

高分解能電子顕微鏡による金属微細組織の解析

(1) 結晶粒界とアモルファス合金

Investigation of Metallic Structures by High Resolution Electron Microscopy

(1) Grain Boundary and Amorphous Alloy Structures

石田 洋一*・市野瀬 英喜*

Yoichi ISHIDA and Hideki ICHINOSE

結晶粒界とアモルファス合金を例にとって、最近の格子像解析がいかに原子尺度の金属組織学の発展に役立っているか、著者らの成果を中心に紹介する

1. 序

結晶粒界の構造とアモルファス合金の局所構造とは、お互いに表裏の関係にあるといえる。一方は2つの結晶の間に生ずる二次元的な原子配列の乱れに注目するのに対して、他方は全体としては乱れた配列のなかに局所的に存在する原子尺度の結晶性に着目するからである。金属材料として注目されている極微細粒組織は、アモルファス合金組織とは隣り合わせ、というより実は重なる部分をもつことが最近の格子像観察から指摘されているから、両者ともに原子尺度の解析が得意とする課題として、並べて扱おうというわけである。アモルファス合金に見出されている諸特性のうちには極微細粒組織のそれも含まれていて、粒径制御処理の努力目標が実は示されていると思われる。この中間領域に今後の材料開発の芽がかくされているというのが本報告の趣旨である。

2. 結晶粒界構造の格子像観察

粒界構造研究にとって格子像観察はひとつの時代を画す重要な出来事である。金属の結晶粒界が厚みの原子尺度な構造であり、配列が大きく乱れた層は数原子層にすぎないという結論は、今までのさまざまな研究により、たぶん正しいとされてきたことであるが、¹⁾ 直接これが観察できたというのは、やはり画期的であった。個々の原子がどの位置にいるか、これまで計算シミュレーションや模型で推論されてきた配列がどのくらい本当であるか確かめることができ、より高度な構造解析への途がひらかれたからである。

粒界という次元の大きな格子欠陥は、その存在が光学顕微鏡でも観察できるので、存在することはわかっていても姿(原子配列)はみえないということで、永い間粒界研究者にくやしい思いをさせてきた対象であった。この10

年間を代表する周期規則粒界の研究は実は、原子配列がみえないという制約のもとに、次善の策としてすすめられたという側面がある。研究の性格が手法の制約のために偏ってしまった感が否めないのである。このことはこの時期の粒界研究に次の2つの点で切実な問題を露呈させた。ひとつは周期規則構造で扱っている範囲が案外小さく、どうしても粒界全体には及びそうもないこと。もうひとつは、規則構造をもつ粒界であっても、その諸性質の記述は周期間隔や粒界転位のバーガスベクトルがわかるだけではとても足りない。やはり実際の原子配列がわからないこと、かなり限られた結論しかひきだせないということである。粒界研究は、どうしても原子尺度を志向せざるを得なかったのである。

格子像以前の粒界原子配列研究は歴史的にいて2つの方向をとったひとつは計算機シミュレーション、もうひとつは模型観察である。^{2),3)} どちらも本物ではないから実験によるチェックが必要で、格子像はむしろこれら双方に対して有力な検証手段として機能することになった。

次に、問題を格子像観察の側からみても、格子像観察として現在、最も盛んに行われているものが何らかの規則合金のそれであることはあらためて指摘するまでもないことであろう。⁴⁾ 規則合金の解析は、しかし、X線回折などの手法でむかしから行われてきた研究であり、格子像観察は相補的な手段にすぎない。とても独自の位置にいるとはいえない。今後の研究の本命は、もっと手法の特徴を生かしたテーマ、回折的手法では解析できない格子欠陥こそ、それだというのが衆目の一致するところであろう。実際、この11月の点欠陥国際会議⁵⁾では締めくくりのパネル討論で3人のうち2人までが開口一番、格子像観察の可能性が会議で最も印象深かったと述べている。隣りの芝生は緑にみえるから、格子欠陥のうちで点欠陥は最もむずかしい観察対象であることが上記発言では認識されていないうらみがあるが、まずは格子欠陥のう

* 東京大学生産技術研究所 第4部

ちで一番次元の大きな粒界や相境界が、やりやすい課題として期待されよう。像の重なりが許されないから傾角粒界に解析が限定されるという問題はありますが粒界移動の動的観察など、予期せぬ実験上の収穫もあって、⁹⁾ 今後に楽しみの多いテーマとなっている。

2.1 これまでの研究とその方法

格子像観察を最初に学会発表したとき、金属組織分野で我国を代表する或る名誉教授より、「石田君はきっとそれをやるだろうと思っていた」という評をいただいた。無理もないコメントで、電顕格子像は決して最近新しく発見された手法ではない。斜め照射条件ではあるが1960年代の蒔田の仕事¹⁾にすでに粒界格子像の写真がある。しかしこの頃は電子顕微鏡の加速電圧や対物レンズの励磁電流の安定度が十分でなかったから、図1(a)のように透過波と強い回折波が光軸に対して対称になるように入射波を傾けることにより、加速電圧や励磁電流が変化しても、2波干渉の具合があまり変らぬようにしておかないと格子像が観察できなかった。傾角粒界のように両方の結晶格子が回転角度 θ で傾いているとき、両方の結晶に交叉した格子像を生ずるような光軸は一般には設定できないから、小角粒界のように特別な粒界の場合を除いて満足な格子像は撮るべくもなかったのである。⁹⁾ 固体素子を使用した電子部品の安定度向上は、ここで重要な役割をはたした。電子線を図1(b)のように特定の低指数結晶軸と平行に入射させても格子像が撮れるようになったからである。電子顕微鏡の光軸を傾角粒界の回転軸と平行にすれば(軸上照射条件)両方の結晶格子は同様な格子像を与えることになるから粒界構造には有力な撮影条件である。光軸を回転軸と正確に平行に調整し、焦点位置も、主に利用する回折波と透過波との干渉効果が大きいうように調節してやると、稠密原子列の位置が読みとれるような多波格子像写真を撮ることができる。斜め照射条件では、対称性が乱れているので格子点位置を写真から読みとることはむずかしかったが軸上照射条件では電

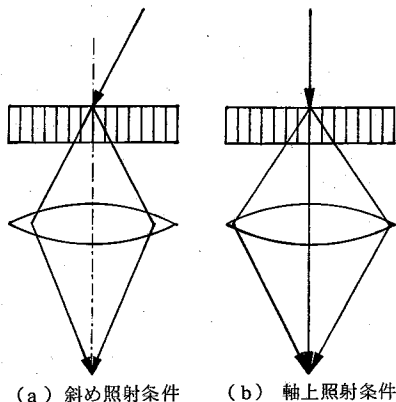


図1 格子像撮影方式

子波の強度と位相は稠密原子鎖位置で周囲と著しく異なっているからこれをもとに格子点位置を判定することができる。定量的取扱いは他の解説にゆずることにして、⁹⁾ 定性的には、この現象は図2に示すように試料薄膜表面に到達した平面波が原子鎖位置で凸凹になることで理解できる。これは電子が負の電荷をもつからで、正の電荷をもつ金属原子のそばでは位置エネルギーが低下し、その分だけ電子の運動エネルギーが大きくなっている。すなわちドブロイ波の波長が短い電子になっているためである(回折とか屈折とか弾性散乱とかいわれている諸現象は、いずれもこの現象を書き直したにすぎず同じものである)。ともかく、一旦、平面波でなくなるとその伝播は単純でなく、ホイヘンスの波のたし合わせは原子鎖位置に電子波の強度を著しく高めたり、逆に低くしたりする。強度も位相も不均質になった波が試料下面から真空中に抜けると、こんどはその周期性のためにブラッグ角方向に平面波となって進行する成分が生じ、対物レンズでこれを集めると後焦点面上に回折斑点を生ずることになる。後焦点上に蛍光板を置かなければ、電子波はそのままですんで像面に倒立像を生ずるのであるが、薄い試料では強度分布差は原子鎖のごく中心付近でないとき著しくないため、残念ながら現状ではこの像はみえない。そこで少々邪道であるが位相のずれを利用して、すなわち透過波と回折波の干渉像から原子鎖位置を読み取っている。これが現在の格子像である。干渉だからレンズの収差が著しく影響して困るのだけれど幸い試料下面とレンズ、レンズと像面との距離の比は大きいから、前者は透過波との経路差として、 $\cos\theta$ の展開項のうちの $\theta^4/4!$ 項が無視できず後者は $-\theta^2/2!$ 項が圧倒的に利く、両者の符号が逆なのが有難いところで、適当な焦点値 f を選んできると両者の差が打ち消し合って比較的ひろい θ の範囲で透過波と回折波の位相の差を $\pi/2$ 程度にすることができる。いわゆる Scherzer 焦点条件というのがこれである。¹⁰⁾ フーリエ展開というのは自然界がこれをやるのだからしかたがないとはいえ、収れんのわるい困った現象で、高次の回折波成分がたくさん生ずるため十分な条件とはいえない。しかし加速電圧の安定度やレンズ電流の安定度が十分で

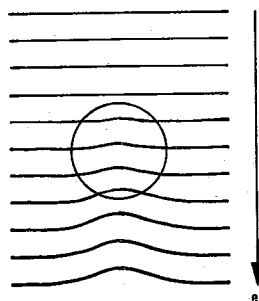


図2 電子波の結晶中伝播に際する強度と位相の変化

ない現状ではこれら成分は平均化され打ち消されてしま
って問題でなく、当面この条件を用い高次の回折波を捨
てて結像する方式が有利といえる。高次の回折波を捨て
るため格子の歪みに鈍感になり、粒界における局所的な
大きな配列変化を観察するのに有効である。

これまで、このような条件で粒界原子配列を撮像した
のは、著者らの仕事¹¹⁾のほかには Krivanek ら¹²⁾ また
最近では Bourret ら¹³⁾ のゲルマニウム $\Sigma = 9$ 粒界の観察が
報告されている程度である。ゲルマニウムの格子像は一
応のものがひくい分解能でも観察できるし、 $\Sigma = 9$ 粒界は
双晶反応が2回生ずるとき、もとの結晶粒との間に生成
する一般的粒界で頻度もたかいため、きれいな写真が報
告されている。ただし、共有結合であるため、金属のような配
列シミュレーションがきかず、対比すべき像の計算の基礎は
明確ではない。金属の粒界では著者ら以外の研究はない。
金の $[100]$ 傾角粒界に対する Cosandey ら¹⁴⁾、Scholz ら¹⁵⁾
の報告があるが、いずれも斜め照射像の解析である。以下に
示す観察例は全て金の $[110]$ 傾角粒界であるが、これは
面心立方晶では格子間隔の最も大きい面が $\{111\}$ で4枚
あり、そのうち2枚が $[110]$ 方向からみると格子像と
なってあらわれるから選んだもので、岩塩の $\{110\}$ 面を
アルコールでたんねんにみがいて平滑にし、この上に 400°
C、 10^{-5} Torr の真空中で金を蒸着して作成する。¹¹⁾ 面
心立方晶に特有な5角形の多重双晶粒子が生成し、つな
がりあって、膜面を $\{110\}$ とする穴だらけの多結晶薄膜
となる。5角形が $\{110\}$ 面上に置かれると上向きと下向
きで10個の方位が生じ、多重双晶粒子自体のもつ歪みも
重畳して、さまざまな傾角の $[110]$ 傾角粒界を形成す
る。小角や双晶境界が一番多いが、それ以外のものもけ
っこうたくさん生じ、さがしまわると学ぶところの多い
試料系である。

2.2 組織学的粒界観察

電子線の入射方向が傾角粒界の回転軸方向と完全には
平行でない不完全な電子写真でもかなりの情報をひきだ
すことができることをまず示すことにしよう。

写真1は小角粒界の1例である。小角とはいっても傾
角 16.5° だから、一般に限界といわれている 15° を越えて
いる。原子配列の詳細はともかくとして、写真はこの程
度の角度でも幾何学的には格子転位の列で記述できる場
合のあることを示して、転位論にとってめでたしめ
でたしというところであるが、写真2の場合はそうはい
かない。傾角は 9° しかないのに上部と下部では性格が異
なる。このうち上部は一見2列に見えるが解析してみると
転位が斜めになっているだけで、バーガスベクトル
が $\{110\}$ に平行でない場合に刃状転位列を形成しよう
とすれば避けられない現象といえる。問題は下部で、左側
の結晶の $\{111\}$ 面に粒界が平行になったとき、いかに小
角粒界とはいえ完全な格子転位の列で表現することは



写真1 傾角の比較的大きな小角粒界 $\theta = 16.5^\circ$

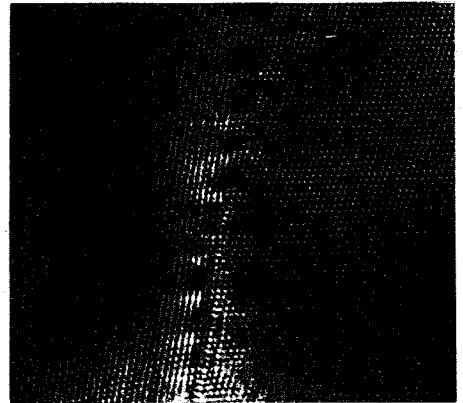


写真2 非対称小角粒角 $\theta = 9^\circ$



写真3 片側の結晶粒の $\{111\}$ 面に平行な大角粒界

きない。 $\{111\}$ 面に沿った格子緩和を考慮しないわけに
はゆかないのである。稠密原子面に平行になる傾向は小
角粒界に限られない。写真3は $\Sigma = 19$ 規則粒界の例であ
る。対応粒界でも規則周期が大きいものは $\{111\}$ 稠密
面粒界にその一部になっている例がある。原子配列がわ
からなくても解析できる例としては、ほかに粒界フェセ
ットがある。写真4は双晶に近い方位関係にある特別な
例であるが、光学顕微鏡でみえた数十 μm の大きさのフ

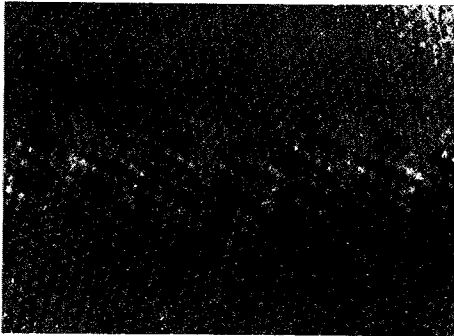


写真4 原子尺度の粒界ファセット

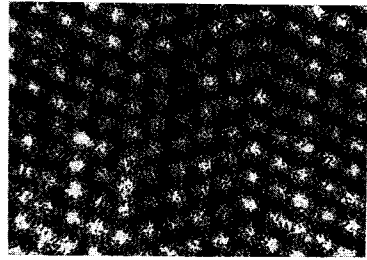


写真6 整合双晶境界

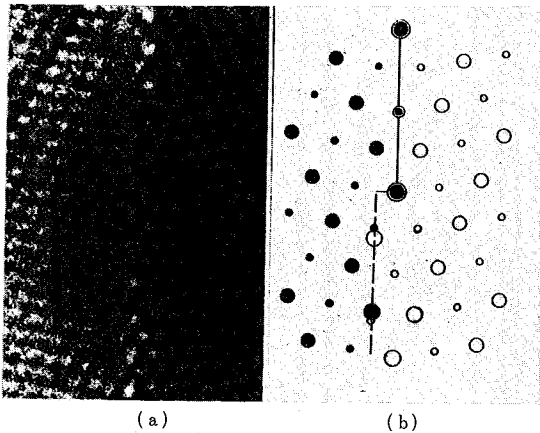


写真5 対応規則粒界 ($\Sigma = 11$) 上の(a)粒界転位像と(b)パーガースベクトル解析

ファセットと似たものが走査電顕では数 μm のスケールで観察され、格子像でもやはり原子尺度のものとしてみえることがわかる。もっともここまでくれば、ファセットというより、それぞれを配列単位として扱っても同様な解析が可能である。写真5(a)は粒界転位の一例であるが、粒界面上に生ずる{111}ステップの形状から(b)に示すような配列が推論されている。

2.3 粒界格子配列の解析

本質的には干渉像である格子像から粒界の原子配列を求めるにはかなりの注意が必要とされる。解析の第一歩は配列がわかったものの観察であろう。小角粒界は母相の歪みが大きいので敬遠して、整合双晶境界を扱うことにする。面心立方晶の場合、整合双晶の原子配列はほぼわかっているから、この知識を利用すると、写真6は、{110}原子鎖の位置が白い点で示されていると推論される。これを手がかりとして、たとえば中央部の薄い白点の位置にいかなる格子欠陥があるか調べることも可能であろう。ただし、このためには種々の格子欠陥を仮定して求めた計算格子像と写真とを比較する解析が欠かせない。図3はこのような像計算の1例である。像計算には

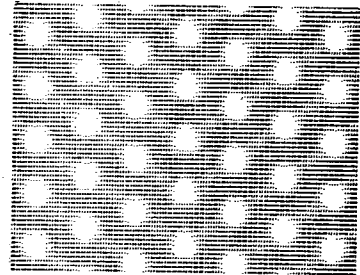


図3 整合双晶境界の計算像の1例

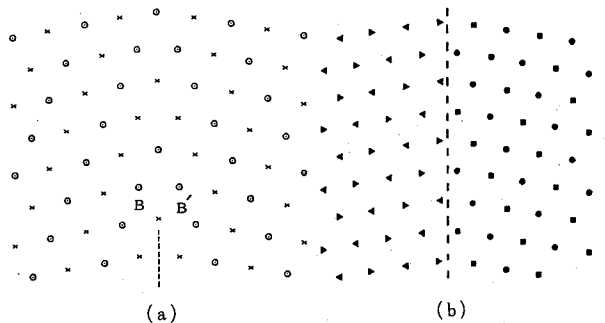


図4 $\Sigma = 11$ 対応規則粒界における配列計算の例

(a) 橋本他¹⁶⁾, (b) Crocker and Faridi¹⁷⁾

原子配列を仮定しなければならぬが、幸い最近は、さまざまな原子間相互作用力を仮定した配列計算が報告されているので、これと比較することができる。図4はこのような計算の例であるが、^{16) 17) 18)} 鏡面对称なものもそうでないものがある。これは図中B, B'で示される原子間隔が結晶内のそれより小さくなるため、これを鏡面对称性を保ったまま適当な間隔にまでひろげると粒界で密度が低下することになる。そこで上下にせん断ずれを生じさせて、B, B'間の間隔増加をはかったことに相当する。自然界がはたしてどちらを選んでいるかを格子像で調べれば、図4で用いたポテンシャルに対するひとつの検証になるわけである。写真5にも $\Sigma = 11$ 粒界の例があるが、傾いているので検証にはむいていない。比較的像状態が良好ないくつかのケースで調べることにより、この種の判定は可能である。写真8は同様な観察を非整合双晶境界で行った例である。図5に示すように{111}面

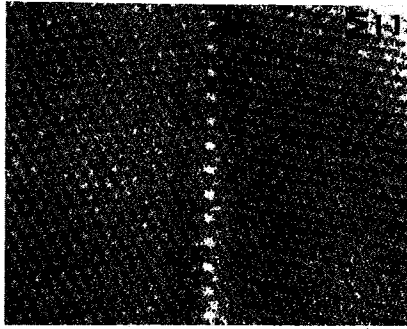


写真7 $\Sigma=11$ 対応粒界格子像

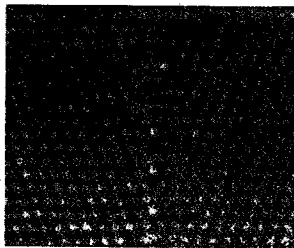


写真8 非整合双晶境界の格子像

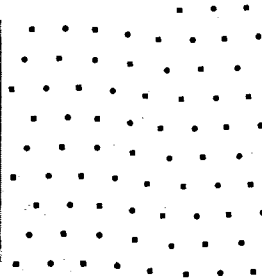


図5 非整合双晶境界原子配列計算図, (Crocker他¹⁷⁾)

のくいちがいが期待されるが、これは整合双晶との接合部近くでは消滅している。整合双晶の配列が拘束となつてこのような変化をひきおこしていると解釈できよう。

2.4 格子像による粒界構造研究の今後

現在蓄積しつつある粒界原子配列の知見は配列シミュレーション計算に用いた諸条件の検証になるだけでなく構造解析など種々の方向への展開が期待される。金属材料の粒界問題はふるくからその主体が粒界割れと密接に関係があったが、とくに近年はその使用環境が年々苛酷になる傾向がつよく、これまで常用されてきた材料で粒界割れの生ずるケースがふえてきた。母相をつよくした高級な材料ほどこの傾向がつよく、今や粒界割れは材料の使用条件を制限する大きな壁となっている。粒界偏析は粒界脆化につよく影響するものとして重要で、これを原子配列の尺度で理解することは粒界制御への有力な指針につながる可能性がある。図6はこのような偏析の計算例であるが、低エネルギーな配列はいずれも鉄原子の三角プリズム中央部に隣原子がはいったかたちで示された。局所軌道状態密度 (LDOS) の計算¹⁹⁾はプリズムの外側の鉄原子の周囲との結合が弱化したことを示している。このような偏析配列の直視も今後の重要な課題である。現在、各所ですすめられている粒界原子配列の理論^{20), 21)} パナール稠密多面体構造²⁴⁾をもとにした単純なものでは工学的に意味が少ない。このような偏析を扱った理論として組みなおす必要がある。

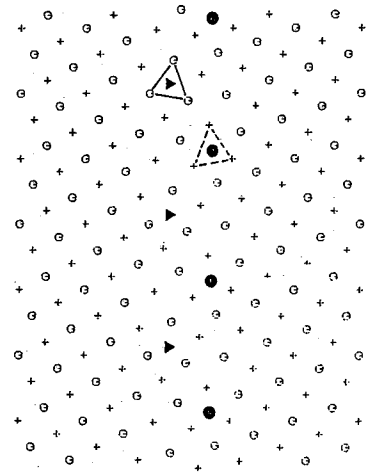


図6 鉄の $\Sigma=5$ 対応粒界における隣原子の偏析配列計算例¹⁹⁾

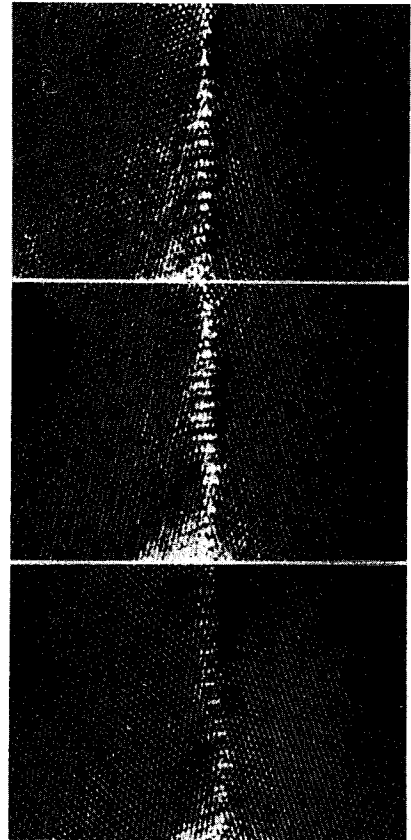


写真9 粒界移動の格子像観察例

結合状態の解析も、より直接的な研究として今後ねらうべき方向であろう。透過する電子が感ずるポテンシャルは当然結合状態の情報を内蔵しており、格子像の分解能がさらに向上して高次の回折波成分も像に寄与するようになれば、この種の解析への途もひらかれると期待さ

れる。結合状態の情報にはメスバウアー効果,²²⁾ XPS,²³⁾ AES²⁴⁾ など他の手法でも得られるものがあるので比較した解析ができる。

このような、いわば正統的な研究のほかにも格子像観察は魅力ある実験を内蔵している。粒子移動や拡散の動的観察もそのひとつである。写真9はこのような観察の1例である。電子線照射の影響はさげられないが、原子尺度の移動を直視するという身ぶるいしたくなるような魅力ある実験が最近我々のグループで始められた。乞うご期待というところである。

3. アモルファス合金局所構造の格子像観察

金属材料の分野において、今、最も注目されているもののひとつとして、アモルファス合金をあげることができる。耐食性など意外な方面でその特性が発揮されることが示され、あたらしい分野のもつ魅力がいよいよ鮮明にされてきている。²⁵⁾ ところで、この合金のアキレス腱というか、最大の弱点は使用中の特性変化である。金属材料は本来、厳密な意味では安定でないが、アモルファス合金はとくに、比較的低温で“緩和”と呼称される種々の性質変化が生じて問題になっている。²⁶⁾ 格子像観察はこのような諸変化を組織の面から明らかにできるのではないかと期待されている。X線回折などの従来からの解析は局所的な構造変化を検出するのにむいていないから、緩和現象のうちで非可逆なもの、いわゆる組織敏感な諸性質の解析が十分できなかった。

アモルファス合金の第2の問題はその構造である。非晶質と呼称されている急冷組織そのものが実は微細晶組織なのではないか、という議論は、その当初からくりかえし論ぜられてきたもの²⁷⁾であるが、この問題は、単に学説上の興味からだけでなく、工学的にも意味のある内容をもっている。もしアモルファス合金が微細晶合金なら、この合金に見出された種々の魅力的な性質は微細粒組織のそれだということになり、昔から行われてきた細粒化処理に対して、あらたな努力目標を与えるものだからである。実際、あとで述べるように、また最近のいくつかの格子像報告が示すように、^{28)~31)} 多くの合金で微細晶組織が見出されて、この問題が再燃してきた。金属はもともと結晶化しやすいから、これら合金が非晶質にみえたのは組成を選ぶことによって微細晶の粗大化を防いでいるにすぎないのではないかという疑いができてきたのである。今夏、仙台で開催された液体急冷国際会議で特別にこれに関するパネル討論会が開催されたのは、これが重視されたからにはかならない。

3.1 これまでの研究とその方法

アモルファス合金が微細晶組織ではないかという格子像報告は、実はこれ以前にもされたことがある。格子像観察は2波格子像の観察がすでに60年代には行われていたから、アモルファス合金が話題になるとすぐに、透過波

と回折波の一部をとり入れて、すなわち、顕微鏡の光軸を両者の中間にした斜め照射条件で観察が行われた。^{32)~}

³⁴⁾ 図1(a)と同じ条件である。当時、電顕の加速電圧や対物レンズ電流の安定度が十分でなくて、光軸に対して対称にしてやらないと像ができないという事情があったため、しかたがない方式であったが、tweed構造と呼称される交叉像があらわれ問題となった。この構造に対する反省は、実は同じ研究者のうちから提出された。³⁵⁾ 斜め照射条件では回折リングの特定の部分だけが光軸に対して透過波と対称な位置にあるのだから、その成分だけが強調されて、写真全体にわたって特定の方向に並んだ縞状模様が生ずるのはむしろ当然であるが、Chaudhariらは微結晶などなくてもこのような模様が生ずることを像計算で示した。³⁵⁾ アモルファス構造研究者からも反論が提出された。稠密ランダム充填構造は観察方向を慎重に選ぶと格子像らしきものがみえる。局所的に10原子程度の相関がある^{36), 37)} というのがその内容で、微細晶説は2段がまえで否定された状況となり、格子像は信用ならないという印象をアモルファス研究者に与えてしまった。このためその後のアモルファス構造解析は電子顕微鏡のその後の分解能力向上を軽視したかたちで、もっぱらX線や中性子線による回折パターンを標準の手がかりとする手法としてすすめられた。電子顕微鏡に種々の工夫を加えて観察しようとする努力はいくつか発表されたが、^{38), 39)} あまり成功したとはいえない。結局、斜め照射条件でなくて軸上照射条件で格子像写真が得られるようになって、この状況が克服された。固体素子を用いた最近の電顕の性能向上がこれを可能にしたことになる。観察してみると多くの合金に格子像が見出され、後述するように合金系によっては稠密ランダム充填構造ではとても期待できないはっきりとした微細晶構造を示すことが見出された。現在、アモルファス合金は新合金開発が主目的だから、組成・急冷速度などの条件に材料設計側の拘束が加わって、臨界条件に近い状況で作成される合金が多いためかもしれないが、非晶質構造と微細晶組織との関係についての詳細な解析が有用なことを強調するものであった。事情がちがうと思われていた半導体でもそれが報告され、³¹⁾ アモルファス材料全般にわたって格子像解析の意識が注目されている。

3.2 各種アモルファス合金の組織観察

初期的研究の常道は、まず代表的合金をなるべくたくさん観察して一般的情况をつかむことにある。そこで市販、あるいは定評ある研究室から試料の提供をおおきく観察した。表1は、これまで観察したアモルファス合金の種類と提供先を記したものである。快よく協力いただいた研究者関係の方々に感謝する。紙数の関係でこれらのうち典型的な例にだけ言及する。

写真10は $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 合金格子像写真の1例である。パラ

表 1

Alloys Observed	Manufacturer
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$	Allied Co.
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$	Allied Co.
$\text{Fe}_{77}\text{Cr}_6\text{P}_{10}\text{C}_7$	Hitachi Lab.
$\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$	(TDK)
$\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$	Masumoto Lab.
Co-Zr alloys (Zr, 5-25%)	Kojima Lab.

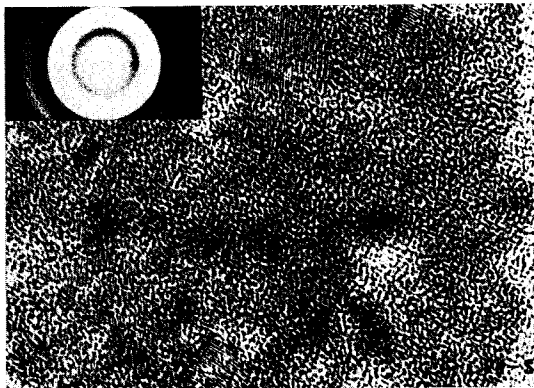


写真10 液相より急冷して作成した $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 合金の格子像
微結晶がみえている。

ジウム系のアモルファス合金は比較的低い冷却速度でも作成できるので、種々の基礎的解析が行われ、⁴⁰⁾ 標準的合金系なのでとりあげた。液体急冷法で作成した幅 1.5 cm 厚さ 50 μm のリボン状試料を過塩素酸アルコール液中、室温で電解研磨している。回折パターンは環状でアモルファス合金に典型的なものであるが、格子像が各所にみえる。これは稠密ランダム充填構造の局所的整合性に由来する像として説明することは不可能である。微結晶の大きさはあまりかわらないが、密度が左へゆくほどふえているのは、膜厚がふえているからで、微結晶は薄膜表面に生じたものでなく、試料内部にある微結晶のうちで、電子顕微鏡が解像できる広間隔の格子面が、たまたま入射電子線方向に平行に近いものだけが像になっているためである。この試料はリボン幅を大きくして電解研磨の便をはかっているから冷却速度は比較的低く、この写真だけでは $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 合金が全て微細粒合金だとは判断できない。しかし、本合金の微細粒組織は他の文献⁴¹⁾⁴²⁾でも示されており、この合金が比較的低い冷却速度で生ずることは、もしかしたら微細粒組織の粗大化の遅いことが原因かもしれないと筆者らは考えている。

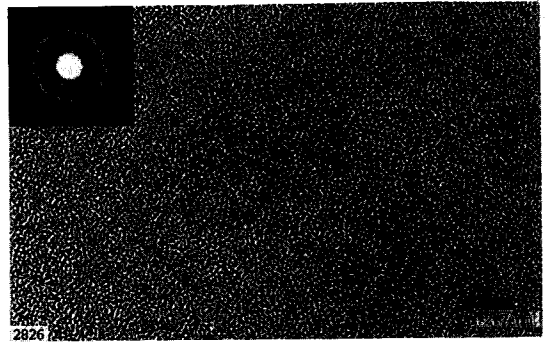


写真11 市販の $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ 合金 (Allied Chemical 2826) の格子像。非晶質度が良好

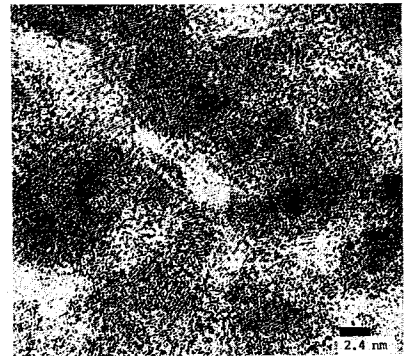


写真12 スパッタデポジット法で作成した Co-5%Zr 合金の格子像

アモルファス合金は全てがこんな明瞭な組織を示すわけではない。写真11は市販されているアモルファス合金のうちで一番標準的な Allied Chemical 社の 2826 合金 ($\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$) の格子像写真である。これまで筆者の研究室が観察した合金のうちで“非晶質度”が最も良好にみえる例である。現在の電子顕微鏡の分解能ではまだなにもみえない。現在観察している 10 mm 程度の厚さよりずっと薄い試料の像が撮れるように試料汚染が低下するまではこのレベルの組織解析はむずかしく思われる。ただしこの合金も場所により、あるいはバッチがちがうと微細粒組織を示すものがある。写真上で隣接している例から逆に、現在の顕微鏡で微細組織と結論できる像の範囲を判断することもできる。

以上はアモルファス合金で主体をなすメタル-メタロイド系合金の例であるが、写真12に示すのはメタル-メタル系の例である。 $\text{Co}_x\text{Zr}_{1-x}$ 合金 ($0.95 \geq x \geq 0.75$) は 2 元素であり時効により生成する相も比較的思考しやすいので、組成変化させて比較した。このためスパッタデポジット法で作成している。液体急冷法では共晶組成である 10% Zr 付近でしかアモルファス合金とならない。

⁴³⁾写真はZr 5%の組織であるが、この組織になるとさすがに微細粒組織であって回折リングにも少し異常がみられる。格子像は重なり合っているし、各結晶粒の形は写真10のPd₈₀So₂₀合金のように丸っこくないから、組織のちがう非晶質の層がまわりをとりまいてというような組織ではなく全体が微細晶だと思われる。この組織は組成をかえてZr濃度を10%程度にすると微細になり現在の電顕の分解能ではなにもみえなくなる。Zr濃度をさらにふやして15%以上にすると再び微細晶組織となる。20%を越すとスパッタ法特有の柱状組織の影響があらわれて像に濃淡が生ずる。このようにZr濃度のせまいはんで組織が急激に変化することは、このちがいが試料作成時に生ずるもので、電解研磨中に表面層で結晶化するとか、電顕観察中に電子線照射で微細晶が生成するとかいう議論が誤っていることを示すものであろう。実際、電解研磨して薄膜にした試料と、もともとデポジット厚さを薄くして、そのまま観察したものと比較して、全ての場合について、むしろ後者の方が微細晶がみえやすいことから、この推論は支持される。生成している微結晶相がなんであるかの判定は、個々の格子像を調べて、とくに交叉像を与える微結晶について格子間隔と交叉角度をを測り予想される相のそれと比較することにより行うことができる。Co_xZr_{1-x}合金の場合Zr%のひくい範囲で、交叉像より、これが室温で安定な α -Coでなく、面心立方晶の β -Coであると結論された。Zr組成の多い側の微細晶は格子間隔から、この二元合金系で中間組成に生ずる平衡規則相ではなく、Zr固溶相(α または β)である可能性が大きい、まだ結論に至っていない。詳細の解析は個々の結晶粒を観察しながら傾けて種々の代表的方位から観察して行う装置ができるまで、おあずけである。

3.3 アモルファス合金の緩和の機構

現在、アモルファス合金において、最も興味をもたれている基礎的テーマがこれである。緩和する性質のなかには可逆とされるものもあるが、大部分は厳密な意味では非可逆で、とくに構造敏感な性質ほど非可逆性がつよい。この過程は組織変化のうちでは局所的なものが多く、格子像観察に適した問題といえよう。写真13はこれまで調べた合金中で非晶質度が最も良好であった2826合金について、300°Cで長時間時効してから研磨して観察したものである。この合金の緩和現象は電気抵抗、陽電子消滅、⁴⁴⁾メスバウア効果など、種々の手法で調べられており、靱性低下をはじめとして種々の性質変化がこの温度以下で生じていることが報告されている。いわゆる結晶化温度は400°C以上である。写真から、たしかに何らかの構造変化が生じていることがわかる。その詳細の解析には、しかし電顕分解能の一層の向上を企てる必要がある。

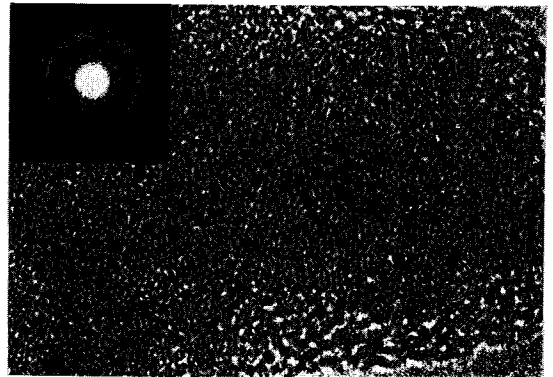


写真13 市販のFe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆合金を300°Cで790時間時効した組織の格子像。写真11と比較して微細構造に変化がみられる。

4. 今後の研究

以上、筆者の研究グループで最近行っている高分解能電顕観察のうちで最初に手がけた2つの研究を紹介した。今後、ひろく金属組織の解析へ手をひろげる予定で、すでに照射損傷をうけた合金表面層の構造とアルミニウム合金の時効・析出組織の観察を行っている。次報の課題としたい。

試料をご提供いただいた東北大金研・増本 健教授、同科研・小島 浩教授、日立中央研・新山英輔博士、高分解能電顕を使用させてくださった東北大金研・平林真教授、同工学部・辛島誠一教授と百万ボルト電顕室および日本電子技術部の方々に感謝する。また計算に協力した本所助手・森 実、大学院学生・橋本 稔の両氏に感謝する。

(1981年12月28日受理)

文 献

- 1) D.Mclean: Grain Boundaries in Metals, Clarendon Press, Oxford (1957)
- 2) Y. Ishida, S. Okamoto and S. Hachisu: Acta Metall., **26** 651 (1978)
- 3) Y. Ishida: J. Mater. Sci **7** 72 (1972)
- 4) 平林真: 日本金属学会報 **20** 845 (1981)
- 5) J.S. Koehler, W. Schilling and R. Bullough: Proc. 5th Yamada Conference, Kyoto (1981)
- 6) 市野瀬英喜, 石田洋一: 昭和56年度秋金属学会講演概要集
- 7) T. Komoda: Journal of Electron Microscopy **15** 179 (1966)
- 8) 石田洋一, 田中昭, 渡辺栄一: 生産研究 **27** 72 (1975)
- 9) 橋本初次郎, 遠藤久満: 応用物理 **45** 104 (1976)
- 10) O. Scherzer: J. Appl. Phys. **20** 20 (1949)

- 11) H. Ichinose and Y. Ishida: *Phil. Mag. A.* **43** 1253 (1981)
- 12) O. L. Krivanek, S. Isoda, K. Kobayashi: *Phil. Mag.* **36** 331 (1977)
- 13) A. Bourret, A. Renault and G. R. Austis: *Chemica Scripta* **14** 207 (1978-79)
- 14) F. Cosandey, Y. Komen and C. L. Bauer: *Phys. Stat. Sol. a* **48** 555 (1978)
- 15) R. Scholz and H. Bethge: *Electron Microscopy 1980*, **1** 238 (1980)
- 16) R. C. Pond, D. A. Smith and V. Vitek: *Acta Metall.* **27** 235 (1979)
- 17) A. G. Crocker and B. A. Faridi: *Acta Metall.* **28** 544 (1980)
- 18) M. Hashimoto, H. Ichinose, Y. Ishida, R. Yamamoto and M. Doyama: *Japanese J. Appl. Phys.* **19** 1045 (1980)
- 19) M. Hashimoto, Y. Ishida, R. Yamamoto, M. Doyama and T. Fujiwara: (to be published)
- 20) M. F. Ashby, F. Spaepen and S. Williams: *Acta Metall.* **26** 1647 (1978)
- 21) R. C. Pond, D. A. Smith and V. Vitek: *Scripta Metall.* **12** 699 (1978)
- 22) 小沢孝好, 石田洋一: *日本金属学会誌* **43** 1048 (1979)
- 23) 鈴木茂, 安彦兼次, 木村宏: *日本金属学会シンポジウム* 予稿, **46** (1980)
- 24) W. Losch and I. Andreoni: *Scripta Metall.* **12** 277 (1978)
- 25) 増本健, 深道和明, 溝口正: *応用物理* **50** 790 (1981)
- 26) T. Egami, V. Vitek, and D. Srolovitz: *Proc. 4th. Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, **3,1**, (14) Sendai (1981)
- 27) E. F. Fujita: *Suppl. RITU. A.* **28** 1. (1980)
- 28) 市野瀬英喜, 石田洋一, 島田寛, 小島浩: *生産研究* **33** 400 (1981)
- 29) T. Imura, M. Doj and H. Kosaki: *Suppl. RITU. A.* **47** (1978)
- 30) S. Takayama, M. Kudo, T. Matsuda and T. Mizoguchi: *Proc. 4th. Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals. 4.4* (4) Sendai, (1981)
- 31) Y. Saito and M. Shiojiri: *Proc. 8th. Int. Vacuum Congr. Canne*, **1** 727 (1980)
- 32) A. Revcolevshi and N. J. Grant: *Metall. Trans.* **3** 1545 (1972)
- 33) P. Chaudhari, J. F. Graczyk and S. R. Herd: *Phys. Stat. Sol. (b)* **51** 801 (1972)
- 34) M. L. Rudee and A. Howie: *Phil. Mag.* **25** 1001 (1972)
- 35) S. R. Herd and P. Chaudhari: *Phys. Stat. Sol. (a)* **26** 627 (1974)
- 36) R. Alben, G. S. Cargill and J. Wenzel: *Phys. Rev. B* **13** 835 (1976)
- 37) J. F. Graczyk and P. Chaudhari: *Phys. Stat. Sol. b* **75** 593 (1976)
- 38) L. A. Freeman A. Howie and A. B. Mistry: *J. Microscopy* **119** (1) 3 (1980)
- 39) O. L. Krivanek, P. H. Gaskell and A. Howie: *Nature* **262** 454 (1976)
- 40) T. Masumoto and R. Maddin: *Mater. Sci. Eng.* **19** 1 (1975)
- 41) P. H. Gaskell and D. J. Smith: *J. Microscopy* **119**(1) 63 (1980)
- 42) S. R. Herd and P. Chaudhari: *Phys. Stat. Sol. a* **26** 627 (1974)
- 43) 中島幹雄, 島田覚, 小島浩: *金属学会秋期大会予稿集* **335** (1980)
- 44) T. Mihara, S. Otake, H. Fukushima, M. Nakamura and M. Doyama: *Supplement RITU. A.* **28** 38(1980)

