

非晶質 Co-Zr 合金の高分解能電顕観察

High Resolution Electron Microscopy of Amorphous Co-Zr Alloys

市野瀬英喜*・石田 洋一*・島田 寛**・小島 浩**

Hideki ICHINOSE, Yoichi ISHIDA, Hiroshi SHIMADA and Hiroshi KOJIMA

まえがき

すでに報告したように¹⁾²⁾³⁾ いわゆる非晶質合金中には微結晶粒の存在する 경우가多々あることが電顕による高分解能観察で明らかになった。同様な観察はゲルマニウムで得られており、これをもって微細晶モデルのよりどころとした例もある⁴⁾ しかし合金の種類によっては結晶格子像がまったく観察されない場合もあり、現時点で望まれることは電顕の分解能、材料の構造などの諸問題に配慮した多くの観察例の集積である。

このうちでは、装置は問題が一番大きい。軸上照射 0.2 nm 以上の分解能を有する最新の高分解能電顕を使用する限りにおいては、かつての斜め照射の時代のように⁵⁾ 微結晶とは無関係の縞が画面上に現れてくる心配は電顕の整備と操作を誤らなければまずなくて良い。観察時の高速電子線による照射損傷の問題はすでに一部述べたとおり²⁾ であるが、観察に要する時間は長くても 2~3 分であり、必要ならばさらに短くすることは容易なので問題はない。従って残るのは電顕観察用の薄膜作製時に発生する熱等によって試料内に重大な変化が起こるか否かと言う問題である。今回はとくにこのことを確かめるために組成の異なる Co-Zr 合金について電界研磨を行ったものと、そうでないものについて相異があるかどうか比較観察を行ってみた結果の報告である。

実験

試料は東北大学科学計測研究所、小島研究室でスパッタ法によって作られた Co-Zr 合金である。この合金を 5% Zr から 25% Zr まで組成の異なるものを 6 種類用意して電解研磨を行ったものと蒸着したままのものに分けてそれぞれ高分解能観察を行った。電解研磨はリン酸クロム酸混液中、室温で行った。したがって研磨中に結晶化温度またはそれに近い温度にまで液温が上がることは考えられない。使用した電顕は日本電子の JEM

-200 CX (Cs = 1.2 mm, Cc = 1.4 mm) である。対物絞りの中には第二ハローまでが入っており軸上照射である。5 枚の写真を撮るために電子ビームが試料に当たっている時は非点補正を含めて 3 分以下である。

結果

5%、13% および 20% の Zr を含む合金については研磨を行ったのち観察を行い、6%、11% および 25% の Zr を含む合金については研磨を行うことなく観察に供した。このうち研磨を経たものについてみると、Zr 濃度の低い Co-5% Zr 合金では 5~15 原子列程度の微結晶が散見される。回折パターンはこれを反映して二体分布の第一ピークよりも内側にリングが見える。(Photo. 1) とところが、Co-13% Zr 合金になると、結晶粒らしきものは全く観察されなくなる。(Photo. 2) さらに Zr 濃度を増やした Co-20% Zr 合金をみると、Photo. 3 のように、これはもう明らかに巨大な結晶粒の集合体である。Co-Zr 合金においては Zr 濃度が、10% 前後で最も非晶度が良くなるといわれているが上記の結果はまさにそのことを裏付けている。これらに対し電解研磨を行わずに蒸着したままの状態を観察を

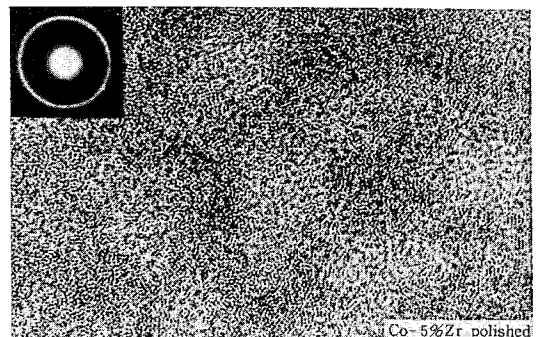
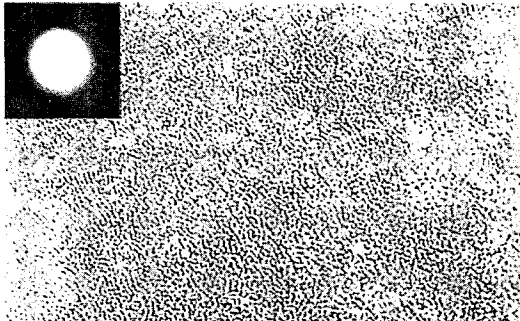


Photo. 1 電解研磨した Co-5% Zr 合金。5~15 原子列の結晶格子像が見える。回折パターンの第一ハローの内側にもリングが見える。

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

** 東北大学科学計測研究所



Co-13%Zr polished

Photo. 2 電解研磨した Co-13% Zr 合金. 結晶を小ぼする像は見えない.



Co-20%Zr polished

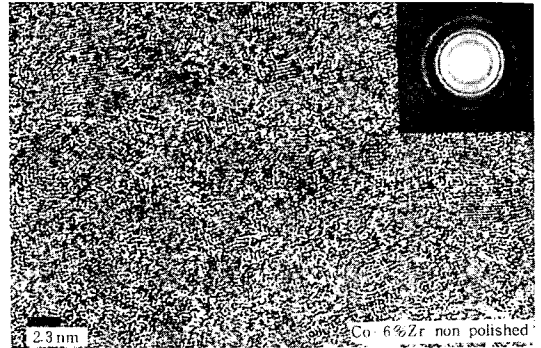
Photo. 3 電解研磨した Co-20% Zr 合金. まるで多結晶材料.

行ったのが, Photo. 4 ~ Photo. 6 である. 10% の Zr を含むあたりで最も非晶度が良くそれよりも Zr 量が多くても少なくとも非晶度が低下するという傾向は研磨を行った試料と全く同様である.

このように Co-Zr 合金の Zr 濃度による非晶質度の違いは, 電解研磨を行った試料においても行わなかった試料においても同様の傾向を示しておりこのことは, 少なくとも Co-Zr 合金においては, 電解研磨の途上で結晶化が起きるなどということはないことを示している.

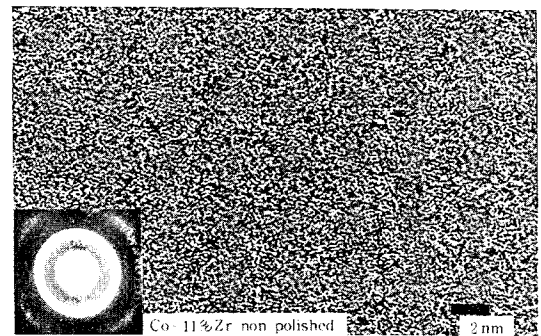
考 察

電解研磨が試料の非晶度を少しも低下させる要因とはならないことは前項で明らかになった. それどころか非晶度が悪いのはむしろ研磨を行わなかった試料であるように見える. 非晶質というよりはむしろ多結晶体に近い高 Zr 濃度のものを除外して, 同程度の Zr 濃度である Photo. 1 と Photo. 4 および Photo. 2 と Photo. 5 を比べてみると, いずれも電界研磨を経た試料の方が結晶



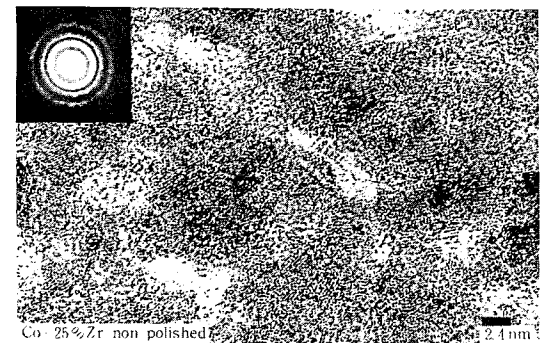
Co-6%Zr non polished

Photo. 4 無研磨の Co-6% Zr 合金. Photo. 1 よりも結晶粒は多い. いろいろな格子間隔のものが見える.



Co-11%Zr non polished

Photo. 5 無研磨の Co-11% Zr 合金. 非晶度はよいが Photo. 2 よりも悪い.



Co-25%Zr non polished

Photo. 6 無研磨の Co-25% Zr 合金. たくさんの格子像が見える.

フリンジの現れかたが少ない. 最も非晶度の良い Photo. 2 と Photo. 4 でも Photo. 4 の方には何やらフリンジらしきものが見えかくれている. これらは何を意味するのであろうか. 電解研磨によって試料の非晶度が向上するようなことは考えにくいのでひとつの可能性としては表面の問題が考えられる. まず両者の組織的な内容のち

研究速報

がいをもと、無研磨試料の表面が作製時の表面であるのに対して研磨試料の表面は研磨によって新たに作られた新鮮な表面であるという点に相異がある。すなわち作製時の表面と研磨によって出来た新表面とのちがいが、わずかながら写真上に現れているように思われる。作製時の非晶質合金の組織は様ではなく、内部に比べて非晶度の悪い表皮層とでもいうべき部分がかなりの厚みで存在するのではないだろうか。高分解能観察用の試料は非常に薄くせいぜい5 nm 以下であるために全体の厚みに対する表皮層の割合が無視できない程度にありそこに特徴があれば、それが写真の上に現れることは十分に可能である。非晶質合金の表面近くが内部とは異なった構造にあるらしいことはメスbauer効果でも検出されており⁵⁾ この問題は耐蝕性や耐結晶化性の上でも重要であるので今後片側研磨等により表皮層のみの高分解能観察を行い確認する予定である。

結 論

1) Zr 濃度の異なる Co-Zr 合金を電解研磨を行った

ものと、そうでないものとに分けて高分解能電顕観を行った結果、いずれの場合にも Zr 濃度に対する非晶度の違いは同様の傾向を示した。電解研磨による非晶度の低下はない。

2) スパッタ法で作製された非晶質合金では、試料内部と表面近くでは非晶度が異なり、表面層が内部に比べて、より結晶的である傾向がある。

(1981年7月27日受理)

参 考 文 献

- 1) 市野瀬英善・石田洋一；生産研究 32(1980)595
- 2) 市野瀬英善・石田洋一；生産研究 33(1981)114
- 3) Y. Ishida, H. Ichinose, H. Shimada and H. Kojima ; Proc. RQ 4. Sendai. (1981)
- 4) Y. Saito and M. Shiojiri ; Proc. 8th. Int. Vac. Cong. (1980) 727
- 5) 谷脇雅文 私信
- 6) たとえば, S. R. Herd and P. Chaudhari ; Phys. Stat. Sol. (a) 26(1974) 627

