金屬および合金における相轉移の陰極電子顯微鏡* による觀察 (第 1 報) Ti の變態**

池田 健二*** 小川 四郎***

Kenzi IKeda and Shirô Ogawa: Electron Emission Microscopic Observation on the Transformation in Various Metals and Alloys. I Titanium. The $\alpha(c.p.h.) \rightarrow \beta(b.c.c.)$ transformation of titanium was observed by electron emission microscope, the specimens in a form of strip being directly heated by electric current and activated by (Ba, Sr) O. Surface striations observed in a α grain after cooling from high temperature did not readily vanish by reheating at temperatures above the transformation point and it took several hours before they became faint at 1000°. This behaviour of the striations does not conflict with the interpretation of Williams *et al.* that they arise from the accommodation slip accompanying the transformation. A one to one correspondence seems to be kept between α and β grains in the case of slow change of temperature. But this is not so in the case of rapid change of temperature, i. e., several orientations of striations occur in an original β grain in the case of cooling.

(Received March 7, 1956)

I. 緒 言

Ti は約 880° で $\alpha(c.p.h.) \rightarrow \beta(b.c.c.)$ の同素變態を行ふことが知られている。この變態に関しては Newkirk, Geisler⁽¹⁾, McHargue⁽²⁾ および Williams, Cahn and Barrett⁽³⁾ 等によつて、その晶癖面や結晶方位關係の決定などが X 線を用いて行われている。また最近 Brock⁽⁴⁾ は Field Emission Microscope によつて、Ti の單結晶における電子放射の變態による變化を觀察している。我々はこの Ti の $\alpha \rightarrow \beta$ 格子變態の有様を直接高温度における組織の變化として捕える目的で陰極電子顯微鏡による觀察を行つた。陰極電子顯微鏡に關してはすでに本誌に佐々木⁽⁵⁾ 等による裝置および使用法の詳しい説明があるので本論文ではこれを省略するが、金屬組織の高温度における變化を連續的に追求し得る點において効果的な研究法といえよう。この方法によれば金屬表面を活性化して熱電子放射を容易ならしめねばならないという手数はかかるが、結晶組織の變化に應じて正確に電子放射の様相が異なる點および 1000° 以上にも應用し得る點などは、光學的高溫顯微鏡像が表面の凹凸のみに依存するため必ずしも高温の組織變化に正確に對應し得ない點および利用範圍が高々 1000° 程度である點などに比べて勝るものと考えられる。

陰極電子顯微鏡による金屬の變態の觀察は Brüche 等⁽⁶⁾ および Burgers 等⁽⁸⁾⁽⁹⁾ が鐵の $\alpha \rightarrow \gamma$ 變態と炭素鋼の變

態について行つており、特に Burgers 等⁽¹⁰⁾ の Zr の變態に關する觀察はこの金屬の變態が變態前後の格子型においても、變態温度においても Ti の場合と類似していることから現在の研究に非常に参考となるものである。しかし彼等の場合には 700° から 1000° までの温度では像を見ることが出來ず、その前後の 650° と 1050° とにおいてのみ觀察しているので $\alpha \rightarrow \beta$ 格子變態に對する觀察としては不充分のように考えられる。最近では Rathenau⁽¹¹⁾ の炭素鋼の A_1 變態についての、また Heidenreich⁽¹²⁾ の炭素鋼の A_3 および A_1 變態についての陰極電子顯微鏡による研究がある。最近では活性化の方法が非常に改善され、かつ分解能も増大 ($\sim 1000 \text{ \AA}$) し、Heidenreich の研究では今まで觀察されなかつた新事實に基いて A_3 および A_1 變態の新しい機構が提唱されている。

我々は數年前より陰極電子顯微鏡による金屬變態の研究に着手し、最初は技術的な點で満足すべき結果を得なかつたが、最近 Ti の變態についてやゝ満足すべき若干の成果を得たので、技術的に改良すべき點はまだ多々あるけれども一應こゝに報告する次第である。

II. 裝置および試料

用いた裝置は Brüche 等⁽⁶⁾, Burgers 等⁽⁸⁾ および佐々木

Fig. 1 Emission microscope

A: Cathode (a=Specimen b=Whetzel cylinder), B: Activator, C: Fluorescent screen, D: Fluorescent screen, E: Window, F: Camera, L₁, L₂: Magnetic lenses.

*** 東北大學金屬材料研究所

** 1954 年 5 月本會結晶學分科會に發表

* Electron Emission Microscope の意味であつて、佐々木等⁽⁵⁾ の命名に從つた。

- (1) J. B. Newkirk and A. H. Geisler, *Acta Met.*, **1** (1953), 371.
- (2) C. J. McHargue, *Acta Cryst.*, **6** (1953), 529.
- (3) A. J. Williams, R. W. Cahn and C. S. Barrett, *Acta Met.*, **2** (1954), 117.
- (4) E. G. Brock, *Phys. Rev.*, **99** (1955), 1651; **100** (1955), 1615.
- (5) 佐々木, 岸本, 上田, 黒田, 岡本, 本誌, **16** (1952), 165.
- (6) E. Brüche, *Z. Phys.*, **86** (1932), 448.
- (7) E. Brüche u. W. Knecht, *Z. techn. Phys.*, **15** (1934), 461; **16** (1935), 95.
- (8) W. G. Burgers and J. J. A. Ploos van Amstel, *Physica*, **4** (1937), 5.
- (9) W. G. Burgers and J. J. A. Ploos van Amstel, *Physica*, **4** (1937), 15.

(10) W. G. Burgers and J. J. A. Ploos van Amstel, *Physica*, **5** (1938), 305.

(11) G. W. Rathenau and G. Baas, *Acta Met.*, **2** (1954), 875.

(12) R. D. Heidenreich, *J. Appl. Phys.*, **26** (1955), 879.

等⁽⁶⁾が用いたものと同様で Fig. 1 に示してある。加速電圧は 7~9 kV で第二段磁場レンズを用いた場合の最終倍率は約 150 倍まで可能である。加速電圧の安定は重要であるが、この実験では磁気共振型電圧安定器によつて行つた。中間蛍光板 D における像を観察しながら試料温度およびレンズ電流の調節を行い、蛍光板 C 上における像を外部より写真撮影した。露出は $F=1.4\sim 2.0$ で $1/2\sim 2\text{sec}$ であつた。試料の加熱は蓄電池より直接試料に電流を通じて行い、その温度は窓 E を通じて外部より光學高温計で測定した。活性化はタングステン線條 B に $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{CO}_3$ を塗布し、真空中で約 700° に約 10 min 間加熱して $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{O}$ としたものを、線條 B を試料前面に移動せしめて蒸着した。蒸着終了後は元の位置に戻すことが出来るようになってゐる。

試料は本研究所大日方教授の御好意により入手したもので、純度 99.6% 以上のものである。厚さ 0.5 mm の板を機械研磨と腐蝕とを繰返して厚さ約 0.12 mm とし、幅約 2 mm のリボンに切つて試料とした。

III. 観 察 結 果

格子変態の観察には単結晶を用いるのが望ましいが、我々の試料では単結晶とすることが困難であつたので結晶粒をなるべく大きくする方針をとつた。壓延したまゝの試料での結晶粒の成長は蛍光板で観察すると 1000° 以下では遅く、 1400° に加熱すると数秒で 0.2~0.3 mm 程度に成長した (Photo. 1 a)。この程度に結晶粒を成長せしめた試料

Photo. 1 a β phase at about 1000° .

を加熱電流を減じて徐々に冷却 (約 $5\sim 10^\circ/\text{min}$) すると、 β 相から α 相に變態して試料表面に一樣な縞状のものが現れる (Photo. 1 b)。この縞は同一結晶粒内では瞬間的に生ずるが、結晶粒を異にすると時間的にずれがある。そして元の β 結晶粒と縞の方向の一樣な領域とは 1 對 1 の對應がある。この方向の一

Photo. 1 b α phase at about 800° , slowly cooled from β phase shown in Photo. 1 a. The right-hand sketch depicts general features of the photomicrograph.

様な縞の領域 (たとえば Photo. 1 b の A) が一樣な一つの α 結晶粒であることはすでに Williams 等⁽³⁾により X 線的に

Photo. 1 c. Structure at about 1000° , reheated from α phase shown in Photo. 1 b.

確められている。このような α 相の試料をさらに徐々に加熱して β 相とすると元の β 結晶粒が現れる。すなわち徐冷の場合には α 結晶粒と β 結晶粒とは 1 對 1 の對應がある。 β 相より加熱電流を切つて急冷 (約 $500^\circ/\text{sec}$) し α 相としてから再び約 800° に加熱して観察したのが (Photo. 2 a) であるが、このときは (Photo. 1 b) のように β 結晶粒と α 結晶粒とが 1 對 1 の對應をせず 1 個の β 結晶粒内に種々な方向の縞を持つ多くの α 結晶粒が現れるのが見られた。たとえば圖における A, B α 結晶粒がそれである。急冷であると徐冷であるとを問わず變態して α 相になつた試料をさらに加熱して變態點以上の温度に長時間放置すると、次第に縞が切れて點状 (Photo. 1 c) になり、さらに数時間加熱をつゞけると (Photo. 2 b) の如くなる。すなわち縞は次第に弱くなつて元の組織に類似した β 組織を示すが、急冷の場合には完全にはもとに復しない。たとえば前記 (Photo. 2 a) の A, B が (Photo. 2 b) では異つた電子放射を示す β 結晶粒となつてゐる。

β 相より徐冷し、變態温度近邊で加熱電流を一定に保持すると、試料の兩端 (中央部より低温) に發生した α 相が次第に試料中央部に進行してくる有様が觀察される。この觀察は温度の調節の點で相當困難な實驗であつたが、(Photo. 3) にその一例を示す。變態温度近傍では電子放射は β 相より α 相の方が強く (Photo. 3), では前者における結晶粒界は見られない。この写真から α 相が β 相に突入して個々の β 結晶粒が一樣な縞をもつ個々の α 結晶粒に變化する有様が看取される。

IV. 議 論

Burgers⁽¹⁰⁾⁽¹³⁾ は Zr の變態において α 相における縞模様を變態に伴う剪斷歪によつて生じた表面の凹凸のためと考えている。もしこの考えが正しければ、Ti の變態は Zr のものと同様に考えられるから (Photo. 1 b, Photo. 2 a) において見られる α 相の縞模様は高温に加熱して β 相とすることにより逆の剪斷歪によつて直に消失すべきで

(13) W. G. Burgers, Physica, I (1934), 561.

×60

Photo. 2a α phase at about 800°, rapidly cooled from β phase to room temperature and reheated. The right-hand sketch depicts general features of the photograph.

×60

Photo. 2b Structure at about 1000°, reheated from α phase in Photo. 2a and annealed for 4.5 hr.

ある・ところ
がこれらの
縞模様は
高温にする
と、表面擴
散および蒸
發によつて
徐々に變化
し、長時間
後に結局は
完全に消え
るであらう
が、短時間

粒からは6通りの方位の β 結晶粒が生ずることになるが、我々の實驗によれば、徐冷、徐熱の場合にはこれらの中の一つの可逆的な経路を通つて變態が起るようである。このことは Brock⁽⁴⁾ の Field Emission Microscope による觀察でも確められている。

變態點の近傍で α 結晶粒の電子放射が β 結晶粒のものより強いのは (Photo. 3) $\beta \rightarrow \alpha$ 變態によつて表面に凹凸が生じ、凸の部分で電場が強くなつて熱電子放射が容易になるためであると考えられる。

$\beta \rightarrow \alpha$ 變態の際に (Photo. 1a) におけるような縞のない β 相から出發するには、縞の出來てしまった α 相のものからでは β 相における非常に長時間の焼鈍が必要であつて、あまり頻繁には實驗を行うことが出來なかつた (Photo. 1a) の試料は 1400° で數秒間加熱したものであるが、表面を磨いた試料を處女加熱したもので、始から縞構造を有していない。また $\alpha \rightarrow \beta$ の際の變態の様相は α 相における縞が β 相になつても急に消えないために明瞭に觀察出來ない憾みがある。これは一旦

×60

Photo. 3 Structure just at the transformation temperature. The right-hand sketch depicts general features of the photograph.

(數分程度) では殆ど外觀を變えない。むしろ外觀上は $\alpha \rightarrow \beta$ 變態が起つたかどうか直ちには判らない程度である。これらの舉動は Williams 等⁽³⁾ が指摘した如く變態によつて生ずる剪斷歪を調節するために迂りが起り、この結果表面の凹凸が形成されると考えれば説明される。表面の凹凸は電子像にコントラストを與えて縞を生じ、そして β 相に戻してもこのような塑性變形に起因する縞は直ちには消失する筈がないのである。

β 相から α 相に加熱電流を切つて急冷したもので、前述の如く一部の β 結晶粒だけが方向の揃つた様な縞模様を示し、他の部分では舊 β 結晶粒内に交錯した模様が現れている。これを再び β 相にしても縞方向に應じて異つた電子放射を示し、元と同一の β 結晶粒にはならない。しかし徐冷、徐熱の場合には再び元の β 結晶粒が現れる。

β 相として結晶粒成長を起させてから α 相とするために必ず縞構造を生ずるからで、もしも縞のない α 相から出發すればもつと明瞭な $\alpha \rightarrow \beta$ 變態が見られる筈である。ところが逕延したまゝの試料では結晶粒が細くて觀察に不便であつて、充分温度を上げて結晶粒を成長せしめた後、常温において表面を磨いて縞構造を除去して觀察すればよい。しかし實際には結晶粒を成長せしめた試料では兩端を曲げて陰極に取りつけることが不可能であつた。従つて表面を磨いたものを豫め陰極に取りつけ得る形とし、變態點以下で長時間加熱して結晶粒成長を行わせることが必要となる。目下この種の實驗を續行中である。

V. 結 語

本實驗に使用した加速電壓の變動は 0.1% 程度で一應滿

足すべきものであつたが、磁場レンズに研究所内共通の電池よりの電流を通じたため (100 V 2 A を要する)、この電池電圧の變動と並びに除去しきれなかつた機械的振動とのために現在までの撮影寫眞はあまり鮮明でない。なお Heidenreich⁽¹²⁾によれば適當な活性化のもとに Fe, Ni, Cu, Cr および Co は 1000° 以下で良好な電子放射を示すが、Ti は Si, Zr, W, Ta および Mo と共に 1000° 以下ではその電子放射があまりよくない。このことも像の鮮明さにおいて鐵や鋼に對して Ti が劣ることの原因の一つで

あろう。裝置としては現在のまゝでもレンズ電流の變動と機械的振動とを除去すれば、さらに分解能を向上せしめることができると考えられる。今後さらに Ti-Al, Ti-Cu 系の合金における變態の觀察を行ひ豫定である。

現在使用中の裝置は舊陸軍第八研究所にあつたもので、本裝置入手に關して御盡力下さつた科學研究所佐藤瑞穂博士、金屬材料研究所廣根徳太郎教授に感謝の意を表する。また試料に關しては金屬材料研究所大日方一司教授に厚く感謝する。なお本研究に要した費用の一部は文部省科學研究費によつて支辨された。