

各種非晶質合金の高分解能電顕観察

High Resolution Electron Microscopy of Amorphous Alloys

市野瀬 英喜*・石田 洋一*

Hideki ICHINOSE and Yoichi ISHIDA

1. 序

最近盛んな研究が行われているアモルファス合金は、その構造が一般に考えられているように“非晶質”で Bernal の稠密充填構造で記述されるような構造をしているのか、それとも極微細な結晶の集合体にすぎないのかという根本的な疑問をかかえている。X線回折パターンから得られる2体分布関数は液体金属のそれとは明確にちがっていてむしろ結晶集合体のそれに近いし、その物性は比熱、格子振動など結晶のそれに余りにも似ているからである。このような実験事実から藤田¹⁾は微結晶モデルを支持し、従来の解析は結晶粒界の扱いに問題があったためX線回折パターンを説明できなかつたとしている。

アモルファス合金が微細粒合金であるとする、いわゆる結晶化温度とは何を意味するのか、時効による物性の変化は構造的には何に由来するのか、液体急冷、蒸着、電着、照射処理など作成手段のちがいにより構造的にはどのような差ができていいのか、換言すれば、非晶質と通称されているパラメータが構造的には何を意味しているかを明らかにすることはアモルファス合金の諸性質を定量的に議論する前提として欠かせないものである。

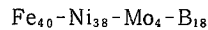
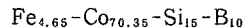
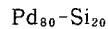
このような原子尺度の情報を得るには回折パターンでは局所性がたりない。電界イオン顕微鏡は個々の原子が見えるとは言っても隣接したものが見えていないので配列解析には成功していない。²⁾電顕格子像は、この点有利で5~6原子程度の直径の微結晶があれば、これを検出することができるので、アモルファス合金について少なくともその結晶化の過程を解析することができる。アモルファス合金の最大の弱点が、使用中の時効や結晶化による特性劣化であることを考えるとき、格子像は構造理論の是非にかかわらず重要な解析手段となりうる。²⁾

すでに高温で時効し部分的に結晶化した試料に対する格子像観察は数多く報告されている。^{3,4)}急冷したままの

試料についての観察は我国では Fe₇₈-P₁₅-C₇ に対する井村らの観察や Rd₆₀-Ni₂₀-Si₂₀ による深町⁵⁾の報告があるが、前者は電解研磨模の端部にみられたものであり、後者は表面における結晶化が報告されている合金系であり、⁶⁾ その一般性に疑問もたれる。種々の非晶質合金について、とくに試料作成が十分であったかどうかという問題をさけるために、ひろく市販の試料や代表的研究グループの試料をいただいて観察比較してみたのがこの報告である。

2. 試料

観察したのは次の4種類の合金である。



Pd₈₀-Si₂₀ は基礎的合金系として多くの研究がある。⁷⁾⁸⁾ 似た合金に対する上述の深町⁵⁾の報告もあるので、これを詳細に比較検討するために東北大学の増本教授よりいただいたものである。試料提供を快諾していただいたことを感謝する。Fe₄₀-Ni₃₈-Mo₄-B₁₈ と Fe₄₀-Ni₃₈-Pd₁₄-B₆ は米国 Allied Chemical 社の製品で標準試料として観察したものである。

3. 観察方法

試料はいずれも電解研磨により薄膜にした。研磨液はリン酸クロム酸混液および酢酸 14: 過塩素酸 1 の電解液を用いた。電圧はほぼ 15 ボルトで、いずれも水水中に容器を入れ液温を室温以下に保つようにした。使用した電子顕微鏡は日本電子の JEM-200 CX 超高分解能電子顕微鏡 (C_s=1.2 mm, C_c=1.4 mm, 加速電圧 200 kV, 格子像の分解能 1.4 Å) である。第二回折リングまでが入る程度の対物鏡を使用し Scherzer 焦点付近で 3 nm 間隔で 5~20 ステップ焦点をズラしながら撮影した。電子照射の影響を考え同一視野あたりの観察時間は 10 秒以内に限る一方、長時間電子照射したものと比較観察した。

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

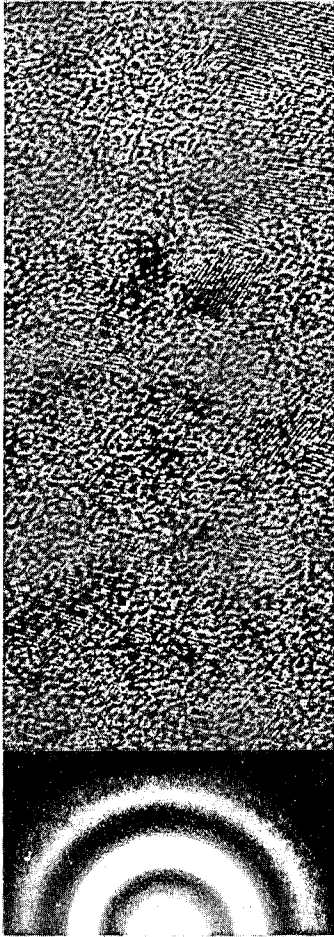


Photo. 1

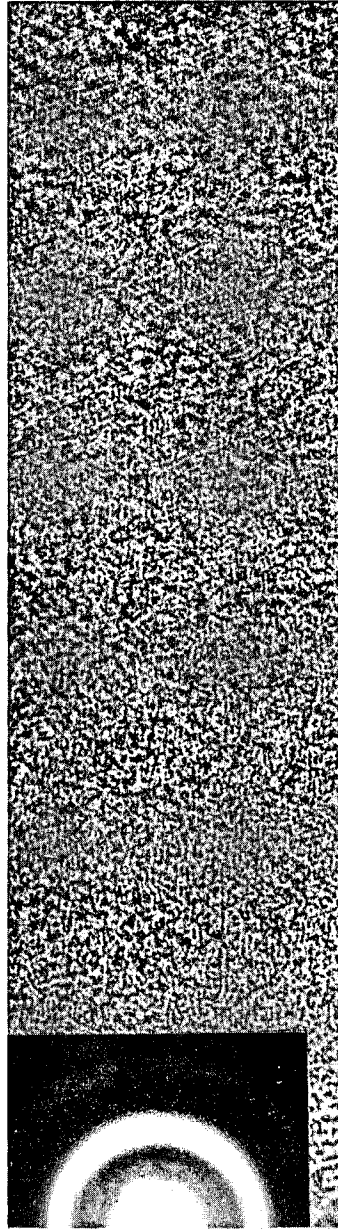


Photo. 2

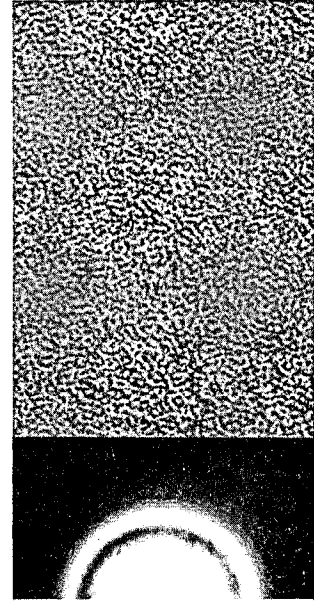


Photo. 3

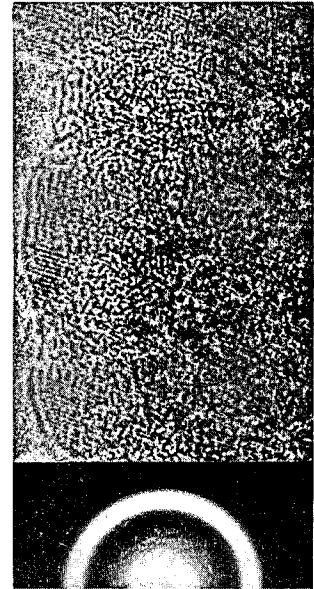


Photo. 4

Photo. 1 Pd₈₀-Si₂₀ 合金の高分解能電顕写真と回折パターン
結晶粒の格子像が各所に見える。

Photo. 2 Fe₄₀-Ni₃₈-Mo₄-B₁₈ 合金の高分解能電顕写真と回折パターン
上部に行くほど試料は厚くなっている。厚さと共に格子像の量が増えるのは、それが試料内部の結晶領域からのものだからである。

Photo. 3 Fe₄₀-Ni₄₀-P₁₄-B₆ 合金の高分解能電顕写真と回折パターン。

Photo. 4 Fe_{4.65}-C_{70.35}-Si₁₅-B₁₀ 合金の高分解能電顕写真と回折パターン
試料端部に格子像が見え、厚い部分には配向の揃った格子像が密に見える。

4. 観察結果と考察

Photo. 1~4は上記4合金の格子像写真である。いずれも回折パターンは特有の環状パターンになっていて類似している。しかし格子像はお互いに全くちがっている。それぞれ異なった組織をもつ合金として扱わなければならないと考えられる。次に合金の組織を説明する。

Pd₈₀-Si₂₀ 合金 (Photo. 1)

この組織はあらためて言うまでもなく微細粒である。10~20原子間隔の直径をもっている。電解研磨のためにリボン幅を1cm程度に広くしているため冷却速度が十分でなかったと考えられる。深町の報告⁵⁾と同様格子像の密度は試料厚さと共に増加しているから、結晶は電解研磨の試料は結晶化が試料表面から始まり、その温度が時効雰囲気により異なることが報告されている⁶⁾とはいえ、その温度は200℃付近であり、電解研磨の際にそのような温度が経験されるとは考えにくい。格子像は厚い部分では互いに重なっているし、その終端は直線的なものが多いことからみて、微細晶が重なっていると解釈して良さそうである。

Fe₄₀-Ni₃₈-Mo₄-B₁₈ (Photo. 2)

この合金はPd₈₀-Si₂₀と比べ粒径は小さいが3~10個の格子列が混在しており、非常に微細な結晶粒が均質に集合した構造になっている。これだけ微細になれば結晶相の歪みは大きいし粒界領域の体積比も大きい。最近粒界原子配列の説明にBernalモデルの適用が成功しつつあることを考えると回折パターンがBernalモデルに合致するのも説明できる。

Fe₄₀-Ni₄₀-P₁₄-B₆ 合金 (Photo. 3)

Allied Chemical社Metglasの基本型2826合金である。非晶質度が良く、ちょっと見ると非晶質炭素蒸着膜と見まちがえるが、良くみると各所に3~5本の線列が見える個所もある。同様な現象はカーボン蒸着膜でも見られることがあり、このように数の少ない場合には干渉効果による像の場合も考えられるので、これがただちに微細晶によるものであるかどうかは詳細な検討が必要であるが、点や線の配列は短範囲ながら規則的な領域の存在を示しており、完全に周期性を失った構造ではないと思われる。

Fe_{4.65}-Co_{70.35}-Si₁₅-B₁₀ 合金 (Photo. 4)

この合金組織には問題がある。まず薄膜端部に10~20本の格子像から成る微細晶がいくつもみられる。面間隔はさまざまに非常に微細なものも観察される。これら微細晶は薄膜作成後に生じたと考えられる。形状や分布がそういう特徴をもつだけでなく、長時間電子線照射をするとこれら結晶の数が増加する傾向がみられるからである。長時間電子線照射をうけると試料端部に結晶領域ができるのは2826合金でも同様で、約30分の照射で同様な格子像が試料端部に出現した。井村ら⁴⁾がFe-P-C合金の薄膜試料端部に見出した格子像は、これと出現位置が似ている点で、同じ原因による可能性がある。本合金でもうひとつ気になるのは、厚い部分に見られる格子像である。非常に均質で±10°程度の範囲で同じ方向を向いている。このような配向の揃いがなぜ生ずるか。本合金の特徴である磁性の二方向異方性は、これが原因である可能性がある。これが表面層の構造ではないらしいことは、この格子像が薄膜端部で消失していることが多いことから推察されるがこれだけでは断定できない。時効挙動など観察して総合的に判断しなければならない。次報の課題である。

(1980年9月2日受理)

文 献

- 1) 藤田英一：日本金属学会 15 (1976) 180
- 2) これの特集は最近 J. Microscopy, 119 (1) (1980) にあることが投稿後判明した。
- 3) たとえば J. M. Vitek, J. B. Vander-Sande and N. J. Grant : Acta Metal. 23 (1975) 165
- 4) T. Imura, M. Doi & H. Kosaki : Sci. Rep. RITU Supplement, A. 47 (1978)
- 5) 深町正利：熱処理 20 (1) 26 (1980)
- 6) M. Maeda, K. Mukasa & Y. Kudo ; Sci. Rep. RITU Supplement, A. 118 (1980)
- 7) S. R. Herd and P. Chaudhari : Phys. Stat. Sol.(a) 26 627 (1974)
- 8) P. H. Gaskell and D. J. Smith : J. of Microscopy 119 63 (1980)