

アルミニウム及びその合金表面の

電子顕微鏡的観察



谷 安 正
(物 工)



前世紀の後半以来冶金学においては有力な研究武器となつていた光学顕微鏡もその解像能に限度(200 μ)があつて、材料内の極微的な組織、結晶缺陷或は結晶粒界の微細構造等はこれによる検鏡は不可能である。現代物性論をとり入れて以来急速に進歩しつつある冶金学においてはもはや光学顕微鏡であきらまなくなり、その解像能を超えた極微の世界への探針を必要として居る。また一方X線或は電子廻折によつて材料内の原子配列が知られるので、合金を構成する各相の結晶構造は窺ひ知ることが出来る。しかしこれらの方法では結晶粒界の微細構造なり結晶粒の分布或はその形態の差異によつて、材料の性質が如何に影響をうけるかという点については何ら手がかりが得られない。この顕微鏡的研究とX線的研究の兩者の手の届かない中間領域に對する直接的な唯一の研究道具は電子顕微鏡である。電子顕微鏡は高速電子で物體を照射し、その波長の極めて短いことを利用して高い解像能(數ミリミクロン)の寫眞を得る装置である。

電子顕微鏡による金属の研究は、着手されてからまだ日淺く研究らしい研究はきわめて少くこれによつて得られた知識もまた多くはない。しかしこの後アルミニウム合金を活用しようとする場合、合金の微細組織の示す様子について一應の知識をもつことが必要であることは論を俟たないであろうし、またこれらの點に關し電子顕微鏡を必要とすることも必然である。

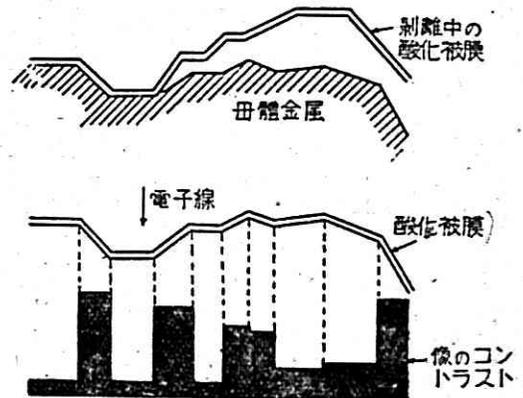
そこで現在までに電子顕微鏡で得られたAl及びその合金に關する諸事項を簡単に紹介して今後行うべき研究についての讀者諸兄への參考に供する。

§ 電子顕微鏡では現在のところ透過型においてのみ高い解像能が得られている關係から、光学顕微鏡のように反射型による研究はない。金属は電子を透過しないからその表面組織をしらべるにはどうしても表面轉寫法による外はない。これは光学顕微鏡におけるスンプ法に相當するもので表面を適當に處理してその組織を現わすと考えられるような凹凸をつく

(i) 酸化被膜

純アルミニウムの表面に生ずる酸化被膜は一般に極めて緻密で、このため表面の酸化はある限度以上進捗しない。このことが純Alの不錆性の原因であることはよく知られている。瀬藤教授によつて育成されたアルマイト工業はこの事實を利用した顯著な例である。

酸化被膜は化學的及び機械的強^①が非常に強いので、この被膜を剝離して* 電子顕微鏡にかけて見ると元の母體金属表面の凹凸に相應した濃淡が現れる。(1) 第1圖はこの検鏡方法による形像の有様を示す。之は酸化被膜は



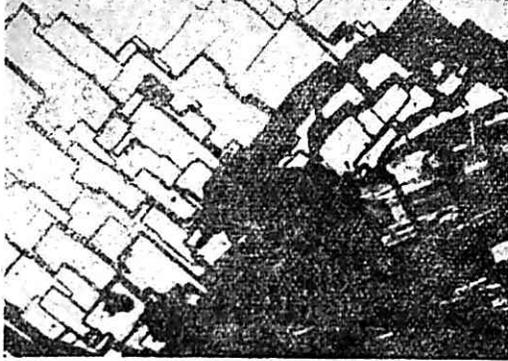
第1圖 酸化被膜法による形像原理

一様の厚さで生ずるので、(2) 膜面の法線と電子線との傾大ききい程膜中の電子線の経路が長くなりその部分が

つて、この凹凸の分布から組織をしらべるのである。標題を敢えて表面組織としなかつたのはこの理由からである。

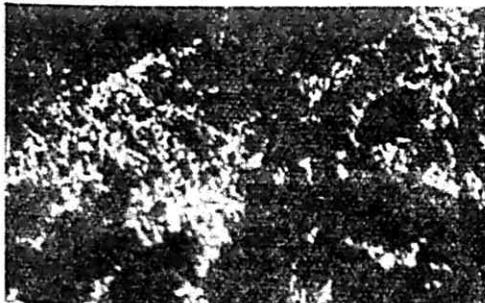
* 酸化被膜の剝離は、被膜上に安全剃刃で2~3mm角の方眼狀の條痕をつけ試片を昇汞水につけると痕から浸入した昇汞は母體をアマルガム化し被膜の下に入り込み被膜は剝れて液の表面に浮上る。これをすくいとつて蒸留水で洗滌して検鏡する。

黒く現れるによるのである。* 表面を忠實に模写するためには、剝離の際及びその後の処理によつて形が崩れない程度に強靱であることと、電子照射による温度上昇(200°C 程度)に十分耐える程度の強さをもつことが必要である。口繪に撰げた Al 単結晶の寫眞⁽³⁾及び第2圖の純 Al 結晶粒界の寫眞⁽⁴⁾はこの方法によるもので



第2圖 Al 結晶粒界

共に單結晶が無数のモザイク狀の微粒結晶から成ることを示す。* 又この寫眞に見られるような微細構造が現れることは一面 Al 酸化被膜の強靱さを物語るものともいえる。なお第2圖を見ると従來一部で唱えられている粒界非晶説は當らないでむしろ Burgers が提唱している如く格子轉位*** からなる遷移層と考えられる。アルミニウムに限らず錆びない金属ではこのような酸化被膜による表面観察が可能である。なお第3圖はかすかに薄黄色に錆びた鐵の表面被膜の寫眞であるが、⁽⁴⁾、⁽⁶⁾これによつて見ると酸化鐵の被膜では、ところによつて厚さが著しく異なり、又極めて多くの孔があつてその數は 10⁵/mm² にもものぼる。従つてこの酸



第3圖 酸化鐵の膜

* 上記の理から電子顯微鏡寫眞によつて吾々が受ける凹凸の感じは實際に存在する凹凸とは異なるのは普通である。

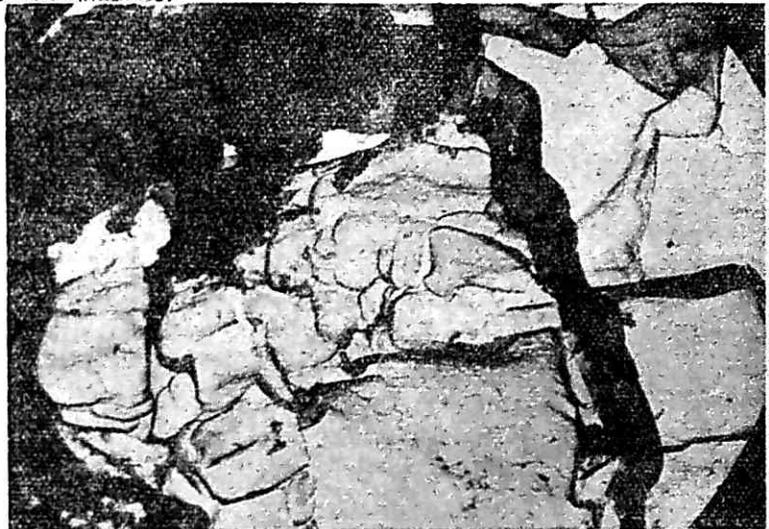
** 酸化は硼酸と硼砂の水溶液中で炭素を陰極とし Al を陽極とする電解酸化による。

化被膜では、アルミニウムの場合とちがつて表面の錆びの進みを防ぎ得ないことがわかる。

(ii) モザイク構造

單結晶においてもそれが互に極めて僅かに(1°程度)方向の異つている多くの微細結晶粒から成りいわゆるモザイク構造をもつだろうということはX線廻折の強度等⁽⁷⁾から推定されていたところであるが、第2圖はこのことを實證している。但しここで一言すべきことはX線の強度或は塑性變形の轉位理論においてはこのモザイクの大きさは 1 μ 程度と考えられていたが、これは定つたものとはいえないのであつて結晶生成の條件によつて變り、數多の電子顯微鏡寫眞から判斷すると、長時間焼鈍してつくつた單結晶では 10⁻³cm—10⁻⁵cm であるが、(口繪寫眞参照)加工によつて 10⁻⁶cm 程度まで微細化されると見られる。⁽⁸⁾なお寫眞のモザイク構造から判斷すると腐蝕面は(100)であることがわかる。

なお炭酸ソーダの比較的濃い水溶液等のように強い腐蝕剤を用いると第4圖のようになり、⁽⁹⁾正六面體のモザ



第4圖 強い腐蝕剤による Al モザイク結晶の崩れ

イク構造は現れない。これは面の方向による腐蝕電位の差異が餘り問題にならなくなるため種々の方向から溶解するからであろう。

(iii) 加工表面

第5圖は引張り加工を與えた Al 試片表面の酸化被膜寫眞である。⁽⁹⁾光學顯微鏡寫眞で知られているように無数の上り帯が平行に現れている。(黒い汚斑は酸化被膜上の汚れによる)。このような上り帯の發生の經過をたどつて見ると第5圖(b)に示したように(この圖は上り帯に

*** 結晶格子の轉位というのは數個の原子から形づくられる結晶素中一個だけ原子の大きいか或は小さい部分であつて、普通この兩者が相隣つて一對となつて發生する。



(a) ×1,000

第5圖 (a) Al 表面の上帯上帯 (b) 發生順序

垂直な縦断面) 初めに一つ著しい上り断層を生じ應力が増すにつれてその附近に相ついで上りが起ると推定される。(10)又この寫眞で見ると、普通いわれているように變形が十分進んだ極限では、上り帯の間隔が 1μ 程度の等間隔になるという光學顯微鏡的知識は事實と相違し、この考えは單に光學顯微鏡の解像能の不足に由來する錯覺にすぎないように思われる。なお第6圖は純 Al 結晶粒界における引張りによる結晶粒界に現れた断層と考えられる。

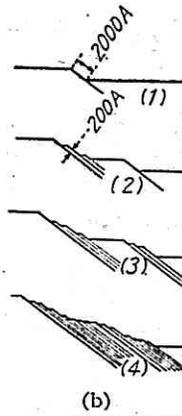


第6圖 Al 結晶粒界に沿う断層 ×10,000

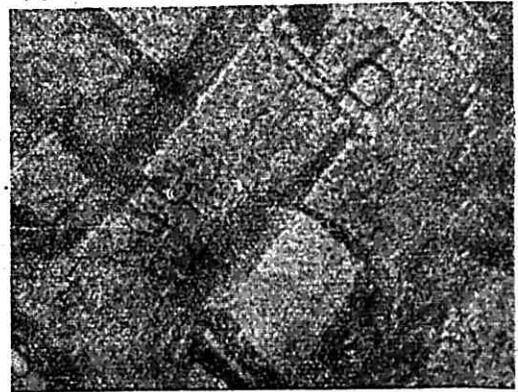
第7圖は壓延したアルミニウムの腐蝕面の酸化被膜法寫



第7圖 壓延した Al 表面 (a) 25% ×4,000



眞であつて (a), (b) はそれぞれ壓延度 25%, 35% である。(11) 腐蝕で現れる面はいずれも $\{100\}$ で (a) では加工による繊維構造軸が方向 $[112]$ で、面 $\langle 110 \rangle$ が壓延面に平行となり、壓延度の高い (b) においては繊維軸が $[112]$ で面 $\langle 112 \rangle$ が壓延方向に平行なものも混じていることがわかる。これらのことは X 線分析によつて推知されていたことではあるが、電子顯微鏡寫眞では直接的に知ることができる。



(b) 35% ×4,000

第7圖 壓延した Al 表面

(iv) アルミニウム合金 (4% Cu, 8% Mn, 8% Si, 4% Fe) の疲勞破断面)

最近筆者はプロペラ合金として知られている 25S 合金の繰返荷重による疲勞破断の機構を電子顯微鏡でしらべるため破断に至る経過をたどつて撮影を始めた。未だ着手したばかりなので十分なデータもなくその一端だけしか紹介出来ないが。

第1表は第8圖及び第9圖に掲げた寫眞の試片に関する繰返し荷重のデータであつて繰返し荷重は久野式疲勞試驗機によるものである。なおこれらの試片はすべて竹中二郎前教授が提供して下さつたものであることを附記する。

第 1 表

項目 試驗片	平行部	繰返應	平均應	繰返荷	平均	回 數 $\times 10^6$	破断 有無
	直徑 mm	力 - kg/mm ²	力 kg/mm ²	重 kg	應力 kg		
A	8.0	6.5	0	332.5	0	122.473.5	破断 セズ
B	8.14	9.6	0	500	0	3.621.1	破断 ス

第9圖 (a) (b) は試片番號 A のもので表面の研磨度の不足から (第10圖の光學顯微鏡参照) 残留した條痕とか研磨によつて現れた基盤より固いピットの凸出が見られるにすぎない。第9圖は試片 B の破断面附近のも

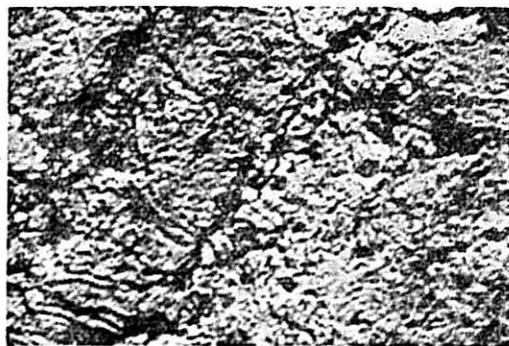


(a) ×18,500



(b) ×18,500

第8圖 疲勞 しない部分



(a) ×15,000



(b) ×15,000

第9圖 疲勞破壊部分の寫眞

のであつて微細な毛細龜裂及び上り帯が無數に現れている。* 又同圖 (b) にはところどころ象眼したような模様が見られている。これは Al_6Mn , Al_2Cu 等のような折出結晶粒の粒界に龜裂が最初にできることを表すのではないかと思われる。なお此の試片を 4% の HCl 水溶液でニッチしたのが口繪に示した寫眞である。(12) これに用いた腐蝕劑から考えると試料内の折出結晶より、成分の表面組織を表すには十分ニッチされていないと思われる。ニッチされている部分は龜裂或は強度の變形を受け

た部分ではないであろうか。即ちこの寫眞はある程度各部の疲勞破壊度をあらわすものと見られるのではないだろうかと考えられる。更に適當な腐蝕劑を選ぶことによつて、組織をも現わすならば破壊の機構にもつと深い手がかりを得られると思う。疲勞破壊に関しては、破斷に至る途中の各段階について更に詳細に研究を續けて行く豫定であるが、こゝではそれについて發表する域に達していないのが残念である。

なお今後研究すべき問題として各種 Al 合金の摩耗腐蝕及び各種様式の應力に對する微細機構の研究が重要であろう。勿論これらの研究は電子顯微鏡のみでは達せられるものではなく、比較、電導等の物理學的測定並びに電氣化學的研究をも併せて行ふ必要もあろう。

尙最近 Al に關する二三の興味ある電子顯微鏡の研究が發表されているが紙面の都合上残念ながら割愛する。

文 獻

- (1) H. Mahl: Z. Techn. Phys. 21 (1940) 17, 22 (1941) 33.
- (2) 貝野文哉, 土倉秀次: 科學 17 (1945) 286, 333.
- (3) 日本電子工學株式會社撮影
- (4) H. Mahl: Metallwirtsch 19 (1940) 488; Z. Metallkde-33 (1941) 68.
- (5) J.M. Burgers: Proc. Phys. Soc. Ion. 52 (1940) 28.
- (6) H. Mahl: Kolloid. Z. 91 (1940) 105.
- (7) C.G. Darwin, W.L. Bragg: Geig. Hand. der Phys. XXIII, 2, 331 (1933) Berlin.
- (8) 高村芳雄, 高村仁一: 學研電子顯微鏡特別研究委員會發表 (1949. 5)
- (9) 谷安正, 池谷光榮, 貝野文哉, 同上 (1948. 10)
- (10) R. D. Heidenreich, I. Sturky, H.L. Wood: J. App. Phys. 17 (1946) 176.
- (11) 島津新一, 京大活金教室: 學研電子顯微鏡特別研究委員會發表 (1948. 10)
- (12) 谷安正, 池谷光榮, 日本電子工學株式會社研究部.
- (13) R.D. Heidenreich: J. App. Phys. 20 (1949) 933
- (14) A. Saulnier: Revue de L. Almia. Nov. 355



第 10 圖 光學顯微鏡寫眞

* アルミニウム合金では Al 部分以外は緻密な酸化被膜をつくらないので、檢鏡には Al 酸化被膜法は採れない。この場合メチルメタアクリレート法によつた。之は試片上でこの合成樹脂を重ねさせて試片表面の凹凸を合成樹脂によつて轉寫し、その上にアルミニウムを眞空蒸着させ 24 時間空氣中にさらしてアルミニウム膜を酸化アルミニウム被膜とし之を剝離して檢鏡する。