

アルミニウム結晶粒界における ^{65}Zn 拡散の粒界構造依存性 —オージェ電子オートラジオグラフと電子チャンネルングパターンによる解析—

The Effect of Grain Boundary Structure on the Diffusion of ^{65}Zn along Boundaries of Aluminium.

—An Analysis using Auger Electron Autoradiograph and Electron Channeling Pattern.—

元重 正洋*、井上 健**、石田 洋一**、加藤 正夫**

Masahiro. MOTOSHIGE, Ken. INOUE, Yoichi. ISHIDA and Masao. KATO

1. はじめに

結晶粒界における原子拡散は粒界の構造や微量不純物元素の偏析につよく影響されることが知られているが粒界に局在した微量元素の検出がむづかしく定量的解析に限界がある¹⁾。粒界構造の影響についても、これまで結晶方位関係の解析精度が限られており²⁾ 粒界転位密度の効果などを調べることができなかった。オージェ電子オートラジオグラフは通常用いられる β 線のそれとくらべエネルギーのひくい飛程の短い電子を用いるので検出感度がよい³⁾。一方、電子チャンネルングパターンは結晶粒径が 10μ 程度以上なら、なんの前処理もなしに 0.1° の精度で結晶方位関係を解析できる⁴⁾。この二手法を併用して粒界拡散の粒界構造・不純物濃度依存性を調べるのがこの研究の目的である。手はじめにアルミニウム粒界への亜鉛の拡散を調べた。この合金系に関してはGouxらの研究があり通常的手法を用いて $[100]$ や $[110]$ を回転軸とする傾角粒界につき粒界構造の影響が調べられており⁵⁾。本研究はこれと比較できるからである。

2. 実験方法

1) 試料の作成

高純度アルミニウム(99.999%)の圧延板(厚さ4mm)を 420°C で20hr焼鈍し、樹脂中に埋めこみ、エメリー、バフ研磨し鏡面にしてから表面に ^{65}Zn で標識した亜鉛比放射能 $60\mu\text{Ci/mg Zn}$ を化学メッキした。メッキ液は ZnCl_2 1.67g, NaOH , 11gを純水にとかし1ℓとしたもので、30~40分浴中に放置すると試料表面に $0.3\sim 0.5\mu$ 厚さの亜鉛層が生じた。これを純水およびアルコールで洗浄してから、アルゴンガス中で 100°C ×192hr, 又は 150°C ×72hr, 焼鈍し拡散させた。表面にのこった亜鉛は5% HNO_3 水溶液中で10~15秒浸漬してとり除いた。

2) オートラジオグラフ

* 元東京大学大学院生, 現, 住友金属工業株式会社

** 東京大学生産技術研究所第4部

試料表面, およびこれと垂直に切断した面を $10\sim 30\mu$ 研磨し, この上にコロジオン保護膜 $0.1\sim 0.2\mu$ 厚をつけ, 水中で膨潤させたストリップフィルム富士ET2 F (ハロゲン化銀粒子径 0.15μ)を被せ, 乾燥させ, 暗箱に入れ冷蔵庫中($\sim 5^\circ\text{C}$)で4~8日間露出させた。 ^{65}Zn の場合, β 線(最大 0.32MeV)の放出される割合は1.5%でアルミニウム中での飛程は最大 120μ , これに対しオージェ電子(7.5KeV)は55%で飛程は 0.4μ , 黒化能力からみて, β 線による黒化はバックグラウンドとして無視できる。本実験の検出限度は黒化銀粒子密度から計算して, アルミニウム中の亜鉛濃度が0.01%程度である。

3) 電子チャンネルングパターン

オートラジオグラフで ^{65}Zn の偏折がみとめられない粒界につき両側の結晶の方位を, 50KeV 走査電顕JSM-50A/SDC-S, 反射電子像で調べた。オートラジオグラフの黒化は乳剤膜の密着度やこれを光顕で撮影する条件によってちがって見えるので黒化の有無は粒界三重点で三つの粒界を比較して判定した。チャンネルングパターンは, あらかじめステレオ三角形に対応する部分を写真をつなぎあわせて作っておき比較した。透過像とくらべ擬菊池線がよく発達しており, コントラストも均質である。擬菊池線が電顕の走査方向とた

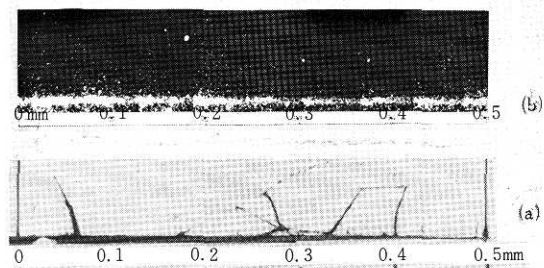


Fig. 1 メッキ表面に垂直にきりだした面について得たオートラジオグラフ(b), 光顕写真(a)の下端より ^{65}Zn を 100°C 192時間焼鈍して拡散させたもの, 粒界にそった優先拡散を検出することは困難なことがわかる。

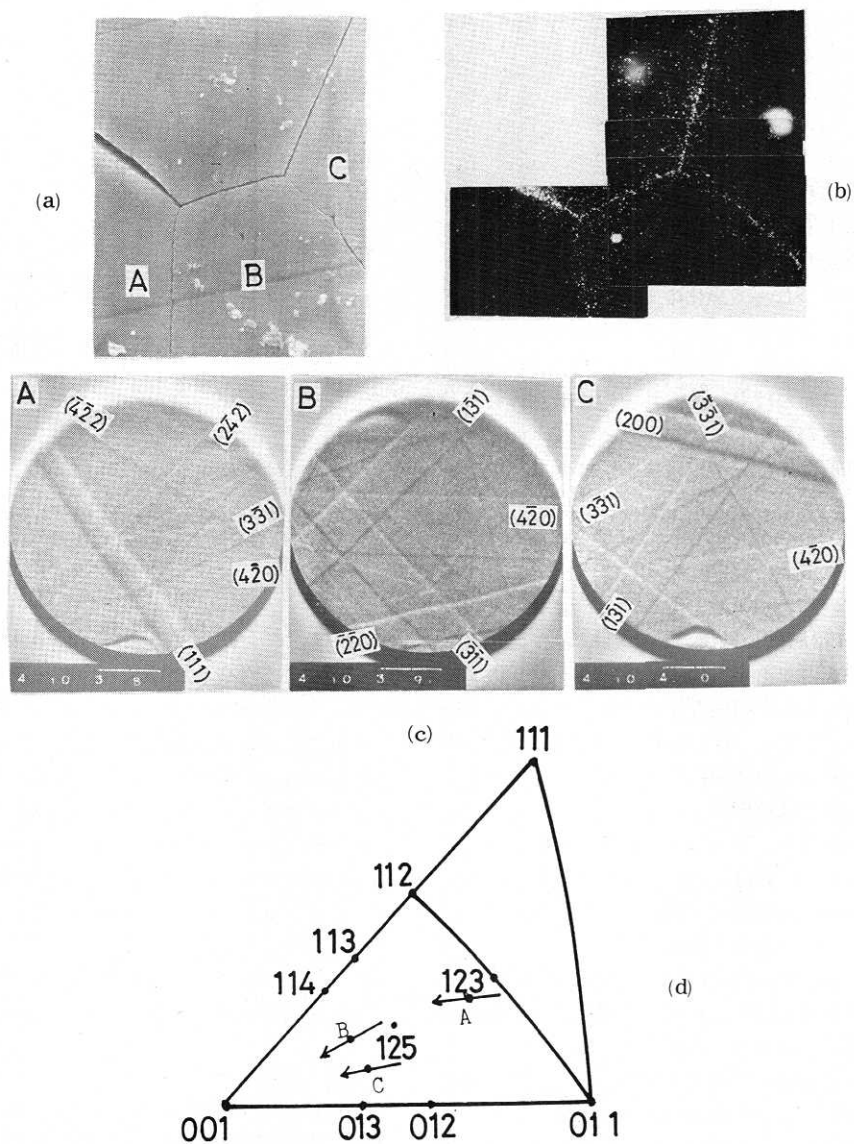


Fig. 2 メッキ表面より約20 μ 研磨した面について得たオトラジオグラフ (b). 走査電顕二次電子像 (a) で示された粒界に対応する ^{65}Zn 濃度のたかい領域がみられた. 下方の結晶粒三個のチャンネルングパターン (c) から得た方位をステレオ三角形 (d) に記した. 粒界BCは傾角の小さい粒界であることがわかる.

研究速報

またま平行になって像とならない場合があることに注意しさえすれば容易に方位を判定できた。写真中心の方位を高次の擬菊池線対を用いて解析すること 0.1° 程度の精度で方位解析できた。両結晶粒の方位および粒界トレース方位をステレオ投影図上にプロットし、粒界の種類を判定した。

3. 結果

メッキ表面に垂直にきりだしたオートラジオグラフの1例をFig 1.(b)に示す。試料は 100°C で192時間加熱し、 ^{65}Zn を表面から拡散させたものである。表面から数ミクロンにわたって黒化のよい層があるが、体拡散によるもののほかに、バフ研磨で表面に残存した表面加工層中の転位にそった優先拡散が利いていると思われる。かんじんの粒界にそった優先拡散がみられないのは黒化濃度勾配が大きすぎるためメッキ面に垂直な方向への拡散は黒化分布からは判別できないのであろう。

これに対し、メッキ表面に平行に研磨した試料のオートラジオグラフでは、粒界にそって数ミクロンの幅で黒化銀粒子濃度のたかい領域が生じた。Fig. 2 (b) は同じく 100°C で192時間拡散焼鈍した試料の表面から約 20μ 研磨したものである。両側に数十ミクロンの勾配をもった濃度のたかい領域も存在する。(Fig. 3) ^{65}Zn から出るオーージュ電子(7.5KeV)の飛程は約 0.4μ であるから、前者は粒界に偏析した ^{65}Zn のものであると思われるが、後者は粒界から粒内拡散していった ^{65}Zn によるものであろう。下方の二つの粒界は相対的に黒化度がひくい、これは、両者が比較的傾角の小さい粒界であるためと思われる。Fig. 2 (d) はそれぞれの結晶粒の電子線に平行な方位を点で、チャンネルングパターン(c)の水平軸に平行な方位を矢印で示したもので、粒界ABは約 16° 、粒界BCは約 8° の傾角をもつ小角粒界であることがわかる。

同様な黒化度のひくい粒界が大角粒界でもみられた。Fig. 4 は 150°C で72時間拡散焼鈍させた例であるがステレオ解析図Fig 4 (d) でわかるように $\Sigma 11$ 対応方位関係に非常に近い粒界であることがわかる。これら粒界は電解研磨後の粒界ミゾの深さ、粒界三重点における対頂角度、粒界の曲り具合などが、他の粒界と異なっており、粒界エネルギーや移動のしやすさなどにちがひがあると考えられる。

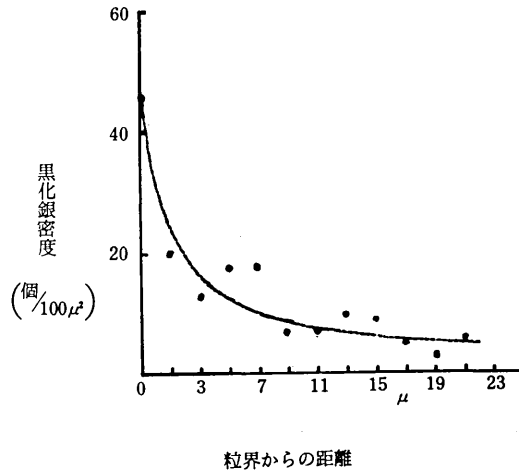


Fig. 3 粒界の両側に生じた黒化銀濃度勾配, Fig. 2 の試料の粒界で測定したもの、黒化銀濃度 20 個/ $100\mu^2$ は、アルミニウム中の亜鉛濃度 0.05% に相当する。

4. おわりに

このような優先拡散のない粒界は決して稀でなく、どれくらいの頻度でどんな粒界にみられるかに興味もたれる。そこで、偏折度の異なる粒界をもつ粒界三重点約30個につきチャンネルングパターンをとり、解析をすすめている。次報の課題である。ステレオ解析すると時間がかかりパターンのもつ 0.1° という解析精度を活用できないので現在、電子計算機でパターンをシミュレートし、比較して方位決定する手法を開発している。

電子チャンネルングパターン撮影に協力した日本電子山本敏行氏に感謝する。(1975年8月27日受理)

文 献

- 1) D. F. Stein: Trans. AIME 239 1721 (1967)
- 2) R. Smolchowski: J. Appl. Phys. 22 1260 (1951)
- 3) 井上健: 軽金属 22 731 (1971)
- 4) G. R. Booker: [Modern Diffraction and Imaging Techniques in Materials Science] Ed. S. Amelinckx. North. Holland, Amsterdam. (1970) 597.
- 5) 山本敏行: 日本金属学会報. 13 177 (1974)
- 6) C. Goux and I. Herbeval: Mem. Sci. Rev. Met. 56 (1973)

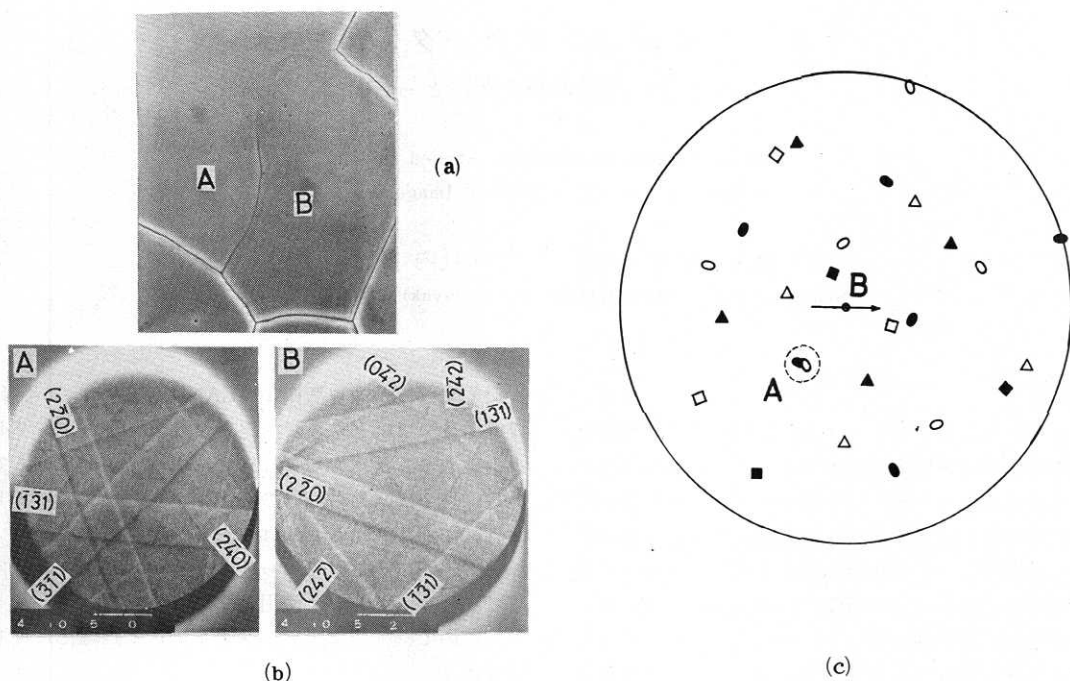


Fig. 4 優先拡散がない大角粒界の例，二次電子像 (a) にみられるように粒界はミゾが浅く，曲線状で一見小角粒界のようにみえるが，チャンネルングパターン (b) でわかるように大角粒界である．ステレオ解析図 (c) に示されるようにA点で両粒の $\langle 110 \rangle$ がほぼ一致しており $[110]$ を回転軸とする $\Sigma 11$ 対応方位関係に近い粒界であることがわかる．

次号予告 (12月号)

ミニコンピュータ 小特集

- 特集1 小型画像対話型処理用ソフトウェア—System64..... { 尾上守夫 柴田義文
- 特集2 オンラインK関数制御疲労試験法の開発..... { 北川英夫
大村弘夫
平野寿昭
Y. S. Choy
- 特集3 構造物非線形振動解析のための小型電算機—試験機オンラインシステム..... 田中尚
- 特集4 工業用材料の生産・加工システムの最適化に関する研究..... 木内学
- 特集5 交通信号の電子計算機制御手法の実験的研究..... 越正毅
- 特集6 ミニコンピュータのサポートシステム..... 渡辺勝

研究速報

- 地震時における円筒貯槽の横ずれ現象の解析 第1報..... 曾我部 潔
- LiF中の転位の低温における運動速度..... { 鈴木敬 愛
中村和 夫
- An Experimental Study on Dropwise Condensation—The Effect of the Maximum Drop Size { 棚沢淳一郎
落合宗彦
宇野高義

研究室紹介

- 井野研究室..... 井野博満

総索引..... 生産研究1975年 (生研報告1975年発行リスト付)