

阪大基礎工  
川鉄技研  
阪大基礎工

○藤田英一  
小野寛  
井口征夫

§1. はじめに

鉄中の過飽和の炭素が析出する際の挙動は鉄鋼の基本的性質に関連して重要な問題である。例えばこの挙動は鋼の焼戻しの際の炭素の動きにつながるものであり、炭化物相の出現などの問題は上の点が基本的に明らかにされる必要がある。鉄やマルテンサイト中の炭素の運動学的研究は従来、内部摩擦、廻析などによって数多く行なわれてきたが、奇妙なことに、例えば炭素がどのような過程を経て析出するかについては、ほんの10年前までは殆んど知られていなかった。現在でも標準的な教科書でFe<sub>3</sub>C以外の析出相について説明してあるものがほとんどない。鉄中の窒素の析出はFe<sub>4</sub>N<sub>2</sub>→Fe<sub>2</sub>Nとなることが比較的よく知られているが、炭素の最初の析出相はよく判っていない。

§2. 鉄中の炭素の析出過程

Fig 1は、鉄中の炭素の析出過程で等時間焼鈍による電気抵抗の測定値である。その微分曲線からわかるように、析出ははつきりと二段階に分れ、電子顕微鏡によって最初の析出相はFe<sub>3</sub>Cではなく、板状で{100}面に、コヒーレントな微細な析出相で、まわりに明白な格子歪みによるコントラストがある。また、二段の析出過程の間には明らかに復元現象がある。一方、析出過程を内部摩擦で測定するとFig 2に示すように、鉄中に固溶した炭素量のみが測定されるので析出過程は一段階しか見えな。また、固溶炭素の析出の際の活性化エネルギーは、等温焼鈍と等時間焼鈍曲線の両方から普通の解析方法で求めると14~17 Kcal/molとなるが、これは見かけ上の値である。ちなみに、このような解析方法は単純な次数をもつた化学反応方程式

$$-\frac{dn}{dt} = f(n)K \quad \text{----- (1)}$$

を仮定している。nは析出の場合、固溶状態にある析出原子濃度、tは時間、Kは反応恒数である。ところが析出の際に遅滞現象が最初に現われるのであるからこの式は一般の析出現象には適用できない。上の遅滞現象は、時間と共に変化するため、これを考慮に入れると(1)式は

$$-\frac{dn}{dt} = f(n,t)K \quad \text{----- (2)}$$

となる。この式では通常の方法で活性化エネルギーを求めることはできない。WertとZener<sup>(1)</sup>は析出量と等温焼鈍時間との関係を次のようにとつた。

$$W = 1 - \exp\{-t/\tau\} \quad \text{----- (3)}$$

この式は、析出核生成が全く容易で、特別の遅滞を生じない場合であり、拡散に基

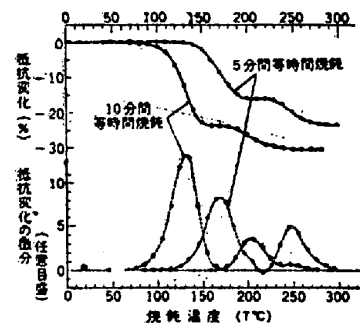


Fig. 1

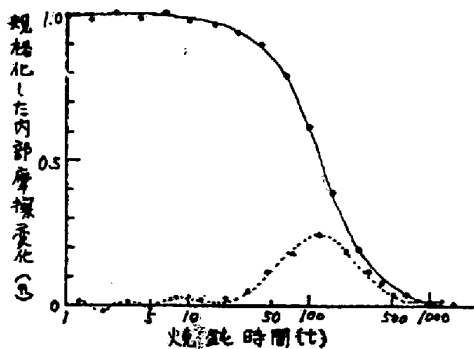


Fig. 2.

づく成長過程では、最初一様に分布していた析出原子が、初期の段階からすでに一定数で分散していた析出中心に拡散して集まった場合に相当する。このようにして拡散の問題を解くと、析出中心が極めて小さいときには  $j=1$  となり完全に一次反応となる。Wert 等は  $j$  の値を実験的に求めてこれが析出中心の形状と一義的に結びつくとしたが、実際の観察とはまるで一致しない。

それでは、化学反応方程式で遅滞を伴う一次反応はどう表現すべきであろうか？  
いま次のように考える。

$$-\frac{dn}{dt} = n m k \quad \text{----- (4)}$$

ここで  $n$  は固溶状態にまだ残っている単独析出原子の濃度、 $t$  は時間、 $k$  は反応恒数、新しい変数  $m$  は析出核(析出中心)の濃度を現わすもので最初きわめて小さいか、ゼロかで、ある時期に増加して一定数となるから、反応速度は最初きわめて遅いか、ゼロかである。また、ある時以後は  $n$  にのみ比例することになる。これは析出原子が析出核に相会する反応であり、従って  $x$  の反応速度は両者の濃度に比例することになる。ここで  $m$  の挙動を正確にするために、核生成の理論<sup>(4)</sup>を結晶中の拡散を伴う場合に置き換えると、核生成速度は

$$\frac{dm}{dt} = n k_m \quad \text{----- (5)}$$

となる。また、 $n$  と  $m$  の関係は当然  $n = 1 - mN$ 、ただし、 $N$  は一つの析出核中の析出原子数である。結局、析出現象に対する連立化学反応方程式は次のようになる。

$$-\frac{dn}{dt} = n m k \quad \text{----- (4)} \quad \frac{dm}{dt} = n k_m \quad \text{----- (5)} \quad n = 1 - mN \quad \text{----- (6)}$$

(5)式から  $m$  の変化を時間の関数として求め、(4)式に代入すれば、析出量  $(1-n)$  と時間  $t$  の関係が求められる。 $N$  は析出過程の進行と共に増大する変数であるが、今は値に近似として、これを定数と考えてしまう。そうすると  $m$  と  $n$  の解は

$$m = \frac{1}{N} \{1 - \exp(-N k_m t)\} \quad \text{----- (7)}$$

$$\log \left( \frac{1}{1-n} \right) = \frac{k}{N} \left[ t - \frac{1 - \exp(-N k_m t)}{N k_m} \right] \quad \text{----- (8)}$$

(8)式は今までの実験をよく説明する。この式は、もちろん遅滞現象を含むが  $t$  の充分大きい所では、一次反応に近づき、また  $N k_m$  の充分大きい場合にも一次反応の形になってくる。上の取扱い方を基本として、格子欠陥を含めた新しい析出現象を論ずることが出来るがここでは省略する。

### §3. 不純物の影響

上の問題は一応落着いたかのように思えるが、まだ実験の中には多くの問題がある。例えば析出過程の時間的変化は粒径や転位などの自己欠陥よりは不純物による影響の方が大きいように思える。このため高純度試料を作ってこれを調べて見た。Fig 3 は種々の純度の鉄中の炭素の析出過程を内部摩擦で調べたものを、Wert<sup>(1)</sup> Doremus<sup>(2)</sup> 等の実験データと共に同じ等温焼鈍温度に換算して示したものである。同じものを電気抵抗の測定で調べた結果が Fig 4 でこの過程も Fig 1 の第一段階に相当する。

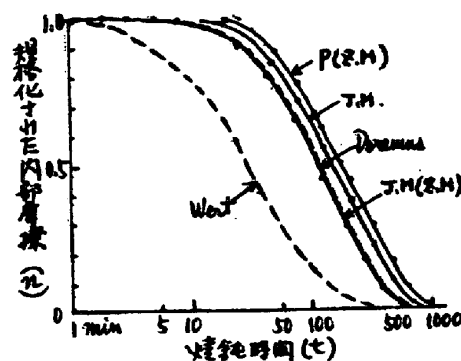


Fig 3

実験の結果を要約すると次のようになる。

i) 内部摩擦と電気抵抗による結果は、純度が低い場合には一致するが、純度が高い場合には非常に異なったものになる。これは不純物が少いと炭素原子の凝集過程が複雑になり内部摩擦では検出出来ないが、電気抵抗には寄与するような集合状態が長時間を経て変化していく事を示

しており、不純物原子と析出する炭素原子との間に何らかの相互作用が存在することを意味している。炭素の固溶量は約 0.04% であり、不純物、例えば Puron 鉄における酸素は 0.2% 程度存在するが、これを zone melt したものは 0.003% 以下に減少するので量としては炭素固溶量の 1/桁以上少なくなり、相互作用は極めて小さくなると考えられる。この相互作用は酸素と炭素とが引力をもち(何らかの結合性をもつ)炭素析出体の中で酸素が結合媒体の役をすることを考えれば一応理解出来る。

ii) 純度と析出速度は対応し、純度が高くなると析出速度は早くなる。これは Fig. 3 および Table 1 に示されている。これは不純物(例えば酸素)原子が析出中心に向かって拡散して来る炭素を途中で一時的に捕えるとすれば説明がつくであろう。それを不純物原子が少いと析出中心が出来易く、(7)式の  $m$  が大きくなるために析出速度が早くなると考えると、前述の酸素析出体の結合を強めるという考え方と矛盾する結果となる。また後者では  $k_m$  が大きくなることに相当するから析出曲線の形(8式)が変化するのはであるが実際には平行移動しているだけである。

iii) Wert et al. Doremus

および Fujita et al の結果は析出速度がもっと早くなっているが、これは純度が高いためではなく、最初の炭素の固溶量が大きいためとみることが出来る。

Table 1 に各実験者の試

料の性質と析出速度のデータを掲げた。炭素の固溶量が多いと析出が早くなることは(4)(5)および(6)式において濃度を 1 から 0 の間で規格化しないうちで考え直すことにより容易に証明出来る。最初の濃度を  $n_0$  とすると計算の結果は(8)式の代りに、次のようになる。

$$m = \frac{1}{N} \{ n_0 - \exp(-Nk_m t) \} \dots (9)$$

$$\log(\frac{m}{n_0}) = \frac{1}{N} [ Nk_m t - \{ 1 - \exp(-Nk_m t) \} / Nk_m ] \dots (10)$$

この式は明らかに最初の炭素量が多いと析出が早くなることを示している。例えば本実験の炭素量 90 ppm を 1 とすると Table 1 に示した他の実験の炭素量は 1.33 (Fujita), 1.77 (Wert), 2.44 (Doremus) となりそれぞれを(9)(10)式に代入して計算すると

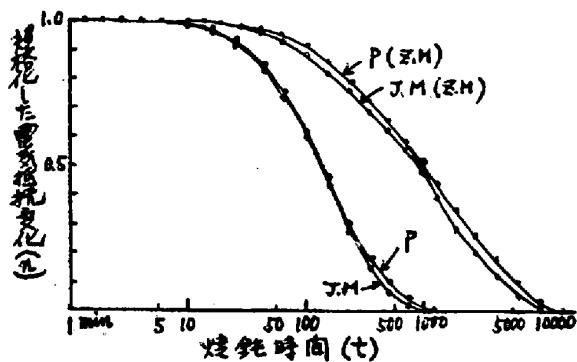


Fig 4

実験者	鉄の商号名	固溶炭素量(ppm)	酸素量(ppm)	析出速度時間(min)
Wert	Puron	160	400	65
Doremus	Ferrovac E	220	40	120
Fujita	Ferrovac E	120	40	70
本実験	Puron	90	720	
	Puron (Zone Melt)	90	10	160
	Johnson Matthey	90	30	180
	Johnson Matthey (Zone Melt)	90	10	120

Table 1

Fig 5) の実線のように析出過程が初期濃度の上昇と共に早く *Doornum* を除いては  
 だいたい一致する。彼の試料は炭素量の多かりには析出がおそく、炭素量、純度  
 試料調整等の点で多少の疑りをもたれる。また、*Fujita et al* の電気抵抗による結果  
 が内部摩擦による結果とよく合うことは、今回の *zone melt* したものに較べて純度  
 が低いことを示しており、前述の不純物原子が析出体の結合媒体となるという考え  
 らを肯定している。

IV) 本実験では、粒径を 300 $\mu$  に  
 揃えてあり、加工の影響も非常  
 に少いのど粒界や転位への析出  
 は極めて少いと考えられる。他  
 の実験者達の試料は粒径が 30 $\mu$   
 程度(その値はまちまちである)で  
 、加工の影響も残っているかも  
 知れない。(尤も *Fujita et al* の実  
 験では、電子顕微鏡により母格  
 子中の析出が大部分であると確かめられている。)

§ 4. おわりに

上記の実験結果では未だ、酸素のみならず個々の不純物元素と炭素原子との析出  
 過程における相互作用についての明確な答えは得られていない。また、析出の初期  
 過程における炭素の集合状態も明らかでない。これらは今後解明すべき重要且つむ  
 づかしい問題と考えられる。

#### 参考文献

- 1) C.A. Wert and C. Zener : J. Appl. Phys. 21. (1950). 5
- 2) F.E. Fujita : J. Phys. Soc. Japan 19. (1964). 640
- 3) R.H. Doornum : Trans. AIME 218. (1960). 596
- 4) D. Turnbull and J.C. Fisher : J. Chem. Phys. 17. (1949). 71

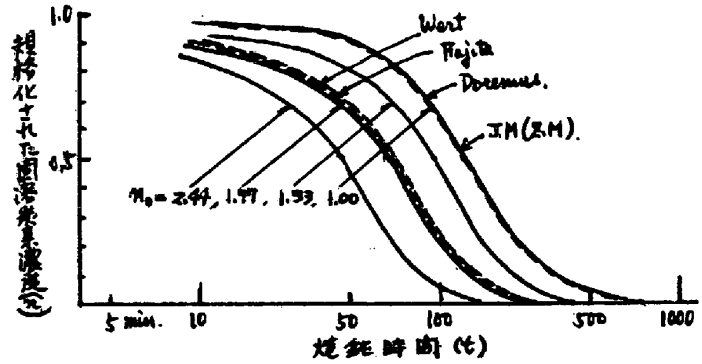


Fig 5