

技 術 資 料

薄膜法による鉄鋼の電子顕微鏡直接観察法*

西 山 善 次**・清 水 謙 一**

Transmission Electron Microscopy of Steels.

Zenji NISHIYAMA and Kenichi SHIMIZU

I. ま え お き

電子顕微鏡（以下電顕と略す）が金属の研究に必要欠くことのできない装置となりひろく利用されつつあることは衆知のとおりである。とくに最近では検べたいと思う金属そのものの薄膜試料が作られ、それに電子線を透過させて直接観察することができるようになったため利用率が増加しつつある。

電顕像をとるのに従来は表面の凹凸を有機物などの薄膜に転写して行つたいいわゆるレプリカ膜に電子線をあてて観察していた。このレプリカ法はある場合には非常に有効な方法であるが、観察しているものが実物そのものでないこと、ならびに電顕の折角の能力である電子回折法を利用できないことのためそれから得られる知見も限られていた。そこで電子回折法を少しでも利用してレプリカ法の応用範囲をひろめようとしたのがエキストラクション・レプリカ法である。この方法は微少析出物ならびに非金属介在物の同定には非常に有効な方法であり今後も利用されるであろうが、これらの方法によつては地に対する影響ならびに地の中にある転位などの内部欠陥を観察することはとうてい不可能である。その点、実物金属薄膜に電子線を透過させる直接観察法は、試料中にあるすべての結晶による Bragg 反射などによつて明暗の像が得られるので、格子の少しの乱れでも捉えることが可能である。その上検鏡しているものが実物そのものであるため、電子回折法を充分駆使することができ、微少部分の同定はもちろんのこと組織の結晶学的解析も可能となつて非常に多くの知見が得られる。

直接観察法は 1949 年に HEIDENREICH¹⁾が Al および Al-Cu 合金の電解腐食によつて作つた薄膜の透過観察に始まつている。ついで 1956 年 BOLLMANN²⁾が電解腐食で作つたステンレス鋼薄膜、および HIRSCH³⁾らが化学腐食によつて作つた Al 薄膜を観察してその中に転位を見出すことにも成功した。それまでは転位を仮想のも

のとして疑つていた一部の学者も、これらの研究によつて実在のものとして認めるようになった。かくて多くの人達は直接観察法がいかにかに有力な方法であるかを認識するとともに、金属内のいろいろな現象の観察にこの方法を利用した。その結果、塑性変形、析出、変態、放射線損傷などに伴う多くの現象が明らかにされ始めている。

従来のレプリカ膜の観察とは異なつて、この直接観察法では前にも述べたように結晶による反射にもとづく明暗であるため、像の解釈には結晶と電子線の関係についての知識が必要とされるため、いささか敬遠されがちである。また金属によつては電子線を透過できる程度の薄膜試料を作ることが困難なものもある。そのようなことのため直接観察法は一部の研究者に限られているような感もしないではない。

そこで今後この直接観察法がますますひろく利用されるように、日頃鉄鋼材料の内部を直接観察したいと思つておられる方々のために薄膜試料作製法、像の解釈法、ならびに最近明らかにされた鉄鋼に関する実例の一部を紹介して参考に供したいと思う。

II. 実物薄膜試料の作製法

直接観察をするためには電子線が透過する程度に金属試料が薄くなければならない。通常われわれが使用している 100kV の電顕の場合、数千 Å またはそれ以下が適当である（超高圧電顕では数 μm までは透過するといわれている）。単にこの程度の厚みの薄膜を得るというだけの目的でならば、従来から真空蒸着法、融解引上法、ミクロトームによる切断法などがあつた。しかしこれらの方法は金属試料が溶解、加工などされるため、もとの bulk 金属内の現象を検べる目的には不適である。その目的には溶解、変形することなしにそのままの状態で薄くする、いわゆる実物薄片法による作製が望ましい。

* 昭和39年2月5日受付

** 大阪大学産業科学研究所 理博

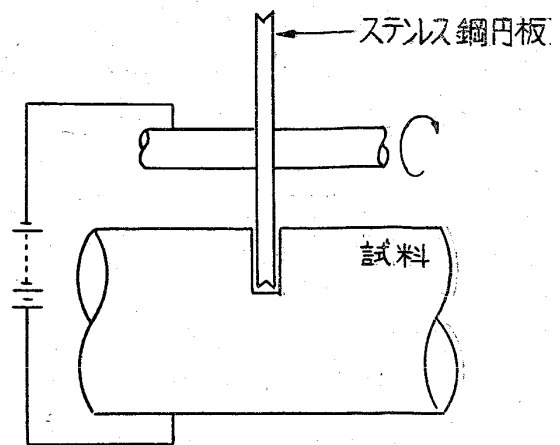
1. 予備薄板の作製

検らべたいと思う金属は一般に相当の厚さを持っている。そのような試料から後述する電解腐食などの方法によつて一気に 1000 \AA 厚み程度の薄膜にすることは非常に困難である。そこでひとまず予備的に $1 \sim 0.01 \text{ mm}$ 厚み程度の薄板にしておく必要がある。通常便宜的には鍛造、圧延などの方法によつて薄板とし、それから bulk 金属と同様の熱処理、加工などの所要の処理をすることによつて研究目的の状態としている。この方法は $1 \sim 0.01 \text{ mm}$ の薄板が bulk 金属と同じ性質をもっている場合にはさしつかえない。しかし材料によつてはたとえば転位の配列などが異なっているので理想的には検らべたいと思う bulk 金属から直接切り出すべきであろう。

以下切り出す方法について述べるが、この操作にさいして最も注意しなければならないことは、それによつて bulk 金属内の状態が変わらないようにすることである。そしてできるだけ薄くかつマクロな凹凸がないようにすることが望ましい。予備薄板がこのように作られたときにのみ後の操作で広い範囲が均一な厚みでしかも薄い状態になり得る。

(A) 鋸などによる機械的切断法: 最も平凡であるが簡単な方法である。鉄鋼のように一般に硬い材料はダイヤモンド・カッターなどで切らねばならないが、いずれの場合も切断歪が内部にまでおよばないようにしなければならない。したがって相当注意したとしてもこの方法の場合には普通の金属では 1 mm 厚み程度に止めたほうがよい。前述したように予備薄板としてはもつと薄いほうがよいので、このあと(E), (F)で述べる方法によつてさらに薄くするとよい。

(B) 腐食切断法: 古くから無歪切断法として利用されているもので、その方法は、一般には耐酸性のよいサラン糸などに腐食液を浸透させてそれを切断しようとする金属試料の表面にあてて往復運動させて切断する。これによつて切断した面は腐食液と金属の種類にもよるが一般にはかなりの凹凸を有している。そのためある程度以上に薄くすることは困難である。しかしサラン糸の代わりにステンレス鋼円板を第1図のごとく回転させて円板と試料の間にある電解液を通して電解研磨的に腐食切断すると、ある程度それを克服できる。なお第1図のような電解腐食切断装置において、円板と試料の間の間隔を一定に保ち、電解電流を自動的に一定に保つための電気回路を付けておく必要がある⁴⁾。このようにして電解的に切断すると、その切断面は通常の電解研磨によつて得られた面と同様に金属光沢を有しているとのことである。 0.3 mm 厚み程度の薄板でも作ることができると

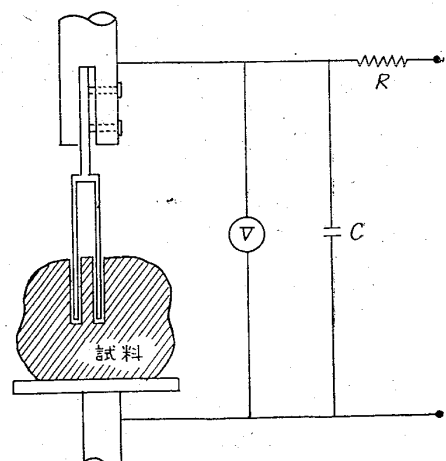


第1図 ステンレス鋼板を用いる電解腐食切断装置

いわれている。もつと薄くしたいときはさらに後で述べる(E), (F)の方法を続けるとよい。

(C) 超音波切断法: 切断歪は絶無とまではいかないが比較的少なく、注意深く操作すると 0.1 mm 厚みの薄板でも作ることができる。この方法はそもそも金属よりも、脆い非金属結晶に対して有効であるが、カーボラダムなどの研磨粉を電解液のなかに懸濁しておいて、電解腐食と作用しながら操作すると金属に対しても有効であると報告⁵⁾されている。大きい非金属介在物を多く含んでいるような鉄鋼材料に対しては有効であるかも知れない。

(D) 放電加工法: 放電加工法は従来から成形加工機として一般工業に使用されていたが、予備薄板の作製法としても有効であることが最近報告されている。第2図⁶⁾のようなフォーク状の電極を用いると試料の任意の場所から任意の方位の $1 \sim 0.5 \text{ mm}$ 厚みの板をあたかもつまみ出すようにして切り出すことができる。この方法で単結晶の試料から望む方位の薄板を取り出すことがで

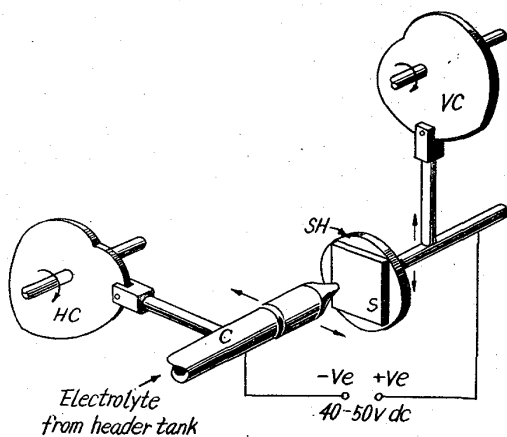


第2図 放電加工法による予備薄板の切り出し

きる。この放電加工法はとくに単結晶内の方位による現象の差異を研究するときなどに有効な方法である。

(E) 放電腐食法: 以上のような方法で切り出された薄板は 1~0.1mm 厚み程度のものであるが、予備薄板としては前述したようにもつと薄いほうが望ましい。この放電腐食法はそれを 10 μ 厚み程度まで減厚するための方法として利用できる。平らな電極を薄板にあてて、その板面に平行に動かしながら放電すると表面の凹凸が極めて少ない薄板になる。表面層は勿論加工歪の影響を受けるが、その深さは僅かに 1 μ 程度であるからあとの電解研磨などによつて十分除くことができる。

(F) 噴射式電解腐食法: この方法も上記の腐食法と同様、1~0.1mm 厚みの薄板を減厚する方法として利用されている。第3図は KELLY と NUTTING によつて報告された装置の概略図である。陰極を水平方向に陽極試料 (S) を垂直方向に一定速度で相対的にカム装置によつて運動させながら噴射電解液を通して電解腐食する。このようにして約 10 μ 厚みの薄板にすることができる。



第3図 噴射式電解腐食法 (KELLY らの方法)

以上予備薄板の作製法について説明してきたが、初めにも述べたように薄いほど、また表面が平らなほどよい。その他表面に錆とか多量の油脂がついているとあとの電解研磨などのとき良い薄膜を作りにくくなるから、つかないように注意する必要がある。もしついたときには軽くエメリー紙で研磨して除いたり、ベンゾールなどで充分洗滌したほうがよい。

2. 直接観察用薄膜の作り方

(A) 電解研磨法: これは HEIDENREICH が bulk 金属から直接観察用の薄膜試料を作り得るということを最初に示した方法で現在もつとも広く利用されている。電解研磨法そのものは従来も金属光沢を得るための方法と

して利用されてきただけに、その研磨機構なども電気化学的にかなり明らかにされてはいるが、不明の点も多いため薄膜作製に際してどのようにしたら良い薄膜が作れるかという一般的原則はない。したがって経験的に行われているにすぎないが、比較的良い薄膜を得るための条件が多くの人によつて発表されている。

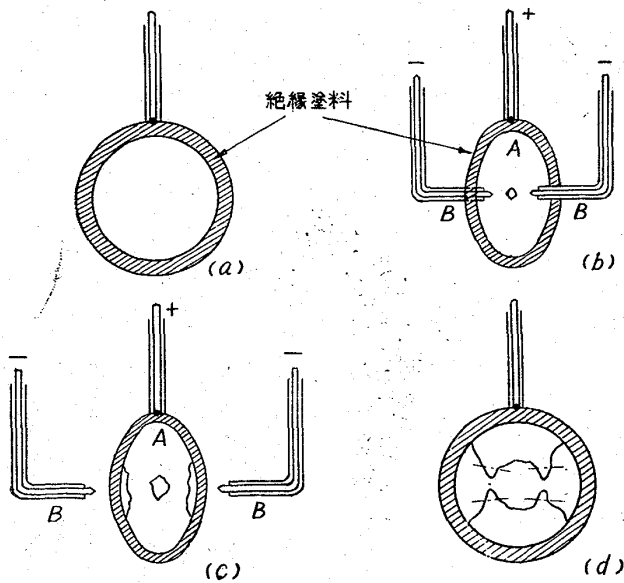
薄膜作製のための電解研磨法の装置に関しても数多く報告されているが、その代表的なものをあげると次のとおりである。

(i) BOLLMANN の尖端陰極孔あけ法²⁾: 電解研磨は凸部を選択的に溶解するから予備薄膜の周辺部をとくに著しく腐食し、板面積が減少して薄膜化を困難にする。それで多くの場合あらかじめ周辺部に絶縁塗料を塗つてそれを避ける。絶縁塗料としては酸に強い有機塗料であれば何でもかまわない。筆者らはポリエスチレンをトリクロールエチレンに溶かした液体を塗布しているが、温度にやや弱い感がある。その点アメリカで使われている macromask または microstop およびイギリスの lacomit が非常によいとのことである。とくに lacomit は接着性においても優れているので、それを試料の片面全体に塗布して他方の面だけを電解腐食して試料表面での薄膜を作る方法として利用されている。このようにして 18-8 ステンレス鋼の破断面を直接観察し^{*}、表面の起伏と内部の転位配列とを同時に検べた研究³⁾がある。

以上のように絶縁塗料を塗布しても、その塗布した境目のところが中央部より早く腐食されるので再びそこに塗料をぬらねばならなくなる。そのようにして薄膜が得られないうちに面積が狭くなつてしまう。このような欠点を少なくするため BOLLMANN は先の尖つた陰極を用いて比較的良い薄膜を作ることに成功した。第4図はその方法の概略図である。厚さ約 0.2mm で径が約 2cm の円板状予備薄板を陽極 (A) とし、それを2つの尖端陰極 (B) ではさんだような位置において表裏両面から電解研磨する。最初陰極を陽極から 2mm 位の位置において試料中央部に孔があくまで電解し ((b) 図)、ついで陰極を 10mm 位にはなして電解する ((c) 図)。その電解がすすむと周辺部にも孔があくようになるが、その孔と中央部の孔が拡がってつながりそうになるか、(d) 図のごとくつながり終つた瞬間に電解を中止するとそのつながりの近くが薄くなつている。その部分を膜が曲がらないように注意しながら切り取つて被検試料とする。

以上は BOLLMANN が最初に 18-8 ステンレス鋼試料を薄膜にした尖端陰極孔あけ法の概略であるが、これと

* このときの研磨は次に述べる枠つけ法で行なつた。



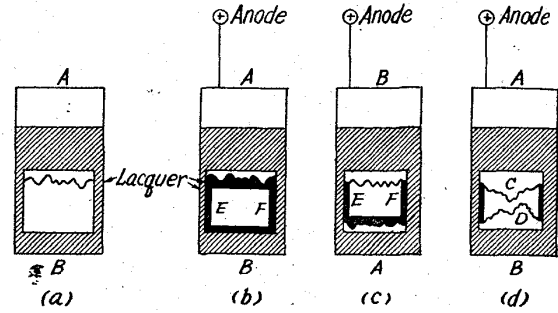
第4図 尖端陰極孔あけ電解法 (BOLLMANNの方法)

全く同じにしなくてもよい。たとえば試料は必ずしも円板である必要はなく、中央部に孔をあける必要もない。孔のかわりに凹みを作っておけば、あとでそこに孔があくのは当然だからである。このほか陽極と陰極の距離、陰極の形などを適当に変えたほうが良い薄膜になる場合もある。このようにこの尖端陰極法は細部についてはいろいろに換えられ改良工夫が試みられている。それらの方法については他の解説書⁹⁾にも書かれているので省略する。

(ii) 枠つけ法 (window method)¹⁰⁾: BOLLMANNの尖端陰極孔あけ法で得られた薄膜はその断面が楔形になる傾向があるが、この枠つけ法ではそれが少ないといわれている。この方法は試料陽極の研磨したい部分の近傍 30mm² 程度を窓枠状に残してその他の部分を絶縁塗料で被覆し、あとは板状陰極を用いる通常の電解研磨法と同じ要領で行うものである。電解液には大別して

- (1) 陽極面に濃液層を生ずる液
- (2) 陽極面で気泡を生ずる液

の二種類があるが、前者は液面に近い部分が、後者は底に近い下部が腐食されやすい。経験的には後者の液にはBOLLMANNの方法が、前者には枠つけ法が適しているといわれている。したがってこの枠つけ法ではまず枠の上部に孔があき、それが下方に拡がっていく(第5図(a))。適当なところで(b)図のごとく塗料を塗りなおした。しばらく電解してから(c)図のごとく上下を逆にして、上の孔と下の孔がつながりそうなところ((d)図)で切りとると所要の薄膜が得られる。上下を逆にする時期を適当にするとかなり広い範囲が均一な厚さになる。

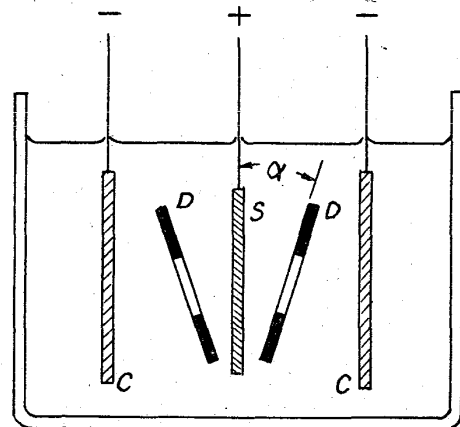


第5図 枠つけ電解法 (NICHOLSONらの方法)

上述したように枠つけ法に適切な電解液は陽極面に濃液層を生ずるようなものである。したがってこの方法では電解が終了したときにいかにして濃液層を除き洗滌するかが薄膜の良否に影響する。液から引上げると直ちにアルコールで充分洗い、アルコールのなかで所要の場所を切り取るというぐあいにして後処理に充分注意する必要がある。

(iii) 有孔隔壁法¹¹⁾: 上記二つの方法では試料の縁がとくに腐食されるのを防ぐために絶縁塗料を塗布した。しかしこの隔壁法ではそれが不必要である。第6図はこの装置の概略図であるが、試料(S)と二枚の陰極板(C)の間に適当な形の孔をあけた二枚の絶縁板(D)を隔壁として挿入して電解を行なうものである。SとDのなす角 α を適当に調節することによって試料にあく孔の位置を調節することができる。したがって希望の所の直接観察をすることもできるとのことである。なおこの方法によると最初の試料厚みが1mm程度でも広範囲にわたって均一な厚みの薄膜にすることができたと報告されている。

以上三つの代表的方法の概略を説明したが、このほかに同種金属の裏打法¹²⁾、簡便な局部電解法¹³⁾、円筒陰極



第6図 有孔隔壁電解法 (長島らの方法)

回転法¹⁴⁾などいろいろあり、そして前にも述べたようにこれらを改良工夫した方法もある。これらの多くの方法のうち特にどの方法が優れているということは一概に言えない。それよりも電解液の選び方に問題があるように思う。

(iv) 電解液の選び方：通常の電解研磨法によつて bulk の金属を電解したとき、鏡面光沢を示さないような電解液は薄膜作製用としても不適當である。したがつてまず bulk の金属についてあらかじめ鏡面光沢になるかどうかを調べることである。その上でこれまでに述べてきたような薄膜作製法としての電解研磨を行なう。かくして得られた薄膜が直接観察用として適當であるかどうかを判定するには、(1) まず肉眼で見て完全に鏡面光沢をもっていること、(2) 500 倍位の光学顕微鏡でみとき観察しようとする孔の辺が滑らかな曲線になつていること、(3) 水などで洗つて引上げるとき、水の表面張力でそこが撓む程度に薄くなつていることなどを調べればよい。このような条件が満たされていれば大抵の場合、検鏡可能な良い薄膜になつている。この判定法は勿論大雑把なものであつて、なかには上の条件が満たされていても不注意のために非常に細かい汚物が点々と一面についていて写真を見苦しくすることもある。たとえば Fe-Si 合金を磷酸とクロム酸の混液で電解した場合などによく遭遇する。しかし温度を十分に注意して 80° 程度に一定に保ち、洗滌をアルコールによつて充分に行えば汚物のない薄膜が得られた。

勿論上のような選び方は研究目的を考慮した上でのことではなければならない。たとえば炭化物の析出挙動を調べたいときは、炭素は相当低い温度でも拡散するから、かなりの低温で電解しなければ bulk 内とは異なつた析出状態を見ていることになる。そのような研究では低温で電解して鏡面光沢になるような電解液を使用しなければならぬ。

第 1 表に鉄鋼試料の薄膜作製に使われる電解液を列記して、それによつて実際に研究された試料の種類をそれぞれの液について掲げておく。

表中の 5 種類がしばしば利用されている電解液であるがそれぞれの液の特徴を簡単に記しておく。

磷酸—クロム酸：多くの場合 60~80°C で電解する。したがつて低温での析出を問題にするときには不適である。しかしこの液はかなり多くの鋼に対して有効なものである。どの液を使用してよいかわからないとき、一応この液で試してみるとよいぐらいに広い範囲にわたつて研磨作用をする。後で述べる過塩素酸系の電解液では試料の周辺がとくに著しく腐食されて丸味をもつたに對

し、この液はその欠点が少ない。精密機器の表面仕上に利用するほどである。

水酢酸—無水クロム酸—水：30°C 以下の液温で研磨ができるという特徴がある。磷酸系の電解液は表面の酸化皮膜が厚いのに對し、この水酢酸系のものは非常に薄い。前にも述べたようにこの液は濃液層を作るので電解後の処理に注意しなければならない。

過塩素酸—水酢酸：上の水酢酸—クロム酸と同様の特徴をもっている。

磷酸—硫酸：だいたいにおいては磷酸—クロム酸と同様な特徴を持つているが、クロム酸を添加したときほどの広い研磨作用はなく、この液が適用される鋼は限られている。

エチルアルコール液：この第一の特徴は 0°C の温度でも電解研磨が可能ということである。アルコールは -70°C までは液態を保つので添加物を適当に選んだら -20°C 程度でも研磨は可能と思われる。Ti および Cu 合金のあるものは -40°C ~ -20°C の温度で電解研磨されているが鉄鋼試料においてもそのような工夫をすべきと考えられる。炭化物の析出の研究にはとくに低温が必要である。

(v) 電解研磨による薄膜の性質：電解研磨によつて得られた薄膜は蒸着膜のように数 mm² 範囲が均一厚みというようなわけにはいかないで、多少なりとも楔形にならざるを得ない。しかし孔の辺から 10~100 μ 範囲を電子線が透過できれば目的は充分に果たし得る。また厚薄の差があつても薄膜の表面には常に酸化皮膜が生じている。われわれが直接観察している金属実物薄膜というのは一般に酸化皮膜によつてサンドウィッチされた状態のものである。これらの皮膜は多くの場合非晶質であり、均一な厚みであつて金属部分の厚みの数分の一以下であるから、像のコントラストにはさほど影響がなく通常の 2~3 万倍程度の観察には妨げにならない。しかし 10 万倍以上で観察したいときには影響が現われてくるであろう。

鉄鋼試料のようにいろいろな相があらわれるようなものでは、相に応じて多少の凹凸はあるものと思わねばならない。極端な場合には異相のところが地金属から抜けてしまつて孔があいている場合がある。しかし实例の項で見られるとわかるように電解を適当にすれば、異相があまり大きくない限り孔にならずまた観察に支障をきたすほどの凹凸にもならない。異相といつても成分が違わないような場合にはほとんど厚みに差を生じない。

鉄鋼のように磁化しやすい試料を検鏡していると、多くの場合試片の周辺しか観察できないことのため著しく

第 1 表 鉄鋼試料の薄膜作製用電解研磨液

電 解 液	金 属	金属の処理または組織	電 解 法	条 件
磷酸 200cc +クロム酸100g	炭 素 鋼	パーライト 上部ベイナイト・下部ベイナイト マルテンサイト 焼戻しマルテンサイト	BOLLMANN 法	70~80°C 12V 2~3A
	Fe-Ni	マルテンサイト	〃	15~20V 2.5A
	高 Mn 鋼	ϵ 相を含むオーステナイト	〃	〃
	Fe-Si	変形双晶を含むフェライト	〃	≈80°C
	17 Cr 鋼	焼鈍組織	隔壁法	12V, 3~5A/cm ²
水酢酸 135cc +クロム酸25g +水 7cc	Fe	すべての熱処理に適	BOLLMANN 法	25~30V 0.1~0.2A/cm ²
			枠つけ法	〃
	炭 素 鋼	マルテンサイト 焼戻しマルテンサイト	BOLLMANN 法	25~30V 0.1~0.2A/cm ²
			枠つけ法	〃
	Fe-Si	すべての処理に可	BOLLMANN 法 の改良	25~30V 0.1~0.2A/cm ²
	ウ ラ ン 鋼	マルテンサイトおよび焼戻しマル テンサイト	BOLLMANN 法	〃
	低 合 金 鋼	焼戻しの初期	枠つけ法	〃
	熔 着 鋼		〃	〃
20% Ni 鋼	マルテンサイトとオーステナイト	BOLLMANN 法	〃	
50%Fe-50%Co		BOLLMANN 法 の改良	〃	
過塩素酸 1 容 +水酢酸 10~20容	Fe	すべての処理に可	枠つけ法	35~45V 0.7A/cm ²
			〃改良法	12V 0.1A/cm ²
	低 炭 素 鋼	マルテンサイトおよび焼戻し初期	〃改良法	
	Fe-55%Cr	加 工	BOLLMANN 法	
Fe-Si	〃	枠つけ法		
磷酸 6 容 +硫酸 4 容	18-8 ステンレス鋼	すべての処理に可	BOLLMANN 法	9V, 1.5A/cm ² , 60°C
			隔壁法	8V, 0.5~1A/cm ² <50°C
			BOLLMANN 法 の改良	9V, 1.5A/cm ²
	Si 鋼		BOLLMANN 法	20→9V 3.5A/cm ²
17-7, 17-4 PH 鋼	マルテンサイト	〃		
エチルアルコール 4 容 +過塩素酸 1 容	Fe-18Cr-12Ni Fe-10Cr-15Ni Fe-5Cr-20Ni ステンレス鋼	マルテンサイト		0°C

磁化された厚い部分が電子線の片側だけあることになつて電子線はその厚い部分の方向に曲げられる。その場合は試料を動かすごとに電子線の中心もそれとともに動い

てしまう。試料を動かすごとに電子線の中心が対物絞りの中心に一致するようにしてやらねばならない。この操作をしないと像はある方向に流れる。

(B) 化学研磨法: この方法そのものは電解研磨と同様に以前から金属光沢を得るための表面処理法として用いられてきた。電解研磨では液種, 温度, 電流, 電圧ならびに極の形状など研磨作用を支配する因子が多いのに反し, 化学研磨では液種と温度だけである。それだけに化学研磨においては調節が困難である。また予備薄板の厚さを相当薄くしておかないと, 研磨中に厚薄の差が著しくなり良い結果が得られにくいという欠点もある。そのため化学研磨によつて薄膜を作製した例は電解研磨による場合に比較すると非常に少ない。その少ない報告の一つ¹⁵⁾に純鉄に関するものがある。その場合の液は過酸化水素水85%, 弗化水素酸5%, 水10%の溶液で, 0.4 mmの予備薄板からでも薄膜にできたとのことである。

化学研磨法はこれだけで電子顕微鏡にかけられる薄膜とするのではなく予備薄板の減厚用として利用したほうがむしろよいように思う。硝酸40%, 弗化水素酸10%の水溶液中で1 mm厚みの炭素鋼(マルテンサイト組織, 焼戻しマルテンサイトのもの)を化学研磨するとわずかに2 minで0.1 mm厚みまで減厚できたという報告¹⁶⁾がある。しかもそのときの表面は凹凸を生ずることもしないに行うことができたということであるから減厚法として有効である。

化学研磨面は電解研磨面に比して一般には耐食性が劣っているが, これは表面酸化皮膜の薄いことによると考えられている。酸化皮膜が薄いという点では電解研磨法に勝っているが, 上に述べたように調節が困難なことならびに一般には最初の予備薄板を極度に薄くしておかねばならないことから利用度は少ない。

(C) イオン衝撃法¹⁷⁾: これは空気ならびにアルゴンなどのイオンを数1000 Vに加速して試料に衝突させ表面にある原子を飛散させる方法で, 付着物のない清浄な金属表面が得られるという特徴をもっている。最初は電解研磨法によつて作製した薄膜の表面から電解生成物を除いたり, 厚さのむらを少なくしようとする目的に, この方法が利用されていた。その後予備薄板から直接に薄膜試料を得る方法としても利用できるのではないかと研究が進められた。その結果予備薄板が厚いと長時間の衝撃を要するばかりでなく, 腐食速度が結晶粒ごとに異なるためある特定の粒子のところが先に穿孔して膜を變形せしめ格子に乱れの生ずることがわかった。またイオンの衝撃によつて格子欠陥を生ずる可能性もあることがわかり, かなりの厚さの予備薄板を薄膜にするという目的には適当でない。数千Å程度の予備薄板については比較的良い結果が得られたとのことであるが鉄鋼試料について実際に薄膜化した例は見ない。

前述したようにイオン衝撃による表面が清浄であるということは捨て難い特徴であるから, 最初の頃の目的のように電解または化学研磨で薄膜としたのち腐食生成物を除いたり, 厚薄の差を少なくして電子線の透過面積を拡げたりまたは酸化皮膜除去とか電顕観察中のコンタミネーション除去の手段として発展させるとよい。

III. 電顕像解釈の基礎

良い薄膜試料を作りそれを直接観察しても, 蛍光板あるいは写真に現われた像を正しく解釈できなければ, 直接観察法の効能はまつたくなってしまう。写真1はステンレス鋼を常温で数%引張つたときの電顕像である。Dと示した点列からなる線は転位であり, S. F.と印した縞は試料面に対して傾いた一枚の積層不整のところに現われた干渉縞であり, E. C.と印した幅のある黒い帯は消衰縞と呼ばれているものの1本である。このような黒白のコントラストが形成される原理ならびに転位, 積層不整がなぜそれぞれ点列になつたり縞になつたりするのかについて説明していくことにしよう。これらの詳しい説明は他の解説書¹⁸⁾を参考して頂くことにして, ここではこれから直接観察を始めようとする方が是非知っておかねばならないことを簡単に説明するに止める。

1. 電顕像の明暗(コントラスト)

電顕の対物レンズにはその球面収差を少なくするための絞り(通常約 $20\mu\phi$)が取り付けられている。そのため試料内の原子によつていろいろなる方向に散乱された電子線のうち絞りの中に入る小散乱角の電子線と散乱されずに透過してきた電子線だけによつて像が形成される。絞りの外側の方向に散乱された電子線は絞りにさえぎられて像の形成にはあずからない。すなわち外側に散乱された分だけ電子線の強度は弱くなつている。このようにして入射線以外の方向に, より多く散乱する部分はより暗く, より少なく散乱する部分はより明るく見える

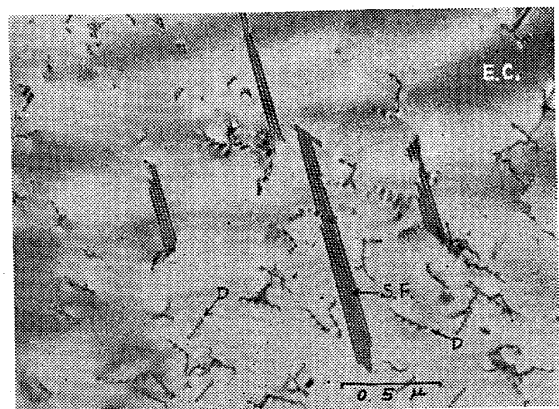
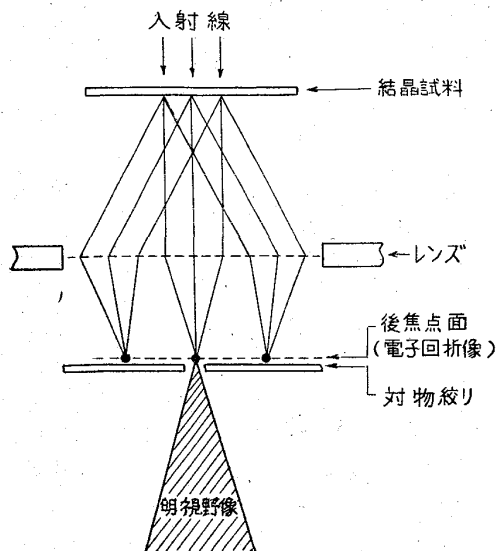


写真1 304型ステンレス鋼を加工(3%引張・室温)したときに現われた転位(D), 積層不整(S.F)

という具合にして像のコントラストは作られている。非晶質の場合はこの原理が素朴な形できき、厚い部分や重い原子のある部分は散乱が多いから暗く見え、薄い部分や軽い原子のある部分は散乱が少ないから明るく見える。

通常の金属材料のごとく原子が規則的に配列している結晶においては、散乱された電子線がたがいに干渉しあうため上記非晶質試料のときとは異なつて特殊な方向にのみ散乱強度をもち、いわゆる Bragg 反射をおこす。この場合はこの Bragg 反射線が絞りによつてさえぎられ、それだけ透過線の強度が減少するためにコントラストが形成される。しかし次の項でも述べるように Bragg 反射線の強度が試料の厚みならびに反射条件によつて著しく異なり、ときには強度が零になることもあるので非晶質のときのように簡単ではない。

Bragg 反射にもとづいて形成されるコントラストを一般に回折コントラストとよんでいるが念のために光学系を図示して説明しておこう。第7図において試料に入射した電子線は Bragg 反射をおこして特有の方向に進み、それが対物レンズによつて収斂されて下に電子回折像を形成する。回折像のでているこの位置を後焦点面とよんでいるが、通常この近傍に絞りが取付けられている。そこで Bragg 反射をうけなかつた透過電子線だけを絞りに入れて結像させた明視野像のコントラストは Bragg 回折線が絞りによつてさえぎられて像の形成にあずからないことによつて生ずる。したがつて Bragg 条件を満足して回折強度がより強い部分はより暗く見えることになる。なお絞りを移動して透過波以外の回折斑点だけによつても結像させることができる。この結像法を暗視野法

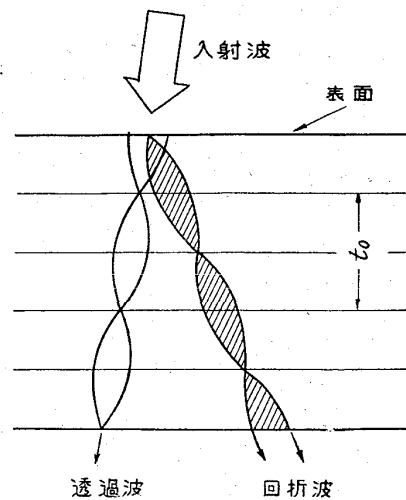


第7図 電頭像の結像原理図

といつているが、明視野像とは逆のコントラストになつてゐる*。

2. 結晶内の電子線の挙動²⁰⁾

Bragg 回折線の強度が結晶のおかれた状態によつて著しく異なることを説明するために、入射電子線が Bragg 反射をうけて結晶をでていくまでの電子の挙動について述べておこう。ここでは結晶内に入射した電子は規則正しくならんだ原子列によつて散乱されている場合とする。その場合でも電子線のエネルギーが失われないう弾性散乱とその一部を失う非弾性散乱とがある。後者の散乱が電頭像に影響を与えるのは試料厚みがかなり大きい場合であり、通常はあまり問題とならないので省略する。前者の弾性散乱をうけた電子線は互に干渉しあつていわゆる Bragg 回折線の方角でのみ強度をもつ。その強度は、第8図に示したように、結晶の内部に入りにしたがつて強くなり(図に書入れた電子線の幅は強度を表わす)、ある深さ ($t_0/2$) のところで最大になる。このときは入射線方向に進む透過波の強度が最小になつてゐる。すなわちこの $t_0/2$ の深さのところでは入射波の大部分が回折されている。さらに内部に入るとその回折波が再び回折されて入射線の方角にもどり始める(電子線の動力学的効果)ため、回折波の強度が減少し始め、透過波の強度が増加し始める。かくして t_0 の深さのところでは透過波の強度が最大で回折波の強度が最小になつて入射表面での状態とほぼ同じになる。このように結晶内で散乱され干渉しあつた透過波と回折波はいずれも深さとともに交互に強くなつたり弱くなつたりして喰りを



第8図 結晶内の透過波と回折波のうなり

* 試料が厚くなつて異状透過現象 (BORRMANN 効果)¹⁹⁾をおこしているときには逆にならない。

生ずる。このように喰りを生ずるのは透過波も回折波も波長と進行方向とがわずかに異なる2つの平面波からなつていて、その2つが干渉しあう結果とみることもできる。この喰りの現象を電子線の「振子の解」(Pendellösung) といひ周期 t_0 を消衰距離 (extinction distance) とよんでいる。なおこの t_0 は電子線の加速電圧、結晶の種類、Bragg 反射面の指数に関係している。

試料の厚みが t_0 の整数倍であれば、Bragg 条件が満たされている場合でも試料をでるときの回折波の強度はほとんど零になつている。したがつて回折波を生じなかつたとほぼ同じ効果になつて明視野電顕像には暗いコントラストを生じない。 t_0 はまた Bragg 条件からずれるにしたがつて小さくなるからある一定厚みの試料であつても Bragg 条件の満たし具合ならびに反射面の種類によつて回折線の強度は異なる。すなわち電顕像のコントラストはいろいろに変化する。なお参考のために体心立方晶の純鉄の t_0 (Bragg 条件を丁度満しているときの) を加速電圧 100kV について第2表に示しておく*。

第2表 純鉄の消衰距離 t_0 (電圧 100kV)

{hkl}	t_0
{110}	272 Å
{200}	402
{211}	505
{220}	620
{310}	728
{222}	844

3. 組織そのものとは関係のない干渉模様

回折線の強度が Bragg 条件は勿論のこと厚みの差によつても異なることはすでに述べたとおりである。したがつて同じ結晶粒のなかでも曲がりなどのために場所によつて Bragg 条件が異なつていたり、同じ Bragg 条件下にあつても試料厚みが異なつていたりすると、それらの間にはコントラストがつく。このように結晶性試料の電顕像には組織と直接関係のない模様がよく現われる。

(a) 等厚干渉縞 (Equi-thickness fringes)¹⁾: この模様そのものは直接組織に関係はしていないが、この模様が現われる位置は結晶粒界などのように組織に関係のある場所である。写真2²⁾は18-8ステンレス鋼の双晶境界に現われた等厚干渉縞である。このような模様の現われる理由について説明しよう。第9図のごとく異なつた結晶方位をもつた2つの結晶粒A, Bがあつて、その境界がGG'入射線に対して傾いているとしよう。そして

* 求め方は文献 9) の G. THOMAS による著書の p. 69 を参照。

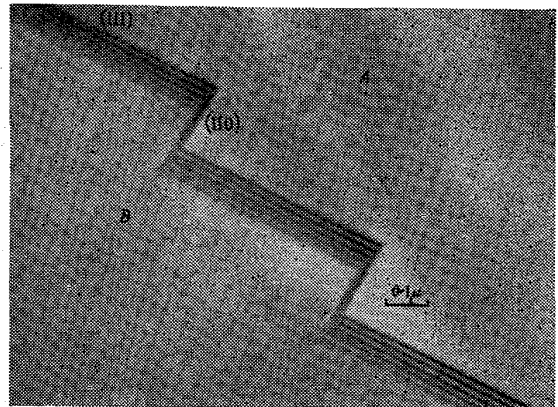
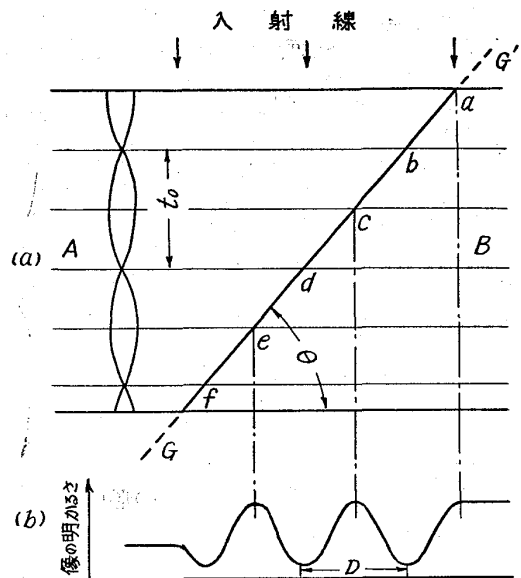


写真2 18-8 ステンレス鋼の双晶境界に現われた等厚干渉縞(HIRSCHらによる)



第9図 結晶粒界縞の説明図

結晶Aのなかのある網平面が Bragg 条件を満たし、結晶Bではその条件を満たしていないとしよう。この場合Bに入射した電子線は回折されずにそのまま結晶下面に出てくるが、A結晶に入射した電子線は回折をうける。そしてA結晶内で透過波ならびに回折波が深さに応じて強弱の喰りを生じていることは前にも述べたとおりである。透過波の強弱を粒界 GG' の上で考えれば a, c, e の深さでは最も強く、b, d, f の深さでは最も弱くなつている。これら透過線の強度はB結晶を通過することによつては影響されないから、GG' 上での強弱図形がそのまま結晶下面にまで出てきて電顕像で第9図(b)のようなコントラストになる。このようにして結晶粒界などには写真2のごとき縞模様が現われる。縞の一本に沿つて結晶表面からの深さが一定であるため等厚干渉縞とよばれている。

A結晶粒全体の厚さがcまたはeの深さになつている。

と粒全体が明るく見え (写真10のA結晶粒のごとく), b, d または f の深さになっていると暗く見えるというぐあいに, Bragg 条件を満足していても必ずしも暗くはならない. とところで上の説明からもわかるように結晶内で喰っている数は粒界に現われた縞の数に一致する. このことから試料の厚みを推定することができる. また喰りの周期 t_0 は干渉縞の間隔 D と一定の関係にある. すなわち粒界 GG' と試料面のなす角を θ とすると

$$\tan \theta = t_0/D$$

の関係にある. Bragg 反射を起こしている面がわかれば, それに対応する t_0 を用いて θ を求めることもできる. もつとも Bragg 条件からずれると t_0 は変化するので, このような計算をするときにはほぼ Bragg 条件が満たされていることを確かめておく必要がある.

(b) 等傾角干渉縞 (Equi-inclination fringes または bend contour)¹⁾: 写真3はFe-3%Si薄膜の電顕像である. 丁度地図の等高線のように見えている多くの黒い線が, ここで説明しようとする等傾角干渉縞である. 大方の読者はこれなら始終見ていると思われたであろうが線の太さならびに黒さにおいては多少の違いはあつても結晶の薄膜試料の電顕像には必ずといってよいほどしばしば現われる.

第10図のように彎曲した結晶試料に電子線が入射する場合, A, B部のある網平面だけが Bragg 条件を満足

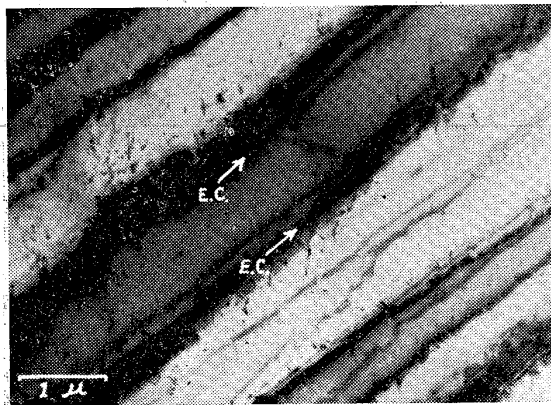
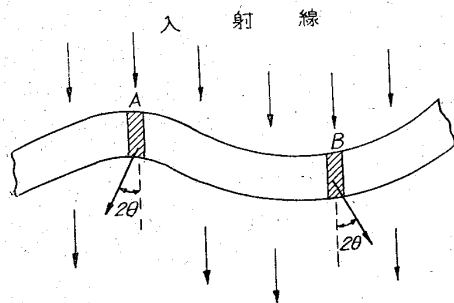


写真3 Fe-3% Si 合金における等傾角干渉縞



第10図 等傾角干渉縞の説明図

した傾きにあるとしよう. Bragg 条件を満足していない他の部分に入射した電子線はそのまま透過して対物絞りに入るが, A, B部分に入射した電子線は回折されて絞りにさえぎられるためこの部分は暗くなる. このA, B部分のように Bragg 条件を満足している部分の軌跡が第12図の黒い線に対応している. すなわちこの黒い線に沿った部分ではある網平面の入射線に対する傾き角が一定であるので等傾角干渉縞とよぶ. もつともA, B部の厚みが Bragg 反射を起こしている網平面に関する消衰距離の整数倍のときにはたとえ Bragg 条件にあつても干渉縞を生じないことは前述したとおりである.

以上のように等傾角干渉縞は結晶試料と入射線との傾きぐあいによつて現われるものであるから, コンデンサーレンズの電流値を変えて入射条件を変えたり, 試料を傾斜させるなどして試料と入射線との関係を変化させると縞の位置が変化する. とくに網平面の入射線に対する傾きぐあいが連続的に変わつていくような彎曲試料では縞があたかも連続的に移動しているかのように観察される. このような干渉縞は組織に直接関係のある模様ではなく, 単なる回折コントラストにもとづく現象にすぎない. したがつて電顕像のなかに現われた黒い線が組織に直接関係のあるものかまたは等傾角干渉縞のような単なる回折現象によるものかを区別したいときは, それが試料の傾斜などによつて移動するかしらないかを検べることによつて一応の判定ができる.

(c) モワレ模様 (moiré pattern)²⁾: 写真4は炭素鋼のパーライト組織の電顕写真であるが, セメント部に矢印で示したごときいろいろなる方向の縞模様が現われている. このような模様はこれから説明しようとする結晶モワレによるものである. これまで説明してきた等厚ならびに等傾角干渉縞は透過波だけで結像させたときの干渉模様であつたのに対し, モワレは重なつてい

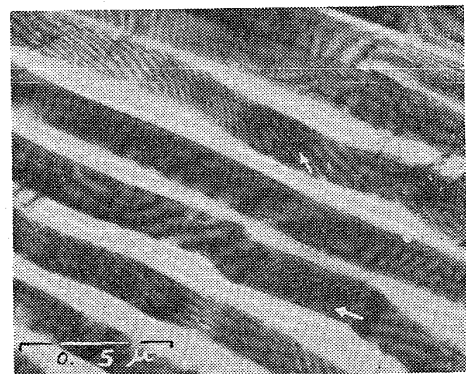
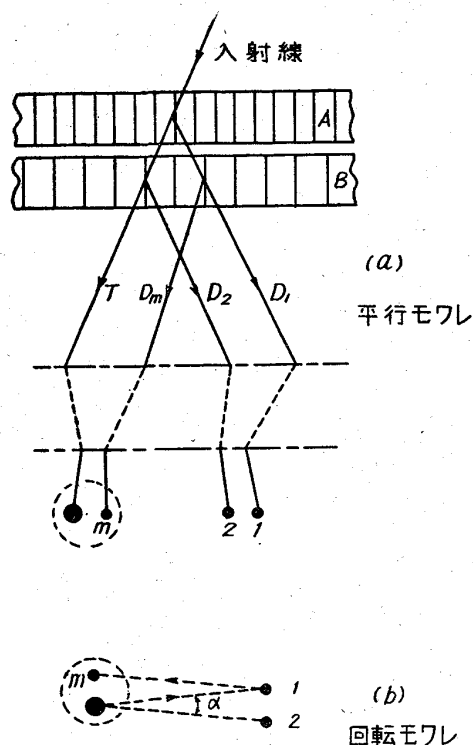


写真4 パーライト内のセメント部に現われたモワレ模様



第11図 結晶モワレ模様の説明図

る2つの結晶を通り抜けてきた透過波と二重回折波の2つによつて結像させたときの干涉模様である。

モワレには大別して平行モワレと廻転モワレとがある。前者は重なっている2つの結晶の Bragg 条件を共に満足しているそれぞれの網平面がたがいに平行で面間隔がわずかに異なっているときに現われる。後者はそれらの網平面の面間隔は同じであるが、たがいにわずかに回転しているときに現われる。まず平行モワレの原理を図解的に説明しておこう。第11図(a)において重なっている2つの結晶AおよびBが単独に縦縞で示したごとき網平面によつて Bragg 回折をしているとする。(結晶の部分回折像に対して著しく拡大して書いてある。)網平面はたがいにほとんど平行でかつ面間隔がわずかに異ならないから、これらによる反射の斑点は入射点に対して同じ側にしかも図の1, 2のように非常に接近して現われる。しかしそのように一回だけの回折ではなく、A結晶によつて一度回折した(D₁)が再びB結晶の2の斑点に対応する網平面で反対側(D_mの方向)に回折されたとするとmの位置にも回折斑点が現われる。このような2つの面による反射を二重回折(double diffraction)とよんでいるが、この二重回折によつて新たに生じた回折線D_mは透過線Tに近い方向に進むはずである。それは透過波Tとともに絞り(点線の丸)を通りぬけてたがいに干涉して、反射した網平面に平行な縞模様を現わす。その縞の間隔をd_mとすれば、 $\lambda = 2d_1 \sin \theta_1$, $\lambda =$

$2d_2 \sin \theta_2$, $\lambda = 2d_m \sin (\theta_1 - \theta_2)$ より、 θ_1 および θ_2 は小さいので簡単に

$$1/d_m \approx 1/d_1 - 1/d_2$$

なる関係が得られる。したがつて絞りを極端に小さくして回折波D_mをさえぎり透過波のみを通過させるとモワレ模様は現われない。

図(b)は回転モワレが現われるときの、2つの結晶による回折波の関係を示したものであるが、上と同様にして説明することができる。この場合の干涉縞は2つの反射面にほぼ垂直で、縞の間隔d_mは

$$d_m = d/\alpha \quad (\alpha : \text{回転角})$$

で表わされる。重なっている2つの結晶は密着していてもまたわずかに間隔があつてもよい。第11図のセメントイト部に現われた縞模様のモワレは試料面に対して傾いている薄いセメントイト板の上下にあるフェライト結晶がたがいに方位をわずかに異にしているために現われたものと考えられている。

4. 転位および積層不整の電顕像

前項では完全結晶の電顕像に現われる干涉模様について説明してきたが、ここでは格子欠陥、とくに転位および積層不整の電顕像がどのように現われるかについて概略を説明しよう。

(a) 転位線: 写真5は18-8ステンレス鋼を常温で3%引張つたときの電顕像であるが、黒い線および点列が転位線の像である。転位があるとその近傍の原子は完全結晶のときの正規の位置からずれている。このようなずれは電子波の位相を変化させるので、試料下面にでてきた透過波ならびに回折波の強度は完全な部分を通りぬけてきたものそれと異なるために転位線のところにコントラストがつく^{23)~25)}。

一例として第12図(a)のように一つの刃状転位が試料面に平行になつて存在している場合について考えよう。

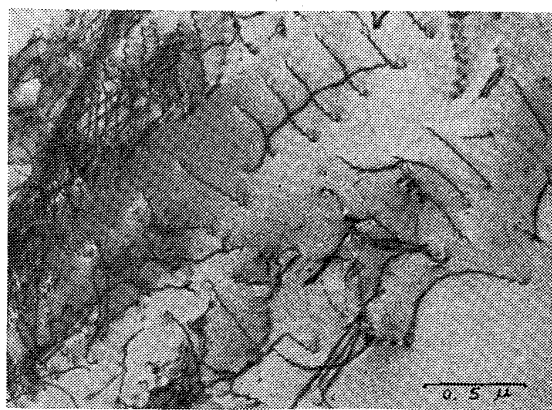
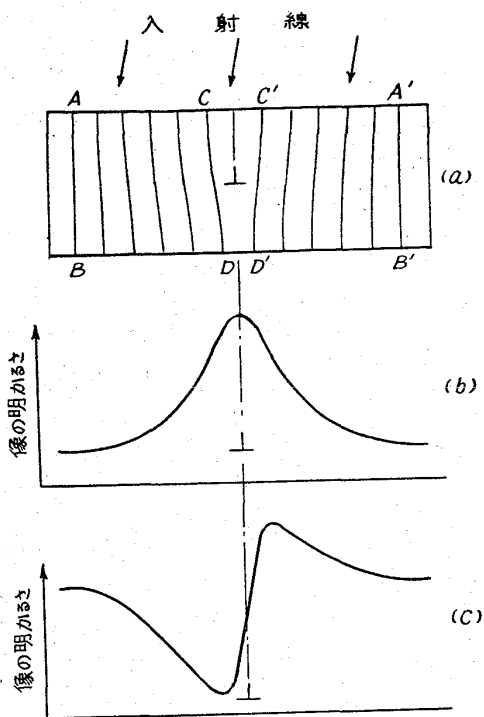


写真5 304型ステンレス鋼を加工(3%引張・室温)したときに現われた転位



第12図 転位線のコントラストの原理図

このような転位があるとその近くの格子面が傾く。その度合は転位に近いほどいちじるしい。したがってこのような格子面による反射条件は転位に近づくにしたがって変化しているはずである。いま簡単のため挿入原子面に平行な格子面で Bragg 反射をしているとしてコントラストの様子を検べてみよう。転位からはなれた AB , $A'B'$ 附近は転位がないときの完全結晶の原子面と同じ状態で Bragg 条件を丁度満足しているとしよう。すると転位に近づくにつれて反射は Bragg 条件から徐々にはずれ出し転位のごく近くで最もずれる。したがって像としては(b)に示したごとく AB , $A'B'$ のところでは最も暗く、転位に近づくにしたがって明るくなり転位のところで明るさ最大である。次に転位によって影響されない AB , $A'B'$ のところでは Bragg 条件からずれているとしよう。このときは転位に近づくにしたがって Bragg 条件を満足し始め CD 面のところで完全に Bragg 条件を満足したとすると転位を越した $C'D'$ 面は逆の傾きになるので急に AB のところ以上に Bragg 条件からはずれる。そして転位を過ぎかるとしたが AB のところでの Bragg 条件に戻り始めて、 $A'B'$ 面のところでまったくもとの状態に戻る。したがってこのときの像は (c) のように AB 面から転位に近づくにしたがって暗くなり CD 面のところで最低になる。そして転位を越えると急に AB のところ以上に明るくなって、また次第に暗くなりはじめ、 $A'B'$ のところでは AB と同じ

明るさに戻る。

図(b)では転位のところが明るく、両側のコントラストが対称になっているのに対し(c)では転位の片側が暗くて反対側がすぐ明るくなっているというぐあいに非対称のコントラストになっている。このように転位の所でのコントラストは Bragg 条件の満たしぐあいによっていろいろに変化する。そして一番明るい位置または暗い位置は、転位そのもののある位置とは限っていない。

ところで Bragg 条件からのずれが同じでもコントラストは試料表面からの深さによっていろいろ異なることは前述したとおりである。したがって(b), (c)の一番暗いところまたは明るいところでも深さによってはその明暗の度合が異なるはずである。(a)図でのように転位線が試料面に平行して何処も同じ深さにあれば、それに沿って同じ明るさまたは暗さになっているから転位線は白または黒の線として観察される。しかし転位線が傾いていれば、消衰距離 t_0 の周期で明るいところと暗いところが繰返される。すなわち転位線に沿って白い点列、または黒い点列が観察されるわけである。

以上の説明からもわかるように転位線の存在がコントラストをもつて観察されるためには、その転位によって格子面の傾きまたは面間隔が変化をうけるような格子面で Bragg 反射をしていなければならない。したがって変化をうけない特殊な格子面、すなわちバーガース・ベクトルをその面内に含んでいるような格子面が Bragg 反射をしているときには転位があつてもコントラストを生ぜず観察に現われない。転位のコントラストが消えるときの Bragg 反射面を知ることによって、逆にバーガース・ベクトルを決定することが可能である。

Al-Cu 合金についてであるがバーガース・ベクトルを求めた事例²³⁾を紹介しておこう。写真6(a)は右肩に挿入したその回折像からもわかるように(020)面が

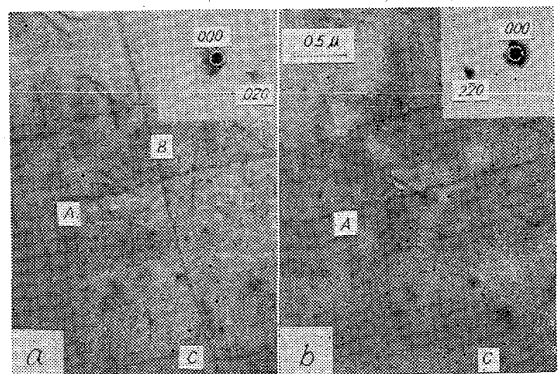


写真6 Cu-Al 合金内の螺旋転位ならびにそのコントラストの試料方位による変化 (HIRSCH らによる)

Bragg 反射をしているときの明視野電顕像である。このなかにはA, B, Cと3つの方向に長い螺旋転位が見える。しかるに試料を傾斜した(b)の(220)面がBragg 反射をしているときの像にはA, Cの方向の転位だけが見えてBの方向のものは消えている。したがって消えたB方向の転位のバーガス・ベクトルは(220)面に含まれていなければならないから[110]であることがわかる。

(b) 積層不整: 写真7は高マンガン鋼を加工したときの電顕像であるが, S, F. で示した縞は試料面に対して傾いている一枚の積層不整があるために現われた干渉模様である。積層不整のところのこのような干渉縞は結晶粒界などでの等厚干渉縞と同様に電子線の喰り現象によるとして次のように説明される。

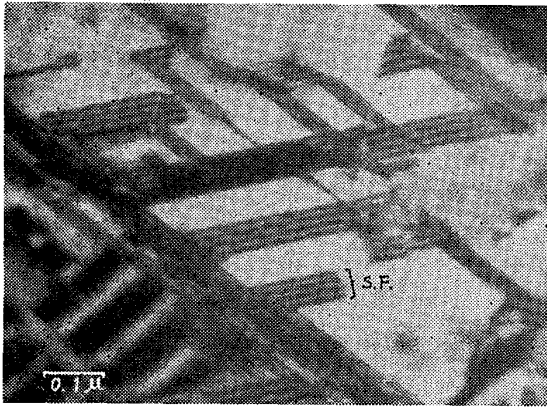
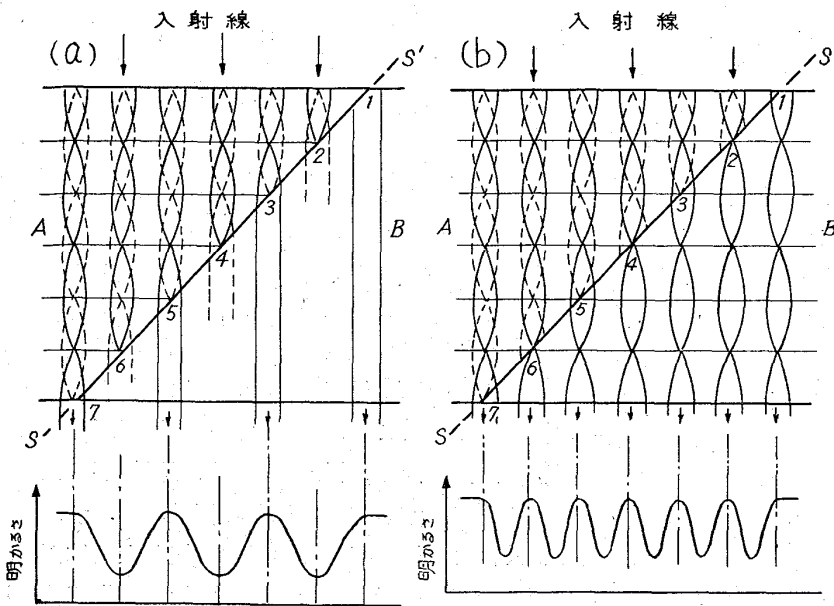


写真7 高マンガン鋼を槌打加工したときに現われた積層不整縞



(a) 結晶粒界(SS')による縞が現われる場合 (b) 積層不整(SS')による縞が現われる場合

第13図 結晶粒界縞と積層不整縞の比較

第13図(b)のように一枚の積層不整 SS' が試料面に対して傾いているとしよう。この不整面をはさんでいる2つの結晶AおよびBの結晶方位はまったく同じであるからA結晶が Bragg 条件を満足していれば B 結晶も Bragg条件を満足している。まずA結晶を出てきた透過波および回折波がB結晶に入るときの手動から説明しよう。等厚干渉縞のときにも述べたように不整面 SS' の上の1, 3, 5, 7 のところではA結晶を出てくる透過波の強度が最大であり, 回折波の強度は最小である(図における実線の波は透過波の点線の波は回折波の強度を表わしている)。すなわちこの場所ではほとんど透過波だけがB結晶に入っている。また2, 4, 6のところでは透過波の強度が最小で回折波の強度が最大である。すなわちこの場所ではほとんど回折波だけがB結晶に入っている。そしてこれらの場所の中間のところでは透過波の一部と回折波の一部と一緒にB結晶に入っている。ここでもしB結晶が Bragg 条件を満足していないとすると SS' 面上でのこれらの強度分布がそのままB結晶の下面にまで出てくるので透過波だけで結像させている明視野像には1, 3, 5, 7のところに対応して一番明るく, そして2, 4, 6に対応して一番暗く見えるため, (a) 図の下に示したようないわゆる等厚干渉縞が観察されるであろう。

しかし(b)の場合はB結晶もBragg条件を満足しているからA結晶を出てきたこれらの透過波および回折波はB結晶に入ってから再び Bragg 回折を受けねばならない。したがってB結晶をそのまま通することはできずA結晶内におけると同様に喰りながら進まねばならない。その結果はどうなるであろうか。たとえば1, 3, 5, 7を通過したものはB結晶に最初の入射波が入る場合とほとんど同じになるので, B結晶を出るとき強度は SS' に積層不整がなかったときと同じになる。これに反して2, 4, 6を通過したものは, ほとんどA結晶における反射波だけがB結晶に入っている。それがB結晶のなかで再び反射されて, 入射線方向にも進み明視野像に入る。かくして明視野像では2, 4, 6を通過したのも1, 3, 5, 7を通過したのと同じ強度になる。このように $t_0/2$ の倍数の深さのところを通過した透過波方向の強度は積層不整がなかったときと同様になる。しかし両方の波が一

緒にB結晶に入ったような1~2, 2~3, ……などの中間では積層不整のあることが強度にも影響して*, 結局(b)図の下に示したとき干渉縞になり, その縞数はSS'が単に境界であった場合の2倍になる.

IV. 回折像の意味と組織の結晶学的解析法

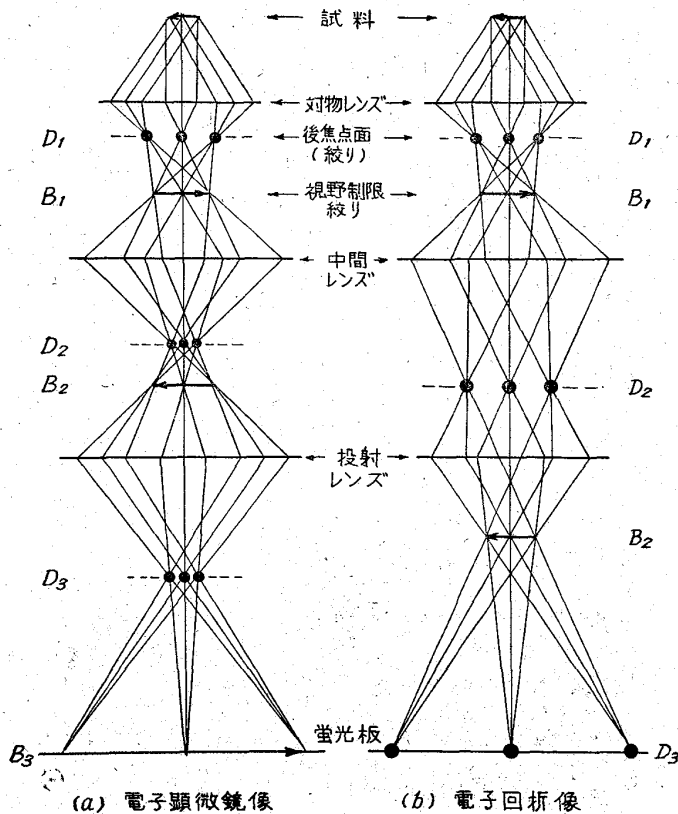
前章においては干渉模様ならびに格子欠陥の像の基礎的解釈について述べたが, ここでは回折像そのものの解釈と熱処理, 加工などによつて現われる析出物, 加工生成物などの構造決定法および晶癖面決定などの結晶学的解析法について説明する.

1. 電顕像と回折像の関係

組織を結晶学的に解析するには, まず試料の結晶方位を回折像から求めねばならないが, その前に一応電顕像と回折像の関係について考えておかねばならないことがある. 電顕像のコントラストの項でも説明したように対物レンズの後焦点面上には電子回折像が結像されている. このことをいいかえると試料下面で二次元的に分布している透過波ならび回折波をそれぞれ一点に収斂したものが回折像における透過斑点ならびに回折斑点である. このようにして試料下面の強度分布をみている電顕像と回折像とは表裏一体の関係にある.

試料下面の電顕像観察から後焦点面上の回折像観察に変えるための実察の操作は, 中間レンズの電流するわち焦点距離を変えることによつて行なわれている. この操作の光学系をつぎに説明しよう. 第14図 (a) は電顕像, (b) は回折像が蛍光板上に得られるときの光学系である. 電顕像については, 対物レンズによる像 (B_1) を中間レンズによつて拡大して像 (B_2) を得, さらに投射レンズで拡大することによつて蛍光板上に電顕像 B_3 として得られる. 次に回折像については, 中間レンズの電流を変えて焦点距離を長くし 1:1 に近い倍率にして像 B_2 の位置に後焦点面上の回折像 (D_1) の像 (D_2) が結ばれるようにし, つぎにそれを投射レンズで拡大することによつて蛍光板上に回折像が得られる. なお (a) 図は透過波ならび回折波が共に電顕像に寄与しているように書かれているが, 通常の明視野像は後焦点面上の回折像 (D_1) の真中の透過波だけによつて観察していることに注意されたい.

(a) 制限視野回折法: 電顕像と回折像は上述したごとく表裏一体の関係にあるが, さらに視野のなかの狭い一部分だけの結晶学的情報, すなわちその一部分だけ



第14図 電顕像と回折像の光学系

の回折像を得たいときにはこの制限視野法によつて行われる. それは対物レンズによる像 B_1 の位置に視野制限絞りを入れて, 電顕像のなかの希望の部分だけを制限する方法である. この場合対物レンズの倍率が m_0 であれば B_1 の位置に絞りを入れたことによつて $1/m_0$ に縮小された絞りが試料位置におかれたと同等になる. このような視野絞りを移動させることによつて, 試料のなかの任意の部分 (μ 程度) の回折像が得られる.

三段系のレンズをもつ電顕ではレンズの歪収差を少なくするために投射レンズの焦点距離を固定してある. したがつて投射レンズの物面の位置がきまつている. そのため対物レンズによる像 B_1 を視野制限絞りの位置に結像させると顕微鏡としての倍率は定まつてしまう. このように倍率が固定された状態でのみ, 制限視野とその回折像はほとんど正確に対応している. 他の状態で使つて B_1 が視野絞りのところになければ制限視野以外のところの回折像が入つたり, 視野のなかの回折像がさえぎられたりするので, 充分注意を払う必要がある. すなわち対物レンズによる像が正しく視野制限絞りに結ぶためには中間レンズと投射レンズによつて絞りの像が蛍光板上で正しいピントで得られるように調整し, その後で対物レンズを加減して試料の像のピントを合わせるようにする.

* この影響についての厳密な計算は動力的回折理論によらねばならない²⁶⁾.

(b) 像の回転: 顕微鏡像から回折像に切り変えるには中間レンズの電流を加減して焦点距離を変えねばならないことは前述したとおりであるが、これによつて像が回転するので電顕像と回折像の方位をそのまま対応させることはできない。中間レンズの変化にもとづくこの回転角をあらかじめ測定しておいて、その分だけもとに戻し補正したうえで対応させなければならない。回転角がわからなければ回折像をとつても(回折像がデバイ・シェラー像で方向が問題にされないときは別として)意味がなくなるから回転角は必ず測定しておかねばならない。

写真8は視野制限絞りを矩形にしたとき中間レンズの加減によつてその像が回転しながら小さくなつてのを示している。このような一連の写真から中間レンズの電流変化に対する像の回転角が測られる。また外形の結晶方位がわかつた標準試料についてその電顕像と回折像を対応させて直接求める方法もある。写真9⁹⁾は標準試料として酸化モリブデンを用いたときのその電顕像と回折像を同一乾板に撮影したときのものである。酸化モリブデンの長軸方向はわかつていてから回折像と比較して7°だけ回転(ドイツの電顕について)していることがわかつた。酸化モリブデンはモリブデン粉末を燃やしたときの煙をコロジオン膜にかけてやれば容易に得られる。

2. Bragg 反射の条件と逆格子²⁰⁾

回折像には Bragg 条件を満足している網平面对応する斑点だけが現われていることは勿論であるが、試料方位がどのようなときにどの網平面が Bragg 条件を満たすかを知るための最も直観的な方法を説明しよう。この方法は逆格子を用いるもので Ewald の方法といわれている。

逆格子はその各格子点が実際の結晶内のおのおのの網平面对応するように考えられた補助空間にえがいた格子である。すなわち逆格子空間の座標 h, k, l は実際の結晶の (h, k, l) 面に対応させるのであるが、原点より逆格子点への方向は (hkl) 面に垂直な方向にあつて、原点からの距離は (hkl) 面の面間隔の逆数に比例するようにとる。Bragg 回折線の強度が零になら

ないような網平面だけについて逆格子の基本格子を作ると面心立方晶、体心立方晶ならびに稠密六方晶はそれぞれ第15図(a), (b)ならびに(c)のようにそれぞれ体心立方格子, 面心立方格子ならびに六方晶格子となる。全体の逆格子はこれらの基本格子を単位として積み重ねたものと考えればよい。なお(c)図において逆格子点のところに書いた丸の大きさが異なつてゐるのはそれらの構

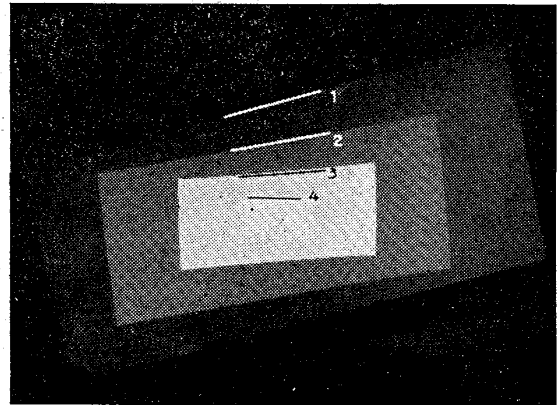


写真8 中間レンズの電流変化にともなう像の回転

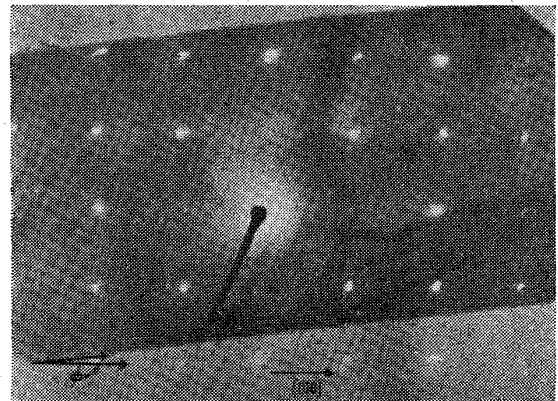
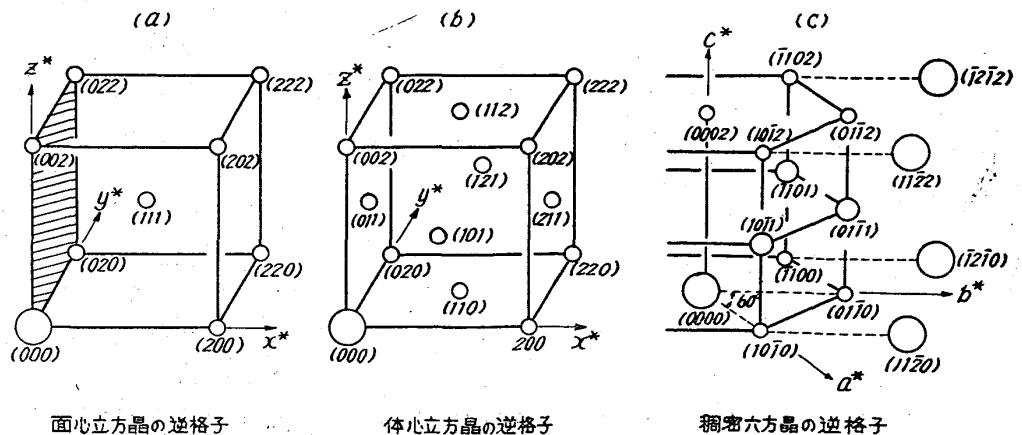


写真9 電顕像から回折像に切り変えるときの像の回転 (THOMAS による)



第15図 逆格子の基本格子

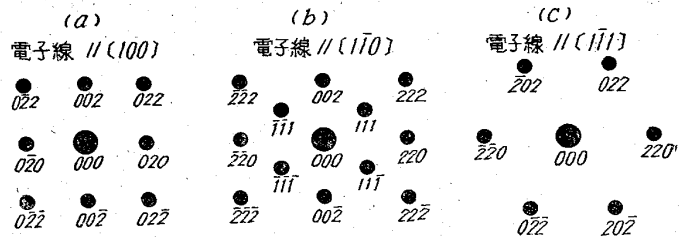
造因子, すなわち回折強度が異なることを示したものである。稠密六方晶格子では三種類の構造因子があり, 一方面心立方晶および体心立方晶は一種類だけである。

ところでこのような逆格子をその原点を通る入射電子線に垂直な平面(厳密には球面である。これを Ewald の反射球とよんでいるが電子線のように波長の短かいときには球の半径が大きいので近似的に平面と見なせる)で切断したとき, その面上にのっている逆格子点に対応する網平面が Bragg 反射をおこす。したがってその面上の逆格子点そのまま回折像における斑点として現われる。たとえば面心立方晶において電子線が [100] 方向に入射すれば, 第15図 (a) の斜線をした面上の逆格子点と同折斑点として現われるので第16図 (a) のような回折像が得られる。(b), (c) はそれぞれ $[1\bar{1}0]$ 方向および $[1\bar{1}1]$ 方向に入射したときの回折図形である。第17, 18図はそれぞれ体心立方晶および稠密六方晶のときの同様な図形である。このように結晶構造ならびに電子線の入射方向によつて回折図形が異なるから, 逆に回折像を解析することによつて結晶構造ならびに入射方向, したがって試料面を決定することができる。

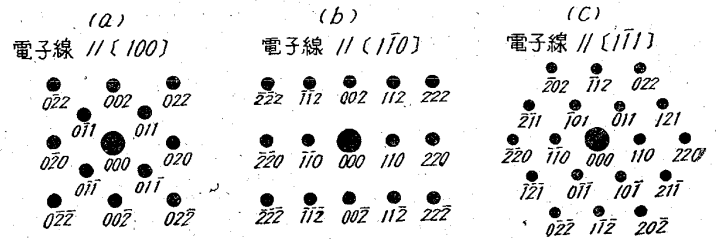
3. 回折斑点の形状と結晶の状態

上の説明においては Ewald 球を平面と見なしたが厳密には球でなければならない。したがって一平面上の逆格子点と同時に正確に Ewald 球にのることはまれである。したがって第 16, 17, 18 図のような網目状の回折図形(このような網目像を N-pattern といっている)が現われることはないはずであるが, 実際にはしばしば観察される。これは入射電子線ビームに拡がりがあるためでもあるが, 逆格子点が高密に点でなく, 拡がりをもっていることによる。このように逆格子点がしばしば拡がっていたり伸びていたりする原因について簡単に説明しておこう。

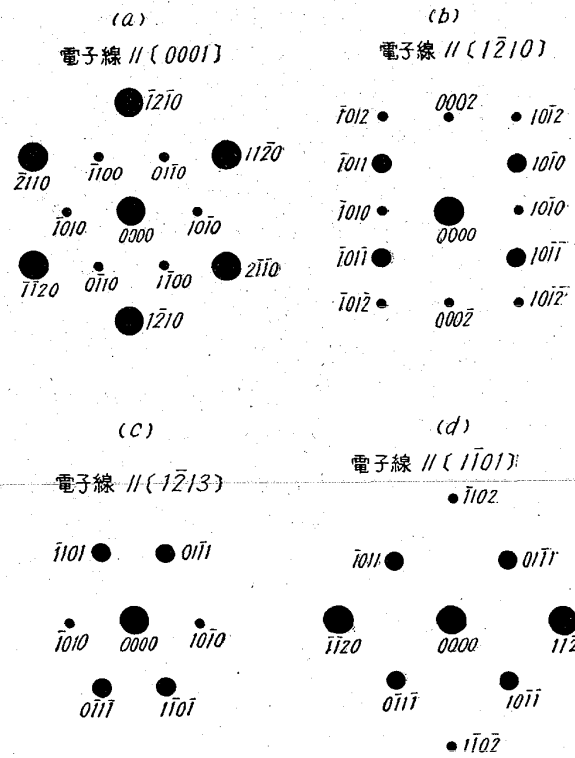
(a) 結晶の大きさ: 回折にあずかっている結晶が無限に大きいときに逆格子点を大きさのない点とみることができ, そこでのみ回折強度をもち得る。しかし結晶が小さくなつて単位格子をわずかしか含まないようなときは逆格子点のまわりにも回折強度をもつようになり逆格子点は拡がったようになる(第19図(a))。結晶が一方にだけ非常に薄い板ならばそれに直角な方向に拡がって逆格子点は棒状になる((b)図)。結晶が非常に細い棒状のものなら逆格子点は棒の軸に直角な平板となる。薄い板の場合, その板面に垂直に電子線が入射していれば逆格子点の伸びは電子線に平行であるから Ewald 球が球面であつても第20図(a)のように多くの逆格子点を同時に切ることができる。かくして網目状の回折図形が現われ



第16図 面心立方格子の回折像



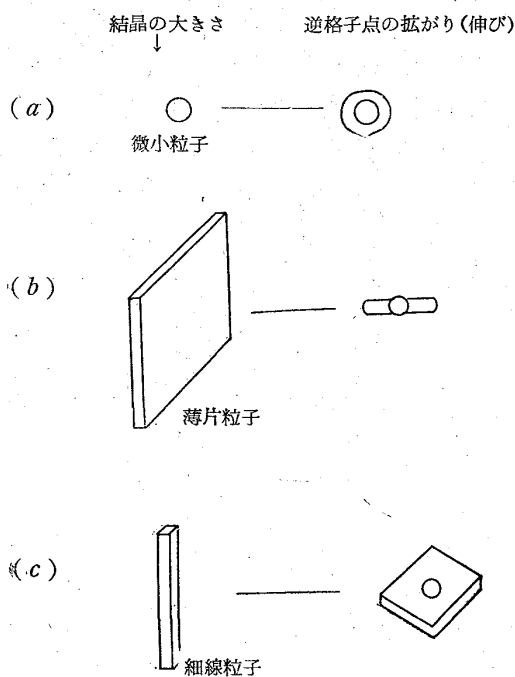
第17図 体心立方格子の回折像



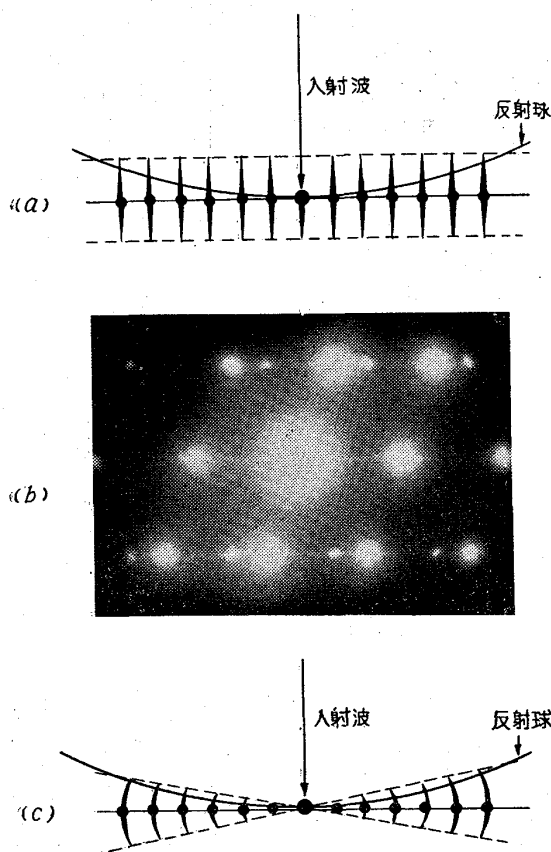
第18図 稠密六方格子の回折像

る。また板面に平行に電子線が入射していれば伸びは電子線に直角となつて Ewald 球にのるため(b)図のごとき伸びた回折斑点(streak)が観察される。なおこの図は常温で加工した Hadfield 鋼の電子回折写真で, 加工によつて変形双晶板が試料面に対して直角な面上に生じ, それが非常にうすいか, 中に欠陥が多いため streak と考えられる。

(b) 結晶の彎曲: 結晶が彎曲するとその方位がわずかつ異なる部分があるために逆格子点の位置が



第 19 図



第 20 図

結晶中の場所ごとに異なるから、それらを加え合わせると結晶全体としての逆格子点は拡がってくる。その拡がり方は第20図(c)に示すように原点を中心とした同心円になる。これらはすべて Ewald 球によつて切断される

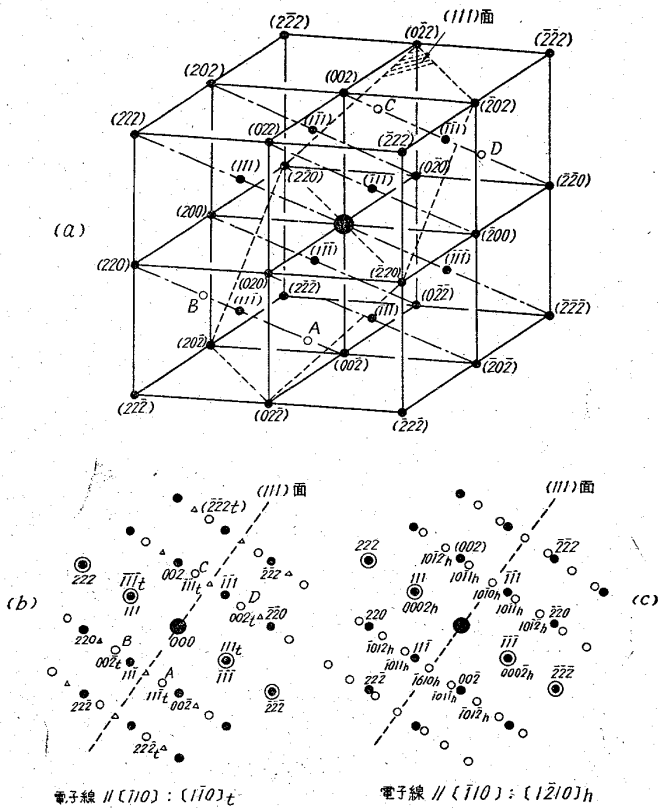
ので、網目状の回折図形が現われる。

4. 格子欠陥があるときの回折像

前項では結晶が完全なときでも大きさが小さいか薄ければ回折斑点が拡がりをもつことを述べた。ここではそれとは違って結晶が不完全なとき、とくにある面の積み重なりが乱された場合に回折斑点に拡がりができることおよびそれに関連する特殊な回折図形について説明することにしよう。

(a) 積層不整: これが一枚だけ試料面に対して傾いて存在しているときの電顕像コントラストについては前章で述べたとおりであるが、多くの積層不整があるときには回折斑点の形にも影響が現われる。もし面心立方晶の(111)面に積層不整があるときには計算の結果²⁷⁾ $(h+k+l)=3N\pm 1$ (N は整数)に等しい網平面に対応する逆格子点、すなわち回折斑点は拡がりをもつようになるとともに正規の位置からわずかにずれるようになる。しかし $(h+k+l)=3N$ の網平面に対応する回折斑点は影響をうけない。すなわち(原点)は勿論(111), $(2\bar{2}0)$, $(3\bar{1}\bar{1})$ などの斑点は変化しない。影響を受けた斑点が拡がったりずれたりする方向は不整面に直角な[111]方向であつて、ずれの量は積層不整の量による。これらは理論によつて予想される結果である。ところが実際はそのとおりに観察される場合もあるが、影響をうけないはずの斑点が伸びたり、伸びの量が予想以上であるというような説明のつけにくい現象もある。これらは将来の研究にまたねばならない。

(b) 双晶欠陥: 積層不整が各層にあると双晶になる。このようにしてできた薄い双晶板が多数あるときそれらの境界を双晶欠陥といつているが、このときの回折図形は地結晶によるものと双晶結晶によるものとの2つの回折図形の重なりとして観察される。そのような双晶欠陥は、オーステナイト鋼を加工したとき、焼入れマルテンサイト晶のなかなどにしばしば観察されている。第21図(a)において黒丸がついている格子が地結晶の逆格子であるが、地結晶の(111)面上に双晶があるときは双晶の逆格子点は地の逆格子点を(111)面を鏡面として反映させたところにある。たとえば図のなかのA, B, CおよびDと示した白丸の双晶による逆格子点はそれぞれ地の逆格子点 $(11\bar{1})$, $(00\bar{2})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ および (002) を(111)面に関して反映させたところにある。このようにして地の逆格子をすべて反映させると双晶による逆格子のすべてが得られる。このように2つの結晶が一緒になつた逆格子を地の $(\bar{1}10)$ 面で切断すると、すなわち地の $[\bar{1}10]$ 方向から電子線が入射すると(b)に示したとき回折図形が得られる。なおこの図のなかの△印で



第21図 双晶による逆格子の作り方と回折像

示したところにも回折斑点が現われることがある。これは二重回折によるかまたはジャンクション・スポット*である。双晶斑点はその結晶が非常に薄いために伸びを伴うのが一般である。

第21図(a), (b)は面心立方晶の双晶斑点についての説明であるが、体心立方晶の場合についても(112)面を鏡面として反映すれば双晶斑点の現われる位置が求まる。双晶の逆格子点ならびに(b)図のごとき回折図形は同様にして得られるから練習のため(a), (b)と同様なものを書いて見られるとよい。

(c) 稠密六方格子の欠陥: とくに面心立方晶において(111)面の積層不整が一層おきにできると稠密六方格子になる。このような稠密六方格子が存在するとき(薄い場合は多数)にはどのような回折図形になるだろうか。前と同様に2つの結晶による逆格子を重ねるとよいが面心立方晶の(111)と六方晶の(0001)が平行で、かつ面間隔が等しいという関係を用いれば、容易に稠密六方晶の逆格子点の位置を計算で求めることができる。第21図(c)に地の $[\bar{1}10]$ 方向に電子線が入射したときの回折図形を書いてある。白丸で示した稠密六方晶格子による

* 地と双晶の境界で両方の格子を一つの格子とした一種の超格子にもとづく超格子回折斑点のことである²⁸⁾。

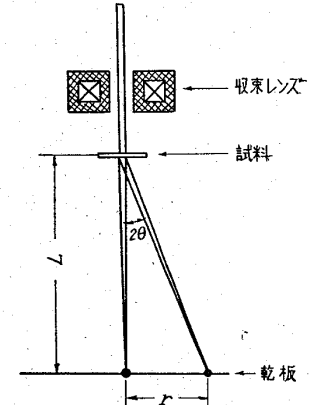
回折斑点も結晶が薄いと双晶斑点と同様に伸びるはずである。伸びの方向は双晶斑点と同様に $[111]$ 方向である。したがって電子線の入射方向が第21図(b), (c)のような特別な $[\bar{1}10]$ 方向でなければ稠密六方晶斑点の伸びを双晶斑点のそれと区別するのが困難である。

5. 回折斑点の指数付と試料方位の決定

これまでは回折像そのものを解釈するのに必要な基礎的問題について説明してきたが、ここで試料方位を決定し組織を結晶学的に解析するための実際的的操作について説明しよう。

(a) 回折斑点の指数付け: まず乾板上に現われている回折斑点のおのおのがいかなる格子面によるものであるかを知らねばならない。そのためにはカメラ長を測定しておく必要がある。

(i) カメラ長の測定: カメラ長というのは試料の下にレンズ系がないときは試料から乾板までの距離をいう。第22図は高分解能電子回折装置における試料から下の概略図である。このような装置においてカメラ長(L)は回折斑点の入射点からの距離(r)および回折角(2θ)と



第22図 高分解能電子回折装置の概要

$$\tan 2\theta = r/L$$

の関係にある。一方この回折角は Bragg 条件

$$2d \sin \theta = \lambda$$

によつて電子線の波長(λ)と反射面の面間隔(d)とに関係している。2θは小さいので $\sin \theta \approx \theta \approx \tan \theta$ の近似が許され、上記の2つの関係は次の関係

$$\lambda/d = r/L \quad \therefore L \cdot \lambda = r \cdot d$$

におきかえられる。L・λを面間隔のわかっている試料のrの測定値から計算しておけば、同一の実験条件によつて未知試料の回折斑点に対応する面間隔を求めることができる。

電子顕微鏡の制限視野電子回折法においては試料の下にレンズ系があつて後焦点面上の回折像が拡大されて乾板に現われるので真のカメラ長にはなっていない。しかし乾板上に入射点からrの距離に現われるための実効的なカメラ長L_eについて上の高分解能電子回折の場合と同様にしてL_e・λをあらかじめ求めておけば面間隔が求められる。面間隔がわかっている標準試料としてはしばしば金または塩化タリウムの蒸着膜が用いられる。第3表はそれらの試料の格子定数である。

第3表 標準試料の格子定数

金	面心立方晶	$a = 4.078 \text{ \AA}$
塩化タリウム	CsCl 型	$a = 3.842 \text{ \AA}$

支持台にのせた試料がたれ下がったりして上下位置が異なっていると、実効的なカメラ長も当然異なってくる。試料位置の変化はピントを合わせるための対物レンズの電流値の違いとしてわかるので、正確な研究をするためには対物レンズのいろいろな電流値についての $L_e \cdot \lambda$ を求めておいたほうが望ましい。なおまたレンズの歪収差のために回折図形が歪むことがあるので、デバイ・シェラー環の真円度をあらかじめ測定してどの方向に歪んでいるかを知っておくことも必要である。

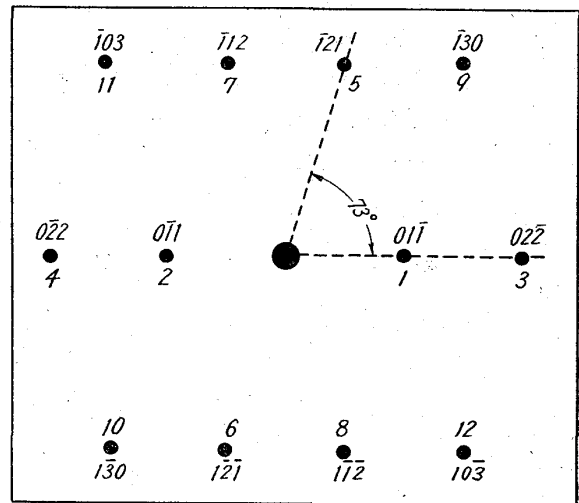
(ii) 結晶構造の同定: 上に述べたようにカメラ長を測定しておけば各回折斑点の r を測定することによって、それらの斑点がいかなる面間隔に相当するかがわかる。次にこれらがいかなる結晶構造のいかなる指数の格子面によるものであるかをきめなければならない。それにはあらかじめ被検試料の化学成分ならびに処理などから現われる可能性のあるいろいろな相について格子面の面間隔を ASTM のカード*で調べておくかまたは計算して、測定した面間隔がそのうちのどれに相当しているかを比較するとよい。回折像は逆格子のある1つの断面上の逆格子点に対応したものであるから現われる斑点は限られている。したがって炭化物、窒化物などの複雑な構造のものを一枚の回折写真から同定することは一般に困難である。このようなときはいくつかの方向から電子線を入射させて必要なすべての回折斑点がどれかに現われるようにして同定しなければならない。多くの場合、デバイ・シェラー環によつてすべての斑点を現わして、それで同定を行っている。その点オーステナイトのような面心立方格子およびマルテンサイトやフェライトのような体心立方格子は単純であるから一枚の回折写真からでも同定は可能である。なお参考のために第4表に面心立方格子、体心立方格子および稠密六方格子の Bragg 反射をおこす面の面指数をあげておく。

(iii) 指数付け: 以上のようにして各回折斑点がいかなる結晶構造のいかなる種類の格子面によるものであるかがわかる。次には各斑点に単結晶としての指数付けをしなければならないが、実例によつてその方法を説明しよう。いまかりに第23図のような回折図形が得られたとする。まずあらかじめ測定しておいた $L_e \cdot \lambda$ を用い、 r

* このカードには多くの物質の結晶構造に関する資料が掲載されている。

第4表 反射格子面の指数

面心立方格子	体心立方格子	稠密六方格子
{111}	{110}	{10 $\bar{1}$ 0}
{200}	{200}	{0002}
{220}	{211}	{10 $\bar{1}$ 1}
{311}	{220}	{10 $\bar{1}$ 2}
{222}	{310}	{11 $\bar{2}$ 0}
{400}	{222}	{10 $\bar{1}$ 3}
{331}	{321}	{20 $\bar{2}$ 0}
{420}	{400}	{11 $\bar{2}$ 2}
{422}	{330} {411}	{20 $\bar{2}$ 1}
{333} {511}	{420}	{0004}
{440}	{332}	{20 $\bar{2}$ 2}
{531}	{422}	{10 $\bar{1}$ 4}



第23 図

の測定からこれらの回折斑点の面間隔を求め斑点 1, 2 は 2.03 \AA , 3, 4 は 1.01 \AA , 5, 6, 7, 8 は 1.17 \AA , 9, 10, 11, 12 は 0.91 \AA の面間隔の格子面によることがわかつたとする。この回折図形は Fe-30%Ni 合金をオーステナイトの領域からサブゼロ冷却したときのものであるから面心立方晶のオーステナイトであるかまたは体心立方晶のマルテンサイトのものであるはずである。そこでこれら2つの結晶について Bragg 反射をおこし得る第4表の面指数の面について面間隔を計算し、上の測定値がいずれの結晶によるものかを調べた。その結果測定した四種類の面は体心立方晶のそれぞれ {110}, {220}, {112} および {130} 面のものであることがわかる。単結晶としての指数付けをするに当つて最初の1つの斑点については任意でかまわない。たとえば1の斑点については {110} のうちの (011) であるとしよう。これによつて 2, 3, 4 の指数は必然的に図のように定まつてしまう。

次に赤道線上にない斑点の1つ,たとえば5の斑点の指数付けをする. それには1の斑点とのなす角を測り 73° の角度を得たとする. {112} 中の (121), $(\bar{1}21)$, $(\bar{1}\bar{1}2)$, $(1\bar{1}2)$ の四つが $(0\bar{1}\bar{1})$ と 73°14'にあるので, そのうちの任意の1つ $(\bar{1}21)$ を5の斑点の指数とする. 残りの斑点は原点と斑点1との距離と等しい周期でならんでいるので指数は必然的に定まる. たとえば斑点7は5の指数 $\bar{1}21$ に斑点2の指数 $0\bar{1}\bar{1}$ を加えて $\bar{1}\bar{1}2$ とするがごとくである. 同様にして他のすべての斑点に図のごとき指数を付けることができる.

(b). 試料面の決定: 以上のようにして各回折斑点に指数づけができれば, 試料面を決定することができる. 電子回折においては回折角が非常に小さいので, その回折面は近似的には電子線にほとんど平行と見ることができる. すなわち各回折斑点を生ぜしめている各網平面は電子線の方向を共通の晶帯軸としたものである. そして試料面はこの晶帯軸に直角な面になっている. 回折斑点のうち2つが $(h_1k_1l_1)$ および $(h_2k_2l_2)$ として指数づけられているとしよう. 晶帯軸を $[uvw]$ とすると

$$h_1u + k_1v + l_1w = 0$$

$$h_2u + k_2v + l_2w = 0$$

の関係があるから

$$u : v : w = k_1l_2 - l_1k_2 : l_1h_2 - h_1l_2 : h_1k_2 - k_1h_2$$

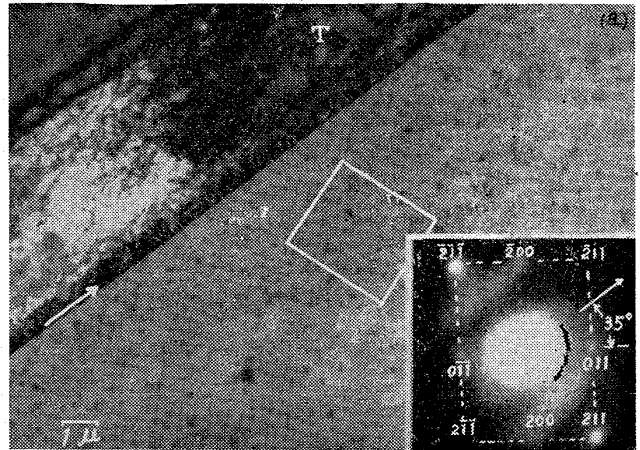
として電子線の方向 $[u v w]$ が求まる. 立方晶においてはこの方向の指数がそのまま垂直な試料面の指数とすることができる. また第23図を例にすると1と5の斑点の指数, $(0\bar{1}\bar{1})$ および $(\bar{1}21)$ を用いて電子線の方向を求めると

$$u : v : w = 1 + 2 : 1 - 0 : 0 + 1 = 3 : 1 : 1$$

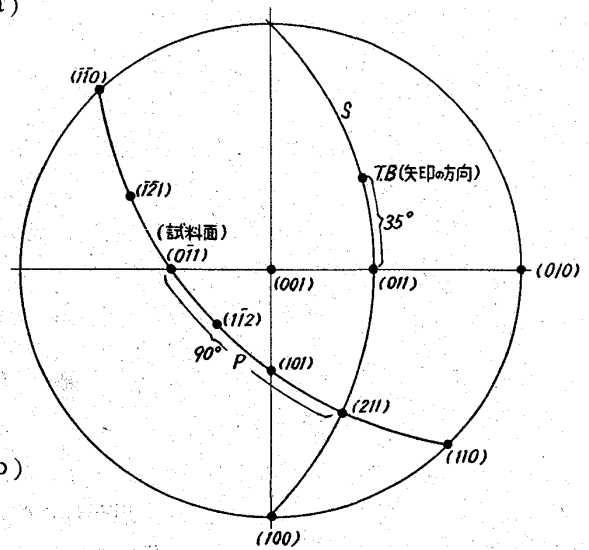
となるからその方向は $[311]$ に平行であり, 試料面は (311) 面に平行ということになる.

6. 晶癖面などのステレオ解析

試料面の方位がわかると, つぎに析出物または加工生成物などの晶癖面を決定することも可能である. その手順を実例によつて説明しよう. 第24図(a)は Fe-3%Si 合金を常温で数%加工したときの組織である. 加工によつて T と示した帯状の結晶が生じているが, これが地結晶のどの面にできたものであるかを調べることにする. 右下の挿入図は地の白枠部からとつた制限視野電子回折写真である. 先ずこの回折像を前に述べた方法によつて解析すると, 図に書入れたごとく指数づけられて, 地の試料面は体心立方晶の $(0\bar{1}\bar{1})$ 面に平行であることがわかる. ここで前に述べたように電顕像から回折像に切りかえるときの像の回転角を補正した上で試料面内での方向を対応づけねばならない. その結果帯状結晶と地との



(a)



(b)

第24図 Fe-3%Si 合金内の変形双晶とその境界面のステレオ解析

境界面が地の試料面と交わっている矢印(↑)の方向(これを surface trace (表面痕跡)といっている)は回折像における同符号の方向に対応している. これは $[011]$ 方向から反時計方向に約35°のところにある. 以上の結晶学的資料があれば境界面の地結晶からみた面指数, すなわち晶癖面は次のようにしてステレオ図を使つて求めることができる. (b)のステレオ図において試料面が $(0\bar{1}\bar{1})$ であるから, これを極とした大円(S)上にある点は試料面 $(0\bar{1}\bar{1})$ 面内のある方向に対応している. そこで $[011]$ から反時計方向に 35° のところにある方向 (T.B.) を極とした大円(P)はT.B. 方向を晶帯軸とする晶帯円であるが, その上につけている面のうちのひとつが境界面になっているはずである. このような解析法を一面解析といっているが, まだ一義的には決まらない. そこでこのような晶帯円を種々なる方位の試料について調べて, そのすべての晶帯円が通っている点の示す格子面が求める晶癖面として決定される. もつともただ1つの一面解

析によつても、試料の厚みがわかつていれば境界面の幅から境界面と試料面のなす角度がわかつて一義的に求めることができる。たとえば第24図において带状結晶と地との境界面は幅がほとんど零に近いから、境界面は試料面に対してほとんど直角であると考えられる。そこで(b)のステレオ投影図において晶帯円P上で試料面(011)から90°にある(211)が境界面と推定される。これは体心立方晶における双晶面であるから(a)図の带状結晶は加工によつて生じた変形双晶であると結論することができる。この部分の電子回折写真をとつて、それが地結晶と双晶関係になつていれば上の結論は確定的なものといえる。

以上のようにして電顕写真に現われた組織を結晶学的に解析することができる。

V. 鉄鋼材料直接観察の実例

ここでは筆者らが行つた研究の一部を主に実例として紹介し、直接観察法が鉄鋼材料の研究に対していかに有効であるかを知つて頂くだけに止めておく。他の研究者による結果ならびに焼入れ、焼戻しなどの個々の問題についての多くの興味ある議論については他の解説書または原論文を見て頂きたい。

1. フェライトとその加工および再結晶組織

(a) フェライトの焼鈍組織と加工によつて生じた転位: 写真10は十分に焼鈍された純鉄の透過電顕写真である。組織としては多角形状の結晶粒界が見えるだけのものであるが、像としては消衰縞(E.C.)の太い1本が現われていたりおのおのの粒子の明暗の度合が異なつている。このような像の明暗は前にも説明したようにBragg反射の条件によつている。たとえば結晶粒Aが最も明るくなつているのはこの粒がBragg条件を満足していないかまたは満足していても試料の厚みが消衰距離 λ_0 の整数倍に近くなつているからである。試料厚みが

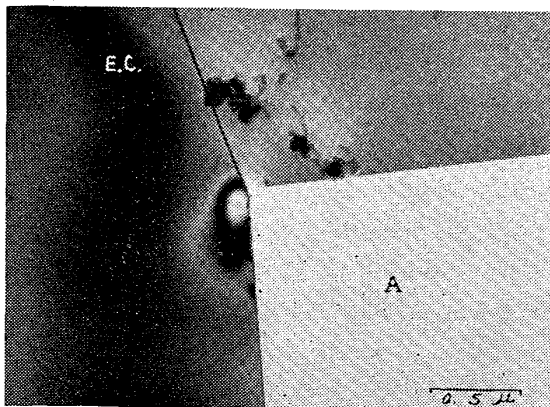


写真10 純鉄の焼鈍組織

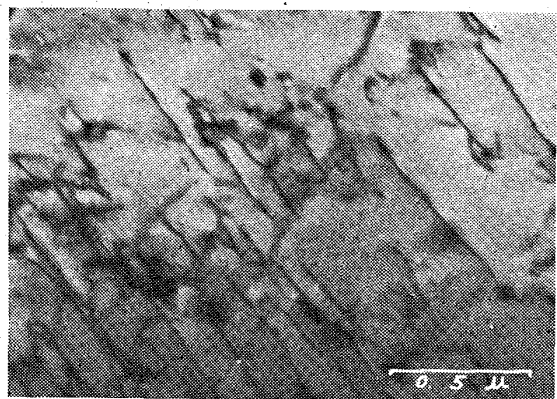


写真11 フェライト内の転位 (純鉄を液体窒素の温度で加工)

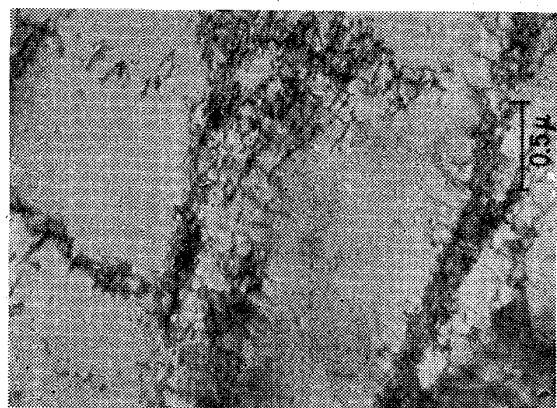


写真12 純鉄のセル構造 (KEHらによる)

一定で曲がりがないければ結晶粒Aのように粒全体が明るかつたり暗かつたりするが、多くの場合厚みの不同や曲がりのために同一粒内でも多くの干渉模様が現われる。なおこの写真に現われている粒界はいずれも幅が狭いので試料面に垂直に近いと考えられる。もし傾いていれば粒界には写真2のような等厚干渉縞も現われる。

次にこのようなフェライトを加工変形したものにはその中に転位が現われるはずである。写真11は純鉄を液体窒素の温度で加工したときの像で転位線がみえる。転位線の像が黒い一本の線に見えるのは前にも説明したようにほとんど試料面に平行にあるからである。加工度を増すと転位密度も増加するが、面心立方晶と同様に結晶粒全体にわたつて一様に増加するのではなくある場所でのみ増加する。このようにしてセル構造が形成される。写真12²⁹⁾は純鉄を25°Cで9%加工したときに形成されたものを示している。セル構造は加工温度が低いときほど形成されやすいといわれ、大きさは一般に μ 程度である*。

* セル構造については非常に多くの研究があり、解説³⁰⁾を参照されたい。

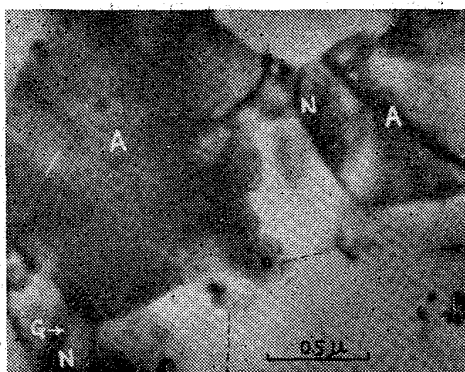


写真13 Al のサブグレイン・グループ
(加工後 260°C 1hr 焼鈍)

面心立方晶金属で積層不整エネルギーが低いとき、それを加工すると転位が部分転位に分離して、その間に積層不整を生ずる。体心立方晶の鉄合金ではそのような積層不整は電顕では観察されていないが、非常に純度の高い純鉄ではそれが生じるという人もある。

(b) フェライトの再結晶: 問題は再結晶核がいかんして形成され、それがいかんして成長してゆくかということであるが、まだ完全な結論は得られていない。しかし最近の直接観察の結果からは、再結晶核は加工直後にあつたセル構造とまったく独立な核として生成したのではなく、セル境界の転位が配列がえをした、いわゆる sub-grain が成長してゆくある段階において再結晶核としての性質をもつといわれている²¹⁾。写真13は加工後 260°C の温度に 1 hr 焼鈍したときのアルミニウムの組織である。まだ多くの sub-grain 組織が見えているが、数個づつでグループを形成している。そのグループ内では sub-grain の間の結晶方位差が非常に少ないため比較的似たコントラストになつている。さらに焼鈍をつづけるとグループ内のいくつかの sub-grain 粒界がつぎつぎに消えて一個のグループ全体が同じ結晶方位になるというぐあいにして sub-grain の成長がおきる。このように成長した sub-grain が再結晶核になると一部の人は考えている。

(c) フェライトの変形双晶: 純鉄を加工するとノイマン帯としてよく知られている変形双晶が生ずる。ここでは珪素鉄を加工したときに生ずる変形双晶の内部構造についての例を示そう。写真 14 は厚さ 0.3mm の Fe-3.1%Si 合金を室温で数%引張 たたきときに生じた変形双晶である。この双晶帯の中央部に点線で示した方向に転位が群がっているのが見える。これはマルテンサイトの腐食組織によく見られる“mid-rib”と比較すると興味深い。このような mid-rib が常に見出されるというわけではないが写真 15 (a) および (b) も mid-rib が



写真14 Fe-3%Si 合金の変形双晶内に
現われたミッド・リブ

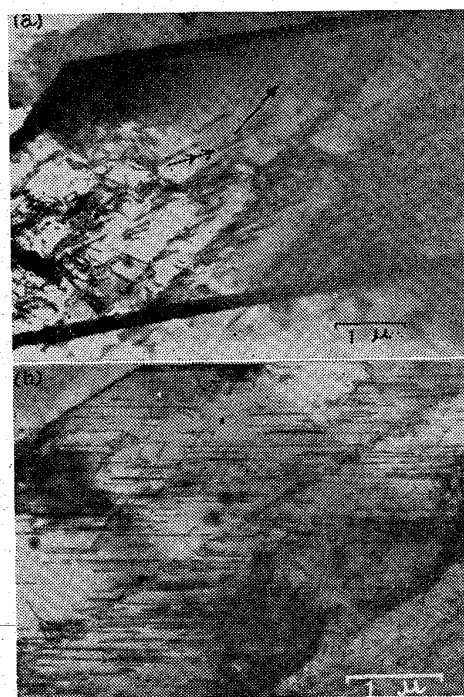


写真15 Fe-3%Si合金の変形双晶内に
現われたミッド・リブ

見えている双晶帯の別な例である。(a)において一重矢印は(110) 迂り面のトレースの方向を示し、二重矢印はその迂り面上に堆積している転位線を示す。(b)は迂り面が試料面にほとんど直角な場合である。これら2つの組織から想像すると mid-rib を形成しているもつれた転位線はあたかも双晶帯の両側の地との境界から発生した転位が、mid-rib のところでぶつかり合ったかのような組織になつている。この成因はともかくとして双晶帯における mid-rib 形成の事実は、これまでの変形双晶に関する生成理論では全然予期されなかつたことである。

ところで変形双晶が生成するときにはマルテンサイトの生成と同様に表面起伏を生ずるとともに音も発生する。

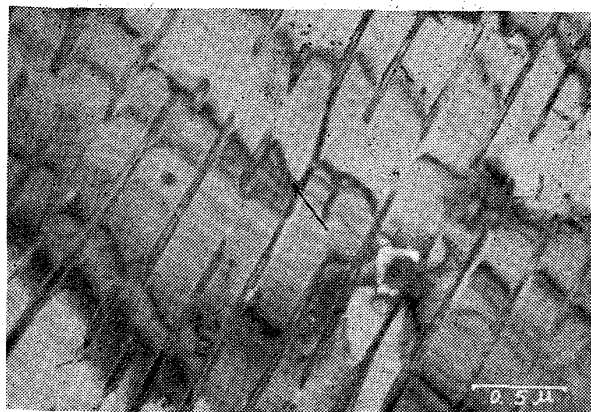


写真16 0.7% C 鋼のパーライト組織

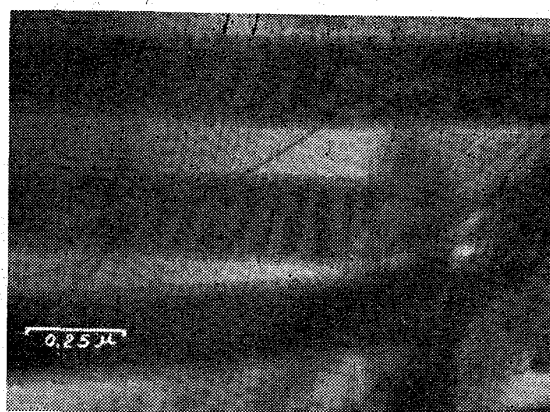


写真17 0.7% C 鋼のパーライト (セメンタイト部のモワレ模様ならびに転位)

したがって最近では変形双晶の生成機構とマルテンサイトのそれとはほとんど同じであろうと考えられている。異なっているのは前者の生成物が地と同じ結晶構造で双晶関係になつているのに対して後者では生成物が地と異なつた結晶構造になつているというだけの差である。

2. パーライト組織³²⁾

鋼のなかのパーライトはよく知られているようにフェライト板とセメンタイト板とが交互に重なつて層状をなしているが、直接観察の結果も同様に写真 16 は典型的にそれを示している。幅の狭いほうの帯はセメンタイト板の断面が現われたものであり、図の地はフェライト板である。このフェライト板のなかには試料の曲がりにもとづく等傾角干渉縞(↑)が見えている。この干渉縞が左上から右下にかけて視野内を貫いていることから見て、同じ colony 内にあるフェライト板はすべてほとんど同じ結晶方位にあることがわかる。しかし厳密にはセメンタイト板の両側でわずかに干渉縞がくい違つているから、結晶方位もわずかに異なつていると思われる。このような方位のわずかの違いを検出し得ることも、直接観察法の大きな特徴の一つである。フェライト板に関する上記の事実はセメンタイト板についてもいえる。

写真 16 はセメンタイト板が試料面にほぼ垂直に切断されたときの組織であるが、ここで興味あるのはフェライト板とセメンタイト板の境界に点々が見えていることである。もつと拡大して、しかもセメンタイト板が斜めに切断されるときフェライト板とセメンタイト板の境界を観察すると、その点々のコントラストの原因はつきりする。写真 17 の黒い部分は斜めに切断されたセメンタイト板である。この黒い帯の縁には多数の羽毛状組織(↑)がみえているが、フェライト板とセメンタイト板の間にある転位線と解釈される。写真16の点々としたコントラストは、この転位線を上から見たものに対応していたものと思われる。ところで黒い帯のセメンタイト

部には複雑な模様が見えている。これはモワレの項でも説明したように斜めに切断されたセメンタイト板の上下にある楔形のフェライト板が結晶方位をわずかに異にしているために現われたモワレ模様であると考えられる。ここで興味あることは、このモワレ模様に乱れがあつてその乱れのような羽の羽毛状組織、すなわち転位線らしきものと関連をもつているということである。このようにしてフェライト板とセメンタイト板はある種の coherency をもつていると思われる。

3. マルテンサイト組織*

焼入鋼の硬さの根源であるマルテンサイトは母相オーステナイトから原子団の連携的移動、すなわち格子変形によつて形成されたものであると考えられる。この格子変形は光学顕微鏡的に観察し得るものと観察し得ないほど超微視的なものとの2つからなつていると以前から仮定されていた。後者の超微視的変形は微細な双晶変形または迂り変形とされていたが、電顕が利用できる今日ではその存在を確かめることが可能になつた。このようにしていろいろなるマルテンサイトについて内部の微細組織が観察され、上の仮定がほぼ妥当であることが証明されつつある。すなわち内部組織として双晶欠陥、変形積層不整ならびに多数の転位のあることが見出され、上の仮定におけるような双晶変形または迂り変形が生じたことが認められているからである。

(a) 双晶欠陥: Fe-30%Ni 合金の場合³³⁾ を例にとつて説明することにしよう。マルテンサイトの1つの結晶の内部を直接観察した結果、写真 18 のような細長い黒線が密にならんでいるところや、写真 19 のような黒い平行四辺形状のものが疎あるいは密にある所が観察さ

* 詳しくは西山, 清水: 日本金属学会会報, 2 (1963), p.153 を参照。

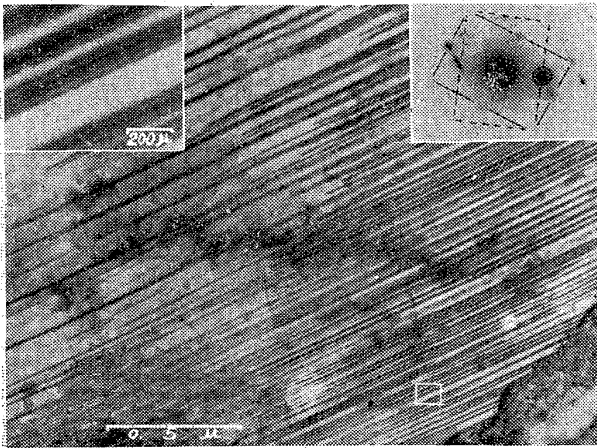


写真18 マルテンサイト晶内の双晶欠陥
(Fe-30%Ni)

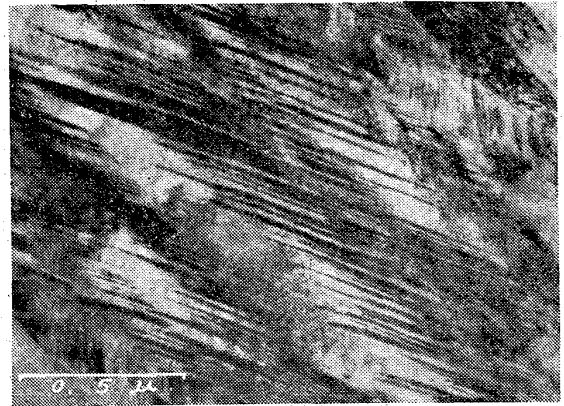


写真20 マルテンサイト内の双晶欠陥
(0.7% C 鋼)

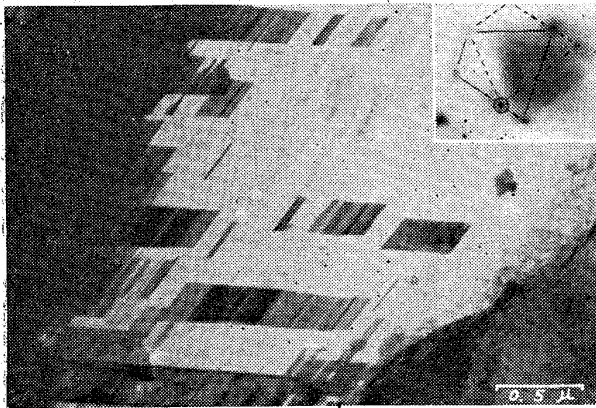


写真19 マルテンサイト晶内の双晶欠陥
(Fe-30%Ni)

れた。これらの像の本性を知るために、それを含んでいる部分の制限視野電子回折を行つたところ、いずれの場合とも右上隅に小さく挿入した回折写真の示すように、二種類の体心立方晶の回折図形(実線と点線がその各々に対応)の重なつたものが得られた。これら二種類の結晶はたがい1つの{112}面を対称面とする双晶関係になつている。また丸印をつけてある双晶回折斑点による暗視野像を撮つてみると黒線および平行四辺形の部分が地に対して明暗を逆にしたので、それらの部分がマルテンサイト地結晶に対して双晶になつていることがわかる。かくして Fe-30%Ni 合金のマルテンサイト内には多数の双晶欠陥が存在することを知つたがこれは変態のとき生じたと考えられる。このようなマルテンサイト内の双晶欠陥はほかに 0.5~1.4%炭素鋼³⁴⁾ならびに Fe-20~29%Ni-0.4~0.8% C³⁵⁾においても見出されている。写真 20 は 0.7% 炭素鋼のマルテンサイトであるが、このなかにも写真 18 のような黒い筋があつて微細双晶の生じていることがわかる。

さて Fe-30%Ni 合金において黒線に見えたり、平行

四辺形に見えたりするのは、双晶が板状をなして、試料面に対する傾きを異にするものを観察していたからであると考えられる。というのは試料方位のいろいろなるものについて観察を行つた結果、双晶板は双晶まりの方向 $\langle 11\bar{1} \rangle \alpha'$ に長くのびたりボン状のものと考えることによつて黒線または平行四辺形の見掛け上の形をよく説明することができるからである。たとえば写真18の場合は双晶板が試料面に対してほぼ直角で、長さの方向 $\langle 11\bar{1} \rangle \alpha'$ が試料面内に含まれているため細長く現われ、写真19の場合は双晶板面およびその長さの方向が共に試料面に対して傾いているため、切断片の投影が平行四辺形状に現われているのである。写真18の左上に挿入した写真は右下の小さい白枠部を拡大したもので、この写真から一本の黒線は三~四本の筋からなる縞であることがわかる。これは双晶板が薄膜面に対してほぼ直角とはいえ、厳密には傾いているために生じた等厚干渉縞である。この縞のなかの筋の間隔などを解析(この合金の消衰距離 t_0 を計算し、Bragg 反射面を決定して)することによつて、リボン状双晶板の厚みが 30~70 Å 程度のものであることも知ることができた。双晶板の性質についての上記のような詳しい解析は炭素鋼および Fe-Ni-C 合金の場合についてはまだ行われていないが、同様になつているものと考えられる。

(b) 多数の転位: 次に双晶欠陥ではなくて多数の転位だけが存在している場合の例について説明しよう。写真 21 は 304 型ステンレス鋼を 1050°C で 30min 間真空加熱し、水焼入れしたあと液体窒素の温度に冷却することによつて生じた α' マルテンサイトであるが、そのなかには矢印で示したような転位が多数存在している³⁶⁾。電顕像の明暗の項でも説明したように、明暗は Bragg 条件によつて異なるから一枚の電顕像のなかに見えていないからといつてそれが決して存在しないということにはならない。したがつて双晶欠陥が一枚の写真だ

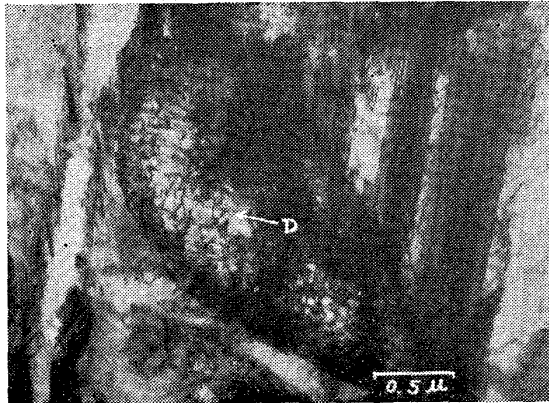


写真21 304型ステンレス鋼(常温まで急冷)をサブゼロ冷却したときに生じたマルテンサイト(中に転位が見える)



写真22 Fe-25%Ni合金のマルテンサイト(中に転位が見える)

けで見えなくても、試料方位を変えて Bragg 条件を変えれば現われるかもしれない。そこでいろいろの方向から電子線を入射してみたが、どの場合も転位のみで双晶欠陥は観察されなかつた。かくして 304 型ステンレス鋼の α' マルテンサイト内には転位だけが観察されるので、変態にさいしつり変形だけが生じたものと考えられる。このように転位だけが観察されているのは、ほかに 0~0.4% 程度の C を含む低炭素鋼³⁴⁾ および 29%Ni の多くない Fe-Ni 合金³⁷⁾ がある。写真 22 は 26%Ni を含む合金のマルテンサイトであるが、非常に多くの転位が認められる。同じ合金元素を含みながらその量の違いによつて双晶欠陥が生じていたり転位だけが存在しているのは興味ある問題である。

(c) 変形積層不整: マルテンサイト内の内部組織としては上の双晶欠陥および転位のほかに、変形積層不整が考えられる。これは実際に Cu-Al 合金のマルテンサイト中に観察されている³⁸⁾。鉄鋼試料のものにはまだ観察された例がない。もつとも後述する下部ベイナイトの生成における最初に生ずる過飽和フェライト内には、この変形積層不整が生じていたと思われるふしがある。

4. ベイナイト組織³⁹⁾⁴¹⁾

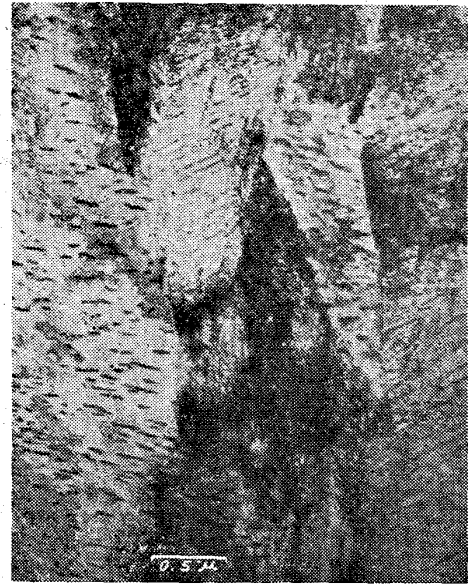


写真23 0.7%炭素鋼を 300°C で 80 sec 恒温保持したときの下部ベイナイト組織

(a) 下部ベイナイト組織: 写真 23 は 0.7% 炭素鋼を 300°C で 20min 間恒温保持することによつて生じた下部ベイナイトの電顕組織である。この組織は細かい析出物を含んだ数個の麻の葉状の結晶粒からなつている。もちろんこの結晶粒の地はフェライトであり析出物はセメントイトで板状に生じていると考えられる。それぞれのフェライト粒内で板状セメントイトが粒全体にわたつて一方向にのみ配列しているのが特徴的で、これまでにレプリカ法などによつて観察されている結果にも一致している。ところでフェライト粒によつてはセメントイト析出物が明瞭には見えないところもあるが、これはセメントイトが析出していても Bragg 反射の条件によつて明らかに見えないだけのことである。

一個のフェライト内の一部の制限視野電子回折写真の一例が写真 24 にある。これは図にも書き入れてあるよ

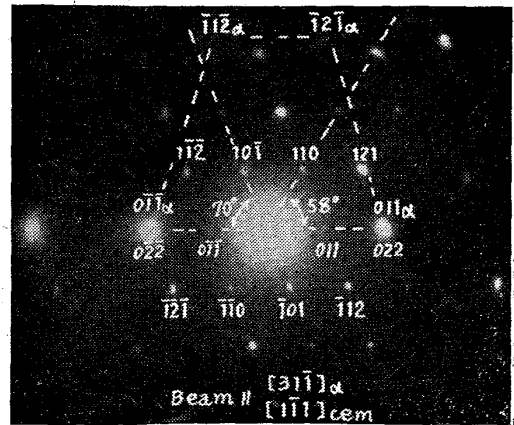


写真24 下部ベイナイトによるフェライト・セメントイト混合の電子回折像

うに一方位のフェライトと一方位のセメンタイトの回折図形からなるとして説明される。これから一個のフェライト内の多くのセメンタイト粒子は大體同じ方位にあることがわかる。この回折図形からはフェライト結晶とセメンタイト結晶との方位関係を求めることができる。その結果 $(011)_{cem} // (011)_\alpha$

$$[100]_{cem} // [011]_\alpha$$

の関係になっていることがわかった。

セメンタイト粒子がフェライト晶全体にわたって一方向にだけ析出している事実はフェライト晶全体にわたって面欠陥が存在していることを暗示している。双晶欠陥でない面欠陥といえば変形積層不整であるから、下部ベイナイト変態において最初に生じた過飽和フェライトのなかには変形積層不整が生じ、その後この不整面に沿ってセメンタイトの析出が生じて写真 23 のような組織になったものと想像される。

(b) 上部ベイナイト: 写真 25 は同じく 0.7% 炭素鋼を 450°C に 80sec 間保持して得られた上部ベイナイトの透過電顕組織である。この組織もレプリカ法などで知られている組織に一致していて、フェライト板とこれに平行に黒く長く見えているセメンタイト板とから成っている。一見したところ前述したパーライト組織に似ているが、この上部ベイナイトにおけるフェライト板内には非常に多くの転位線が見られるのが特徴である。このようなフェライト内の転位線の存在はもちろんレプリカ法では観察し得ない。

制限視野電子回折写真を撮ることによってフェライト板とセメンタイト板の結晶方位関係を求めることができ



写真25 0.7%炭素鋼を 450°C 20min間恒温保持したときの上部ベイナイト組織

るが、この場合についても下部ベイナイトと同様の結果が得られた。さてフェライト内の転位が非常に多いことから考えられることは、パーライト中のフェライトとは異なつた成因によつて生じたであろうということである。そして充分証明はできていないが、このこのフェライト内の転位は前述した低炭素鋼ならびに低 Ni-Fe 合金のマルテンサイト内の転位と同じような成因で生じたのではなからうかと推測される。

5. 焼戻し組織

(a) 過飽和フェライトの時効: フェライトへの炭素固溶度は共析温度で 0.043% C, 0°C で 0.006% C である。したがつて 0.006% C 以上を含んでいるフェライトを共析温度近辺から急冷したのちいろいろの温度に焼戻し時効せしめると、一般の時効性合金のごとく固溶線に沿って析出が行われる。

写真 26 は 0.014% C を含むフェライトを 730°C より急冷して 100°C に 1 hr 時効させたときの電顕組織である。黒く見えている析出物は電子回折で調べてみるところ六方晶の構造をもつていて、ε 炭化鉄であることがわかる。そしてこの ε 炭化鉄はフェライト地の (100)_α 面に板上に析出していることもわかった。なおこの過飽和フェライトの時効についての研究は筆者らはまだ行っていないので LESLIE⁴⁰⁾ の結果を引用させてもらった。

(b) マルテンサイトの焼戻し³⁹⁾⁴¹⁾: マルテンサイトも炭素を過飽和に固溶しているから、焼戻すと上記フェライトの場合と同時に炭化鉄を析出する。ただマルテンサイトはフェライトと異なつて変態に伴う格子欠陥を数多く含んでいるから析出の挙動はやや趣きを異にする。写真 27 (a), (b) は共に 0.7% C の炭素鋼のマルテンサイトを 300°C で 20min 間焼戻したときの組織である。(a) はマルテンサイト変態中に生じた双晶欠陥の痕

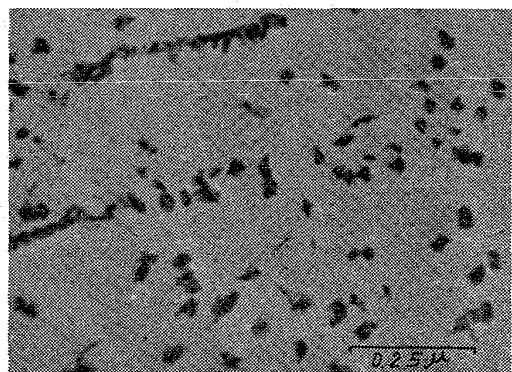


写真26 0.014% C を含むフェライトの100°C 1hr 焼戻し (析出 ε 炭化鉄を示す)

(LESLIE による)

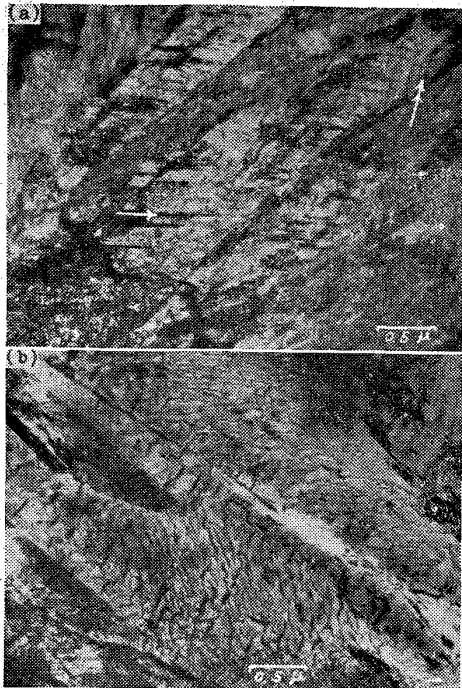


写真27 0.7% 炭素鋼の焼戻しマルテンサイト
(30°C 80 sec 焼戻し)

跡(矢印)が認められる場所のものであるが、セメンタイトの析出はその双晶欠陥のところに見られ、またその欠陥が途中で消えて見えないような所では方位の異なつた別の面に沿つて(二重矢印)析出している。(b)は麻の葉状フェライトの粒全体にわたつて双晶欠陥が認められない(本当になのか、あつても Bragg 反射条件のために見えないだけのことなのか判らない)場所のもので、ここではセメンタイトが粒全体にわたつてほしい3つの面に沿つて析出している。

この焼戻し温度、時間と同じ温度および時間で恒温変態させた写真 23 の下部ベイナイトとは明らかに異なつた析出挙動をしている。このことから下部ベイナイトにおける最初の過飽和フェライトは双晶欠陥を伴うマルテンサイト変態によるものではないということがわかる。このような差異が同じ温度と時間との恒温変態生成物と焼戻しマルテンサイトの機械的生質の違いに大きく影響しているものと考えられる。

写真 28 (a), (b)は同じく 0.7% 炭素鋼を 450°C で 80 sec 間焼戻したときの組織である。写真 27 と同様に(a)および(b)は、それぞれマルテンサイト変態のときに生じた双晶欠陥の痕跡が認められる場所と認められない場所のものである。いずれも 300°C 焼戻しのものとは非常によく似ている。ただセメンタイトの析出がいくぶん進行し、双晶欠陥のところを再結晶をおこし始めていると思われる点がやや異つている。

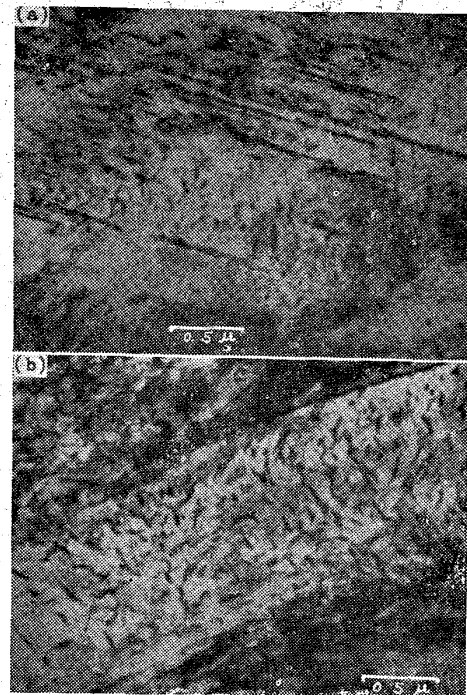


写真28 0.7% 炭素鋼の焼戻しマルテンサイト
(450°C 20min 焼戻し)

析出セメンタイトとフェライト地の間の結晶方位関係は 300°C 焼戻しの場合も 450°C 焼戻しの場合も共に下部ベイナイトの場合と同様であつた。

以上の実験実験においてはいずれの場合とも析出炭化物がセメンタイトにまで成長していたが、100°C 近辺での焼戻しにおいては過飽和フェライトの場合と同様にε炭化鉄が観察されるはずである。

6. 加工による変態組織

面心立方晶において積層不整のエネルギーが小さければ加工によつて積層不整が生じやすいことはよく知られている。しかもこの変形積層不整が {111} 面の各層に生ずれば双晶になり、2 層おきに生ずれば稠密六方晶になる。したがつて積層不整エネルギーの小さいオーステナイト鋼を加工すれば、そのなかに変形双晶ならびに稠密六方晶の板が生ずる可能性がある。

(a) 変形双晶: 写真 29 は 12.48% Mn, 1.17% C のいわゆるハッドフィールド鋼を常温で 30% 圧延したときの組織で、矢印で示したごとき黒い細い筋が圧延によつて生じた変形双晶である。この場所の制限視野電子回折写真はすでに第20図の(b)に示したが、それは明らかに双晶回折図形になっている(第21図(b)参照)。各斑点には非常に長い streak が附随しているが、これは双晶板が薄いためか中に面欠陥があるためである。オーステナイト鋼またはその他の合金での変形双晶はこのほかに Fe-26%Cr-19%Ni 合金⁴²⁾ならびに Fe-18%Cr-12%Ni合金⁴³⁾においても観察されている。

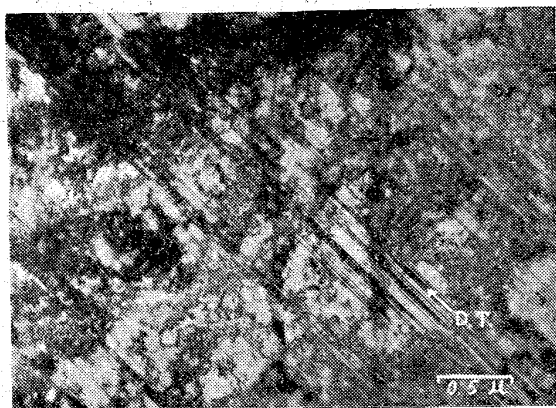


写真29 ハッド・フィールド鋼を圧延したときの
変形双晶 (D.T.)

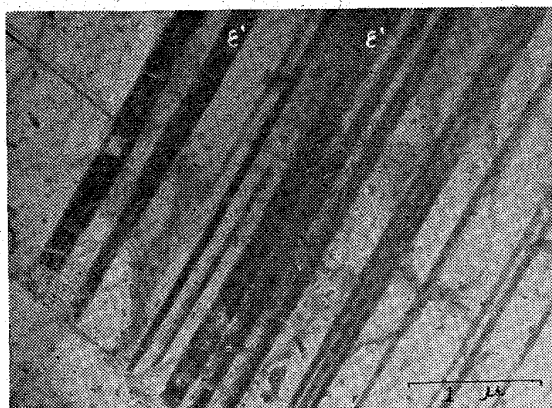


写真30 高マンガン鋼を槌打加工したときに
現われたεマルテンサイト(ε')

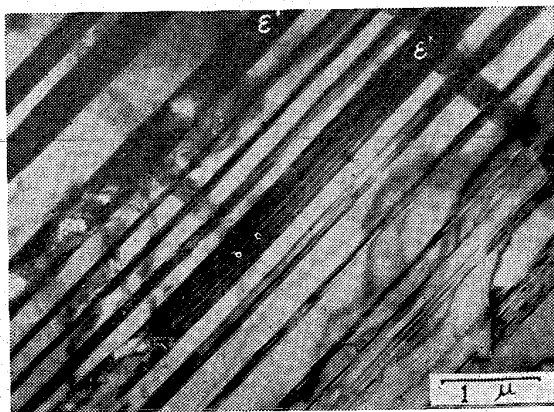


写真31 304型ステンレス鋼(常温まで徐冷)を液
体窒素の温度で加工したときのεマルテ
ンサイト(ε')

(b) 稠密六方晶: 写真30は9.8% Mn, 0.97% Cの高マンガン鋼を常温で槌打したときの組織⁴⁴⁾で、黒い帯は稠密六方晶構造をもっている加工生成物である。また写真31は304型ステンレス鋼を常温まで徐冷したあと-195°Cの温度で3.6%引張つたとき³⁶⁾に現われたやはり稠密六方晶構造のものである。これら稠密六方晶の加工生成物はオーステナイトと構造を異にしているの

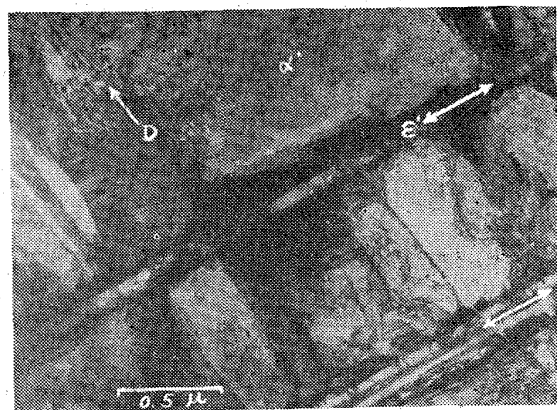


写真32 304型ステンレス鋼(常温まで徐冷)を
液体窒素の温度で加工したときのマルテ
ンサイト

εマルテンサイト(ε')ともよばれている。

ところで304型ステンレス鋼の場合についてのε'マルテンサイトの生成挙動をもう少し詳しく説明しよう。常温まで徐冷した鋼を室温で加工すると数%までは転位と積層不整が多い。数%を越えるとε'マルテンサイトが現われ始める。写真31のように-195°Cの温度で加工するとε'マルテンサイトは常温では生じなかつたような加工度でも生成する。すなわちε'マルテンサイトは加工度が大きいほど、加工温度が低いほど生じやすいといえることができる。

(c) α'マルテンサイトの生成: とくに304型ステンレス鋼において常温まで徐冷した試料を-195°Cの温度で加工するとε'マルテンサイトが生成したあとα'マルテンサイトが生成する(常温での加工では相当加工してもα'マルテンサイトは認められなかつた)³⁶⁾。そのα'マルテンサイトは写真32に示されているごとく最初に生成したと思われる二枚の隣り合つたε'マルテンサイト(←→)の間で群がって生成している。なおこのようにして加工によつて生じたα'マルテンサイトは写真21のごときサブゼロ冷却だけによつて生じたα'マルテンサイトと同じ内部組織をもっている。

Niが多くなつて18Cr-12Ni程度になるとサブゼロ冷却だけでマルテンサイトを生ずるが、そのとき発生する歪のために二つのα'晶の間にはさまれた領域にε'を生ずるといふ現象が見出されている⁴³⁾。

以上筆者らの研究室で行つた研究を主にして実例を示したので範囲はせまいがこれだけでもこの直接観察法の効用は理解されたことと思う。そのほかにもあらゆる方面に利用される可能性がある。たとえば合金鋼の特有な二次硬化における合金炭化物の挙動などは直接観察法を応用するに適した研究と思われる。

終りに本解説は電子顕微鏡に不馴れな方にも理解しや

すいやうに努めたため多少厳密を欠いた説明もあるので深く調べたいと思われる方は各項に引用した文献を読んでいただきたいと思う次第である。

文 献

- 1) R. D. HEIDENREICH: J. Appl. Phys., 20 (1949), p. 993
- 2) W. BOLLMANN: Phys. Rev., 103 (1956), p. 1588
- 3) P. B. HIRSCH, R. W. HORNE, M. J. WHELAN: Phil. Mag., 1 (1956), p. 677
- 4) 辛島, 高村(正): Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ., 17 (1960), p. 107
- 5) 西村(東大工): 未発表
- 6) M. COLE, I. A. BUCKLOW, C. W. B. GRIGSON: British J. Appl. Phys., 12 (1961), p. 296
- 7) P. M. KELLY, J. NUTTING: J. Iron & Steel Inst.(U.K.), 192 (1959), p. 246
- 8) P. B. HIRSCH, P. G. PARTRIDGE, R. L. SEGALL: Phil. Mag., 4 (1959), p. 721
- 9) 例えば G. THOMAS: Transm. Electr. Microsc. of Metals, (John Wiley & Sons. Inc.) 1 (1962) R. PHILLIPS: "Techniques for Electr. Microscopy" Edited by D. Kay (Blackw. Sci. Public. Ltd.) (1961), p. 229; 電顕活用研究会(日本金属学会・日本鉄鋼協会関西支部): 金属学会誌 25 (1961), A-247; 清水, 西山: 日本金属学会会報 2 (1963), p. 131
- 10) R. B. NICHOLSON, G. THOMAS, J. NUTTING: Brit. J. Appl. Phys., 9 (1958), p. 25; H. M. TOMLINSON: Phil. Mag., 3 (1958), p. 867
- 11) 長島, 松尾: 金属物理, 6 (1960), p. 161
- 12) P. MIRAND, A. SAULNIER: Compt. rend., 246 (1958), p. 1688
- 13) N. AZAM, M. BOULEAU, P. A. JACQUET: Compt. rend., 252 (1960), p. 698
- 14) P. R. STRUTT: Rev. Sci. Instr., 32 (1961), p. 411
- 15) 寺崎, 吉川: 金属物理, 9 (1963), p. 125
- 16) S. R. KEOWN & F. B. PICKERING: J. Iron & Steel Inst.(U.K.), 200 (1962), p. 757
- 17) R. CASTAING: Rev. Met., 52 (1955), p. 669
- 18) 例えば橋本: 金属物理, 7 (1961), p. 206; 神谷: 金属学会会報 2 (1963), p. 134, 191
- 19) G. BORRMANN & W. GERISCH: Z. f. Krist., 106 (1954), p. 2
- 20) 上田: "粒子線回折" (物性論叢書. 朝倉書店) (1948)
- 21) M. J. WHELAN, P. B. HIRSCH, R. W. HORNE, W. BOLLMANN: Proc. Roy. Soc., A240 (1957), p. 524
- 22) 上田: 金属物理, 3 (1957), p. 65
- 23) P. B. HIRSCH, A. HOWIE, M. J. WHERAN: Phil. Trans. Roy. Soc., 252 (1960), p. 499
- 24) A. HOWIE, M. J. WHERAN: Proc. Roy. Soc., 263A (1961), p. 217; 267A (1962), p. 206
- 25) 加藤: 日本結晶学会誌. 4 (1962), 2
- 26) M. J. WHERAN, P. B. HIRSCH: Phil. Mag., 2 (1957), p. 1121, 1303
- 27) 例えば M. S. PATERSON: J. Appl. Phys., 23 (1952), p. 805
- 28) G. MENZER: Z. f. Krist., 99 (1938), p. 378
- 29) A. S. KEH, S. WEISSMANN: "Electr. Microsc. & Strength of Cryst". (John Wiley & Sons, Inc.) (1963), p. 231
- 30) 鈴木(平): 日本金属学会会報, 2 (1963), p. 174
- 31) 藤田(広): J. Phys. Soc., Japan, 16 (1961), p. 397; H. HU: Trans: AIME, 224 (1962), p. 75
- 32) 西山, 是枝, 清水: J. Electronmicroscopy, 7 (1959), p. 41; 西山, 是枝, 江口, 加藤: 電気製鋼, 32 (1961), p. 71
- 33) 西山, 清水: Acta Met., 7 (1959), 135; 9 (1961), 980; 清水: J. Phys. Soc., Japan, 17 (1962). p. 508
- 34) P. M. KELLY, J. NUTTING: Proc. Roy. Soc., A259 (1960), p. 45
- 35) P. M. KELLY, J. NUTTING: J. Iron & Steel Inst.(U.K.), 197 (1961), p. 199; 田村, 吉村, 茨木, 多賀谷: Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ., 19 (1962), p. 67
- 36) 西山, 清水, 盛川: 日本金属学会誌, 27(1963), p. 497
- 37) 西山, 清水, 原田: 未発表
- 38) 西山, 梶原: Trans. JIM., 3 (1962), p. 127
- 39) 清水, 康, 西山: 日本金属学会会誌, 27 (1963), p. 506
- 40) W. C. LESLIE: Acta Met., 9 (1961), p. 1004
- 41) A. J. BAKER, P. M. KELLY, J. Nutting: 文献 (29) p. 899
- 42) 稔野: 文部省科研費総合研究班「電顕薄膜試料作製と応用」報告集, (1962)
- 43) J. DASH, H. M. OTTE: Acta Met., 11 (1963) p. 1169
- 44) 西山, 清水: J. Phys. Soc., Japan, 15(1960), p. 1963