ガス中蒸発法による γ -Fe 微粒子 の形態とその変態

深 野 泰 茂*

不活性ガス中で金属を蒸発すると、菱形十二面体の α -Fe の単結晶微粒子ができる⁽¹⁾。蒸発方法を少し工夫すると、非常に限られた条件のもとで γ -Fe の微粒子が形成される⁽²⁾。鉄の γ 相が安定に存在する温度範囲は大体 910°C から 1390°C の間であることから、微粒子の結晶構造や外形は微粒子が形成されることの温度に密接に関連していると思われる。しかし、実際には γ -Fe 粒子ばかりが形成される条件を作ることは困難で、われわれのところでは得られている試料は α -Fe 粒子と γ -Fe 粒子が混在していて、 γ -Fe 粒子の数は多い場合でも α -Fe 粒子の高々 1% 程度であろうと推測されている。しかし、たとえ数は少くとも、大きな固体試料では絶対に常温では手にすることのできない γ 相の鉄を常温で観察できることは興味のあることである。

1. γ -Fe 粒子の形態と構造

電子顕微鏡のスクリーン上で、 γ -Fe 粒子は三角形、五角形、六角形の外形を持っている。三角形のもの、基本的には $\{111\}$ 面で囲まれた正四面体の単結晶かあるいは正四面体が 2 個双晶の関係に接合した三角兩錐であるが、多くの場合 $\{111\}$ 面に平行に切断された三角錐か台形状に近いものである。五角形状のものは、 $\{111\}$ 面で囲まれた星型十面体であり、近似的には互いに双晶の関係にある 5 個の正四面体で構成されていると考えてよい。六角形状のものは $\{111\}$ 面で囲まれた正二十面体で、近似的には互いに双晶の関係にある 20 個の正四面体で構成されていると考えてよい。このような γ -Fe 粒子の形態は面心立方金属である金、銀等の微粒子のそれと全く同じである。写真 1 の a, b に三角板状と星型十面体の γ -Fe 粒子の電顕像を示した。粒子の下に書きこまれた線の長さは 0.05μ を表わしている。電子回折による Debye-Scherrer 環から求めた γ -Fe 粒子の格子常数は $3.58 \pm 0.01 \text{ \AA}$ である。

写真1 Fe 微粒子の電子顕微鏡像。
a, b は γ -Fe 粒子。c, d は α -Fe 粒子。

2. α -Fe 粒子の形態と構造

γ -Fe 粒子が生成されるような条件で作られた Fe 微粒子の中には、今までに知られている $\{011\}$ 面で囲まれた菱形十二面体の α -Fe 粒子のほかに、写真 1 の c, d および写真 2, 3 に示すような γ -Fe 粒子とよく似た三角形および五角形状の α -Fe 粒子が観察される。これらの α -Fe 粒子の内部には、写真 2 の粒子に見られるような繰返し双晶構造や、写真 1 d, 3 の粒子に見られるような数多くの転位線が存在し、外形も γ -Fe 粒子に比して歪んでいる。写真 2 a の α -Fe 粒子は三角板状のもので、板面は二等辺三角形をしている。この粒子からの電子回折像から、板面は $\{011\}$ 面であり、底辺の方向は $\langle 111 \rangle$ である。また電子回折像の中の双晶斑点から得られる写真 2 a の下に示した暗視野像によっても明らかなように、 $\langle 111 \rangle$ 方向に平行に見掛け上 $10 \sim 30 \text{ \AA}$ の間隔で双晶が繰返されている。双晶面は板面に垂直な $\{112\}$ 面である。また 2 つの等辺は波打っていて、1 つの双晶片の端面の底辺に対する角度が異っている。写真 2 b の α -Fe 粒子は両端の欠けた三角兩錐台状のものであって、粒子全体にわたって繰返し双晶構造をもっている。写真の面に平行な粒子の面が $\{011\}$ 面であって、双晶面はこの面に垂直である。双晶の方向は $\langle 111 \rangle$ である。写真 2 c はこの粒子を双晶面に垂直な軸、すなわち $\langle 112 \rangle$ のまわりに右に約 30° 傾けた電顕像であり、写真 2 b と 2 c との下の写真はそれぞれの暗視野像である。

以上に示した α -Fe 粒子は菱形十二面体の単結晶の α -Fe 粒子に対して、外形は本質的には γ -Fe 粒子と同じである。ただ異なるところは、外形が歪んでいるが近似的に $\{011\}$ 面で囲まれていることと、数多くの転位と繰

* 名古屋大学教授；教養部物理教室
External Shapes, Crystal Structures and Phase Transformations of Fine Particles of γ -Iron Formed by Evaporation in Inert Gas at Low Pressures; Yasushige Fukano (College of General Education, Nagoya University, Nagoya)
1976 年 8 月 21 日受理

写真2 くり返し双晶構造をもつ α -Fe 粒子とその暗視野像.

写真3 3個の結晶粒から構成された五角形の α -Fe 粒子.

返し双晶構造をもっていることである。そこで、これらの α -Fe 粒子は、微粒子として形成された段階では γ -Fe であって、その後に α 相に変態したものであると考えられる。

3. γ -Fe 微粒子の α -Fe への変態

写真2aのような三角板状の α -Fe 粒子は、三角板状

の γ -Fe 粒子から、Bogers ら⁽³⁾による $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態のモデルに従って、原子移動を行いつつ、これに双晶が大体等しい間隔で繰返し起ることをつけ加えることによって、容易に得られる。また2つの等辺の波打ちの模様も大体説明できる。

Bogers らの $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態のモデルは次のようなものである。写真4aのような $\{111\}$ 面で囲まれた正四面体を形成するような面心立方格子の原子の配列を考える。面

写真4 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の Bogers らのモデル.

ABC に平行に積重ねられた面を, その面内にあって辺 AC に垂直な方向, すなわち $\langle 112 \rangle_{fcc}$ の方向に $1/18 a_{fcc} \langle 112 \rangle$ だけ徐々にずらすような Shear を与えると, 写真 4b のような原子配列になる. 写真 4b における面 ABD に平行な面内の原子配列は体心立方格子の $\{110\}$ 面における原子配列と同じになる. 続いて, 面 ABD に平行な面を, ABD 面内の体心立方格子の原子配列の $\langle 110 \rangle_{bcc}$ の方向に $1/8 a_{bcc} \langle 110 \rangle$ だけ徐々にずらすような Shear を与えると, 写真 4c のような体心立方格子の $\{011\}$ 面で囲まれた四面体が得られる. 辺 AC および BD の方向は $\langle 100 \rangle_{bcc}$ であり, 他の辺の方向は $\langle 111 \rangle_{bcc}$ である. すなわち, $\{111\}$ 面で囲まれた面心立方格子の四面体は, $\{011\}$ 面で囲まれた体心立方格子の四面体に変化する. 写真 1c の α -Fe 粒子は外形, 電顕像にみられる等高縞, 電子回折像から, $\{011\}$ 面で囲まれた四面体の単結晶の α -Fe 粒子で, まさしく上述の変態機構に従って正四面体の γ -Fe 粒子の α -Fe へ変態したものと考えられる. しかし, このような α -Fe 粒子はこれがたったの一例見つかっただけで, 観察された他のすべての三角形の α -Fe 粒子は写真 2 のような繰返し双晶構造を持っている.

三角両錐の γ -Fe 粒子は, 上述のような $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態によると, $\{011\}$ 面で囲まれた底面が菱形の四角錐の単結晶の α -Fe 粒子になる. γ -Fe 粒子が星型十面体の粒子のごとくいくつかの双晶関係にある結晶粒からできている場合, α -Fe への変態によって, その結晶粒の数が減少することを意味している. 写真 2b, 2c, 3 に示した α -Fe 粒子はこのような議論に論拠を与えるものである. 三角両錐の γ -Fe 粒子が α -Fe に変態する際に繰返し双晶構造を生ずると, 上述の四角錐にならず, 各双晶片の端面の形による凹凸を無視すると三角両錐に近い形をとると予想される. 写真 2b の粒子はこのようなもので, 写真 2c の暗視野像は繰返し双晶構造のうちの 1 つ

の双晶片の端面の様子および写真 2b の粒子の側面の様子が, 上述の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態による形状変化から期待されるごとくになっていることを示すものである. 写真 3 の α -Fe 粒子は, その暗視野像によって示したごとく 3 個の結晶粒からなっていて, 3 個の結晶粒の結晶方位等から星型十面体の γ -Fe 粒子の 5 個の互いに双晶の関係にある結晶粒が上述のような $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態にともなう変化によって 3 個の結晶粒からなる五角形の α -Fe 粒子になったものと推測できる.

γ -Fe 粒子の α -Fe への変態を直接観察しているわけではないが, 上述のような考察から, ここで取挙げた α -Fe 粒子は γ -Fe の粒子として形成された後, α -相へ変態したものであり, $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に伴って, 基本的に $\{111\}_{\gamma} \rightarrow \{011\}_{\alpha}$, $\langle 110 \rangle_{\gamma} \rightarrow \langle 100 \rangle_{\alpha}$ および $\langle 111 \rangle_{\alpha}$ といった関係を充足するような形状変化をするといえる. この関係は $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態における Bain の関係そのものである. γ -Fe 粒子でそれがみられるのは, 粒子の大きさが非常に小さく, かつ自由表面によって囲まれていることから, 変態に伴う形状変化を自由に行い得るということによると思われる.

以上 γ -Fe 粒子と α -Fe 粒子の構造とそれらから推測される $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態についての形状変化について簡単に述べたが, 繰返し双晶構造の説明, 粒子のこのような変態に対する内部欠陥および表面の寄与等について, もう少し興味のあることが変態の直接観察等によって引出せるのではないかと思っている.

文 献

- (1) K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Nonoyama and R. Uyeda : Japan. J. Appl. Phys., **2** (1963), 702.
- (2) Y. Fukano : Japan. J. Appl. Phys., **13** (1974), 1001.
- (3) A. J. Bogers and W. G. Burgers : Acta Met., **12** (1964), 255.

*

日 本 金 属 学 会 会 報 第 15 卷 第 11 号 予 告

金属と半導体の反応——Au-Si 系を中心として (解説)
 平木昭夫 岩見基弘
 転位チェーンリングの立場からみた結晶塑性——中性
 子照射銅結晶を中心として (進歩総説)
 北島貞吉 篠原和敏
 高純度鉄の精製ならびに機械的性質と微量不純物
 (集録) 木村 宏 高木清一

実験室廃液の処理 (資料)
 永山政一 田村紘基 金野英隆
 電子論 (書籍・文献案内シリーズ) 小川恵一
 Strength-Differential Effect (トピックス)
 小野寺秀博 田村今男