

技 術 資 料

電子顕微鏡による鉄鋼の研究 (I)

芥 川 武*・内 山 郁**

Study of Ferrous Materials with Electron Microscope.

Takeshi Akutagawa and Iku Uchiyama

I. 緒 言

金属組織学の祖 Sorby は、はじめ (1856) 岩石および鉱物の顕微鏡組織を研究していたが、その後金属の組織に興味を持つようになり、1886年、鋼の組織に“真珠状の構成成分”があると発表した。ほとんど時を同じくして、Martens (1878) その他の人々が鋼の組織を研究し、金属組織学は次第に成長していった。今日、これらの先覚者の名は、鋼の組織にソルバイト (Sorby)、マルテンサイト (Martens)、オーステナイト (Roberts-Austen) などとして残されている。

わが国に金属組織学がもたらされたのは、明治 35 年 (1902) で、故倭国一博士が欧洲留学より帰朝の際、カールツァイス社の光学反射顕微鏡を購入し、爾来、東京大学のみでなく、東北大学鉄鋼研究所 (今日の金属材料研究所) その他陸海軍など各方面において顕微鏡による鋼の組織研究を指導された。

Sorby が鋼の組織として発見したパーライトは、顕微鏡レンズの分解能の向上によつて、フェライトとセメンタイトが層状に重り合った組織であることが分つた。しかし炭素鋼でも、やや急冷した場合とか焼入焼戻した場合などに生ずる微細な組織は、顕微鏡の分解能では到底満足な観察をすることが出来ない。このために、トルースタイト、ベイナイト、マルテンサイトなどに不明な点が少なくないのである。

電子顕微鏡を鋼の組織の観察に始めて利用したのは、H. Mehl¹⁾ (1941) である。彼の研究によつて、変態点以上からやや急冷したときに得られる一次トルースタイトと、焼入鋼を 400°C 内外に焼戻した場合の二次トルースタイトとは、組織的に異なっていることが明らかになった。それ以来、前者は微細パーライトと呼ばれ、焼戻しによるセメンタイトの粒状化したトルースタイトとは明らかに区別されるようになった。そして、この組織と

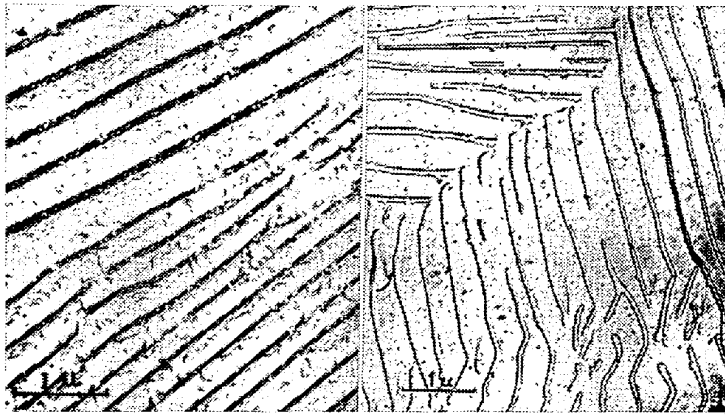
して使用されるバネ鋼などにおいて、とかく不完全な熱処理が行なわれがちであつた習慣が是正されて、正しい焼入焼戻操作が行なわれるようになったのである。これは、電子顕微鏡でこの方面を開拓した彼の第一の功績といわねばならない。爾後電子顕微鏡の鉄鋼に対する応用が広範囲に行なわれ、同時に電子顕微鏡の設計の改良および試料作製法その他の技術の進歩 (代表的な例として A.S.T.M. の Sub-Committee II²⁾ の試料作製技術の検討があげられる) などにより、金属組織的研究においては、われわれの観察し得ると思われる限界にほとんど来ている。そこで、以下に電子顕微鏡による鉄鋼の研究について記し、今後のその発展の資料としたい。

II. パ ー ラ イ ト

パーライトは鋼の組織において最も普通のもので、セメンタイトとフェライトが交互に配列した組織である。しかし、そのパーライトでも、しばしば第 1 図 (a) のようにセメンタイトの巾が広く、その一方がギザギザになっている写真が非常に多く見かけられる。菊田³⁾ は、パーライト組織を含めてセメンタイトの顕微鏡組織を正しく表現する方法について研究した。要は、試料を電解研磨するか (この場合には、セメンタイトと接するフェライトの部分が腐蝕されるために、セメンタイトの巾がやや大きく見える) あるいは機械的な研磨の場合にはバフ研磨と腐蝕 (エッチング) とを軽く数回繰返して表面の変質層を除去する必要がある。電子顕微鏡で観察する (以後、電顕観察と記す) 場合には、コントラストを増す目的でいわゆるシャドウイングを行なうために、フェライトの一部がセメンタイトの陰になる。一方、パーライトにおけるフェライトとセメンタイトの面積の比は、

* 元東大教授

** 科学技術庁金属材料技術研究所



(a) (b)

第1図 [深 見]

理論的には第1図(b)のように大体 6:1 にならない⁴⁾。このように、パーライトの正しい組織的現出に間違いを起しや
すいのは、つぎのよう
な理由に基くものと思
われる。すなわち、パ
ーライトのセメンタイ
トは、電解分離法によ
りフェライトを溶し去
つてセメンタイト残渣
とし、これを電顕観察
すると明らかなように
薄い昆布状をなしてい



第2図 [R.M. Fisher]

る⁵⁾。Fisher⁶⁾ の発表したエキストラクションレプリカ法を用いて、地のパーライト組織と、これから剥ぎ取つたセメンタイトとを同時に観察したものが第2図である。この写真は、ネガとして掲載してあるので観察の場合とは黑白逆になつている。さてこのような組織のものを乱雑に磨くと、硬いために浮上つたセメンタイトがこわれ、フェライトの地に象眼された形になつたのが第1図(a)であろうと思われる。なお、セメンタイトとフェライトの巾の比については、Bailey⁷⁾、Smith および Nutting⁸⁾ らが種々討論を行なつている。とに角、一般の顕微鏡観察においても同様であるが、電顕観察の際には特に対称が細かい組織であるために、不慮の誤ちを生じやすいから、試料作成その他に綿密な注意を必要とする。

最近、西山ら⁹⁾ は、焼鈍した 0.7~0.8% 炭素鋼のパーライト組織を薄膜法によつて電顕観察を試み、セメンタイトおよびフェライトの結晶学的考察を行なつた。すなわち、Bollmann¹⁰⁾ の方法によつて薄膜を作り、透過法で直接観察し、パーライトのフェライトはおのおの単結晶であり、1つの集団 (colony) 内で隣り合つている

フェライト板は互に近い結晶方位を持つており、これはセメンタイトに対しても言い得ることを結論している。さらに、従来レプリカ法でも観察されてきた1つのcolony 内における層状の不連続線の両側は、一般には結晶方位がわずかに異なつてゐることを確かめ、さらにパーライトの colony または結晶粒界近くのフェライト領域に転位網の存在を認め、その転位網の交点には棒状のセメンタイトが存在していると報告した。西山らの写真の1例を第3図に示す。写真の中に書入れた白い枠の中を拡大したものを左上および左下に示した。(b) および (b)' の部分は、この試料の作製の際に行なつた電解条件および結晶方位によつて彎曲



第3図 [西山, 是枝, 清水]

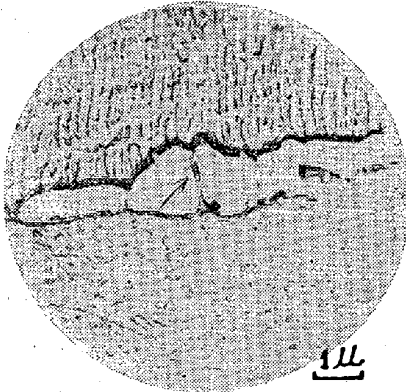
の仕方が異なることを示し(ある場合には外側に彎曲する)、この先端はある酸化物でおおわれているであろうと述べている。このような方法による観察は、今後さらに発展され、パーライトに限らず他の方面においてもわれわれに大きな知識を与えるものと思う。

つぎに、パーライト組織に関連した電顕応用の一効果をあげてみる。鋼の層状パーライト組織のものが球状パーライト組織のものに比して靱性の劣つてゐることは良く知られてゐるところであるが、その理由として、従来はパーライトのセメンタイトの端部における応力集中があげられていた。しかし、冷間加工したパーライト・セメンタイトを電解分離して電顕観察すると第4図に示すように、セメンタイトの劈開面に沿つて多数の層状亀裂を生じてゐるのが認められる¹¹⁾。また、パーライト組織を持つ引張試験片を最大荷重と破断の中間で荷重を去り



第4図 [佐藤, 西沢]

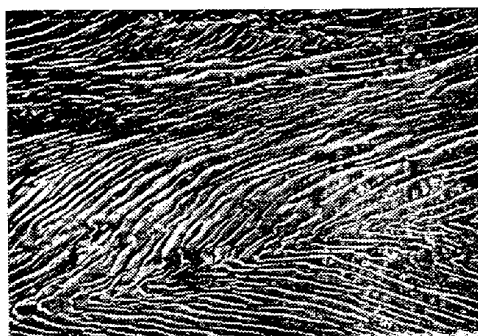
電顕観察すると、第5図のように初期の亀裂がパーライト・セメンタイトを横切つて走っているのが認められる¹²⁾。このような点から、パーライト組織のもろさは、セメンタイトの破断しやすさに基因



第5図 [上 杉]

することが結論される。同様な観点から、上杉¹³⁾は軸受鋼など網目状炭化物を有する過共析鋼の白点発生機構を明らかにしている。軟鋼の焼鈍 (A_1 以下の徐冷) による深絞り性低下の原因もこれに類するものと思われる。

また、西岡ら¹⁴⁾は、0.6% 炭素鋼線について各種の熱処理を施し、軟鋼線については700°C で加熱後、いずれも伸線作業を行ない、メチルメタクリル=Al2 段法¹⁵⁾ (Cr ショドウイング) を用いてその状況を観察し報告した。すなわち、空気中あるいは鉛浴中でパテンティングした線はいずれも微細なパーライトであるが、焼鈍したものに比して自由フェライトが少く、パーライト中のセメンタイト層間隔が狭く、パーライト中のフェライトを



第6図 [庄 司]

よく支持しているために抗張力が高く、これを伸線すると組織が均一に伸線方向に流れるため、高い抗張力と同時によい絞り、捻り、屈曲値を示すから、この熱処理法が鋼線に良く使用されると説明した。同様な観察は庄司¹⁶⁾によつても行なわれた。第6図は、炭素鋼線を60% (断面積減少率) まで引抜いた場合に变形したパーライトを示す。庄司は、比較的炭素含有量の少い鋼線の場合は結晶粒界にあるフェライトが塑性変形に重要な役割を持ち、炭素量が多くなる程パーライトとフェライトの両方ともその変形の度合は高くなり、0.8% C のときはパーライトのみの変形を観察している。そして、自由フェライトがなくなり細かいフェライトのみになると線引操作は限界に来ることを見出し、一般に 0.6% C 鋼が最も適していることを報告した。

亜共析鋼におけるセメンタイトは不安定でグラファイト (黒鉛) と α 鉄に分解することは知られている。しかし、低温ではほとんど見られず、高温 (A_1 以下) で進行し、例えば 500°C では 5~10 年かかる。溶接において、その熱影響部の低温側の端に黒鉛が鎖状をなして (鎖状黒鉛) 存在することは Wiester¹⁷⁾, White¹⁸⁾, Van Duzer¹⁹⁾らが報告している所である。従来セメンタイトの分解は上記のように高温でさえ遅く、これらの温度で操業する設備においては機械的な破壊以外にはあまり問題にされていなかった。しかし、1943年 Springdale Power Plant において、溶接した高圧水蒸気パイプが、鋼の黒鉛化による脆性破壊が原因となつて破損した事故を契機として、この方面の研究が多くなされるようになり、偏析黒鉛の形成は機械的性質特に強度、延性、硬度、クリープ強さなどに影響を与え、石油工業方面でも重視されている。Leu²⁰⁾らは Mo 入りの低合金鋼について、Ag=カーボン2段レプリカ法でパーライトのセメンタイトの黒鉛化を観察した。すなわち、その変化は、先ずセメンタイトの球状化が起り、つぎに熱力学的エネルギーの高い例えばある粒界つぎにセメンタイトなどへ炭素が拡散し、つぎに黒鉛の形成という過程をとる。Al などがこの進行を促進するが、Cr, Ti, Cbなどを添加すると安定な炭化物を作るのでこれを予防することが出来ることを3種類の異つた鋼を、700°C に 50 h 保つて行なつた実験で確かめている。

以上のように、鋼の中のパーライト組織は最も普通のもので簡単にみえるものでありながら、機械的性質その他の性質に重要な関係を持ち、電子顕微鏡により多くの研究者がさらに詳細に調べようとする傾向にあることは実に興味のあることであり、重要なことであると思う。

パーライトの組織，変形および破壊について調べた Puttick²¹⁾の研究もその1つのあらわれと言えるであろう。

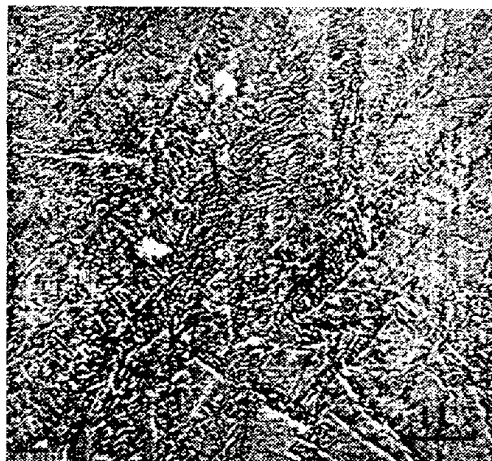
III. バイナイトと焼入焼戻組織

(1) バイナイト

1930年，Bain と Davenport は，パーライト変態の起る温度範囲とマルテンサイト変態温度領域の中間で起る変態の生成物は特徴ある羽毛状組織を持つていることを発表した。これがバイナイトである。Mo, Cr などの合金元素を含む特殊鋼では，バイナイトは恒温変態ばかりでなく連続冷却でも生ずるため，バイナイトは特殊鋼の組織ないしは性質の研究に深い関連を持つている。バイナイトは微細パーライトやトルースタイトと同様，光学顕微鏡ではその組織を詳しく調べることが出来ない。したがって，電子顕微鏡はこの分野でも威力を発揮することが出来る。そして，なかでも，A.S.T.M. の Sub-Committee により報告されているこれに関する研究²²⁾が代表的な例としてあげることができる。そのほか，H. Modin²³⁾ など多くの研究者によつて研究発表がなされているが第7図に代表的な上部バイナイト²⁴⁾を，第8図に下部バイナイト²⁵⁾を示す。写真のように，上部バイナイトにおいては針状に生成，発達し，時間とともに針は



第7図 [A. Schrader, F. Wever]

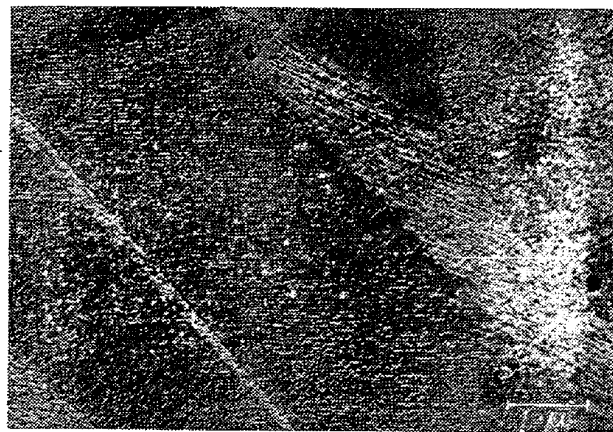


第8図 [L. Habraken]

太くかつ長くなる。このバイナイト針状は，まずフェライトの形成によつて進められ，その軸に対して平行にストリンガー状に炭化物が配列したフェライト針状からなっていることは，電顕観察によつて示され，河井ら²⁶⁾も認めている所である。これに対して，下部バイナイトは，やはり細長い形を持つているが，フェライトの地に微細な小片状の炭化物粒子が分散し，その炭化物はお互に平行に配列している。そして，その配列の方向は，針状の軸に対してほぼ 55° の角度をなしていることも観察によつて知ることができた。この結果，このような炭化物の形の差異によつて，バイナイトの機械的性質がよく説明され得る。すなわち，上部バイナイトを含むような不完全焼入組織の鋼は，同じ硬さ同じ強さでも靱性がマルテンサイトまたは下部バイナイトから焼戻しされたものに比して劣り，ことにシャルピー衝撃値の低下が顕著である²⁷⁾。このように Cr, Mo などの合金元素を含む特殊鋼では，バイナイトは恒温処理ばかりでなく連続冷却（通常の空冷または油冷）でも生ずるために，特殊鋼の組織および性質の研究に深い関係を持ち，近年，溶接の問題が重要視されている鋼種あるいは高抗張力鋼などの発展がこのバイナイト組織と関係づけられる傾向にあることは興味のあることである。

(2) マルテンサイト

鋼を焼入れるとマルテンサイトを生ずるが，これについては電子顕微鏡によつて大分調べられてきているが，多くの知識は得られていない。西山ら²⁸⁾は，Fe-30%Ni合金の単結晶を電解研磨しておいてから低温に冷却してマルテンサイトを生ぜしめ，表面にあらわれた凹凸をレプリカにより電顕観察を行なつた。それを第9図に示す。それによると，マルテンサイトの葉の中には一面に微細な平行縞がみられ，その間隔は狭いのは 0.02μ 位であると報告した。この値は，転位論的取扱ひによれば，無拡散変態は約6原子ごとの迂りによるといわれている



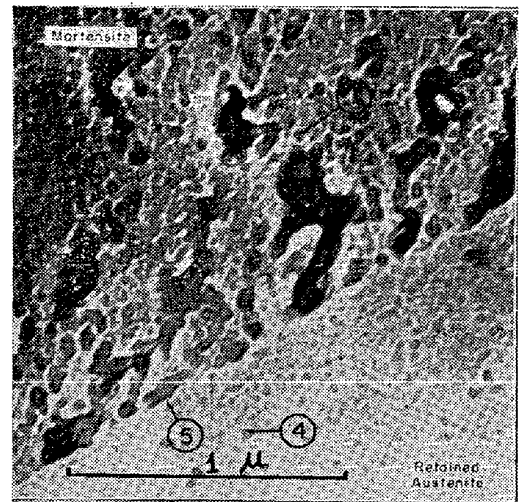
第9図 [西 山]

ので、これに比べれば遙かに大きい、変態の際の迂りによるものであらうと述べている。さらにこのマルテンサイトの微細構造の電顕写真によれば、その葉の中に格子欠陥が存在することが示されられると思われる。このような格子欠陥は、機械的迂りに対して障害となるのでいちじるしい硬化の原因がここにもあると考えられるのである。なお、西山ら²⁹⁾は、同じ合金を適当な腐蝕液で腐蝕し、その腐蝕孔（エッチピット）の観察から、マルテンサイトの葉は一つの単結晶からなるかあるいは少なくとも mid-rib の両側がそれぞれ1つずつの結晶であると推論した。これらはオーステナイトとマルテンサイトとの間の方位関係の問題とともにさらに発展されるべき問題と考えられる。マルテンサイトについては、直接、マルテンサイトの表面構造を調べることに他に、マルテンサイト分解生成物を調べるによりまた多くの示唆が与えられると考えられる。

(3) 鋼の焼戻過程

鋼は焼入した後に焼戻すことによつてその性質を大きく変えることができる。焼戻の初期段階における微細な組織の変化は電子顕微鏡によらなければ、充分な観察をすることができない。したがつて、熱処理を生命とする特殊鋼の研究には、電顕が最大の武器として利用される。特に最近、制限視野および精密な電子回折の可能な電子顕微鏡が実用化されて大いに利用されていることおよび炭化物の電解分離法ならびにエキストラクションレプリカ法などの技術的進歩により、この方面の研究は飛躍的な発展を示しつつある。

X線的研究によると、焼戻の第一段階すなわち 60~140°C において、稠密六方晶の ϵ 炭化物が炭素 0.2~0.3% を固溶した tetragonality の小さいフェライトの地に析出するものとされている。この状態の β マルテンサイト組織を電顕観察すると、地には非常に細かい凸起が現われており、これを電子回折すると ϵ 炭化物と思われる線が認められる。Lementら³⁰⁾は高純度鉄炭素合金について、700°F (370°C) までの各温度に焼戻した場合におこる組織的な変化を観察し報告した。すなわち、回転シャドウイング法を利用したコロジオンレプリカによつて観察し、オーステナイトには約 1000~2000 Å の亜粒界が存在すること、および 0.25% C 以上の炭素を含む鉄炭素合金の焼戻の第一段階において ϵ 炭化物が 200 Å 以下の厚みの網目状としてマルテンサイトの相境界にそつて析出することを認めた。第 10 図は、1.4% 炭素を含む鉄合金を 2200°F から塩水中に焼入れ、350°F で 1 h 焼戻した場合の組織で、マルテンサイトおよび残留



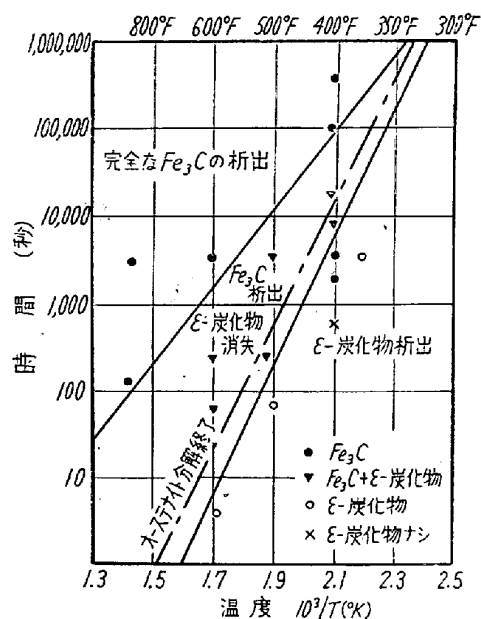
第 10 図

[B. S. Lement, B. L. Averbach and M. Cohen]

オーステナイト中の亜粒界を示す。写真中①はマルテンサイトの中の1つの亜粒界、②はマルテンサイトの亜粒界に存在する ϵ 炭化物、③はマルテンサイト中のエッチピット、④は残留オーステナイト中の亜粒界、そして⑤はマルテンサイトと残留オーステナイトの間の境界を示している。

さらに 210°C 以上に焼戻しすると、 ϵ 炭化物は漸次消失し、明らかにセメンタイト相が析出を開始する。このセメンタイトには、マルテンサイトの亜粒界に沿つて細くヒゲ状の尾を引いて現われるものが多い。芥川ら³¹⁾は、低合金鋼の 300°C 内外における焼戻脆性の原因をこの亜粒界セメンタイトによるものであると発表した。この段階の炭化物は、電顕による反射電子回折によつて Teague および Ross が、また、エキストラクションレプリカ法によつて Fisher³²⁾が研究した所では、未だ 400°F (210°C) では ϵ 炭化物のみでセメンタイトは存在していないという。さらに進行すると炭化物の消失とセメンタイトの析出に重複して、残留オーステナイトのベイナイト化が起る。このベイナイトの生成機構については高温顕微鏡によつて明らかにされた³⁴⁾ところである。

以上の焼戻過程について、Fisher³³⁾はエキストラクションレプリカ法を用いて優れた研究を行なつたが、それらをまとめたものが第 11 図に示す線図である。横軸に絶対温度の逆数を取り、縦軸に時間を対数目盛でとると、上述の変化の開始および終了は直線で示される。また、これらの電顕観察は、鋼の焼戻に伴う機械的性質の変化をよく説明することができる。すなわち、100°C 内外における硬さの上昇は ϵ 炭化物の極微析出によるものであり、180°C 付近における靱性の増大は ϵ 炭化物の



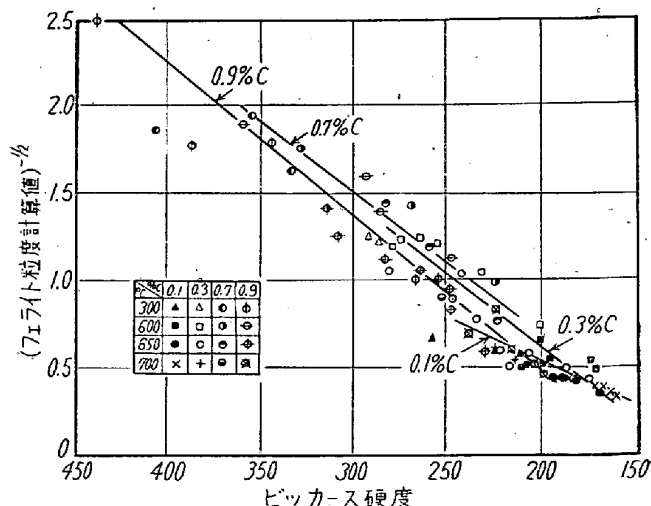
第 11 図 [R. M. Fisher]

成長と地のマルテンサイトの歪除去によるものと考えられる。300°C 前後の焼戻脆化については前述のようであるが、Al, Ti などを少量添加するとセメンタイトの析出温度が上昇し、かつ析出物が粒状となるため、この焼戻脆性が防止されるのである。

炭素鋼では、マルテンサイトの分解が終つた後は、焼戻温度の上昇に伴い、フェライトの再結晶とその粒界におけるセメンタイトの粒状化が進み、やがて光学顕微鏡の領域にまで成長するのである。Hyam および Nutting³⁵⁾は電子顕微鏡によるフェライト粒度 (G.S. と記す) の測定によつて、焼戻鋼のビッカース硬さが $\sqrt{1/G.S.}$ に比例することを示している。これを第 12 図に示す。また、Smith および Nutting³⁶⁾は 2.5% Ni-0.5% Cr 鋼は 500°C で 50 h 焼戻してもフェライト再結晶粒がきわめて細く、おおよそ 100 原子程度の直径のごく微細な亜粒界を持つことを示している。これは Ni 合金鋼の優れた機械的性質の原因を物語るものであり、亜粒界の調整による機械的性質の改良は、他の方面においても今後発展されるべき問題であろう。

(4) 合金炭化物

炭化物生成元素を含む合金鋼では焼戻の第 4 段階としてセメンタイトの消失と合金炭化物または複炭化物の析出の現象がある。これらの炭化物反応は最近の特殊鋼研究の焦点となつている。それは、この変化による二次硬化が特殊鋼なかんづく熱間工具鋼、高速度鋼、耐熱鋼などの



第 12 図 [E. D. Hyam, J. Nutting]

性質に重要な関係をもっているためである。

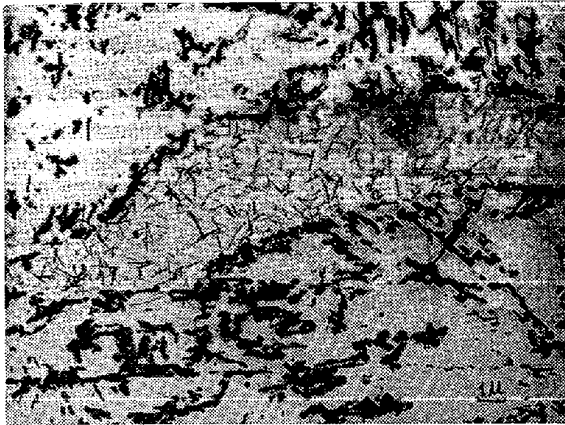
第 13 図と、第 14 図は、Wever と Koch³⁷⁾が 0.43% C-3.5% Cr 鋼について行なつた研究において、オーステナイト化した後に 700°C で恒温処理した試料を電解分離して得た炭化物である。はじめに粗大に析出したセメンタイト片の縁から細長い棒状の Cr_7C_3 ((a) と示す) が発生するところを示している。第 14 図の (b) は Cr_7C_3 の発生核である。なお、 $Cr_7C_3 \rightarrow Cr_{23}C_6$ の変態については多くの研究がなされており、芥川ら³⁸⁾は 13% Cr 鋼の焼入焼戻および恒温処理の際に起る炭化物反応をカーボンエキストラクションレプリカ法で調べ、棒状の M_7C_3 は 550°C で 1 h 焼戻した近辺において地に固溶し、その相境界の部分に $M_{23}C_6$ の核が発生して、温度または時間の増加とともに成長し、凝集が起ると報告している。その 1 例を第 15 図に示す。すなわち 650°C で 10 h 焼戻すと、炭化物は相境界に凝集してきているのがみられる。このように、エキストラクションレプリカ法および制限視野電子回折法によつて、低合金鋼あるいは高合金鋼の熱処理および応力下における析出物の変化が、組織的に調べられつつあり、Kuo³⁹⁾、Wever および Schrader⁴⁰⁾、Smith および Nutting⁴¹⁾、Booker⁴²⁾などの研究があげられる。わが国においても漸次この方法で調べる傾向にある。ことに高力耐熱鋼において、その



第 13 図 [F. Wever, W. Koch]



第 14 図 [F. Wever, W. Koch]



第 15 図 [芥川, 谷野]

生命であるクリープ強さは、後に述べる(時効の項参照)ように、析出物の大きさと分布によつて左右されるので Nutting⁴³⁾のごときは、近い将来において単に電顕観察のみによつてどのような熱処理をすればクリープ強さを増すことができるかを定めることができ、非常に時間と費用を要するクリープ試験に代えることができるであろうと述べているほどである。第16図は、佐藤ら⁴⁴⁾が電解分離法によつて得た 1.36% C, 2.52% W, 1.9% Co 鋼における炭化物を示し、(a) は焼準した時に存在するパーライト状の $M_{23}C_6$ であり、(b) はこれを 700°C にて約 1000 h 焼鈍することにより形成された三角形の WC を示す。



(a)

(b)

第 16 図 [佐藤, 西沢]

(5) 球状セメンタイト

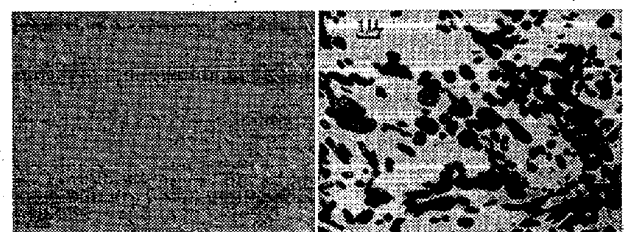
軸受鋼のように硬さと靱性を要求される高炭素鋼は必ずセメンタイトを球状化して使用する。一般に、マルテンサイト組織から球状セメンタイトを得るのはパーライト組織から得るよりも容易であるが、軸受鋼の球状化処理前はパーライト組織である。この球状化処理にはいろいろな方法があるが、一般に軸受鋼の球状化焼鈍には Ac_1 以下の温度に加熱した後 Ar_1 以下まで徐冷するかまたは Ar_1 以下のある温度に保持して変態が終了した後冷却する方式が採用されている。これを使用する際には焼入するのであるが、オーステナイト状態に加熱す

るとセメンタイトの一部が地に固溶し、これを焼入れるとマルテンサイトの地に球状セメンタイトが適当に残存し、分布した組織となる。この際に基地に溶け込んだセメンタイトの量が重要で、その機械的性質と大きな関係を持ち、焼入後に残存するセメンタイト量が 7~8% の時が最適であるとされている⁴⁵⁾ 上野ら⁴⁶⁾は、国産と SKF の軸受パイプ材について、電解分離法によりセメンタイトを抽出し、電顕観察などによりその大きさ、形状などを比較し、内山⁴⁷⁾らは同様にエキストラクションレプリカ法およびアセチルセルローズ=カーボンレプリカ法 (Cr シャドウイング) で軸受鋼の球状セメンタイトを調べた。エキストラクションレプリカ法によると、従来の電解分離法に比して容易にセメンタイトを抽出することができ、かつその分布状態を同時に知り得る特徴がある。第 17 図はその例で (a) はカーボンエキストラクションレプリカ法、(b) はアセチルセルローズ=カーボン 2 段レプリカ法で観察した軸受鋼の球状セメンタイトを示す。

つぎに、球状セメンタイトが関係している例として、安藤ら⁴⁸⁾が冷間圧延用作業ロールの焼入層の組織と圧延特性との関係の調査を行ない、さらに良好な焼入組織を得るための基礎として高炭素 Cr 鋼の球状化焼鈍過程の電顕観察を行なつた研究があげられる。冷間圧延用 4 段

圧延機の作業ロールは、その焼入組織によつて圧延特性が異なり、良いものは微細なマルテンサイトの地に球状炭化物が一様に分布しており、不良ロールは球状炭化物が少く、マルテンサイトの葉が粗大で、残留オーステナイトが多量に存在している。安藤らは、上記の

研究において、コロジオン=A12 段レプリカ法 (Cr シャドウイング) により電顕観察し、よい球状化焼鈍は Ac_3 点の上から徐冷するかあるいは A_1 点下の恒温保持を加



(a)

(b)

第 17 図 [内 山]

味した熱処理法が良く、単に A_1 点直下で加熱を行なうことは拡散の遅い Cr 鋼には適しないと報告した。さらに、焼入条件についても種々検討を行ない、球状化が完全であれば、地は緻密なマルテンサイトとなるが、不完全であると残留オーステナイトを生じやすく、最適の焼入条件 (860°C) より高くても低くても残留オーステナイト量が多くなると結論している⁴⁹⁾。

以上のごとく、球状セメントイトの問題は、その機械的性質に関係しており、電子顕微鏡的な研究によりその挙動がさらに詳しく調べられることにより、その品質の向上は期待されるものと思う。

IV. 脆性と破断面の観察

鋼における低温焼戻脆性の問題については前にも述べたが、奥本ら⁵⁰⁾は、黒心可鍛鉄はいわゆるメッキ脆性現象を誘起することがある点に注目し、これを低温焼戻脆性の観点から研究観察を行なった。可鍛鉄の脆性は一般に化学成分、あるいは第2段焼鈍後の徐冷またはその後の加熱状態によつてひきおこされるのであるが、これらの因子を適当に組合せて作った試料について、アセチルセルローズ=カーボン2段レプリカ法 (Cr シャドウイング) で電顕観察を行ない、つぎのように興味ある報告を行なった。すなわち、黒心可鍛鉄は本質的にメッキ脆性を起す性質を有しているものであり、脆化が進むにつれて粒界に介在物が多く見られるようになるとい

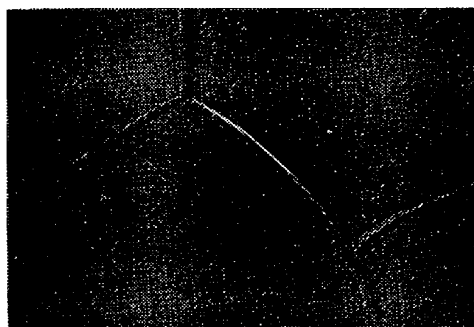
う新しい知識を得た。第18図はPが0.36%の試料を観察したもので、この試料の破面は白く焼鈍のままですでに脆化しており、第2段焼鈍後空冷しさらに 650°C から水冷した場合でもなお脆性を示し、写真から分かるように、粒界の介在物が他のフェライトよりやや浮上つて板状にみられる。第19図は、P0.173%の試料を同一処理した場合で、やはりシャドウの状況から考えて恐らく燐化物であろうと思われる介在物の存在がみられる。これらはいずれもメッキ脆性を起す 450°C 処理を行なわなくとも見られ、靱性試料には見られない所から脆化の原因がこれらの介在物にあると考察している。また、奥本らは、Ni-Cr 鋼の焼戻組織について調べ、その焼戻脆性が第20図の (a) および (b) を比較して分かるように、粒界が深く掘れて炭化物が浮いてみえる所から、炭化物の溶解度変化によるものでなく地の変化例えば Cr の偏析などによるものであらうと述べている。第21図において、(a) は 0.28% C, 2.59% Ni, 0.75% Cr 鋼を 850°C より焼入した後、 650°C で 10h 保持後水冷し、さらに 525°C で 1h 焼戻した場合で、いまだ脆性を示さず、(b) は同様な処理で 525°C に 1000h 保つた後に脆化した試料を示す。

以上のように、脆性の原因として考えられる現象は、いずれも微視的なもので、電顕観察はこの方面の研究には欠くべからざるものであるといえよう。

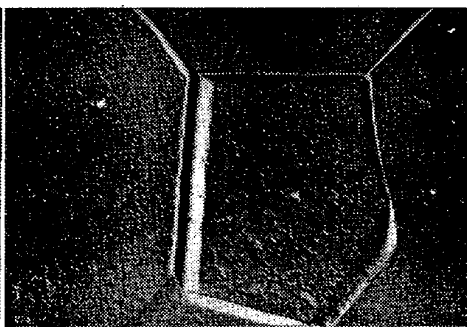
金属の破断面の巨視的構造は、金属の種類、熱処理、

加工度などに関係することは、従来多くの研究により指摘されてきた。しかし、破断面の微細構造を観察することが出来れば金属の破壊機構さらにその原因の追求のために多くの知識が得られるであらうことは誰もが考えた所である。電子顕微鏡の焦点深度は解像能の数百倍と言われているので、光学顕微鏡で観察が困難であつた (その焦点深度は分解能程度) 破断面の凹凸のいちじるしいものを観察し得る。しかし、この場合最も重要な問題は、いかにしてその破面の凹凸を正確に転写したレプリカを作製するか、あるいは他の方法で破面を観察するための電子顕微鏡用試料を作るかということである。

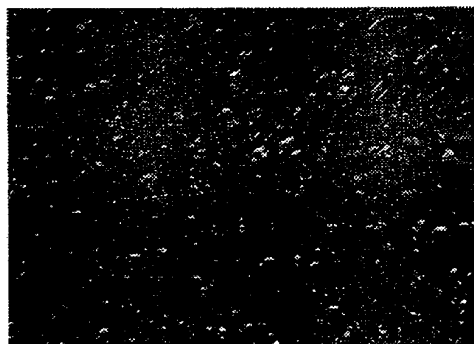
従来、多くの研究者⁵¹⁾が、 A_1 圧着レプリカ法によつて鉄鋼の破面を



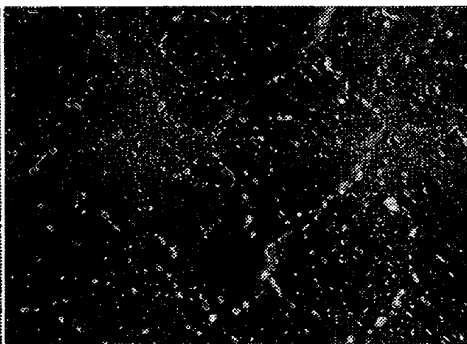
第 18 図 [奥 本]



第 19 図 [奥 本]



(a)

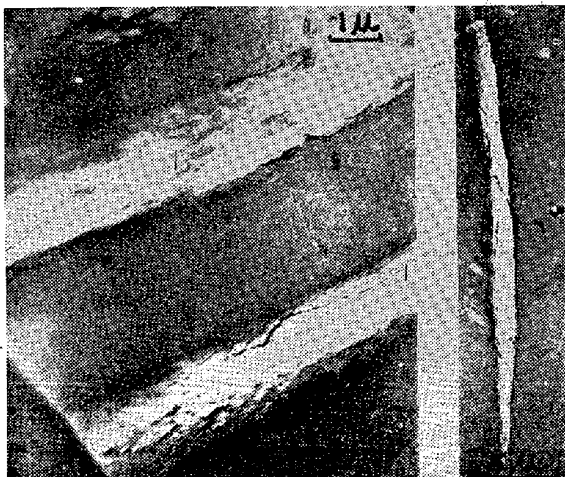


(b)

第 20 図 [奥 本]

観察してきた。小野は⁵²⁾これらの破面の観察に関連して、焼鈍した 0.2% 炭素鋼の破断面近辺および伸長部について塑性破断過程を調べた。トリアホール=Al 2 段レプリカ法 (Cr シェドウイング) で観察した結果、単結晶ではスリップバンドが表面に生じて全体の形が階段状になつて伸びるが、多結晶の場合には迂りは境界で止り、変形と釣合を保ちながら境界に平行な層状に集積すると報告し、さらに変形が進むと層の数が増加するとともにその層間のピッチは小さく緻密になり、破断の最終段階ではこの層が結晶全面を掩い、遂には亀裂を生じたり、層に平行な圧縮応力などのために層内の格子欠陥が生長して亀裂になると述べている。

同様な研究は、Hempel⁵³⁾らによつてなされている。すなわち、0.006% C の鉄の単結晶および多結晶につき引張試験を行ない、生じたスリップバンドを電顕観察、それがアバタ状の様相を呈し、多くの小さい線すなわち光学的顕微鏡では見られぬヒダおよび割れ目のような溝におおわれ、荷重が疲労限に近づくにしたがつてこの割れ目は荒くなることを示した。第 21 図はヒダのあるスリップバンドおよび割れ目を示す。さらに 2 あるいは 3 個の結晶粒をもつた試料について観察を行ない、結晶粒界に生ずるゆがみ (distortion) が疲労破壊を生ぜしめやすいと述べ、疲労破壊の原因は小さな部分的範囲における結晶粒の塑性変形にもとづくものであると結論している。

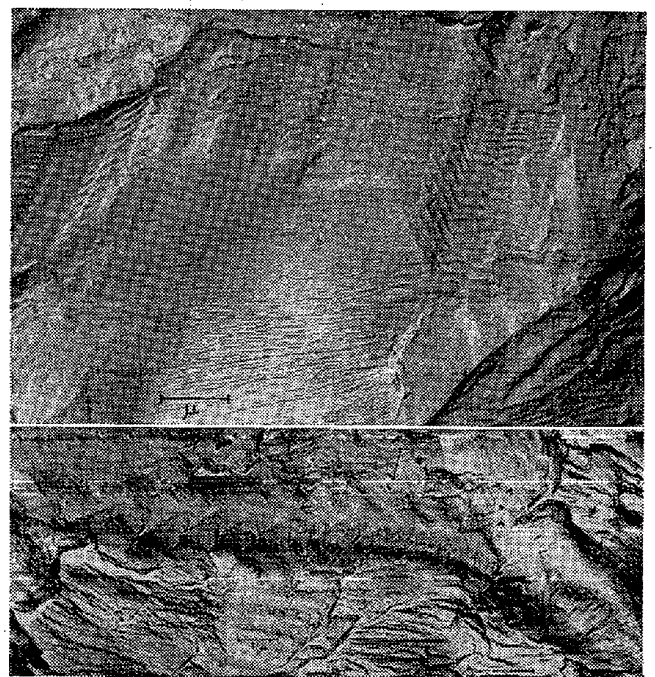


第 21 図 [F. Wever]

若島⁵⁴⁾は、メチルメタクリル=Al 法を改良した方法すなわち第 1 段レプリカを試料表面から剝すのに金属を溶し去り、蒸着に際しては試料を回転して行なう方法を用いて破断面を観察した。若島は、純鉄、炭素鋼、Ni-Cr 鋼などの引張破壊、衝撃破壊および疲労破壊などについて、レプリカ膜の検討を行ないつつ電顕観察⁵⁵⁾、純

鉄、炭素鋼などのいわゆる靱性破断をするものの破面は 1~10 μ 程度の単位からなり、内部の軟質部が流動変形をなし、焼入焼戻した組織の密なものはこの単位粒が細かく、その粒界に最初に微小亀裂が生じたものと推察した。また、鋳鋼のように引張りでは靱性破断を起し衝撃では脆性破壊を示すものでは、衝撃破面に階段状の変形の跡がみとめられ、Ni-Cr 鋼の焼戻脆性を起した破面では、鋳鋼と異り変形の少い平坦な部分が認められることを報告している。

疲労破壊は構造用鋼の破壊の原因として重要性を持つことは熟知の事実であるが、その破面の微視的観察は上記のような問題のためにあまり観察例がなく、近年、Plateau⁵⁶⁾らが電顕観察によつて疲労破面上に間隔約 0.3 μ 程度の平行模様を認めているに過ぎない。徳田⁵⁷⁾は疲労破面上に直接カーボン蒸着し、その化学的に安定な性質を利用して剝離し、これを観察した。Ni-Cr-Mo 鋼および Ni 鋼の小野式疲労試験機で得た疲労破面は特徴のある 2, 3 の模様を示し、その例を第 22 図に示す。(a) は鍛造鋼 (0.15% C, 0.11% Ni, 0.20% Mo) の破面、(b) は水車軸材 (0.41% C, 0.75% Ni, 0.10% Cr) の場合である。さらに炭素含有量を 0.15~1.25% まで変化させた炭素鋼の焼鈍および焼入、また、調質材についても観察を行ない、焼入れたままの時にはそれを巨視的観察すると疲労の繰返し数に無関係にその破面は疲労破面の特徴を示さず、むしろ脆性破面の様相を呈しており、電顕ではいわゆる river pattern が見られた。低炭素鋼の焼鈍および調質材の場合には、0.01 μ ~ 0.3 μ



第 22 図 上 (a), 下 (b) [徳 田]

あるいはそれ以下の平行模様も観察され、高炭素鋼焼鈍材の場合は低炭素鋼の場合といちじるしく異つて腐蝕をしなくても疲労破面にパーライトそれ自体の組織が出現し、セメントタイトの劈開面らしいものも観察報告している。

また内山ら⁵⁸⁾は、高炭素低クローム軸受鋼の疲労現象を調べる目的で、その表面疲労によつて起るいわゆるフレーキング現象をレプリカによる光学顕微鏡透過観察および電顕観察を試み、そのフレーキング剝離面に球状セメントタイトが相当に多く存在し、さらに塑性変形を受けたと思われる変化を報告した。その他 Wever⁵⁹⁾らは鋼の疲労面をコロジオンレプリカによつて調べて、疲労を開始した初期に迂り線に沿つて表面亀裂を生ずることを認め、Pitsch⁶⁰⁾はフェライトおよびオーステナイト組織の鋼の靱性破面と脆性破面とをカーボンレプリカその他の方法で比較観察している。

今まであまり観察されていなかった破断面について、それが可能になつたことは、電顕の功績それ以上にカーボンレプリカ法の発達に負う所が多めで、今後、優れた研究が発表されるものと思う。

文 献

- 1) H. Mehl: Trans. A.S.M., 29 (1941) p.813
- 2) American Society for Testing Material, E-4, Subcommittee II ((6), (22) など参照)
- 3) 菊田光男: 日立製作所安来研究所報告, No.877
- 4) W. Hume-Rothery: Metallurgical Applications of the Electron Microscope, Monograph and Report Series No.8, Institute of Metals, London, (1950) p. 148
- 5) 佐藤知雄他: 日本金属学会誌, 19 (1955) p. 336
- 6) R. M. Fisher: Symposium on Techniques of Electron Metallography, A.S.T.M. Special Technical Publication, No. 155 (1953) p. 49
- 7) G. L. J. Bailey: Research, 4 (1951) p. 139
- 8) E. Smith, et alius: Proceedings of the International Conference on Electron Microscopy, London (1954) p. 195
- 9) 西山善次, 他: Journal of Electronmicroscopy [Japan, Annual Edition] 7(1959) p.41: 日本金属学会第44回 (1959) 春季講演大会, 概要 p. 8
- 10) W. Bollmann: Phys. Rev., 103 (1956) 1588: Proceedings of the Stockholm Conference of Electron Microscopy, Stockholm (1956) p. 8
- 11) 佐藤知雄, 他: 日本金属学会誌, 20 (1955) 1, p. 51
- 12) 上杉年一: 鉄と鋼, 42 (1956) 12, p. 1111
- 13) 上杉年一: 鉄と鋼, 43 (1957) 1, p.48
- 14) 西岡多三郎他: 日本金属学会誌, 18 (1954) 6, p. 358
- 15) 只野文哉: 応用物理, 16 (1947) p. 113
- 16) 庄司 弘: 電子顕微鏡, 4 (1955) 2, p. 74
- 17) H. I. Wiester: Archiv für das Eisenhüttenwesen, 22 (1951) p. 177
- 18) A. E. White: Trans. of A.S.M.E., 69(1947) p. 8
- 19) R. M. Van Duzer, et alius: Combustion (1952) p. 36
- 20) K. W. Leu, et alius: Proceedings of International Conference of Electron Microscopy, London, (1954) p. 198
- 21) K. E. Puttick: Journal of the Iron and Steel Institute, 185 (1957) 2, p.161
- 22) Second Progress Report by Sub-Committee II of Committee E-4: Proceedings of A.S.T.M., 52 (1952)p. 543, Third Progress Report, 53(1953) Special Technical Publication, p. 119, Fourth Progress Report, 54 (1954) p. 658
- 23) H. Modin, et alius: Jernkontorets Annaler, 139 (1955) p. 481
- 24) A. Schrader, et alius: Archiv für das Eisenhüttenwesen, 23 (1952) p. 489
- 25) L. Habraken: Revue de Metallurgie, L III (1955) 12, p.930
- 26) 河井泰治, 他: 鉄と鋼, 40 (1954) 3, p. 288
- 27) 河井泰治, 他: 鉄と鋼, 39 (1953) 7, p. 716
- 28) 西山善次, 他: 日本金属学会誌, 19(1955) M-1: 電子顕微鏡 5 (1956) 1, p. 4
- 29) 西山善次: 日本金属学会誌, 21 (1957) 4, A-128 その他
- 30) B. S. Lement, et alii: Trans. A.S.M. 46 (1954) p. 851
- 31) 芥川 武, 他: 鉄と鋼, 42 (1956) 4, p. 28
- 32) D. M. Teague, et alius: Proceedings of A.S.T.M., 55 (1955) p. 590
- 33) R. M. Fisher: Revue Universelle de Mines de la Métallurgie, et de la Mécanique, 9 series, T VII, No^o-10, (1956) p. 533 W. L. Grube の講演
- 34) 芥川 武, 他: 鉄と鋼, 43 (1957) 10, p.1143: 43(1957) 11, p. 1243
- 35) E. D. Hyam, et alius: Journal of the Iron and Steel Institute, 184 (1956) October, p. 148
- 36) E. Smith: Proceedings of International Conference of Electron Microscopy, London (1954) p. 206
- 37) F. Wever, et alius: Stahl und Eisen, 29 (1954) p. 989
- 38) 芥川 武, 他: 鉄と鋼, 44 (1958) 9, p. 1127
- 39) K. Kuo: Journal of the Iron and Steel

- Institute, 184 (1956) Nov., p. 258 その他
- 40) F. Wever, et alius: Archiv für das Eisenhüttenwesen, 26 (1955) 8, p. 475: 28 (1957) 8, p. 445 その他
- 41) E. Smith, et alius: Journal of the Iron and Steel Institute, 187 (1957) Dec., p. 314 その他
- 42) G. R. Booker, et alius: British Journal of Applied Physics, 8 (1957) p. 109
- 43) J. Nutting: Revue Universelle des Mines, de la Métallurgie, et de la Mécanique, 10 (1956) 9 Série, p. 512
- 44) 佐藤知雄, 他: 日本金属学会誌, 22 (1958) p. 141
- 45) 上野 学, 他: 機械試験所所報, 9 (1955) p. 213
- 46) 上野 学, 他: 鉄と鋼, 43 (1957) 8, p. 818
- 47) 内山 郁, 他: 金属物理, 5 (1959) 1, p. 35
- 48) 安藤卓雄, 他: 鉄と鋼, 43 (1957) 2, p. 127
- 49) 安藤卓雄, 他: 鉄と鋼, 43 (1957) 4, p. 451
- 50) 奥本武臣, 他: 日本金属学会第42回および第43回講演大会(1958)概要 42 回 p. 80, 43 回 p. 59
- 51) H. Mahl: Metalforschung, 2 (1947) p. 186
- J. Nutting, et alius: Nature (1950) p. 165
- 山本美喜雄, 他: 日本金属学会誌, A15 (1951) p. 416
- 谷 安正, 他: Journal of Electron-Microscopy, Japan, 2 (1954) No.1
- 52) 小野敏夫: 電子顕微鏡, 5 (1956) 1, p. 6
- 53) M. Hempel, et alii: Archiv für das Eisenhüttenwesen, 28 (1957) 8, p. 433
- 54) 若島久男: 日本金属学会誌, 18 (1954) 10, p. 528
- 55) 若島久男, 他: 日本金属学会誌, 18 (1954) 10, p. 532: 19 (1955) 2, p. 55
- 56) J. Plateau, et alii: Revue de Métallurgie, 54 (1957) p. 200
- C. Crussard, et alii: Journal of the Iron and Steel Institute, 183 (1956) p. 146
- 57) 徳田 昭: 日本金属学会第42回および第43回講演大会(1958), 概要42回 p. 68, 43回 p. 54
- 58) 内山 郁, 他: 鉄と鋼, 45 (1959) 3, p. 344
- 59) F. Wever, et alii: Archiv für das Eisenhüttenwesen, 26 (1955) 12, p. 739
- 60) W. Pitsch: Archiv für das Eisenhüttenwesen, 28 (1958) p. 663

(63 ページよりつづく)

そこで IRSID は大量のSを除くため石灰粉吹込みによる脱硫法を発展させたのである。ところで石灰粉による脱硫は平衡条件の限度には限られないので、この方法で非常に低硫のもの例えば S 0.005% 以下のものもやろうと思えばやれる。これはある種の場合例えばノデュラー鉄鋼の製造には非常に面白い。

脱珪について、平炉または転炉に酸素を用いれば予備処理の必要性が減ずることは確かである。しかしある場合例えば鉄の珪素分が非常に高い時、炉中のノロの膨れ上りを防止して生産を容易にするためには効果的である。

質問 (5) 高炉のランナーをポーラス・セメントで築き、酸素を下から吹く熔鉄の予備処理 (IRSIDの特許) のその後の発展、実用状況如何。

答 この方法には興味を持った国があつたが、フランスでは転炉に対する石灰粉吹込み技術が確立し、これによつて珪素の悪効果を中和することができるようになったので、実用価値がなくなり目下やつていない。

質問 (6) ペラン法のフランスにおける実用状況如何。

答 ユジューヌ会社で大規模に用いられている。同様にユジノール会社においても深絞り鋼板用に広く用いられている。しかし現今はO.L.P.法がこれにかわつてこの種の鋼には満足な結果を示すものと考えられている。いずれにせよペラン法は欠陥のいちじるしく少ない特別の鋼

種を得るためには非常に価値があることは疑問の余地はない。

4. その他

質問 つぎの研究手段についての貴見

(a) 電子ビーム・アナライザー

この装置はマグネシウムの原子量からはじめてすべての元素を分析できるようになった。この装置は精密度が高く金属小粒子の組成、粒間の組成および鉄鉱石の組織的研究などに非常に役立っている。

質問(b) カラー・パイロメーター

これは特にトーマス転炉のため考案されたもので研究上面白い成績を揚げている。われわれは今応用範囲を広げるべく努力中であるので、これが工業的に応用できるようになったらお知らせする。

質問(c) ラジオ・アクティブ・アイソトープの利用

すでに周知のことには触れないことにして、最近 IRSID でやつた非常に面白い応用だけを述べる。よく知られているように、コバルト 60 は非常に使用は便利であるが不幸にも減衰期間が余りに長い。しかし高炉における装入物の下降速度および装入成分の挙動を研究することは願わしい。われわれはこの問題について研究を進め非常によい結果を得た。すなわちラジオ金およびラジオ・ランタニウム・オキシドを応用する方法である。

質問(d) ドイツのマックス・プランク研究所でやつているような非金属介在物の分離分析の研究如何。

答 この方法は優れたものであり、フランスでもこれに応用しようと考えている。