(4) ある温度にて2種の不連続析出のうちのいずれが起るか、その温度における両不連続析出の成長速度の競合による、すなわち成長速度の大なる方の不連続析出が起ると結論される。

(5) 層状析出物の層間隔に対する Zener 式へ実測の S_0 を代入すると、 D_b -支配の不連続析出の場合には固体 Pb と Cd の異相間界面エネルギー (σ) の合理的な値 (150 または 125 erg/cm²) に近い値が得られる。一方、 D_b -支配のその場合には合理的な値の約3倍の σ が得られる。すなわち、 σ が両不連続析出において異なるという結果になる。この結果から、また層間隔に対する Cahn 式を参照して、 D_b -支配の不連続析出の場合、安定相 Cd が析出してもおセル内は平衡安定状態に到達していないと考えられる。

終りに、本研究を御支援下さった大阪府立大学 萩原久人教授、実験に協力された幸山益雄および山田益雄両氏に感謝いたします。

文 献

- (1) 野里僚一：金属学会誌，**24**(1960)，196.
- (2) 野里僚一，棒野晴繁：金属学会誌，**37**(1973)，571.

- (3) H. Böhm : Z. Metallk., **50**(1959), 87.
- (4) D. Turnbull and H.N. Treafis : Trans. Met. Soc. AIME, **212**(1958), 33.
- (5) C. Zener : Trans. AIME, **167**(1946), 550.
- (6) D. Turnbull : *Defects in Crystalline Solids*, Report of Bristol Conference, Phys. Soc. (London), (1955), 203.
- (7) E.C. Rollason and V.B. Hysel : J. Inst. Met., **63**(1938), 191.
- (8) J.P. Stark and W.R. Upthegrove : Trans. ASM, **59**(1966), 479.
- (9) H.I. Aaronson and Y.C. Liu : Scripta Met., **2**(1968), 1.
- (10) W. Seith, E. Hofer and H. Etzold : Z. Elektrochem., **40**(1934), 322.
- (11) R.F. Mehl : J. Appl. Phys., **8**(1937), 174.
- (12) J.W. Miller : Phys. Rev., **181**(1969), 1095.
- (13) J.W. Cahn : Acta Met., **7**(1959), 18.
- (14) J. S. Hirschhorn and R. A. Gregg : ibid., **12**(1964), 120.
- (15) M. Hansen and K. Anderko : *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill (New York), (1958).
- (16) D. Turnbull : Acta Met., **3**(1955), 55.
- (17) Y.C. Liu and H.I. Aaronson : Acta Met., **16**(1968), 1343.
- (18) K.T. Aust and B. Chalmers : *Metal Interface*, ASM (Cleveland), (1952).

超高温顕微鏡の試作とその特性*

田岡 忠美** 中島 文夫*** 河村 尚*** 平野 豊***
有田 一敏*** 丸 公夫*** 吉田 秀将***

Tadami Taoka, Fumio Nakajima, Hisashi Kawamura, Yutaka Hirano, Kazutoshi Arita, Kimio Maru and Hidemasa Yoshida : An Improved Ultra-High Temperature Microscope and Its Functional Features.

An ultra-high temperature microscope was newly designed and constructed, and it has three noticeable advantages as follows. Firstly, the maximum temperature of specimens is available more than 2500°C by the electron beam heating. Secondly, the exchange procedures of specimens become easier by using an air-lock mechanism, so called the side-entry goniostage. Thirdly, the image contrast even under high temperatures is kept as high as that at room temperature, as the direct radiation from the heating specimen is cut off from the imaging ray by means of narrow band pass filters.

In addition, an infrared pyrometer was ready to use any programming of heating and cooling of specimens, in combination with the electron beam gun. The expected functional features were attained very successfully and some preliminary applications were also obtained.

(Received August 5, 1976)

I. 緒 言

1963年高温顕微鏡⁽¹⁾が開発され、その後、引張り、圧縮、直接電流加熱装置等を加え、応用範囲が拡大された。主な応用は金属学で、例えば軟鋼のオーステナイト構造の変化⁽²⁾、Ni-Cr-Mo 鋼のペーナイト変態⁽²⁾、商用鉄の A_3

点への圧縮効果⁽³⁾、高温クリープ変形中の表面構造の変化⁽⁴⁾、固相接合面に於ける結晶粒界の移動⁽⁵⁾、炭素鋼の圧縮面におけるオーステナイト粒の合体⁽⁶⁾等である。他の分野では、ガラスやセラミックスの高温硬さ⁽⁷⁾や ZnF_2 の加水分解による ZnO の結晶成長過程の観測⁽⁸⁾がある。

一方、高温顕微鏡による組織観察について、一般的議論

** 職業訓練大学校(The Institute of Vocational Training, Sagamihara)

*** ユニオン光学株式会社(Union Optical Co., Ltd., Tokyo)

* Trans. JIM, **18**(1977), 161 に掲載

がなされ⁽⁹⁾、経験者からの装置改良に対する多くの要求が出された。また、依田等は超高温硬さ計を試作⁽¹⁰⁾、走査型反射電子線像で観察した。試料加熱に電子線を用い、2000°C までの硬さ測定に成功した。熱輻射線をさけるため、金属薄膜フィルターを用い、鮮明な高温反射電子線像を得られた。

これ等をも含む、最近の電子顕微鏡に関連した、新しい技術を取り入れ、高温光学顕微鏡に対する、上記の要求を満たすよう、設計、試作されたのが、ここに報告する超高温顕微鏡である。すなわち(1)試料の加熱源として電子線を用い、観測温度を2500°C以上に上昇、(2)所謂サイドエントリー・ゴニオメーターを採用し、試料の交換を、迅速、容易にし、(3)高輝度 Xe 照明とバンドパスフィルターの組合せにより高温での像コントラストを向上、(4)赤外線温度計を用い、試料表面温度を熱輻射線の強度で直接測定した。

ここでは、新しい超高温顕微鏡の構成、主な特性と予備的な観測結果について報告する。

II. 構造と操作手順

この顕微鏡は電子銃と試料ステージを含む真空炉室、照明系、撮影装置を含む顕微鏡、排気装置とその他の付属機器の4主要構成部でできている。これ等の構成部は、互に連絡し合い、排気、試料の熱処理のプログラミングや、写真撮影が半自動的にできる。主要構成部の構造と操作手順は次に述べる通りである。

1. 真空炉室

真空炉室の構造は Fig.1 に示すように、主容器、電子銃、試料保持棒と試料のゴニオステージと組み合わされたエアロック試料交換装置から出来ている。ピアス型の電

子銃が集束レンズと共に主容器の上におかれ、その電子銃軸は主容器の下側の顕微鏡の光学軸と一致するように調整し配置されている。電子線はフィラメントから140mmの位置にある試料の上側に投射される。電子線の試料上の径は集束レンズで変えられる。電子線量は最大5kVの加速電圧で200ワットで、非常に小さい値まで細かく調節できる。

サイドエントリー型のゴニオステージは主容器の左右両側から調節される。試料の標準寸法は8mm径の円板で、容器の外側で試料支持棒に固定される。試料支持棒はゴニオステージに右側から挿入され、エアロック弁で止められる。このとき、予備排気室は15sec内に自動的に排気される。そこで試料保持棒は時計と反対方向に45度回転され、エアロック弁と一体となると共にストッパーから外れ、左側のゴニオステージに接触するまで挿入される。この位置で試料は水平面内の‘X’、‘Y’方向に±2.5mmまでマイクロメーターのネジで微動させることができる。

ゴニオステージの回転軸はX軸と一致し、さらに光学軸と交叉し、交叉点は顕微鏡の焦点と一致するようあらかじめ調整されている。試料面は垂直なZ軸方向に±0.5mmまでマイクロメーターのねじ‘Z’で微動され、焦点合せができる。試料の観測点は既に試料支持棒の回転軸(X軸)上にあるので試料棒の回転中、焦点からはずれることはいない。これがサイドエントリー・ゴニオステージの特長である。

図示の回転石英シャッターは試料と観察窓の間にあり観察窓の曇り防止の役目をする。高温試料からの蒸気で曇った時は回転して、新しい位置で観察される。総数30の位置(30コマ)が観察、撮影に用いられる。また、任意のガスの小さい噴流が試料面を覆うように工夫され、高温で蒸気圧の高い材料での蒸気による窓の曇りを防ぐことができる。

主容器の排気系は320 l/secの排気速度があり、液体窒素トラップを用い操作中溶解点付近を除き真空度 10^{-6} torr以下に保つことができる。

2. 顕微鏡と光学系

4種類の長焦点対物レンズをもつ倒立顕微鏡が用いられた。作動距離は48, 20, 18mmでそれぞれのレンズの特性は Table 1 に示す通りである。

顕微鏡の光路図は Fig.2 に示し照明光線、試料からの輻射光線、結像光線はそれぞれ、破線、実線、点線で画いてある。光源は150ワットのXeランプ(パリアン社製、VIX型)である。ケーラー照明系からの

Fig.1 Construction of furnace chamber and procedures of specimen exchange.

Table 1 Long working distance objectives.

Model and magnification	Numerical aperture	Resolution in μm	Working distance in mm
HM 5 X	0.10	3.36	48
LD 10 X	0.25	1.34	20
LD 20 X	0.40	0.84	18
LD 40 X	0.45	0.75	18

Fig.2 Ray diagram of optical system.

照射光線は試料面上で反射され、ビームスプリッター・ミラー **A** にて反射光線と透過光線に分けられる。反射光線はバンドパスフィルター **a** を通り、試料からの輻射光線を除外して照射光線のみで試料の表面構造の像を接眼レンズの像面に結ぶ。透過光線は再びダイクロイックミラー、**B** にて反射、透過光線に分離される。ここでの反射光線は照射光線と輻射光線の一部を含み、照射光線のみがバンドパスフィルター、**b** を透過する。透過光線はさらに半透明鏡 **C** で分離される。**C** を透過した光線は撮影フィルム上に結像する。反射光線は露出計の **CdS** 検出素子を照射し、自動的に写真撮影の最適露出時間を決定する。その結果、照明光線のみによる最適の明るさ、高コントラスト像が撮影される。

一方、**A**、**B** 鏡を透過した輻射光線は **D** 鏡で反射され、温度計の検出素子 **PbS** を照射し強度が測定される。この赤外線温度計が試料温度の測定に用いられた。ビームスプリッター、**A**、**C** は TiO_2 、**B**、**D** は Al の蒸着膜で、その厚さは反射、透過光線の強度比が予め決められた値になるよう実験的に決められている。

Fig.3 は照明光線と試料の輻射光線のスペクトルである。照明光線スペクトルは破線で示され、高い強度範囲は熱線吸収フィルターを透過した $350\sim 650\text{ nm}$ の波長範囲である。バンドパスフィルター、**a**、**b** は点線で示した $500\sim 550\text{ nm}$ の波長範囲、緑色のみを透過する。像の観察や撮影に実際に使用されるのは照射光線の約 90% である。この緑色光線のみで良質の試料面像が結ばれる。

種々の試料温度での輻射光線のスペクトラムが実線で図示されている。この強度は温度のみでなく表面構造にも左

Fig.3 Spectrum of illuminating and radiation beams.

右される。ここに示したスペクトルは空洞輻射の $\frac{1}{4}$ の強度であり、平面からの輻射光線の強度に近い値である。フィルター **a** と **b** を透過する輻射光線の強度は、 2500°C でも照射光線の約 10% 以下である。この輻射光線による像コントラストの低下は無視できよう。

3. 補助装置

検出素子 **PbS** をもった赤外線温度計は波長範囲 $1800\sim 2500\text{ nm}$ の輻射光線を検出し、試料表面温度 $700\sim 2500^\circ\text{C}$ の範囲を直接測定することができる。 800°C より低温は白金-白金ロジウム熱電対を用いて測定した。これ等の温度計は加熱電子線の検出器に連結して試料の温度を調節し、加熱速度、冷却速度、保持温度を予め定められたプログラム通りに行うことができる。

露出計の検出素子 **CdS** はバンドパスフィルター **b** を透過する波長範囲 $500\sim 540\text{ nm}$ の照射光線のみ強度を検出し、高温の試料からの輻射光線には左右されない。その検出強度は撮影フィルム上の結像光線に比例し自動的に最適露出時間を選ぶことができる。

III. 特性と予備的な応用例

1. 特性

上述の超高温顕微鏡の重要な特性を次に述べる。

先ず、一定の電子線量の下での加熱、冷却、保持温度曲線群を **Fig.4** に示す。5.6 mm 角、厚さ 0.3 mm の **W** 試料に対し電力 88, 51 ワット、直径 8 mm、厚さ 1 mm の **Ta** 円板試料に対し電力 35, 11, 2.5 ワットを与えた時の曲線群である。加熱速度は高い電力ほど大きくなる。例えば、51, 11 ワットのときの加熱速度はそれぞれ $1600^\circ\text{C}/10\text{ sec}$ 、

Fig. 4 Heating and cooling curves under various constant powers for tungsten disc, 8 mm in diameter and 1 mm in thickness, and tantalum square plate, 5.6 mm in size and 0.3 mm in thickness, together with equilibrium holding temperatures.

800°C/30 sec である。最高温度はそれぞれ 1750, 1000°C に相当する。冷却曲線では加熱電源を切ってから 10 sec 以内に最高温度から其の半分に下がる。この冷却速度の測定値は高周波誘導加熱を用いたライヘルツ社の高温顕微鏡⁽¹¹⁾の値に比べても大きい。この高い加熱、冷却速度は電子線による試料直接加熱に基づくものである。保持温度の安定度は $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内で、高温になるに従ってより安定になる。

Fig. 5 は Cu, Ta, Mo 試料に与えられた電力と最高平衡温度との関係である。この曲線は材料と試料寸法に左右され、その傾斜は蒸気圧の低い材料で大きく、融解温度近

Fig. 5 Changes of maximum equilibrium temperature with supplied power for molybdenum, tantalum and copper specimens.

くで小さくなる。しかし全体としての傾向は図示の通り同じ傾向にある。5.6 mm 角、厚さ 0.5 mm の Mo 試料の場合、電力 50, 100, 150 ワットに対し平衡温度はそれぞれ 1750, 2200, 2400°C である。

試料上の電子線強度の分布を Fig. 6 に示した。分布曲線はあらゆる方向で対称的な噴火口型で、その平均直径は集束レンズにて変えられる。試料の温度分布自身の測定は難しいが、この電子線強度分布の下では均一であろう。

Fig. 7 は数種の材料の高温での観測可能時間である。この可能時間は蒸発蒸気による曇り防止シャッター窓の曇りで、適正露出時間が 2 倍になる時間であらわしてある。従って、この可能時間は試料の各温度での蒸気圧に左右される。2000~2500°C の温度範囲で W の可能時間は Mo に較べて 1 桁大きい。

2200°C における Mo の観測可能時間は 20 sec で、1 コマの撮影に充分な時間である。回転シャッターの新しい観察位置は 30 ケ所で、30 コマの撮影ができる。上述の観察可能時間内での赤外温度計の指示温度の変化は殆んど認められなかった。これは赤外温度計の一つの優れた点である。

Fig. 6 Schematic view of beam intensity distribution on specimen.

Fig. 7 Available periods depending on temperature for Pt-40% Rh, Mo, Ta and W plate specimen.

2. 応 用 例

高融点金属の構造、像のコントラスト、露出時間、温度等の予備的観測例を示そう。

Photo.1 は Ar ガス 1×10^{-3} torr 雰囲気下、Mo 試料の融解点までの結晶成長を示す組写真である。各写真でシャープな溝は新しい結晶粒界の位置で、広がった溝は古い粒界の位置を示している。このような高温では熱腐食の速度が早く、内部の結晶粒界位置と表面の溝の位置の時間遅れは無視できる程、小さかった。写真(d)の中央部は融解寸前で、 2620°C で融解した。純金属の融解点は赤外線温度計の目盛り補正に用いられる。全部の写真で適正露出時間

Photo.1 A series of photographs showing grain growth up to melting point for molybdenum plate, under 1×10^{-3} torr of argon gas.
(a) 1400°C 1/8 sec, (b) 1900°C 1/8 sec, (c) 2500°C 1/15 sec, (d) 2600°C 1/15 sec, (e) room temper. 1/8 sec after quick cooling

は ASA 12 のミニコピーフィルム (HR-2) を用いて 1/8 または 1/15 sec で、ほぼ一定に保たれている。高温における像のコントラスト低下は高温での表面構造自身の変化を考えると、輻射光の影響は小さいことが写真から明らかであろう。

Photo.2 は 1.8×10^{-5} torr 真空中の Ta 板の 2000°C までの表面微細構造の変化を示す。解像度、コントラスト共に 1250°C 以下では常温と同じで変化しない。1700, 2000°C における解像度の低下は試料の表面構造自身の変化によるものである。

Photo.3 は純 Ta 板上の Ta-Pt-Rh 合金の樹枝状構造の融解点までの変化を示す。微細構造は温度の上昇と共に粗い構造になる。(e)の黒い部分は 2020°C で融解した後、

Photo.2 A series of photographs showing change in fine structure up to 2000°C for tantalum plate, under $1 \sim 1.8 \times 10^{-5}$ torr.
(a) room temper. 1/2 sec, (b) 1020°C 1/8 sec, (c) 1520°C 1/8 sec, (d) 1700°C 1/8 sec, (e) 2000°C 1/15 sec

Photo.3 A series of photographs showing melting and solidifying of dendrite structure of Ta-Pt-Rh alloy on pure tantalum plate, under $1.5 \sim 2 \times 10^{-5}$ torr.

(a) room temper. 1/8 sec, (b) 1900°C 1/15 sec, (c) 1960°C 1/15 sec, (d) 2005°C 1/15 sec, (e) room temper. 1/8 sec after quick cooling

冷却し、常温での写真である。試料の基板は融解点 3030 °C の純 Ta である。この技術は一般的に材料の融解、凝固の観察に用いられる。

上述の三つの組写真で高温での露出時間、像コントラストが常温と同じに保たれていた事は前節の討論から期待される通りであった。

IV. 総括と謝辞

超高温顕微鏡が次の四つの点で改良された。第1は最高温度が電子線加熱により 2500°C 以上、第2は試料の着脱がサイドエントリー型のエアロック機構により容易化、第3は高温における像のコントラストと解像度が試料温度に左右されず、常温と同じに保たれることである。第3の点はバンドパスフィルターを用い、照射光線の狭い波長域の光線のみを結像に用いたからである。さらに、第4は赤外線温度計が 2500°C までの測温に採用され、熱処理のプログラミングが可能になった。

最後に、著者等はこの研究を通じて常に激励していただいた、ユニオン光学株式会社社長 柳川邦衛、常務取締役 寺尾 孝両氏に深く感謝します。

文 献

- (1) T.Taoka and M.Ohkochi : Jap. J. Appl. Phys., **2**(1963), 354.
- (2) S.Kanazawa and F.Nakajima : Metal Show in USA, (1962).
- (3) S.Inada and K.Uesaki : Bulletin of Tokushima Univ., No.11(1966), 23.
- (4) 藤村全成, 近藤勝利, 恩田 武 : 金属学会誌, **37**(1973), 764.
- (5) 田村 博, 鈴木暁男 : 溶接学会誌, **45**(1976), 582.
- (6) 橋本達哉, 田沼欣司 : 溶接学会誌, **36**(1967), 1301.
- (7) S.Komine, Y.Kawate and A.Obara : Bulletin of Electrotechnical Lab., **27**(1963), 919.
- (8) 久保為久磨, 藤井光広, 江上慶記 : 長崎大学教育学部記要, **19**(1968), 19.
- (9) 上崎孝一, 秋園幸一 : 金属学会誌, **28**(1964), 834.
- (10) 依田連平, 佐藤有一, 真下美佐男, 山内 勘 : 金属学会誌, **34**(1970), 526.
- (11) Reichert Tech. Rep. on High Temperature Metallography, C.Reichert A.G.,(1976), 1.