

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	炭素鋼マルテンサイトの焼戻し機構の電子顕微鏡・電子回折による結晶学的研究
Title(English)	
著者(和文)	中村吉男
Author(English)	YOSHIO NAKAMURA
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第1544号, 授与年月日:1986年3月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:長倉繁麿
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第1544号, Conferred date:1986/3/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

a. 69

炭素鋼マルテンサイトの焼戻し機構の
電子顕微鏡・電子回折による結晶学的研究

中村 吉男

炭素鋼マルテンサイトの焼戻し機構の
電子顕微鏡・電子回折による結晶学的研究

第1章	緒 論	1
	1-1 緒 言	2
	1-2 従来の研究と本研究の問題点	3
第2章	試料作成方法と観察方法	7
	2-1 試料作成方法	8
	2-2 マルテンサイトの組織	9
	2-3 観察方法	11
	1. 低温ホルダー	11
	2. 加熱ホルダー	11
	3. 超高電圧・超高真空・高分解能電子顕微鏡	12
	2-4 計算機シミュレーション	12
	1. 計算機シミュレーション	13
	2. 電子顕微鏡による結像	16
	3. 電子光学的パラメーター	17
	4. 超高電圧・超高真空・高分解能電子顕微鏡の 位相伝達関数と分解能	18
第3章	炭素鋼マルテンサイト生成直後から 室温に至るまでに起こる構造変化	21
	3-1 緒 言	22
	1. マルテンサイトの低温相	22
	2. 従来のFe-C二元合金における新鮮マルテンサイトの研究	24
	3. 第3章の目的	25
	4. 実験上の注意点	25
	3-2 新鮮マルテンサイトの正方晶軸比及び散漫散乱	26
	1. 新鮮マルテンサイトの一般的特徴	26
	2. 新鮮normalマルテンサイトの正方晶軸比及び 低温から室温に至るc/aの変化	28
	3. マルテンサイト変態直後から室温に至るまでの 電子線散漫散乱の変化	29
	4. マルテンサイト変態直後に出現する衛星反射	31

	3-3 低温電子線照射効果とマルテンサイトの微細構造変化	33
	1. 室温における電子線照射効果	33
	2. 室温時効したマルテンサイトに対する 113 Kにおける電子線照射効果	34
	3. 新鮮マルテンサイトに対する電子線照射効果	34
	4. 低温電子線照射を受けたマルテンサイトの昇温に伴う回復過程	36
	3-4 考 察	36
第4章	焼戻し予備段階に生じる構造及び第一段階に至る構造変化	46
	4-1 緒 言	47
	1. 焼戻し予備段階ならびに第一段階に関する従来の研究	47
	2. 第4章の目的	48
	4-2 鋼の変調構造	49
	1. 観察結果	49
	2. 変調構造に対するクラスターモデルと変調構造変位モデル	52
	3. 計算機シミュレーションによる変調構造原子変位モデルの検証	58
	4-3 焼戻し第一段階の構造ならびに 予備段階から第一段階に至る構造変化	62
	1. 焼戻し第一段階の構造	62
	2. 焼戻し予備段階から第一段階への遷移過程	62
	4-4 考 察	65
第5章	焼戻し第一段階から第三段階に起こる構造変化	72
	5-1 緒 言	73
	1. 従来の研究	73
	2. 第5章の目的	75
	5-2 焼戻し第一段階から第三段階への遷移状態	77
	1. 遷移状態における生成直後の析出粒子	77
	2. θ' -粒子上のモアレ像	84
	5-3 考 察	86
第6章	焼戻し第二段階に起こる構造変化	94
	6-1 緒 言	95
	1. バイナイト変態の概略	95
	2. 第6章の目的	96
	6-2 残留オーステナイトの分解	97
	1. 残留オーステナイトの分解様式	97
	2. 分解生成物の構造とオーステナイトとの方位関係	98
	6-3 考 察	105

第7章	焼戻し第三段階に起こる構造変化	112
	7-1 緒言	113
	1. 第7章の背景	113
	2. 第7章の目的	114
	7-2 電顕“その場”観察による焼戻し第三段階の析出炭化鉄の変化	115
	1. 一般的形態の変化	115
	2. 母相フェライト粒界に沿った θ -粒子の形態及び成長過程	115
	3. 暗視野像観察によるフェライト粒内での θ -粒子の形成、成長過程	117
	4. 電顕“その場”観察による母相の回復	122
	7-3 高温焼戻しのセメンタイトに残る構造欠陥	124
	7-4 考察	130
第8章	高分解能電顕像に及ぼす禁制反射の影響	135
	8-1 緒言	136
	8-2 禁制反射点の強度と電子線入射方向の晶帯軸からのずれ	136
	8-3 回折強度の計算	141
	1. 傾斜角 α_l が回折強度に及ぼす影響	141
	2. 傾斜角 α_l を含むときの α_k が回折強度に及ぼす影響	141
	8-4 計算機シミュレーション像と撮影電顕像の比較	144
	8-5 考察	147
第9章	鉄及び炭素原子の拡散から見た炭素鋼マルテンサイトの焼戻し過程	151
第10章	総括	157

第1章

緒論

1-1 緒 言

鋼を高温相であるオーステナイト (γ , 面心立方構造) の状態から急冷すると、炭素を過飽和に固溶したマルテンサイト (α') が得られる。室温で得られるマルテンサイトの平均構造は体心正方晶 (b c t) である。オーステナイト状態で炭素が侵入していると考えられる八面体すきまは、Bain の格子対応に従えば⁽¹⁾ マルテンサイトの C 軸のみを伸ばす八面体すきまに対応するので炭素鋼マルテンサイトは立方晶ではなく正方晶になるとされている。この時、f c c と b c c には格子対応があり Fe-C 二元系では

$$\begin{aligned} (111)_\gamma // (011)_{\alpha'}, \\ [\bar{1}01]_\gamma // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'} \quad \dots\dots (1-1) \end{aligned}$$

なる関係、すなわち Kurdjumov-Sachs の関係 (以下 K-S の関係と略記) がある。⁽²⁾ 炭素鋼マルテンサイトは高い強度を有するので、実用上広く用いられているが、時効効果により性質が変化しないよう予め必要な強度、靱性などの機械的性質を考慮し、適切な時効処理を施して使用する。この炭素鋼マルテンサイトの焼戻しは、工業的に重要なためこれに関する研究論文はおびただしい数にのぼり、実用上の問題はほぼ解決されている。しかしこの過程に生じる種々の結晶構造や互いの構造の関係は十分に解明されているとは思われない。結晶構造決定のうえで欠くべからざる手段の X 線回折法は、有益な情報を提供するが、炭素鋼の焼戻し (特に低温において) の場合、析出物が微細である、構造がきわめて類似している、散漫散乱が出現するなどの理由から必ずしも有利な方法ではない。また、磁気測定やメスバウエースペクトルによる研究もどの構造が出した情報であるか見極めるのは、容易でない。

このような状況をふまえ本研究は、炭素鋼マルテンサイトの焼入れ直後の状態から種々の温度で起こる構造変化を結晶学的立場から取り扱い、各々の構造がそれ以前の過程で生じた構造とどのようにかかわり合って生成したかについて論じたものである。用いた手段は主に高分解能電子顕微鏡法、または低温および高温ホルダーによる連続観察である。本研究は弘津⁽³⁾、豊島⁽⁴⁾、鈴木⁽⁵⁾らによる一連の電子顕微鏡・電子回折法による炭素鋼マルテンサイトの構造研究を基礎として行なわれたものである。したがって何がわかっており、何が問題点として残されているかを明確に示す必要がある。個々の事象の問題点は各章に詳細に記すが、以下に以前の研究成果の概略と本研究の主な問題点を示す。

1-2 従来の研究と本研究の問題点

炭素鋼マルテンサイトの焼戻し過程における内部構造変化ならびに炭化鉄析出過程を端的に示しているものは焼戻し温度上昇に伴う比熱の変化であろう。Fig 1-1 はその一例で、桶谷ら⁽⁶⁾が行なった水焼入れした高炭素鋼の昇温比熱曲線である。これによると室温以上では炭素鋼の焼戻し過程は3つの段階に分かれており、いずれも発熱を伴っている。それらは390 K付近の第一段階、420-570 Kの第二段階、420-890 Kの第三段階である。Fig.1-2 は液体窒素によるサブゼロ処理を施した試料の170 Kからの昇温比熱曲線である。これから170 K以下から270 K付近の温度間でも発熱を伴う構造変化が起きていることがわかる。この発熱は初期発熱と呼ばれ、この間に起こる構造変化は焼戻しの初期段階あるいは予備段階 (preliminary stage) の構造変化として扱われている。⁽⁶⁾

このように炭素鋼マルテンサイトの焼戻しに伴う構造変化は、4つの段階に分類される。以下にこれら4つの段階に起こる構造変化の概略と本研究との関係について示す。

IzotovとUtevskiyは高炭素鋼を室温時効した試料から各基本斑点のまわりに散漫散乱を伴う電子回折図形を得た。⁽⁷⁾ 各逆格子点のまわりには4つの“つの”が観察され、彼らはその“つの”の出現原因を Fe_4C なる板状クラスターの生成によるものと考えた。KhachatryanとOnisimovaは“つの”状散漫散乱の出現原因を炭素原子の短範囲規則化によるものと考え、“つの”状散漫散乱の強度分布を説明した。⁽¹¹⁾ 豊島は電子顕微鏡・電子回折法を用いて初期段階に起こる構造変化を

- ① “つの”状散漫散乱の出現
- ② “つの”状散漫散乱の先の衛星斑点の出現
- ③ c軸に沿って2つに分裂した規則格子反射の出現

に分類し、炭素クラスターの形成、変調構造の形成及び長周期規則相の形成によるものであることを示した。⁽⁴⁾ 同時に炭素原子クラスターが $(102)_{\alpha'}$, $(\bar{1}02)_{\alpha'}$, $(012)_{\alpha'}$ 及び $(0\bar{1}2)_{\alpha'}$ 面内に分布し、それがほぼ周期的に並んで作られる変調構造モデルを提案した。⁽⁸⁾ この変調構造を超高電圧・超高真空・高分解能電子顕微鏡で観察し、新たに得られた事実並びに高分解能電顕像の解釈は第4章に示される。

緒論の冒頭でマルテンサイト中では炭素原子はc軸を伸ばす八面体位置に侵入すると述べた。しかし1962年にソ連のLysakらは低温X線回折法によりFe-Mn-C, Fe-Re-Cなどで低温で生じたマルテンサイトの正方晶軸比 c/a は室温のそれと比べて約半分である(cが短く、aが長い)ことを示し、このような小さな c/a 値のマルテンサイトを κ' マルテンサイトと呼んだ。^(9,10) 彼らは軸比が小さくなる理由を通常の八面体すきまのOz位置ではなく、変態機構自身に一部の炭素原子を四面体位置に侵入させる要因があり、それが変態直後のマルテンサイトの c/a を小さな値にしていると考えた。本研究ではこの問題に対し、残留オーステナイトを電子顕微鏡内で冷却することにより新鮮マルテンサイトを得、マルテンサイト生成直後の正方晶軸比や温度上昇に伴う c/a の変化を連続的に測定した。またX線回折法では測定困難な散漫散乱の挙動についても生成直後から室温

に至るまで連続観察した。その結果は、第3章に示される。室温よりやや高い温度の390 K付近で時効すると、変調構造は消失し、代わって η -Fe₂Cが析出する。^(12,13)同時に母相の c/a 値は大きく低下し、1.01程度に減少する。Jack⁽¹⁴⁾はX線による研究から第一段階に析出する炭化鉄は六方晶 ϵ -Fe₂₋₃Cであるとしたが、弘津ら⁽¹²⁾、岡本ら⁽¹³⁾による電子線を用いた単結晶の電子回折図形解析は、それがわずかに歪み斜方晶になっていることを示した。本研究における問題点はこの η -Fe₂Cは初期段階に生じた変調構造といかなる関係を持って析出するのか、また η -Fe₂Cの析出の特徴は何なのか、を解明することであり、それを高分解能電子顕微鏡を用いて調べた。この結果は第4章に示される。

炭素鋼の焼戻し過程の中で第二段階はマルテンサイトに関するものではない。⁽¹⁵⁾第二段階に相当する温度で焼戻した試料からはfcc構造による回折線は消え、残留オーステナイトが分解したことを示す。この反応は高温相のオーステナイトを直接この温度域に焼入れた時に起きるベイナイト変態と同じである。一般にベイナイト変態で生成するものはセメンタイト(θ -Fe₃C)とフェライト(α)であるが、焼戻しマルテンサイト中

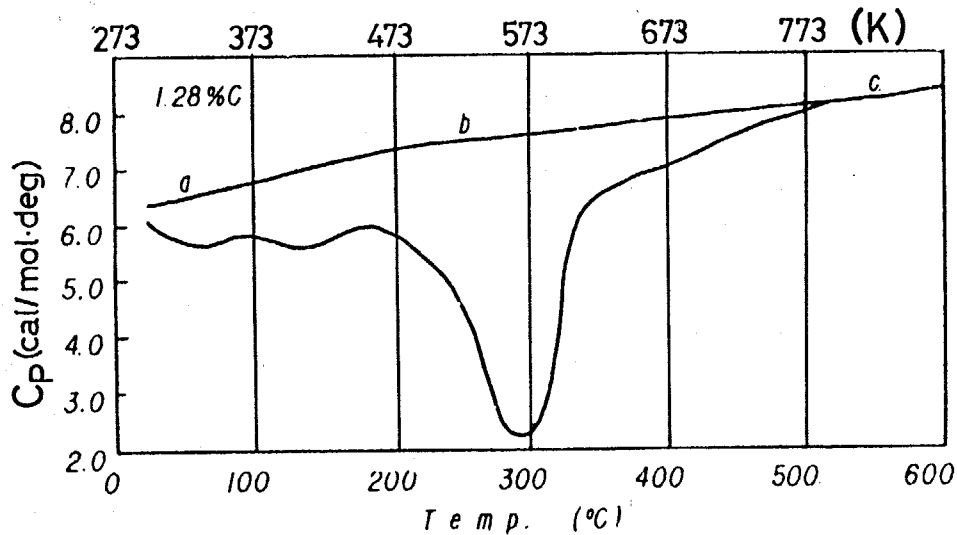


Fig. 1-1. Specific heat(C_p) - Temperature curve of 1.28 mass% carbon steel. The curve abc corresponds to the normalized specimen.

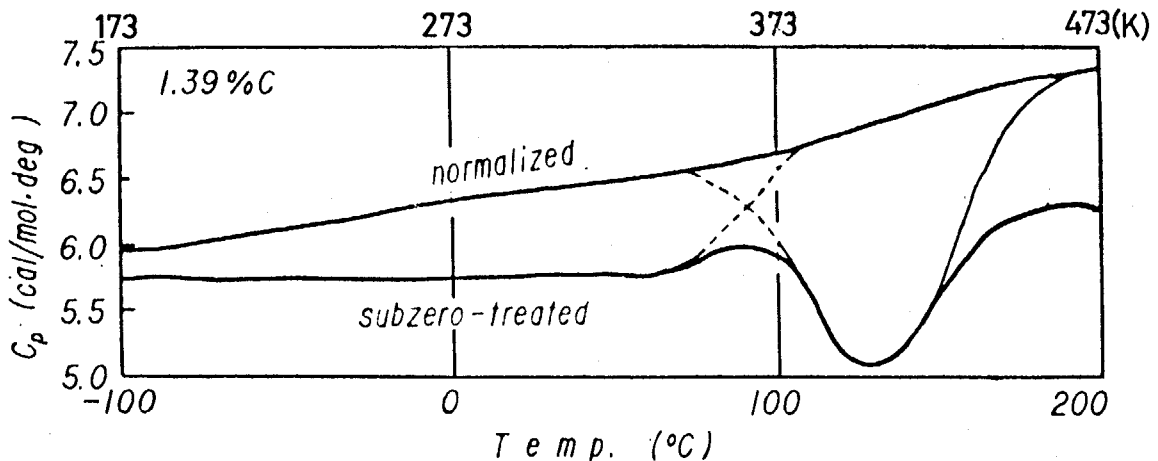


Fig. 1-2. Specific heat - Temperature curve of sub-zero treated 1.39 mass% carbon steel at low temperature.

に η -Fe₂C が存在しているようなかなり低い温度で残留オーステナイトが分解した場合も η -Fe₂C は析出しないのであろうか、⁽¹⁶⁾マルテンサイトの焼戻しの場合と対比しながら加熱ホルダーを用いた電顕“その場”観察を行ない、両者の違いを明確に示した。この結果は第6章に示される。

焼戻し第三段階の初期にはセメントイトと類似構造を持つ α -炭化鉄が析出するとするか、欠陥の多いセメントイトとするかについて長い間論争があった。^(16~20)長倉⁽²¹⁾らは高分解能電子顕微鏡を用いた焼戻し第三段階初期の炭化鉄の格子像より θ -Fe₃C, α -Fe₅C₂や一般式 θ_n -Fe_{2n}C_nで表される炭化鉄群が成長軸を共有して、微視的尺度で混在している状態(microsyntactic intergrowth)にあることを示した。本研究では、このような炭化鉄粒子を θ' -粒子と呼ぶが、この θ' -粒子は第一段階の析出炭化鉄 η -Fe₂Cとどのような関係にあるのか、 α -Fe₅C₂などは一般的なもののなのか、また α -Fe₅C₂単独の粒子は存在しているのか否かなどを問題点に電顕暗視野像、格子像法などを用いて研究した。この結果は第5章に示される。

鈴木⁽⁵⁾の観察によれば焼戻し第三段階初期の粒子は棒状あるいは薄板状であるが、870 K付近の後期になると析出炭化鉄は凝集及び球状化し、内部の欠陥(θ , α , θ_n の混在状態)は解消される。しかしながら内部にはごく僅かの欠陥を含んでいる。このような析出炭化鉄の形態および構造の変化はどのような過程を経て生じるのであろうか。この問題に対し加熱ホルダーを用いた電顕“その場”観察によりセメントイトの凝集・合体・成長過程を連続的に観察することができた。この結果を第7章に示す。

セメントイトの高分解能電顕像を解釈するうえで欠くべからざる禁制反射点の強度が、回折波間の多重回折すなわち動力学効果によってどのように生じるか、またそれが高分解能電顕像にどのような影響をあたえるかについて、計算機シミュレーションと簡単な解析により、禁制反射出現の効果を明らかにした。これを第8章に示す。

以上に述べた炭素鋼の焼戻し過程を温度と炭素原子あるいは鉄原子の移動度と関連づけて検討し、マルテンサイト変態により過飽和に導入された炭素原子およびそのまわりの鉄原子が温度上昇に伴いどのような構造変化が許されるようになったか考察することは重要である。これを第9章に示す。

以上の結果を総括したのが第10章である。

参 考 文 献

- (1) E.C. Bain : Trans. AIME, 70 (1924) 25.
- (2) G. Kurjumov and G. Sachs : Zeits. Phys., 64 (1930) 325.
- (3) 弘津 禎彦 : 東京工業大学 博士論文 (1974) .
- (4) 豊島 美智子 : 東京工業大学 博士論文 (1980) .
- (5) 鈴木 俊明 : 東京工業大学 修士論文 (1981) .
- (6) 桶谷 繁雄, 人見 茂, 長倉 繁麿 : 日本金属学会誌, 26 (1962) 994.
- (7) V.I. Izotov and L.M. Utevskiy : Fiz. Metal. Metalloved.,
26 (1968) 973.
- (8) M. Kusunoki (*née* Toyoshima) and S. Nagakura : J. Appl. Cryst.,
26 (1981) 329.
- (9) L.I. Lysak and Ya.N. Vovk : Fiz. Metal. Metalloved., 19 (1965) 699,
20 (1965) 540, 31 (1971) 646.
L.I. Lysak, Ya. N. Vovk and Yu. M. Polishchuk :
Fiz. Metal. Metalloved., 23 (1967) 898.
- (10) L.I. Lysak and L.R. Andruchuk : Fiz. Metal. Metalloved : 28 (1969) 348.
- (11) A.G. Khachaturyan and T.A. Onisimova : Fiz. Metal. Metalloved.,
26 (1968) 973.
- (12) Y. Hirotsu and S. Nagarura : Acta Metall., 20 (1972) 645.
- (13) K. Shimizu and H. Okamoto : Trans. JIM , 15 (1974) 193.
- (14) K.H. Jack : J. Iron Steel Inst., 166 (1950) 17, 169 (1951) 26.
Acta Cryst., 3 (1950) 392.
- (15) M. Cohen : Trans. ASM, 41 (1949) 35.
- (16) Y. Ohmori and S. Sugisawa : Trans. JIM, 12 (1971) 170.
- (17) J. Crangle and W. Sucksmith : J. Iron Steel Inst., 168 (1951) 14.
- (18) Ph. Dünner and S. Müller : Acta Metall., 13 (1965) 25.
- (19) S. Murphy and J.A. Whiteman : Trans. JIM, 13 (1972) 298.
- (20) Y. Ohmori and S. Sugisawa : Trans JIM, 13 (1972) 300.
- (21) S. Nagakura, T. Suzuki and M. Kusunoki : Trans JIM 22 (1981) 699.

第2章

試料作成方法と観察方法

2-1 試料作成方法

実験に用いた試料の作成手順は以下の通りである。Johnson-Matthey 社製の高純度鉄 (5mm φ X 150mm, 金属不純物20 ppm以下) を冷間圧延により約0.1mm 厚にした。溶剤による脱脂の後、25mm X 70mm 大の試料を1220 Kの水素-20%メタン混合ガス中で30-90分間の保持により浸炭した。浸炭前後での重量変化で見かけの炭素濃度を定義すれば、それは0.8-2.5mass%の範囲にあった。高炭素鋼の焼戻し機構の研究である本研究では、見かけの炭素濃度が2mass%以上のものを使用した。この試料を7mm X 25mmに切り、 2×10^{-3} Pa (2.7×10^{-5} Torr) の真空加熱炉中で1270-1370 Kで20-30分保持し、溶体化処理した。この真空加熱炉内にArまたはN₂ ガスを導入し、真空を破り、試料を取り出し水焼入れした。求める組織の違いに応じて水の温度を変化させた。例えば、第4, 5, 7章のようなマルテンサイトの構造変化について調べたものについては293 Kまたは氷水に焼入れ、その後液体窒素によるサブゼロ処理を施した。一方、第3, 6章のような残留オーステナイトの構造を変化させるものについては、大きな残留オーステナイトを必要とするので320 Kの温水に焼入れた。

炭素濃度は1.4-2.0 mass%でこれは室温での炭素濃度と正方晶軸比、aおよびcの格子定数の関係式

$$c = 0.2866 + 0.0116 \times \text{mass\% C} \quad (\text{nm})$$

$$a = 0.2866 - 0.0013 \times \text{mass\% C} \quad (\text{nm}) \quad \dots (2-1)$$

$$c/a = 1 + 0.046 \times \text{mass\% C}$$

を適用して算出された。⁽¹⁻⁸⁾ 具体的には、水焼入れ直後の状態のマルテンサイトの $[100]_{\alpha'}$ あるいは $[010]_{\alpha'}$ 入射の電子回折図形を得、それから求められる c/a を(2-1)式を用いて換算した。炭素濃度は見かけの炭素濃度ではなく、オーステナイト化温度によって左右された。Fig. 2-1に炭素鋼の場合の炭素濃度とMs点の関係を示す。^(9,10) 用いた試料の炭素濃度は1.4~2.0mass%であるから、Fig. 2-1より本研究で用いた試料のMs点は370-400 Kの間にあることがわかる。

第4, 5, 7, 8章に用いた試料の一部または全部にはそれぞれに応じた熱処理を行なった。焼入れた試料をパイレックス管に入れ、油回転ポンプで減圧後、真空封入し、所望の温度に保たれた電気炉で時効した。いずれもゆっくり昇温しており、いわゆるup-quenchではない。

電子顕微鏡用薄片試料はリン酸・クロム酸混液を用い、340 Kで行なった。方法は定電圧装置を用いた“窓あけ法”である。研磨時間は約30分であり、この温度での電解研磨は変調構造発達に窮めて有効であった(第4章の試料)。研磨の終了した試料は鋭いナイフを用い、先端から1.5 mm程度離れたところを切断した。この小試片を銅製のダブルメッシュに移し、顕鏡試料とした。鉄は強磁性体であるがゆえに、大きな試料では磁場が乱され、いわゆる“非点”が生じたり、試料傾斜機構の滑らかな動きが損なわれることがしばしば生じた。そこで観察用の試片はあまり大きくならないよう心掛けた。

2-2 マルテンサイトの組織

マルテンサイトの組織については多数の先人達の研究がある。^(11,12) マルテンサイト変態は多数の原子がco-operativeに動き、結晶構造を変えるものであるから、それに見合う分の補足変形を生じれば外形を保つことができない。その補足変形はマルテンサイトの場合、転位であり内部双晶であろう。一般に低炭素鋼の場合、組織はいわゆるラスマルテンサイトで内部には多数の転位がある。中炭素鋼では、徐々にレンズ状に変わり、微細構造は転位のほかに内部双晶を含むようになる。高炭素鋼になると内部双晶の割合が多くなる。⁽¹¹⁾ 内部双晶の双晶面は $(112)_{\alpha'}$ である。本研究で用いた高炭素鋼においても大別してFig. 2-2に示す2種類の組織が得られた。Fig. 2-2 (a)は内部双晶の密に入ったところで、その回折像にも双晶斑点並びにその双晶が薄いことによるストリークが観察される。極端な場合、逆格子点の中心すら不明確となることがある。この種の電顕像は、Fe-Ni-C 鋼などのマルテンサイトに見られ、内部双晶の典型例として位置付けられている。一方(b)は岡, Waymanらにより指摘された $\{011\}_{\alpha'}$ 型の欠陥の入った組織である。⁽¹³⁾ 対応する電子回折図形中の基本反射点は斑点状であり、その電顕像にはかなりの数の欠陥が見られるものの、内部は数百Åにわたり一様なコントラストを与えている。回折像には $[011]_{\alpha'}$ 方向の“ヒゲ”が見られ、欠陥層が薄いことを示している。この $\{011\}_{\alpha'}$ 面状欠陥は変態歪を緩和するときに生じた塑性変形によるものと考えられる。本研究で用いた試料では、Fig. 2-2 (b)の組織を示す領域が支配的である。このような領域は焼戻し温度上昇に伴い以下の章に示す構造変化を経てフェライトとセメンタイトになるが、 $(112)_{\alpha'}$ 内部双晶が密に入った領域はそれとは若干異なる挙動をとった。Fig. 2-2 (a)の回折像が示すように、内部双晶の密に入った領域では欠陥の密度が高い。従って鉄原子の拡散が十分よく行なわれるような温度にならなければ、この内部双晶は解消されず、回折像もFig. 2-2 (a)の回折像と大差ない。つまり内部双晶の密な領域では、欠陥の密度が高すぎて、炭素鋼マルテンサイトの焼戻し過程を明確な像あるいは回折像でとらえることができない。本研究で扱ったマルテンサイトの組織はFig. 2-2 (b)に示すものであり、内部双晶が密に入った領域ではない。

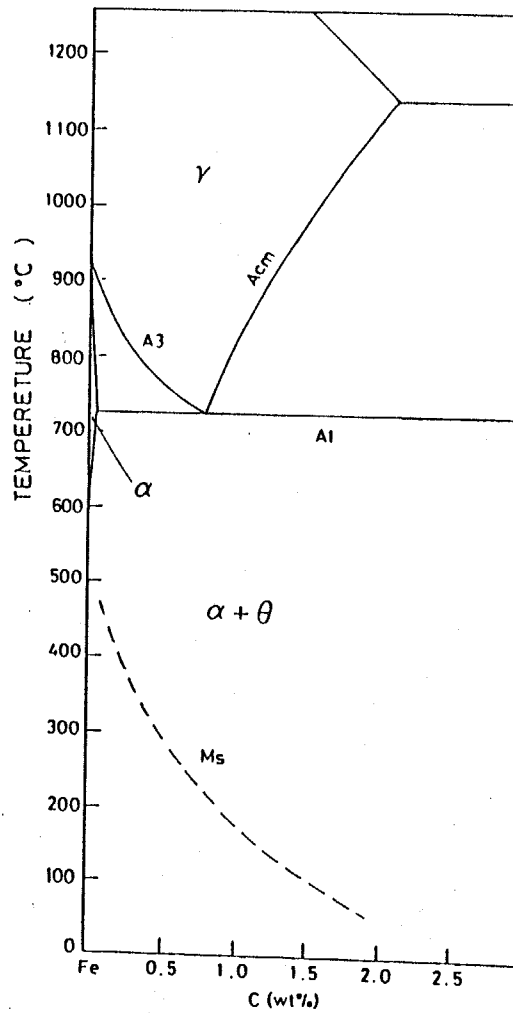


Fig. 2-1. Change in M_s temperature of plain carbon steel as the function of carbon content. (9,10)

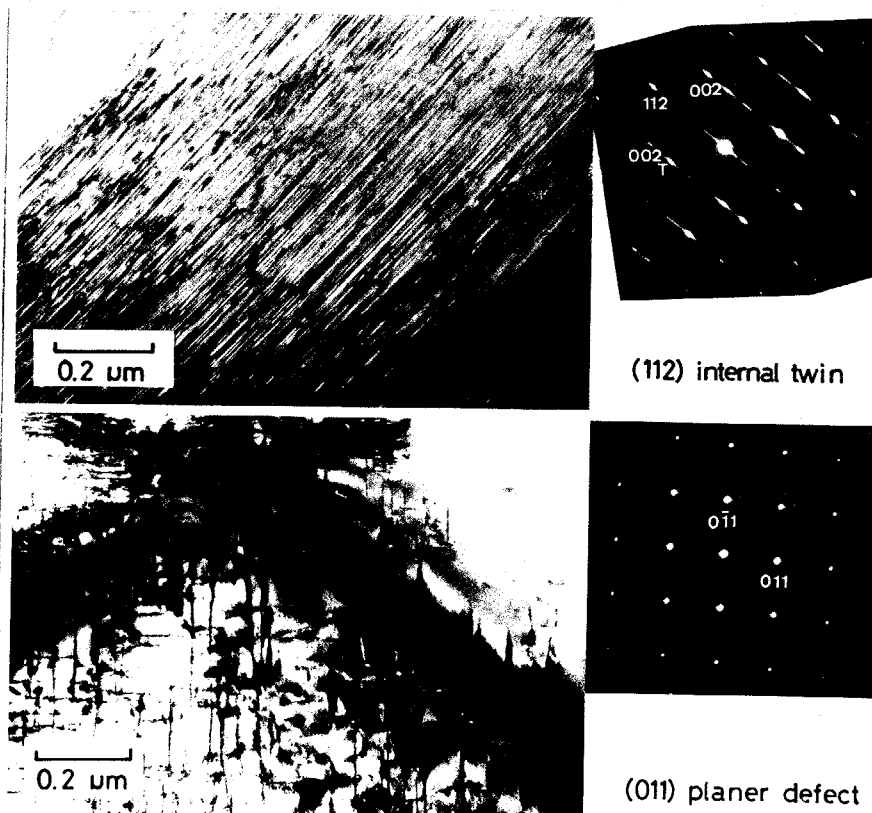


Fig. 2-2. Two typical example of microstructure of martensitic steels.

(a) (112) internal twin

(b) (011) type of planer defect

2-3 観察方法

本研究は200 kV高分解能電子顕微鏡と1982年10月から共同利用に供せられた、超高電圧・超高真空・高分解能電子顕微鏡を主に用いて行った。200 kV電顕は日本電子製JEM-200CXでサイドエントリー構成である。サイドエントリー型の試料挿入方式は種々のアクセサリーの導入が容易であるが、振動に弱く、高分解能電顕像撮影には十分な注意を必要とする。通常の明視野・暗視野などの研究には二軸傾斜ホルダーを用い、第3章の研究では低温ホルダーを、第6、8章の研究では加熱ホルダーを用いた。以下に低温ホルダー、加熱ホルダー、超高電圧・超高真空・高分解能電顕の特徴と問題点について記す。

2-3-1 低温ホルダー

使用した低温ホルダーは日本電子製のEM-SCH型試料冷却ホルダーである。ホルダーの一端に液体窒素タンクがあり、それを銅伝熱棒で試料までもちきたす機構になっている。最低到達温度は110 Kである。このホルダーは外部ゴニオメーターによる一軸傾斜のみ可能である。したがって励起合わせを正しく行なうには、事前に室温において回転ホルダーを用いて結晶の方向と回転軸を一致させ、一軸傾斜でも励起合わせができるようにしておく必要があった。室温での分解能は3.5 Å程度、冷却時(110 K)では6.7 Åのセメントイト(001)の格子縞を撮影した実績がある。この低温ホルダーは途中に銅板による接続が二箇所があり、そこでの熱的損失が起きていると思われる。今後の改良点のひとつに挙げられる。本研究で使用した電子顕微鏡の試料室での真空度は $3\sim6\times10^{-5}$ Paである。よく脱ガスされた写真フィルムが電顕内にある場合は冷却時においてもあまり試料汚染(霜の付着)を感じないが、フィルム交換後は真空度が十分でないらしく短時間で霜が付着した。したがってよく乾燥したフィルムを用い、しかも計画的に写真撮影を行なわないと、よい試料環境で観察し続けることができない。

2-3-2 加熱ホルダー

用いた加熱ホルダーは日本電子製のEM-SHTH型加熱ホルダーである。試料台のまわりが電気炉になっており通電により加熱できる。1270 Kまで加熱可能であるが実際は1070 K付近までしか昇温した実績がない。試料温度は試料保持部に埋め込んだPh-Ph-13%Rh熱電対で測定した。このホルダーは外部ゴニオメーターにより $\pm30^\circ$ また炉体も $\pm10^\circ$ 傾斜可能な二軸傾斜タイプである。使用に際してはあらかじめ使用温度より50ないし100 K上の温度で炉体の空焼きを行ない、観察中に生じるガス出しをできる限り抑えた。使用真空度は870 Kにおいても 1×10^{-4} Pa程度であり、著しい試料汚染や極端な脱炭現象は見られなかった。分解能は温度にもよるが600 Kぐらいまでは6.7 Åのセメントイト(001)格子縞を撮影できた。通常用いる銅製のメッシュは高温になると一部が昇華し、電顕内の試料室を汚すおそれがあるので、銅のかわりにモリブデン製のメッシュを用いた。

2-3-3 超高電圧・超高真空・高分解能電子顕微鏡

長津田キャンパスに設置された超高電圧・超高真空・高分解能電子顕微鏡（以下超電顕と略記）は本庄五郎名誉教授、長倉繁麿、八木克道教授などが中心となり立案、計画され、最近の超高電圧電顕の高分解能化と超高真空技術を融合させて完成したものである。すなわち高電圧の安定化と強励磁対物レンズによる $1.4 \text{ \AA}$ 構造像、イオンポンプ、ターボ分子ポンプによる乾式排気系の採用が主な特徴である。本体の製作は日立製作所が行なった。実際の分解能は $1.7 \text{ \AA}$ 程度であったが、この値は従来の電子顕微鏡より一歩も二歩も進んだ値であり、現在も世界最高性能の電子顕微鏡の一つである。本研究ではこの超電顕の高い分解能を利用することにより、電子回折法では難しい散漫散乱や変調構造を形成する原子配列の特徴あるいは単位胞レベルの微細な欠陥について有効な知見を得ることができた。実際の写真撮影は 1000 kV で行ない、高分解能観察に有利なトップエントリー・ゴニオメーターを使用した。高輝度の LaB_6 のフィラメントが用いられており、 $35 \sim 40$ 万倍の撮影も $2 \sim 3$ 秒程度の露出で行えるが、 1 MV の電子の照射効果により本来の構造が損なわれないよう十分注意を払った。

2-4 計算機シミュレーション

高分解能電子顕微鏡法は二つの大きな特徴かつ欠点を持つてゐる。すなわち電子が物質から強い相互作用を受けるため、小さな（正しくは薄い）領域からでも十分な散乱強度を与えるが、多重回折により運動学的強度および位相を与えないことである。もう一方の特徴は、他の回折的手法と異なり逆空間（回折像）と実空間（電顕像）の両者の情報を手軽に利用できることであり、高分解能電顕では原子レベルで写し出すことができる。しかしながら電子顕微鏡の加速電圧、レンズの性能、あるいは電氣的、機械的な安定度などの電顕の性能のために、結晶中を伝播してきた電子の持つ情報を、必ずしも的確に再現することができない。したがって高分解能電顕像は結晶構造の解析のうえで有益な情報を与えてくれるが、必ずしも真の姿を反映しているわけでないことを注意すべきである。

そこでモデルを設定し、動力学的効果を取り入れ、電子顕微鏡に関する種々のパラメーターを用いて計算機シミュレーションを行ない、その計算像と撮影像の比較を行なう必要がある。本研究ではCowley-Moodie⁽¹⁴⁾流のMulti-Slice法により計算機シミュレーションが行なわれた。本節では、第4および7章に示すシミュレーション像が、どのような手順やパラメーターのもとに行なわれたか、その概略を示す。なお以下に示す内容の多くはCowleyの著書の中に詳しく述べられている。⁽¹⁵⁾

2-4-1 計算機シミュレーション

量子力学におけるエネルギー演算子を $\epsilon = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}$, 運動量演算子を $p_x = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$ などと表すと、加速電圧 $-E$ で加速された自由空間の電子は

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \psi = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (2-2)$$

なる Schrödinger 方程式を満たす。ここで h はプランク定数、 e は電子の素電荷（したがって電子の電荷は $-e$ ）で、この電子の運動エネルギーは $(-e) \cdot (-E) = eE$ である。

$$\begin{aligned} \text{定常状態では、} \psi(r, t) &= \psi(r) \cdot \exp(2\pi i \frac{eE}{h} t) \\ &= \psi(r) \cdot \exp(2\pi i \nu t) \quad \text{なので } (eE = h\nu) \end{aligned}$$

これを (2-2) に代入して

$$\nabla^2 \psi(r) \exp(2\pi i \nu t) = eE \psi(r) \exp(2\pi i \nu t) \quad (2-3)$$

を得る。 $\psi(r) = A \exp(-2\pi i |k_0| r)$, ただし $|k_0| = \frac{\sqrt{2meE}}{h}$ と置くことにより、自由空間を正方向に進む電子は

$$\psi(r, t) = A \cdot \exp\{2\pi i(\nu t - |k_0| r)\} \quad (2-4) \quad \text{で記述される。}$$

ここでは定常状態を考えているので、ある時刻 t の状態を示せばよく、時間の項は以後示さない。

この電子が静電ポテンシャル $V(r)$, ($V(r)$: ポテンシャル > 0 , $-eV$: ポテンシャルエネルギー) を持つ物体に進入した時は

$$\begin{aligned} &\left\{ -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + (-e)V(r) \right\} \psi = (-e)(-E) \psi(r) \\ \text{または} &\quad \left\{ -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + e(E + V(r)) \right\} \psi = 0 \quad (2-5) \end{aligned}$$

が成立する。これを (2-4) と同様に解くと波数 $|k|$ は

$$|k| = \frac{\sqrt{2me(E+V)}}{h} \quad \text{で与えられる。}$$

加速電圧 $-E$ が -200 から -1000 kV であるのに対し、ポテンシャルエネルギー $(-eV)$ はせいぜい数十 eV なので

$$|k| = \frac{\sqrt{2me(E+V)}}{h} \approx \frac{\sqrt{2meE}}{h} \left(1 + \frac{V}{2E}\right) = |k_0| \left(1 + \frac{V(r)}{2E}\right) \quad (2-6)$$

と展開できる。 $|k| = k$ は物質中での波数であり、光学では $n = \frac{|k|}{|k_0|}$ を屈折率と称している。この考えに基づけば、結晶は電子にとって場所ごとに屈折率が変化している媒体である、とみなすことができる。

さて、結晶内のポテンシャル分布を仮定し、入射波を導入し、境界条件のもとに (2-5) 式を解けばよいが、それはたいへん難しい。しかし電子線回折では前方散乱近似が許されることを考慮して、ある有限厚みの結晶内での波動の変化を、①場所ごとの屈折率変化のみに対応する項と、②それが真空中を伝播していく過程の2つにわけて考えることができる。これが Cowley-Moodie⁽¹⁴⁾ の Multi-Slice 法である。

① 透過関数

Δz の厚みの中でポテンシャル分布が一様であれば、振幅 $A = 1$ の入射波は $z = \Delta z$ の位置で

$$\psi(\Delta z) = \exp(-2\pi i k_0 \cdot \Delta z) \cdot \exp(-2\pi i k_0 \frac{V}{2E} \Delta z) \quad - (2-7)$$

となる。物質がなければ $\psi(\Delta z) = \exp(-2\pi i k_0 \cdot \Delta z)$ であるからポテンシャル V によって、入射波が変調されたと考えることができる。この項を

$$\begin{aligned} q &= \exp(-i\pi k_0 \frac{V\Delta z}{E}) \\ &= \exp(-i\sigma V_p) \end{aligned} \quad - (2-8)$$

と書き、物質の透過関数と呼ぶ。ここで σ は interaction parameter, V_p は Δz にわたりポテンシャルを圧縮したもので、projected potential と呼ばれているものである。

② 伝播関数

Fig. 2-3(a) 中に示す点光源 Q から発した波が、 P 点に作る波動 U_p を考える場合、Huygens の原理を拡張した Kirchhoff の公式を適用する。すなわち P 点の波動 U_p は、それを取り囲む閉曲面 S の各面積素片から発した二次波が、 P 点に及ぼす寄与の合算として算出される。式で書けば、(2-9) となる。

$$U_p = \frac{i}{\lambda} \oint \frac{\exp(-2\pi i k \cdot r_g)}{r_g} \cdot \frac{\exp(-2\pi i k \cdot r)}{r} \left\{ \frac{\cos \vec{n} \cdot \vec{r} - \cos \vec{n} \cdot \vec{r}_g}{2} \right\} dS \quad - (2-9)$$

ただし Q 点からは単位の大さの球面波が発したものとし、 $\vec{n}$, $\vec{r}$, $\vec{r}_g$ は Fig. 2-3(a) に示したように定義する。

電子線の散乱の場合にこれを適用する。Fig. 2-3(b) で、ほとんど z 方向に、平行平面波に近い形で進行している高速電子線を考える。Fig. 2-3(a) における閉曲面 S はこの場合、 X, Y 平面に相当する。点 (X, Y) における波動を $\psi(X, Y)$ で書けば、それから R 離れた x, y 平面上の点 (x, y) での波動は、(2-9) より

$$\psi(x, y) = \frac{i}{2\lambda} \iint \frac{\exp(-2\pi i k \cdot r)}{r} (1 + \cos(\vec{z} \cdot \vec{r})) \cdot \psi(X, Y) dX dY \quad - (2-10)$$

で与えられる。ただし $r^2 = (x-X)^2 + (y-Y)^2 + R^2$ である。

$\cos(\vec{z} \cdot \vec{r}) = 1$, $r = R$, $r = \{R^2 + (x-X)^2 + (y-Y)^2\}^{1/2} \simeq R + \frac{(x-X)^2 + (y-Y)^2}{2R}$ などの前方散乱近似を用いると、(2-10) は

$$\psi(x, y) = \frac{i \exp(-2\pi i k \cdot R)}{R\lambda} \iint \exp\left\{-\frac{2\pi i k [(x-X)^2 + (y-Y)^2]}{2R}\right\} dX dY \quad - (2-11)$$

と変形できる。電子線の散乱の場合、 $\psi(X, Y)$ として平行平面波が結晶に入射し、それがわずかに変調されたものを考えればよい。この場合、 X, Y 平面を x, y, z で、 x, y 平面を $x, y, z + \Delta z$ で表し、真空中を伝播する平行平面波との相対位相差のみ考えることにする。

このときの x, y 平面上の波動 $\psi(x, y, z + \Delta z)$ は

$$\psi(x, y, z + \Delta z) = \psi(x, y, z) * p(x, y, \Delta z) \quad - (2-12)$$

で表現できる。ここで $p(x, y, \Delta z) = \frac{i}{\Delta z \lambda} \exp\left(-\frac{\pi i (x^2 + y^2)}{\Delta z \lambda}\right)$ であり、これが伝播関数である。また $*$ は convolution を意味する。

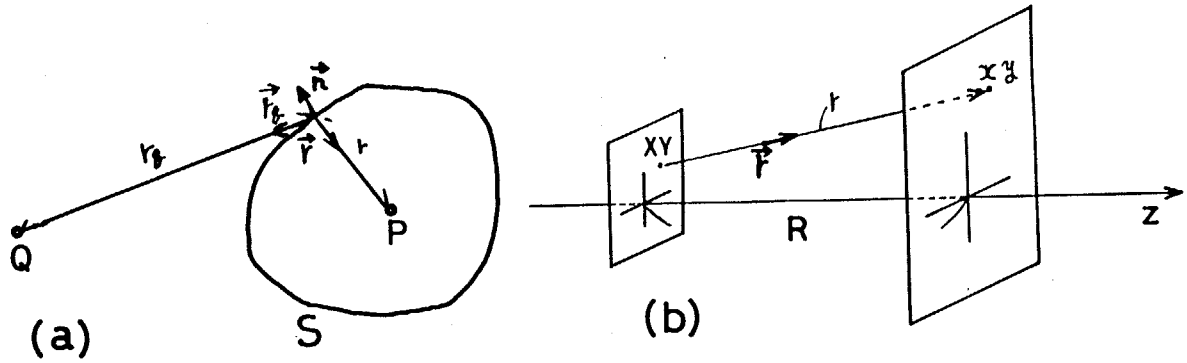


Fig. 2-3. (a) Diagram illustrating Kirchhoff's derivation of amplitude at P due to a source point Q.

(b) Diagram illustrating of small angle approximation and Fresnel integrals.

ポテンシャル分布は、結晶構造因子のフーリエ変換に $\frac{h^2}{2\pi m e}$ をかけたものであるから projected potential $V_p(x,y)$ は

$$\begin{aligned} V_p &= \int_0^{\Delta z} V_p(x,y,z) dz \\ &= \frac{h^2}{2\pi m e} \int \frac{1}{abc} \sum_h \sum_k \sum_l F(h,k,l) \cdot \exp(-2\pi i(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c})) dz \\ &= \frac{h^2}{2\pi m e} \frac{\Delta z}{\Omega_0} \sum_h \sum_k F(h,k,0) \cdot \exp(-2\pi i(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b})) \quad - (2-13) \end{aligned}$$

ただし $\Omega_0 = abc$ で単位胞の体積である。

$V_p(x,y)$ を用いて (x,y) 位置の透過関数 $q(x,y,\Delta z)$ は

$$q(x,y,\Delta z) = \exp\{-i \frac{\pi}{E\lambda} \frac{h^2}{2\pi m e} \frac{\Delta z}{\Omega_0} \sum_h \sum_k F(h,k,0) \exp(-2\pi i(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b}))\} \quad - (2-14)$$

となる。指数部 $-i \frac{\pi}{E\lambda} \frac{h^2}{2\pi m e} \frac{\Delta z}{\Omega_0} \sum_h \sum_k F(h,k,0) \exp(-2\pi i(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b}))$ は $eE = \frac{h^2 k^2}{2m}$ を用いて

$$\begin{aligned} \text{指数部} &= -i \frac{2m h^2}{h^2 k^2 \lambda 2\pi m} \frac{\Delta z}{\Omega_0} \sum_h \sum_k F(h,k,0) \exp(-2\pi i(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b})) \\ &= -i \lambda \frac{\Delta z}{\Omega_0} \sum_h \sum_k F(h,k,0) \exp(-2\pi i(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b})) \end{aligned}$$

となる。 λ には相対論補正が含まれていたが、構造因子 $F(h,k,0)$ にはそれは含まれておらず、藤原⁽¹⁶⁾の相対論補正を加えると

$$q(x,y,\Delta z) = \exp\{-i \frac{m}{m_0} \lambda \frac{\Delta z}{\Omega_0} \sum_h \sum_k F(h,k,0) \exp(-2\pi i(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b}))\} \quad - (2-15)$$

となる。実際の計算には $\psi(x,y)$ や $q(x,y)$ の代わりに単位胞中のどの位置にあるかを示す $X = \frac{x}{a}$ や $Y = \frac{y}{b}$ を使い、 $\psi(X,Y)$ や $q(X,Y)$ として計算する。

計算は石塚⁽¹⁷⁾らにより提案された高速フーリエ変換を用いて以下のフローチャートで行なった。

① 格子定数、原子位置および原子散乱因子の読み込み

② (2-12) のフーリエ変換に相当するpropagation関数の計算

$$P(h, k) = \exp\left\{\pi i \lambda \Delta z \left(\frac{h(h-k')}{a^2} + \frac{k(k-k')}{b^2}\right)\right\} \quad - (2-16)$$

ただし h' , k' は入射点の投影位置である。

③ 結晶構造因子を求め、それを逆フーリエして透過関数 $q(X, Y)$ を求める。

$$q(X, Y) = \exp\left\{-i \frac{m}{m_0} \lambda \frac{\Delta z}{\Delta_0} \sum \sum F(h, k, 0) \exp(-2\pi i (hX + kY))\right\}$$

④ 試料全面に強度 1 の平行平面波を入力 $\psi_0(X, Y) = 1$

⑤ $\psi_n(X, Y) = \int \left[\int \psi_{n-1}(X, Y) \cdot q(X, Y) \cdot P(h, k) \right] \quad - (2-17)$

以上の手順で n スライス後の波動場の計算を行なった。

2-4-2 電子顕微鏡による結像

電子顕微鏡で結像した場合、結晶中でおこる多重散乱以外にも電子顕微鏡の能力によってその像は変調されてしまう。たとえばdefocusはFig. 2-3(b)のように出射面の情報を変調させるし、球面収差は散乱角 α^2 に比例したdefocusを与える。また電氣的不安定性は撮影中のdefocusの値を変化させる。理想的な平行光線で照射していないため、得られる像はある軸のまわりに沿った光(電子線)で撮影したことになる。これはいくつかの方向から見た像を足し合わす効果となり像の劣下を招く。さらに現実問題として機械的振動、ドリフトも像を変調させる。ここではdefocus、球面収差係数、電圧やレンズ電流の不安定性に伴うdefocusのふらつき、照射角の影響を考慮したtransmission cross係数を用いた結像式⁽¹⁸⁾ならびに計算像算出に用いた電子光学的パラメーターを示す。

像 $I(r)$ はまずそのフーリエ変換 $\mathcal{J}(k)$ を次式で計算し、それをフーリエ変換して計算された。

$$\begin{aligned} \mathcal{J}(k) = & \sum \psi(k') \cdot \psi^*(k' - k) \cdot A(k) \cdot A^*(k' - k) \\ & \cdot \exp[i\{\chi(k') - \chi(k' - k)\}] \cdot \exp\left[-\frac{\pi^2 \Delta^2 \lambda^2}{2} \{(k') - (k' - k)\}^2\right] \\ & \cdot \exp\left[-\left(\frac{\pi \alpha}{\lambda}\right)^2 \{(Cs \lambda^3 |k'|^2 - \Delta F \lambda) |k' - (Cs \lambda^3 |k' - k|^2 - \Delta F \lambda) (k' - k)\}^2\right] \end{aligned} \quad - (2-18)$$

$\psi(k)$ は波数ベクトル k の波動、 $A(k)$ は対物絞りの大きさの関数、 χ はレンズの伝達関数であり、 $\chi(k) = \frac{\pi}{2} Cs \lambda^3 |k|^4 - \Delta F \lambda |k|^2$ で表現される。 Cs は球面収差係数で、正の値を持つ。 ΔF はunder focusを正(焦点距離が伸びる方向なので)にとったときのdefocus量である。 Δ は色収差によるfocusのふらつきを、ガウス分布で近似した時のfocusのふらつきの標準偏差である。 α は結像に作用した有効光源の強度分布を $S(u) = \frac{1}{\pi u_s^2} \exp(-\frac{u^2}{u_s^2})$ で表した時、 $u_s = \frac{\alpha}{\lambda}$ で求められるもので、照射角の半角に相当する。

$\psi(\mathbf{k})$ が原点に対し中心対称をもてば、 $\varphi(\mathbf{k})$ は中心対称を持ち、虚数部は0である。
 $\psi(\mathbf{k})$ が原点に対し中心対称を持たない場合、 $\varphi(\mathbf{k})$ は絶対値において中心対称をもつ。
 すなわち $\varphi(\mathbf{k}) = \varphi(-\mathbf{k})$ である。

2-4-3 電子光学的パラメーター

前節で示した結像における各種のパラメーターについて、計算に用いた値を以下に示す。

◎ 超高電圧・超高真空・高分解能電子顕微鏡

$$\lambda = 0.00872 \text{ \AA}$$

$$Cs = 2.5 \text{ mm}$$

$$\Delta = 150 \sim 200 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 4 \times 10^{-4} (\text{rad}) \quad \left(\frac{\pi\alpha}{\lambda} \right)^2 = 0.02077$$

$$A(\mathbf{k}) \cdots \cdots 1.4 \text{ \AA 相当の面間隔をもつ回折斑点まで}$$

$$\Delta f = 0 \sim 800 \text{ \AA}$$

$$\text{励起範囲 } 0.23 \text{ \AA 相当の面間隔を持つ回折斑点まで}$$

$$\text{スライス厚 } 5.7 \text{ \AA}$$

◎ 200 kV電子顕微鏡

$$\lambda = 0.0251 \text{ \AA}$$

$$Cs = 1.2 \text{ mm}$$

$$\Delta = 80 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 7 \times 10^{-4} (\text{rad}) \quad \left(\frac{\pi\alpha}{\lambda} \right)^2 = 0.0077$$

$$A(\mathbf{k}) \cdots \cdots 2.2 \text{ \AA 相当の面間隔をもつ回折斑点まで}$$

$$\Delta f = 0 \sim 900 \text{ \AA}$$

$$\text{励起範囲 } 0.22 \text{ \AA 相当の面間隔を持つ回折斑点まで}$$

$$\text{スライス厚 } 4.5 \text{ \AA}$$

2-4-4 超高電圧・超高真空・高分解能電子顕微鏡の 位相伝達関数と分解能

Fig. 2-4には $\Delta f = 450 \text{ \AA}$ のときの位相伝達関数、2-5, 2-6 には色収差および照射角による干涉性の低下を示すエンベロープ関数が示されている。 レンズの位相伝達関数は $1/d = 0.3 \sim 0.6 (\text{\AA}^{-1})$ すなわち $3.5 \sim 1.7 \text{ \AA}$ にわたり比較的平らな状態を示し、高い空間周波数までかなり同一の位相で結像できることを示している。 またFig. 2-6から照射角による干涉性は $1/d = 0.6 (\text{\AA}^{-1})$ 程度までは減少しないことを示している。 しかしながらこの電子顕微鏡の場合、色収差によって干涉性は大きく低下し、 $\Delta = 150 \text{ \AA}$ においてもやっと $0.65 (\text{\AA}^{-1})$ すなわち $1.5 \text{ \AA}$ 相当反射程度まで、 $\Delta = 200 \text{ \AA}$ では $1.7 \text{ \AA}$ 相当反射程度までしか干涉性を持ち合わせていないことがわかる。 実際撮影されたアモルファスカーボン膜の光回折像も、最も調子のよい時、 $1.6 \sim 1.7 \text{ \AA}$ 程度の分解能を示したにとどまったので、色収差幅 Δ は、 $\Delta = 200 \text{ \AA}$ もしくはそれより若干小さめの $180 \text{ \AA}$ と推定するのが妥当であると考えられる。 これらの値を用いて $\sin \chi \cdot E_{ch} \cdot E_{bc}$ を計算した。 それをFig. 2-7に示す。 これはアモルファスカーボン膜の光回折像に相当する。 これによると $1/d = 0.5$ すなわち $2 \text{ \AA}$ 付近までは十分な干涉性を保つが、 $1/d = 0.6$ すなわち $1.7 \text{ \AA}$ 付近になるとその干涉性つまり結像能力は、もはやほとんどなくなっていると言える。 このことは通常の金属原子の最近接原子間距離である $2 \text{ \AA}$ 程度の回折斑点とそのまわりの斑点までの情報は、撮影像に十分含まれていると考えられるが、 $1.4 \text{ \AA}$ 程度の斑点あるいはそのまわりの斑点の情報は、ほとんど結像されていないと考えられる。 しかし最近接原子間距離程度での原子位置の乱れは十分に結像できることを示しており、この特徴を利用して4章の高分解能電顕像は撮影された。

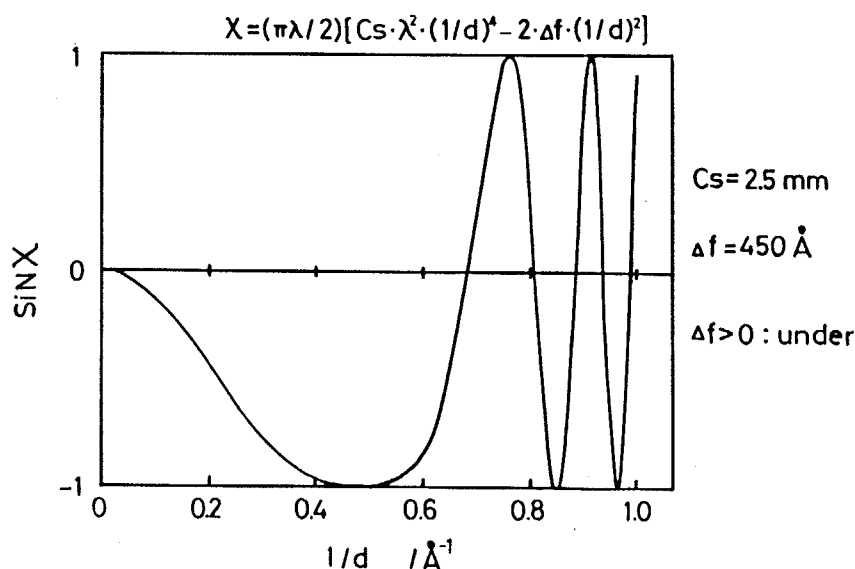


Fig. 2-4. Phase transfer function of objective lens
for $C_s = 2.5 \text{ mm}$ and $\lambda = 0.00872 \text{ \AA}$ at scherzer focus.

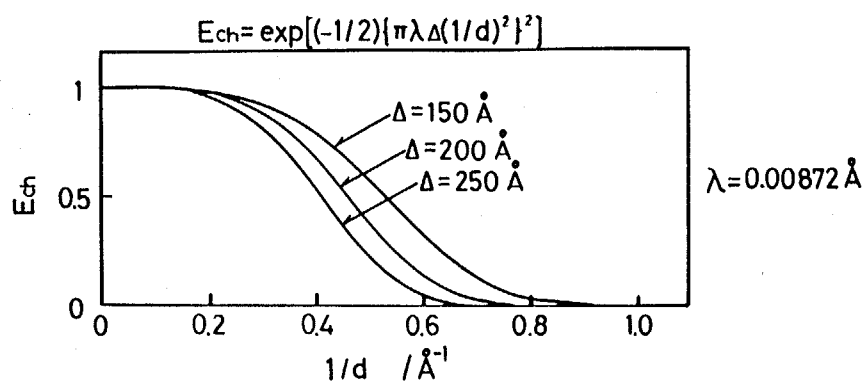


Fig. 2-5. The focus-spread-dependent envelope function E_{ch} for 1000 kV electrons with standard deviation $\Delta = 150, 200, 250 \text{ \AA}$.

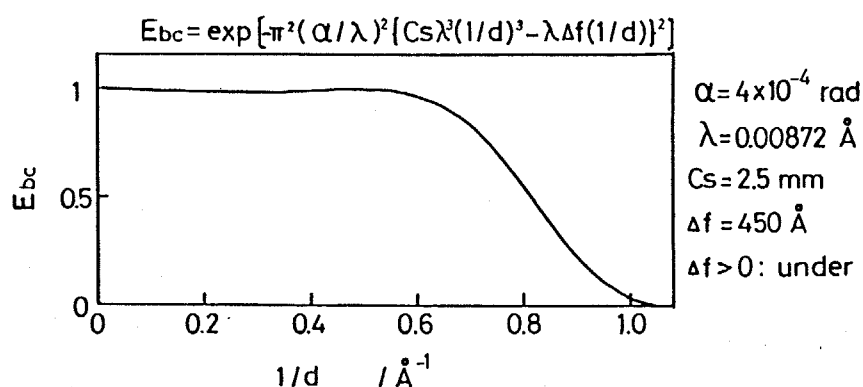


Fig. 2-6. The source-size-dependent envelope function E_s for 1000kV electrons with source-size parameter $\alpha_0 = \alpha/\lambda = 0.046 \text{ \AA}$ and a spherical aberration coefficient $C_s = 2.5 \text{ mm}$. $\Delta f = 450 \text{ \AA}$.

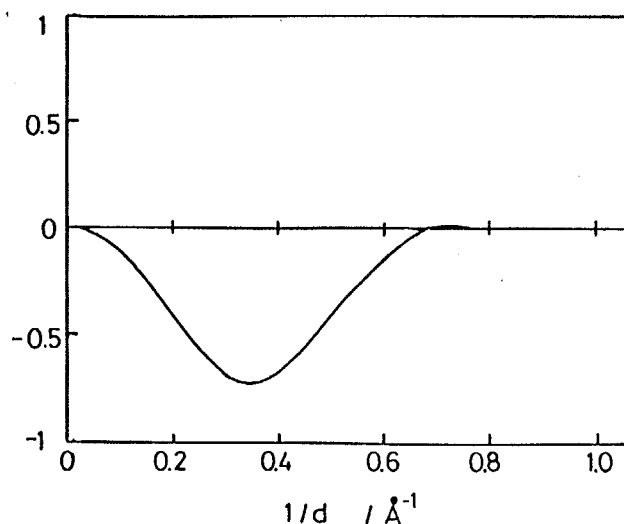


Fig. 2-7. Phase contrast transfer function taking into account the chromatic aberration and the partial coherency due to finite source size. Parameter: 1000 kV, $C_s = 2.5 \text{ mm}$, $\Delta f = 450 \text{ \AA}$, $\Delta = 180 \text{ \AA}$, $\alpha = 4 \times 10^{-4} \text{ (rad)}$.

参 考 文 献

- (1) G.V. Kurjumov and E.Z. Kaminsky, : Nature, Lond., (1928) 475,
Z. Physik., 53 (1929) 696.
- (2) K. Ohman : J. Iron Steel Inst., 123 (1931) 445.
- (3) K. Honda and Z. Nishiyama : Sci. Rept. Tohoku Univ., 21 (1932) 299.
- (4) G.V. Kurjumov: Sbornik Dokl. Sectzii Metalloved. Term. Obrabotki 1940 :
VNITO, Metallurg., Moscow (1940).
- (5) C.S. Roberts : Trans AIME, 197 (1953) 203,
A. Taylor : *X-ray Metallography* : p.528. Wiley New York (1961).
- (6) G.V. Kurjumov : Trans AIME, 195 (1960) 26.
- (7) M.P. Arbuzov : Vopr. Metallofiz. Metalloved., 6 (1955) 3.
- (8) P.G. Winchell and M. Cohen : Trans. ASM, 55 (1962) 55.
- (9) F. Wever and N. Engle : Mitt. K. Wilh. Inst. I. Eisenforsch., 12 (1930) 93.
- (10) 西山 善次 : マルテンサイト変態 (基本編), 丸善, (1971).
- (11) G.V. Kurjumov, L.M. Utevskiy and R.Y. Entin : 鉄鋼の相変態, 江南 和幸 訳,
アグネ技術センター, (1983).
- (12) P.M. Kelly and J. Nutting : J. Iron Steel Inst., 197 (1961) 199,
Proc. Roy. Soc., A. 259 (1960) 45.
- (13) M. Oka and C.M. Wayman : Trans. AIME, 242 (1968) 337,
Trans. JIM, 10 (1969) 411.
- (14) J.M. Cowley and A.F. Moodie : Acta Cryst. 10 (1957) 609.
- (15) J.M. Cowley : *Diffraction Physics*. (2nd edition), North Holland Pub. Co,
Amsterdam, (1981).
- (16) K. Fujiwara : J. Phys. Soc. Jpn., 16 (1961) 2226.
- (17) K. Ishizuka and N. Uyeda : Acta Cryst. A33 (1977) 740.
- (18) K. Ishizuka : Acta Cryst : Ultramicroscopy, 5 (1980) 55.
- (19) K. Yagi, K. Takayanagi, K. Kobayashi and S. Nagakura :
Proc. 7-th Intern. Conf. HVEM, Berkeley, (1983) 11.

第3章

炭素鋼マルテンサイト生成直後から
室温に至るまでに起こる構造変化

3-1 緒 言

3-1-1 マルテンサイトの低温相

高温相である f c c の状態から鋼を焼き入るとマルテンサイトが生じる。オーステナイトの中で一番大きなすきまは八面体すきまであり、オーステナイトでは炭素原子はこの位置に存在することはほぼ正しいと考えられる。B a i n の格子対応によれば、オーステナイトの八面体位置は無拡散変態で生じるマルテンサイトの c 軸のみを伸ばす八面体すきま（八面体 c サイト）に対応するので、炭

素濃度の増加に伴い c 軸が大きく伸び、a 軸がわずかに縮むという (2-1) 式は妥当な考えであるとされていた。また内部摩擦の測定から求められる歪双極子 (dipole strain) の値も炭素原子 1 個当たりの歪テンソル $\epsilon_3 = \frac{1}{a} \frac{dc}{dp}$, $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \frac{1}{a} \frac{da}{dp}$ の値も格子定数と炭素濃度から得られる値とよく一致した。^(1,2) 以上の結果は矛盾なく、確固たるものと思われたが、1960年代後半から (2-1) 式に合わない実験事実が現れ始めた。

LysakらはFe-Mn-C合金を室温から 110 K まで 55 K/min で冷却して得たマルテンサイトが (2-1) 式で示されるものより c 軸が短く、a 軸が長く、したがって軸比 c/a が著しく小さな b c t マルテンサイトを発見し、 κ' マルテンサイトと名付けた。^(3,5) たとえば炭素を 0.76% 含むものでは c/a の値が 1.019 と通常のマルテンサイトの値 1.035 に比べ 1 からのずれは約 1/2 であった。同様な κ' マルテンサイトの存在を Al'Shevs kiy と Kurdjumov も Mn 鋼で見出し、さらに Ms 点より上の 215 K で時効すると (2-1) 式で示される軸比に漸次近づくことを示した。⁽³³⁾ 数年後、LysakらはMnと同族のRe鋼でも軸比の小さい κ' マルテンサイトが形成されることを示した。⁽⁴⁾ そのデータを Fig. 3-2 に示す。これも低温では小さな軸比を示すが、室温時効し、格子定数を測定すると c 軸が伸び a 軸が減少して次第に (2-1) 式に近づいた。Lysakらはこのほかに a 軸と b 軸の長さがわずかに異なる斜方晶であると報告している。(Fig. 3-2 参照)

一方、Fe-Al-C 鋼^(6,7) や Fe-Ni-C 鋼⁽⁸⁾ では κ' マルテンサイトと逆に、 c/a 値が (2-1) 式よりも異常に大きな値を示すことが発見された。これらのマルテンサイトも室温での長時間時効で (2-1) に近づくことが示された。

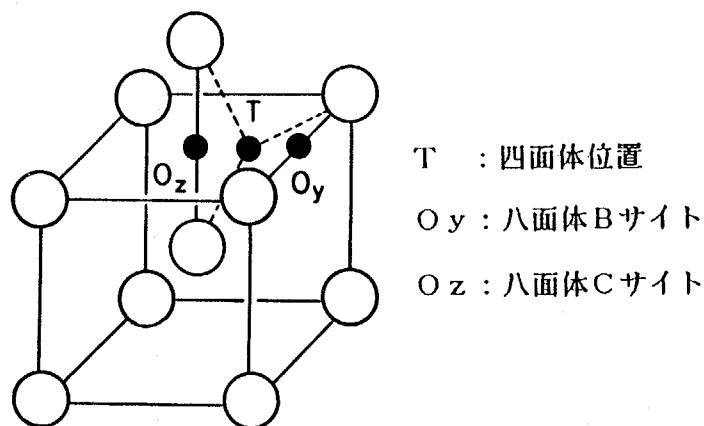


Fig. 3-1. Possible carbon atom positions in martensitic steel.

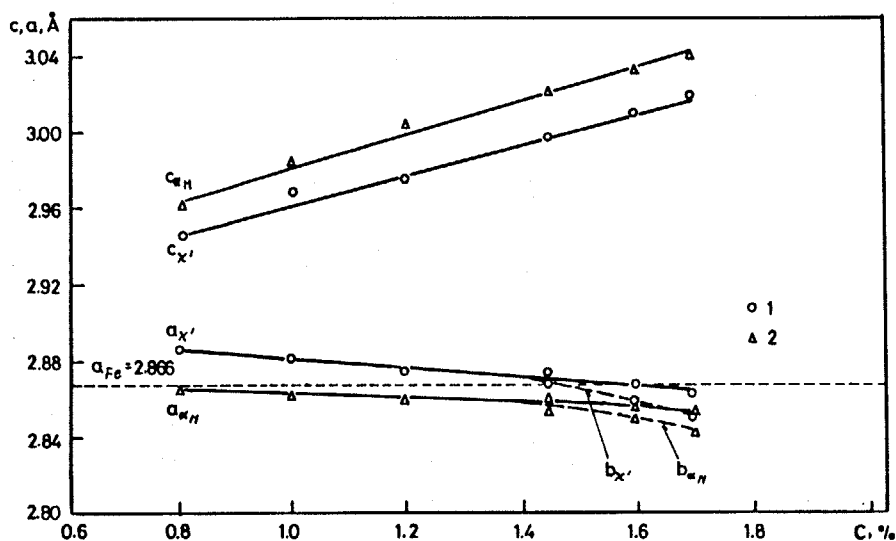


Fig. 3-2. Carbon content dependence of c and a parameters of κ' martensite.⁽⁴⁾ (Fe-Re-C)

1: just after transformed

2: aged at room temperature

低温での軸比異常の問題はマルテンサイト変態直後の炭素位置、あるいは組織と密接な関係があり、変態直後の軸比 c/a 値の測定は炭素鋼マルテンサイトの変態機構の解明にきわめて重要なカギを握っていると考えられる。現在マルテンサイト変態機構として次の3つのモデルが提案されている。

(i) Bainの変態モデル (Oz 位置占拠説)⁽⁹⁾

……従来の定説に沿ったモデル……

(ii) Lysakおよび藤田 (英) による変態モデル (T+Oz 占拠説)^(10,11)

……変態機構自身によって、一部の炭素が四面体位置を占めるモデル……

(iii) Roytburd-Khachaturyanの変態モデル (Oz+Oy 位置占拠説)^(12,13)

……Ox, Oy, Oz の各位置を熱力学的平衡で決まる割合で占めるというモデル……

軸比異常を説明しようとして提案された (ii) と (iii) のモデルはいずれも炭素の占有位置のみでそれを説明しようとしているのが、その特徴である。

炭素鋼マルテンサイトの低温相の研究はX線、電気抵抗変化、長さ変化、メスバウアー効果など多方面からの観察が行なわれている。^(3,8,14) このうち合金元素の影響を排除した単純な鉄-炭素二元系について行なわれた従来の研究の概略を示す。⁽¹⁵⁾

3-1-2 従来のFe-C二元合金における新鮮マルテンサイトの研究

(1) X線による格子定数測定

ソ連のLysakらはMn鋼、Re鋼などに引き続き、炭素鋼についても低温相の格子定数の測定を行なった。⁽¹⁸⁾ その結果をTable. 3-1に示す。これは残留オーステナイトを冷却し120Kで測定したものである。この測定ではaの値は測定していない(α -Feの格子定数と似ているため、測定できない。)が、新鮮マルテンサイト(室温時効をうけていないマルテンサイト)と室温時効したものとはc軸の格子定数がわずかに0.35~0.55%異なるに過ぎず、Mn鋼やRe鋼の場合よりは、新鮮マルテンサイトでもかなり大きなcパラメーターを持っており、軸比もかなり大きいことが予想される。Lysakらは炭素鋼の新鮮マルテンサイトのcパラメーターが(2-1)式とあまり違わなかった理由として、冷却速度が小さかったため、部分的に室温での状態へ分解したものと説明し、変態機構自身としてはMn鋼、Re鋼と同様な現象が起こっていると解釈した。⁽¹⁸⁾

(2) 電気抵抗、メスバウアー効果による研究^(19,16,17)

メスバウアー効果による研究では新鮮マルテンサイトと室温で得られるマルテンサイトでは状態が異なることが示された。藤田らはその違いについて、変態直後には、炭素原子は四面体位置、八面体位置にほぼ1:1の割合で侵入しており、昇温により次第に八面体位置へ移動する構造変化を考えた。^(14,19) 同じメスバウアー効果による研究でも研究者によってその解釈が若干異なる。たとえば井野⁽¹⁷⁾はその変化を炭素原子クラスターの生成によって、解釈できるのではないかとしている。電気抵抗変化でも室温に至る過程で抵抗変化が起きていることが示されている。⁽¹⁶⁾

Table.3-1 The difference of c-parameters between fresh and room temperature martensite measured by Lysak and Vovk

Carbon content (mass %)*	Fresh martensite (Å)	Room temperature martensite (Å)
1.5	3.021	3.035
1.6	3.043	3.054
1.8	3.058	3.075

*The carbon content was determined from the c-parameter of α -martensite

3-1-3 第3章の目的

以上の研究は室温のマルテンサイトがすでに変態直後の状態から時効を受けて変質していることを示している。しかしマルテンサイト変態直後の状態ならびに昇温に伴う構造変化がどのように起こっているかは未解決の問題である。またその後、室温に至る変化のプロセスを正確に追跡することはマルテンサイト変態及び以後の焼戻し過程を研究するうえで欠くべからざる事象である。

本章では合金元素の影響を排除した鉄-炭素二元系合金を用い、残留オーステナイト薄片を電子顕微鏡内で冷却しマルテンサイト変態させ、マルテンサイト変態直後の構造、ならびに低温から室温に至る構造変化を連続的に観察した。この方法は“その場”観察で行なうため、マルテンサイト変態した温度をはじめ直後の組織、昇温に伴う構造変化を新鮮マルテンサイトの領域からのみの情報を抽出できる点で優れている。主な実験上の着眼点は、

- ① 軸比 (c/a) の挙動
- ② 散漫散乱の挙動
- ③ 新鮮マルテンサイトの組織

である。また実験に際し、鉄原子の“はじき出し”を伴ない電子線照射効果が観察された。低温電子線照射を受けた領域の昇温に伴う回復過程は新鮮マルテンサイトから室温のマルテンサイトへの構造変化を考えるうえで重要な知見を与えた。本章では以上の結果と考察を述べる。

3-1-4 実験上の注意点

用いた試料は320 K 温水に焼入れた1.5~2.0 mass% C 鋼である。 $[010]_{\alpha'}$ 入射の電子回折図形を室温で撮影し、1枚の回折像から得られる $\frac{\sqrt{R_{200}}}{\sqrt{R_{002}}}$ を持って正方晶軸比 c/a を算出し、これに(2-1)式を適用して炭素濃度を求めた。回折斑点が鮮明でかつ鋭い場合、 R_{200} などは30 mm に対し0.05 mm の精度で測定できるため、 c/a の精度は $\frac{0.5}{30} = 0.0017$ すなわち0.002程度の精度で求めることができた。焼き入れた試料は340 K で電解研磨を行なったため、マルテンサイトの領域では、楠ら⁽²²⁾が示したごとく、各基本格子斑点のまわりに衛星反射が明瞭に観察された。K-Sの関係によれば $(110)_{\gamma}$ と $(100)_{\alpha}$ はわずかに5° 離れているにすぎないため、電子線入射方向を $[110]_{\gamma}$ に設定し、その領域を冷却・マルテンサイト変態させると、その領域の電子線入射方向はほぼ $[100]_{\alpha'}$ になる可能性がある。実際は10 μm またはそれ以上の広い領域を用いて実験を行なったため、結晶のたわみなどもあり、一軸傾斜のみ可能な冷却ホルダーでも正確に $[010]_{\alpha'}$ 晶帯軸にのった回折像を得ることができた。このような理由のため、マルテンサイト変態させるべきオーステナイトの領域は広いほうが望ましく、10 μm 以上の領域では本実験場合、約170~150 K でマルテンサイト変態した。それに対し、小さなオーステナイト領域は必ずしも一定のMs 点を示さず、その同じ方位の変態領域も小さく、軸比測定に

不向きであった。後述するように、113 Kのような低温では電子線照射のために正方晶軸比 c/a が著しく低下することが観察された。したがって低温ならびに以後の昇温過程における軸比測定には、回折像撮影以外には電子線を照射せず、撮影時も低温電子線照射実験のときより1ケタ小さい $10^{22} \text{ e/m}^2 \text{ s}$ 位の照射量で行なった。

3-2 新鮮マルテンサイトの正方晶軸比および散漫散乱の変化

3-2-1 新鮮マルテンサイトの一般的特徴

残留オーステナイトを冷却し、150~170 Kでマルテンサイト変態させると、大別して2種類のマルテンサイトが出現した。1つはFig. 3-3(a), (b)に示す回折像と電顕像を示すもの、もう1つは(c), (d)に示すものの2つである。前者は鮮明な回折斑点を与え、その像はFig. 3-3(a)に示すような $(101)_{\alpha'}$ 型の欠陥が入っているが、その内部には異常なコントラストは見られない。等厚干渉縞が見られ、その中心ではFig. 3-3(b)の回折像が得られる。このような形態を示す領域は、後述するように、以後の昇温過程で室温にまで焼戻されると明瞭な変調構造形成を示し、楠ら⁽²²⁾の研究あるいは第4章での研究で示される構造を呈した。このようなマルテンサイトをここではnormalマルテンサイトと呼ぶ。一方、後者の領域は像内部にまだら状のコントラストが観察され、一様なコントラストを示す領域は制限視野回折の大きさ ($0.5 \mu\text{m}$) に比べかなり小さい。また回折像は $[\bar{1}01]_{\alpha'}$ に近い方向に伸び、鋭い斑点を与えない。時には制限視野回折の領域を $1 \mu\text{m}$ も動かすと、 c 軸であったところがいつのまにか a 軸、 a 軸であったところが c 軸にかわることもしばしば観察され、 c/a の測定には不適當であった。このような領域をここではmottledマルテンサイトと呼ぶ。mottledマルテンサイトは $(101)_{\alpha'}$ タイプの微細な内部双晶が密に入ったものと考えられ、しかも低温で生成したマルテンサイトではむしろ支配的な組織であった。用いた低温ホルダーが1軸のみ傾斜可能なこともあって、Fig. 3-3(b)に示す回折像が、いつも必ず得られるわけではなかった。

Mottled マルテンサイトは室温に至っても回折像の変化がほとんど認められないので、超電顕による高分解能電顕観察を行なった。その一例をFig. 3-4に示す。電子線入射方向は $[010]_{\alpha'}$ である。原子列は決して整然と並んでいるのではなく、ガタガタしており、特に円内では $[010]_{\alpha'}$ 方向から見た原子配列というよりは、 $[111]_{\alpha'}$ 方向から見た原子配列に近いといえる。第2章で述べたように、電顕像の解釈は試料厚み、defocusなどを考慮すべきで、撮影像がそのまま実在構造をうまく反映するわけではないが、mottled マルテンサイトの内部構造は一様でなく、局所ごとにその方位、構造などが異なっていることは、まず間違いない。このような領域では、マルテンサイト変態時の原子の連携運動がうまく行なわれなかったと考えられ、その結果場所ごとにわずかに方位の違ったマルテンサイトができたと考えられる。

Mottled マルテンサイトは正方晶軸比の決定も、散漫散乱の観察も難しく、室温に至っても従来の結果と結びつかないため、観察はnormalマルテンサイトの領域についてのみ行なった。

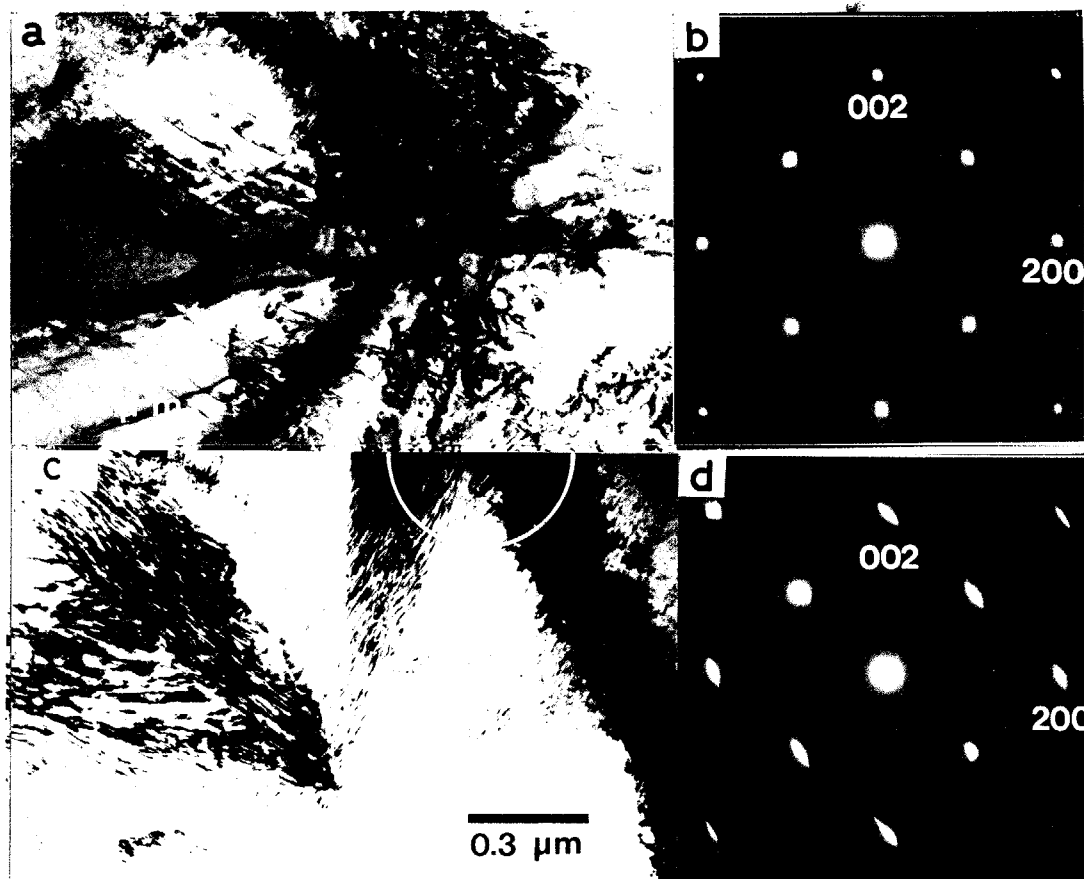


Fig. 3-3. Typical examples of electron micrographs and diffraction patterns of fresh martensite taken at 110 K.
 (a) Electron micrograph of fresh normal martensite.
 (b) Electron diffraction pattern of (a).
 (c) Electron micrograph of mottled martensite.
 (d) Electron diffraction pattern taken from encircled area of (c).

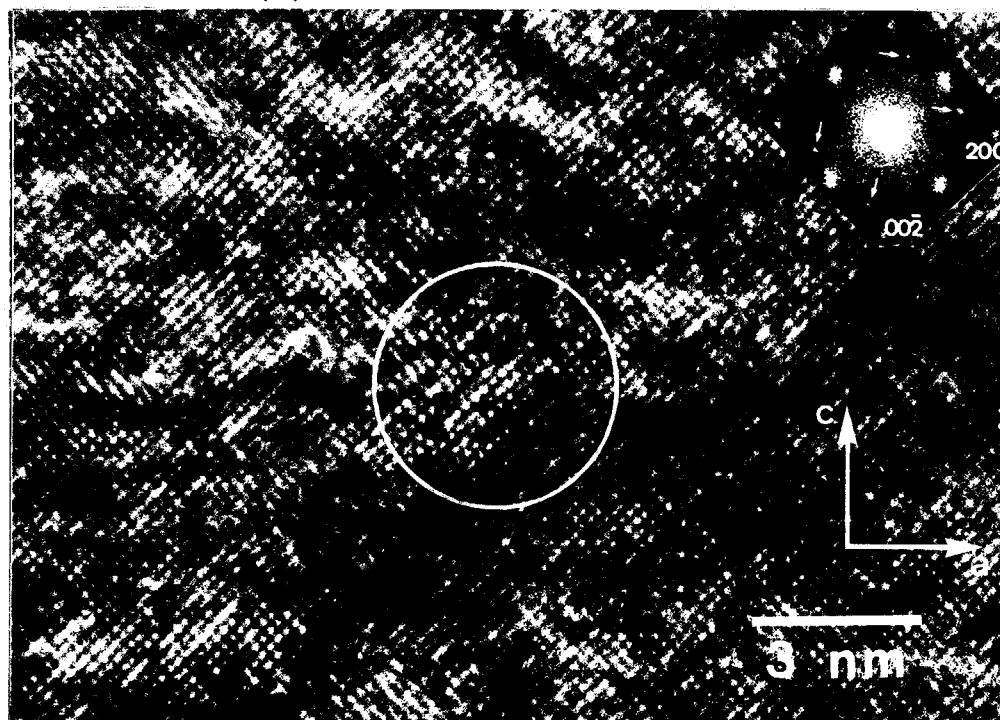


Fig. 3-4. High resolution electron micrograph of 1.6 mass%C mottled martensite taken at room temperature with UHV-HR-1 MV EM. Abnormal arrangements of atoms are observed in the encircled area.

3-2-2 新鮮normalマルテンサイトの正方晶軸比及び 低温から室温に至る c/a の変化

Fig. 3-5に150 Kでマルテンサイト変態した2つの新鮮マルテンサイトを最低到達温度である113 Kに20分保持後、約1 K/min の割合で昇温したときの温度と正方晶軸比 c/a の値の変化をグラフに示したものである。室温における c/a の値から、Aは2.0 mass%, Bは1.8 mass%の炭素濃度であることがわかった。マルテンサイト変態した150 K付近の温度では、10 K/min 以上の冷却速度があった。Aにおける軸比は変態直後に1.086であったが、室温では $c/a = 1.0915$ を示した。Bについては一様な領域がやや小さく、したがって回折斑点の位置決めの精度が悪く、やや値もバラついている。しかし変態直後の軸比は1.072、室温でのそれは1.082程度であり、変態直後と室温での値の差は0.01程度で、1からのずれ ($c/a - 1$) の値の1割程度であることが明らかになった。つまりマルテンサイト変態直後の正方晶軸比は、室温での値よりわずかに小さいことが示された。a軸とc軸の熱膨張係数の差によって110 K付近と室温での軸比の差が生じていないことを確認するため、室温時効したマルテンサイトを113 Kに冷却し、軸比の変化が生じるか否かについて検証した。それによると単なる温度差だけでは軸比には変化は生じなかった。Aにおける変態直後と室温での軸比の差を c/a の1からのずれで割った値は

$$\frac{1.0915 - 1.0860}{1.0915 - 1.0} = 0.060 \quad \cdots \cdots (3-1)$$

である。この結果をLysakの実験結果(3-2-1)と比較する。

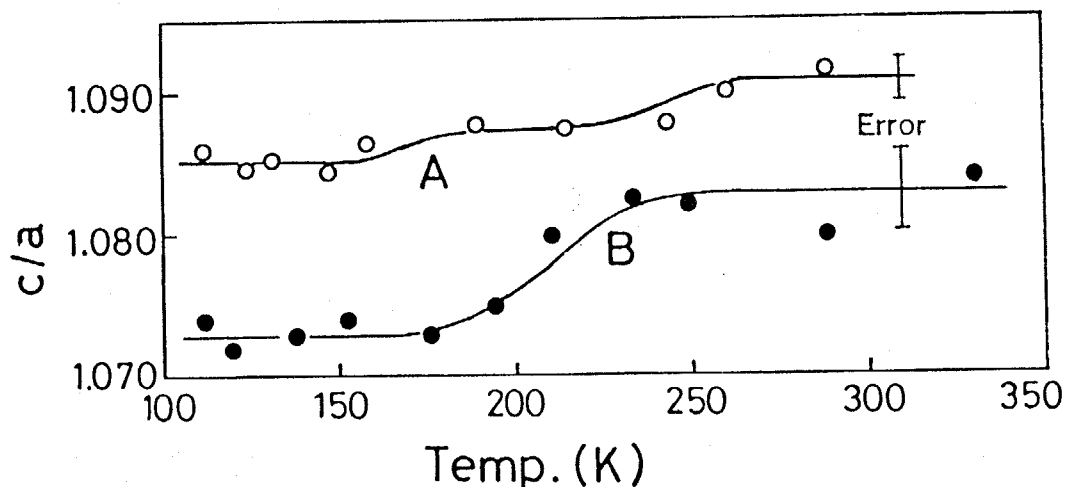


Fig. 3-5. Change in the axial ratio of fresh martensite with temperature rise. Plots A: 2.0 mass%C martensite, B: 1.8 mass%C martensite. Heating rate is about 1 K/min.

Lysakらの測定ではc軸の変化は0.017 Å (1.8 mass%のものに対して)であった。a軸の長さの変化は(2-1)式より約1ケタ小さいのでc軸の変化が小さいこの場合、定数として扱えると仮定する。(3-1)は

$$\frac{(c/a)_{\text{室}} - (c/a)_{\text{低}}}{(c/a)_{\text{室}} - 1}$$

であり、低温と室温でaパラメーターが大きく変化しない仮定のもとではこの式は

$$\frac{C_{\text{室}} - C_{\text{低}}}{C_{\text{室}} - a_{\text{室}}}$$

で表現できることになる。Lysakらの1.8 mass% C鋼でのaパラメーターの値を(2-1)を用い、 $2.866 - 0.13 \times (1.8) = 2.843$ (Å)であるとしよう。この場合、(3-1)式に相当する値は、

$$\frac{3.075 - 3.058}{3.075 - 2.843} = 0.073$$

となり(3-1)式の0.060ときわめてよい一致を示す。電顕“その場”観察で得た

『新鮮マルテンサイトのc/a値は、室温のそれよりわずかに小さい』という事実はLysakらのX線による実験結果と少しの矛盾も生じなかったといえる。

次に昇温に伴うc/aの値について述べる。軸比の変化はAおよびBいずれも単調ではなく、Aでは160 K付近と250 K付近の二箇所で小さな軸比の増加が起こっているように観察された。A、Bにおける変化はかなり小さく、軸比の変化し始める温度を確定することは難しいが、ほぼ160 Kまでは変態直後の軸比を保ち、それ以後わずかに上昇し、250~270 Kに至って一定値、すなわち(2-1)式で表される室温の状態になると言える。このことは150~250 Kにおいてわずかな軸比変化を伴う構造変化が存在することを示している。また、この考えは後述の低温電子線照射効果を受けたマルテンサイトの回復過程に見られる実験結果によっても支持される。

3-2-3 マルテンサイト変態直後から室温に至るまでの 電子線散漫散乱の変化

Fig. 3-6は1.5 mass% Cの新鮮マルテンサイト及びそれが340 Kまで昇温される過程で、散漫散乱がどのように変化するかを示したものである。マルテンサイト変態直後及び110 K付近の低温保持では、各基本反射のまわりに $[101]_{\alpha'}^*$ または $[\bar{1}01]_{\alpha'}^*$ 方向からわずかに $[001]_{\alpha'}^*$ 方向に傾いた方向に“すじ状”の散漫散乱が観察された。この散漫散乱の強度は決して強くはないが、かなり伸びているように観察された。(Fig. 3-6(a))

KurdjumovらはC r鋼を用い、散漫散乱が何度ぐらいから出現するかを研究した。それによると、210 K以下の温度で生成し、それ以上の温度で焼戻しを受けていないマルテンサイトには、余分な散漫散乱は見当たらなかったと報告されている。⁽²⁰⁾したがって $\langle 101 \rangle_{\alpha'}^*$ 方向の弱い散漫散乱の存在が確認されたのはこれが初めてである。

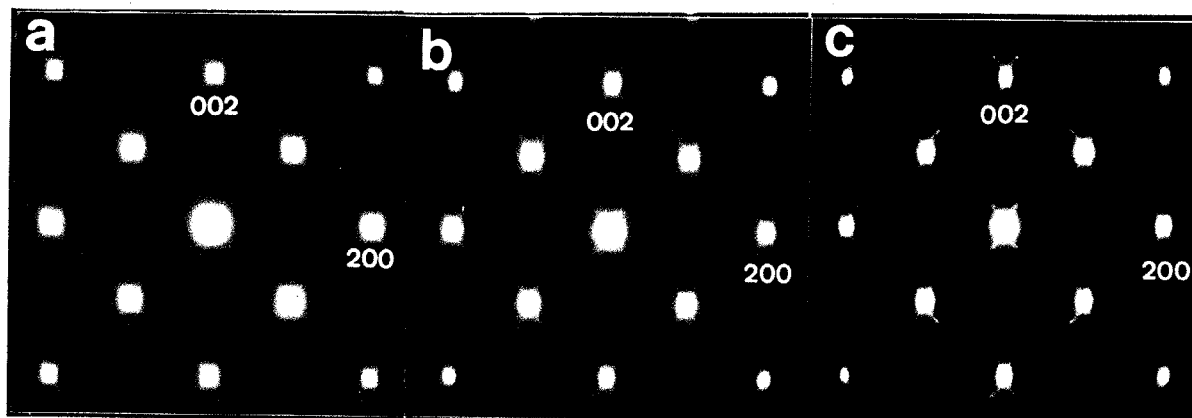


Fig. 3-6. Electron diffraction patterns from a 1.5 mass% C fresh normal martensite. (a) Taken at 170 K, just after the martensite formation. Diffuse spikes are in the $\langle 101 \rangle^*$ direction. (b) taken at 293 K. Diffuse spikes are in the $\langle 102 \rangle^*$ direction. (c) taken at 343 K. Satellite spots appear at every tip of the $\langle 102 \rangle^*$ diffuse spikes. All the patterns were taken from the same area.

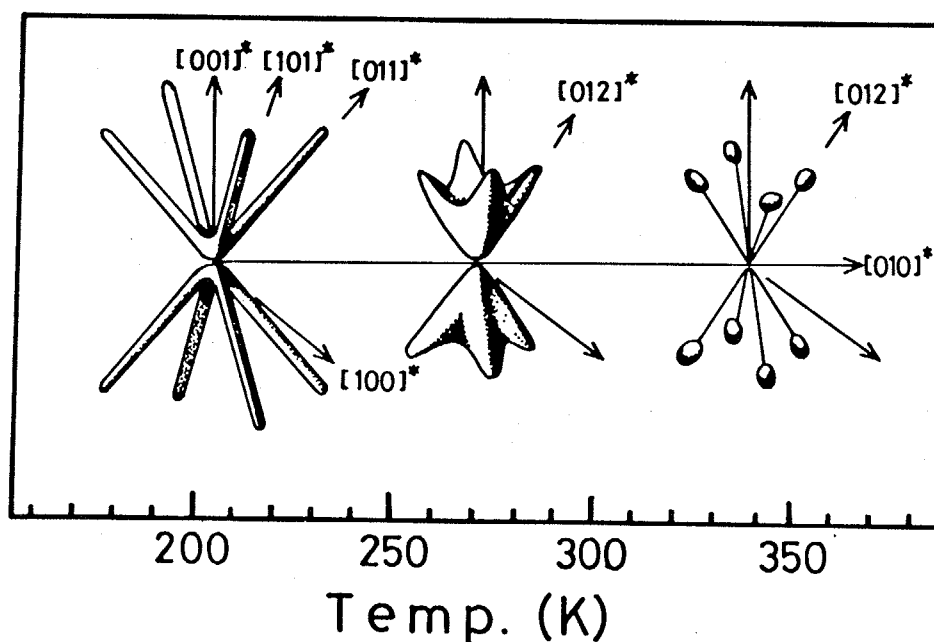


Fig. 3-7. Schematic illustration of the changes in the diffuse spikes with temperature rise.

昇温しても散漫散乱には大きな変化は認められないが、240 K付近から“すじ状”の散漫散乱は徐々に $[001]_{\alpha}^*$ 方向に移行し始め、270 Kではほぼ $[102]_{\alpha}^*$ および $[012]_{\alpha}^*$ 方向の“つの状”の散漫散乱となった。この散漫散乱はIzotov⁽²¹⁾らが最初に見出したものである。また先に紹介したKurdjumovらのいう散漫散乱もこの“つの状”散漫散乱のことであろう。この散漫散乱は $\langle 101 \rangle_{\alpha}$ 方向の“すじ状”散漫散乱のときよりも、はっきりとした強度で観察された (Fig. 3-6(b))。さらに昇温すると各散漫散乱の先端に衛星斑点が明瞭に観察された (Fig. 3-6(c))。この衛星斑点を与える構造については楠ら⁽²²⁾の研究があり、4章にはそれを土台にした高分解能電顕観察の結果を示す。

以上、得られた散漫散乱の形態を温度とともにFig. 3-7に示す。

3-2-4 マルテンサイト変態直後に出現する衛星反射

マルテンサイト変態直後に各基本反射のまわりに衛星反射が出現する場合があった。Fig. 3-8(a)に電子回折図形、(b)にそのKey diagramを示す。衛星斑点の出現する方向は $[\bar{1}01]_{\alpha}$ 方向よりも 5° $[001]_{\alpha}$ よりであり、衛星斑点と基本斑点の間隔は原点から101斑点までの間隔の $\frac{1}{5.4}$ であった。二次の衛星斑点は観察されなかった。この衛星斑点は大島ら⁽²³⁾がFe-Mn-C鋼で観察したものと同種のものと考えられる。衛星斑点の位置は、前節で示した $[\bar{1}01]_{\alpha}$ 散漫散乱上にあった。Fig. 3-8(c)には同じ領域のマルテンサイト変態前のオーステナイトの電子回折図形を、対応する方位に合わせて示してある。これによると $[\bar{1}01]_{\alpha}$ 方向の回折斑点の位置は変態前後で、方向も面間隔もほとんど変わっていないことがわかる。両者の回折図形を比較すると、 101_{α} 反射のまわりの衛星斑点の位置は、オーステナイトの $1\bar{1}\bar{1}_{\gamma}$ 斑点の位置ときわめて近い位置にあることがわかる。両者の位置は全く一致するわけではないから、衛星斑点出現の理由を未変態のオーステナイトとするのは間違っている。しかしながら回折斑点位置の類似性はオーステナイトとの強いつながりを示唆する。Fig. 3-7にfccの $[\bar{1}01]_{\gamma}$ 投影およびbccの $[010]_{\alpha}$ 投影の原子配列を模式的に示した。いずれもFig. 3-6の電子回折図形の方角と一致させてある。これによれば、最密面である $(111)_{\gamma}$ はその面内では互いの関係を保存し、やはり最密面である $(\bar{1}01)_{\alpha}$ に変化していることがわかる。最密面は互いにshear, shufflingを行ないながらfccのABAB積層からbccのABAB積層に移行すると考えられる。藤田⁽²⁴⁾はfccのABC・3層構造からbccのAB・2層構造に移行する途中、6層中間積層構造を経由するマルテンサイト変態機構を提案した。6層積層中間構造が通常のbccに変化する際、2層に1回半転位が通過することに対応する原子移動が必要となるが、この時八面体位置の炭素原子を四面体位置に移動させるので、マルテンサイト生成直後の正方晶軸比は室温のそれに比べて小さくなると藤田は考えた。⁽²⁴⁾ Fig. 3-6およびFig. 3-7より理解できるように6層という数字はfccとbccの積層の公倍数にあたるので、中間6層構造の存在は考えるものである。しかし衛星反射の周期は基本周期の5.4倍

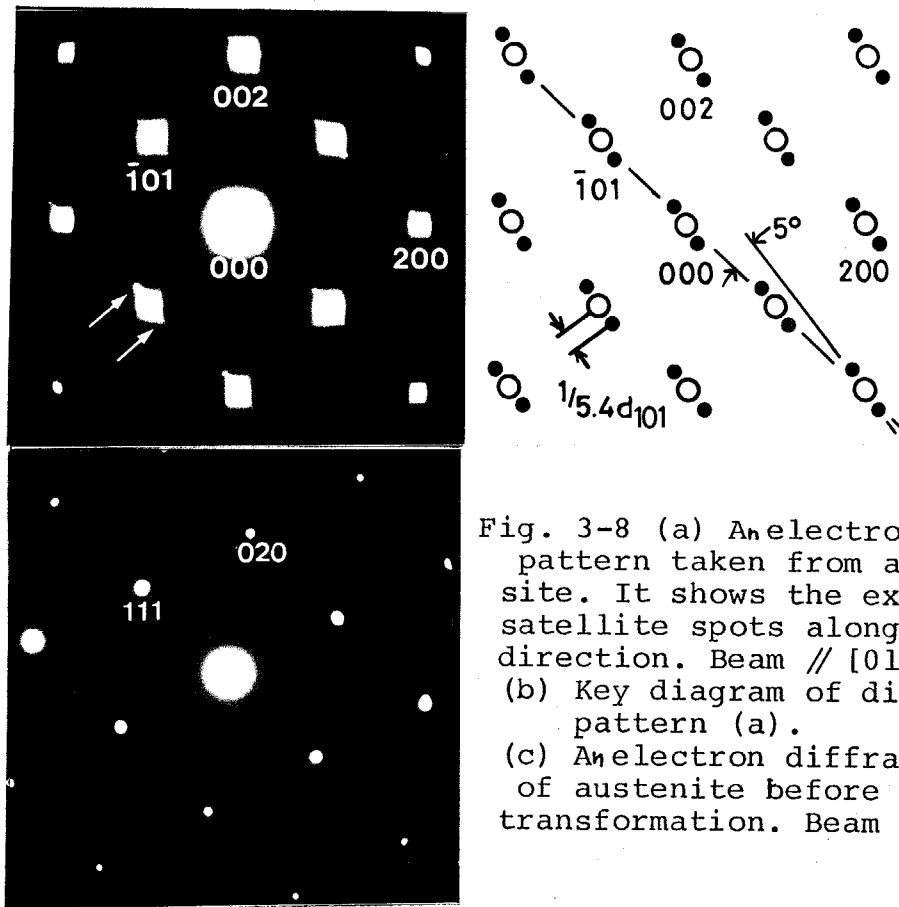


Fig. 3-8 (a) Anelectron diffraction pattern taken from a fresh martensite. It shows the existence of satellite spots along $[\bar{1}01]_{\alpha'}$ direction. Beam $\parallel [010]_{\alpha'}$. (b) Key diagram of diffraction pattern (a). (c) Anelectron diffraction pattern of austenite before martensitic transformation. Beam $\parallel [\bar{1}01]_{\gamma}$.

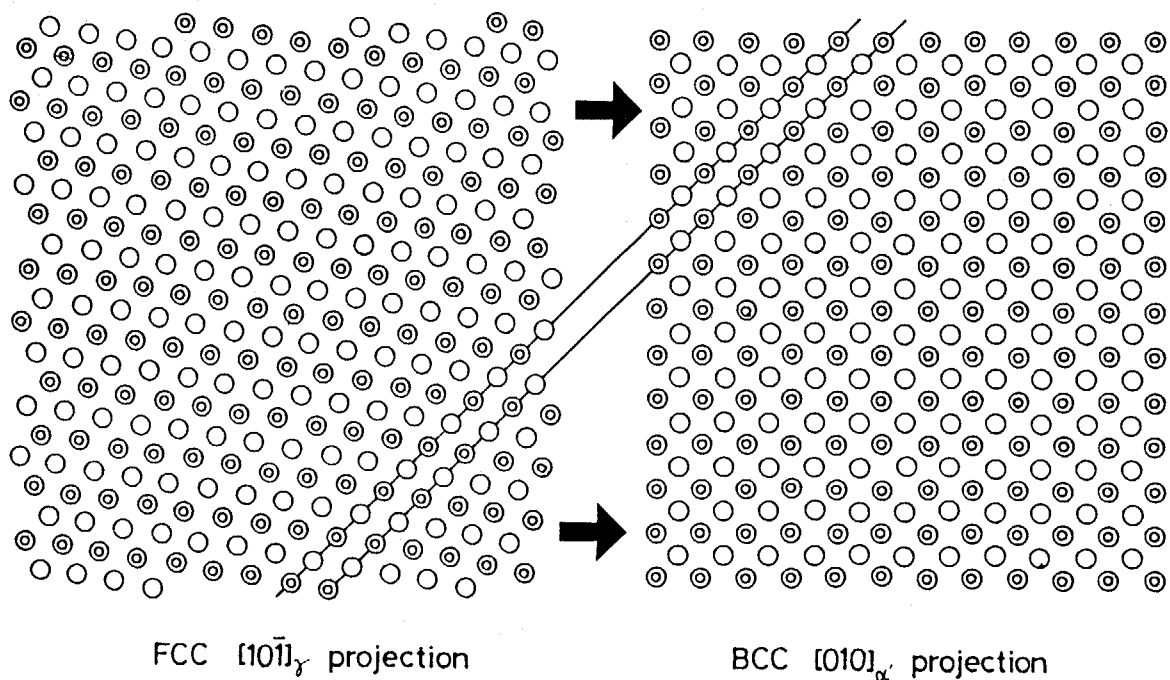


Fig. 3-9. Schematic illustrations of atomic arrangement before and after martensitic transformation satisfying the K-S orientation relationship.

という非整数倍であること、基本的にはすでにb c tになっていること、衛星反射の強度が弱すぎることで、6層中間積層構造がマルテンサイト変態直後に見られる衛星反射の直接の原因であることは否定されよう。衛星斑点の強度分布は原点のまわりで弱く、基本反射のまわりで強く、しかも衛星斑点の出現する方向と垂直なものが強い、いわゆる横波成分の強い位相変調の特徴を示す。最密面がshear, shufflingしてf c cからb c cへ変態する際、一部の最密面がひっかかり、b c tに成りきっていないことも、低温であるがゆえありうることであろう。このような状態は両者の公倍数である6層を一つの単位として起こるであろう。もし最密面のずれが6層周期で起こるならば、それは横波成分の強い位相変調となろう。藤田の6層積層中間構造もいわば一種の積層欠陥が周期的に入ったものであり、b c tになりそになったものということができる。前にも述べたがマルテンサイト直後に衛星斑点が出現する領域は、内部に $\{011\}_{\alpha'}$ 型の面欠陥が入っている。マルテンサイト変態によって生じる外形変化の大部分は、この $(101)_{\alpha'}$ のすべりで処理され则认为られるが、一部はマルテンサイト晶内部で変調構造を形成して処理され则认为られる。

この衛星反射は単なる低温保持では変化しないが電子線を当てると短時間のうちに消滅した。マルテンサイト変態直後に現れる(ことのある)衛星反射は最密面間の“位置ずれ”がある程度周期的に起こることによって生じると考えられるが、詳細は不明である。このことは本章の考察でもう一度議論する。

3-3 低温電子線照射効果とマルテンサイトの微細構造変化

炭素鋼マルテンサイトに中性子⁽²⁵⁾、電子線⁽²⁶⁾、 γ 線⁽²⁷⁾を照射すると正方晶軸比が一時的に低下するが、時効により回復することが、ソ連のグループによって示されている。この現象は低い温度で顕著であるが、それは照射によって生じた点欠陥に炭素原子がトラップされることにより起こり、温度を上げるとトラップされた炭素原子は、点欠陥から抜け出しもとの八面体cサイトに移るので、軸比は回復すると報告されている。⁽²⁾ところが通常の200 kV電顕を用い、低温にしたマルテンサイトに電子線をあてると鉄原子をはじき出すことなく正方晶軸比が低下することが見出された。この現象自身は炭素鋼マルテンサイトの焼戻し仮定と直接関係はないが、その回復過程に起きる現象はマルテンサイト変態直後から室温に至る構造変化を理解するうえできわめて重要な情報を与えてくれた。本節ではそれについて記す。用いた電子線源は通常の200 kV電子顕微鏡であり、電子線のドーズ量の測定には電顕付属の光量計を用いた。

3-3-1 室温における電子線照射効果

200 kVの電子線をドーズ量 $3 \times 10^{23} \text{ e/m}^2 \text{ s}$ で $[010]_{\alpha'}$ 方向から電子線照射すると2~3時間後にc/aが1.08から1.07に減少した。しかし電子図形上の衛星斑点等には変化がない。このことは室温においても電子線照射によって炭素原子の分布に小さ

な変化が起こっていることを示している。

3-3-2 室温時効したマルテンサイトに対する

113 Kにおける電子線照射効果

室温時効したマルテンサイトを、低温ホルダーの最低到達温度である113 Kで $[010]_{\alpha'}$ 方向から電子線照射 (200 kV , $2 \times 10^{23} \text{ e/m}^2 \text{ s}$) すると、Fig. 3-10 に示すように正方晶軸比が約2時間で1.078から1.011まで大きく低下した。格子定数は求められなかったが、室温での a および c パラメーターを基準に c および a パラメーターの変化についても示してある。それによると c 軸は縮み、 a 軸は伸びていることがわかる。照射後も正方晶であることを仮定した単位胞の体積についても上部に示してある。これによると照射前後で単位胞の体積は変化していないと考えられる。写真は掲載しないが低温電子線照射した領域の明視野像には、軸比の変化に伴い生じた応力のため働いたすべり線が観察されるが、いわゆる“しみ状”のコントラストは生じておらず、鉄原子のはじき出しは起こっていない。これは鉄の照射損傷を起こす電子のしきいエネルギーが $350 \text{ keV}^{(28)}$ であることから理解できる。

照射前の電子線回折図形には明確な衛星斑点が観察され、低温になっただけでは何ら変化を生じないが、低温電子線照射の後にはそれに代わってほぼ $[101]_{\alpha'}$, $[\bar{1}01]_{\alpha'}$ 方向の弱い散漫散乱に変化した。それは新鮮マルテンサイトに見られたものと区別がない。電子線照射によって c/a の値が小さくなくても基本反射の斑点はかなり鮮明であった。

低温電子線照射によって鉄ははじき出しを受けないが、炭素原子は通常の八面体 c 位置からはじきだされ、おそらく他の八面体位置へ移行したために、 c/a の値は大きく減少したものと推察される。その根拠などについては本章の考察のところで述べる。

3-3-3 新鮮マルテンサイトに対する電子線照射効果

3-2 節と同様な過程で生成した新鮮マルテンサイトに対する電子線照射効果を調べた。Fig. 3-11 は新鮮マルテンサイト (1.8 mass%) を113 Kで5.3 時間写真撮影のときにかぎり電子線を照射し、続く5時間 $2 \times 10^{23} \text{ e/m}^2 \text{ s}$ の電子線照射を行ない、その後113 Kで保持したものである。これによれば113 Kの保持で、 c/a は1.080から1.075まで低下した。これは少量ではあるが写真撮影のために当てた電子線照射効果によるものであると考えられ、新鮮マルテンサイトの軸比は単なる低温保持だけでは変化しないことがわかる。それに対し電子線照射を始めると c/a の値は急速に低下し、室温時効したマルテンサイトの場合と同様、約3時間で1.02になった。照射前の $\langle 101 \rangle_{\alpha'}$ 方向の散漫散乱は照射後も同じ $\langle 101 \rangle_{\alpha'}$ 方向の散漫散乱であった。その後の113 K, 12時間の保持では c/a の値と散漫散乱の形状に変化が認められなかった。

以上のことから室温時効を受けたマルテンサイトも新鮮マルテンサイトも、低温保持のみでは何の変化も示さないが、低温で電子線照射を行なうと急速な正方晶軸比の低下を招き、散漫散乱の方向も同じ $[\bar{1}01]_{\alpha'}$ になる点で共通しており、低温電子線効果という点では両者には全く区別がないことがわかった。

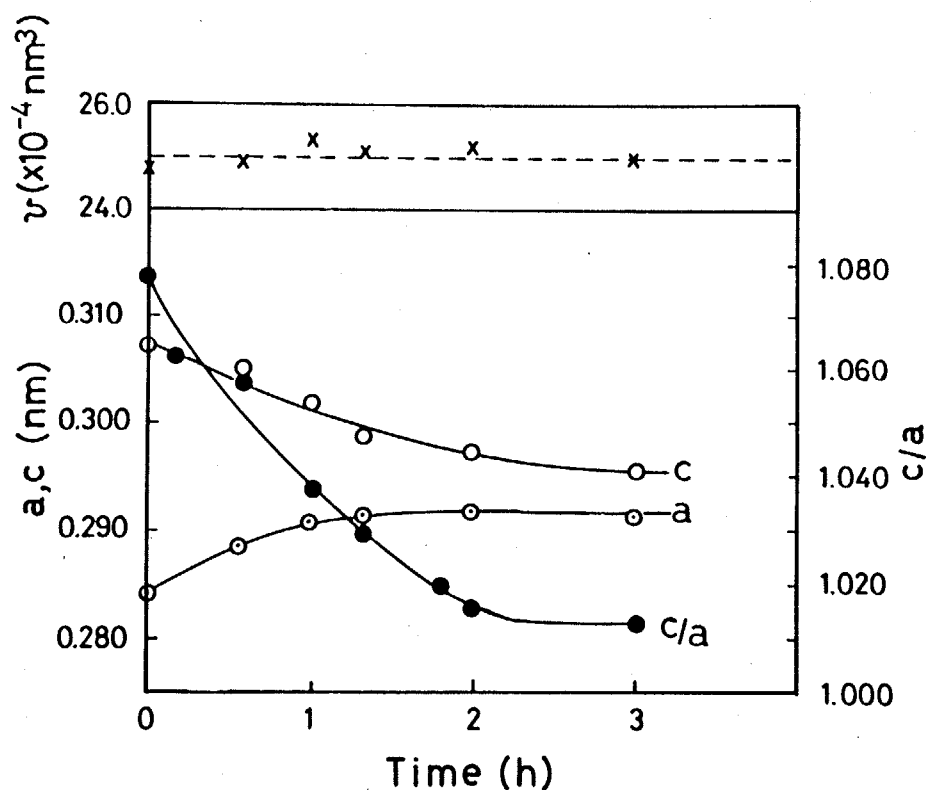


Fig. 3-10. Change in the axial ratio c/a , lattice parameters a and c , and unit cell volume v by 200KV electron irradiation at 113 K. Specimen: 1.8 mass%C tempered at 340 K. Beam // $[010]_{\alpha'}$. The value of a, c and v are normalized to the values at room temperature.

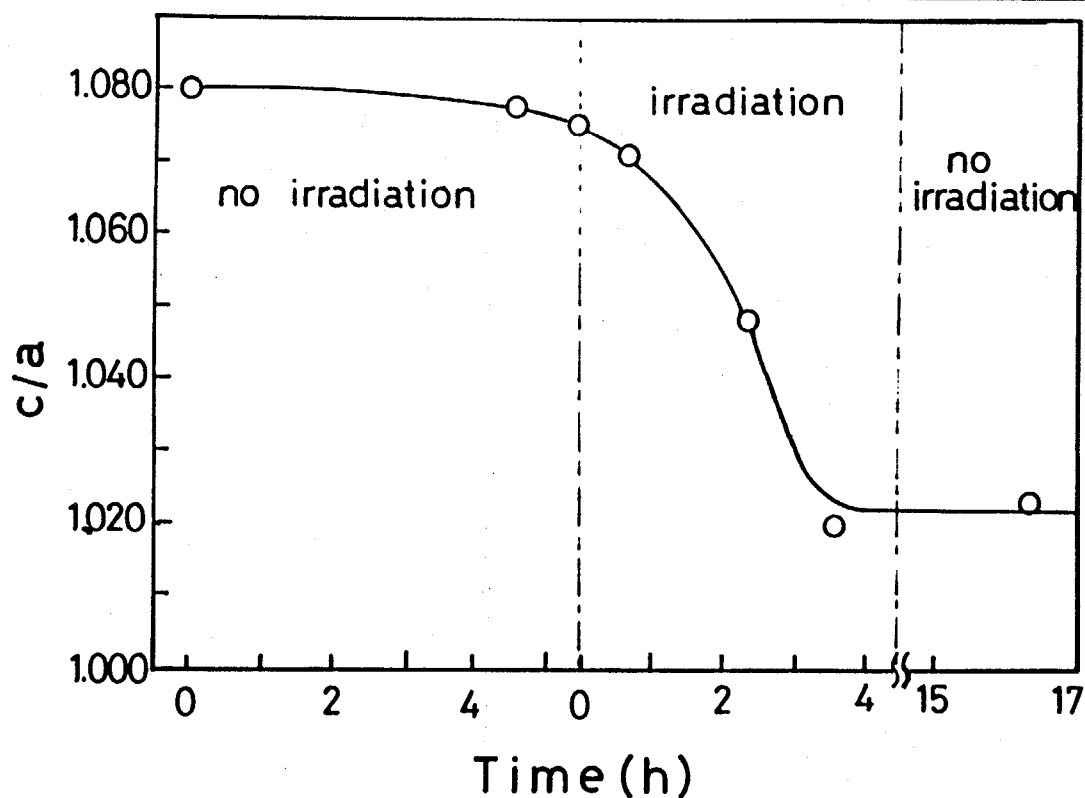


Fig. 3-11. Change in the axial ratio of 1.8 mass%C fresh normal martensite at 113 K with time. 200KV electron irradiation was done along $[010]_{\alpha'}$, with a dose rate of $2 \times 10^{23} \text{ e/m}^2\text{s}$.

また c/a の値が大きい時も小さい時も単なる低温保持では軸比は変化しないことから、113 K という温度は鉄および炭素原子にとってかなり低い温度であり、容易に原子配列を変えられない温度であると結論できる。

3-3-4 低温電子線照射を受けたマルテンサイトの 昇温に伴う回復過程

Fig. 3-12 に低温電子線照射したマルテンサイトの昇温に伴う軸比の変化を温度とともに示す。昇温速度はともに 1 K/min であり、A は Fig. 3-10 と同一の試料、B は新鮮マルテンサイトを電子線照射したものである。両者には 113 K での c/a の値に差が見られるものの昇温過程に起こる軸比の回復過程はほぼ同じである。A, B に共通して 150~170 K までは軸比に変化が認められないが、それより上の温度では c/a の値は次第に増加し始め、220 ないし 270 K で室温の値となった。A では電子線照射前の 1.080 より若干小さめの 1.076 となったが、同一の値に回復したといつてよい。一方 B の方は、マルテンサイト変態直後の 1.067 より少し大きめの 1.071 に回復した。その差は電子線照射されていない新鮮マルテンサイトの c/a が、昇温によって増加した分の大きさの程度とほぼ同一である。また $\langle 101 \rangle_{\alpha'}$ 方向の“すじ状”散漫散乱は、200 K 付近までは変化しないが、240 K 付近から $\langle 102 \rangle_{\alpha'}$ 方向の“つの状”散漫散乱へと移行し、270 K 付近からその先端が強くなり、室温または室温以上では衛星斑点が観察された。

正方晶軸比が回復し始める温度は 150~170 K であり、その温度は 3-2-2 で述べた新鮮マルテンサイトの軸比が増加し始める温度と一致している。このことは注目に値する。また 240 K 付近の $\langle 102 \rangle_{\alpha'}$ 方向“つの状”散漫散乱への移行に関しても、新鮮マルテンサイトと低温電子線照射したマルテンサイトには違いが認められなかった。新鮮マルテンサイトおよび電子線照射を受けたマルテンサイトは、どちらも昇温に伴ってまず正方晶軸比が室温での値になり、その後散漫散乱の形状が変化し、いわゆる室温の状態になることが明らかとなった。このことについては次節の考察のところで詳しく議論する。

以上の実験結果から低温電子線照射効果によって著しく低下した正方晶軸比は、昇温に伴って 150~170 K から徐々に回復し、220 K ないし室温に至ってようやく本来の c/a の値に戻ることが明らかとなった。

3-4 考 察

3-2, 3-3 で得られた実験的事実を整理する。

- ① 170 K 以下でマルテンサイト変態した領域は一般にまだら状、もしくは欠陥が密に入っており、正方晶軸比測定には不向きであった。
- ② 新鮮 normal マルテンサイトの c/a の値は室温での値よりわずかに小さい。
昇温に伴い 150 K 付近から徐々に c/a の値は増加し、室温での値に変化する。
しかし単なる低温保持では軸比は変化しない。

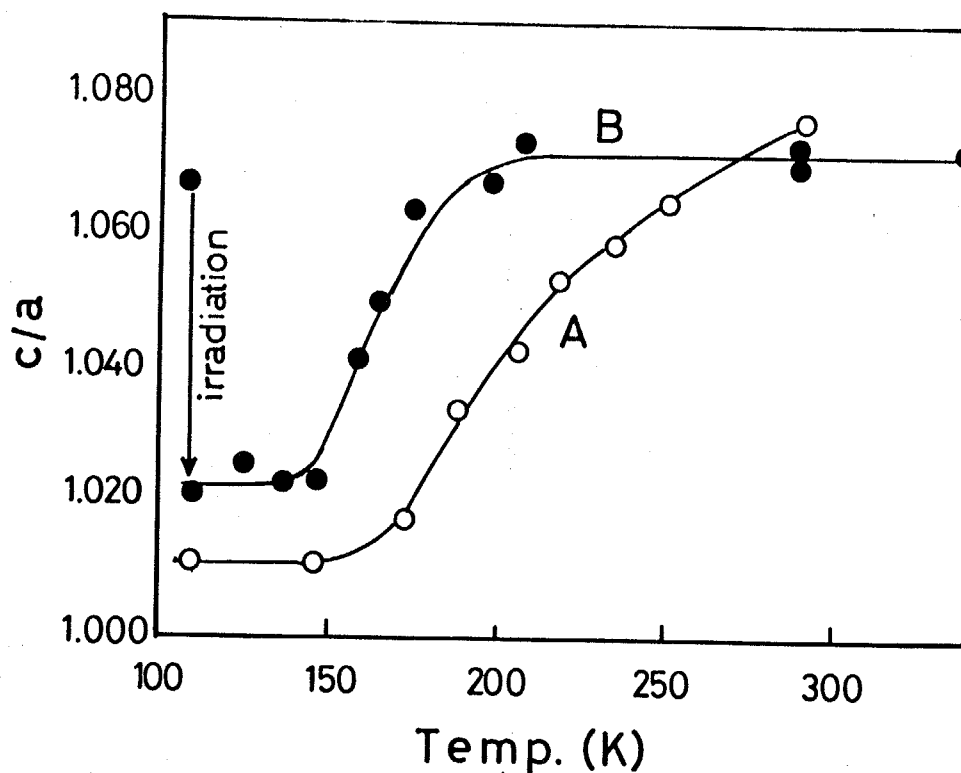


Fig. 3-12. Change in the axial ratio of martensite irradiated at 113 K with temperature rise. Plot A: 1.8 mass%C martensite tempered at 340 K and then irradiated at 113 K. Plot B: 1.6 mass%C fresh normal martensite transformed at 170 K and then irradiated at 113 K.

- ③ 変態直後の新鮮normalマルテンサイトには、ほぼ $\langle 101 \rangle_{\alpha'}$ 方向の“すじ状”散漫散乱が見られるが、それは240 K付近から次第に $\langle 102 \rangle_{\alpha'}$ 方向の“つの状”散漫散乱に移行し、室温もしくは室温以上の温度で $\langle 102 \rangle_{\alpha'}$ 衛星斑点に変化した。
- ④ 新鮮ならびに室温時効したマルテンサイトに、鉄原子のはじき出しを伴わない低温電子線照射効果が見出された。これはマルテンサイトの正方晶軸比 c/a の1からのずれを著しく小さなものにした。低温電子線照射効果によって生じた c/a 値の低下は新鮮マルテンサイトの場合と同様、150 K付近から回復しはじめ、220~270 Kに至ってもとの値にもどった。低温では $\langle 101 \rangle_{\alpha'}$ の“すじ状”散漫散乱は240 K付近から $\langle 102 \rangle_{\alpha'}$ の“つの状”散漫散乱に移行し、室温以上で衛星斑点となった。

これらの結果といくつかの補足実験結果を踏まえ、新鮮マルテンサイトの構造ならびに室温に至る構造変化を考察する。

Lysakら⁽¹⁰⁾は γ (fcc) $\rightarrow \epsilon'$ $\rightarrow \epsilon$ (hcp) $\rightarrow \kappa'$ (bccまたはbct) なる六方晶のhcp 経由でbcc (bct) マルテンサイトが生成するというマルテンサイト生成機構を提案した。この変態プロセスの中で $\gamma \rightarrow \epsilon' \rightarrow \epsilon$ の順で相変態する際、fccの(111)面は一層ごとに“半転位”通過に相当する原子の移動が必要となる。この“半転位”通過の際、fccの八面体位置にあった炭素原子は ϵ 相の四面体位置に移るので結局、fccの八面体位置にいた炭素の半数は四面体位置に移動したことになる。 $\epsilon \rightarrow \kappa'$ に変態する時は各原子面が“逆ずれ”すればよく、そのときには炭素原子の占める位置は変わらないので、結局 κ' マルテンサイトでは炭素原子は四面体、八面体位置を半数ずつ占めることになる。これが新鮮マルテンサイトの正方晶軸比が小さい理由であると、Lysakらは考えた。しかしながらFe-C二元合金を用いた同じLysakの新鮮マルテンサイトの c パラメーター測定の結果では室温での c パラメーターに比べ、わずかな差しか認められなかった。(3-1-2参照) しかもその差の程度は本実験と同様な程度であった(3-2-2参照)。この原因についてLysakらは残留オーステナイトの冷却速度が十分に速くなかったため、マルテンサイト変態後、室温の状態に部分的に分解したものと解釈した。彼らの行なった実験での冷却速度は70 K/minであった。一方、本実験での冷却速度は10 K/minであった。ここで示した実験では、マルテンサイト変態は170 K以下で起こり、この温度では電子線照射したマルテンサイトおよび新鮮マルテンサイトいずれの場合も、昇温過程において正方晶軸比を回復し始めようとする温度であり、ごく短い時間で室温の状態へ部分的に転移するとは考えられない。また実験上の事実として比較的大きなオーステナイト粒の変態する温度はほぼ一定して(150~170K) いるのでLysakらの場合もそれほど高い温度(例えば220 Kといった温度)ではなく、150 K付近の温度でマルテンサイト変態したと思われる。これらの実験事実を考慮すれば、Lysakらの実験結果も本章で示した実験結果も合金元素を含まない高炭素鋼における新鮮マルテンサイトの状態、 c パラメーター、正方晶軸比などの情報を正しく再現していると考えられる。

藤田はLysakらのマルテンサイト変態機構とは逆まわりの経路で正方晶軸比の小さいb c tマルテンサイトが生じる変態機構を提案している。⁽¹¹⁾ すなわち γ の最密面が“逆ずれ”して中間六層積層構造なる状態になり、それに1層おきに“半転位”通過に相当する原子移動が加わるとb c tマルテンサイトになるという。この場合も1層おきの“半転位”通過の際、半数の炭素原子は八面体位置から四面体位置へ移行するので、生成したマルテンサイトの c/a の値は(2-1)式より小さな値となるものである。Mn鋼ではhcpの ϵ マルテンサイトが出現するが、一般の鋼種ではhcp相は存在しないので、藤田の説は炭素鋼などで変態直後に小さな軸比のマルテンサイトが出現すれば有力なものとなる。藤田は彼の説の根拠の一つとして3-2-4に示した衛星斑点の出現をあげ、⁽²³⁾それは中間六層積層構造もしくはその名残であると解釈した。⁽²⁴⁾しかし3-2-4の衛星斑点が出現した領域であってもマルテンサイト変態直後の c/a の値は室温のそれに準じて高く、しかも150 K以下という低温では室温の状態への部分的な移行も考えにくいことから、少なくとも回折像を撮影した視野全部が中間六層積層構造経路でb c tマルテンサイトに変態したとは考えられない。したがって少なくとも鉄-炭素二元系のマルテンサイトについては、マルテンサイト変態機構そのものには軸比を大きく低下させる要因は含まれていないと結論できた。

新鮮マルテンサイトでは室温のものと比べてわずかに c/a の値が小さいことがわかった。これは、一部で最密面の組み変えがうまくいかなかったところがあり、そこでは炭素原子が四面体あるいは他の八面体位置へ移ってしまい、低温であるがゆえにそのまま凍結された結果生じたものであると考えられる。別の表現をすれば、基本的には従来の考え方……最密面である $(111)_\gamma$ の $[11\bar{2}]_\gamma$ のせん断による変態……でよいが、変態に伴う体積変化緩和過程などで一部最密面の“せん断”に不都合が生じると、そこでは八面体cサイト以外の位置を偶発的に炭素原子が占める可能性があるというものである。最密面の不都合として3-2-4に述べた $[101]_\alpha$ 方向の不安定な変調構造や $\{101\}_\alpha$ 型の面欠陥(Fig. 3-3(c))が挙げられる。

低温電子線照射における正方晶軸比 c/a の低下は鉄原子に対してではなく、原子量の小さい炭素原子に対する照射効果である。それは通常の占有炭素位置である八面体c位置から他の八面体位置などへ、電子が炭素原子をはじき出すことにより生じると考えられる。そのとき炭素原子は特定な場所を選んで移動するわけではない。つまり電子線照射はZenerの規則化^(27,30)を破壊し、マルテンサイトの正方晶軸比を低下させる。このことは、結晶内部に応力を発生させる。この応力の大部分は試料内部に多数存在する $\{101\}_\alpha$ 面すべりによって緩和されるが、照射領域のまわりの領域の拘束と釣り合ったところでそのすべりは終了する。したがって正方晶軸比は1に近づくが、それよりやや大きな c/a 値のところで一定値となる。

本章で示した低温電子線照射実験を行なった領域は試料端からいくらか内部に入っている。したがって電子線照射による正方晶軸比の低下が生み出した応力は $\{101\}_\alpha$ 面

すべりによって緩和されるが、その後昇温されZenerの規則化が可能な温度域になって軸比が回復し始めると、今度は同じすべり系を逆に働かせて、軸比が大きくなったことによる応力を解消しようとする。試料内部では電子線照射領域以外の領域の拘束もあり、低温電子線照射後の昇温過程で正方晶軸比は照射前の値とほぼ同じ値まで回復する。しかし試料端ではその様子が若干ちがう。低温電子線照射に寄って軸比が低下するのは同じであるが、試料端ではその応力緩和過程が少し異なる。試料内部では照射領域外からの拘束があるが試料端でのそれはきわめて小さい。Fig. 3-13に室温時効した試料の試料端を低温電子線照射したときの結果を示す。はじめ(a)のような回折像を示していて、低温電子線照射によって(b)に示す軸比が1に近く、しかもほぼ $[101]$ 方向の散漫散乱になることまではすでに述べた通りである。このような領域を昇温させていくと、今度は正方晶軸比増大に伴うすべり変形が始まった。そのため試料内部には(c)に見られるような非常に細かいすべり線が多数観察された。このすべり線は低温電子線照射前には観察されなかったもので、軸比の減少・増大に伴って発生したものである。(d)は室温まで温度の上がった(a), (b), (c)と同じ領域の回折像である。回折斑点は鋭くなく、通常のマルテンサイトに見られる衛星斑点も認められない。さらに矢印で示したように回折斑点が分離して観察され、一つは $002_{\alpha'}$ 、一つは $020_{\alpha'}$ として指数付けできるものであった。つまり内部ではもとと同一の方位にほぼ同じ軸比を持って回復したのに対し、試料端では外部の拘束が少ないため、すべり変形が起こりやすく、c軸方向の違う複数の方位が出現したことを意味する。

$[010]_{\alpha'}$ 方向以外の $[110]_{\alpha'}$ 方向から低温電子線照射したときも、これと類似の現象が起こった。つまり照射前c軸であった方向は照射によりa軸またはb軸になってしまい、その後昇温してもcとa軸は入れ変わったままであった。

このように低温電子線照射は炭素鋼マルテンサイトのZenerの規則化を破壊するが、照射前、炭素原子が存在していた八面体c位置からの行き先は周囲の環境によって左右され、照射効果は炭素原子を特定な格子間位置へ導くものではないことが明らかとなった。それゆえ照射後の昇温過程では、必ずしももとの状態を回復するわけではないことがわかった。

新鮮マルテンサイトで観察される弱い $\langle 101 \rangle_{\alpha'}$ 方向の散漫散乱は、八面体c位置を占める炭素原子1個のまわりの鉄原子のひずみ場を反映しているものと考えられる。また、低温電子線照射効果によって生じる $\langle 101 \rangle_{\alpha'}$ 散漫散乱も、おもに八面体位置を占めていると予想される1個の炭素原子のまわりの鉄原子のひずみ場を反映していると考えられ、基本的に新鮮マルテンサイトの散漫散乱と同じものであると理解できる。

次に昇温過程に生じる構造変化について考える。160 K付近から新鮮及び低温照射を受けたマルテンサイトともその正方晶軸比は増加し始める。この現象は次のように考えられる。150~170 K付近から一部八面体位置以外にいた炭素原子は本来占めるべき

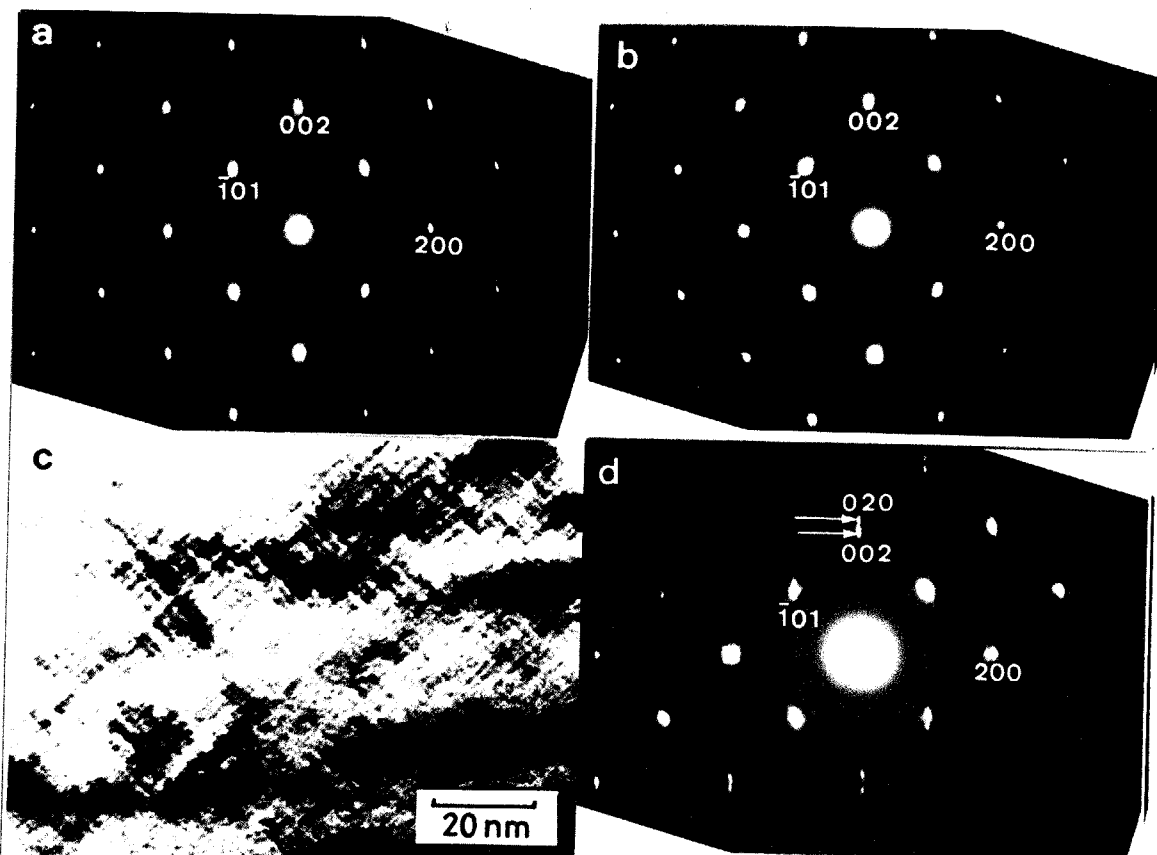


Fig. 3-13. Change of electron diffraction patterns before and after electron irradiation at 113 K for the tempered martensite at the edge of specimen.

(a) Tempered at 340 K. Satellite spots are clearly observed.

(b) Taken at 113 K. Axial ratio becomes lower because of irradiation.

(c) Taken at 220 K. Many slip lines are observed.

(d) Taken at 290 K. Two kind of diffraction patterns are overlapped.

八面体c位置に移動し始める。別の表現をすればこの付近の温度域から炭素原子は少しずつ動くことができるようになり、Zenerの規則化の完成に向かう。160 Kという正方晶軸比が回復し始める温度はX線を用いたFe-Mn-C鋼の実験でもほぼ同一であった。⁽³⁾

この点においても本研究はLysakらの研究結果と一致している。しかしながら正方晶軸比が回復しても散漫散乱の形態には変化が認められなかったことから、1つの炭素原子のまわりの環境は変化していないと予想され、クラスター化などの微細構造変化などは起きていないと考えられる。炭素原子間の短範囲規則化…すなわち炭素原子クラスターの形成…は240 K付近から起こり始める。そして270 K付近で炭素原子クラスターの形成はほぼ完成する。炭素原子クラスター形成は $\langle 101 \rangle_{\alpha'}$ 散漫散乱が $\langle 102 \rangle_{\alpha'}$ にかわることによって理解できる。すなわち炭素原子1個のまわりの歪場よりも歪双極子が pairを作って2つ並んだ方が、歪場は横に大きくなり、相対的にへん平な歪場になるため、散漫散乱の方向は $\langle 101 \rangle_{\alpha'}$ から $\langle 102 \rangle_{\alpha'}$ 方向にかわり、また歪場の領域が大きくなるため “すじ状” から “つの状” に変わるとすれば散漫散乱の形態変化は理解できる。炭素原子クラスターから変調構造への移行は豊島の学位論文⁽³¹⁾にまとめられており、変調構造については次章でもふれる。

X線、メスバウアー効果、電気抵抗変化などで調べられてきたマルテンサイト変態直後から室温に至る構造変化を考えるうえで保留になっていた問題点、すなわち新鮮マルテンサイトの正方晶軸比あるいは室温にいたる変化が何K付近から起こり、それは何に起因する構造変化であるのか（四面体位置から八面体位置への移行なのか、それともクラスター化なのか等）に対し、軸比変化と散漫散乱形態の変化の両者を追跡することによって、その答えを示すことができた。それは、

- ④ 基本的にはマルテンサイト生成直後においても炭素原子は八面体位置を占める。
- ⑤ 160 K付近から炭素原子は動き始め、それに伴いZenerの規則化の完成に向かう。
- ⑥ 240 K付近から炭素原子クラスターの形成が起こり始める。

である。焼戻し予備段階といわれる段階のうちで、室温以下でもすでに⑤と⑥の2つの過程が終了していると結論できる。焼戻し予備段階を「偶発的に侵入した八面体c位置以外の炭素原子が八面体c位置に移行する」ところから始まると考えれば150～170 Kから、「炭素原子クラスター形成」からとすれば240 Kから始まるといえる。

Roytburd-Khachaturyanの O_x , O_y , O_z 熱平衡説^(12,13)はFe-Mn-Cのような正方晶軸比の低いものの存在から、Fe-Al-Cのように以上に高い正方晶軸比を示すものまで、統一的に解釈できる点で魅力的ではあるが、内部摩擦測定から求められる炭素原子1個当たりの歪双極子の値が非常に大きな値になることや、 $(011)_{\alpha'}$ 双晶およびそれをはさんでc軸とa軸が入れ変わることが頻繁に起こる必要があるにもかかわらず、実験的に確かめられておらず、未解決問題の多いモデルといえよう。※

蛇足ではあるがFe-Al-CやFe-Ni-Cなどで正方晶軸比が異常に高く⁽⁶⁻⁸⁾、Fe-Mn-C, Fe-Re-Cなどの鋼種ではc/aの値は低く⁽³⁻⁵⁾、Fe-Cでは室温のそれとあまり変わらないという事実⁽¹⁸⁾に対する考えを述べる。これはすべて実験事実に基づいたものではなく、実験上得た印象も含めて記述してある点を注意して頂きたい。Fig. 2-2に示すように炭素鋼マルテンサイトには大別して2種類の組織がある。変態に伴う補足変形は一方は $\{112\}_{\alpha'}$ 双晶、他方は $\{101\}_{\alpha'}$ のすべりである。3-2-1に示したように $\{101\}_{\alpha'}$ のすべりがうまく働いていない領域ではその回折像は伸びており、正方晶軸比の測定も難しい。しかしそのような領域で敢えて軸比を測定するとやや高い軸比を示すように思える。つまり $\{112\}_{\alpha'}$ 双晶のところでは(2-1)式から予想される値よりも大きめの正方晶軸比を示すと考えられる。Fig. 2-2(a)では回折像は大きくのび、双晶欠陥の密度も高い。したがってそのような欠陥の多い領域では、fccからbctへ変態する過程の途中で原子の動きが凍結された可能性が高く、fccが $c/a = \sqrt{2}$ であることも考慮すれば高い正方晶軸

※ マルテンサイトの中に $\{101\}_{\alpha'}$ 双晶が入ってc軸とa軸が入れ変わっている領域は存在する。しかしその双晶の幅がどんなに薄くとも、超電顕で観察すればc軸とa軸を区別できた。しかし通常のマルテンサイトではc軸とa軸とは明確に区別でき、きわめて薄い $(011)_{\alpha'}$ 双晶を挟んだ2つのドメインからなっているようには観察されなかった。

比を示す可能性は十分あるといえる。

梶原⁽³²⁾もこの考えにかなり近い。彼らの意見はつぎのようである。Fe-Ni-Cのような軸比の高い鋼種では、その組織はプレート状で、内部に多数の双晶がある。一方Fe-Mn-Cのように小さな軸比を示すものはレンズ状の組織を示し、内部には多数の転位が存在するという。レンズ状マルテンサイト生成の時、導入される多数の転位によって八面体c位置に入るべき炭素原子が変態中に他の格子間位置にはじき出されたため、そのような鋼種では小さい正方晶軸比を示すと考えた。軸比の高い方については炭素原子1個のdipole strainが大きいと解釈している。炭素原子1個当たりdipole strainが大きいと考えることには賛成できないが、組織と c/a の関係を重視することでは、本節で示した意見と類似しているといえる。

Fe-Ni-CやFe-Al-Cの組織はおそらくFig. 2-2(a)のような双晶が密に入ったものであると考えられる。多数の双晶欠陥は、とりうる最低の自由エネルギー状態に達する以前の状態で凍結されたことを示しており、そこでは(2-1)式で与えられる状態からずれ高い正方晶軸比を示すと考えられる。室温付近まで昇温されると徐々に中途半端な状態が解消され、(2-1)式の値に近づくと考えれば、Bain流の変態機構を崩さず新鮮マルテンサイトの正方晶軸比異常を説明できる。これらは M_s 点や合金元素の種類や濃度によってオーステナイトがどのように強化されたかによっても左右される。たとえばNi鋼ではオーステナイトが強化され、 γ 中で転位は動きにくくなり、 M_s 点もさがる。そのため補足変形を双晶で補った結果、最終状態に達せず高い軸比を示すようになったと考えらる。一方焼き入れ性を増すMn, Crなどを添加した鋼種では $\{101\}_\alpha$ のすべりを働かせてマルテンサイト変態するので、正規の値、もしくは偶発的なはじきだしの程度に応じてやや小さめの正方晶軸比となると予想できる。

このように新鮮マルテンサイトの正方晶軸比ならびにマルテンサイト変態機構を論じる時、どのような組織のマルテンサイトについて考えたのか明確に示すことも必要不可欠なこととなる。

参 考 文 献

- (1) 西山 善次：マルテンサイト変態（基礎編），丸善，（1971）
- (2) G.V. Kurjumov, L.M. Utevskiy and R.Y. Entin :
鉄鋼の相変態，江南 和幸 訳，アグネ技術センター，（1983）.
- (3) L.I. Lysak and Ya.N. Vovk : Fiz. Metall. Metalloved., 19 (1965) 699.
20 (1965) 540, 31 (1971) 646,
L.I. Lysak, Ya. N. Vovk and Yu.M. Polishchuk : Fiz. Metall. Metalloved.,
23 (1967) 898.
- (4) L.I. Lysak and L.R. Andruchuk : Fiz. Met. Metalloved., 28 (1969) 348.
- (5) L.I. Lysak, S.P. Kondratjev and Yu.M. Polishchuk :
Fiz. Metal. Metalloved, 36 (1973) 546.
- (6) M. Watanabe and C.M. Wayman : Scripta met., 5 (1971) 109.
- (7) A.G. Drachinskaya, L.I. Lysak and N.A. Storchak : Fiz. Metal. Metalloved.,
47 (1979) 319.
- (8) G.V. Kurjumov, L.K. Mihaylova and A.G. Khachaturyan :
Dok. Akad. Nauk CCCP, 215 (1974) 57.
- (9) E.C. Bain : Trans. AIME, 70 (1924) 25.
- (10) L.I. Lysak : Metallofizika, 27 (1970) 40.
L.I. Lysak and B.J. Nicolin : Fiz. Metal. Metalloved., 22 (1965) 730.
- (11) F.E. Fujita : Met. Trans., 8A (1977) 1727.
- (12) G.V. Kurjumov and A.G. Khachaturyan : Acta Met., 23 (1975) 1077.
- (13) A.L. Roytburd and A.G. Khachaturyan : Fiz. Metal. Metalloved.,
30 (1970) 1189.
- (14) P.C. Chen and P.G. Winchell : Metall. Trans. A, 11A (1980) 1333.
- (15) P.G. Winchell and M. Cohen : Trans. AIME, 55 (1962) 347.
- (16) F.E. Fujita, T. Moriya and H. Ino : Proceedings ICSTIS,
Suppl. Trans. ISIJ, 11 (1971) 1273.
- (17) 井野 博満，伊藤 経教，那須 三郎，U. Gonser : 日本金属学会誌，
44 (1980) 1171.
H. Ino, T. Ito, S. Nasu and U. gonser : Acta Met., 30 (1982) 9.
- (18) L.I. Lysak and Ya.N. Vovk : Fiz. Metal. Metalloved., 31 (1971) 646.
- (19) 藤田 英一 : 日本金属学会誌， 39 (1975) 1082.

- (20) G.V. Kurjumov and M.P. Usikov and A.V. Suyazov : Dok. Akad. Nauk CCCP, 195 (1970) 593.
- (21) V.I. Izotov and L.M. Utevskiy : Fiz. Metal. Metalloved., 26 (1968) 973.
- (22) M. Kusunoki and S. Nagakura : J. Appl. Cryst., 14 (1981) 329.
- (23) R. Oshima and C.M. wayman : Scripta Met. 8 (1974) 223,
R. Oshima H. Azuma and F.E. Fujita : Scripta met., 10 (1976) 1011.
- (24) 藤田 英一 : 日本金属学会報, 1 3 (1974) 713.
- (25) V.K. Kritskaya, and V.A. Il'yina : Dok. Akad. Nauk CCCP, 185 (1969) 1273.
- (26) V.K. Kritskaya, V.A. Il'yina and L.N. Bystrov : Dok. Akad. Nauk CCCP, 186 (1969) 89.
- (27) V.K. Kritskaya and A.V. Narkhov : Fiz. Metal. Metalloved., 29 (1970) 1293.
- (28) 竹山 太郎, 高橋 平七郎 : 日本金属学会誌, 3 8 (1974) 138.
- (29) C. Zener : Trans. AIME, 167 (1946) 550, Phys. Rev., 74 (1948) 639.
- (30) 里 洋 : 日本金属学会報, 1 7 (1953) 601.
- (31) 豊島 美智子 : 東京工業大学博士論文 (1980) .
- (32) 梶原 節夫, 菊池 武正児 : 日本金属学会講演概要 (1984年・10月) 552, (1985年4月) 42.

第4章

焼戻し予備段階に生じる構造及び 第一段階に至る構造変化

4-1 緒 言

本章では炭素鋼の焼戻し過程のうち、室温から焼戻し第一段階の温度に起こる構造変化を取り扱う。まず最初に室温以上の焼戻し予備段階に、どのような現象が起きていると予想され、どのようにして確かめられたか、また第一段階では何が起きているのか、従来の研究を総括し、次に何が問題点として残されており、ここでは何について研究したものであるか、研究の主題を明確にする。

4-1-1 焼戻し予備ならびに第一段階に関する従来の研究

前章でも述べたが焼戻し予備段階ではマルテンサイト中には析出物は現れていない。しかし第1章の比熱曲線に示したように、室温付近ではすでにちいさな“へこみ”ができており、発熱を伴う構造変化が起きていることを示している。WinchellとCohen⁽¹⁾も電気抵抗変化測定で、炭素原子移動に起因する内部構造変化が起きていることを示した。西山ら⁽²⁾は焼入れままの鋼では101と110反射の回折線がよく分離できるのに、時効とともにだんだんぼやけ、2つの回折線が幅広い1つのバンドのように観察されることを示した。メスバウアー効果を利用した研究でもいわゆる新鮮マルテンサイトと室温時効したものではスペクトルに変化が現れ、これもある種の構造変化が起きていることを示した。このように何かが起こっているのは間違いない事実であった。その現象を初めて明確な形にして示したのがIzotovとUtevskiy⁽³⁾である。彼らは電子線回折を用い1.6 mass% Cの炭素鋼マルテンサイトの単結晶回折図形を得た。それには各基本格子点のまわりに4つの“つの状”散漫散乱が写されていた。彼らはそれを板状クラスターの生成によるものと解釈した。これに対しKhachaturyanは炭素原子の弾性的相互作用に基づく短範囲規則配列の結果として説明した。⁽⁴⁾弘津は炭素原子の侵入に伴う鉄原子の変位が散漫散乱に大きく寄与していると考え、短範囲規則度パラメーターを求め、強度分布を説明した。⁽⁵⁾また散漫散乱強度分布のフーリエ変換によりクラスターの形状を推定した。⁽⁵⁾豊島は⁽⁶⁾電子線回折法により、予備段階に生じる回折像の特徴を次のように分類した。

- ① 各基本回折斑点のまわりの“つの状”散漫散乱の出現
- ② 各基本斑点のまわりの衛星反射の出現
- ③ c軸方向に分裂した長周期規則格子斑点の出現

の3つである。豊島は⁽⁷⁾変調構造に対しクラスターがほぼ周期的に配列しているものと考え、衛星斑点間の相対強度測定より $[010]_{\alpha}$ 方向投影の変調構造鉄原子変位モデルを提案した。また村一森⁽⁸⁾の連続弾性体理論を用いて変調方向についても計算を行ない、実際の変調方向との比較を行なった。分裂した規則格子反射の出現についても格子間原子の空孔が長周期規則化したものであると考え、その構造モデルを示した。⁽⁹⁾

焼戻し第一段階では準安定炭化鉄が出現し、母相は $c/a=1.01$ 程度の低炭素マルテンサイトになる。準安定炭化鉄の構造を最初に決定したのはJackである。⁽¹⁰⁾

析出物が六方晶であったので ϵ -炭化鉄と名付け、方位関係としてJackの関係を導入した。それは、

$$\begin{aligned} (101)_{\epsilon} // (101)_{\alpha''} \\ (001)_{\epsilon} // (011)_{\alpha''} \quad \dots\dots (4-1) \end{aligned}$$

である。これはまた

$$\begin{aligned} (001)_{\epsilon} // (011)_{\alpha''} \\ (100)_{\epsilon} // (211)_{\alpha''} \quad \dots\dots (4-1') \end{aligned}$$

のようにも書ける。

炭素鋼マルテンサイトの焼戻し過程では一般的に、析出物が微細でかついくつかのバリエーションが発生するので、その構造解析は難しいといえる。弘津は微細な析出物の構造決定に電子線回折法を用い、焼戻し第一段階に析出する炭化鉄は六方晶ではなく、それがわずかにひずんだ斜方晶の η - Fe_2C であるとした⁽¹¹⁾。この結果は他に清水・岡本⁽¹²⁾によっても確認されている。またNi鋼やMn鋼でも η -炭化鉄が析出すると報告されている^(13,14)。 ϵ -炭化鉄（結晶学的には η -炭化鉄）析出過程の速度論および活性化エネルギー等について、いくつかの研究者により研究が行なわれている。しかしその過程における構造変化が明確になっていないため、反応式におけるいくつかの不明確なパラメーターがあったり、それから求められた活性化エネルギーが何を意味しているのか不明確なままとなっている。

4-1-2 第4章の目的

前節で述べたように炭素鋼の焼戻し予備段階で生じる構造については豊島（楠）により詳細に調べられている。彼女らの提案した変調構造原子変位モデルは、主に衛星斑点の相対強度測定によって得られたものであるため、必ずしも変調構造（特に3次元の原子配列）を的確に示しているとは限らない。本章ではまず焼戻し予備段階に見られる変調構造を超電顕を用いて観察した結果について述べる。この研究は超電顕ならではの仕事である。なぜなら超電顕は他に類をみない伝達関数の広い“すそ野”を持つので、2 Å程度の面間隔を持つ最近接の回折斑点のまわりの衛星斑点も結像に参加させることができるからである。また鋼の変調構造は鉄原子が平均原子位置からずれていることが大きな役割を果たしているので、伝達関数の広い“すそ野”は実際の構造を捕らえるのに好都合である。超電顕を用いた鋼の変調構造の高分解能電顕像には、いくつかの特徴的観察事実が認められた。この特徴を満たすように楠の変調構造原子変位モデルを修正し、かつ電子線回折における動力学的効果を考慮した計算機シミュレーションにより、電子線入射方向に沿ったクラスター分布状態について議論した。以上の作業により焼戻し予備段階に生じる変調構造に対してかなり明確な構造モデルを示すことができた。

焼戻し第一段階のマルテンサイトの組織、すなわち η -炭化鉄が低炭素マルテンサイト α' 中に析出している状態の高分解能電顕像を超電顕を用いて撮影した。また変調構

造が崩れ始めている状態の高分解能電顕像の撮影も行なった。この3者には大きな共通点があり、しかも変調構造が崩れ始めている状態は、まさに η -Fe₂Cのエンプリオともいふべき状態であった。これにより炭素鋼焼戻し予備段階と第一段階を1つの析出過程として連続的に捕らえることができた。以上の結果を本章で述べる。

4-2 鋼の変調構造

本節は1.45 mass% C (6.4 at% C) のマルテンサイトを340 K, 30分時効した試料についての観察である。(2-1)式に従えば、平均構造は $a=2.847$, $c=3.034$ (Å) のb c tである。

4-2-1 観察結果

Fig. 4-1は鋼の変調構造形成を示す電子線回折図形である。電子線入射方向は

$[010]_{\alpha'}$ 方向である。衛星斑点は各基本反射のまわりに明瞭に観察されるが二次、三次の衛星斑点は観察されない。この衛星斑点は基本反射点からほぼ $[305]_{\alpha'}$ と $[\bar{3}05]_{\alpha'}$ 方向に存在し、この試料の場合、その間隔は $\frac{1}{9.5}$ (Å⁻¹)であった。衛星斑点は多少楕円になっており、弱い散漫散乱を伴っている。Fig. 4-2はやや厚い試料のところで図中円内の回折波を対物絞りに入れて撮映した電顕像である。回折像と呼応して約8.5 Åの周期で白いバンドが2つの方向に走っているのが観察される。この白いバンドは一様ではなく、“ぶち”状になって観察される。楠の研究によれば、これは炭素原子クラスターの像である⁽⁷⁾。

Fig. 4-3は100 Å以下の厚みと推定される領域を $[010]_{\alpha'}$ 方向から撮影した高分解能電顕像であり、Fig. 4-4(a)はその一部を拡大したものである。Fig. 4-2と比較してFig. 4-3では白いバンドが一方にしか走っていないことに気づく。後に示す計算機シミュレーション像との対応からFig. 4-3, 4-4(a)中の黒い点は $[010]_{\alpha'}$ 方向に沿った鉄原子位置に相当することがわかった。Fig. 4-4添付の光回折像は300 Å相当領域の対応するネガから得たものである。光回折像は1.067の正方晶軸比を示し、対応する領域の電

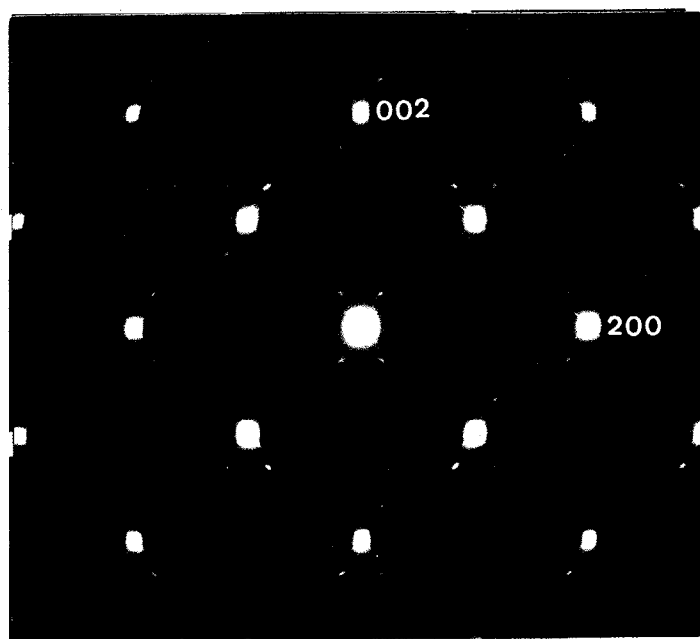


Fig. 4-1. $[010]_{\alpha'}$ electron diffraction pattern of a 1.6 mass % martensite foil tempered at 340 K for 30 min.



Fig. 4-2. $[010]_{\alpha}$, high resolution electron micrograph of a thicker part of specimen. White bands due to modulated structure are observed in two directions. Objective aperture size is indicated in the attached diffraction pattern.

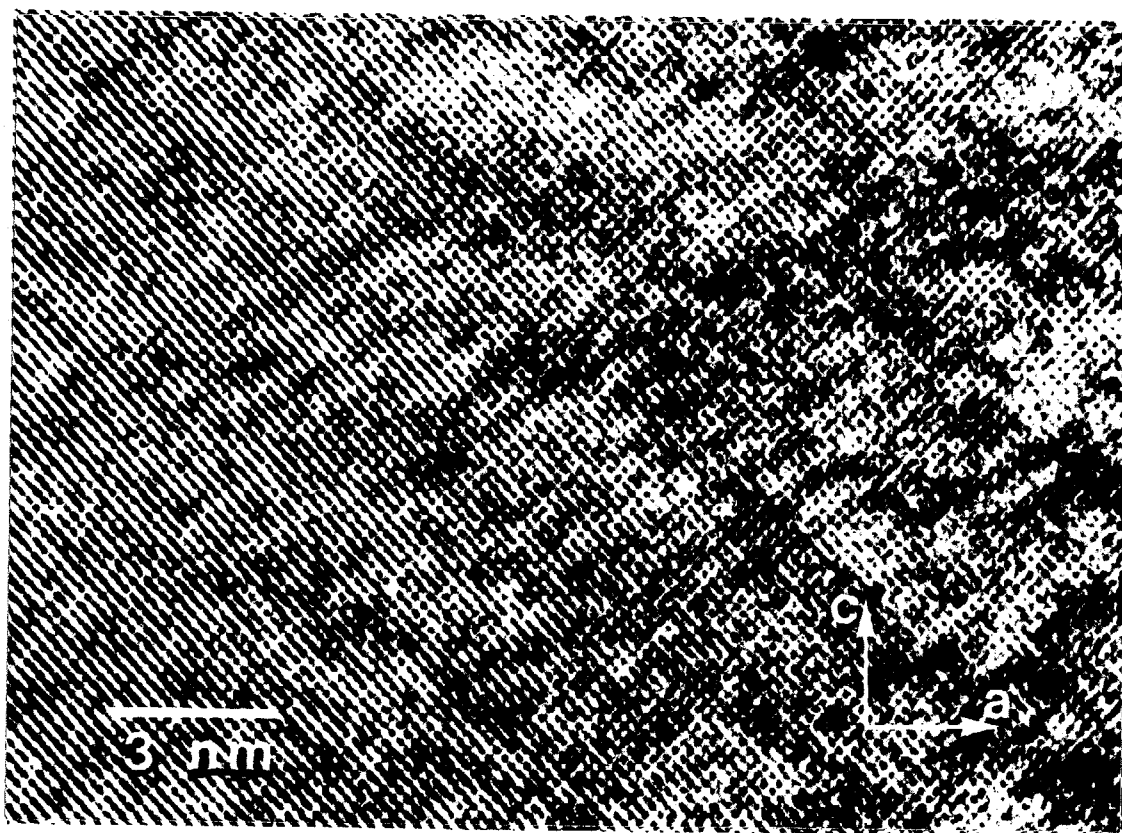


Fig. 4-3. $[010]_{\alpha}$, structure image of martensite forming modulated structure obtained from thin part. White bands are observed in one direction only. Black dots represent the image of $[010]_{\alpha}$ iron atom rows.



Fig. 4-4. (a) Enlarged image of Fig. 4-3. Arrangement of black dots are clearly observed. (b) Optical diffractogram of the negative film corresponding to the area of (a).

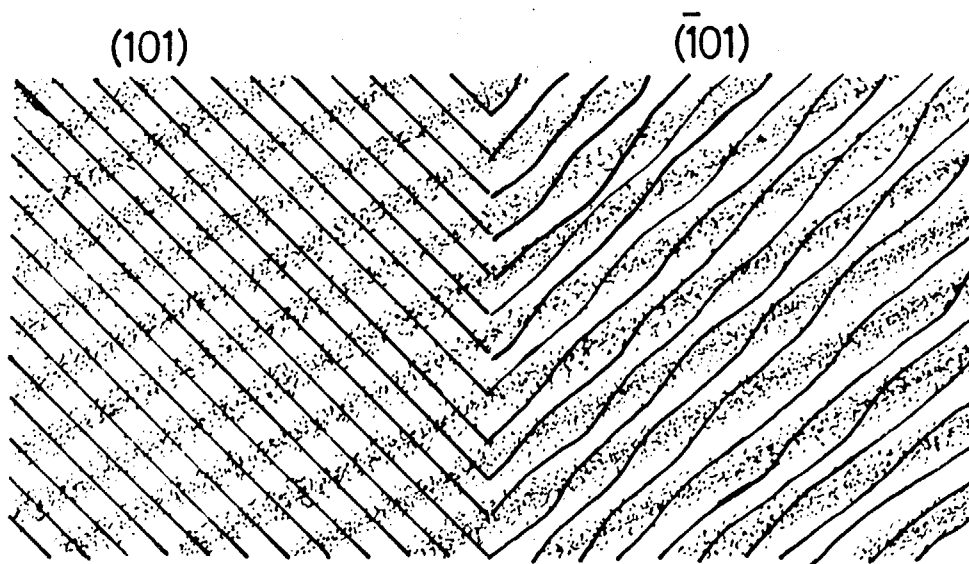


Fig. 4-5. Schematic illustration of $(101)_{\alpha'}$ and $(\bar{1}01)_{\alpha'}$ lattice planes against the bands of modulation.

子線回折図形から得られる値と一致した。光回折図形上の衛星斑点も出現すべき位置にあるので、Fig. 4-3,4は変調構造を示す原子配列をかなりの的確に再現していると考えられる。Fig. 4-3,4から以下に示す特徴的観察事実が認められた。

- (i) 黒い点の配列は局所的にb c t配列からずれているが、平均的にはb c tといてよく、a軸とc軸が頻繁に入れ換わるようなことはない。
- (ii) 白いバンドはほぼ $[503]_{\alpha'}$ 方向に約8.5 Å間隔で走っているが、Fig. 4-4添付の光回折像には $[305]_{\alpha'}^*$ および $[\bar{3}05]_{\alpha'}^*$ の2方向に衛星斑点が観察される。この事実は $[010]_{\alpha'}$ 投影構造に対し、 $[305]_{\alpha'}$ および $[\bar{3}05]_{\alpha'}$ 方向の2方向に変調が起こっていることを示している。しかしながら原点のまわりの衛星斑点は $[\bar{3}05]_{\alpha'}^*$ の一方方向にしか見えないといてよい。
- (iii) 変調構造を示す白いバンドと大きな角度で交わる $(\bar{1}01)_{\alpha'}$ 格子面はかなり直線的であるが、一方の小さな角度で交わる $(101)_{\alpha'}$ 格子面はまっすぐではなく、うねっている。この様子をFig. 4-5に模式的に示す。このことは $(101)_{\alpha'}$ 格子面が場所によらず鮮明に分離されているが、 $(\bar{1}01)_{\alpha'}$ 格子面は場所により違った鮮明度を示すことにも対応する。
- (iv) 黒い点列は多少なりとも丸いというよりは $[\bar{1}01]_{\alpha'}$ や $[\bar{1}03]_{\alpha'}$ 方向に伸びているように見える。このことは $[010]_{\alpha'}$ 方向に沿って鉄原子が一直線に並んでいるのではなく、この方向にもうねって存在していることを示す。

4-2-2 変調構造に対するクラスターモデルと変調構造原子変位モデル

炭素原子の散乱能は鉄原子の $\frac{1}{4}$ であり、総量も6.4 at%しかないので、回折強度に及ぼす炭素原子の寄与は全体の1.5%にしかすぎない。したがって衛星斑点の出現は鉄原子の平均原子位置からのずれによって、回折強度の主な部分がまかなわれている。前節で示した像も、変位型の変調構造であることを支持する。

さて、楠ら⁽⁷⁾は変調構造に対しクラスターモデルを提案し、衛星斑点間の相対強度測定により、鉄原子の変位量を見積もった。クラスターモデルは平均構造からのずれが大きな領域……クラスター……がある方向から見れば秩序低く、ある方向から見れば秩序高く配列して $[010]_{\alpha'}$ 投影には炭素原子濃度の高い面ができていているというものである。その様子をFig. 4-6に示す。この投影構造に対し、楠らはFig. 4-7に示す鉄原子の平均位置からのずれを含む原子変位モデルを提案した。変調構造を形成している状態では炭素原子の侵入により生じた平均原子位置からのずれの大きな領域、すなわち炭素原子クラスターは母相の中に適度に分散していると考えられる。 $[010]_{\alpha'}$ 方向から得た回折図形には $[305]_{\alpha'}$ および $[\bar{3}05]_{\alpha'}$ 方向の衛星斑点が観察されることから、 $[010]_{\alpha'}$ 投影構造にはクラスターの密度の高いところと低いところがあると考えるのは間違っていないと考えられる。つまりほぼ平均のb c t配列をしている領域の中に平均位置からの変位量の大きな領域であるクラスターがある程度の規則性をもって分散しているが、 $[010]_{\alpha'}$ 方向から見

ると、クラスターがかなり周期的に存在している状態が変調構造の状態であろう。

今、 $[010]_{\alpha'}$ 方向に沿って変調構造を眺めた時、Fig. 4-8(a)をFig. 4-8(b)のように $(n-1)$ 層の平均bct構造と1層の大きな原子変位を含んだ層に理想化して考えることができれば、この大きな原子変位を含む層（簡単のため、変位層と呼ぶ）は変調構造を $[010]_{\alpha'}$ 方向から見た時の特徴を満足するものとなろう。変調構造原子変位モデルは3次元的な原子配列を $(n-1)$ 層の平均bct構造の層と、1層の変位層にわけたときの1層の変位層の原子配列モデルである。したがって $n-1=0$ ならば原子変位モデルは投影構造モデルとなるが、一般には投影構造の原子配列モデルとはならない。変調構造原子変位モデルは衛星斑点の相対強度より決定したものであるから、いわゆる基本格子反射については何の情報も持たない。したがってどれくらいの平均bct構造の中に変位層が存在していたか決定するすべを持たなかったといえる。このクラスターモデルをFig. 4-8(b)のように理想化することの問題点については、本章の考察でもう一度つつこんで議論する。

楠らの提案したクラスターモデルはFig. 4-3,4の電顕像の特徴をかなりよく満たしたが、特徴の(ii)などを満足しない。そこで楠らの原子変位モデルの変位量やその方向をほとんど変えないようにしてモデルの改良を行なった。電顕像中の白いバンドの間隔や方向は必ずしも一定していないので、変調構造に対して唯一のモデルを決定することはできないし、意味もない。しかし先に示した特徴的観察事実を満足するいくつかの原子変位モデルを組み立てることができた。

変位層はクラスター部を圧縮した層であるから、2次元のモデルを考えればよい。2つの変調方向の存在を考慮して、 $A = \frac{5}{2}a + \frac{3}{2}c$, $C = -\frac{5}{2}a + \frac{3}{2}c$ なる並進ベクトルを持つ単位胞を考えた。ただし a , c はマルテンサイトの基本並進ベクトルである。単位胞中には15個の鉄原子と1.2個の炭素原子を含む。単位胞をAとCの2つのベクトルで記述したので、変調周期は7.7 Åと実際の変調周期8.5 Åよりも10%ほど小さくなった。クラスターモデルを簡単にするため変位層の変位には中心対称性を持たせた。1つのモデルをFig. 4-9に示す。図中には変位の相対的な大きさと方向を示している。また c および a 軸方向の変位量をTable. 4-1に示す。1,4,11,14番の原子は c 軸方向に大きく、 a 軸には小さい変位を示す。炭素原子はこれらの原子で作られる大きなすきまに好んで侵入し、炭素原子クラスターを形成すると考えられる。図中の点線は炭素原子クラスターに相当する領域を示す。2,5,10,13の原子は大きな変位の原子に挟まれるような形で a 軸方向にも c 軸方向にも適度に変位するが、3,6,7,8,9,12の原子はほとんど動かない。変位の方向は $[\bar{1}01]_{\alpha'}$ から $[\bar{1}03]_{\alpha'}$ 方向にあたる。

Fig. 4-10(a)は多数のFig. 4-9を連続させて作った変調構造モデルである。ただし簡単のため平均格子をsquareにとってある。 $[\bar{1}01]_{\alpha'}$ 方向の原子列はかなり直線性を保つが、他方の $[101]_{\alpha'}$ 方向の原子列はうねっている。白いバンドはほぼ $[503]_{\alpha'}$ 方向に

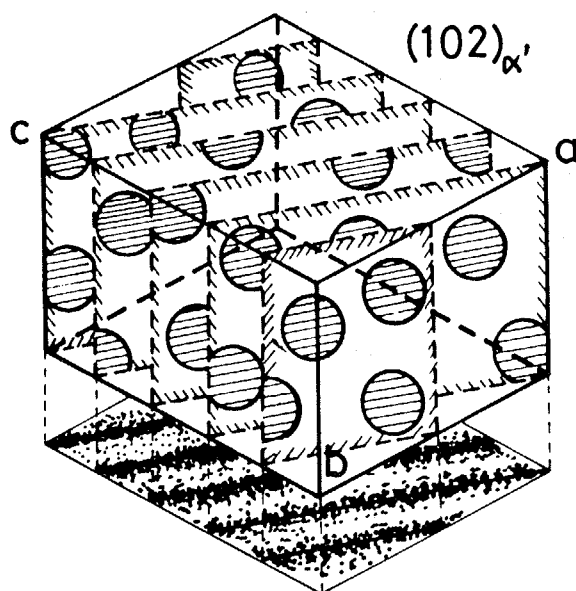


Fig. 4-6. Cluster model of the modulated structure. Carbon-rich planer regions are shown by the projection along the b axis.⁽⁷⁾

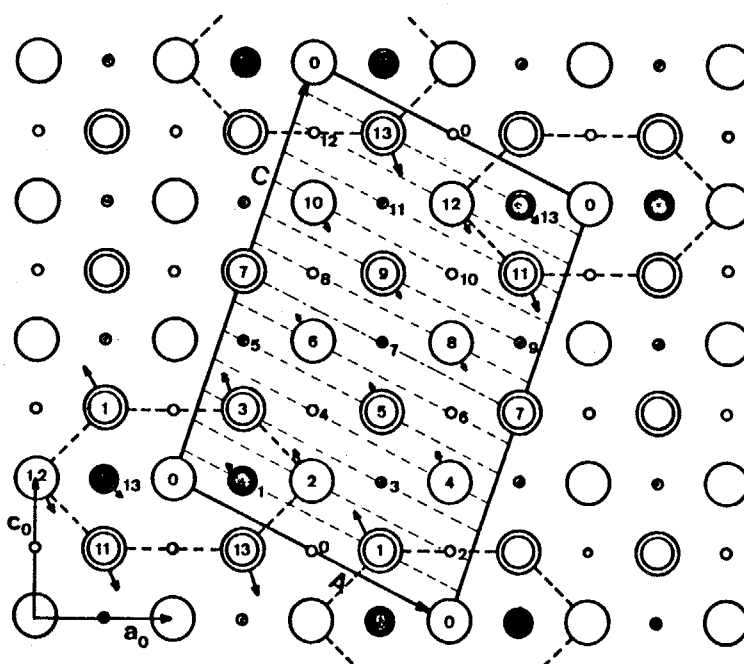


Fig. 4-7. Modulated structure model of high-carbon martensite projected along $[010]_{\alpha'}$ direction proposed by Kusunoki and Nagakura.⁽⁷⁾

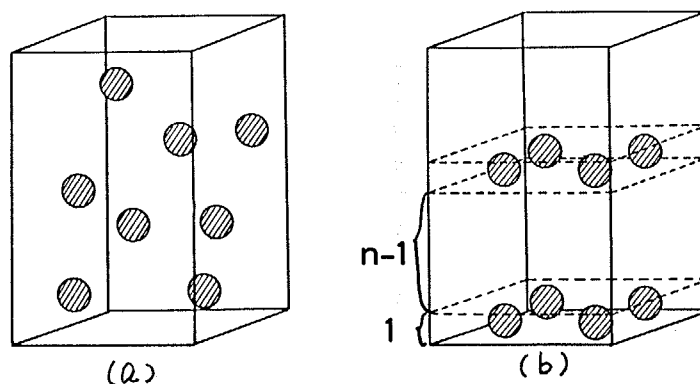


Fig. 4-8. Idealization of cluster model for computer simulation.

- (a) An expected arrangement of clusters in the martensite.
- (b) Separation of $(n-1)$ layers of average bct structure and 1 distorted layer containing iron atom displacement.

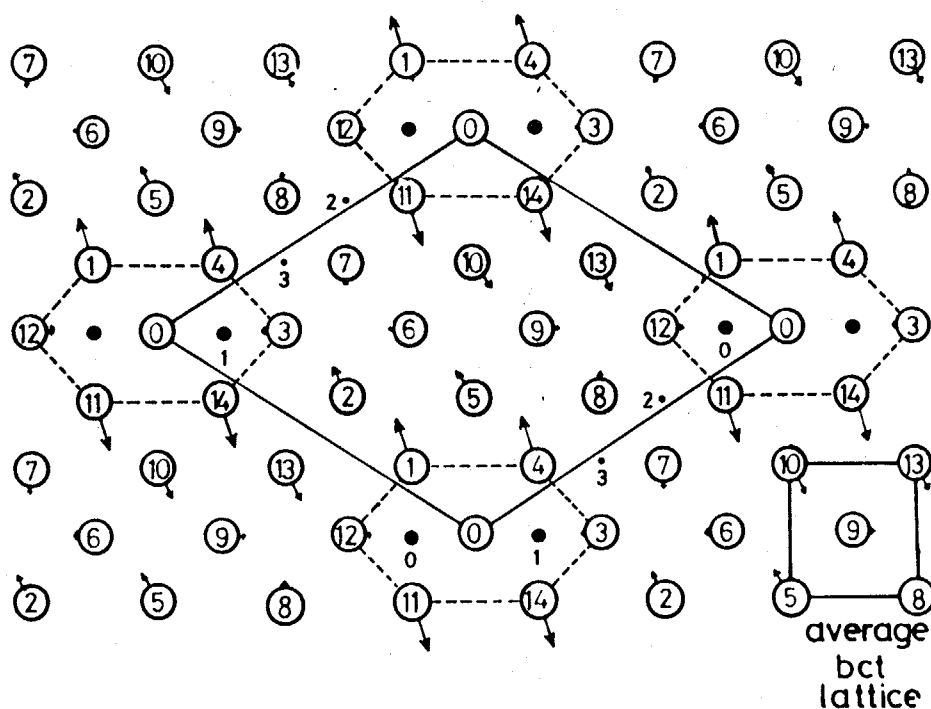


Fig. 4-9. A possible atom arrangement of distorted layer for the modulated structure. Arrows indicate the relative magnitude of displacement and direction. Thin lines represent the unit cell and broken lines interstitial carbon atom cluster. Small dots are possible position for carbon atoms.

Table. 4-1. A possible structure model of the distorted layer for modulated structure in iron-carbon martensite.

56

Basic unit cell

$$a = 3.063 \quad 1.7 \text{ mass\%C (7.4 at\%C)}$$

$$a = 2.844 \text{ (\AA)} \quad c/a = 1.077.$$

assumed unit cell (projection of a distorted layer and a average one)

$$A = \frac{5}{2}a + \frac{3}{2}c = 8.465 \text{ (\AA)}, C = -\frac{5}{2}a + \frac{3}{2}c \text{ (\AA)}, \beta = 114.3^\circ$$

2-dimensional space group $p2$

Fe-atoms	ΔX	ΔZ (Å)	C-atoms	ΔX	ΔZ (Å)
0	0.0	0.0	0	0.02	0.0
1	-0.10	0.33	1	-0.02	0.0
2	-0.07	0.08	2	0.02	-0.03
3	-0.03	0.0	3	-0.02	0.03
4	-0.10	0.33			
5	-0.10	0.08			
6	-0.07	0.0			
7	0.0	-0.07			
8	0.0	0.07			
9	0.07	0.0			
10	0.10	-0.08			
11	0.10	-0.33			
12	0.03	0.0			
13	0.07	-0.08			
14	0.10	-0.33			

Occupation probability of carbon atoms

$$0,1 \cdots 1.0$$

$$2,3 \cdots 0.2$$

and average 15 iron atoms

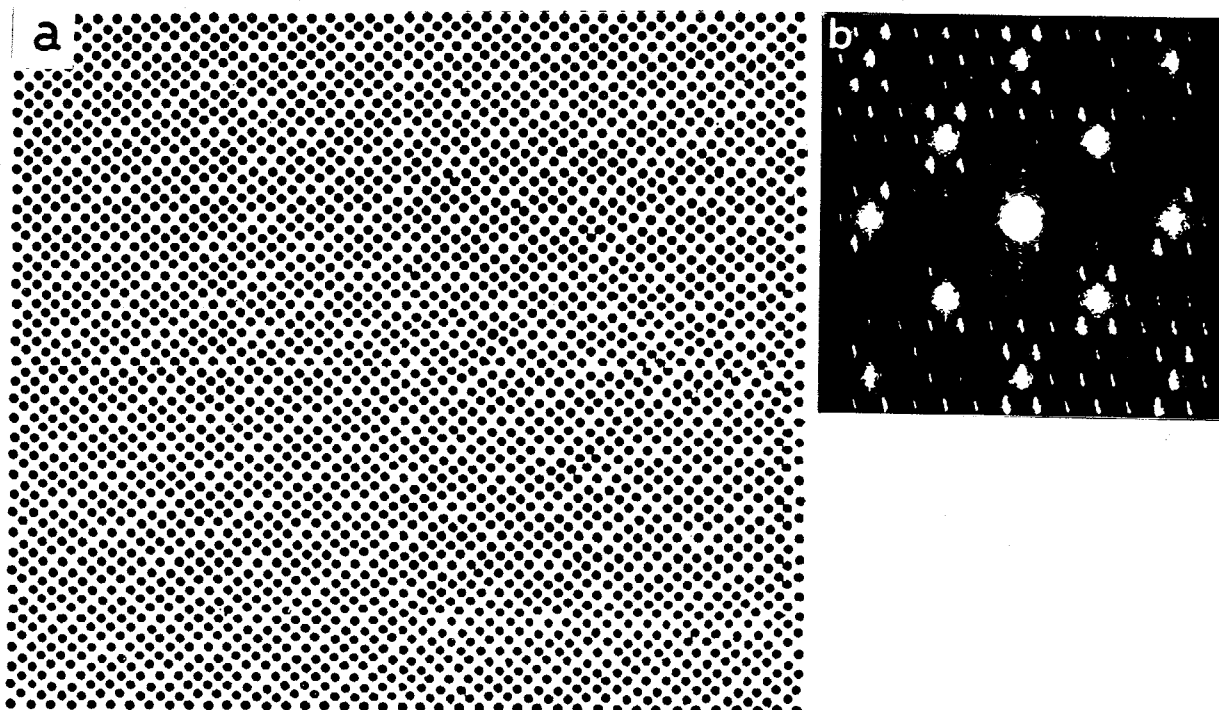


Fig. 4-10. (a) Modulated structure model made of many unit cells of Fig. 4-9. (b) Optical diffractogram of Fig. 4-10(a), showing the appearance of satellite spots.

平行なものが強いコントラストで観察されるが $[503]_{\alpha'}$ 方向のものは見づらい。(b) は (a) をもとに得た光学変換像である。衛星斑点は $[305]_{\alpha'}^*$ と $[\bar{3}05]_{\alpha'}^*$ 方向の2つの方向に出現しているが、原点のまわりでは $[\bar{3}05]_{\alpha'}^*$ 方向の一方のみ観察される。この事実は Fig. 4-4 添付の光回折像の特徴をよく満たしている。高次の衛星斑点が出現し、とくに高散乱角側で顕著である。実際の構造は incommensurate 構造であり、いろいろな形、大きさ、そして変位量のクラスターの混在であろう。したがって唯一のモデルを適用した Fig. 4-10 では多数の高次の衛星斑点の出現は避けがたい(クラスターといえる原子配列は一種類しかない)。実在構造の理想化に伴ういくつかの問題点を除けば、Fig. 4-9, 10 の変調構造原子変位モデルは撮影された電顕像の特徴をよく再現している。

変位層の原子配列の中に変位波が存在していると考え、その変位波は波数ベクトル q_1 (ほぼ $[\bar{3}05]_{\alpha'}$ 方向) と q_2 (ほぼ $[305]_{\alpha'}$ 方向) の2つの成分波から成り立っていることがわかる。原子変位の方向 e はほぼ $[\bar{1}01]_{\alpha'}$ から $[\bar{1}03]_{\alpha'}$ の方向の間にあるので、 q_1 と e のなす角は 20° 程度であり q_2 と e のなす角は約 70° である。つまり1の波は縦波成分が多く、2の波は横波成分の多い波といえる。これを Fig. 4-11 に示す。Fig. 4-10(b) の 101 基本回折反射のまわりの衛星斑点の強度は両対とも適度に強いため、1, 2 の変位波とも適度な振幅を持っている。縦波というのは粗密波・濃度波であり光回折図形における原点のまわりの衛星斑点を出現させる。それに対し横波は“ずれ”を生じさせる波でありそのことによって濃度差を作らないから、原点のまわりに濃淡を作らない。変調構造の電顕像に見られた特徴はほぼ同じ変位方向をもつが、一つは縦波成分が多く、1つは横波成分が多い2つの成分波をもつ変位波の存在を考えると、再現されることが明らかとなった。

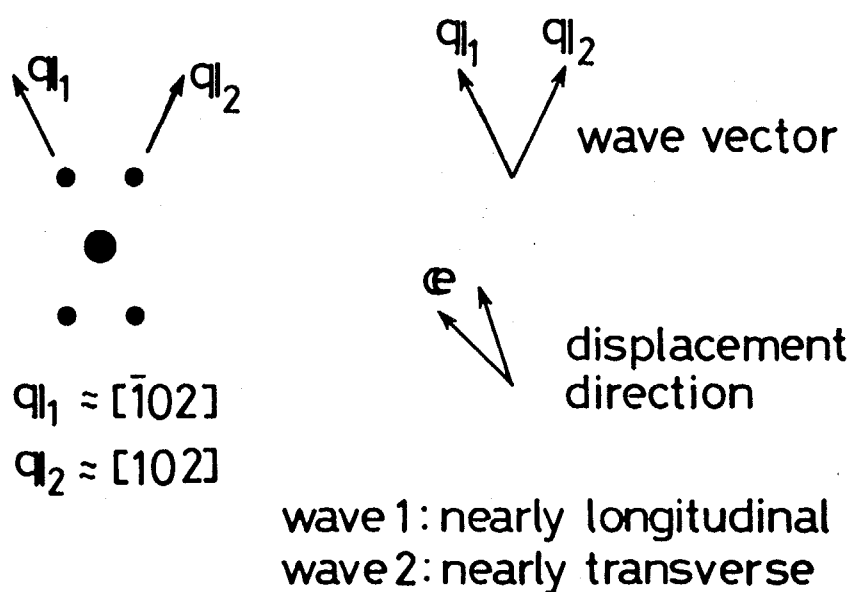


Fig. 4-11. The relation between two wave vectors and displacement direction in the modulated structure of martensite.

4-2-3 計算機シミュレーションによる変調構造原子変位モデルの検証

前節で示した変調構造原子変位モデルを検証するためMulti-slice法による計算機シミュレーションを行なった。電子光学的パラメーターは2-4-3に示した通りである。まず試料厚さとdefocusの関係について述べ、続いてクラスターの密度について考える。

Fig. 4-12 は有力な基本反射と衛星反射について、振幅と位相の変化を厚みに対し記述したものである。電子線入射方向は $[010]_{\alpha'}$ である。ただし採用した原子変位モデルはFig. 4-9に示したものの、変位層の出現割合は8層に1層(23 Å中に1層)で最初の層は2層目…5.7 Åのところ…にある。この8層中に1回という変位層出現割合は、後に示す変位層出現頻度の検討で、撮影像を最もよく再現した変位層の密度である。

Fig. 4-12 に示すように000 透過波は約95 Åの周期で振動しながらゆっくりと減衰した。一方101 および200 タイプ*の反射はそれぞれ75, 90 Åの周期で振動しながらその強度を増してゆく。変位層のあるところは、衛星反射の振幅変化のグラフ上に○または●のしるしがついているところである。

透過波と101 タイプの回折波の位相は0~300 Åにわたり $-\pi/2$ で一定と見なし得る。このような条件下ではいわゆるScherzer focusならば $[010]_{\alpha'}$ 入射方向で撮影した像中では鉄原子は黒く写ることを意味している。Fig. 4-12 に示す透過波と回折波の振幅と位相の関係は全層が変位層でない限り、クラスター密度とはほぼ無関係に成立した。

Scherzer focusである450 Å under focusの像をいくつかの代表的な厚みについて求めたのがFig. 4-13 である。30 Åより薄い領域ではシミュレーション像の原子配列はほとんどb c tであり、この像から平均b c tからのずれを読み取ることは非常に難しい。これは1ないし2層の変位層しか原子変位に影響を及ぼさないで、相対的に衛星反射の強度が弱かったためである。また実際上の問題としてもこのように薄い試料を電解研磨で作製することは“至難の技”といえる。40~70 Åの試料厚さのときには101と200タイプの回折波の振幅は次第に弱くなるとともに、000透過波と101タイプの回折波間の位相差も $-\pi/2$ より小さくなる。これはいわゆる多波干渉効果の影響によって生じたものである。この影響で鉄原子を黒く写すのに必要なdefocus 量は小さくなり、57 Åの時では $\Delta f=300$ Åとなった。** 衛星反射の振幅は依然として強くなく、この試料厚みの時もシミュレーション像に変位した原子を見出すことは困難であった。

鉄原子の変位を示す像は、試料厚さ75~95 Åのところ得られた。そこでの鉄原子位置はモデルとして仮定した変位層での原子位置、あるいは変位量が小さい場合、少なくともモデルと同じ変位方向を示した。これらの試料厚みの時、透過波と101 タイプの

* 衛星反射の影響で $101_{\alpha'}$ と $\bar{1}01_{\alpha'}$ 基本反射の振幅は厳密には等しくないが、その結晶構造因子は衛星反射のそれと比べてかなり大きいので、その動力学的挙動には変化が認められない。

** 透過波に対して位相差が負の方に大きくなることはdefocus を大きくしたことと同じだから実際のdefocus を小さくすればよい。

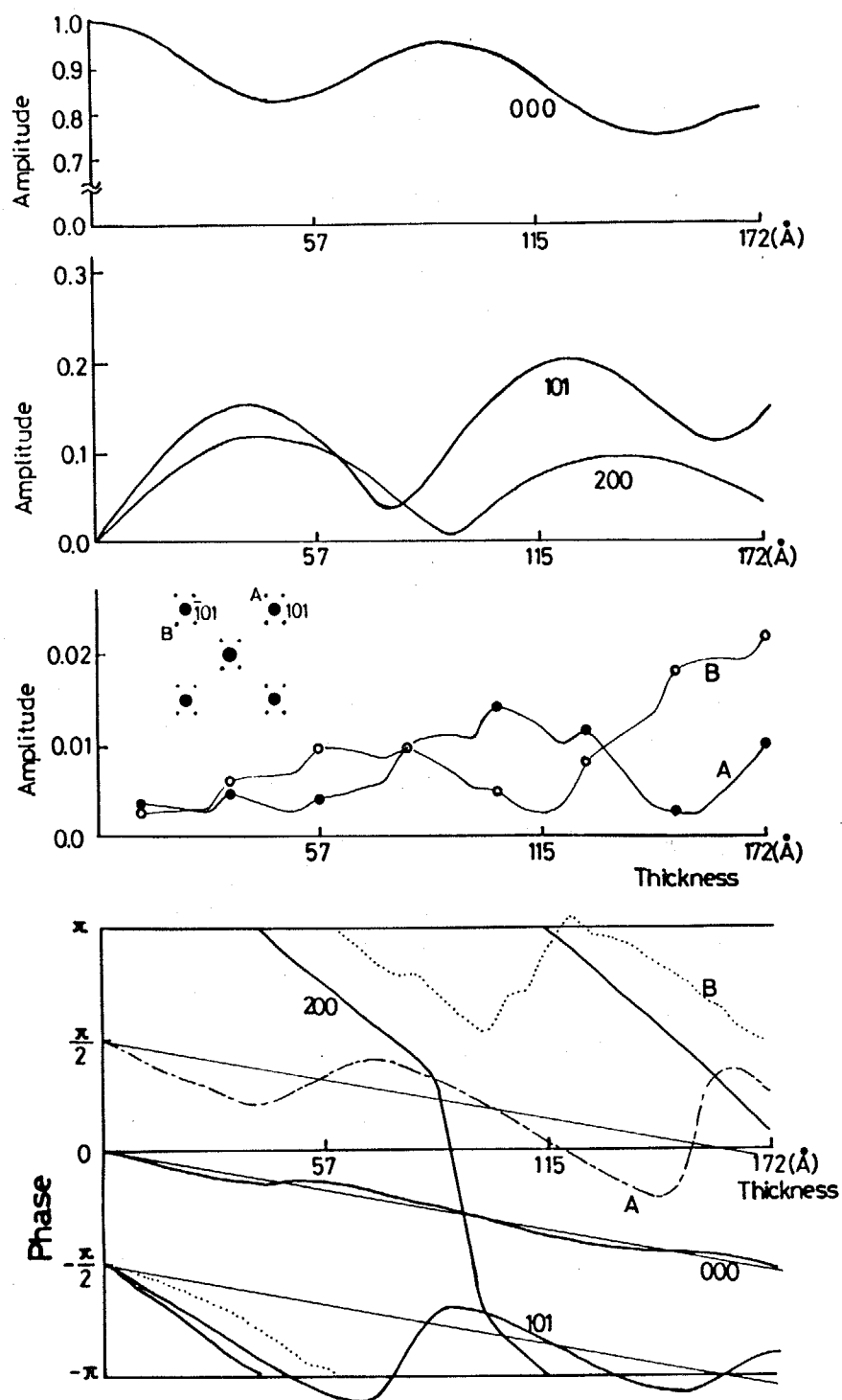


Fig. 4-12. Change in the amplitude and the phase difference of transmission, 101, 200 reflection and some satellite spots with the specimen thickness. The fine lines on the graph of phase change represent the lines of $\pm\frac{\pi}{2}$ phase difference against the phase of transmission wave. Marks of $\circ$ and $\bullet$ represent the position of distorted layer of Fig. 4-9.

回折波の位相差が $-\pi/2$ で101 タイプの回折波の強度はあまり強くない。つまり101 回折波と000 透過波の関係においては、厚さ75 Åのところでは厚み=0 Åの状態が再現されたといつてよい。一方、衛星反射の強度は次第に強くなってきている。このような状況下では101 回折波の振幅は代表的な衛星反射の振幅の4~7倍となり、相対的に衛星反射が電顕像に及ぼす寄与が大きなものとなり、その結果シミュレーション像中の鉄原子の変位は大きなものとなった。つまり101 タイプの回折波は多波干渉効果により小さなものとなったが、弱い衛星反射は次第に強度を持つようになり、その結果試料厚み80 Å付近では衛星反射の相対強度が増した。これにより投影構造よりも鉄原子の変位を強調した像が得られたというものである。試料が厚くなると再び101 タイプの回折波の振幅は増加するので、これに伴い電顕像中の平均位置からの鉄原子の変位は次第に少なくなる。

101 タイプの回折波の振幅の2回目のピークである114 Åの試料厚さの時には、鉄原子の変位はほとんど認められない。厚さ150 Å付近は2回目の101 回折波の振幅の谷である。しかしそこでは101 回折波の強度はそれほど小さくない。この状態では $(101)_{\alpha'}$ 格子面がところどころでつながり、 $(\bar{1}01)_{\alpha'}$ 格子面の分離の程度が低下している計算像が得られた。しかしながら80 Åの厚みの時と比べて、計算像に現れた鉄原子の変位は非常に小さいものであった。これらの計算機シミュレーション像をFig. 4-13 に示す。Defocus 量はすべて450 Å under focusである。

鉄原子の変位を示す像は試料厚み75~95 Åのときに得られることがわかったので、次に種々のクラスター濃度、つまり変位層の現れる頻度を変えるとその計算像がどのように変わるかを調べた。Fig. 4-14 に試料厚さ80 Å、defocus 量450 Åの条件は同じで、クラスターの含まれる変位層が4, 6, 8および12層に1回出現する場合の計算像を示す。4層に1層、欠陥層がある場合などの高クラスター密度の状態では、衛星斑点の強度は強くなりすぎて像を著しく乱し、投影構造または変位層の構造とはかなり異なった様相を呈した。一方、12層に1回変位層が現れるような低クラスター密度の状態では、計3個の欠陥層しか鉄原子の変位に寄与しないので鉄原子の変位はきわめて僅かであった。6~10層に1層変位層がある場合は、Fig. 4-3,4に見られた鉄原子の変位と同じように、鉄原子の変位が認められ、そのために像が著しく乱されるということはない状態が再現された。

特に8層に1回の変位層出現割合のものでは、仮定した変位層の原子位置と非常によく似た原子位置に計算像の黒い点を示すことができた。以上の結果より約80 Åのマルテンサイト中に、3~5層の変位層があつて初めて高分解能電顕像に見られた鉄原子の平均位置からのずれが観測されることが明らかとなった。したがってFig. 4-3,4に示した電顕像は80~100 Åの試料厚さの場所で、ビーム方向に沿って3~5のクラスターの存在のもとに撮影されたものと理解できた。

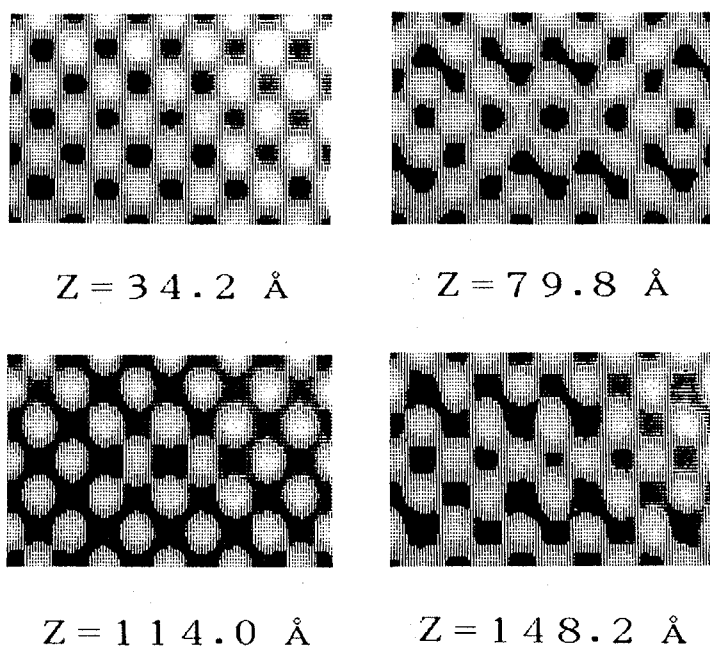


Fig. 4-13. Some simulated images of the modulated structure in iron carbon martensite in the case of 1 distorted layer/8 layers at the thickness of 34, 80, 114 and 148 $\text{\AA}$. The regions of black correspond to the iron atom position. Beam direction is along $[010]_{\alpha'}$.

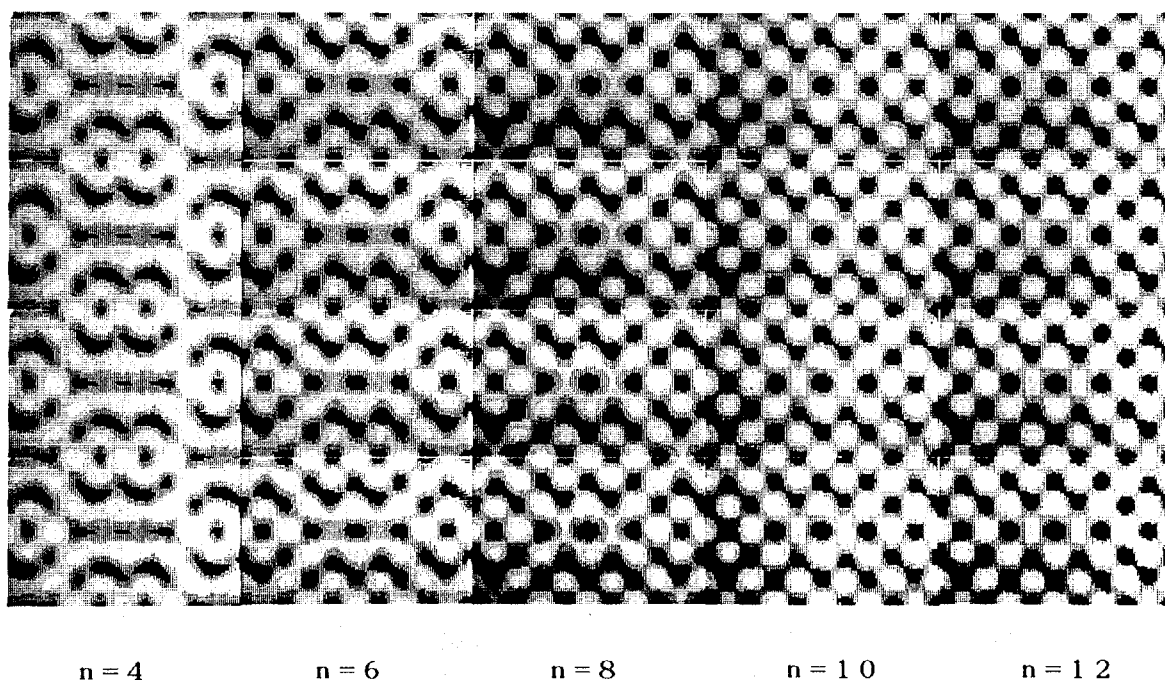


Fig. 4-14. Simulated images of the modulated structure in some distorted layer density at the thickness of 80 $\text{\AA}$. "n" shows the number of layers for 1 distorted layer. Beam direction is along $[010]_{\alpha'}$.

4-3 焼戻し第一段階の構造ならびに

予備段階から第一段階に至る遷移状態

4-3-1 焼戻し第一段階の構造

1.5 mass% C の炭素鋼マルテンサイトを420 Kで1日時効すると、それは η -Fe₂C (a=4.71, b=4.33, c=2.84 Å, 斜方晶、空間群:Pnnm) と正方晶軸比1.005~1.010の低炭素マルテンサイト (α'') に変化する。 Fig. 4-15 は $[010]_{\alpha''}$ かつ $[001]_{\eta}$ 入射の電子線回折図形と、その入射条件下の210_η反射を用いて撮影した η -Fe₂Cの暗視野像である。これに見られるように η -Fe₂C は $[100]_{\alpha''}$ または $[001]_{\alpha''}$ 方向に棒状の形態を示している。しかし高倍率での観察で、この棒状の析出物はいくつかの50 Å程度の粒子が直線状に並んでできていると報告されている。^(11,12) Fig. 4-16 にFig. 4-15と同様の入射条件で撮影した高分解能電顕像を示す。添付の光回折図形は電子回折図形とほぼ同じ形をしている。 α'' の領域では原子配列はほぼ正方形であり、 η -Fe₂Cの領域では平行四辺形である。ここでは示さないが、やや厚い領域では210_ηと $\bar{1}01_{\alpha''}$ 反射間の2重回折によって生じるモアレ縞がよく観察される。 η -Fe₂C粒子はその大きさが50 Å程度で母相 α'' 中に場所を選ばず整合析出している。Fig. 4-16を見ると(101)_{α''}格子面は(010)_ηの原子列となめらかに接続するのに対し($\bar{1}01$)_{α''}格子面は η -Fe₂C粒子に入るとその向きを変える。このような整合析出の様子をFig. 4-17に模式的に示す。Fig. 4-16から直接測定した(010)_ηの面間隔は(101)_{α''}の面間隔より約5%ほど大きいので η - α'' 界面では(101)_{α''}約20枚ごとにミスフィット転位が導入されると予想される。実際の像(Fig. 4-16)には図中に示した矢印のところに(101)_{α''}面20列離れて2つのミスフィット転位が観察された。(101)_{α''}格子面と(010)_η格子面はなめらかに接続しているが、わずかにその向きが違う。これは η と α'' の体積変化に伴う外形変化を緩和するために導入されたものであろう。

4-3-2 焼戻し予備段階から第一段階への遷移過程

時効温度が360 K付近になると衛星斑点は弱くかつ散漫になる。これと同じ状態は、340 K, 30分時効した試料の一部にも見られる。Fig. 4-18は340 K, 30分時効した試料から得た高分解能電顕像と、その300 Å相当領域からの光回折像である。光回折像から得た正方晶軸比c/aは1.03である。この値は予備段階のマルテンサイトのc/a値1.067よりは小さく、第一段階のマルテンサイトのc/aの値1.005~1.010よりは大きい。すなわち両者の中間的な値となる。衛星斑点は観察されないが、その代わりに添付の光回折像の矢印の位置にextra spotsが出現している。この位置は η -Fe₂Cの構造が作り出すスポットの位置とはわずかに異なっている。

Fig. 4-18においても(101)_{α'}の格子面は直線性を保っているのに対し、($\bar{1}01$)_{α'}格子面はうねっており、しかも時々散漫になったり見えなくなったりする。像中の黒い

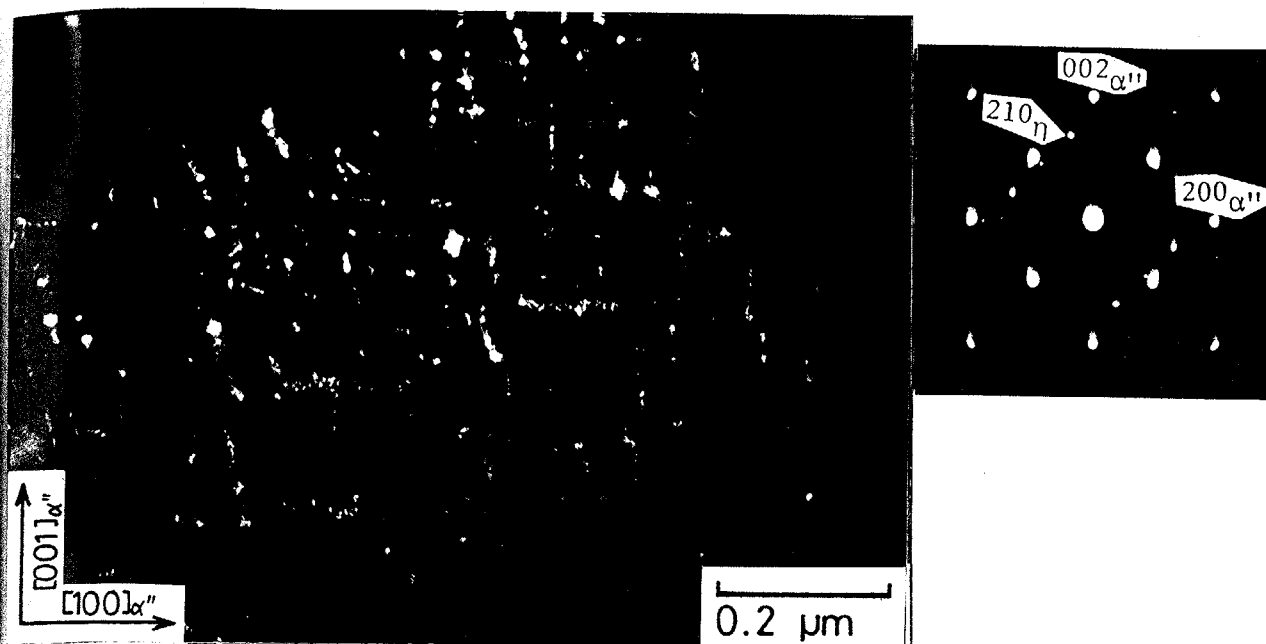


Fig. 4-15. Dark field image of η -Fe₂C precipitated in low carbon martensite. Beam // $[010]_{\alpha''}$ and $[001]_{\eta}$. Specimen : 1.6 mass%C tempered at 420 K for 1 day.

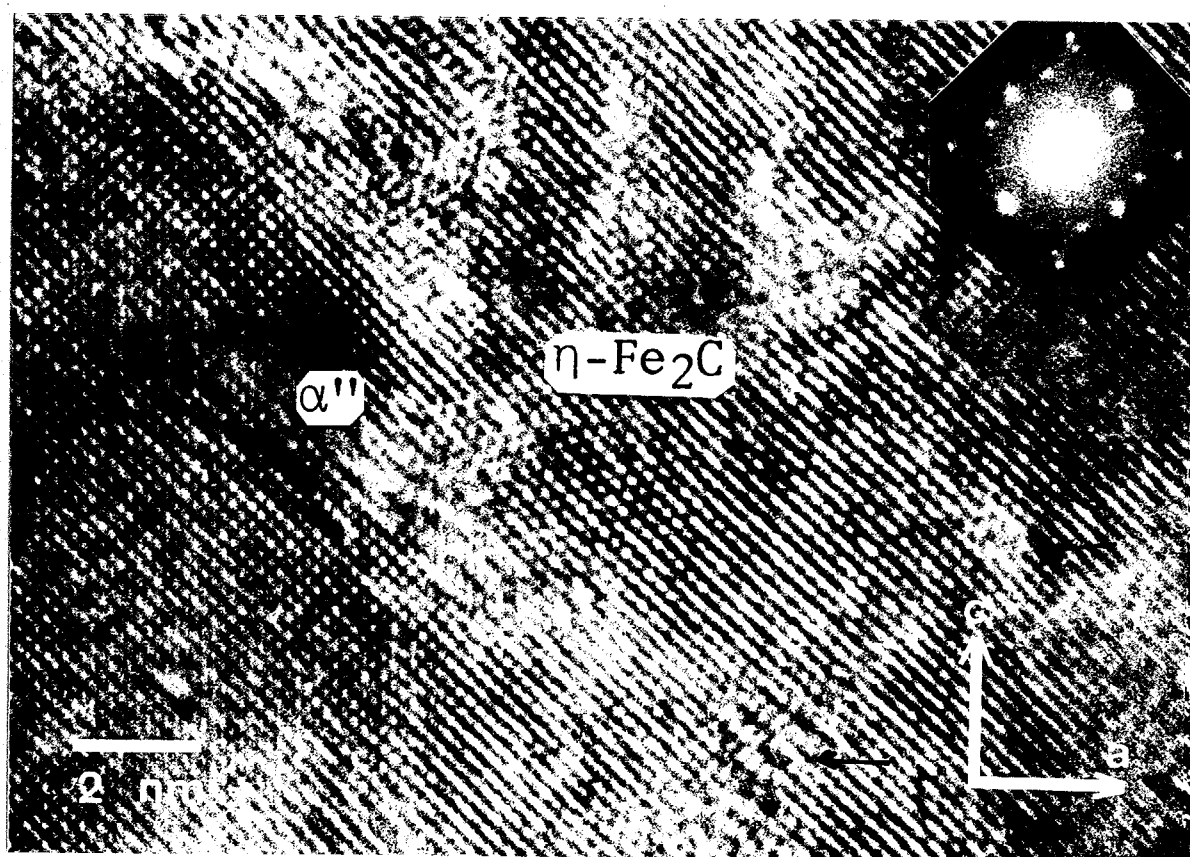


Fig. 4-16. High resolution electron micrograph of η -Fe₂C precipitated in low carbon martensite. Beam // $[010]_{\alpha''}$ and $[001]_{\eta}$. Specimen : 1.6 mass%C tempered at 420 K for 1 day.

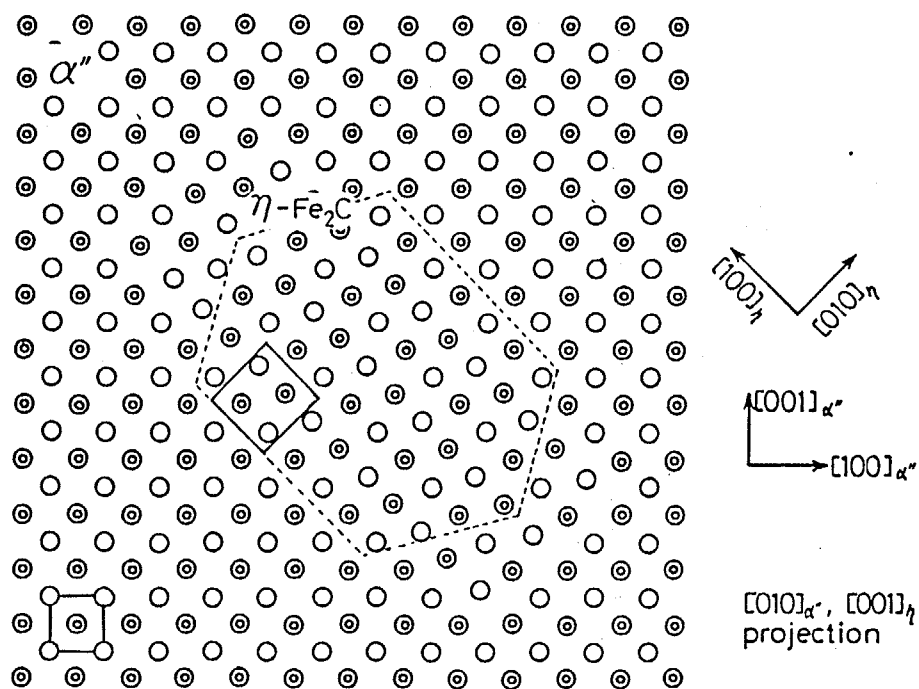


Fig. 4-17. Schematic illustration of $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$ in low carbon martensite projected along $[010]_{\alpha''}$ and $[001]_\eta$ direction. $\bigcirc$ and $\odot$ show the difference of atom height in the unit cell.



Fig. 4-18 High resolution electron micrograph showing the transitional state from the preliminary to the first stage of tempering. Specimen 1.6mass%C tempered at 340K for 30 min.

点列はほぼ正方形配列であるが、白い丸で囲んだ領域には別の配列も観察される。この領域の黒い点列は、前に述べた η -Fe₂Cの像に見られた点の配列とかなりの類似性を示し、光回折像には 210_h や $2\bar{1}0_h$ 斑点に相当する位置にextra spotsを形成する。

以上の観察事実からFig. 4-17は焼戻し予備段階から第一段階への遷移状態を示すものであり、白い丸の中の原子配列は η -Fe₂Cのエンプリオともいえるべき原子配列を示したといえる。

4-4 考 察

本章で示した超電顕による一連の観察結果ならびに計算機シミュレーションの結果をもとに変調構造に対するクラスターモデル、原子変位モデルの意味と、焼戻し予備段階から第一段階への移行について考察を加える。

高分解能電顕像及び計算機シミュレーションの結果から、炭素鋼焼戻し過程の予備段階に生じる変調構造は変位型の変調構造であることが確かめられ、さらに従来の研究で提案されていた変調構造原子変位モデルを修正し、かつその意味を明確にした。

クラスターモデルは投影構造モデルではなく、ゆるい規則性を持つ変調構造の3次元原子配列を、多数を占めるであろう完全な部分と、平均構造からのずれを圧縮した部分にわけて考えることができるとした場合の、平均構造からのずれを圧縮した部分の原子配列モデルである。したがって実際のマルテンサイトの変調構造の中にFig. 4-9に示した原子変位層があるとするのは間違いである。シミュレーションの結果は6~10層に1層の割合で変位層が出現することを意味した。これは15~30 Åに1個の変位層すなわちクラスターが存在することを意味している。

すべての層がFig. 4-9に示すような原子配列であったなら、衛星反射の強度はいわゆる基本反射の強度に対し、かなり大きな値をもつであろう。その程度は仮定した鉄原子の変位量にもよるが、Fig. 4-9の場合、電子線に対する構造因子で比較するならば、最近接の基本反射である101が40, 002反射が30, 004反射は9の程度である。一方101反射もしくは002反射のまわりの衛星斑点のいくつかは6~9の程度の構造振幅を持っており、004基本反射の構造振幅とあまり差がない。このような場合、Fig. 4-10添付の光回折図形に見られるように、高散乱角側では、どれが基本反射でどれが衛星反射か次第に区別できなくなるであろう。このような状況に多重散乱の影響が加わると、ますます衛星反射と基本格子反射には差が認められなくなり、その高分解能電顕像もどれが基本格子なのか識別出来ないような、ひどく乱れた像になると予想される。実際の回折像の基本反射は高散乱角側であっても決して弱くなく、これは基本格子反射であると直ちに識別できる。また撮影された高分解能電顕像もそんなに乱されておらず、その光回折図形にも基本格子斑点が認められる。ゆえにFig. 4-9のような原子配列がその投影構造で、どの層もほぼそれと類似の原子配列をしていると考えるのは不相当と判断できる。変調構造を形成している状態をFig. 4-6に示す状態で

認識し、それを投影構造で理解しようという考えもある。すなわちクラスターの密度はそれほど高くないと認識するが、それをいくつかの層にわけて考える代わりに、投影像の重心位置を原子の位置として変調構造を評価しようというものである。さきに示したように回折像で基本反射と衛星反射が明瞭に識別されるには、そのモデルの中での変位量はかなり小さくなくてはならない。しかし個々の変位は小さいが、そのような層が多数あるというこのモデルは、次の点で不都合が生じる。簡単のために一次元の構造因子の式を用いて考える。 $F_h = \sum \exp \{2\pi i h(x+\Delta x)\}$ で変位をふくむ一種類の原子からなる一次元結晶の構造因子は記述できる。 h または x が小さい時、

$F = \sum \exp \{2\pi i h x\} \cdot (1 + 2\pi i h \Delta x)$ の展開が許される。したがって低散乱角側では Fig. 4-8 (b) のようなモデルを仮定したときの構造振幅と差異はないが、002 または 004 反射のまわりの衛星反射の低散乱角側と高散乱角側で見られた、強度の非対称性（高散乱角側のほうが強い）は生じない。衛星反射強度の散乱角依存性を再現するには変位量 $\cdots \Delta x \cdots$ が、ほどほどに小さくなくてはならない。すると全層、Fig. 4-9 のような原子配列となり結果的に前述の矛盾が生じてしまう。このように炭素鋼マルテンサイトの変調構造に対し、全層をほぼ同じ原子配列の層にするモデル、あるいはある厚みの状態を各層で平均するといった考え方は、炭素鋼マルテンサイトの変調構造を的確に表現するには不十分であることが理解できた。

基本格子反射は高散乱角側でもあくまで強く、しかも電子回折図形上に認められる 1 つの反射のまわりの衛星反射強度の非対称性を再現する必要がある。15~30 Å に 1 層程度の割合でクラスターが存在するという現在のモデルはこの 2 つの一見矛盾する条件を満足する。すなわち少数の変位層は適度な原子変位を含んでいるので衛星反射の強度に非対称性を作る。その反面多数を占める平均構造の層はたとえ高散乱角側にあっても基本反射には十分に強い強度を与えることができた。このようなモデルでは、変位している原子の情報は決して多くないが、この情報の不足分は $10 \times$ 基本反射が消費して相対的に衛星反射強度が高くなることによって補われた。

このような結像方法は平賀・平林⁽¹⁵⁾あるいは桑野ら⁽¹⁶⁾によって報告されている長周期規則構造の高分解能電顕像の結像方法といくつかの類似点を持っている。それらによれば強い基本反射は多波干渉効果により試料がやや厚くなると、互いの強度および位相関係が運動学的なものから変化するが長周期規則構造による回折波は比較的弱いので、互いの運動学的強度・位相を保ち続けるので少々厚いところ（むしろ厚いところの方が）でも少数原子の配列を示す像を得ることができるというものである。長周期規則構造を示す電顕像は原点まわりのいくつかの斑点を用いれば再現し得るから、このような像の得られる範囲は比較的広範囲（厚み・defocusとも）である。しかし本章で述べた結像条件は最近接の基本反射およびそのまわりの衛星反射の両者を適当な条件の下で結像させなければならず、どちらの寄与が多くても少なくとも単なる正方形（長方形）に見えたり、異常に変

位を強調した像になったりするので、長周期規則構造を持つ結晶に対して少数原子のみを結像する条件よりは、一般に厳しい条件であるといえる。

実際の撮影像もごく薄いところでは単なる bct 配列のように見え、他方厚いところでは変調構造の存在を示すバンドと単なる bct 配列の重ね合わせとなり、変位のある像は得られなかった。このことは計算機シミュレーション像からもうかがえる。本章で示した計算機シミュレーション像はdefocus量450 Åのものについて示しただけであった。原子変位の認められる計算像は、450 Åをはさんだ約400~550 Åのdefocus量の範囲で得られたが、それはかなり狭いdefocusの範囲といえる。Fig. 4-19に超電顕の場合の位相伝達関数をいくつかのdefocus量のものについて記す。図中の f や s は101基本反射またはそのまわりの衛星斑点の原点からの距離を示している。これによると面間隔2.1 Åの101反射とそのまわりの衛星斑点をほぼ同位相で結像できる条件はかなり狭く、さきに示したdefocus量でないとその条件を満たすことができないと理解された。

次にクラスターが母相の中に分散している状態をFig. 4-8(b)のように理想化するときの問題点、および適用範囲について考察する。実際の構造を $(n-1)$ 層の平均構造の層と1層の原子変位を含む層にわけるとの考え方は、平均構造からの逸脱がそれほど頻繁に起こっていないので、このような理想化を行なっても衛星反射の回折強度にはあまり影響を与えないという仮定のもとに行なわれている。この仮定はほぼ満足されていると考えられる。しかし残った1層の変位層のポテンシャル分布の見積もりには相当の配慮が必要と思われる。第一の問題点として変位層がクラスターを含む電子線入射方向に沿った平均構造からのずれを正しく再現しているかということである。変位層の原子位置はある格子点のまわりの鉄原子を電子線入射方向に沿って n 個見た時、各々の原子にある格子点からのずれ、一次元的な表現をすれば $\exp\{2\pi i h(x+\Delta x)\}$ の Δx を集め、その Δx を合算したものをある1つの層の Δx として用いたものである。したがって変位層の平均格子点からのずれ、すなわち Δx と Δz はかならずしもクラスター領域の鉄原子の変位量を示しているわけではない。2つめとして同様な考えから変位層の原子位置はその重心を考えたにすぎず、たとえばある方向に沿ったポテンシャルの広がりなどは考慮されていないという問題点が挙げられる。本研究で採用した原子の静電ポテンシャルはDoyleとTurner^[17]による中性原子のもので、しかも球対称分布の仮定が入っている。これにやや大きめのDebye因子に相当する減衰項を取り入れてあるが、ポテンシャル分布の非対称性や分布状態の変化は考慮していないので、回折強度の正確な一致は望めない。第三に単位胞を確定させたことによる高次反射の出現、第四としてincommensurate構造を考慮していないなどの不都合がある。いずれも少ない記述で変調構造を表そうとしたために生じたものであり、必要に応じて適宜考慮すればよいと考えられる。しかしこのような問題点を含みながらもFig. 4-9に示す変位層の鉄原子の位置とFig. 4-8(b)に示すクラスターモデルの計算上の理想化を使って、炭素鋼マルテンサイトの変調構造の $[010]_{\alpha'}$ 入射の高分解能電顕像に

$\Delta f > 0$: under

$$X = (\pi\lambda/2)[Cs\lambda(1/d)^4 - 2\Delta f(1/d)^2]$$

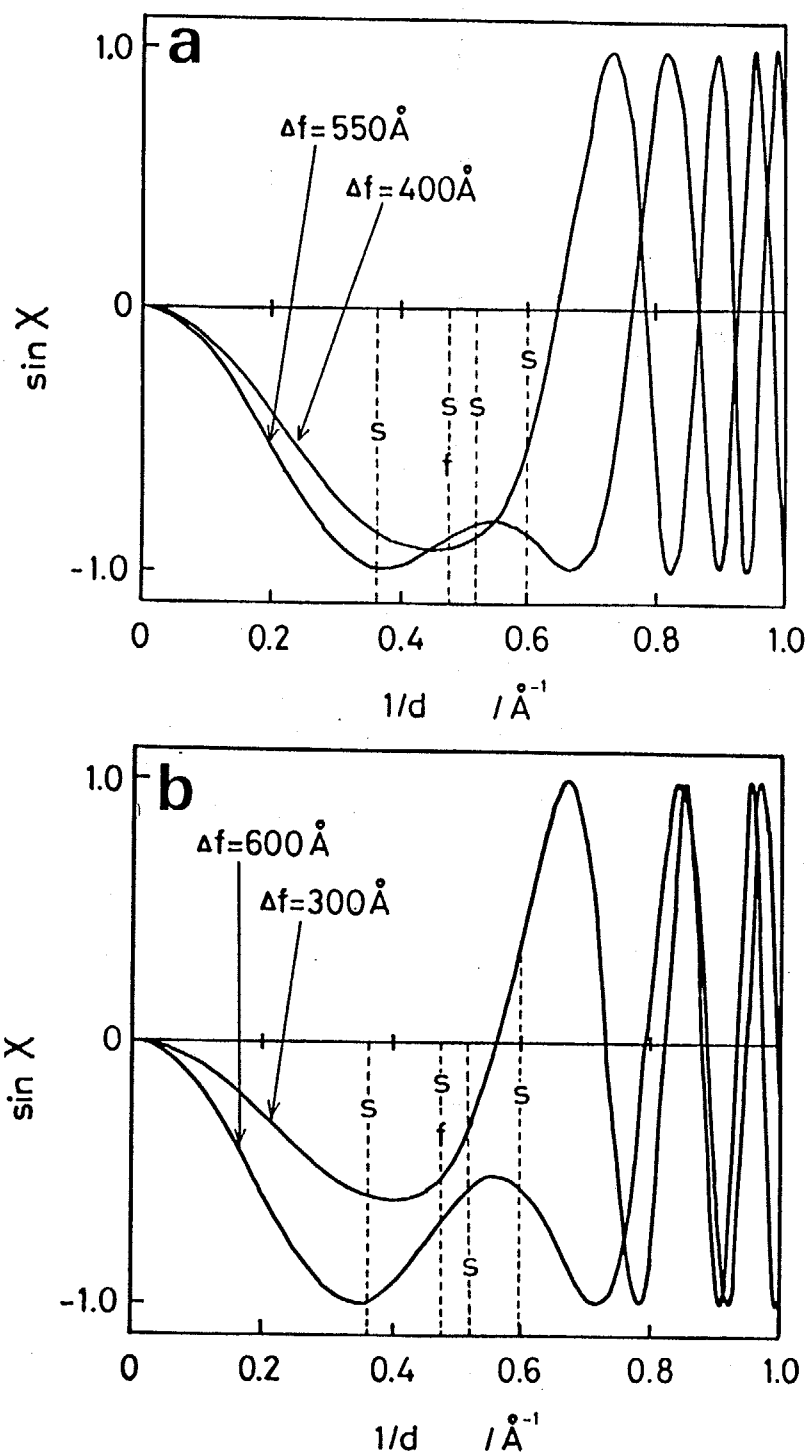


Fig. 4-19. Phase transfer function of 1 MV EM at TIT.

- (a) Possible to represent the arrangement of distorted layer.
- (b) Impossible to represent the arrangement of distorted layer.

見られた特徴的観察事実を、計算機シミュレーションを用いて再現することができ、また変調構造を形成しているクラスター内での鉄原子変位の状態ならびにクラスターの密度に関する新しい知見を得、鋼の変調構造に対する理解を深めることができた。今後変調構造の詳細な強度分布、計算像との細部にわたる一致が必要な場合、これらの問題点を考慮にいったモデル化が必要となろう。

第三章で示したように炭素原子クラスターは室温付近ですでに形成されているが、300~340 K 付近で衛星斑点は一番鮮明になる。このときクラスターはかなり高い周期性を持って結晶中に分布していると考えられる。このような状態ではc軸方向の歪双極子は単にc軸方向に向いているより互いに同じ方向に傾くことによって他の歪双極子の影響を減らすことができる。変調構造原子変位モデルの中の鉄原子がc軸のみならずa軸方向の変位成分を含んでいるのは上記のように互いの歪双極子の影響を減らそうとした結果生じたものであろうと考えられる。

η -Fe₂C は基本的にはh c p 構造である。Fig. 4-17の η -Fe₂Cはh c p $[\bar{1}00]$ から投影したときの原子配列を示している。そこではh c pの最密面が $[120]$ 方向に原子間隔の $1/3$ だけ変位して交互に並んでいる。一方b c cの最密面は $\{110\}$ 面である。 $(001)_{hcp}$ と $(110)_{bcc}$ の原子配列はかなり似ている。今b c cの (101) 面が2層ごとに $[10\bar{1}]$ 方向へ $(10\bar{1})$ の面間隔の $1/3$ だけ動いたとしよう。その時できる構造は鉄原子の配列だけについていえば η -Fe₂Cの構造すなわちhcpにたいへん似た構造である。このようなbcc $\rightarrow$ hcpの相変態メカニズムはTiやTi合金に見られるBurgersの変態機構である⁽¹⁸⁾ Fig. 4-18 に示した高分解能電顕像はこのような変態機構による相変態の遷移状態を示している。遷移状態といってもずれの程度が中途半端であるというのではない。Fig. 4-9に示すように、変調構造を形成している状態では、 $(101)_{\alpha'}$ 面のずれの大きな場所は約4原子面ごとに存在する。Fig. 4-18の光回折像に現れたextra spotを変調構造の斑点とみなせば、その周期は $(101)_{\alpha'}$ の約2.5 倍であった。 η -Fe₂Cの場合の変調周期は $(101)_{\alpha'}$ 面の2倍に相当するから、焼戻しの進行に伴い $(101)_{\alpha'}$ のずれの頻度がふえていることがわかる。このような意味でFig. 4-18は、変調構造から η -Fe₂Cへの遷移状態であると表現した。ここでは母相のc/a値が減少していることでもあり、炭素濃度のゆらぎは相当大きなものになっていると予想される。炭素原子クラスターの内部では、まわりの鉄原子と比べて鉄原子の変位は大きく、 $(101)_{\alpha'}$ 面はすでにshear し始めようとしている。したがってBurgersの変態機構による結晶構造の変化はクラスターの領域でよく起こるであろうと予想される。温度上昇によって変調構造が壊れる時、 η -Fe₂C のエンブリオは焼戻し予備段階に形成された変調構造を引き継いで形成されたいえる。変調構造から η -Fe₂C が析出するとき、個々に原子の組み換えをするのではなく、1つの最密面が一体となって構造を変えることが電顕像に示されているので、 η -Fe₂C の析出が“連携的原子の運動による相変態”という変態様式の中に分類されることがわかった。

η -Fe₂Cのエンプリオは母相のマルテンサイトから炭素を吸収しながら η -Fe₂C粒子に成長する。一方マルテンサイト α' は低炭素マルテンサイト α'' に変化する。このような状況下では $(010)_\eta$ の面間隔は大きくなるが逆に $(101)_{\alpha'}$ はわずかではあるが徐々に狭くなる。このようにして生じた $(101)_{\alpha''}$ と $(010)_\eta$ の面間隔の差は η - α'' 境界に導入された $(101)_{\alpha''}$ 面約20枚ごとに1回生じるミスフィット転位によって補償された。この状態はFig. 4-16 に示されている。

ここで述べた変態機構は一連の高分解能電顕像から得たものであり、 η -Fe₂C析出の機構を的確に捕らえていると考えられるが、析出物と母相の方位関係まで示しているわけではない。方位関係としては弘津らは

$$(110)_\eta // (010)_{\alpha''}, \quad [001]_\eta // [100]_{\alpha''} \quad \cdots (4-2)$$

なる方位関係を示した。清水・岡本は

$$(110)_\eta // (001)_{\alpha''}, \quad [001]_\eta // [100]_{\alpha''} \quad \cdots (4-3)$$

を主張した。また田中・清水はMn鋼では、

$$(010)_\eta // (011)_{\alpha''}, \quad [001]_\eta // [100]_{\alpha''} \quad \cdots (4-4)$$

がよいとした。 η -Fe₂Cのa軸とb軸の長さが似ており、低炭素マルテンサイトのaとcパラメーターがほぼ同一である状態では、(4-2)～(4-4)はあまり本質的な差異はないものと考えられる。Fig. 4-16においても場所によって α'' および η -Fe₂Cの格子面がしばしばうねって観測されることから、いずれの方位関係の領域も出現するものと考えられる。

変調構造を形成する炭素原子クラスターは、それ自身が η -Fe₂Cの析出核として作用するため、 η -Fe₂Cの析出には転位であるとか粒界といった特別の核発生位置を必要としない。豊島は0.2 mass% C程度の低炭素鋼でも変調構造が形成されると報告しているので、このような低炭素鋼でも η -Fe₂Cが析出することは理解できる。

室温またはやや上の低温時効でおこる現象は焼入れによって導入された過剰の炭素原子の濃度ゆらぎが、順次大きくなってゆく過程であり、構造上の立場からいえば、炭素原子クラスターの形成、変調構造の形成、そして η -Fe₂Cの析出である。この構造変化を通して $(101)_\alpha$ は直線性を保つのに対し $(\bar{1}01)_\alpha$ は大きく変化している。これらの変化はFig. 4-4, 16, 18 に示したように連続的であり、しかも鉄原子の大きな移動を必要としない構造変化である。室温から420 Kにかけての温度は、鉄原子の拡散にとっては低すぎるが炭素原子にとってはかなり高く、容易に拡散できる温度であろう。こうした鉄と炭素の拡散速度の大きな違いが、連続的で非対称な鉄原子の変位を要求するが、鉄の拡散はほとんど必要としない析出過程を支配していると考えられる。

炭素鋼マルテンサイトの焼戻し予備段階と第一段階がこのような観点において連続した過程であることは、本章での高分解能電顕像を用いて初めて明らかとなったことであり、濃度ゆらぎの進行が構造を連続的に変化させることを電顕像の上で示したのも今回が初めてである。

参 考 文 献

- (1) P.G. Winchel and M. Cohen : Trans. AIME, 55 (1962) 347.
- (2) 西山 善次 : 東北帝国大学理科報告, 22 (1933) 565,
金属の研究, 11 (1934) 57.
- (3) V.I. Izotov and L.M. Utevskiy : Fiz. Met. Metalloved., 26 (1968) 98.
- (4) A.G. Khachaturyan and T.A. Onishimova : Fiz. Met. Metalloved.,
26 (1968) 973.
- (5) 弘津 禎彦 : 東京工業大学 博士論文 (1974).
- (6) M. Toyoshima and S. Nagakura : AIP conf. Proc. No. 53,
(Modulated structures, Hawaii, 1979) pp.263.
- (7) M. Kusunoki (née Toyoshima) and S. Nagakura : J. Appl. Cryst. 12 (1981) 329.
- (8) 村 外志夫, 森 勉 : マイクロメカニックス, 培風館, (1976).
- (9) S. Nagakura and M. Toyoshima : Trans JIM : 20 (1979) 100.
- (10) K.H. Jack : J. Iron Steel Inst., 166 (1950) 17, 169 (1951) 26,
Acta Cryst., 3 (1950) 392.
- (11) Y. Hirotsu and S. Nagakura : Acta Metall., 20 (1972) 645.
- (12) K. Shimizu and H. Okamoto : Trans. JIM, 15 (1974) 193.
- (13) Y. Hirotsu, Y. Itakura, K.C. Su and S. Nagakura : Trans. JIM, 17 (1976) 129.
- (14) Y. Tanaka and K. Shimizu : Trans. JIM, 22 (1981) 779.
- (15) K. Hiraga, D. Shindo and M. Hirabayashi : Proc. Int. Conf. HVEM,
Antwerp, 1980, Vol.4, p. 170.
- K. Hiraga, D. Shindo and M. Hirabayashi : J. Appl. Cryst., 14 (1981) 178.
- (16) N. Kuwano, M. Toki, N. Tanaka and T. Eguchi, Proc. 6-th Int. Conf. HVEM,
Antwerp, 1980, Vol. 4, p. 166.
- (17) P.A. Doyle and P.S. Turner : Acta Cryst., A24 (1968) 390.
- (18) W.G. Burgers : Physica, 1 (1934) 561.

第5章

焼戻し第一段階から第三段階に起こる構造変化

5-1 緒言

本章では炭素鋼の焼戻し過程のうち、焼戻し第一段階から第三段階にいたる構造変化を取り扱う。焼戻し第一段階に析出する炭化鉄については弘津ら⁽¹⁾の研究など多数あり、4章でもふれた。本節では焼戻し第三段階初期の従来の研究を総括し、問題点として何が残されているのか、本章の主題を明確にする。

5-1-1 従来の研究

焼戻し第三段階の最終析出物はセメンタイト θ -Fe₃Cであることはよく知られていることである。しかし500 K付近より始まる焼戻し第三段階の初期における析出炭化鉄の構造について不明な点があり、X線回折法、磁気測定などの手段により研究が進められていた。 ϵ 炭化鉄(η -炭化鉄)、 θ (セメンタイト)以外に χ -炭化鉄が存在するか否かが論争の焦点であった。 ϵ 炭化鉄、 χ 炭化鉄、セメンタイトはいずれも常温で強磁性であり、キュリー点がそれぞれ650 K, 520~543 K, 483 Kであることが知られていたもので、このことを用いた磁気測定による析出物の同定が行なわれた。Crangleは540 K付近で ϵ 炭化鉄が一旦 χ 炭化鉄に変わり、570 K以上で θ に変化するという推定⁽²⁾を行なった。岡田ら⁽³⁾も同じ磁気測定により ϵ から χ 炭化鉄への移行を認めた。DünnerとMüllerはやはり磁気測定からつぎのような構造変化をへて ϵ 炭化鉄がセメンタイトに変化するとした。⁽⁴⁾ ϵ 炭化鉄の消失と同時にキュリー点が一定でない θ' ができ、その後 χ 炭化鉄が徐々に現れるが、それも次第に減少するという。 χ 炭化鉄の減少に伴い完全なセメンタイトが増加する。また一部の θ' は χ 炭化鉄を経ないで直接セメンタイトに変化する、という手順である。この結果は本章ならびに第7章を総合して得られる結果と非常に似た考えである。このように磁気測定の研究者はおおむね χ 炭化鉄の存在に肯定的であった。

Jackは520 K, 12日時効した試料の中に、回折線の強度分布がセメンタイトと似ているが、完全なセメンタイトとはやや異なっている回折線を見つけた。彼は二次元的なセメンタイト板状晶からの回折線として説明できるとし、特に χ 炭化鉄の存在を仮定しなくても問題はないとした。⁽⁵⁾西山ら⁽⁶⁾は徐冷した鋼の中のセメンタイト中には多数の欠陥があることを見出し、是枝ら⁽⁷⁾はこの延長上の考えに立ち、炭素鋼焼戻し第三段階初期の析出炭化鉄は、 χ 炭化鉄と考えるよりはとするよりは、欠陥を含んだセメンタイト粒子と考えた方がよいとした。

その後、合成された χ 炭化鉄の構造が正確に決定されて、セメンタイトと χ 炭化鉄とはきわめて類似な構造であることが判明した。⁽⁸⁾ Fig. 5-1に ϵ 炭化鉄、 χ 炭化鉄、セメンタイト、そして後述する θ_n のうち θ_3 -Fe₇C₃の投影構造図を示す。セメンタイトはその中心に炭素原子を含んだ鉄原子の三角プリズムを基本として構成されている。向きのちがう2つの三角プリズムで1周期となるからセメンタイトは六層原子周期の構造である。一方、 χ 炭化鉄の構成単位はセメンタイトに見られた三角プリズムが連結したdoubleプリズム層である。従って χ 炭化鉄は五層原子周期の構造である。セメンタイトは三角プリズム2個で六層周期、 χ 炭化鉄はdoubleプリズム層1個で五層周期、しかも

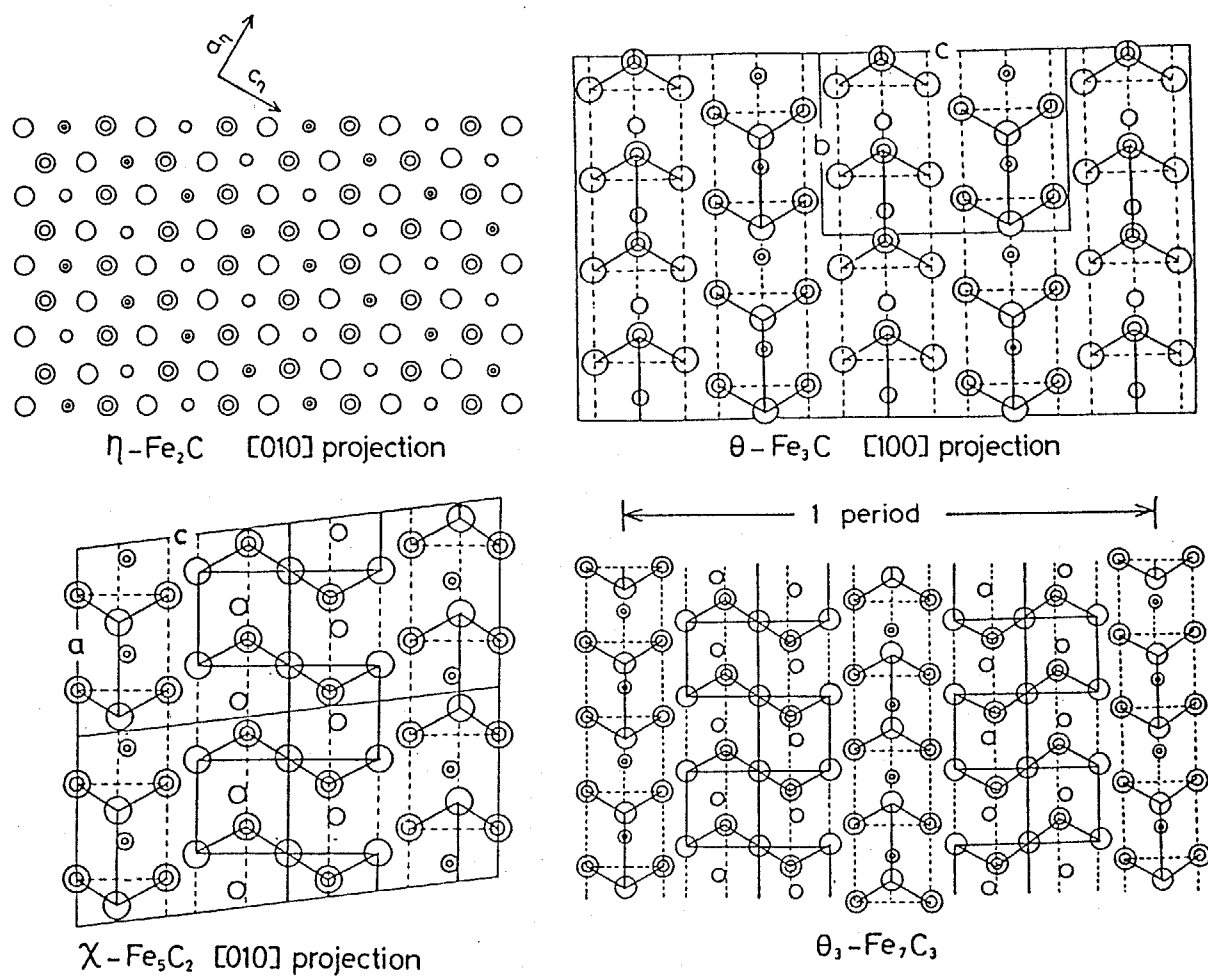


Fig. 5-1. Projected structure models of $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$, $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$, $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ and $\theta_3\text{-Fe}_7\text{C}_3$. Large circles represent the atom positions of iron and small one carbon atoms. $\odot$ and $\ominus$ mean the difference of atom height.

1つの層内の原子配列はほとんど同じであるから、簡単には両者の区別はつかないことが理解される。

1970年代にはいると電子顕微鏡やメスバウアー分光による研究がこの問題にも適用されるようになった。大森ら⁽⁹⁾、今井ら⁽¹⁰⁾は焼戻した鋼の電子顕微鏡・制限視野回折による研究を行なった。その制限視野回折図形の中に α -Fe₅C₂で指数付け可能なパターンを得たと報告した。しかし得られた回折図形の消滅則、強度分布は必ずしも α -Fe₅C₂のものと一致せず、しかも θ -Fe₃Cと α -Fe₅C₂の決定的な違いを示す a_x 軸(c_θ 軸)の情報を含んでいないので、マルテンサイトの焼戻し過程のなかで α -Fe₅C₂が析出するか否かに対する明解な答えとはなりえなかった。

井野ら⁽¹¹⁾はメスバウアー分光をこの問題に適用した。 ϵ 炭化鉄、 α 炭化鉄、セメンタイトはいずれも強磁性体であるから四重極分裂を示す。その中から純鉄に相当する分を差し引いて解析した。この結果も α 炭化鉄の存在を肯定したが、純鉄相当のピークの差し引き勘定は万人が納得できるものではないので、これも明解な答えを示したとは思われない。

これに対し、鈴木⁽¹²⁾は θ と α 炭化鉄の決定的な違いである積層周期に着目し、その違いを高分解能電顕格子像上にとらえた。それによると1つの析出炭化鉄粒子内に、セメンタイトの格子縞とそれより周期の短い α -Fe₅C₂の格子縞が、構造上類似の結晶軸を共有して成長している状態、すなわちマイクロシンタクティック・インターグロースしている状態が観察され、 α -Fe₅C₂の存在は明らかとなった。しかしこの場合でも α 炭化鉄はセメンタイトとの強いつながりを持っていることを示した。長倉ら⁽¹³⁾は θ -Fe₃Cあるいは α -Fe₅C₂をプリズムとすきまにわけて考え、 $(n-1)$ 回プリズムを連結させた後、1個のすきまをいれてできる構造を、高次炭化鉄 θ_n -Fe_{2n+1}C_nとして表現し、そのいくつかが電顕像あるいは電子回折図形に見出されたと報告している。Fig. 5-1には θ_n のうち $n=3$ のものの結晶構造モデルを示している。

5-1-2 第5章の目的

このようにして α -Fe₅C₂は焼戻し炭素鋼中に存在することが確認された。本論文ではこのような θ 、 α 、あるいは θ_n などの炭化鉄をセメンタイト系炭化鉄(θ 系炭化鉄)と呼び、それらがマイクロシンタクティック・インターグロースしている粒子を θ' -粒子と呼ぶ。しかしこの研究では^(u)炭化鉄とセメンタイト系炭化鉄の関係が明らかになっていない。鈴木が行なった研究では炭化鉄粒子はすでに適度な大きさを持っているので、第一段階から第三段階へ遷移した直後の状態を観察しているとはいえない。高次炭化鉄 θ_n -Fe_{2n+1}C_nは n を大きくしていくと、その組成式はFe₂Cに近づいていく。これは第一段階に析出した η -Fe₂Cと何らかの関係があるのかもしれない。一般には ϵ 炭化鉄と θ -Fe₃Cは構造上の類似性が低く、しかも成長方向が異なるのでいわゆるseparate nucleationするとされている。セメンタイト系炭化鉄生成のきわめて初期の段階を観察すれば

両者の関係を知ることができよう。前述したように大森らと今井らは α 炭化鉄の回折像らしきものを示したが、 α 炭化鉄は ϵ 炭化鉄の存在していた領域ではなく、高炭素鋼にしばしば見られる内部双晶のところに見出されたという。もしそれが正しければ、鈴木^{*}の観察は好んで内部双晶の領域に析出した炭化鉄ばかりを見ていたことになる。双晶欠陥が関与しないと α 炭化鉄は生成しないのであろうか、逆に粒内では α -Fe₅C₂は析出しないのであろうか、などの問題点が残されている。鈴木が行なった研究は、適度に成長した θ' -粒子について観察したものである。したがって焼戻し第三段階の最初に生成した炭化鉄には、 α 炭化鉄からのみ構成されている粒子が存在するかどうか未解決のままである。

本章では焼戻し第三段階のごく初期に析出する炭化鉄の構造を見極め、それが通常のセメンタイトとどこが同じでどこが違うのかを明確にする。また α 炭化鉄は内部双晶上にしか存在し得ないものかどうか、 α -Fe₅C₂単独、あるいは θ n単独の粒子は存在するかどうか、さらに析出直後のセメンタイト系炭化鉄は前段階の η -Fe₂Cとどのような関係を持っているかについて、主に電顕格子像法を用いて観察した。これらの結果をもとに、焼戻し第一段階から第三段階への構造変化と、そのとき許される鉄および炭素原子の移動について議論し、 θ' -粒子析出の意味を考察した。

* 鈴木の研究は、抽出レプリカ法により行なわれた。

5-2 焼戻し第一段階から第三段階への遷移状態

本章で用いた試料は1.5 mass% C 鋼を470 K, 50時間時効したものである。第3、4章と異なり、 θ -Fe₃Cや χ -Fe₅C₂の積層周期が格子像から読み取れる方向：すなわち $[\bar{1}00]_{\theta} // [0\bar{1}\bar{1}]_{\alpha}$ または $[010]_{\theta} // [\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha}$ 方向から観察を行なった。とくに前者の場合はFig. 5-1に示した投影構造図と同じ方向から観察したことに(η 炭化鉄、 χ 炭化鉄、セメントイトとも)に相当する。

5-2-1 遷移状態における生成直後の析出粒子

Fig. 5-2は $[0\bar{1}0]_{\eta}$ かつ $[0\bar{1}\bar{1}]_{\alpha}$ の電子線入射条件下の 101_{η} 反射で撮影した η 炭化鉄の暗視野像で、Fig. 5-2は対応する電子線回折図形である。第4章で述べたものと同様 η 炭化鉄は $[100]_{\alpha}$ 方向に棒状である。この方向からの観察ではモアレ縞がしばしば見られる。これは $01\bar{1}_{\alpha}$ と 200_{η} 反射間の2重回折によるものである。 $01\bar{1}_{\alpha}$ と 200_{η} の面間隔の逆数の差は

$$\frac{1}{\Delta} = \frac{1}{d_{01\bar{1}_{\alpha}}} - \frac{1}{d_{200_{\eta}}} = \frac{1}{2.03} - \frac{1}{2.35} = \frac{1}{75} (\text{\AA}^{-1})$$

であるから、約15Å間隔のモアレ縞の出現がする可能性がある。したがってこの入射条件のもとでは暗視野像を撮影しなくとも約15Å間隔でほぼ $[100]_{\alpha}$ 方向に走るモアレ縞の存在で η -Fe₂Cの存在、そしてその場所が識別できる。

Fig. 4-2では大部分の析出粒子は $[100]_{\alpha}$ 方向に伸びているが矢印で示した粒子は他とは違った成長方向… $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$ の成長方向…を示す。Fig. 5-3の電子線回折図形は $c/a=1.005$ またはそれ以下の低炭素マルテンサイト α' と η -Fe₂Cとセメントイト系炭化鉄による回折斑点よりなる。弘津が行なった1.13%鋼を470 Kで3時間時効した試料では $c/a=1.007 \pm 0.001$ であったことを考慮すれば、これもうなづけるものである。このように470 Kで50時間時効したものでは、 c/a がきわめて1に近いので、 η 炭化鉄が析出していても正方晶軸比の1に近いものは低炭素マルテンサイト α' の代わりにフェライトの α の記号を用いることにする。

さてFig. 5-3ではセメントイト系炭化鉄と思われる微小な斑点が $[\bar{2}\bar{1}1]_{\alpha}^*$ 方向にならんでいるのが観察される。面間隔あるいは斑点の出現位置の解析から少なくとも χ -Fe₅C₂は含まれていることがわかった。 011 反射を2.027Åとして基準にとれば、 $[\bar{2}\bar{1}1]_{\alpha}^*$ 方向の点列は5.84Å間隔に相当し、 χ 炭化鉄から予想される $\frac{1}{2}a_{\chi} \sin 97.74^{\circ} = 5.73 \text{ \AA}$ とよい一致をみた。回折像だけではなく電顕像も含めて考慮するため、Fig. 5-3の原点とそのまわりのちいさな斑点群を対物絞りの中にいれて格子像を得た。Fig. 5-4がそれである。この電顕格子像から先の析出炭化鉄粒子はいくつかの積層周期の構造からなりたっていることがわかる。その一部を拡大した像を用い、Fig. 5-4のA~Dの部分の平均面間隔を求めた。電子顕微鏡の倍率、引き伸ばし倍率を考慮すると、Fig. 5-4のAまたはCの部分の縞間隔は6.90Å、BとDは5.72Åとなり、後者はFig. 5-3から得た χ 炭化鉄の値とほぼ同一であるから、前者は θ -Fe₃C、後者は χ -Fe₅C₂に相当するものと判断できる。Fig. 5-4から直接得た χ 炭化鉄の $d_{200_{\chi}}$ は

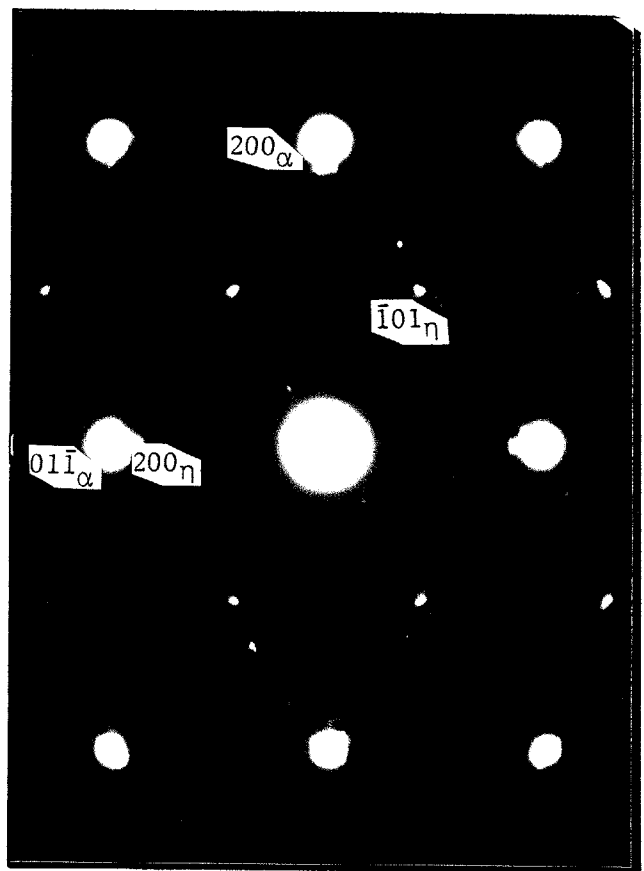


Fig. 5-2. Dark field image of η -Fe₂C using $10\bar{1}_\eta$ reflection at the transitional stage from the first stage of tempering. Specimen : 1.5 mass%C tempered at 470 K for 50 hr. The particle marked by arrow is a θ' -particle.

Fig. 5-3 Electron diffraction pattern obtained from the area of Fig. 5-2. Beam // $[0\bar{1}\bar{1}]_\alpha$ // $[0\bar{1}0]_\eta$ // $[100]_\theta$.

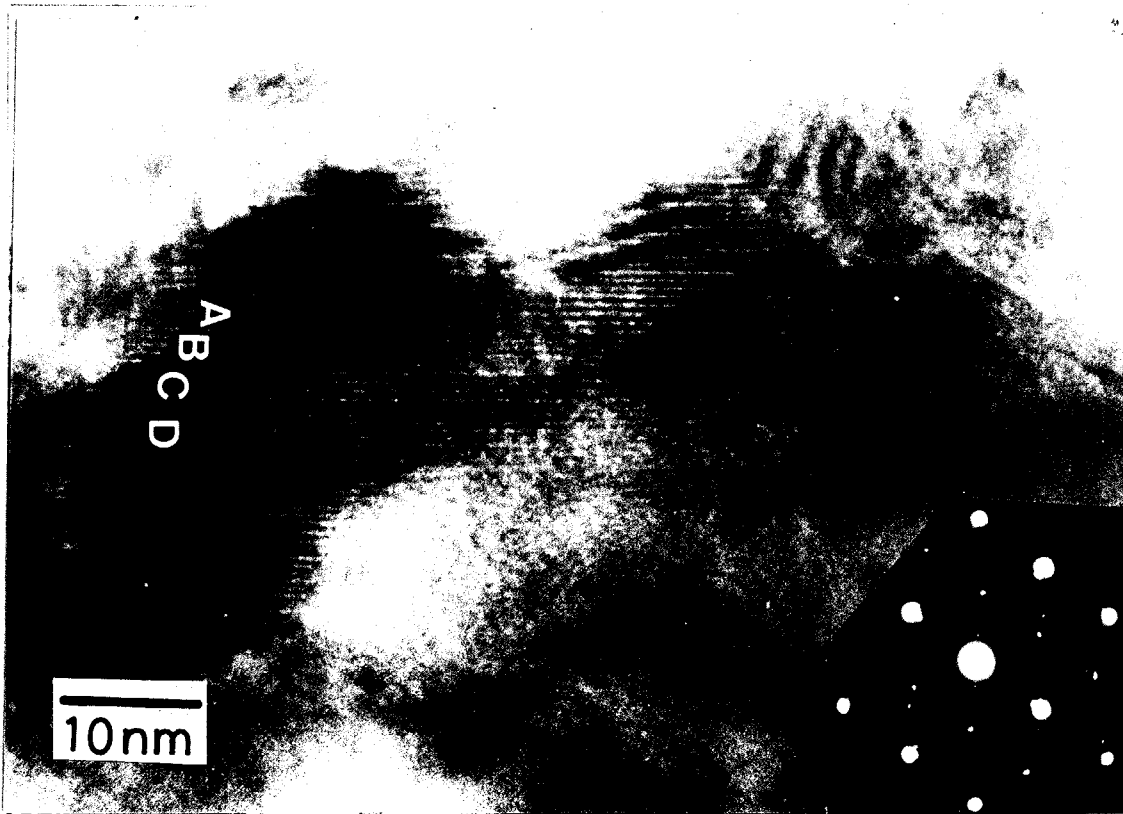


Fig. 5-4 High resolution lattice image of θ' -particle in Fig. 5-2.

Two kinds of fringe period are observed. A and C corresponds to the area of θ -Fe₃C and B and D χ -Fe₅C₂.

すでに報告されている α -Fe₅C₂の(200) $_{\alpha}$ の面間隔とよい一致を示す。しかしセメンタイトの(001) $_{\theta}$ 面間隔はFasiskaとJeffrey⁽¹⁴⁾によって報告されている値に比べ、2~3%も大きく観察された。BとCの間、あるいはCとDの間のコントラストはそのまわりと比べやや異なっている。高倍率で引き伸ばした写真を用いて面間隔を測定し結果、BとCの間は θ - θ の積層、CとDの間は α - α の積層であることが判明した。このような薄層は積層状態が変化する時に生じるので、一種の欠陥構造とみなすこともでき、そこでは面間隔の微妙な変化、方位の変化によってコントラストが若干変わることが考えられる。Fig. 5-2~4に示した一連の観察結果の θ' -粒子は高々長さ800 Å、幅300 Åであり、焼戻し第三段階のごく初期の析出粒子の状態であるといえる。そのような析出直後の θ' -粒子では α -Fe₅C₂は数層にわたって存在し、その量もかなり大きい。このことは十分に注目に値する。とくにFig. 5-4に示した粒子の場合、セメンタイトの層よりはむしろ α -Fe₅C₂が生成粒子の主たる部分を占めている。しかしながら高次炭化鉄 θ_n はいつも観察されるとはかぎらず、数層にわたって観察されることは決してなかった。またこの温度で焼戻したものでは θ -Fe₃C単独あるいは α -Fe₅C₂単独の粒子も観察されなかった。すなわち $[1\bar{1}1]_{\alpha}$ に成長方向を持つ第三段階初期に析出粒子ではセメンタイトの $[001]_{\theta}$ 方向にいくつかの積層周期の異なる結晶が混在していることを示すストリークが常に観察された。さらにFig. 5-3,4などは内部双晶の存在を示すtwinスポットや、像コントラストの変化が認められず、焼戻し第三段階初期に析出する θ' -粒子は $(112)_{\alpha}$ 内部双晶とは無関係に析出することが明らかとなった。このように焼戻し第一段階から第三段階初期にいたる遷移状態に新たに析出する粒子は主に θ -Fe₃Cと α -Fe₅C₂の混在した θ' -粒子であり、この析出は内部双晶と無関係に行なわれる。

次に θ' -粒子中の θ -Fe₃Cと α -Fe₅C₂の格子定数について測定した結果を述べる。

Fig. 5-5はFig. 5-2などと同様な方向から観察した(a)は高分解能格子像、(b)はその粒子を含む制限視野回折像である。Fig. 5-5(a)ではFig. 5-4と同じように析出炭化鉄が異なる2つの積層周期の構造からなっていることがわかる。しかも粒子の伸びている方向は格子縞の伸びる方向であり、積層に垂直な方向には薄い。(b)の回折像の $[\bar{2}11]_{\alpha}^*$ 方向には積層周期の異なる構造の混在を示すストリーク及び異なる周期の点列が観察される。この回折像中の $(211)_{\alpha}$ の面間隔を $\frac{28664}{\sqrt{6}}=1.1702$ Åとして基準にすれば、 $d_{001_{\theta}}=6.98$, $d_{200_{\alpha}}=5.82$, $d_{010_{\theta}}=5.16$ Åという値になった。これらの値とその割合、 θ -Fe₃Cや α -Fe₅C₂の構造解析から得られた値を理想値とした時の違いなどを、表にしたものがTable 5-1である。これによると基準とした $d_{211_{\alpha}}$ の設定の問題で、すべての面間隔は理想値からずれている。しかし α 炭化鉄の積層周期 $d_{200_{\alpha}}$ とセメンタイトのbパラメーターの増分はともに1.4%で一致している。しかしセメンタイトのcパラメーターの値は理想値に比べ3.5%も大きい。当然の結果としてセメンタイトのbパラメーター分のcパラメーターの値は1.351と理想値の1.325に比べやや大きな値となった。

セメンタイトの b パラメーターと α 炭化鉄の $(200)_\alpha$ 面間隔は、その増分が同じであることから、理想値とほとんど差がないと考えられるが、その場合でも θ' -粒子中のセメンタイトの c パラメーターは理想値より2%程度大きくなっていると結論される。Fig. 5-5(a)に示した格子像を大きく拡大した像から直接読み取った α 炭化鉄の積層周期とセメンタイトの積層周期の比は、場所により1.176~1.208とすこしバラついていたが、その平均は1.196となった。この値は理想値の1.177よりは θ' -粒子の回折像から得た1.20に近く、「 θ' -粒子中のセメンタイトの c パラメーターは理想値よりやや大きくなっている」ことは回折像、電顕像の2つの手段で確かめられた。

Fig. 5-6はFig. 5-5の粒子を含む領域の η 炭化鉄による暗視野像である。この像よりFig. 5-5に示した θ' -粒子は右側で η 炭化鉄を貫通し、左側では他の η 炭化鉄粒子と接しているように観察される。Fig. 5-5をよく見ると、 θ' -粒子内の格子縞は、1つに見える θ' -粒子中央部付近を境に、左右でわずかに角度をなしているよう観察される。これらの観察結果は1つに見える θ' -粒子が少なくとも2つの粒子からできていることを示しており、しかもどちらの θ' -粒子とも前段階の析出物である η 炭化鉄と接触していることを示唆している。 θ' -粒子が析出し始めても η 炭化鉄は470 K付近の温度では比較的安定であり、 θ' -粒子と十分共存することができるといえる。また θ' -粒子は η 炭化鉄と成長方向が異なっているので、 η 炭化鉄が直接 θ' -粒子に変化しないことも確かめられた。

以上の観察から、焼戻し第三段階初期に生成する θ' -粒子は、 η 炭化鉄と接して析出しているように観察され、両者には何らかの強い関係があるように思われる。このことを明確にするため、いままでの方向とは 001_θ 反射を共有する垂直な方向から観察を行なった。Fig. 5-7(a)は電子線入射方向 $[010]_\theta$ での θ' -粒子の暗視野像、(b)は中央部の粒子の明視野像、(d)は対応する領域の電子回折図形である。(a)では $(001)_\theta$ に平行なストライプが観察され、(b)に示すようにそれは何種類かの積層とその間の欠陥から成り立っていることがわかる。 η 炭化鉄による暗視野像は示さないが、この観察方向からでも η 炭化鉄と母相のフェライトのわずかの面間隔差に起因するモアレ縞が η 炭化鉄粒子上に観察される。ここで、ほぼまん中にある θ' -粒子に注目しよう。暗視野像からわかるように、この粒子のまん中の部分は θ' -粒子ではない。Fig. 5-7(b)を見ればその部分には θ' -粒子であることを示すストライプの代わりに、 η 炭化鉄の存在を意味するモアレ縞が観察される。さらに注意深く観察すると θ' -粒子は1個の粒子ではなく2つの部分から成り立っていることがわかる。つまりFig. 5-7(b)の状態は2つの θ' -粒子が η 炭化鉄を取り囲んでいる状態(Fig. 5-7(c)参照)である。

互いに直交する2つの方向の観察いずれにおいても、焼戻し第三段階初期の析出直後の θ' -粒子は η 炭化鉄と接していることが明らかとなった。 θ' -粒子は η 炭化鉄が直接変化するわけではないが、 η 炭化鉄と接して生成していることから、 η 炭化鉄と母相低炭素マルテンサイト(フェライト)の界面で核発生すると結論できた。

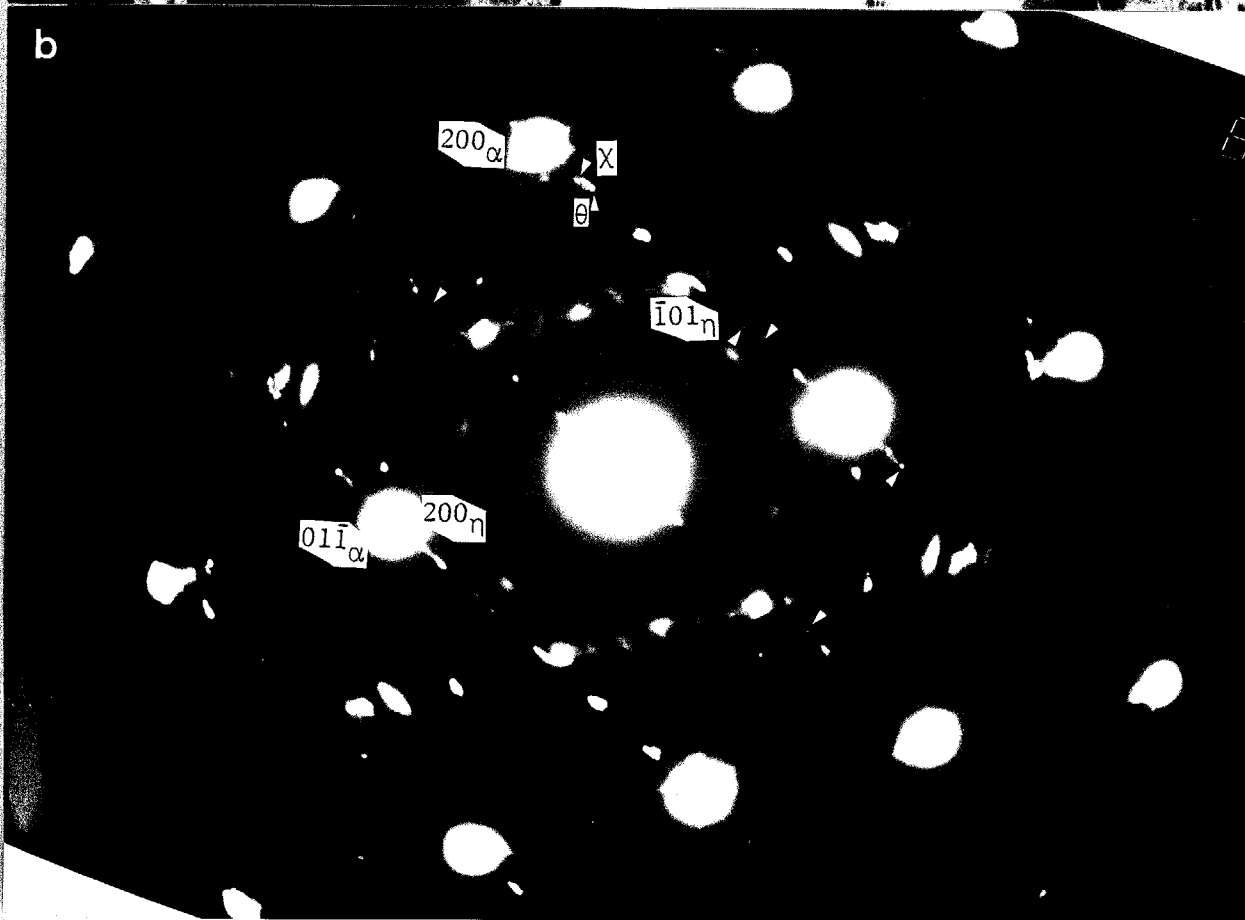


Fig. 5-5. (a) High resolution lattice image of θ' -particle precipitated in a specimen tempered at 470 K for 50 hr.

(b) Corresponding electron diffraction pattern containing θ' -particle of (a).

Table. 5-1. Lattice parameters of θ -Fe₃C and χ -Fe₅C₂ in a θ' -particle precipitated in a specimen tempered at 470 K for 50 hr.

Reference : α -iron , $d_{211\alpha} = \frac{2.8664}{\sqrt{6}} = 1.1702 \text{ \AA}$				
χ -Fe ₅ C ₂ :				
	ideal value	:	$d_{200} = \frac{1}{2}a_{\chi} \sin\beta$	$= 5.728 \text{ \AA}$
	measured value	:		$5.81 \text{ \AA}$
	difference			$+ 1.4 \%$
θ -Fe ₃ C :				
	measured value		ideal value	difference
lattice parameter	a	—	4.5248	—
	b	5.16	5.0896	1.4 %
	c	6.98	6.7443	3.5 %
	c_{θ}/b_{θ}	1.35	1.325	2.0 %
	$\frac{d_{001\theta}}{d_{200\chi}}$	1.20	1.177	2.0 %



Fig. 5-6. Dark field image at the area of Fig. 5-5(a) using

(a) η -Fe₂C and θ' -particle reflections.

(b) only η -Fe₂C reflection.

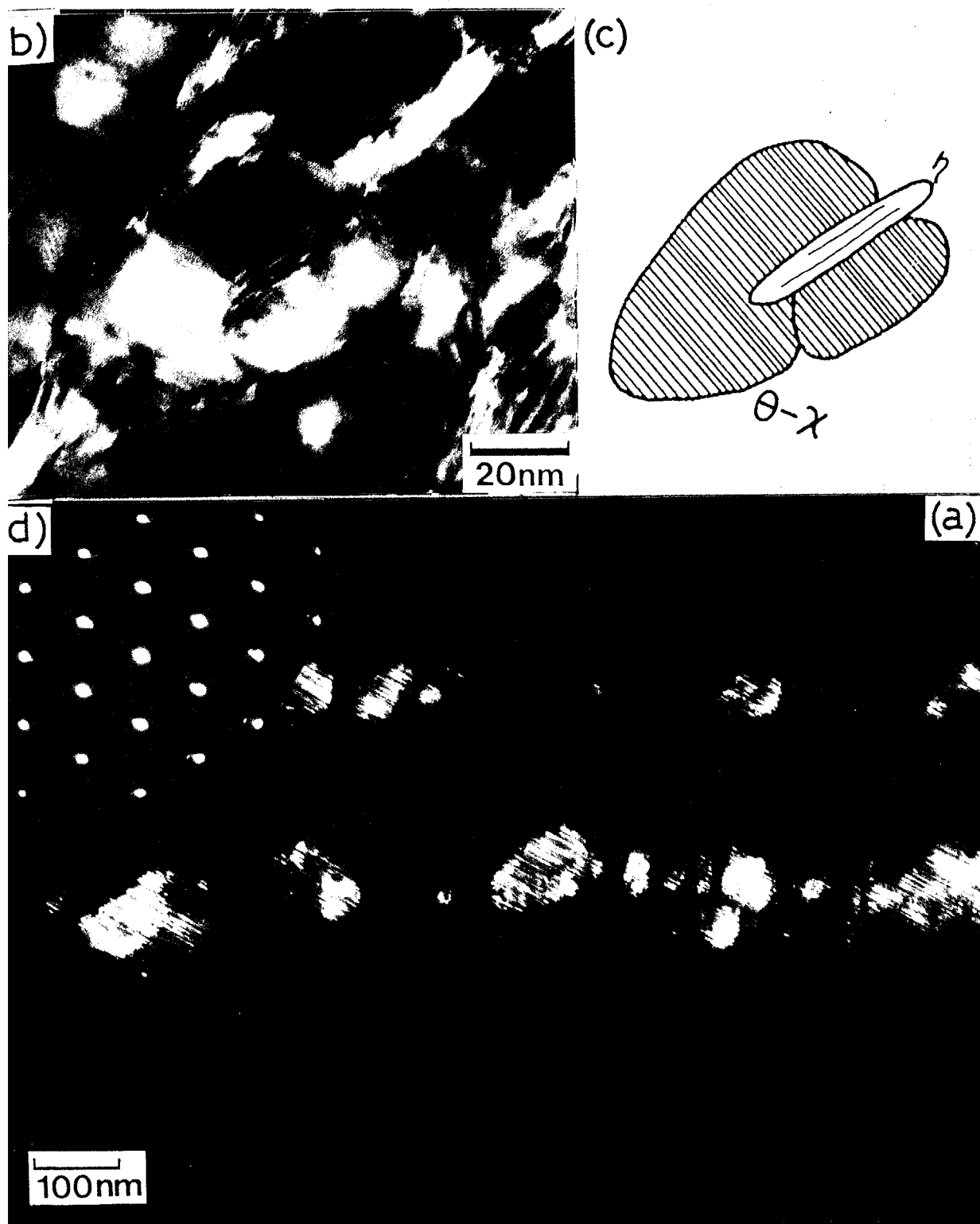


Fig. 5-7 θ' -particles precipitated on the interface between η - Fe_2C

and ferrite α . Beam $\parallel [\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha} \parallel [011]_{\eta} \parallel [010]_{\theta}$.

(a) Dark field image of θ' -particles.

(b) Bright field image of the particle at the center of (a).

(c) Schematic illustration of the particle of (b).

(d) Corresponding electron diffraction pattern at the area of (a).

Fig. 5-3, 5(b)に示したように母相・低炭素マルテンサイト（フェライト）とセメンタイトとの方位関係は

$$(100)_\theta // (011)_\alpha, \quad (010)_\theta // (\bar{1}1\bar{1})_\alpha, \quad (001)_\theta // (2\bar{1}1)_\alpha \\ \dots\dots (5-2)$$

であり、これは従来から報告されているBagaryatskiyの関係⁽¹⁷⁾である。実際の方位関係はその粒子毎にわずかに異なり、Fig. 5-5(a)に示したように(5-2)式からはずれることもある。そのため $[\bar{1}00]_\theta$ 方向からの電子回折図形は母相の回折斑点を原点とみなし、 θ' -粒子の回折斑点を“たたみ込んだ”位置にも θ' -粒子による回折斑点が出現するので、その結果 θ' -粒子の回折斑点群もブロードになることかしばしば観察された。

しかしこれはBagaryatskiyの方位関係の中で起こっていることであり、 θ' -粒子が母相の低炭素マルテンサイトとかなり高い整合性を保っていることは疑いない。 θ' -粒子析出初期の形状は一般にthin blade状で、 $[010]_\theta$ 方向に長くついで $[001]_\theta$ 方向、 $[100]_\theta$ 方向には短い。

5-2-2 θ' -粒子上のモアレ像

Fig. 5-8(a)に示すようなモアレ像が θ' -粒子上にしばしば観察された。このようなモアレ像の生成原因について考えてみる。Fig. 5-8(b), (c)に示すよう2枚のフィルムを用意した。これらのフィルムには2種類の間隔で線が引かれており、その間隔の比は1.2である。この間隔の比は前節で観察されたセメンタイトの $(001)_\theta$ 面間隔と、 α 炭化鉄の $(200)_\alpha$ 面間隔の比 $\dots 1.2 \dots$ を意識して設定された。また1つのフィルム内のそれぞれの間隔の分布も、いままでに示したような1個の析出 θ' -粒子中の α 炭化鉄と θ 炭化鉄の分布に準じて描いてある。1つのフィルム上に他のフィルムをのせ、それを2~3°傾けるとFig. 5-8(d)が得られた。Fig. 5-8(d)にはモアレ縞が明瞭に観察される。このようなモアレ像は上下に何の構造があるのかに敏感でたとえば θ の上に θ が乗っている状態から、 θ の上に α が乗った状態に変化すると、そのモアレ像の角度は急変する。Fig. 5-8(d)に示したモアレ像はFig. 5-8(a)のモアレ像の特徴を的確に再現するので、このようなモアレ像はa軸方向に薄い2つの θ' -粒子が、わずかな角度を持って重なりあった時に生じるものであることが判明した。

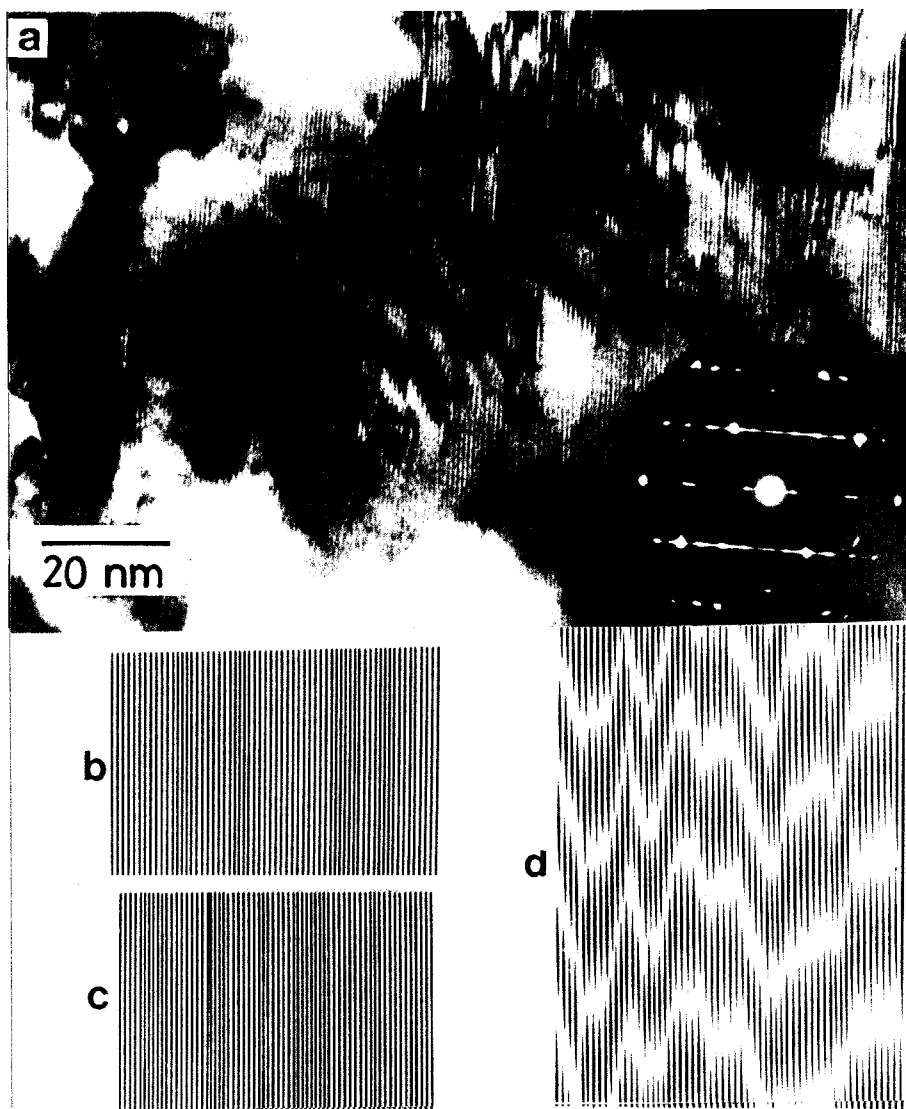


Fig. 5-8. Rotation *Moiré* image due to overlapping two θ' -particles observed in a specimen tempered at 470 K for 50 hr. Beam // $[0\bar{1}1]_{\alpha}$ // $[\bar{1}00]_{\theta}$.
 (a) *Moiré* image observed in a tempered steel.
 (b) (c) prepared 2 kinds of slit films containing two lattice period.
 (d) produced *Moiré* image due to slit films of (b) and (c).

Table 5-2. Orientation relationship between ferrite and cementite

Ferrite ($a_0 = 2.8664 \text{ \AA}$)						% Expansion or contraction	Cementite		
Direction		Interplanar spacing d_{hkl} ($\text{\AA}$)	Number of planes (N)	N - d_{hkl}			Equivalent dimension ($\text{\AA}$)	Direction	
Description	Indices			Relation to a_0	Length ($\text{\AA}$)			Indices	Description
Face diagonal	$[1\bar{1}0]$	2.0269	2	$2 \frac{a_0}{\sqrt{2}} = \sqrt{2} \cdot a_0$	4.053 ₇	+11.6%	4.5248	$[100]$	a axis (x)
Cube diagonal	$[111]$	1.6548	3	$3 \frac{a_0}{\sqrt{3}} = \sqrt{3} \cdot a_0$	4.964 ₈	+2.5%	5.0896	$[010]$	b axis (y)
Perpendicular to plane containing the previous two	$[11\bar{2}]$	1.1702	6	$6 \frac{a_0}{\sqrt{6}} = \sqrt{6} \cdot a_0$	7.021 ₂	-4.0%	6.7443	$[001]$	c axis (z)

5-3 考 察

電顕格子像法と制限視野回折により、焼戻し第一段階から第三段階への遷移状態では、 η 炭化鉄と母相の低炭素マルテンサイトとの界面上で、 θ' -粒子がかなり整合性高く析出することが明らかとなった。その θ' -粒子は主に θ -Fe₃Cと χ -Fe₅C₂で構成されており、Fig. 5-4に示すようにかなり多量の χ 炭化鉄を含んでいた。しかし χ -Fe₅C₂や θ -Fe_{2n+1}C_n ($n \geq 3$) 単独の粒子を見出すことができなかった。また470 Kでは θ -Fe₃C からだけなる粒子も見出せなかった。 χ 炭化鉄単独の粒子こそ発見されなかったが、1つの析出粒子中のかんりの部分を占めたり、数積層周期にわたって観察されたことより、 χ 炭化鉄自身は470 Kでは結構安定に存在しうることがわかった。しかし炭素鋼マルテンサイトの焼戻し第三段階初期に χ 炭化鉄が析出すると表現することは間違いである。 χ 炭化鉄単独の粒子を見出せなかったので、 χ 炭化鉄自身を1つの“相”であると認識できないからである。本章で用いた χ 炭化鉄もしくは χ -Fe₅C₂という標記方法は、 χ 炭化鉄あるいは χ -Fe₅C₂と同じ積層周期の薄い層という意味で使っていることに注意して頂きたい。以前の電子顕微鏡による研究では χ -Fe₅C₂はマルテンサイトの内部双晶欠陥上に優先的に核発生するとされている。確かに θ' -粒子は内部双晶上にも析出する^(9,10)。しかし本章の結果、470 Kの温度で低炭素マルテンサイト粒内で析出した粒子はすべて θ' -粒子であり、その中には必ず χ 炭化鉄の薄い層を含んでいた。それゆえ θ' -粒子の析出位置はなにも双晶欠陥上に限る必要はなくなってしまった。 θ' -粒子の析出には、粒界や双晶欠陥などの特殊な環境を必要とするのではなく、マルテンサイト粒内に多数析出している η 炭化鉄と低炭素マルテンサイトの界面があれば十分であることが示された。

高次炭化鉄 θ -Fe_{2n+1}C_n の n の値が大きくなるとその組成はFe₂Cに近づいていく。 η 炭化鉄と高次炭化鉄 θ -Fe_{2n+1}C_nとは構造上の類似点が多いとはいえない。しかしDuggin⁽¹⁵⁾やHyde⁽¹⁶⁾は、 ϵ 炭化鉄のある原子面が“せん断”することによって直接 χ 炭化鉄やセメントイトに構造変化しうると報告している。この考え方はbccの(112)双晶が θ -Fe₃Cや χ -Fe₅C₂のプリズムを形成するという考え方に近い。実験結果は η -Fe₂Cと θ' -粒子の形態と成長方向の違いを示したので、 η 炭化鉄が直接 θ' -粒子へ変態するという説は否定されたことになる。一般に炭化鉄は母相の鉄(フェライト)よりも固くもろい。また結合の程度も強く加工性も低い。このような物質中で原子の組み換えを必要とする面のすべりが頻繁に起こるとは考えられず、もしそのようなことが起こるならば、それは母相の鉄中で起こるであろう。さらにそのような現象が起これば、 η 炭化鉄と θ' -粒子の間にはユニークな方位関係が存在することになる。観察の結果では1種類の η 炭化鉄の回折図形を含む領域から2つの方位の θ' -粒子の回折図形が得られたことがある。したがって両者の間には直接的な関係はないことが判明した。しかしながら、 θ' -粒子にとって、母相・低炭素マルテンサイトと η 炭化鉄の界面の存在は重大な意味を持っていることが明確となった。

長倉が以前行なった研究によると、蒸着膜を浸炭して合成した ϵ 炭化鉄は、650 Kまで存在し、その後 χ 、 θ へと変化したという⁽²¹⁾ またFe-C二元合金でも ϵ 炭化鉄(η 炭化鉄)は約570 Kまで存在したと報告されている。したがって470 Kという温度は η -Fe₂Cがかなり安定に存在しうる温度である。それにもかかわらず、一旦 θ' -粒子が析出し始めると、 η -Fe₂C粒子達は徐々に溶解する。これは次のように考えると理解できる。低炭素マルテンサイトは、温度にもよるが、0.1~0.2mass%の炭素原子を含んでいるのに対し、フェライトの炭素濃度は0.02 %以下である。 η -Fe₂Cと母相・低炭素マルテンサイトの界面上に核発生した θ' -粒子は、 η 炭化鉄ではなく、母相・低炭素マルテンサイトから炭素原子の供給を受けて成長する。これに伴い母相・低炭素マルテンサイトの炭素濃度は次第に低下する。 η 炭化鉄にとって母相の炭素濃度はそれなりに高くなくてはならないと予想されるので、 η 炭化鉄は自ら溶解して母相の低炭素マルテンサイトの炭素濃度を保とうとする。このような現象が順次起これば、 η 炭化鉄単独ならば十分安定に存在しうる温度でも、まわりに母相の鉄があり、しかも θ' -粒子が存在している環境では、 η 炭化鉄は徐々に溶解していくと考えられる。本章で示した θ' -粒子が η - α 界面に核発生し、その成長に伴い η 炭化鉄が徐々に溶解していく様子、すなわち θ' -粒子析出の過程を模式的にFig. 5-9に示す。

続いて θ' -粒子と母相の方位関係、ならびに整合性、 θ' -粒子と理想的なセメンタイトとの比較を行なう。 θ' -粒子内のセメンタイトと母相フェライトとの方位関係は、従来から焼戻し炭素鋼で見出されているBagaryatskiyの関係であった。⁽¹⁷⁾ この関係の成立している粒子では母相のフェライトとかなりよい整合性を示した。たとえば θ' -粒子中のセメンタイトの006 _{θ} 斑点と母相の $\bar{2}\bar{1}1_{\alpha}$ 斑点はその位置がほとんど一致しており、 θ の02 $\bar{2}$ 斑点列は母相の200 _{α} と0 $\bar{1}1_{\alpha}$ を結ぶ位置にほぼ正確に乗っていることで確かめられる。Andrewsは、⁽¹⁸⁾ Bagaryatskiyの関係を満足する時、フェライト α とセメンタイト θ にはいかなる格子不適合が起こるか調べ、それをTable. 5-2のようにまとめた。これによると[010] _{θ} 方向での面間隔の対応はきわめてよいが、[001] _{θ} 方向ではやや悪く、[100] _{θ} では決して良くないということがわかる。ここで[010] _{θ} 方向はFig. 5-1に示す鉄原子三角プリズムを伸ばす方向であり、[001] _{θ} 方向は三角プリズム積層に垂直な方向で、 χ 炭化鉄や θ_n はこの方向の三角プリズムの積層様式で決まる。理想的なセメンタイトは、炭素原子の含有量が多いこともあって、鉄原子1個当たりの体積はフェライトのそれよりも9%ほど大きい。したがってTable. 5-2に示すように、a軸やb軸方向に、セメンタイトはフェライトよりも膨張していることがわかる。しかしc軸方向にはフェライトの($\bar{2}\bar{1}1$) _{α} に比べて4%も縮んでいることになる。870 Kのような高い温度で焼戻されたセメンタイトは理想的な面間隔を示すであろうが、 θ' -粒子中のセメンタイトの面間隔は理想的な格子定数になっていないらしい。Table 5-1に示したように θ のbパラメータは理想値とほぼ同一なもの判断できるが、cパラメータは回折像、電顕格子像から得た値とも6.98 Åを示し、理想値の6.7443 Åより3.5 %大きな値となっている。 θ のbパラメータ(理想値: 5.0896, 観測値: 5.16 Å)や χ 炭化鉄の(200) _{χ} 面間隔

Table. 5-3. Axial ratio (c/b) of θ -Fe₃C
in θ' -particles and θ -particles.

In θ -particles (tempered at 870 K)	
	1.319
$c/b =$	1.320
	1.323
In θ' -particles (tempered at 540 K)	
	1.338
$c/b =$	1.340
	1.354
	1.361
ideal axial ratio (c/b)	1.325

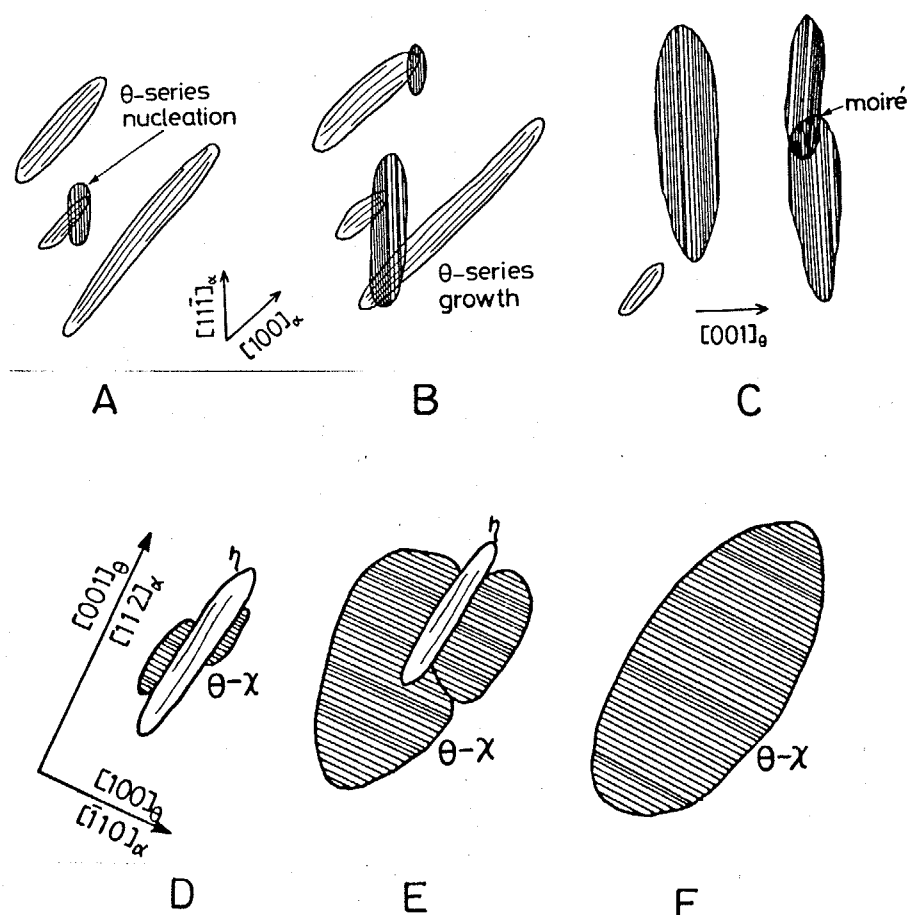


Fig. 5-9. Schematic illustrations showing the process of θ' -particles nucleated on η -Fe₂C and α interfaces.

ABC : along $[011]_{\alpha}$ and $[100]_{\theta}$ direction.

DEF : along $[111]_{\alpha}$ and $[010]_{\theta}$ direction.

(理想値: 5.7204, 観測値: 5.82 Å) の値は、両者とも理想値より1.4 %大きい、これを基準の設定の不備としてその寄与を取り除くと、 θ' -粒子中の θ のcパラメーターは2 %大きくなっているという結果が得られた。高い温度で焼戻したセメンタイトはほぼ理想的な格子定数を示すのにもかかわらず、 θ' -粒子中の θ ではそのcパラメーターがやや大きめであると判断することについて確信を持つために、抽出レプリカ法を用いてセメンタイトのbおよびcパラメーターの長さを測定し、その比c/bの値を θ' -粒子と完全 θ -粒子について求めた。Table 5-3にはその結果を、Fig. 5-10には代表的な θ' -粒子と θ -粒子の回折像を対にして示す。母相・フェライトがないため絶対値は算出できなかった。いずれの状態についても4例ずつ測定した。それによると θ -粒子のcとbパラメーターの比c/bは1.319から1.323の間におさまっている。この値はFasiskaら⁽⁴⁾によって与えられているセメンタイトのc=6.7443, b=5.0896 Åから得られるc/b=1.325 とよい一致を示す。これに対して θ' -粒子の θ についてc/bを求めると、その値は1.338~1.361となり(平均値は1.348)、理想値の1.325より約2 %ほど大きな値を示した。Fig. 5-6の解析のところで示したように、 θ' -粒子中の θ のbパラメーターは理想セメンタイトのそれと変わらないと考えられるので、 θ' -粒子中の θ のcパラメーターは理想セメンタイトのそれに比べ、約2 %大きなものになっていることが確認できた。

次にセメンタイトのcパラメーターが理想セメンタイトに比べ、2 %ほど大きくなっていることの意味について考察する。Fig. 5-11 にはFig. 5-6に代表される観察方向から見たフェライト、セメンタイトおよび α 炭化鉄の原子配列が示されている。ここで α は観察方向の原子の高さの差を示している。Fig. 5-6の回折像に示すようにフェライトの $[\bar{2}11]_{\alpha}$ 方向とセメンタイトの $[001]_{\theta}$, α 炭化鉄の $(200)_{\chi}$ 面に垂直な方向は、いずれも同じ方向である。しかもその方向に垂直な面での原子配列はほぼ同じである。Fig. 5-1に示したようにセメンタイトは六層の積層周期、 α 炭化鉄は五層の積層周期である。フェライトの $(\bar{2}11)_{\alpha}$ 面間隔は $2.8664/\sqrt{6} = 1.170$ Åである。一方、理想的なセメンタイトの $[001]_{\theta}$ 方向の平均面間隔は $6.7443/6 = 1.124$ Åである。 α 炭化鉄の $(200)_{\chi}$ 面間隔は $11.562 \times \sin 97.74^{\circ} / 2 = 5.728$ Åであり、その中に五層の積層を含むので、平均積層周期は $5.728/5 = 1.146$ Åとなる。この方向の α 炭化鉄の平均積層周期はフェライトのそれにきわめて近く、 α 炭化鉄の存在は θ' -粒子にとって $[\bar{2}11]_{\alpha}$ 方向の整合性を保つうえで都合のよいものであることがわかる。理想セメンタイトでは1.12 Åと母相の平均積層周期より若干小さめの積層周期を示している。しかし θ' -粒子では $\frac{d_{001\theta}}{d_{200\chi}} = 1.20$ という値を示しており、 α 炭化鉄が五層周期、セメンタイトが六層周期であることを考慮すれば、その平均積層周期は α 炭化鉄もセメンタイトも同じであることがわかる。別の表現をすれば、 θ' -粒子中のセメンタイトは母相・フェライトと格子不一致を生じないようにするため、その平均積層周期をわずかに変化させていると結論できる。

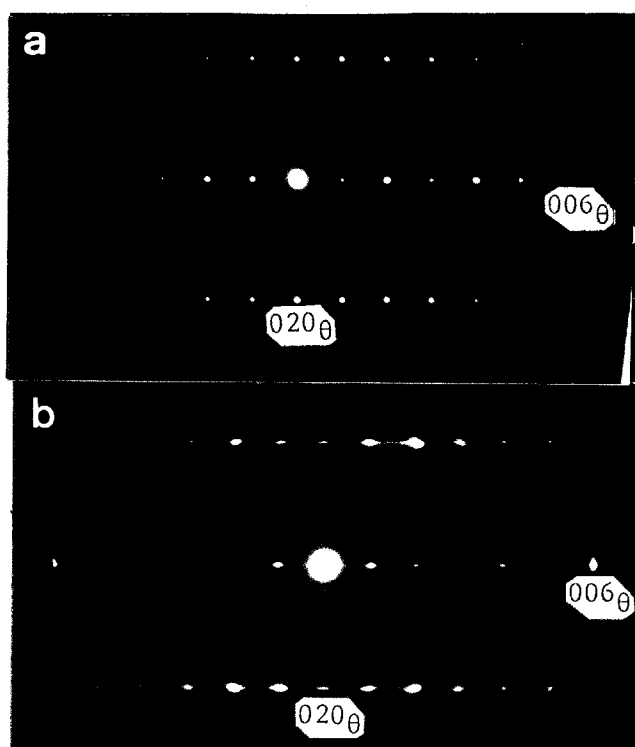


Fig. 5-10. Electron diffraction patterns obtained from a θ' -particle and a θ -particle.

(a) θ -particle : 870 K tempered
(b) θ' -particle : 540 K tempered

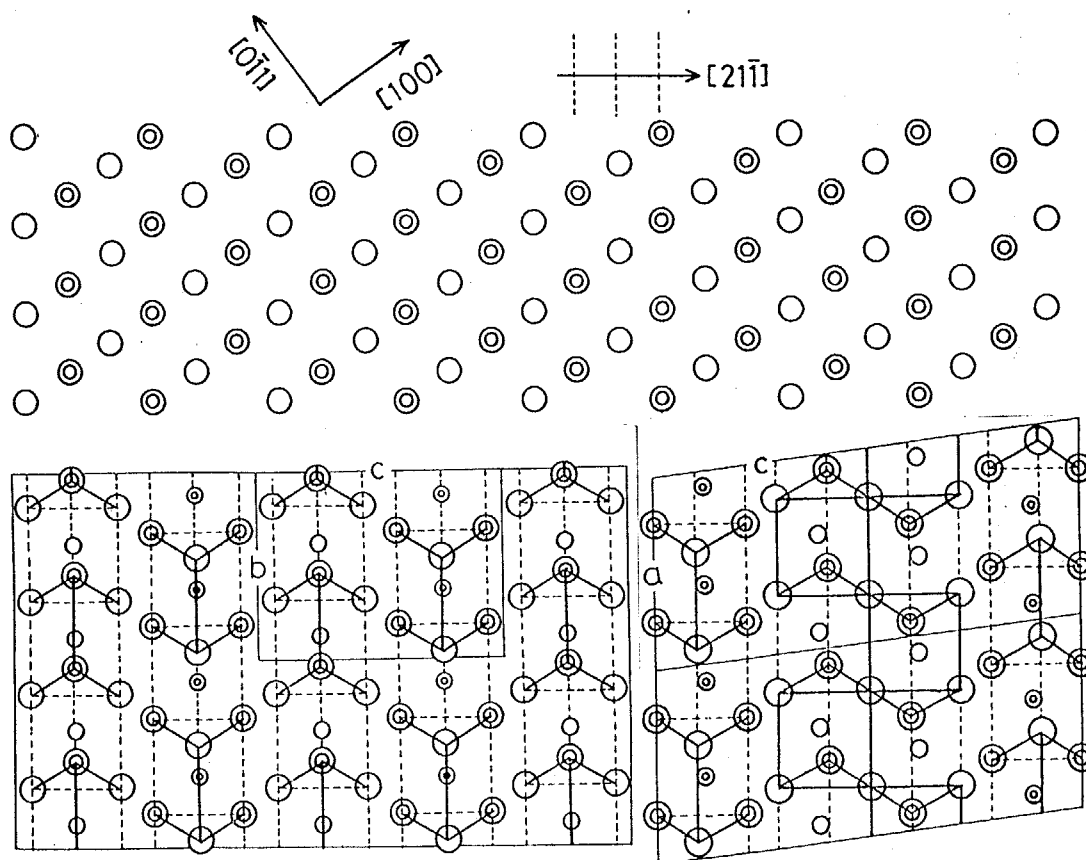


Fig. 5-11. Coherency between ferrite α and θ - Fe_3C and χ - Fe_5C_2 in θ' -particles.

このようなセメンタイトの格子定数異常は他にも報告されている。Isajchevら⁽¹⁹⁾は、X線を用いた測定より、570 Kで時効した試料中のセメンタイトの c パラメーターは、よく焼戻された試料中のセメンタイトのそれより0.3~0.5%伸びていると報告しており、またMurphyらも⁽²⁰⁾電子顕微鏡・制限視野回折を使った測定から、そのような傾向が認められたと報告している。

本章で示した実験結果より、焼戻し第三段階のごく初期では、 η - α (α'') 界面上に主に θ -Fe₃Cと α -Fe₅C₂が共通の結晶軸を共有して結晶成長している θ' -粒子が、母相・フェライトとBagaryatskiyの関係を持って析出するが、その中の θ -Fe₃Cは完全な θ -Fe₃Cとはわずかに構造の異なるセメンタイトであることが明らかとなった。この θ' -粒子がよく焼戻されたいわゆる完全セメンタイトに変化していく過程の詳細は第7章で取り扱うが、ここに示した結果は本章の緒言で述べたDünnerとMüllerらの磁気測定の結果とかなりの類似点を持つ⁽⁴⁾。Murphyら⁽²⁰⁾も、磁気測定を行なった結果、粒内に析出したセメンタイトのキュリー点は高く、焼戻しの進行によりそれは次第に低下し、粒界に沿った粒状の析出物が形成されて初めて正規のセメンタイトのキュリー点になると述べている。これも粒内に析出した粒子はいわゆる完全セメンタイトではないことを示している。表現の仕方はそれぞれ違うが、ほぼ同じ内容について述べていることになる。本章ではそれを構造上の立場から明確に区別することができた。

純鉄を加工した試料では、回復および再結晶は670 K付近から盛んにおこる。つまり鉄原子の移動はこの付近からスムーズに行なわれることを意味する。焼戻し第一段階から第三段階への遷移状態を示した470 Kという温度は炭素原子にとってはかなりスムーズに動ける温度である。しかし、鉄原子にとってスムーズに移動するにはまだ200 Kも低い温度であるから、鉄原子の拡散は容易でない。理想的なセメンタイトが形成されればそれは平均体積よりも膨張するため、その成長には鉄原子空孔の供給は必要不可欠である。本章の実験が行なわれた温度では鉄原子の拡散はそれほど容易ではなく、従って粒界などの特殊な拡散経路を持たない粒内の析出では、理想的なセメンタイトが形成・成長するには、空孔の供給はかなり不足すると考えられる。この温度域では鉄原子もようやく短範囲の拡散が可能になっているので、体積変化を必要とする理想セメンタイトを形成する代わりに、とりあえず、すくなくともセメンタイトの b と c 軸方向にほとんどミスフィットのない θ' -粒子を形成して、少しでも低いエネルギー状態へ移行することは十分可能と考えられる。したがって、焼戻し第一段階から第三段階の遷移状態で新たに生成する炭化鉄は θ -粒子ではなく、 θ' -粒子となり、しかも母相と整合性がよく、構造が変わっても体積変化の少ないものでなくてはならない。焼戻し第三段階初期に生成する θ' -粒子は、ここに示した根拠のもと形成されたと理解できた。

Fig. 5-6に示したように析出直後の θ' -粒子は $[010]_0$ 方向に長い。 θ' -粒子の核発生位置としての η -Fe₂Cは粒内に多数ある。したがって核発生位置の違う2つの θ' -粒子はしばしば出合ったりすれ違うことが生じる。 θ' -粒子は基本的には(5-2)に示すBagaryatskiyの関係にあるが、 θ' -粒子内部の欠陥の状態、そのまわりの環境に

応じてその方位関係は適度にバラつく。このようにして接した2つの θ' -粒子を $[100]_0$ 方向から観察するとFig. 5-8に示すモアレ縞が観察される。Fig. 5-5(a)の θ' -粒子にもこの種のモアレ縞は観測されている。これらの結果は焼戻し第三段階初期の析出炭化鉄粒子は θ' -粒子であり、それは η - α (α'')界面に核発生するという本章の結論に対する傍証にもなっている。

以上の結果ならびに考察により焼戻し第三段階初期の析出炭化鉄の構造、ならびにその意義、第一段階の析出物 η 炭化鉄との関係を明確にすることができた。

参 考 文 献

- (1) 弘津 禎彦 : 東京工業大学 博士論文 (1974) .
- (2) J. Crangle and W. Sucksmith : J. Iron Steel Inst., 168 (1951) 14.
- (3) M. Okada and Y. Arata : Techn. Rep. Osaka Univ., 2 (1952) 225.
- (4) Ph. Dünner and S. Müller : Acta Met., 13 (1965) 25.
- (5) Z. Nishiyama, A. Kore'eda and S. Katagiri : Trans. JIM, 5 (1964) 115.
- (6) K.H. Jack : J. Iron Steel Inst., 169 (1951) 26.
- (7) A. Kore'eda and K. Shimizu : Proc. 5-th Internl. Conf. HVEM, Kyoto (1977),
p.611.
- (8) M.J. Duggin and L.J.E. Hofer : Nature, 212 (1966) 248.
- (9) Y. Ohmori and S. Sugisawa : Trans. JIM, 12 (1971) 170.
- (10) 今井 勇之進, 小倉 次夫, 井上 明久 : 鉄と鋼, 58 (1972) 726.
- (11) H. Ino, T. Moriya, F.E. Fujita et al. : J. Phys. Soc. Japan, 25 (1968) 88.
井野 博満, 守屋 健, 藤田 英一 : 鉄と鋼, 54 (1968) 34.
- (12) 鈴木 俊明 : 東京工業大学 修士論文 (1981) .
- (13) S. Nagakura, T. Suzuki and M. Kusunoki : Trans JIM, 22 (1981) 699.
- (14) E.J. Fasiska and G.A. Jeffrey : Acta Cryst., 19 (1965) 463.
- (15) M.J. Duggin : Trans. AIME, 242 (1968) 1091.
- (16) B.G. Hyde : AIP Conf. Proc. No. 53 p. 87. (Modulated structure)
- (17) Yu.A. Bagaryatskiy : Dok. Akad. Nauk. CCCP, 73 (1950) 73.
- (18) K.W. Andrews : Acta Met., 11 (1963) 939.
- (19) I.V. Isajchev : Zh. Tekhnicheskii Fiziki, 17 (1947) 839.
- (20) S. Murphy, J.A. Whiteman and J.H. Woodhead : 'The Mechanism of Phase
Transformations in Crystalline Solids' Inst., Metals.,
No. 33 (1969) 72.
- (21) S. Nagakura : J. Phys. Soc. Jpn, 14 (1959) 186.

第6章

焼戻し第二段階に起こる構造変化

6-1 緒 言

焼戻し第二段階は470~600 Kにかけて起こり、そこでは残留オーステナイトの分解が起こる。⁽¹⁾ この反応は鋼のマルテンサイトの焼戻しにもかかわらず、残留オーステナイトの構造変化に関するものなので、一連の炭素鋼マルテンサイトの構造変化とはややその現象が異なる。残留オーステナイトの分解は炭素鋼の焼戻し第二段階として研究されているというよりは、むしろ高温相であるオーステナイトを、直接この温度域に保持して起こる反応：すなわちベイナイト変態として取り扱われている。^(2,3) ベイナイト変態は工業的にも学問的にも研究に値する研究課題であり、すでに多数の研究結果が報告されている。本章では焼戻し第二段階で起こる残留オーステナイトの分解、すなわちベイナイト変態を取り扱うが、研究の着眼点はあくまでも構造上の問題である。本節ではまずベイナイト変態に関する研究の中で本研究と関係ある構造に関してその内容の概略を述べ、それをもとに本章の主題を明確にする。

6-1-1 ベイナイト変態の概略

ベイナイト変態した後の分解生成物がフェライトと炭化鉄に分解していることは明白な事実である。600~650 Kの温度を境に組織や方位関係などが変化するようなので、一般的にその温度以上で生成するものをUpper Bainite、それ以下で生成するものをLower Bainite と区別している。本章での対象はこのうちのLower Bainite である。下部ベイナイトでは以下に示すような点でマルテンサイトと類似点を持っている。しかし本章で用いた試料の場合、Ms 点は370~420 Kで下部ベイナイトの生成温度域の450~500 Kには達していないので、ベイナイトをマルテンサイト変態の後の急速な焼戻しと考えるよりは、両者は別な反応と考えるほうが妥当である。西山⁽²⁾の書いた「マルテンサイト変態」(応用編)の記述をもとに下部および上部ベイナイトの概要を示し、ベイナイト変態がどのようにとらえられているかを示す。

‡ 下部ベイナイト⁽⁴⁾

中炭素鋼以上の下部ベイナイトの形態はマルテンサイトの場合と同様、レンズ状または板状で、その内部を電子顕微鏡で観察すると0.7 %Cの試料を1220 Kから570 K、20分時効した場合、板状のフェライト α の中にセメンタイトが板状または棒状にほぼ同じ方向、方位関係を持って並んでいる。またベイナイトでは一般にマルテンサイトの場合と同様表面起伏が観察される。析出セメンタイトと母相 α の方位関係は、焼戻しマルテンサイトに見られたBagaryatskiyの関係であるが、フェライト中には $(112)_\alpha$ 内部双晶は観察されず、この点でマルテンサイトの焼戻しと異なっていた。

‡ 上部ベイナイト⁽⁴⁾

上部ベイナイトで生成したフェライトの内部には転位が多数残っている。析出炭化鉄は同じくセメンタイトであるが、 θ -Fe₃Cはフェライトの内部よりは、むしろフェライトの外側、粒界に析出している。この理由は上部ベイナイトでは θ と α が直接関係するよりは母相のオーステナイト γ を通しての関係を持つためと考えられている。

Pitchが行なった実験結果では γ と θ には

$$(100) // (5\bar{5}4), (010) // (110), (001) // (\bar{2}25) \\ \dots (6-1)$$

なる方位関係があり⁽⁵⁾、フェライトとオーステナイトに見られるK-Sの関係を考慮しても α と θ にはBagaryatskiyの関係を導けない⁽⁶⁾。そこで θ は α 中に析出するのではないと考えるのである。他の特徴的なベイナイトの観察事例として、Mates と Hehemannは低炭素鋼ではベイナイトの進行に伴いオーステナイトの格子定数が次第に増加することを見出した⁽⁷⁾。他の研究者も類似な現象を報告している。Hillert⁽⁸⁾あるいはKinsmanとAaronson⁽⁹⁾は上部ベイナイトの中にマルテンサイトのミッドリブに相当するような“芯”が存在するものを見つけ、通常のベイナイトの先端がフェライトであることと反対であることから“逆ベイナイト”と名付けた。ここに示したようにベイナイト変態はマルテンサイトの焼戻しといくつかの点で類似性を示すが、その反面両者には全く違う要素も含まれていることがわかる。

6-1-2 第6章の目的

ベイナイト変態はマルテンサイトの焼戻しといくつかの類似点を持っており、どの点で類似しており、どの点で異なっているのか明確に示す必要がある。ひいてはそれが拡散変態とマルテンサイト変態の両方の特徴をもったベイナイト変態の本性を理解することとなる。

ベイナイト変態で生じる析出炭化鉄はセメントイトであると報告されているが⁽⁴⁾、低温で生じたベイナイトでは、 ϵ 炭化鉄が析出すると報告している研究者もいる^(10,11)。もし ϵ 炭化鉄が析出するのならば前章までに示した手順：過飽和固溶体→変調構造→ η (ϵ)炭化鉄の手順を踏んで ϵ 炭化鉄が析出することになり、ベイナイト変態がマルテンサイト変態の後の急速な焼戻しという構造変化が有力となる。（ただしMs点以上なのにマルテンサイト変態が起こるなどのいくつかの問題点を解決しなければならない。）それとは反対に焼戻しマルテンサイト中には η 炭化鉄が存在するにもかかわらず、最初からセメントイトが析出するのであれば、ベイナイト変態はマルテンサイト変態と急速な焼戻しという構造変化は適切ではなく、独自の変態機構で説明されるべきであろう。このように焼戻しマルテンサイトの中では η 炭化鉄が存在する状態で、オーステナイトがベイナイト変態するとき、 η 炭化鉄（ ϵ 炭化鉄）が析出するか否かはベイナイト変態を考えるうえできわめて重要な位置を占めていると考えられる。しかしながらこれまでは η 炭化鉄析出の意味、 η 炭化鉄と θ' -粒子の関係など明らかではなかったため、このよう観点での研究は行われていない。構造決定に不可欠なX線による解析もこの場合、不都合がある。残留オーステナイトが分解する温度域では第五章に述べたごとく、焼戻しマルテンサイト中では焼戻し第一段階から第三段階への遷移が起こる⁽¹¹⁾。したがってX線や電気抵抗変化などの方法では、焼戻しマルテンサイトからの情報と残留オーステナイトの分解による情報が混在して検出される。

したがって残留オーステナイト分解先端近傍に析出した炭化鉄の構造を、同定するのは不可能に近い。電子顕微鏡“その場”観察法を用いれば、残留オーステナイトが分解しているまさに先端の部分からの電子回折図形が得られるので、析出炭化鉄の構造や方位関係などをあいまいさなく決定でき、残留オーステナイト分解の際、 η 炭化鉄が析出するか否か明確な答えを出すことができる。この考えにのっとり、本章では電顕“その場”観察法を用い、焼戻しマルテンサイト中では η 炭化鉄が存在していることを確認しながら残留オーステナイトの分解を観察し、析出物の構造ならびに母相・オーステナイト、分解生成物のフェライトおよびセメンタイト間の方位関係を定めた。その結果、残留オーステナイトの分解とマルテンサイトの焼戻しは、異なる過程で進行していることが明確となった。以下にこれらの結果について述べる。さらに考察では残留オーステナイトの分解過程、すなわちベイナイト変態のメカニズムについて検討する。

6-2 残留オーステナイトの分解

本章の実験では電顕“その場”観察による残留オーステナイトの分解と通常の方法：時効後、薄片化した試料の両方を併用した。両者の比較を行なった結果、とくに違いが認められなかったので、本節では主に電顕“その場”観察の例を示す。試料の炭素濃度は1.5 mass%である。

6-2-1 残留オーステナイトの分解様式 (420~500 K)

まず最初に典型的な残留オーステナイトの分解様式を示す。1320 Kから焼入れし、340 Kで電解研磨した試料を用いた。マルテンサイトの領域には変調構造が観察されるが、残留オーステナイトの領域では特に大きな変化はない^{*}。430 Kまで温度の上がった試料のもとマルテンサイトの領域では、コントラストが変化し、“砂浜”状に観察された。これはマルテンサイトの変調構造が分解し、 η 炭化鉄と低炭素マルテンサイトに分解したことを示している(第4章参照)。450 K付近になると残留オーステナイトの分解が認められるようになった。Fig. 6-1(a)はオーステナイト(γ)—低炭素マルテンサイト(α')界面に沿って残留オーステナイトが分解していることを示している。もとのマルテンサイトの領域のコントラストは依然として“砂浜”状であるが、オーステナイトの分解は、もとのマルテンサイトを取り囲むように起こっている。分解の幅が約0.5 μm 以下の場合、分解はもとの γ — α' 界面に沿って一様に生じ、オーステナイトと分解生成物の界面は平坦であった。オーステナイトが分解した領域では“砂浜”状ではなく“しわ”状のコントラストが観察された。450 Kで長時間もしくは470 K付近まで温度を上げると、なめらかだったオーステナイトと分解生成物の界面は荒れ始め、一部が突出した形状に変化した。このように突出した残留オーステナイトの分解生成物の形状は色々であった。

* 残留オーステナイトには $\langle 110 \rangle_{\gamma}$ 方向に弱い散漫散乱が観察された。しかしその正体は解明されていない。

あるものはFig. 6-1(b)に示すようなきれいなくさび形、あるものはFig. 6-1(c)のような棒状のもの、またあるものはFig. 6-2(a)のように荒れた界面を示すものであった。試料の温度が500 Kになると、Fig. 6-1(d)に示すような針状の炭化鉄がオーステナイト粒内に析出し、それがまた“くさび状”になってオーステナイトの分解に参加する。したがって500 Kのような残留オーステナイトの分解にとってやや高い温度では分解後、幾種類かのフェライトのバリエーションが生成し、しかもその領域が小さく、制限視野回折像を得てもそのパターンがきたなく、炭化鉄の同定には不向きであった。ここに示したのようにオーステナイトとよとのマルテンサイト粒界から始まった残留オーステナイトの分解は最後は粒内からも分解し完了する。

6-2-2 分解生成物の構造とオーステナイトとの方位関係

以上の予備実験の結果より、1.5 mass% Cの残留オーステナイトの場合、460 K付近に保持し、残留オーステナイトの分解を観察することは6-1-2の目的を達成するのに非常に有利であることがわかった。すなわち500 Kのような高い温度では粒内からも分解が始まり、大きなベイナイト板の成長を妨げるので、単一のベイナイトの先端を観察するには不向きであった。それに対し440 Kのような低い温度ではオーステナイトの分解はきわめてゆっくり起こり、適度な大きさのベイナイトを作るのに非常な時間がかかる。460 Kの温度は適度な成長速度を示すが、粒界から分解を起こしにくいので、比較的大きなベイナイトを得ることができる。さらにこの温度ではよとのマルテンサイト中では、 ϵ 炭化鉄がまだ十分安定に存在しているので、オーステナイトが分解して生じた領域に ϵ 炭化鉄(ϵ 炭化鉄)が析出しているか否か、判断できる。以下Fig. 6-2,3に示す写真はこのような状況のもと、電顕内で460 Kでオーステナイトを徐々に分解させながら撮影したものである。このとき、よとのマルテンサイト中には ϵ 炭化鉄粒子が安定に存在していることを確認した。

Fig. 6-2(a)と3(a)は残留オーステナイト分解先端付近の明視野像、Fig. 6-2(b), 3(b)はセメンタイトの反射による暗視野像、Fig. 6-2(c), 3(c)は先端付近の対応する電子回折図形、Fig. 6-2(d), 3(d)はそれぞれのKey diagramである。Fig. 6-3の観察方向はFig. 6-3の観察方向から $[010]_{\theta}$ を軸に 60° 回転した方向に相当する。Fig. 6-2(c), 3(c)にはオーステナイト(γ)、フェライト(α)そしてセメンタイト(θ -Fe₃C)の存在を示すが、 ϵ 炭化鉄の存在を示す情報は何も得られなかった。Fig. 6-2,3いずれも分解の成長方向は $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\alpha}$ かつ $[10\bar{1}]_{\gamma}$ 方向で、 θ -Fe₃Cに関しては1種類の回折像しか得られなかった。Fig. 6-3(c)ではオーステナイトとほとんどフェライトの回折斑点を伴うことのない析出炭化鉄 θ -Fe₃Cの回折斑点が出現しており、しかもその両者の間には

$(131)_{\gamma} // (001)_{\theta}$, $(\bar{1}01)_{\gamma} // (010)_{\theta}$, $(\bar{3}2\bar{3})_{\gamma} // (100)_{\theta}$ の関係が認められた。フェライトの回折像の得られるベイナイトのやや内部では、

$$(\bar{2}\bar{1}1)_{\alpha} // (121)_{\alpha_t} // (001)_{\theta}, (\bar{1}\bar{1}1)_{\alpha} // (\bar{1}\bar{1}1)_{\alpha_t} // (010)_{\theta},$$

$$(011)_{\alpha} // (\bar{1}01)_{\alpha_t} // (100)_{\theta} \text{ の関係が得られた。これを整理すると}$$

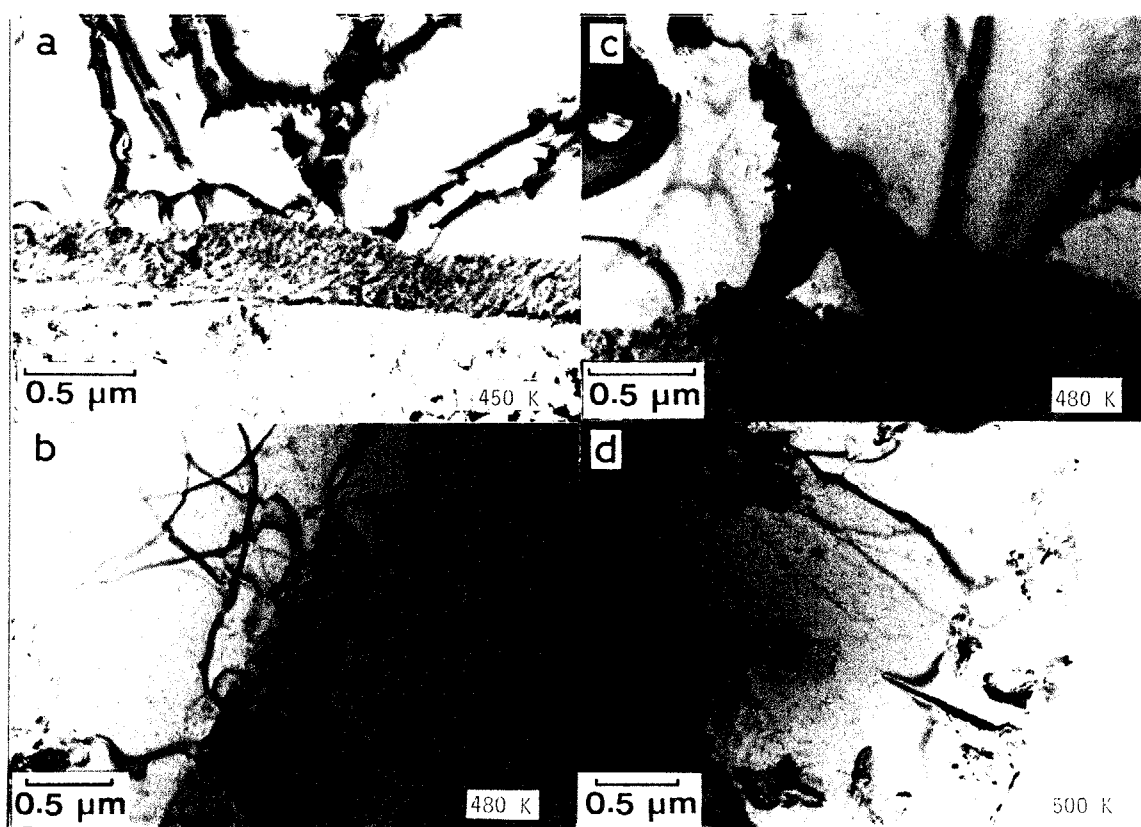


Fig. 6-1. Typical decomposition manner of retained austenite.
(420 - 500 K)

- (a) Decomposition along $\gamma - \alpha(\alpha'')$ interfaces : 450 K.
- (b) (c) Projection of decomposition of retained austenite.
- (b) Wedge shape. (c) Rod shape. They are taken at 480 K.
- (d) The occurrence of decomposition inside the retained austenite at 500 K.

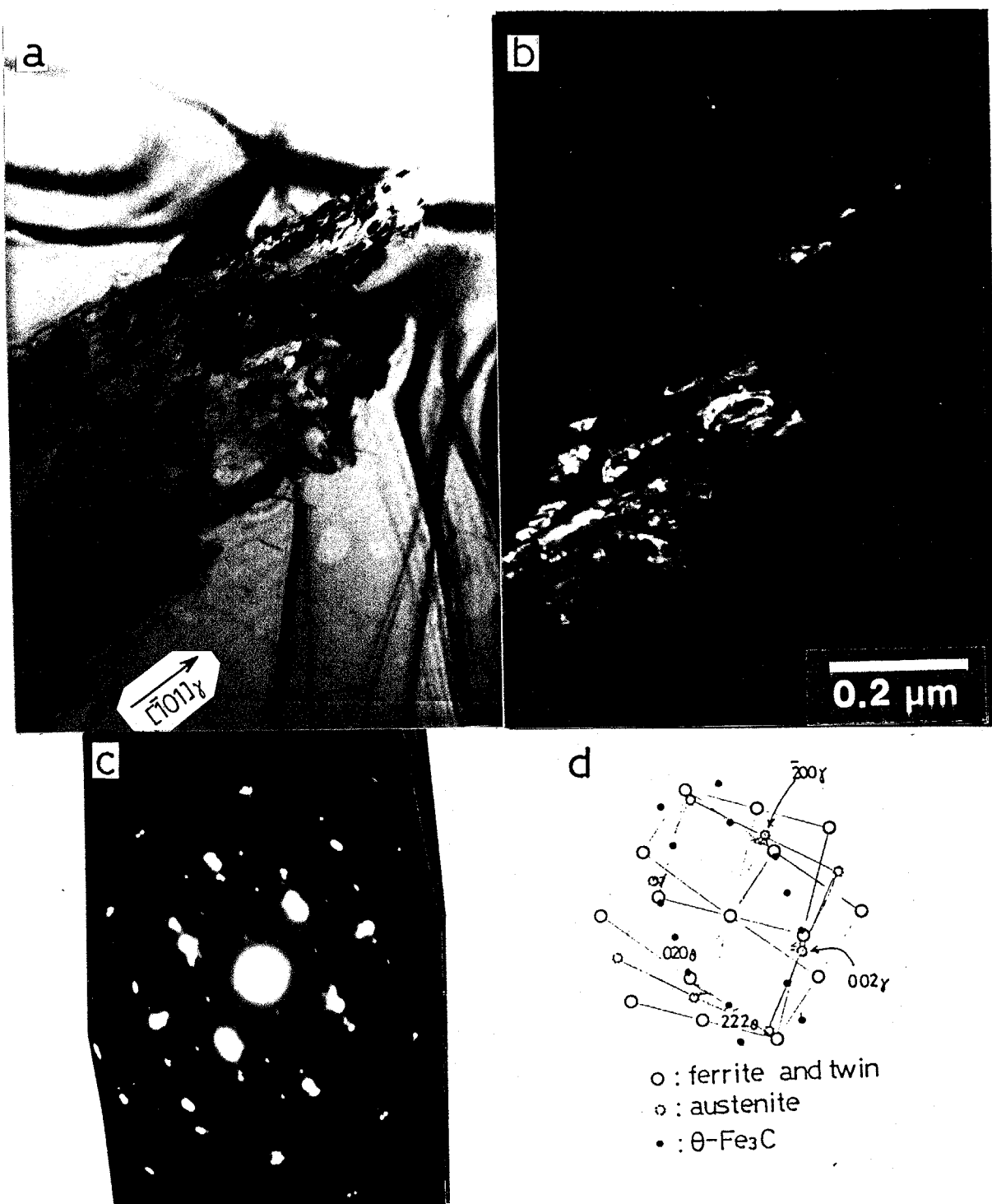


Fig. 6-2. Electron micrographs showing decomposition of retained austenite. (*in-situ* experiment)

Temperature : 450 K.

(a) Bright field image. (b) Dark field image of θ -Fe₃C.

(c) Electron diffraction pattern at the decomposition.

(d) Its key diagram.

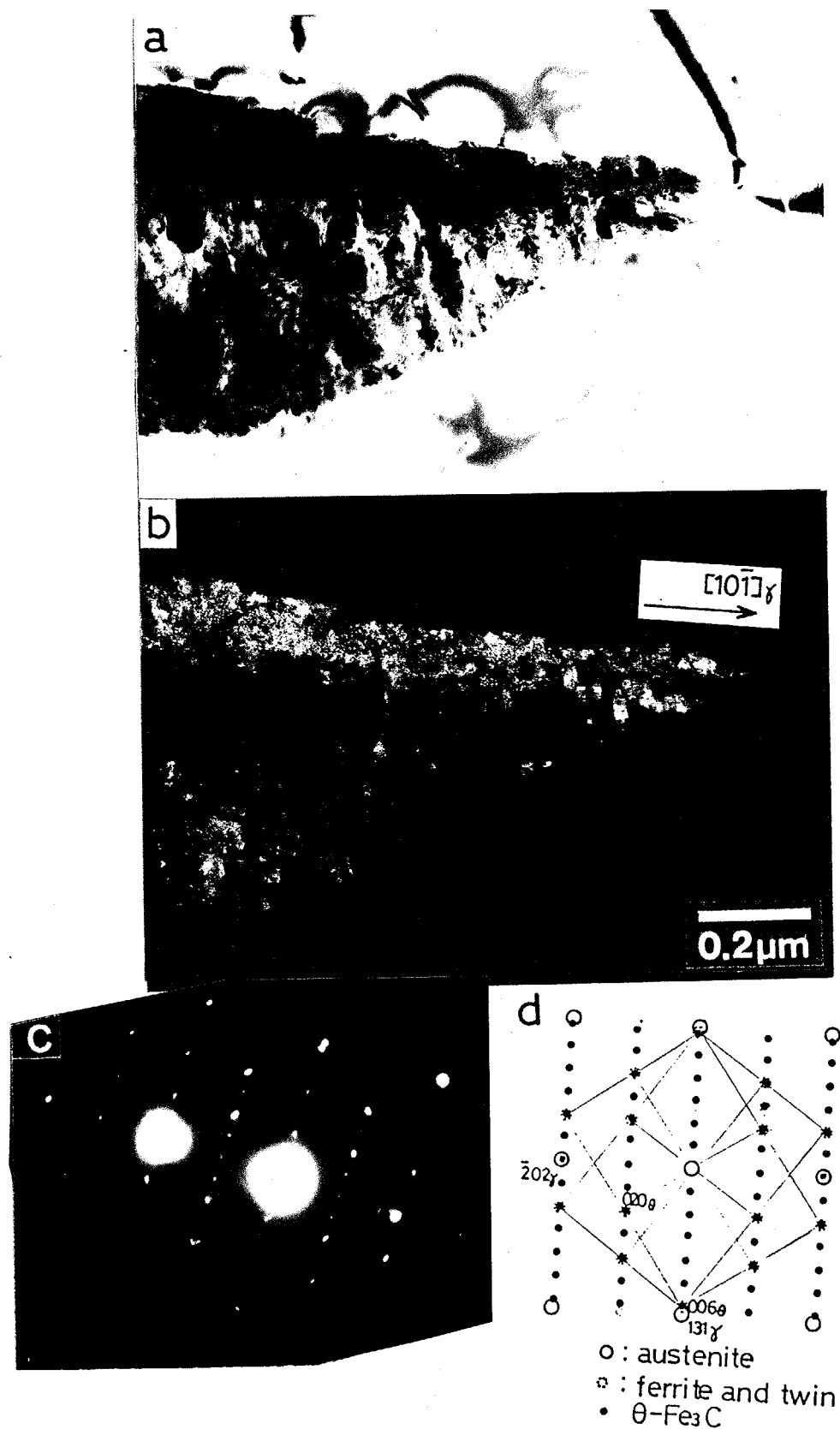


Fig. 6-3. Electron micrographs showing decomposition of retained austenite. (*in-situ* experiment)

Temperature : 450 K.

- (a) Bright field image. (b) Dark field image of θ -Fe₃C.
 (c) Electron diffraction pattern at the decomposition.
 (d) Its key diagram.

$$\begin{aligned}
 (131)_\gamma // (001)_\theta // (\bar{2}\bar{1}1)_\alpha // (121)_{\alpha_t} \\
 (\bar{1}01)_\gamma // (010)_\theta // (1\bar{1}1)_\alpha // (1\bar{1}1)_{\alpha_t} \quad \dots\dots (6-2) \\
 (\bar{3}2\bar{3})_\gamma // (100)_\theta // (011)_\alpha // (\bar{1}01)_{\alpha_t}
 \end{aligned}$$

となった。

Fig. 6-3(c)から得られた残留オーステナイト分解先端に見られた γ 、 α 、 θ -Fe₃Cの三者の方位関係を、ステレオ投影図で示したものがFig. 6-4である。Fig. 6-4でFig. 6-3(c)に出現した斑点はすべて実線で示した直線上にある。これをよく見ると γ の $(111)_\gamma$ と α の $(\bar{1}01)_\alpha$ が平行であるばかりでなく、 γ の $(\bar{1}21)_\gamma$ と α の $(\bar{1}2\bar{1})_\alpha$ も平行になっていて、(□の面指数に注目せよ)これは取りも直さずオーステナイトとフェライトの方位関係……K-Sの関係……にほかならないことがわかる。一方 θ -Fe₃Cとフェライト(α)の間の関係はBagaryatskiyの関係である。⁽⁶⁾ Fig. 6-2における3つの相の間の関係もFig. 6-4を用い説明することができた。(Fig. 6-2(c)で出現した斑点はすべて点線で示す大円上に乗っている。) Fig. 6-3に見られるベイナイトは比較的明瞭な晶癖面を持っている。それは $(15\ 12\ \bar{7})_\gamma$ でSrinivasanとWaymanによってFe-7.9Cr-1.1C鋼で観察された下部ベイナイトの晶癖面 $(254)_\gamma$ にきわめて近い。^(12,13) Fig. 6-2に示した例では析出 θ -Fe₃Cは α 粒内に分散しており、必ずしもオーステナイト分解先端まで存在しているわけではなかった。 θ -Fe₃Cの暗視野像において θ -Fe₃Cは第5章で示した θ' -粒子と異なり、かなり丸い粒子として観察された。Fig. 6-2に示す残留オーステナイトの分解生成物の内部の回折図形にはやはりフェライトの $(211)_\alpha$ 双晶斑点が見られた。Fig. 6-2(a)を見てもわかるように $(211)_\alpha$ 双晶斑点があったとしてもその像は鋭い界面の存在を示さず、むしろ“まだら状”に観察された。これとFig. 6-3の様子は若干異なっている。Fig. 6-3(b)が示すように θ -Fe₃Cは“背骨”を作っているように見え、しかも θ -Fe₃Cは分解のほとんど先端まで見られる。これはKinsmanとAaronsonによって指摘された逆ベイナイトである。⁽⁴⁾ “背骨”以外の部分では θ -Fe₃Cはあまり見つからず、 α 板は背骨の片側にしか存在していないのが特徴的である。また θ -Fe₃Cは連続的ではなく、500 Åぐらいの θ -粒子が連結して“背骨”を作っているように観察された。

Fig. 6-5にFig. 6-3の分解先端近傍の θ -Fe₃Cの電顕格子像を示す。析出粒子や母相が厚く像は必ずしもよくないが、さきに示した背骨の先端には6.7 Å周期の縞が観察され、たしかに θ -Fe₃Cであることがわかる。背骨の部分の格子縞は先端からほぼ500 Å手前のところまで観察される。また格子縞の周期は比較的一定しており、第5章で示したほぼ同じ温度の状態の θ' -粒子に見られた積層周期の異なるものは、あまり観察されなかった。このことはFig. 6-3(c)の回折像からも理解できる。すなわちほぼ同温度で焼戻したマルテンサイト中に生成した θ' -粒子には $[001]_\theta$ 方向に必ずストリークを伴っていたが、Fig. 6-3(c)の場合には回折斑点は丸く、積層周期の乱れが少ないことを示している。ベイナイト板内部のセメントイトにはやや積層周期の異常が見られるものの

回折斑点の丸さから、たとえ焼戻しマルテンサイト中に η 炭化鉄が析出していても、残留オーステナイトが分解して生じる炭化鉄は θ - Fe_3C であり、 η (ϵ) 炭化鉄でも θ' -粒子でもないと結論できた。しかしながら残留オーステナイトの分解生成物内部では、その状態が違う。Fig. 6-6にはFig. 6-3に示す領域の、場所による回折像の違いを示したものである。Fig. 6-6(b)はFig. 6-3(c)と同じであり、そこではセメンタイトの回折斑点はかなり丸い。しかし(c)では θ' -粒子に見られたようなセメンタイトの $[001]_{\theta}^*$ 方向にストリークが観察され、 θ -粒子というよりは θ' -粒子の様相を呈している。(d)は残留オーステナイトが分解した領域であるが、セメンタイトの“芯”のあるところではない。そこではもはや、オーステナイトの回折斑点は認められないが、フェライトの双晶斑点がよく目立つ。セメンタイトの回折斑点も認められるが、(b)に示すような丸い回折斑点というよりは、(c)のようにストリークを伴っているように観察される。したがって、残留オーステナイト分解先端近傍の析出炭化鉄はセメンタイトであるが、 r - α 界面が通り過ぎた後の分解領域の内部では、 θ -粒子ではなく、 θ' -粒子となっていることが判明した。このことは次節で考察する。

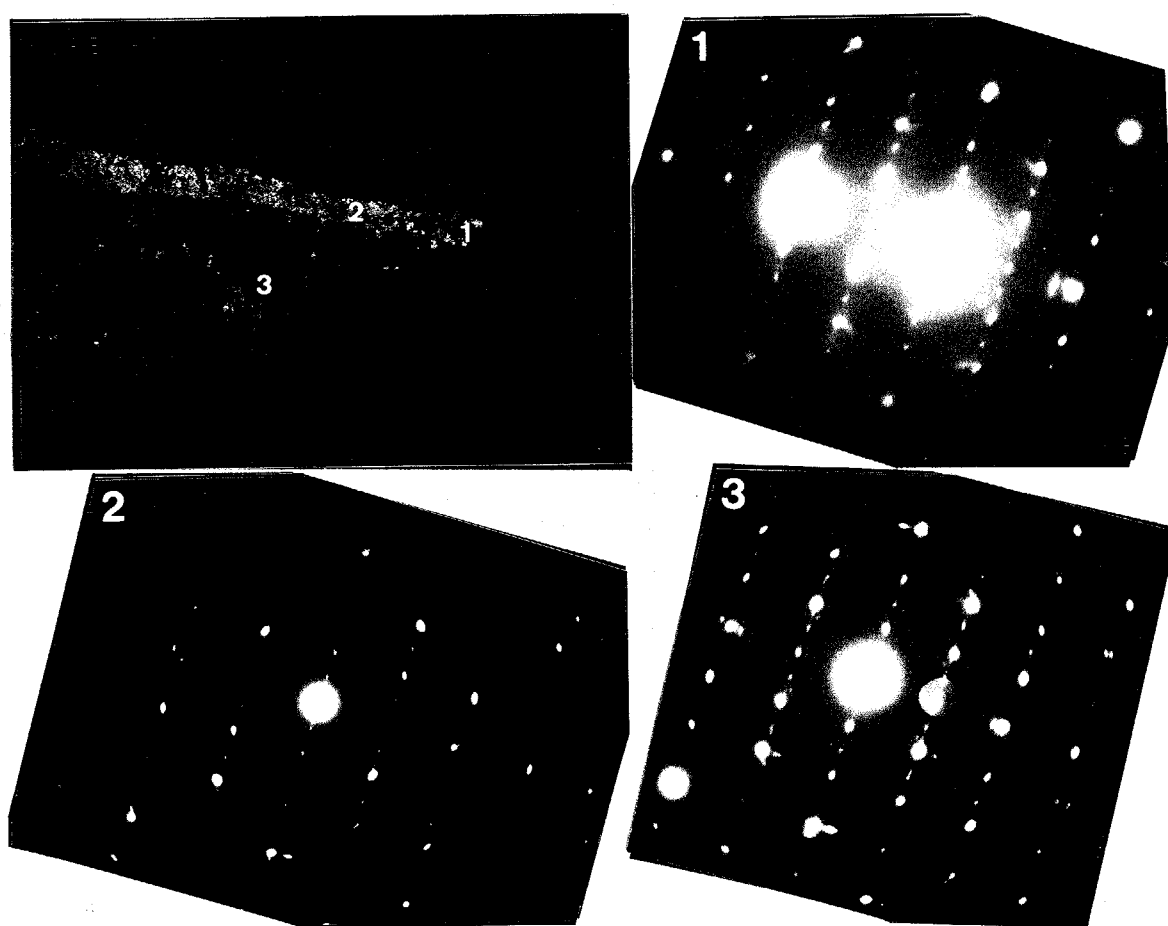


Fig. 6-6. Change in electron diffraction pattern of θ - Fe_3C .

- (1) At the tip of decomposed area. (2) On the spine of θ - Fe_3C .
- (3) Inside the decomposed area.

6-3 考 察

本章では焼戻しマルテンサイト中に η -Fe₂C がかなり安定に存在しているにもかかわらず、残留オーステナイトが分解するときに生じる析出物は θ' -粒子ではなく、 θ -Fe₃Cであることを、電顕“その場”観察によって明確に示すことができた。まず方位関係について考察する。

オーステナイトと焼入れによって生じたマルテンサイト α' の間にはKurjumov-Sacksの関係があり、焼戻しマルテンサイト α と析出セメンタイト θ の間には一般的にBagaryatskiyの関係^{*}がある。Bagaryatskiyの関係の満たし方はユニークではなく、1つのフェライト中に12種類の方位をもったセメンタイトが出現する可能性がある。実際すべてのセメンタイトが観察されるわけではないが、2~3の方位の粒子が観測されるのが普通である。もし残留オーステナイトが分解してできたセメンタイトがマルテンサイトの焼戻しと同じ生成過程を示したならば、焼戻しマルテンサイトと同じようにフェライトに対し、2~3の方位のセメンタイトが析出するであろう。しかしながら実際は γ 、 α そして θ の三者の間に、ユニークな方位関係が存在することが判明した。このことは残留オーステナイトの分解で生成したセメンタイトは、 η (ϵ) 炭化鉄が析出しなかった事実も含めて、マルテンサイトの焼戻しのときと違ったプロセスにより生成したものと結論できる。

$$(\bar{1}01)_{\gamma} // (010)_{\theta} // (\bar{1}\bar{1}1)_{\alpha} \quad \dots\dots (6-3)$$

なる方位関係はFig. 6-2,3より明確であるとして、K-Sの関係とBagaryatskiyの関係と(6-3)の関係の3つを満足する γ 、 α 、 θ の3者の方位関係の可能性を探ってみた。それを満たすものは、

$$(\bar{2}\bar{1}1)_{\alpha} // (001)_{\theta} // (131)_{\gamma}, (011)_{\alpha} // (100)_{\theta} // (\bar{3}2\bar{3})_{\gamma} \quad \dots (6-4)$$

$$(21\bar{1})_{\alpha} // (001)_{\theta} \sim (101)_{\gamma}, (011)_{\alpha} // (100)_{\theta} \sim (010)_{\gamma} \quad \dots (6-5)$$

$$(1\bar{1}\bar{2})_{\alpha} // (001)_{\theta} // (\bar{1}\bar{2}1)_{\gamma}, (110)_{\alpha} // (100)_{\theta} // (111)_{\gamma} \quad \dots (6-6)$$

の3つである。このうち(6-4)は(6-2)と同じである。これら3つの方位関係について、 γ と θ の格子の対応度をTable 6-1に示す。 $(\alpha$ と θ については共通なので省略した。)これによると(6-4)の方位関係はこれらの中で最も格子対応がよいことがわかる。たしかにFig. 6-3(c)の回折像では、オーステナイトの回折斑点はほとんどセメンタイトの回折斑点と重なっている。オーステナイト γ とセメンタイト θ の間にかなり整合性の高い方位関係があり、しかも γ と θ の方位関係がユニークであるという事実は、 γ と θ -Fe₃Cは直接の関係を持っていることを明確に示している。またオース

* 焼戻し温度があまり高くないとき

ナイトとフェライトもK-Sの関係を持っているから、この3つの相は残留オーステナイト分解の先端の界面で接しており、同時に分解に関与していると判断できる。従来のベイナイトの研究においても、ベイナイト晶内部では1つの方位のセメンタイトしか観察されなかったと報告されているが、このことはオーステナイト、セメンタイト、フェライトの3つの相が唯一の方位関係を持って残留オーステナイトの分解に関与していると考えれば理解できよう。

次にセメンタイトの形態および構造について考える。470 K付近で焼戻しマルテンサイト中に析出する炭化鉄粒子は θ' -粒子であり、その形状はthin bladeである。しかし残留オーステナイトの分解で生じた θ -Fe₃Cの回折斑点はかなり丸みを帯びており、形状もthin bladeよりは丸みを帯びた不定形の粒子がつながっているように観察された。第5章の考察でも述べたが470 K付近では空孔の移動度はそれほど高くないので、空孔の導入不足が整合性の高い θ' -粒子の形成に、大きな役割を果たしていると考えた。しかし残留オーステナイトの分解の場合、同じかむしろ低い温度でも完全度のかかなり高い θ -Fe₃Cが析出した。このような差異は以下のように考えると理解できる。残留オーステナイトの分解に際しオーステナイトと θ -Fe₃Cは直接の方位関係をもつことから θ -Fe₃Cはフェライト中で核発生するのではなく、オーステナイト-フェライト界面で核発生し、オーステナイト、フェライトどちらとも方位関係を持つ。つまり r 、 α 、 θ はオーステナイト分解の先端で接しているといつてよい。 r - α 界面は粒界であるから、そこでの鉄原子や炭素原子の移動度は高く、粒内では不可能な物質の移動を容易にこなすことができる。したがって粒内での拡散では θ -粒子を作るのに不足ぎみだった鉄原子空孔の導入も、 r - α 界面では滞りなく行なわれると考えてよい。ゆえに θ' -粒子ではなく θ -粒子が粒内析出するにはかなり低い温度であっても、残留オーステナイトが分解するときは、 θ' -粒子ではなく θ -粒子が r - α 界面上の析出する。 r - α 界面上の θ -Fe₃Cに炭素原子が流れて行くため、 θ -Fe₃Cの成長に伴い r - α 界面付近のオーステナイトの炭素濃度は次第に低下していく。このことは r - α 界面近傍のオーステナイトをフェライトにマルテンサイト変態的（ある適度な大きさの r 領域が、原子の連携運動を伴って一度にフェライト α に変態するという意味）に相変態させる。一度に変態する領域の大きさはFig. 6-2の電顕像の“まだら”の程度と考えられ、100~200 Åと推定される。

Fig. 6-2および6-3に見られた双晶斑点は、原子の連携運動に伴う形状変化を補償するために導入されたフェライトのバリエーションによるものと考えられる。以上の考えをFig. 6-3の場合に適用し、その変化を模式的に示したものがFig. 6-7である。定常状態を考えている。まず“背骨”のところの θ -粒子は、 r - α 界面から炭素原子と鉄原子空孔の供給を受けて成長する(a)。それに伴い r - α 界面近傍の r の炭素濃度は低下する。これに伴い100~200 Å程度の炭素が欠乏したオーステナイト領域は、連携運動でフェライトに変わる(b)。その近傍の領域は外形変化を生じないよう双晶関係の方位に変態し、

Table 6-1. Comparison of lattice matching between θ -Fe₃C and γ in the relations of (6-4) - (6-6).

γ : $a = 3.623 \text{ \AA}$, θ : $a = 4.525$, $b = 5.090$, $c = 6.744 \text{ \AA}$.

γ ($\text{\AA}$)	θ ($\text{\AA}$)	$\frac{d_\gamma}{d_\theta}$	
$d_{202} = 1.281$	$d_{020} = 2.545$	1.986	
$d_{131} = 1.092$	$d_{006} = 1.124$	1.029	... (6-4)
$d_{646} = 0.386$	$d_{200} = 2.262$	$0.171(\frac{1}{5.86})$	
$d_{202} = 1.281$	$d_{006} = 1.124$	1.140	... (6-5)
$d_{020} = 1.812$	$d_{200} = 2.262$	0.801	
$d_{121} = 1.479$	$d_{006} = 1.124$	1.316	... (6-6)
$d_{111} = 2.090$	$d_{200} = 2.262$	0.924	

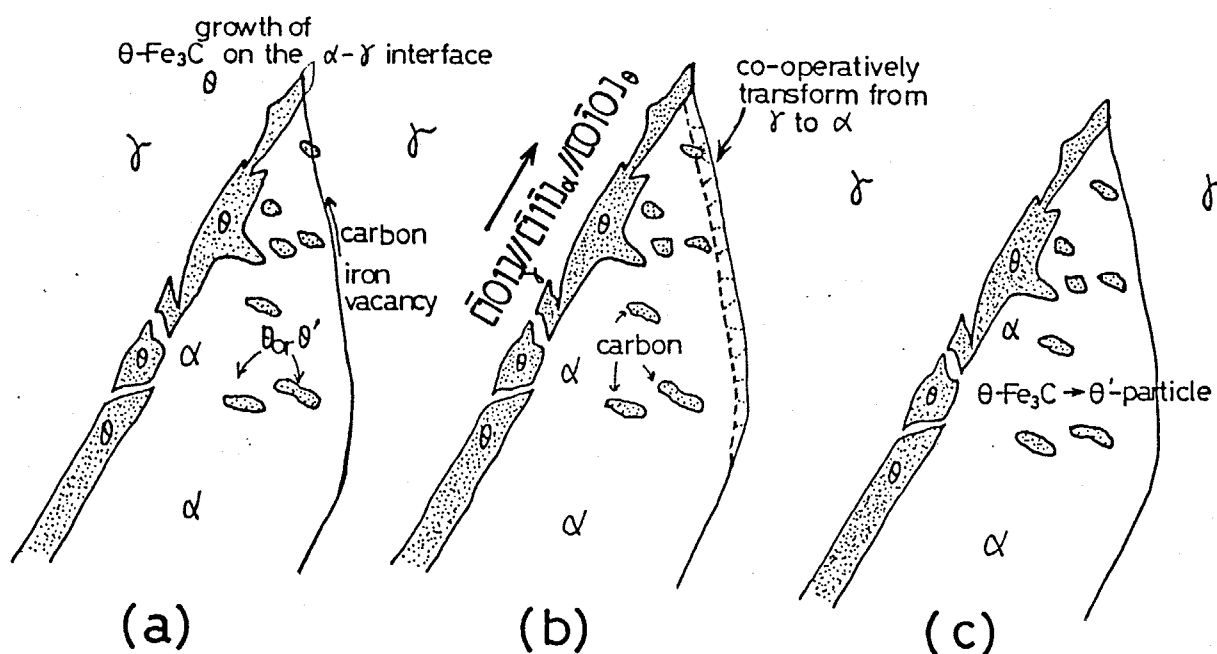


Fig. 6-7. Schematic illustrations showing decomposition of retained austenite with spine of θ -Fe₃C and wedge shape ferrite.

- (a) θ -Fe₃C particles nucleate on γ - α interface
- (b) The region of 100-200 Å around the interface co-operatively transforms from γ to α .
- (c) Inside α , θ -Fe₃C particles grow and change to θ' -particles.

分解は進行していく。この時、 $r \rightarrow \alpha$ への変態速度とセメンタイトの成長速度がほぼ等しければ、“背骨”を保ち続けることができるが、 $r \rightarrow \alpha$ の変態速度が大きければ“背骨”は埋もれてしまう(c)。セメンタイトの“背骨”のくびれはこのような時生じると考えられる。フェライトもかなりの炭素を固溶しているため、やはりフェライト粒内ではセメンタイトが析出する。しかし粒内では鉄原子空孔は不足ぎみらしく、暗視野像を見ると粒内の丸い析出物には、 $[001]_g$ 方向に垂直な縞が多く観察される。つまり $r - \alpha$ 界面上では θ -粒子が核発生するが、 $r - \alpha$ 界面が通り過ぎるとそこでは鉄原子空孔の供給は不足し、セメンタイト粒子のまわりに θ' の領域が生成・成長する。そのため結果的に θ' -粒子となり、焼戻しマルテンサイトの領域と構造上の区別がなくなると理解できる。この考えはセメンタイトの“背骨”の有無にかかわらず適用できる。つまり分解の先端に炭化鉄がなくとも、 $r - \alpha$ 界面上に空孔および炭素原子の受け付け先である $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ があれば、あえてそれが“背骨”になる必要はない。一般に $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ の成長速度と $r \rightarrow \alpha$ の変態速度は一致しないので、析出炭化鉄はつながらないのが普通であり、分解の最先端に θ -粒子が析出していなくても組織の特徴を理解する上で、何ら不都合を生じない。

粒界を用いた鉄原子空孔、炭素原子の搬入は室温のような鉄原子の移動にとってかなり低い温度においても可能である。実際室温に約1年放置しておいた試料には、残留オーステナイトの分解が起こっており、ちょうどFig. 6-1(a)のような状態であった。このときの析出炭化鉄はやはり $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ であった。焼戻しマルテンサイトにおいては室温放置1年でも θ' -粒子は析出しないので、この違いはやはり $r - \alpha$ の界面の有無にあり、 $r - \alpha$ 界面の存在が残留オーステナイトの分解に大きな役割を果たしているとは結論できる。

残留オーステナイトが分解する前、粒内では積層欠陥の発生やフェライト α を伴わないセメンタイト粒子の析出が認められた。そのうちの積層欠陥の例をFig. 6-8に示す。やや高い温度で起こる粒内からの残留オーステナイトの分解は、このような欠陥を利用して起こり始めると考えられる。

ここまでは下部ベイナイトについて考えてきたが、これが上部ベイナイトに適用できるのか少し議論する。第7章で示すようにフェライトの回復・ポリゴン化は670 K付近から起こり、析出炭化鉄に関しては θ' -粒子上に完全度の高い θ -粒子があらたに核発生し、 θ' に代わって θ -粒子が成長する。上部ベイナイトでは $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 粒子は粒内よりはむしろ α 粒界に観察されると報じられている。上部ベイナイトと下部ベイナイトが同じ変態機構であり、同じ θ -粒子析出過程を示したとしても鉄原子の拡散の容易な上部ベイナイトでは、粒内の θ -粒子と粒界上の θ -粒子の成長が競合し、 $r \rightarrow \alpha$ 変態後の拡散に有利な α 粒界上の θ -粒子のみ残ると考えられる。つまり上部ベイナイトの組織上の特徴は、 θ -粒子の析出過程をそのまま反映しているというよりは、その後のセメンタイトの成長・競合過程まで含んでいると考えられ、上部ベイナイトと下部ベイナイトには本



Fig. 6-8. Electron micrograph showing formation of stacking faults in retained austenite aged at 450 K for 10 days.

質的な違いはないといえよう。ただし温度が高いため $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の際、原子の連携運動する領域は小さくなり、しだいに各個運動的な相変態に代わっていくものと考えられる。

緒言にも述べたがPitchは高Mn-高C鋼で(6-1)なるセメンタイトとオーステナイトの方位関係を示した⁽⁵⁾。彼はこの関係が(6-5)に非常に近くその差は 5.7° であるといっている。彼の測定では $[001]_\alpha$ は $[\bar{1}12]_\gamma$ と $[\bar{1}13]_\gamma$ の間であったという。(6-1)は(6-4)にむしろ近く、その差は 4.2° である。 γ と θ の整合性を考えると γ と θ の関係は

$(100)_\alpha // (3\bar{3}2)_\gamma, (010)_\alpha // (110)_\gamma, (010)_\alpha // (\bar{1}13)_\gamma \dots (6-7)$
なる方位関係のほうが適切であるかもしれない。Sleeswykはオーステナイトを“せん断”させて、セメンタイトの構造を(6-1)や(6-7)に近い方位関係で形成できることを示している⁽¹⁴⁾。

以上の実験結果ならびに議論により残留オーステナイトの分解はマルテンサイトの焼戻しとは違ったプロセスで起こることが明確となった。

参 考 文 献

- (1) M. Cohen : Trans. ASM, 41 (1949) 35.
- (2) 西山 善次 : マルテンサイト変態(応用編), 丸善, (1974).
- (3) G.V. Kujumov, L.M. Utevskiy and R.Y. Entin : 鉄鋼の相変態, 江南 和幸 訳,
アグネ技術センター, (1983).
- (4) K. Shimizu, T. Ko, Z. Nishiyama : Trans. JIM 5 (1964) 225.
- (5) W. Pitch : Acta Metall., 10 (1962) 897.
- (6) Yu. A. Bagaryatskiy : Dok. Akad. Nauk, CCCP, 73 (1950) 1161.
- (7) S.J. Mateas and R.F. Hehemann : Trans. AIME, 221 (1961) 179.
- (8) M. Hillert : Jernkontorets Ann, 141 (1957) 757.
- (9) K.R. Kinsman and H.I. Aaronson : Met. Trans., 1 (1970) 1485.
- (10) M. Menster : Trans ASM, 51 (1959) 517.
- (11) 桶谷 繁雄, 人見 茂, 長倉 繁麿 : 日本金属学会誌, 26 (1962) 994.
- (12) G.R. Srinivasan and C.M. Wayman : Trans AIME, 242 (1968) 79.
- (13) G.R. Srinivasan and C.M. Wayman : Acta Met., 16 (1968) 609, 621.
- (14) A. Sleeswyk : Phil. Mag., 13 (1966) 1223.

第7章

焼戻し第三段階に起こる構造変化

7-1 緒言

本章では焼戻し第三段階に起こる構造変化と析出物の形態変化を取り扱う。対象とした温度域は550～870 Kである。本節では本章で取り扱う問題の背景とここでの問題点を述べる。

7-1-1 第7章の背景

Fig. 7-1に870 Kと550 Kで時効した炭素鋼マルテンサイト中に析出した炭化鉄粒子を、抽出レプリカ法で抜き出したものの形態と構造の典型例を示してある。550 Kで時効してできた炭化鉄の形態は、板状もしくは5章で述べたようなthin bladeである。ここではそれが集まってさらに大きな棒を作っているように観察される。内部を見ると積層周期の違うもの、あるいはその間にあってコントラストが異常なものなどが観察され、一様という状態には程遠い。この状態は第5章で示した θ' -粒子である。

一方、870 Kで時効した試料の析出物は大きさはそろっていないが、「かど」がとれかなり丸い粒子として観察される。内部構造を示す電顕格子像はほぼ一様なコントラストを示しており、まれに異なる積層周期の層が観察されるに過ぎない。このようになるとTable 5-3に示したように、 c/b 値が理想セメンタイトの値からずれを生じることもない。こうした析出炭化鉄を θ -粒子と呼ぶ。

第5章で紹介した磁気測定の結果も、570 Kのような焼戻し温度ではキュリー点が高く、焼戻し温度が上昇するに従い徐々にさがり、最終的にはセメンタイトの485 Kというキュリー点（鉄-炭素複状態図の A_0 点）になるという⁽¹⁾。このように焼戻し第三段階の初期には θ' -粒子が析出するが、870 Kのような後期には丸く完全度の高い θ -粒子に変化していることは明らかである。大森ら⁽²⁾および今井ら⁽³⁾は α 炭化鉄と θ 炭化鉄の析出形態が似ているので、 α から θ へはin-situ 変態するものと考えた。長倉ら⁽⁴⁾は第三段階初期に θ -Fe₃C、 α -Fe₅C₂や θ n-Fe_{2n+1}C_nが混在した粒子が、720 K、870 Kと焼戻し温度が高くなるにつれ、 θ -Fe₃Cの割合が多くなることを示し、大森ら⁽²⁾と同様、 α 炭化鉄から θ 炭化鉄へはin-situ 変態するとし、わずかな原子の移動で構造を組み変えるというモデルを提案した。しかしこれらは各温度で焼戻した炭化鉄の特徴をとらえたに過ぎず、1つの粒子内に存在していた α 炭化鉄の薄層が本当に θ -Fe₃Cに変化するのか、またそれが起こるとすればどれくらいの温度から起こるのかなどは、同一の析出粒子について追跡しなければ、判別できない問題である。析出物の形態を追うだけならばともかく、焼戻し第三段階初期の析出物の構造がどのような経過を経て θ -Fe₃Cに変化するかという問題は、第三段階初期の析出炭化鉄が θ' -粒子であることが判明して初めて生じた問題であり、いままでにこのことについての研究報告があったとはいえない。（ただしセメンタイト粒径などについてはいくつかの報告がある。）

7-1-2 第7章の目的

このような背景をもとに本研究は二軸傾斜可能な加熱ホルダーを用いて焼戻し第三段階初期に生じた棒状あるいはthin blade状の θ' -粒子が焼戻しに伴い

- (i) どのような経過をたどって球状化していくか(形態の変化)
- (ii) θ 、 α などの混在した θ' -粒子はどのような構造変化を起こし完全度の高い θ -粒子となるか(構造の変化)
- (iii) 母相の状態はどのように変化するか(母相の変化)

を電顕“その場”観察により明確にすることを目的とした。

870 Kのような高温で焼戻した鋼の中にもFig. 7-1に示すような欠陥が認められる。このような高温まで焼戻したセメンタイトに見られる欠陥構造の原子配列を超電顕を用いて解析した例を示す。

考察では θ' -粒子が θ -粒子へと変化するようになった背景とその意味、高温でも残るセメンタイトの中の欠陥の出現理由などを考察する。

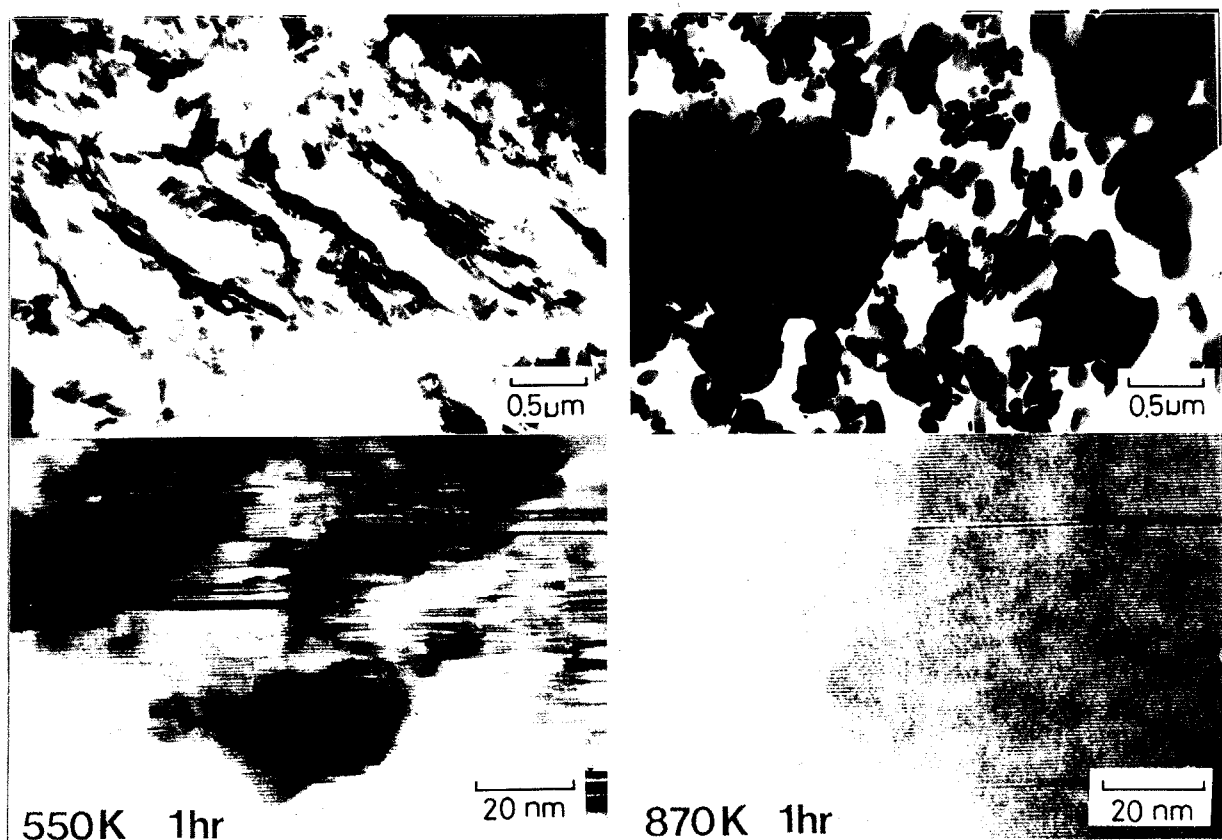


Fig. 7-1. Differences in shape and internal structure between carbides precipitated at 550 K (left) and 870 K (right) in tempered martensitic carbon steel.

7-2 電顕“その場”観察による焼戻し第三段階の析出炭化鉄の変化

観察に用いた試料は1.5 mass% Cの焼入れ炭素鋼（サブゼロ処理済み）を、真空封入管の中で550 K、48時間時効したものであった。この予備時効はマルテンサイト粒内に θ -Fe₃C、 α -Fe₅C₂などがマイクロシンタクティック結晶成長した θ' -粒子を析出させるために行なった（第5章参照）。この θ' -粒子を電顕内で加熱し、 θ -粒子に変化する過程を連続観察した。焼戻し温度は670 Kまたは870 Kである。最初420 Kまで昇温し、以後50~70 K間隔で昇温した。各温度の保持時間は約1時間であった。昇温直後の10~15分は熱膨張に伴うドリフトがあり、撮影には不向きであった。

7-2-1 一般的形態の変化

Fig. 7-2は同一視野の炭化鉄析出形態の違いを示している。Fig. 7-2(a)は420 K、(b)は690 Kで撮影したものである。(a)では棒状で、内部に欠陥を含む θ' -粒子が粒内に多数存在している。この状態は室温の状態と変わっていない。これは予備焼戻しを550 Kで行なったためである。この試料を690 Kまで焼戻すと、粒界に沿って丸くかつ欠陥の少ない θ -粒子が析出し、フェライト粒内の θ' -粒子はほとんど消えかかっていることがわかる。詳しい実験結果は後に示すが、電顕“その場”観察においても、Fig. 7-1に示した特徴：すなわち第三段階初期には棒状の θ' -粒子が、後期には丸い完全度の高い θ -粒子に変化するという特徴は、満足されている。したがって以下に示す電顕“その場”観察で得られた構造ならびに形態の変化は、通常バルク試料においても起こっている現象であると理解できた。

7-2-2 母相フェライト粒界に沿った θ -粒子の形態及び成長過程

Fig. 7-2(a)の枠内に示す領域の構造ならびに形態の変化を示す。2つの母相粒PとQは粒界a-bを形成している。Pの領域の析出炭化鉄はBragg条件を満たしており、黒く観察されている。Fig. 7-3(a)~(e)は種々の温度及び時間に撮影した電顕像および対応する領域の電子回折図形である。Fig. 7-3(a)は予備焼戻しと同じ550 Kで撮影したものである。電子線入射方向はPの領域内にある θ' -粒子中のセメントタイトの $[\bar{1}20]_P$ 方向である。第5章までに述べたように θ' -粒子内にはいくつかの薄い炭化鉄層があり、 $(001)_P$ あるいは $(\bar{2}\bar{1}1)_P$ 面に平行な縞として識別される。それは同じ温度で撮影した回折像がストリークをひいていることから理解できる。ここでA、B、Cで示した3つの炭化鉄粒子に着目する。Fig. 7-3(b)は600 Kで51分保持後に撮影したものである。Fig. 7-3(a)と比べると θ' -粒子の凝集と形状変化が起きていることがわかる。粒界に形成された粒子は向かい側のQの領域に突出しようとしているのが観察される。Fig. 7-3(c)は630 K、16分時効後である。 θ' -粒子の凝集と形状変化は明らかである。Fig. 7-3(a)でBの真上にあったいびつな θ' -粒子は(b)では丸く観察され、(c)ではさらに小さくなってほとんど消滅しようとしている。この粒子にかぎらず小さな粒子は(c)になると、ほとんど消えかかっていることがわかる。Qの領域に突出し始

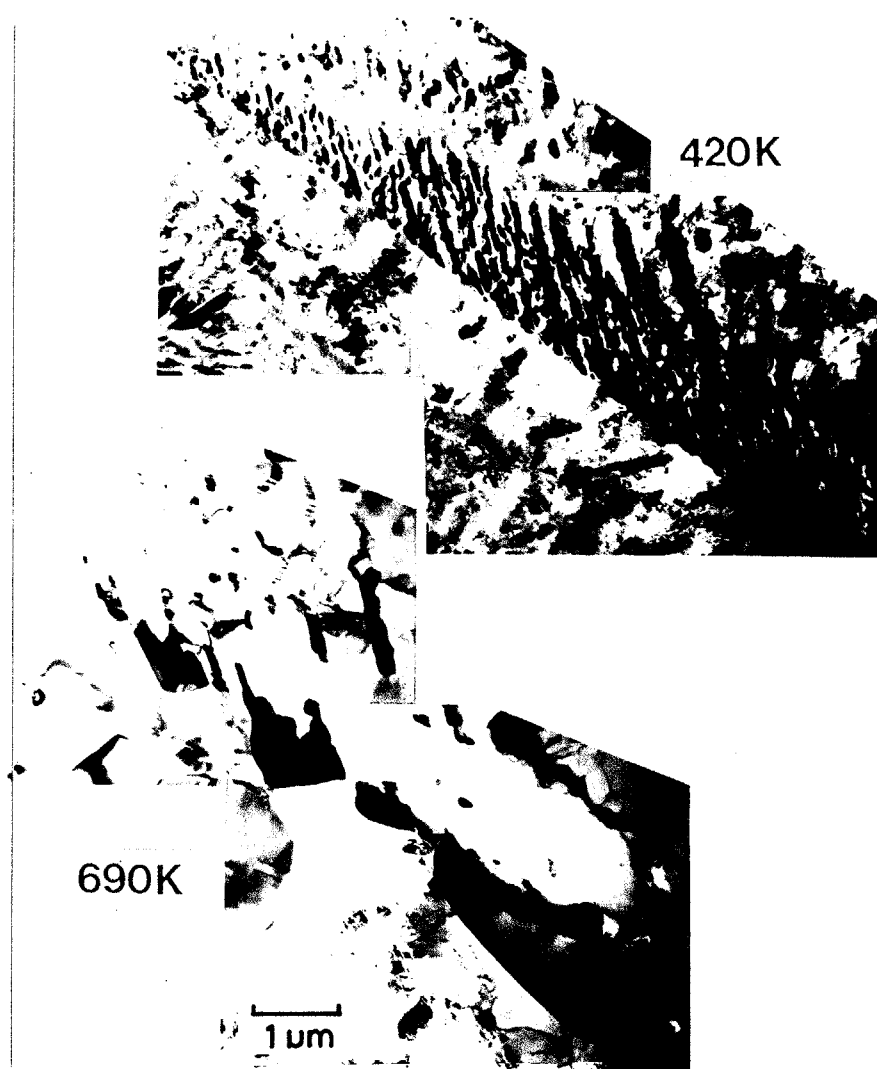


Fig. 7-2. Bright field images showing the change in shape of carbides between before (upper) and after (left) *in-situ* heating experiment. (a) taken at 420 K, (b) at 690 K.

めた粒子は大きくなり、しかも丸みを帯びている。このQ側に突出した領域では、セメントイトと構造の似通った α 炭化鉄などの薄層の混在を示す“縞”は見当たらず、 θ' -粒子であると識別できた。

Fig. 7-3(d)は630 K, 53分後で(c)より37分経過したものである。 θ -粒子は粒界に沿ってあるいはQの領域の方へ成長しているのがわかる。その反対にPの領域に見られる θ' -粒子はさらに小さくなっている。Fig. 7-3(e)と(e')は690 Kで43分経過後に撮影したものである。(e')に示すセメントイトによる斑点はほとんどストリークを伴わず完全性が高いことを示している。(e)では大部分の θ' -粒子は消滅しているが、Qの領域に突出した θ -粒子は合体し、大きく厚い θ -粒子に変化した。この時、粒界に沿って大きくなるよりはむしろ、丸みを帯びるように成長していることがわかる。Fig. 7-3(e'')は(e')中の円内の3波による暗視野像であり、内部構造が(e)よりも見やすくなっている。すなわち(a)においてA, B, Cで示した3つの θ' -粒子から派生したわずかに方位の違う θ' -粒子が合体して、1つの大きな粒子を形成していることがわかる。しかしPの領域には以前として θ' -粒子がくっついている。さらに温度を上げると θ' -粒子は完全に消滅し、Qの領域に θ -粒子を残すのみとなった。

θ' -粒子中の θ は母相Pと特定の方位関係(Bagaryatskiyの関係⁽⁵⁾)を持ち、しかもその格子定数を若干変化させて母相とかなり高い整合性を持って析出していた。(第5章参照) 焼戻し温度が高くなって初めて生成した θ -粒子は、 θ' -粒子上にそれと整合して核発生したので、Pとはかなり高い整合性を保つ。しかし母相PとQは一般的に特定の方位関係にないから、母相Qと析出 θ -粒子とは一般に特定の方位関係を持たない。

Fig. 7-3(e), (e')からわかるようにAとBの粒子は $[001]_{\theta}$ に垂直な1本欠陥を介してほぼ完全に接合している。その証拠に暗視野像のコントラストがその欠陥をはさんでも変化がない。その反面、BとCが接合したところでは、左右で暗視野像のコントラストに違いが見られる。BとCの境目は最初くぼんでいたが、(e)ではむしろ一番膨らんでいる。注意深く見るとBの粒子の一部がCの領域に覆い被さろうとしているように観察された。これから先、この粒子がどう変化したか確認できなかったが、Bの領域がCの部分にまわり込み、Aのように $[001]_{\theta}$ に垂直な欠陥を残してBとCの間の欠陥は解消されると予想される。このような欠陥を高分解能電顕像を用いて解析した例を後で示す。

7-2-3 暗視野像観察によるフェライト粒内での

θ -粒子の形成、成長過程

フェライト粒界ではなく粒内で、 θ -粒子がどのような手順で形成され、成長するのかを暗視野像を用いて観察した結果を示す。Fig. 7-4(a)~(h)の電子線入射方向は $[\bar{1}00]_{\theta}$ かつ $[0\bar{1}\bar{1}]_{\alpha}$ 方向から観察したものである。この観察では $(001)_{\theta}$, $(010)_{\theta}$, $(21\bar{1})_{\alpha}$, $(\bar{1}1\bar{1})_{\alpha}$ 面は像面に垂直である。暗視野像の結像はFig. 7-4(a)に示すように、 θ -Fe₃Cの $0\bar{2}1_{\theta}$, $0\bar{2}2_{\theta}$, $0\bar{2}3_{\theta}$ 反射の3波を用いた。

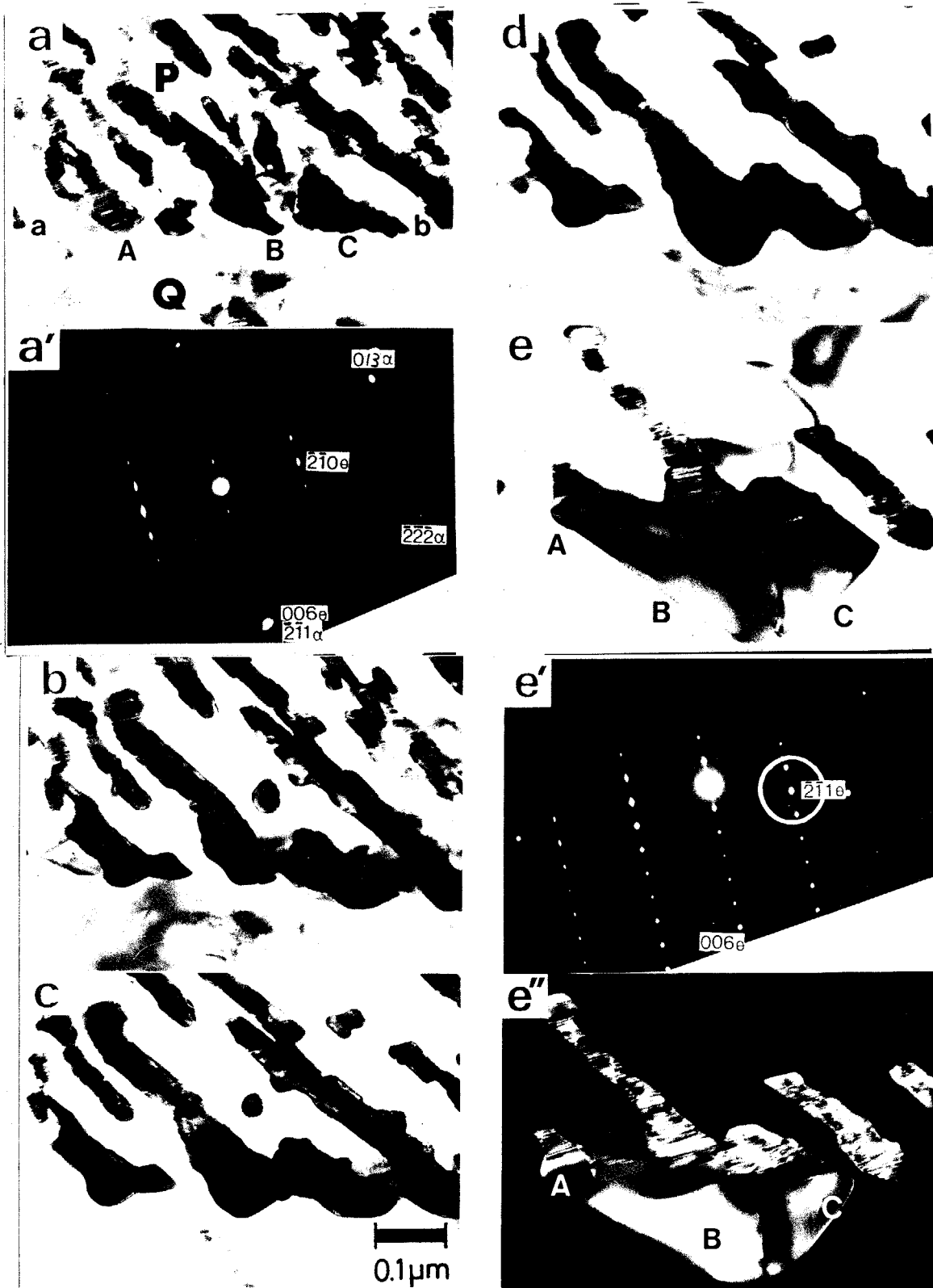
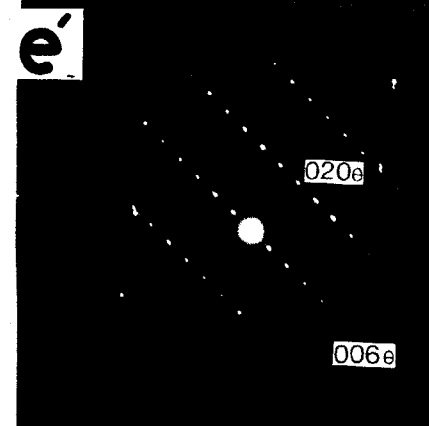
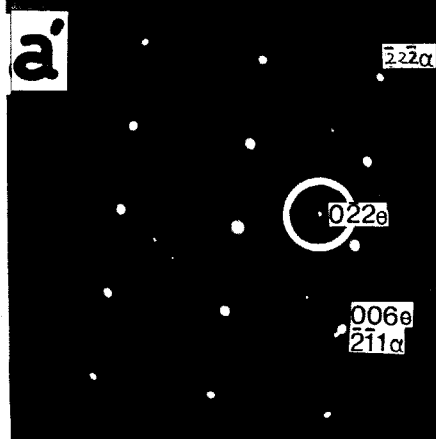
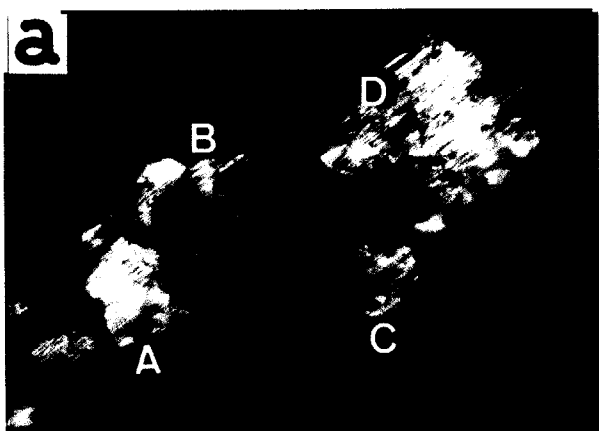


Fig. 7-3. A series of *in-situ* electron micrographs and electron diffraction patterns showing the formation and growth of θ -Fe₃C particles at the grain boundary. Beam // $[\bar{1}20]_{\theta}$. (a) and (a') taken at 550 K. (b) 600 K, 51 min. (c) 630 K, 16 min. (d) 630 K, 53 min. (e), (e') and (e'') 690 K, 43 min. The dark field image (e'') was taken with the reflections encircled in (e'). Details: see text.

Fig. 7-4に示す領域は粒界から十分離れている。

Fig. 7-4(a), (a')は予備焼戻し温度と同じ550 Kで撮影したものである。 θ 、 α あるいは欠陥層による“縞”がA, B, C, Dで示した4つの粒子すべてに見られ、 θ' -粒子であることがわかる。方位関係はBagaryatskiyの関係であり、すでに述べた通りである。(a')の $[001]_0$ 方向にストリークを引いている。 θ' -粒子からの斑点は幾分ブロードで個々の粒子の方位がわずかに違うか、またはBagaryatskiyの関係からわずかにずれていることを示している。この部分を加熱していくと以下のような変化が観察された。600 K, 43分加熱後にはAとB, CとDは結合してEとFの粒子になり、やや大きくなった(7-4(b))。たとえばそれはもとBの粒子の左上の“縞”が伸びていることからわかる。Fig. 7-4(c)は650 K, 10分後に撮影したものである。2つの θ' -粒子はかなり大きく成長し、2つの θ' -粒子は結合した。(c)を見ると(a)のAとBが接合しているところがよくわかる。この温度になるといままでに見られなかった変化が生じ始めた。もとBのところの左側には θ' -粒子であることの証しである“縞”が見当たらず、この部分は完全度の高い θ - Fe_3C であることがわかる。そればかりでなくFの右側、EとFの接合した右下にも θ - Fe_3C が θ' -粒子の脇に生成し始めた。特にEとFの接合した右下の部分では、 θ - Fe_3C はコントラストは薄いものの、かなり広い範囲で θ -Fe Cが生成していることが認められる。しかし今までに見られた θ' -粒子の“縞”はここまでの熱処理により内部で解消されてはおらず、同じかもしくは“縞”の方向に成長しているかのどちらかである。

Fig. 7-4(d)は700 Kで9分後のものである。EとFは再び分離したように観察されたがこれは、 θ' -粒子のコントラストの問題で、この写真のネガ上ではEとFの粒子はくっついている。大きさはやや減少しているように見えるが、その一方でFの粒子のは、あまり“縞”の入っていない完全度の高い θ -粒子が横方向にも成長しているのが観察される。Fig. 7-4(e), (e')は同じく700 Kで62分経過後のものである。EとFは1つの粒子として観察される。(d)でEとFは分離していないといった根拠一つは、(d)ではよく見えないが、(c)と(e)に共通して見られる θ' -粒子の“縞”は、(c)と(d)で変化なく観察されることである。Fig. 7-4(d)では完全度の高い θ -Fe Cの部分はほとんど変化していないが、“縞”のたくさん入った θ' -粒子の部分が、左下もしくは右上の部分で溶解・消滅し始めているのがわかる。その結果、Fig. 7-4(c)などに見られた形態よりも、“丸み”を帯びた形状になっている。回折像の(e')を見ると θ - Fe_3C による斑点が明瞭になってきたが、 θ' -粒子も相変わらず存在しているので、まだ少し $[001]_0$ 方向にストリークを引いている。このような状態になると母相との高い整合性は失われるようである。Fig. 7-4(f)は740 K, 12分後に撮影したものである。Gの粒子は2つの粒子、HとIに分解した。溶解し消滅したところは析出粒子の外側というよりも、以前として残っていた $(001)_0$ 面に平行な“縞”のある θ' -粒子の部分である。EやFの粒子の外側には、すでに完全度の高い θ - Fe_3C が生成していたので、溶解



(Continue to the next page)

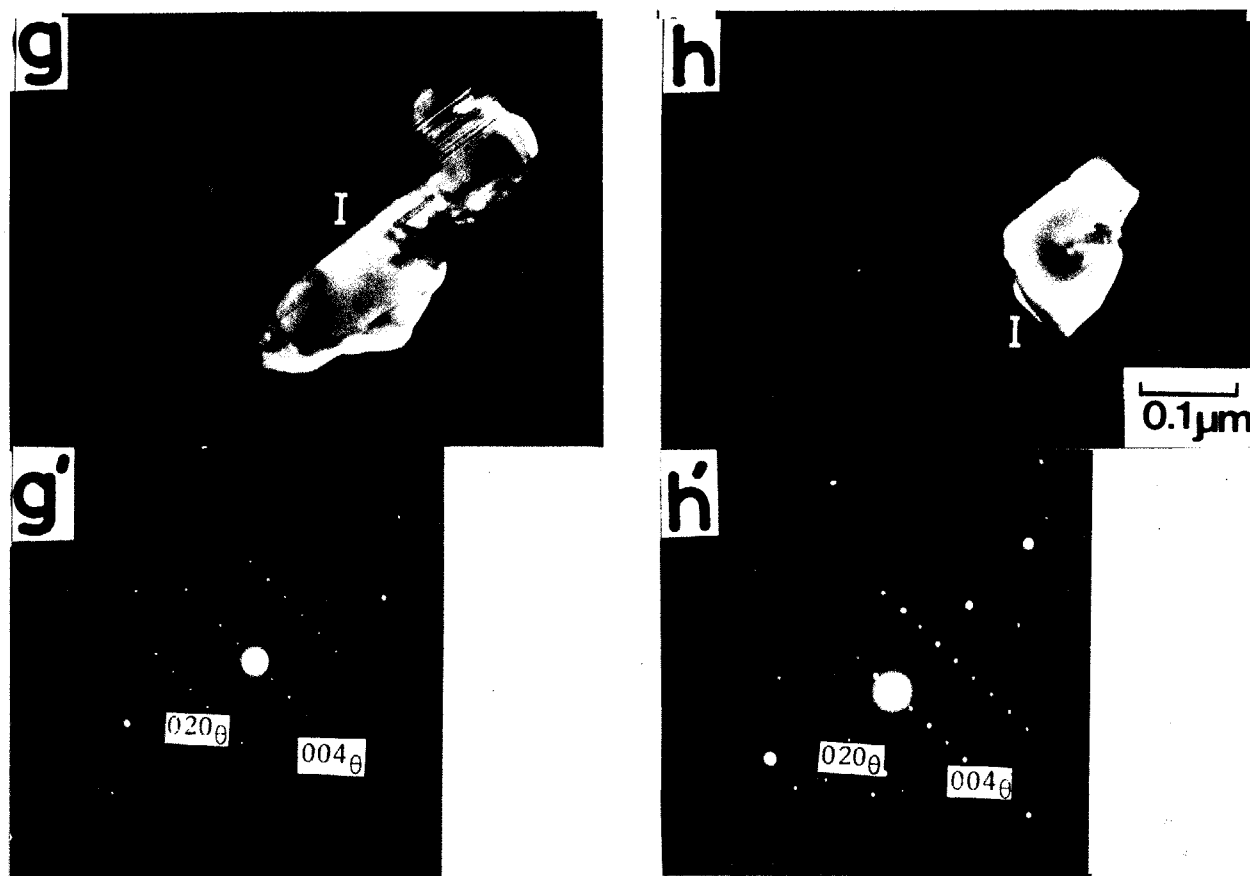


Fig. 7-4. A series of *in-situ* dark field electron micrographs and diffraction patterns showing the formation and growth of θ -particles inside the matrix grain. Beam // $[\bar{1}00]_{\theta}$. (a) and (a') taken at 550 K. All the dark field images were taken with reflections encircled in (a'). (b) 600 K, 43 min. (c) 650 K, 10 min. (d) 700 K, 9 min. (e) and (e') 700 K, 62 min. (f) 740 K, 12 min. (g) and (g') 740 K, 47 min. (h) and (h') 870 K, 24 min. Details: see text.

した領域はむしろその間となり、その結果2つの粒子に分裂した。たしかに小さいHの粒子を見ても(c)で見られた θ -Fe₃Cのところは溶解していないことがわかる。35分後の740 K、47分後撮影の(g)では、Hの粒子は完全に消滅してしまった。また大きい方のI粒子中の θ' の部分も徐々に小さくなっていることがわかる。Fig. 7-4(g)に対応する回折像の(g')は、 θ -Fe Cのみの回折像でストリークを伴わず、回折斑点の形状も丸くなっている。母相のフェライトは(g')にN-パターンを与えず、 θ -粒子がBagaryatskiyの関係を満たさなくなっていることを示している。このような方位関係のずれは(c)または(e)の700 K前後から起こり始める。この温度は θ' ではなく θ -粒子が核発生・成長し始める温度でもある。しかし新たに析出した θ -粒子はもともとあった θ' -粒子から生成しており、Bagaryatskiyの関係と大きくはずれた関係にはなっていない。この問題については考察の節でも一度検討する。

Fig. 7-4(h)は870 K、24分後に撮影したものである。Iの粒子は次第に小さくなり、わずかに θ -粒子を残すのみとなった。それはかなり丸い粒子である。この粒子をさらに時効し続けると、このIの粒子も完全に消え去ってしまった。これは次のよう考えられる。ちいさな粒子のIは単位体積あたりの表面積が大きいのでそれだけ界面エネルギーが高く、粒界に析出した θ -粒子または粒内にある他の大きな θ -粒子と競合に敗れ、溶解・消滅した。

なお(g)、(h)のような高温度になっても(g)に見られるような線状の欠陥は存在する。しかもその欠陥の位置および数は(e)などに見られたものとほとんど変化がないことがわかる。

7-2-4 電顕“その場”観察による母相の回復

焼戻しの進行に伴い、母相・フェライトのコントラストも変化する。Fig. 7-5(a)~(d)は一連の電顕写真(やや低倍)である。それらは550 K・24分後、700 K・24分後、700 K・71分後、790 K・35分後に撮影したものである。550 Kの焼戻しでは母相の中には細かいコントラストが観察され、内部はボツボツ見えて完全性の低い状態であることは理解できるが、明瞭な転位が見えるわけではない。700 Kになると内部はかなり透き通って見えるようになり、転位も観察されるようになった。しかし転位の大きさ・形状は不揃いで、回復が始まった状態に相当していると考えられる。690 Kの(d)ではフェライト粒界に大きなセメンタイトが形成されていることがわかる。それとともに母相内部の転位密度も減り、同じような大きさ・形状のおそらくせん転位が整列し始め、亜粒界を形成し始めようとしているように見える。これはいわゆる“ポリゴン化”が起こっている状態に相当する。670 K以上の温度では θ' -粒子ではなく θ -粒子の析出、母相ではいわゆる内部ひずみの解放・転位の再配列などの現象が起こり、それに伴い母相の強度が低下する。そのため試料端付近に“たわみ”が生じ、y軸方向に $\pm 10^\circ$ しか傾斜することのできない加熱ホルダーでは、それをカバーしきれないことがしばしば発生し、

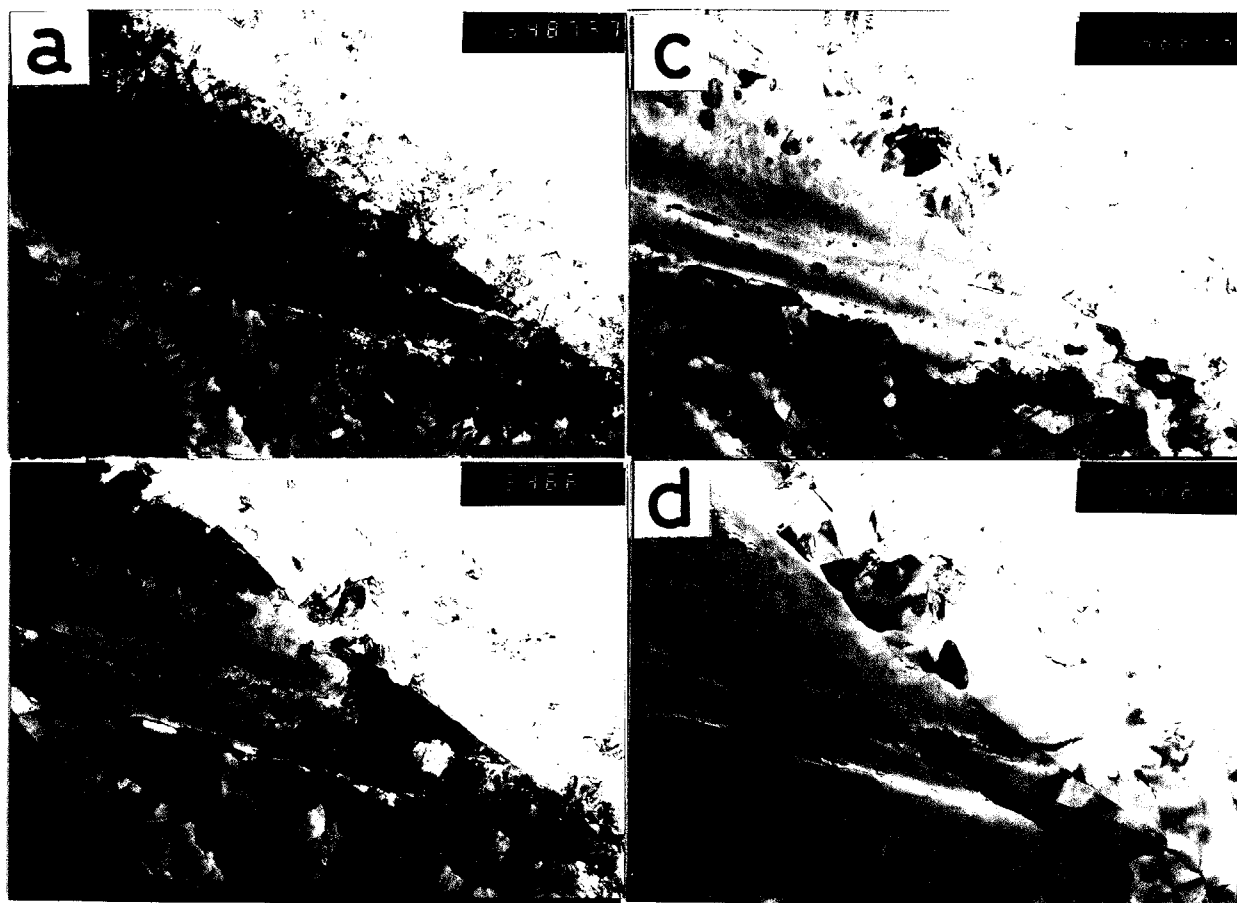


Fig. 7-5. A series of *in-situ* electron micrographs showing the matrix recovery. (a) 550 K, 35 min. (b) 700 K, 24 min. (c) 700 K, 71 min. (d) 790 K, 35 min. The images of dislocations come to be observed in (b). Rearrangements of dislocations are also observed in (d).

実験上支障をきたすこともあった。そのゆえ、連続観察にはまわりを取り囲まれているちいさな“穴”の部分で行なうことが望ましい。このように670 K付近から870 Kの炭素鋼マルテンサイトの焼戻し第三段階中期から後期にかけて起こる構造変化は、 θ' -粒子に代わって θ -粒子が析出することと母相の回復・ポリゴン化によって説明されることが明らかとなった。

7-3 高温焼戻しのセメンタイトに残る構造欠陥

Fig. 7-4(g)などに示したように母相・フェライトと整合性の高かった θ' -粒子が消失し、それが θ -粒子に変わった後にも θ -粒子内部には依然としていくつかの欠陥が残っている。これら面欠陥の構造を知るため、超電顕による高分解能電顕観察を室温で行なった。観察に用いた試料は前節で用いた試料で、電子顕微鏡内で870 Kまで加熱したものである。

Fig. 7-6は超電顕によってセメンタイトの $[100]_{\theta}$ 方向から撮影した高分解能電顕像である。“へ”の字の見える領域がセメンタイトであり、右端の右下がりの格子縞はフェライトの $(011)_{\alpha}$ 面の格子像(面間隔2.0 Å)である。フェライトとセメンタイトの格子対応はおおむねよいが、面間隔の差に対応してフェライトの格子縞45本離れて矢印の位置に2つのミスフィット転位が観察される。右端にごく近いところでは“へ”と“ $\vee$ ”のコントラストや間隔は同等であるが、左へいくに従い“へ”の字のようになり、しかも折れ曲がりの角度が鈍く丸みを帯びたように観察された。セメンタイトの001反射は禁制反射であり“へ”と“ $\vee$ ”は同等なコントラストで結像されなければならない。しかし晶帯軸と電子線入射方向が完全に平行でなければ、多重回折効果により禁制反射点は強度を持ち、片方だけの“へ”の字のコントラストに変わる。このことに関する計算像および形成された像の意味については次章で詳しく述べる。

Fig. 7-7(a), (b)に、左側に見られるやや厚い領域と右端に近い薄めの領域について、2-4-3に示した電子光学的パラメーターを用いたセメンタイトの計算機シミュレーション像を示す。この場合スライス厚を4.5 Åにして計算した。セメンタイトの原子配列モデルはFig. 5-1に示してある。右側の薄い領域では“へ”の字が鋭い角度で観察されるが、左側の厚いところでは丸みを帯びている状態が再現されている。Fig. 5-1との対応でいえば、Fig. 7-7の黒いところが鉄原子の密度の高いところに対応する。

Fig. 7-8はA-Hの面欠陥を含むセメンタイトの電顕像である。この像は禁制反射点が強度を持ったときに出現する像であるが、そのためにセメンタイトの積層周期が見やすくなっている。ここでは $(001)_{\theta}$ の面間隔のほか、セメンタイトの右上がり部分が強調された像になっている。A~Fまでは $(001)_{\theta}$ に平行であるが、Hはそれに垂直な欠陥である。Fig. 7-9にはDとEのまわりの高倍率像を示している。積層周期および右上がりに対応する原子配列の長さから

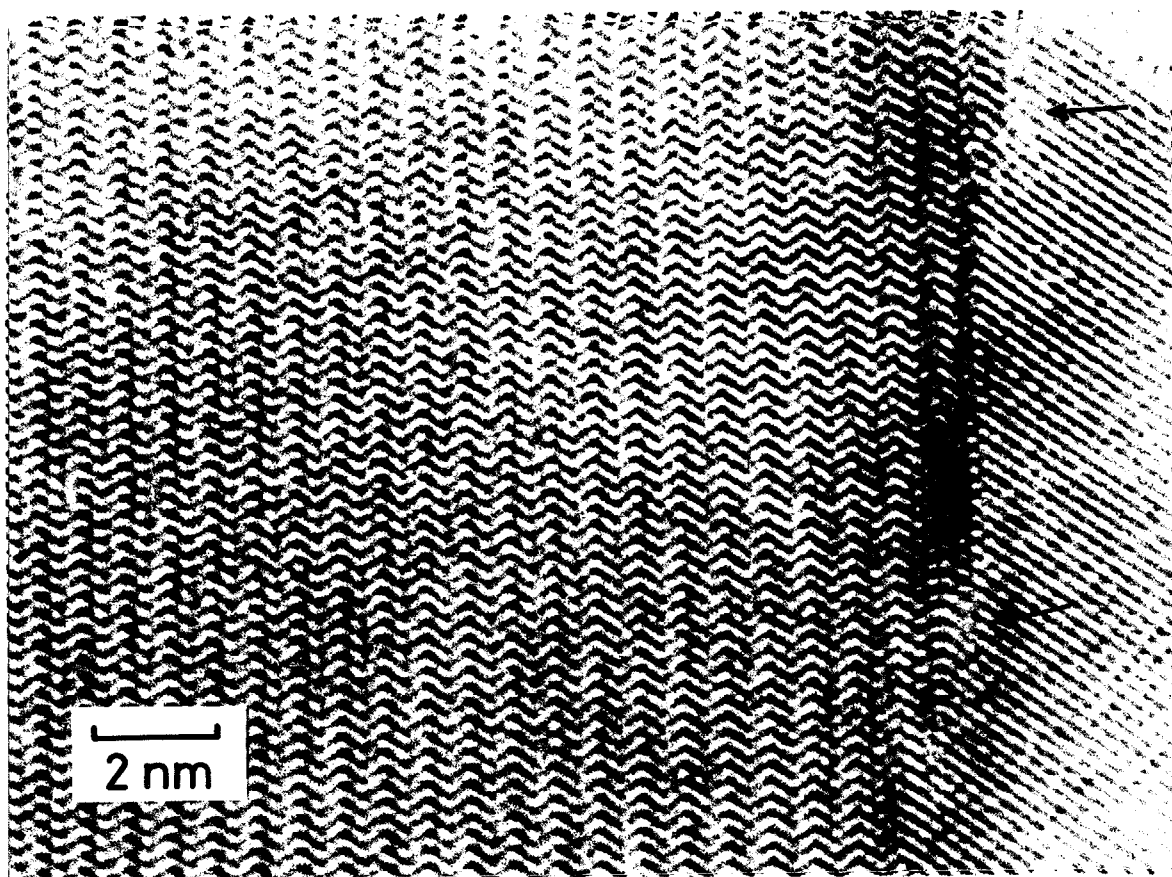


Fig. 7-6. High resolution electron micrograph of θ -Fe₃C observed along $[100]_{\theta}$ direction. Right hand side is α -iron region. Two dislocations are observed at the tip of the arrows.

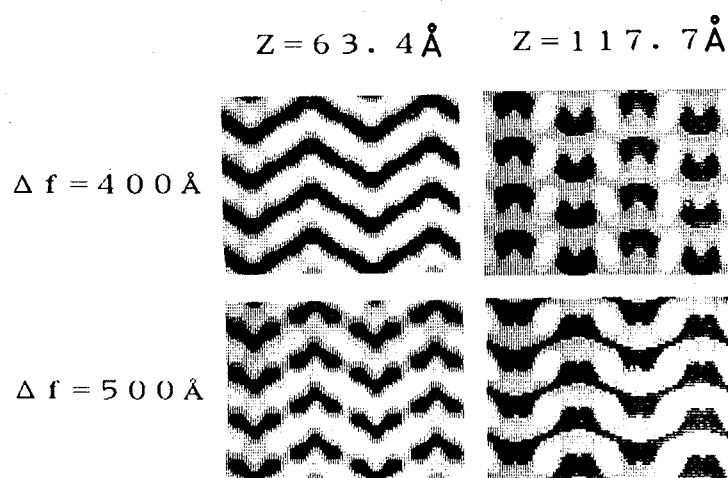


Fig. 7-7. Computer simulated images of electron micrograph of θ -Fe₃C crystal. Beam incidence is along $[100]_{\theta}$ direction. Z : specimen thickness. Δf : defocus value. Other electrical parameters of the electron microscope used for simulations are listed in 2-4-3.

DとEは θ -Fe₃Cの代わりに α -Fe₅C₂が1層侵入したことによって説明できた。図の上部にはこの部分の原子の積層の様子を示している。 α 炭化鉄は右上がりと右下がりの積層の数がちがう。したがって同じ α 炭化鉄が1層侵入している状態であっても右上がり、右下がりのどちらが原子面3層の積層にするか決定しなくてはならない。しかし

Fig. 7-9の原子配列はその上部に示した原子配列でのみコントラストの対応が説明でき、その結果DとEとは同じ方向から見た α 炭化鉄であることが判明した。同様にAの欠陥は3層にわたる α 炭化鉄薄層が θ -Fe₃Cの間に導入されたものであることがわかる。

Fig. 7-10はFとHの欠陥を含む部分の高倍率の電顕像である。この像はFig. 7-11のような原子配列で説明できる。すなわちFの欠陥は矢印で示した2枚の $(\bar{2}11)_\alpha$ を導入することによって得られる。その間の領域HにはFig. 7-11に示すような欠陥が生じるものと考えられる。PとQの領域を比較すると、Qでは1層原子層が足りないことに気づく。この1層の原子面が欠落することによって生じる原子面の間隔は、プリズム層よりも平均面間隔の大きな $(\bar{2}11)_\alpha$ 面を導入すること、 θ -Fe₃C自身がやや大きな面間隔の積層周期になることで補われている。それは電顕像の間隔を直接測定すること、さらにHの部分にある欠陥のコントラストが左から右へいくにつれやや変化することからも確かめられる。こうした欠陥をはさんでPとQのそれぞれのセメントタイトは、プリズムの位置関係が $[001]_\theta$ 方向に約半周期ずれ、PとQでプリズムの向きが逆転した格好になっていることがわかった。Fig. 7-8の欠陥はFの欠陥と同種のものと考えられる。Hのような欠陥は2つの θ -粒子が接合し、一部では原子の組み換えを行なうが、ちいさな手直しでは処理しきれなかった θ -粒子の積層のずれが、最後このような形になって残留したものと考えられる。一方A、B、Cのような欠陥は θ -粒子がプリズム面に垂直に成長するときに生じると考えられるが、 α 炭化鉄の薄層は非常に安定で、加熱によって容易に解消されないことがわかる。

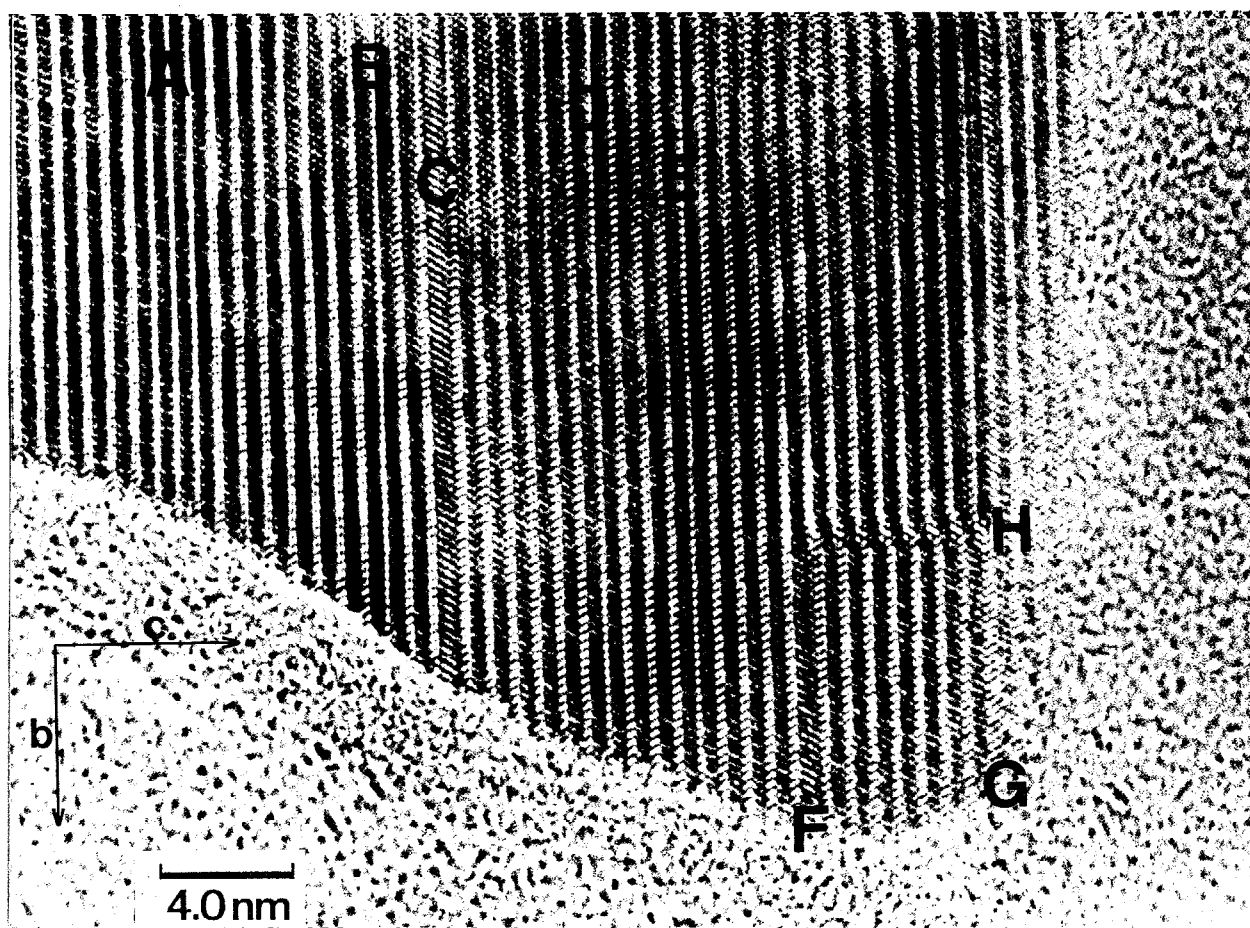


Fig. 7-8. High resolution electron micrograph of a θ' -particle existing at the specimen edge. Incident beam direction is almost along $[\bar{1}00]_{\theta}$ direction but slightly inclined from $[\bar{1}00]_{\theta}$. A~H indicate planar defects.

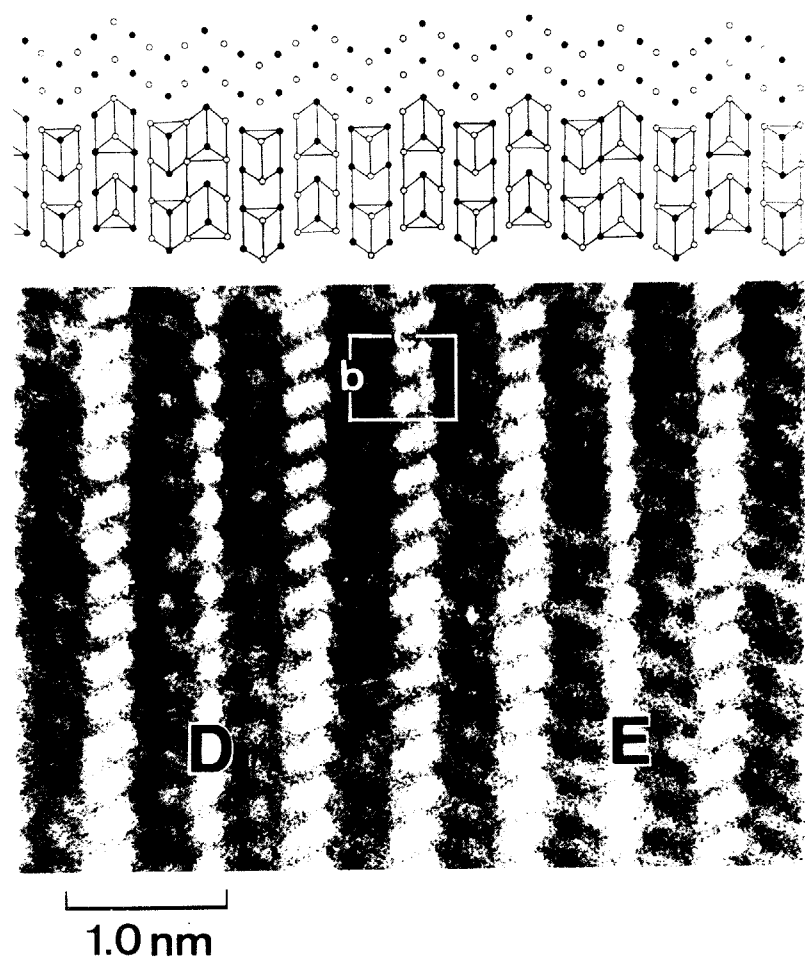


Fig. 7-9. Highly magnified structure image around the area containing the defects D and E. A possible projected structure is shown at the part. The open and solid circles are iron atoms at the different height. Carbon atoms are not shown.

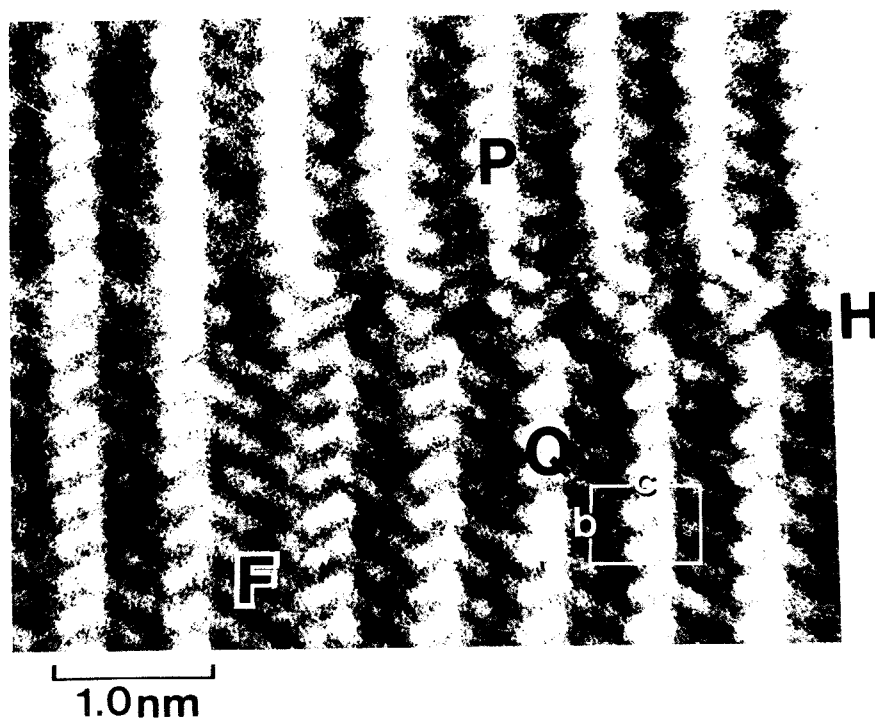


Fig. 7-10. Highly magnified structure image around the area containing the defects F and H. An expected structure is shown in Fig. 7-11.

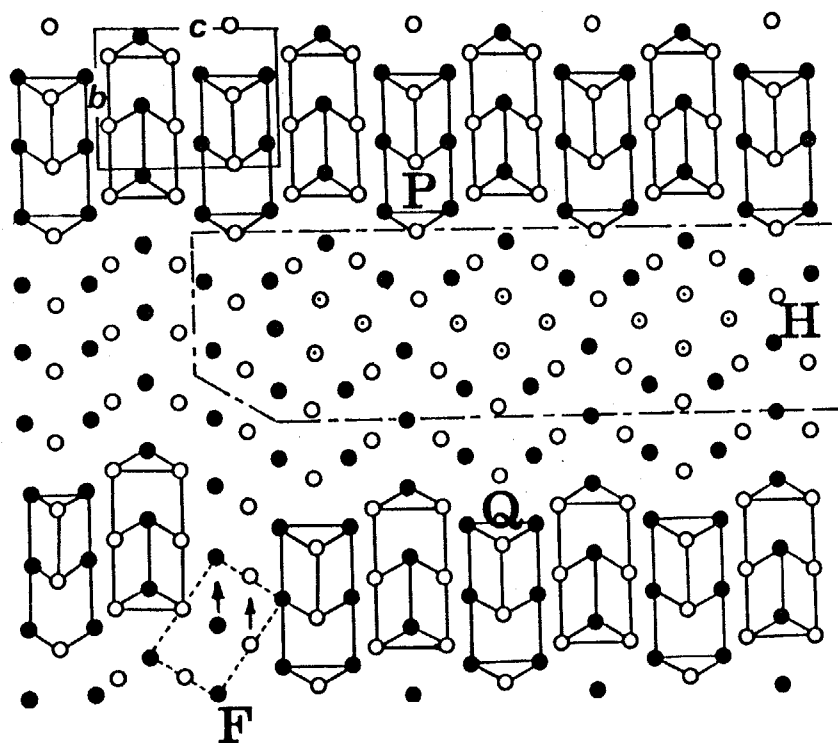


Fig. 7-11. A possible projected structure corresponding to Fig. 7-10. Open and solid circles are iron atoms different in height. The arrows indicate $(\bar{2}\bar{1}1)_\alpha$ iron atom planes introduced in place of one triangle prism layer. The rectangle shown by the dotted lines represent the unit cell projected along the $[0\bar{1}\bar{1}]_\alpha$ direction. The junction layer between the $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ regions P and Q are out lined by chained lines, in which the dotted circles representing iron atoms are different in height from the open and solid circles. Carbon atoms are not shown.

7-4 考 察

本章で示した実験結果は、焼戻し第三段階初期に析出した母相・フェライトと整合性の高い θ' -粒子が、母相と整合性のあまりよくない θ -粒子に変化する過程、あるいは粒界上の析出がどのような過程で起こったのかを明確に示したものである。この様子をFig. 7-12に模式的に示す。粒内に生成した θ -粒子と粒界上の θ -粒子生成温度には約50 Kほどの温度差があるが、その特徴はほぼ同じである。以下に θ' -粒子から θ -粒子への変化の様子を示す。600 Kぐらいまでは θ' -粒子同士の間で凝集・消滅の過程が起こる。すなわち比較的大きな θ' -粒子は、内部の積層周期をそのまま引き継ぎ大きくなってゆくが、ちいさな θ' -粒子は溶解・消滅する。その過程で2つ以上の θ' -粒子が合体して大きな θ' -粒子となることもしばしば生じるが、その接合面には複雑な欠陥を残す。600~700 Kにかけて完全度の高い θ -粒子が θ' -粒子上に整合に形成される。長い時効時間またはより高い温度での時効を行なうと、元からある θ' の部分は徐々に溶解するが、その代わりに θ の領域は次第に大きくなる。ここで θ' -粒子とか θ -粒子という言葉を使わなかった理由は、1つの粒子の中に θ の部分と θ' の部分が一体となって存在しているので、 θ' -粒子とも θ -粒子とも言えないからである。さらに時効温度が高くなると θ' の部分は消滅し、その代わりに球状の θ -粒子がフェライト中に残存する。

大森ら⁽²⁾あるいは今井ら⁽³⁾は電子顕微鏡観察から α から θ へは“その場”析出すると報告している。また長倉ら⁽⁴⁾は θ' -粒子内のわずかな原子の動きで直接 θ -粒子に変化する変態モデルを提案した。本章で示した実験結果は、 θ の領域が θ' の界面上で形成されていることでは“その場”析出といえるが、 θ' の部分が直接 θ に変態するという意味ではそれらの記述は間違っているといえる。特に α 炭化鉄は一旦形成されるとかなり安定であり、870 Kのような高温でもしばしば数層にわたって存在した。しかしこれは積極的な意味で存在しているのかどうか疑わしい。なぜなら両脇を θ -Fe₃Cで取り囲まれている α -Fe₅C₂薄層の原子配列を、すべて θ -Fe₃Cに組み換えるとすると、 α 炭化鉄の領域ばかりでなく θ -Fe₃Cの領域すべての原子を動かさなくてはならないからである。したがって内部に閉じ込められた α 炭化鉄の薄層を、解消することは事実上不可能である。Fig. 7-9などに見られた α 炭化鉄の薄層は取り残されて残留した θ' -粒子の痕跡ということもできよう。実際に観察された θ' -粒子から θ -粒子への移行は、 θ' -粒子内での原子の再配列によって起こるのではなく、より高い温度で十分な鉄原子空孔の供給を受けて θ' -粒子上に核発生した完全度の高い θ -粒子が生成し、その代わりに θ' -粒子は徐々に溶解することで成し遂げられた。このような θ' -粒子から θ -粒子への移行は、電顕“その場”観察により初めて明らかになり、この方法の利点を十分に活用することができた。

記述の都合上、600~700以下に生成する炭化鉄粒子は θ' -粒子、それ以上で生成するものは θ -粒子と分類したが、その両者には明確な区別があるわけではない。実際、観察された析出炭化鉄の中でも次第に α 炭化鉄などの欠陥の少ない領域が増したが、 θ -粒

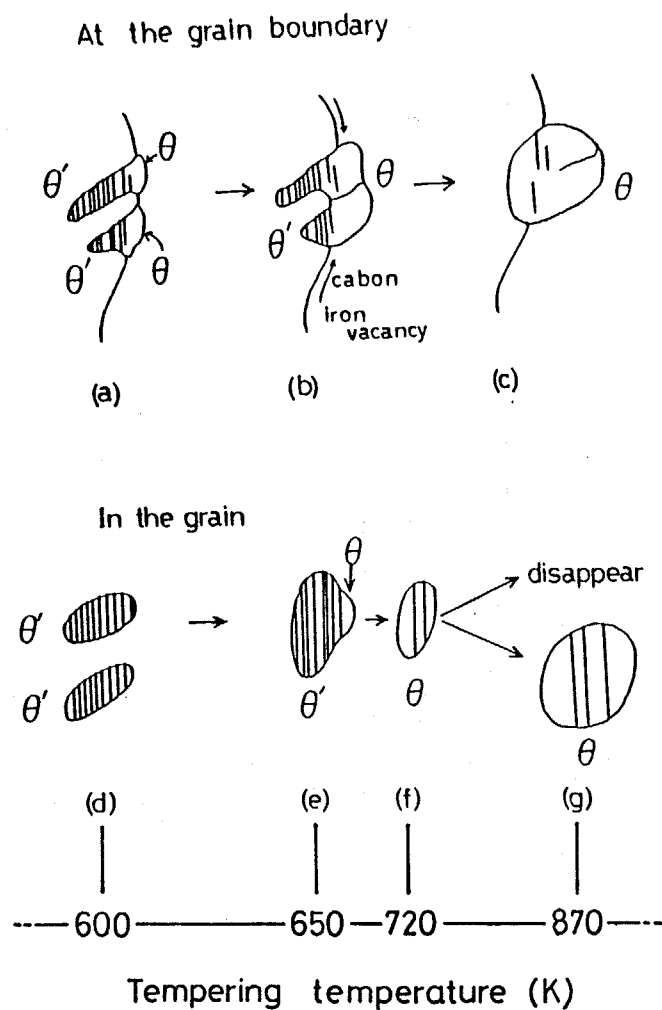


Fig. 7- 12. Schematic illustration of the formation and growth of θ - Fe_3C particles with temperayure rise at the grain boundary and inside the grain.

子としてFig. 7-9に見られるような欠陥を含むからである。第5章で示したように鉄原子空孔の供給の程度によって、生成される粒子中の欠陥密度は決まると考えれば、鉄原子空孔の供給に差のある粒界上の炭化鉄粒子と粒内の炭化鉄粒子では、粒界上の炭化鉄のほうが50~100 K低い温度で θ -粒子を形成することも容易に理解できる。

粒界は物質の拡散に有利であるため、粒界上と粒内の θ -粒子では、粒界上の方が成長に有利な環境にあるといえる。そのため焼戻し第三段階中期、後期になると粒内に存在した炭化鉄は徐々に消滅していく傾向にあることも電顕“その場”観察から明らかとなった。なおFig. 7-4からわかるように粒内に生成した θ -粒子のまわりには、亜粒界と思われる粒界が見られる。母相の回復・ポリゴン化によって θ -粒子のまわりに亜粒界を形成し、粒界上の θ -粒子と類似の環境を作っていることが明らかとなった。

Fig. 1-1に示したように炭素鋼の比熱-温度曲線において、発熱は730~750 Kで終わっている。本章の実験結果ではほぼ750 Kになると θ' -粒子は消滅し、それは θ -粒子に移行した。また母相・フェライトの回復も670 K付近から始まり750 K付近ではほぼ完了している。これらはすべて鉄原子の拡散が十分に行なわれるようになったため可能となったことであり、必要な構造変化はすべてこの温度範囲までで終了することで理解できる。それゆえ焼戻し第三段階中期の発熱は θ' -粒子から θ -粒子への移行のほか、母相の回復・ポリゴン化などの変化もその要因の中に含まれていることになる。

750 K以上で存在する析出炭化鉄は基本的に θ -粒子のみであり、粒界を介した θ -粒子間の粗大化、あるいは母相・フェライト粒子の形状変化が起こるようになる。このときに起こるセメンタイトの粗大化は、構造変化によるエネルギー解放ではなく、析出炭化鉄粒子の界面エネルギーの解放である。これは一般的にオストワルド成長と呼ばれているものである。これは構造変化を伴わないので、そのときの発熱は大きくない。したがってFig. 1-1のような比熱曲線にはほとんど差が現れないと理解できる。

本章で示した内容：析出炭化鉄と母相の回復・ポリゴン化はいずれも650 K付近から実現されることは大いに注目されるべきことである。650 Kという温度は加工度の高い純鉄を圧延したとき、それが回復・再結晶し始める温度である。実際、再結晶のさかんにかかる温度は720 K付近であり、このことは650~720 Kになると鉄原子の拡散はかなり容易になって、短時間のうちにエネルギー状態の低い状態まで移行できることを意味している。炭素鋼マルテンサイトにおいても同様であり、この温度域になって初めて状態図に示された相、すなわち θ -Fe₃Cとフェライトを実現できるようになったと解釈できる。

θ' -粒子は母相のフェライトと高い整合性を持ち、Bagaryatskiyの関係をもっていた。しかし θ の領域が大きくなるにつれその整合性は次第に失われていった。しかしFig. 7-4(h')に示すように、そこではやや方位がずれているものの $[0\bar{1}\bar{1}]_{\alpha}$ 入射のフェライトの斑点が認められる。 θ -Fe₃Cに対してはほぼ晶帯軸入射であり、しかもフェライトの $22\bar{2}_{\alpha}$ 反射とセメンタイトの 020_{θ} 反射の方向は一致しており、 $[\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha} // [010]_{\theta}$ なる方位

関係を保っていることがわかる。したがってセメンタイトは θ' -粒子と比べて $[010]$ のまわりに少し回転した状態になっている。 θ -粒子とフェライトの方位関係を厳密に調べはしなかったが、 θ -粒子とフェライトの方位関係はBagaryatskiyの関係と同じく、焼戻し炭素鋼で見出されたIsajchevの関係に相当すると思われる。Isajchevの関係は、

$$(101)_\alpha // (103)_\theta, [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_\alpha // [010]_\theta \quad \dots\dots (7-1)$$

でBagaryatskiyの関係を $[010]_\theta$ のまわりに 3.6° 回転して得られる方位関係である。

Fig. 7-4(h')に見られた方位のずれはこの程度であり、 θ とフェライトの方位関係はIsajchevの関係であったといえる。これらの事実より θ' -粒子はBagaryatskiyの関係を、 θ -粒子はIsajchevの関係を満たしていることがわかり、未解決のままであったこの2つの方位関係の間の微妙な方位のずれと析出物の関係を明らかにすることができた。 θ' -粒子中のセメンタイトは理想値よりもc軸にやや伸びており、母相との格子不一致をできるだけ起こさないようになっていた。(第5章参照) θ -粒子中のセメンタイトではそのような格子定数異常はないので、 θ' -粒子から θ -粒子へ移行する際、セメンタイトのb軸まわりに回転して、全体として格子不一致の極力少ない方位になろうとしたと予想できる。大きな θ -粒子が突然回転することなどありえないから、 θ' -粒子から派生した θ -粒子はその生成時からすでにIsajchevの関係をもつ θ - Fe_3C であったと考えられる。別の表現をすれば、 θ' -粒子は自分の格子定数をあまり主張しなかったが、高温になるにつれ鉄原子空孔の供給が十分になると徐々にセメンタイト自身の格子定数、フェライトとの方位関係を主張し実現するようになったといえる。これらはすべて650~700 Kという鉄原子の拡散が十分速く行なわれるようになって初めて実現したと理解できる。

参 考 文 献

- (1) Ph. Dünner and S. Müller : Acta Met., 13 (1965) 25.
- (2) Y. Ohmori and S. Sugisawa : Trans. JIM, 12 (1971) 170.
- (3) 今井 勇之進, 小倉 次夫, 井上 明久 : 鉄と鋼, 58 (1972) 726.
- (4) S. Nagakura, T. Suzuki and M. Kusunoki : Trnas. JIM, 22 (1981) 699.
- (5) Yu.A. Bagaryatskiy : Dokl. Akad. Nauk, CCCP, 13 (1950) 1161.
- (6) I.V. Isajchev : Zh. Tekhnicheskij Fizika, 17 (1947) 835.

第8章

高分解能電顕像に及ぼす禁制反射の影響

8-1 緒 言

第7章で示したように、セメンタイトの $00l_g$ 反射は禁制で、Fig. 7-6に示したセメンタイトの高分解能電顕像の“へ”の字の像は、上向き、下向きとも同等なコントラストを示さなければならないはずである。また、それに伴って $[001]_g$ 方向には単位胞の半分の周期のみが観察されるはずである。しかし、実際の像では単位胞の周期が観察され、しかも“へ”の字の像は上向き、下向きではその程度が違う。これは電子線入射方向が結晶の低次の晶帯軸からわずかにずれていることより、元来禁制であるべき反射が強度を持ったために生じる。本章では晶帯軸からのずれが禁制反射点の強度にどのような影響を与えるか、またそれが像にどのような影響を及ぼすかを検討する。

一般に電子線回折ではその構造因子が零であるにもかかわらず、多波干渉効果によりその禁制反射点がかんりの強度を持って観察されることがある。このような現象は“遠まわり反射”と呼ばれている。しかしながら2回らせん軸または映進面をもつ結晶では、ある入射条件下では禁制反射はやはり禁制反射として識別される。GjønnesとMoodieはこのことを検討し、定式化した⁽¹⁾。実験面では α -CoやCdS^(2,3)について確かめられ、田中らは収束電子線回折を用いてその現象を回折ディスクの中に明瞭に示した⁽⁴⁾。

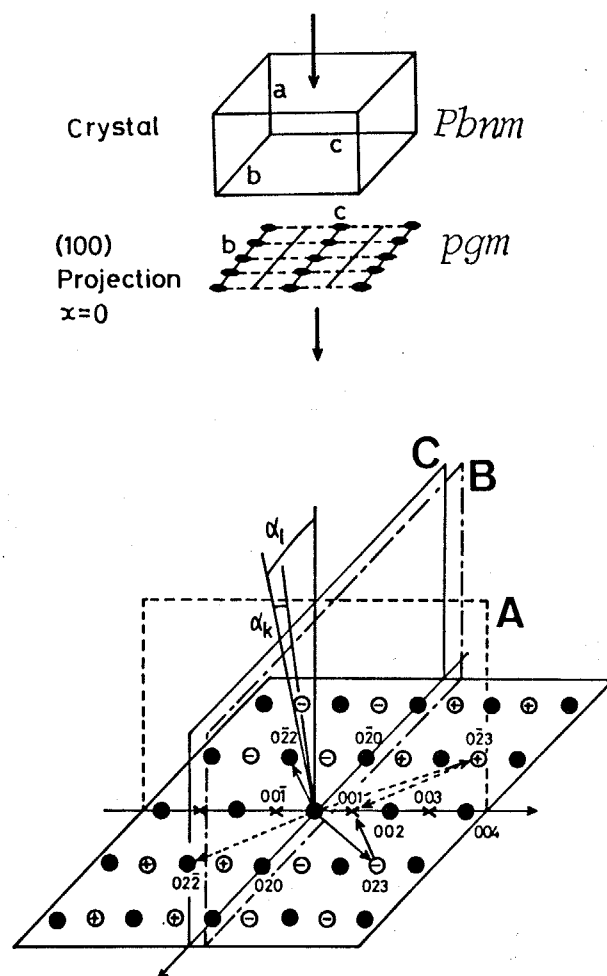
禁制反射の消滅条件は電子線入射条件に対しきわめて厳しく、わずかの晶帯軸からのずれも禁制反射点に強度を持たせてしまう。本章ではセメンタイトを例にとり、話を進める。

8-2 禁制反射点の強度と電子線入射方向の晶帯軸からのずれ

セメンタイトの空間群はPbnmで斜方晶に属する。いま $[100]_g$ 方向から結晶を投影すると、Fig. 8-1に示すようにその平面群はpgmとなり、その電子回折図形はFig. 8-1下のような分布となる。すなわち $0kl$ 反射に関して $K=2n$ (n は整数)の反射のみ出現し、

$$\begin{aligned} F(0kl) &= F(0\bar{k}l) = F(0k\bar{l}) = F(0k\bar{l}) & \text{for } l=2n \\ F(0kl) &= F(0\bar{k}l) = -F(0k\bar{l}) = -F(0k\bar{l}) & \text{for } l=2n+1 \quad \dots\dots (8-1) \\ F(00l) &= F(00\bar{l}) = 0 & \text{for } l=2n+1 \end{aligned}$$

が成り立つ。本章では晶帯軸と電子線入射方向のずれを以下のように定義する。Fig. 8-1の示すように、晶帯軸と電子線入射方向のずれを b 軸のまわりに α_k 回転したものと、 c 軸のまわりに α_l 回転したものの2つの成分に分けて表示する。したがって $00l$ 斑点を含むA平面内に入射点がある場合は α_k のみ存在する。同様に入射点が $0k0$ 斑点列を含むC平面上にある場合は α_l のみで表現できる。一般的な入射方向の場合は α_k 、 α_l の両方を用いて表現される。Fig. 8-1のBの状況は、ある1つの禁制反射点がBragg条件を満たしている場合である。以下に晶帯軸と電子線入射方向が一致する場合、A、B、Cの場合について禁制反射点の強度がどうなるか説明する。



$\psi_n(0k\ell)$ を第2章で説明したマルチスライス法における n 層が終了した時の波動のフーリエ変換とする。(2-17)と(8-1)式より

$$\psi_n(0k\ell) = \sum_{\substack{k' \neq 0 \\ \text{の整数}(\ell')}} \sum_{\ell'} \psi_{n-1}(0k'\ell') \cdot Q(0, k-k', \ell-\ell') \cdot P(0, k-k', \ell-\ell') \quad (8-2)$$

となり、(8-1)の条件から透過関数 $q(y, z)$ のフーリエ変換 $Q(0, k, \ell)$ は

$$Q(0k\ell) = Q(0\bar{k}\ell) = Q(0k\bar{\ell}) = Q(0k\ell) \quad (\ell: \text{偶数})$$

$$Q(0k\ell) = Q(0\bar{k}\bar{\ell}) = -Q(0\bar{k}\ell) = -Q(0k\bar{\ell}) \quad (\ell: \text{奇数})$$

で与えられる。^{*} また伝播関数 $P(0k\ell)$ は(2-16)で求められる。(2-16)式は、晶帯軸からのずれがわずかならば、その影響を励起誤差として伝播関数に組み込むことができるというものである。この取り扱いは、電子線入射方向と晶帯軸とのずれが小さく、試料厚みが薄い場合、波動の伝播を的確に再現するが、試料が厚い場合や晶帯軸からのずれが大きい場合は、projected potentialやinteraction parameterの評価、高次ラウエ帯の影響などを考慮しなくてはならない。⁽⁵⁾ 本章で取り扱う晶帯軸からのずれは 0.3° (5×10^{-3} rad)、試料厚さは150 Å程度であるから(2-16)式の適用範囲内として、以後の話を進める。

i) 晶帯軸と電子線入射方向が一致する場合(対称ラウエ条件)

(8-2)を用い $n=1$ 、すなわち1層のみ電子が通過した時の回折波の振幅、位相の状態を調べる。 ψ_{n-1} は000のみ1で、他は0である。したがって ℓ が偶数のものは $\psi_1(0k\ell)$ 、 $\psi_1(0\bar{k}\ell)$ とも $Q(0k\ell) \cdot P(0k\ell)$ となり、同じ位相・振幅を持ち、 $\psi_1(0k\ell)$ で ℓ が奇数のものは $\psi_1(0k\ell) = -\psi_1(0\bar{k}\ell) = Q(0k\ell) \cdot P(0k\ell)$ となることは明白である。次に n 層目の ℓ が奇数の00 ℓ 反射の振幅について考える。 ℓ が偶数の00 ℓ 反射から ℓ が奇数の00 ℓ 反射へ散乱される経路は、 ℓ が奇数の $Q(00\ell)$ により封じられていることを考慮すると、 ℓ が奇数の $\psi_n(00\ell)$ は

$$\begin{aligned} \psi_n(00\ell) = & \left[\sum_{\substack{k' \neq 0 \\ \text{の整数}(\ell')}} \sum_{\ell'} \{ \psi_{n-1}(0k'\ell') \cdot Q(0, -k', \ell-\ell') + \psi_{n-1}(0\bar{k}'\ell') \cdot Q(0, -\bar{k}', \ell-\ell') \} \right] \cdot P(0, k-k', \ell-\ell') \\ & + \left[\sum_{\substack{k' \neq 0 \\ \text{の偶数}(\ell')}} \sum_{\ell'} \{ \psi_{n-1}(0k'\ell') \cdot Q(0, -k', \ell-\ell') + \psi_{n-1}(0\bar{k}'\ell') \cdot Q(0, -\bar{k}', \ell-\ell') \} \right] \cdot P(0, k-k', \ell-\ell') \end{aligned} \quad (8-4)$$

となる。

仮定1: ℓ が奇数の $\psi_{n-1}(0k\ell)$ に対し、 $\psi_{n-1}(0k\ell) = -\psi_{n-1}(0\bar{k}\ell)$ が、 ℓ が偶数の ψ_{n-1} に対し $\psi_{n-1}(0k\ell) = \psi_{n-1}(0\bar{k}\ell)$ が成立するならば、(8-4)は

$$\begin{aligned} \psi_n(00\ell) = & \left[\sum_{\substack{k' \neq 0 \\ \text{の偶数}(\ell')}} \sum_{\ell'} \psi_{n-1}(0k'\ell') \{ Q(0, k', \ell-\ell') + Q(0, -k', \ell-\ell') \} \right] \cdot P(0, k-k', \ell-\ell') \\ & + \left[\sum_{\substack{k' \neq 0 \\ \text{の偶数}(\ell')}} \sum_{\ell'} \{ \psi_{n-1}(0k'\ell') + \psi_{n-1}(0\bar{k}'\ell') \} \cdot Q(0, k', \ell-\ell') \right] \cdot P(0, k-k', \ell-\ell') \end{aligned} \quad (8-5)$$

^{*} $Q(h, k) = \mathcal{F} \{ \exp(-i\sigma\phi) \} = \mathcal{F} \{ (1 - \frac{i\sigma\phi}{n})^n \}$
 $= [(\delta - i\sigma\frac{E}{n}) * (\delta - i\sigma\frac{E}{n}) * \dots * (\delta - i\sigma\frac{E}{n})]$ のconvolutionから求められる。

となる。上部の $\{ \}$ 内の $l-l'$ は奇数、下部の $\{ \}$ 内の l' も奇数であるから、どちらの $\{ \}$ 内の値も 0 となり、 $\psi_n(00l) = 0$ となる。仮定 1 は証明すべきであるが、(8-4), (8-5) と同様な手順で証明できるので、ここでは省略する。以上の手順により品帯軸と電子線の入射方向が一致する場合、 l が奇数の $00l$ 反射は動力学的にも禁制となることが示された。

ii) A 面上に入射点がある場合

α_k によって伝播関数 $P(0kl)$ は変化し、 $P(0kl) \equiv P(0\bar{k}l)$ となるが、この場合でも $P(0kl) = P(0\bar{k}l)$ は依然として満たされている。したがって $0kl$ 反射と $0\bar{k}l$ 反射の波動は、 n 層目においても l が偶数ならば $\psi_n(0kl) = \psi_n(0\bar{k}l)$, l が奇数ならば $\psi_n(0kl) = -\psi_n(0\bar{k}l)$ となる。それゆえ、(8-4), (8-5) と全く同様な方法で、 l が奇数の $\psi_n(00l) = 0$ を証明できる。この場合も l が奇数の $00l$ 反射は禁制である。

iii) B 面上に入射点がある場合 (ある禁制反射点が Bragg 条件下にある時)

これは $\tilde{l}$ が奇数の $00\tilde{l}$ 反射が Bragg 条件を満たす場合である。このような場合、Fig. 8-2 に示すような経路で、入射波が 3 層伝播後の $00\tilde{l}$ 反射に、どのような寄与を与えるかを考える。この場合、3 回の経路を考えているが、一般の n 回の経路でも同様な手順で考えればよい。

原点から ①②③ の経路で $00\tilde{l}$ 回折波となったものは、

$$1 \cdot \underbrace{Q(0, k', l') P(0, k', l')}_{1\text{層目}} \cdot \underbrace{Q(0, k''-k', l''-l') P(0, k''-k', l''-l')}_{2\text{層目}} \cdot \underbrace{Q(0, -k'', \tilde{l}-l'') P(0, -k'', \tilde{l}-l'')}_{3\text{層目}}$$

の寄与を $00\tilde{l}$ 回折波に与える。これに対し、①' ②' ③' の経路で $00l$ 回折波の成分になったものは、

$$1 \cdot \underbrace{Q(0, k'', \tilde{l}-l'') P(0, k'', \tilde{l}-l'')}_{1\text{層目}} \cdot \underbrace{Q(0, \overline{k''-k'}, l''-l') P(0, \overline{k''-k'}, l''-l')}_{2\text{層目}} \cdot \underbrace{Q(0, -k', l') P(0, -k', l')}_{3\text{層目}}$$

である。順序こそ違え、 l が奇数の $Q(0kl)$, $P(0kl)$ が奇数回なければ、この経路は成立しない。 l が奇数のものは奇数回あるので、①②③の経路で必要だった 3 組の $Q(0kl)$ の積は、①' ②' ③' の経路に現れた $Q(0kl)$ の積と絶対値が同じで符号が反対となる。

一方 $P(0kl)$ については、①②③の経路と①' ②' ③' では、 m' に関して対称であるから、3 つの $P(0kl)$ の積は同一となり、その結果、①②③と①' ②' ③' の 2 つの経路の寄与を合計すると、その和は 0 となる。このような寄与の合計が 0 となる経路の取り方は、Fig. 8-2 中の m' に関して対称な位置に必ず存在する。しかもこの考え方は、一般的な n 層目の $00\tilde{l}$ 回折波について拡張してもなんら矛盾を生じないから、Bragg 条件を満たしている、 $\tilde{l}$ が奇数の $00\tilde{l}$ 反射は禁制となることが証明できた。ただしこれは $00\tilde{l}$ 反射 1 つについて成立することであり、 $00-\tilde{l}$ 反射はじめ、他の禁制反射点は禁制とならないことに注意すべきである。

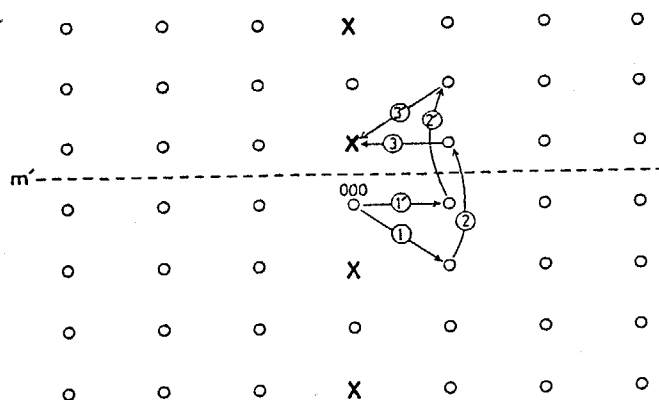


Fig. 8-2.

Multiple scattering diagrams for third order process associated with the kinematically forbidden reflection marked by X.
 1, 2, 3 : Typical third order diagram.
 1', 2', 3' : Diagram generated by reflection over m' .

iv) c 面上に入射点がある場合 (α_k がある場合)

この場合の伝播関数が満たす条件は $P(0k\bar{l}) = P(0k\bar{l})$ である。しかもいままでの類推から l が偶数の回折波は $\psi(0k\bar{l}) = \psi(0k\bar{l})$ であり、 l が奇数については $\psi(0k\bar{l}) = -\psi(0k\bar{l})$ が成り立つ。(8-5) と同様に n 層目の l が奇数の $00\bar{l}$ 回折波の波動は

$$\begin{aligned} \psi_n(00\bar{l}) = & \sum_{k'} \sum_{l'} \psi_{n-1}(0k'\bar{l}') \{ Q(0, \bar{k}', \bar{l}-\bar{l}') P(0, \bar{k}', \bar{l}-\bar{l}') + Q(0, \bar{k}', \bar{l}-\bar{l}') P(0, \bar{k}', \bar{l}-\bar{l}') \} \\ & + \sum_{k'} \sum_{l'} \psi_{n-1}(0k'\bar{l}') \{ Q(0, \bar{k}', \bar{l}-\bar{l}') P(0, \bar{k}', \bar{l}-\bar{l}') - Q(0, \bar{k}', \bar{l}-\bar{l}') P(0, \bar{k}', \bar{l}-\bar{l}') \} \\ & + \sum_{k'} \psi_{n-1}(0, k', 0) Q(0, \bar{k}', \bar{l}) P(0, \bar{k}', \bar{l}) \end{aligned} \quad (8-6)$$

となる。この場合、一般に $P(0, k', \bar{l}-\bar{l}') \neq P(0, k', \bar{l}-\bar{l}')$ なので、 $00\bar{l}$ 反射は値を持ち、禁制とはならない。ところで $00\bar{l}$ の波動は

$$\begin{aligned} \psi_n(00\bar{l}) = & \sum_{k'} \sum_{l'} \psi_{n-1}(0k'\bar{l}') \{ Q(0, \bar{k}', \bar{l}-\bar{l}') P(0, \bar{k}', \bar{l}-\bar{l}') + Q(0, \bar{k}', \bar{l}-\bar{l}') P(0, \bar{k}', \bar{l}-\bar{l}') \} \\ & + \sum_{k'} \sum_{l'} \psi_{n-1}(0k'\bar{l}') \{ Q(0, \bar{k}', \bar{l}-\bar{l}') P(0, \bar{k}', \bar{l}-\bar{l}') - Q(0, \bar{k}', \bar{l}-\bar{l}') P(0, \bar{k}', \bar{l}-\bar{l}') \} \\ & + \sum_{k'} \psi_{n-1}(0, k', 0) Q(0, \bar{k}', \bar{l}) P(0, \bar{k}', \bar{l}) \end{aligned} \quad (8-7)$$

で表される。 $P(0k\bar{l}) = P(0k\bar{l})$ の関係を用いると (8-6) の { } の前半は (8-7) の対応する { } の後半と類似している。(8-6) と (8-7) を比較すると、1つの { } 内では、 P が等しければ Q は符号が反対、 Q が同じ値ならば P の符号が反対となっているから、最終的に $\psi_n(00\bar{l}) = -\psi_n(00\bar{l})$ となっていることがわかる。

以下 α_l 、 α_k の効果ならびに禁制反射が動力学的にも禁制となる条件を要約する。
 l が奇数の $00\bar{l}$ 反射すべてが禁制となる場合：晶帯軸入射もしくは α_k のみ存在するとき。
 ある特定の禁制反射の強度が 0 となる場合：その反射が Bragg 条件を満たしているとき。
 α_k の効果： l が奇数の $00\bar{l}$ 反射を禁制に保ち、かつ $\psi(0k\bar{l}) = \psi(0k\bar{l})$ または $\psi(0k\bar{l}) = -\psi(0k\bar{l})$ の条件を満たすが、 $|\psi(0k\bar{l})| \neq |\psi(0k\bar{l})|$ となる。
 α_l の効果： l が奇数の $00\bar{l}$ 反射に強度を与える。その時、 $\psi_n(00\bar{l}) = -\psi_n(00\bar{l})$ である。一般に $\psi(0k\bar{l}) = \psi(0k\bar{l})$ または $\psi(0k\bar{l}) = -\psi(0k\bar{l})$ であるが、 $|\psi(0k\bar{l})| \neq |\psi(0k\bar{l})|$ である。

8-3 回折強度の計算

電子線入射方向の晶帯軸からのずれの影響を、セメンタイトの $[\bar{1}00]_p$ 入射の場合について調べた。セメンタイトの $[\bar{1}00]_p$ 投影図をFig. 8-3に示す。そこでは黒丸が鉄原子位置を表している。計算に用いた電子の加速電圧は200 kVである。励起波の数はc方向に64、b方向に32波である。他の条件は2-4-3に示した通りである。

Fig. 8-4は晶帯軸入射の場合、主な回折反射の強度が試料厚みと共にどのように変化するかを示したものである。これによると透過波の強度は50 Å付近から急速に減衰し始め、90 Å付近の試料厚みでほとんど零になる。しかし再びその強度を増し、180 Å付近で全体の64%の強度を占めるまでに回復する。さらに厚くなると、透過波は再び減衰し、透過波は約180 Åの振幅で大きく振動することがわかる。それに対し回折波の強度は300 Åまたはそれ以上の周期を持ってゆっくりと変化した。回折強度の立ち上がりの遅かった(結晶構造因子の小さい)002回折波の強度は200 Åの試料厚みになってもまだ増大していた。回折波では002, 021, 022, 023などの波が強い強度を有していた。このように200 kVの電子線をセメンタイトの $[\bar{1}00]_p$ 方向から入射させると、透過波、回折波の間に激しいエネルギーのやり取りがあることがわかる。引き続き、Fig. 8-4に示した回折強度をもとに、電子線入射方向の晶帯軸からのずれが回折波の強度にどのような影響を与えるのかを示す。

8-3-1 傾斜角 α_l が回折強度に及ぼす影響

Fig. 8-5(a)に厚さ67.5 Åのとき、(b)に厚さ153 Åのときの各回折反射強度を傾斜角 α_l に対してプロットしたものを示してある。禁制反射点の強度は、試料が薄いときにはほとんど認められないが、透過波が一度消衰し回折波が強度を持った時点から、急速に増加し始め、厚さ153 Åの時には通常回折波並みの強度を有するようになる。その程度は α_l がさほど大きくなければ、 α_l とともに大きくなる。 α_l だけ存在している状態では、禁制反射の001と00 $\bar{1}$ 反射の強度は等しく、位相は π だけずれていることが、その特徴である。

8-3-2 傾斜角 α_l を含むときの α_k が回折強度に及ぼす影響

傾斜角 α_l が零の場合、電子線入射方向が晶帯軸から α_k だけずれていても、禁制反射点は強度を持たないことはすでに述べた。しかし、 α_l が零でなければ α_k の大小によって回折強度は影響を受け、その強度は変化する。Fig. 8-6に試料厚さが153 Å、 α_l が 0.1° の場合、 α_k とともに回折強度がどのように変化するかを示す。001反射は $\alpha_k = 0.1^\circ$ 近傍で急速にその値が減少する。それは $\alpha_k = 0.107^\circ$ になると、入射点は001反射と原点の垂直二等分線上に位置することになり、そこでは前節のiv)の項に該当するため $\psi(001) = 0$ となるからである。また α_k が大きくなると、001と00 $\bar{1}$ 反射の強度の非対称性が目立つようになる。 α_k , α_l 両者の存在下では、禁制反射の001反射は十分な回折強度を持ち、それに加えて001と00 $\bar{1}$ 反射、あるいは021, 02 $\bar{1}$, 02 $\bar{1}$, 021反射などの強度ならびに位相が互いに異なった状態になった。このことは次節に示す計算機シミュレーション像に重大な影響を及ぼすことになる。

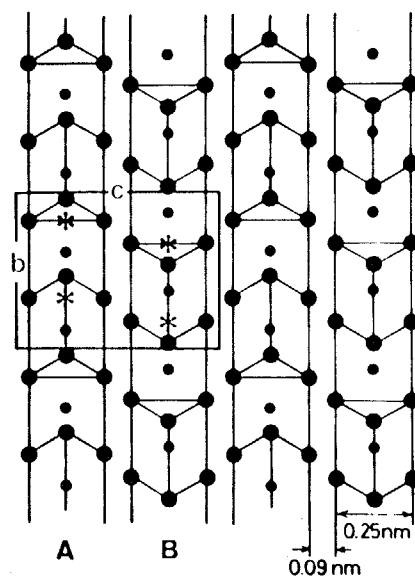


Fig. 8-3. The (100) projection of the structure of $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$.

Large circles : iron atoms. Small circles : carbon atoms. Asterisks shown in the unit cell correspond to the white dot positions in the image of Fig. 8-9.

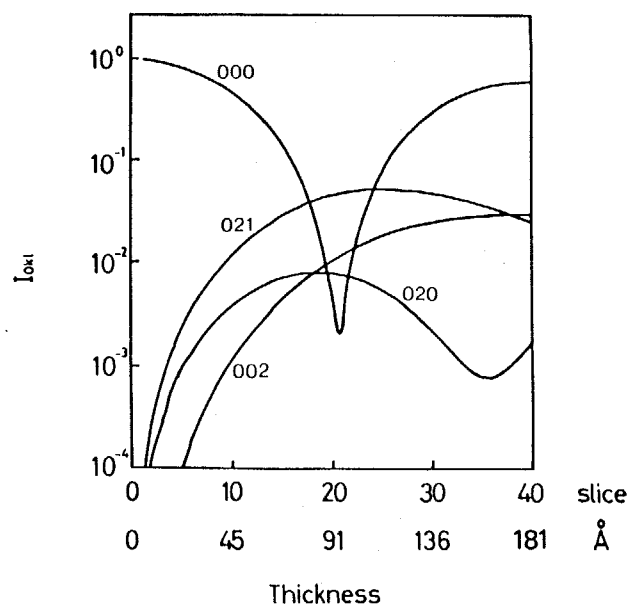


Fig. 8-4. Change in the intensities of transmission and some typical reflections with the specimen thickness. They are 002, 020 and 021 reflection. Both of absorption and beam tilt from the zone axis are not taken into account.

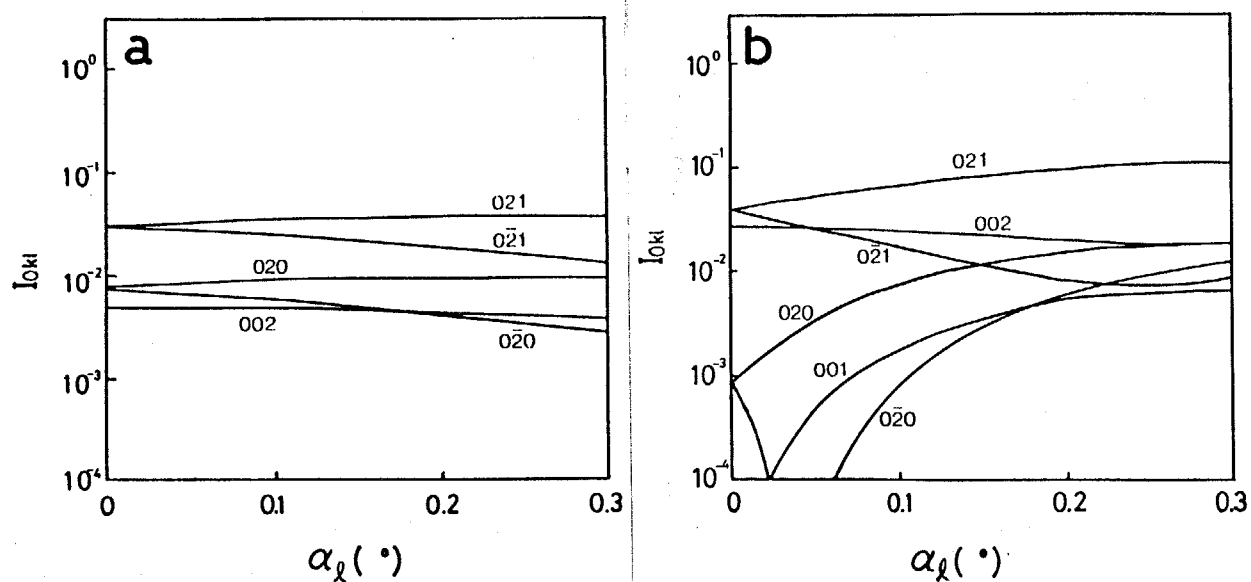


Fig. 8-5. Calculated intensities of some reflections as a function of tilt angle α_l for the case of $\alpha_k = 0$. (a) Crystal thickness $Z = 67.5 \text{ \AA}$ (before extinction of transmission wave). (b) $Z = 153 \text{ \AA}$ (after extinction of 000 wave).

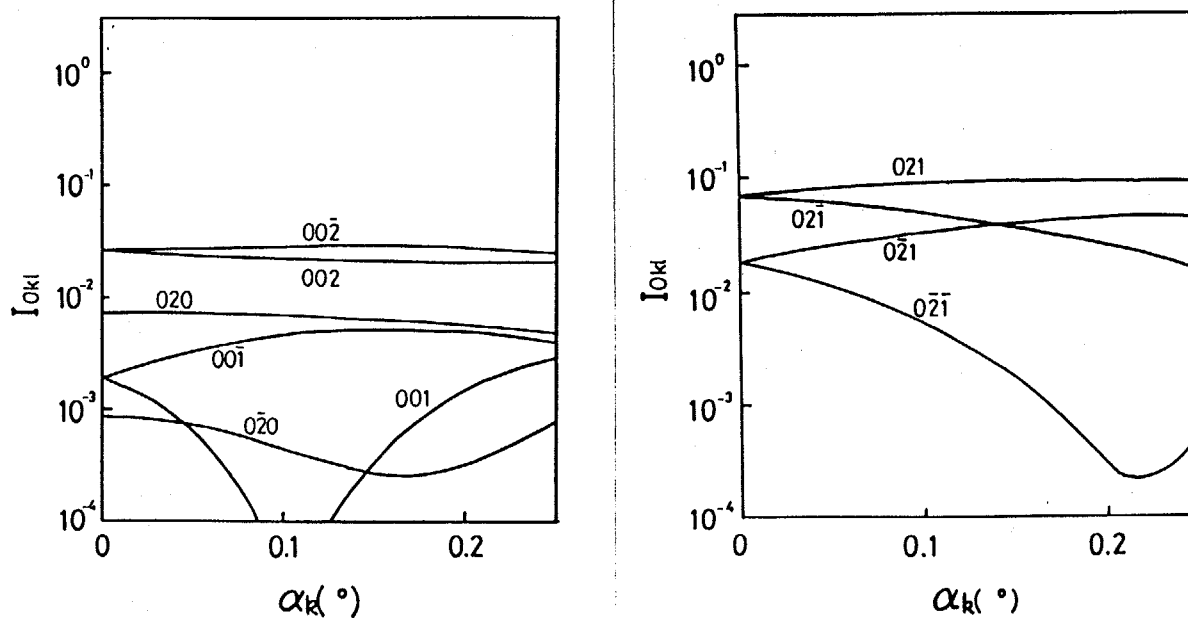


Fig. 8-6 Calculated intensities of some reflections as a function of tilt angle α_k for the case of $\alpha_l = 0.1^\circ$. Crystal thickness $Z = 153 \text{ \AA}$.

8-4 計算機シミュレーション像と撮影電顕像の比較

Fig. 8-7は $\alpha_k=0$ の条件で、いくつかの α_l に対してシミュレーション像がどう変化していくかを示したものである。試料の厚さは153 Åである。用いた電子光学パラメーターは2-4-3に示した通りである。defocus量はいずれも800 Å (under focus) である。 $\alpha_l=\alpha_k=0$ の像で白く光っているところは、およそFig. 8-3の*のところである。 α_l の存在下では、 $\alpha_l=0$ のとき同等に見えていたAとBの列は急激に非対称となり、Bの列のみ明瞭となる。すなわち $\alpha_k=0$ で $\alpha_l \neq 0$ の条件では、同等であるべきAとBの列の像のどちらか一方が目立ち、他方はつぶれていくことがわかる。defocusの程度、試料厚みによって若干の差異は生じるが、この現象はかなり広い範囲で起こるものであった。

次に $\alpha_l=0.1^\circ$ のもとで α を順次変化させた時の像変化をFig. 8-8に示す。試料膜厚は同じく153 Åである。Fig. 8-8(a)はFig. 8-7(c)と同じものである。 $\alpha_k=0$ の時、Aの列とBの列のコントラストに大きな非対称性が見られたが、 α_k が大きくなるにつれ、次第にA列の斑点が復活してきた。しかしそれはもとの位置 (Fig. 8-7(a)の位置) ではなく、それよりわずかに右よりである。そのためA列とB列が接近しているように観察された。A列のコントラスト復活とともに、A列とB列の位置の非対称性が起こっていることがわかる。像計算を行なった結果、 α_l はA列とB列のコントラストの非対称性を作り、 α_k はA列とB列の出現位置の非対称性を出現させることが判明し、 α_l および α_k の影響の特徴をまとめることができた。

実際の撮影電顕像はいかなるものであったかを以下に示す。用いた試料は720 K, 1時間焼戻したものである。Fig. 8-9はこのような試料の $[100]_0$ 入射の高分解能電顕像である。写真の中央部付近では比較対称性がよく、Fig. 8-7(a)に近い状態にある。しかし下部あるいは上部ではA・B列のpair化が認められ、c軸方向の単位胞の長さである6.7 Åの格子縞が観察される。しかしその状態は上部と下部とは一致していない。すなわち、どちらの部分にもA・B列のpair化は認められるが、上部でのAB pairを下まで降ろしてくると、それぞれ別のBまたはAとくっついてpairをなすように見える。これは同じ α_l , α_k の値を持っていても、 α_l の符号 (もしくは α_k の符号) が反対であればpairをなす相手が違ってくるからである。Fig. 8-9には α_k がほぼ一定で α_l の値が上部から下部に移るに従い変化し、まん中付近でその符号が入れ替わっている状態が示されているものと解釈できる。

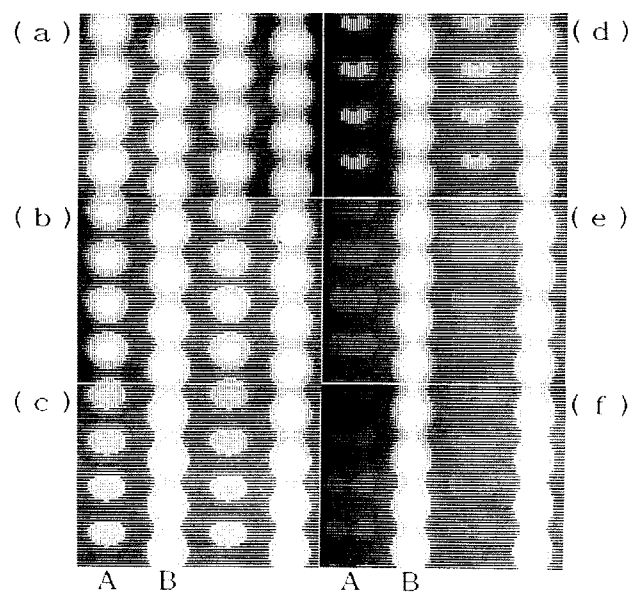


Fig. 8-7. Change in the simulated image as a function of the tilt angle α_L for the case of $\alpha_k = 0$ and crystal thickness $Z = 153$ A. (a) $\alpha_L = 0.0^\circ$, (b) 0.05° , (c) 0.1° , (d) 0.15° , (e) 0.2° and (f) 0.3° .

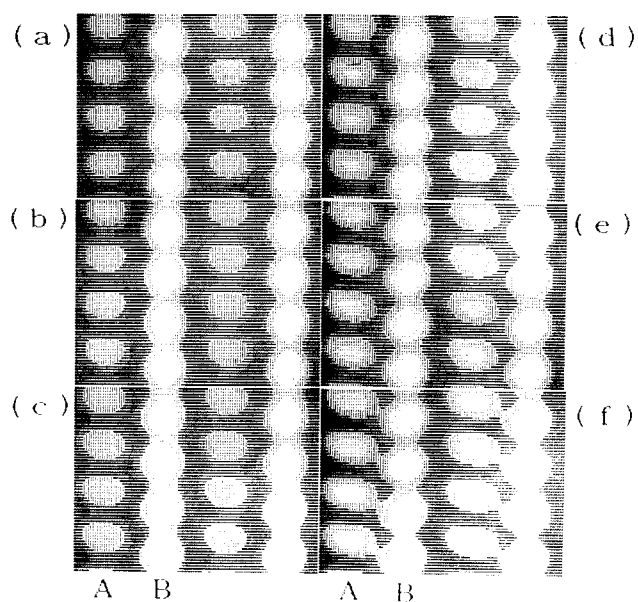


Fig. 8-8. Change in the simulated image as a function of the tilt angle α_k for the case of $\alpha_L = 0.1^\circ$ and crystal thickness $Z = 153$ A. (a) $\alpha_k = 0.0^\circ$, (b) 0.05° , (c) 0.1° , (d) 0.15° , (e) 0.2° and (f) 0.25° .

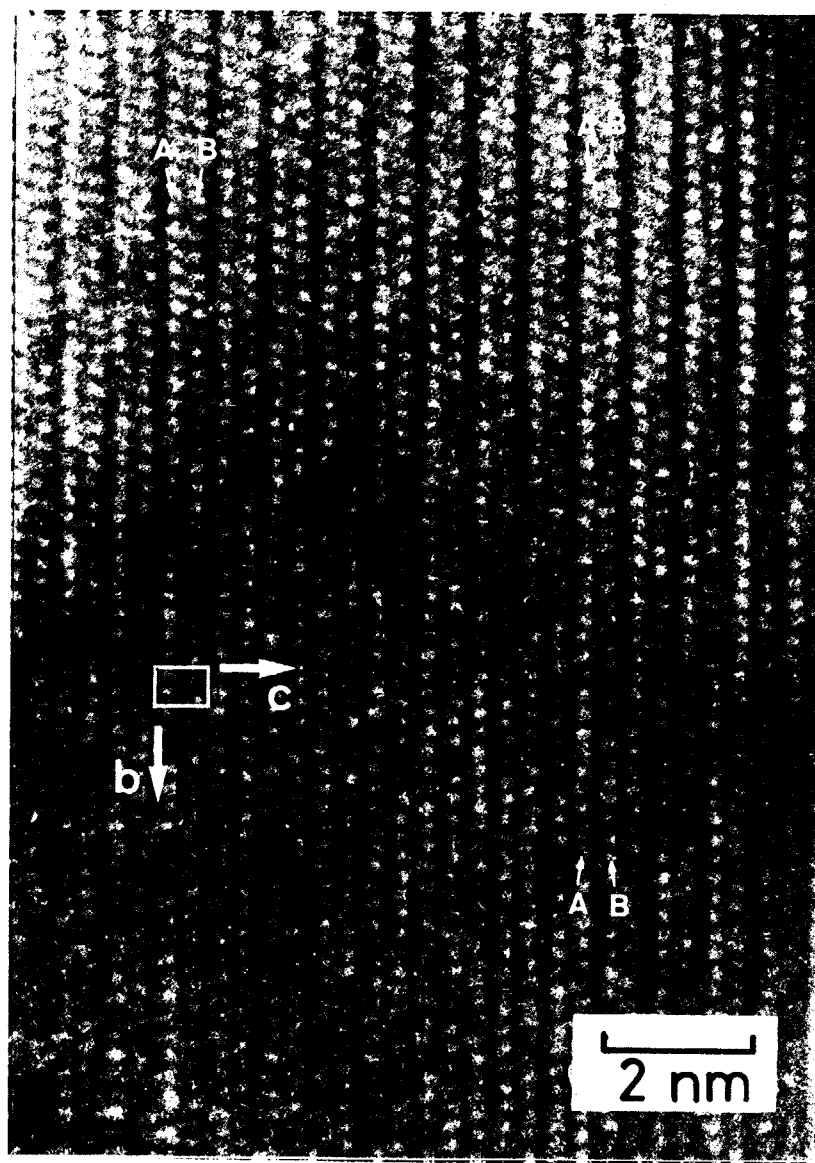


Fig. 8-9. High resolution electron micrograph of θ -Fe₃C taken by 200 KV HREM. Incident beam direction is almost $[\bar{1}00]$ direction. Unit cell is indicated.

8-5 考 察

8-3, 8-4に示した回折強度の計算及び計算像と撮影像との比較により、わずか 0.2° 程度、晶帯軸と電子線入射方向にずれが生じていても、150 Å程度の試料では多波干渉効果により、禁制反射点は通常の回折波の強度と同程度の強度を持つようになり、そしてそれは高分解能電顕像に変調を与えることが明らかとなった。このような禁制反射点の強度は一般に透過波の振幅が大きく、他の回折波が弱い条件すなわちKinematicalな関係が成り立つ試料厚みのときにはほとんど禁制である。禁制反射点の強度は回折波が再度回折された時の差し引き勘定によって生じる。それゆえ回折波が強くない薄い領域では、たとえ α_k , α_l とも存在しても、回折波から回折したものの差し引きは十分な値にならず、禁制反射の強度は弱い。回折波が強くなり、しかもその強度分布が非対称になって初めて、回折波間の差し引きの寄与は適度な値を持ち、それに伴い禁制反射の強度は急激に増大するようになる。これには回折波が適度に強いという条件が必要となるが、回折波が強くなっているかどうかの目安の1つに透過波の消衰が挙げられよう。透過波は90 Å付近でその強度がほとんど零になるが、その分のエネルギーは回折波に移っているので、そこでは回折波の強度はかなり大きいはずである。Fig. 8-5(a), (b)は透過波が強い場合と透過波が一度消衰した後の代表例であり、前者では001反射がほとんど強度を持たないのに対し、後者では十分な強度を持っている。このことは禁制反射点の強度が透過波の消衰の後に、突如として台頭してくることを示している。

本実験で用いたセメントは電解研磨で作成したが、炭化鉄であるがゆえに100 Åより薄い試料を得るのは大変難しいと考えられる。したがって、わずかの晶帯軸と電子線入射方向のずれ（この場合照射角の5倍程度）でも禁制反射は適度な強度を持って現れることが明らかとなった。

次に禁制反射が電顕像に及ぼす影響を考察する。(2-18)式に示すように

$$\mathcal{J}(lk) = \sum_{k'} \bar{\Psi}(lk') \bar{\Psi}^*(lk'-lk) A(lk') A^*(lk'-lk) \cdot \exp\{i[\chi(lk') - \chi(lk'-lk)]\} \\ \cdot \exp\left\{-\frac{\pi^2 \Delta^2 \lambda^2}{2} \{(lk')^2 - (lk'-lk)^2\}^2\right\} \cdot \exp\left[-\left(\frac{\pi \lambda}{\alpha}\right)^2 \{(\zeta \lambda^3 |lk'|^2 - 4F\lambda)lk' - (\zeta \lambda^3 |lk'-lk|^2 - 4F\lambda)(lk'-lk)\}^2\right]$$

で与えられる。晶帯軸入射の場合、 $\Psi(0k1) = \Psi(0\bar{k}1)$ であるから $\mathcal{J}(lk)$ は実数部しか値を持たない。しかし電子線入射方向が晶帯軸からずれると $\Psi(0k1) \neq \Psi(0\bar{k}1)$ となるため $\mathcal{J}(lk)$ は虚数部も持つことになる。 $\mathcal{J}(-lk)$ は

$$\mathcal{J}(-lk) = \sum_{k'} \bar{\Psi}(lk') \bar{\Psi}^*(lk'+lk) A(lk') A^*(lk'+lk) \cdot \exp\{i[\chi(lk') - \chi(lk'+lk)]\} \\ \cdot \exp\left\{-\frac{\pi^2 \Delta^2 \lambda^2}{2} \{(lk')^2 - (lk'+lk)^2\}^2\right\} \cdot \exp\left[-\left(\frac{\pi \lambda}{\alpha}\right)^2 \{(\zeta \lambda^3 |lk'|^2 - 4F\lambda)lk' - (\zeta \lambda^3 |lk'+lk|^2 - 4F\lambda)(lk'+lk)\}^2\right]$$

であり、 lk' は大きな範囲で合計するから lk' ではなく $lk'+lk$ について合計し、それを改めて lk' とすれば

$$\begin{aligned}
 \mathcal{J}(-lk) &= \sum_{lk'} \bar{\mathcal{T}}(lk'-lk) \bar{\mathcal{T}}^*(lk') A(lk'-lk) A^*(lk') \cdot \exp\{-i[\chi(lk') - \chi(lk'-lk)]\} \\
 &\quad \cdot \exp\left[-\frac{\pi^2 \Delta^2 \lambda^2}{2} \{(lk'-lk)^2 - lk'^2\}^2\right] \cdot \exp\left[-\left(\frac{\pi \lambda}{\alpha}\right)^2 \{(C_s \lambda^3 |lk'-lk|^2 - \Delta F \lambda)(lk'-lk) - (C_s \lambda^3 |lk|^2 - \Delta F \lambda)lk\}^2\right] \\
 &= \mathcal{J}^*(lk) \quad \dots (8-10)
 \end{aligned}$$

となって、最終像のフーリエ変換 $\mathcal{J}(k)$ と $\mathcal{J}(-k)$ は共役複素数の関係になっていることがわかる。001や00 $\bar{1}$ 禁制反射が強度を持つ場合でもFig. 8-1のc面上に入射点がある場合、 $|\Psi(0k\bar{l})| = |\Psi(0k\bar{l})|$ であるから $\mathcal{J}(0k\bar{l}) = \mathcal{J}(0k\bar{l})$ である。このような状況で $\mathcal{J}(lk)$ を計算すると、 l が奇数の $\mathcal{J}(00\bar{l})$ に対しては純虚数、 l が偶数の $\mathcal{J}(00\bar{l})$ に対しては純実数となる。これは容易に証明できる。簡単のため001, 00 $\bar{1}$, 002, 00 $\bar{2}$ 反射の寄与を考える。それぞれ純実数または純虚数で、しかも原点に対し共役の関係にあるから、この4つの波でできる像は $[001]$ 方向に $A \cos 2\pi(2z) - B \sin 2\pi z$ で表現される状態となる。002反射のほうが大きいと予想できるので、Fig. 8-10には $A > B$ の条件で2つの正弦波を描いてある。2つの正弦波を合成するとコサインの項でできた2つのピークは、サインの項により1つのピークは増強され、他のピークは削られる。その結果、Fig. 8-10下に示すような合成波となる。しかしこの場合、 $\cos 2\pi(2z)$ と $\sin 2\pi z$ のつくるピークの位置は全く一致しているから、コントラストの明暗は作られるがピーク位置の変化は起こらない。

α_l と α_k の両者のよって像が変調される時はやや複雑である。回折強度の分布に対称性がなくなると、 $\mathcal{J}(lk)$ は複素数になる。このような場合、 $\mathcal{J}(lk)$ の $\pm 001, \pm 002$ を用いて像を書くと、Fig. 8-11のようになる。すなわち、コサインの項とサインの項の原点は互いにずれ、しかもその“ずれ”の程度は一致しない。その状態ではサインのピークとコサインのピークは必ずしも一致しないので、コサインのピークの位置とはややずれたところにピークを作ることになる。したがって両者のピーク位置は等間隔ではなくなり、その結果ピーク位置のpair化が起こる。この様子の模式図をFig. 8-11下に、計算像をFig. 8-8に示す。

1次元ながら、以上の考察と簡単なモデル計算により、 α_l の影響、及び α_l と α_k が同時に存在している場合に、禁制反射がその像にどのような影響を及ぼすのかを定性的に示すことができた。1000 kVの電子線を用いた場合も同様な現象が起こる。Fig. 7-8には1000kVの電顕で撮影された像においても、c軸方向の単位胞の周期が強調された像が得られている。超電顕を用いた場合、A列とB列のpair化というより“へ”の字のどちらかの斜面を強調する像が得られる。これは001や002反射の他に強い021反射、または同等な反射の強度が結像に関与するためであり、そのため像解釈は一層複雑となる。加速電圧の上昇はinteraction constant $\sigma = \frac{m_0}{m} \lambda$ を相対的にやや小さくするように作用する。透過波の強度が強い間は、近似的に $Q(h, k) = \delta - i\sigma V(h, k)$ であるから、回折波は強くなりにくい。したがって試料が薄い時は、加速電圧が低いほうが結晶方位のずれの影響を受けやすいと考えられる。

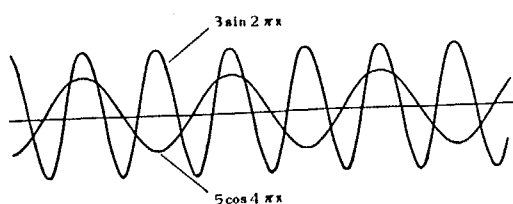


Fig. 8-10.

One dimensional model calculations of the effect of forbidden reflections having proper amplitude.

In the case of

$\varphi(002)$: pure real number,

$\varphi(001)$: pure imaginary number.

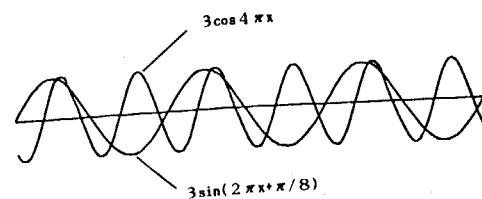


Fig. 8-11.

One dimensional model calculations of the effect of forbidden reflections having proper amplitude.

In the case that $\varphi(002)$ and $\varphi(001)$ are complex number.

このような高分解能電顕像は必ずしももとの構造を反映するわけではないから、結晶構造像ではない。したがってその像解釈するときも十分な注意が必要であり、像コントラストから構造を直接決定できない難点がある。しかしながら単位胞の周期を明確に示したり、複雑な構造の一部分だけを取り出し、強調することができる。本章で示した晶帯軸からわずかにずれた入射方向から撮影した電顕像も、ここでの議論、使用の付帯条件をよく認識すれば構造決定というより、わかっている構造が、どのような配列しているかをとらえるには有効であり、利用価値の高い電顕像であるといえる。

参 考 文 献

- (1) J. Gjønnes and A.F. Moodie : Acta Cryst., 19 (1965) 65.
- (2) S. Fujime, D. Watanabe and S. Ogawa : J. Phys. Soc. Jpn., 19 (1964) 711.
- (3) P. Goodman and G. Lehmpful : Z. Naturforsch., 19a (1964) 818.
20a (1965) 110.
- (4) M. Tanaka, H. Sekii and T. Nagasawa : Acta Cryst., A39 (1983) 825.
- (5) K. Ishizuka : Acta Cryst., A38 (1982) 773.

第9章

鉄及び炭素原子の拡散から見た 炭素鋼マルテンサイトの焼戻し過程

1つの元素で単体をつくっている場合、一般に原子の自己拡散は以下のように分類できよう。それは

- ① ほとんど動けない。
- ② ごく小さな動きが可能
- ③ 短および中距離の拡散可能
- ④ 長距離の移動可能

であり、下にいくほど高温で実現される。本研究で用いた試料、すなわち鉄中に炭素が固溶している状態では、鉄および炭素についてそれぞれ①～④の状態が存在しよう。通常の金属結晶の場合と異なり、鉄-炭素系では炭素原子がかなりの程度自由に動けるようになって、鉄原子はごく小さな動きのみが可能な状態もありうるわけである。このような観点から、本章ではいままで述べた実験結果ならびに考察をふまえ、焼戻し温度によって鉄あるいは炭素原子がどのような移動、どれくらいの移動をともなって、それぞれの段階の構造を形成するようになったのかを考え、炭素鋼の焼戻し過程を連続的に捕らえてみる。

まず炭素を1.5 mass%含んだ鉄を1320 Kから低温に焼入れてマルテンサイトを得、生成されたマルテンサイトの変態直後の状態を凍結し、100 K付近に保持したとする。このような新鮮マルテンサイトが昇温とともにどのように構造変化して、最終的な準平衡状態図が示すフェライトとセメンタイトの組織になったのか、その過程をもう一度温度と共に追ってみる。

- ① (100～150 K) 何らの変化も示さない。
- ② (150～220 K) わずかな正方晶軸比の回復
- ③ (220～270 K) $\langle 101 \rangle_{\alpha'}$ すじ状散漫散乱から $\langle 102 \rangle_{\alpha'}$ つの状散漫散乱への移行
- ④ (270～340 K) 変調構造(と長周期規則構造)の形成
…焼戻し予備段階の構造
- ⑤ (340～390 K) 変調構造から η -Fe₂Cと低炭素マルテンサイト(α'')への遷移
- ⑥ (390～470 K) η -Fe₂Cと低炭素マルテンサイト(α'')
…焼戻し第一段階の組織
- ⑦ (450 K以上) 残留オーステナイトが分解し、フェライトとセメンタイトに変化する。しかし分解生成物のフェライト内部では θ' -粒子となる。
…焼戻し第二段階の組織
- ⑧ (470～550 K) η -Fe₂Cとフェライト界面上に θ' -粒子核発生、 θ' -粒子の成長
…焼戻し第三段階初期の組織
- ⑨ (550 K以上) θ' -粒子と整合して θ -粒子生成
 θ -粒子は大きくなる。一方もとからある θ' -粒子は消滅する。
小さな θ -粒子は大きな θ -粒子と競合し、徐々に消滅する。
母相・フェライトの回復・ポリゴン化
…焼戻し第三段階後期の組織

①の状態では鉄・炭素とも動けない。②では鉄原子は動けないが、炭素原子はごく小さな動きが可能になって、Zenerの規則化を完成すべく、ほとんどすべての炭素原子は八面体c位置に落ち付く。③では炭素に短範囲の相関が働き、炭素原子クラスターを形成する。つまり炭素原子は短範囲の移動が可能になった。④では炭素原子クラスター間にも相関が働き始め、変調構造が形成される。濃度ゆらぎに伴い、鉄原子はわずかに変位し始める。つまりこの段階では炭素原子は中距離程度の拡散可能であるが、鉄はごく小さな動きが可能だけである。⑤は基本的には④と変わらない。この変化はbctの最密面間で1原子程度すべりがあればよいので、鉄原子の動きの程度としてはかなり小さな量である。⑥になると鉄原子も徐々に動けるようになり、 η 炭化鉄の析出は完成に向かう。 η 炭化鉄と低炭素マルテンサイトでは大きな炭素濃度の差が生じているので、炭素原子の移動はかなり長距離でも可能になったといえる。⑧では炭素はほとんど自由に移動できる。一方鉄原子は短・中距離の拡散が可能となったと予想できる。 θ -Fe₃Cはフェライトの(211)_αを組み換えて作ることができるから、短・中距離の鉄原子の移動が可能な段階では母相・フェライトと整合性の高い θ' -粒子の形成は可能である。第5章で述べたが、完全度の高い θ -Fe₃Cとフェライトでは、鉄原子1個当たり約9%の体積増加が必要であるから、 θ -Fe₃Cを形成するには鉄原子空孔の供給が不可欠となる。鉄原子の長距離拡散がまだ容易になっていないこの温度では、鉄原子空孔をたくさん必要とする θ -粒子よりも、母相との体積変化が少ない θ' -粒子を形成し、構造変化による内部エネルギーの解放を行なったものと解釈できる。同じ温度域でも残留オーステナイトが分解するときは少し状況が異なる。残留オーステナイトが分解する時は γ - α 界面上で θ -Fe₃Cを形成する。界面を用いた拡散では、通常のバルク拡散では供給不可能な量の鉄原子空孔も供給しうるので、 γ - α 界面上に生成する炭化鉄は θ -Fe₃Cである。 γ - α 界面が通り過ぎると今度はフェライト内でのセメンタイトの成長に変わるので、ここではフェライト粒内に析出した θ' -粒子と同じ過程をたどり、結局オーステナイトが分解した内部では、 θ' -粒子が観察されることになる。⑨の状態になると鉄原子の移動もかなり容易になり、最終的な落ち着き先である θ -Fe₃Cが析出する。このプロセスには、鉄原子空孔の供給は不可欠であるから、粒内よりも粒界でのほうが幾分低い温度で反応が起こると解釈できる。母相・フェライトの回復・ポリゴン化も含め、⑨の現象は、鉄原子の移動がかなり自由になって初めて可能になったと理解される。

このように炭素鋼マルテンサイトの焼戻し過程を鉄および炭素原子の移動度と比べながら検討すると、その温度で可能な構造変化を順次行なってフェライトと θ -Fe₃Cに分解していく過程がよく理解できる。

本研究の問題点の発端であるFig. 1-1に示した比熱-温度曲線に、⁽¹⁾本研究で確認した各温度で起こる構造変化を書き加え、Fig. 9-1にもう一度それを示すことにする。昇温速度が大きいと同じ現象が起こって発熱しても、その温度は高温側にずれる。

したがって前頁の①～⑨の温度よりは Fig. 1-1の比熱-温度曲線でみられる反応の温度は高温側にずれていることに注意して頂きたい。

本研究で得られた実験結果よれば、低い温度の段階で生成した構造は、その上の温度で起こる構造変化とたいへん緊密な関係にあることが判明した。炭素原子クラスターはそれがかなり規則的に配列することにより変調構造に引き継がれ、その変調構造は内部に最密面のshear を作って η 炭化鉄のエンプリオとして作用した。 η 炭化鉄と θ' -粒子は構造上の類似性が低く、しかも η 炭化鉄と直接の方位関係を持たないので、両者には直接の関係がないのかと思うと、 θ' -粒子の核発生位置として母相と η 炭化鉄の界面が重要な働きをしていることが示された。最終的な析出物の θ -Fe₃Cも θ' -粒子と整合して生成するから、一連の構造変化は何らかの接点を介しながら進行していることがわかった。このことは本研究によって初めて明らかになったことである

各温度での構造変化を追うことにより、焼戻し予備段階はさらに3つの過程、第三段階は2つ過程からなることがわかった。しかも150 K以下では何の変化も起きなかったので、従来「室温以下」として扱われていた焼戻し予備段階の開始温度を150 Kとすることができた。Fig. 1-1によれば、焼戻し第三段階の発熱は広範囲にわたり、しかも残留オーステナイトの分解によるものと重なっている。そのため θ' -粒子形成の過程と θ -粒子形成の過程を分離できなかったが、本研究ではそれを明確に分離することができた。すでに述べたが θ' -粒子を欠陥の多い θ -粒子として扱い、これらを1つの焼戻し第三段階とする考えもある。しかし θ' -粒子と θ -粒子は構造上区別され、その上生成する時の環境に明確な差があるので、両者は構造は似ているけれども、その析出段階は別の過程と見るのが妥当であろう。

低炭素鋼や極低炭素鋼で析出する炭化鉄はいかなるものであるか考えてみる。これらの鋼種では、オートテンパーが起こったり、残留オーステナイトが存在しないため焼戻し第二段階がなかったりする。しかし0.2 mass% C 鋼でも変調構造が観察されたり⁽²⁾、中炭素鋼、低炭素鋼さらに α 鉄領域から焼入れ時効した試料でも、420 K付近では ϵ 炭化鉄や θ -Fe₃Cではなく、 η 炭化鉄が析出していることがわかっている^(3,4)。変調構造を形成すれば、それを核に η 炭化鉄が出現することは高炭素鋼と同じであり、 α 鉄時効も転位のまわりで炭素が固着されれば、そのまわりで同じプロセスをへて、 η 炭化鉄が生じると考えれば何の不思議もない。また今井ら⁽⁴⁾は低炭素鋼や極低炭素鋼でも χ 炭化鉄らしい回折像が得られたと報告している。彼らが「 χ 炭化鉄らしい」といったものは、おそらく本論文でいう θ' -粒子であるから、結局炭素濃度の違いによって各温度で析出する炭化鉄の構造には、何の変化も与えていないことがわかる。炭素濃度の大小は反応のKineticsに影響をおよぼすが、その温度で可能な原子移動に見合った構造という点では濃度による差異はないと判断できる。

炭素鋼マルテンサイトの焼戻し過程にはいろいろな構造を持つ析出物が出現し、一見複雑に見える。これは侵入型原子を過剰に含んだ状態から準平衡のフェライトとセメンタイトに移行する際、炭素と鉄の移動度が必ずしも同じ程度ではなく大きく違うために起こる現象であると理解できる。つまり鉄と炭素の移動度の大きな差が下は150 K 付近のいわゆるサブゼロ温度から上は700 K にいたる広い温度範囲の構造変化を起こさせている原因になっているのである。

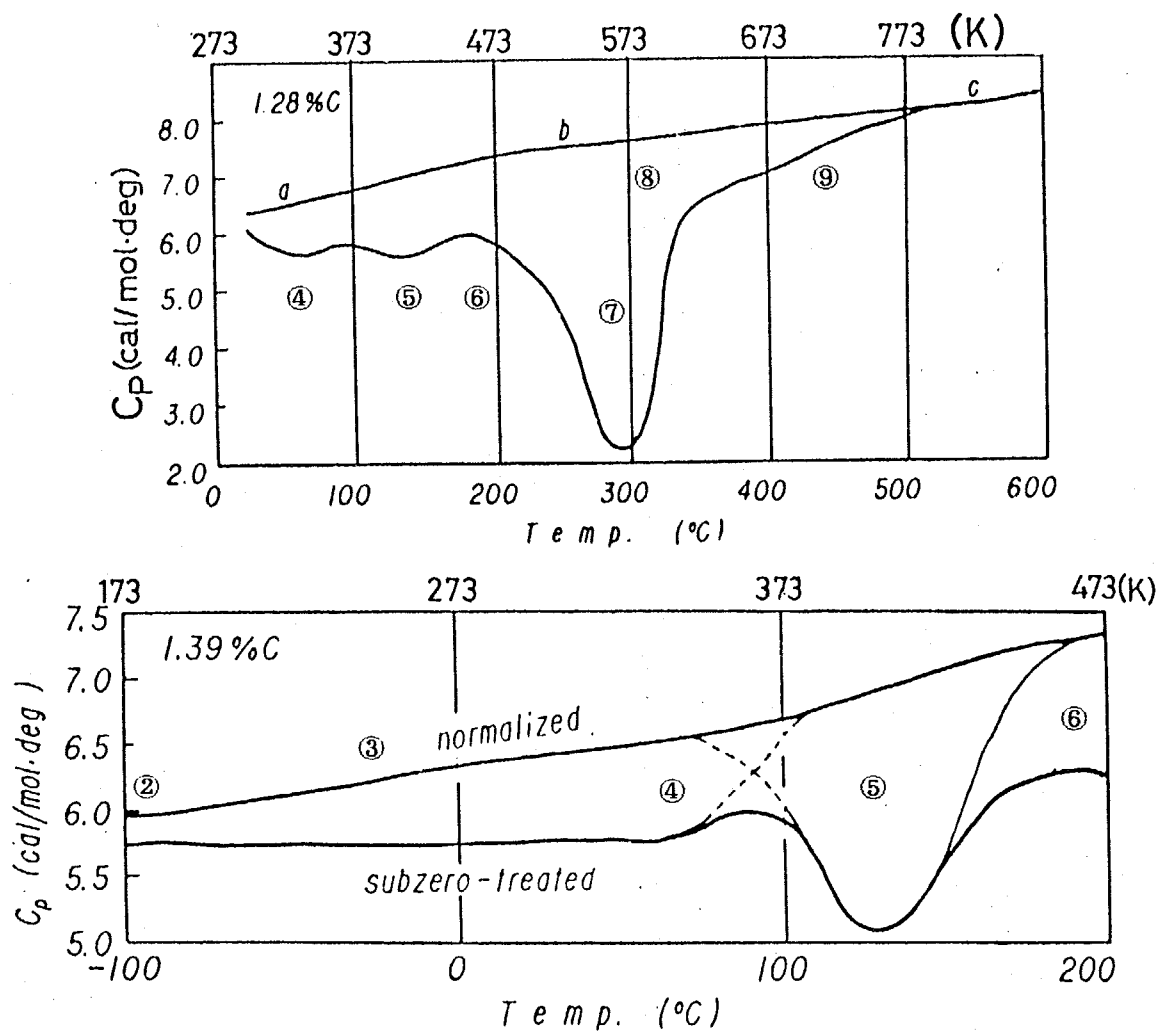


Fig. 9-1. Specific heat - Temperature curve of martensitic steels and corresponding structural changes during tempering.

① and ⑨ mean the structural change explained in text.

Details: see text.

参 考 文 献

- (1) 桶谷 繁雄, 人見 茂, 長倉 繁麿: 日本金属学会誌, 26 (1962) 994.
- (2) 豊島 美智子 : 東京工業大学 博士論文 (1980) .
- (3) 弘津 禎彦: 東京工業大学 博士論文 (1974) .
- (4) 今井 勇之進, 小倉 次夫, 井上 明久: 日本金属学会誌, 59 (1973) 79.

第10章

総括

本研究では、高炭素鋼を f c c である高温相の状態から低温に焼入れて作成した炭素鋼マルテンサイトを焼戻していくと、各温度でどのような構造が出現し、それがさらに上の温度で生じる構造へどのような形で引き継がれていくかを、おもに高分解能電子顕微鏡を用いて研究した結果を述べた。本章では各章で述べた内容を総括する。

第1章「緒論」では、炭素鋼マルテンサイトの焼戻しに関する多数の研究のうち、主に構造や組織に関する代表的な研究を紹介し、従来の研究で不明確であった問題点を明確にした。その問題点は

- ① 新鮮マルテンサイトの構造ならびに室温にいたる構造変化
- ② 340 K 付近に出現する変調構造とそれがいかなる経過をたどって焼戻し第一段階の構造 (η -Fe₂C と α'') に転移するか
- ③ 焼戻し第一段階の構造 (η -Fe₂C と α'') はいかなる形で第三段階初期に生成する θ' -粒子に変化するか
- ④ 残留オーステナイトの分解機構とマルテンサイトの焼戻しとの違い
- ⑤ 焼戻し第三段階初期の θ' -粒子はどのような過程をへて最終的な θ -Fe₃C になるのか

である。

第2章は「試料作成方法と観察方法」である。前半では試料作成方法と以下の各章で用いた試料の熱処理方法を示した。また実験に用いたマルテンサイトの組織についてふれ、他の研究者との比較の時、誤解のないようにした。後半では実験に用いた電子顕微鏡あるいは各種の試料ホルダーについてふれた。また電子顕微鏡像の解釈に必要な計算機シミュレーションについてふれ、Multi-slice 法とレンズによる結像を概説した。

第3章は「炭素鋼マルテンサイト生成直後から室温に至るまでに起こる構造変化」である。まず従来の研究についてやや詳しく述べ、問題点を一層具体的なものとした。残留オーステナイトを 170 K でマルテンサイト変態させて得た新鮮マルテンサイトについて生成直後の正方晶軸比、散漫散乱の分布について示した。マルテンサイト生成直後の正方晶軸比は室温のそれよりわずかに小さく、また新鮮マルテンサイトの $\langle 101 \rangle_{\alpha'}$ すじ状散漫散乱は 240 K 付近から $\langle 102 \rangle_{\alpha'}$ のつ状散漫散乱に移行し、室温以上になると最終的に $\langle 102 \rangle_{\alpha'}$ 方向の衛星斑点になることなどを明らかにした。低温電子線照射効果によって鉄原子のはじき出しを伴わないで正方晶軸比が減少する現象が見出された。この現象は、高速電子線によって、一部の炭素原子が通常の八面体 c 位置から他の八面体位置へ移動させられた結果であると解釈された。この状態が昇温とともにもとの状態へ回復する過程を観察し、これが新鮮マルテンサイトと類似の手順を踏むことから、150 K 付近のわずかな軸比回復、240 K 付近からの炭素原子クラスター形成の過程が一層明確なものとなった。

第4章は「焼戻し予備段階に生じる構造および第一段階に至る構造変化」である。まず従来の研究について詳しくふれ、予備段階で生じる変調構造と

焼戻し第一段階の析出物 η -Fe₂Cの構造と、これに関する未解決の問題点を提示した。超電顕による変調構造の高分解能電顕像を示し、それから得られる特徴的観察事実をもとに楠らの提案したクラスターモデルを修正した。また計算機シミュレーションを用いることにより、クラスターモデルの妥当性を議論した。また変調構造を明確に示す像の得られる回折波の条件についても考察した。続いて焼戻し第一段階の状態、すなわち η -Fe₂Cが母相の低炭素マルテンサイト α' 中に整合析出している状態の電顕像と、変調構造から第一段階への遷移状態にあたる高分解能電顕像を示し、これら3者は1つの最密面を保存しつつ、それが互いにずれている点で共通しており、予備段階から第一段階への構造変化はこのような観点において連続的な過程であることを示した。

第5章は「焼戻し第一段階から第三段階に起こる構造変化」である。まず従来の研究を紹介した。ここで問題となった χ -Fe₅C₂は最近の電子顕微鏡観察による研究から、1つの θ' -粒子中に、薄層として存在することが示されているが、この θ' -粒子はいかなる過程で生成するのか、 χ -Fe₅C₂単独の粒子は存在するか否か、などについて研究した。その結果 θ' -粒子は η -Fe₂Cとフェライトの界面上にフェライトと高い整合性を保って核発生することが判明した。しかし、 θ -Fe₃Cや χ -Fe₅C₂単独の粒子は見出されず、 θ' -粒子には必ず θ 、 χ などのセメントイト系炭化鉄が混在している状態にあることを示した。 θ' -粒子中の θ -Fe₃Cはよく焼戻された炭素鋼に存在する θ -Fe₃Cより、ややc軸が大きくなっていることが判明した。

第6章は「焼戻し第二段階に起こる構造変化」である。この章はマルテンサイトの焼戻しに伴う構造変化ではない。まず残留オーステナイトの分解がベイナイトであることを示し、炭素鋼のベイナイト変態について、結晶学的立場から取り扱った研究を紹介した。次にオーステナイトが分解する時に η 炭化鉄が析出するか否かが、残留オーステナイトの分解とマルテンサイトの焼戻しと区別される有力な手がかりになることを示し、そのような条件が満たされる温度で、残留オーステナイトを電子顕微鏡内で加熱し、その分解過程を“その場”観察した。析出炭化鉄は θ -Fe₃Cであり、 η 炭化鉄は生成されないことを示した。 γ 、 α 、 θ の方位関係、分解の状況から残留オーステナイト分解の界面付近の挙動をモデル化した。それによりマルテンサイトの焼戻し過程と区別されることを示した。

第7章は「焼戻し第三段階に起こる構造変化」である。まず焼戻し第三段階初期と後期の析出物の形態・構造の差異を明確にした。この構造および形態の変化を電顕“その場”観察法で追跡した。その結果、 θ' -粒子内部で原子配列の組み換えを行なって θ -粒子に変化するのではなく、600~700 Kの温度で θ' -粒子を核発生場所とする θ -粒子が整合析出し、 θ -粒子は θ' -粒子を消費しながら最終的な θ -粒子のみの状態に変化することが判明した。またフェライト粒界と粒内の θ -粒子の成長の差について鉄原子の移動度の差から議論した。高い温度まで焼戻したセメントイトに見られる構造欠陥を超電顕を用いて解析した例についても記述した。

第8章「高分解能電顕像に及ぼす禁制反射の影響」では、第5、7章で示した θ -Fe₃C、 θ' -粒子の高分解能電顕像を解釈するうえで不可欠な、禁制反射が電顕像に与える影響を、 θ -Fe₃C の $[100]_{\theta}$ 入射の高分解能電顕像を例に、計算機シミュレーションを用いて検討した。 θ -Fe₃Cは2回らせん軸を持った結晶構造を持つ。このような結晶では、試料厚さ150Åで晶帯軸と電子線入射方向のずれが0.2°程度でも、実際の結晶の対称性と、異なる像が得られることを示した。実際の対称性と異なる像が出現する理由を、簡単なモデルを用い説明した。

第9章は「鉄及び炭素原子の拡散から見た炭素鋼マルテンサイトの焼戻し過程」では、3章～7章に示した一連の炭素鋼マルテンサイトの焼戻し過程を、炭素および鉄原子の移動度に着目し、それぞれの温度で生じる構造が2種類の原子の移動度の大小によって特徴付けられることを示した。これにより本研究で示した鋼の焼戻し過程を連続的に、しかも矛盾なく連結することができた。また本研究の出発点…鋼の焼戻しに伴う比熱の変化…に本研究成果を書き加え、各温度で起こる発熱現象と構造変化を対応付けらることを示し、本研究のまとめとした。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、大学院学生時代、ならびに東京工業大学・助手の職についた後も、終始変わらぬ暖かい御指導と御鞭達を賜りました 長倉 繁麿 教授に心から感謝申し上げます。先生には本研究に関することのみならず“物を見る”ことについて貴重な御教授を賜りました。研究遂行にあたりときに厳しく、ときに優しく御助言を賜りました 入戸野 修 助教授に感謝致します。八木 克道 教授、高柳 邦夫 助教授、小林 国男 氏には超高電圧・超高真空・高分解能電子顕微鏡の維持管理ならびに使用に際し、いろいろな教えを頂き、それを研究に役立てることができました。深く御礼申し上げます。菊池 実 教授には炭化鉄析出現象について多数の御助言を賜りました。厚く御礼申し上げます。長岡技術科学大学 弘津 禎彦 助教授、新技術開発事業団 楠 美智子 博士には炭素鋼マルテンサイトの焼戻しに関して多数の貴重な示唆を頂きました。小山 泰正 博士にはマルテンサイト変態ならびにベイナイト変態について、石黒 孝 博士には高分解能電顕像の解釈について、幾度となく議論の相手をして頂きました。皆様に御礼申し上げます。

本研究のうち第3章は大学院学生・町田 信夫 氏と、第7章は学生・三上 哲郎 氏と共同で行なった研究であり、彼らの努力によって初めて成し遂げることができました。御礼申し上げます。

本論文の作成にあたり惜しめない協力を頂いた長倉 入戸野 研究室の皆様に謝意を表し、本論文の結びとします。

1985年 11月