

討14 高炭素マルテンサイトの焼もどし過程における炭化物析出

住友金属工業中央技術研究所 ○大森靖也
鹿島製鉄所 杉沢精一

I 緒言

高Cマルテンサイトの焼もどし過程における炭化物析出に関しては従来から多くの研究があり、一般に3段階に分割されている。すなわち、80°ないし160°Cにおけるε炭化物の析出、230°ないし280°Cにおける残留オーステナイトの分解、260°ないし360°Cにおけるセメントタイトの析出がこれである。しかしながら、このε炭化物の析出に先立つ焼もどしの第0段階の存在¹⁾や、ε炭化物とセメントタイト析出の中間段階に準安定相としてのγ炭化物(Hägg炭化物^{2~5)}の存在が示唆されており、さらには、ε炭化物自身が稠密六方晶でなく斜方晶のγ炭化物であるという弘津ら⁶⁾の研究もあって、必ずしも統一した解釈はなされていない。事実、Fauら⁷⁾は305°Cで焼もどした高Cマルテンサイトから抽出した炭化物のX線回折像が単斜晶のγ炭化物(Fe₅C₂)^{8,9)}から予想されるものに一致することを示し、筆者ら^{10,11)}も制限視野電子線回折によつて5°C/minの等速度で260°ないし450°Cまで焼もどした高Cマルテンサイトの変態双晶上にγ炭化物が析出していることを明らかにし、その変態双晶との間の結晶方位関係を決定した。

本報告は、このようなマルテンサイトの焼もどし過程を透過電子顕微鏡観察、電気抵抗測定、熱膨張測定によつて検討しようとするものである。

II 実験方法

表1に示す化学成分の鋼を1200°Cで10min間オーステナイト化したのを氷食塩水に焼入れてマルテンサイト組織を生成した。一部の試料については、さらに、液体窒素中に焼入れ残留オーステナイトの減少をはかった。これらの試料は5°C/minの等速焼もどし過程における熱膨張変化や電気抵抗変化を測定すると同時に、各到達焼もどし温度における組織変化を透過電子顕微鏡によつて調べた。

表1 供試鋼の化学成分(wt.%)

C	Si	Mn	P	S	Cu
1.22	0.26	0.60	0.002	0.007	0.01

III 実験結果と考察

マルテンサイトを5°C/minで焼もどしたときの熱膨張および電気抵抗の温度微分の変化を図1に示す。まず、140°C近傍まで焼もどすと図1にIで示すように大きな収縮を示し電気抵抗も減少する。この反応は、従来、ε炭化物の析出に伴うものと考えられていたが、透過電子顕微鏡で観察しても炭化物析出は全く認められず析出前段階¹²⁾に対応するものと推定される。しかしながら電気抵抗測定において第2の減少ピーク、II、が検出される230°C近傍まで焼もどすと写真1に示すように針状のε炭化物が地とJackの関係¹³⁾をもつて析出する(ただし、このε炭化物が正確に稠密六方晶¹³⁾か斜方晶のγ炭化物⁶⁾かは本実験では決定できなかったため便宜上、従来からのε炭化物と言う表現を用いた)。焼もどし温度が280°C近傍になると図1においてIIIで示したように、電気抵抗は著しい減少を示すが同時に大きな膨張を示す。さら

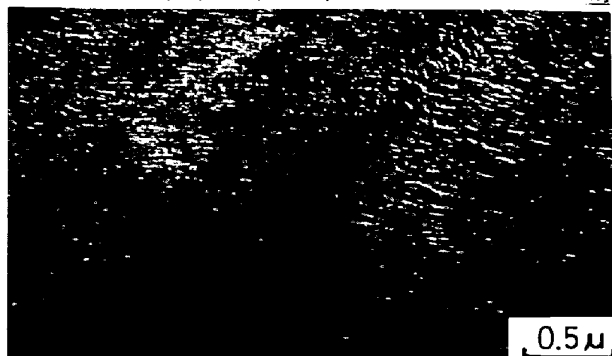


写真1 230°Cまで焼もどしたマルテンサイト中のε炭化物(暗視野像)

この反応は焼入れ組織にサブ・ゼロ処理を施すと小さくなるころから残留オーステナイトの分解と考えられる。事実、この反応が完了する330°Cまで焼もどすと残留オーステナイトは完全に消滅し写真2に示す

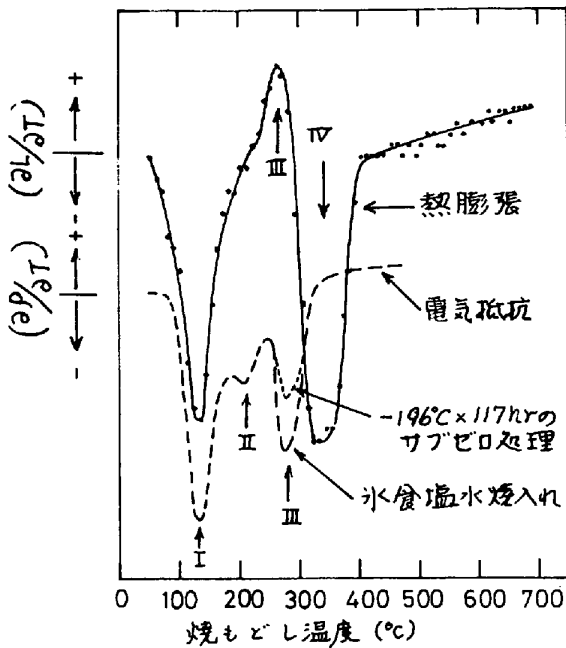


図1 焼もどしによる熱膨張および電気抵抗の温度微分の変化

ような典型的な下部ベイナイト組織が観察される。この場合、フェライトとセメントタイトの間の結晶方位関係は焼もどしマルテンサイト中のように Bagaryatskii の関係⁽¹⁴⁾でなく次に示す Isaicher の関係⁽¹⁵⁾に一致する：

$$(010)_c \parallel (111)_\alpha$$

$$(103)_c \parallel (\bar{1}10)_\alpha$$

マルテンサイトを 340°C 近傍まで焼もどすと電気抵抗測定においては何ら検出される反応はないが極めて大きな収縮が認められる(図1 IV 参照)。電子顕微鏡で観察すると、この焼もどし条件では写真3のように変態双晶上に単斜晶の α 炭化物が析出している。この視野における制限視野電子線回折像は写真4(a)に示す通りで α 炭化物としては同定

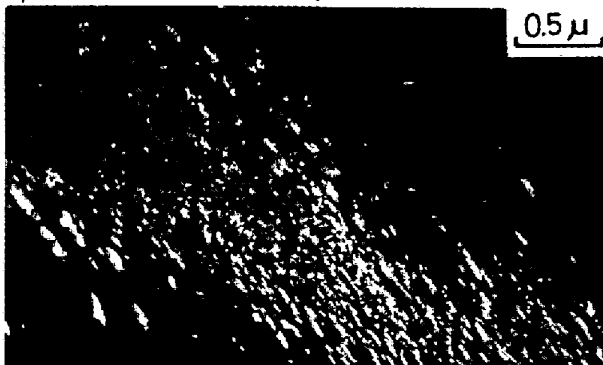
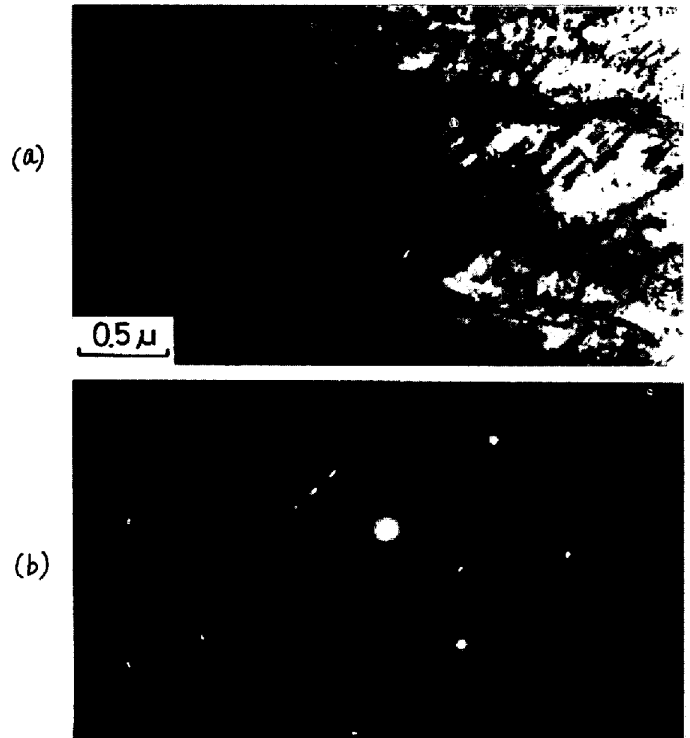
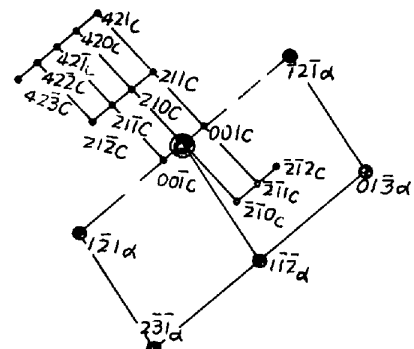


写真3 変態双晶上の α 炭化物析出(α 炭化物の反射を用いた暗視野像)



(a)

(b)



(c)

写真2 残留オーステナイトが分解して生成した下部ベイナイト

(a)明視野像, (b)制限視野電子線回折像および(c)その模式図

できるがセメントタイトとしては解釈できないことがわかる(写真4(b)参照)。この単斜晶の α 炭化物は入射電子線の方向によってはセメントタイトと類似の回折像を示すことがあり、写真5(a)はその一例で電子線の入射方向がセメントタイトの(001)_cに垂直と仮定しても指数付けが可能である。しかしながら、この場合、(100)_cと(010)_cに相当する面間隔は、それぞれ、4.52 Å, 4.98 Å(ネガによる測定)であり、写真5(b)のように α 炭化物の(010) _{α} , (001) _{α} のそれに0.5%以内の誤差で一致するがセメントタイトとは3%以上の誤差があり、 α

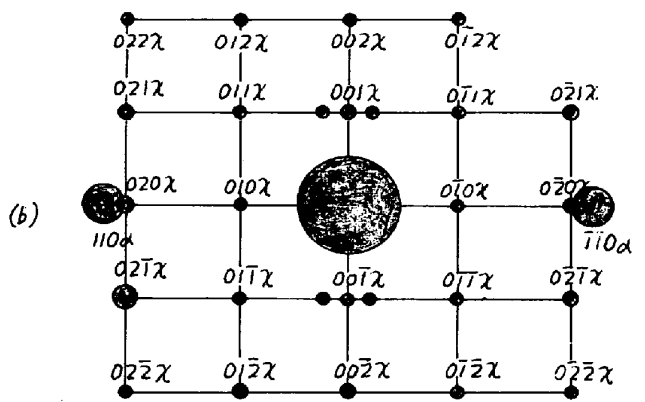
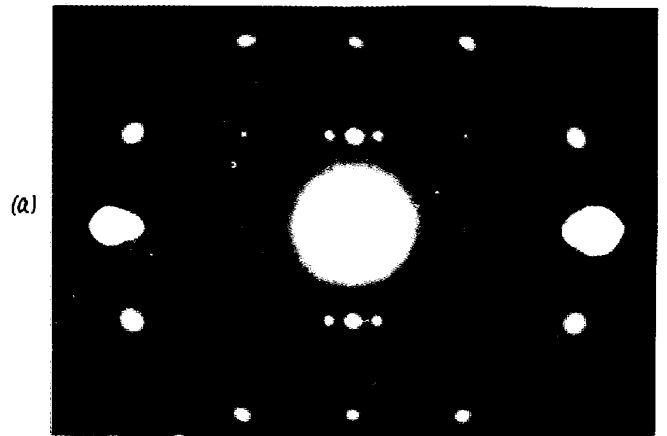
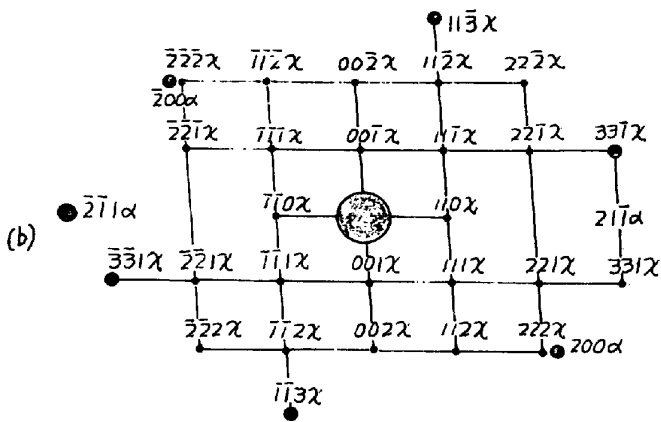
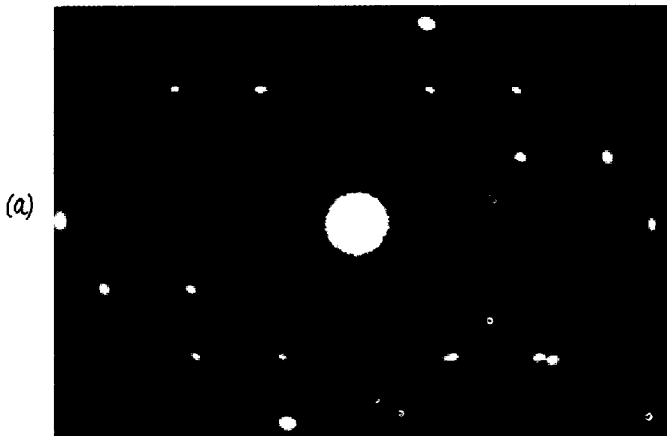


写真4 330℃まで焼もどしたマルテンサイトの変態双晶上の χ 炭化物からの電子線回折
(a)制限視野電子線回折像と(b)その模式図

写真5 330℃まで焼もどしたマルテンサイトの変態双晶上の χ 炭化物からの電子線回折
(a)制限視野電子線回折像と(b)その模式図

炭化物である可能性が大きい。このような双晶面上の χ 炭化物は400℃以上の焼もどしによって次第にセメントライトに遷移し550℃では完全にセメントライトになるが、この過程は熱膨張測定や電気抵抗測定では検出できなかった。写真6は同様に450℃まで焼もどしたマルテンサイトの変態双晶上の χ 炭化物の例で写真4と同じくセメントライトとしての指数付けの不可能なものである。これらの χ 炭化物と変態双晶の間の結晶方位関係は:

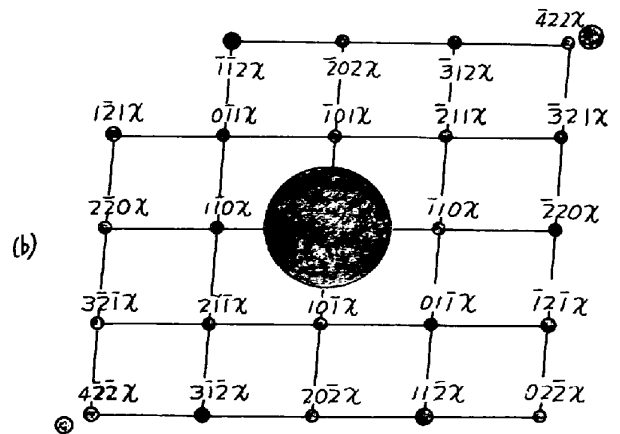
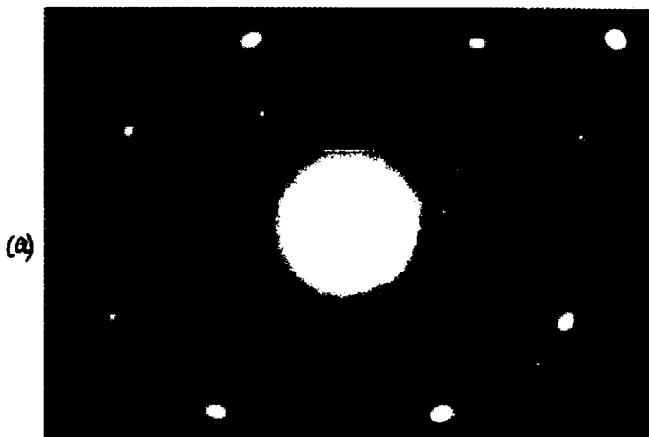


写真6 450℃まで焼もどしたマルテンサイトの変態双晶上の χ 炭化物による制限視野電子線回折像
(a)電子線回折像と(b)その模式図

$$(100)_x \parallel (\bar{2}11)_m \parallel (\bar{2}11)_t$$

$$(010)_x \parallel (0\bar{1}\bar{1})_m \parallel (0\bar{1}\bar{1})_t$$

$$[001]_x \parallel [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_m \parallel [111]_t$$

で与えられ、双晶面は $(1\bar{2}1)_m \parallel (11\bar{2})_t \sim \parallel (5\bar{3}0)_x$ で α 炭化物とフェライト格子の *misfit* が最小になる面に一致している。この変態双晶上の α 炭化物がセメントタイトに遷移したときの双晶とセメントタイトの間の結晶方位関係はよく知られた Bagaryatskii の関係⁽¹⁴⁾ :

$$(100)_c \parallel (1\bar{1}0)_m \parallel (0\bar{1}\bar{1})_t$$

$$(010)_c \parallel (11\bar{1})_m \parallel (11\bar{1})_t$$

$$(001)_c \parallel (112)_m \parallel (2\bar{1}\bar{1})_t$$

で、双晶面は $(2\bar{1}\bar{1})_m \parallel (1\bar{2}\bar{1})_t$ で $(101)_c$ に近い。これらの関係と双晶面析出の形態が全く変化しないところから双晶面上の α 炭化物はセメントタイトに *in-situ* 変態すると考えられる。一オ、マルテンサイト葉内部の双晶のない領域では α 炭化物が 375°C 近傍まで安定であるが 400°C になると完全にセメントタイトになる。両者の晶癖は完全に異なるので、この場合のセメントタイト形成は *separate nucleation* によると考えられる。

以上の結果をまとめると、1.2% C のマルテンサイトを $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱したときの焼もどし過程は次の5段階に分割できることがわかる：(I) 80° ないし 180° における大きな電気抵抗減少と収縮を伴う反応で C 原子のクラスター生成⁽¹²⁾ などがこれに対応するものと考えられる。(II) 190° ないし 250°C 近傍の小さな電気抵抗の減少を伴う α 炭化物の析出。(III) 250° ないし 330°C の残留オーステナイトの下部ベイナイトへの分解。(IV) 260° ないし 400°C の変態双晶上への α 炭化物の析出。(V) 400° ないし 550°C における α 炭化物のセメントタイトへの遷移がこれである。

IV 結言

高Cマルテンサイトの焼もどし過程を透過電子顕微鏡観察、電気抵抗測定、および熱膨張測定により調査したが、上述の結果からも明らかのように一つの実験手段によりすべての反応が検出されるものではないので、さらに、詳細な検討を要するものと考えられる。

V 引用文献

1. G. R. Speich: *Trans. Met. Soc. AIME*, 245 (1960), 2553
2. S. Nagakura: *J. Phys. Soc. Japan*, 14 (1959), 186
3. S. Oketani and S. Nagakura: *J. Phys. Soc. Japan*, 17 (1962), *Suppl. B-II*, 235
4. J. Crangle and W. Sucksmith: *JISI*, 168 (1951), 142
5. H. Ino, T. Moriya, F. E. Fujita and Y. Maeda: *J. Phys. Soc. Japan*, 22 (1967), 346
6. Y. Hirotsu, S. Nagakura and S. Oketani: *Proceedings ICSTIS*, *Suppl. Trans. ISIJ*, 11 (1971), 1140
7. P. Fau, R. Bigot and R. Faivre: *C.R. Acad. Sc. Paris*, 264 (1967), *Série C*, 171
8. M. J. Duggin and L. J. E. Hofer: *Nature*, 212 (1966), 248
9. M. J. Duggin, D. Cox and L. Zwell: *Trans. Met. Soc. AIME*, 236 (1966), 1342
10. Y. Ohmori and S. Sugisawa: *Trans. JIM*, 12 (1971), 170
11. Y. Ohmori: *Trans. JIM*, 13 (1972), 119
12. Z. Nishiyama: *Symposium on Martensite Transformation in honor of Z. Nishiyama on the occasion of his retirement from Osaka University, Osaka*, (1965)
13. K. H. Jack: *JISI*, 169 (1951), 26
14. A. Bagaryatskii: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 73 (1950), 1161
15. I. V. Isaichev: *Zhur. Tekhn. Fiziki*, 17 (1947), 835