ベリリウムの腐食像*

諸 住 正太郎** 幸 田 成 康**

Shotaro Morozumi and Shigeyasu Koda: Etch-Figures in Beryllium.

Flake-beryllium lump melted and solidified in a beryllia crucible in vacuum was cut, polished, and etched with hydrochloric acid. Regular- and irregular-shaped etch pits and a characteristic striated structure were observed. The regular-shaped pits were needle-shaped, rectangular or hexagonal. Stereographic projection analysis, using the back-reflected X-ray patterns and micro-photographs of twins and slip lines on the surface of specimens, indicated that the grain surface with hexagonal pit corresponded to the (0001) basal plane, that the sides of the hexagon were parallel to the a-axes, that is, were formed by intersection of (0001) and $\{10\bar{1}0\}$ planes, and that the striation is the intersection of $\{10\bar{1}0\}$ prismatic planes. Therefore, it was deduced that the major exposed plane by etching, e.g. the facet of rectangular pit, is one of $\{10\bar{1}0\}$ planes and the minor one is (0001) plane. As etching proceeds, the etched area of the grain surface which was favorably oriented to produce the striated structure propagated more rapidly than that of other grain surface.

(Received July 24, 1961)

I. ま え が き

一般にベリリウムを腐食したとき、ピットが発生しやすく、顕微鏡組織検査のための腐食液の選定が難しい。研究者によつて各種の腐食液が推奨されている⁽¹⁾。逆に適当にピットを発生させその特性を調べると、他の金属におけるように、結晶方位の決定やその他のことに利用しようと考えられる。よつてベリリウムの腐食像の特性および腐食の進行による変化の観察を行つた。次にその結果について述べる。

II. 試 料 と 実 験 方 法

用いた原料金属は国産ベリリウムフレーク (Fe: 0.001, Al: 0.006, Si: 0.006, Cl: 0.006%, Mn, Mg: こん跡) で、これを加圧成形し、ベリリヤルツボに入れ、高周波真空融解炉 (真空度 10^{-4} mmHg) 中で融解し、そのまま凝固させた塊状の試料 (約 10 g) を研磨して HCl で腐食した。

研磨はエメリー紙に引続いて、アルミナけん濁液でバフ研磨を行つたが、一部は偏光顕微鏡写真撮影のためアルミナけん濁液にシュウ酸 10% を加えて、いわゆるアタックエッチングを行つた。腐食液は比較的弱

いものとして HCl+アルコール (1:1)、強いものとして HCl+水 (1:1) を用いたが、いずれもピットを発生させる液である。

腐食した試片は光学顕微鏡 (一部は偏光による) で観察し写真撮影した後、ブリネルおよびビッカースカタサ計で圧こんを与えて変形加工を行い、双晶やすべり線をだし、また X 線背面反射法によつて一部の結晶表面のラウエ斑点を求め、これらと腐食によつて現われたピットの形などからステレオ投影によつて解析を行い、腐食像の特性を調べた。

III. 実 験 結 果 お よ び 考 察

1. ピ ッ ト の 形 状

Photo. 1~9 はいろいろの形状のピットの例を示す。Photo. 1 は細い針状の形をしているが、これが集つてい

Photo.1 Needle-shaped pits and their cluster. Etchant: HCl + C₂H₅OH (1:1). (×400)

Photo.2 Rectangular pits. Etchant: HCl + C₂H₅OH (1:1). (×400)

るようなピット (Photo. 1 の左下) も同一結晶粒内にみられる。

Photo. 2 はそれがいく分巾をもち矩形となつてはいるが、これもいくつか集つた腐食像を示す。これらは見方を変え、後に述べるように、比較的大きくなつたピットの内

** 東北大学金属材料研究所

* 1961 年 4 月本会東京大会に発表

(1) M.C. Udy: The Metal Beryllium, ASM, (1955), 505.

部に線条模様が見えるということになる。この線条は方向性をもっているが、この模様がピット内に現われるのが、

双晶をもつ結晶における腐食像の例として、さらに

Photo.3 Example of irregular-shaped pits (I). Etchant: $\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:1). ($\times 400$)

Photo.4 Example of irregular-shaped pits (II). Etchant: $\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:1). ($\times 400$)

Photo.5 Hexagonal pits in $(10\bar{1}9)$ plane and comet-shaped pits in a twin. Etchant: $\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:1). ($\times 400$)

Photo.6 Needle-shaped etch pits in Σ twins in a grain. Etchant: $\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:1). ($\times 700$)

Photo.7 Example of etch figure in a twin and irregular-shaped pits in the matrix. Etchant: $\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:1). ($\times 400$)

Photo.8 Example of etch figure across a twin. Etchant: $\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:1). ($\times 400$)

ベリリウムの腐食像の特長といえよう。

Photo. 3 は非常に不規則な形をしている腐食像であるが、同一結晶粒内では類似の形をしている。**Photo. 4** もピットの一例であるが、これにも線条組織がみられ、ちょうどひれ状となつている。

Photo. 5 は代表的な六角形ピットを示しているが、六角形の一辺から長く腐食が伸びている部分は双晶が通つて

双晶をもつ結晶における腐食像の例として、さらに

Photo.6 および **7** をあげた。これらを見ると、基質と双晶では腐食像が異なり、双晶内部における腐食像は基質と異なる方向に線条が現われている。また、**Photo.8** (a, b) では、基質は線条が現われ、双晶のところは板状の腐食像を示している。

Photo.9 では粒界から発達したピットを示しているが、これによつても、結晶粒の方位と線条像とが何らかの関係をもつということが判る。

次に試料に変形加工を与えた後腐食したときの例を **Photo.10** ~ **13** に示す。**Photo.10** にはベリリウムにおけるすべり線として知られている $\{0001\}$ の直線的なすべり線と $\{10\bar{1}0\}$ と $\{0001\}$ との混合よりなる波状すべり線⁽²⁾がみられる。また、これによつてもわかるように、ピットのよくでる結晶とそうでないものがある。これについては腐食を進行させたときについてさらに後述する。

Photo.11 はすべり線と腐食像との関係を示す一例であるが、線条は $\{0001\}$ のすべり

りによるすべり線と直交している。また **Photo.12** においてはビッカースカタサ計の圧こんによつてできた双晶の一群に対してもほぼ直交して線条が現われている。

Photo.13 は細い双晶に一端をもつ六角形のピットで、すべり線と双晶からこの六角形の各辺は試料表面とどの結

(2) G.L. Tuer, A.R. Kaufmann: *The Metal Beryllium*, ASM, (1955), 372.

晶面との交りであるかが解析できる。

もちろん多くの場合、ピットの形状は不規則な形をして

2. 腐食像の解析

まず Photo. 5 の六角形ピットのでた部分を X線解析し

Photo.9 Irregular-shaped pits with striae at a boundary of two grains. Etchant : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ (1:1). ($\times 400$)

Photo.10 Etch pits in deformed area. Straight and wavy slip lines and twins are found, and few pits are present in some grain. Etchant : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ (1:1). ($\times 120$)

Photo.11 Straight and wavy slip lines and striated etch figure. Straight slip lines, (0001) slip, are perpendicular to the striation. Etchant : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ (1:1). ($\times 400$)

Photo.12 Striated etch figure and twins associated with Vickers indentation. Striations are nearly perpendicular to twins. Etchant : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ (1:1) ($\times 400$)

Photo.13 Slip lines and hexagonal etch pits associated with thin twin. Etchant : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ (1:1). ($\times 700$)

Photo.14 Striated etch figure at the grain boundary. Etchant : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ (1:1). ($\times 700$)

たところ、この表面は (0001) 面と約 10° の傾きをもつていて、その方位はほぼ (10 $\bar{1}$ 9) となり、六角形の一辺は (10 $\bar{1}$ 0) 面と表面との交線であるということが判った。同様に Photo.13 の六角形ピットについては、すべて線および双晶線をそれぞれ (10 $\bar{1}$ 0), (1 $\bar{1}$ 02) 面と表面との交線であるとする、その表面は ($\bar{1}$ 106) 面となり、底面と約 15° の傾斜をもつことが判った。この後者の試料では加工後表面を研磨していないので、変形による表面の凹凸のためピットの形がくずれているが、このピットも Photo.5 のように {10 $\bar{1}$ 0} 面が腐食によつて露出する面 (これを第一腐食露出面とする。) であると考えられる。それで、結晶の表面が (0001) 面であるか、またはそれとわずかに傾いているときは、腐食像が六角形となる。氷⁽³⁾などにみられる正しい形状のピットと異なつて、ベリリウムの場合はこの六角形の角度を正確に測定して (0001) 面との傾斜を知ることは難しい。Photo.5 における六角形ピットは比較的

いて、その形状から表面の方位を決定することは困難であるが、六方晶系金属にみられる六角形のピットや二、三の明白な形状のピットは方位決定に用いうると思われるし、特有の線条組織もある方位をもつので、その解析を行うことは有用と考え、つぎに前掲のピットのうち適当なものについて解析を行つた。

きれいな形をしているが、これは X線回折および双晶の方向からみて明らかに (0001) 面上の等角六角形のそれとある傾きをもつ面への投影ということになる。それで逆に双晶上の腐食による線条の方向、双晶と表面との交線の方向を知れば、この六角形ピットをもつ面が (0001) 面とどれだけ

(3) K. Higuchi: Acta Met., 6(1958), 636.

傾いているかが判る．すなわちもしこの結晶表面が完全に(0001)面であり，腐食線条組織が[0001]方向線の投影と一致するなら，双晶内に行ける線条とピットの一边と直角の関係にあり，双晶線とピットの一边は平行であるべきである．

さて，前述のように Photo.11 においては，線条が(0001)すべり線と直交していること，また，Photo.12 の二つの双晶群中の一つと直交していることから，この線条は[0001]方向線の結晶表面上の投影と合致する．

以上に述べたことから，この線条は $\{10\bar{1}0\}$ 各面の境界が現われたものと判断した．かくて，また矩形ピット内の小面は $\{10\bar{1}0\}$ であつて，この $\{10\bar{1}0\}$ 面の結晶表面との傾斜によつて，矩形の巾が変化し，針状ともなるものと考えた．

前述の線条は腐食像中の最もよくでる一つの方向におけるものであるが，この線条と同時にこれに直角方向にも線条がみられる．この後者の線条は(0001)面と第一腐食露出面 $\{10\bar{1}0\}$ との交線であるように思われる．すなわち第二腐食露出面は(0001)面ということになる．この場合腐食像はあたかも板や棒を平面上にはり合わせたようにでてくるが，多くの場合前記の $\{10\bar{1}0\}$ 面の境界線条が強く現われてくる．その例を Photo. 14, 15 および 16 にあげた．これらはいずれも非常に腐食の進行したときのもので結晶粒全面が腐食されたものである．Photo. 14 では粒界に近いと

ころでは板状の像がみられる．Photo. 15 は非常に方位の類似した3個の結晶粒の線条組織を示しているが，線条が

Photo.17-a

Photo.17-b

Photo.17-c

Photo.17-d

粒界で折れ曲つたようになっている．粒界は Photo. 16 の偏光写真によるとよく判る．

3. 腐食の進行による腐食像の変化

ベリリウムを研磨して HCl で腐食するときには，非常に細かい傷などが存在すると，そこから優先的にピットの生成がみられる．また双晶境界，結晶粒界においても優先的なピットの発生があるが，介在物などの存在するところでは，その周囲が腐食されてくる．そして Photo. 17 a~h に示すように，線条像が現われる結晶粒ではその線条が発達するように腐食が進行し，六角形やその変形とみられるピットをもつものはそれらが大きくなるように進むが，このようなピットをもつものは線条像をもつものよりも全面

が腐食されるのが遅い．これらのピットでは腐食は内部に深く進んでいるものと思われる．すなわち，腐食は $\{10\bar{1}0\}$ 面の露出を拡げるように進む．

このように腐食によつて露出してくる主たる面が $\{10\bar{1}0\}$ 面であるということは，結晶内の原子の配列と関係があるが，とくにベリリ

Photo.15 Striated etch figure across small angle grain boundaries.
Etchant : HCl+H₂O (1:1) . (×400)

Photo.16 Same as Photo.15, under polarized light. (×400)

ウムの場合には薄膜の電子顕微鏡写真で観察されている{1120}面によるとみられるほぼ平行な線⁽⁴⁾や加工後焼な

な関係があると思われる。また、亜鉛についてすでに報告されているように⁽⁶⁾、ベリリウムの場合もピットの生成の増

減は転位や熱処理と関係すると思われるが、それらは今後の研究に待ちたい。

IV. む す び

本研究においては真空融解した塊状ベリリウムをHClで腐食したときの腐食像の例をあげ、腐食によつて露出する主なる面は{1010}面であつて、腐食像にみられる線条は各{1010}面の交線と、それらと(0001)面との交線であると思われ、前者が非常に強くでくる。そして腐食の進行はこの前者の線条が拡がるように進むので、[0001]方向と平行にあるような表面が最も速く全面の腐食が行われるようである。

なお、六角ピットやその他規則正しい形のピットが観察された

Photo.17-e

Photo.17-f

Photo.17-g

Photo.17-h

Photo.17 a-h Change of etch figure as etching proceeds from a to h;
Etchant : HCl+H₂O (1:1). (×400)

a: as mechanically polished.; b: same as a, under polarized light.; c: slight etched.; d: same as c, under polarized light.
e, g, and h: etching proceeds from e to h.
f: same as e, under polarized light.

ました試料にみられる平行なサブバンダリー⁽⁵⁾と密接

が、一般にピットの形状は不規則なものが多い。

最後に、本実験に協力した菊地勉夫君に深く感謝いたします。

(4) J.D. Baird, O.P. Hartree, R. Phillips: Nature, **182**(1958),1660.

(5) J. Sawkill, J.E. Meredith: Phil. Mag. Ser. 8, **5**(1960),1195.

(6) G. Bassi, J.P. Hugo: J. Inst. Metals, **87**(1958-59),376.