



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Etching Pitによるアルミニウム結晶粒の方位決定に関する研究
Author(s)	幸田, 成康; Koda, Shigeyasu; 江木, 弘三 他
Citation	北海道大學工學部彙報, 7, 235-249
Issue Date	1952-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40505
Type	departmental bulletin paper
File Information	7_235-249.pdf



Etching Pit によるアルミニウム結晶 粒の方位決定に関する研究

幸 田 成 康

江 木 弘 三

中 川 毅

(May 19, 1952)

On the Determination of Orientation of Aluminium Crystal Grains by Etching Pits.

Shigeyasu KODA, Kozo EGI
and Takeshi NAKAGAWA

This report contains some discussions on the determination of orientation of aluminium crystal grains by etching pits.

At first the authors started to find good etching reagent for this purpose and obtained a solution of the following composition; a mixture of 2 parts of HCl , 1 part of HNO_3 , 1 part of HF and 0.2 parts of H_2O . Etching pits obtained by this reagent are shown in Photo 1-3, Photo 11-14 and Photo 16-22.

Then the authors's etching reagent was compared with Lacombe's one, and it was concluded that the authors's reagent is suitable to make good shape of pits and Lacombe's reagent is good to discover imperfections in the crystal.

Next, the method of determination of orientation by etching pits was compared with X-ray Laue method and was concluded that this method is almost satisfactory but in the case of rectangular pits is not applied in general. Rectangular etching pits were obtained by the surface of orientation of both (100) and (110), but if there is a slip band, the orientation was determined.

At last, this method were applied to the following cases to test its utility; (1) analysis of slip bands, (2) behavior of slip bands near the grain boundary, (3) determination of orientation of small crystal grains, (4) deformation of crystal grains by cold work.

Then the authors concluded that this method is better to apply to the following problems than the other methods; the determination of orientation of crystal grains of microscopic size and the behavior of grains or grain boundaries caused by plastic deformation.

目 次

- I 緒 言
- II Etching Pit を出す方法
- III Pit の形状と結晶粒の方位
- IV 方位決定の應用例
 - 1) 迂り帯 2) 迂り帯と粒界 3) 小さい結晶粒の方位 4) 結晶粒の變形
- V 結 論

I. 緒 言

アルミニウムを腐蝕剤で軽く腐蝕すると處々に小さい孔が出来ることがある。これを etching pit (蝕孔) と言うが、適当な腐蝕剤を選定すると極めて美しい孔の形になる。(Photo. 1~3) これから考察しようと思うのは、このような形の正しい孔の出来る場合であつて、アルミニウム合金を海水等で腐蝕した時に出来る不規則な形の(大體は丸い形の) etching pit ではない。形が正しいという意味から etch-figure (蝕像) と呼ぶこともあるが、腐蝕時間をもつと延ばして全面腐蝕 (macro-etching) した時出来る階段状の腐蝕模様をも etch-figure と呼ぶ故、これと區別するため本報告では孔の方を etching pit と呼び、全面腐蝕の時の蝕像を etch-figure と呼ぶこととする。

このように純金屬を腐蝕した時、やり方によつて美しい形の孔が出来ることは既に1934年に Desch が “The Chemistry of Solids” に一章をさいて説明している位古いものである。しかし當時は結晶の正確な方位を知る手懸りとしては余り利用していない。一方 etch-figure を結晶の“大體”の方位決定に利用することも同様に古く、1924年の Czochralski の “Moderne Metallkunde” にも多數の例が擧げてある。しかしこれをもとに“正確な”方位決定に役立てようとしたのは1927年の Potter-Sucksmith¹⁾、1928年の Weerts²⁾、1929年の藤田氏³⁾ 等がはじめである。

この方法の要點を述べると、先づ試料の表面を適当な腐蝕剤で腐蝕して粗い面にする。使用する腐蝕剤が適当ならば、この腐蝕により結晶の特定の面が露出される。例えばアルミニウムの時、HCl 水溶液で腐蝕すると(100)面がかわれる。(これは電子顕微鏡的にもそうなので、Photo. 4の如き電子顕微鏡寫眞を得る)。そのため試料に光をあてながら動かすと、(100)面が光と垂直になつた時、試料は光をもつて來た方向へ反射する。従つて例えば Fig. 1 の如き装置を用いて試料を色々動かし光の反射方向が入射方向と一致するようにすれば、その時試料の結晶の(100)面は入射光の方向と垂直になつたことになる。試料を適当な goniometer につけ、動

1) H. H. Potter and W. Sucksmith, Nature 119 (1927), 924.

2) J. Weert, Z. techn. Phys. 9 (1928), 126.

3) B. Fujita, Mem. College of Sci. Kyoto Imp. Univ. A 12 (1929), 159.

かした角度を測れるようにして、そのような位置を二回求めれば、ステレオ投影を用い結晶の方位が確定出来る。

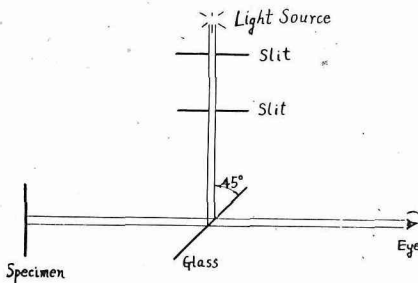


Fig. 1 Fugita's Optical Goniometer

以上は藤田氏考案の装置であるが、1940年 Barrett-Levenson⁴⁾ が考案した装置は Photo. 5 の如きものである。(この種の装置を optical goniometer という)。Sは試料で平板Fにとりつけてあり、Fは水平軸Vで廻轉され、Vは又垂直軸Hのまわりに廻轉出来る。V及びHには角度が目盛つてあるので、廻轉した角度が分る。Cはランプ、Tは望遠鏡で、Cであてた光の反射の強いところを試料を動かしながら見る。はじめCとTとの位置を正しく定めてから、即ち試料の面の代りに鏡をおいた時強い反射が来るようにセットした後、試料を動かして結晶からの反射の強い位置を二回求めると、それからステレオ投影により方位が分る。(この報告で兩氏は今述べた方法を“etch pits による方位決定法”と呼んでいるが、われわれのいう each-figure による方法である。兩氏の指定する腐蝕処理をすると pit にならず figure になることからそう推察される)。

以上の方位決定法は、X線廻折法より精度が落ち又記録性が無い缺點はあるが、便利で簡単で且つ相當小さい結晶粒の方位も求め得る良い方法である。しかし結晶粒が更に小さい場合や下述する實例で示すような研究対象の場合には、etching pit の形によつた方が有利である。よつて著者等は方位決定に都合のよいようなはつきりした形の pit を得る腐蝕剤を求めて方位決定に役立つことにした。本報告はこの方法に對する實驗的考察を述べたものである。

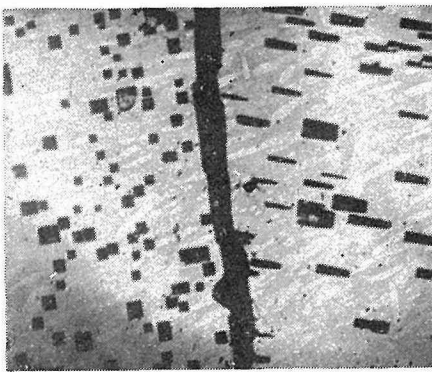


Photo. 1

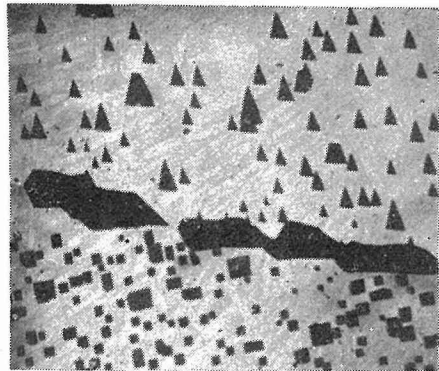


Photo. 2

4) C. S. Barrett and L. H. Levenson, Trans. A. I. M. E. Met. Div. 137 (1940), 76.

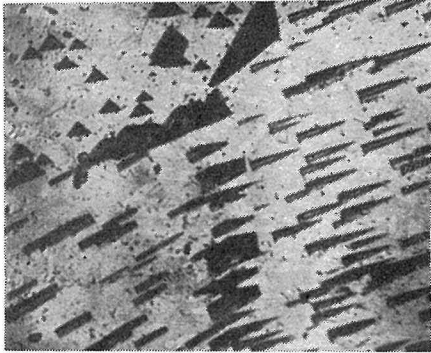


Photo. 3

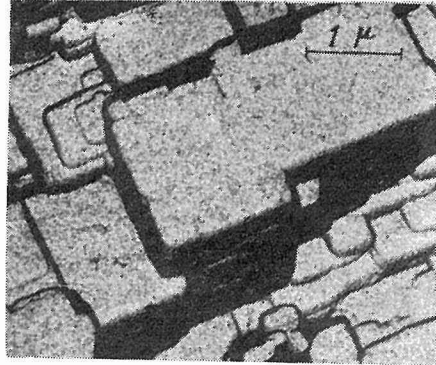


Photo. 4

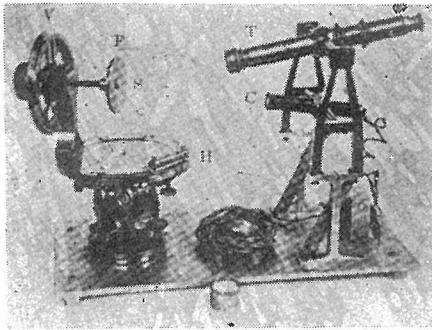


Photo. 5

Photo.1~3 Etching Pits of Pure Aluminium.
Our Etching Reagent.

(99.99% Al)

Photo.4 Ele-tron Micrograph of Etch-
figure of Pure Alumnium

(99.99% Al)

Photn.5 Barrett-Levenson's Optical
Goniometer.

II. Etching pit を出す方法

試料は成可く高純度アルミニウムが好ましいが、普通の純アルミニウムでも不可能ではない。試片の形状としては著者等は厚さ0.5mm、幅10mmの短冊形の板を用いた。これを衆知の電解研磨法で研磨する。豫備処理としては、顕微鏡用の試片を磨く方法で良く機械研磨をしておいた方がよい。しかし焼鈍後機械研磨をすることは、變形のおそれがある故、焼鈍前によく機械研磨をしておいてから焼鈍処理を行い、それをすぐ電解研磨にかけるのがよい。電解条件の一例を示せば、

電解液、無水醋酸780ccと過鹽素酸220ccの混合液（正確にこの割合でなくとも可）

電流密度、20~25 A/dm²（これにとられる必要は無い）

電源、直流40~50V

所要時間、高純度アルミニウムで 2~10min. 普通純アルミニウムで 4~20min.

電解研磨後はよく水洗し、場合によつてはアルコール等を用いて乾かす。美しい研磨面を得るためには、この後の処理も大切である。

それから etching pit を出すための腐蝕をするのであるが、著者等は Tab. 1 記載の處法の液を用いた。腐蝕時間は大體 1 min 以内。うまくゆかない時は水の量を加減する。先の Photo 1~3 はこのようにして得た寫眞である。

Table 1 Reagents for Etching

	Composition (parts)				Etching Time
	HCl	NH ₄ OH	H ₂ F	H ₂ O	
the authors	2	1	1	0~2	45~60sec for H ₂ O ₂ .
Lacombe	50	47	3	—	5sec. Sometimes added H ₂ O
Barrett-Levenson	9	3	2	5	2min.

ところで近年 etching pit を出す方法としてフランスの Lacombe⁵⁾ が同じく Tab. 1 に示した處法の液で腐蝕を行い、色々の研究を行つている。依つて Lacombe 液の特長がどこにあるかを知る目的で、先づ比較検討を試みた。その結果を個條書きにすると次の如くである。

先づ著者等の液の特長は

1. Lacombe 液より大きい pit が出来る。
2. pit の大きさは水を 1~2 倍加えるに従い更に大きくなり、それと共に數を減ずる。
3. 結晶粒の方位により pit の出來方が余り變らない。
4. 結晶粒内の場所により pit の出來方が余り變らない。
5. pit は入り帯等に全く無關係に生ずる。
6. pit の形がよく、結晶粒の方位決定には都合がよい。

これに對し Lacombe 液の特長は、

1. pit が小さい。
2. etching 作用大。pit を出すに 5sec. 位が最適で、10sec. になると全面に pit が密集し、15sec. になると pit の存在が分らない位腐蝕される。時間と共に pit の數は増すが、大きくはならない。
3. この液の蒸氣によつても多少腐蝕される。試片を液の上にかざしてみると分る。
4. 結晶粒の向きによつて pit の出來る速さがちがう。表面が (100) 面の結晶粒は pit が出來にくい。即ち方向依存性が強い。
5. 同じ結晶粒でも、pit の出來工合が場所によつて異り、密なところがあつたり疎のところがあつたりする。
6. pit が入り帯とか表面のこすり傷等の上に出來易い傾向を有する。即ち欠陥に敏感である。

5) P. Lacombe, Rep. Conf. Strength of Solids, (1948) 91.

7. pit の形に重きをおかない, 例えば sub-grain boundaries の如き連続したものを
見るのに都合のよい性質を有している。

次に以上の結果を寫眞上で見よう。

Photo. 6 は, 二つの結晶粒で一方の pit は三角形で, 他方は正方形になつており, 正方形の pit の出る面即ち (100) 面では腐蝕の進行のおそいことが見られる。

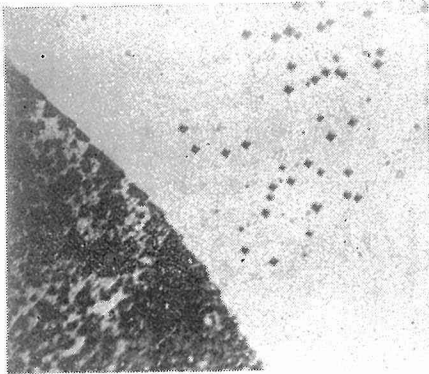


Photo. 6

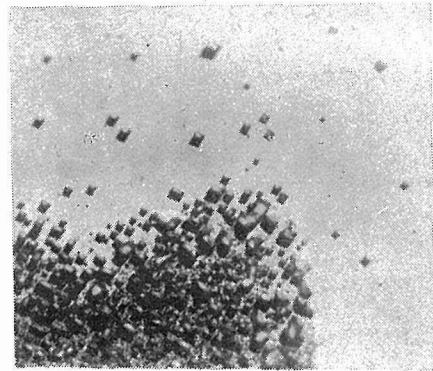


Photo. 7

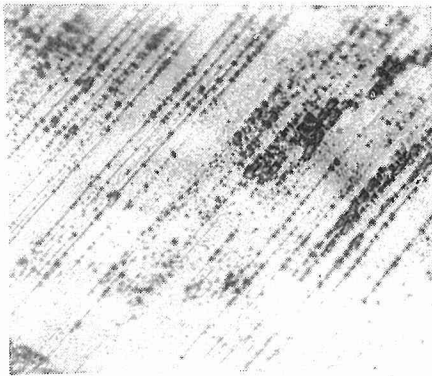


Photo. 8

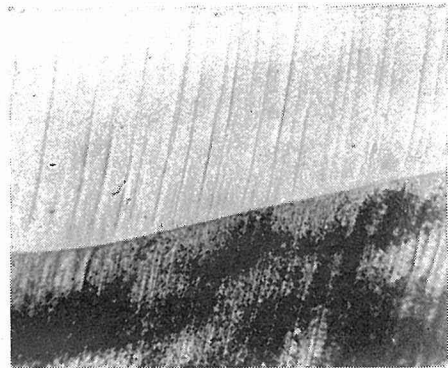


Photo. 9

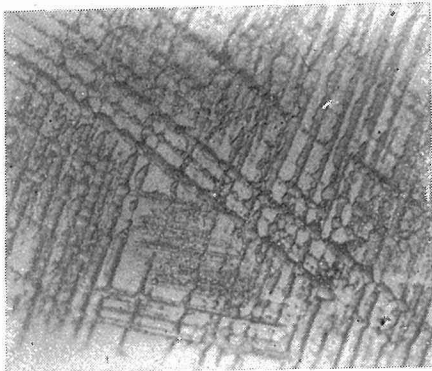


Photo.10

Photo.6—10 Etching Pits of Pure Aluminium
(99.99% Al). Lacombe's
Etching Reagents ×300

Photo. 7 は、同一の結晶粒内でも場所により pit の密度が異なることを示す。かかる密度の差に意味を持たすことは疑問に思う。

Photo. 8~10 は、僅かの引張りによつて迂り帯を出してから腐蝕したもので、pit が迂り帯の上に来る場合と全然関係のない場合とがある。Photo. 10 は pit が迂り帯の上に来た場合であるが、腐蝕が過ぎて pit の形のくずれたものである。この様に Lacombe 液は格子欠陥に敏感な性質を有しているが、pit の一つ一つが果して個々の欠陥を示すかどうかは疑問に思う。pit の間の間隔や密度をもとに格子欠陥の間隔や密度を考えることは行き過ぎと思う。

最後に Barrett-Levenson の液 (Tab. 1 参照) であるが、この特性は著者等の液と Lacombe 液の間にあり、腐蝕時間を短くすると pit が出来るが大きさは著者等のより小さい。全面腐蝕にした時、極めて美しい光澤のある腐蝕面が得られ、光學的に結晶方位をきめるのに都合のよいことは本液の特長であろう。

なお、いずれの液も使用直前に調合しないとよい結果が得られない。

III. Pit の形状の結晶粒の方位

pit の輪郭は腐蝕によつて露出された結晶の (100) 面が試料表面によつて切られた形として理解出来るとされているが、etch-figure に依つて方位を求めた古い文献³⁾には (100) 面のみならず (110) 面も露出されるとしたものがある。依つてこの點を確かめる爲め、あらかじめ X 線によつて方位を決めた結晶粒に pit を出して、腐蝕によつてあらわされる面を吟味すると同時に pit の形状と結晶の方位との関係を吟味してみた。

Fig. 2~11 はその結果で、圖の上の圓形はステレオ投影の基圓、PQ なる直径は試料としたアルミニウム板の長さ方向、他の二本或は三本の直径は pit の邊に垂直の方向、丸印はそれより求めた (100) 面の pole、X 印は X 線によつて求めた (100) 面の pole を示す。下の圖はその時の pit の形状の一例で、Photo. 11~14 は方位決定のもとにした寫眞の一部である。

その結果、著者等の腐蝕液によつて露出される面は確實に (100) 面のみであることが分つた。但し粒界に出来る pit には稍不規則なものもあるようである。又今の問題には関係ないが、鹽酸で腐蝕した電子顯微鏡試料に於て Photo. 15 如く (110) 面の出たものを、唯の一回だけ認めたとあつた。しかし、著者等の大きい etching pit には、この様なものは一つも無かつた。但し pit の邊が直線でなく弧状になる時があつた。(photo. 12 又は photo. 22)

次に pit の形と結晶の方位との関係であるが、Fig. 2~7 に示すように、三角形の時には確實に、又相當正確に方位が決められるが、四角形の時には一般には決まらない。(Fig. 9 の如く迂り帯でもあるとそれと組合せて決定出来ることがある)。つまり正方形の pit でも必ずしも (100) 面が試料表面と一致すると限らない。例えば (110) 面が試料表面と一致したもので正方形が見られたことがある。(Photo. 21 の上の結晶粒の場合) この様な時矩形が出る傾向はあるが

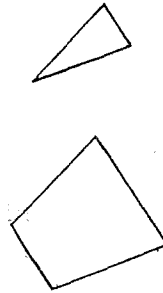
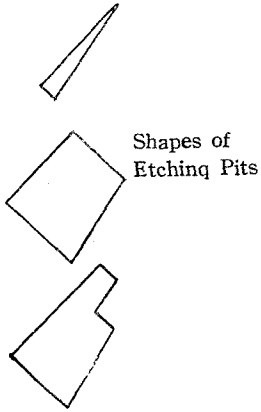
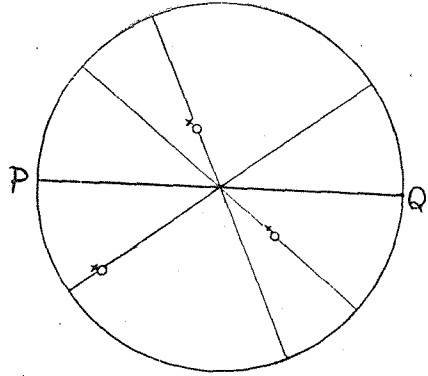
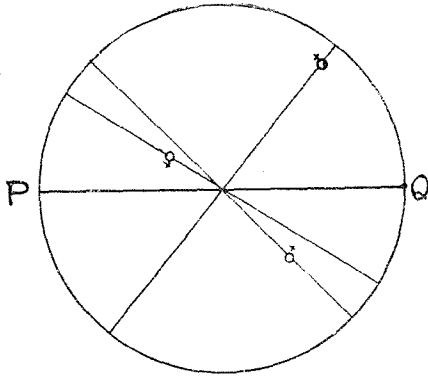


Fig. 2

Fig. 3

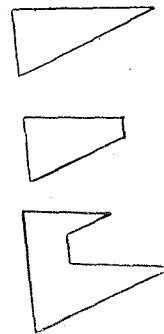
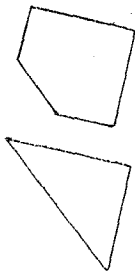
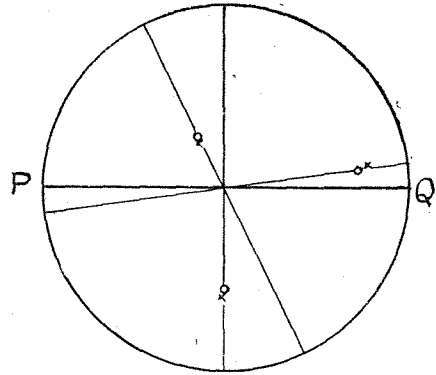
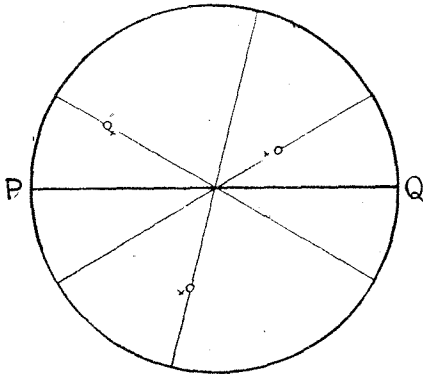


Fig. 4

Fig. 5

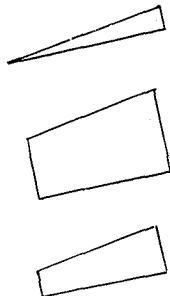
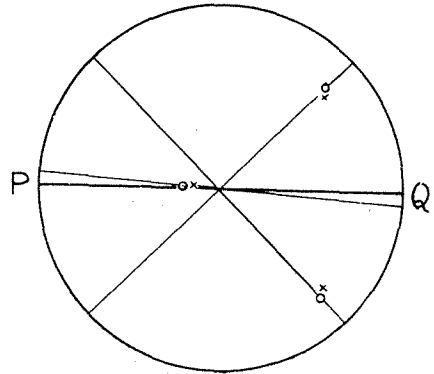
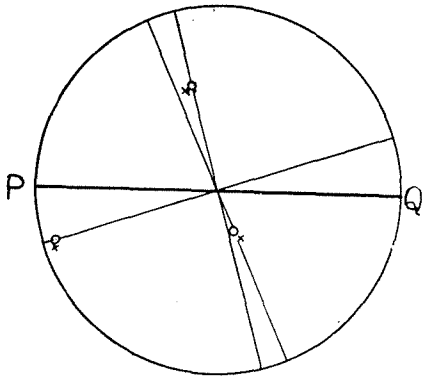


Fig. 6

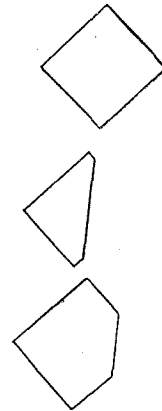


Fig. 7

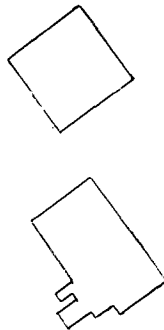
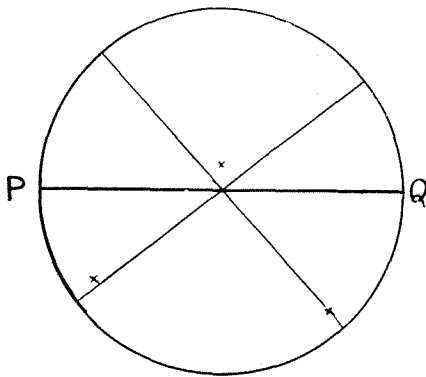


Fig. 8

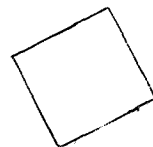
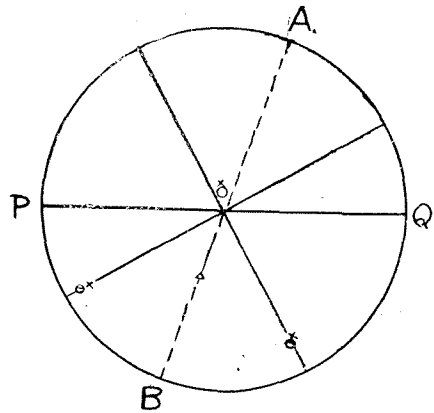


Fig. 9

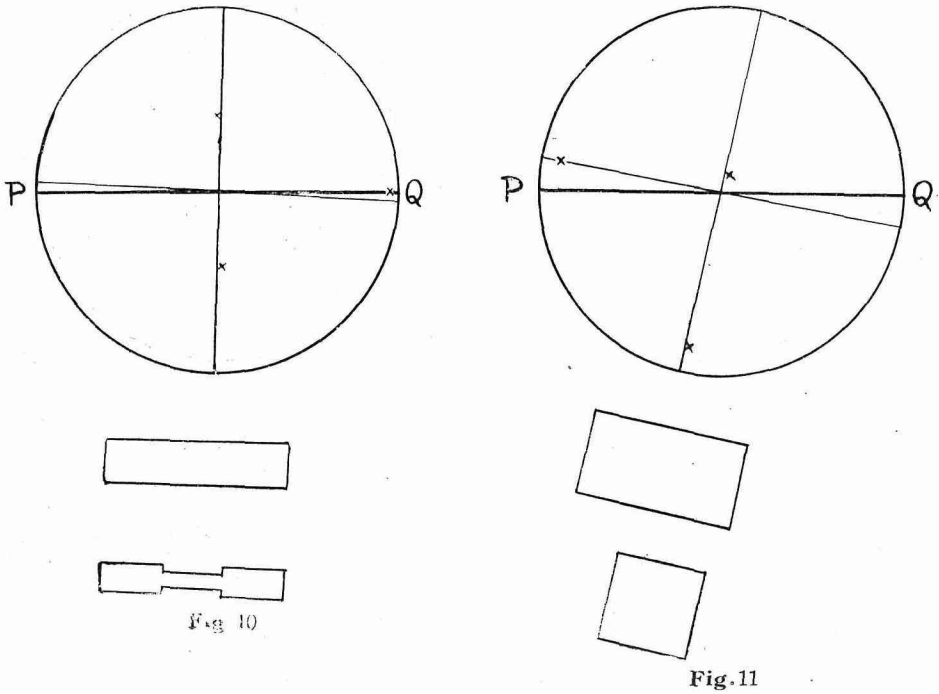


Fig. 2—11 Determination of Orientation by Stereographic Projection of Etching Pits.

Diameter P Q : Longitudinal Direction of Aluminum Sheet.

The Other Diameters : Directions Perpendicular to Sides of Etching Pits.:

⊙ ; Poles of (100) Planes Determined by Etching Pits.

× ; Poles of (100) Planes Determined by X-Ray Laue Method.

AB in Fig. 9 ; Direction Perpendicular to a Slip Band. (Small Triangle Mark on this Line is a Pole of (111) Slip Plane)

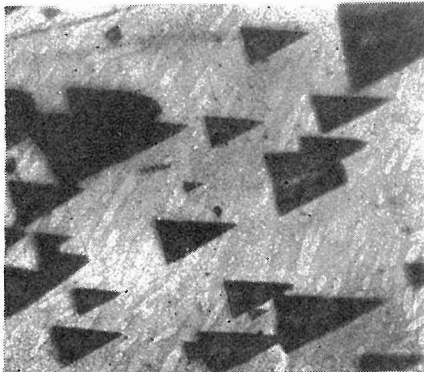


Photo.11

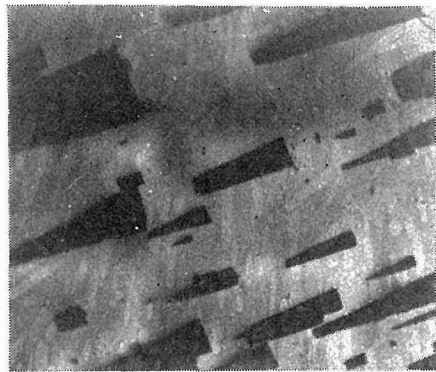


Photo.12

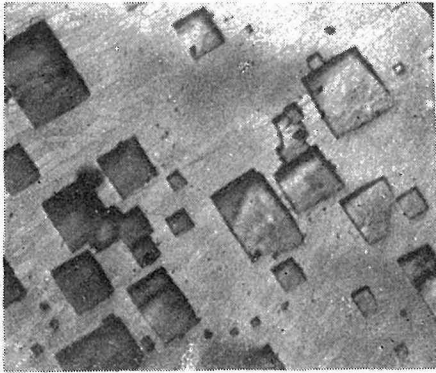


Photo.13



Photo.14

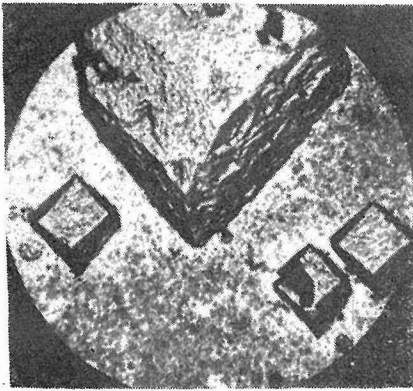
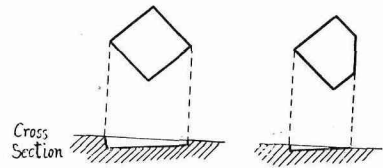


Photo.15

Photo.11—14 Etching Pits of Pure Aluminium
×300Photo.15 Electron Micrograph of Etching Pits
of Commercially Pure Aluminium ×4400

必ずしもそうと限らない。逆に(100)面が表面と一致する時でも矩形(余り邊の長さの變らない)になる時がある。故に顯微鏡の焦點深度が深く pit の奥までピントが合つて pit の立體的な形状が判断出来る場合とか別に迂り帯の如き手懸りのある場合を除き、四角形の pit から結晶の方位を決定することは不可能である。次に略正方形の pit に直角二等邊三角形や正方形の一角を截つた五角形が混ることがあるが、これは断面が Fig. 12 の如くなつてゐる時である。

以上の結果からみて、三つの(100)面の切り口が出てゐる時には結晶方位は正確に決めることが出来ると言う結論を得た。但し數個の pit の輪郭をもとに(100)面の切り口の方向を判断することが精度を高める上に必要である。

Fig.12 Pentagonal Shape
of Etching Pits

IV. 方位決定の應用例

本方法による結晶の方位決定が、他の方法より便利な場合を二、三の實例について述べる。

1) 辻り帯

Photo.16~19は、板の長さの方向（写真の左右の方向）に5%引張りを興えた粗大結晶粒の高純度 Al 板の一部に etching pit を出した写真である。このとき方位決定のため全面腐蝕（etch-figure）をすると辻り帯が見えなくなるから、pit の方が有利である。

pit の形状をもとに結晶の方位を求めるには、先ずステレオ投影の基圓上に板の長さの方向を示す直径 PQ を基準に、pit の三角形の各邊に垂直な直径3本を引けば、この3本の直径上に

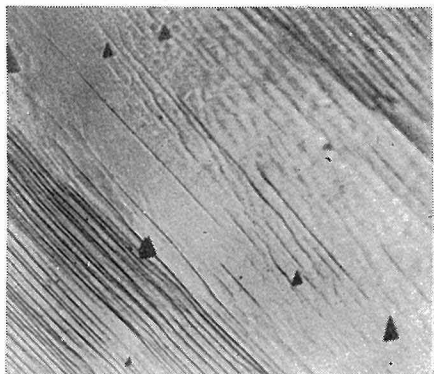


Photo.16

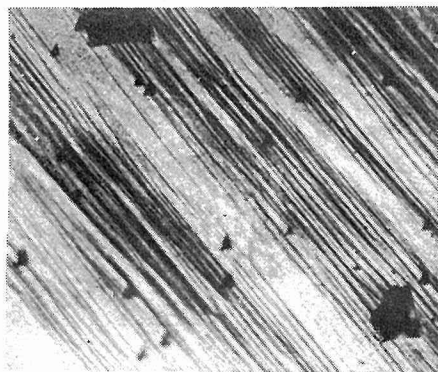


Photo.17



Photo.18

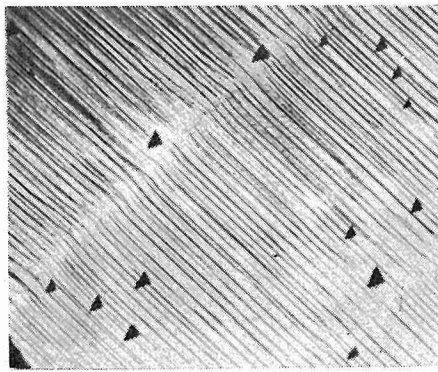


Photo.19

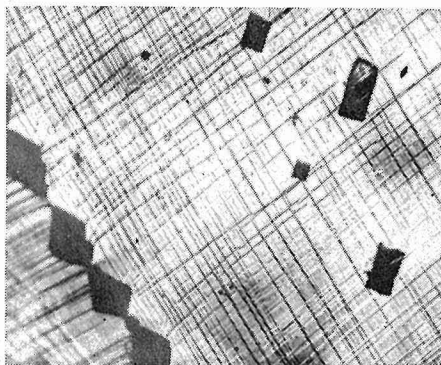


Photo.20

Photo.16—19 Slip Bands, Deformation Bands and Etching Pits.

Photo.20 Slip Bands and Etching Pits.
(Deformation after Etching)

それぞれ(100)面の三つの pole が存在するはずである。よつて(100)面の一つの pole が中心に、他の二つの pole が基圓上にある標準状態のものを、Wulff の網によつて1回の回轉で先の3本の直線上に持ち來すことができれば、それが試料表面を基圓としたときの(100)面の三つの pole の位置を示すことになる。但しこの條件を満す場合が二つできるが、かくして得た pole をもとに逆に pit の形を書いてみると、一つは鏡映の関係のもので結局一つに決つて來る。(具體的なやり方については例えば文献⁶⁾⁷⁾参照)

Fig.13はこのようにして求めた Photo.19の(100)面の pole である。かくて結晶の方位が分れば、この結晶に加えられた長さ方向の張力によつて起るなり面なり方向が Taylor の圖をもとに決定できる。こうして調べてゆくと、Photo.19 のなり帯は最も起り易いなり帯であることが分り、又なり面の表面となす角度やなり方向も求められる。Fig.13のABはかくして得たなり面、Dはなり方向を示す。

又同寫眞にはなり帯を横切つて deformation band が見られるが、deformation band の本

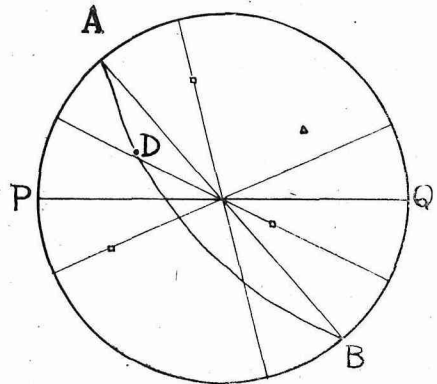


Fig.13 Stereographic Analysis of the Crystal Shown in Photo. 19.

PQ ; Longitudinal Direction of Sheet;

□ ; Pole of (100) Planes.

△ ; Pole of Slip Plane Expected from the Theory.

Arc ADB ; Slip Plane Expected.

AB ; Direction of Intersection of Slip Plane to the Surface.

D ; Slip Direction Expected.

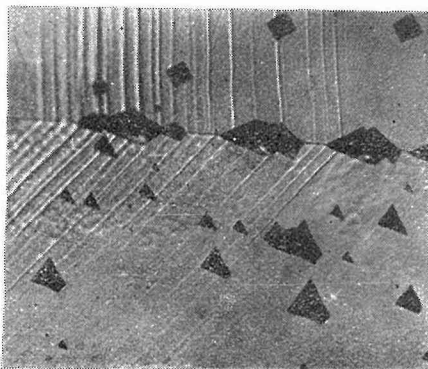


Photo.21

Photo.21 Grain Boundary, Slip Bands and Etching Pits. Continuity of Slip Bands through Grain Boundary.

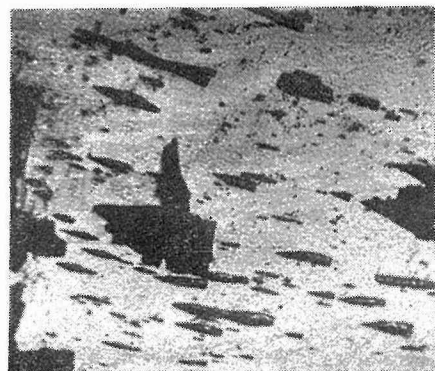


Photo.22

Photo.22 Rotation of Heavy Worked Grain Shown by Etching pits.

6) 幸田, 諸住, 關川, 北海道大學工學部彙報第5號 (昭和26年) 162.

7) 幸田, 竹山, 同上, 176.

當の面指數は分らないまでも Chem-Mathewson⁸⁾ のいう如く迂り方向と略直角の面と考えてよい向きにあらわれていることは分る。

かくの如く1葉の寫眞をもとに、いろいろなことが分析できることは便利と思う。但し迂りを生じさせてから pit を出すべきで、pit を出してからだと、Photo.20 の如く pit 近傍に迂り線の不整 (Cahn⁹⁾ は cross slip という) を生ずる。

2) 迂り帯と粒界

Photo.21 は、粒界を横切つて迂り帯が續いている場合であるが、etching pit をもとに二つの結晶粒の方位を知れば、二つの迂り帯の間の関係も知ることができる。今の場合引張りの方向は寫眞の左右の方向である。次にこれを分析してみる。

下の結晶粒は三角形の pit なので、これをもとに方位をきめ、さらにこれに引張りを與えた時にできる迂り面迂り方向を求めると、Fig.14 右圖を得る。圖の PQ は引張り方向を示す。同様に上の結晶粒について方位をきめると Fig.14 左圖の如くなる。但し今度は pit が四角形なので普通ならば求められないが、今の場合は迂り帯が一つあること ((111) 面の一つ)、迂り帯が下の粒の迂り帯に繼續していること (境界面において繼續しているのであるから下の面の一つの (111) 面が上の面の一つの (111) 面と一致していることが豫想される)、迂り帯

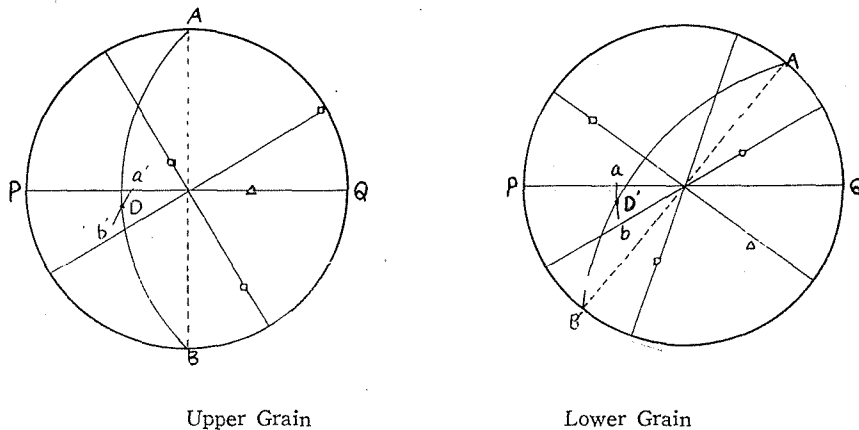


Fig.14 Stereographic Analysis of the Relation Between Slip Bands in Two Neighbouring Grains Shown in Photo.21. Slip Bands Are Continuous Through Grain Boundary.

□ ; Poles of (100) Planes of the Grain.

△ ; Pole of Slip Plane Expected from the Theory.

Arc ADB and $A'D'B'$; Slip Plane Expected.

Point D and D' ; Slip Direction.

Short Curve ab and $a'b'$; A Part of Slip Plane of the other Grain.

8) N. K. Chem and C. H. Mathewson, *J. Metals*, (1951), 653.

9) R. W. Cahn, *J. Inst. Metals*, (1951, May), 129.

の影のつきぐあいが参考になることから、Fig.14 左の如く求められる。この粒に對し左右方向の引張りで出来る迂り面迂り方向を求めると、寫眞に出ている迂り面は矢張り當然迂る面であることが分つた。又このとき作用する迂り方向(110)を求めてみると、Fig.13の D, D' で示す方向を有し、誤差範囲で兩方の迂り面の交線上に乗っている。従つて若し粒界が完全に迂り方向を含むとすれば、完全に兩方の迂り面は立體的にも接續していることになる。粒界の立體的な方向は本實驗では分らないが、當然迂り方向を含んでいると考えてよいだろう。このことは逆に上の粒と下の粒とが極めて特殊な方位關係にあることを暗示している。これについては今後さらにこの線に沿ひ研究を進めたい。

かくの如く1枚の寫眞よりこうした分析のできることは便利な點と思う。

3) 小さい結晶粒の方位

小さい結晶粒でも、その中に pit を作り得る大きさであれば方位の決定が可能である。

4) 結晶粒の變形

加工によつて結晶粒が振れたような場合、pit の向きが變ることから、加工の結晶粒に與える効果を知る手懸りとすることができる。Photo.22にその寫眞を示す。

以下主要な場合を擧げたが、まだこの外にも應用の方法は考えられると思う。

V. 結 論

以上の結果よりみて、本法には次の特長があると考えられる。

- 1) 結晶粒の方位決定法として簡單迅速且つ記録が残る。
- 2) 結晶粒がある程度小さくとも方位決定ができる。
- 3) 塑性變形に伴う結晶粒内部あるいは境界の舉動や迂り線の舉動をしらべるに都合がよい。

本報告は日本金屬學會昭和26年度秋季大會において發表したことを附記する。