

IV. 総 括

高温において十分均質化処理を施した 58 種類の Pd-Mn-Te 系 3 元合金について X 線による結晶構造解析および磁気分析を行い次の結果を得た。

(1) 化学量論比の PdMnTe 合金は $C1_b$ 型の結晶構造を有する化合物で, Pd, Mn および Te 原子の位置はそれぞれ $(0\ 0\ 0, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$, $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4})$ および $(\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4})$ であり, またその格子定数は約 $6.271\ \text{\AA}$ である。

(2) Pd-Mn-Te 系において $C1_b$ 型の固溶体を示す組成範囲は非常にせまく, Mn 原子 $(1+x)0.975\sim 1.05$ の $Pd_{1-(x/2)}-Mn_{1+x}Te_{1-(x/2)}$ 固溶体の格子定数は約 6.269 から $6.274\ \text{\AA}$ にわたって変化している。

(3) PdMnTe 化合物はほぼ反強磁性体と推定され, Néel 温度は約 22°K , 常磁性 Curie 温度は約 $25^\circ\pm 3^\circ\text{K}$ および Mn 原子当りの常磁性有効磁子数は $5.28\ \mu_B$ である。

なお, ヘリウム温度からの磁気測定にご協力いただいた東北大学金属材料研究所 渡辺研究室 山内 宏博士に対し深く感謝の意を表します。

冷間圧延した炭素鋼中セメンタイトの内部欠陥組織

井上 明久* 小倉 次夫** 増本 健**

Akihisa Inoue, Tsugio Ogura and Tsuyoshi Masumoto : Dislocation Structures of Cementite in Cold-Rolled Carbon Steels. In order to clarify the deformation behaviour of cementite in steels, observations by a transmission electron microscope were made on the dislocation structures of cementite in cold-rolled carbon steels.

The results obtained are summarized as follows :

(1) A plastic deformation of cementite due to dislocation gliding was demonstrated to occur in the carbon steels. The gliding was also found to take place very heterogeneously ; it was concentrated only on several slip planes being in parallel and $0.2\sim 0.3\ \mu$ apart from each other.

(2) Many straight dislocations were observed on slip planes, and the density of such dislocations was greatly increased in proportion to the increase in the deformation of steels. In addition to the dislocation, moiré pattern, cell wall, and stacking fault were also observed in the deformed cementite.

(3) Slip planes of cementite crystals at room temperature were determined to be $(100)_\theta$, $(010)_\theta$ and $(001)_\theta$. The possibility of two slip directions, $[001]_\theta$ on $(010)_\theta$ and $[010]_\theta$ on $(001)_\theta$, was suggested from a detailed observation of the image of pile-up dislocations on the slip planes. A slip direction, $[010]_\theta$ on $(100)_\theta$, was also presumed to be a probable one. However, it must be noted that the slip direction $[001]_\theta$ on $(010)_\theta$ is not consistent with the one expected from the crystalline structure of cementite. It was confirmed from these experimental results that the major part of dislocations on their slip planes had a screw nature.

(4) The fracture of lamellar cementite proceeded by the following way ; the gliding of cementite crystals in the heterogeneous manner results in division of the original cementite crystal into several undeformed blocks. The mutual gliding displacement between two adjacent blocks (height of slip steps) increases with a successive deformation of the cementite. Finally, the cementite is perfectly broken away along the boundaries of the blocks probably due to the stress concentration at the slip steps.

(Received March 7, 1973)

I. 緒 言

セメンタイト (Fe_3C) は鋼中にみられるもっとも一般的な炭化物の一つである。それゆえ、セメンタイトの弾性および塑性変形挙動を明らかにすることは、鋼の機械的性質を

理解する上で非常に重要である。セメンタイトは、フェライトよりもはるかに硬い⁽¹⁾⁽²⁾ため、鋼の塑性変形の際に弾性変形はする^{(1)(3)~(6)}が、こり変形をすることはほとんどないとされている^{(5)~(7)}。たとえば、冷間圧延した鋼から

* 東北大学大学院 (Graduate School, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

(1) H.M. Howe and A.G. Levy : Trans. AIME, **50** (1914), 532.

(2) M.J. Collins and D.A. Woodford : J. Iron Steel Inst., **203** (1965), 184.

(3) J.H. Whitely : J. Iron Steel Inst., **142** (1918), 353.

(4) T.H. Andrew and H. Lee : J. Iron Steel Inst., **165** (1951), 145, 369, 382.

Table 1 Chemical composition of steels(wt%)

| Specimen | C | Si | Mn | Ni | Cr | Al | P | S | Fe |
|----------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| No.1 | 0.86 | 0.015 | 0.001 | 0.005 | 0.010 | — | 0.004 | 0.004 | Bal. |
| No.2 | 1.25 | 0.024 | 0.001 | 0.001 | 0.003 | 0.098 | 0.004 | 0.004 | Bal. |

電解抽出したセメンタイトの研究によれば、層状セメンタイトは冷間加工によりほとんど変形せずに、ある劈開面に沿った層状亀裂により細片化すると報告されている⁽⁵⁾。また、1.3% C 鋼から電解抽出したセメンタイト(厚さ1~3 μ 、長さ1mm)に曲げ変形を加えると、数パーセントの弾性ひずみの範囲内で破壊するという報告もある⁽⁶⁾。しかしパーライト鋼の線引き加工に関する研究^{(9)~(11)}によれば、層状セメンタイトの長手方向と引き抜き方向が一致している場合にはセメンタイトに迂り変形の痕跡が認められている。これは鋼中のセメンタイトがある程度の塑性変形能を持っていることを示唆している。

セメンタイトの格子欠陥に関する研究としては、炉冷したパーライト鋼中のセメンタイトに含まれる成長面欠陥に関する西山ら⁽¹²⁾の詳細な研究がある。しかし、セメンタイトの塑性変形に関連する内部欠陥組織に着目した研究は少なく、これまでに Keh⁽¹³⁾および Maurer ら⁽¹⁴⁾の部分的な報告があるのみである。かれらによれば、セメンタイトは破壊前に迂りによる塑性変形をし、その際の迂り面は(001) ϕ が主であるとされている。

以上のように、セメンタイトが塑性変形をすることについて二、三の証拠が得られているのみで、セメンタイトの塑性変形挙動(迂り面、パーガース・ベクトルなど)、変形したセメンタイト内の転位組織およびセメンタイトの破壊挙動などはほとんど明らかでない。本研究は、冷間圧延した炭素鋼中のセメンタイトを主として透過電子顕微鏡によって観察し、セメンタイトの塑性変形に関する上述のような基礎的知見を得ることを目的としている。

II. 試料および実験方法

用いた試料は、電解鉄と白鉄とをアルゴン雰囲気中で高周波溶解した2種類の炭素鋼である。試料の化学分析結果を Table 1 に示す。これらの試料を熱間圧延および冷間圧延によって2mm厚および0.42mm厚の板とし、さらにこれらの試験片をアルゴン雰囲気中で1000°C、30分オー

テナイト化後炉冷して、初析セメンタイトおよび層状パーライト組織とした。その後、圧下率25, 45, 75%および92%の各冷間圧延を行なって、厚さ0.32, 0.23, 0.11mmおよび0.16mmの薄板とし、これらから透過観察用薄膜を作製した。薄膜作製は、化学研磨(20cc 過酸化水素水+1cc 弗化水素酸の混液)および電解研磨(磷酸+クロム酸系飽和混液)により行なった。なお、冷間圧延による鋼中セメンタイトの形態の変化を調べる目的で、二段レプリカ法による表面観察も併せ行なった。

使用した電子顕微鏡はHU-11型であり、加速電圧は100kVであった。なお電子回折図形の解析にあたっては、すでに知られているように、セメンタイトの結晶構造を空間群がPbnm⁽¹⁵⁾の斜方晶($a=4.524\text{Å}$, $b=5.090\text{Å}$, および $c=6.744\text{Å}$)⁽¹⁶⁾として行なった。

III. 実験結果および考察

1. セメンタイトの変形組織

炉冷した1.25% C 鋼中セメンタイトの電子顕微鏡組織の一例を Photo. 1 に示す。写真にみられるように、炉冷状態のセメンタイト内には内部欠陥はほとんど存在してい

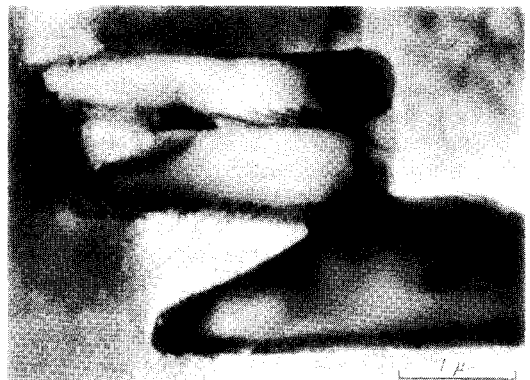


Photo.1 Transmission electron micrograph of cementite in furnace-cooled 1.25% C steel

(5) 佐藤知雄, 西沢泰二: 金属学会誌, 20(1956), 51.
 (6) 大村博彦, 古沢浩一, 田中一英: 金属学会誌, 36(1972), 1151.
 (7) B.R. Butcher and H.R. Petit: J. Iron Steel Inst., 204(1966), 469.
 (8) W.W. Webb and W.D. Forgeng: Acta Met., 6(1958), 462.
 (9) J.D. Embury and R.M. Fisher: Acta Met., 14(1966), 147.
 (10) V.K. Chandhok, A. Kasak and J.P. Hirah: Trans. ASM, 57(1966), 288.

(11) 須藤 一, 工藤利博: 金属学会誌, 36(1972), 693.
 (12) Z. Nishiyama, A. Koréeda and S. Katagiri: Trans. JIM, 5(1964), 115.
 (13) A.S. Keh: Acta Met., 11(1963), 1101.
 (14) K. Maurer and D.H. Warrington: Phil. Mag., 15(1967), 321.
 (15) D. Meinhardt and O. Krisement: Arch. Eisenhütt., 33(1962), 493.
 (16) E.J. Fasiska and G.A. Jeffrey: Acta Cryst., 19(1965), 463.

ない。成長面欠陥と思われる縞状のコントラストや孤立した少数の転位像がみられることもあるが、その頻度はきわめて少ない。なお Photo.1 のフェライト-セメンタイト界面には、界面転位が明らかに観察される。

Photo.2 は、75% 冷間圧延した 0.86% C 鋼中セメンタイトの変形組織の一例を示している。セメンタイトの $(001)_\theta$ トレース方向に沿って直線状の欠陥組織が生じており、これによってセメンタイト粒が $0.2\sim 0.3\mu$ 幅の帯状のブロックに分割されている。このような組織は、炉冷試料のセメンタイトには全く観察されず、冷間圧延した鋼中のもののみ見られるので、明らかにセメンタイトの一つの塑性変形組織を示すものと考えられる。写真にみられるように、各ブロックの内部には欠陥組織がほとんどみられないことから、セメンタイトの変形は各ブロック境界のきわめて狭い領域に集中していると考えられる。またブロック境界において、等傾角干渉縞が著しくずれていることがわかる。なお、Photo.2 にみられるような直線状の欠陥組織は、その一部(矢印)で明らかに転位線状のコントラストを示しているが、他は複雑なコントラストを示しており、この組織の詳細はかならずしも明らかでない。しかしこのような欠陥組織は、いずれも $(100)_\theta$ 、 $(010)_\theta$ および $(001)_\theta$ の各面トレースに沿ってのみ観察されるので、 $(100)_\theta$ 、 $(010)_\theta$ および $(001)_\theta$ 上に存在する迂り転位から成っているものと推察される。この点をさらに検討するため $(100)_\theta$ などの低指数面を膜面とする薄膜についての観察を行なった。

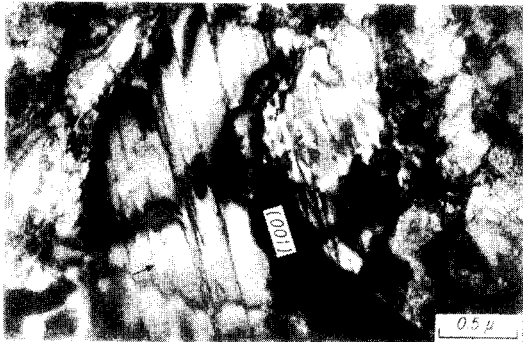


Photo.2 Transmission electron micrograph of a cementite in 0.86% C steel cold-rolled to 75% reduction after furnace cooling

Photo.3 (a), (b) は、92% 圧延した 1.25% C 鋼中セメンタイトの内部欠陥組織であり、この試料膜面は $(100)_\theta$ にほぼ平行である。(a) はセメンタイトの二つの反射、 $02\bar{2}$ および $0\bar{2}4$ が強く起っている条件で撮影したものである。写真から明らかなように、膜面 $(100)_\theta$ の薄膜中に $[010]_\theta$ 方向に長く伸びた直線的な転位線が観察される。これらの転位線は膜面 $(100)_\theta$ にほぼ平行に存在するものと考えられ、また一定の方向を向いていることから、特定の成分(刃状らせんあるいは混合)を持っていることがわかる。ところ

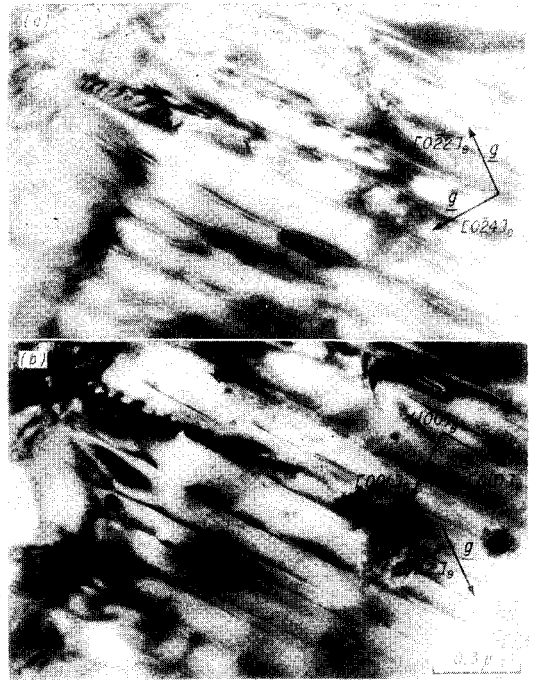


Photo.3 Dislocation arrangement in massive cementite in 1.25% C steel cold-rolled to 92% reduction after furnace cooling. (b) was taken from the same area as (a), the specimen foil being tilted so as to only one reflection can strongly be operated

で、(a)における転位像が二重または局部的には三重の複雑なコントラストを示していることが注目される。(b)は(a)を数度傾斜させてほぼ二波回折条件を満足するような条件で観察したもので、(b)では(a)における二重像が単純な一本の像になる。したがって、(a)にみられる二重の転位像は回折効果による見掛け上のコントラストであると推察される†。

次に、セメンタイトの $(001)_\theta$ 上に存在すると考えられる転位組織の一例を **Photo.4** に示す。なお、この試料は 75% 圧延した 1.25% C 鋼である。写真からも明らかなように、転位密度がかなり高く、またこれまでの観察と異なっており、各転位はかなり湾曲した部分をもっている。しかし、全体的にはやはり特定方向 $[010]_\theta$ に長く伸びた部分が多い。

冷間圧延した炭素鋼中セメンタイト内には上述のような転位のほかに亜粒界や積層欠陥などの内部欠陥もしばしば観察される。たとえば、45% 圧延した 1.25% C 鋼中セメンタイト内にみられた亜粒界を **Photo.5** に、また積層欠陥によると思われる縞状模様を **Photo.6** に示す。Photo.5

† 部分転位の像である可能性も否定できないが、後述するように(Photo.7)、晶帯軸 $[001]_\theta$ をもつ薄膜においては完全転位としての転位像がみられる。したがって二重像は部分転位によるものではないと思われる。



Photo.4 Dislocation arrangement in massive cementite in 1.25% C steel cold-rolled to 75% reduction after furnace cooling

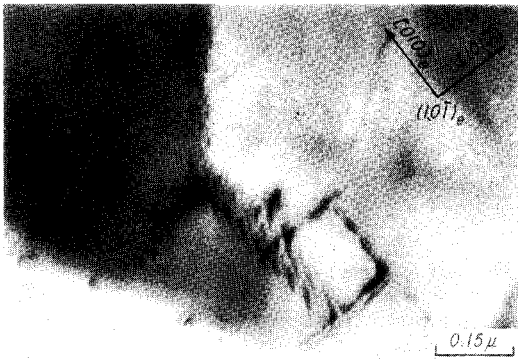


Photo.5 Transmission electron micrograph showing the formation of subgrain boundary in massive cementite in 1.25% C steel cold-rolled to 45% reduction after furnace cooling

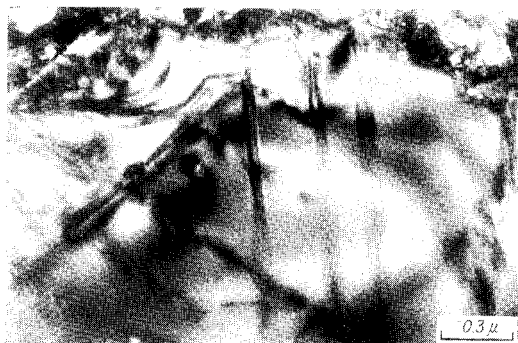


Photo.6 Fringe contrasts indicating the formation of stacking fault in massive cementite in 1.25% C steel cold-rolled to 92% reduction after furnace cooling

における亜粒界の方向は、セメンタイトの $(100)_c$, $(001)_c$, $(010)_c$ および $(2\bar{1}0)_c$ トレース方向に沿っている。冷間圧延した炭素鋼中セメンタイトに亜粒界のみられることはすでに知られている⁽¹⁷⁾。しかし炉冷したままのセメンタイ

(17) W.F.Kindle and H.E.Trout : *Metallography*, **3** (1970), 421.

(18) A.Koréeda and K.Shimizu : *Phil.Mag.*, **17**(1968), 1083.

トにも観察される⁽¹³⁾⁽¹⁸⁾ので、これら亜粒界が圧延変形によって形成されたものか否かは明らかでない。さらに、以上のような内部欠陥組織とは別に、冷間圧延によってセメンタイトの結晶構造が斜方晶から三斜晶的なものに変化することが確認されており⁽¹⁹⁾、これに伴って複雑なモアレ縞がセメンタイト粒全面に観察されることもある。

以上の観察結果に基づいて、圧延度とセメンタイト内転位密度の関係を図示すると Fig.1 のようになる。炉冷状態のセメンタイト内には転位がほとんどみられないので、この場合測定値のパラツキの下限はゼロになる。しかし図に

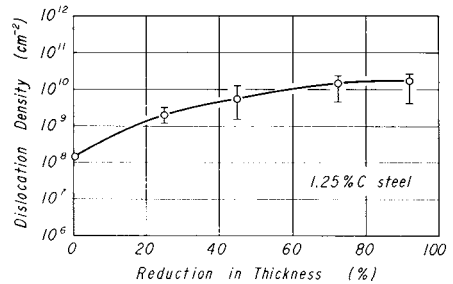


Fig.1 Relation between the dislocation density in massive(primary)cementite and the reduction in thickness by cold rolling

においては、炉冷状態の転位密度にはパラツキの範囲を示さず平均値のみを示した。なお、転位密度の測定は、Hamの方法⁽²⁰⁾およびHamとSharpeの方法⁽²¹⁾を併用し、各圧延度において、膜面が主に $(100)_c$ あるいは $(001)_c$ などの低指数をもつ薄膜にみられる転位について測定を行なっている。測定数は各圧延度において少なくとも10個以上である。炉冷したセメンタイト中の転位密度は約 $1 \times 10^8 / \text{cm}^2$ であるが、圧延度が25, 45, 75% および92%と増すにつれてセメンタイト中の平均転位密度はそれぞれ約 3×10^8 , 7×10^8 , 1×10^{10} , および $2 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ に上昇している。ただし、パーライト鋼中のセメンタイトの形態が一樣でないことや変形方向とパーライトコロニー組織の方向関係が無秩序であることなどから、圧延時における鋼中のセメンタイトの変形状態は各セメンタイトで一樣でないと考えられる。したがって、電子顕微鏡による上述の限られた測定結果では、鋼圧延度とセメンタイト内転位密度の定量的関係が直ちに示されるものではなく、両者の定性的な関係が表わされたものと考えらるべきであろう。また、Photo.2からも明らかなようにセメンタイトの変形はきわめて不均一で、変形によって導入された転位は0.2~0.3 μmの間隔をもつ $(001)_c$ 上に集中して存在している。一方観察している薄膜の厚さは約0.1 μmであるから、上記の転位密度は実際の値よりも多少高く見積られている可能性がある。

(19) 井上明久, 小倉次夫, 増本 健, 今井勇之進: 鉄と鋼, 投稿中.

(20) R.K.Ham : *Phil.Mag.*, **6**(1961), 1183.

(21) R.K.Ham and N.G.Sharpe : *Phil.Mag.*, **6**(1961), 1193.

2. セメンタイトにおける迂り系について

以上のように、冷間圧延した炭素鋼中のセメンタイト内には、変形によって導入されたと考えられる多数の転位がみられ、その密度は圧延率と共に顕著に増加する。したがって、炭素鋼中のセメンタイトは明らかに迂りによる塑性変形をするものと考えられるから、以下においてセメンタイトの迂り系について検討する。

92% 圧延した 1.25% C 鋼中セメンタイトの内部欠陥組織を Photo.7(a) および (b) に示す。(a) は、すでに Photo.2 に示したようなセメンタイトの (010)₀ トレース方向に沿う直線的な欠陥組織である。また (b) は、(a) を数度傾斜させた時に得た同一視野の明視野像であり、(a) の変形組織内の線状の欠陥は、点状コントラストの列として容易に識別できる。図中の消衰縞 E の両側 C および D 附近に、約 150 Å の大きさの黒白斑点がみられ(矢印)、それらはセメンタイトの (010)₀ トレース方向に沿って並んでいる。このような大きさの黒白回折コントラストは、らせん転位が薄膜面に垂直に突き抜けている結果生ずるものとされている^{(22)†}。すなわち、この変形組織は、薄膜に垂直に突き

抜けたらせん転位の列であると考えられる。また、同一列内におけるらせん転位の配列状態からして、これらのらせん転位は、写真上部にあるフェライト-セメンタイト界面に集積した転位であろう。これら集積転位の存在する迂り面は、薄膜に垂直であり、集積面トレースは (010)₀ トレースと一致するので、(010)₀ となる。また、それらの集積転位はらせん転位と考えられるからバーガース・ベクトルの方向は [001]₀ であろう。したがってセメンタイトにおける可能な一つの迂り系として (010)₀ [001]₀ が存在すると考えられる。しかし、セメンタイトの (010)₀ 面上原子配列の最密方向は、[100]₀ である。したがって、セメンタイトの結晶構造からは別の迂り系 (010)₀ [100]₀ が期待される。この点については、さらに詳細な研究が必要であろう。

Photo.8 は、1.25% C 鋼を 45% 圧延した時のセメンタイト中の転位組織であり、セメンタイトの迂り系の他の一例を示している。この写真には、Photo.7(b) にみられたと同様な約 100~200 Å の大きさの黒白回折コントラストが観察され、それらはセメンタイトの (001)₀ トレース方向に沿って並んでいる。試料の膜面が (010)₀ であることから、

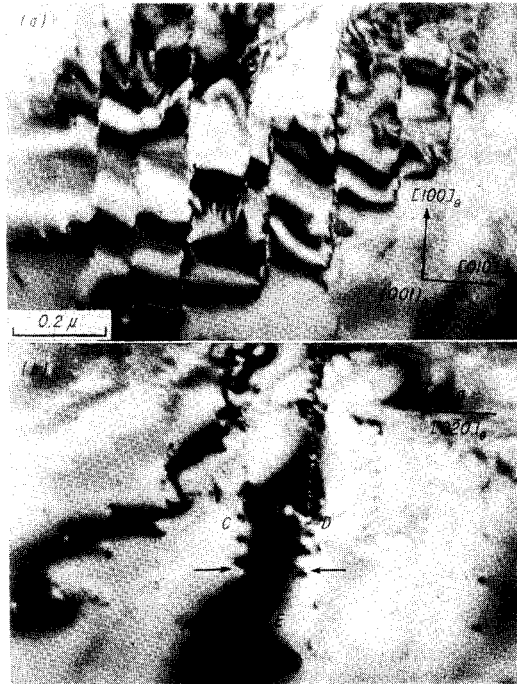


Photo.7 Dislocation arrangement in massive cementite in 1.25% C steel cold-rolled to 92% reduction after furnace cooling. (b) : Same area as (a), being tilted by 7°

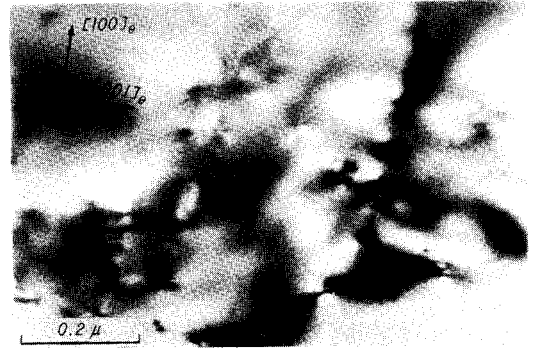


Photo.8 Dislocation arrangement in massive cementite in 1.25% C steel cold-rolled to 45% reduction after furnace cooling

Photo.8 の組織はセメンタイトの (001)₀ 面上に [010]₀ 方向に伸びたらせん転位を示すものと考えられる。したがって、セメンタイト中には前述の迂り系のほかに (001)₀ [010]₀ の迂り系も存在しているものと考えられる。後述する Photo.11 に示されているように (100)₀ トレースに沿う変形組織が観察され、これに沿ったセメンタイトの迂りが見られること、また (100)₀ 上に存在すると思われる多数の転位が見られること (Photo.3) などから、(100)₀ が迂り面になりうることはほぼ間違いないと思われる。本実験では、(100)₀ 迂り面の迂り方向を暗視野法によって決めることができた。1.25% C 鋼を 45% 圧延した時のセメンタイト中の転位組織を Photo.9 に示す。Photo.9(a) はセメンタイトの試料面方位が [2̄1̄2]₀ にはほぼ完全に平行な場合の組織写真であり、トレース解析の結果セメンタイト内の長く伸びた転位は (100)₀ 上にあると考えられる。Photo.9(b), (c), (d) は、できるだけ二波回折条件に近づけるように試料

(22) W. J. Tunstall, P. B. Hirsch and J. Steeds : Phil. Mag., 17(1968), 1083.

† 消衰縞 E を境にして、C および D における黒白回折コントラストが逆転しているのは、消衰縞の両側で S の符号が変化した結果であると思われる。ここで S は、通常用いられているように、Bragg 条件からのずれの量を表わす逆格子ベクトルである。

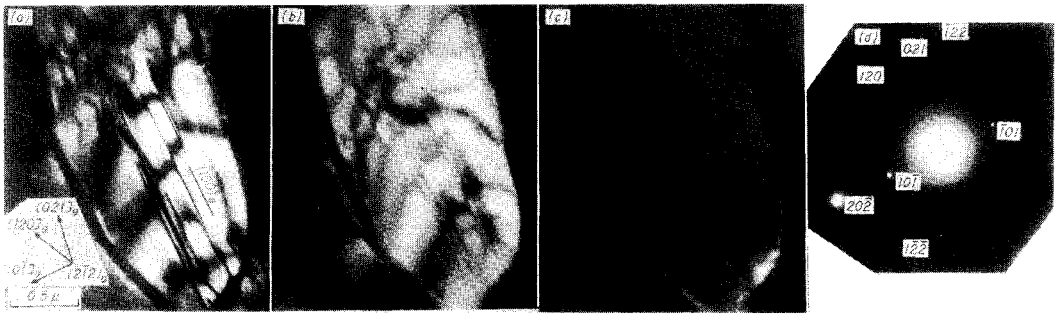


Photo.9 Dislocation arrangement in massive cementite in 1.25% C steel cold-rolled to 45% reduction after furnace cooling. (b) was taken from the same area as (a), the specimen foil being tilted so as to only one reflection can strongly be operated. (c) : Dark field image using the $20\bar{2}$ cementite reflection. (d) : Selected area electron diffraction pattern

を約9度傾斜した時に得た同一場所の明視野像，暗視野像および電子回折図形である。セメンタイト $20\bar{2}$ の回折斑点が特に強く現われるような反射条件に近づけると，明視野像における転位線のコントラストがかなり弱くなっており，さらに $20\bar{2}$ の回折斑点から得た暗視野像においては転位線のコントラストは消滅している†。 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ を満足する可能な \mathbf{b} としては， $[0b_20]_c$ および $[b_10b_1]_c$ が考えられる。しかし後者は迂り面 $(100)_c$ 上に存在しないので，結局 $(100)_c$ 上の転位のバーガース・ベクトルの方向は $[0b_20]_c$ であると考えられる。さらに $(100)_c$ 上の原子配列からみて， $(100)_c$ 上の転位のバーガース・ベクトルは $[010]_c$ と推定される。なお，セメンタイトの迂り系に関する本結果の一つ， $(001)_c[010]_c$ は炉冷した炭素鋼中セメンタイト内の小傾角粒界の傾きから得た Koréeda らの結果⁽¹⁸⁾ と一致している。また Maurer らは，セメンタイトの結晶構造から考えて，バーガース・ベクトル $[010]_c$ および $[001]_c$ をもつ転位が存在しうることを示唆している⁽¹⁴⁾。

さて，以上のようなセメンタイトの迂り系に関する実験結果および考察に基づいて，Photo.3 および Photo.4 に示したセメンタイトの転位組織を改めて検討してみよう。まず，これらの写真における観察面はいずれもセメンタイトの迂り面と一致していることがわかる。したがって，これらの写真に見られる転位の多くは迂り面上にあるとみなされる。また転位線の方向はそのほとんどがバーガース・ベクトルの方向と一致しており，これから変形したセメンタイト中に観察される転位はらせん転位であると結論される。

† セメンタイトの格子定数はフェライトなどに比べて大きいので，エウルド球によって切断される逆格子点の数がかなり多くなる。このため，二波回折条件を良く満足するような電子回折図形を得ることがかなり困難である。二波回折条件が満足されない場合には，まったく別の反射が多重反射によって暗視野像にきいてくる可能性がある⁽²³⁾⁽²⁴⁾。 $20\bar{2}$ 反射は 120 と $12\bar{2}$ の二重反射によって生じる可能性が考えられる。しかし Photo.9(d) の場合には， 120 反射と $12\bar{2}$ 反射はともに非常に弱いので， $20\bar{2}$ の暗視野像に対するこれらの反射の影響は無視しうるものとみなされる。

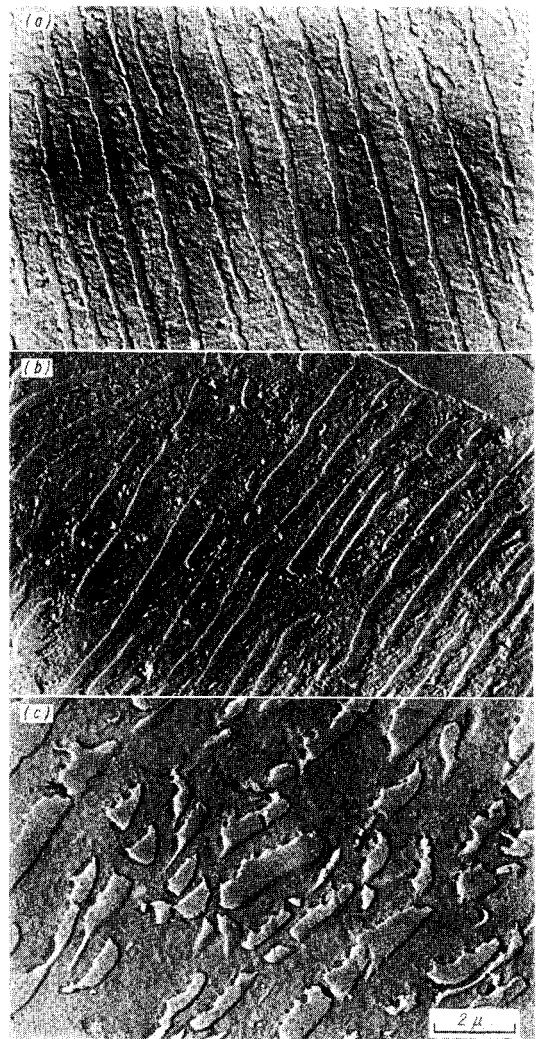


Photo.10 Fracture of lamellar cementite in cold-rolled 0.86% C steel. (a) as furnace cooled state, (b) after 45% reduction, and (c) after 75% reduction

(23) 古林英一：鉄と鋼，58(1972)，343。

(24) D.J.Dingley and K.F.Hale : Proc.Roy.Soc., A 295 (1966)，55。

3. セメントタイトの破壊過程について

冷間圧延に伴う鋼中の層状セメントタイトの形態の変化および破壊状況を二段レプリカ法によって観察した結果を 0.86% C 鋼について Photo. 10 (a), (b), (c) に示す. (a), (b) および (c) はそれぞれ炉冷状態, 45% 圧延および 75% 圧延の試料から得たものである. 圧延度が増すにつれて, 層状セメントタイトはその厚さ方向に切断され, 細分化していることがわかる. なお, セメントタイトの破断, 細分化の程度は, 各パーライト・コロニー内でかなり異なっている. Photo. 10 (c) は, セメントタイトの破断, 細分化が最も著しい例を示している.

25% 圧延した 1.25% C 鋼における層状セメントタイトの変形状態を Photo. 11 に示す. 写真に明らかなように, $(100)_0$ トレース方向に沿った直線状内部欠陥組織が約 0.1



Photo. 11 Plastic deformation of lamellar cementite in 1.25% C steel cold-rolled to 25% reduction after furnace cooling

~0.5 μ 間隔にみられ, これによって, 長い帯状のセメントタイトがより小さなブロックに区切られているのがみられる. このような層状セメントタイトの変形組織は, すでに示した Photo. 2 の組織と同じであり, 同種のものであろうと思われる. すなわち $(100)_0$ 上の転位配列に対応するものと考えられる. また, 隣接する 2 個のセメントタイトにはその境界に小さな違いがみられ (矢印), セメントタイトブロックがその境界の迂り面上で迂りをおこなっていることが明瞭に示される. このような迂りによるセメントタイトブロック間の違いがさらに大きくなった一例を, 45% 圧延した 1.25% C 鋼について Photo. 12 に示す. 写真にみられるように, セメントタイトの $(010)_0$ トレース方向に沿って顕著な違いが生じている (矢印). Photo. 13 も同じく 45% 圧延した 1.25% C 鋼の変形組織であり, 上述のくい違いが進行してついに各ブロックはその境界に沿って破断していることを示している. 以上のように, 層状セメントタイトの破壊は, まず迂り変形によって層状セメントタイトがいくつかのブロックに分割される. セメントタイトの迂りは各ブロックの境界である迂り面上に集中し, その結果圧延率が増すにつれてその境界におけるくい違いが大きくなり, ついに各ブロックはその境界に沿って破断する. この際, くい違いの生じたブロック境界には大きな応力集中



Photo. 12 Plastic deformation of lamellar cementite in 1.25% C steel cold-rolled to 45% reduction after furnace cooling



Photo. 13 Fracture of lamellar cementite in 1.25% C steel cold-rolled to 45% reduction after furnace cooling

が存在するものと考えられ, これによってブロック境界に沿ったセメントタイトの破壊が促進されるものと推察される.

IV. 総 括

冷間圧延した炭素鋼中セメントタイトの内部欠陥組織を透過電子顕微鏡にて観察し, 次の結果を得た.

(1) 冷間圧延した炭素鋼中のセメントタイトは迂りによって塑性変形する. 冷間圧延によってセメントタイトの迂り面上には多数の転位が導入され, その密度は圧延度が増すにつれて上昇し, 圧延度 92% の場合には平均 $2 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ であった.

(2) セメントタイトの迂り変形組織は一般にはきわめて不均一である. すなわち, セメントタイトの迂りは 0.2~0.3 μ の間隔をもつ迂り面上で集中して行なわれ, 他の部分ではほとんど塑性変形しない. その他の欠陥組織としてひずみ模様, モアレ模様, セル組織, サブ粒界および積層欠陥が観察される場合もある. したがって, 鋼中のセメントタイトは加工方法によっては室温においても大きな塑性変形能を持つものと推定される.

(3) セメントタイトの迂り面は $(100)_0$, $(010)_0$ および $(001)_0$ である. これらの迂り面上の集積転位像に関する詳細な観察によれば, $(010)_0$ および $(001)_0$ の迂り方向と

して、それぞれ $[001]_0$ および $[010]_0$ が可能である。 $(100)_0$ 上の迂り方向は、セメンタイトの結晶構造から $[010]_0$ であると考えられる。ただし、 $(010)_0$ 上の迂り方向 $[001]_0$ は、セメンタイトの結晶構造から期待される迂り方向 $[100]_0$ と異なっており、この点についてはさらに詳細な検討が必要である。 $(100)_0$ 上の転位はいずれも直線的であり、その方向は迂り方向と一致する。また $(001)_0$ 上の転位は、短い湾曲部を持っているが、多くはやはり迂り方向に沿って配

列している。したがって、室温で変形したセメンタイト中の転位はらせん成分が主であると考えられる。

(4) 層状セメンタイトの破壊過程は、まず $(100)_0$, $(010)_0$ および $(001)_0$ 面上の迂り変形によってセメンタイトがいくつかのブロックに分割され、かつ各ブロック同志にくい違いが生ずる。このくい違いは圧延率が増すにつれて大きくなり、これが応力集中の源となってセメンタイトを破壊させると考えられる。

Ti-Nb-Zr-Ta 4 元合金の超電導遷移温度 および臨界磁界について

堀内健文* 文珠義之* 永井信幸*

Takefumi Horiuchi, Yoshiyuki Monju and Nobuyuki Nagai: Superconducting Transition Temperatures and Resistive Critical Fields of Superconducting Ti-Nb-Zr-Ta Alloys. The possibility of enhancing the superconducting properties in Ti-24~65 at% Nb-5~35 at% Zr-4~10 at% Ta quaternary alloys was investigated.

Specimens were prepared by arc-melting, hot forging, cold swaging and cold drawing. Superconducting transition temperature (T_c), resistive critical field (H_{cn}), residual resistivity (ρ_n) and Vicker's hardness number (Hv) of the specimens were measured.

It becomes clear that :

(1) The quaternary alloy showed a maximum H_{cn} of 131 kG at a composition Ti-25 at% Nb-10 at% Ta-5 at% Zr.

(2) H_{cn} of the Ti-32.3 at% Nb-32.3 at% Zr ternary alloy was increased from 98 kG to 109 kG by the addition of 6 at% Ta and then slightly decreased by the addition of surplus Ta.

(3) Ti and Nb atoms showed equivalent influence on H_{cn} and Hv of the quaternary alloy. The addition of Zr on Ti-Nb-5 at% Ta and Ti-Nb-10 at% Ta alloys decreased H_{cn} and increased Hv.

(4) T_c was higher in the Nb corner and decreased monotonously as approaching the Ti and Zr side. In contrast to the behavior of T_c , ρ_n decreased in the Nb corner and increased in the Ti and Zr side.

(Received March 10, 1973)

I. 緒 言

MHD 発電用および、磁気浮上列車用超電導マグネット で代表される超電導線の工業的応用には、近年目ざましいものがある。超電導マグネット用線材は大別して、次の 2 種に分類することができる。一つは Ti-Nb, Nb-Zr で代表される合金系材料、他の一つは Nb_3Sn , V_3Ga で代表される化合物系材料である。合金系材料は化合物系材料と比較して、遷移温度 (T_c)、臨界磁界 (H_{cr}) 共にかなり低いことはよく知られているが、安定化材との同時線引が可能でかつ安定化材との密着性に優れているので、より安定性に富んでいること、多芯極細線加工および twist が行ない易いので、交流応用にも向いているなどの利点を有している。

合金系材料の中で、臨界磁界 (H_{cr}) の最高値は、Ti-31 at% Nb-6 at% Ta の組成近傍のもので、124 kG と報告されている⁽¹⁾⁽²⁾。

一方、臨界電流 (I_c) の側から眺めた場合、臨界磁界 (H_{cr}) が合金の原子構造で決まる本質的な性質に反して、 I_c は合金の内部構造に鋭敏で多相化処理などの操作によって、特性が大幅に向上する。Ti-Nb 合金を base に、多相化が期待される Zr の添加および spin-orbit 相互作用を考慮に入れ、原子番号の大きい Ta を加えることによって、 H_{cr} の向上が期待される Ti-Nb-Zr-Ta 4 元系において、 T_c , H_{cr} の挙動は興味深い。本報は、以上の観点から、Ti-Nb-Zr-Ta

(1) M. Suenaga and K. M. Ralls : J. Appl. Phys., **40** (1969), 4457.

(2) 田中光雄, 小俣虎之助, 橋本康男, 石原克己 : 三菱電機技報, **43** (1969), 1642.

* 株式会社神戸製鋼所浅田基礎研究所 (Asada Fundamental Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., Kobe)