

各種非晶質合金の高分解能電顕観察(Ⅱ)

High Resolution Electron Microscopy of Amorphous Alloys (Ⅱ)

市野 瀬 英 喜*・石 田 洋 一*

Hideki ICHINOSE and Yoichi ISHIDA

1. はじめに

前報¹⁾にひきつづいて各種アモルファス合金の組織を高分解能電子顕微鏡で観察した結果を報告する。今回はとくに、前回報告した資料のうちで、もっとも“非晶質度”が良好であった $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ 合金を選んで、いわゆる“結晶化温度”以下の温度で時効処理した際に生ずる組織変化や長時間電子線を照射した際に生ずる変化を観察した。前者はこの種合金の実用性を支配する重要な条件であり、後者はこの種合金組織の電顕解析の信頼性に関係する重要な問題である。

アモルファス合金組織解析への格子像の応用は、この合金が脚光を浴びた初期の時代から試みられたが^{2),3)}電顕の性能が不十分であったために不幸な展開を示した。ツイード組織(tweed structure)⁴⁾と呼称された微細な縞模様の是非をめぐる議論は色収差のため、これが影響しない斜め照射条件でないとコントラストの十分な像が得られないという当時の電顕の条件によるものではあつたが、アモルファス合金研究者に対し格子像観察はうかつかり手をつけると危いという印象を与え、その後の電顕の発展を反映しないかたちで研究が進められる風潮を生んだ。微細組織が重要な分野であるにもかかわらず、X線回折のように組織変化に鈍感な手法が主要な解析法となつてしまった。本研究はアモルファス合金組織研究のこのような情勢を変えることにその目的がある。固体素子の進歩に伴う回路技術の向上や真空度の上昇によりレンズの収差の低下がなされた結果、合金の種類によってはScherzer条件に近いところで回折環の最初のピークまでを伝達関数の最初のゾーンに含めることができるようになった。これがこの研究に我々が手をつけた理由である。国外においても盛んに研究が行われるようになった⁵⁾

2. 試料および観察方法

観察したのは前報¹⁾と同じ Allied Chemical 社の Met-

* 東京大学生産技術研究所 第4部

glas 2826 ($Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$)および純金属系アモルファス合金 Co-Zr である。前者は液体より急冷凝固させたりボン状薄片、後者はアルゴン中 10^{-2} Torr で蒸着法によって作成した薄板状試片である。どちらもリン酸クロム酸飽和溶液中で前者は室温、後者は氷水で冷却して電解研磨した。観察は前報同様、日本電子 JEM 200-CX 高分解能電子顕微鏡である。

3. 結果

(1) 時効組織変化

写真1は $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ 合金を400℃で60分加熱焼鈍してから電解研磨した試料の高分解能電顕写真である。この試料の結晶化温度である412℃に近い温度であるためあつて比較的大きな結晶が各所に見られる。小さな結晶が丸みを帯びているのが、この試料の特徴で、2826 MB ($Fe_{40}Ni_{40}Mo_{40}B_{18}$)ではもっと角ばった微細結晶が時効に伴って生成する(写真2)。これは時効前の組織に見られた非晶質度の差を反映しているのかも知れない。このような組織変化と並行してこの合金の機械的性質には著しい変化が見られ強度の劣化が目された。

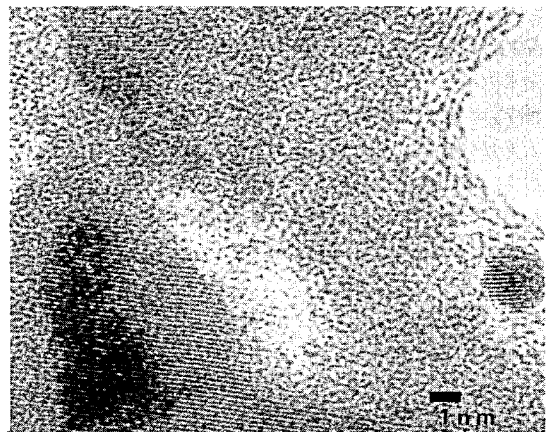


Photo.1 $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ アモルファス合金の時効組織。400℃, 60 min

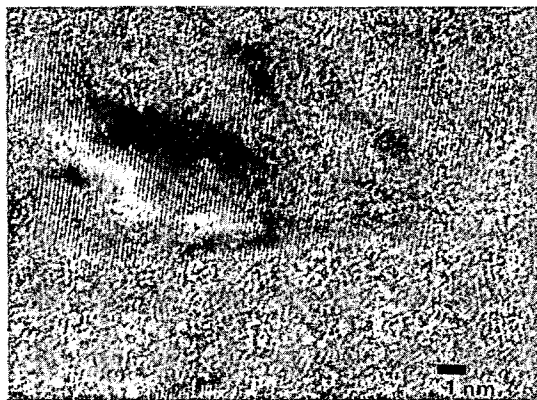


Photo.2 $\text{Fe}_{40}, \text{Ni}_{38}, \text{Mo}_4, \text{B}_{18}$ アモルファス合金の時効組織。
400 °C, 60 min

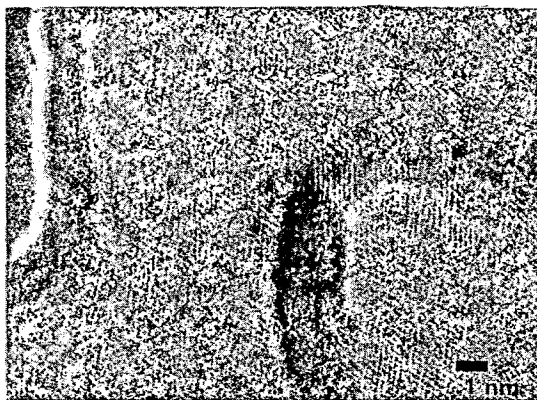


Photo.3 $\text{Fe}_{40}, \text{Ni}_{40}, \text{P}_{14}, \text{B}_{18}$ アモルファス合金の電子線照射組織, 200 kV 電頭中で30分照射

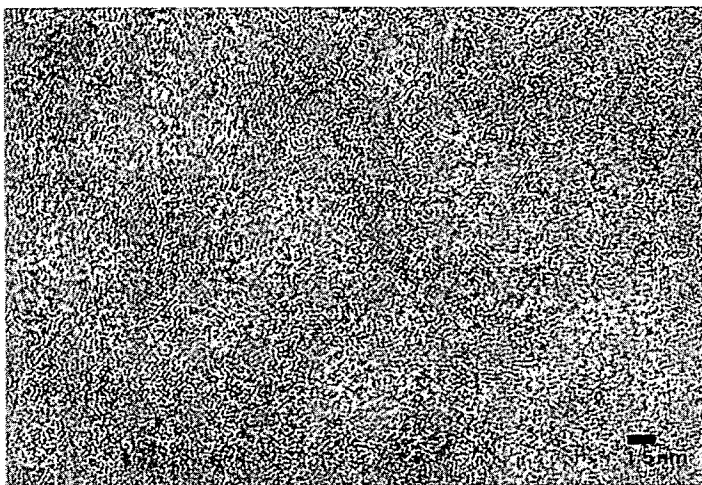


Photo.4 $\text{Co}_{95}, \text{Zr}_5$ アモルファス合金の組織

(2) 電子線照射にともなう組織変化

写真3は同じ $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_{18}$ 合金を電頭中で電子線強度は同じにして30分間照射した結果である。加速電圧は200kVであるから結晶ならばフランケル対のしきい値以下であるが、局所的に写真のような微細晶が観察される場合がある。試料厚みが薄い領域でその傾向があるようで、照射領域の全域に亘ってこのような像が観察されるわけではない。こうした微細晶が試料の表面に生成したもののなのか、あるいは試料内部にできたものであるのかは重要な問題であるが、酸化の可能性まで含めて照射後研磨したものを観察するなどして今後明らかにする予定である。当面の問題である観察中の組織変化に関しては、とりあえずこの合金に関する限り余り心配しないで良いことがわかった。

(3) 合金組成による急冷組織の差異

写真4は $\text{Co}_{95}\text{Zr}_5$ 合金をアルゴン中でスパッタ法で作

成したものである。液体から急冷しただけでは非晶質とならない領域だけあって各所に微細晶の格子像が散在している。前報¹⁾のPd-Si合金と異なり結晶のサイズも小さく周囲から孤立した感じが無い。間違いなく微細晶組織そのものと思われるが、さらにダメを押すには試料をわずかずつ傾けながら観察するといった実験が必要であろう。ジルコニウム濃度を高くして急冷法でも非晶質となる組成の試料を観察したのが写真5である。これはさすがに何の組織も見られない。この組成の合金の結晶化温度は500°C以上といわれており²⁾、時効挙動の観察に適した系といえる。次報の課題である。

4. 考 察

(1) 干渉像の成因

アモルファス合金を多波格子像観察した場合、ともかくも干渉縞が観察されるのは次の五つのケースが考えら

研究速報

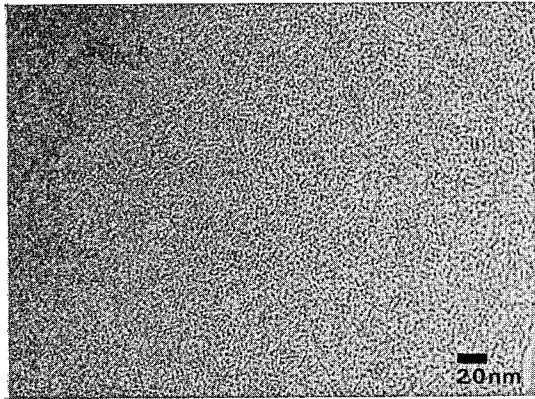


Photo.5 Co₈₇, Zr₁₃ アモルファス合金の組織

れる。

- 1) 照射条件の不備, レンズの収差など装置側の欠陥に由来する干渉縞(instrumental artifact)
- 2) 観察中に試料が結晶化しその像が観察される場合.
- 3) 試料薄膜作成時に結晶化しこれが観察される場合.
- 4) 試料作成時にすでに結晶化が生じこれが観察される場合.
- 5) 非晶質構造から干渉縞が形成される場合, などである.

最初の装置側の問題に対しては本観察においては問題ないと考えられる。観察領域ごとに非点補正を行いつつ軸上照射条件にあることを確かめてあるし実際この場合の特徴である著しく直線的で全面に亘って方向が限定された像は見られないからである。最後の非晶質構造から干渉縞が生ずるといのは一見やっかいなように見えるが、これに関してはさまざまな非晶質構造をもとにした像計算が行われており⁷⁻⁹⁾ 場合によっては数列の干渉縞を生ずるが、これを干渉縞として識別できるかどうかと

いった程度であり、試料の厚さと考え合わせると5)が原因となって干渉縞が生ずるといケースは考えに入れなくてもよいと思われる。3)の薄膜作成中の結晶化の問題は、本実験のように低温での電解研磨で起こるとは考えにくい。イオン研磨などを行った場合に注意すべきことであろう。一番問題なのは薄膜作成後に何らかの原因で表面層に結晶が生ずる場合である。これには電子線による温度上昇、鏡筒内に残留したH₂O分子による表面層酸化など多くの影響が考えられるので一筋縄では行かない。種々の材料に対しさまざまな条件のもとに観察して比較推論することがこれに対する解答となろう。

Co-Zr 試料を提供していただいた東北大学科学計測研究所、小島研究室の島田博士、および電顕観察をさせていただいた日本電子株式会社、江藤輝博士に感謝する。

(1980年12月26日受理)

文献

- 1) 市野瀬英喜, 田中真一, 石田洋一, 生産研究 **32** (12) (1980)
- 2) A. Revcolevschi and N. J. Grant: Metallurgical Trans. **3** (6) 1545~1548 (1972)
- 3) M. L. Rudee and A. Howie: Phil. Mag. **25** 1001~(1972)
- 4) S. R. Herd and P. Chaudhari: Phys. Stat. Sol. (a) **26** 627~642 (1974)
- 5) J. Microscopy **119** (1) 3~197 (1980)
- 6) 島田, 小島: (私信).
- 7) A. Howie, O. L. Krivanek, and M. L. Rudee: Phil. Mag. **27** 235~55 (1973)
- 8) J. F. Graczyk and P. Chaudhari: Phys. Stat. Sol. (6) **15** 593~606 (1976)
- 9) R. Alben, G. S. Cargill, and J. Wenzel. Phys. Rev. B. **13** (2) 835~842 (1976)

正誤表 (2月号)

頁	段	行	種別	正	誤
表2			目次	GMDH によって	GMDH <u>モデル</u> によって
57	左	↓ 19	数式	$P_k^{-1} = P_{k-1}^{-1} + s_k \alpha_k \alpha_k^T$	$P_k^{-1} = P_{k-1}^{-1} + s_k \underline{\alpha}_k \underline{\alpha}_k^T$