拡散型変態に関する測定技術 (IKL-ALCHEMI 法の応用)

沖 憲典* 桑野 範之** 松村 晶***

1. はじめに

「拡散型変態」とは原子の長距離移動を伴う相変態をさすので、これに含まれる現象はきわめて多く、しかも多岐にわたっている。当然、拡散型変態に関する実験もそれぞれの目的に応じて多種多様な方法がある。それぞれの実験方法やデータの解析方法については既に多くの解説書やテキストがあるので、全般的な解説や各々の詳細な説明はそれらにゆずり、ここでは我々の研究室で利用している透過電子顕微鏡を使った実験法のトピックスを紹介したい。

透過電子顕微鏡は材料科学において最も広く利用されている装置の1つである。その最大の理由は、材料の内部を高倍率で直接観察でき、しかも回折パターンも得られることである。電子顕微鏡の装置(ハードウェア)としての最近の発展はめざましく、前者の「顕微鏡」としての分解能は0.1 nmに達している。後者の「回折計」としては、入射する電子ビーム径を1 nm以下にまで絞ることにより、極微小領域からの情報が得られるようになった。また、記録媒体としてはこれまではフィルムやビデオに頼ってきたが、CCDカメラやイメージングプレート(IP)を使用することにより、より定量的な解析への道が開けてきた。一方、試料に電子線を照射した際に発生する特性X線を解析する装置(EDSあるいはEDX)をとりつけることにより、「分析機器」としての機能

を併せ持つようになる。さらに、試料から出てきた電子線のエネルギーを分光することにより電子構造を解析できるようになってきている。このように電子顕微鏡は1台で種々の機能をもっており、まさに「極微小領域解析システム」である。ここで重要な点は、それらの機能を単独に利用するだけでなく、それぞれの実験から得られたデータを組合せることによって新たな情報を得ることが可能となることである。

回折と散乱が電子顕微鏡内で起きている主な現象である。すなわち、電子顕微鏡では高速電子を試料に照射して試料からの影響を受けた電子線から情報を得る。しかし、電子回折は動力学的効果が強いために、実際に得られる回折強度は通常、運動学的回折理論で予測されるものと大きく異なる。そのため、定量的解析にはあまり適さないかのように考えられたこともあったが、運動学的回折理論からのずれ(すなわち、動力学的回折効果)は重要な情報を含んでおり、それを積極的に取り入れた定量的解析方法が発展してきている。ここで紹介する多成分系規則合金へのIKL-ALCHEMI法⁽¹⁾⁻⁽³⁾の応用もその1例である。

2. 多成分系合金の規則度

多元合金において、構成原子が格子点上にランダムに分配されている状態が「不規則状態」である。これに対して、それぞれが特定の格子点を優先的に占有した状態が「規則状

* 九州大学教授; 大学院総合理工学研究科(〒816 春日市春日公園6-1)

** 九州大学助教授; 大学院総合理工学研究科(〒816 春日市春日公園6-1)

*** 九州大学助教授; 工学部応用原子核工学科(〒812-81 福岡市東区箱崎10-1)

Experimental Technique for Diffusional Transformation(Application of the IKL-ALCHEMI Method); Kensuke Oki*, Noriyuki Kuwano**, Syo Matsumura***(*:**Department of Materials Science and Technology, Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Kasuga. ***Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Kasuga)

Keywords: order-disorder transformation, ternary alloys, atom location by channelling enhanced microanalysis (ALCHEMI), ordering process, analytical electron microscopy

1996年3月15日受理

態」である。不規則状態では全く等価であった格子点が、どの原子種が優先的に占有するかによって区別されるようになる。たとえば Cu-Au 2 元合金では、等原子組成に近い場合、図 1 に示すように、Cu, Au 原子が面心立方格子にある 4 つの格子点の内 2 つずつ(それらを α , β -副格子点とする)をそれぞれ優先的に占有するようになる。これは CuAu 型 ($L1_0$) と呼ばれる規則構造である。

どのくらい規則化しているかは、副格子点での各原子種の占有確率、すなわち濃度で表すことができる。いいかえると、各副格子点 (p) 上でのそれぞれの原子種 (i) の濃度 c_{ip} を分析できれば、規則状態を知ることができる。当然、不規則状態では各格子点での濃度はそれぞれ合金組成 x_i となるので、規則化の程度を表すパラメーター(規則度) S_i は、それからの差を表すように決めればよい。2 種類の副格子 ($p=\alpha, \beta$) からなる規則構造をもつ多元合金を考えると、 c_{ip} は

$$c_{i\alpha}=x_i+x_iS_i(y_\beta/y_\alpha), \quad c_{i\beta}=x_i-x_iS_i \quad (1)$$

で表すことができる。あるいは

$$c_{i\alpha}=x_i+x_iS_i, \quad c_{i\beta}=x_i-x_iS_i(y_\alpha/y_\beta) \quad (1')$$

でもよい。ただし、 y_p は全格子点に対する p -副格子点の存在比率である。ここでは空孔の存在は考えていない。式(1)では、 i -原子種がすべて α -副格子点にくると $S_i=1$, β -副格子点にくれば $S_i=-y_\alpha/y_\beta$ となる。式(1')ではそれぞれ $S_i=y_\beta/y_\alpha, -1$ の値をとる。2 種類の副格子が同数であれば、式(1)と式(1')は同一となる。いずれにしても、 $S_i>0$ のときは i -原子種が α -副格子点の方を優先的に占め、 $S_i<0$ となれば β -副格子点の方を優先的に占有していることを示す。また、組成の保存則から

$$\sum_i x_i=1, \quad \sum_i x_iS_i=0 \quad (2)$$

となることは容易にわかる。

3. IKL-ALCHEMI 法の原理⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾

通常のアルケミ法 (ALCHEMI: Atom Location by Channel-

図 1 $L1_0$ 型規則構造。

ling Enhanced Microanalysis) に関してはこれまでに多くの解説⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾があるので詳細はそれらに譲り、ここではその概略を述べるに留める。

簡単のため、 $L1_0$ や B2 構造のように α, β -副格子点のみからなり、 $(2h \ 2k \ 2l)$ 原子面が交互に配列している構造について考える。このような構造では α, β -副格子点の数は等しいので、 $y_\alpha=y_\beta=1/2$ である。規則格子反射である hkl 反射が強く励起される条件(動力学的回折条件あるいはチャネリング条件)では、入射電子線は結晶内でそれぞれの原子面付近に最大強度を持つような 2 種類のブロッホ波に分かれる。この現象は 1 次元に並んだ原子面で起きるので「面チャネリング」とも呼ばれる。あるいは試料結晶の晶帯軸から電子線を入射すると、電子線は晶帯軸に平行な原子コラムに沿って流れようとする。これは「軸チャネリング」と呼ばれる。電子線は原子面(あるいはコラム)に沿って通過するとき、その原子面(コラム)にある原子を励起して特性 X 線を発生させる。この X 線をエネルギー分散型固体検出器 (EDS あるいは EDX) で計測する。このときの i -原子種からの特性 X 線の強度 N_i は、原子面(コラム)にある i -原子種の数(すなわち副格子点上での濃度 C_{ip})とその原子面(コラム)上の電子線の平均強度 I_p に比例すると近似すれば、

$$N_i=K_i(c_{i\alpha}I_\alpha+c_{i\beta}I_\beta)/2 \\ =K_ix_i\{(1+S_i)I_\alpha+(1-S_i)I_\beta\}/2 \quad (3)$$

と表せる。ただし、 K_i は実効 X 線発生効率であり、試料による吸収の効果などのいろいろなファクターを含めている。より厳密な結果を得るには、電子の非局在の影響⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾を考慮する必要がある。特に、試料が軽元素を含む場合や軸チャネリングの条件ではその影響が多いとされている。

面チャネリングの場合、 hkl 反射が完全に回折条件を満足している場合は $I_\alpha=I_\beta$ となるが、少しずつと一方が相対的に強くなる。理論的にはどちらにずらしても I_α と I_β の大小関係が逆転するだけであるが、実際には例えば Cu-Au 系合金の場合、 hkl 逆格子点がエバルト球内に入るように、すなわち励起誤差が $s_g>0$ となるように傾けた方が良い結果が得られるようである。この原因はまだ明らかでないが、 $s_g<0$ では電子線は Au 原子面に多く集まるようになるので、吸収の影響によるものと思われる。

上記のような特定のブロッホ波が励起しないような条件(擬運動学的回折条件あるいは非チャネリング条件)、すなわち特に強く励起される反射が出ないような場合では、入射電子線は試料結晶内をほぼ均一に透過すると考えると $I_\alpha^{(n)}=I_\beta^{(n)}=I^{(n)}$ と近似できる。その場合の特性 X 線の強度は

$$N_i^{(n)}=K_i(c_{i\alpha}+c_{i\beta})I^{(n)}/2=K_ix_iI^{(n)} \quad (4)$$

となる。ただし、 K_i の値は回折条件によっては変化しないと仮定した。試料の同一箇所ではチャネリング条件と非チャネリング条件のもとで測定した強度の比をとると

$$R_i=N_i/N_i^{(n)} \\ =\{S_i(I_\alpha-I_\beta)+(I_\alpha+I_\beta)\}/2I^{(n)} \quad (5)$$

となる。合金試料に含まれる原子種のうち適当なもの(j とする)を選んで、それとの差をとると、

$$R_i - R_j = (S_i - S_j)(I_\alpha - I_\beta)/2I^{(u)} \\ = (S_i - S_j)M \quad (6)$$

とおくことができる。ここで、 M はチャネリングの程度を表すパラメーターと見なすことができる。さらに式(2)を利用すると、式(6)から容易に

$$\sum_k x_k(R_k - R_j) = -S_j M = M_j \\ S_i/S_j = 1 - (R_i - R_j)/M_j \quad (7)$$

を得る。 x_i と R_i ($i=1\sim n$)は実験で得られる量であるので、 S_i/S_j が求められる。式(7)からわかるように、 S_j と M の両方が大きな数値をとる方が精度的に有利である。そのためには、 j -原子種としてはなるべく濃度が高く、しかも規則化の傾向が強い成分をえらび、 M_j が大きくなるようなデータを採用する方がよい。

アルケミ実験では通常 M の絶対値は求められず、直接得られるのは S_i/S_j である。そのため、 S_i の値を決めるには何らかの方法で j -原子種の副格子の占有確率を規定する必要がある。通常アルケミ法の解析方法では、 j -原子種は特定の副格子点の方を占有している、あるいは添加元素は主要成分に比べて量は少ない、などの仮定がなされる。しかし、他の実験手段によって S_j に関する情報が得られれば、そのような仮定や近似を全くおこななくとも S_i の値を決定することができる。

ここで考えている構造では2種類の副格子が同数あるので、規則格子反射の1原子あたりの結晶構造因子は、

$$F(hkl) = \sum_i x_i S_i f_i(hkl) T_i(hkl) \quad (8)$$

と表される。 $f_i(hkl)$ は原子散乱因子、 $T_i(hkl)$ は温度因子である。式(8)は容易に

$$F(hkl) = \sum_i \{x_i (S_i/S_j) f_i(hkl) T_i(hkl)\} S_j \quad (9)$$

と書き直せる。すなわち、規則格子反射の構造因子の値がわかれば、それとアルケミ実験の結果とを併せることにより S_i の値を決めることができる。

結晶構造因子の決定法にはいくつかあるが、アルケミ実験と同時に進めること、多くの試料に応用できることなどを考慮すると、いわゆる菊池線交差(IKL: Intersecting Kikuchi-Line)法が有利である。収束させた電子ビームを結晶試料に入射すると回折斑点は拡がってディスク状になる。回折条件をちょうど満足した方向に電子は強い反射を起こすので、回折ディスク内には「線」として観察される。これも菊池線と呼ぶ習慣があるが、線源は試料の外にあるので、X線回折の擬コッセル線に対応する。この「菊池線」が交差する方向に進む電子線は両方の回折条件を同時に満足していることになる。高次の反射と低次の反射による菊池線が交差するところで、高次の菊池線は動力学的回折効果により分裂する。その分裂幅は低次の反射の構造因子の値にほぼ比例することが

知られている。実際には他にも多くの反射が励起するので、多波動力学的回折理論に基づく解析を行うことにより分裂幅から構造因子の値を求めることになる。低次反射として規則格子反射を選べば $F(hkl)$ の値を得ることができる。すなわち、アルケミ法の実験で得た (S_i/S_j) の値を用いて規則格子反射の構造因子を式(9)で表し、通常の固有値法⁽¹¹⁾⁽¹²⁾で菊池線の電子線強度分布を計算して、実験で得られた分裂幅を再現するように S_j の値を決める。これがIKL-ALCHEMI法の原理である。

4. 応 用 例

(1) Cu-Au-Pd 合金の規則化過程

Cuが50原子%に近い組成を持つ合金は高温で不規則fcc相、低温域ではL1₀(CuAu)型規則相となる。L1₀構造は既に図1に示した。L1₀構造の空間格子(ブラベ格子)は α -副格子点と β -副格子点を1つずつ含んだ単純正方格子であるが、便宜上ここでは、結晶格子として基本となる面心格子を採用した。図1を見るとわかるように、L1₀構造は α -副格子点からなる原子面と β -副格子点からなる原子面が交互に(001)あるいは(110)に平行に積層している。面チャネリングの場合、励起する反射は $hkl=001$ と110のどちらでも良いが、実際には hkl 規則格子反射以外の反射の影響がなるべく少なくなるように回折斑点間の距離が長い $hkl=110$ の方を選んだ方が有利である。また、加速電圧も同じ理由で160 kV程度に下げた方が良い結果を得る場合が多い。

図2は、573 Kで十分に焼鈍してL1₀に規則化させた

図2 アルケミ法による結果の例。

Cu₅₀Au₂₅Pd₂₅ 合金についてアルケミ法で得た結果⁽²⁾の一例で、規則度の比(S_{Cu}/S_{Au} , S_{Pd}/S_{Au})の値をチャネリングの度合いのパラメーター M_j ($j=Au$) に対してプロットしたものである。 S_i/S_j の値は M_j によらずほぼ一定の値となっているが、これは式(7)がよく成り立っていることを示している。しかし、図2をよく見ると、 S_i/S_j の値は M_j が大きいと幾分小さくなるような傾向が認められるが、この原因はまだよくわかっていない。それぞれの規則度の比の値が $S_{Pd}/S_{Au} > 0$, $S_{Cu}/S_{Au} < 0$ となっているが、これは Pd は Au と同じ副格子点を、Cu は Au とは異なる副格子点を優先的に占有していることを表している。すなわち、Pd と Au が α -副格子点を占めるとすると、Cu は β -副格子点を占めていることになる。

図3は、不規則領域から焼入れた Cu₅₀Au₂₅Pd₂₅, Cu₄₅Au₃₀Pd₂₅ 合金における規則度 S_i の焼鈍に伴う経時変化⁽²⁾を示したものである。Cu₅₀Au₂₅Pd₂₅ 合金では各構成原子種の規則度は $|S_i| = 1$ に向かって単調に増加している。これは、合金組成が50原子%Cuなので、Au と Pd が α -副格子点を、Cu が β -副格子点を過不足なく占有することができるためである。その意味では、この組成は化学量論組成といえる。ここで特徴的なことは、 $|S_{Cu}|$ に比較して S_{Au} は焼鈍初期には大きな値を持つが後期では逆転すること、 S_{Pd} はこれとは逆の挙動を示すことである。これらの現象は Au-Cu

間より Pd-Cu 間の方が規則化傾向が強いが、Pd 原子の拡散速度が遅いことが原因である。この特徴は非化学量論組成である Cu₄₅Au₃₀Pd₂₅ 合金ではさらに顕著に現れる。すなわち、 S_{Au} は焼鈍初期にはある程度の値を持っているが、焼鈍後期には S_{Pd} の増加により減少し始めている。これは焼鈍後期に Pd 原子が α -副格子点を優先的に占めるようになるため、既に占有していた Au 原子の一部が β -副格子点に追いやられた結果である。

前にも述べたように2元合金規則状態は単一の規則度で表されるので、規則(あるいは不規則)化過程は、途中で組成が変化しなければ、変態速度が問題となるだけで、その経路は1つしかない。ところが3元以上になると最終状態に到達する経路はいくつもあり得る。どのような経路を辿るかは、上に述べたように規則化エネルギーや拡散速度あるいは原子の位置交換機構などにも依存するので、規則-不規則変態を理解する上できわめて重要な問題といえる。

(2) Cu-Au-Pd 合金の相分解を伴う規則化過程

4. (1)で紹介した合金は、均一規則化の途中で規則相の組成は変化しない例である。すなわち、合金組成 x_i は既知の変数と見なして解析を進めることができた。しかし、相分解を伴う場合は x_i も未知変数として取り扱う必要がある。ところが、アルケミ実験での非チャネリング条件による計測(式(4))は通常のEDX分析に他ならない。このとき精度よく合金組成を分析してその値を用いれば、これまでと全く同様にIKL-ALCHEMI法を応用することができる。図4はCu₃₇Au₄₈Pd₁₅合金における673 Kでの焼鈍に伴う局所領域の合金組成と規則度の変化を示したものである⁽¹³⁾。この合金は高温から焼き入れた場合は不規則状態であるが、この焼鈍温度での平衡状態はA1(不規則fcc相)+L1₀の2相共存である。焼鈍初期に S_{Au} と $|S_{Cu}|$ は急速に増加している。 S_{Pd} はこれらに比較すると増加量はわずかである。その後、 S_{Pd} が急増するが、その期間には $|S_{Cu}|$ の変化は小さく、 S_{Au} は減少している。すなわち、Cu-Auの規則化がまず先行し、次にPdがAuを置き換えるようにしてCu-Pd間の規則化が進行する様子がわかる。このような規則化過程は均一規則化合金で見られたものと同じである。重要な点は、相分解の進行は合金がこのように規則化した後に認められることである。この結果は、規則化することが相分解の駆動力になっていることを示唆しており、相変態過程のキネティクスを議論する上で重要な情報である。

5. おわりに

本稿では、IKLとALCHEMIを併用して多成分規則合金の長範囲規則度を求める手法について概説するとともに、CuAuPd合金の規則化過程に応用した例を紹介した。IKL-ALCHEMIは、実験装置としてEDXを装置した透過電子

図3 規則度の経時変化.

図4 組成と規則度の経時変化.

顕微鏡のみを使用するため、通常規模の研究室で日常的に活用できるという大きな利点がある。また、通常の電子顕微鏡機能と組合せた多角的な検討や、多相に分離した不均質系にも応用が可能であるという特徴を有しており、多成分系規則合金の構造解析において有効な手法として活用できる。原理的には本解析方法は成分数や結晶構造に依存しておらず広い応用が期待できる。しかしながら、実際には測定精度からその範囲は制限されるであろう。本研究で結晶構造因子の測定に用いた IKL 法は非系統列反射を励起する回折条件下で行うので、比較的多くの回折波を解析に考慮する必要がある。最近、エネルギーフィルターを装着した電子顕微鏡が開発さ

れ、またイメージングプレートやスロースキャン CCD カメラのような、写真法と比べて格段に広いダイナミックレンジと優れた線形応答特性を有する新しい画像記録媒体が実用化されており、これらの組合せにより収束電子回折の散乱電子強度を直接測定して結晶構造因子を求める試みがなされている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。温度因子や吸収係数などが十分な精度で求められているならば、この方法では解析に必要な回折波を少なくできるので、複雑な結晶構造の場合は IKL に代わって後者の手法で結晶構造因子を測定してみるのもよいかもしれない。

合金の規則化は非常に古くから研究されている古典的な問題であるにもかかわらず、3 元以上の多成分系の挙動に関する実験的な検討は非常に遅れている。本研究では Cu-Au-Pd 系の規則化経路を明らかにしたが、多成分系独特のこの問題について実験的に解明した例は他に見あたらない。今後の研究の発展が期待される。

本研究の一部は、平成 5, 6 年度文部省科学研究費補助金重点領域研究「金属間化合物」(05223228, 06215223) によった。

文 献

- (1) S. Matsumura, T. Morimura and K. Oki: Mater. Trans. JIM, **32**(1991), 905.
- (2) S. Matsumura, T. Furuse and K. Oki: *Diffusion in Ordered Alloys*, Ed. B. Fultz, R. W. Cahn and D. Gupta, TMS, (1993), p. 137.
- (3) 松村 晶: 日本結晶学会誌, **35**(1993), 382.
- (4) Z. Horita, S. Matsumura and T. Baba: Ultramicroscopy, **58**(1995), 327.
- (5) 進藤大輔: 日本結晶学会誌, **29**(1987), 301.
- (6) 進藤大輔: 日本金属学会会報, **29**(1990), 511.
- (7) 進藤大輔: 電子顕微鏡, **25**(1990), 11.
- (8) 唯木次男, 中田芳幸: 電子顕微鏡, **30**(1995), 13.
- (9) L. J. Allen, T. W. Josefson and C. J. Rossouw: Ultramicroscopy, **55**(1994), 258.
- (10) Z. Horita, H. Kuninaka, T. Sano, M. Nemoto and J. C. H. Spence: Philos. Mag., **67**(1993), 425.
- (11) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson and D. W. Pashley: *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Butterworths, (1965), p. 276.
- (12) 諸住正太郎他(訳): 透過電子顕微鏡法, コロナ社, (1974), p. 318.
- (13) N. Kuwano, S. Matsumura, T. Furuse and K. Oki: J. Electr. Microsc., **45**(1996), 93.
- (14) C. Deininger, G. Necker and J. Mayer: Ultramicroscopy, **54**(1994), 15.
- (15) C. Deininger, J. Mayer and M. Ruhle: Optik, **99**(1995), 135.