

討12

鋼の焼入における所出炭化鉄と
常温時効に伴う鋼の内部構造変化東京工業大学工学部 長倉繁磨
弘津禎彦

1. はじめに

周知の如く、マルテンサイト炭素鋼を焼入すると温度上昇に伴ない三段階の変化が現われる。これらのうち、 120°C 近傍の変化は焼入の第一段階と呼ばれ、マルテンサイトから炭化鉄が析出してくる過程である。しかし、この第一段階の変化がおこる温度より低温度においてマルテンサイト内部にはある種の構造変化がおこっている。図1は1.39% Cの鋼を液体窒素温度に焼入後、 -100°C から 200°C までの昇温時の比熱-温度曲線である¹⁾が、 -100°C 以下の温度から発熱を伴う構造変化がおきていることを示している。

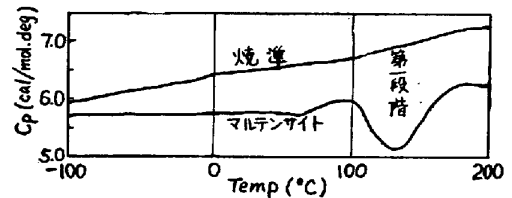


図1. 1.39% C 鋼の比熱-温度曲線。
昇温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$

そこで、構造変化の実体を明らかにする上で最も直接的な手法は回折結晶学的手法である。古くはX線回折法がたゞ一つの手段であつたため、平均的な事柄しかわからなかつたが、近年は電子顕微鏡-制限視野回折法の発展に伴ない、細かい変化を検出出来るようになり、その結果、鋼の焼入に関連した構造変化がかなりの程度明らかになった。本稿では焼入の第一段階において析出する炭化鉄の結晶構造、母相との整合関係、析出形態などと、炭化鉄の析出以前に、常温時効時におけるマルテンサイトの内部構造変化について述べることにする。なお、最近、谷野による鋼中炭化物の構造と析出に関する解説²⁾ および西山によるマルテンサイトの焼入機構に関する総合報告³⁾ が発表されているので参照されたい。

2. 焼入の第一段階において析出する炭化鉄

Kurdjumov と Lyssak⁴⁾ は焼入の第一段階においてマルテンサイト(α')は炭化鉄を析出し、同時に軸比 $c/a = 1.012 \sim 3$ ($0.2 \sim 0.3\%$ C 相当) の低炭素マルテンサイト(α'')となることを発見した。その後 Jack⁵⁾ は析出炭化鉄の構造をX線粉末法により研究し、析出物が六方稠密構造の ϵ -炭化鉄 ($\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{C}$) であると述べ、更に ϵ -炭化鉄と母相との方位関係を推定した。また、Arbuzov と Khayenko⁶⁾ はやはりX線回折法により研究し、Jackの方位関係を確認した。これらの研究により、炭素鋼の焼入の第一段階における析出物は h.c.p. 構造の $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{C}$ であるとされるようになった。

しかしながら、上記の研究はX線による研究結果であり、この方法は微細な析出物の構造研究には決して最良のものではない。事実、Jackの研究においては回折線の強度が h.c.p. 構造によつては説明出来なかつた。そこで筆者らは制限視野回折法によるより詳細な研究を行った。試料としては帯鉄精製純鉄を 0.13mm 厚に圧延し、 950°C でガス滲炭し、これを 110°C で7hr 真空中熱処理後水中に焼入し、直ちに液体窒素中に入れてマルテンサイトとしたものをを用いた。試料の炭素濃度は 1.13% と 0.45% であり、時効温度は主として 120°C 、時効時間は $1 \sim 100$ 日であった。電顕試料作製は $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-CrO}_3$ 溶液中での電解研磨法により、また電顕観察は JEM200 によつた。制限視野回折像から格子定数と定

めるにあたっては、試料面上にTRCLを蒸着し、その回折環の面間隔を基準とした。

2.1 1.13%炭素鋼⁷⁾

この試料はJackの用いた1.3%Cのものに対応するものであり、熱処理条件も同一である。長時間露出により粉末X線回折像を撮影すると、焼戻マルテンサイト、残留オーステナイトによる回折線の他に弱い回折線が認められ、これはJackの得た ϵ 炭化鉄の回折線と対応がつけられた。

a. 焼戻マルテンサイトの構造。

高炭素鋼マルテンサイトは板状粒のなかに細かい変態双晶を多数含んでおり、変態双晶の双晶面は(112)である⁸⁾。120°C長時間焼戻しにより、この組織は不変で、結晶内転位密度は $(1-4) \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ であった。制限視野回折像は母相 α'' による回折斑点と析出物による回折斑点からなり、両者の回折斑点は互に規則性をもち、現われている。 α'' 相の格子定数として

$$a_{\alpha''} = 2.850 \pm 0.002, \quad c_{\alpha''} = 2.891 \pm 0.002 \text{ \AA}, \quad (c/a)_{\alpha''} = 1.014 \pm 0.001$$

が1日時効の試料から得られた。 $a_{\alpha''}$ は時効時間依存性がないが、 $c_{\alpha''}$ は時効時間とともに極く僅か減少して行く傾向が認められた。

b. 析出炭化鉄の結晶構造

色々な方向から電子線を入射させて単結晶回折像を得、それを解析して析出物の逆格子を母相 α'' の逆格子と関連づけて作り上げた。その際二重回折に基づく斑点や逆格子点の伸びに基因する斑点等に注意して解析した。回折像の一例を図2に示す。すべての回折像は六方晶を炭化鉄として説明出来る⁹⁾、格子定数

$$a = 4.704 \pm 0.016, \quad b = 4.318 \pm 0.005, \quad c = 2.830 \pm 0.006 \text{ \AA}$$

の斜方晶としてのみ説明出来る。そして回折強度は Co_2N や Co_2C と同形の結晶構造を仮定することにより満足に説明出来ることから、析出炭化鉄は空間群 $Pnmm$ 、原子位置4Fe at $4g$ with $x = \frac{2}{3}, y = \frac{1}{4}$; 2C at $2a$ の結晶構造のもの¹⁰⁾であると決定出来た。図3は結晶構造を示したものである。これは明に ϵ 炭化鉄とは異なる化合物なので $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$ と名づけられた。なお、回折斑点のあるものは、八面体隙間に規則的に配列したC原子の寄りのみによることから、規則格子反射と呼ぶこととする。

c. 母相との方位関係

析出炭化鉄と母相 α'' との方位関係は、組立てられた逆格子の間の関係から

$$(110)_{\eta} // (010)_{\alpha''}, \quad [001]_{\eta} // [100]_{\alpha''}$$

と決定された。

d. 析出炭化鉄の形態

試料の明視野像と炭化鉄の回折斑点を用いた暗視野像を注意深く比較した結果、 $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$ は図4に示す如く転位線に沿ってほぼ等しい間隔で析出していることが知られた。個々の炭化鉄粒子は厚さ30-50Åの c_{η} 方向に薄い板状のものであり、粒子間の距離は板厚のほぼ半分である。板厚が時効時間に無関係にほぼ一定であるのに対し、板の間隔は時効時間と共に広くなり、1日時効で30Åのものが100日時効では100Å位になる。これに伴い、 $[110]_{\eta}^*$ と $[\bar{1}10]_{\eta}^*$ が

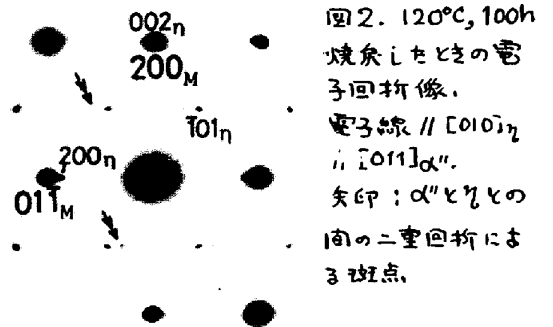


図2. 120°C, 100h 焼戻したときの電子回折像。電子線 // $[010]_{\eta}$ // $[011]_{\alpha''}$ 。矢印： α'' と η との間の二重回折による斑点。

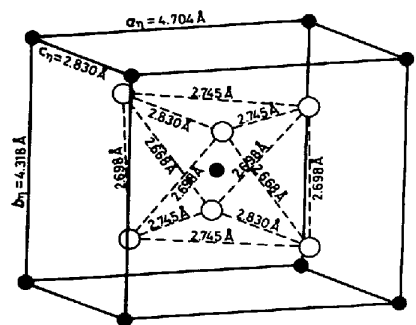


図3. $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$ の結晶構造。白丸：Fe原子、黒丸：C原子

向(即ち $[010]_{\alpha''}^*$ とは $[001]_{\alpha''}^*$ の方向)に伸びていた析出物の回折斑点は次第に鋭くなる。なお、板厚が薄いに拘らず、板に垂直な方向、すなわち $[001]_{\alpha''}^*$ ($[100]_{\alpha''}^*$) には回折斑点の伸びは認められない。この方向では母相の面間隔と析出物の面間隔がほぼ等しく、したがって個々の炭化鉄粒子からの散乱波が constructive に干渉する筈である。

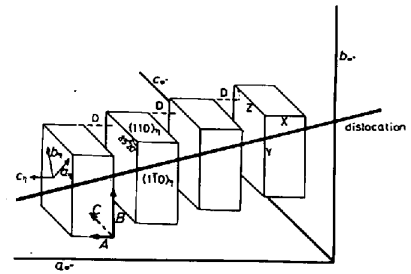


図4. 転位線に沿ってほぼ等間隔に析出する η -Fe₂C 粒子。

2.2 0.45%炭素鋼

炭素濃度の低い鋼の焼入組織は板状および lath 状マルテンサイトよりなるので、この場合の析出炭化鉄が前同様 η -Fe₂C かどうかを調べる目的で研究を行なった。

a. 焼入マルテンサイトの構造

lath 状、板状および双晶構造を呈するマルテンサイト組織を観察した。lath 状のものには転位密度が著しく高いものが見られた。焼入マルテンサイトの格子定数は

$$a_{\alpha''} = 2.845 \pm 0.002, c = 2.870 \pm 0.002 \text{ \AA}, (c/a)_{\alpha''} = 1.009 \pm 0.001$$

であって、軸比が 1.13% C の場合より僅かに小さい。

b. 析出炭化鉄

比較的転位密度の低い lath 状マルテンサイトを 120°C で焼戻すと、析出炭化鉄の回折斑点があらわれ、解析の結果 η -Fe₂C と同定された。格子定数は

$$a = 4.696 \pm 0.016, b = 4.282 \pm 0.030, c = 2.819 \pm 0.007 \text{ \AA}$$

であり、1.13% C の場合と誤差の範囲内で一致している。板状、双晶を含むマルテンサイトからの析出物も同様に η -Fe₂C であり、 ϵ -炭化鉄の析出は見られなかった。また、析出の様相も 1.13% C の場合と同様転位線に沿って配列した板状粒子よりなっている。その大きさは亦前と異ならない。たゞ C 濃度が低いため、析出粒子数は少ない。

これに反し、高転位密度の lath 状マルテンサイトからは 120°C、40日の焼戻において析出物の回折斑点は現われなかった。しかし 200°C で焼戻すると弱い回折斑点が η -Fe₂C の回折斑点の現われるべき位置に認められるようになった。また、板状マルテンサイトを 200°C で 3hr 焼戻させたとき、その形状は、1.13% C の場合より低転位密度の lath 状マルテンサイトの場合と異なり、針状である。しかしこの針状のものは単結晶ではなく、複雑な組織を呈している模様がある。

2.3 η -炭化鉄と ϵ -炭化鉄

以上のことから、炭素鋼の焼戻の初段階において析出してくる炭化鉄は従来考えられていたような立方晶の ϵ -Fe₂₋₃C ではなく、斜方晶の η -Fe₂C であり、それは転位線に沿って厚さ 50 Å 程度の微細板状粒子として析出することが知られる。

η と ϵ とは結晶学的には異なる化合物であり、明確に区別されるべきものである。しかし、鉄原子配列は非常に似ている。図5は両者の最密原子面を呈して示したものである。すなわち ϵ の原子を $[100]$ 方向に伸ばし、 $[120]$

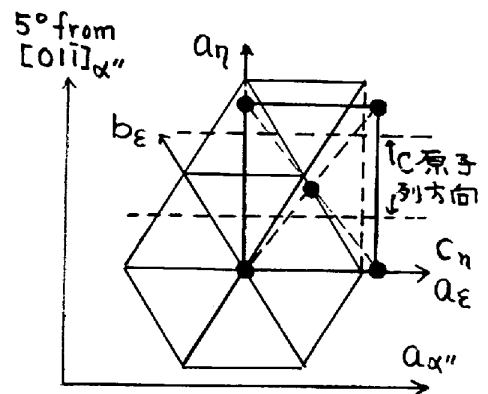


図5. η -Fe₂C と ϵ -Fe₂₋₃C の最密原子面の比較

方向に伸びれば γ の格子となる。伸縮の程度はそれぞれ 3%, 1% 程度なのだが、X線粉末法を用いた研究では ϵ と γ の差異を検出するのが困難である。なお同じ事情が電子回折粉末回折の場合にもおこる。合成した炭化鉄の構造研究はすべて粉末法により行なわれているのだが、その意味では単結晶回折像に基づいた現在の研究成果より信頼度は低いものといえる。なお、 γ -Fe₂C に対し定められた母相との方位関係は、その斜方格子と六方格子に近似させれば、Jack 等の定めたものに近いことと断言しておく。

3. 常温時効によるマルテンサイトの内部構造変化

Isotov と Utevskiy⁹⁾ は常温時効させた鋼の電子回折斑点の周りに特異な形状の散漫散乱を認め、Khachaturyan と Onisimova¹⁰⁾ はこれが C 原子が短範囲規則配列 (S.R.O.) をする結果であることを示した。また、Isotov らは回折像上に規則格子斑点を見出し、これは Fe₄C が生成されたことによるとした。筆者らもまた同様な観察を行った。用いた試料は前と同じ 1.13% C 鋼で、焼入直後から 3ヶ月室温時効させたものである。

3.1 散漫散乱と短範囲規則度

正方晶マルテンサイトにおいて、C 原子の占める位置は面心立方の X 印をつけた八面体隙向と考えられ、この位置は Fe 原子と同じ b.c.c. 格子をつくる。この位置への C 原子の分布の問題は、二元合金の S.R.O. 形成の問題と比較すれば、一方の原子を C 原子、他方の原子を空孔点としたときに対応する。Clapp と Moss¹¹⁾ の S.R.O. 理論を適用すれば、散漫散乱強度分布は

$$I_{S.R.O.}(g) \propto \alpha(g) = C / \left\{ 1 + \frac{C(1-C)}{RT} V(g) \right\}$$

となる。ここで g は散乱ベクトル、 $\alpha(g)$ は Warren-Cowley の S.R.O. パラメータのフーリエ変換、 C は定数、 c は C 原子濃度、 k は Boltzmann 定数、 T は絶対温度、 $V(g)$ は原点にある C 原子と格子点 j にある C 原子との間の相互作用エネルギー $-V(N_j)$ のフーリエ変換、すなわち

$$V(g) = \sum_j V(N_j) \exp 2\pi i g \cdot R_j$$

である。 $V(N_j)$ とは Mori-Kato¹²⁾ による弾性相互作用エネルギーを用いて計算した $I_{S.R.O.}(g)$ を図 7 に、回折像を図 8 に示す。計算結果は観察された逆格子点の周りの強度分布を定性的に説明している。以上において Khachaturyan らと同様、C 原子の周りにある Fe 原子の変位の影響が $I_{S.R.O.}(g)$ に取り入れられていない。Fe 原子変位の影響を取り入れた理論式が導出された¹³⁾が、数値計算はまだ行なっていない。よりよく観察強度が説明出来るのではないかと思っている。

なお、 $V(N_j)$ から計算された S.R.O. パラメータ $\alpha(N_j)$ の値を右に示す。

格子点	$\alpha(N_j)$
$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	+0.6
1 0 0	+0.8
0 0 1	~0.0
1 1 0	+0.6
1 0 1	>+0.1

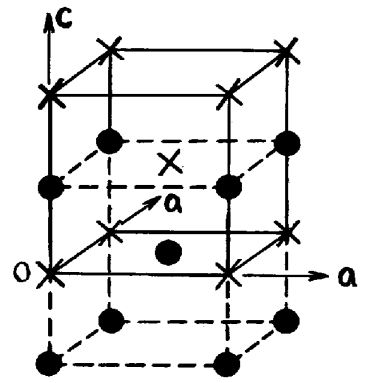


図 6. マルテンサイトにおける C 原子の占める位置 (X 印)

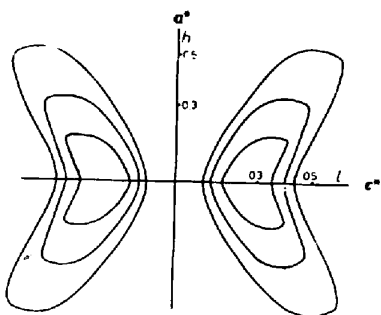


図 7. Q^*C^* 面の散漫散乱強度分布

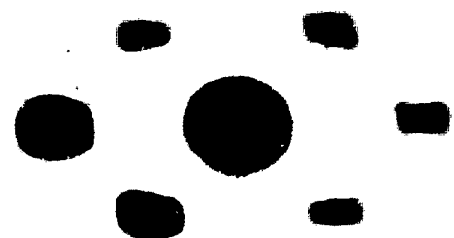


図 8. 回折像。電子線 // [010] α' 。3h 時効

3.2 規則格子構造

図9は室温で31ヶ月時効させた試料の回折像で、基本反射点の間に弱い斑点がみられる。反射点の位置を調べると、それはIzotovら⁸⁾が考えた図10のFe₄Cの構造により説明がつけられように見える。しかし詳細に観察してみると、これらの反射点は分裂していたり、スパイクを伴っていたりする。そのため、実際の結晶構造は図10のものよりかなり複雑なものである。図11は規則格子反射を用いた暗視野像である。これより規則格子構造をもつた領域はほぼ大き数 $\times \text{\AA}$ のものであることが知られる。

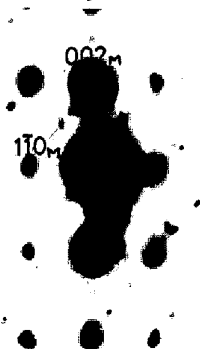


図9. 規則格子反射のある回折像。電子線 // [110]_{α'}。31ヶ月時効。

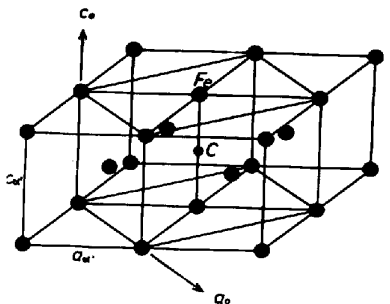


図10. IzotovらによるFe₄Cの結晶構造。



図11. 規則格子反射を用いた暗視野像。

0.1μ

3.3 常温時効に伴う構造変化

実験結果によると、時効時間3h以下で散漫散乱が現われる⁹⁾が、3ヶ月位たつと散漫散乱に加えて規則格子反射があらわれるようになり、31ヶ月の試料では局所的にγ-Fe₂Cの析出が認められた。このマルテンサイト鋼の内部構造変化はいつれもC原子の移動に伴って起こる変化である。図1に示した0°~100°Cの発熱はこれらの内部構造変化に対応するものである。

文 献

- 1) 桶谷, 人見, 長倉: 日本金属学会誌, 26 (1962), 494.
- 2) 谷野: 日本金属学会報, 11 (1972), 203.
- 3) 西山: 製鉄研究, 273号 (1971), 9835.
- 4) G. Kurdjumov and L. Lyssak: J. Iron Steel Inst. 156 (1947), 29.
- 5) K. H. Jack: J. Iron Steel Inst. 169 (1951), 26.
- 6) M. P. Arbutov and B. V. Khayenko: Phys. Metals Metallogr. 13 (1962), 128.
- 7) Y. Hirotsu and S. Nagakura: Acta Met. 20 (1972), 645.
- 8) 清水: 日本結晶学会誌, 11 (1969), 90.
- 9) V. I. Izotov and L. M. Utevskiy: Fiz. metal. metalloved. 25 (1968), 98.
- 10) A. G. Khachatryan and T. A. Onisimova: Fiz. metal. metalloved. 26 (1968), 973.
- 11) P. C. Clapp and S. C. Moss: Phys. Rev. 142 (1966), 418.
- 12) T. Mori and Kato: 未発表.
- 13) Y. Hirotsu and S. Nagakura: 9th Int. Cong. Crystallography, August-Sept. (1972) Kyoto.