HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	電子顯微鏡によるアルミニウム銀合金の析出に關する研究
Author(s)	幸田, 成康; Koda, Shigeyasu; 竹山, 太郎 他
Citation	北海道大學工學部彙報, 7, 250-268
Issue Date	1952-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40511
Type	departmental bulletin paper
File Information	7_250-268.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

電子顕微鏡によるアルミニウム銀合金の析出に關する研究

幸 田 成 康
竹 山 太 郎

(May 19. 1952)

Electron Microscopic Studies of an Aluminium-Silver Alloy.

By Shigeyasu KODA and Taro TAKEYAMA

This report contains the results of electron microscopic studies on precipitates which were precipitated from supersatulated solid solution of an *Al-Ag* alloy containing 24.5 9% of *Ag*.

The specimens were heated at 550°C for 24 hours, then quenched into water and aged at 200°C or 250°C for various periods. Especially we researched the behaviour of precipitates in grain boundaries and their neighbourhood. At the same time we observed the precipitates which were effected by cold work.

The specimens were polished elctrolytically and prepared by anodic oxidized replica method for electron microscope.

Photographs obtained were shown from Photo. 1 to 25.

We observed following characteristics on precipitates.

(1) Solution-treated and aged at 200°C and 250°C.

a) When we aged for short period after quenching, precipitates are formed on the matrix with very small particles. These white or black points are about 100Å. We thought these precipitates were γ'' phase. (Photo. 1-3),

b) As ageing time increases, the size of precipitates grows larger, but the number of them decreases. In this period, at first we observed points and plates, but as ageing time increases the points disappeared but plates grew larger. We thought these plates were γ' phase. (Photo. 4-11)

c) The orientation of the precipitates shown in Photo. 4-12 was explained as the section of intercourse between the surface of specimen and (111) planes of the matrix. So we concluded that the precipitates were formed on (111) planes of the matrix. Its

analysis were shown Fig. 1-5 and Fig. 7-9 with stereographic projection.

(2) Solution-treated and aged 200°C and 250°C after stretched 2 % in length.

a) In stretched specimens, the growth of procipitates was faster than that of unstressed speimens. (Photo. 13-15)

b) Precipitates were aggrigates preferentially on slip planes (111) which were formed by stretching (Photo. 16). In this case, precipitates in slip planes were formed faster and larger than the other part of the grain. (Photo. 18 and Fig. 11)

(3) Behaviours of precipitates in grain boundaries.

a) In grain boundaries, the growth of precipitatates was the fastest and we could see platelike precipitates γ' for short period ageing (Photo. 3), but on the contrary near the grain boundaries, the growth of precipitates was very slow and we observed white points of γ'' phase for long time ageing.

b) We could see grain boundary migration. (Photo. 8, 13, 14, 17, 19, 20 and 22-25) Fig. 6 showed schematically a stage of migration of grain boundaries of Photo. 13. As revealed by the direction of the precipitates, the orientation of the area C which was swept by the moving boundary was the same as that of the adjacent grain A. So we thought the straight line (1) was the boundary which presented in the original quenched state and the curved line (2) was that after tempering. In this area C, we observed very large precipitates. This grain boundary migration, we thought, might be occured when two grains were very different orientation as Fig. 9, but when misfit angles of two grain were small this grain boundary migration would not occurred as Fig. 5. We are researchng the cause of this area just stated, so will report in next paper.

目　次

Ⅰ 緒　論　　Ⅳ 析出物の結晶學的方位
Ⅱ 試　料　　Ⅴ 考　察
Ⅲ 電子顯微鏡による觀察　　Ⅵ 結　言

Ⅰ 緒　論

Cu4～5%を含む Al–Cu 合金の析出過程については多くの研究があり，それに依れば Al 過飽和固溶體は狀態圖に示された平衡相 $CuAl_2$ を直接析出せず，先づ Cu 原子の局部的集合により微小な薄片狀の Guinier-Preston aggregate θ'' 相* を matrix の (100) 面に形成し，次いで時効が進むにつれて大さと厚さを增し組成的には安定相と同じであるが結晶構造の異る中間相 θ' 相を生じ，最後に同素變態的轉換で平衡相 θ 相 ($CuAl_2$) に移ることが明らかにされた。

Al-Ag 合金の Al 側狀態圖は Table 1 に示す如く[1] 共晶溫度の 558°C で Ag 約48%を固

1) M. Hansen, Z Metallk., 20 (1928), 217.

* この aggregate は極めて薄く，matrix の lattice と coherent な關係になつているので，"相" と呼ぶのは不適當とも考えられるが，一應その溫度で準安定性のある集團である故，輕い意味で"相"と呼ぶことにする。

Table 1 Solid Solubity Limit of Ag in Al

Temperature, ℃	200	250	300	350	400	450	500	558
Ag, %	0.75	1.75	3.25	~6.5	~12	~21	~33	~48

溶するに對し，常溫では殆んど固溶しない故，Al-Cu 合金と全く同じく時効硬化を示すことが知られている。[2) 3)] この合金の析出過程については，1940年以來，Barrett-Geisler-Mehl[4)-7)] とGuiuier[8)-10)] の二系統の研究がある。Barrett-Geisler-Mehl によれば析出過程は Al-Cu 合金と同様，初め固溶體中に Ag 濃度の高い微小な薄片狀の Guiuier-Preston aggregate γ'' 相がmatrixの (111) 面に平たく形成する。* この aggregate は低溫時効では小さく，高溫時効では大きく，時効時間と共に成長し，その變化をX線的に求めた結果は Table.2 に示す如くである[6)]

Table 2 Approximate Diameter of Precipitaes in Å.

Ageing Temperature	Time	Thickness	Diameter
200℃	5 mins.	<10	<100
room temperature	50 days.	<10	<100
as quenched from solution heat treatment		<10	<100
150℃	104 hrs.	<10	≧100
200℃	2½ hrs.	10 to 100	>100
200℃	3 hrs.	10 to 100	>100
320℃	1 hrs.	>100	>100

更に時効が進むと，この aggregate は Al_2Ag 組成の中間相 γ' 相に成長する。γ' 相は稠密六方の結晶構造を有し，matrix の (111) 面に板狀に析出し，γ' 相の (0001) 面は matrix の (111) 面に接し lattice はこの面で coherent の關係になつている。次いで γ' 相は平衡狀態の析出相 γ 相 (Al_2Ag) に同素變態する。

これに對應する顯微鏡組織の變化は，光學顯微鏡で觀察すると，初め過飽和固溶體の一相組織から，次いで析出物のと り面への選擇的な集合である線條組織 (striated structurc)** と變化

2) L. Guillet ,L. Jr. Guillet, Compt. Rend., 209 (1939), 79.
3) 幸田，渡邊，日本金屬學會誌，16 (1952), 208.
4) C. S. Barrett, A. H. Geisler, J. Appl. Phys., 11 (1940), 733.
5) C. S. Barrett, A. H. Geisler, Phys Rev., 58 (1940), 206. 講演要旨
6) C. S. Barrett, A. H. Geisler, R. F. Mehl, Metals. Tec., 8 (1941) TP, No.1275
7) A. H. Geisler, J. K. Hill, Acta, Cryst, 1 (1948), 238.
8) A. Guinier, Compt. Rend., 214 (1942), 34.
9) A. Guinier, Phpsica, 15 (1949), 148.
10) A. Guinier, J. Phys. 8 (1942), 124. 入手出來ずまだ讀んでいない。
* Guinier は球狀であるという。本稿の262頁參照。なお Geisler はこの前に Stringlet の段階があるといつている。文献 7) 參照。
** 線條組織の成因は燒入歪力により生じたとり面への優先析出である。
幸田，諸住，關川，北大工學部彙報，第5號 (昭和26年)，162參照。

するが，初期の微細な析出物の擧動は觀察することが出來ない。

著者等は先に Al-Cu 合金の析出過程を電子顯微鏡で觀察したが，[11] 今回は Al-Ag 合金について同樣の觀察を行つた。これにより今迄觀察されなかつた段階の Al-Ag 合金の微細な析出物の擧動が明らかにされた。以下にこれを報告する。

II 試　　料

(1) 試料の製作法

所要量の高純度 Al（舊住友製99.99%Al）と純 Ag を電氣抵抗爐で熔解，10mm角の金型に鑄造した後，充分に燒鈍し厚さ 4mm迄鍛造，それから厚さ 0.5mm迄壓延し，幅10mm 長さ 50mm の板狀に切斷し試料とした。熔解の際の容器にはアルミナで內張りした黑鉛坩堝を使用し，不純化しないように注意した。

(2) 組　成

分析した結果，Ag 24.59%であつた。

(3) 熱處理の種類と研磨

熱處理後試料に機械的歪を一切與えないように，熱處理前に表面をエメリーペーパーで 05 迄磨き，次にアルミナ水溶液でバフ研磨を行い一應機械的に平滑にした後，550°C で24時間溶體化處理後常溫の水に燒入し，色々の時効處理を行つてから最後に電解研磨のみで美しい表面に仕上げた。時効處理は 200°C 及び 250°C で時効時間を變えた場合が大部分である。場合によつては若干の延伸變形を與えてから時効（燒戾）した時もあつた。

電解研磨には，過鹽素酸 ($HClO_4$) と無水醋酸 ($(CH_3CO)O_2$) 2:7 の混合溶液を用いた。特別の腐蝕法は行わなかつた。電子顯微鏡試料としてはその必要が無いからである。[12]

(4) 電子顯微鏡試料作成法

上述の處理をした試料を次ぎに燐酸アンモン ($(NH_4)_2HPO_4$) 飽和水溶液中で陽極酸化し，出來た被膜を昇汞 ($HgCl_2$) 飽和水溶液で剝離，充分洗滌し網上に掬い上げ，乾燥，固定して觀察に供した。詳細については前報告[11]を參照されたい。

III 電子顯微鏡による觀察

(1) 燒入後200°C 及び 250°C で時効した場合

以下代表的な寫眞について 200°C と 250°C で時効（燒戾）を行つた時の，時効時間と共に變化する析出物の擧動を觀察して見る。なおこれ等のものは光學顯微鏡では，時効初期には均一な一相の如く結晶粒界以外何も觀察されないが，時効が進むにつれて線條組織 (striated

11) 幸田，竹山，北大工學部彙報，第5號（昭和26年），176.
12) 西村，幸田，村上，竹山，日本金屬學會誌 A15 (1051)，412.

structure) が二重，三重或は四重に觀察されるものであり，個々の析出物は認められない段階である。

Photo.1 は 200°C で30分，Photo.2 は250°C で5分，Photo.3 は 250°C で 10分時効したものである。印刷では不明かと思われるが，非常に微細な白點又は黑點 (特にPhoto.2) が試料一面に觀察される。これ等微細な點々は大きさ約100Å 又はそれ以下で，先に述べた Guiuier-Preston aggregate γ'' 相と考えられる。なお寫眞に見える cubic の形をしたものは腐蝕モザイクである。

この様に析出粒子が白點又は黑點となる理由は，陽極酸化，被膜の剝離，洗滌の過程に於て，析出粒子が酸化膜から抜けて，微細な孔になつた場合白點となり，析出粒子が酸化膜内に殘つた場合黑點となる。この微細な點々より析出粒子の眞の形狀大さを推論することは， replica 法によつて觀察した時の電子顯微鏡の分解能は大體100Åが限度と考えられるので，この寫眞より斷定することは困難であるが，大さについては大體 Table.2 のX線測定の結果と同じ order を示すものと想像される。從つてこの點々を Gninier-Preston aggegate γ'' 相と解釋する。後述するこの粒子の擧動もこれを裏書きする。

Photo.3は特に結晶粒界を示したものであるが， 兩方の結晶粒内には微細な析出粒子が觀察されるのに，幅0.05μの粒界範圍には既に0.1～0.2μ の大さの析出物が觀察される。これは結晶粒界に於ける析出物の異常成長を示すもので，大さから見て既に γ'' 相では無い。この析出の爲め殘りの粒界は Ag 濃度が少し減少し， Ag 濃度のうすい固溶體が帶狀に細長く粒界を形成している。この部分の Ag 濃度は，寫眞の黑化度からは粒内の matrix と變らないから，殆んど結晶粒内の matrix と同じであるように思われる。

以上の微細な析出粒子は，時効が進むにつれて次第に大きく成長し數を減ずると同時に，別に線狀の析出物が觀察されて來る。この線狀の析出物は互に方位を有し，これをもとに stereographic projection で解析すると，眞の形は板狀で matrix の (111) 面に平らたく析出していることが證明出來る(次章參照)。こうした析出狀況と大さから考えて，この板狀析出物は γ' 相と解釋する。*

Phoro.4 は 200°C で 4時間時効したもので，成長した 100～200Å の Guinier-Preston aggregate と同時に，板狀の析出物 γ' 相が觀察される。(なお，點線狀のものも認められる)。この板狀析出物は厚さ100～200Å で大さは約0.5μ，matrix の四方向に生じており，解析の結果 (111) 面に平たい。

Photo.5～6 は共に 250°C 30分時効した試料である。各結晶粒内は Photo.4 と同様であるが，粒界の析出物は厚さを增している。玆で注目されるのは，粒界を中心として各幅 1μ 位の兩側の粒内の部分には，板狀析出物が殆んど觀察されず，成長した100～200Å の大さの白點の

* 直接X線廻折法で證明しようとしたが，試料の結晶粒度が Debye-Scherrer 法を適用するには粗大に過ぎ，Laue 法を適用するには細か過ぎて現在手持ちのカメラでは簡單に出來なかつたので中止した。

みが認められることである。これは粒界に巨大な析出物が形成された結果，反つて粒界近傍に Ag 濃度の低下を生じ析出物の成長が遅くなつた爲めであるまいか。

なお Photo.5 に於てA結晶粒(上)では約0.5μの板狀析出物が多く，白點が非常に少いのに，B結晶粒(下)では板狀析出物が未だ少く大部分白點である。それに引きかえ Photo.6 ではAB兩結晶粒は殆んど同程度の析出狀態を示している。かくの如く，結晶粒によつて析出の進行狀況が異るが，これには兩者の結晶粒の互の方位が關係あるようである。これについては後で考察する。

Photo.7は250°Cで90分の時効である。矢張り結晶粒界の兩側は白點の γ'' 相が多いが，前よりその幅は狹い。兩結晶粒内では，完全に白點は消失し，大さ0.5～0.6μの板狀析出物 γ' 相のみが觀察される。又粒界には前と同樣大きな析出物が認められる。

Photo.8 は同樣の熱處理のものであるが，粒界自體が幅を增し，大きさ數 μ に達する巨大な析出物が觀察される。しかし兩方の結晶粒内の析出の狀態は，Photo.7 と殆んど變らない。なおこの巨大な析出物を含む粒界をよく觀察すると，一方のB結晶粒(下)と境する粒界 a b は直線で，この附近のB粒内には白點が觀察されるに對し，他方のA結晶粒(上)と境する粒界cd は曲線狀で，附近のA粒内には白點が存在しない。この巨大な析出物を含む異常な領域については後で更に考察する。 (264頁以下)

Photo.9 は 250°C で 6 時間時効したもので，粒内には全く白點は消失し，ただ方向性のある 1μ 又はそれ以上の板狀析出物のみになつている。粒界には大きい析出物のみが觀察される。

Photo.10 は 250°C で 18時間，Photo.11は250°C で 50時間時効したものである。時効時間と共に析出物が次第に大きく成長してゆく樣子が觀察される。50時間以上時効した試料では，結晶粒内にも巨大な析出物が觀察されるが，これは γ 相と見做してよいであろう。

Photo.12 は溶體化處理後爐中でそのまま徐冷した場合で，完全に成長發達した γ 相(Al_2Ag)である。厚さ0.3～0.4μ，大きさ 5～6μ に達している。

(2) 燒入後歪を與えてから200°C及び250°Cで燒戻した場合

過飽和固溶體を加工してから燒戻すると，加工によつて生じた轉位により析出が促進される。その爲め轉位の多いすべり面に析出物が優先的に生ずることが考えられる。Al-Ag 合金ではすべり面も析出面も共に (111) 面であるから，この際析出物はすべり面に平行して密集するであろう。この豫想のもとに燒入後直ちに 2%の引張り加工を與えてから燒戻を行い，析出物の擧動を觀察してみた。又同時に前述の粒界附近に於ける析出物の擧動にも注意を拂つた。

Photo.13は，2%引張り後，250°C 10分間，Photo.14は，2%引張り後 200°C で 2.5時間燒戻したものである。Photo.3 又はPhoto.4 と同じ又はそれ以下の燒戻時間であるが，非常に析出が促進されている。即ちPhoto.13では，各結晶粒内には大きな白點の析出粒子と共に，板狀析出物が matrix の (111) 面の四方向に發達している。又 Photo.13， Photo.14 共に寫眞中央の粒界に異常に發達した析出物を含む領域が認められる。この領域の特長についてはPhoto.7

に觀察したものと同じで，これについては後述する。

Photo.15は，2%引張り後 250°C で 30分燒戻したものである。矢張り析出の促進が顯著である。これにも粒界に大きい析出物は存在しているが，Photo. 14 の如き異常成長は觀察されない。Photo.16は，同じ處理の試料で，寫眞の ab 方向に特に密集した析出物が觀察される。これは析出物が實際にたつたたり帶に優先的に析出した爲めで，析出物の方向とたり帶の方向が一致しているのは共に (111) 面である故である。

Photo.17は，2%引張り後，250°C で 90分燒戻したもので，結晶粒界附近に析出物が異常に成長した狀態を示したものである。熱處理は Photo.7 及び Photo.8 と同じであるが，矢張り加工により析出が促進された爲め，直線狀の粒界 ab 附近にも白點は全然認められない。

Photo.18は，2%引張り後，250°C で 6時間燒戻したものである。たり面 ab 方向の析出が促進されて特に巨大に發達している。

Photo.19は，同じ處理をしたもので，析出物の粒界附近の異常成長を示したものである。

Photo.20は，2%引張り後，250°C で18時間燒戻したもので，粒界のみに方向性のない粒狀化した析出物が認められる。なお下の粒内で一方向に多數の析出物が出ているが，この方向にたり帶が生じた結果であろう。

(3) 倍率を變えた場合

粒界の巨大析出物を含む異常な領域を光學顯微鏡で觀察すると共に，電子顯微鏡の倍率を變えて觀察した。

試料は 2%引張り加工後250°C で 30分間燒戻したものである。

Photo.21 は，その光學顯微鏡寫眞（倍率200倍）で相當顯著な問題の粒界を示したものである。粒内には所謂線條組織が見える。たり帶の凹凸は電解研磨で消してあるので，たり帶への析出物の優先析出に結果する線條である。個々の析出物の存在は全然分らない。

Photo.22～25 は，同一の試料を電子顯微鏡で順次倍率を高めて撮影したものである。倍率が低いと粒内の析出狀況が全然分らないことに注意されたい。

IV 析出物の結晶學的方位

以上は析出物が時効溫度，時間と共に變化して行く有樣を觀察したものであるが，次に析出物の結晶學的な方位その他について考察しよう。

(1) 板狀析出物の析出面が matrix の (111) 面であること

先に述べた如く Barrett-Geisler-Mehl[6] の研究によつて，γ' 相は板狀の形で matrix の (111) 面に析出することがX線測定の結果より判明しているが，著者等が電子顯微鏡寫眞で觀察した板狀析出物もまた matrix の (111) 面に平たく析出していることを證明しよう。方法は stereographic projection を利用し，析出物が (111) 面に平板狀に存するとして寫眞上の析出

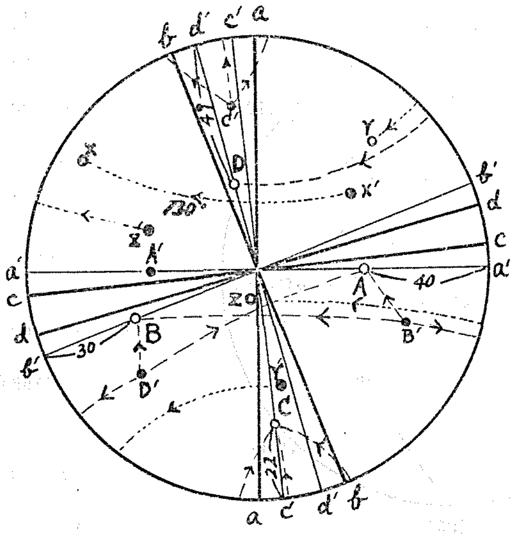

Fig. 1 Stereographic projection of the crystal grain A shown in Photo.6. Projection plane is the surface of the grain. The diameters aa. bb. cc and dd are the diretons of the precipitates observed in the photograph. The diameters a′a′, b′b′, c′c′ and d′d′ are normal to aa, bb, cc and dd each other. We can obtain the poles of (111) planes of the matrix on these diameters, which are marked by A. B. C and D. The angles between the surface of the grain and the plane of platelike precipitates are given by Aa′ (40°), Bb′ (30°), Cc′ (22°) and Dd′ (49°). X. Y and Z are the poles of (100) planes.

物の方位が完全に說明出來ることを示すというやり方である。

例として Photo.6 の A結晶粒の析出物の方位を解析しよう。先づ一枚の透寫紙に試料表面を示す基圓を描く（勿論基圓の大さは解析に利用する Wulff's net の基圓と同じにする）。これに析出物の四方向 *a,a*, *bb*, *cc*, *dd*, 方向に對し垂直な直徑 *a′a′*, *b′b′*, *c′c′*, *d′d′* を描記する。(Fig.1 參照）この描記された直徑は夫々線狀に見える析出物が板狀であると假定した時，とり得る總ての面方向の極點の軌跡である。

次にもう一枚の別の透寫紙に，(100) 面の一つを中心とした標準投影の四つの (111) 面の極點を描記する。(Fig.2參照) この透寫紙二枚を Wulff's net 上に重ね合せ，中心をピンで止める。そしてこれ等三枚の紙を互に廻轉し合つて，標準投影の各 (111) の四つの極點が net のNS 軸の周りの同一角度の廻轉によつて，もう一枚の透寫紙上の四つ直徑 *a′a′*, *b′b′*, *c′c′*, *d′d′* 上に夫々來るような相對的位置を探す。これが出來れば (111) 面という假定が正しいことになる。これが不可能ならばこの假定は捨てて他の假說をとらなくてはならない。今の場合はFig.1 に示す如く，前述の假定のもとに四つの極點ABCDが板狀析出物の板面 (111) の極點として得られる。從つて證明出來たわけである。又四つの極點が分れば，stereographic projection の性質から，夫々 *aa*, *bb*, *cc*, *dd* 方向の板狀析出物が試料表面となす角が角 *Aa′*, *Bb′*, *Cc′*, *Dd′* から與えられる。

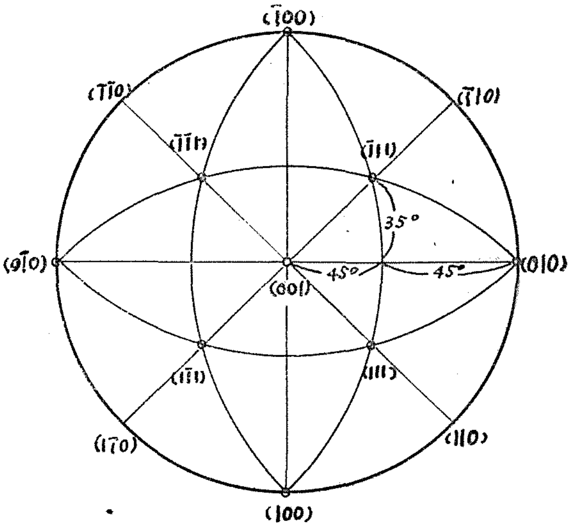

Fig.2　Standard stereographic projection for cubic crystals.　The center is (001).

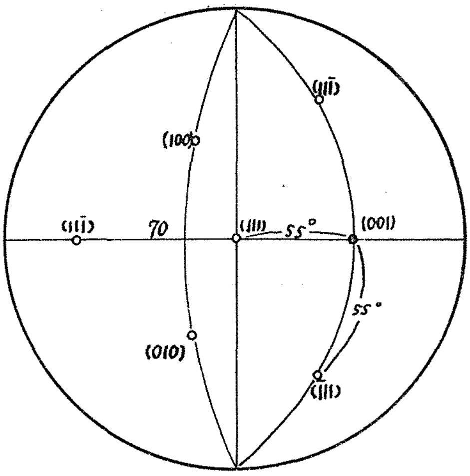

Fig.3　Standard stereogiaphic projection for cubic crystals.　The center is (111).

以上普通のやり方であるが，次の如く行うともつと簡單である。即ち上述の方法だと標準投影の四つの (111) 面の極點を同時に四つの直徑上に乘せる操作を行う必要があり，これは相當困難である。依つて標準投影としてFig.3の如き，(111)面の一つの極點を基圓の中心に移動したものを用いる。そしてこれを析出物の方向とそれに直角な直徑を記入した紙と共に Wulff's net 上に重ね中心をピンで固定する。（標準投影を一番上にする）。次に一つの析出物の方向を Wulff's net のNS軸に固定する。そして標準圖形を中心のまわりに先づ適當に廻轉してから，NS 軸を軸として適當に廻轉して，各 (111) 面の極點が析出物の方向に垂直な直徑上に夫々乘るようにする。そうすればこの四點は析出物の面の極點を示すことになる。Fig.1 はこの操作を行つた過程を圖示したもので，aa を Wulff's net の NS 軸に一致させ，標準投影を重ねて中心の (111) の極點のまわりに適當な角度廻轉させた時の他の (111) 面の極點が黑點 A′B′C′D′，それを次に NS 軸を軸として適當な角（今の場合 130°）廻轉すると，各A′, B′, C′, D′ 點は夫々 *a′a′*, *b′b′*, *c′c′*, *d′d′* の上に來る。これを白點 ABCDとすれば，これが求める析出物の板面の極點である。なおこの時同時に標準投影の(100)の三つの極點を求めれば，初めの廻轉による極點は黑點X′, Y′, Z′, 最後の求むる極點はX Y Z となる。これは matrix の (100) 面の極點を示す。

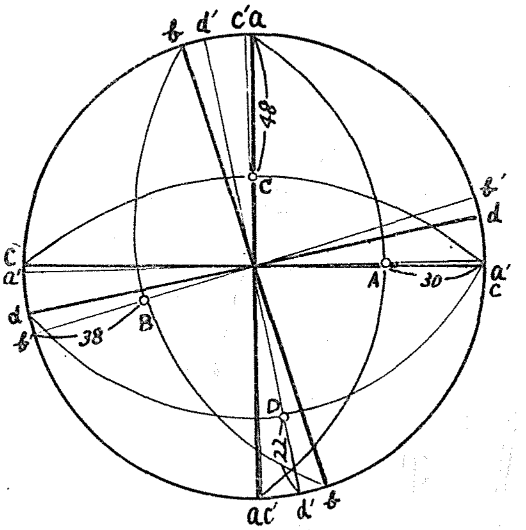

Fig.4 Stereographic projection of the crystal grain B shown in photo.6. Compare this figure with Fig.1.

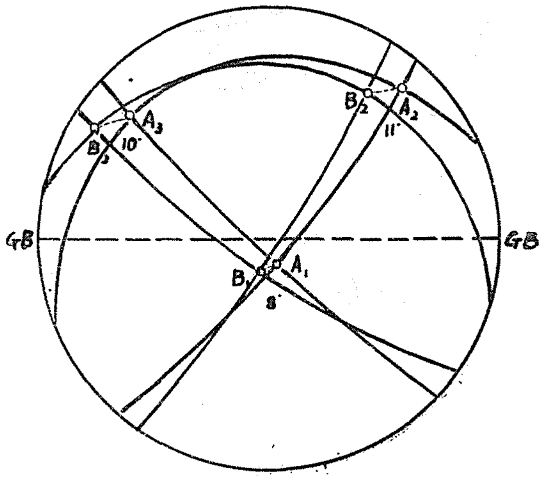

Fig.5 Comparison of orientations for grain A and grain B in Photo.6. This is the combination of Fig.1 and Fig.4. A_1, A_2 and A_3 are the poles of (100) planes of grain A. B_1, B_2 and B_3 are the same meaning.

茲に注意すべきことは,(111)面の標準投影の極點の中心がWulff's netの表にある場合と裏にある場合との二つが考えられるが,(111)の極點が廻轉によつて(111)面に來る場合は，必ずその内どちらか一つであることとである。

前述の如くFig.1はPhoto.6の結晶粒を解析した結果で，各析出物はmatrixの(111)面にうすい板狀の形で析出しており試料平面となす角は夫々40°,30° 22°,49°となつている。

(2) 板狀析出物の方位から結晶粒の方位が決定出來ること

析出物はmatrixの(111)面に板狀に析出するという事實からmatrixの方位が決定出來る。matrixの方位を表わすには,試料面を基圓として，matrixの三つの(100)面の極點を示すのが分りよい。先にFig.1に於てPhoto.6のA結晶粒の方位をこの方法で示したが，同樣にB結晶粒の方位を示すと，Fig.4を得る。隣接結晶粒であるAB二つの互いの向きを知る爲めFig.1とFig.4を重ね合せてみるとFig.5となり，非常に似合つた方位になつていることが分る。言いかえれば夫々の〔100〕方向間の角即ちmisfit angleは小さく，これを求めてみると8°, 11°, 10°となつている。

(3) 粒界に於ける異常に發達した析出物の存する領域の方位は，それが直線狀の粒界で隣接する結晶粒の方位と一致すること。

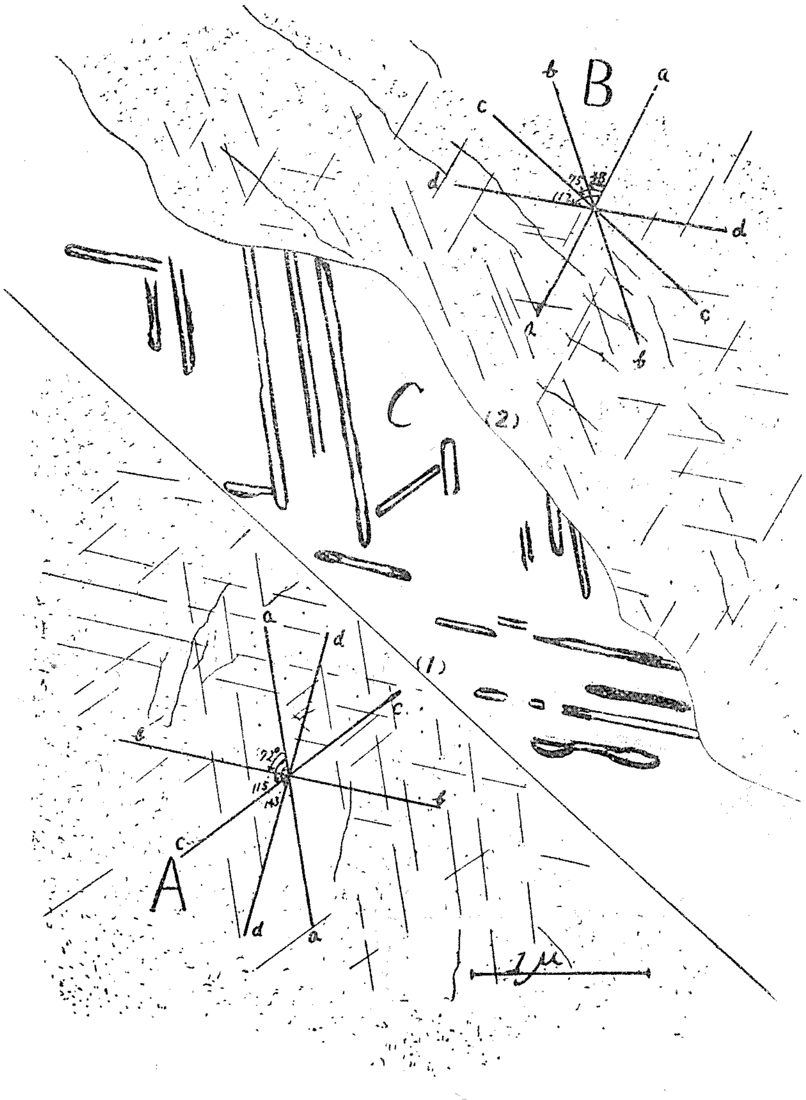

Fig. 6 Schematic diagram of Photo. 13.

Fig.6は，Photo.13の略圖を示したものである。全體は圖の如く，析出物の巨大な發展をなした領域を中央として，A, B, C の三つの部分に分けられる。なお説明の都合上直線の粒界を(1)，曲線の粒界を(2)とする。

扨てこの三つの部分の析出物の方位を測定して見ると，C範圍の巨大な析出物は，方向は完全にA範圍の析出物の方位と一致している。即ち直線の粒界(1)で境するAとCとは同一の結晶方位を有していることが結論される。それに反し曲線の粒界(2)で境するBとCに何等方位的な關係が無い。

このAB結晶粒について matrix の方位を(2)と同様にして求めてみると,Fig.7及びFig.8

を得る。それを一つの圖にまとめてみたのがFig.9で，今度は misfit angle が非常に大きく，夫々の〔100〕軸は夫々33°, 24°, 36°の角度をなしている。同圖中のＧＢは直線の粒界(1)を示す。

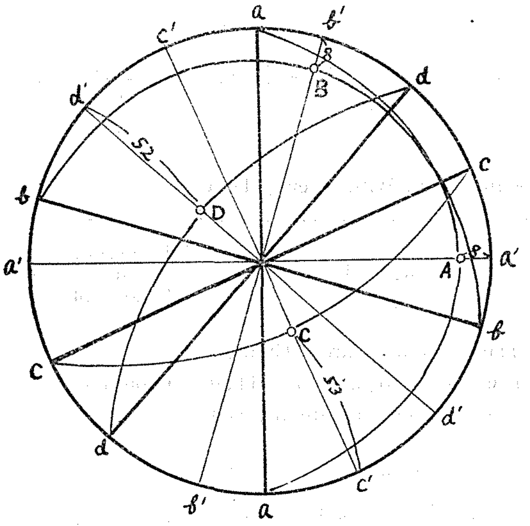

Fig. 7　Stereographic projection of the crystal grain A shown in Photo. 13. Projection plane is the surface o the grain. Meaning of the marks, such as aa, bb etc, is the same in Fig.1. A.B.C and D are the poles of (111) planes of the matrix. The angles between the surface of the grain and the plane of platelike precipitates are given by Aa′ (8°), Bb′ (8°), Cc′ (53°) and Dd′ (52°).

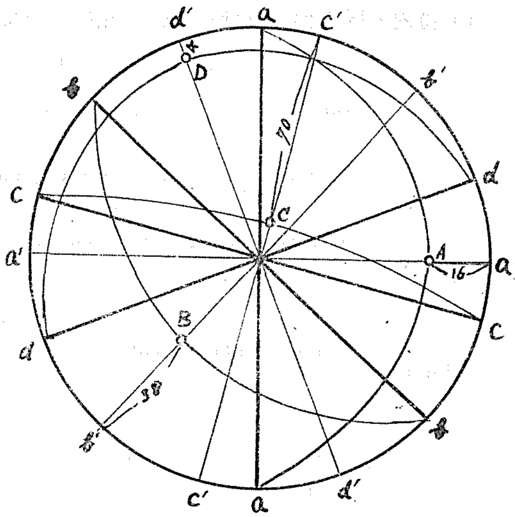

Fig. 8　Stereograpic projection of the crystal grain B shown in Photo. 13. Compare this figure with Fig.7.

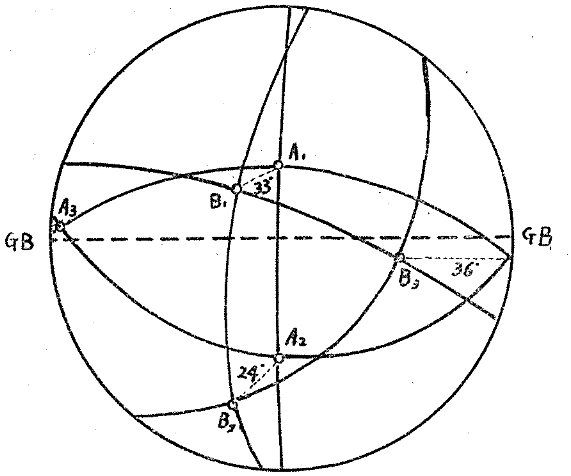

Fig. 9　Comparison of orientations for grain A and grain B. A_1, A_2 and A_3 are the poles of (100) planes of grain A.　B_1, B_2 and B_3 are the same meaning.

V 考　　察

(1) 粒内の析出物の形狀と成長變化について

以上の結果を總合すると，時効溫度200°C及び250°Cの場合，時効時間の長くなるに從い，粒内析出物は Table.2 の如き成長過程を經過する。

Table. 2　Growth of Precipitates in Garain With Ageing Time.

Stage	Observed shape and dimension of precipitates	Remark	Reference of Photographs
First	White or black points, ≦ 100 Å	These points are Guinier-Preston aggregates γ''. Their true shape does not determined.	Photo.1～3
Second	White points (100～200Å) and dotted or straight orientated lines. (length 5000Å, thickness 200Å)	True shape of linear precipitates is thin platelike. They may be γ'-phase.	Photo.4～6
Third	Orientated lines. (length≧5000Å,thickness≧200Å)	The same above.	Photo.7～9
Fourth	Large orientated lines. (length 5000Å～1μ, thickness≧200Å)	The same above	Photo.10～11
Fifth	Lage orentated lines and large, long but irregular-shaped grains.	Irregular-shaped grains may be γ-phase.	Photo.18

析出の初期の段階である *Al-Ag* 合金の Guinier-Preston aggregate の形體については，緒論に述べた如く Barrett-Geisler-Mehl[6] は平板狀と考えているに對し，Guinier[8),9)] は球狀と考ている。共にX線廻析寫眞における streak の解釋をもとにしており，異つた結論になるのは不思議で，異つた段階の狀況を見ているので無ければ孰れかに決定さる可き問題である。しかしこれに對し現在の電子顯微鏡は答えを與えない。寫眞を見ると Guinier-Preston aggregate の段階では一見球狀の點々が多數觀察されるが，先にも述べた如く分解能の限界點になるので形の確定には無力である。但し現在電子顯微鏡自體の分解能は30Å位までは充分到達し得る故，試料作成技術上の進歩によつては，これが可能になる日が來るかも知れない。

次に電子顯微鏡で觀察される γ' 相は平板狀であり，matrix の (111) 面に平らたく析出していることは上述したが，そうなる理由については Barrett-Geisler-Mehl の見解で良いと思う。

即ち matrix と coherent な析出物形成により生ずる strain energy を出來るだけ小さくするような形態をとるためであろう。ところで γ' 相と matrix の lattice が coherency になつていることは，電子顯微鏡では分らない。Gayler[13]が *Al-Cu* 合金の中間相 θ' 相で，又 Barrett-Geisler-Mehl[6]が *Al-Ag* 合金の γ' 相の高倍率の光學顯微鏡寫眞において，coherency があるため輪郭が不鮮明になつていると述べているが，著者等の電子顯微鏡での観察では，完全に γ' 相と考えられる段階においてもこのような事實は無く，輪郭ははつきりしていた。

この γ' 相の末期と γ 相との區別は電子顯微鏡では分らない。方位のある美しい厚味のうすい平板狀の析出物に對し，方位の余りはつきりしない大きい塊狀の，場合によつては細長いが厚味のある緣に丸味のある析出物を γ 相であろうと推測するだけである。この點X線廻折法との併用が望ましい。

最後に見掛上の點狀析出物 (Guinier-Preston aggregate) と線狀析出物 γ' 相とのつながりであるが，本實驗においては長さの短い γ' 相が遂に見出せなかつた。點が段々長くなつて線（眞の形は板狀）になるので無く，點が不連續的にある長さの線になつて來るように見える。200°C と250°C の観察だけであるから未だ斷言は出來ないが，若しこの不連續性が事實とすれば，Guinier-Preston aggregate の段階たる γ'' 相は，γ' 相のただ小さく薄いものと考えられなくなろう。

(2) 粒界に於ける優先析出について

Photo.3 或は Photo.5 その他に於て粒界に沿つて相當の厚味のある米粒狀の細長い析出物が認められる。この事實は，粒界は轉位の集合と考える最近の理論からもうかがえるように，粒界け原子の移動が早く玆に析出が優先した爲めである。なおこの粒畔の方位ある巨大な析出物を含む領域については後述する。

(3) 粒内の場所による析出狀況の差異について

Photo.5 等で観察される如く，粒界の近傍では析出物が點狀であるのに粒内では既に線狀になつている。その理由は一寸前述したように，粒界に析出物の優先析出が生じ同時に濃度の低い帶狀のものが生じた爲め，それに接する粒内の過飽和度が減じ，從つて析出能力が減じた爲め析出の進行がおくれた爲めであろう。

かくの如く一つの粒内に於ても場所により析出の進行が異ると同時に，各々の結晶粒に於ても析出の進行狀況が異る(Photo.5 參照)。この原因は，本試料は鍛造壓延後充分燒鈍してあり組成の不均一は考えられないから，結局燒入歪による塑性變形の場所による差異が原因であろう。

以上の結果をもとに，粒界，粒界近傍，粒内部の析出のある段階を形式的に圖示するとFig.10の如くになる。但し matrix の固溶體濃度については電子顯微鏡寫眞の地の黑化度は何處も同じになつており，完全に *Ag* 濃度が同じように見えるが，一方今迄のX線による格子常數測定からは，γ'' 相の段階では完全に matrix の濃度が平衡狀態の固溶體濃度までになつていない。

---

13) M. L. V. Gayler. Proc. Roy. Soc., 173 (1939) 83.

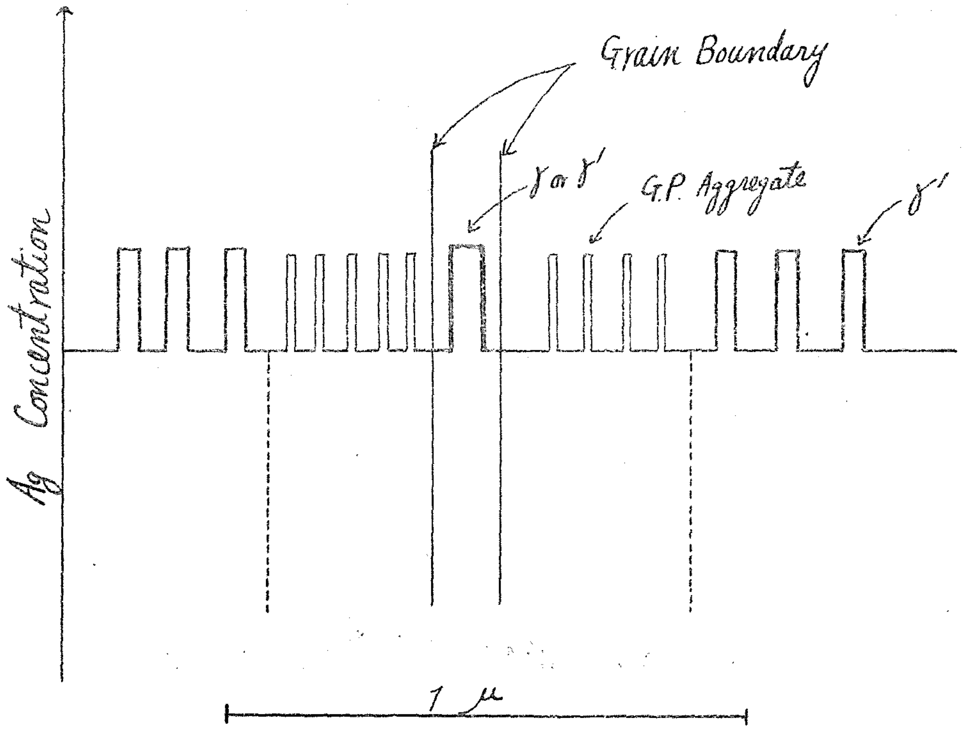

Fig.10 Diagramatic representation of precipitation in Photo.7. Ordinate in this figure represents concentration of silver.

圖は大體の析出狀況を析出物の大さの點から示したものと見て欲しい。

(4) 辷り帶への析出について

辷り帶に方位ある優先析出が行われているが，辷り帶には轉位が多數固着されておることから析出核形成の頻度が大きいことは想像される。しかし析出物が γ' 相の場合，Fig.11 の如く辷り面と一致して板狀に成長したことに對しては多少の說明を要すると思う。即ち核成長は一應はどの (111) 面でも差支えないからである。しかしこれも轉位が辷り面内に固着されている關係上，辷り面内での擴散が早く，平らに廣がる成長が容易と考えればよいと思う。

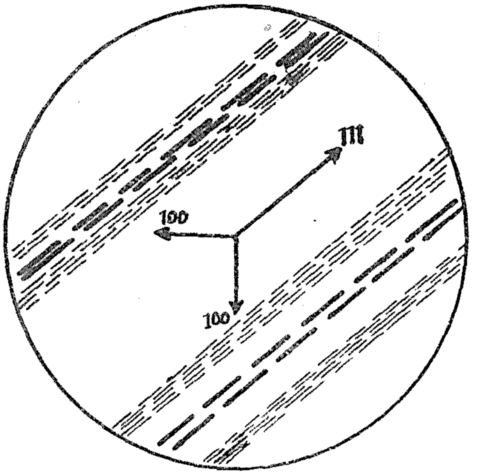

Fig.11 Relation between the orientaiton of precipitates and slip plane. The shape of precipitates is thin plate parallel to (111) plane of the matrix.

(5) 粒界に於て巨大な析出物の形成される領域について

Photo.8, Photo.13等に觀察される巨大析出物を含む領域 (Fig.6 の領域C) について考察したい。

先づ形態上の特長としては前章に述べた如く,

1. 二つの結晶粒の間にあり, 一方は直線, 他方は曲線の粒界で夫々の粒に境している*。

2. この領域も兩側の結晶粒もすべて析出物が存在するが, この領域の析出物は極めて大きいこと。

3. この領域の方位は直線で境する結晶粒の方位と完全に一致し, 曲線で境する方の粒の方位とは何等關係がない。

更に發生上の特長を調べてみると,

1. 時効時間が長い程この領域が顯著に現われる。即ちこの領域の成長が起る。

2. この領域の成長は, 方位を異にする粒内の方え起る。即ち曲線の粒界が移動する。

3. この現象は時効前に伸長を與えた場合の方が著しい。即ち歪があると發生に都合よい。

4. 兩側の結晶粒の方位のくいちがいの大きい粒界にあらわれ易い。(Photo.6の解析結果の Fig.5 と, Photo.13の解析結果の Fig.7 を比較されたい)

更に確からしいものを加えるならば

5. この領域の擴大が, 時効時間を更に延長した時どこまでも繼續するかどうかは未だ分らないが, 今までの實驗の範圍では相當長時間時効させても全域この領域にならないことから見てある程度で止まるらしい。

6. この領域の擴大即ち粒界移動は, 既に存在する γ' 相析出物を喰つて行われるらしい。即ち移動と共に析出物の再編成が行われるらしい。

7. 前述の4と關連したことであるが, この現象の發生には燒入歪力に伴う塑性變形(歪)が關係ありそうなこと。

以上5～7は事實としては略確からしいと思つているが, 更に實驗を重ねる豫定でいる。所でこの粒界移動は, 以上の結果より見て, 發達した段階では光學顯微鏡でも觀察し得るので, 文献中に類似現象を求めたところ次のものを得た。これを紹介すると共に批判を加えたい。

Gordon-Cohen[14] は, 1940年 *Cu-Co* 合金及び *Cu-Fe* 合金を燒入し燒戻した時に, 同樣の粒界移動の著しい顯微鏡寫眞を擧げている。彼等は燒戻によつてこの領域が粒界に出現し, 一方の隣接粒内に入つてゆき, その曲線境界近い部分が腐蝕され易く dark fringe を呈することを認めているが, 單に粒界の早期析出現象であるとのみ輕く取扱つている。

又同じ年 Gayler[15] は, *Al-Cu* 合金(*Cu* 4%) の燒入後 130°C 50日時効した試料において, 粒界に析出物と共に帶狀の明るい領域を認めた。彼女によれば粒内析出物の附近に近接して明るい領域が存在しているということで, これを "light phenomenon" と名付けた。1946年

* この領域が兩側の結晶粒に對し共に曲線の粒界を作る場合もあるが, これは一方の粒内に出來たものと他方の粒内に出來たものとが發達の結果接觸したためであると思う。例えば Photo.21參照。

14) R. B. Gordon, M. Cohen. Symposium on "Age Hardenivg of Metols", (1940), 161.

15) M. L. V. Gayles, J. Inst. Metals, 66 (1946), 67.

Gayler[16] は再びこの現象を研究し，"light phenomenon" は，時効に伴つて析出粒子の大さが増大する結果周圍の matrix に歪力を生じ遂に再結晶現象を起すため，析出粒子の近傍に *Cu* 濃度のうすい明るい色の領域を生ずる現象であるとした。從つて粒界の帯狀の領域も，かかる析出物近傍の再結晶によることになる。一つの新說であるが，*この考えでは粒界の異常領域の方位が全然說明出來ない。

次いで1950年 Perryman-Blade[17] は *Al-Zn* 合金（10%*Zn*）の常温時効したものの光學顯微鏡寫眞において，粒界に loop 狀の領域を認めたが，これは寫眞より見て著者等のと同じである。この loop 狀の領域は *Zn* 濃度の濃い，形の不規則な析出物と light phase から出來ており，彼等によれば discontinuous precipitation の結果であるという。形態上確かに austenite から pearlite への分解過程と良く似ているし，又粒界より析出物を含んだ相が成長して來るのであるから，この考えは魅力的である。なおこの成因には燒入歪が必要であり，且つ loop 領域の結晶學的關係はこの領域の進行してゆく結晶粒よりも直線狀の境で接する隣りの結晶粒と密接な關係があるらしいとも述べている。しかし光學顯微鏡的觀察なので（一枚電子顯微鏡寫眞があるが Formvar replica で寫質度が悪く細かい點は分らない），著者等の如くこの領域の析出物の形や兩側の粒内に旣に析出物が存在することには氣が付いていない。從つて若し discontinous precipitation 說を固執すると，旣に一應析出により二相になつたところから重ねて析出が生ずると言う結果を說明しなければならない。この點が問題なのと，矢張りこの領域の方位の說明は discontinuons precipition 說では困難ではあるまいか。なお Perryman-Blade によれば1943年 Geisler-Barrett-Mehl[18] も *Al-Zn* 合金（25%）100°C の時効のもので同様の粒界に looped phase を認めているという。この外1950年 Mckeown-Hopkin[19] は，***Pb*** 合金（*Sb* 0.23%，*Sn* 0.40%）の室温の creep 破壞のものの粒界に類似の現象を認め，これは discontionuons precipitation であると簡單に言つているが，何等考察は行つていない。ただ寫眞の說明において discontionuons precipitation の形を "band type"，"recrystallisation type" "unstable type" の三つに分けている。

以上は時効型合金における同種の粒界現象であるが，この外に注目されるものに，1950年の Beck-Sperry[20)21)] の所謂 strain induced grain boundary migration なる現象がある。これは高温度で燒鈍してから10%前後壓延した高純度アルミニウムを再び燒鈍した時認められるもので，粒界より發生し，一つの結晶粒を再結晶核として隣接する粒内に領域を擴大してゆ

16) M. L. V. Gayler, J. Inst. Metals, 72 (1946), 243.

* Gayler は光學顯微鏡寫眞を以てこの說を立てているが，確かに粒界には不規則な形の大きい析出物を含む著者等の觀察と似た帯狀の領域が確かにあるが，粒内の析出物近傍に "light phenomenon" を認めたという寫眞ははつきりしない。光學顯微鏡の解像力を越えた2000～2750倍の倍率を機械研磨した試料でうつすのであるから，行き過ぎではあるまいか。

17) E. C. W. Perryman, J. C. Blade. J.Inst. Metals, (1950, May), 263.

18) A. H. Geisler, C. S. Barrett. R. F. Mehl. Trrans. A. I. M. E., 152 (1943), 201. 入手出來ず未讀

19) J. Mckeown, L. M. T. Hokin, Motallurgia., (1950, Jan), 135.

20) A. Beck, P. R. Sperry, J. Appl. Phys. 21 (1950), 150.

21) A. Beck. P. R. Sperry, H. Hu, I. Appl. phys. 21 (1950), 420.

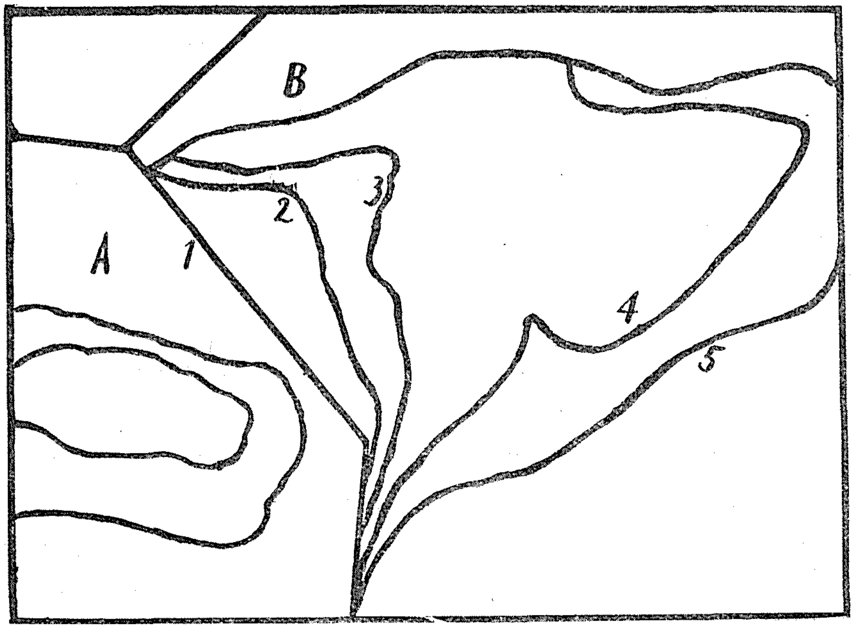

Fig.12 Strain induced grain botudary migration in high purity aluminium by Beck. The boundary 1 is the initial boundary between grain A and B. 2,3,4,5 are the succesive stages of the migration.

くものである。(Fig.12參照) 從つてこの新しい領域は，再結晶しているから歪は無く又一方成長現象であるから，方位的には直線狀で境する隣の結晶粒の方位に全く從う。この場合の粒界を移動する driving force は歪んだ結晶粒の有する過剰自由エネルギーである。よつて Beck はこれを strain induced grain boundary migration と名付けた。

この現象を著者等の觀察と比較すると形態，成長，方位等において著しい類似が存在する。しかし析出物の存在という點において著者等の場合はより複雑であり，粒界移動がこの機構によるとしても，何故小さい析出物（小さいと言つてもγ'相に達したと考えられる）が再び溶解し去るのかが問題である。全體として巨大析出物を含む領域の自由エネルギーが，稍小さい析出物を含む歪のあるらしい喰われる結晶粒の自由エネルギーよりも小さいから，粒界移動が生ずるとか，或は migrate する粒界においては擴散が活潑なるが故に析出物の再編成が行われるとか，一應の說明は考えられるが滿足な說明にはならない。著者等は未だこの問題についてはつきりした結論を得ていない。今後この問題を追求するつもりでいる。

VI 結　　　言

電子顯微鏡を用い，Ag24.59%の Al-Ag 合金の析出過程を觀察して來たが，得られた結果を

總合すると次の如くである。

1. 200°C 及び 250°C の時効で析出する析出物は，初期には點狀（形は不明），次いで matrix の (111) 面に薄い (100～200Å) 板狀に析出して來る。

2. 析出物は時効が進むにつれて次第に大きく發達して來る。

3. 時効初期において，結晶粒界自體に發達した析出物が觀察されるが，粒界に接する粒内は析出物の成長速度が一般に遲い。

4. 各結晶粒により析出の進行が多少異る。

5. 加工により析出は促進される。

6. 二つの結晶粒の方位が非常に異る場合，時効に際し，結晶粒界の移動を生ずることがあり，その移動した部分には巨大な析出物の發達を示す。

7. この領域の方位は，この粒界が移動してゆく方の結晶粒の方位には何等關係なく，この領域が發生した直線で區切られた隣りの結晶粒の方位と完全に同じである。

8. 著者等の觀察したこの粒界附近の析出物の異常成長した領域は，Gayler 等の觀察した "light phenomenon" と同樣のものである。（この成因については今後更に研究を進めたい。）

本研究の寫眞中 Photo.20 までは日立製作所製 *Hu*7 磁界型電子顯微鏡により，Photo.22以下は日本電子光學研究所製ＪＥＭ４磁界型電子顯微鏡により撮影したものである。

實驗に際し種々御便宜を賜つた日立製作所中央研究所の只野文哉博士，並びに日本電子光學研究所の風戸健二氏に厚く御禮を申し上げたい。又實驗に御協力下さつた桑畑弘道君，高橋昭一郎君にも感謝したい。

なお本研究は，この研究題目で支給された文部省科學研究費によつたことを附記する。

又本研究の一部は，日本金屬學會昭和26年秋季講演大會及び昭和27年の春季講演大會において發表した。

（1952年３月１日記）

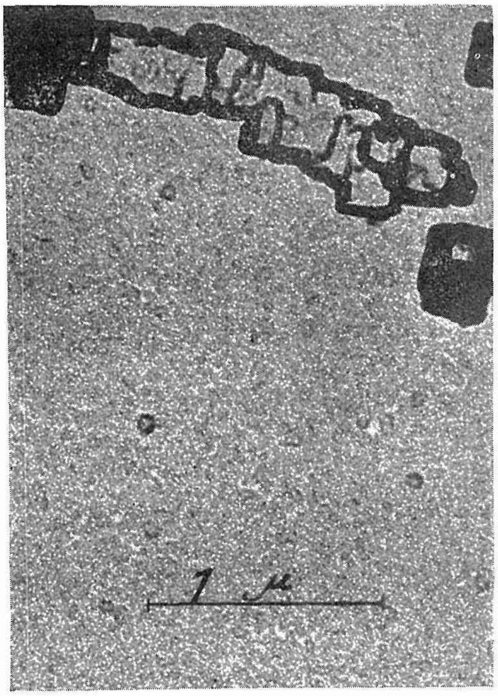

Photo. 1 Solution-treated and aged at 200℃ for 30 minutes

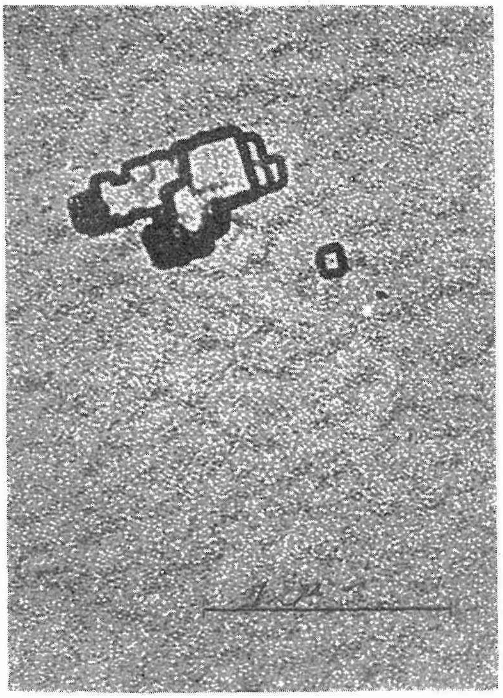

Photo. 2 Solution-treated and aged at 250℃ for 5 minutes

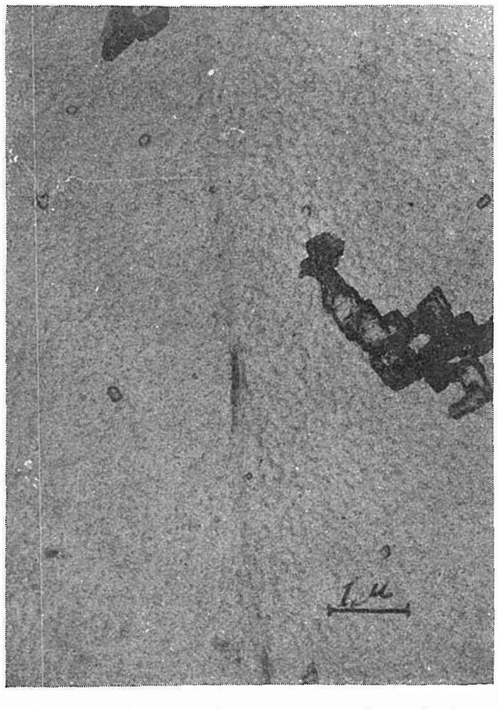

Photo. 3 Solution-treated and aged at 250℃ for 10 minutes.

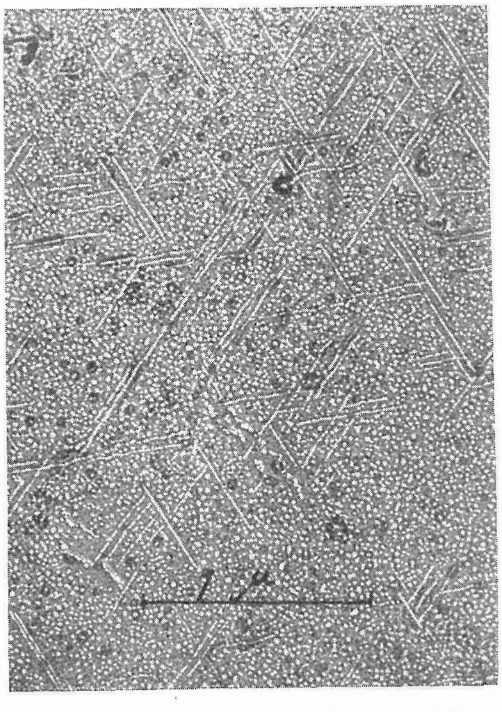

Photo. 4 Solution-treated and aged at 200℃ for 4 hours.

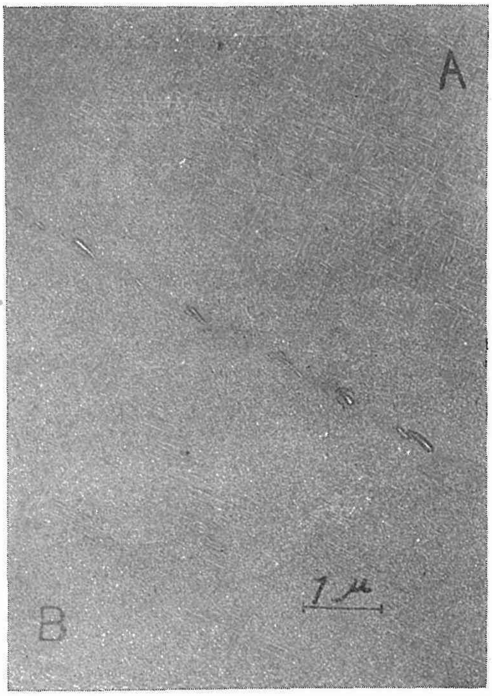

Photo. 5 Solution-treated and aged at 250°C for 30 minutes.

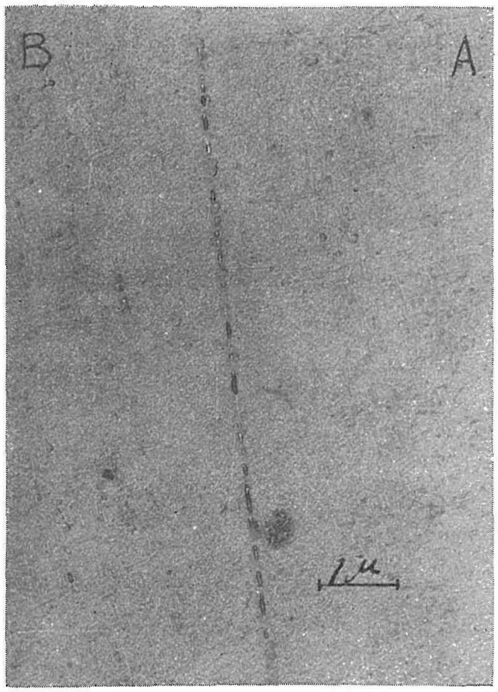

Photo. 6 Same aged as Photo.5

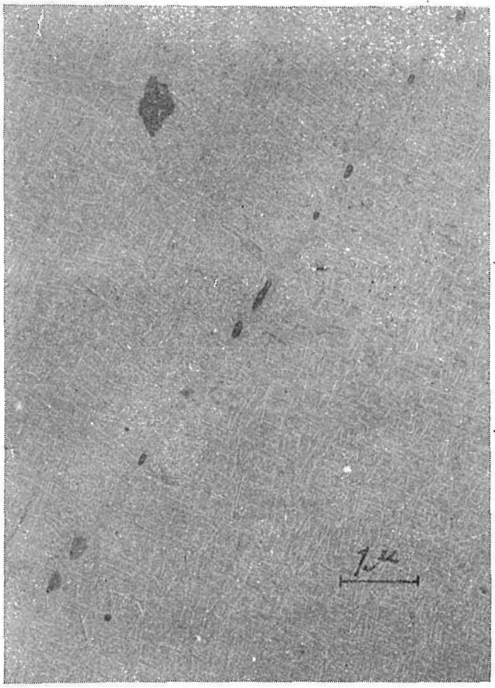

Photo. 7 Solution-treated and aged at 250°C for 90 minutes.

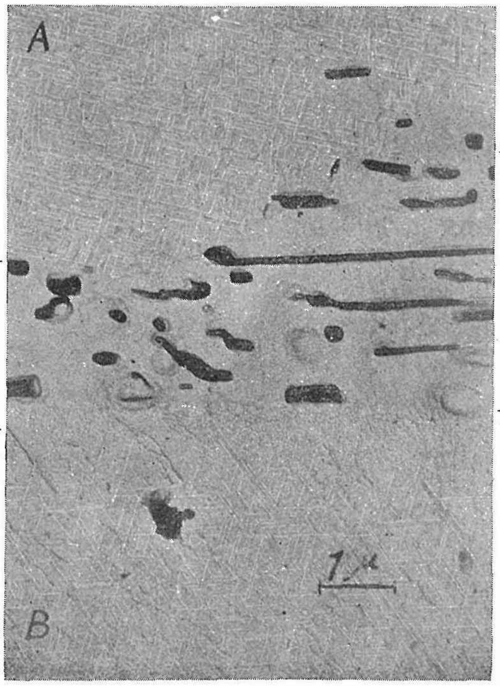

Photo. 8 Same aged as Photo.7

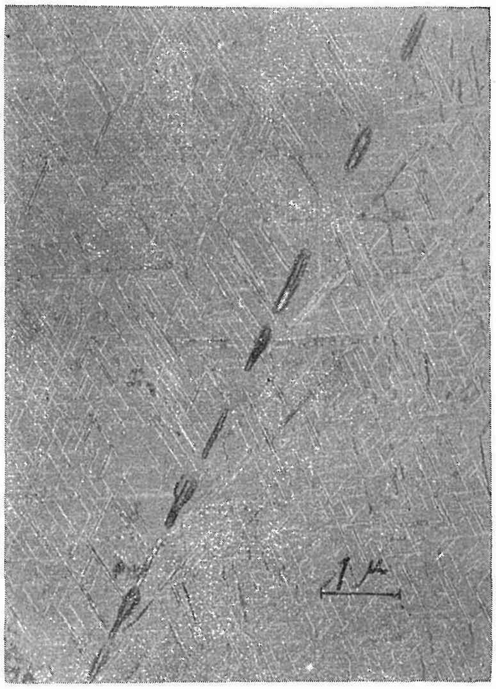

Photo.9 Solution-treated and aged at 250°C for 6 hours.

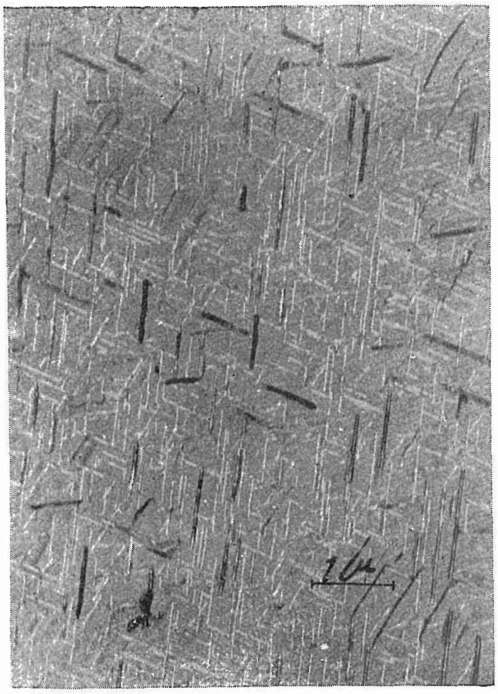

Photo.10 Solution-treated and aged at 250°C for 18 hours.

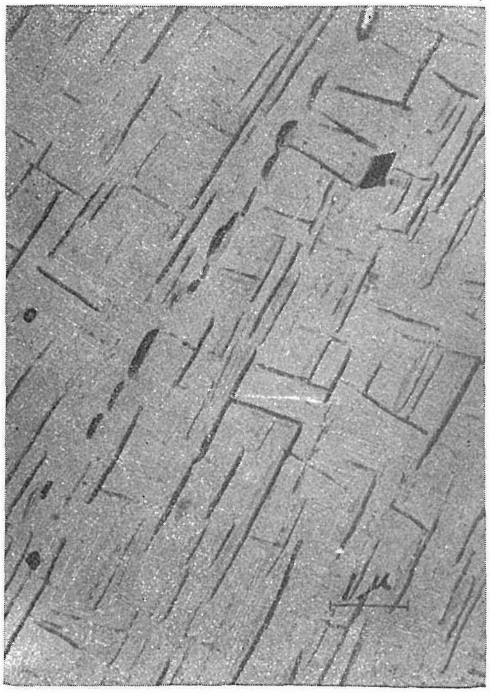

Photo.11 Solution treated and aged at 250°C for 50 hours.

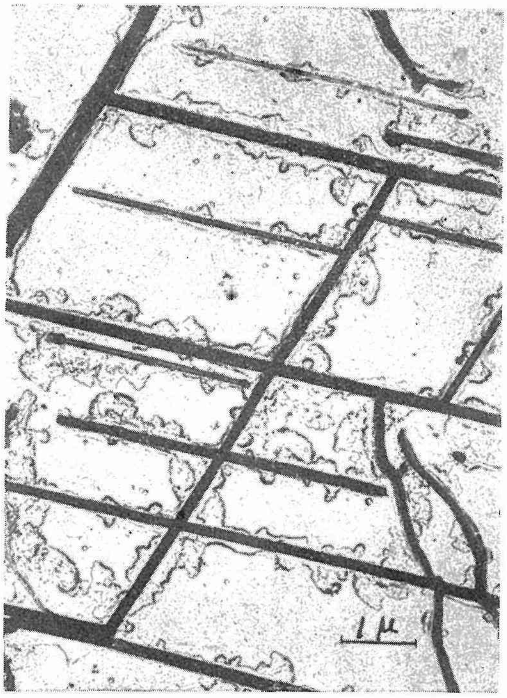

Photo.12 annealed 24 hours at 550°C and cooled in furnace very slowly.

Photo.13 Solution treated and stretched 2% elongation then aged at 250°C for 10 minutes.

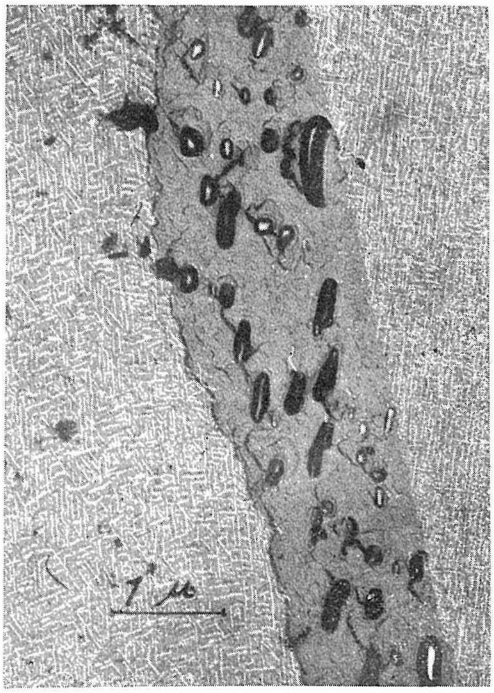

Photo.14 Solution treated and stretched 2% elongation then aged at 200°C for 2.5 hours

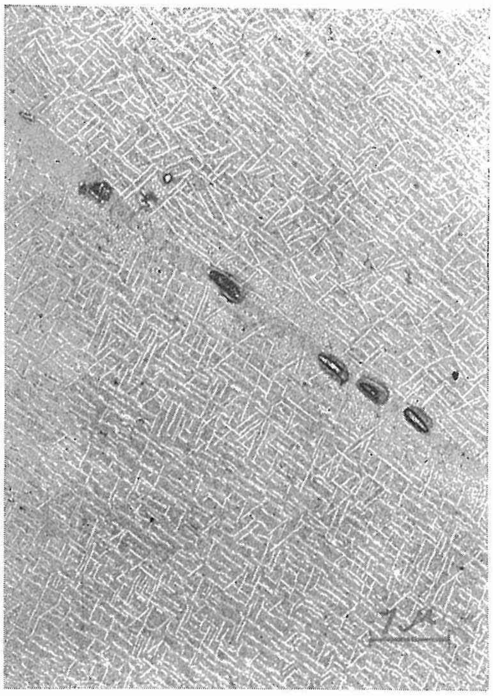

Photo.15 Solution treated and stretched 2% elongation then aged at 250°C for 30 minutes.

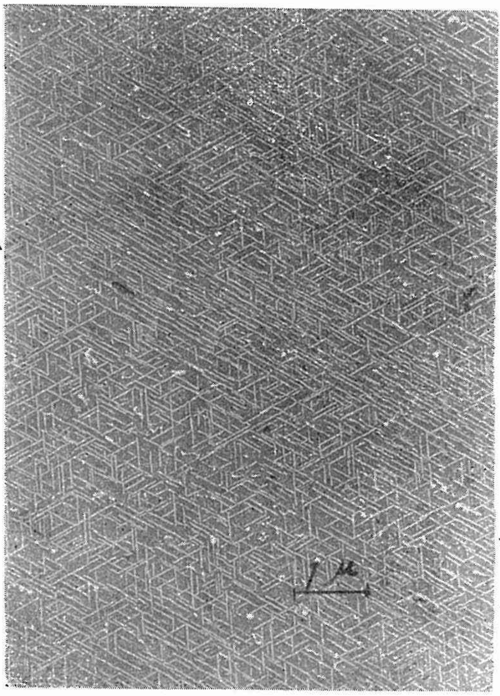

Photo.16 Solution treated and slretched 2% elongation then aged at 250°C for 30 minutes.

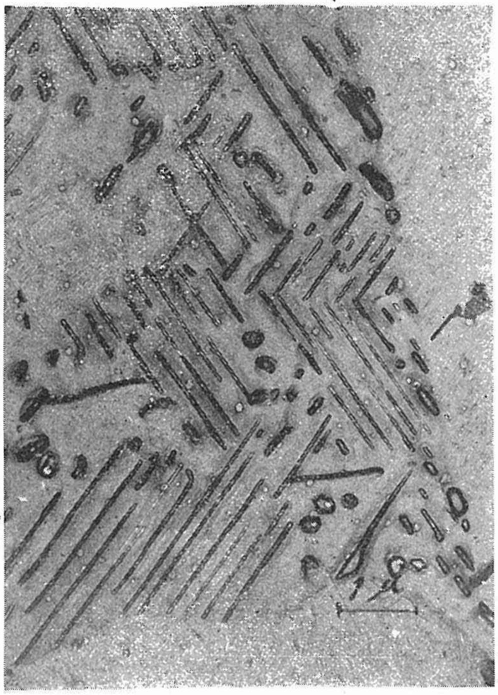

Photo.17 Solution treated and stretched 2% elongation then aged at 250°C for 90 minuties.

Photo.18 Solution treated and stretched 2% elongation then aged at 250°C for 6 rhours.

Photo.19 Soluition treated and streated 2% elongation then aged at 250°C for 6 hoars.

Photo.20 Solution treated and stretcued 2% elongation then aged at 250°C for 18 hours.

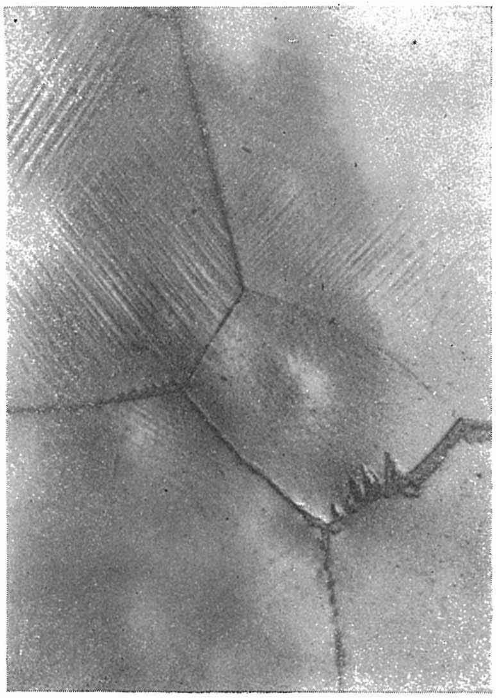

Photo.21 Solution treated and strethed 2% elongation then aged at 250°C for 30 minutes. this is striated structure. Optuiol microscope. ×200

Photo.22 Solution treated and slrethed 2% elongation then aged at 250°C for 30 minutes.

Photo.23 The same field as Photo.22

Photo.24 The same field as Phhto.22

Photo.25 The same field as Photo.22