

Ni単結晶の {100} 面上に電着して得たCr膜の構造

浦尾亮一*、野上宏二**

(昭和56年9月8日受理)

Structure of Cr films electrodeposited onto {100} Ni single crystal plane

RYOICHI URAO and KOJI NOGAMI

Abstract – Cr was electrodeposited onto {100} Ni plane with Sargent electrolyte in order to investigate the effect of Ni substrates on the structure of Cr deposits and the formation of micro-twins. Some of the Cr deposits were annealed at 350 and 600°C for 1 hr. After dissolved Ni substrates in HNO₃ soln., the Cr deposit were examined by transmission electron microscope.

The Cr deposits consist of fine crystals of less than 250 Å in diameter and have precipitation strain. When the deposits annealed at 600°C, the grain growth and/or recrystallization were occurred. The Cr deposits and the annealed deposits have coherency, {100}⟨110⟩ Ni//{110}⟨111⟩ Cr, to the Ni substrates, and micro-twins were observed in some of the Cr deposits after annealed.

1. はじめに

FeにCrを電着する際、その密着性を改良するため、FeにNiまたはCuを電着し、その上にCrを電着することがしばしば行われる。この時の電着膜の性質を明らかにする一手段として金属膜の構造、組織面から検討を加える方法があると考えられる。著者等は以前Cu上にCrを電着し、下地のCuのCr膜に与える構造的影響について調べ、両者間の整合関係、整合成長にもとづく双晶の形成等について明らかにした。⁽¹⁾⁽²⁾そこで、本稿ではNi単結晶の{100}面上にサージェント液によりCrを電着し、得られたCr膜および電着後焼鈍して得たCr膜について電子顕微鏡透過観察して、下地のNiのCrに与える影響および整合成長にもとづく双晶の形成に関して調べた結果について述べる。

2. 実験方法

高周波溶解炉を用いて純度99,95%のモンドNiを

4~5×10⁻⁴ Torr以下の真空中で溶解し、ブリッジマン法によりNi単結晶を作製した。これより{100}面を有する厚さ1mmのNi板を切出し、CH₃COOH 50%、HNO₃ 30%、H₃PO₄ 10%、H₂SO₄ 10%なる組成の化学研磨液を用いて表面に生じた加工歪層を90°Cで溶解除去した後、さらにNi板中に残存する歪を取り除くため、1000°C、3hrの真空焼鈍を施した。これを0.1mm以下の厚さまで液組成C₂H₅OH 80%、HClO₄ 20%の電解研磨液を用いて電流密度48 A/dm²で電解研磨し、その片面にCr電着をした。電着液はCrO₃ 250gおよびH₂SO₄ 2.5gをH₂O 1000gに溶解して作製した。Crの電着は浴電圧3V、電流密度約44 A/dm²液温42±1°Cで10sec間行った。

以上のようにして{100}Ni面上に得たCr電着膜は35±1°Cに保ったHNO₃でNiを溶解して取り出し、水洗後乾燥し、透過型電子顕微鏡観察した。

* 茨城大学工学部金属工学科(日立市中成沢町)

** 茨城大学大学院工学研究科金属工学専攻(現、クリステンセンマイカイK.K. 千葉県夷隅郡夷隅町)

3. 実験結果および考察

3.1 $\{100\}$ Ni 面上に整合成長した Cr の電子線回折像
 サージェント液を用いて $\{100\}$ Cu 面上に Cr を電着
 すると、下地の Cu に対し、 $\{100\} \langle 110 \rangle$ Cu // $\{110\} \langle 111 \rangle$ Cr なる整合関係を有する Cr 膜が整合成長することが知られている。⁽¹⁾ Ni は Cu と同じ面立方構造を持ち、かつその格子定数は 3.5238 \AA で Cu の 3.6150 \AA ⁽⁴⁾ に対しその差は僅か -2.6% であり、さらに最短原子間距離⁽⁵⁾ は Ni の方が Cr に近いので、Cu が下地である場合と全く同じ整合関係をもって Cr は Ni 上に成長すると考えられる。

以上のことが正しいとすれば、 $\{100\}$ Ni 面上に Cr を整合成長させると、Ni と Cr の間には $\{100\} \langle 110 \rangle$ Ni // $\{110\} \langle 111 \rangle$ Cr なる整合関係が存在することになる。この時、下地の $\{100\}$ Ni 面には等価な 2 つの $\langle 110 \rangle$ 方位があり、また成長する Cr の $\{110\}$ 面にも等価な 2 つの $\langle 111 \rangle$ 方位が存在するので、Cu の場合と同様 Ni の $\{100\}$ 面上には Fig. 1 の如く 4 種の方位 A ~ D を持つ Cr の結晶が成長するであろう。このうち A, B 2 つの方位を有する結晶が Cr 膜中に存在する場合および A ~ D の全ての方位を有する結晶が存在する場合の電子線回折像を描くとそれぞれ Fig. 2 (a) および (b) のようになる。ただし、●, ○, ● および ○ はそれぞれ A, B, C および D の方位を有する結晶により回折し生じる回折斑点を、× は A, B または C, D の結晶間で 2 重回折を起し生じる 2 重回折斑点を示す。

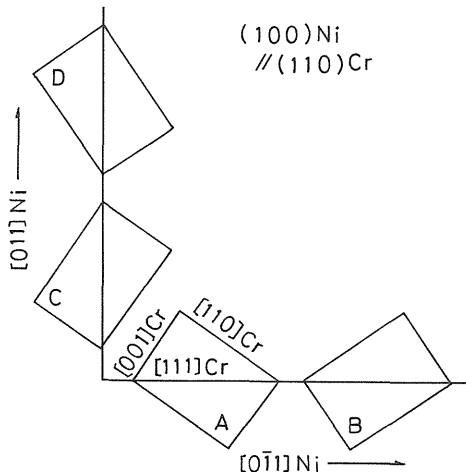


Fig. 1 Orientation relation between Ni substrate and Cr electrodeposit.

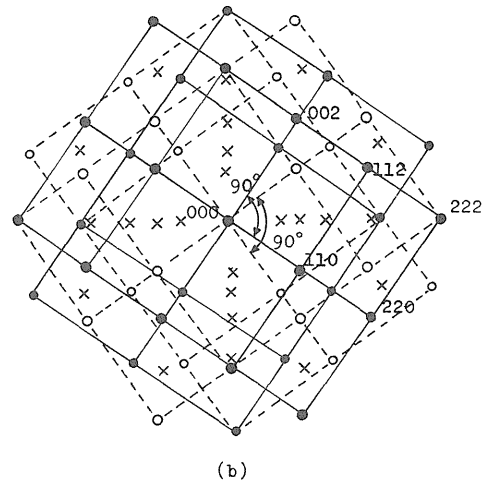
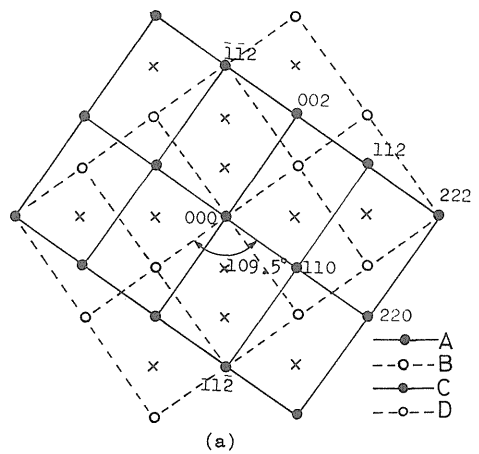


Fig. 2 Diffraction pattern from the Cr deposit with orientation A and B in Fig. 1 and superposition of the above pattern and the pattern rotated by 90° .
 (a) Diffraction pattern from the deposit with orientation A and B,
 (b) Superposition of the patterns.

3.2 電着 Cr 膜

$\{100\}$ Ni 面上に Cr を電着して得た Cr 電着膜の電子顕微鏡視野像および同視野における電子線回折像を Fig. 3 (a) および (b) に示す。(b) の回折像中、回折強度の強い斑点は Fig. 2 (a) に示した回折像と良く一致している。したがって、Fig. 1 において説明した 4 つの異なる方位を有する結晶中、A および B の 2 つの方位を持つ Cr 結晶が膜中に含まれていることがわかる。この場合、Fig. 1 に示した 4 つの方位の結晶から生じる回折像、即ち、

Fig. 2 (b)の回折像が生じなかったのはCrを電着したNi単結晶の表面が{100}面に対し多少傾いていたことに起因すると考えられる。ただし、回折強度の強い斑点の一部に弧状の伸びがあり、もしその弧の先に回折斑点があると考えると、この回折像はFig. 2(b)に類似している。Ni単結晶表面の{100}面からのずれは極く小さいと考えてよいであろう。回折像の中心にみられる小さな回折斑点の伸びは弧を持つ $(\bar{1}\bar{1}2)$ と $(11\bar{2})$ 斑点間の2重回折により生じたものとする説明がつく。

以上より、{100} Ni 面上に電着して得たCr膜中には普通Fig. 2 (b)に示した4種の方位を持つ微結晶が存在すると考えられるが、それらの結晶が正確に4つの方位を向いた結晶のみであるとすると、全ての結晶は等しく回折条件を満たしているので、結晶粒を明視野像によって識別することは困難である。そこで、暗視野像よりその粒径を調べると大きなもので約 250Å であった。したがって、Cr膜はこのような4種の方位を持つ微結晶が下地のNiに対し整合成長してできていることがわかる。ただし、回折斑点に伸びがあることから判断して、下地に対し厳密に整合成長しているわけではなく、異なる方位を持つ微結晶も多少含まれている。

3.3 350℃で焼鈍したCr膜

{100} Ni 面上にCrを電着し、350℃で1hr 焼鈍した。この温度では、Crの再結晶温度がその融点から

考えて低くても500℃以上であると推定されることおよびCrをNaCl上に蒸着した時のエピタキシャル温度が540℃以上であること⁽⁶⁾から、膜の歪はいくらか解放されているが、Cr結晶の成長または再結晶はまだおこっていないと考えられる。このことは焼鈍を施していない膜より得た回折像Fig. 3 (b)と比較しFig. 4 (b)の回折像がやや鮮鋭になってはいるが、あまり斑点化していないことから推察される。

Fig. 4 (b)の回折像は $\{100\} \langle 110 \rangle \text{Ni} // \{110\} \langle 111 \rangle \text{Cr}$ なる4方向のCr結晶が膜中に存在することを示すFig. 2 (b)の回折像と良く一致している。ただし、Fig. 4の回折像中にはA, B, CおよびDの間で生じる2重回折斑点が含まれている。そこで、Fig. 4 (a)のCr膜中にはこれら4種の方位を持つ結晶が存在する。これらの結晶は全て等しく回折条件を満足しており、明視野像ではコントラストが付きにくいので、暗視野像(c)および(d)より結晶粒径を求めると約 $50\sim 300\text{Å}$ であることがわかる。これは電着後焼鈍を施さない場合のCrの粒径とほぼ同じ値である。

先に示したFig. 1の方位AとBの間およびCとDの間は体心立方晶の $\{211\}$ 双晶が存在する方位関係にある⁽²⁾。そこで、お互いに双晶の方位関係を満足する回折斑点1および2を使用して暗視野像(c)および(d)を撮影した。暗視野像の撮影は対物絞りを移動する方法⁽⁷⁾により行ったので収差が大きく、{100} Cu 面上にCrを電着した場合⁽²⁾

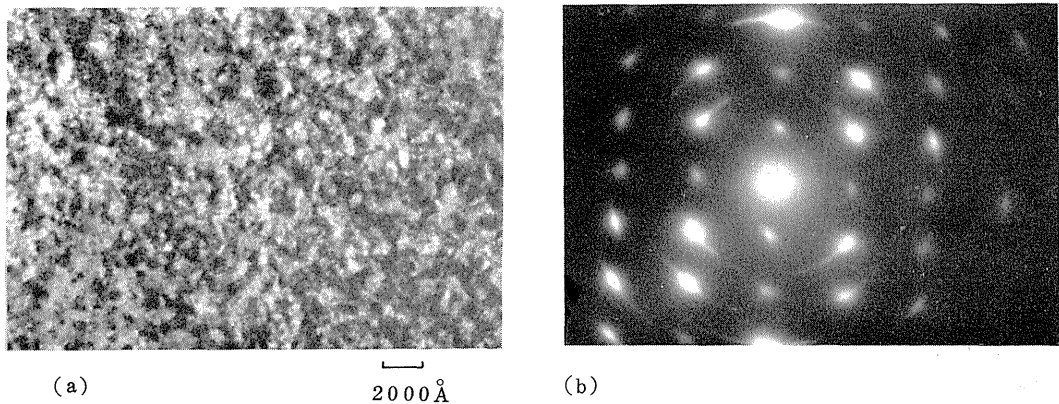


Fig. 3 Transmission electron micrograph and electron diffraction pattern of the chromium film which was electrodeposited onto {100} Ni plane.
(a) Bright field, (b) Diffraction pattern.

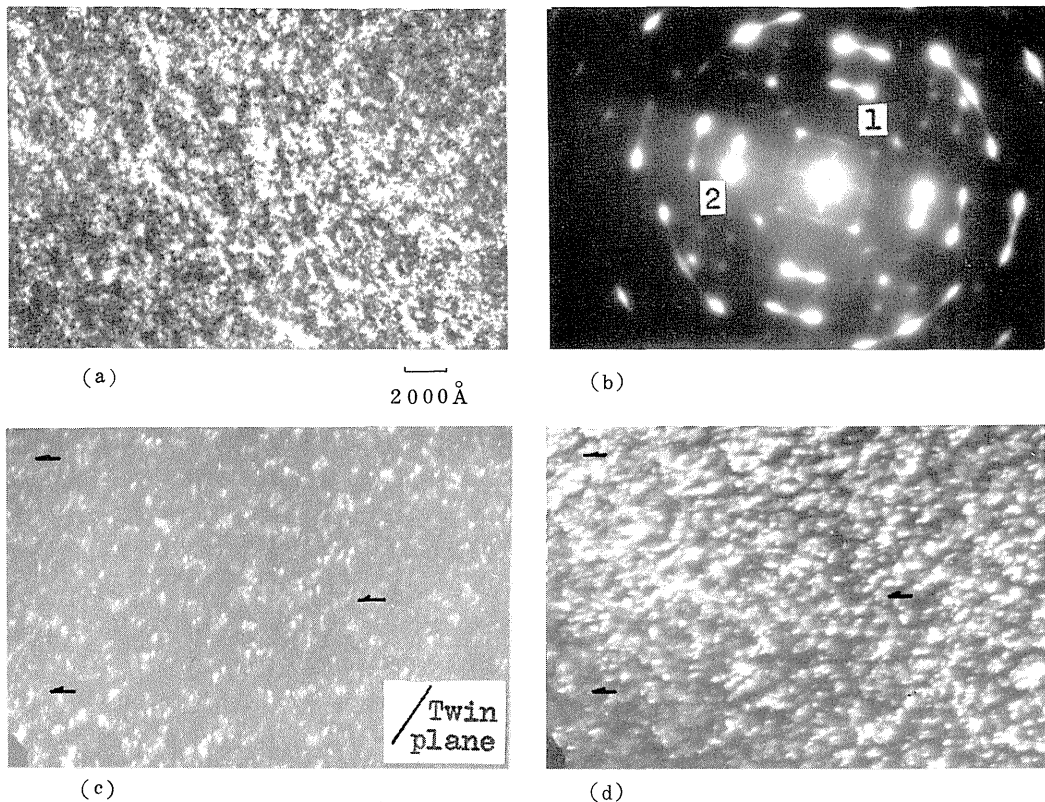


Fig. 4 Transmission electron micrographs and electron diffraction pattern of the chromium film which was annealed at 350°C for 1 hr after electrodeposited onto $\{100\}$ Ni plane. (a) Bright field, (b) Diffraction pattern, (c) Dark field, by reflection 1 in (b), (d) Dark field, by reflection 2 in (b).

のように明瞭に双晶を観察することはできなかったが、暗視野像中矢印で示した箇所には整合成長に起因すると考えられる双晶粒界が見られる。

したがって、 $\{100\}$ Ni 面上に Cr を電着後 350°C で焼鈍すると、膜は下地との間に $\{100\} <110>$ Ni // $\{110\} <111>$ Cr なる整合関係を有する径約 $50 \sim 300 \text{ \AA}$ の Cr 微結晶よりなり、膜中には整合成長に原因する $\{211\}$ 双晶が存在する。ただし、 350°C の焼鈍では膜中の結晶の粒成長および再結晶は進んでいないと推察される。

3.4 600°C で焼鈍した Cr 膜

Cr を電着後 600°C で 1 hr 焼鈍すると、Fig. 5 のように電着 Cr 膜は下地の Ni の影響を受けながら粒成長または再結晶をする。Fig. 5 (c) の暗視野像よりわかるよ

うに、粒径は $400 \sim 1000 \text{ \AA}$ となり、同方位を持つ粒同士は結合している。また、結晶粒が成長したことおよび膜の歪が解放されたことは Fig. 3 (b) および 4 (b) の回折像で、回折斑点到弧状の伸びが観察されるのに対し Fig. 5 (b) の回折像では斑点化していることよりも知られる。回折像中の強度の強い回折斑点は先に示した回折像 Fig. 2 (b) と良く一致しているので、下地の $\{100\}$ Ni 面に対し 3.1 項で示した整合関係を満足する 4 つの方位を持つ結晶が下地の影響のもとに成長したことがわかる。ただし、この場合は図中に示したように Ni の $\{100\}$ 面の回折斑点が Cr の回折斑点とともに現われている。これは下地の Ni から電着 Cr 膜を分離する時、Ni を酸に溶解し Cr 膜を取り出したが、Ni が完全に溶解されず一部残っていたため、これらの斑点が同時に回折像中に生じたものである。Ni が残った理由は焼鈍中 Cr が Ni 中に

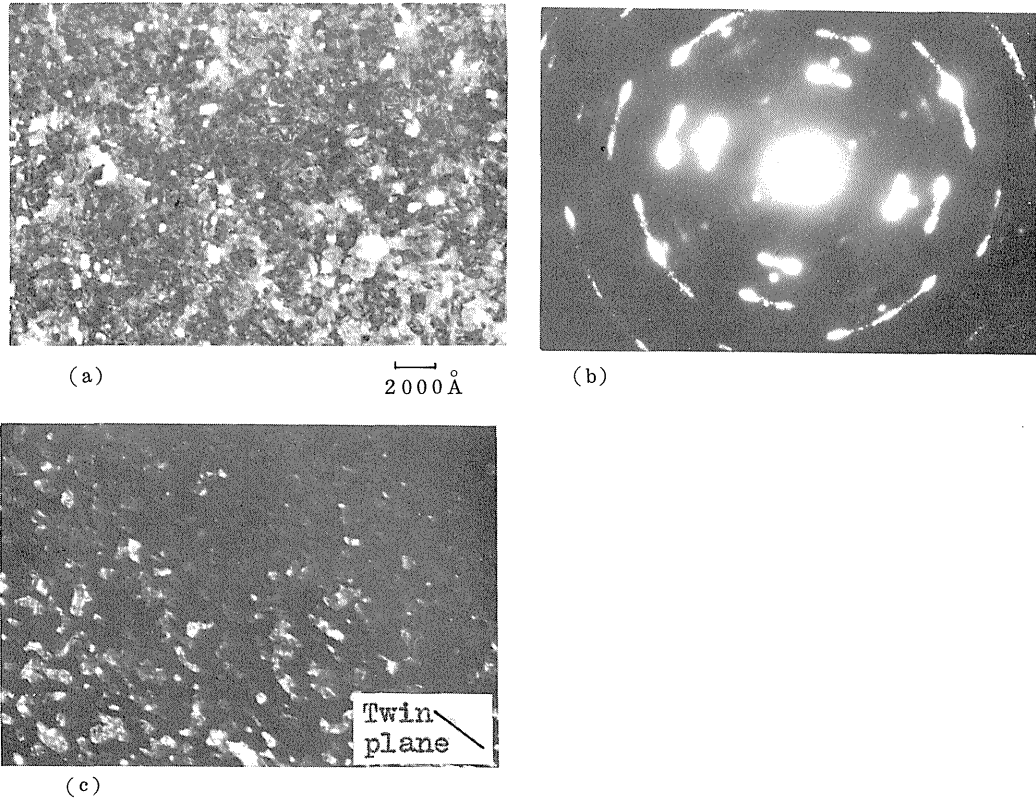


Fig. 5 Transmission electron micrographs and electron diffraction pattern of the chromium film which was annealed at 600°C for 1 hr after electrodeposited onto {100} Ni plane. (a) Bright field, (b) Diffraction pattern, (c) Dark field.

拡散しNiの溶出を遅らせたためであろう。NiとCrの回折斑点が同時に生じていることは下地に対するCrの整合関係を調べるためには好都合であり、今まで推察してきたNiとCrの間の整合関係は正しかったことを証明している。この膜中にも整合成長に起因する{211}双晶が存在する可能性があるため、暗視野法により調べたが、Cu上にCrを電着後焼鈍して得たCr膜中に見られたbccの{211}双晶のように明瞭に観察されず、さらに双晶界と思われる箇所も非常に少なかった。これは暗視野像を撮影する際対物絞りの移動により行ったことおよび双晶の最もよく形成される条件で膜が作られ処理されていなかったためであろうと考えられる。

4. むすび

サージント液を用いて{100}Ni面上にCrを電着

して得た電着Cr膜および電着後350と600°Cで1hr焼鈍して得たCr膜について電子顕微鏡観察し、次の様な結論を得た。

- (1) 電着後焼鈍していないCr電着膜は最大250Å径の微結晶よりなり膜中には大きな歪が存在する。電着後350°Cで焼鈍してもCr結晶粒はほとんど成長しないが、歪はいくらか解放されている。600°Cの焼鈍では結晶粒の成長が見られる。
- (2) Cr膜は下地のNiに対し整合成長し、その方位関係は次の様である。



- (3) Cr膜中には上記の方位関係を満足する4種の異なる方位を持つCrの結晶が存在する。これは下地の{100}Ni表面および整合成長する{110}Cr面の結晶学的対称性より説明される。
- (4) 電着後350°Cで焼鈍して得たCr膜中には整合成長

に起因すると考えられるCrの{211}双晶が観察された。600℃で焼鈍して得たCr膜中にも{211}双晶と思われる像が見られたが不明確であった。

参 考 文 献

- (1) 千早, 浦尾, 高橋: 金属表面技術, 23 (1972), 320.
- (2) R. Urao: Phys. stat. sol. (a), 40 (1977), 567.
- (3) Sargent: Trans. Amer. Electrochem. Soc., 37 (1920), 479.
- (4) Powder Diffraction File (1967, ASTM).
- (5) B. D. Cullity: 新版X線回折要論, P. 466 (1980, アグネ).
- (6) 須藤, 田村, 西澤: 金属組織学, P. 24 (1978, 丸善).
- (7) G. Thomas, M. J. Goringe: Transmission Electron Microscopy of Materials, P. 7 (1979, John Wiley & Sons).