研　究　速　報

UDC 620.187:669.715'6-156.4

液体急冷したAl-Sn合金の相分離の高分解能電顕観察

HREM Analysis of Rapidly Quenched Al-Sn Alloy

市野瀬　英　喜*・石　田　洋　一*・増　本　　健**

Hideki ICHINOSE, Yoichi ISHIDA and Takeshi MASUMOTO

1. は じ め に

電子顕微鏡はその生命である分解能の向上に最近著しいものがあり，点分離1.4Åを公称するまでになっている．このため完全結晶中の原子位置や，格子欠陥の構造をかなり忠実に再現することができるようになった．X線回折法では不可能であった複雑な規則構造[1),2)]の決定も行われている．我々も結晶粒界の粒界原子配列についてかなりの成果を得ている.[3)~6)] 非晶質合金においてもX線ではとらえにくい内部構造があることも報告した.[6)~8)] 金属組織学に新しい時代が訪れつつあるといえよう．今回はAl-Sn合金を液体急冷して生ずる極めて微細な組織の相分離をとりあげた．

2. 試料および実験方法

99.999%の純度のアルミニウムに同じ純度の錫を5%混ぜて溶解し母合金とした．これを東北大学金研，増本研究室の片ロール液体急冷装置で液体急冷しリボン状の試料を得た．試料の厚さは50μm，幅5mm程度である．このリボン状試料を過塩素酸，エチルアルコール溶液中で電解研磨し電顕観察用の試料とした．

観察に使用した電子顕微鏡は東北大学百万ボルト電顕室のJEM-1000超高圧高分解能電子顕微鏡（C_s=11mm, C_c=5mm）である．使用条件は，加速電圧1000kV，ビームの開き角5×10^{-4} rad.で対物絞りは像に悪影響を及ぼす場合がある[9)]ので使用していない．微小領域回折装置は東大総合試験所のJEM-1250超高圧電子顕微鏡のものを使用した．通常倍率の写真撮影も同様である．

3. 結果および考察

本試料は平均粒径が数μmの微粒組織である．粒内には直径10nm～100nmの錫が球状に析出している．錫は粒界にも析出しているが，粒界に析出した錫は粒内のものと違い回転楕円体状である．また粒界三重点にも多く析出が見られ，この場合析出物の形状は三角錘状である（写真1）．本合金系では試料中のほとんどの錫が析出するであろうことは状態図から容易に予想されることであり超急冷操作は固溶度に特別な変化を与えてはいないようである．しかし以下に述べるように全く影響が無いわけではない．

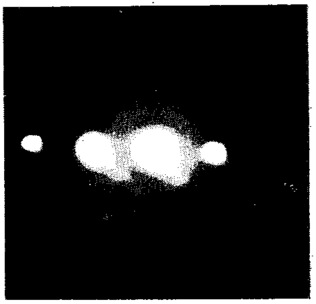
写真1　液体急冷したAl-5% Sn合金の組織．粒内に球状の析出相，粒界には楕円状の，粒界三重点には三角形に見える析出相がある．

3-1　粒内球状析出物

粒内に見られる球状析出物を微少領域回折装置によって回折パターンを取ってみると，回折パターンは母相のアルミニュームと析出した錫とによるものが重なっただけのものと，その上に非晶質の回折パターンに良く似たハローパターンが重畳しているものとの2種類に大別される．（写真2（a），（b））そのうち，ハローパターンが見られない場合の一例が写真3である．ここでは母相のアルミニュームの{200}面とβ-Snの{200}面とが平行になっており球状析出物においてもエピタキシーが存在することを示している．しかし球状析出物の全てについてこのようなエピタキシーが存在しているわけではなく，写真4に見られるように0～数度のズレが見られる場合もある．後者の場合，モアレ模様が現れるために低倍率の観察でその存在を識別できるが，それによれば析出相全体に対する割合は多くはないようである．これらの析出相の囲りでは母相の格子定数がわずかに増大しており（～1.8%）これは錫の固溶によるものと思われる．また格子のミスマッチングに起因すると見られる転位が風鈴のひものように伸びている様子も観察されている．

* 東京大学生産技術研究所　第4部
** 東北大学金属材料研究所

(a)



(b)

写真2　粒内析出物の微小領域回折パターン，(a) Al のと β-Sn のとが重っている．(b) Al,β-Sn に加えて非晶質によるとみられるハローパターンが現れている．

写真3　球状析出物 β-Sn と Al マトリックスとの界面 Al(200)∥β-Sn(200) になっている．

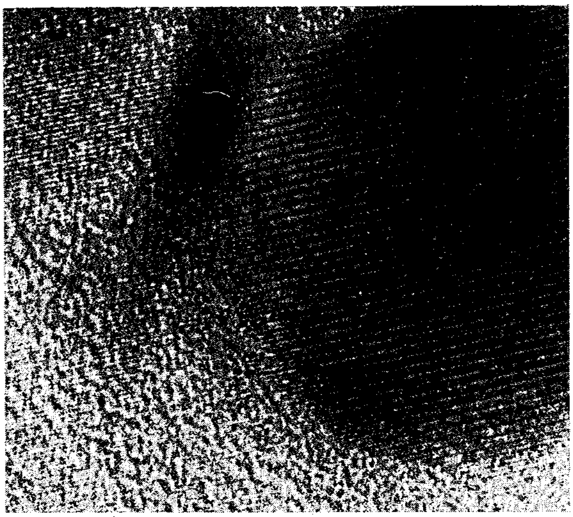


写真4　球状析出物 (β-Sn) と Al マトリックスとの方位が 1～2度ズレている．Al(220)∥β-Sn(200)

しかし，この転位も全ての場合に観察されるわけではない．おそらく，なんらかの原因で錫の母相中の濃度が場所によって異なっており，これが格子定数の調整をしているものと推察される．

回折パターンにリングハローが重畳して現れるような析出相の高分解能観察結果は，これらとは幾分様子が異なっている．この析出相は写真5に見られるように3層より成っている．最も内側の黒い球は β-Sn である．(写真6)そのすぐ外側は 10～20 原子列のサイズの微結晶が集合した層になっている．この層が実際に β-Sn 球を取り囲んでいることは写真7(a),(b)から明らかである．写直7(a)に見られる小さなモアレ模様は内側の β-Sn 球とその外側の微結晶のうち β-Sn に対してわずかに角度のズレたものによって作られたものである．写真7(b)では β-Sn 球の格子像が良く見えないが周囲を微結晶が囲んでいる様子は良くうかがえる．これらの微結晶がどの物質のものであるかというのは興味のもたれるところであるが，これを調べたのが表1である．これから解るようにこの微結晶群にはアルミニウムの結晶は含まれていない．皆，錫のそれである．その錫も本来ならば室温で安定な β-Sn が現れそうであるが実際には β-Sn の格子定数には当てはまらないものが多く含まれている．それらの多くは高温での安定相である γ-Sn であり，低温での安定相である α-Sn も混じっている．超急冷試料であることから γ 相が出現することについては可能性が考えられるが，α 相についてはなぜ現れるのか今のところわからない．いずれにせよ超急冷によって非平衡相が得られるのは興味深い．さらにこのタイプの析出相

の特徴は最も外側にアモルファスの層をもっていることである．析出相の最も外側の層（写真5）がそうである．回折パターンに見られたリングハローはこの層とその内側の微結晶層によって作られたものであろう．もともとアモルファス試料を作るための装置で液体急冷された試料であるから非晶質が現れるのは不思議ではないが，おそらく組成が非晶質の最も形成されやすい共晶組成に非常に近いか共晶組成そのものであった領域がこのような非晶質層となったものと考えられる．β-Sn 球の中心から最も離れてアルミニウムに接している領域が非晶質層となっていることがそれを示唆している．このことを確かめるには1 nm ていどの広さを元素分析できる手段が

写真5　ハローパターンが重畳して現れる析出相の拡大写真．黒い球は β-Sn，これを微結晶層が囲みさらに非晶質層がそれを囲んでアルミニウムの母相に接している．

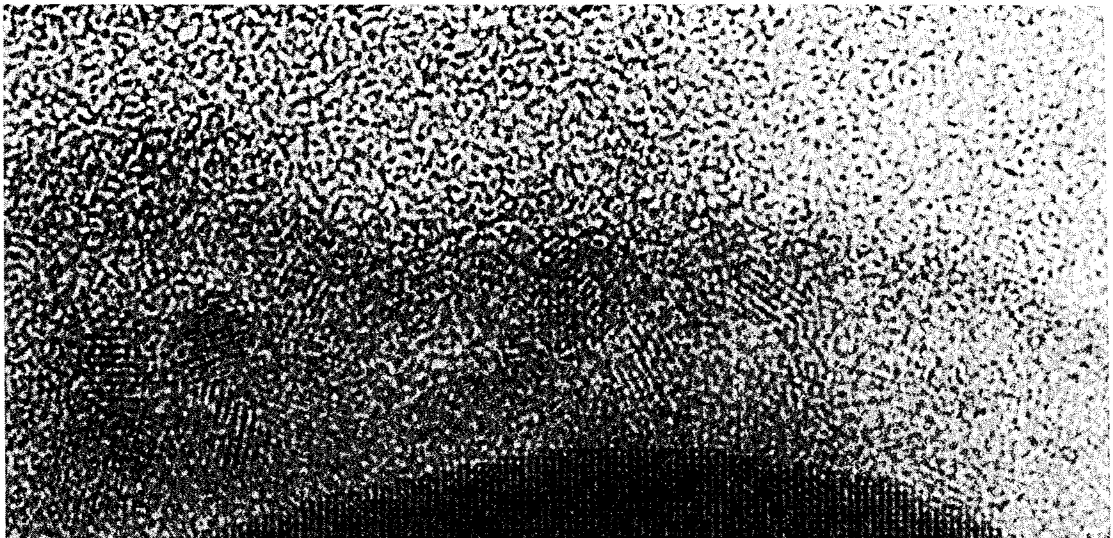
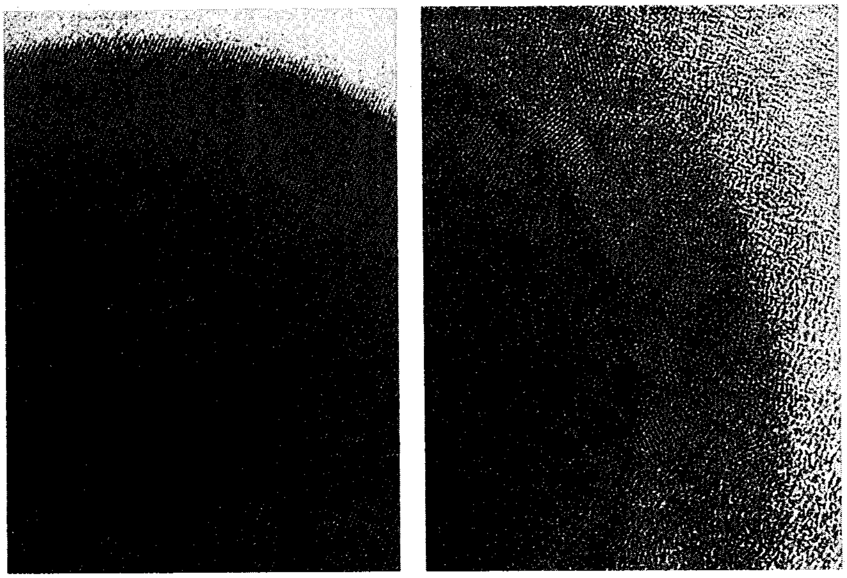


写真6　球状析出相（β-Sn）とこれを囲むふたつの層の格子像写真．β-Sn は（200）面（2.92 Å）が見えている．微結晶層の格子定数はさまざまである．



（a）β-Sn 球と微結晶とによるモアレ模様がみえる.
（b）β-Sn 球の格子像は弱いが微結晶が β-Sn 球の囲りにある様子がわかる.
写真7　三重構造の析出相の格子像写真.

表1　α,β および γ-Sn の格子定数と観察された微結晶の格子定数. ○印はSn相のいずれかに該当するもの.

alpha tin	hkl	111		220	311
	d(A)	3.751		2.294	1.956
beter tin	hkl	200		101	220
	d(A)	2.915		2.793	2.062
gamma tin	hkl	110		101	200
	d(A)	2.695		2.571	1.906
observed	°3.9	3.5	3.3	°2.9	°2.6

必要であるが，最新の高分解能分析電顕を使用すれば必ずしも不可能ではない．次の課題である．

3-2　粒界析出相

粒界や粒界三重点に現れる析出相ははじめに述べたようにサイズも大きく回転楕円形や三角錘状をしている．これらはいずれも形状によらず β-Sn である．また，その形状から予測されるように母相との間にエピタキシーをもっており，錫とアルミニュームのそれぞれの {200} 面が平行になっている．ただし，格子定数をみるとアルミウームの {200} は錫のそれに比べて約3.6% 大きい．粒内析出相に見られたような三重構造は粒界析出相には観察されていない．

4．む　す　び

金属材料のミクロ組織学を目ざす一環として今回は液体急冷した Al-Sn 合金の観察を行った，従来金属組織学の手法の主流であったX線回折法ではほとんど明らかにすることが不可能なことを高分解能電顕で可能にしたものである．X線回折法によって結晶構造を解析することがはじめて可能になったときに匹適するような研究上の節目がいま訪れつつある．

謝　　辞

電子顕微鏡の使用に際しご協力をいただいた東北大学の平林　真教授および辛島誠一教授，そして東北大学百万ボルト電顕室の太田平四郎，青柳英二両技官に謝意を表します．　(1982年2月15日受理)

参　考　文　献

1) K. Hiraga, D. Shindo and M. Hirabayashi: Electron Microscopy—1980, 4 (1980) 170.
2) K. Hiraga, D. Shindo, M. Hirabayashi, O. Terasaki, and D. Watanabe: Acta. Cryst. **B 36** (1980) 2550.
3) Y. Ishida and H. Ichinose: Proc. 5th Int. Conf. on HVEM, Kyoto (1977).
4) H. Ichinose and Y. Ishida: Proc. 9th Int. Cong. on Electron Microscopy. Toronto: 1 (1978) 412.
5) Y. Ishida, H. Ichinose and S. Tanaka: Proc. 6th Int. Conf. on HVEM, Antwerp. (1980), p. 162.
6) H. Ichinose and Y. Ishida: Phil. Mag. **43** (1981), 1253.
7) Y. Ishida, H. Ichinose, H. Kojima, and H. Kojima: Proc. 4th. Int. Cong. on Lapidly Quenched Metals.
8) Y. Ishida and H. Ichinose: Proc. Japanese—Chinese Seminar. Dailien, (1981).
9) S. R. Herd and P. Chaudhari: Phys. Stat. Sol. (a) **26** (1974), 627.