

超高压電子顕微鏡内高エネルギー電子照射による非平衡固溶体相生成

Non-Equilibrium Solid Solution Phase Formations by High Energy Electron Irradiation in UHVEM

穴田 智史^a, 保田 英洋^{a, b}

Satoshi Anada and Hidehiro Yasuda

^a大阪大学超高压電子顕微鏡センター

^b大阪大学大学院工学研究科

要旨 平衡状態図の高温域に固溶体相を有する金属間化合物 Cr₂Al, Ti₂Pd, Cr₂Ti および CrFe について, 高エネルギー電子照射による微細構造変化を超高压電子顕微鏡によりその場観察した結果, これらの化合物は, 様々な固溶体相生成挙動を示すことが明らかとなった. 電子照射誘起非平衡固溶体相生成の支配因子は, 平衡状態図および化合物の結晶構造と関連し, 欠陥導入による自由エネルギー上昇を駆動力として核生成することが示唆される.

キーワード: その場観察, UHVEM, 電子照射, 固相相転移

1. はじめに

アモルファス, 過飽和固溶体などの非平衡合金材料は, 従来の平衡合金材料とは異なる新規な物性を有する有望な材料である. 非平衡合金の生成方法としては, 液相や気相からの急冷プロセスだけでなく, 固相から固相への相転移 (固相相転移) を利用するプロセスが注目されている. 固相相転移は, メカニカルアロイングや粒子線照射により誘起される. これらの手法では, 材料に欠陥を高密度に導入することで多様な非平衡相を生成できる.

超高压電子顕微鏡 (UHVEM) では, MeV オーダーの高エネルギー電子 (MeV 電子) を照射することが可能であり, 他の欠陥導入手法では達成できないような特長を有している¹⁻³. (i) MeV 電子照射により導入される一次欠陥が最も単純な点欠陥である. (ii) 欠陥導入に伴う組織・構造変化のその場観察が可能である. (iii) 不純物の混入, 酸化, 温度の上昇が抑えられるため, これらが非平衡相の生成に与える影響を無視できる. これらの特長により, UHVEM 内

MeV 電子照射法は, 非平衡相生成の支配因子およびメカニズムを解明する研究において重要な役割を果たしてきた.

我々の研究グループでは, これまでに非平衡相の一つであるアモルファス相の生成に注目し, 100 種以上の金属間化合物に電子照射を行ってきた. 金属間化合物の電子照射誘起アモルファス化は, 点欠陥の導入に伴う系の自由エネルギーの上昇により, 金属間化合物の自由エネルギーが液相 (アモルファス相) の自由エネルギーに達することで発現すると解釈でき, アモルファス化の有無を平衡状態図から予測可能であることが見出されている. すなわち, 平衡状態図上で液相線の深い谷近傍に位置する金属間化合物においては, アモルファスとの自由エネルギー差が小さいために, 電子照射によるエネルギー付与により容易にアモルファス化することが明らかとなっている. 一方, 電子照射による固溶体の生成については, これまでに体系的な研究が行われておらず, 生成の支配因子および生成メカニズムなどの多くは解明されていない.

本稿では, 平衡状態図において高温域に固溶体相を有する一連の金属間化合物 C11_b-Cr₂Al⁴, C11_b-Ti₂Pd⁵, C15-Cr₂Ti⁴ および D8_b-CrFe⁶ を試料として取り上げ, MeV 電子照射による固溶体相生成について得られた知見を総括する.

2. 高温域に固溶体相を有する金属間化合物の平衡状態図と結晶構造

Cr-Al, Ti-Pd, Cr-Ti および Cr-Fe 系合金の平衡状態図の一部を図 1 に示す⁷. これらの平衡状態図より, C11_b-Cr₂Al, C11_b-Ti₂Pd, C15-Cr₂Ti および D8_b-CrFe の高温安定相として bcc 固溶体相の存在が確認できる. これら金属間化合物の結晶構造は図 2 に示すとおりである. C11_b 構造 (図 2 (a), (b)) はそれぞれの原子種で構成された正方形格子を一軸上に Al (Pd) → Cr (Ti) → Cr (Ti) → … の周期で配列することで構成され, その単位胞は bcc 単位胞を一軸上に 3 つ並べたようなものとなる. C15 構造 (図 2 (c)) は, Ti のダイヤモンド格子の隙間に Cr の正四面体集団が侵入することで構成される. D8_b 構造 (図 2 (d)) は, 5 つの副格子に Cr および Fe 原子がランダムに配置することで構成される.

3. 電子照射誘起固溶体相生成のその場観察

電子照射下における Cr₂Al, Ti₂Pd, Cr₂Ti および CrFe 試料の組織・構造変化の典型的な観察例を図 3 に示す. 電子照射およびその場観察は, 大阪大学の H-3000 型超高压電子顕微鏡を用いて, 加速電圧 2 MV で行った. 試料の温度は, 冷却・加熱用試料ホルダーを用いて, 20–470 K の範囲で変化させた. 電子照射時のフラックスは 1.2×10^{24} – $6.7 \times 10^{24} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ とした.

Cr₂Al 金属間化合物は, 試料温度 100 K, フラックス $3.8 \times 10^{24} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ で 30 s 電子照射することにより電子回折図形の規則格子反射が消滅し, 化学的不規則化により単相 bcc 固溶体相に相転移した (図 3 (a)). bcc 固溶体相の生成は, 20–300 K の温度範囲において, いずれも $1 \times 10^{26} \text{ m}^{-2}$ 程度の

^a 〒 567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 7-1
TEL: 06-6879-7941; FAX: 06-6879-7942
E-mail: anada@uhvem.osaka-u.ac.jp
2016 年 1 月 19 日受付

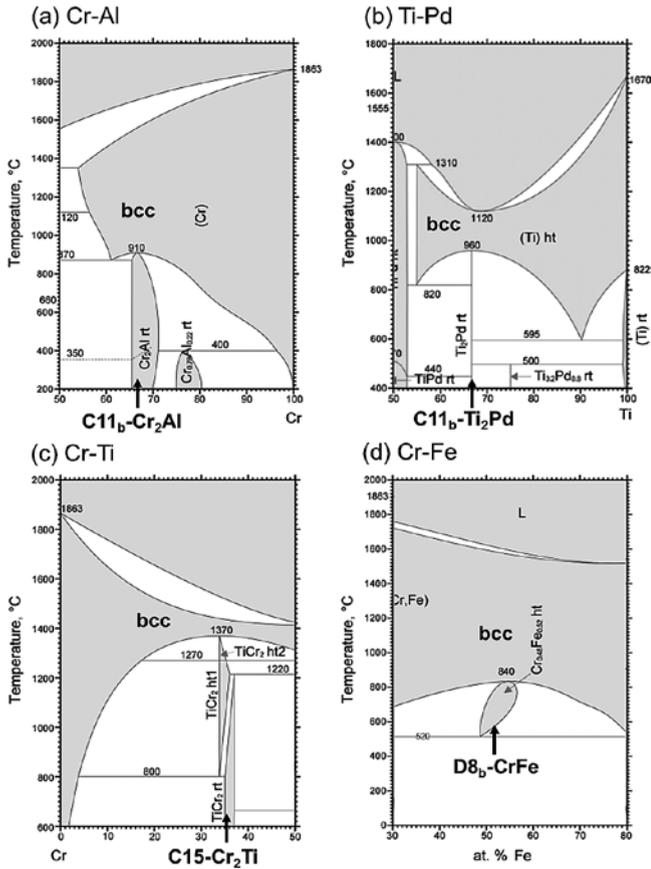


図1 Cr-Al, Ti-Pd, Cr-Ti および Cr-Fe 系平衡状態図

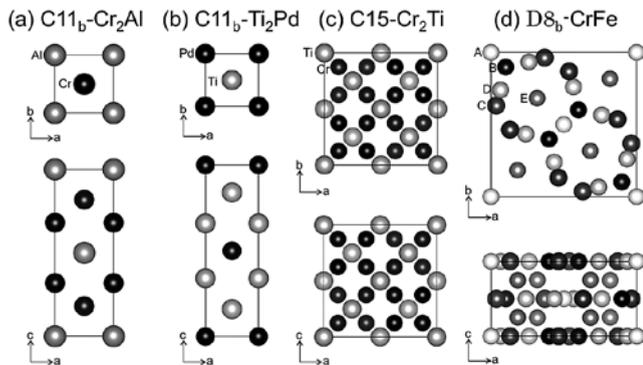


図2 Cr₂Al, Ti₂Pd, Cr₂Ti および CrFe 金属間化合物の単位胞

低ドーズ量で発現した。

Ti₂Pd 金属間化合物においても、20–300 K の温度範囲における電子照射により図3 (a) と同様の化学的不規則化が誘起され、bcc 固溶体相が生成された (図3 (b))。固溶体相生成に必要なドーズ量は、温度の上昇に伴い増加した。

Cr₂Ti 金属間化合物は、100 K、 $3.7 \times 10^{24} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の電子照射によりアモルファス化した (図3 (c))。さらに電子照射を続けると、生成されたアモルファス相が結晶化した。電子回折図形を解析した結果、生成された結晶が bcc 固溶体相であると同定された。bcc 固溶体相の生成は、20–300 K の温度範囲で観察され、必要ドーズ量は温度の上昇に伴い増加した。

CrFe 金属間化合物は、300 K–473 K の温度範囲における電子照射により異なる結晶相に構造変化した (図3 (d))。照射後試料の電子回折図形を解析した結果、生成された結晶が bcc 固溶体相と同定され、D8_b [010]/bcc [010]、D8_b [100]/bcc [301] の明瞭な結晶方位関係が存在した。一方、100 K 以下の低温における電子照射下においては、CrFe 金属間化合物は安定に存在し、構造変化は観察されなかった。この場合、固溶体相生成に必要なドーズ量が他の金属間化合物の場合とは逆の温度依存性を示し、必要ドーズ量が温度の上昇に伴い減少した。

4. 電子照射誘起固溶体相生成の支配因子

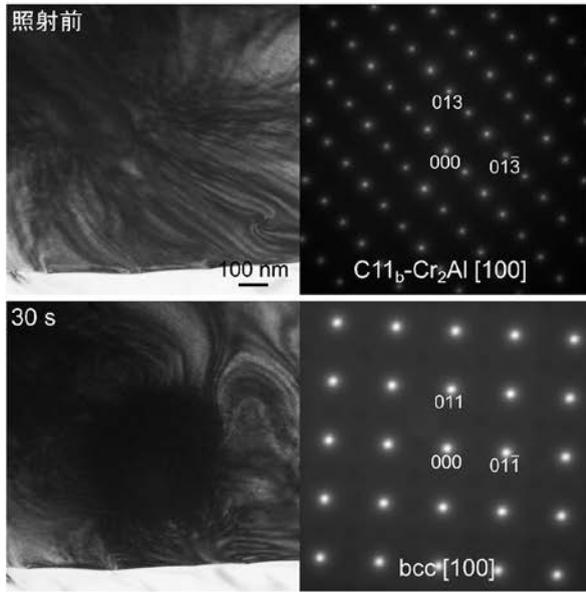
本研究で取り上げた金属間化合物 Cr₂Al, Ti₂Pd, Cr₂Ti および CrFe のいずれにおいても、電子照射誘起 bcc 固溶体相生成が確認された。この実験事実は、金属間化合物の照射誘起固溶体相生成の有無が、照射誘起アモルファス化の場合と同様に、平衡状態図の特徴によって予測できることを示唆している。すなわち、本実験により、平衡状態図上で高温域に固溶体を有する金属間化合物は電子照射下で固溶体に相転移しやすいという傾向が示された。

図2 (a), (b) に示すように、C11_b 構造は bcc 型の格子に2種類の原子を規則的に配置した構造であり、bcc 固溶体への相転移に格子の大きな組み替えが必要でないことがわかる。それゆえ、C11_b 構造の Cr₂Al および Ti₂Pd 金属間化合物における固溶体相生成は、化学的不規則化のみで進行可能し、比較的低いドーズ量で容易に発現したと考えられる。

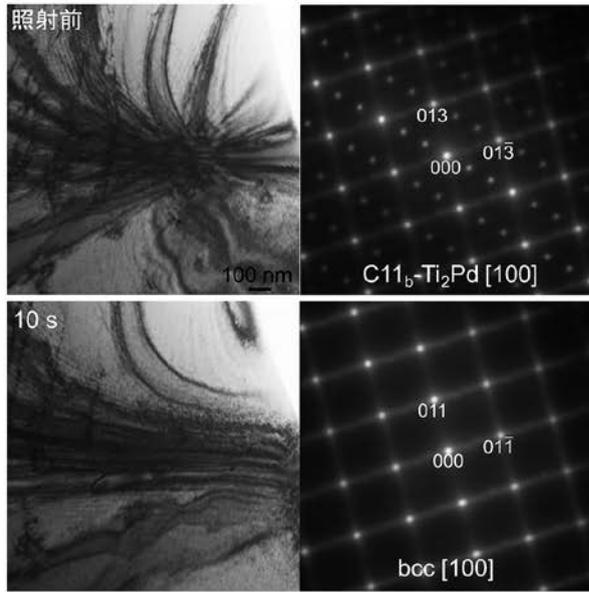
一方、C15 構造は bcc 固溶体の結晶構造とは大きく異なるため、相転移には格子の大きな組み替えが必要であり、化学的不規則化のみでは進行しない。それゆえ、Cr₂Ti 金属間化合物から bcc 固溶体への相転移は、bcc 結晶核が生成された後、その結晶核が成長することで進行すると考えられる。核生成の発現には系の自由エネルギーが bcc 固溶体の自由エネルギーを上回る必要がある。しかし、系の自由エネルギーが bcc 固溶体のエネルギーを上回っても即座に核生成が発現するとは限らない。なぜなら、化学的不規則化のみで進行する相転移とは異なり、母相と析出相間の界面エネルギーおよび格子面間隔や体積の差に起因する弾性歪みエネルギーが大きく、これらのエネルギーが核生成の障害となるからである。したがって、Cr₂Ti 金属間化合物に電子照射を行うとき、照射欠陥の蓄積により系の自由エネルギーが上昇し、bcc 固溶体の自由エネルギーに達するが、即座に bcc 固溶体は形成されず、さらに高い状態にあるアモルファスの自由エネルギーまで到達したことでアモルファスに相転移したと説明できる。

D8_b 構造も C15 構造と同様に bcc 固溶体への相転移に格子の大きな組み替えが必要である。すなわち、この相転移の発現は比較的困難であると考えられる。それゆえ、D8_b-CrFe 金属間化合物における固溶体生成には熱的なアシストが必要であったため、他の金属間化合物とは逆の温度依存性を示したと説明できる。通常、化合物のアモルファス化などの自由エネルギーの増加が必要な相転移 (自由エネルギー増加型相

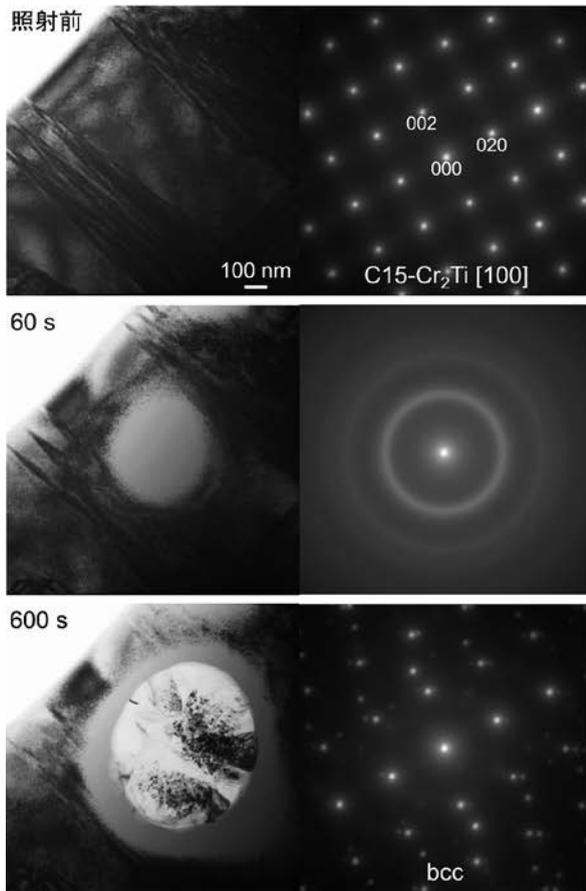
(a) Cr₂Al, 100K, 3.8 × 10²⁴ m⁻²s⁻¹



(b) Ti₂Pd, 100 K, 4.3 × 10²⁴ m⁻²s⁻¹



(c) Cr₂Ti, 100 K, 3.7 × 10²⁴ m⁻²s⁻¹



(d) CrFe, 370 K, 4.6 × 10²⁴ m⁻²s⁻¹

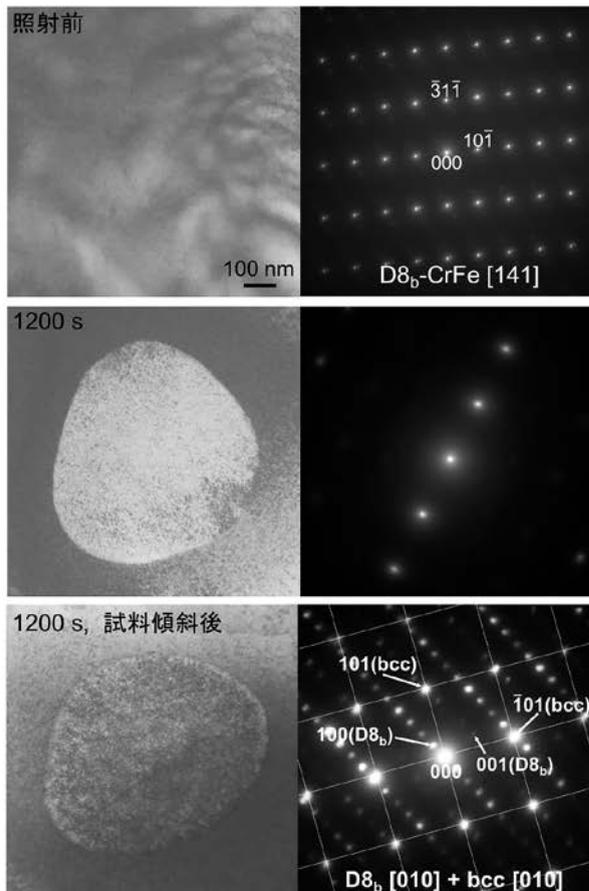


図3 Cr₂Al, Ti₂Pd, Cr₂Ti および CrFe 金属間化合物における電子照射誘起固溶体相生成の典型的な観察例

転移)は照射欠陥が効率良く蓄積する低温ほど発現しやすく、アモルファスの結晶化などの自由エネルギーの減少が必要な相転移(自由エネルギー減少型相転移)は熱的なアシストにより再配列が促進される高温ほど発現しやすい。300 K 以上

の高温で CrFe と bcc 固溶体相の自由エネルギーの差は非常に小さく、CrFe の自由エネルギーは照射により直ちに同組成の bcc 固溶体の自由エネルギーを越えるため、あたかも自由エネルギー減少型の相転移のような温度依存性を示したと

解釈される。CrFeにおける自由エネルギー減少型の相転移の一つとして、Cr-richおよびFe-rich bcc相の2相共存状態への相転移の可能性もあるが、2相分離組織は観察されず、生成されたbcc固溶体相はCrFeと同組成の単一相であることが明らかになっている。

5. おわりに

平衡状態図において高温域に固溶体相を有する一連の金属間化合物Cr₂Al, Ti₂Pd, Cr₂TiおよびCrFeを試料として取り上げ、MeV電子照射による固溶体相生成について得られた知見を以下にまとめる。

平衡状態図上で高温域に固溶体を有する金属間化合物はMeV電子照射下で固溶体に相転移する傾向がある。欠陥導入による自由エネルギー上昇を駆動力として固溶体相が核生成するため、その生成に格子の大きな組み替えが必要な場合

においては、固溶体相生成には遷移状態としてアモルファス相の生成や、原子再配列の熱的なアシストが必要となることを明らかにした。

文 献

- 1) Fujita, H.: *J. Electron Microsc. Tech.*, **3**, 243–304 (1986)
- 2) Seeger, A.: *J. Electron Microsc.*, **48**, 301–305 (1999)
- 3) Mori, H.: *J. Electron Microsc.*, **60**, S189–S197 (2011)
- 4) Anada, S., Nagase, T., Yasuda, H. and Mori, H.: *J. Alloys Compd.*, **579**, 646–653 (2013)
- 5) Anada, S., Nagase, T., Yasuda, H. and Mori, H.: *J. Alloys Compd.*, **581**, 324–329 (2013)
- 6) Anada, S., Nagase, T., Yasuda, H. and Mori, H.: *Acta Mater.*, **71**, 195–205 (2014)
- 7) <http://www1.asminternational.org/asminterprise/apd/default.aspx>