

論 文

UDC 669.111.32 : 621.785.72 : 620.187

中, 低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 Low and Medium Carbon Steels

Yūnoshin IMAI, Tsugio OGURA, and Akihisa INOUE

Synopsis:

Observations by transmission electron microscopy have been made on some quenched and tempered carbon steels containing 0.017%, 0.15%, and 0.48% carbon, to clarify the precipitation of χ -carbide in lower carbon steels, which was clearly found during tempering of some high carbon steel by the present authors.

The main results obtained are summarized as follows:

(1) There exists χ -carbide in the tempering processes of low (0.017%, 0.15%C) and medium (0.48%C) carbon steels.

(2) The habit plane of the χ -carbide in the medium carbon steel is $\{112\}_\alpha$, suggesting that the carbide may precipitate preferentially on martensite twin boundaries.

(3) The orientation relationship of the χ -carbide with ferrite matrix of low and medium carbon steels is approximately expressed as $(100)_\chi // \bar{1}\bar{1}1)_\alpha$, $(010)_\chi // (101)_\alpha$, and $[001]_\chi // [\bar{1}11]_\alpha$.

(Received Apr. 25, 1972)

1. 緒 言

高炭素鋼の焼戻し過程に χ -炭化物 (以下 χ と略記) が析出することは, すでに電子顕微鏡観察¹⁾²⁾ および磁気測定³⁾⁴⁾ などによつて確認されている。すなわち, 0.86%~1.34%C 鋼に関する著者らの観察によれば, 250°~425°C の焼戻し温度範囲には, 低温浸炭などの合成法で形成される χ ^{5)~8)} とほぼ同一の結晶構造をもつた χ が存在する。

この晶癖面は $\{112\}_\alpha$ であり, おそらく双晶界面上に優先的に析出しているものと考えられる。また, χ とフェライトとの結晶方位関係なども明らかにした。

以上のように, 高炭素鋼の焼戻し過程に χ が存在することは, ほぼ明らかと思われるが, 中, 低炭素鋼のように, その焼入れ組織が, 高炭素鋼の双晶マルテンサイトと形態の異なるラスマルテンサイトである⁹⁾ 場合, その焼戻し過程に χ が存在するかどうかはきわめて興味深い問題である。しかし, 中, 低炭素鋼においては析出炭化物量が少なく, 電子線回折による炭化物の同定が比較的困難であるなどの理由から, これに関するみるべき研究はほとんど行なわれていないのが現状である。

本研究は, 中, 低炭素鋼の焼戻し過程における, χ を主体とした炭化物の析出挙動ならびにその結晶学的な諸性質についての知見を得ることを目的としている。

2. 実験方法

電解鉄と白鉄とをアルゴン雰囲気中で高周波溶解して3種類の炭素鋼 (0.48% C, 0.15% C, 0.017% C) を得, これを試料とした。試料の化学分析結果を Table 1 に示す。

これらの鋼を, 熱間鍛造および冷間圧延によつて 0.3 mm 厚の板とし, これから 20 mm × 15 mm の試験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 垂直型電気炉中で加熱後, 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限り除去するとともに, 常温時効を防いだ。その後, 150°

* 昭和46年10月 本会講演大会にて発表

昭和47年4月25日 受付

** 東北大学名誉教授 工博

*** 東北大学金属材料研究所 工博

**** 東北大学大学院

Table 1. Chemical composition of specimens (%).

Specimen	C	Si	Mo	Ni	Cr	Al	P	S	Fe
No 1	0.48	0.007	<0.001	0.005	0.004	0.008	0.005	0.004	Bal.
No 2	0.15	0.012	<0.001	0.005	0.004	0.024	0.005	0.005	Bal.
No 3	0.07	0.005	0.003	0.005	0.006	0.016	0.006	0.005	Bal.



Photo. 1. Transmission electron micrograph of an untempered martensite of 0.48% C steel showing fine twins.

~450°C の温度範囲 (25°C 間隔) で, おのおの 1, 3, 5hr 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, 100 ml 過酸化水素水 + 5 ml 弗化水素酸の混液中での化学研磨および 200 ml 磷酸 + 100 g 三酸化クロム混液あるいは 135 ml 酢酸 + 25 g 三酸化クロム + 7 ml 蒸留水混液中での電解研磨 (Bollmann 法) により行なつた.

使用した電子顕微鏡は, HU-10 型および HU-11 型であり, 加速電圧は 100 kV であつた.

電子線回折による λ の同定方法は, 以前²⁾ と同様なので省略する.

3. 実験結果および考察

3.1 中炭素 (0.48% C) 鋼の焼戻し過程

0.48% C 鋼の焼入れ組織を Photo. 1 に示す. 写真にみられるように, この鋼の焼入れ組織は主として双晶マルテンサイトから成つている. これは KELLY らの観察結果⁹⁾ と同様である. しかし, 双晶欠陥を持たず, 高密度の転位を含むラス状マルテンサイトもわずかに観察される. なお, 残留オーステナイトおよび炭化物は, 電子顕微鏡による観察範囲内ではみられなかつた.

0.48% C 鋼を 200°C, 5 hr 焼戻したときの炭化物析出状態の一例を Photo. 2 に示す. (A) および (B) は, それぞれ明視野像および ϵ -炭化物 (以下 ϵ と略記) の (01 $\bar{1}$ 1) 回折斑点から得た暗視野像である. これらの

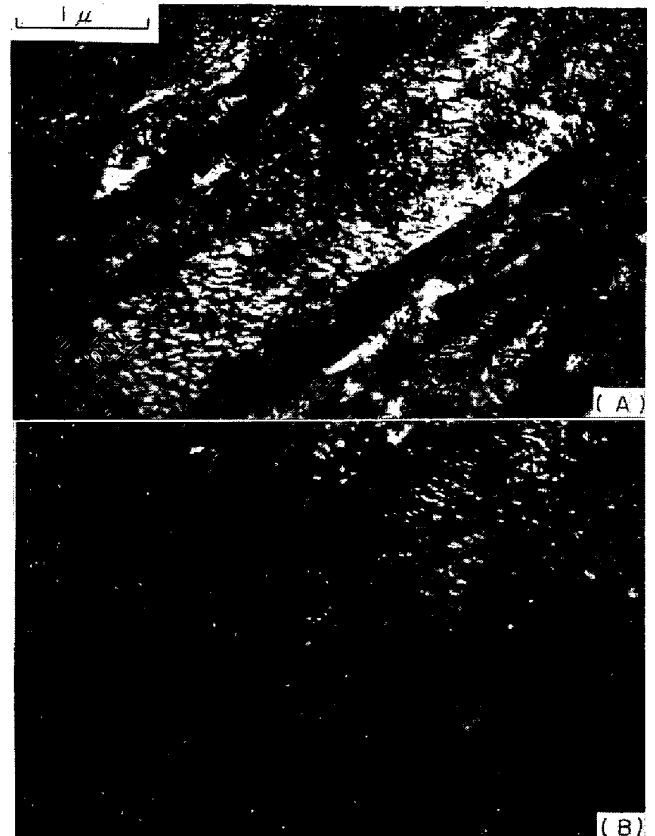


Photo. 2. The ϵ -carbide in the 0.48% C steel tempered for 5 hr at 200°C. (A) Bright field image, (B) dark field image using the (01 $\bar{1}$ 1) ϵ -carbide reflection.

写真に見られるように, 双晶の見られないフェライト領域には, フェライトの {100}_α トレース方向に沿つて波状の ϵ が一様に析出している. このような中炭素鋼における ϵ の析出形態は, 高炭素鋼における ϵ の析出形態^{10)~12)} とよく似ている.

焼戻し温度を 50°C 上げて, 250°C としたときの炭化物析出状態の一例を Photo. 3 (A), (B), (C) に示す. 電子線回折像 (C) 中には, フェライトおよび双晶の回折斑点のほかに炭化物からのものと思われる回折斑点が多数現われている. これらの回折斑点の配列は, ϵ やセメントタイトのものとしては説明できないが, λ の ($\bar{1}$ 10) 逆格子面上の逆格子点配列 ($\bar{1}$ 10)_ε*† とよく一致

† λ の逆格子面または逆格子面上の逆格子点の配列を以下においては (hkl)_ε* などとすることにする.

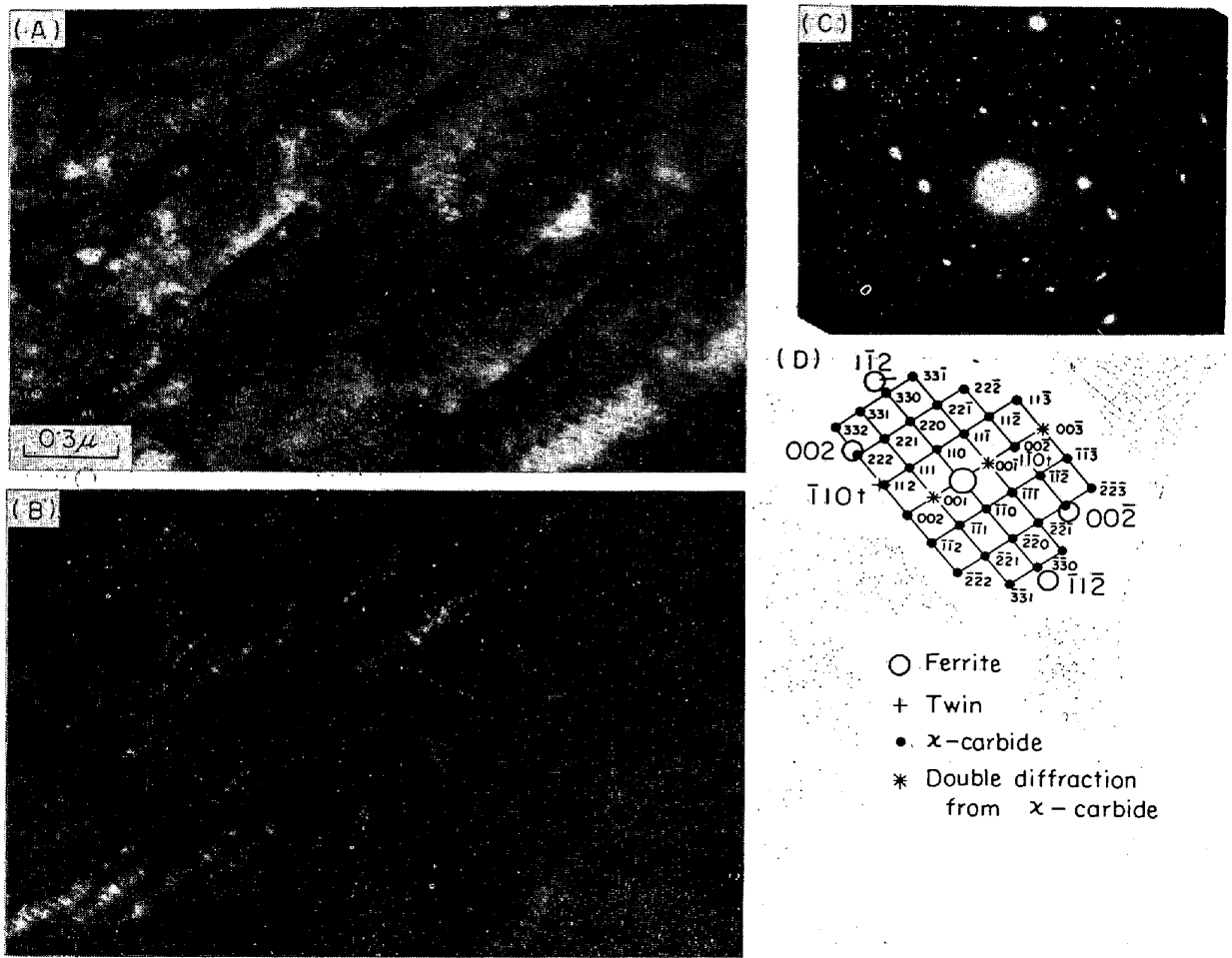


Photo. 3. The χ -carbide in the 0.48% C steel tempered for 5hr at 250°C. (A) Bright field image, (B) dark field image using the $(\bar{2}21)$ χ -carbide reflection, (C) selected area electron diffraction pattern and (D) indexing of diffraction pattern.

しており, したがって, (A)に見られる炭化物は χ と同定できる. 暗視野像 (B) は, χ の $(\bar{2}21)$ 回折斑点から得たものである. 高炭素鋼におけると同様, χ はフェライトの $\{112\}_\alpha$ トレース方向に沿って析出している. 本観察の範囲においては, 250°C, 5hr の焼戻しでは析出物の大部分はまだ ϵ である. しかし, 双晶領域では上述のように χ が析出を始めている. なお, 250°C 以下における焼戻しでは双晶マルテンサイト領域に観察される析出物は ϵ のみである, これは, 高炭素鋼における観察結果⁹⁾と一致する. 275°C, 5hr 焼戻したときの炭化物析出状態の一例を Photo. 4 に示す. 回折像 (C) におけるフェライトおよび双晶以外の回折斑点は, χ の $(\bar{1}10)_\chi^*$ と一致している. なお, (B) の暗視野像は $(\bar{1}\bar{1}2)_\chi$ 回折斑点から得たものである. この場合にも, χ はフェライトの $(\bar{1}\bar{1}2)_\alpha$ トレース方向に沿って析出している.

以上の結果から, 中炭素鋼の焼戻し過程に現われる χ とフェライトとの方位関係を高炭素鋼と同様の方法で求

めたところ,

$$\begin{aligned} &(100)_\chi // (\bar{1}\bar{2}1)_\alpha \\ &(010)_\chi // (101)_\alpha \\ &[001]_\chi // [\bar{1}11]_\alpha \end{aligned}$$

なる関係が得られた. これは, 高炭素鋼において得た結果と一致している. また, 析出形態は高炭素鋼における χ の析出形態とよく類似しており, 高炭素鋼における χ と同様板状析出物と考えられる. そこで中炭素鋼における χ の晶癖面を高炭素鋼と同様の方法で求め, $\{112\}_\alpha$ を得た. これも, 高炭素鋼における χ の晶癖面と同じである. このように, 中炭素鋼における χ の晶癖面が $\{112\}_\alpha$ であること, さらに析出 χ -炭化物相互の間隔が, 中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, 中炭素鋼においても 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.

Photo. 5 は, Photo. 4 と同様に 275°C, 5hr 焼戻したときの炭化物析出状態の他の一例を示したものであ

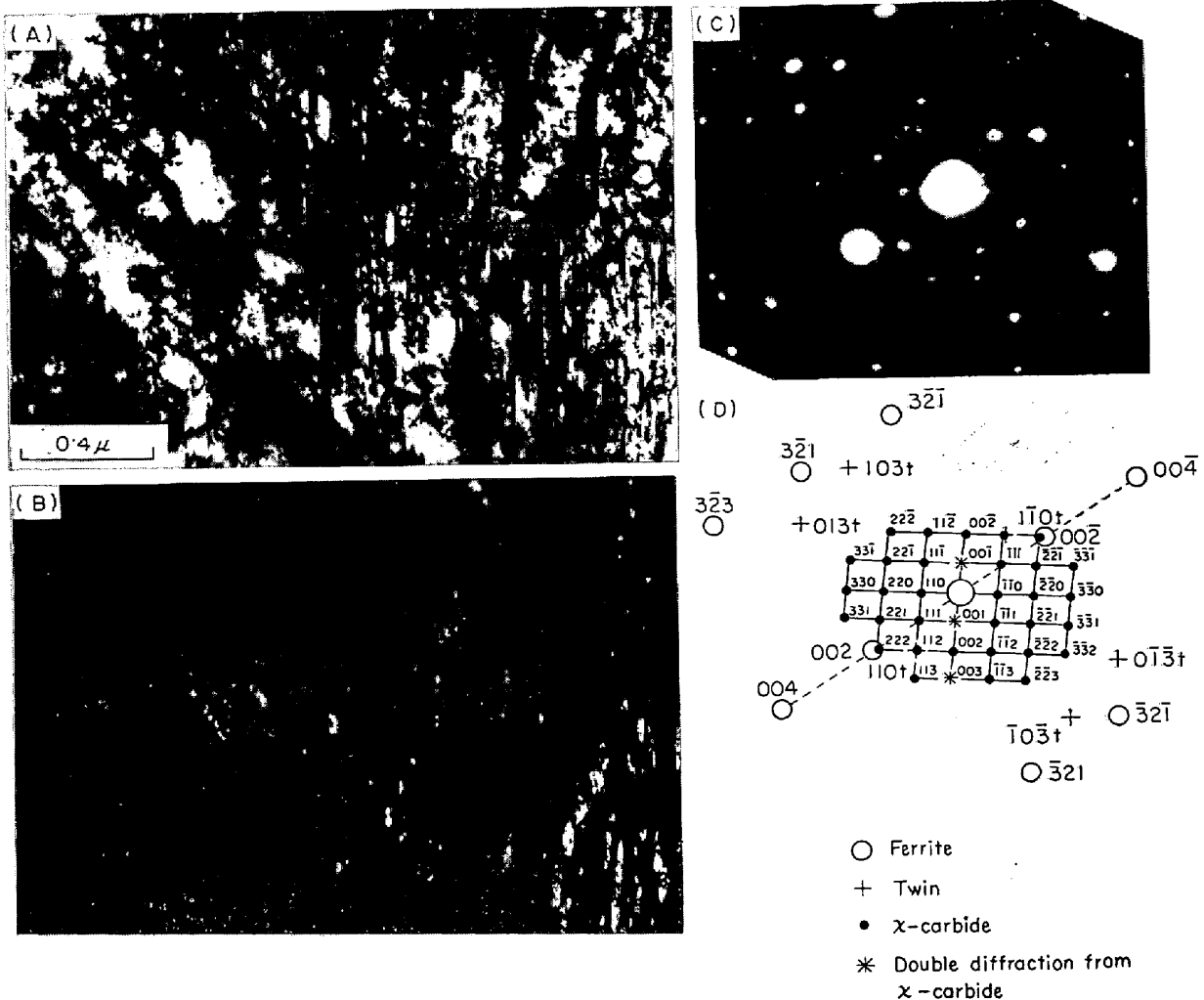


Photo. 4. The χ -carbide in the 0.48% C steel tempered for 5hr at 275°C. (A) Bright field image, (B) dark field image using the $(\bar{1}\bar{1}2)_\alpha$ χ -carbide reflection, (C) selected area electron diffraction pattern and (D) indexing of diffraction pattern.

る。電子線回折像 (C) には、フェライトおよび双晶の回折斑点も現われているが、この場合の炭化物の回折斑点の配列は $(111)_\alpha^*$ と一致する。(B) の暗視野像は $(\bar{1}\bar{1}2)_\alpha$ 回折斑点から得たものである。なお、明視野像 (A) の左端には双晶の見られない領域があり、ここにもセメンタイトと思われる炭化物が析出している。このように、275°C、5 hr の焼戻しにおいては、双晶領域には χ およびセメンタイトが析出しており、一方、双晶の見られない領域においては ϵ はすでに観察されず、これに代わって新たにセメンタイトが析出している。

350°C、5 hr 焼戻したときの炭化物析出状態の一例を Photo. 6 に示す。電子線回折像 (B) におけるフェライト以外の回折斑点の配列はセメンタイトの $(011)_\alpha^*$ と一致している。明視野像 (A) に見られるセメンタイトは、その形態およびトレース方向から双晶領域に析出し

ているものと思われるが、電子線回折像内には双晶斑点は見られていない。さらに、焼戻し温度を 50°C 上げ、400°C に 5 hr 焼戻したときの双晶の見られないフェライト領域における炭化物析出状態を Photo. 7 に示す。写真のフェライト領域には双晶が見られないが、このような場合、写真から明らかなように、セメンタイトはフェライトの $\{110\}_\alpha$ トレース方向に沿って析出している。また、一部のセメンタイトはすでに球状化を始めている。0.48% C 鋼を 450°C、5 hr 焼戻したときの焼戻し組織の一例を Photo. 8 (A)(B) に示す。写真に見られるように、素地は再結晶し、双晶などのマルテンサイト組織は消失している。炭化物としてはセメンタイトのみが観察されるが、写真に見られるように、これは凝集、球状化し、主としてフェライト粒界に存在している。

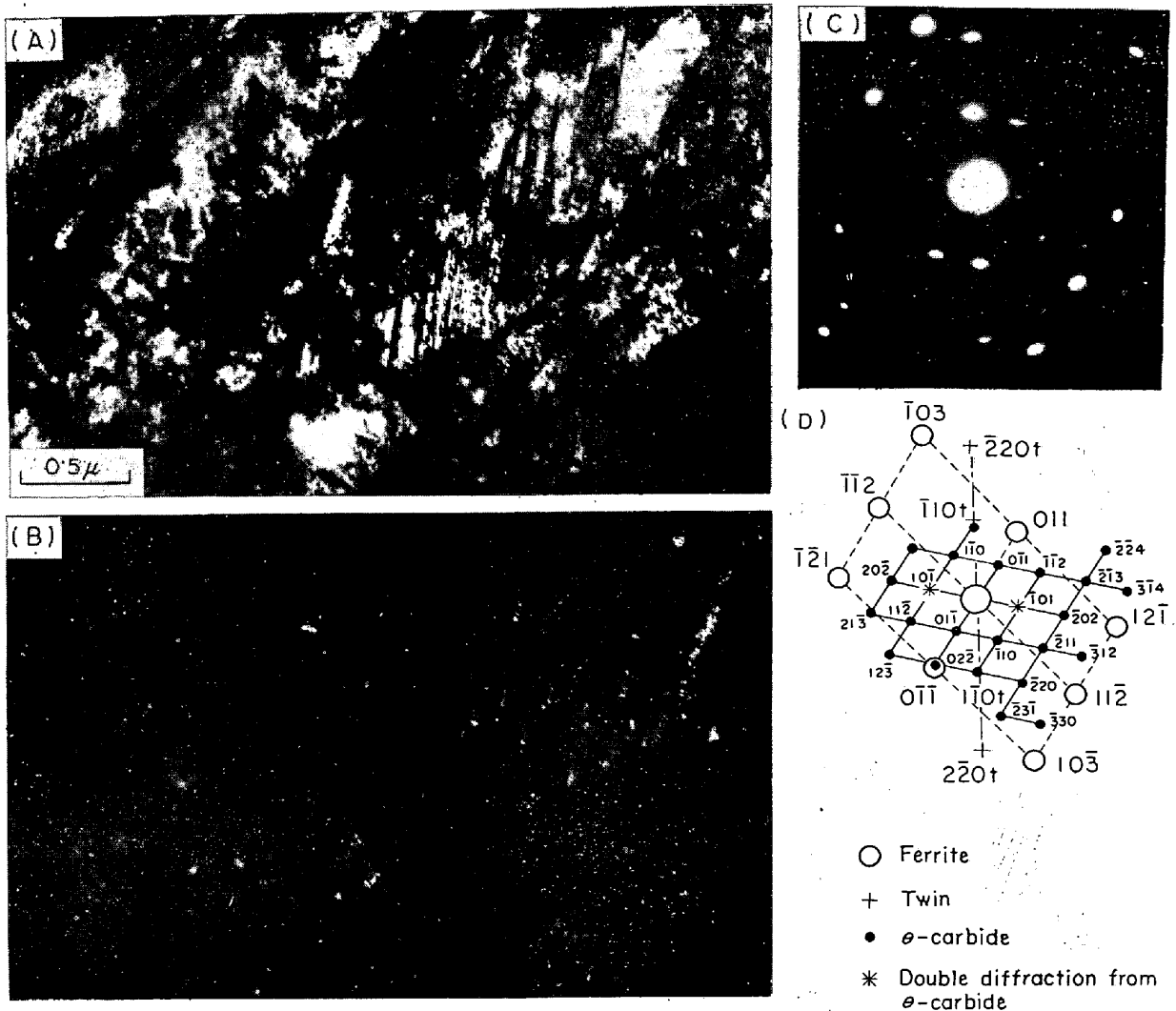


Photo. 5. The θ -carbide in the 0.48% C steel tempered for 5hr [at 275°C. (A) Bright field image, (B) dark field image using the $(\bar{1}\bar{1}2)$ θ -carbide reflection, (C) selected area electron diffraction pattern and (D) indexing of diffraction pattern.

3.2 低炭素 (0.017% C, 0.15% C) 鋼の焼戻し過程

0.15% C 鋼の焼入れ組織を Photo. 9 に示す. 低炭素鋼に特徴的な方向性のあるラスマルテンサイト組織が主である⁹⁾が, 双晶マルテンサイト (矢印) もわずかではあるが見られる. ラス内の転位密度はきわめて大きいため, 1本1本の転位を識別することはできない. Photo. 10 は, 0.017% C 鋼の焼入れ組織を示す. 0.15% C 鋼におけると同様, 方向性のあるラスマルテンサイト組織が生じている. しかし, 転位密度は 0.15% C 鋼の場合に比べて, かなり低いことがわかる. なお, オートテンパーによる炭化物析出は電子顕微鏡観察の範囲内ではまったく見られなかった.

150°C, 3 hr 焼戻しを行なった 0.15% C 鋼の焼戻し組織を Photo. 11 (A)(B) に示す. 明視野像 (A) のラ

スマルテンサイト晶内には約 100~900 Å の大きさの析出物が一面に見られる. しかし, 回折像 (B) はフェライトの回折斑点のみで, ϵ からの斑点は現われていない. 析出物の多くは転位と結びついており, まだ明りよ様な晶癖を表わしていない. しかし, 矢印で示した長さ約 500 Å の析出物は, フェライトの $\{100\}_\alpha$ トレース方向に沿って析出している. ϵ の晶癖面は $\{100\}_\alpha$ であるとされており¹⁰⁾, また焼戻し温度がかなり低いことから, 写真に見られる析出物は初期状態の ϵ であろうと推察される. さらに写真から, ラスマルテンサイト内の転位は ϵ の核形成位置になりうるということがわかる.

0.15% C 鋼を 350°C, 3 hr 焼戻したときの炭化物析出状態を Photo. 12 に示す. 電子線回折像 (B) には, フェライトの $(211)_\alpha^*$ 回折斑点のほかに炭化物からの斑

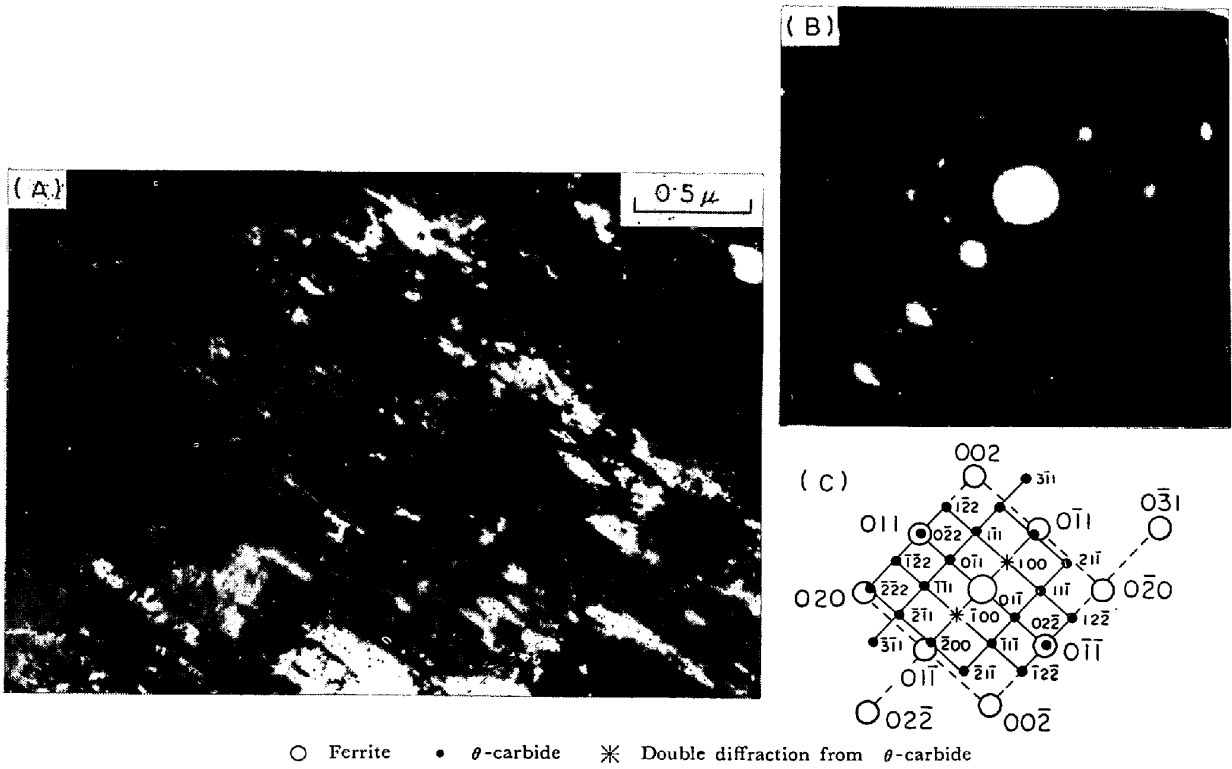


Photo. 6. Transmission electron micrograph (A) and diffraction pattern (B) from 0.48%C steel tempered for 5hr at 350°C showing the formation of θ -carbide.

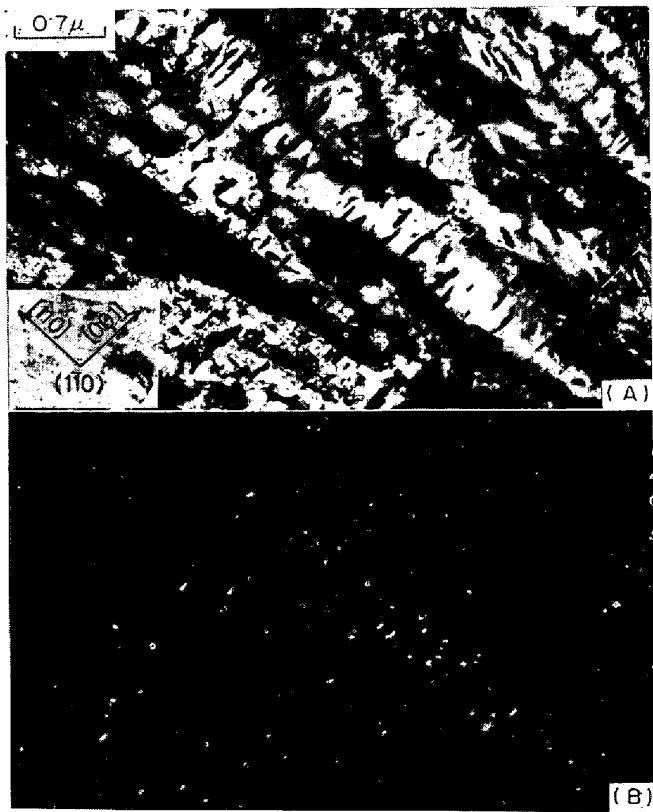


Photo. 7. The θ -carbide in the 0.48%C steel tempered for 5hr at 400°C. (A) Bright field image, (B) dark field image using the θ -carbide reflection.

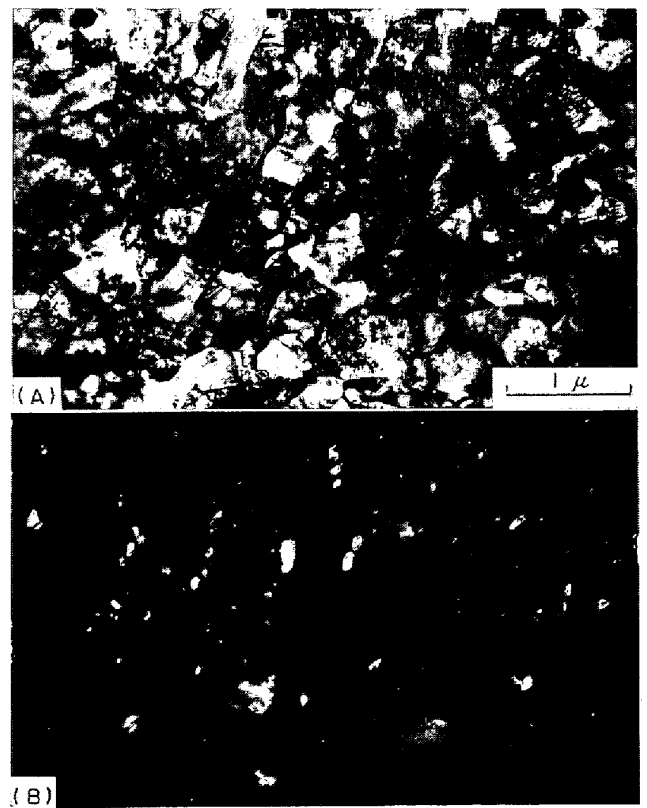


Photo. 8. The θ -carbide in the 0.48%C steel tempered for 5hr at 450°C. (A) Bright field image, (B) dark field image using the θ -carbide reflection.

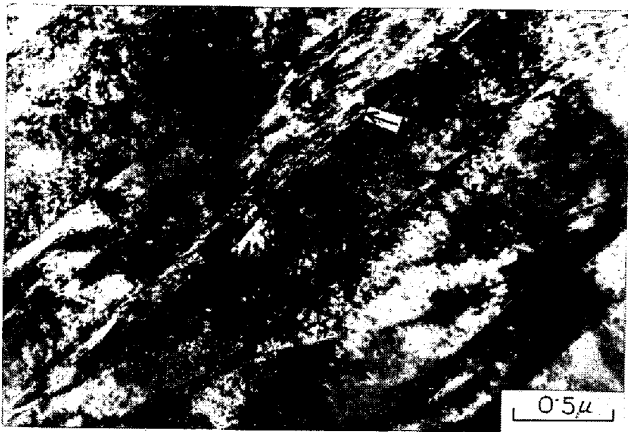


Photo. 9. As quenched structure of 0.15% C steel showing lath martensite. Some twins are also seen as indicated by an arrow.

点が多く現われている。これらの回折斑点は強度が弱く、解析がかなり困難であるが $(001)_\theta^*$ として解析できる。したがって、明視野像内で長さ $1000 \sim 2000 \text{ \AA}$ の棒状に観察される析出物はセメンタイトであると思われる。また、これは写真から明らかなように、フェライト

の $\{110\}_\alpha$ トレース方向に沿って析出しており、このことからこの析出物はセメンタイトであると考えられる。

Photo. 10 に示したようなラスマルテンサイトからなる 0.017% C 鋼を 375°C 、3 hr 焼戻したときの炭化物析出状態の一例を Photo. 13 (A)(B)(C) に示す。電子線回折像 (C) のフェライト以外の回折斑点の配列は、 λ の $(1\bar{1}0)_\lambda^*$ とよく一致しており、 ϵ やセメンタイトとしては解析できない。暗視野像 (B) は、 $(112)_\lambda$ 回折斑点から得たものである。写真に見られる 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いる。 λ の観察例が少なく、明確なことは言えないが、明視野像および暗視野像における λ の形態から一応板状とすると高炭素鋼におけると同様に λ の晶癖面は $\{112\}_\alpha$ の可能性がある。しかし、炭素含有量 0.017% 程度の極低炭素鋼には双晶マルテンサイトは生じないとされているので¹⁴⁾、写真に見られる λ は双晶境界に析出したものとは考えられず、この点で高炭素鋼の場合と異なっている可能性が強い。以上のように、高炭素鋼や中炭素鋼のみ



Photo. 10. As quenched structure of 0.017% C steel showing lath martensite.

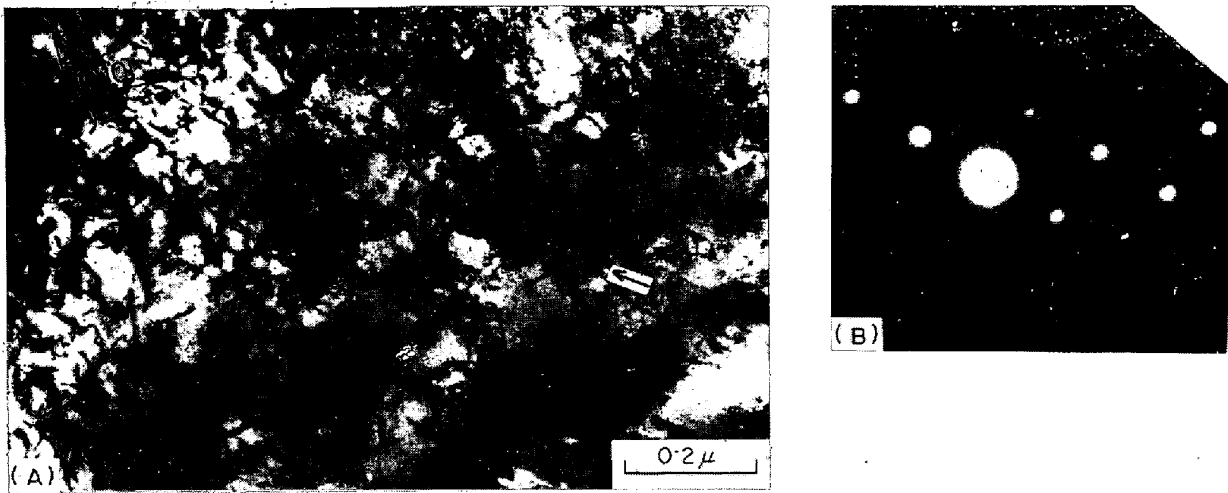


Photo. 11. The ϵ -carbide precipitation on dislocations in the 0.15% C steel tempered for 3 hr at 150°C. (A) Bright field image, (B) selected area electron diffraction pattern.

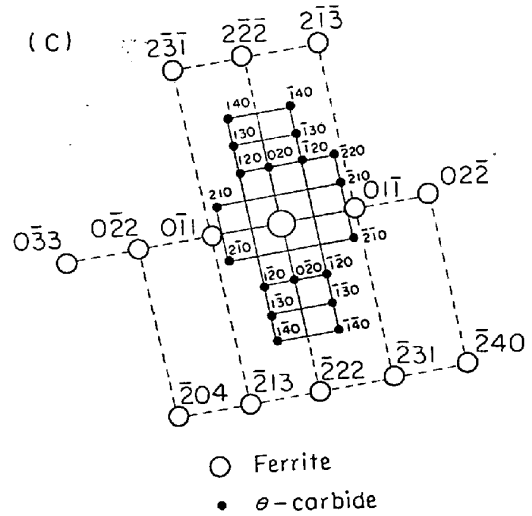
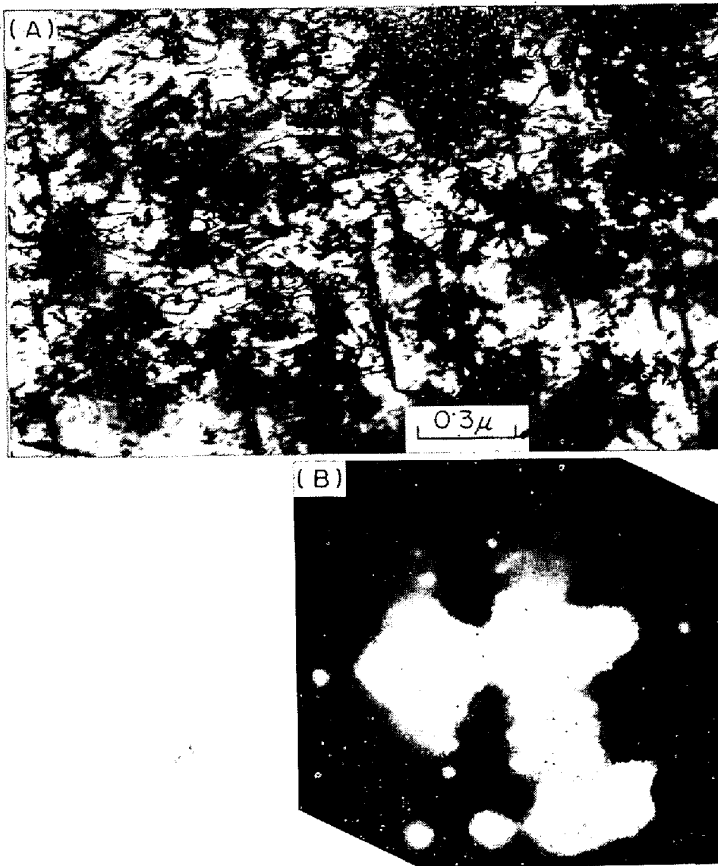


Photo. 12. The θ -carbide in the 0.15% C steel tempered 3 hr at 350°C. (A) Bright field image, (B) selected area electron diffraction pattern and (C) indexing of diffraction pattern.

ならずスマルテンサイトのみからなる極低炭素鋼においても ϵ が析出することが明らかになった。しかし、その析出場所については、まだ十分明らかでない。なお、低炭素鋼の焼戻し過程に現われる ϵ とフェライトとの方位関係は、中、高炭素鋼におけるそれと同じであった。また、Photo. 12. に示したように、この程度の焼戻し温

度の範囲ではすでにセメンタイトも現われており、高炭素鋼におけると同様に ϵ およびセメンタイトは互いに重複して現われている。

0.017% C 鋼を 450°C, 3 hr 焼戻したときの炭化物析出状態の一例を Photo. 14 (A)(B)(C) に示す。電子線回折像中のフェライト以外の回折斑点は、 $(100)_{\theta}^*$

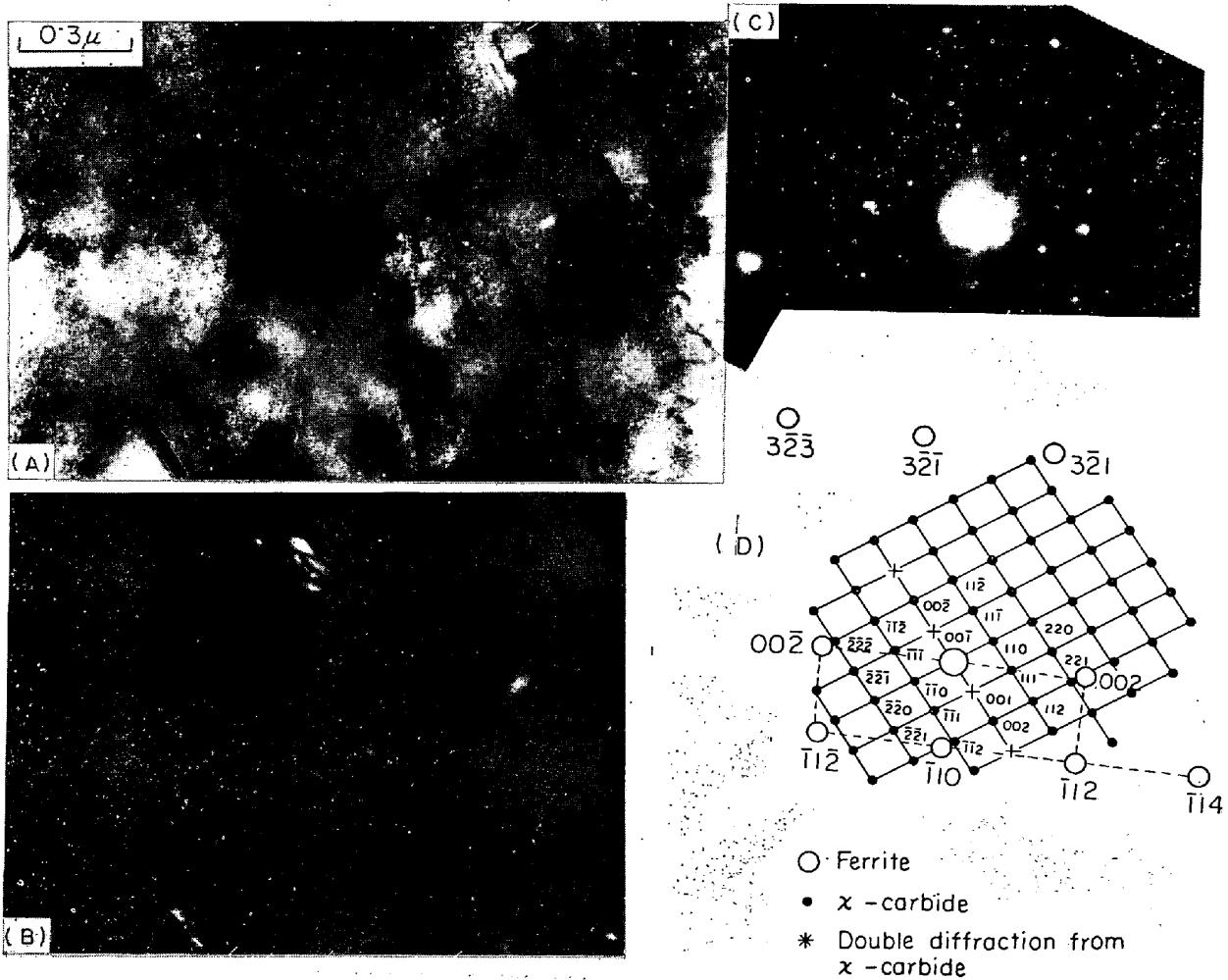


Photo. 13. The χ -carbide in the 0.017% C steel tempered for 3hr at 375°C. (A) Bright field image, (B) dark field image using the (112) χ -carbide reflection, (C) selected area electron diffraction pattern and (D) indexing of diffraction pattern.

として解析できる†。(B)の暗視野像は、(002)₀ 回折斑点から得たものである。このように、写真にみられる炭化物は明らかにセメンタイトであるが、焼戻し温度が高いためフェライトはすでに再結晶しており、セメンタイトはその粒界に凝集している。

高, 中, 低炭素鋼の焼戻し過程に現われる大部分のセメンタイトとフェライトとの方位関係は、たとえば Photo. 6 (B) および Photo. 12 (B) の電子線回折像から知られるように、いわゆる BAGARYATSKII の方位関係¹⁶⁾ (100)₀//(0 $\bar{1}$ 1)_α, (010)₀//(1 $\bar{1}$ 1)_α, (001)₀//(211)_α を満足している。しかし、Photo. 14 (C) の回折像からは、

† Photo. 14 (A) に見られる析出物は焼戻し温度が高いためから考えて明らかにセメンタイトであり、回折像(C)は通常の格子定数をもつ斜方晶セメンタイトから得たものとしてよく説明することができる。ところで、セメンタイトの空間群は通常 *Pbnm* とされており¹⁵⁾、本実験で得たセメンタイトの回折像の大部分はこの消滅則を満足している。しかし、この場合のセメンタイトの回折像は *Pbnm* によつて与えられる消滅則を満足している。このように、われわれの観察によれば、セメンタイトの中に対称性の異なるものが存在する可能性があることになるが、この点についてはなお検討中である。

セメンタイトとフェライトとの方位関係として [011]₀//[011]_α, [0 $\bar{1}$ 1]₀//[$\bar{1}$ 21]_α, (100)₀//(3 $\bar{1}$ 1)_α なる関係が得られる。この関係は、パーライト中におけるフェライトとセメンタイトとの方位関係として PITCH によつて見出しされており¹⁷⁾、また PITCH の考察¹⁸⁾ によつて、焼戻しセメンタイトとフェライトの間にも成立すると予想されていたものである。実際、本実験から明らかのように、焼戻し後期においては、上記 PITCH の関係を満足するセメンタイトが存在することがわかる。

ϵ , χ およびセメンタイトの各炭化物の析出領域は、中炭素鋼においては高炭素鋼とほとんど差異はなかつた。低炭素鋼においては、各炭化物の析出量が少なく、電子線回折像による各炭化物の同定が比較的困難であるので、各炭化物の析出領域について中、高炭素鋼のそれと比較できるほどの十分なデータは得られていない。しかし、概観的に言つて、中、高炭素鋼に比較して各炭化物の析出領域が低温度、短時間側に移行しているように

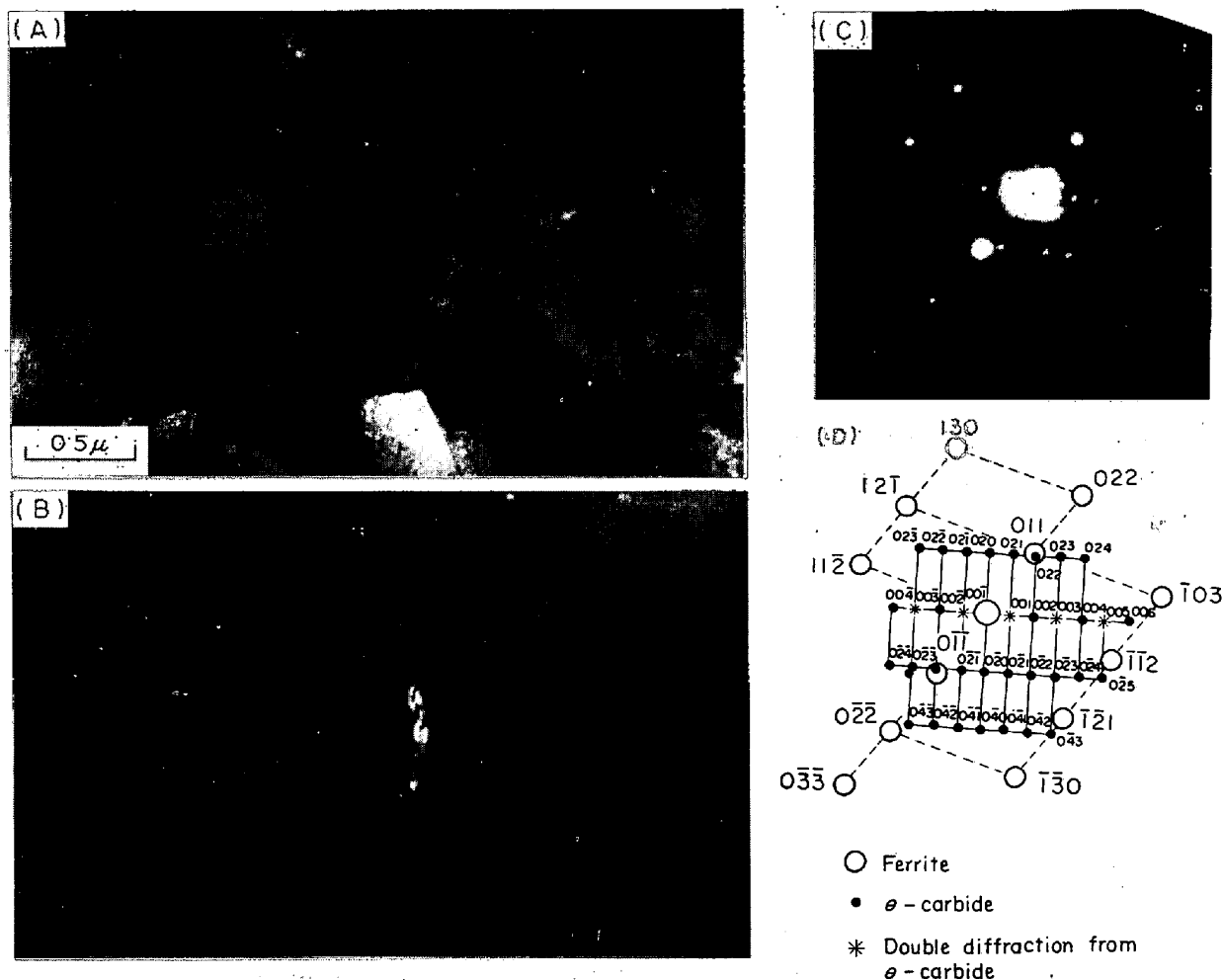


Fig. 14. The θ -carbide formation on the grain boundary in the 0.017% steel tempered for 3hr at 450°C. (A) Bright field image, (B) dark field image using the (002) θ -carbide reflection, (C) selected area electron diffraction pattern and (D) indexing of diffraction pattern.

思われた。

4. 総 括

中, 低炭素鋼の焼戻し過程における炭化物析出挙動, とりわけ χ -炭化物析出の有無を明らかにする目的で, 0.48%, 0.15% および 0.017% C 鋼の焼戻し過程を電子顕微鏡によって観察した. 結果を要約すると以下のようになる.

(1) 高炭素鋼におけると同様に, 中, 低炭素鋼マルテンサイトの焼戻し過程にも χ -炭化物が析出する.

(2) 中炭素鋼の焼戻し過程に析出する χ -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であると考えられる.

(3) 中, 低炭素鋼の焼戻し過程に存在している χ -炭化物とフェライト地との結晶方位関係を調べた結果, χ -炭化物の主要結晶面 $(100)_\chi$, $(010)_\chi$, および結晶方位 $[001]_\chi$ に関して, ほぼ次の関係が得られた.

$$(100)_\chi // (\bar{1}\bar{2}1)_\alpha, (010)_\chi // (101)_\alpha, \\ [001]_\chi // [\bar{1}11]_\alpha$$

これは高炭素鋼の焼戻し過程において見いだされた χ とフェライトとの方位関係と一致する.

(4) 低炭素鋼の焼戻し過程に現われるセメントイトとフェライト地との結晶方位関係は, 多くは BAGARYATSKII の方位関係を満足している. しかし, 焼戻し後期におけるセメントイトから, PITCH の方位関係を満足するものも見いだされた.

最後に, 本研究遂行にあたり, 有益なご助言をいただいた東北大学金属材料研究所増本健教授に厚く感謝申し上げます.

文 献

- 1) Y. OHMORI and S. SUGISAWA: Trans. JIM, 12 (1971), p. 170
- 2) 今井, 小倉, 井上: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 726
- 3) M. OKADA and Y. ARATA: Tech. Rep. Osaka

- Univ., 6 (1956), p. 145
- 4) S. MÜLLER and P. H. DÜNNER: Acta Met., 13 (1965), p. 25
 - 5) G. HÄGG: Z. KRIST., 89 (1934), p. 92
 - 6) L. J. E. HOFER, E. M. COHN, and W. C. PEEBLES: J. Amer. Chem. Soc., 71 (1949), p. 189
 - 7) K. H. JACK and S. WILD: Nature, 212 (1966), p. 248
 - 8) M. J. DUGGIN and L. J. HOFER: Nature, 212 (1966), p. 248
 - 9) P. M. KELLY and J. NUTTING: JISI, 197 (1961), p. 199
 - 10) M. G. H. WELLS: Acta Met., 2 (1964), p. 389
 - 11) S. MURPHY and A. WHITEMAN: Met. Trans., 1 (1970), p. 843
 - 12) Y. HIROTSU, S. NAGAKURA and S. OKETANI: Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 1140
 - 13) W. C. LESLIE: Acta Met., 9 (1961), p. 1004
 - 14) G. R. SPEICH: Trans. AIME, 245 (1969), p. 2553
 - 15) E. J. FASISKA and G. A. JEFFREY: Acta Cryst., 19 (1965), p. 463
 - 16) Yu. A. BAGARYATSKII: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 73 (1950), p. 1161
 - 17) W. PITCH: Acta Met., 10 (1962), p. 79
 - 18) N. J. PETCH: Acta Cryst., 6 (1953), p. 96