

技 術 資 料

電子顕微鏡による鉄鋼の研究 (II)

芥 川 武*・内 山 郁**

Study of Ferrous Materials with Electron Microscope (II).

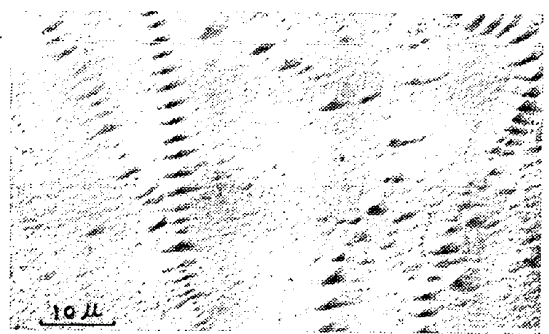
Takeshi Akutagawa and Iku Uchiyama

V. 転位の観察

最近数年間における転位論の進歩は極めて目覚ましいものがある。最初、金属の塑性変形における挙動を説明するため仮説としての転位論であつたのが、転位のモデル化から遂にはその直接観察の段階に到達し、後述のように Hirsh の連続観察(フィルム)にまで発展した。この分野でも、電顕は他の企て得ない効果をあげている。鋼における転位の観察をはじめて発表したのは、Bollmann⁶¹⁾であろう。鋼などの金属を電解法によつて薄膜にして電顕観察を始めて行なつたのは、Heidenreich⁶²⁾であり、ついで Castaing⁶³⁾ が電解研磨法を利用して作つた Al および Al 合金の薄膜について観察を行なつたのである。Bollmann は、同様な手段すなわち 18-8 不銹鋼の薄板を電解腐蝕によつて局部的に電子線の透過し得る程度の薄膜を作り、これについて転位線とその網目、積層不整 (Stacking Fault) などを写真で示した。続いて Whelan および Hirsh⁶⁴⁾ らが 18-8 不銹鋼について同じような電顕観察を行ない、転位の配列とその運動について詳細な発表を行なつた。第 23 図の (a) は、転位が双晶境界付近に不規則に集積しているのを示し、flow stress に対する粒度の効果を説明するものである。僅かに加工した場合には、転位の分布は非常

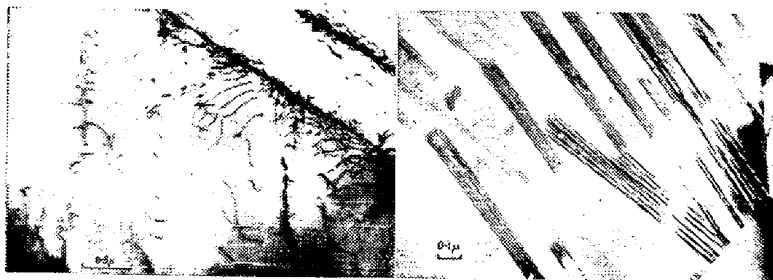
に不均一で、粒界近辺では転位の密度は $10^{12}/\text{cm}^2$ で、これより離れた粒内では $10^{10}/\text{cm}^2$ 以下であると報告している。さらに第 25 図 (b) は、18-8 不銹鋼における積層不整を示すものである。18-8 不銹鋼のような面心立方の金属では、積層不整が多数形成すると考えられているが、これを電顕観察すると電子線の干渉による平行な干渉縞として現われるために、写真のように見えるのである。これは転位の移動によつて積層不整を生じてできたものと推論している。これら薄膜を作成して観察する際には、膜の厚みの均一化、純度、膜の安定性などに注意をはらう必要がある。

また、Boswell⁶⁵⁾ は、真空熔解した純鉄 ("Ferrovac. R") を $750^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ から徐冷して腐蝕し、腐蝕孔が亜粒界に沿つて並んでいる写真を示した。これを第 24 図に示す。



第24図 [F.W.C. Boswell]

これら転位の観察は、薄膜の作り方いかんによる成否がかかっているため、その作成技術の進歩例えば電解腐蝕などの操作、超マイクロームなどによる金属切片の作成⁶⁶⁾、蒸着膜作成などの進歩によつてさらにすぐれた結果がもたらされることと思う。



(a) (b)

第23図 [M. J. Whelan, P. B. Hirsch, P. H. Horne, W. Bollmann]

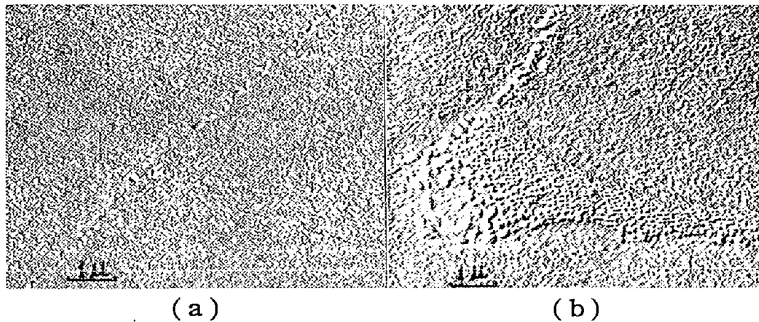
* 故東京大学教授

** 金属材料技術研究所

VI. 時効による析出

最近、ガスタービン、ジェットエンジンの発達に伴い耐熱鋼、耐熱合金の研究が大いに進歩した。この研究は従来その主力が合金成分の調整、熱処理条件の決定並びにクリープまたはクリープ破断試験による高温強度の測定に注がれていた。もちろん、顕微鏡組織も調べられていたが、何分にもその析出物が超顕微鏡的でなければクリープ強さを大ならしめる効果が乏しいので、電顕を必要とする面が大部分を占めているのである。

耐熱合金あるいは耐熱鋼のクリープ強さに対する熱処理の影響については多くの研究がなされ、耐熱鋼については前に述べた通りである。耐熱合金に関しても、また興味ある報告がなされている。例えば、長谷川ら⁶⁷⁾は、Nimonic 80A 中の γ' 相 (Fe_3Al など) の析出について報告している。すなわち、第 25 図 (a) に示すように、 1250°C で固溶化処理後、 1065°C で 8 h 保持後空冷、さらに 700°C で 18 h 保持して空冷したものを



第25図 [長谷川]

Bigelow⁶⁸⁾の方法で腐蝕すると、粒界の析出物は鎖状をなして連なっているのが観察され、Betteridge⁶⁹⁾が述べた状態に近いことを示した。Betteridge は、Nimonic 80A のクリープ特性は Cr 炭化物の粒界における析出の仕方の影響をいちじるしく受け、中間処理によつて粒界に Cr 炭化物が析出した時にクリープ抵抗が高くなると述べている。しかし、固溶処理後、 1065°C で 8 h 保持後水冷し、さらに 800°C に 2.5 h 保つて空冷し、さらに 700°C に 18 h 保つて空冷した場合は、第 26 図 (b)

に示すように γ' は粒界に集中して析出し、粒内の γ' 粒も粗くかつ間隔も大きく、クリープ破断時間が短くなることを示した。そして Nimonic 80A は、高温試験中の過時効を生じない範囲で最高硬度を与える時効処理を施すことにより高い高温強度を与え得ると結論した。このように時効処理による高温用合金の発

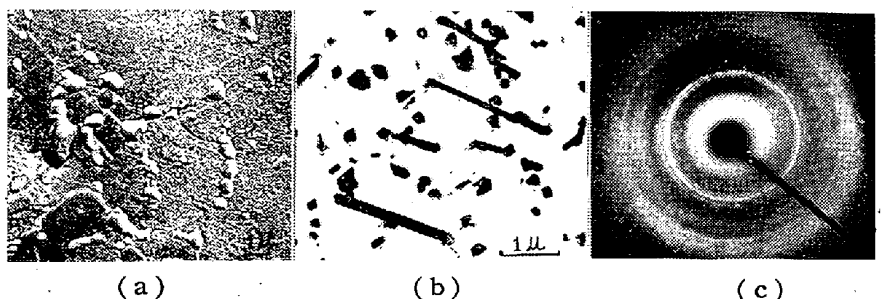
達に電顕は大きな役割をなしているのである。

出口ら⁷⁰⁾は、16-25-6 耐熱合金の粒界および劈開面に沿つて析出した粒子について、その分布、形状の変化などを観察し、高温クリープ抵抗との関係を調べたが、さらにエキストラクションレプリカ法でその析出物を同定し、 1180°C で 3 h 固溶処理後、 800°C で 20 h 時効した時の析出物は M_{23}C_6 であると報告した。第 26 図 (a) は 16-25-6 合金の表面構造を示し、第 27 図 (b) および (c) はそれぞれエキストラクションレプリカ法で取出した析出物およびその電子回折像である。また、同じように、16-25-6 合金の析出物を電解分離および電顕観察、X 線回折などで調べた浅野⁷¹⁾の報告もある。以上のように、耐熱合金の時効の問題は、使用状態が高温になる傾向にある今日、それに応じて要求される材料の問題と関連して非常に大切な研究課題とされている。

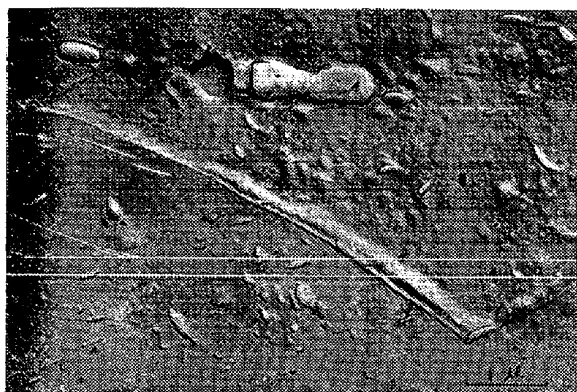
耐熱合金の時効とは別に、軟鋼の時効析出物の研究もまた、重要で、大分進んで来ているが、フェライト地の中に C および N が集積される過程、析出物の発生

する状況、析出物の形態およびその本性についてはいまだ系統的に説明されていない。Jsou および Nutting⁷²⁾らは、レプリカ法および反射電子回折法によつて、カーボンフェライトはマルテンサイトと同じような方式で分解することを示し、まず析出するのは ϵ 炭化物の板状で、これは後にセメンタイトに変態することを発表した。しかし、これらに関する初期の研究はほとんど内部摩擦の測定により行なわれており、Wert⁷³⁾および Zener⁷⁴⁾などは 2 段階

時効過程あるいは板状析出物の形成という考え方をその方法による研究から支持している。一方、Booker⁷⁵⁾らは、エキストラクションレプリカ法および電子回折法などにより平炉鋼および純鉄について析出する鉄の窒化物の本質と挙動をしらべ、近年、安藤ら⁷⁶⁾も窒素を含む低炭素鋼薄板の時効について報告している。安藤らは、電顕観察および電子回折の結果から、焼入時効においては C および N が多量に固溶していて、これが転位の地点に集積して ϵ 炭化物やセメンタイトを析出させるが、Mn



第26図 [出口，西村，須山]



第27図 [安 藤]

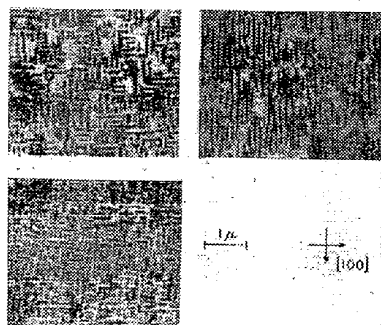
が多い場合には、Nはこれに妨げられてほとんど析出しないと述べている。また、歪時効においては、転位の数が増してNの移動は容易となるが、固溶しているCおよびNが少量なためにCとNは転位部に集積するだけで析出は少ししか起り得ないことを報告した。第27図は安藤らの観察した例を示す。

Lagerberg⁷⁷⁾らは、CおよびNを含むフェライトの焼入時効を研究して2段階反応を支持し、田辺⁷⁸⁾らは軟鋼の70°C時効についての電顕観察から、その時効曲線は2段に現われ、その1段は30mn~1hの間に起り、2段目は4h時効の際に現われることを報告し、さらに、50°C⁷⁹⁾および100°C時効についても同様な研究を行っている。

このような時効現象の解明が、軟鋼の機械的性質の改善に寄与することは論をまたない所である。

VII. 抗磁力と異方性

Heidenreich⁸⁰⁾らは、Alnico 5 (14 Ni-8 Al-24 Co-3 Cu-51 Fe) の単結晶に種々の熱処理を施し、電解研磨後腐蝕した表面を光学顕微鏡で調べ、また、500°CのKNO₃+NaNO₃中に浸して約150Åの厚さの酸化被膜レプリカ(CoO·Fe₂O₃と推定している)を作り、メタノール臭素液で剝離して、それを透過電子回折並びに透過観察を行なった。第28図は、Alnico 5の単結晶(100)面について磁場冷却の影響を示したものである。(a)は1300°Cより2°C/sで冷却した場合で磁性を示さず、(b)は同じ冷却速度で[100]方向に磁場処理した場合を

第28図
[R. D. Heidenreich]

示している。(c)はそれを磁場方向に対して直角な断面をとつたもので、棒状の析出物であることを明らかにしている。これらはいずれも800°Cで2h時効し析出物を成長させて観察したものであり、この結果、つぎのことが判明したのである。すなわち

(1) Alnico 5の大きな抗磁力と異方性は熱処理によつて生じた非常に細い析出物に起因する。

(2) この析出物はCoに富む過渡的構造を有し、格子常数約10Åの面心立方格子を有する。

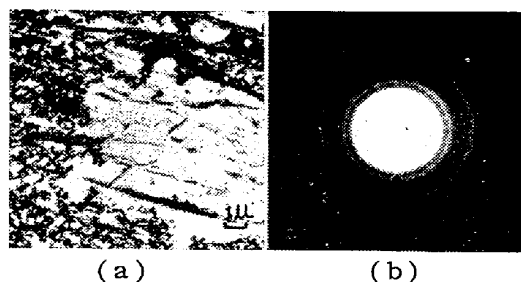
(3) 単なる熱処理による析出物は、約75~1000Åの径を持ち、母格子の[100]方向に約400Åの長さを持つ棒状のもので、800°Cで時効させてはじめて認められる。

(4) 磁場中熱処理を行なうと、磁場に約70°以上の角度を持つ析出物は抑制され、棒状析出物の方向は[100]から磁場方向に向けかえられる。

この他に、Williams⁸¹⁾らは、Co-フェライトの析出について報告しており、珪素鋼その他の磁性材料の研究あるいは磁区の観察などに電顕は今後さらに応用されるのであろう。

VIII. 腐蝕および表面の問題

近年、Radavich⁸²⁾は、異つた熱処理によつて不銹鋼にできた酸化膜を研究し、レプリカ法によつて酸化物の突起は様な薄い膜から形成されることを示したが、不銹鋼の需要が多くなるにしたがい、化学工業方面における耐蝕性あるいは高温高压のもとに使用される原子炉構造材料としての要求に応じて、これら不銹鋼の酸化過程の研究が各方面で行なわれるようになった。柳原および島岡⁸³⁾らは、18 Cr-8 Ni, 25 Cr-20 Ni および Mo または Cb を含む不銹鋼などを静的状態における腐蝕試験すなわち高純度水を満したオートクレーブ中に浸漬して約300°C, 100 kg/cm²の圧力のもとで10~100h腐蝕させ、その試料表面を反射電子回折することにより腐蝕生成物の判定を行ない、あるいは酸化被膜をとつて透過電子回折を行なうことにより、腐蝕機構を研究した。さらに原子炉用構造材としての要求と関連して、主として低圧空気中およびCO₂ガス中における18-8不銹鋼の酸化挙動を調べ報告している⁸⁴⁾。第29図はその1例で、18-8不銹鋼(AISI 304 type)を500°Cで1h加熱後、地金から化学的に剝離させて電顕観察したものである。酸化被膜には黒色結節状の粒子がみられるが、これはFe量の多いα-(Fe·Cr)₂O₃で、素地はスピネル型の氧化物であることが電子回折(加速電圧75

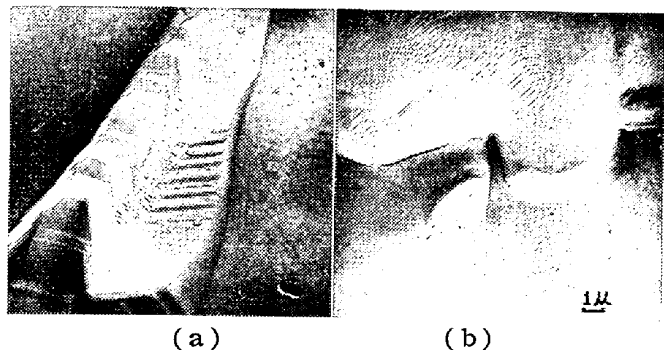


第29図 [柳原・島岡]

KV)の結果(第30図(b))から判明した。

なお、久松⁸⁵⁾は、純鉄および極軟鋼板の不動態について、それを鉄の被膜およびその対策としての立場から取上げて研究発表しているが、これら鋼の表面状態の研究は、主として反射電子回折あるいは酸化被膜レプリカ法およびその透過電子回折によつて行なわれている。

鋼を高温に加熱した場合に表面にできるスケールについての研究は最近青木らによつてなされている。これらのスケールの性質並びに生成状態を調べることは、鋼塊の圧延、鍛造などの操作における重量損失、あるいはそれらの作業においてもたせられる表面疵の問題と関連して非常に重要なことである。青木らは、軟鋼を種々の雰囲気中で高温加熱(1270°C ~ 1320°C)した場合に生成されるスケールの特性と加熱の条件との関係について調べ⁸⁶⁾、さらにスケールの表面を電顕観察した⁸⁷⁾。第30図(a)はリムド鋼を空気率 1・2 の雰囲気(酸化性)で加熱した場合で(b)はキルド鋼を空気率 0・8 で 2h、さらに 1・2 で 0・5h 加熱した場合の加熱スケールの表面構造を示し、それぞれ階段状および螺旋状の成長模様を示している。それらの結果から、炭素鋼の酸化スケールの重量増加、構造、脱スケール性質は、加熱温度、加熱時間、雰囲気ばかりでなく、脱酸法および鋼の炭素含有量によつて異なることを発表した。この研究結果は、鋼の製造作業に寄与すること大であろう。



第30図 [青 木]

なお、鉄の表面処理に関連して、種々の研究が行なわれており、安藤らが行なつたブリキ板の合金層の観察(第31図)鉄を溶融した錫中に浸漬して得られた表面

の合金層(第32図)の観察などは、いずれもメッキ操作その他の方面に新しい知識を与え、青木らの行なつたボンデ鋼板表面の表面構造の観察は、鋼の塗装下地あるいは潤滑およびメッキ下地としての処理法であるボンデライト法の実施に基礎的示唆を与えるものである。第33図は品質の非常に優れている場合のその代表例で、その表面模様は品質の良否とかなり、いちじるしい関係をもっている。

その他、鉄の滲炭の際の表面構造⁸⁸⁾あるいは表面仕上の状況の観察⁸⁹⁾電子顕微鏡による磨耗機構の研究⁹⁰⁾など、その応用は各方面にわたっている。

IX.

製鋼法への応用

電子顕微鏡を応用して製鋼法に伴う諸現象を論じたものは比較的少ない。最も簡単な応用として Galey⁹¹⁾らは塩基性転炉の後吹きの際に発生する褐色の煙塵を電顕で観察した。これは、煙の透明度と溶湯の脱磷との関係性を調べる目的で行なつたもので、最大の透明度において粒子の大きさは 100~1000Å であると報告し、単位容積当りの粒子の数と凝集状態が溶湯中の P 量に関係していることを見出した。



第31図 [安 藤]

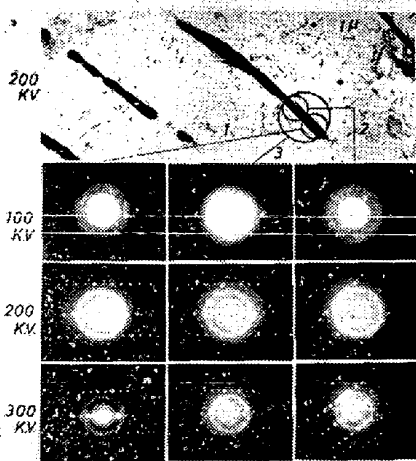


第32図 [安藤・有賀]



第33図 [青 木]

つぎに、製鋼法に最も深い関係をもつ鋼中の非金属介在物については、芥川ら⁹²⁾の報告がある。すなわち、エキストラクションレプリカ法と電子回折法を用いて鋼中のシリカ、アルミナなどを検したが、特に興味のあるのは硫黄快削鋼の写真で、これを第34図に示す。



第34図 [芥川・内山]

300KV の電子顕

微鏡により、通常1個とみられる MnS 粒子は丁度“れんこん”のような節を持つており、電子回折像からも分るように、それが数個の MnS 単結晶が連つて1個の MnS 粒子を形成し、おのおのの単結晶は方向性を異にしている。被切削性の優れた快削鋼を作るには、できるだけ個々の MnS 粒子の長さを小さく、適当に分散させることにあるから、Sの添加法とこの粒子の生成状況に関係づけるならば快削鋼の製造に役立つであろう。これら鋼中の非金属介在物に関しては、Klinger および Koch⁹³⁾が電解分離法によつて介在物を抽出し電顕観察を行なつていゝるほか、エキストラクションレプリカ法⁹⁴⁾あるいはそれに近い方法⁹⁵⁾によつて各方面で観察、判定が試みられている。しかし、非金属介在物の形状、大きさおよび構造の複雑性などにより、いまだ不充分で、今後の研究の発展が望まれているところである。

その他、製鋼作業と鋼の品質に関連して重要な問題は結晶粒界の介在物である。Görlich⁹⁶⁾は、フェライト鋼の結晶粒界を観察するために腐蝕法を応用した薄膜によつて行なつた。すなわち、供試材からできるだけ薄い切片をとり、これを支持フィルム（コロジオン膜など）上に移して化学的に処理して地金を溶し去ると不純物はフィルム上に残る。これを観察して数例の写真を掲げているが、介在物が何であるかは述べていない。芥川ら⁹²⁾はエキストラクションレプリカ法で、ある種の 18% Cr 鋼の脆性が粒界に存在する γ -Cr₂N によることを示したが（第 35 図）Clark⁹⁷⁾らは電解分離法を用いて 25 Cr-20 Ni 耐熱鋼のオーステナイト粒界には最初ボロン（B）の濃化により $(Cr \cdot Fe)_{23}(B \cdot C)_6$ が現われ、つぎにこれを核として $Cr_{23}C_6$ が成長すると述べている。鋼の粒界に B が集ることは橋口によつて予言されたが⁹⁸⁾、

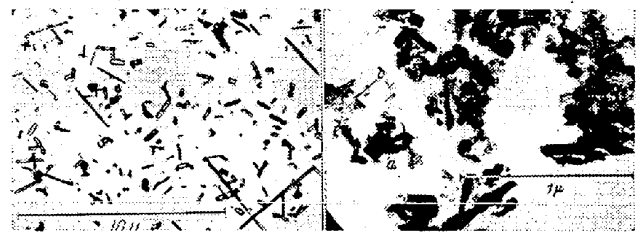
この現象は耐熱鋼のクリープ強さを改善するために添加する B の効果を説明する上に有力な証明を与えるものである。なお、B を含む低炭素鋼および低炭素合金



第35図 [芥川・内山]

鋼に関しては、Irvine⁹⁹⁾らが種々討論を行なつていゝる。

オーステナイト粒度は鋼の性質に大きな影響を与えることは周知のことであるが、この粒度の調整に関する AIN の挙動に関して Leslie¹⁰⁰⁾が低炭素鋼を 815°C に 1 h 保つた後塩水中に焼入れ、そのエステルハロゲン法によつて得た残渣について電顕観察し、AIN の平均直径は 0.02 μ 程度であると報告している。また、Koch¹⁰¹⁾らは低炭素鋼を窒化して AIN を生ぜしめ電解分離した残渣中の AIN は 0.1~1 μ 程度と報告した。第 36 図は、炭化物などを磁氣的に完全に分離して得た純粋な AIN を示し、第 37 図は電解分離法で得た残渣で (a) の炭化物の近辺に立方晶をした窒化物 (b) が存在することを示している。さらに永田ら¹⁰²⁾は、炭素肌焼鋼および Cr-Mo 鋼を 925°C に 6 h 加熱した後水冷または徐冷し、



第36図 [W. Koch]

第37図 [W. Koch]

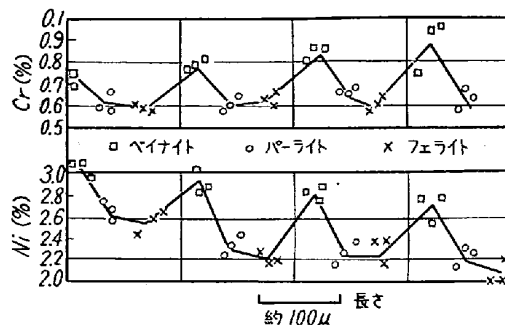
Zephiran Chloride¹⁰³⁾ 腐蝕を行なつた試料について反射電子回折を行ない AIN の存在を認め、この電顕観察により、パーライトを構成する炭化物の大きさが 0.1 μ ~ 数 μ という値でその大きさに相当の巾があるのに対し AIN は極めて小さく、大きさも大体揃つていて平均直径は 0.05 μ 程度であると報告している。また、永田らは塩素ガスで腐蝕した 0.008 および 0.009% Al を含む Cr-Mo 肌焼鋼のオーステナイト結晶粒界を観察し、(1) 結晶粒界が太く盛上つており、(2) 独立した小さなループをなした粒界 (Island grain) が数多く認められ、(3) 粒界がところどころで切れたり切れかかつていたり、特に双晶の所では盛上りがなくなつていて、これは普通のオーステナイト結晶粒および結晶粒界と異つた点であると報告している。この Al による粒度の微細

化という問題は、鋼の脱酸法および後の圧延操作と関連して非常に大切である。

以上のような粒界の介在物および析出物と関連して、最近重要視されている溶接の際における機械的性質の問題がある。すなわち、溶接においてもたせられる急熱急冷または連続冷却などによつて生ずる粒界の析出物または介在物がその材料の衝撃性質や引張性質を低下させると考えられ、これについては若干の報告¹⁰⁴⁾がエキストラクションレプリカ法などによりなされている。このため、粒界などを安定化させるために、Cb, Mo, Ti などの添加が考えられ、溶接性の優れた軟鋼あるいは特殊鋼を製造する一つの指針を与える研究として今後発展されるものと考えられる。

つぎに、電子顕微鏡の発達に伴いその電子光学技術を利用し、X線蛍光分析と光学顕微鏡とを組合せたものにエレクトロンプローブ X 線 マイクロアナライザー¹⁰⁵⁾ (Electron Prob X-ray Microanalyser. 以後 E.P.X.M.A. と記す) がある。これは、合金平衡状態図の研究、合金内の微小相 (炭化物、析出相、変態相、非金属介在物など) の研究、鋼塊および鋼材の偏析に関する研究、鋳石およびスラグの鋳物組織の研究、半導体の精製などに必要な偏析係数の測定、金属合金の酸化の研究、セメンテーションおよび溶接材その他における拡散の研究など冶金学の各分野においてきわめて広汎な応用を有し、最近、英、仏、米などの発表論文に逐次この成果が発揮されつつある。わが国においても 1, 2 カ所において試作試験がなされ¹⁰⁶⁾、着々と効果をあげつつある。

Bastien¹⁰⁷⁾は 1957 年 11 月に Sheffield 大学で行なわれた Hadfield 記念講演会において縞状偏析 (banded structure) の生成機構について講演し、鋼材の微小偏析部を IRSID で作った E.P.X.M.A. で調べた結果を報告している。Ni-Cr-Mo 鋼の 100 t 鋼塊を粗鍛造して試料を採取して調べた。この試料は、顕微鏡的にはフェライトとフェライト+パーライトの層が交互に配列したいわゆる banded structure をつくっているが、調べた結果、フェライト部はパーライト部に比して Cr, Ni および Mn が低く、おのおの約 30% の偏析をなしていることが分つた。少し急冷された試料では、ベイナイト部とフェライト+パーライト部の banded structure からなり、そのベイナイト部の方が Ni および Cr が富化されている。これは第 38 図によつて明かである。すなわち、各部の Cr 量および Ni 量の変化を示している。C, P, S などの偏析については従来からよく知られていたが、このような合金元素の偏析がこの



第38図 [P. G. Bastien]

banded structure に関係することは、この IRSID の装置によつて初めて明かにされたものであり、合金元素と恒温または連続冷却変態図の関係から banded structure の発生機構と成分元素の影響がよく説明できることは大きな業績といえよう。Castaing ら¹⁰⁵⁾はこの装置を用い種々の研究について詳述し、Pilibert¹⁰⁸⁾は、鋼中の非金属介在物についてこの方法による結果を報告している。今後、この E.P.X.M.A. の応用によつて、従来にはない多大の成果があげられると確信される。

X. 鉄鋼の電顕観察のための 一般的技術上の問題

(1) 試料の準備調整

電子顕微鏡で試料の表面組織を観察する場合、試料面の研磨および腐蝕による影響については、パーライトの項で述べたように実際の組織を見違えることがあるので十分に注意を要する。でき得るならば、研磨は電解研磨が最も好ましい。一方、組織を極めて微細な点まで現出させてその特徴を強調させ、レプリカに必要なコントラストすなわち凹凸を与える試みは種々なされてきた。例えば、焼入組織におけるマルテンサイトおよび残留オーステナイトを現出するのにピクリン酸腐蝕がよく用いられるが焼戻した際の微細な組織および析出変化などはナイトールまたはピクラールに少量の Zephiran Chloride¹⁰⁹⁾を加えた液で腐蝕すると好結果を得るし、脆化組織などにはピクリン酸の飽和水溶液¹⁰⁹⁾が用いられ、この方面の努力がはらわれている。エキストラクションレプリカ法におけるいわゆる第 1 段腐蝕および第 2 段腐蝕、特に後者についてはさらに研究を要すると思われる。

江口¹¹⁰⁾は、鉄鋼に対して一般に使用されている腐蝕液に界面活性剤を少量加えて用いるとその組織の特徴を現出できると発表した。これも Zephiran Chloride の少量添加と同様な考え方によると思われる。

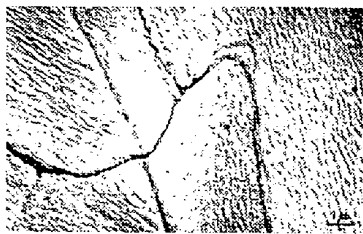
例えば、2% ナイタルに 0.1% のアニオン活性剤 (Dodecyl Benzene Sodium Sulfonate) を加えると 0.3% 炭素鋼において非常に平滑なフェライト面が得られ、したがって析出物も鮮明に現われ、また、エッチピットはカチオン活性剤 (Cetyl Pyridinium Chloride) を加えて腐蝕するとさらに鮮明な結晶面で囲まれたモザイク状像が得られると述べている。



第39図 [土倉・草川・奥本]

第 39 図は、土倉ら¹¹¹⁾がノジュラー鉄中のグラファイト球を観察したものであるが、これはイオン衝撃を用いる真空陰極腐蝕法¹¹²⁾によつて、グラファイトは放射線状の節を作つて核から成長し、その一つ一つの節はグラファイトの基本面に平行で、成長の方向に対して垂直であることを見出した。現出のむづかしいグラファイトに対して優れた現出法であり、これに限らず鋼その他に対しても有効であると考え、江口も¹¹⁰⁾別の立場から、この方法によれば常温の試料のみでなく試料を任意の温度に加熱して行なえばその温度における組織が試料表面に蝕像として刻印されるので、冷却後その高温組織を見ることができ、オーステナイト粒度の測定も可能であると述べている。第 40 図は

その 1 例で、Si-Mn-Cr 鋼を 950°C に加熱し、その温度で腐蝕して徐冷した後、全面に微細な析出物がみられ析出の初期状態を示している。中央を左右に走るのはオーステナイト粒界である。また、塩素ガス腐蝕をすると双晶が明瞭に見られるという報告もなされている^{110), 113)}。



第40図 [江 口]

(2) 電顕用観察試料作製について

電顕観察の方法で最も普通なのはレプリカ法であるが、これは表面の組織を調べるのが主目的である。レ

リカ材料としては、フォルムバル¹¹⁴⁾ (主として英、独、仏、米) コロジオン¹¹⁵⁾ (米および日本) およびアセチルセルローズ膜¹¹⁶⁾ (日本) などが鉄鋼の観察に使われている。1954 年に Bradley¹¹⁷⁾ がカーボン真空蒸着膜を発表して以来各国ともこれを用い、従来の結果について再検討しながら 2 段レプリカ法、直接レプリカ法¹¹⁸⁾ に使用して効果をあげている。わが国でもカーボン膜の特性が¹¹⁹⁾ 調べられ、ほとんどがアセチルセルローズ=カーボン 2 段レプリカ法により実施されている。以上の間接レプリカ法に対して、鋼の析出物、介在物の研究に素晴らしい成果をあげているエキストラクションレプリカ法の進歩は、このカーボン真空蒸着膜の優れた特性によるといつてよいであろう。

一方、レプリカのコントラストを増すためにシャドウイングを行なうが、その材料としては次第に原子番号の高い金属が用いられる傾向にあり、鉄鋼の研究においては主として、Cr, Pt-Pd が使われ、Ge, U などを用いているものもある。特に焼戻過程における炭化物析出や亜粒界の観察のために、Lement³⁰⁾ らが実施した回転シャドウイング法は興味のあるものである。すなわち試料を回転しながらシャドウイングを行なうことにより細い組織の輪郭を正しく現出させるのが目的であるが (普通のシャドウイングはある一方向からのみ行なうために、その方向に直角な部分およびシャドウイングによる陰の部分の輪郭は必ずしも明瞭に現出し得ない)。シャドウイングはコントラストを与えるという初期の考え方および実際にコントラストが低下するという点から、あまり日本では用いられていないようである。しかし、破面の観察などには良い結果を与えるものと考え、この方法は試料を回転しなくても、種々の角度から同時にあるいは重複させてシャドウイングまたは蒸着を行なつてもよい。

(3) 電顕観察法について

レプリカ法、薄膜法、鋼の電解分離による残渣の直接観察および透過電子回折によるその構造決定などについては、最も一般的に用いられているので、あらためて述べる必要もないが、鉄の真空蒸着による薄膜を用いて、桶谷ら¹²⁰⁾ はそれを滲炭させてその際に生ずる炭化鉄の変化を電子回折で追求し、Pitsch¹²¹⁾ は結晶の核生成および再結晶の問題について報告している。中でも、中村ら¹²²⁾ が鉄鉱石ペレットの焼結機構を調べる目的でヘマタイトペレットの状態を観察し、透過電子回折によつて得た結果について考察した報告は、粉末法あるいは直接観察法の立場からばかりでなく、製鉄作業に対する応用

の一つとして取り上げられるものであり、丹羽および島岡が¹²³⁾ 鑄鉄の黒鉛化の過程を追求する目的で過剰の C または Si を含んだ溶鉄から直接析出游離された単一片状黒鉛の結晶構造および成長について電子回折により調べた興味ある報告をここに付記しておく。

試料の直接観察法との一つとして、電子顕微鏡反射法がある。しかし、この方法が歴史が古い¹²⁴⁾ にもかかわらず表面組織の観察にあまり利用されていないのは、電子線の波長の短いことに基づく小反射角のために反射光線が弱いことおよび第 41 図に示されるように横方向と縦方向の拡大率が異なって斜め方向から見た像になり、さらに解像力も透過法に比して劣るためであらう。第 42 図は、Fert¹²⁵⁾ が白鉄鑄鉄のパーライトを反射角 25°で観察したもので、縦横の拡大率の比は 2.5 である。

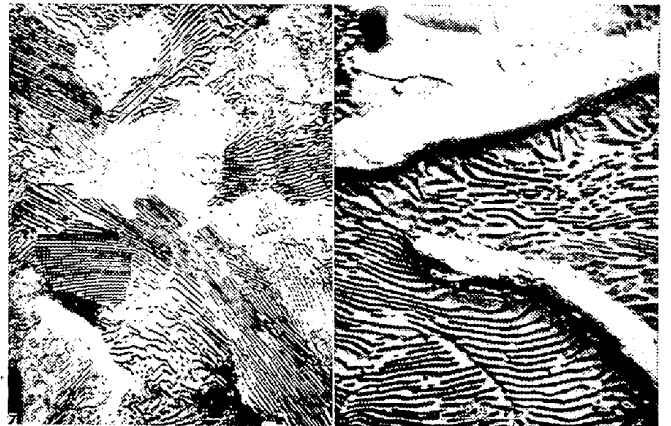


第41図 [C. Fert]

この試料は真空陰極腐蝕によつて組織を現出したものである。その他に、芥川ら¹²⁶⁾ によるステンレス鋼の双晶および純鉄のフェライト粒界の観察、伊藤ら¹²⁷⁾ によるパーライトおよびマルテンサイトの観察などが報告されているが、その観察結果の解釈などについては、まだ多分に問題がある。観察は最大反射角約 30° まで行われているのが現状である。なお、この方法による像の観察においては、試料の凹凸が強調されてくるために試料の研磨および付着した塵埃などが問題となるので試料の調製に注意を要する。しかし、この方法によると試料の加熱冷却を行なうことができる利点があり、伊藤および渡辺ら¹²⁸⁾ の報告があるが、熱電子放射型電子顕微鏡あるいは光学的高温顕微鏡⁸⁴⁾ の発展に伴つてその発展は停滞状態にあるといえよう。一方、反射電子回折はよく利用され、金属の表面酸化あるいは腐蝕の問題などに成果をあげており、また、鋼中の非金属介在物の構造決定にも応用され¹²⁹⁾、電子線の投射された位置を確実に確かみ得るならば、さらに利用されるべき方法といえよう。

相変態の研究として、熱電子放出型の電子顕微鏡が用いられているが、これは谷¹³⁰⁾、佐々木¹³¹⁾ らによつて報告されている。佐々木らは Ba, Sr で鉄の表面を活性化する方法により陰極型熱電子放出電子顕微鏡で種々の高温組織（オーステナイト晶）を観察し、その際に生ず

る電子像とフェライト粒度とが同じであるところからフェライト粒度測定の一方法となることを報告し、さらに結晶粒の成長状況を観察している。



第 42 図
[G. Möllenstedt]

第 43 図
[G. Möllenstedt]

第 42 図は、Möllenstedt ら¹³²⁾ がイオン衝撃による 2 次電子放出型電子顕微鏡を用いてパーライト組織を観察したもので、第 43 図は同様にパーライト鑄鉄について行なつたものである。この写真で、白く見えるグラフアイト（太いところ）およびパーライトと黒く見える FeS とがはつきりと区別されていることが分る。このように区別し得ることは、その電子放出状況の差によると思われる点は興味のあることである。

これら反射法による観察および熱電子型電子顕微鏡などによる直接観察は近年急速に研究され、特に欧洲において試料をレプリカでなく直接観察する傾向に進んでいるということは、エキストラクションレプリカ法による析出物などの直接観察とともに、レプリカで得られなかつた点をおぎない、さらに新しい知識を得ようとする努力の現われといえよう。

XI. 結 言

電子顕微鏡の鉄鋼への応用は、ここ数年来特に発展し、重要な役割をなすと同時に多数の新しい知識をわれわれに与えまた与えつつあるが、その表面組織の観察においては、その解像力 10Å という電子顕微鏡ができ、さらに 3Å の解像力をもつ装置が理論的に可能とされ、また、タングステンのような高溶融点の金属に対して原子顕微鏡ともいふべき Field emission electron microscope¹³³⁾ ができた現在において、上述のみではその全部を紙面の都合上記し得ないが、これが鉄鋼研究への応用の一資料として受け入れられ今後の発展に役立ち得るならば幸である。

最後に、この資料を記するに当り、貴重な資料を提供された各位に対して深くお礼申し上げ、種々援助を受けた東京大学大学院学生谷野満君に深く感謝する。

文 献

- 61) W. Bollman: Proceedings of the Stockholm Conference on Electron Microscopy, Stockholm, (1956) p. 316
- 62) R. D. Heidenreich: Journal of Applied Physics, 20 (1949) p. 993
- 63) R. Castaing: Revue de Métallurgie, 52 (1955) p. 669
- 64) M. J. Whelan, et alii: Proceedings of the Royal Society, A, 240 (1957) p. 524
- 65) F.W.C. Boswell: Metal Progress, Dec. (1957) p. 92
- 66) 土倉秀次, 他: 電子顕微鏡, 7 (1959) 2~3, p. 93: Private Communication.
田岡忠美, 他: Private Communication.
- 67) 長谷川太郎: 鉄と鋼, 45 (1959) 2, p. 123その他
- 68) W. C. Bigelow, et alii: Proceedings of A.S.T.M., 56 (1956) p. 945
- 69) W. Betteridge: Journal of the Iron and Steel Institute, 185 (1956~7) p. 473
- 70) 出口喜勇爾, 他: 鉄と鋼, 38 (1952) 11, p. 37 その他
- 71) 浅野栄一郎: 鉄と鋼, 43 (1957) 12, p. 1318
- 72) A. L. Tsou, et alius: Journal of the Iron and Steel Institute, 172 (1952) p. 163
- 73) C. A. Wert: Journal of Applied Physics, 20 (1949) p. 943
- 74) C. Zener: Journal of Applied Physics, 20 (1949) p. 950
- 75) G. R. Booker, et alii: Journal of the Iron and Steel Institute, 187 (1957) Nov., p. 205
- 76) 安藤卓雄: 鉄と鋼, 44 (1958) 9, p. 1115
安藤 他: 鉄と鋼, 40 (1954) 3, p. 67
- 77) G. Lagerberg, et alius: Trans. of A.S.M., 50 (1957) p. 141
- 78) 田辺良美, 他: 日本金属学会誌, 22 (1958) 1, p. 36
- 79) 高本信次郎, 他: 日本金属学会第 43 回 (1958) 講演大会, 概要 p. 51
- 80) R. D. Heidenreich, et alius: Journal of Applied Physics, 23 (1952) 3, p. 352
- 81) H. J. Williams, et alii: Journal of Applied Physics, 27 (1956) p. 85
- 82) J. F. Radavich: A.S.T.M. Special Technical Publication, No. 171 (1955) p. 14, p. 89
- 83) 柳原 正, 他: 日本金属学会第 43 回大会 (1958), 概要 p. 20
- 84) 柳原 正, 他: 日本金属学会第 43 回大会 (1958), 概要 p. 20
- 85) 久松敬弘: 日本金属学会誌, A-15 (1951) 11~12, p. 439
- 86) 青木宏一, 他: 日本金属学会第 43 回 (1958) 大会, 概要 p. 30
- 87) 青木宏一, 他: 日本金属学会第 44 回 (1959) 大会, 概要 p. 8
- 88) 河上益夫, 他: 日本金属学会誌, A-15 (1951) 11~12, p. 429
- 89) 高橋 昇, 他: 日本金属学会誌, A-15 (1951) 11~12, p. 433
- 90) 小川喜代一: 日本金属学会誌, A-15 (1951) 11~12, p. 435
- 91) G. Galey, et alii: Revue de Métallurgie, 51 (1954) p. 795
- 92) 芥川 武, 他: 鉄と鋼, 43 (1957) 11, p. 1223
- 93) P. Klinger, et alius: Stahl und Eisen, 68 (1948) 19~20, p. 321
- 94) 出口喜勇爾, 他: 鉄と鋼, 44 (1958) 9, p. 1101 その他
- 95) 下瀬高明, 他: Private Communication
- 96) H. K. Görlich, et alius: Stahl und Eisen, 22 (1956) Nov., p. 1479 その他
- 97) C. C. Clark, et alii: Journal of Metals, October (1957) p. 1210
- 98) 橋口隆吉: 鉄と鋼, 40 (1954) 3, p. 343
- 99) Irvine, et alii: "Joint Discussion on Boron Steel", Journal of the Iron and Steel Institute, 188 (1958) Jan., p. 55
- 100) W. C. Leslie: Trans. of A.S.M., 46 (1954) p. 1470
- 101) W. Koch, et alii: Archiv für das Eisenhüttenwesen, 27 (1956) p. 701
- 102) 永田重雄, 他: 電気製鋼, 29 (1958) 2, p. 88
- 103) J. B. Cohen: Trans. of A.S.M., 39 (1947) p. 109
- 104) 谷野 満: Private Communication
石川 晶, 他: 電子顕微鏡学会第15回学術講演会 (1959) 予稿集 p. 100
- 105) R. Castaing, et alii: Journal of Metals, April (1957) p. 389
L. S. Birks, et alius: The Review of Scientific Instruments, 28 (1957) 9, p. 709 その他
- 106) 菊田多利男, 他: 日本金属学会第44回 (1959) 講演大会, 概要 p. 9
江口 勇: (大同製鋼研究所)
- 107) P. G. Bastien: Journal of the Iron and Steel Institute, 187 (1957) Dec., p. 281
- 108) J. Philibert, et alius: Journal of the Iron and Steel Institute, 183 (1956) May, p. 42
- 109) B. Woodfine: Journal of the Iron and Steel Institute, 173 (1953) March, p. 229
- 110) 江口 勇: 電子顕微鏡, 5 (1956) 1, p. 2
- 111) 土倉秀次, 他: 電子顕微鏡, 4 (1955) 1, p. 264
- 112) T. R. Padden, et alius: Metal Progress, July (1954) p. 108
- 113) 江口 勇, 他: 日本金属学会第40回 (1957) 大会

- 114) V. J. Schaefer, et alius: Journal of Applied Physics, 13 (1942) p. 427
- 115) H. Mahl: Z. Tech. Physik, 21 (1940) p. 17: 22 (1941) p. 33
- 116) 深見 章: 電子顕微鏡, 4 (1955) p. 36
- 117) D. E. Bradley: British Journal of Applied Physics, 5 (1954) p. 65.
- 118) 深見 章: 電子顕微鏡, 6 (1957) 1~2, p. 56
- 119) 深見 章, 他: 電子顕微鏡, 4 (1956) 3, p. 46
- 120) 桶谷繁雄, 他: 日本金属学会誌, 20 (1956) 8, p. 460, p. 465
J. J. Trillat, et alius: Revue de Metallurgie, XLIX (1952) 4, p. 262
- 121) W. Pitsch: Archiv für das Eisenhüttenwesen, 27 (1952) 11, p. 745
- 122) 中村信夫, 他: 鉄と鋼, 43 (1957) 6, p. 619
- 123) 丹羽貴知蔵, 他: 日本金属学会誌, 19 (1955) 1, p. 43: 19 (1955) 3, p. 229 その他
- 124) B. V. Borries: Übermikroskopie, Verl. Ed. Cant., (1949)
- 125) C. Fert: Proceedings of the Stockholm Conference of Electron Microscopy, Stockholm, (1956) Dec., p. 8
- 126) 芥川 武, 他: 鉄と鋼, 40 (1954) 9, p. 901
- 127) 伊藤一夫, 他: Journal of Electronmicroscopy, Japan, 5 (1957) p. 3
- 128) 渡辺 勝, 他: 第15回電子顕微鏡学会学術講演会予稿集, p. 5 (1959)
- 129) 成田貴一, 他: Private Communication
- 130) 谷 安正: Proceedings of the First Regional Conference of Electron Microscopy, Tokyo, p. 50
- 131) 佐々木伸二, 他: 日本金属学会誌, 16 (1952) p. 165
- 132) G. Möllenstedt, et alius: Proceedings of International Conference of Electron Microscopy, London, (1954) p. 390
- 133) W. Müller: Journal of Applied Physics, 28 (1957) 1, p. 1

(180 ページより続く 国内最近刊行誌参考記事目次)
鋼の焼入冷却途中で加えた引張りおよび圧縮応力が残留オーステナイト量におよぼす影響. 萩原 巖, 他
... 735

鑄 物 31 (1959) 12

鑄鉄鑄物と炭酸ガス法. 岡見正一, 他...1128

熔接学会誌 28 (1959) 12

軟鋼熔着金属の切欠靱性におよぼす合金元素の影響.

(第1報) 榊 鳳千代...18

熔接用諸鋼材の連続冷却変態図 (第7報) 関口春次郎
他...24

低合金強靱鋼の熔接の研究 (第5報) 伊藤慶典, 他...
41

窯業協会誌 68 (1960) 1

平炉に使用されたクロマグ煉瓦のX線的研究.

尾山竹滋... 6

特殊製鉄 2 (1960) 1

ラテライト製錬の研究について. 三木武雄...20

砂鉄の半還元海綿鉄製造法 (下) 伊与田隆蔵, 他...26

高純度鉄の特性について (3) 高井 清...30

—研究機関誌—

名古屋工業技術試験所報告 9 (1960) 1

溶鋼と耐火物との反応性 (第3報) 養輪 晋, 他...21

東北大学研究所報告 11 (1959) 6

Sub-Zero Treatment of Quenched Steel (II)

Y. Imai, et alius... 433

Study of Magnesium Treated Nodular Cast Iron by Reducing Refining in the Electric-Arc Furnace. M. Homma, et alii... 466

Studies on the Hydrated Iron Oxides (V)

M. Nanbu... 482

電気製鋼 30 (1959) 5

高温組織観察のためのガスエッチ法. 江口 勇... 379

オーステンパー用構造用鋼の研究 (3)

浅田千秋, 他... 385

ニッケル節約バルブ鋼の研究 (1)

錦織清治, 他... 398

—会社刊行誌—

日本製鋼技報 No. 3 (1960)

真空鑄造法の概況 (第2報) 池見恒夫, 他... 7

溶接構造用超高張力鋼の試験結果について.

宮野樺太男, 他...11

鍛造用ダイブロックについて. 河野勝之, 他...17

高圧筒の製造について. 川口三郎, 他...26

吸光光度法による鉄鋼中のリン迅速定量法.

前川静也, 他...35

日立評論 別冊 No. 33 (1959)

金属特集号第4集