑制に有効であった。

(6) 本研究によって得られた結果、微細分散化合物相によるナノ結晶組織形成モデルおよび安定半径モデルは、アモルファス相への電子線照射が、新たなナノ結晶組織形成プロセスとして極めて有効であることを示唆している。

参考文献

[1] 高山義匡：軽金属、 44(1), 48 (1994).

[2] K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 31, 743 (1990).

[3] K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue, N. Kataoka, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 32, 93 (1991).

[4] K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue, and T. Masumoto, J. Appl. Phys. 74, 3316 (1993).

[5] Y. Zhang, K. Hono, A. Inoue, A. Makino, and T. Sakurai, Acta. Mater. 44, 1497 (1996).

[6] N. Hara, Y. Hirotsu, T. Ohkubo, A. Makino, T. Oikawa, and M. Matsushita, in Proceedings of 3rd Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, edited by M.A. Imam, R. Denale, S. Hanada, Z. Zhong, and D.N. Lee (The Minerals, Metals & Metals Society, 1998), pp. 2063.

[7] C. Fan, and A. Inoue, Mater. Trans. JIM 38, 1040 (1997).

[8] C. Fan, A. Takeuchi, and A. Inoue, Mater. Trans. JIM 40, 664 (1999).

[9] F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema and A.K. Niessen, in Cohesion in Metals, Vol. 1, (Elsevier, Amsterdam, 1988).

[10] A.R. Miedema, F.R. de Boer and R. Boom, in CAlPHAD, Vol. 1, (Pergamon Press, Great Britain, 1977).

[11] A. Inoue, Mater. Sci. Eng. A 179-181, 57 (1994).

[12] A. Inoue, Bulletin Japan Inst Metals 36, 926 (1997).

[13] A. Inoue, C. Fan, and A. Takeuchi, Mater. Sci. Forum 307, 1 (1999).

[14] C. Fan, A. Takeuchi, and A. Inoue, Mater. Trans. JIM 40, 42 (1999).

[15] C. Fan, and A. Inoue, Mater. Trans. JIM 40, 1178 (1999).

[16] C. Fan, and A. Inoue, Mater. Trans. JIM 40, 1376 (1999).

[17] C. Fan, C. Li, and A. Inoue, J. Non-Cryst. Solids 270, 28 (2000).

[18] K.A. Jackson, J. of Cryst. Growth 3-4, 507 (1968).

[19] W. Kurz, D.J. Fisher, in Fundamentals of solidification, (Trans Tech Pub., Netherlands, 1992).

[20] J.L. Brimhall, J. of Mater. Sci. 19, 1818 (1984).

[21] M. Kiritani, T. Yoshiie, and F.E. Fujita, in Proceedings of 3rd International Conference on Rapidly Quenched Metals, edited by B. Cantor (Metals Society, London, 1978), pp. 308.

[22] 石野埜：照射損傷、 東京大学出版会、 東京、 1979.

[23] K.C. Russell, in Proceedings of International Conference on Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, edited by M.L. Bleiberg and J.W. Bennett (TMS-AIME, 1977), pp. 821.

[24] M. Sherif El-Eskandarany, and A. Inoue, Metall. Mater. Trans. A 33, 135 (2002).

第７章　総括

本研究では、「アモルファス相の構造安定性に関する知見を、アモルファス相の熱的安定性と電子線照射効果の関係から得ること」を目的として、数あるアモルファス合金および金属ガラス合金のうち、異なる熱的安定性を有するZr基合金（$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$）およびFe基合金（$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$、$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$）のアモルファス相に電子線照射を行った。いずれのアモルファス相も電子線照射下で安定に存在せず、電子線照射により結晶化が促進されることを見出した。そして、アモルファス相の電子線照射によって、アモルファス相の構造安定性に関する知見が得られることを明らかにした。また、アモルファス相への電子線照射誘起結晶化によってナノ結晶組織が形成されることを見出すとともに、電子線照射誘起結晶化によるナノ結晶組織形成メカニズムを提案し、アモルファス相への電子線照射が新たなナノ結晶創製プロセスとして有効であることを示した。以下に本研究により得られた成果を総括する。

第一章は序論であり、本研究を遂行するに至った背景として「アモルファス合金・金属ガラス合金およびアモルファス相の熱処理により形成されるナノ結晶合金の現状」と「材料における電子線照射効果」について紹介するとともに、「アモルファス相の電子線照射誘起結晶化挙動に関する研究」の目的と意義について述べた。

第二章では、Zr基およびFe基合金におけるアモルファス相の熱的性質について調べた。、Zr基アモルファス相の熱的性質が添加元素のより劇的に変化すること、Fe基アモルファス相の熱的性質がB濃度に大きく依存することを明らかとした。また、これら合金のガラス形成能GFAが、従来提案されている換算ガラス化温度T_{rg}、過冷液体域の大きさΔT_xでは必ずしも整理できないことを明らかとした。一方、アモルファス相の熱的結晶化に対する安定性は、ΔT_xと良好な対応を示すことを明らかとした。これらの結果をもとに、ΔT_xを基準として、アモルファス相の熱的安定性が異なるZr基（$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$）およびFe基（$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$、$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$）メルトスパンアモルファスリボンを作製し、これらアモルファスリボンが、結晶性を有さない均一なアモルファス単相であることを確認した。

第三章では、Zr基合金（$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$、$Zr_{65.0}Al_{7.5}Ni_{10.0}Cu_{17.5}$）のアモルファス相に電子線照射を行った。その結果、Zr基金属ガラス合金において、はじめてアモルファス相の照射誘起結晶化が起こることを見出した。また、照射誘起結晶化により析出する結晶相は、熱処理時に析出する結晶相とは異なる、つまり異なる相選択が起こることを見出した。第四章では、Fe基合金（$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$、$Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$）に電子線照射を行うことにより、金属-金属系のみでなく、金属-非金属系金属ガラス合金においても、照射誘起結晶化が起こることを見出した。さらにFe基アモルファス、金属ガラス合金においても、照射誘起結晶化における相選択は熱的結晶化の場合とは異なること、照射温度によって大きく変化することを見出した。第三章、第四章における照射誘起結晶化を通して、アモルファス相は必ずしも照射に対して極めて安定な相ではないこと、照射誘起結晶化と熱処理によるアモルファス相の結晶化には大きな違いが存在することが示された。これらの結果から、アモルファス相の電子線照射誘起結晶化が、(1)電子線はじき出し効果によるアモルファス相中の原子拡散の促進、(2)結晶相の照射に対する安定性、の二つの因子によって支配されることを提案した。

第五章では、アモルファス相の電子線照射誘起結晶化とアモルファス相の構造の関係について述べた。アモルファス相の電子線照射誘起結晶化に必要な電子線照射量(トータルドース)と、アモルファスの熱的安定性の間に大きな相関関係が存在し、トータルドースによってアモルファス相の構造安定性の評価が可能であることを示した。またトータルドースの温度依存性は、アモルファス相の結晶化挙動に大きく依存することを見出し、トータルドースの評価によって、アモルファス相の構造安定性および結晶化に関する知見が得られることを明らかとした。

第六章では、アモルファス相の電子線照射誘起結晶化を利用することにより、熱処理によってはナノ結晶組織を得ることができない合金でも、容易にナノ結晶組織が得られることを述べた。また、電子線照射におけるアモルファス相のナノ結晶化および照射下におけるナノ結晶粒径の維持は、従来の残留アモルファス相形成に基づくナノ結晶化メカニズムでは説明不可能であり、新たに導出した安定半径モデルを用いて説明可能であった。第六章における結晶粒径の測定結果、および照射によるナノ結晶組織形成モデルによって、アモルファス相への電子線照射が、ナノ結晶組織形成プロセスとして極めて有効であることを示唆した。

本研究により、熱以外の外的因子である電子線照射によってアモルファス相の結晶化が誘起されることがはじめて系統的に明らかとなった。しかし、外的因子としては、電子線照射のみならず、収束イオンビームFIB(Focused Ion Beam)、中性子線照射、応力、パルス通電および磁場などの様々な因子があり、上記の外的

因子によってもアモルファスの結晶化が可能であるとの報告が単発的ではあるがなされている。本研究で得られた成果は、単に「電子線照射によるアモルファス相の結晶化」といった限定的な研究ではなく、「外的因子によるアモルファス相の結晶化」に対する統一的・系統的な研究の第一歩としての性格を有していることを強調しておきたい。また、本研究で得られた成果を実用的な視点からみれば、以下の優れた特徴があるということも可能であろう。例えば、(1)マイクロメートルオーダーでアモルファス相のナノ結晶化の制御が可能である。これは、アモルファス製品の極一部のみの組織制御が可能であることを意味する。また、アモルファス相中に、マイクロメートルオーダーのナノ結晶領域が分散した組織といった、これまで作製不可能であった新たな組織および特性を有する新材料の創製が可能となる。(2)熱処理によっては得ることのできない準安定相を持つ材料の創製が可能であり、かつこの相選択の制御も容易である。これも新たな特性を持つ新材料創製に対し極めて望ましい特徴である、などが列挙できる。すなわち、アモルファス相の電子線照射誘起結晶化は、アモルファス合金の実用化に対しても極めて有効であると考えられる。最後に、本研究で得られた成果が、アモルファス相の電子線照射効果および結晶化に関する新たな知見を供するとともに、アモルファス合金およびナノ結晶合金の開発に生かされ、材料工学のさらなる発展に生かされていくことを期待する。

本研究に関する成果

1. 投稿論文

(1-1) "Effect of electron irradiation on the phase stability of Fe-9Zr-3B alloy": T. Nagase, Y. Umakoshi, and N. Sumida, Mater. Sci. Eng. A 323, 218-225 (2002).

(1-2) "Formation of nanocrystalline structure during electron irradiation induced crystallization in amorphous Fe-Zr-B alloys": T. Nagase, Y. Umakoshi, and N. Sumida, Sci. Tech. Adv. Mater. 3, 119-128 (2002).

(1-3) "Effect of electron irradiation on nano-crystallization in $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ and $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ amorphous alloys": T. Nagase, Y. Umakoshi, Mater. Sci. Eng., 343, 13-21 (2003).

(1-4) "Effect of irradiation temperature on the electron irradiation induced nanocrystallization behavior in $Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ amorphous alloy": T. Nagase, Y. Umakoshi, Mater. Sci. Eng., in press.

(1-5) "Thermal stability and electron irradiation effect on Zr-based amorphous alloys": T. Nagase, Y. Umakoshi, J. Appl. Phys., in press.

(1-6) "Electron irradiation induced crystallization behavior in $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ and $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ amorphous alloys": T. Nagase, Y. Umakoshi, Mater. Sci. Eng., in press.

(1-7) "Electron irradiation induced phase transformation of amorphous and crystalline phases in $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ alloy": T. Nagase, Y. Umakoshi, Scr. Mater., to be submitted.

(1-8) "Formation of nanocrystalline structure in $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ alloy by electron irradiation induced crystallization of the amorphous phase": T. Nagase, Y. Umakoshi, 投稿中.

(1-9) "Nanocrystalline structure formation mechanism by electron irradiation induced crystallization of the amorphous phase in $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ and $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ amorphous alloys": T. Nagase, Y. Umakoshi, 投稿中.

2. 国際会議

(2-1) "Effect of B concentration on phase transformation in Fe-Zr-B amorphous alloys": T. Nagase, Y. Umakoshi; Proc. PRICM-4, edited by S. Hanada, Z. Zhong, S.W. Nam and R.N. Wright, JIM, 2001, pp. 79-82.

(2-2) "Control of nano-duplex structures in amorphous alloys by electron irradiation": Y. Umakoshi, T. Nagase; Proc. Int. Conf. on Designing of Interfacial Structures in Advanced Materials and their Joints, JWRI, Osaka, 2002, pp. 241-246.

(2-3) "Electron irradiation effect on the microstructure and phase stability of Fe-based $Fe_{71.0}Zr_{9.0}B_{20.0}$ metallic glass with a wide supercooled liquid region": T. Nagase, Y. Umakoshi, and N. Sumida, MRS Symp., 2002, Boston.

3. 学会発表

(3-1) "Fe-9Zr-3B 非平衡材料の結晶化および相安定性におよぼす電子線照射の影響": 永瀬丈嗣、馬越佑吉, 角田直人： 第127回日本金属学会講演概要集, 名古屋, (2000), p. 190.

(3-2) "Fe-9Zr-20B 非晶質合金の結晶化": 永瀬丈嗣, 馬越佑吉： 第128回日本金属学会講演概要集, 千葉, (2001), p. 370.

(3-3) "$Fe_{81}Zr_9B_{20}$ アモルファス合金の結晶化および相安定性におよぼす電子線照射の影響": 永瀬丈嗣, 馬越佑吉： 第129回日本金属学会講演概要集, 福岡, (2001), p. 212.

(3-4) "Zr 基金属ガラスへの電子線照射": 永瀬丈嗣, 馬越佑吉： 第130回日本金属学会講演概要集, 東京, (2002), p. 365.

(3-5) "$Fe_{88.0}Zr_{9.0}B_{3.0}$ アモルファス合金の電子線照射誘起結晶化におよぼす照射温度の影響": 永瀬丈嗣, 馬越佑吉： 第131回日本金属学会講演概要集, 大阪, (2002), p. 449.

(3-6) "$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ アモルファスおよび結晶材への電子線照射": 永瀬丈嗣, 馬越佑吉： 第131回日本金属学会講演概要集, 大阪, (2002), p. 450.

謝辞

本研究の遂行と本論文の作成にあたり、この上ない研究環境と、終始懇切な御指導、御鞭撻賜りました大阪大学大学院工学研究科教授 馬越佑吉博士に深く感謝し、御礼申し上げます。

また、本論文の作成にあたり、有益なご助言を賜りました大阪大学超高圧電子顕微鏡センター教授 森博太郎博士、大阪大学大学院研究科教授 白井泰治博士に深く感謝し、御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、懇切丁寧なご指導とご助言いただきました大阪大学大学院工学研究科助教授 中野貴由博士、大阪大学超高圧電子顕微鏡センター講師 安田弘行博士、大阪大学大学院工学研究科助手 萩原幸司博士、技官 藤谷渉氏、香川大学工学部教授 角田直人博士、大阪大学超高圧電子顕微鏡センター技官 坂田孝夫博士に深く感謝いたします。

最後に、本研究の遂行にあたり、ご援助いただいた馬越研究室の皆様、多くの知人・友人、および島根におられる家族に厚く感謝申し上げます。