

金属の急冷凝固

新宮秀夫*・石原慶一*²

Rapid Solidification of Metals

Paul Hideo SHINGU and Kei-ichi N. ISHIHARA

1. なぜ急冷凝固か

金属の急冷凝固法は 1960 年に DUWEZ¹⁾ がいわゆる Gun 法と呼ばれる手法で数 100 mg の液滴を冷却板上に噴射急冷凝固する実験について発表して以来多くの研究がなされ、特にその後発展した連続的な冷却法によりアモルファス強磁性合金が開発されるようになって非常に発展を遂げつつある。最近では再びアモルファスに限らない急冷凝固による新材料の開発も注目されるようになって来ている。従来急冷凝固やアモルファス金属についての解説は多いが^{2)~7)}、急冷(焼入れ)という冶金学的手法を融液に適用した意味について考察したものは無かった。本稿では急冷凝固法のひとつの見方として熱力学的な検討がどこまで有効かについて考えて見たい。

まず凝固現象を平衡凝固、通常凝固および急冷凝固に分けて考えて見る。平衡凝固とは試料全体にわたって熱力学的平衡が成り立つ場合であり、通常凝固とは我々が通常経験する凝固で、固・液界面においてのみほぼ平衡が成り立つ場合と考える。通常凝固では試料全体としては偏析などの非平衡な組織が現れる。さてこれらに対して急冷凝固とは固・液界面のマイクロな領域においても平衡が成り立たなくなる場合と考える。平衡が成り立たないということを言いかえれば固・液界面での温度が平衡状態図に示された固・液相の平衡する温度よりも大きく過冷却していることである。すなわち急冷凝固とは大過冷却を伴う凝固であるとして定義できる。ただしこの場合の大過冷却の発生原因は結晶成長の kinetics に起因する動的なものである。大過冷却はよく知られているように静的にも小滴法やガラススラグ法によつて実現できるが、そのような静的な過冷却凝固の実験結果は急冷凝固による組織形成の可能性について種々の情報を与えてくれることになる。

さて急冷凝固を大過冷却凝固であるとしたわけであるが、もちろん本来非平衡な現象である凝固を、大過冷却

した状態での準安定平衡現象として考えることは正しくない。しかし非平衡な現象を扱うべき非等温の熱力学は凝固に適用するには現在まだ発展が不十分であり、原子の易動度から考えて固・液界面での原子の振舞いは過冷却状態であつても温度に対応する平衡を保ち得ると考えられる。そうすることによつて過冷却状態での準安定平衡を考えることにより、CAHN⁸⁾⁹⁾の言に従えば熱力学の説明し得る範囲すなわち急冷凝固によつて何が可能かでは無く、成すことの不可能な事柄をはつきり示すことができよう。

固体の焼入れの原理は高温での安定相すなわち自由エネルギーの最も低い相が低温では不安定となり他の自由エネルギーのより低い相へと変態する過程での種々の準安定あるいは非平衡状態を利用しているのである。準安定や非平衡状態を利用する材料は Steel, ガラス, ダイヤモンドなどを挙げることができるが、焼入れという操作の原理に注目すれば単に固相間の温度変化のみを利用するに止まる必要の無いことに気付くはずである。

準安定や非平衡状態を作り出す方法を考えて見ると例えば、

気相→固相(蒸着, スパッタリング, CVD など)
 高圧(高温)→常圧(低温)(ダイヤモンド合成など)
 溶液→固相(電着, 化学分解など)

などが焼入れの他に挙げられよう。これらの手法はいずれも何らかの極端な方法によつて自由エネルギーの高い不安定な状態を作り出し、その状態からの変化を利用している。

Fig. 1 に純物質の温度と自由エネルギーとの関係を模式的に示す。この図は過冷却度が大きい程液相と安定固相との間の自由エネルギー差は大きくなり、他の準安定固相の自由エネルギーも過冷却液体のそれよりも順々に低くなるために過冷却凝固によつて種々の準安定相が形成される可能性の生ずることを説明している。

BAKER と CAHN⁸⁾ は過冷却液体と安定固相との間の

昭和 58 年 1 月 24 日受付 (Received Jan. 24, 1983) (依頼解説)

* 京都大学工学部 Ph. D. (Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi Sakyo-ku Kyoto 606)

*² 京都大学大学院 (Graduate School, Kyoto University)

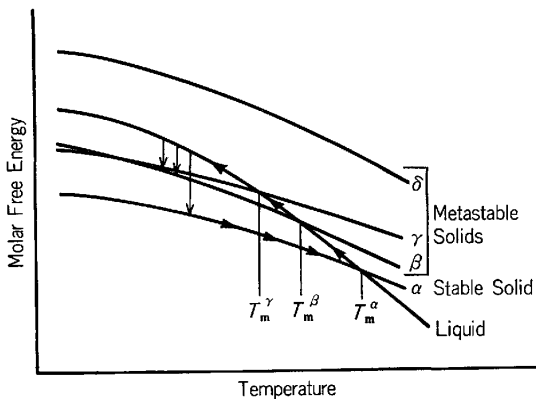


Fig. 1. Free-energy-vs-temperature curves illustrating possible free energy changes during heating and cooling cycles for a one-component system⁸⁾.

自由エネルギー差はほぼ $\frac{\Delta T}{T_m} L$ (ΔT は過冷却度, T_m は融点, L は凝固潜熱) で表されるので, 過冷却度を 0.2 T_m 程度として, その値は高々 3000 J くらいにしか達せず過冷却液体からの準安定相の出現には限度があるとしている。また気相からの固相の出現について考えると

自由エネルギー差は $\frac{\Delta T}{T_b} L_v$ (T_b は沸点, L_v は気化熱) 程度でこれは 50000 J くらいにもなる。気相法による薄膜作成により種々の準安定相やアモルファス相が作られている理由はこの点にある。

しかしながら気相から固相を作り出すには装置も大掛かりとなり大量に材料を作るには不向きな場合が多い。また液体の急冷も固相間の焼入れに比較すれば自由エネルギー差はより大きく取れる。したがって急冷凝固は過冷却を材料開発に利用できる非常に有利な手段であることがわかる。

振り返って考えて見れば Fe-C 系状態図はいわゆる double-diagram として描かれており, むしろ数度の過冷却を避けて安定相の graphite を晶出させることの方が難しい。液体の焼入れ法と言うべき急冷凝固によつて数 10 度, 数 100 度の過冷却凝固を実現したときにどのような準安定相が出現し, あるいは過冷却液体の凍結した状態であるアモルファス状態からの結晶化 (凝固に準ずる) によつて新しい準安定相の形成し得ることを考えるときにこの方法の材料開発手段としての有用さが理解できよう。

2. 過冷却と自由エネルギーのヒエラルキー

Fig. 1 に示した種々の相の自由エネルギーの高低を CAHN は自由エネルギーのヒエラルキー (hierarchy: 序列) と呼んでいる。急冷凝固によつて形成可能な準安定相を予測するためにはこのような自由エネルギーのヒエラルキーを具体的に求めることが必要となる。すなわち準安定相の自由エネルギーを求めることになるが, その

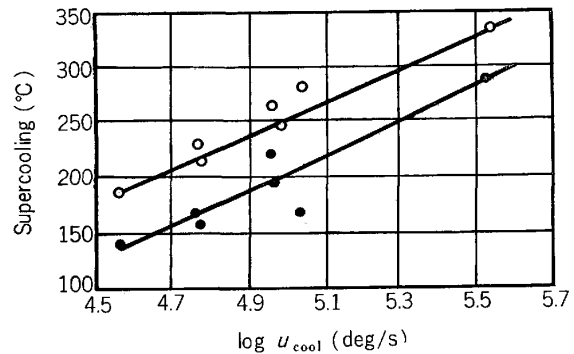


Fig. 2. Influence of cooling rate on supercooling of the alloy Al-6.9%Mn¹⁰⁾.

ためにはまずどのような準安定相が形成されるかを予測しなければならない。これは考え方によつては非常に難しい問題であるが経験的にはある程度は可能である。たとえば高圧において安定に存在する相が常圧では準安定相となるであろうし, 2 元系で安定な相が純金属で準安定となり同様に n 元系で安定な相を $n-1$ 元系での準安定相として予測することができよう。

急冷凝固による準安定相の形成を考えるためにはこれら準安定相の自由エネルギーが液相のそれよりも低くなる温度まで急冷によつて液相を過冷却できるかどうかを見積もる必要がある。すなわち液相と準安定相のヒエラルキーの逆転が到達可能な過冷却範囲で起こるか否かが問題となる。したがって従来急冷凝固法においては冷却速度の大小のみが注目されているが, むしろ冷却速度そのものよりも合金によつて異なるであろう冷却速度と過冷却度との関係が重要なのである。これに関する研究例は少ないが, その実験結果の一例を Fig. 2 に示す¹⁰⁾。

このように合金においては実現可能な冷却速度 $10^5 \sim 10^6$ K/s によつて数 100 度の過冷却が起こり得ることが明らかである。

3. 純金属の過冷却凝固

3.1 純鉄のヒエラルキー

純鉄は急冷凝固によつても静的な過冷却によつても実験的には準安定相が形成された例は知られていないが自由エネルギーのヒエラルキーと準安定平衡の説明のために温度と自由エネルギーの関係を Fig. 3 に示す¹¹⁾。ここで注目すべき点は m^α , m^γ , m^δ の 3 点であつて, これらはそれぞれ安定な鉄の融点 (1812K), 準安定な fcc 鉄の融点 (1800K) および常圧で準安定な高圧相 ϵ 鉄の常圧での融点 (1320K) を示している。すなわち純鉄液体が m^γ 点以下に過冷却すれば液体から直接 fcc 鉄が凝固する可能性が生じ, 更に m^δ 点以下にまで過冷却できれば常圧の下で高圧相 ϵ 鉄を凝固により作り出す可能性が生ずる。実際には機構的な結晶核形成の難易やまた単純な結晶構造の場合には固相変態により容易に準安

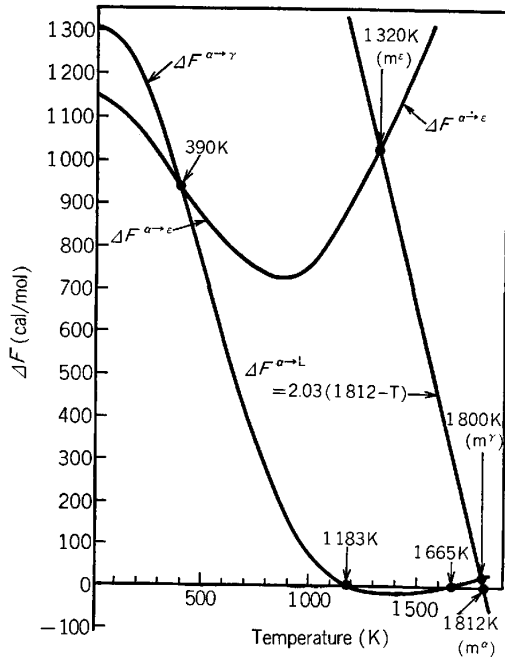


Fig. 3. Free energy-temperature relations for the bcc(α), fcc(γ), hcp(ϵ) and liquid(L), forms of iron at 1 atm, illustrating transition temperatures and melting temperatures¹¹⁾.

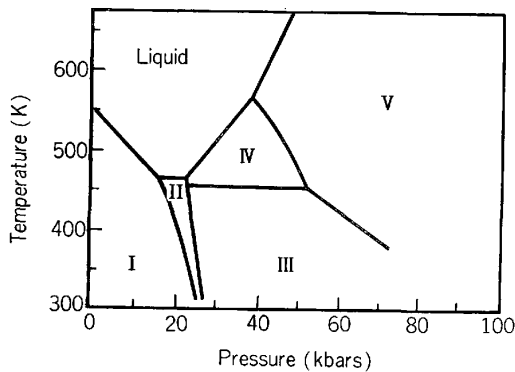


Fig. 4. Observed P-T diagram for bismuth¹²⁾.

定相から安定相へ変態するので準安定相の形成の可能性(エネルギー的な関係のみの)がそれらの相の実現に結びつかない場合が多く純鉄はこの例にあてはまる。

3.2 Bi, Ga, Sb の過冷却凝固

Bi の圧力・温度平衡状態図は実験的によく調べられており Fig. 4 に示す¹²⁾ように(I)~(V)の高圧安定相が存在する。常圧におけるこれらの相の準安定相としてのヒエラルキーを計算するには Fig. 4 の状態図を再現性よく描くような自由エネルギー関数を用いればよい。

KAUFMAN は相変態による体積変化 ΔV , 相変態のエントロピー ΔS およびエンタルピー ΔH が温度, 圧力により変化しないとして自由エネルギー関数 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S + \Delta VP$ を各相間について計算し Fig. 5 に示したような状態図をこれらの自由エネルギー関数により再現している¹³⁾。

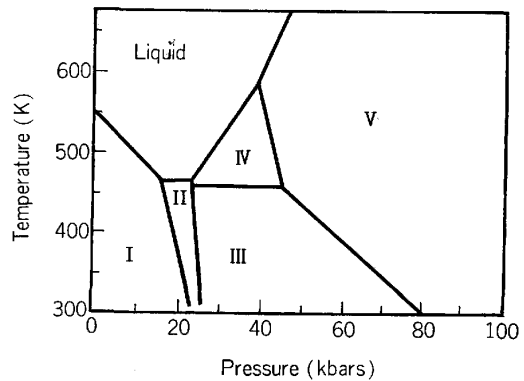


Fig. 5. Computed P-T diagram for bismuth¹³⁾.

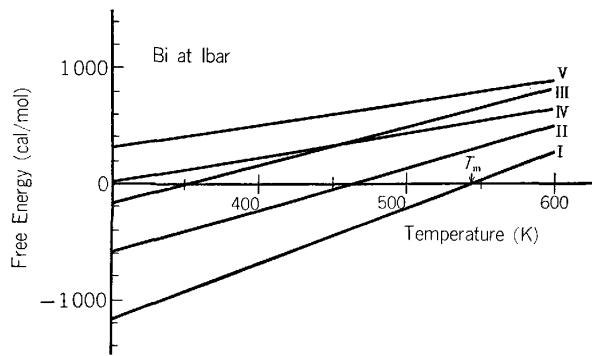


Fig. 6. Free energy-temperature relations of bismuth at 1 atm.

KAUFMAN の求めた自由エネルギー関数はほぼ実験状態図を程度よく再現していることからおよそ正しいものと考えて液体の自由エネルギーを基準として, これらの自由エネルギー関数の $P=1$, すなわち常圧における値を用いて描いたヒエラルキーを Fig. 6 に示す。この図では液体の自由エネルギーが基準であるから各相の自由エネルギーが零となる温度がその相の融点(常圧における)を示している。

Fig. 4, 5 によると常圧では I 相あるいは液相以外の安定相は存在しない。しかし II 相は Fig. 6 によれば 470K 付近の温度以下では液相より安定となり過冷却液体から II 相が準安定的に凝固する可能性のあることがわかる。事実, PEREPEZKO は Bi の微細粒液滴を 44°C まで過冷却させて凝固することにより一部の液滴が高圧の II 相に準安定的に変態することを見出している。この準安定の II 相は加熱によって 174°C において融解することが熱分析により確かめられているが¹⁴⁾この温度は Fig. 6 に示した II 相と過冷却液体とのヒエラルキーの逆転する点とほぼ一致している。

このような Bi における常圧での高圧相の準安定的な形成は静的ではあるが大過冷却凝固という方法の有効性を実証している点でその意義は大きい。純金属において大過冷却凝固により準安定相が出現する例はこの他にも古くから BOSIO¹⁵⁾¹⁶⁾らが Ga について詳細な実験を行っている。Ga は -122°C まで静的に過冷却すると 4

種類の構造の異なつた準安定相および安定相に凝固するが、これら各相は固有の融点を持ち、加熱してゆくと順次融解して過冷却液体に戻ることが実験により容易に示される。Ga の場合はしかしながらこれらの準安定相は高圧における安定相とも構造を異にしていることが確かめられている。

Sb においては P - T 状態図によれば高圧安定相 Sb II 相が液相より安定となるための液相の過冷却度は高々 10K 程度である¹⁷⁾。急冷凝固によつてこの Sb II 相が得られたという報告はあるが¹⁸⁾再現することは困難であり、確認はされていない。

4. 合金の急冷凝固

合金の急冷凝固の研究において最初に目的とされた事は平衡状態図における固溶限の拡大がどこまで可能かを確かめることであつた。液体から組成を変化させることなく固溶体を晶出させることは、 γ 相がマルテンサイト変態により bct 構造となる場合と同じく massive な変態である。このような massive な変態の起こり得る条件を検討するにはまず T_0 曲線について考える方法が有用である。

この場合 T_0 曲線は液相の自由エネルギーと固溶体の自由エネルギーとの交点の軌跡 (C_0 点) を平衡状態図中に描いたものである。2 元合金について自由エネルギー・組成図を考えると Fig. 7 に示すように液相と固相の自由エネルギーの交点 (C_0 点) より右側の組成の合金ではヒエラルキーは均一固相、均一液相、固相+液相の順で低くなつていく。この場合過冷却された液相から massive に均一固相に変態することは不可能である。それに対して T_0 点より左側ではヒエラルキーは均一液相、均一固相、固相+液相、となるため液相は massive に均一固相に変態することにより自由エネルギーの低下を起こすことができる。すなわち T_0 曲線は massive 変態により液体が固溶体に変態し得る臨界の過冷却度を示している。

したがつて T_0 曲線の形状は例えば固溶限の拡大の限

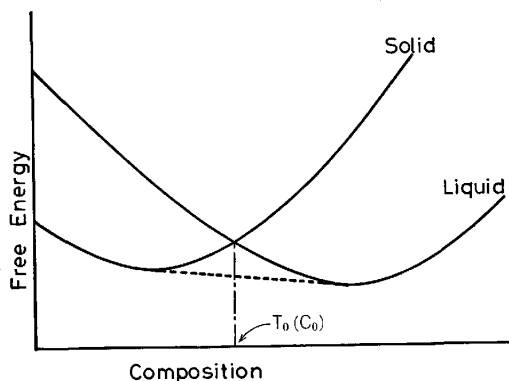


Fig. 7. Schematic free energy-composition diagram of a binary system.

度を示してくれる。すなわち Fig. 8 に示すような T_0 曲線の合金では過冷却度が十分大きければ全組成において固溶体を準安定的に形成する可能性があるのに対して、Fig. 9 のような場合には 2 本の T_0 曲線の間の組成では massive な変態により固溶体を形成することは不可能である。massive 変態の不可能な組成範囲では固相の出現には必ず長距離拡散を必要とするため結晶成長速度が遅く、したがつて急冷凝固過程での kinetic な過冷却が大きくなりやすく、その結果アモルファス相が形成されやすいという考え方もできる。

4.1 鉄-炭素系の場合

鉄・炭素 2 元合金については平衡状態図の熱力学的研究も多く、液相と bcc, fcc, Fe_3C 等の相との準安定状態図をかなり正確に描くことが出来る。主に AGREN の計算¹⁹⁾した熱力学関数を用いて描いた準安定状態図と T_0 曲線とを Fig. 10, 11 に示す。

Fig. 10 に示された液相と fcc 相との間の T_0 曲線は炭素濃度が 4 wt% 近傍まで張り出しているが、Fig. 11 の液相と bcc 相との T_0 曲線は 2 wt% に到るまでに下方へ降りてしまつている。したがつて過飽和の fcc 相がより小さい過冷却で生じてても良いわけであるが実際には液相からは fcc の核形成よりも bcc のそれの方が

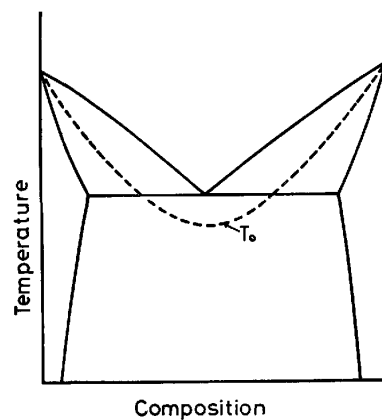


Fig. 8. The schematic T_0 curve of an eutectic system.

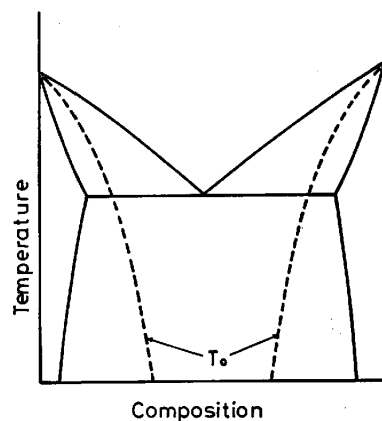


Fig. 9. Schematic T_0 curves of an eutectic system.

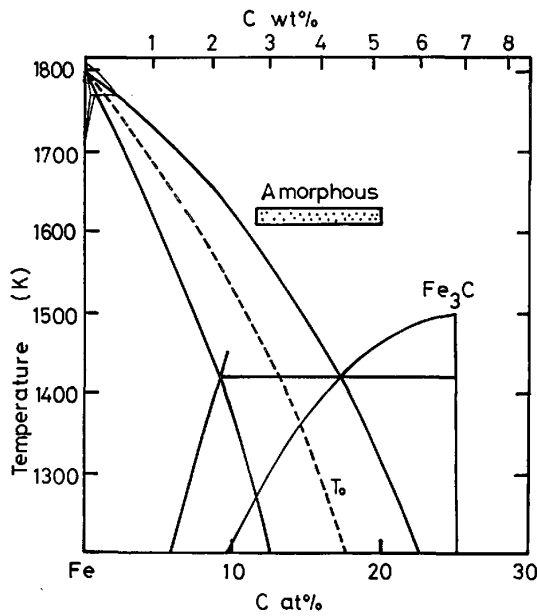


Fig. 10. Calculated phase diagram (fcc-liquid- Fe_3C) and T_0 curve (fcc-liquid) of the Fe-C system.

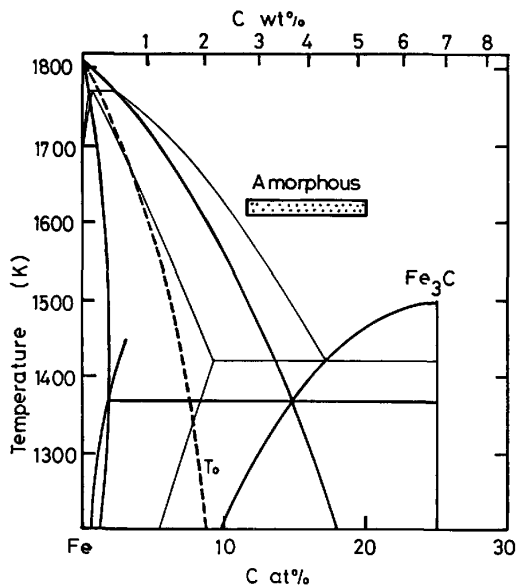


Fig. 11. Calculated phase diagram (bcc-liquid- Fe_3C) and T_0 curve (bcc-liquid) of the Fe-C system.

容易なため炭素濃度が 2 wt% 近傍までは急冷凝固により bcc の過飽和固溶体が得られる。更に炭素濃度が高くなると fcc 相が現れ、3~5 wt% 炭素の合金では Gun 法による急冷凝固により (冷却速度はロール法等に比較して大きい) ϵ 相とアモルファス相との共存組織となる^{20)~22)}。

この ϵ 相が前述の高圧で安定な ϵ 相と同じものであるか否かはまだよく調べられていないが、組織上は液体から massive にこの準安定相が形成されたと考えられる。また、Fe-C-Si 3 元合金では ϵ 相は Fe-C 2 元の場合

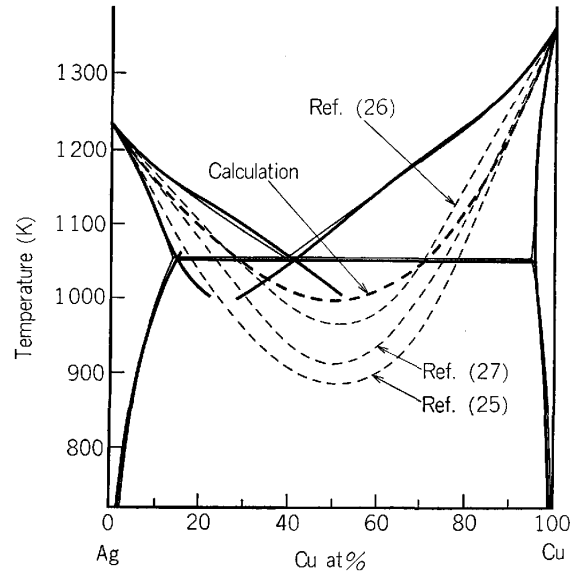


Fig. 12. Calculated T_0 curve (bold dashed line) and phase diagram (bold solid line) superimposed on the experimental phase diagram (thin solid line)²⁴⁾.

よりも容易に形成される。この ϵ 相は加熱によつて ϵ カーバイドを経てセメントイトとなる。 ϵ 相はおそらくヒエラルキーの上からは液体に近い高い序列にあつても構造上冷却過程において優先的に形成されたのであろう。

4.2 Ag-Cu, Pb-Sn 等の場合

全率固溶体を作る目的で最も早くから急冷凝固実験の対象となつた系は Ag-Cu であつたがその T_0 曲線については具体的に計算された例が知られていなかった。その理由は T_0 曲線はおよそ液相線と固相線の間を通ると考えてほぼ正しい場合が多く、概念的に扱われて来たためであろう。Fig. 12 に HISKES ら²³⁾が状態図解析において求めた熱力学関数を用いて計算した T_0 曲線を示す^{24)~27)}。これによると T_0 曲線は概念的に描かれたものよりもかなり高温側に位置することが判り、共晶濃度においては液相と T_0 曲線との温度差は高々 40K 程度しかない。Ag-Cu 系において急冷凝固により全率の固溶体を得られるのはこのように T_0 曲線が液相線に近い温度で全組成にわたつてつながっているためである。Ag-Cu 系の T_0 曲線はソ連の研究者が早くに計算しており²⁸⁾、その結果もここに示したものに近いが、一般に知られていなかった。

Sn-Pb 系については Sn と Pb の結晶構造が異なるため T_0 曲線は滑らかにつながることなく、Fig. 13 に示すように独立な 2 本の曲線が交つた形となつている²⁹⁾。状態図における T_0 曲線はその温度・組成で過冷却液体と過飽和固溶体とが準安定的に平衡することを示すわけであるから、もし過飽和固溶体を T_0 の温度まで相分離することなく加熱することができれば過冷却液体へと“融解”するはずである。すなわち T_0 点は過飽和固溶体の融点を示しており、それは前述の Bi や Ga の

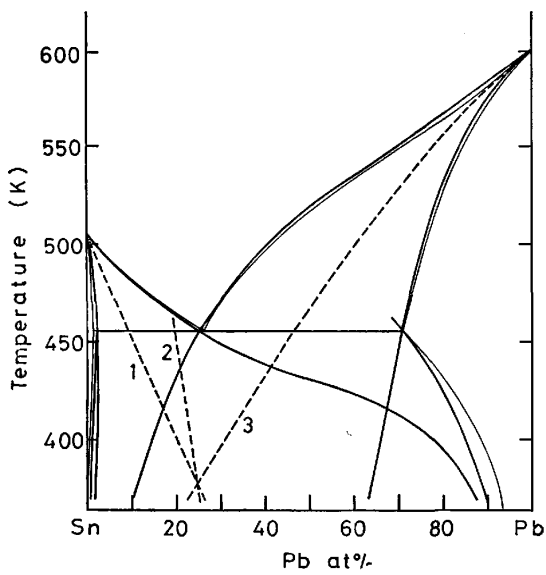


Fig. 13. Calculated T_0 curves (1: Liquid- bct phase, 2: bct phase-fcc phase, 3: Liquid-fcc phase) and phase diagram (bold solid line) superimposed on the experimental phase diagram (thin solid line)²⁹⁾.

準安定相が固有の融点を示したことと同様の原理である。Sn-Pb 系においては共晶附近の組成の合金を過冷却凝固した試料が T_0 点附近で吸熱反応を示すことが知られているが³⁰⁾、果たして過飽和固溶体が過冷却液体に戻ったのか、あるいは未知の準安定相が分解したのか確かめられていない。

T_0 曲線を含めて準安定平衡状態図を描く計算においては、その正しさの確認のために用いた熱力学関数によって実験平衡状態図を精度良く再現できるか否かを確かめることが常道である。しかしながら注意すべきことは状態図を正しく再現する熱力学関数は無数に存在するのであつて、実験による活量測定などにより熱力学関数そのものを正しく求め、あるいはチェックすることがきわめて重要な点である。

5. アモルファス合金の結晶化

急冷凝固によって作られるアモルファス合金はいわゆるガラス状態、すなわち過冷却された液体中の原子の易動度が小さくなり遂にガラス化温度 T_g において液体の構造が凍結した状態にあると考えられている。したがつてその自由エネルギー値は Fig. 1 に示された過冷却液体のそれよりやや高いがほぼそれに近いと考えることができる。アモルファス合金は加熱によって融点よりかなり低い温度 ($T_m/2$ 程度) で結晶化するがこれは大きな過冷却凝固が起こっている事と同じである。アモルファス合金を結晶化させると種々の準安定相が形成される場合が多いが、これはヒエラルキーの関係から考えれば当然である。

従来アモルファス合金を結晶化させるときどのような準安定相が形成されるかを予測することはあまり考えられていなかった。しかし多くの実験結果を見ると結晶化によつて現れる準安定相は全く新奇な相であることは少なくむしろ高圧での安定相や 3 元系での安定相が常圧、2 元系においてそれぞれ準安定的に晶出するなどの例が多い。この事実はあるアモルファス合金の結晶化において現れる準安定相の予測はその系の高圧相やその系に他の元素を加えたときに現れる相などを探し、それらの相の、注目する系での準安定相としてのヒエラルキーを計算することによりある程度見通しをつけることが可能なことを示している。

このような例をアモルファス合金として非常に多くの研究の行われて来た Fe-B 系について考えて見よう。この系ではアモルファス状態からの結晶化によつて安定相 Fe_2B の他に準安定相 Fe_3B が形成されることがよく知られている。 Fe_3B は Fe-B 2 元系状態図には現れていないが、いま Fe-B-C 3 元系状態図³¹⁾ を考えて見ると Fig. 14 に示すように $Fe_3(B, C)$ という相は炭素濃度のかなり低い領域まで通常の凝固で出現することが知られている。 Fe_3C - Fe_3B の擬 2 元系の熱力学データは計算されているので、これを利用して液体および Fe_2B との比較において Fe_3B の自由エネルギーの値を推算することができる。同様に Fe-B-C 系の B, C の中間濃度のみ現れている $Fe_{23}(B, C)_6$ 相の熱力学関数から準安定相 $Fe_{23}B_6$ の自由エネルギーをも推算できる。これらの自由エネルギーの計算値を用いて描いたヒエラルキーを Fig. 15 に示す。この図では γ 鉄を基準としており、 α 鉄に関しては急冷凝固によりほぼ 12% 程度 B が固溶するという報告から液体と α 鉄との自由エネルギーの交点を 12% B の点にとつてある。

相対的な自由エネルギー関係について考察すれば、この計算例では B 濃度が 20% ではヒエラルキーは、アモ

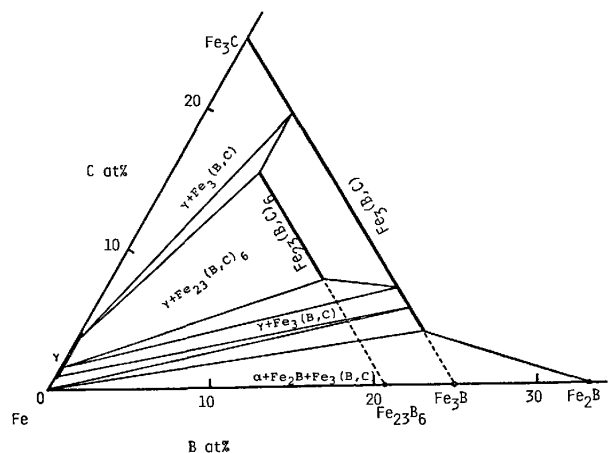


Fig. 14. Calculated Fe-C-B phase diagram at 1073K³¹⁾.

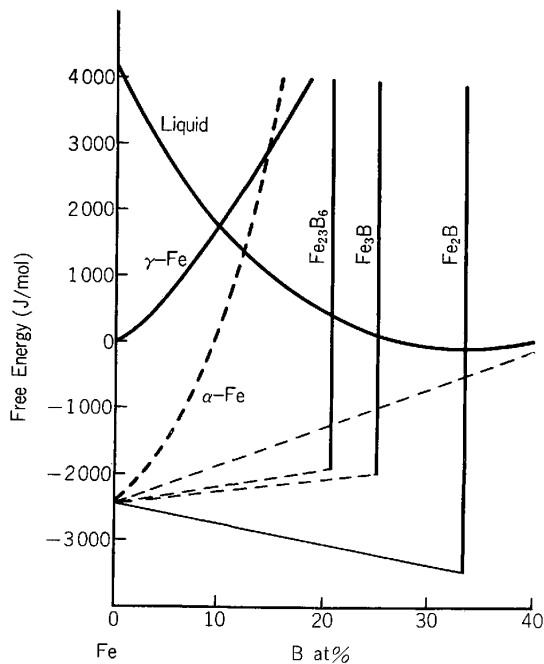


Fig. 15. Calculated free energies of various phases of the Fe-B system at 650K.

ルファス(液体) $\rightarrow \text{Fe}_{23}\text{B}_6 + \alpha \rightarrow \text{Fe}_3\text{B} + \alpha \rightarrow \text{Fe}_2\text{B} + \alpha$ の順になつている。事実 Fe_{23}B_6 がアモルファス合金の結晶化により見出されたという報告例もあり、それが更に Fe_3B に分解したとされていることから³²⁾、ここに示した自由エネルギーの序列はほぼ正しいと考え得る。

Fig. 15 の自由エネルギー・組成図はアモルファス Fe-B 合金のさまざまな実験結果を総合して Köster が描いた模式的な図³³⁾とよく似ているが、このことはこのような熱力学的な計算が準安定相形成の予測に活用できることを示している。またここに示した Fe_3B 相は rhomboidal 構造を持つ Fe_3C からの推算であるが、実験的にはこの他に bct 構造の Fe_3B もアモルファス合金から結晶化することが報告されている。bct 構造の Fe_3B の自由エネルギーについては bct 構造の $\text{Fe}_3(\text{P}, \text{B})$ 相³⁴⁾ の熱力学データから推算できるはずであるが、この系についてははまだデータが不十分である。

最後に Fe-C 2 元系のアモルファス合金について考えて見ると、液体(アモルファス)と安定相 ($\alpha + \text{graphite}$) との間に種々の炭化物相や、高圧安定相のダイヤモンド + α 、といった準安定状態が存在することが Fig. 16 に示した自由エネルギー・組成図によりわかる。Fe-C 合金は前述のように急冷凝固によつてアモルファスとすることはかなり困難であるが、そのアモルファス状態からはこれらの準安定状態のいずれもが、自由エネルギー序列の上からは、晶出することが不可能ではない。ただし結晶化の機構の上から出現が可能な相と不可能な相があることは当然であり、そのこと (mechanism と kinetics) についてはこの図は何も示していない。

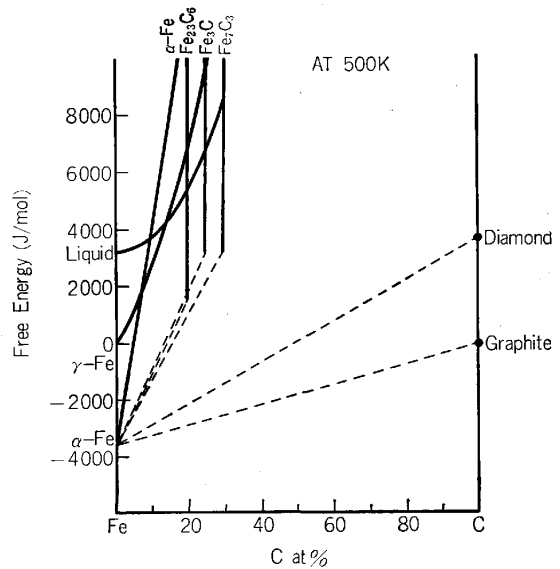


Fig. 16. Calculated free energies of various phases of the Fe-C system at 500K.

6. おわりに

急冷凝固は最近金属学の多くの分野で注目されて来ているが、その目指すところは大きな過冷却凝固により可能となる準安定状態の利用である。したがつてその可能性の限界を知る上で準安定状態の熱力学的検討が重要となる。しかし熱力学的には不可能で無い準安定平衡反応も速度論的、機構的理由によつて可能であつたり不可能であつたりする。これらの点を十分理解した上で実験、研究を行つて液体の焼入法というべき急冷凝固法を新しい材料開発の手段として利用することが肝要であろう。

文 献

- 1) P. DUWEZ: Trans. ASM, 60 (1967), p. 607
- 2) C. SURYANARAYANA: Rapidly Quenching Metals, Bibliography, 1973-79 (1980) [IFI/Plenum Data Company]
- 3) R. MEHRABIAN, B. H. KEAR, and M. COHEN: Rapid Solidification Processing, Principles and Technology I (1978), II (1980) [Clator's Publishing Division]
- 4) Proceeding of the Fourth International Conference on Rapidly Quenched Metals, ed. by T. MASUMOTO and K. SUZUKI (1982) [J. Inst. Met.]
- 5) アモルファス合金 (増本 健, 深道和明編) (1982) [アグネ]
- 6) H. HERMAN: Ultrarapid Quenching of Liquid Alloys (Treatise on Materials Science and Technology Vol. 20) (1981) [Academic Press]
- 7) H. JONES: Rapid Solidification of Metals and Alloys (The Institution of Metallurgists Monograph No. 8) (1982)
- 8) J. C. BAKER and J. W. CAHN: Solidification (1971), p. 23 [ASM]
- 9) J. W. CAHN: Ref. 3 II, p. 24
- 10) J. S. MIROSHNICHENKO and G. P. BREKHARYA: Phys. Metals Metallog. 29 (1970), p. 233

- 11) L. KAUFMAN and H. BERNSTEIN: Computer Calculation of Phase Diagrams (1970), p. 23 [Academic Press]
- 12) W. KLEMENT and A. JAYARAMAN: Progr. Solid State Chem., 3 (1966), p. 289
- 13) Ref. 11, p. 12
- 14) J. H. PEREPEZKO: Ref. 3 II, p. 56
- 15) L. BOSIO: C. R. Acad. Sc. Paris, 270B (1970), p. 1453
- 16) L. BOSIO, R. CORTES, and A. DEFRAIN: J. Chim. Phys., 70 (1973), p. 357
- 17) S. M. STISHNOV and N. A. TIKHOMIROVA: J. Exptl. Theorey Phys., 48 (1965), p. 1215
- 18) D. AKHTAR, V. D. VANKER, T. C. GOEL, and K. L. CHOPRA: J. Mat. Sci., 14, (1979), p. 2422
- 19) J. AGREN: Metall. Trans., 10A (1979), p. 1847
- 20) R. C. RUHL and M. COHEN: Trans. Metall. Soc. AIME, 245 (1969), p. 241
- 21) J. M. DUBOIS and G. Le CAER: Acta Metall., 25 (1977), p. 609
- 22) I. SCHMIDT and E. HORNBOGEN: Z. Metallk., 69 (1978), p. 221
- 23) R. HISKES and W. A. TILLER: Mater. Sci. Eng., 4 (1969), p. 173
- 24) K. N. ISHIHARA and P. H. SHINGU: Script. Metall., 16 (1982), p. 837
- 25) T. B. MASSALSKI, V. F. VASSAMILET, and Y. BIENVENU: Acta. Metall., 21 (1973), p. 649
- 26) P. G. BOSWELL and G. A. CHADWICK: J. Mater. Sci., 12 (1977), p. 1879
- 27) J. L. MURRAY: Metall. Trans. A, to be Published.
- 28) Yu. A. KRISHTAL: Izv. VUZ Chern. Metall. (1960) 3, p. 110
- 29) T. L. NGAI and Y. A. CHANG: Calphad, 5 (1981), p. 267
- 30) J. H. PEREPEZKO, I. E. ANDERSON, and K. P. COOPER: Ref. 4, p. 107
- 31) 長谷部光弘, 西沢泰二: 日本金属学会誌, 38 (1974), p. 46
- 32) U. KÖSTER and U. HEROLD: Z. Metallk., 59 (1978), p. 326
- 33) U. HEROLD and U. KÖSTER: Proceeding of the Third International Conference on Rapidly Quenched Metals (1978), p. 281 [The Metals Society]
- 34) S. RUNDQVIST: Acta Cem. Scand., 16 (1962), p. 1