

論 文

UDC 621.785.78 : 111.3

高炭素鋼の焼戻し過程における χ -炭化物析出*

今井 勇之進**・小倉 次夫***・井上 明久****

Study of the Precipitation of χ -Carbide in the Tempering Process of Some High Carbon Steels

Yūnoshin IMAI, Tsugio OGURA, and Akihisa INOUE

Synopsis:

In order to make clear the precipitation behaviour of iron-carbides, especially the existence or non existence of χ -carbide, in the tempering process of steels, observations were made of some quenched and tempered high carbon steels containing 0.86~1.34 wt pct carbon by transmission electron microscopy. Thermomagnetic and thermal dilatational measurements were also made for comparison's sake. The main results obtained are summarized as follows:

(1) In the high carbon steels tempered under appropriate conditions, χ -carbide can be observed by transmission electron microscope.

(2) Habit plane of χ -carbide is determined to be $\{112\}_\alpha$ suggesting that the carbide may precipitate preferentially on martensite twin boundary.

(3) In electron micrographs, morphology and growth direction of χ -carbide are different from those of ϵ -carbide, but are very similar to those of θ -carbide which precipitates on $\{112\}_\alpha$. From these observations, separate nucleation and *in situ* transformation are supposed for $\epsilon \rightarrow \chi$ and $\chi \rightarrow \theta$ transition, respectively. θ -carbide precipitating on $\{110\}_\alpha$ is also found, and is suggested to take place by separate nucleation directly from ϵ -carbide.

(4) Using three main crystal indices of planes and direction in χ -carbide, i. e., $(100)_\chi$, $(010)_\chi$, and $[001]_\chi$, the orientation relationship of the carbide with ferrite matrix is approximately expressed as $(100)_\chi \approx // (\bar{1}\bar{2}1)_\alpha$, $(010)_\chi \approx // (101)_\alpha$, and $[001]_\chi \approx // [\bar{1}11]_\alpha$.

(5) By thermomagnetic and thermal dilatational measurements, the precipitation of χ -carbide is also detected on the high carbon steels tempered under the most favourable condition to obtain χ -carbide.

(Received May 28, 1971)

1. 緒 言

炭素鋼の焼戻し過程における炭化物析出の問題に関しては、これが鋼強化の根本問題であるだけに古くから多くの知見が得られている。しかし未開拓の部分が少なくない。

鉄炭化物中に χ -炭化物 (以下 χ と略記) が存在していることは、Hägg¹⁾ によつて確かめられて以来多くの研究がある。すなわち、鉄の酸化物粉を還元、浸炭した場合²⁾ や化学量論的に合成した鉄合金粉を浸炭した場合³⁾ にも χ が存在していることが、磁気測定やX線回折によつて示されており、さらに純鉄の蒸着膜をCOガスで浸炭させたとき⁴⁾ にも χ が析出することが電子線回

折によつて明らかにされた。このように、特殊な条件下で作られた炭化物の中に Hägg の炭化物として知られる χ が存在することは、多くの報告によつて確かめられている。

χ が上記のような特殊条件下のみでなく、実際に取扱われる炭素鋼の焼戻し過程に存在するか否かはきわめて興味深い問題である。10% 硫酸、10% 磷酸水溶液に対するポテンシャルの研究⁵⁾、あるいは比熱測定による研

* 昭和46年4月本会講演大会にて発表

昭和46年5月28日受付

** 工博

*** 東北大学金属材料研究所 工博

**** 東北大学大学院

究⁷⁾では、 λ の存在を思わせるものがあり、また SUCK-SMITH ら¹⁸⁾、OKADA ら⁹⁾、および MÜLLER ら¹⁰⁾は、炭素鋼の焼戻し過程における λ の存在を磁気測定あるいはX線回折によつて検出したと主張している。とくに最近、メスバウアー効果¹¹⁾や電子顕微鏡による研究¹²⁾で λ の存在が強く示唆されている。いつぼう、JACK のX線の研究¹³⁾によれば、焼戻しの第3段階の初期析出物は λ ではなく θ 炭化物(以下 θ と略記)の2次元的なものであるとされており、また今井、市山¹⁴⁾、今井、村上¹⁵⁾の磁気測定結果もこれが地と整合な θ であることを示唆するものといえる。WILSON¹⁶⁾は鋼を圧延加工すると、その中の θ がひずみを受け、これによつてそのキューリー点が上昇し、圧延加工度90%に及ぶ鋼材中の θ のキューリー点は約250°Cとなると報告した。これは λ のキューリー点とよく一致する。またそのような θ のX線の解析によれば、単位胞における a 軸と c 軸のなす角度は97°となり、これはまた λ の β (Table 2参照)とよく一致する。これらの結果は上記JACKの説を支持するものように思われる。

以上のように、鋼の焼戻し過程における λ の存在については、まだ確定した結論が得られていない。著者らの一人はこの問題について一連の研究⁹⁾¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁷⁾を行なつてきたが、本研究は、 λ を主体とした鋼の焼戻し過程における炭化物析出挙動ならびに結晶学的な諸特性を、電子顕微鏡による透過観察、磁気測定および熱膨張測定によつて追求することを目的としている。

2. 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3種類の高炭素鋼である。試料の化学分析結果をTable 1に示す。

このような試料を、熱間鍛造および冷間圧延によつて0.42 mm厚の板とし、これから20 mm×15 mmの試片を切り出して電子顕微鏡観察用試験片とした。次にこの試験片をアルゴン雰囲気中で1000°C、30 min加熱後、氷食塩水中に焼入れ、ただちに液体窒素深冷処理を行なつて、残留オーステナイトをできるかぎり除去した。その後、150~425°Cの温度範囲(25°C間隔)で、おのおの1, 3, 5 hr焼戻して、そのおのおのについて薄膜を作り、検鏡に供した。薄膜作製は、まず100 cc過酸化水素水+5 cc弗化水素酸の混液で化学研磨し、次いで200 cc磷酸+100 g三酸化クロム混液中での電解研磨(BOLLMANN法)により薄膜とした。

使用した電子顕微鏡は、主としてHU-11D型であり、場合によつてはSMH-5A型を併用した。加速電圧はそれぞれ100 kVおよび500 kVである。

磁気測定には自家製の高感度磁気天秤を用いた。上記0.42 mm厚の板を焼入れ焼戻し後、約1 mgの薄片を得て測定に供した。なお磁場強度は3350 G以上であつて、これらはいずれも飽和磁場である。

熱膨張測定には、上記の焼入れ処理を施した5 mm ϕ ×70 mmの丸棒を用いた。

次に電子線回折による λ の同定方法を簡単に述べる。

Table 1. Chemical composition of steels.

Steel	Elements (wt %)							
	C	Mn	Ni	Cr	Si	Al	P	S
No 1	0.86	0.001	0.005	0.010	0.015	—	0.004	0.004
No 2	1.11	0.001	0.009	0.008	0.012	—	0.008	0.004
No 3	1.34	0.001	0.001	0.003	0.021	0.073	0.004	0.004

Table 2. Crystallographic data for the ϵ , λ , and θ iron carbides (after DUGGIN¹⁷⁾).

Formula	Crystal class	Space group	Lattice constants (Å)			
			a	b	c	β (deg)
Fe ₂ C—Fe ₃ C	Hexagonal (ϵ)	$P6_3/mmc$ or $P3m1$ or $P6_3 22$ or $P6cn$	2.752	—	4.353	—
Fe ₅ C ₂	Monoclinic (λ)	C_2/c	11.562	4.5727	5.0595	97.74
Fe ₃ C	Orthorhombic (θ)	Pnma	4.5248	5.0896	6.7443	90.00

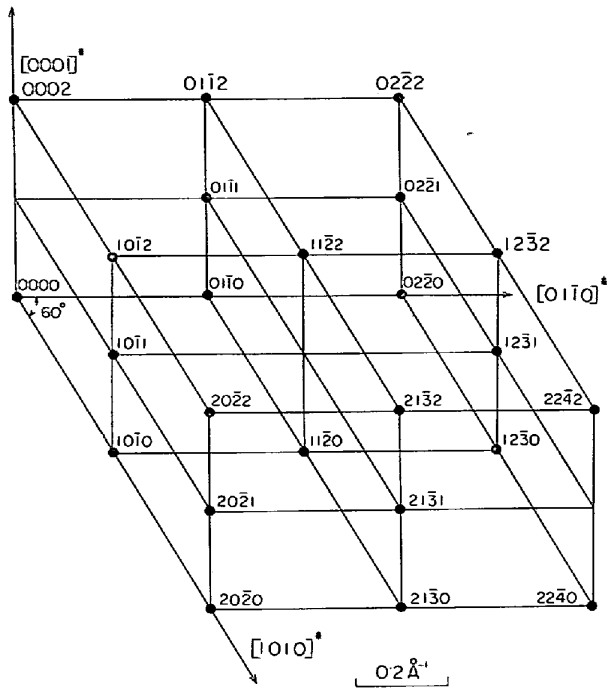


Fig. 1. Reciprocal lattice of ε-carbide.

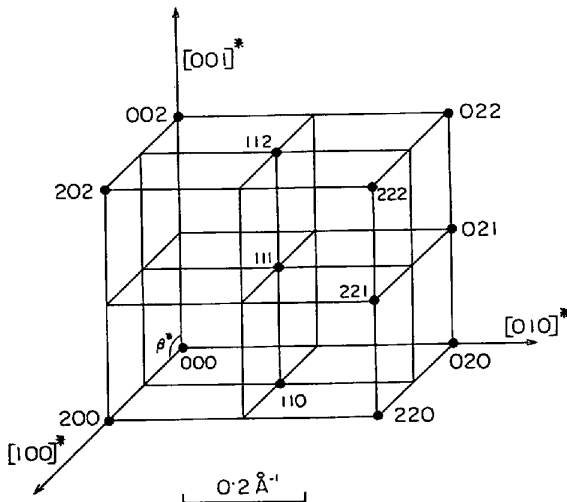


Fig. 2. Reciprocal lattice of λ-carbide.
β* = 180 - β = 82 · 26°

浸炭処理を施した試料について、DUGGIN¹⁹⁾ が集録した ε-炭化物 (以下 ε と略記), λ および θ の格子定数を Table 2 に示す. これらの格子定数を用いて組み立てた ε, λ および θ の 3 次元逆格子をそれぞれ Fig. 1, Fig. 2, および Fig. 3 に示す. Table 2 に示されているように, λ および θ の結晶構造はきわめて類似している. したがって, λ と θ とを電子回折像の上で区別することは, かなり困難であると推定される. しかしある種の逆格子面上の逆格子点配列を比較すると, λ と θ とは明らかに区別できる. たとえば, Fig. 4 は (110)_λ* と (101)_θ* とを

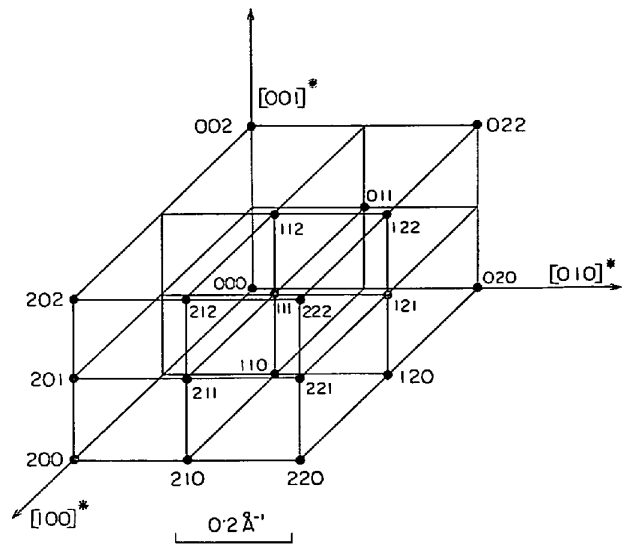


Fig. 3. Reciprocal lattice of θ-carbide.

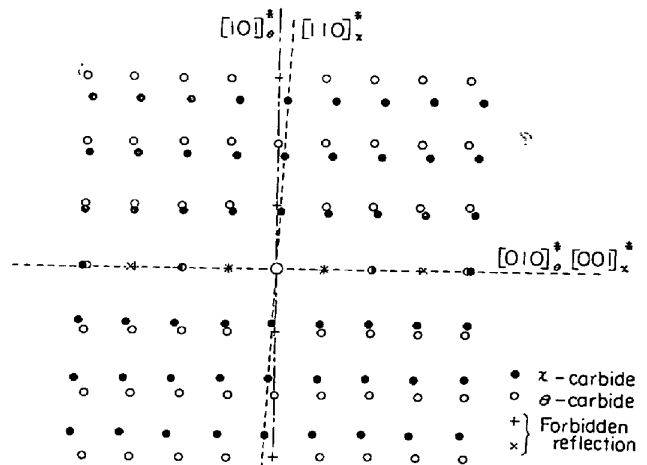


Fig. 4. Comparison of (110)_λ* reciprocal lattice plane for λ-carbide with (101)_θ* reciprocal lattice plane for θ-carbide.

重ね合わせて示したものである. 図から明らかに, (110)_λ* と (101)_θ* とは類似しているが, 高次の逆格子点の位置には明らかに差異がある. したがって, この種の逆格子面上の逆格子点の配列を比較すれば, λ と θ とは明らかに区別できることがわかる.

3. 実験結果と考察

3-1 電子顕微鏡観察

3-1-1 λ 炭化物の同定

焼入れ後, 275°C, 5 hr 焼戻した 0.86% C 鋼に対する観察結果の一例を Photo. 1 (A), (B), (C), (D) に示す. (C) および (D) は, それぞれ観察位置の電子回折像およびその key diagram である. (B) は暗視野像であり, これは (D) において指数 22 $\bar{1}$ を付した黒丸印の

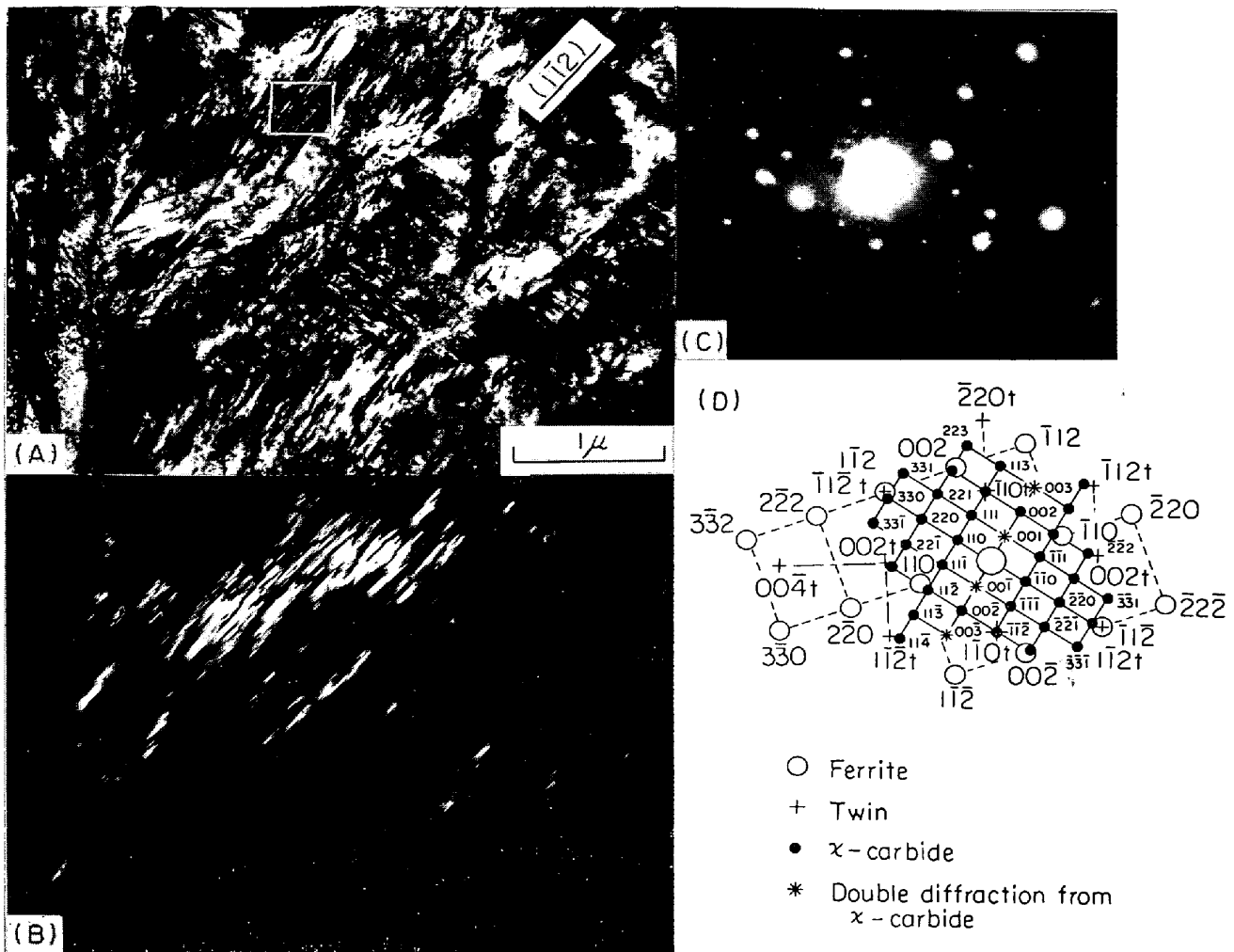


Photo. 1. Transmission electron micrograph ((A) bright-field image (B) dark-field image) and diffraction pattern (C) from 0.86% C steel tempered for 5 hr at 275°C showing the formation of χ -carbide. (D) Indexing of diffraction pattern.

回折斑点から得たものである。さて、回折像(C)にはフェライトおよび双晶からの比較的強い回折斑点が現われており、これから焼戻しマルテンサイト中における双晶の存在が明らかに知られる。また、明視野像(A)には、フェライトの $(1\bar{1}2)_\alpha$ トレース方向に沿って炭化物が析出しており、回折像(C)にはフェライトおよび双晶からの回折斑点以外に、炭化物からのものと思われる微細な回折斑点が多数見られる。これらの回折斑点の配列は、 $(1\bar{1}0)_\chi$ 上の逆格子点配列とよく一致しており脚注1)、 ϵ や θ のいかなる逆格子点配列とも一致しない。また暗視

脚注1 χ (C_2/c) および θ ($Pnma$) に対する消滅則表 (表中、 $h+k$, k , l) などと書かれてあるのは、それらの指数の偶数の反射のみが観測されることを示す。また消滅則の中で () でくくつてあるのは、より一般的な消滅則の特殊な場合であることを示す。)

面指数	hkl	okl	hol	hko	hoo	oko	ool
観測可能な面指数	χ	$h+k$	(k)	$(h), l$	$(h+k)$	(h)	(k)
	θ		$k+l$	h		(h)	(k)

野像(B)との比較から明らかのように、これらの回折斑点はフェライトの $(1\bar{1}2)_\alpha$ トレース方向に沿って析出している炭化物から反射されたものである。したがって、上述の炭化物は χ であると一応同定される。比較のために、 ϵ および θ からの電子回折像の例をそれぞれPhoto. 2およびPhoto. 3に示す。とくに、Photo. 3は $(10\bar{1})_\theta^*$ に対応する回折像の例であり脚注2)、これは前述したように $(1\bar{1}0)_\chi^*$ とよく似ている。しかし、これらの

脚注2 θ には、素地中に析出するもの、双晶界面上に析出するもの、および残留オーステナイトの分解による下ベイナイト中に析出するものが考えられる。ところで、本実験で用いた鋼種を深冷処理して、残留オーステナイト量をX線回折によって測定した結果、約3%の値しか得られなかった。それゆえ、残留オーステナイトの分解によつて生じる下ベイナイト中の θ が、電子顕微鏡内で観察される可能性は非常に少ないと思われる。また、Photo. 3に双晶斑点が現われていないこと、およびPhoto. 3を得た明視野像内に双晶が見られないことから、Photo. 3は双晶界面上に存在する θ から得られたものでもないと思われる。以上のことから、Photo. 3の電子回折像は素地中に析出した θ から得られたものと推察される。

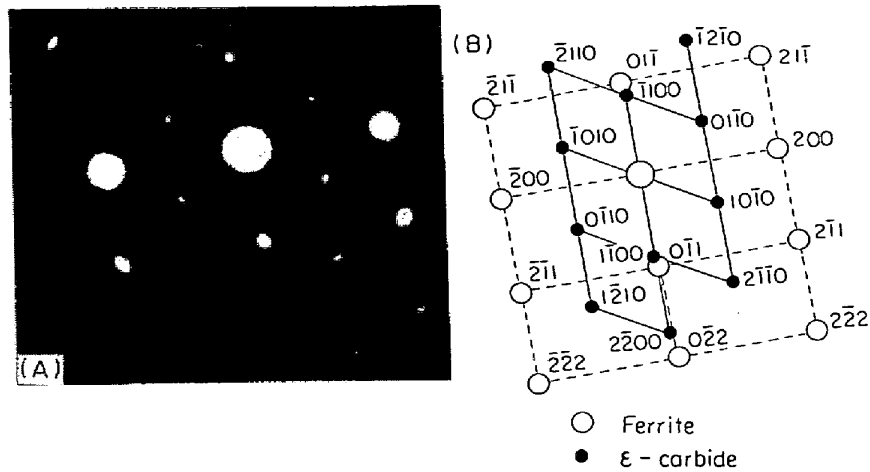


Photo. 2. (A) Electron diffraction pattern from 1.34% C steel tempered for 5hr at 225°C showing the formation of ϵ -carbide, $(011)_\epsilon^*$ $\parallel (0001)_\epsilon^*$. (B) Indexing of diffraction pattern.

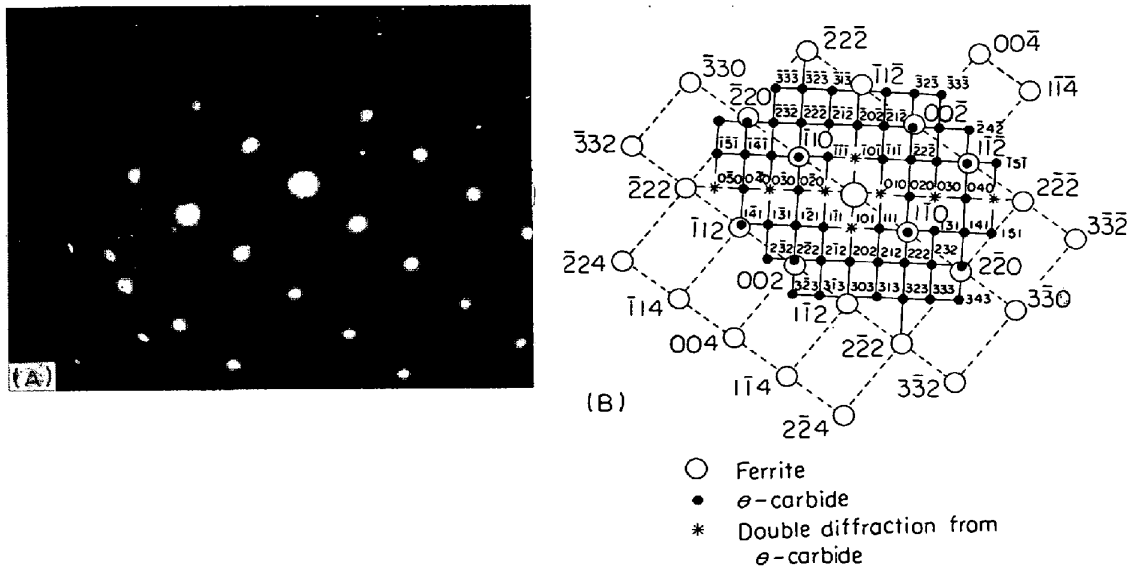


Photo. 3. (A) Electron diffraction pattern from 1.34% C steel tempered for 1 hr at 300°C showing the formation of θ -carbide, $(110)_\theta^* \parallel (10\bar{1})_\theta^*$. (B) Indexing of diffraction pattern.

回折像は、Photo. 1 (C) に示した λ の回折像と明らかに異なっている。本実験においては、以上のような λ からの反射によると考えられる電子回折像が多数見い出されており、これから、高炭素鋼の焼戻し過程には λ が存在するものと考えられる。

本実験における電子回折像の解析は、低温浸炭など特殊な条件下で合成された λ ³⁾ に対して、DUGGIN¹⁸⁾¹⁹⁾ が示した結晶構造 (底面心単斜晶, $a = 11.562 \text{ \AA}$, $b = 4.573 \text{ \AA}$, $c = 5.060 \text{ \AA}$, $\beta = 97.74^\circ$) に基づいて行なわれている。以下においては、低温浸炭などによって作られた λ とマルテンサイトの焼戻し過程に形成される λ と

に、多少なりともその結晶構造に差異があるかを検討してみる。すなわち、フェライトの回折斑点を基準にして λ の回折斑点から焼戻しマルテンサイト中に存在する λ の格子面間隔を逆算し^{脚注3)}、これと DUGGIN の与えた格子定数から計算した値とを比較した。ただし焼戻しマルテンサイト中の λ も底面心単斜晶であると仮定した。計算結果を Table 3 に示す。表示したように、測定値と計算値との差異はひとつの例外を除いて高々 2% で、

脚注 3 測定は、後述の Photo. 6 に示した電子回折像について行なつた。またフェライトの格子定数としては、Photo. 6 の場合と同様の焼入れ焼戻し処理を施した 1.34% C 鋼について X 線回折法によって得た値、 $a = 2.862 \text{ \AA}$ を用いた。

Table 3. Comparison of experimentally determined d-spacing with those calculated from the crystallographic data of DUGGIN.

{hkl}	d_{obs}	d_{calc}	$\frac{d_{calc}-d_{obs}}{d_{calc}} \times 100$
(110)	4.18 (Å)	4.24 (Å)	1.58 (%)
(111)	3.11	3.164	1.71
(002)	2.48	2.507	1.08
(112)	2.21	2.208	-0.01
(221)	1.96	1.991	1.56
(221)	1.91	1.924	0.73
(222)	1.65	1.662	0.72
(113)	1.59	1.582	-0.05
(113)	1.53	1.529	0.01
(330)	1.39	1.416	-1.83
(331)	1.36	1.381	1.52
(331)	1.31	1.345	2.60
(114)	1.21	1.219	0.74

よい一致を見たというべきである。すなわち、焼戻しマルテンサイト中に存在する λ と低温浸炭した鋼などに存在する λ とは、電子回折上ではほとんど同一のものと考えられる。

3.1.2 ϵ , λ および θ の形態ならびにその存在領域について

1.34% C 鋼を 250°C, 3 hr 焼戻したときの炭化物析

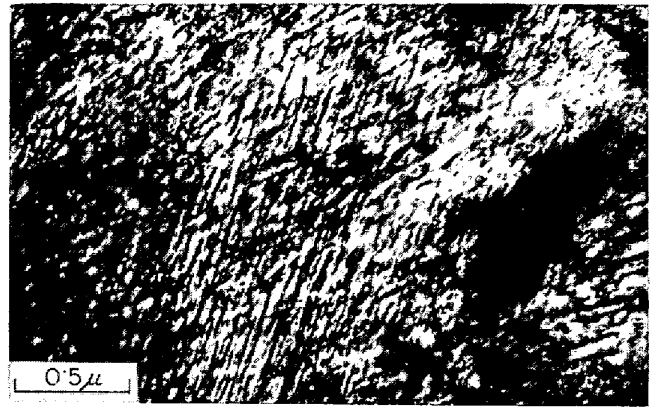


Photo. 4. Transmission electron micrograph obtained on 1.34% C steel tempered for 3 hr at 250°C showing the formation of ϵ -carbide.

出状態の一例を Photo. 4 に示す。写真には、優先成長方向を持つと見られる比較的微細な炭化物が一様に析出している。これまでの研究報告²⁰⁾によれば、高炭素鋼においてこのような形態を示す炭化物は ϵ である。このように低温焼戻しにおいては、まず ϵ のみが析出するが、この場合の焼戻し温度 250°C は、本観察において ϵ のみが得られた最高温度である。1.34% C 鋼を 250°C で

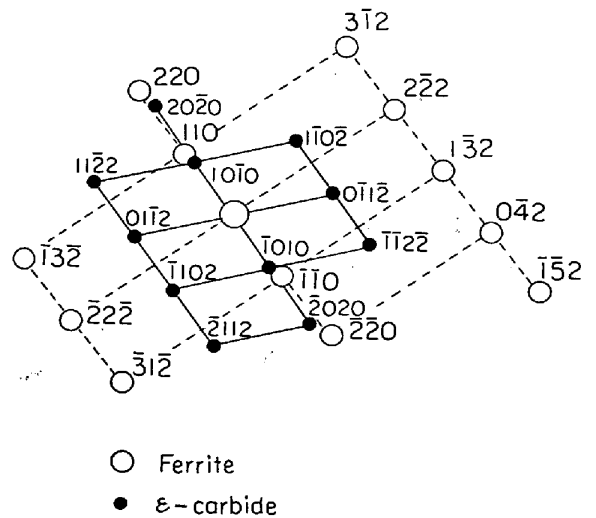
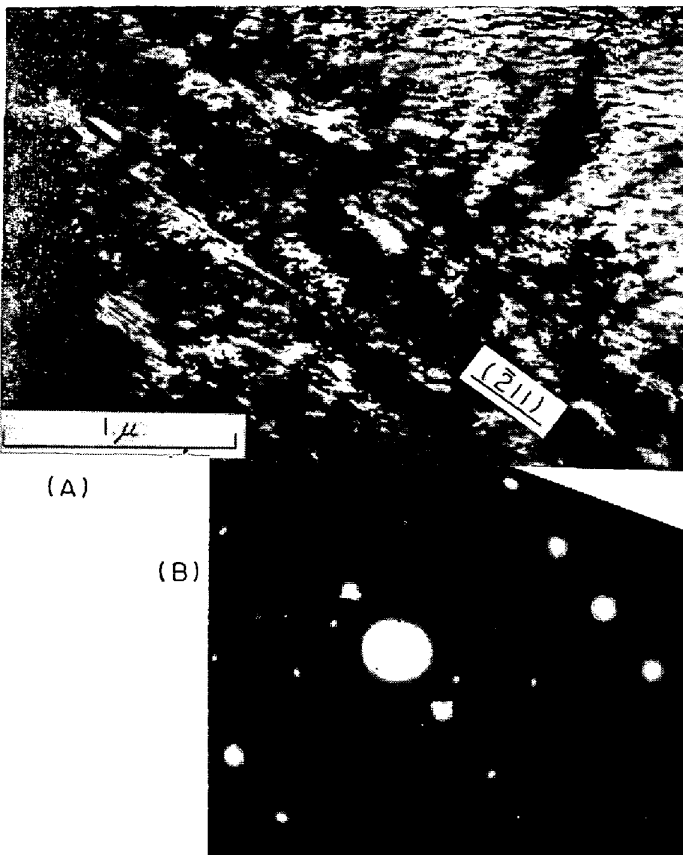


Photo. 5. Transmission electron micrograph (A) and diffraction pattern (B) from 1.34% C steel tempered for 5 hr at 250°C showing the formation of ϵ -carbide.

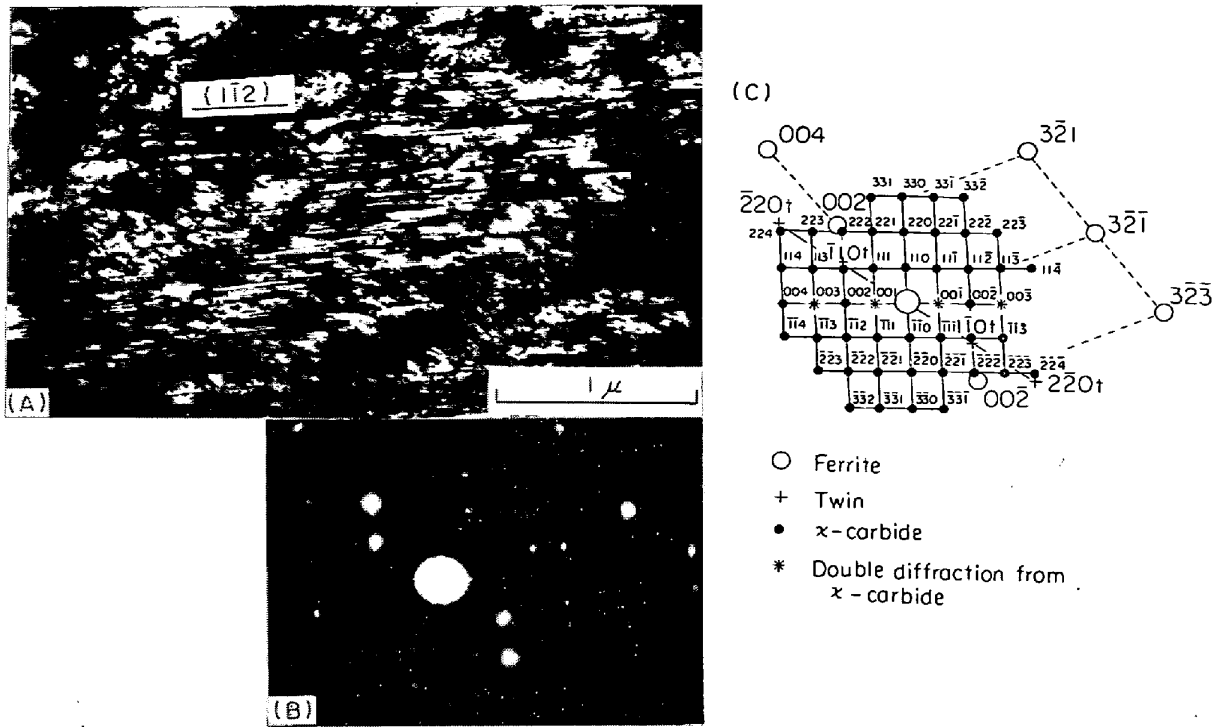


Photo. 5. Transmission electron micrograph (A) and diffraction pattern (B) from 1.34% C steel tempered for 5 hr at 275°C showing the formation of χ -carbide.

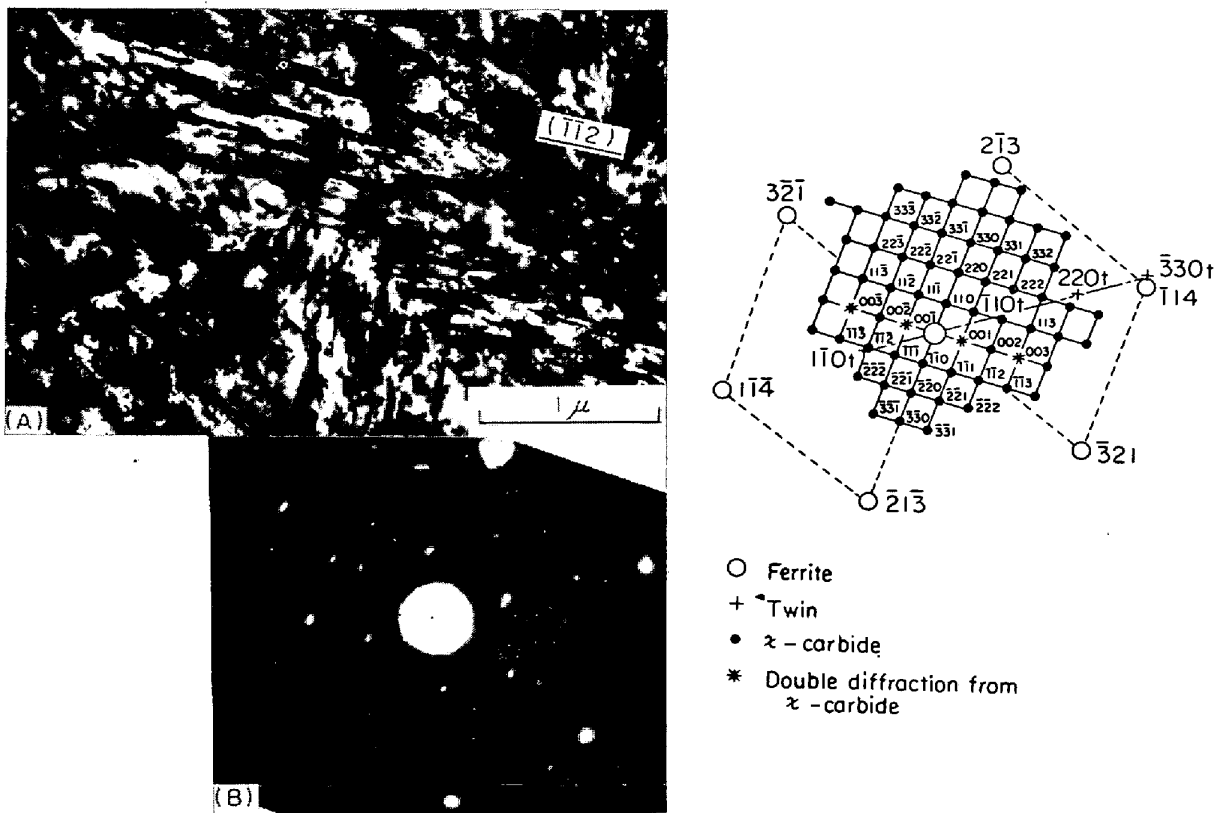


Photo. 7. Transmission electron micrograph (A) and diffraction pattern (B) from 1.34% C steel tempered for 1 hr at 425°C showing the formation of χ -carbide.

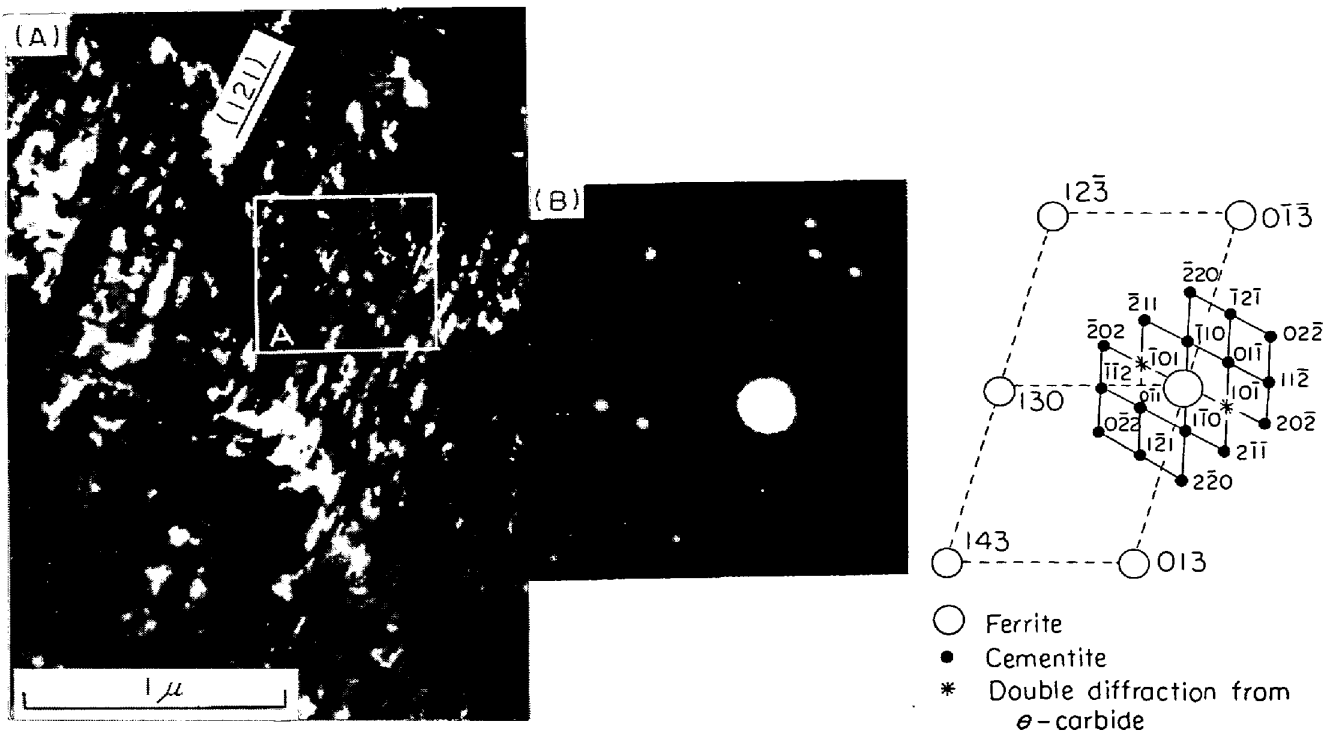


Photo. 10. Transmission electron micrograph (A) and diffraction pattern (B) from 1.11% C steel tempered for 1 hr at 375°C showing the formation of θ -carbide.

(B)に示す、1.34% C鋼におけると同様に、 λ はフェライトの $(1\bar{1}2)_\alpha$ トレース方向に沿って析出しており、炭素量が減少してもその析出状態には見るべき変化はない。Photo. 10(A)は、375°C、1 hr 焼戻した 1.11% C鋼における炭化物析出状態を示す。(B)は(A)における領域Aから得た電子回折像である。(A)に見られる炭化物は θ であるが、写真から明らかなようにフェライトの $(121)_\alpha$ トレース方向に沿って析出しているものとそうでないものがある。前者は、これまで述べてきた λ とその形態がきわめて類似しており、またその晶癖面も λ と同じく

$\{112\}_\alpha$ である。これらの点から考えて、この種の θ は双晶界面上に析出した λ から *in situ* 変態によつて生じたものと推定される。

Photo. 11 に 0.86% C鋼を 250°C、5 hr 焼戻したときの炭化物析出状態を示す。写真から、この程度の焼戻し温度においては、 ϵ と λ が共存していることがわかる。先に Photo. 6 で示した 1.34% C鋼の焼戻し温度よりも低いために、 ϵ がまだ多量に観察される。 λ はこれまでと同様にフェライトの $(1\bar{1}2)_\alpha$ トレース方向に析出している。0.86% C鋼を 300°C、5 hr 焼戻したときの炭

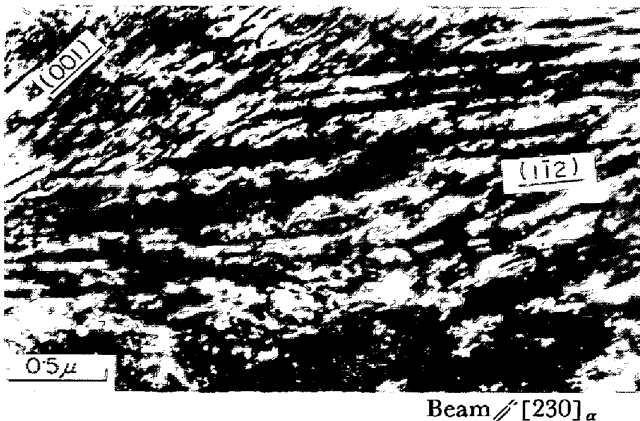


Photo. 11. Transmission electron micrograph obtained on 0.86% C tempered for 5 hr at 250°C showing the formation of λ -carbide.

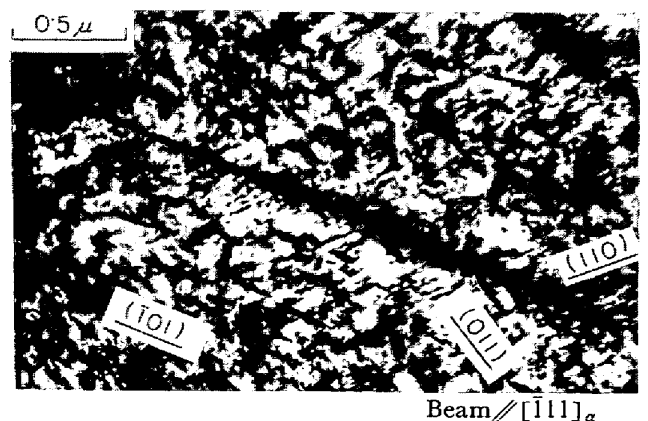


Photo. 12. Transmission electron micrograph obtained on 0.86% C steel tempered for 5 hr at 300°C showing the formation of θ -carbide.

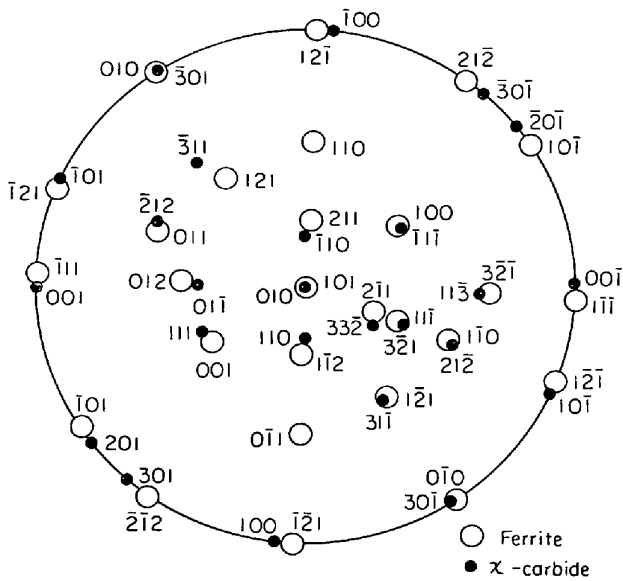


Fig. 6. Stereographic projection representing the orientation relationship between-carbide and ferrite.

が、結局(B)のように指数付けできる。すなわち、試料面はフェライトの $(010)_\alpha$ 面にほぼ平行であり、析出物からの回折像は $(10\bar{2})_\chi$ として指数付けできる。この写真からさらに、 $(101)_\alpha // (010)_\chi$ なる結晶方位関係が得られる。以上のような χ とフェライトとの方位関係のほか、すでに示した Photo. 1~13 までの電子回折像からも、たとえば $(001)_\alpha // (111)_\chi$, $(3\bar{2}1)_\alpha // (11\bar{1})_\chi$, $(3\bar{2}\bar{1})_\alpha // (11\bar{3})_\chi$, $(3\bar{2}\bar{3})_\alpha // (00\bar{1})_\chi$ などのような方位関係を容易に得ることができる。これらの方位関係を最もよく満足するように、 χ の (010) ステレオ投影およびフェライトの (101) ステレオ投影を重ねて示すと Fig. 6 が得られる。 χ の主要格子面 $(100)_\chi$, $(010)_\chi$ および $(001)_\chi$ に注目してみると、図から明らかなように、これらの投影点はそれぞれ $(\bar{1}\bar{2}1)_\alpha$, $(101)_\alpha$ および $(\bar{1}11)_\alpha$ の投影点とほぼ一致している。したがって、 χ とフェライトとの結晶方位関係は次のように表わすことができる(脚注5)。

$$\begin{aligned} (001)_\chi &\approx // (\bar{1}\bar{2}1)_\alpha \\ (010)_\chi &\approx // (101)_\alpha \\ [001]_\chi &\approx // [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha \end{aligned}$$

本実験においては、 ϵ および θ についてもフェライト地との方位関係を調べた。その結果、 ϵ は主として Jack の方位関係¹⁹⁾ $(011)_\alpha // (0001)_\epsilon$, $(211)_\alpha // (10\bar{1}0)_\epsilon$ を、

脚注 5 Fig. 6 から明らかなように、このような平行関係が厳密に成立しているか否かはわからない。これらは、 χ の主要結晶方位を用いたあくまでもおおよその平行関係を示すものである。

θ は BAGARYATSKII の方位関係²⁵⁾ $(100)_\theta // (0\bar{1}1)_\alpha$, $(010)_\theta // (1\bar{1}\bar{1})_\alpha$, $(001)_\theta // (211)_\alpha$ を満足していることが明らかになった。ただし本観察においては、上記の方位関係を満足しないような χ の電子回折像もいくつか得られており、この点については目下検討中である。

さて、上述のように、 χ はフェライトの $\{112\}_\alpha$ トレース方向に長く帯状に析出している。このような明視野像における形態からして χ は板状に析出するものと一応考えられる。また、Photo. 1(C) に示されているように、 χ からの回折斑点は $\{112\}_\alpha$ トレースに垂直な方向にストリークをもっていることが多く、このことも χ が板状析出物であることを示唆している。そこで、以下においては χ の晶癖面について検討してみる。いま、このトレース方向を晶帯軸とする晶帯円をステレオ投影上に描けば、この晶帯円に含まれるいずれかの結晶面が χ の晶癖面になる。Fig. 7 は、本実験で観察した種々の試料面方位の薄膜に見られた χ について上記の晶帯円を調べ、それを $(111)_\alpha$ ステレオ投影上に描いたものである。図から明らかなように、いずれの晶帯円も数度の誤差範囲内で $(1\bar{1}2)_\alpha$ あるいは $(\bar{1}\bar{2}1)_\alpha$ で交わっており、これから χ の晶癖面は $\{112\}_\alpha$ であると結論される。

χ の晶癖面が $\{112\}_\alpha$ であること、および析出 χ -炭化物相互の間隔が、高炭素鋼マルテンサイトに含まれる双晶の間隔とほぼ等しいことから考えて、前述のように、 χ はマルテンサイト双晶界面上に優先的に析出するものと考えられる。

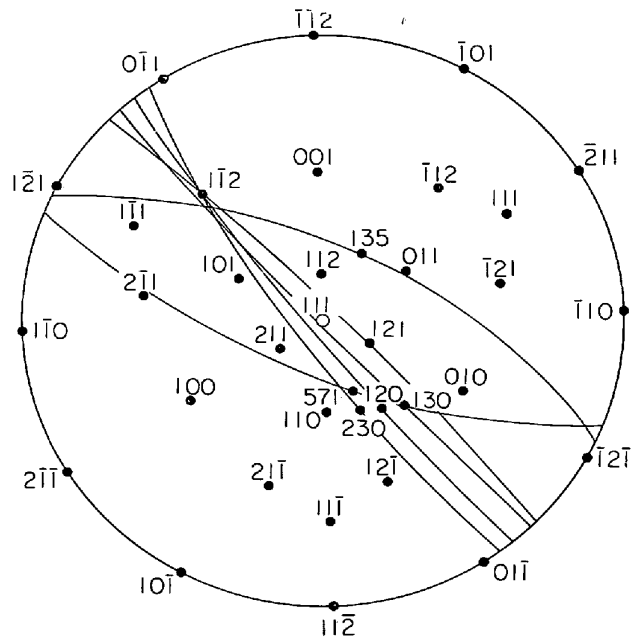


Fig. 7. Stereographic projection of bcc iron planes, showing analysis of traces of χ -carbide.

3.2 磁気測定および熱膨張測定

鉄の低温浸炭などによつて得られた λ については、それが常温で強磁性体であり、250°C付近にキューリー点を持っていることは、すでによく知られている²⁾⁸⁾¹⁰⁾。上で述べたように、電子顕微鏡観察によつて λ の存在はほぼ確実と思われるので、磁氣的にこれを検討し、さらに熱膨張測定によつて λ の存在を追求した。

1.34% C鋼を275°Cで5hr焼戻した後^{脚注6)}、3300 oersted飽和磁場中で試料を加熱、冷却しながら、試料の磁化の強さを測定した結果をFig. 8に示す。測定値に多少のパラッキは見られるが、約210°Cと約250°Cで磁化曲線が異常に変化していることがわかる。前者は θ のキューリー点に、後者は λ のキューリー点にそれぞれ対応すると考えられる。Fig. 9は、1.34% C鋼を275°C、5hr焼戻し後、さらに400°C、10min保持した試料を、前と同じ方法で4100 oerstedの飽和磁場中で測定した結果を示す。この場合にも、Fig. 8と同様に2段の変化が現われており、400°C、10min程度の加熱によつては、 λ はまだ分解せずに残つていることがわかる。このような結果は、電顕観察ともよく対応しており、さらに

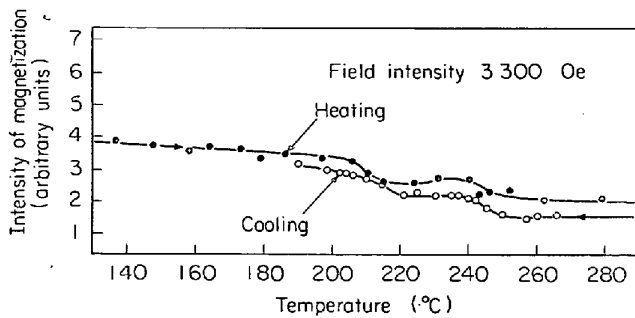


Fig. 8. Thermomagnetic curves obtained on quenched, sub-zero treated, and tempered [275°C, 5hrs] 1.34% C steel.

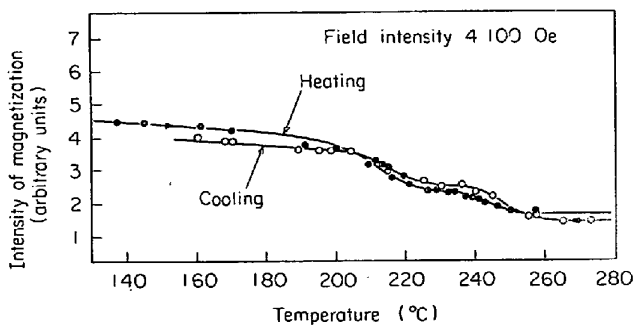


Fig. 9. Thermomagnetic curves obtained on quenched, sub-zero treated, and tempered [275°C, 5hrs + 400°C, 10min] 1.34% C steel.

脚注 6 電子顕微鏡観察によれば、この程度の焼戻しによつて λ が最も多量に析出している。

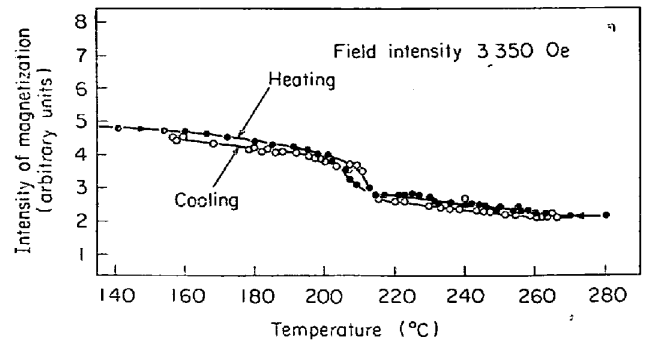


Fig. 10. Thermomagnetic curves obtained on quenched, sub-zero treated, and tempered [500°C, 5.5 hrs] 1.34% C steel.

MÜLLER ら¹⁰⁾の0.64% C鋼を使った磁気測定結果とも一致している。さらに500°Cに5.5hr焼戻し処理を施した1.34% C鋼の測定結果をFig. 10に示す。この場合には、 θ のキューリー点に相当する約210°Cのみに大きな変化が現われており、上述したような λ のキューリー点に対応すると考えられる約250°Cにおける変化は消失している。このことから、1.34% C鋼を500°Cに5.5hr焼戻した後は、炭化物はほぼ θ のみになつていて考えられる。

焼入れ後、深冷処理した1.34% C鋼における熱全膨張の変化をFig. 11に示す。昇温速度は3.3°C/minである。これまでの多くの熱膨張測定結果²⁶⁾と同様に、熱膨張曲線上には2段の収縮が現われているが、 λ の析出に対応すると見られる変化は現われていない。このように、通常の熱膨張測定によつては、 λ の存在は検出し難い。電子顕微鏡観察結果 (Fig. 5参照) から考えて $\epsilon \rightarrow \lambda$ への変化は起こるが、 $\lambda \rightarrow \theta$ への変化は短時間には起こり難いとみなされる260°Cに試料を保持して、その膨張の変化を調べてみた。結果の一例をFig. 12に示す。図に示したように、最初試料を3.3°C/minの昇温速度で260°Cまで加熱し、この温度に10hr保持し、さらに

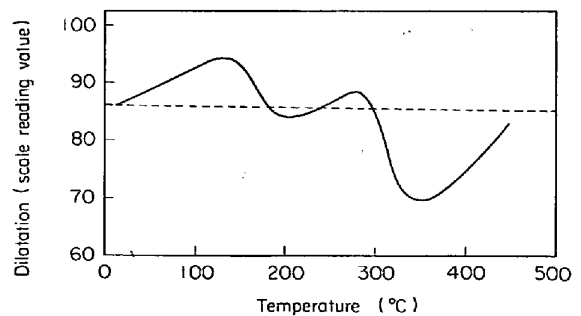


Fig. 11. Total dilatation change during tempering process of quenched and sub-zero treated 1.34% C steel.

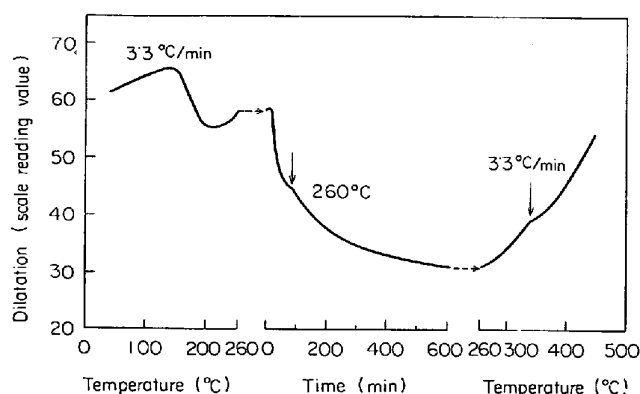


Fig. 12. Total dilatation change during tempering process of quenched and sub-zero treated 1.34% C steel.

3.3°C/minの加熱速度で約450°Cまで昇温した。恒温保持においては、最初残留オーステナイトの分解によると見られる小さな膨張があり、以後急速な収縮が起こる。ところで図中矢印で示したように、約90minの恒温保持後、曲線にわずかな変化(収縮量の増加)が現われることが注目される。電子顕微鏡観察によれば、260°C、90min程度の焼戻しによつて λ は析出を始めており、これから上述の変化は λ の析出開始によるものと一応考えられる。10hrの恒温保持後、再び試料を昇温させると約340°C付近に再びわずかな曲線の変化(収縮)が現われる。この原因は必ずしも明らかでないが、 $\lambda \rightarrow \theta$ への変化によるものかもしれない。

以上のような熱膨張測定結果を考察するため、 ϵ 、 λ および θ 各炭化物の析出に伴う試料収縮量を計算した。なお計算にあたっては、DUGGIN¹⁶⁾によつて与えられた各炭化物の結晶構造のデータを用いた。結果をTable 4に示す。均一マルテンサイト相から ϵ (Fe_2C と仮定)析出完了までに炭素量によつて0.27~0.53%の収縮が、さらに θ 析出完了までに0.16~0.24%の収縮が見込まれる。これは、すでに行なわれた計算結果²⁷⁾とほぼ一致する。一方 λ 析出完了までに見込まれる収縮量は0.14~0.21%となつており、上記 θ に対する値とほぼ等しくなつている。通常の熱膨張曲線上で λ の検出が困難で

Table 4. Calculated contraction accompanying to carbide precipitation in the tempering process of carbon steel.

	$-\Delta L/L \times 10^4$		
	1.34% C Steel	1.11% C Steel	0.86% C Steel
$\alpha' \rightarrow \alpha + \epsilon (\text{Fe}_2\text{C})$	53	42	27
$\alpha' \rightarrow \alpha + \lambda (\text{Fe}_5\text{C}_2)$	74	60	41
$\alpha' \rightarrow \alpha + \theta (\text{Fe}_3\text{C})$	77	62	43

あるのは、このように λ および θ の析出に伴う試料収縮量にほとんど差がないためであろうと考えられる。

4. 結 論

炭素鋼の焼戻し過程における炭化物析出挙動、とりわけ λ -炭化物析出の有無を明らかにする目的で焼戻した0.86% C~1.34% C鋼を電子顕微鏡で観察した。また比較のため熱膨張ならびに磁気測定をもあわせ行ない、以下のような結果を得た。

(1) 高炭素鋼マルテンサイトの焼戻し過程中には、 ϵ -炭化物や θ -炭化物の他に λ -炭化物が存在している。電子回折像の詳細な検討によれば、高炭素鋼の焼戻し過程に形成される上記 λ -炭化物の結晶構造は、低温浸炭など特殊な条件下で形成される λ -炭化物の結晶構造とほとんど同一であり、電子顕微鏡的には区別し難い。

(2) λ -炭化物は $\{112\}_\alpha$ を晶癖面としており、おそらく双晶界面に優先的に析出するものと考えられる。またその形態および明視野像における優先成長方向は、 ϵ -炭化物と全く異なつている。これから $\epsilon \rightarrow \lambda$ の変化は、separate nucleationによるものであらうと思われる。一方 θ -炭化物には $\{112\}_\alpha$ を晶癖面とするものおよび $\{110\}_\alpha$ を晶癖面とするものがある。前者は*in situ*変態によつて λ -炭化物から生じたものと思われ、後者は λ -炭化物を経由せず、 ϵ -炭化物から separate nucleationによつて生じたものと思われる。

(3) フェライト地と λ -炭化物との結晶方位関係を調べた結果、 λ -炭化物の主要結晶面ならびに主要軸方位 $(100)_\lambda$ 、 $(010)_\lambda$ 、 $[001]_\lambda$ に関して、ほぼ次の関係が得られた。 $(100)_\lambda \approx // (\bar{1}21)_\alpha$ 、 $(010)_\lambda \approx // (101)_\alpha$ 、 $[001]_\lambda \approx // [\bar{1}11]_\alpha$

(4) λ -炭化物が最も得られやすい条件下で焼戻した1.34% C鋼についての磁気測定の結果、温度-磁化曲線上に2段の変化が現われることを確認した。1段目の変化(210°C付近)は θ -炭化物の存在に対応し、2段目の変化(250°C付近)は λ -炭化物の存在を示すものと考えられる。

(5) 通常の熱膨張曲線上には、 λ -炭化物を示すと思われる変化は現われなない。これは λ -炭化物および θ -炭化物の析出に伴う鋼収縮量にほとんど差がないためと考えられる。そこで、 θ -炭化物の析出が困難であり、 λ -炭化物の析出のみが容易に起こりうるような一定の温度に試料を保持し、熱膨張の変化を調べた結果、 $\epsilon \rightarrow \lambda$ への変化を示すと思われる収縮を検出することができた。

最後に500kV電子顕微鏡使用の便を与えていただいた、東北大学工学部、辛島誠一教授に、また磁気天秤を

お貸しいただいた、東北大学金属材料研究所、斉藤研究室に厚く感謝申し上げます。

文 献

- 1) G. HÄGG: Z. Krist., 89 (1934), p. 92
- 2) L. J. E. HOFER, E. M. COHN, and W. C. PEELES: J. Amer. Chem. Soc., 71 (1949), p. 189
- 3) K. H. JACK and S. WILD: Nature, 212 (1966), p. 248
- 4) J. J. TRILLAT and S. OKETANI: Compt. Rend., 230 (1950), p. 2203
- 5) S. NAGAKURA: J Phys. Soc. Japan, 14 (1959), p. 186
- 6) 今井, 村上. 日本金属学会第 52 回講演会 (1963, 春)
- 7) 桶谷: 鉄と鋼, 42 (1956), p. 674
- 8) W. SUCKSMITH and J. CRANGLE: JISI, 168 (1951), p. 141
- 9) M. OKADA and Y. ARATA: Tech. Rep. Osaka Univ., 6 (1956), p. 145
- 10) S. MÜLLER and P. H. DÜNNER: Acta Met., 13 (1965), p. 25
- 11) 藤田, 井野, 守屋: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 34
- 12) 大森, 杉沢: 日本金属学会第67回講演会 (1970, 秋) Trans. JIM, 12 (1971), p. 170
- 13) K. H. JACK: JISI, 169 (1951), p. 26
- 14) 今井, 市山: 電気製鋼, 28 (1957), p. 39
- 15) 今井, 村上: 日本金属学会第53回講演会 (1963, 秋)
- 16) D. V. WILSON: Trans. ASM, 47 (1955), p. 321
- 17) 今井, 矢野: 日本金属学会第40回講演会 (1957, 春), 日本金属学会第42回講演会 (1958, 春)
- 18) M. J. DUGGIN: Trans. AIME, 242 (1968), p. 1091
- 19) M. J. DUGGIN and L. J. HOFER: Nature, 212 (1966), p. 248
- 20) S. MURPHY and A. WHITEMAN: Met. Trans., 1 (1970), p. 843
- 21) M. OKA and C. M. WAYMAN: Trans. ASM, 62 (1969), p. 370
- 22) たとえば J. GORDINE and I. CODD: JISI: 207 (1969), p. 461
- 23) M. G. H. WELLS: Acta Met., 12 (1964), p. 389
- 24) J. DELIRY: Mem Sci Rev. Met, 62 (1965), p. 527
- 25) Yu. A. BAGARYSATSKII: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 73 (1950), p. 1161
- 26) たとえば D. P. ANTIA, S. G. FLETCHER and M. COHEN: Trans. ASM, 32 (1944), p. 290
- 27) 土居, 西山: 日本金属学会誌, 17 (1953), p. 487