

鉄鋼組織の電子顕微鏡的研究

The Electron Microscopic Study on Structure of Iron and Steel

菊田光男* 守谷光正*

内 容 梗 概

鉄鋼の主として焼鈍軟化状態の組織におよぼす研磨方法の影響, すなわち機械研磨と電解研磨の比較を電子顕微鏡を用いて調べた結果, 機械研磨において最終のバフ仕上げと腐蝕を繰り返さない純鉄では正確なフェライトおよび結晶粒界を現出せず, 粒状セメンタイト組織の場合は雑然とした腐蝕されやすい基地および過大炭化物を生じ, 網状セメンタイトは現われない場合すらある。バフと腐蝕を繰り返せば正確な組織をうるが電解研磨法はどの場合も迅速に正しい組織を現出する。また従来から問題になっていた層状パーライト中のセメンタイトの厚さにかんして検討を加えた結果, セメンタイト-フェライト間が電解腐蝕のため溝を生じこれをレプリカにとり電子顕微鏡写真に撮った場合, 実際より厚くみえる場合のあることをあきらかにした。

〔I〕 緒 言

著者らはさきに試料研磨の迅速化をはかり交流電解研磨法について検討⁽¹⁾したさい, 機械研磨による場合とことなる組織をうることもあり, 鉄鋼の顕微鏡組織におよぼす研磨法の影響について光学顕微鏡を用いて研究を行い, 従来のエメリーペーパーおよびバフ琢磨による方法では特に焼鈍軟化状態の試料においては変質層のため真の組織を現出しない場合があることをあきらかにした⁽²⁾。本報はこの現象をさらに微細に追及するため電子顕微鏡を用いて研究したものである。

〔II〕 試料および実験方法

第1表(次頁参照)は本研究に供した試料の化学成分を示す。試料の研磨法はグラインダ削磨後エメリーペーパーで順次研磨し6/0仕上げ後, バフ(ベンガラ)琢磨した後3%硝酸アルコールで腐蝕したものを機械研磨1回とし, これを再びバフ琢磨と腐蝕したものを繰返研磨

2回とした。これに対し電解研磨はエメリー4/0までは機械研磨と同様であるが, その後は交流電解研磨⁽¹⁾を行つた。

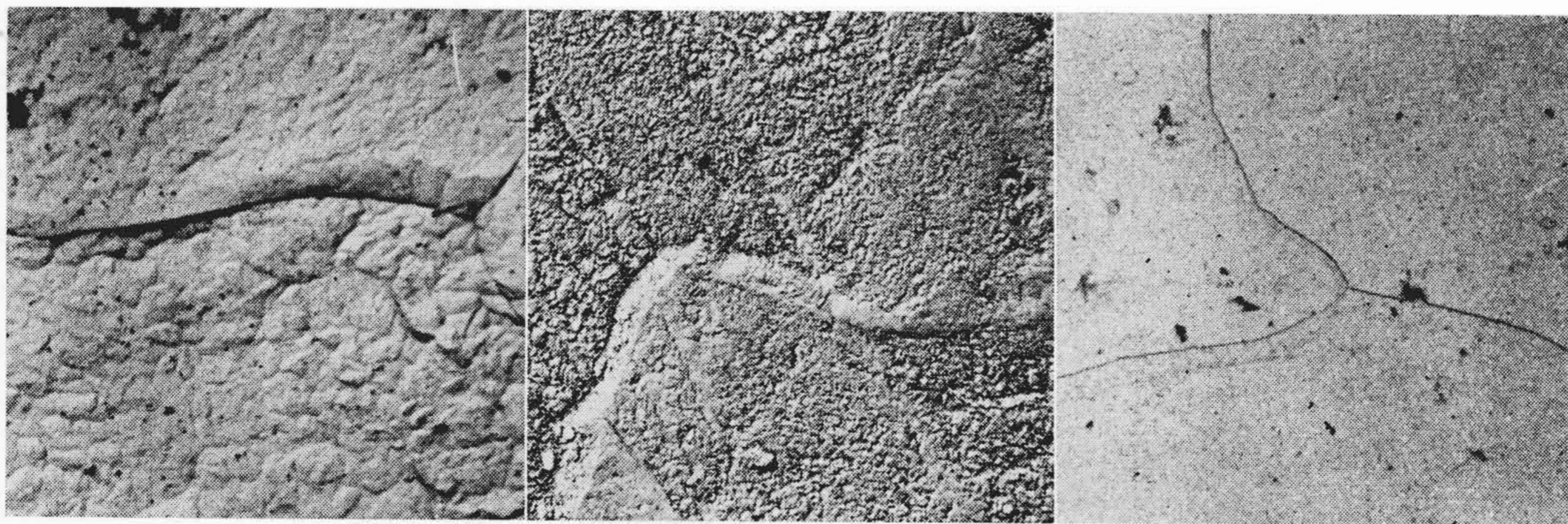
電子顕微鏡試料作製はメチルメタクリル-アルミニウム法を用い, クロムのシャドウイング照射角度は大部分45°にとつた。そのほかの電子顕微鏡関係の操作は通常の方法によつた。

〔III〕 実験結果およびその検討

(1) フェライト組織

第1図は850°Cに2時間加熱焼鈍した電磁軟鉄(HR(B)44)をエメリーペーパー研磨後バフ琢磨を1回行い腐蝕した場合で結晶粒界のあらわれた例である。この場合の基地フェライトは不規則な凹凸がはなはだしい。全面にわたる起伏も大きい。これはエメリー研磨のさい生じた不安定な加工歪層が十分除去されなかつたものと考えられる。

第2図はバフ腐蝕を2回繰返した場合で基地フェライ



第1図 電磁軟鉄(S000), 1回バフ研磨後腐蝕(3%硝酸アルコール)(×2,000)

Fig. 1. Magnetic Pure Iron (S000), After First Buff Polished, Etching by 3% Nital

第2図 電磁軟鉄, バフ研磨, 腐蝕を2回繰返した場合(×2,000)

Fig. 2. Magnetic Pure Iron, Repeated Buff Polishing and Etching

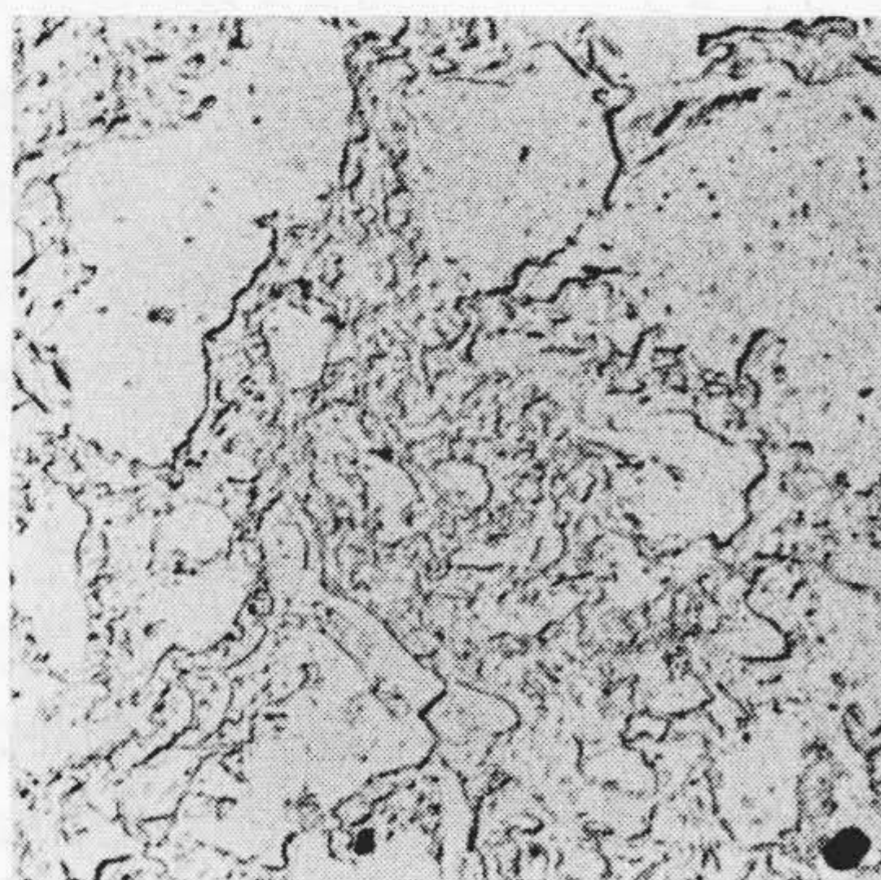
第3図 電磁軟鉄, バフ研磨, 腐蝕を各5回繰返した場合(×2,000)

Fig. 3. Magnetic Pure Iron, Repeated Five Times Each Buff Polishing and Etching

* 日立金属工業株式会社安来工場

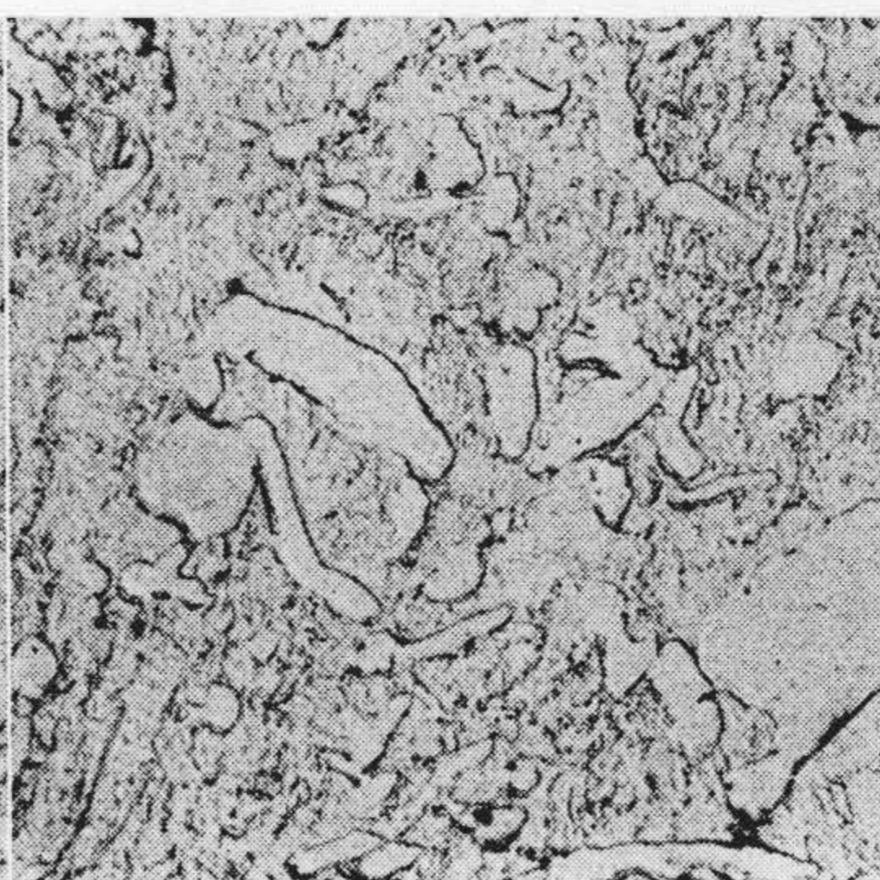
第1表 試料の化学成分
Table 1. Chemical Analysis of Specimen

試料	記号	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu
電磁軟鉄	S000	0.01	0.07	Tr	0.008	0.011	Nil	0.04	0.04
刃物鋼	白紙2号	1.15	0.11	0.14	0.013	0.003	Nil	0.07	0.02
刃物鋼	白紙1号	1.42	0.13	0.32	0.014	0.002	Nil	0.07	0.03



第4図 刃物鋼（白紙2号、850°C焼鈍）バフ研磨1回，腐蝕（×2,000）

Fig. 4. Cutlery Steel (Shirokami No. 2, Annealed at 850°C) after First Buff Polished, Etching



第5図 刃物鋼（第4図のもの）をさらにバフ研磨，腐蝕繰返（×2,000）

Fig. 5. Cutlery Steel (Same Specimen as Fig. 4) Repeated Buff Polishing and Etching



第6図 刃物鋼（第4図のもの）電解研磨後3%硝酸アルコール腐蝕（×2,000）

Fig. 6. Cutlery Steel (Same Specimen as Fig. 4) After Electrolytic Polishing, Etching by 3% Nital

トは微細組織を示し，結晶粒界は不鮮明で一部に研磨疵が認められる。軟質金属を研磨する場合，一度消えた研磨疵が腐蝕によつて再びあらわれることはしばしば経験するところで，これはバフ琢磨のさいのいわゆる Beilby Layer，非晶質流動層によるものと考えられる。結晶粒界のあきらかでないのも変質層によるもので，微細組織は加工歪層中あるいは直下の微細結晶層が出現したのかもしれない。

第3図はこれをさらにバフ，腐蝕を繰返した例で上記の微細組織は消え一様なフェライトおよび鮮明な結晶粒界が認められる。通常電磁軟鉄の場合はよほど丁寧な研磨を行うか，バフと腐蝕を3回以上繰返さないと，結晶粒そのものすら出現しない場合がある。第3図はほとんど力を加えず表面層を除去したもので，これ以上バフと腐蝕を繰返しても組織は変化しない。同じ試料を電解研磨した場合も第3図とほとんど同様組織を示す。

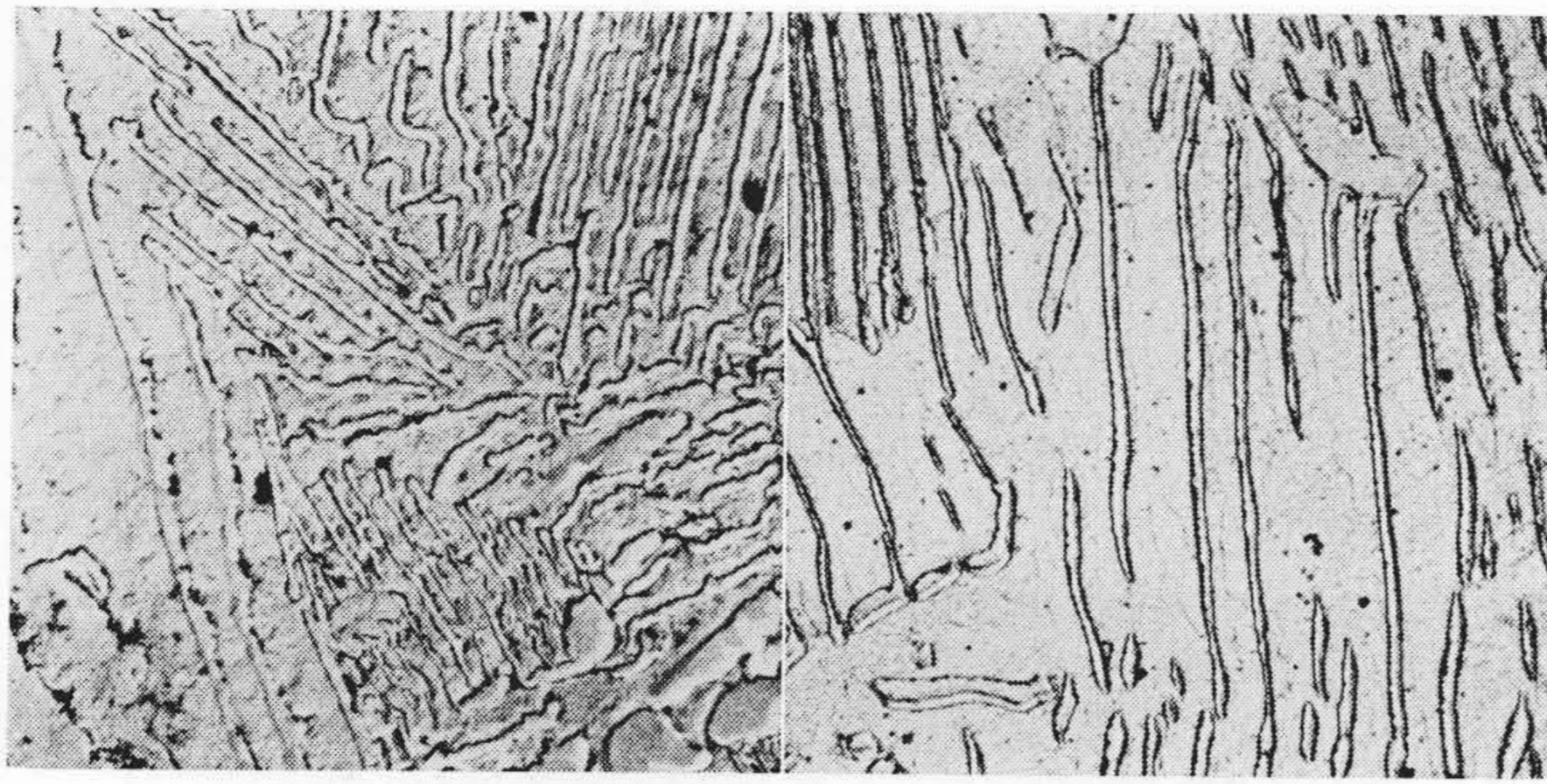
前述のエメリー研磨による加工歪層あるいはバフの琢磨による流動非晶質層（これはエメリーペーパーでも目が非常に細くなると生ずるものと考えられる）などの変質層を考慮すれば純鉄の電子顕微鏡組織は第3図すなわちバフと腐蝕を繰返すか電解研磨した場合が正しいといえよう。たゞし deep etching を施した場合は純鉄特有の立方面結晶構造が基地に出現するが，これについては

別の機会に述べたい。

(2) 粒状セメンタイト組織

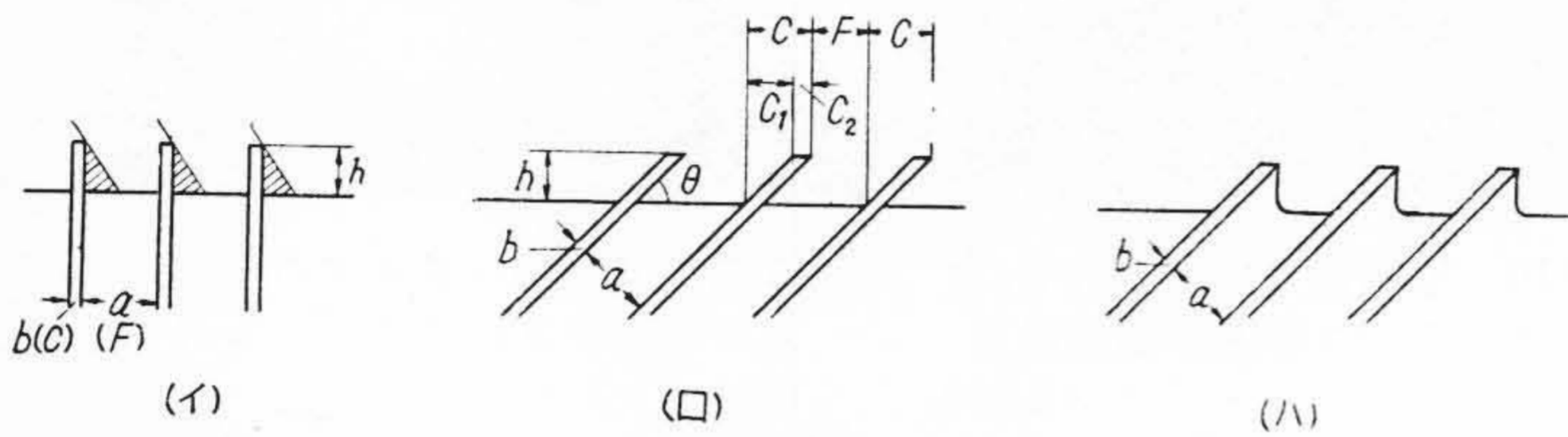
第4図は白紙2号の850°C焼鈍試料をエメリー研磨後1回バフ琢磨および腐蝕を施した場合である。この場合のエメリー研磨はやゝ圧力を加えながら行つたが，基地は複雑な形状の炭化物らしいものが密集し，いちじるしく大きな炭化物が分布し，その表面は扁平で若干微孔がある。光学顕微鏡ではこの大きな炭化物は真白く見え，基地は腐蝕されやすく黒くなる。第5図はこれを再びバフ琢磨し腐蝕したもので基地の雑然とした小炭化物はその数を減じ一部に層状の炭化物が認められる。大なる炭化物もやゝその大きさを減ずる。光学顕微鏡では基地中フェライトらしい白色部が認められる。第6図は同一試料を電解研磨した場合であつて，粒界を有するフェライト基地中に粒状のセメンタイトおよび遊離セメンタイトを分布することがあきらかである。また粒状セメンタイトも第4図～第6図の順に丸味を帯びてくることが認められる。この場合も論ずるまでもなく電解研磨組織が金相学的に正しいことがあきらかで，エメリーペーパー研磨後の仕上不十分のときは表面変質層のため不正確な組織を現出することが認められる。

本実験においてなぜ機械研磨で過大炭化物を出現するかということが問題となるが，これについては別に詳細

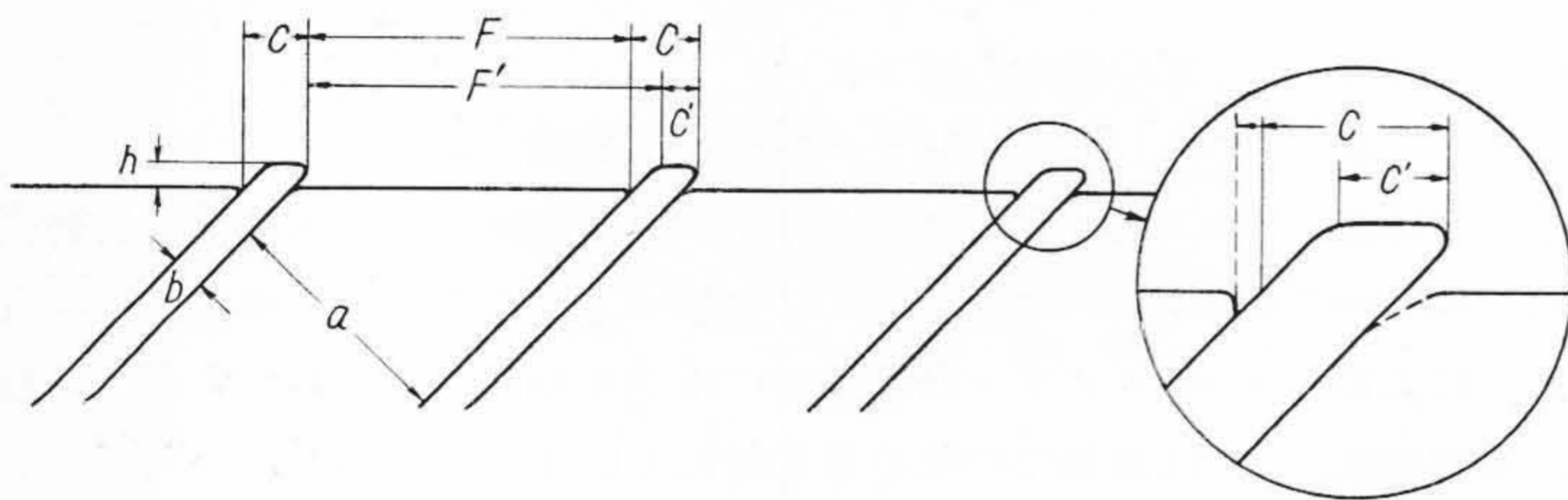


第7図 双物鋼の層状パーライト (950°C 焼鈍) 機械研磨 (×2,000)
Fig. 7. Lamellar Pearlite of Cutlery Steel (Annealed at 950°C) Mechanical Polishing

第8図 第7図と同じ試料電解研磨 (×2,000)
Fig. 8. Same Specimen as Fig. 7 Electrolytic Polishing



第9図 三上氏の層状パーライトにかんする説明図 (共析セメンタイト0.9% C a/b=6.2/1)
Fig. 9. Mikami's Diagrams on Lamellar Pearlite (Eutectoid Cementite 0.9% C, a/b=6.2/1)



第10図 電子顕微鏡組織より推定した層状パーライト組織の切断説明図 (共析セメンタイト 0.9% C)
Fig. 10. Assumed Section Diagrams of Lamellar Pearlite by Electron Microstructures (Eutectoid Cementite 0.9% C)

な研究結果を報告する予定である。

(3) 網状セメンタイト組織

白紙2号を Acm 線以上 950°C より徐冷し遊離セメンタイトを網状に析出させた標準組織試料をエメリーペーパーでやゝラフな研磨を行いバフ仕上げ腐蝕した場合は光学顕微鏡下では黒く雑然と腐蝕された基地中に幅の広い網状セメンタイトが白くあらわれるが、電子顕微鏡組織では全面に無数の腐蝕孔を有する不明瞭な基地中に網状セメンタイトらしいものがぼんやりと認められるだけである。この場合もバフと腐蝕を数回繰返すと網状セメンタイトおよびフェライト基地中の層状パーライトが鮮

明にあらわれる。特に網状セメンタイトの幅はバフと腐蝕を繰返すほど細くなる。電解研磨でははじめから繰返最終組織をうる。

この場合も機械研磨のさい生じた加工歪層および流動層が影響するものとみられる。なお光学顕微鏡では網状セメンタイトの幅に関する繰返研磨の影響が上述のように認められるが、電子顕微鏡ではその機能上ごく一部の組織しか観察できないから網状セメンタイトの幅の変化を比較することは困難である。

(4) 層状パーライトについて

第7図に機械研磨した場合の層状パーライトの一例を、また第8図に電解研磨した場合の一例を示す。この場合も機械研磨はバフと腐蝕を繰返している。この両者を比較して直感することは電解研磨した組織では層状のセメンタイトと隣接するセメンタイトとの間隔すなわち層状セメンタイト間の基地フェライトの幅が広いことである。

本来層状パーライトは Ar₁ 変態のさい共析成分のオーステナイトからセメンタイトが一定割合でフェライトとともに析出し、その機械的な配合割合はほかの元素の影響をうけない場合および析出が阻止されるほど急速な冷却をうけない限り一定であるべきである。したがってある成分試料の層状パーライトは常に一定の間隔比をもつて観測されるはずである。

パーライトはその真珠色の光沢のため Howe により Pearlite と命名され

たことはあまりに有名であるが、その顕微鏡組織については従来より種々論議されてきた。すなわち Howe, Ruer⁽³⁾, Osmond⁽⁴⁾らは腐蝕液に対し溶解度を異にするためセメンタイトがフェライトより浮出ると考え、さらに Heyn⁽⁵⁾は浮彫の原因を主としてフェライトとセメンタイトの硬度差により研磨のさいに生ずるものとした。Sauveur⁽⁶⁾も Heyn と同様に考えかつフェライトは腐蝕により幾分着色するため Contrast の関係でセメンタイトは実際の幅より大きくみえろとし、また Edwards⁽⁷⁾はパーライトは初析フェライトまたは初析セメンタイトに比し非常に細い組織であるから腐蝕液の電解作用がい

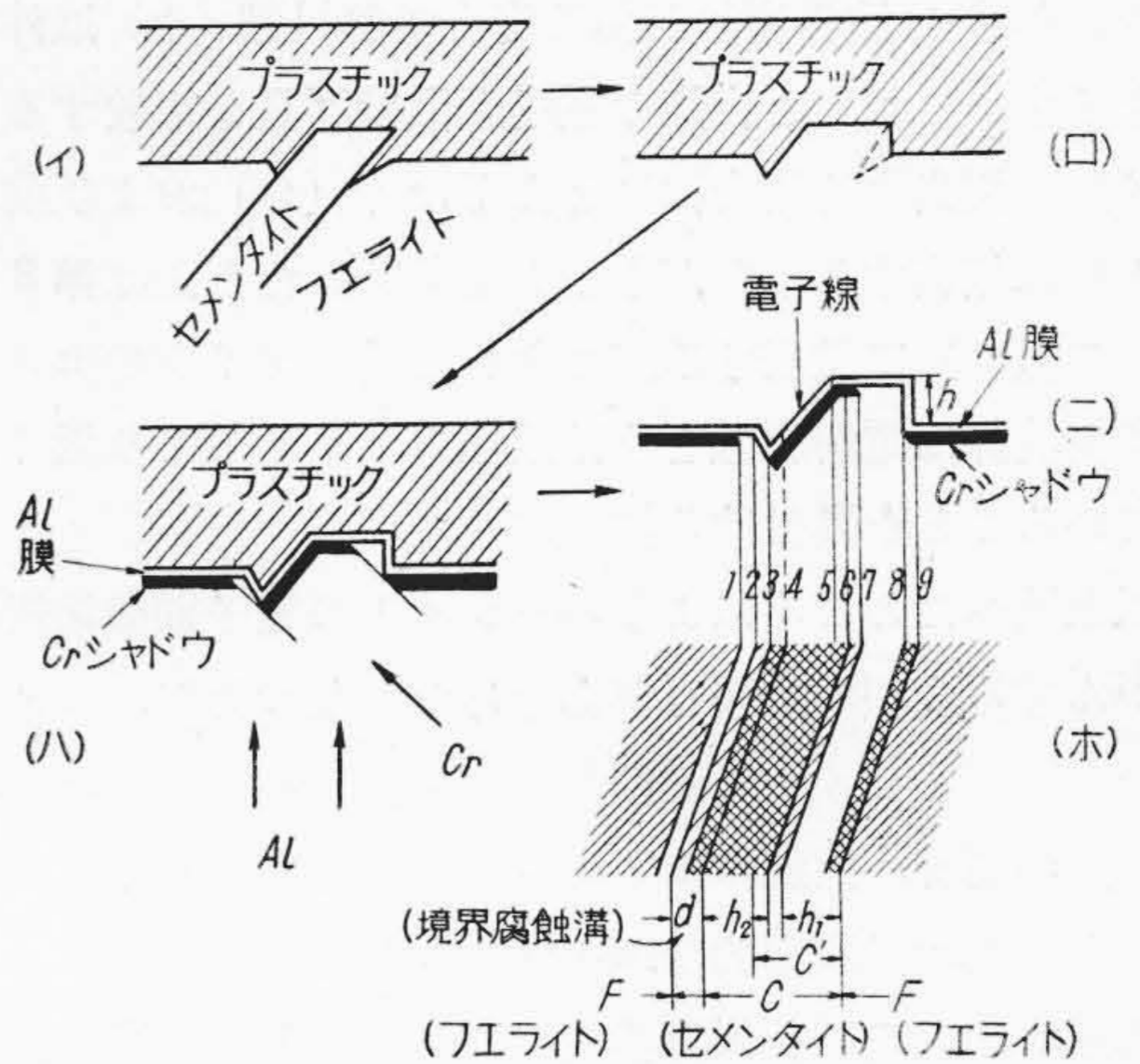
ちじるしくフェライトセメンタイトの境界が侵されるため実際より厚くみえると報告している。

三上⁽⁸⁾はこれらの問題を解決する一手段として平面上に板状のパーライト模型を作り投光角度を変えて実験を行つた。第9図はその説明図である。すなわちFe-Fe₃C系合金の共析炭素量を0.9%とした場合、Fe₃Cとしては13.5%であるからパーライトにおけるセメンタイトとフェライトの厚さの比は(イ)のごとく a:b=6.2:1 にならねばならない。しかし実際にはパーライトは研磨面に対し(ロ)のごとくθなる角度をもつ場合が多いから b/a が 6.2/1 であつても顕微鏡下ではセメンタイトの幅はC、フェライトはFの幅をもつていことになり実際のセメンタイトの厚さ C₂ より大きく観察されるのであるとしている。

しかしこの場合問題となるのはセメンタイトの浮彫高さであり、三上氏の模型のごとくフェライト面より薄いセメンタイト板が大きく浮出するかどうかである。事実電子顕微鏡組織よりシャドウイングからこの高さを計算してみると平均してセメンタイトの厚さの1/2以下であつた。第10図はこの場合の説明図でセメンタイトとフェライトの幅の比 a/b はやはり 6.2/1 にとつてあるが、セメンタイトの浮彫高さはセメンタイトの観測幅Cの1/2とすると F/C は約1/5になる。実際のフェライトとセメンタイトの厚さの比は F'/C'=6.2/1 である。すなわちパーライトにおけるセメンタイトとフェライトの厚さは約 5/1 ~6.2/1 でなければならないが、実際の組織中では1/3に近い場合が認められる。こゝで考えられるのは浮彫セメンタイトはなにかの原因で実際の厚さより大きくなつていのか、またはなお観測上ミスがあるかの二点になる。こゝでは後者について検討してみたい。

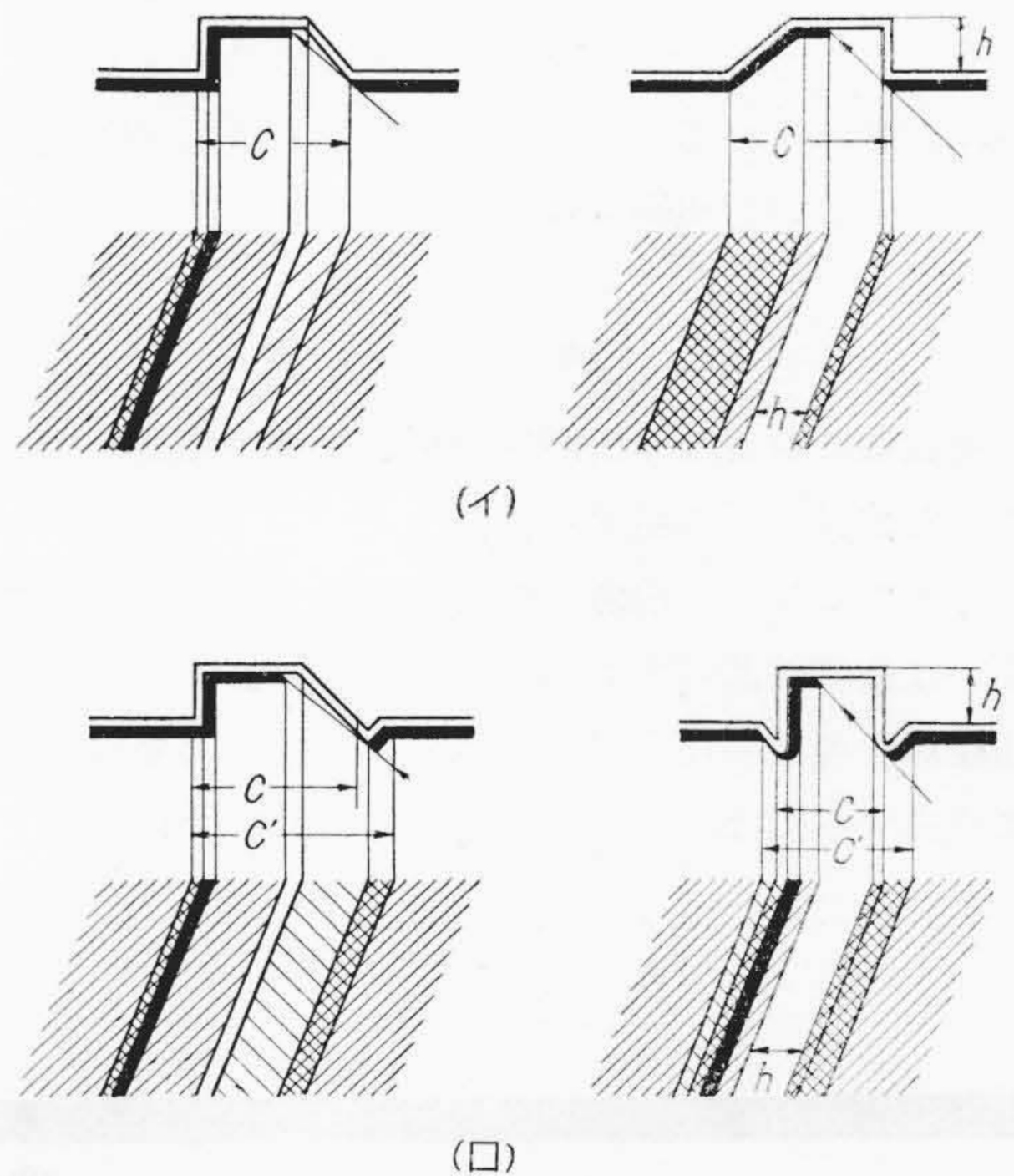
前述の Edwards⁽⁷⁾ はフェライトとセメンタイトの境界腐蝕を提唱したが、近藤⁽⁹⁾は球状セメンタイトの研究で粒界腐蝕はないものとしている。しかし実際の電子顕微鏡組織では大部分の炭化物の周囲に溝があるようにみられる。これを考慮に入れると第10図の拡大部のごとくになりやはりCのとり方が問題になつてくる。とくに電子顕微鏡では色によつてセメンタイトを区別できないからなお複雑になつてくる。

以上の点をあきらかにする一方法としてパーライト組織におけるレプリカの黒化度について検討してみた。第11図(イ)はセメンタイトとフェライト間に境界腐蝕があるものとした場合のモデルに樹脂を流したときを、(ロ)は試料よりこの樹脂を剥離した場合で点線部は Keying Action を示す。(ハ)は Al 膜の蒸着および Cr シャドウイングを示す。(ニ)はこのレプリカに電子線を透過させた場合で結局電子顕微鏡組織(陽画)としては(ホ)



第11図 層状パーライトのレプリカおよび電子顕微鏡陽画説明図 (メチルメタクリルアルミニウム法)

Fig. 11. The Diagrams of Replica and Positive Electron Micrograph of Lamellar Pearlite (Methylmethacryl Aluminium Method)



第12図 各種レプリカと電子顕微鏡陽画との関係
Fig. 12. The Relation of Each Replica and Positive Electron Micrograph

のごとくなるはずである。(ニ)(ホ)図においてセメンタイトの幅は3あるいは4~9であるが、実際の写真上では区別がつけがたい。第7図はほぼこの(ホ)図と一致するがパーライトはあらゆる方向に析出し Cr シャドウの照射角に対しても各方向位置を示すから(ホ)図をすべての代表にするわけにはいかない。

第12図はこの点を考慮に入れた各種レプリカおよび電子顕微鏡陽画の関係を示したものである。すなわち(イ)はセメンタイトフェライト間に境界腐蝕がないとする場

合を、(ロ)は境界腐蝕がある場合で第11図(ホ)以外の例を示す。これらと実際の電子顕微鏡写真を比較すると(イ)に相当する場合はほとんどなく(ロ)および前図(ホ)に相当するものもつとも多い。たとえば第8図はこの(ロ)に該当する。すなわちパーライトのセメントタイト境界は電解腐蝕をうけ基地フェライトより低くなっていることを裏付ける。

以上述べたところによりパーライトの電子顕微鏡組織にかんする金相学的観点があきらかとなつたが、セメントタイトとフェライトの面積比の問題に対しては第12図(ロ)の場合、実際のセメントタイトの厚さよりやゝ大きくみえるだけで決定的な理由は附与しえない。

普通炭素鋼の共析炭素濃度 0.9% はその後漸次減少し、0.83%あるいはそれ以下であるとの説も最近出ているので、もしこれが正しければセメントタイトとフェライトの面積比はさらに大きくなるわけである。これらのことを考慮に入れると、たとえセメントタイトと隣接するフェライトが電解腐蝕され、その境界に溝を生ずるため電子顕微鏡組織では実際のセメントタイトの厚さより大きくみえるとしても、やはりパーライト組織のセメントタイト間隔は相当はなれている場合、すなわち電解研磨組織の方が正しいものと想像される。

[IV] 結 言

金属組織におよぼす研磨法の影響を電子顕微鏡により検討した結果つぎの結論をえた。

(1) フェライト組織を機械研磨する場合は加工歪層あるいは微細結晶層をあらわし、真のフェライトおよび結晶粒界を現出しない場合がある。これらの変質層を完全に除去するには、エメリー研磨後数回バフ琢磨および

腐蝕を繰返せばよい。これに対し電解研磨は迅速に正確な組織を現出する。

(2) 粒状セメントタイト組織の場合、機械研磨では過大炭化物の分布する変質層をあらわす場合があり、このさいはやはり数回バフと腐蝕を繰返す必要がある。電解研磨はこのような現象を示さない。網状セメントタイト組織についても同様のことがいえる。

(3) 層状パーライトも機械研磨では数回バフと腐蝕を繰返す方がよい。また層状パーライト中のセメントタイトの厚さはセメントタイトとフェライト間に電解腐蝕による溝を生ずるため実際の厚さより大きく観察される場合もあると考えられる。

なお機械研磨のため過大炭化物を生ずる原因および研磨機構については別の機会に報告したい。

本研究を終るにあたり終始御教示賜つた小柴冶金研究所長に感謝の意を表す。

参 考 文 献

- (1) 菊田, 塩谷: 日立評論 38 No. 8 (1956)
- (2) 菊田: 日本金属学会昭和31年度春期大会講演概要 (1956)
- (3) R. Ruer: Metallographie in Elementarer Darstellung 2 Aufl, 243 (1921)
- (4) F. Osmond: Microscopic Analysis of Metals 17 (1913)
- (5) E. Heyn: Die Theorie der Eisen Kohlenstoff Legierungen 22 (1924)
- (6) A. Sauveur: The Metallography and Heat Treatment of Iron and Steel 49 (1926)
- (7) C.A. Edwards: The Physico Chemical Properties of Steel 59 (1916)
- (8) 三上: 金属の研究 V. 8 351 (1931-6)
- (9) 近藤: 日本金属学会誌 V. 7 484 (1942-11)

継手は

印







日立鐵管継手



許 第七五四
JIS B 2301

東京・大阪・福岡・名古屋・札幌・広島・広畑・八幡

日立金属工業株式会社