

アルミニウム合金のG.P.ゾーンの AP-FIMによる研究

勲はエ平野賢一,院(現パナソニック)・宝野和博,院・佐藤哲朗
東大物性研・桜井利夫,院・橋詰富博,院・長谷川幸雄.

〈序〉

Al-Cu合金中のG.P.ゾーンの構造に関する従来の代表的な研究の結果を表.1に示す。これらを含め様々な手段で数多くの研究が成されてきたが、G.P.ゾーンの詳細な構造・組成は未だに明らかになっていない。

Al-Cu合金中のG.P.ゾーンのモデルとして現在最も広く受け入れられているのはGeroldのモデル[1]であろう。これは、G.P.ゾーンは{100}面上にCu原子が100%の濃度で集合した母相に整合な単層のクラスターであり、G.P.ゾーンに隣接する母相のAl原子面はG.P.ゾーン側へ湾曲しているというものである。ただしこのモデルは全面的に支持されているわけではない。このモデルのうち{100}面にCu原子が集合するということ、及び、母相のAl原子面はG.P.ゾーン側へ湾曲しているということ(定量的なことに関しては異論がある。例えば[2],[3])の2点は正しいとされている。しかしG.P.ゾーンの厚さやCu濃度については、同じ実験手段を用いた研究者間でも意見が分かれたままである。

極めて微小なG.P.ゾーンの構造や組成を決定するに際して、従来の実験手段を用いた場合、データの解析や像の解釈が困難であった。これに対してアトム・プローブフィールド・イオン顕微鏡(AP-FIM)は原理的には容易に個々の原子の観察・同定が可能であるため、微小領域の定量的な研究には現在最も適した実験手段であると考えられる。本研究はAP-FIMを用いてAl-Cu合金中のG.P.ゾーンを分析し、その構造・組成を決定しようと試みたものである。

表.1 従来の代表的な研究

X-ray	Electron Microscope	FIM
Gerold		
Toman		
Doi		
James and Liedl		
Guillot et al.	Phillips	
	Yoshida et al.	
Fontaine et al.		
Auvray et al.	Sato et al.	
	Yoshida et al.	Abe et al.
		Mori et al.
Lengeler and Eisenberger		
Matsubara and Cohen		
		Hono et al.

〈実験方法〉

試料はAl-1.7at%Cu合金を直径0.3mmのワイヤーに線引きし、540℃で溶体化処理後、130℃で1000min時効したものである。これを電解研磨により先端を鋭くして(これをtipと呼ぶ)観察及び分析を行なった。

本研究で使用したAP-FIMは図1の構造を有するもので、これについては他の論文[4]に詳しく述べられているので、ここでは簡単に原理のみを述べる。tipから10~20cm離れた位置にイオン像観察用スクリーンがあり、鏡で反射された像を観察しながらtipを回転させ、鏡の中央にあるprobe-holeと呼ばれる穴に分析したい領域を合わせる。tipに常時かかっている電圧(V_{DC})に加え電圧パルス(V_{PULSE})をかけると、瞬間的にtip表面の原子がイオンとなって飛び出す(これを電界蒸発と呼ぶ)。電界蒸発したイオンのうちprobe-holeを通り抜けたものだけが飛行を続ける。tipにかけられた電圧パルスは同時にタイマーをスタートさせているので、電界蒸発したイオンが検出器に到着するまでの飛行時間がわかる。これよりイオンの質量-電荷の比を求めることができ、原子の同定ができる。

分析は、 10^{-8} Torr Ne中で、tip温度: 30 K, evaporation rate: 5×10^{-4} Ion/pulse, pulse ratio (V_{PULSE}/V_{DC}): 0.5で行なった。evaporation rateを遅くしたのは検出器へのイオンの同時到着を避けるためであり、pulse ratioを大きくしたのはAlの優先蒸発を防ぐためである。

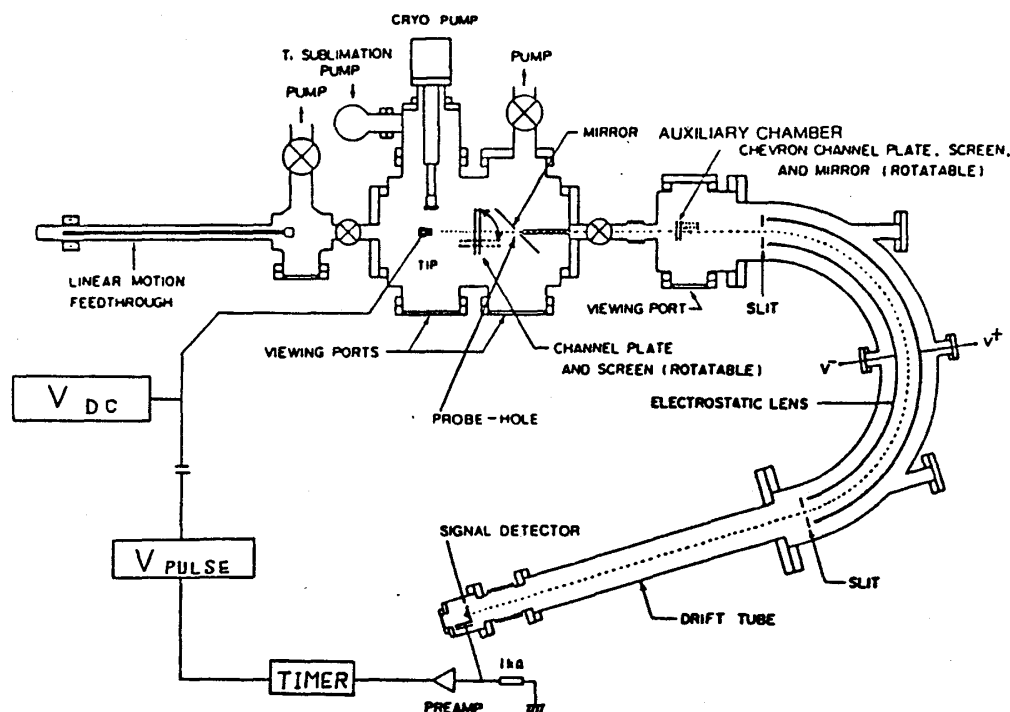


図1 AP-FIMの様式図[4]

〈結果〉

図.2に示すように、G.P.ゾーンが(001)面上に現れたところでプローブ・ホールを(001)面に合わせて分析した。プローブ・ホールはG.P.ゾーンで完全に覆われているので、母相とG.P.ゾーンとを同時に分析するということはしていない。

図.3は検出されたイオンのヒストグラムである。Alは1価及び2価のイオンとして検出され、Cuは1価のイオン及び1価の水素化物イオンとして大部分が検出された。このようにAlとCuは完全に分離して検出することができる。

図.4は試料にかけたパルスの累積数に対して、検出されたイオンの累積数を検出された順にプロットしたものである。1原子層の(001)面からプローブ・ホールに入るイオンの個数は、初めは20個程度であり、電圧の上昇に伴い30個程度に増加した。検出されたイオンは図.4のように各原子面に分けられ、それぞれの原子面のCu濃度は図.5のように決定される。このG.P.ゾーンは4層の厚さを持ち、その平均Cu濃度はおよそ27at%であった。

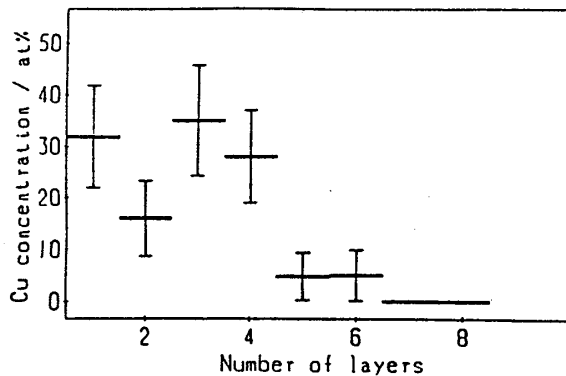


図.5 G.P.ゾーンのCu濃度

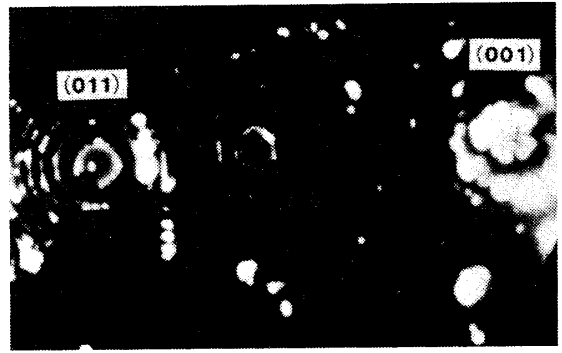


図.2 (001)面上のG.P.ゾーンのFIM像

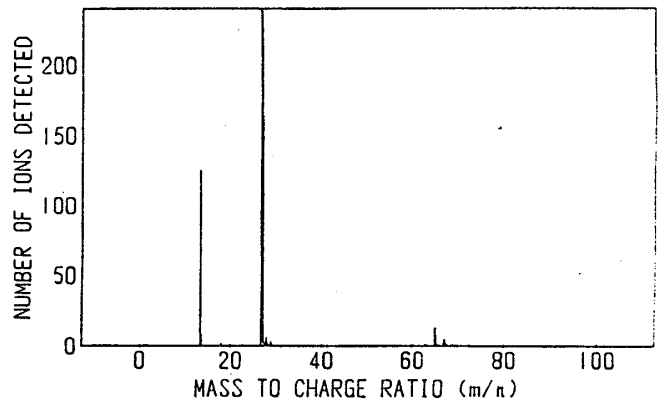


図.3 検出されたイオンのヒストグラム

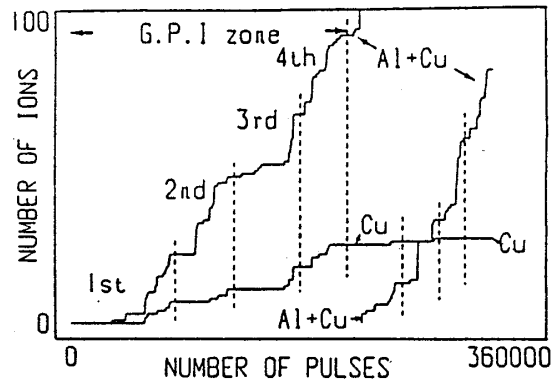


図.4 検出されたイオンをかけたパルスの順にプロットしたもの

(縦の点線にはさまれた部分が1原子面に相当する)

このG.P.ゾーンを分析し終った後も、そのまま分析を続けた。図6は検出された全イオンの累積数に対して、検出されたCuイオンの累積数を検出された順にプロットしたものである。最初に急な傾斜の領域(A)があり、これはG.P.ゾーンに相当する。次に比較的緩やかな傾斜の領域(B)が現れ、その次に非常に緩やかな傾斜の領域(C)が現れ、最後に領域(B)とほぼ同じ傾斜の領域(D)が現れた。領域(C)は母相に相当する。ここで得られたCu濃度($0.75 \pm 0.2 \text{ at.\% Cu}$)は、G.P.ゾーンのsolvus組成についての過去の研究結果(例えば[5])とほぼ一致している。

また領域(B)及び(D)は分析した(001)面に垂直なG.P.ゾーンに相当すると思われる。この場合G.P.ゾーンと母相とを同時に分析しているため、領域(B)・(D)の平均Cu濃度はそれぞれ $3.8 \cdot 2.5 \text{ at.\% Cu}$ と低い値になっている。

他にいくつかのG.P.ゾーンを分析した結果、多少の差はあったがいずれも $25 \sim 45 \text{ at.\% Cu}$ の範囲に入り、これらの平均は $35 \text{ at.\% Cu}$ であった。

本研究で得られたG.P.ゾーンのCu濃度は、一般に受け入れられている値よりもかなり低い。しかしJamesとLiedlの研究[6]のように本研究に近い結論を得ているものもある。Al-Cu合金の平衡相である θ 相の組成は $33 \text{ at.\% Cu}$ であり、 θ 相へ連続的に移行する非平衡相 θ' 相は θ 相と同じ組成である。G.P.ゾーンが θ' 相を経て θ 相へ移行するかどうかは明らかでないが、G.P.ゾーンの組成が平衡相である θ 相の組成 $33 \text{ at.\% Cu}$ に近いことは不合理とは考えられない。

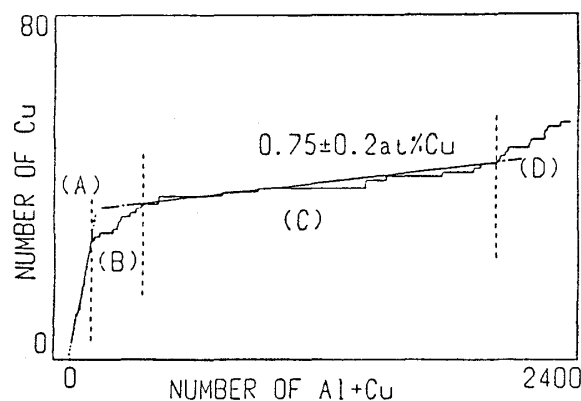


図6 検出された全イオンの累積数に対し、検出されたCuイオンの累積数を検出された順にプロットしたもの
(図4～5よりも広い領域を示している)

参考文献

- [1] V.Gerold:Z.Metallkd.45(1954)599
- [2] V.A.Pillips:Acta Met.21(1973)219
- [3] X.Auvray,P.Georgopoulos and J.B.Cohen:Acta Met.(1981)1061
- [4] T.Sakurai,T.Hashizume and A.Jimbo:Appl.Phys.Letts.44(1984)38
- [5] F.Nakamura,N.Matsumoto,K.Furukawa and J.Takamura:Phil.Mag.36(1977)1355
- [6] D.R.James and G.L.Liedl:Acta Crystallogr.18(1965)678