鐵の炭化物の電子回折による研究*(第2報) 炭化物の相轉移

長 倉 繁 磨**

Sigemaro Nagakura: Study of Iron Carbides by Electron Diffraction (Part 2).
Phase Transition of the Carbides. Thin films of iron carbides were heated in vacuo and their phase transition was studied. It was found that the carbides transform irreversibly as $\epsilon \rightarrow \chi \rightarrow \theta$. Diffraction patterns of the carbides transformed by heating are not different from those of the carbides produced by cementation of iron films. High temperature electron diffraction showed that the phase transition $\epsilon \rightarrow \chi$ takes place at $380 \sim 400^\circ$ and the transition $\chi \rightarrow \theta$ at about 550° . θ carbide decomposes gradually into iron and carbon by prolonged heating above 550° . Since any trace of precipitation of iron or carbon could not be observed in the patterns after the phase transition, it is presumed that the carbides transform with no composition change. The 380° Curie point of ϵ carbide found by Hofer *et al.* is the transition temperature of $\epsilon \rightarrow \chi$. Measurement of the thermal change of axial ratio of ϵ carbide showed that the carbide has considerable anisotropy.

(Received May 8, 1956)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾において我々はFe蒸着薄膜を滲炭し、 ϵ , χ および θ 炭化物を生成せしめ、その生成条件などにつき研究した結果を記述した。そこで次に問題となるのは、かくして生成された3種の炭化物が相互にどのように関係づけられているかということである。すなわちこれらの炭化物はいずれも準安定な物質であり、加熱により、その温度においてより安定な相に轉移し、遂には最安定な相たるFeとCとに分解することは容易に考えられるところであるが、その轉移點や、轉移時における相轉移の様子などについては、詳しい研究は行われていないようである。Hofer等⁽²⁾は ϵ 炭化物の加熱による磁気能率の變化から、そのCurie點は 380° であり、また χ 炭化物にFeを混じて加熱すると $\text{Fe}_2\text{C} + \text{Fe} = \text{Fe}_3\text{C}$ なる反應により θ 炭化物が生成されると述べているが、實際そうであるか否か、また ϵ 炭化物は現在 $\text{Fe}_{2.4}\text{C}$ 、 χ 炭化物は $\text{Fe}_{2.0}\text{C}_9$ ⁽³⁾(または $\text{Fe}_{2.4}\text{C}$ ⁽⁴⁾)、 θ 炭化物は Fe_3C と考えられているが、相轉移の際にこれらの組成の差異は如何に現れるかなど色々問題がある。そこで著者は電子回折法により、Fe炭化物の相轉移を調べてみた。その結果を以下に述べる。

II. 實驗方法

相轉移の觀察は最初蒸着器内に設けられた電気爐を必要の温度に加熱しておき、そこに炭化物薄膜を挿入し、適當な時間加熱後、速やかに冷却して加熱前後の薄膜の回折像を比較することにより行われた。加熱温度は 350° より 700° まで、また處理時間は2minより16hrsの範囲で行った。真空度は 1×10^{-4} mm Hg以下に保つたが、試料の酸化は認められなかつた。

次に電子回折高温カメラ[†]を用い、試料を $2 \sim 4^\circ\text{C}/\text{min}$ の割合で加熱して行き、相變化を螢光板上に觀察し、かつ乾板に記録した。高温カメラを用いる場合問題となるのは試料薄膜自體の測溫の精度である。著者は試料保持台の温度を以て薄膜の温度としたが、これが比較的正しい温度を示すことを豫め次の實驗により確めておいた。すなわち厚さ $200 \text{ \AA}$ のSn蒸着薄膜を作り、高温カメラによりその融解を觀察し、融解が 220° において起ることを見た。この温度はSnの眞の融點 232° よりも低いが、薄膜の融點はブロックのそれよりも低く、かつ膜厚により變化することが高木⁽⁵⁾の研究により知られており、その結果と比較するとこの差は説明出来る値である。

III. 炭化物の相轉移

1. 加熱による相變化

ϵ 炭化物は常温においては安定であつて、デシケーター中に1年以上放置しておいても回折像には何らの變化も認められなかつた。さらにまた 350° で30min加熱しても同様變化は起らなかつたが、これを 400° に加熱するならば、數分以内で χ 炭化物に轉移した。かくして得られた χ 炭化物薄膜の回折像は、Fe薄膜を直接滲炭して得られた χ 炭

** 東京工業大學

* 1954年10月、1955年4月および1956年4月本會大會に發表；科學，12(1955)，638。

(1) 桶谷，長倉，(第1報)，本誌，20(1956)，460。

(2) L. J. E. Hofer, E. M. Cohn & W. C. Peebles, J. Amer. Chem. Soc., 71(1949)，189。

(3) K. H. Jack, Proc. Roy. Soc., A 195(1948)，34；41。

(4) E. M. Cohn & L. J. E. Hofer; J. Chem. Phys., 21(1953)，354。

(5) M. Takagi, J. Phys. Soc. Jap., 9(1954)，359。

† 本庄研究室所在。

化物の回折像と何らの差異も認められなかつた。そして回折像には Fe や C による回折環は全く認められなかつた。

また ϵ 炭化物薄膜を 450° で 30 min 加熱しても回折像には何らの変化も生じなかつたが、略 550° 以上に加熱すると 2 min 以内に θ 炭化物に轉移した。かくして得られた θ 炭化物薄膜の回折環は極めて鋭く、結晶が著しく生長している ($200 \text{ \AA}$ 以上) ことが認められた。前報 Photo. 1 (d) の回折像はかくして得られたものである。この場合でも回折像を詳しくしらべてみても Fe または C の回折環は全く認められなかつた。

θ 炭化物薄膜を 600° において加熱をつづけて行くと、10 min 後から Fe の回折環が弱く認められるようになり、加熱時間と共にその強度は次第に強くなつて行き、 θ 炭化物が Fe と C とに分解して行くことを示した。分解は徐々に進行し、16 hr 後においても完全には分解せず、回折像は $\theta + \text{Fe} + \text{C}$ であつた。Photo. 1 は 600° 、5 hrs 加熱後の回折像であつて、未だ C による回折環は明瞭ではないが、Fe のそれは明瞭に認められる。 θ 炭化物の分解は 550° 以上

において徐々に進行し、加熱温度が高いほど急速に進行するが、 700° でも 2 min 位の加熱では完全に分解するには至らない。但し加熱温度が 600° 以上になると、膜の蒸発や凝集が著しくなるので、 θ 炭化物自體の安定性をこのような薄膜の實驗のみから判断することは若干危険がある

かも知れない。なお高温度になるほど θ 炭化物の結晶成長は著しくなり、斑點狀の回折像を與えるようになる。

2. 電子顕微鏡による觀察

炭化物薄膜は上記の如く相轉移を行うが、その際薄膜の構造が如何に變化するかを電子顕微鏡により調べた。これを Photo. 2 (a)~(c) に示す。 ϵ 炭化物薄膜はコントラストの少ない無構造に近い像を與えるが、 χ 炭化物に轉移すると若干コントラストが増加し、かつ膜の裂け目が増加する。しかし膜内の詳細は充分明らかではない。これが θ 炭化物に轉移すると膜に構造が認められるようになる。膜は $0.03 \sim 0.1 \mu$ の結晶粒が凝集して作られているように見うけられ、かつ所々に Bragg 反射を受けた場所に相當する黒い部分や縞模様が認められるが、さらに特徴的なのは膜内に多數の空隙が生じていることである。これは恐らく薄膜が蒸発するかまたは結晶が凝集したために生ずるものと思われる。

3. 高温カメラによる觀察

ϵ 炭化物薄膜を加熱して行つた場合の一連の高温回折寫眞を Photo. 3 に示す。すなわち室温より 375° までは回折

(a)

(b)

(c)

Photo. 2 Electron micrographs of iron carbides.

- (a) ϵ -carbide after cementation of evaporated iron film at 240° for 6 hrs.
 (b) χ -carbide after heating ϵ -carbide film at 400° for 30 min in vacuo.
 (c) θ -carbide after heating χ -carbide film at 550° for 5 min.

移が起きていることを示しており、これは 565° に至つて完全に θ 炭化物の回折像に變化した。さらに温度を高めても回折像にはもはや著しい變化は認められず、たゞ回折環がますます鋭くなり、結晶が粗大化して行く傾向を示すにすぎない。以上の結果から、炭化物の相轉移は明らかに $\epsilon \rightarrow \chi \rightarrow \theta$ の順に進行し、かつ $\epsilon \rightarrow \chi$ 轉移は 380° 乃至 400° の間でおこり、また $\chi \rightarrow \theta$ 轉移は 550° 近傍の温度で起ることがわかる。なおこの轉移は不可逆である。そして轉移の進行状態や、轉移前後の結晶の大きさの變化などより考えれば、この轉移は核發生と生長の過程に従つておきている

像に著しい變化は認められないが、 383° になると今まで巾廣かつた ϵ 炭化物の回折環が、より鋭い何本かの環に分裂して、また同時に新しい回折環も出現してくる。すなわち相轉移がおこりはじめる。

温度が上昇するに従つて、新たに出て現した回折環の強度は次第に増し、同時に ϵ 炭化物の回折環は弱まつて、遂に 403° に至つて完全に χ 炭化物の回折像になる。この温度間において回折像の移り變りは連続的であつて、明確な轉移點を定めることは出来ない。なお加熱による ϵ 炭化物結晶の生長は顯著ではない。また轉移直後の χ 炭化物の結晶の大きさは、 ϵ 炭化物のそれよりも大きい。なおかなり小さく ($\leq 100 \text{ \AA}$)、従つて隣接した回折環の分離は悪いが、さらに温度をあげて行くなれば結晶は次第に成長して行き、回折環は次第に鋭さを増す。 549° における回折像は、 χ 炭化物のそれと若干相異が認められ、 $\chi \rightarrow \theta$ 轉

V. 考 察

Fe 炭化物薄膜を真空中で加熱するならば、それは温度の上昇に従つて

なる順序で不可逆的に相轉移し、ついには分解することが前述の實驗から明らかになつた。このことは Fe の炭化物がいずれも準安定な物質であることを示している。Hägg⁽⁶⁾ は侵入型結晶の構造とその安定度を、非金属原子の原子半径と金属原子の原子半径との比の大小により分類した (Hägg の規則) が、Fe 炭化物の場合にも比較的構造が簡単な ε 炭化物が、構造のかなり複雑な χ や θ 炭化物よりも不安定であることは彼の説によくあてはまつている。

次に Hofer 等は ε 炭化物の磁気能率の測定から、その Curie 点を 380° と定めたが、この温度は丁度著者の場合の $\varepsilon \rightarrow \chi$ 轉移温度 $380 \sim 400^\circ$ とよく對應している。従つて彼等のいう Curie 点は實は $\varepsilon \rightarrow \chi$ 轉移點であるということが出來よう。またこの事實は逆に ε 炭化物が強磁性であることも示している。なお磁氣的測定からは、 χ 炭化物の Curie 點が 247° ⁽⁷⁾ であることから $\chi \rightarrow \theta$ 轉移點は定められないが、著者の實驗によりこれを約 550° と定めることが出來た。ただし温度測定の方法から考えて、この値は大よその目安を示すものと考えねばならない。

相轉移の觀察において注目されることは、轉移の際回折像に Fe または C の析出が全く認められず、従つて炭化物はその組成を變えることなく轉移すると思われることである。現在 ε 炭化物の組成は $\text{Fe}_{2.4}\text{C}$ 、 χ 炭化物の組成は $\text{Fe}_{2.0}\text{C}_9$ または $\text{Fe}_{2.4}\text{C}$ 、 θ 炭化物の組成は Fe_3C であるとされており、従つて轉移の際には C または Fe^* の析出が起きると考えられて來た。さて電子回折法は微量の不純物の存在に對し極めて敏感であり、さらに電子線に對する原子構造因子の特性からして、特に低次の反射が觀察され易く、もし C が析出すれば反射強度の強い (0002) 反射が觀察しうるはずである。實際少量の Ni_3C を混じている Ni 薄膜を加熱分解させてみると、明らかに C の析出が認められた。Fe 炭化物の場合には轉移の際に C または Fe の析出が全く觀察されなかつたことから、著者は、もし ε 炭化物を真空中で加熱するならば $\varepsilon \rightarrow \chi \rightarrow \theta$ なる相轉移が起きるが、その

際には炭化物は同一組成のまゝで轉移すると考えている。なおこれは ε , χ , θ 炭化物の組成が何れも Fe_3C であると考え**のではなくて、むしろこれら炭化物が共にある組成範圍にわたつて同一の構造を取り得るためであると想像している。

なお上記の如く定められた轉移温度は、試料が真空中におかれた場合であつて、異なる雰囲気中においては異なる温度で轉移が起き得る可能性は存在する。實際前報で述べた CO ガス中における各炭化物の生成温度範圍が、各炭化物の安定な温度範圍より $100 \sim 200^\circ$ ほど低いところに存在することはこの可能性を暗示するものと考えられる。従つて ε , χ および θ 炭化物が焼入炭素鋼の焼戻時において析出する場合には、その析出温度乃至轉移温度は、真空中に炭化物のみがおかれた場合と異なつても差支えないであらう。

IV. 結 論

Fe 炭化物薄膜を真空中で加熱して電子回折により調べた結果、次の事柄が明らかになされた。すなわち ε , χ および θ 炭化物は $\varepsilon \rightarrow \chi \rightarrow \theta$ の順序で不可逆的に相轉移を行い、その轉移温度は $\varepsilon \rightarrow \chi$ 轉移においては $380 \sim 400^\circ$ 、 $\chi \rightarrow \theta$ 轉移においては約 550° である。また θ 炭化物薄膜は 550° 以上で長時間加熱すると、徐々に $\text{Fe} + \text{C}$ に分解する。轉移によつて生じた炭化物の回折像は、Fe 薄膜を CO ガスにより滲炭して得られる炭化物の回折像と同じである。しかしこの相轉移の際には、各炭化物の組成の差異から期待される所の C または Fe の析出は認められない。そしてこのことを各炭化物がある組成範圍にわたつて同一の構造をとり得るためであると考えた。なお Hofer 等のいう ε 炭化物の Curie 點 380° は寧ろ $\varepsilon \rightarrow \chi$ 轉移點であると解釋すべきである。また ε 炭化物の構造が最密充填からかなりの程度はずれていることから、その異方性の大きいことが豫想されたが、これはその熱膨脹を測定することにより確められた。

本研究を指導された桶谷助教授、便宜を與えられた本庄助教授および日本電子光學研究所渡邊氏に對し厚く感謝する。なお本研究に使用した費用の一部は文部省科學研究費によつた。

(6) G. Hägg, Z. Phys. Chem., B **12** (1931), 33.

* $\chi \rightarrow \theta + \text{Fe} + \text{C}$ なる分解が起きると考えた場合。

** このことは Trillat et Oketani によつて主張された。C. R., **232** (1951), 1116.