陰極電子顯微鏡による鐵鋼の研究(第1報)

陰極電子顯微鏡の製作および使用法, オーステナイト粒界

佐々木申二* 岸本長彦* 上田隆三* 黒田 徹* 岡本 一*

Nobuji Sasaki, Nagahiko Kishimoto, Ryuzo Ueda, Tôru Kuroda and Hajime Okamoto: Studies on the Microstructure of Steel at High Temperatures by Means of the Emission-type Electronmicroscope.

A simple emission-type electron-microscope with a magnetic lens was constructed. Various methods of activation of the specimen surface were tested and discussed. With Ba and Sr as activator, observations were made of the austenite microstructure of various kinds of steels at high temperatures, which reminded us of the microstructure of austenitic manganese steel. The surface of the specimen cooled from high temperatures revealed a network cut in it, which coincided well with the electron image photographed just before the cooling. Polishing and etching of the surface showed that ferrite or cementite crystals had been formed along the network of austenite grain boundaries. It is suggested that mere heating in vacuum or in indifferent gases of a steel specimen with a polished surface might serve well as a substitute for the McQuaid-Ehn method for determining austenite grain size.

(Received October 3, 1951)

I. 緒 言

金屬の高温における結晶組織およびその變化は普通の光學顯微鏡では直接觀察することが出来ない。H. J. Wiester⁽¹⁾は高温顯微鏡を製作して、オーステナイトからマルテンサイトの現われる現象を連続的に觀察することに成功した。また佐々木、加占⁽²⁾も簡単な高温顯微鏡を製作して、鋼の高温組織を研究した。しかしながら、これ等の光學顯微鏡を利用した高温顯微鏡で觀察できる結晶組織像は、コントラスト頗る悪く、また觀察窓の硝子(石英)上に金屬の蒸着が起るので、利用できる温度範囲は極めて小さいものである。従来高温における金屬の結晶組織は高温より急冷して常温で觀察して推定するか、あるいは高温腐蝕法によつて觀察されている。しかし陰極電子顯微鏡を用いると高温の金屬の結晶組織およびその變化を直接有限で螢光版上に連続的に觀察することができる(勿論急冷試料のようにその切斷によつて内部の組織を見ることは不可能である)。これは従来急冷法に勝り、現象の起つている状態で觀察するという長所をもっている。Brüche, Johannson⁽³⁾がバリウム・アザイドでニッケル表面を活性化して初めて高温のニッケルの結晶組織を觀察して以來、陰極電子顯微鏡を金屬學的研究へ應用する途が開かれた。そしてニッケル表面の電子像に關する種々の現象は Brüche⁽⁴⁾その他の人々により詳細な研究が行われた。しかし高温の結晶組織の變化を取扱う對象としては學問上からも實用上からも鐵

鋼が最も興味あるものである。Brüche, Knecht⁽⁵⁾および Burgers, Amstel⁽⁶⁾は純鐵および 0.2% C 炭素鋼について、 $\alpha\text{-}\gamma$ の變態による結晶組織の變化の觀察を行つたが、その後この方面の研究は行われていない。著者らは簡単な陰極電子顯微鏡を製作してニッケルおよび鋼の表面高温組織の觀察ができるようになってから⁽⁷⁾、この方面の研究を續けて來た。

II. 陰極電子顯微鏡の構造

陰極電子顯微鏡とは、觀察しようとする物質を陰極として、その表面より電子を放出させ、これを結像させて觀察する装置を總稱する。一般に電子像を結像させるためには磁氣レンズ⁽⁸⁾または靜電レンズ⁽⁹⁾を用いている⁽¹⁰⁾。しかし特殊なものとしてレンズを使用しないものもある⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾。著者らが使用したものは多少工夫をほどこした自家製のもので、電子レンズとして磁氣レンズ1個を使用した。その概略を Fig. 1 に示した。a は長さ 65 cm, 内径 7 cm の眞鍮製圓筒であつて、陽極として作用しアースする。a の内

(5) E. Brüche, W. Knecht, Z. Techn. Phys., **15** (1934), 461; **16** (1935), 95.

(6) W. E. Burgers, J. J. A. Ploos van Amstel, Physica, **4** (1937), 15.

(7) 佐々木, 岸本, 上田, 1940年7月日本化學會第62年會講演.

(8) M. Knoll, F. G. Houtermans, W. Schulze, Z. Phys., **78** (1932), 340.

(9) E. Brüche, H. Johannson, Naturwiss., **20** (1932), 353.

(10) W. Knecht, Ann. Phys., **20** (1934), 161.

(11) R. P. Johnson, W. Shockley, Phys. Rev., **49** (1936), 436.

(12) E. W. Müller, Z. Phys., **106** (1937), 541.

(13) S. T. Martin, Phys. Rev., **56** (1939), 1177.

* 京都大學理學部無機化學研究室

(1) H. J. Wiester, Z. Metallk., **21** (1931), 276.

(2) 佐々木, 加占, 未發表.

(3) E. Brüche, H. Johannson, Z. Techn. Phys., **14** (1933), 485.

(4) E. Brüche, Z. Phys., **93** (1936), 77.

にはさらに軟鐵製の圓筒を入れて外部よりの磁場の影響を防いだ。a の一端は螢光板 b で蓋をする。螢光板は寫眞感度の良い青色發光のタングステン酸カルシウムを水中懸濁沈降法によつて硝子板の上に沈着させたものを用い

Fig. 1 Diagram of the Emission-Type Electronmicroscope.

た。d は試料金属すなわち陰極である。これは長さ15mm, 直径 2.5mm のシルクハット型でその下端より穴をあけ、その中に真空管の傍熱型タングステンフィラメントを入れて加熱する。鐵陰極を 1,000° に加熱するに要する電力はわずかに約 20 W で充分である。他端は観察しようとする試料表面であつて充分研磨仕上げを行う。試料の側面の表面近くに、鐵およびコンスタンタン線 s を熔接して温度を測定する。陰極の像を正確に螢光板の上に結ばせるためには陰極表面が a の中央にあつて、かつ螢光板と平行でなければならない。この装置では陰極 d を不銹鋼製の f および n によつて支え、獨りで調節を要せずにそうなるように工夫してある。e は中央に穴のあいた不銹鋼製圓板で、陰極表面附近の電場を均一にさせるためのものである。陰極表面と e 表面の位置の關係は電子像の鮮明度に影響する。陰極の位置を常溫で定めておいても、陰極を加熱すると熱膨脹のため變化して、真空にした装置内での調節が必要になつてくる。そのために摺合せ i を廻轉すると圖では省略してある簡単な傳達装置でドライバー g が f を廻轉して陰極表面の e 表面に對する位置を調節出来るようにした。n は圓環 o にネジで固定され、o は 3 本の支柱 h によつて支えられている。r はステアタイト板であるが、時々アークするので硝子板 q を入れた。しかし o と h とを眞鍮から不銹鋼（磁性がないので）に変えたら、その必要がなくなつた。c は電子レンズとして作用する磁氣レンズである。B. S. #22 (綿卷) をハネカムに 800 回巻いたコイルであつて、外部は軟鐵製の外套で被い、その内部には磁氣を漏洩する 7 mm の間隙が作つてある。外套内に油を入れ、それに浸した銅管コイルに水を通して冷却して發熱による磁場の變動を防いだ。p は真空引き口で装置内は油廻轉ポンプおよび水銀擴散ポンプによつて 10^{-5} ~ 10^{-6}

mm Hg 程度の真空にたもつ。1 はタンタラム

表面に炭酸バリウムと炭酸ストロンチウムの混合物を塗布して電流を通じて加熱して Ba, Sr を陰極表面に蒸着してこれを活性化する。1 は活性化物質を吹きつけた後は摺合せ k により大きく廻轉せられ、陰極と螢光板との作る圓錐から遠ざける。

熱電子の加速電壓として直流 2,800~3,500 V を用いた。これは交流 220 V を變壓器により昇壓させて兩波整流してフィルター回路を通した後、真空管電壓調整器(高壓用)を用いて一次側電壓變動の出力電壓への影響を少くした。磁氣レンズの電源は 50~110V の蓄電池である。加速電壓、磁氣レンズの位置および電流を調節して、螢光板上に陰極表面の鮮明な像を結ばせる。この陰極電子顯微鏡の倍率は約 40 倍である。螢光板の上に現われた電子像は外部より寫眞撮影を行つた。

ニッコール F. 2. $f=50$ mm を用いて露出時間は約 2 秒程度である。全装置は振動に對して充分保護し、出来るだけ附近に鐵や變壓器などがないようにして電子像への影響を防いだ。

III の活性化

一般に金屬試料表面を加熱するだけでは電子放出能が小であるため、螢光板の上に現われる電子像が目で觀察出来ないとか、あるいは集束能力が不可能である場合が多い。故に陰極表面を活性化する必要がある。活性化とは Ba, Sr, Cs などの electro positive な原子の層（またはイオン）で試料表面（あるいはその一部）を被うことである。

1. 活 の 方法

試料表面の活性化には一般に次の方法が用いられている。すなわち試料表面に Ba, Sr などのアザイドまたは炭酸鹽を塗布するか、または活性化物質吹き付け装置によつて Ba, Sr を蒸發させ試料表面に被膜を作る。そうしておいて試料を純熱的に加熱したり、あるいは高電壓をかけた種々の溫度で複雑な熱處理を行つて Ba, Sr などの安定な層を作つている*。

* 結晶組織を觀察する溫度によつて活性化物質を選択せねばならない。溫度が比較的高い場合には表面より蒸發し難いものを用い、また低溫で觀察するためには蒸發しやすいが、最も electro positive な元素(Cs)が用いられている。D. Sehnck⁽¹⁴⁾は Cs 蒸氣中で 400° でニッケルの電子像を得ているさらに低溫での觀察は、熱電子の代りに光電子を放出させることにより可能となる。J. Pohl⁽¹⁵⁾は常溫の結晶組織を電子像として觀察した。佐々木、福富⁽¹⁶⁾も同様な方法で銅の A₂ 變態點上下の結晶組織を研究した。

(14) D. Schenck, Z. Phys., 98 (1936), 753.

(15) J. Pohl, Z. Techn. Phys., 15 (1934) 579; 16 (1935), 219.

(16) 佐々木、福富、未發表。

鉄鋼については Brüche, Knecht⁽⁶⁾は BaO の被膜を作り活性化を行い, 1,000° で電子像を観察している。また Burger, Amstel⁽⁷⁾はタングステン線に BaCO₃ と SrCO₃ の混合物を塗布して真空中で加熱し Ba, Sr を常温の純鉄表面に蒸着させて複雑な活性化操作を行った後, 初めて安定な電子像を得て $\alpha\gamma$ 変態を観察している。

著者達は活性化物質として Ba, Sr を使用した。活性化方法として次の三つの方法を採用した。(a) BaCO₃, SrCO₃ の混合物を醋酸アミルにコロイド状に懸濁させたものを試料表面に塗布して, これを装置内で純熱的に加熱して安定な被膜を作る。(b) 活性化物質吹き付け装置によつて常温の試料表面に Ba, Sr を蒸着し, これを純熱的に加熱して安定な活性化被膜を作る。(c) 活性化物質吹き付け装置によつて, 高温の試料表面に Ba, Sr を吹き付け活性化する。(a) および (b) の方法では 800~1,000° の温度範囲で数時間にわたり種々の組成の鋼の結晶組織 (オーステナイト) を観察することができた。(Photo 1 (a) (b) (c) 写真

かしさらに加熱をつづけると餘分の活性化物質は蒸発して, 試料表面に適當な厚さの Ba, Sr の層を作ると試料金屬の結晶組織を現わすようになる。

活性化過程については次のことが考えられる。過剰の活性化物質が試料表面から蒸発するとともに Ba, Sr の一部は試料内部へ擴散する。試料表面の Ba, Sr の層が充分薄くなると, 試料金屬自體の電子放射によつて結晶組織が觀察される。この Ba, Sr の層は試料金屬との作用によつて比較的安定であるが一部はさらに蒸発する。この蒸発した Ba, Sr を内部に擴散していた Ba, Sr が再び表面に擴散してきて補い, ほぼ一定の Ba, Sr の層を形成する。蒸発する Ba, Sr と内部より擴散してきてこれを補う Ba, Sr の量が同一である温度では電子像は安定である。Burgers, Amstel⁽¹⁸⁾も SrCO₃ による純鉄表面の活性化過程を蒸発段階, 擴散段階に分けて説明している。

(2) 常温の試料表面に Ba, Sr を吹き付けて活性化した場合

(a) 0.38% C steel at 1,005° (b) 0.82% C steel at 965° (c) Ni-Cr steel at 1,005°

Photo. 1 Electron-Micrographs of Various Steels at High Temperature.

中の直線的な大きな疵は倍率測定のため陰極表面に豫めつけておいたものである。この組織は常温でオーステナイトが安定なたとえばマンガン鋼の組織⁽¹⁷⁾に非常に良く似ている。(c) の方法で得た電子像は数分で消失する。しかしこの活性化操作は 5~6 秒で行うことができるので, 吹き付け操作を繰返すことによつて連続的に觀察することができる。

2. 活性化過程

(1) 試料表面に BaCO₃, SrCO₃ の混合物を塗布した場合

試料表面に塗布された BaCO₃, SrCO₃ の混合物は加熱すると熱分解してまず酸化物となる。酸化物の一部はさらに還元されて Ba, Sr 原子になり酸化物陰極となつて電子が放射される。酸化物の還元は BaCO₃, SrCO₃ 混合物の中に含まれる有機物によつて行われる。このようにしてできた酸化物陰極では酸化物の表面から電子が放射されているのであつて, 未だ試料の結晶組織を示すに至らない。し

試料を加熱することによつて表面の Ba, Sr は蒸発し, 適當な厚さの層になると結晶組織が現われる。しかし加熱中に一部の Ba, Sr が試料内部へ擴散するため (a) の場合と同様に電子像は比較的稳定である。

(3) 高温の試料表面に Ba, Sr を吹き付けて活性化した場合

最初から Ba, Sr の原子層を作るため, たゞちに試料金屬の電子放射によつて結晶組織が觀察される。しかしこの Ba, Sr は蒸発しても内部よりの補給がないため, 電子像は数分で消失する。しかし一般に觀察される活性化過程は複雑なものである。何故なら装置内の真空度は 10⁻⁵~10⁻⁶ mm Hg 程度のものであり, また元來 Ba, Sr は容易に酸素などと化合し易い性質がある。従つて Ba, Sr は残留ガス中の酸素とたゞちに作用して酸化物となろうとするからである。

(17) 岩瀬, 鐵鋼讀本 I. 鋼の狀態圖。(1937 年内田老鶴編) 圖版 XI. 寫真第 13.

(18) W.E. Burgers, J.J.A. Ploos van Amstel, Physica, 4 (1937), 5.

IV. オーステナイトの電子像と従来のオーステナイト粒界現出法

Brüche, Johannson⁽³⁾はニッケル表面を活性化して得られた電子像が、冷却後の試料表面の腐蝕像と全く同じであることを認めている。ニッケルの場合は変態点がないために高温の結晶組織が冷却後までも残っており、腐蝕像として容易に現出することができる。しかるに鋼においては冷却の途中で変態が起るので、高温でのオーステナイトの組織を室温まで残して、これを現出することはできない⁽¹⁹⁾。たゞ亜共析鋼ではフェライトが、また超共析鋼ではセメンタイトが、冷却の途中でオーステナイトの粒界から発生するという假定をすれば、室温まで冷却した試料の研磨面の腐蝕によつて、フェライト網、またはセメンタイト網を見てオーステナイトの結晶組織を想像することはできる。この假定の正しいことについては従来多数の実験資

を研磨、腐蝕することなく光學顯微鏡で觀察した。その結果、試料表面に別れた網模様の現われていることがわつた*。この網模様は電子像の結晶粒界と甚だよく一致しているが、電子像で鮮明な双晶の境界線は全然現われないか、現われても極めて薄く、時には粒界内全面に横がつている波模様の相違によつて判然と現われることもある(試料表面の網模様については後の報告で詳細に述べる)。この試料表面を腐蝕して光學顯微鏡でその組織を調べると電子像の結晶粒界、すなわち冷却後表面に生じていた網模様に沿つて、フェライトまたはセメンタイトが析出していることを認めた。しかし逆にフェライトの模様から網模様を描き出すことは一般に困難である。これに反してセメンタイト模様からはそれが比較容易である。Photo. 2 (a) は 0.9% C 炭素鋼の 975° における電子像であつて、(b) は冷却後の試料表面に見られた網模様である。(c) は 1.44% C 炭素鋼を 1,100° で加熱した時に試料表面に現わ

Photo. 2 (a) Electron-micrograph of 0.95% carbon steel at 975° ($\times 100$). (b) A network observed on the surface of specimen (a) after cooling ($\times 100$). This network coincide with the austenite grain boundary of electron-micrograph (a) completely. (c) A network observed on the surface of 1.44% carbon steel heated in vacuum at 1,100° ($\times 100$). (d) Same specimen as (a) after polishing and picral etching. A cementite network coincide with a network of (c).

料が横まれているが、それらは高温域のオーステナイト晶を直接見ていない以上は、所詮間接證明にすぎない。従つてオーステナイトの電子像と冷却試料の腐蝕模様とを比較することは興味があると思われるので次のような觀察をした。

電子像を觀察した後、試料を真空中で冷却してその表面

れた網模様である。(d)はこの表面を網模様が消えるまで研磨して、ピクリン酸で腐蝕したもので、セメンタイトの網目は(c)の網模様とよく一致している。こゝに同一料について(a)(b)(d)の寫眞を掲げられないのは残念であるが、(a)と(b)との一致を示す實例は他にも無数ある。そして(b)の網模様は共晶およびその兩側ともに常

* 同様の模様が水素または窒素中加熱でも得られる。

に明瞭に現われるものであるから、オーステナイト粒界現出法としては單に試料の研磨面を眞空または不活性氣體中で、1,000° 附近に熱して網模様を得る方法が、簡單迅速、正確ではなからうかと思う。たゞしこれは試料の表層において結晶したオーステナイトの粒界を見ることになるから、その深部の粒度と果して一致しているかどうかは検討する必要があるがそれは至つて簡單である。もしこの検討がすんだら従來法による加炭⁽²⁰⁾が試料本來の粒界に影響をおよぼすのではなからうかという疑問を、電子像なり網模様の方法によつて解決できると思う。

V. 結 語

簡單な陰極電子顯微鏡を製作し、Ba, Sr を活性化に使つて種々の組成の鋼の高温組織（オーステナイト晶）を観察した。觀察された電子像と、試料冷却後の光學像（網模様）が一致することから、オーステナイト粒界現出の簡單な新方法が考えられることを述べた。超共析鋼の冷却後の腐蝕像は從來考えられているとおり、電子像から見たオーステナイト粒界と一致していることを確認した。

終りに臨み本論文を豫め見て戴いた岩瀬慶三教授に厚く謝意を表するとともに、本實驗に種々便宜を計つて戴いた西堀榮三郎氏（東芝）、馬淵治氏（川西）に感謝の意を表する。なお本研究の一部は文部省科學研究費によつた。

(20) H. Carpenter, J.M. Robertson, Metals.

2. (Oxford, 1939), 1052.