

討11 鋼のマルテンサイト低温相と常温以下焼戻し

大阪大学 基礎工学部

藤田英一

焼入れをして、マルテンサイト組織を得た鋼は、普通炭素鋼であろうと合金炭素鋼であろうと、室温あるいはそれに至る迄の低温で既に焼戻し過程を持つことが多い。焼戻し過程の中心的な現象は、常に過飽和の炭素が格子中の侵入固溶位置から移動して相分離、乃至は集合・析出することであるから、結論を先に申せば、我々が通常の温度で見ている鋼のマルテンサイトは過飽和固溶炭素の分布において、もはや均質なものではないと云うことになる。マルテンサイトは、Nishiyama等の多くの優れた研究(一)が示す様に、積層欠陥、双晶、転位を多数含んでいるので低温の焼戻し過程と稱するものが、実は之等格子欠陥の回復過程ではないかと危惧する方が尤もらしく見えるかも知れないが、実はそれが炭素移動と較べると、主従反対で、明らかに炭素が動いて、結晶格子が変形し、その為に変形が誘発されるであろうと考える方が自然である。勿論、上記の格子欠陥はマルテンサイト変態の機構に本質的に参与しているのであるから、低温焼戻し過程によって誘発された分は少い筈であるが、その分が実はマルテンサイト変態機構を完全に解明できない原因を成しているのかも知れない。もう一つの異論は、残留オーステナイトの側から出てくるかも知れない。即ち、かなりの低温域でも温度変化を与えることによって、残留オーステナイトがマルテン化して、一見、焼戻し過程と見誤まれる様な変化を起すかも知れないと云う議論である。然し之とても明らかに焼戻し過程とは分離して観測されるので、反論とならないことが後で判明するであろう。結論を繰返せば鋼を焼入れて、常温から上へ焼戻し過程を論じて行こうとしても、常温のマルテンサイトはもはやパーソン・ステートではないと云うことである。

それでは常温で(常温までに)、何が起ってどうなっているのかを順を追って説明する。まずFig. 1は5% C普通鋼を850°Cから水中焼入れした後、10°Cおきの等時焼鈍を行い、液体窒素温度で電気抵抗を測定したもので(一)、0°Cから400°Cあたり迄に、3段階の変化が見られる。これらはそれぞれ所謂、 ϵ 炭化物の析出、残留オーステナイトの分解(同様に炭化物形成)、および δ から変化して(再固溶して)析出したセメンタイト(θ 相)の形成に相当する。それならば、焼入れ後、マルテンサイトや残留オーステナイト中の炭素は格子中の侵入位置に一様に分布しているかと云うと、上に述べた

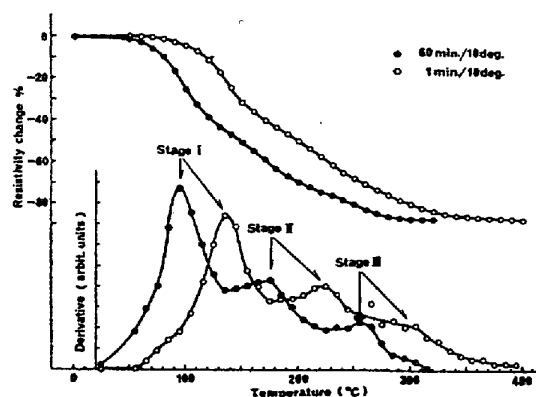


Fig. 1. 5 atom.% Cを含む鋼の焼入れ後の等時焼鈍による電気抵抗の変化。

様に既にそうではない。

その証拠の一つとして、Fig. 2と3とに、低温での電気抵抗の回復曲線を示す(—)。明らかに、前記の様な高温(β相領域)から-100°C以下の低温まで急冷すると、Fig. 1のε相析出の+100°Cから+150°Cの段階以前に、Fig. 3にも示した様なstage 1および2の少なくとも二段の変化が存在する。この中のstage 1の変化は稍、不安定的な要素があり、急激あるいはほけた様相もあり、解析し難い。然し後述の様に、メスバウアー効果で見ると、この範囲では残留オーステナイトが、温度変化によってマルテンサイト化を更に部分的に進めたものと解釈される。stage 2の方はεの析出に較べては変化量は少ないが、等温焼鈍曲線もかなり正確に得られており、この過程の活性化エネルギーは $23,000 \pm 2,000 \text{ cal/mol}$ 、素過程の飛躍数は10~50となっている。従ってこの焼戻し過程はマルテンサイト中の過飽和固溶炭素がB.C.T.格子中を移動して、集合とか分離とかの分布変化を起こしているものと考えられそうであるが、然しこれだけでは未だ何が起きてどうなったかは明らかではない。

低温における二段変化について、普通炭素鋼では上の筆者等の実験しか存在しないが、Fe-Mn-CやFe-Ni-C系などの合金鋼ではいくつかの類いの電気抵抗の実験がある。その一例をFig. 4に示す。これはMn鋼およびRe鋼を-197°Cに急冷してから昇温させ、抵抗変化を見たもので、純鉄(曲線3)、析出後の材料(曲線4)を基準として比較すれば、-150°C付近の急変と、0°C前後にわたる変化との二段変化が確かに存在する(—)。

この他に、ソビエトでKurdjumov, Lysak等を中心とした多くの0°C以下の焼戻し実験があり、普通の低温焼戻しの最初の段階と云われるε相析出の前にいくつかの過程がある事は疑えなくなっている。

さて、常温以下の変化について最初の明確な情報はX線回折によるものである。Lysak等(—)はRe鋼の-197°C焼入れ相の格子定数を精密に測り、常温で我々の見ているマルテンサイト相のそれとは異なる値のものを見出した。殊にその特徴は、1)軸比 c/a が従来知られているものよりも小さく、かつ、格子全体としては少し膨張している。2)炭素濃度と共にその傾向はほぼ平行に移ってゆく。3)さらに

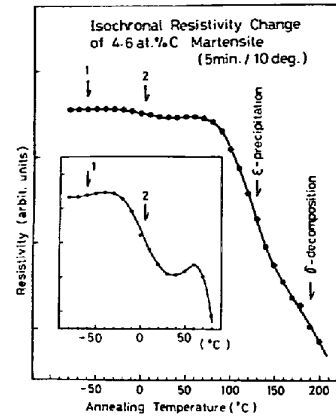


Fig. 2. 低温における等時焼鈍曲線。

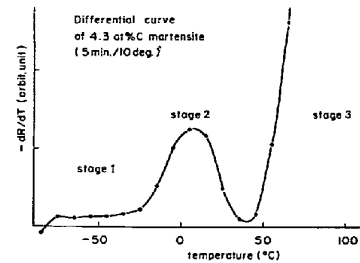


Fig. 3. 上と同様な電気抵抗変化の微分曲線。

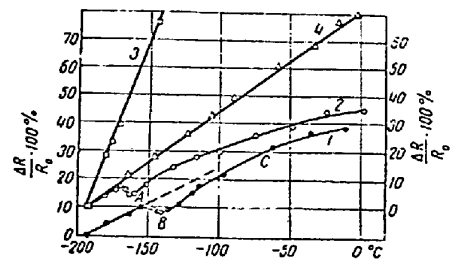
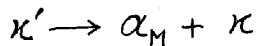


FIG. 4. Change in resistance $\Delta R/R_0$ as a function of temperature to which quenched steels are heated:
1- 1.4 per cent C, 4.0 Mn; 2- 1.4 per cent C, 10 per cent Re; 3 Fe (standard); 4- 1.7 per cent C, 5.0 per cent Mn (standard).

驚くべき事にこの新しい格子は常温に至る迄に変化して、常温では最早単相ではなく、異った格子定数を持つ二相になっている。1)と2)の様子は Fig.5 によく示されている。△印の α_M の添字のものは常温のマルテンサイトを表わし、○印の添字 α' のものが低温新相である。3)の変化は -80°C から常温までの間に起り、低温相を α' で表わすならば、



と云う分解過程になる。 α_M は常温マルテンサイトであるが、 α は軸比も膨脹も小さく、かなり純鉄に近い相である。Lysakによればこれら二相は領域の形はともかく、 100Å 以下の程度の大きさで入り混っているらしい。この結果は前述の我々の電気抵抗の結果とよく一致している様に見える。即ち、 0°C 近傍でマルテンサイト中の過飽和炭素は移動し、分布に濃淡を作り出しているらしい。この不均質分布はそれでは何か？スピノーダル分解や G.P. ゾーンの様なものか？集合体とよばれる様なものか？また α' 相の格子はどの様なものか？殊に炭素とどの様に結びつくかが問題となる。

不均質分布の本性に対しては、Fig.6 と 7 の電子回折の実験と解析がある程度のヒントを与えて呉れる。Isotomi 等 (—) は常温のマルテンサイトから拡がりのある回折斑臭を得た。それを逆格子空間で立体的に描き出してみたのが下の図で、これから彼等は、常温のマルテンサイト中では炭素分布は一様でなく、多分ジョンソン・クラスターと呼ばれる様な応力場の相互作用による規則配列をした集合体であるとしてゐる。即ち常温では既に焼戻し過程が少くとも一つは終了していることになる。この集合体の形については彼等は Fe_4C の可能性を指摘しているが、未だよくは判らない。然しいずれにしろ、単なる濃淡ではないし、また新しい結晶型と云う訳にも行かない。

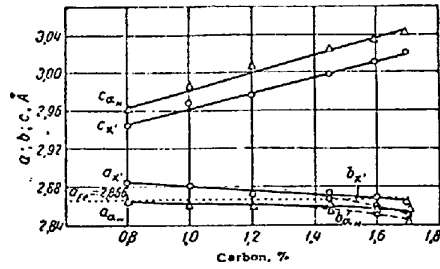


FIG. 5. Crystal lattice parameters of α' - and α -martensite as functions of the carbon concentration of the steel.

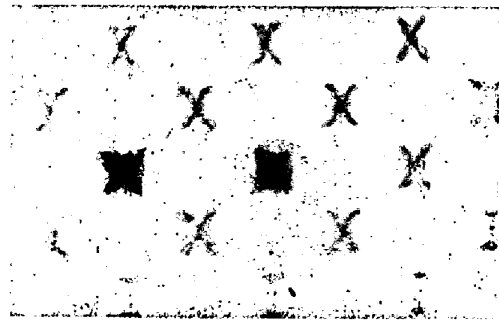


Fig. 6. 常温のマルテンサイトの α 軸に沿う入射によって得られた電子回折像 (複写つゆめ多少修正した)

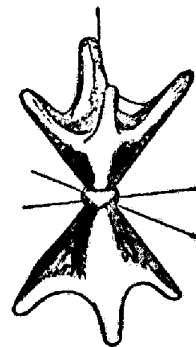


Fig. 7. 上の回折像から得られた逆格子点の拡がり、これから炭素配置の規則化が推定される。

さて低温新相とは何か？それが炭素によって何を意味するのか？何故二相分離しなければならぬかを探ってみよう。

Fig. 8. は毎度の話で恐縮であるが、水焼入した炭素鋼のメスバウアー・スペクトルを常温でとったもので(一), その細かい解析の説明と省いて結論を申せば、炭素はマルテンサイト格子中で、Fig. 9. の八面体位置に在ると云う解釈と頗る合致する。特に Fig. 8 (Fig. 10も) で示したCのピーク(6本あるが)は Fig. 9. の八面体位置炭素の上下のCと記した鉄原子から来ている。ところが、前述の様な低温に急冷したものを -197°C で測定すると、スペクトルは異なり、殊に Fig. 10. の様に bと印した新しい肩が現れる。これは前の詳しい解析でも入れる余地の無かったもので、新しい解析では炭素に新しい侵入位置と与えざるを得ない事になった。それが Fig. 9. の四面体位置である。更に追究した結果、次の事が判った。

- a) 低温相では八面体炭素と四面体炭素がほぼ等量ある。これはマルテンサイト変態機構に重大な関係を持つと共に、Lysakの格子定数の結果をよく説明する。
- b) -50°C から $+50^{\circ}\text{C}$ までの間でスペクトルは変化し、四面体位置から八面体位置への大量の移動を示す。これは前述 stage 2 の焼戻し過程に一致する。
- c) 炭素量が多くなると、四面体位置に残る炭素原子が増えてくる。5%程度がその臨界値と思われる。
- d) 前述の stage 1 ではオースナイトが顕著に減少する。

以上の事から マルテンサイトの常温以下の焼戻し過程とは、変態後、均質にかつ等量に八面体および四面体位置にあった炭素が移動して、歪み緩和型の集合をつくり、濃度の不均質分布とつくと共に、不安定な四面体位置から八面体位置に移ると云う過程であると結論できる。(文献省略)

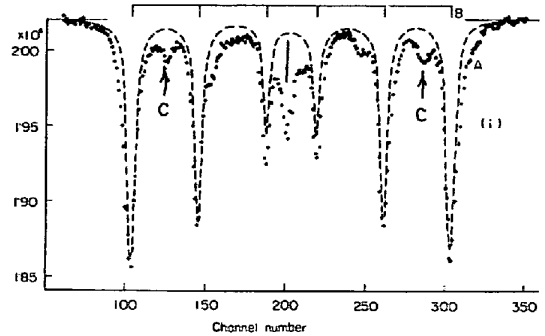


Fig. 8. 4.2% C 鋼の水焼入、常温保持後のメスバウアー・スペクトル

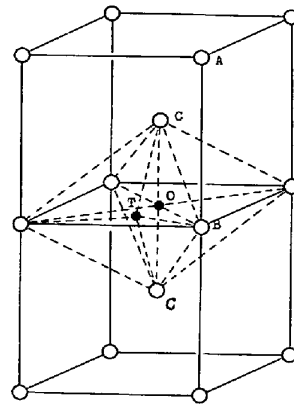


Fig. 9. マルテンサイト格子中の炭素侵入位置(●印) Oは八面体位置 Tは四面体位置

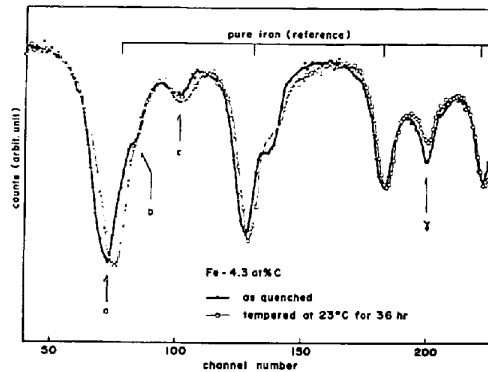


Fig. 10. 常温における(に至る)焼戻しによるメスバウアー・スペクトルの変化(低温新相から出発したもの)右側のもう2本のピークは省いた。