鐵の研磨機構に關する電子廻折的研究 (第 1 報)

吉 岡 正 三* 目 良 光 男*

Shozo Yoshioka and Mitsuo Mera : A Study On the Procedure of Grinding of Fe by Electron Diffraction Method. The Procedure of grinding Fe was studied by electron diffraction method. The experiments were carried out in two ways; (a) specimens were always ground on fresh surface of emery paper, (b) they were ground on almost worn-out surface such as the mesh which was stuffed by ground-dust. The former case is temporarily called short-grinding and the latter long-grinding.

In the case of short-grinding, the diffraction patterns were considerably different according to the mesh degrees of grinding. Specimens ground by comparatively coarse emeries (No. 3~0) developed the several sharp reflections of α -Fe overlapped by few lines probably originated from unknown material produced on the surface. Specimens ground by fine emeries (No. 0.2~0.5) gave diffuse diffraction rings of Fe_3O_4 and α -Fe.

* 浪速大學工學部

In the case of long-grinding, the observed diffractions were always of Fe_3O_4 , whereas, when the grinding operation was intermittently carried on, the patterns changed progressively so that the Fe reflections developed remarkably, though there was no sign of diffusion or haloing of diffraction. This fact would be taken as suggesting that occurred a deoxidizing effect in the course of grinding, probably caused by the existence of ground-dust. This effect was very analogous to that which had formerly been studied on the case of polishing of Cu by one of the authors.

(Received September 25, 1951)

I. 緒 言

著者等の一人は先に銅の研磨機構について報告⁽¹⁾したが、今回は純鐵について同様な実験を試みた。純鐵の研磨過程に関する報告は現在迄あまり出ていないが、その過程は複雑であつてこれを追究することはかなりの困難が豫想される。著者等は銅の場合に、目填りを起した古い研磨紙による研磨が特殊な結果を与えることを知つたから、今回は特に新しいエメリー紙の新鮮な部分を追つて施行する研磨と、同一個所で目填りを起させた上で更に研磨し続ける研磨方法とを、絶えず対照しつつ実験を行つた。

II. 実験方法

試料には C 含量 0.06 % の電解鐵を用い、研磨操作はエメリー紙による指先研磨である。研磨は空気中の場合とベンゼンまたは油中の場合とを行つたが、本報告には前者の結果のみをまとめた。エメリー紙の新鮮な個所を追つて研磨する方法を短時間研磨、同一エメリー紙の同一個所でエメリーの目填りが起つた後まで研磨し続ける方法を長時間研磨と呼ぶこととする。研磨を終つた試料は蒸溜水を強

く吹きつけて洗つた後アルコール、ベンゼンで脱水、脱脂し、更に再び最純アルコールで洗つて濡れたまま電子廻折カメラに装入する。

使用電子線の波長は略々 $0.069 \text{ \AA}$ 程度で、撮影の都度 ZnO または真空蒸着 Pt 箔を標準として補正した。

III. 実験結果 1 (短時間研磨)

短時間研磨では粒度の粗い段階と細かい段階とで異なる廻折像を示す。Photo. 1 は前者、同 2 は後者の例である。像の變るのは本実験では大體エメリー粒度 No. 0 附近であつた。従つて結果を No. 3~No. 0 と No. 02~No. 05 の二段階に大別して検討してみた (Table. 1)。

粗研磨の場合すなわち Photo. 1 において比較的鮮鋭に現われるデバイ環は $\alpha\text{-Fe}$ のもので、その (110) と (200)

Photo. 1

Photo. 2

Table 1

$\alpha\text{-Fe}$			$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ or Fe_3O_4 (cubic)				$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hexagonal)				Data Observed								
d_{cal} (Å)	hkl	I_{cal}	(Å)	hkl	I_{cal}	(Å) $\dagger$	(Å)	hkl	I_{cal}	(Å) $\dagger$	Emery Grade No. 3~0		Emery Grade No. 02~05						
			d X-ray			d mean	d X-ray			d mean	$d^*(\text{Å})$	I	$d^{**}(\text{Å})$	I					
2.01	110	1.00	4.85	111	0.10	2.547	3.674	110	0.45	2.611	3.31	w.	2.55	w.					
			4.10	200	0.00										2.693	211	1.00	2.55	v. w.
			2.97	220	0.36										2.510	$\bar{1}01$	0.40	2.40	v. w.
			2.53	311	1.00										2.201	210	0.10		
			2.42	222	0.18														
			2.126	400	0.29														
			1.918	331	0.01	2.073	200	0.02	2.01	st.	2.01	st.							
			1.726	422	0.07	1.837	220	0.20	1.89	w.									
			1.624	511	0.31	1.553	1.690	321	0.35										
			333	1.638			20 $\bar{1}$	0.01	1.540	v. w.	1.53	st.							
1.428	200	0.10	1.483	440	0.37	1.596	332	0.02	1.521	m.									
					1.483	310	0.13												
			1.415	531	0.01	1.450	11 $\bar{2}$	0.16	1.424	w.									
			1.333	620	0.02	1.346	422	0.00	1.169	m.	1.169	m.							
1.010	220	0.04																	
0.904	130	0.05																	
0.825	222	0.01								1.015	v. w.								
0.764	400	0.05								0.903	w.	0.903	v. w.						
										0.815	v. w.								
										0.764	w.	0.766	v. w.						

† Value of d calculated from the position of maximum intensity which should be developed by overlapping of several diffractions. * Means of 20 plates. ** Means of 4 plates.

(1) 吉岡, 本誌, B-14 (1950), No. 7, p. 24, 29.

反射の中間領域が一様に擴散した明るさを示し、またその中に甚だ微弱ながら數本の廻折環が重合している。(110)の内側もまた更に明るくカブリを示し、こゝにも微弱な廻折環が出ている。これ等の弱い廻折環は地の明るさのために測定が困難であつたが、一應の結果を Table 1 に示しておいた。これ等の弱い廻折は表に示す如く α -Fe は勿論、豫想される酸化生成物のいずれによるものでもない。それは何か未知物質の生成を暗示するが、その未知物質が如何なものかは明かでない。ただ次の細研磨の段階に入ると、これ等の數本の廻折環は集積重合して 2 本の反射環となり、それは大體 Fe_3O_4 (Spinel type) によるものと思われるので、この未知物質も構造的には Fe_3O_4 に近縁のものではないかと想像される。なおこれ等の extra rings については別途述す。

Photo. 1 における α -Fe の (110) と (200) 反射の中間が特に擴散せる明るさを示すことは、主に試料表面の突起部において研磨による局部加熱のため一種の熔着琢磨効果をうけたため⁽¹⁾⁽²⁾、及び加工歪による extra rings の分解不十分なるためであるが、また若干の屈折の影響や電子の弾性散亂及び二重廻折の影響等複雑な原因が重なつていと思われ。一方 α -Fe の (110) が正常強度よりも弱くみえるのは、地の明るさのためもあるが表面の粗なるための遮蔽効果によるものである (Fig. 1)。このことは次の細研磨の段階では (110) が正常強度を恢復することから推察される。

Fig. 1

なお Photo. 1 すなわち粗研磨の段階では、Fe の反射環には未だ結晶の粗粒を示す斑點性強度が認められるのに、酸化物らしい未知物質の反射環は微弱ではあるが一般に連續性がきわめて良いことが顯著な特徴になつてい。このことは上述の琢磨効果が表面的に止まり、地の Fe 粒子の微細化は進行していないことを示す。

次にエメリー No. 02 以下の細研磨の場合すなわち Photo. 2 においては、Fe の線は未だかなりの強度を以て残存してはいるが、(220), (222) の如き外側環は既に認められなくなり且その鮮鋭さも粗研磨の場合に比し劣つて来る。斑點性強度も認められなくなり、研磨條痕の山と谷の部分にかゝらず研磨操作による粒子の微細化が表面全體に及んできたとが判定される。また前段階で認められたような Fe の (110) と (200) との中間領域におけるような明るさは消滅し、従つて地の暗さに対する Fe (110)

の相對的な強度は増している。これは前述の如く地の平坦化による遮蔽効果が少くなつたためである。

なお前段階における所謂 extra rings はその數を減じ、その代りにかなり判然たる強度極大を有してはいるが幅廣く擴散せる少數の反射環が残る。これらの d の測定値は、Table 1 に示す如く 2.55 及び 1.53 Å であつて、この値はそれぞれ γ - Fe_2O_3 または Fe_3O_4 の (220), (311), (222), (400) の組及び (422), (511), (333), (440) の組の、各反射がやゝ擴散重合せる場合の強度比を考慮に入れた強度極大の現れる位置の d にほぼ相當する。これによつてこの幅廣く擴散反射環は一應 γ - Fe_2O_3 または Fe_3O_4 のいずれかによるものと想定されるが、そのいずれによるかは兩者の格子寸法が近似せるため判定し難い。しかし飯盛氏によれば⁽³⁾、 γ - Fe_2O_3 の生成はかなり低温であり、 α - Fe_2O_3 のそれは中等温度であり、更に Fe_3O_4 のそれは充分な高温を要するのであつて、もししかりとすれば、研磨の機構から考えてこゝに觀察されるものは Fe_3O_4 であると推定せねばならない。何故ならば、研磨によつて局部琢磨すなわち局部熔融が起るほどのエネルギーが、極めて表層部に集中されることは從來屢々指摘された通りだからである⁽¹⁾⁽²⁾。實際に著者等の別の試みでは、300° 以下の低温で生成される筈の γ - Fe_2O_3 は加熱酸化の方法でも安定には甚だ生じ難いもので、もし研磨面の局部温度が中等度であるとすれば寧ろ Hexagonal の α - Fe_2O_3 が觀察されなければならないのに、こゝに Cubic の反射が現れることは、それが Fe_3O_4 であると同時にまたその局部的加熱の程度をも示しているわけであつて、著者のいわゆる熔着琢磨機構の説明ともよく合致する。それが幅廣く重合擴散環として現れることもまたこのことを證するものである。

これ等の擴散反射環は、研磨粒度の微細化するにつれて地の α -Fe 反射に對する相對強度が大になるが、これは上述の一種の琢磨効果の進行によるものである。なおこれと同時に擴散せる線の分裂鮮鋭化が起らないのは、表層の局部琢磨層が常に更新繼續されて、生成酸化物の結晶粒成長を許さないためであらう。粗研磨の段階ではある程度未知酸化物の結晶粒生成があつたと思われるが、對比的に興味ある點である。

IV. 實驗結果 2 (Extra rings の出現について)

前節に述べたように、短時間研磨では屢々 Fe の (110), (200) 反射の附近に extra rings が現れるのであるが、これらの地の Fe 反射に對する相對強度は試料によつて一様でなく、またその出現のための試料處理條件も明かでない。試料の洗滌は充分完全であると自信されるので、異物の附着によるのでないことはいう迄もない。ただこれ等の extra rings の現われる場合の共通的な特徴と認められるのは、(1) 比較的粗粒の研磨 すなわちエメリー No. 3~0 の場合にのみ現われ、細研磨段階に入ると幅廣く擴散環に

(2) Bowden & Ridler, Proc. Roy. Soc., A. 154 (1936).

(3) 飯盛, Sci. Pap. I. P. C. R., 34 (1937), 60.

轉化する、(2) 研磨壓力が大なる時は現われない、(3) これ等の現われる圖形では Fe の (110) 反射が他の Fe の反射に比し強度が弱まっている、(4) 一般に extra rings の強度は弱いとその位置は比較的明瞭であつて、觀察されるものについては大體正確な測定が可能である、等である。

これ等の extra rings の比較的よく出ている試料 7 例について測定結果をまとめたものを Table 2 に示す。この

Table 2

No. of Plates	433	431	729	730	731	732	724	Means (Å)	α -Fe		
	Emery Grade No. 3~2	No. 3~1	No. 3~1	No. 3~1	No. 3~1	No. 3~1	No. 3~1		(Å) d cal	hkl	Order of Intensity
*	+	+	+			+	+				
No. of Rings	1	—	—	—	—	3.31 w.	3.30 m.	—	3.31		
	2	—	—	—	—	2.50 w.	—	—	2.50		
	3	—	2.32 v.w.	2.40 v.w.	2.42 w.	—	2.41 w.	2.43 w.	2.40		
	4	2.01 st.	2.00 m.	2.01 w.	2.02 m.	2.02 st.	2.02 m.	2.01 st.	2.01	2.01	I
	5	1.91 w.	1.89 m.	1.905w.	1.907w.	1.902m.	1.885m.	1.889v.w.	1.89		
	6	1.539m.	1.53 m.	1.509m.	1.521w.	1.516m.	1.519st.	1.513w.	1.521		
	7	1.443w.	1.422m.	1.416w.	1.419v.w.	1.427w.	1.400w.	1.412w.	1.419	1.428	200
	8	1.168st.	1.187st.	1.177m.	1.168m.	1.171st.	1.163st.	1.163st.	1.171	1.166	211
	9	—	—	—	—	—	—	1.018w.	1.018	1.010	220
	10	0.899w.	0.905w.	0.907v.w.	0.903v.w.	0.897w.	0.905w.	0.906m.	0.903	0.904	310
	11	—	—	—	—	—	—	0.815w.	0.815	0.825	222
	12	0.761w.	0.769w.	0.758v.w.	0.766v.w.	0.760m.	0.759m.	0.759m.	0.761	0.764	321
	13	—	—	—	—	—	—	0.664v.w.	0.664	0.676	411
	14	—	—	—	—	—	—	0.636v.w.	0.636	0.639	420

* This row indicates the relation between the directions of the grinding-markings and the incident electron-beam; + means the rectangular and || the parallel incidence of the electron-beam to the markings of specimens.

中には研磨條痕に對し電子線の入射方向を直角にしたもの(⊥, Photo. 3)と平行にしたもの(//, Photo. 4)とがあるが、一般に⊥の場合は extra rings の出現が顯著であり、

Photo. 3

Photo. 4

// の場合は地の Fe の反射強度が強くなることが認められる。これは甚だ興味あることであつて、この extra rings を與える未知物質が、研磨條痕の山の部分に多く生

前節に述べた所とよく符號する。

この extra rings を生ずる物質が何であるかは簡単に斷ぜられないが、前述のように Fe_3O_4 に近縁の構造をもつ未知物質であろうと推察される。このものゝ生成機構を考えるに、切削研磨に伴つて當然起るべき局部熔融のために Fe の格子が崩れて、それが條痕の山の頂部に盛上げられ⁽⁴⁾、それが研磨粒度が粗いために偶然間隙に保存されて、ある時間再び加工をうけることなく放置されるような状態にな

つた時、再結晶を起して鮮鋭な反射環を與えるのであろう。これは研磨粒度が細くなるとこれ等の反射環が消失することや、研磨壓力が大なる時は出現し難いことから推定され、またその生成量が少くしかも生成部位が條痕の山の頂部であることとも一致する。この物質は恐らく特殊な條件の下で安定な一種の低級酸化物であつて、あるいは Fe_3O_4 生成に至る間の一種の過渡格子とみるべきものかも知れない。

V. 實驗結果 3 (長時間研磨)

長時間研磨すなわち研磨紙の同一個所で目盛りを起した後もなお研磨を續ける方法では、エメリー粒度 No. 3~05 を通じあまり變化のない結果が得られる。すなわち研磨の比

Photo. 5

Photo. 6

Photo. 7

成されていることを示す。すなわち谷の部分には地の Fe が露出しているのであるが、入射の場合谷の部分からの Fe 反射は山の部分に遮蔽されて強度が弱まる。殊に小角度廻折の (110) 反射においてこの効果が著しいわけで、

較的初期には Photo. 5 に示すような鮮明な立方晶による廻折圖形が得られるが、研磨時間の長いもの(10~30min)では Photo. 6 にみられるようにやゝ輕微な方向性と線の擴散

(4) 眞島, 日本機械學會誌, 1941, 11 月, 1~27.

を伴なう圖形が得られる。後者の圖形ではそのまゝでは測定困難なので、試みに稀薄なピクリン酸硝酸アルコール溶液で極めて僅かに蝕刻したものについて實驗した所、廻折環の幅はあまり變らないで強度、反射角度共に原圖形と全く對應する正常な廻折圖形が得られた。これを更にさきの Photo. 5 と比較してみると面間距離、強度順位共に全く同一であつて、すなわち Photo. 5 及び 6 はいずれも同一の物質による廻折であることがわかる。Table 3 はこれ等の圖

Table 3

*d obs(Å)	I obs	Fe ₃ O ₄		
		d X-ray(Å)	hkl	hkl
2.94	m.	2.97	220	m.
2.53	st.	2.53	311	v. st.
2.11	m.	2.126	400	st.
1.90	v. w.	1.918	331	w.
1.70	w.	1.726	422	m. (w.)
1.616	m.	1.624	511	m.
			333	
1.483	st.	1.483	440	st.
1.297	w.	1.279	533	m.
1.179	w.	1.180	640	w.
1.098	w.	1.092	553	m.
			731	
0.966	v. w.	0.966	831	w.
			750	
0.857	v. w.	0.859	743	w.
			844	

* Means of 21 plates

形 21 例についての綜合結果であつて、この圖形を與える物質は明かに Fe₃O₄ または γ -Fe₂O₃ の立方晶である。短時間研磨の場合と同様線の分解が充分でないため、格子寸法の近似せる兩者のいずれであるかは廻折圖形だけでは判断できないが、生成條件から推察してそれは Fe₃O₄ であると考えらるべきである。Photo. 6 の軽度の纖維圖形から考えられる試料面上の Fe₃O₄ の方位は (100) 面を試料面に平行にとつてゐる。

この纖維圖形を與える試料を再度同一エメリー紙の同一部分で研磨し續けて撮影し、更にカメラから取出して同様に研磨を續けるという操作を反覆して廻折の變化を觀察すると、纖維圖形は次第に正常圖形に轉化して行くと同時に新たな反射が顯著に重疊して現われてくる。Photo. 7 はその終末段階に近いものゝ一例で、比較的鮮鋭であつて、同種の 4 例についての解析結果は Table 4 に示す通りで

Table 4

*d obs(Å)	I obs	Fe ₃ O ₄		α -Fe	
		d X-ray(Å)	I cal	d cal (Å)	I cal
2.53	st.	2.53	v. st.		
2.02	v. st.			2.01	v. st.
1.60	v. w.	1.624	m.		
1.489	st.	1.483	v. st.	1.428	m.
1.164	m.			1.166	st.
0.896	v. w.			0.904	m.
0.761	w.			0.764	m.

* Means of 4 plates.

ある。すなわち新しく出現した反射は α -Fe によるものであつて、これにもとの Fe₃O₄ の線のうち比較強いもの

のだけが殘存重疊している。このような圖形の得られる條件としては、エメリー紙が完全に目填りを起していること及び時間的には各研磨操作の間にカメラ装束撮影に要する相當の休止時間 (通常 2 hr 前後) が存することが注意されるべきである。

以上の一連の實驗とは別に、研磨の際生ずる微粉をたえず吹飛ばしつつ行つた研磨においては、研磨が相當長時間に及んでも酸化物の顯著な發達は認められず、短時間研磨のエメリー No. 02~05 の段階のものと同様の圖形が得られるのみであつた。この結果は著者の從來の見解からすれば、容易に理解されることであつて、すなわち研磨による表層生成物は研磨の時間や粒度によるよりも、寧ろ研磨材が被研磨材で目填りせられるか否かにかゝるものである。しかしてこゝにいう長時間研磨を特色づけるものはそのような目填りであることがわかる。

元來この長時間研磨の研究は、銅について同様の研磨を施した際にみられる脱酸量化的⁽¹⁾現象を Fe の場合にも期待して行つたわけであるが、その初期にあつては前述の通り寧ろ酸化層の發達を促がすのみで量化的傾向は認められなかつた。この酸化層は時間と共にある程度迄厚くなるようであつて、充分な長時間研磨したものでは輕微な蝕刻を施してもなお殘存すること前述の通りである。ただしそのような厚い膜ではその表層は研磨操作によつて輕微ながら方向性を呈し、かつ結晶粒の微細化または相當量の格子歪による線の擴散が認められるが、下部組織は正常な多結晶組織をもつてゐる。しかるにこれがある時間放置した後同様の條件で再研磨をくり返す時は Cu の場合と同様に酸化の消退が起り、第 4 表のような結果を得るが、Cu の場合と異つて反射の量化的は伴なわない。 α -Fe の線の出現は一應表面の酸化層の切削による地の Fe の露出によるという簡単な説明もつきそうであるけれども、問題はその Fe の酸化がこの場合はもはや進行しないという點にあるのであつて、これはやはり究極は研磨による局部加熱に相當する温度における平衡の問題として酸化作用の消退であると解される。ただこの場合想定されるような局部的高温の下に、反射の擴散乃至量化的顯著でない理由はこれまでのところでは明かでない。ただし Fe の熔融點が Cu のそれに比しかなり高く、そのためにいわゆる熔着琢磨乃至表層流動化の程度が低く却つてその程度の温度で再結晶が促されるのではないかということは考慮されるべきである。

また一連の長時間研磨で生成酸化物結晶の方位配列が起るだけで、斷續的な繰返し研磨によつて初めて酸化の消退が認められることも、甚だ興味ある事象ではあるが今の所では理由が明かでない。ただ研磨休止期中に表層酸化物の微晶組織に何等かの變化が起ることは考えられるが、そういう變化が酸化消退乃至脱酸現象の生起のために必要な條件となつてゐるのではないかと想像される。また Photo. 6 の纖維圖形については、スピネル構造の (100) が纖維軸として適當なものであるか否かは、やはり今後の課題である。

VII. 総 括

短時間研磨ではエメリー粒度 No. 3~0 の範囲では酸化物の生成は顯著でなく、 Fe_3O_4 生成への過渡格子ではないかと思われる物質の存在が屢々観察された。なおこの段階では表面の粗さが廻折線の相対強度に及ぼす影響が著しく、逆にこの影響を調べることによつて表面の輪廓構造を推定することもできそうである。エメリー No. 02~05 の段階では、研磨の微細化と共に酸化物の生成も顯著で、地の Fe の反射線も残存はするが結晶構造の完全性は次第に失われてゆき、琢磨組織への推移が豫想される。最終段階の表層生成物は恐らく Fe_3O_4 であるが、その結晶構造も不完全であつて上述の豫想を裏書きするものゝ様である。

長時間研磨では研磨粒度にはあまり關係なく最初から高温酸化物の生成が顯著である。その表層部の結晶構造は初

期において完全であるが時間が長くなると共に不完全となり同時に方位配列を示すに至る。この場合酸化物層の厚みは相當に達し、下部組織の結晶構造は比較的完全である。單なる連續長時間研磨では脱酸暈化現象は觀察されないが、斷續的に長時間研磨を繰返す時は脱酸が起り $\alpha\text{-Fe}$ の線が顯著に出現する。しかし線の暈化は認められない。このような脱酸現象は長時間研磨すなわち研磨材の目填りを起した場合の研磨において特色的なもので、この點は Cu の場合と甚だよく似ている。しかし Fe においてはそらが斷續的操作によらなければ生起しないこと及び線の暈化を伴わないことは Cu の場合と異なる所で、それらの原因については今後の研究にまたなければならない。

なお本研究は昭和 25 年度文部省科學研究費によつて遂行されたものなることを附記する。