



# マルテンサイト炭素鋼の焼もどし機構

——電子顕微鏡・電子回折による最近の研究——

長倉 繁磨\*・弘津 禎彦\*<sup>2</sup>・楠 美智子\*<sup>3</sup>  
鈴木 俊明\*<sup>4</sup>・中村 吉男\*<sup>5</sup>

## Tempering Mechanism of Martensitic Carbon Steel ——Recent Studies by Electron Microscopy and Diffraction——

Sigemaro NAGAKURA, Yoshihiko HIROTSU, Michiko KUSUNOKI,  
Toshiaki SUZUKI, and Yoshio NAKAMURA

### 1. 緒 言

マルテンサイト炭素鋼の焼もどし機構は古くから研究され、それには3つの段階があることが知られており<sup>1)</sup>、第1段階は100°C付近、第2段階は280°C付近、第3段階は300~500°Cの温度範囲でそれぞれ起こるとされている。図1は水焼入れした高炭素鋼の昇温比熱曲線<sup>2)</sup>であるが、これにはこの3つの段階が明確に示されており、しかも、これらの段階における変化はいずれも発熱を伴うものであるのが知られる。図2は水焼入れ直後に液体窒素により深冷処理した試料の-100°Cからの昇温比熱曲線<sup>2)</sup>である。これから、-100°C以下の温度から90°C付近の温度間でも発熱を伴う変化が起きていることがわかる。この発熱は初期発熱<sup>2)</sup>と呼ばれ、この構造変化の段階を初期段階<sup>2)</sup>または(析出の)準備段階<sup>1)</sup>(Preliminary Stage)と呼ばれる。かくして、マルテンサイト鋼の焼もどし過程は4つの段階に区分されることとなる。

従来、焼もどし時に起こる構造変化は主としてX線回折法により研究されてきた。しかし、構造変化が極めて微視的な尺度で起きており、しかも単結晶回折像が得られないという事情のため、その詳細は必ずしも明確ではなかった。高分解能電子顕微鏡と制限視野電子回折を用いる方法(以下電顕法と呼ぶ)は、こうした場合に最適な研究方法である。以下、本稿では、ほぼこの10年間

に筆者らの研究室で行われてきた電顕法によるマルテンサイト鋼の焼もどし機構に関する研究成果を中心に述べる。

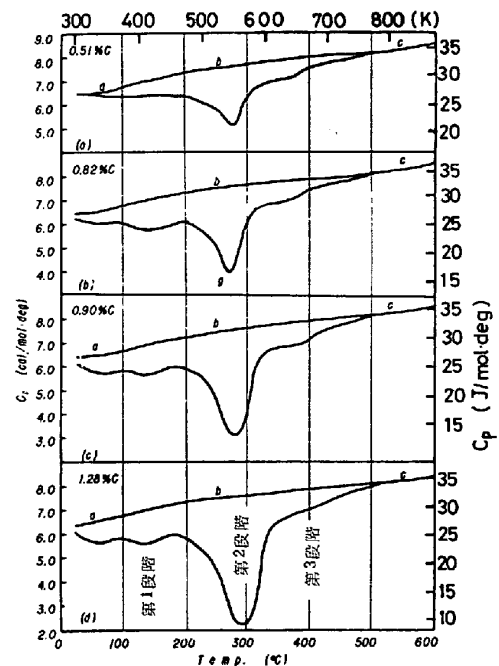


図1 水焼入れした各種マルテンサイト鋼の昇温比熱曲線<sup>1)</sup>。a b cは焼ならし試料の比熱曲線。

昭和57年7月13日受付 (Received July 13, 1982) (依頼解説)

- \* 東京工業大学工学部 理博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku 152)
- \*<sup>2</sup> 東京工業大学工学部(現:長岡技術科学大学)工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Now The Technological University of Nagaoka)
- \*<sup>3</sup> 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)
- \*<sup>4</sup> 東京工業大学工学部(現:住友金属工業(株)) (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Now Sumitomo Metal Industries, Ltd.)
- \*<sup>5</sup> 東京工業大学大学院 (Graduate School, Tokyo Institute of Technology)

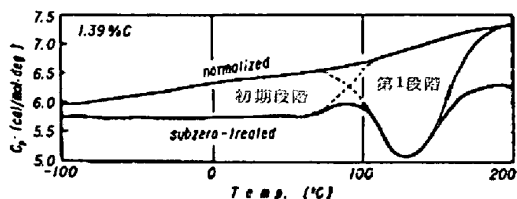


図 2 液体窒素浸漬による深冷処理したマルテンサイト鋼の昇温比熱曲線<sup>1)</sup>。

## 2. 試料と観察方法

帯溶融純鉄 (99.99%) を約 0.1 mm 厚に圧延し, これをメタンと水素の混合ガスにより 900~1050°C ではぼ 2 h 滲炭して各種組成の純炭素鋼板をつくり, 高真空中でオーステナイト化の後, 水焼入れと液体窒素浸漬によつてマルテンサイト鋼板とした. 試料の炭素含有量はマルテンサイトの軸比を測定し,  $c/a=1+0.045(\text{wt}\% \text{C})$  の関係を用いて決定した. 焼もどしは, 通常  $1 \times 10^{-5}$  Torr の高真空中で行つた. 電顕用薄片試料の作製には, リン酸・クロム酸電解液 (液温 20~80°C) または硝酸・メタノール電解液 (液温 -30°C) を用いる電解研磨法によつた. なお, この電解研磨は, 初期段階に対しては, 焼もどしの作用も兼ねている. 必要な場合には薄片化した試料を電顕中で加熱または冷却しつつ観察するその場観察法も行つている.

## 3. 初期段階

Izotov ら<sup>3)</sup> は, 室温で焼もどしたマルテンサイト ( $\alpha'$ ) の電子回折像中に規則格子斑点とつもの状散漫散乱を認め, これを正方晶炭化鉄  $\text{Fe}_4\text{C}$  の析出によるとして説明した. また, Khachatryan ら<sup>4)</sup> はつもの状散漫散乱を炭素原子の短範囲規則化によるとした. 筆者らも同様な観察を行い, その結果, 初期段階での構造変化は, 電子回折像では, (1)各基本反射点の周りのつもの状散漫散乱の出現, (2)つもの状散漫散乱のそれぞれの先端への衛星斑点の出現, 及び(3)  $c$  軸に沿つて 2 つに分裂した規則格子斑点の出現により特徴づけられることを確認し, それぞれを炭素原子クラスターの形成, 変調構造の形成, 長範囲規則相の形成によることを実証した. これらの内部構造変化はいずれも炭素原子の再配列に起因するものである. 焼もどし温度が低いので, 初期段階では, 鉄原子の移動を伴う構造変化は起きにくい.

### 3.1 炭素原子クラスター

電顕中で試料を冷却し, 残留オーステナイトをマルテンサイトに変態させると変態直後からつもの状散漫散乱がマルテンサイトの基本反射点の周りに出現するのが観察された<sup>5)</sup>. 写真 1 は -70°C で変態したマルテンサイトの変態直後の電子回折像である. 散漫散乱は約 90°C まで存続し, 第 1 段階の変化が始まると消失する. つもの状散漫散乱の逆空間における強度分布は図 3 に示すような

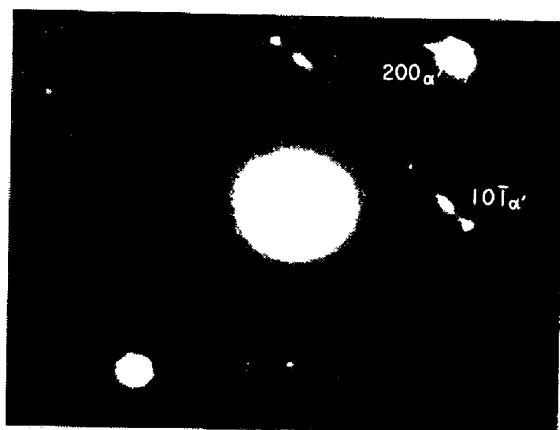


写真 1 -70°C で残留オーステナイトの変態により生じたマルテンサイトの, 変態直後の電子回折像. 200 基本反射点の周りにつもの状散漫散乱が見られる.

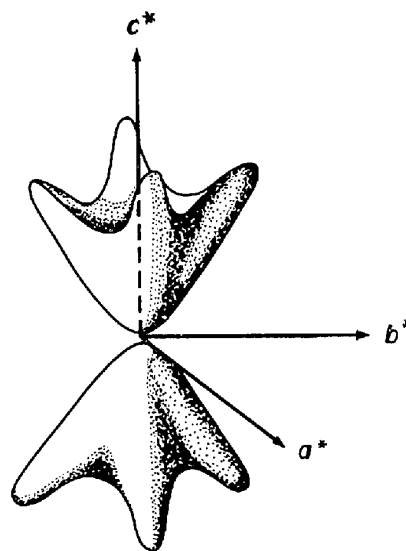


図 3 つもの状散漫散乱の逆空間における強度分布. つもの方向は  $\langle 102 \rangle^*$  に近い.

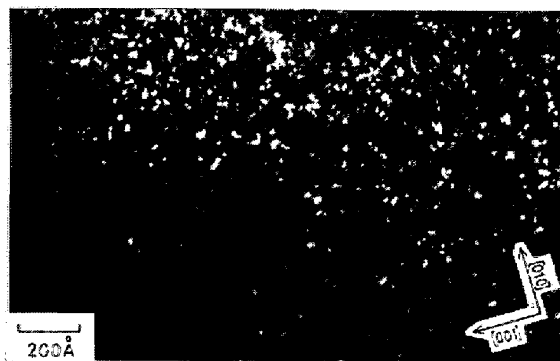


写真 2 つもの状散漫散乱を用いて撮影した暗視野電顕像. 白い斑点は炭素原子クラスターを示す. 1.1 wt% C マルテンサイト. 電子線入射方向は  $[100]$ .

もので, つもの方向はだいたい  $\langle 102 \rangle^*$  である†. つもの状散漫散乱を用いて暗視野電顕像を撮影すると, 写真 2

† 以後  $[hkl]^*$ ,  $\langle hkl \rangle^*$  で逆空間における方向,  $(uvw)^*$ ,  $\{uvw\}^*$  で逆空間における面を表す.

が得られる<sup>6)</sup>。これには径  $10 \text{ \AA}$  以下の斑点が無秩序に分布しているのが見られる。散漫散乱の解析から、マルテンサイトには  $c$  軸方向に約  $3 \text{ \AA}$ 、 $a$  軸方向に約  $7 \text{ \AA}$  の大きさのクラスターの存在が推定されている<sup>7)</sup> ので、写真 2 の斑点はクラスターによるものと結論できる。  $0^\circ\text{C}$  付近でのクラスターの分布密度は  $(2\sim 4) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  であり、平均クラスター間距離は  $60\sim 80 \text{ \AA}$  である。なお、次項で述べる変調構造の解析結果によると、散漫散乱の強度、すなわち像のコントラストに寄与するのは、炭素原子ではなく、主として炭素原子の周りの鉄原子の変位である。

3.2 変調構造<sup>8)9)</sup>

マルテンサイトの焼戻し温度が  $0^\circ\text{C}$  以上になると、つ状散漫散乱の先端に衛星斑点が現れはじめ、  $70\sim 80$

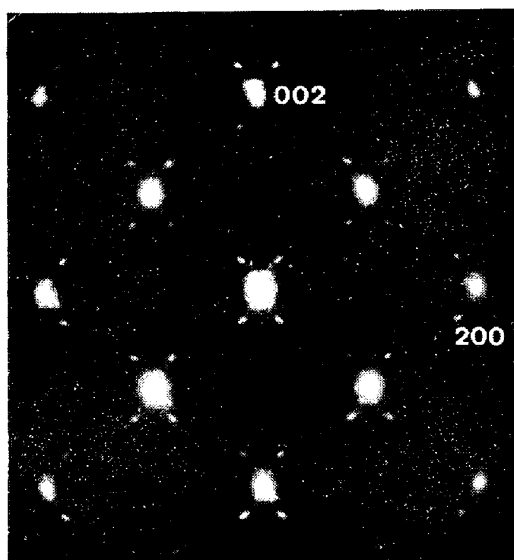


写真 3  $70^\circ\text{C}$  で 1h 焼もどした  $1.56 \text{ wt}\% \text{C}$  マルテンサイトの電子回折像。各基本反射の周りに衛星斑点が見られる。

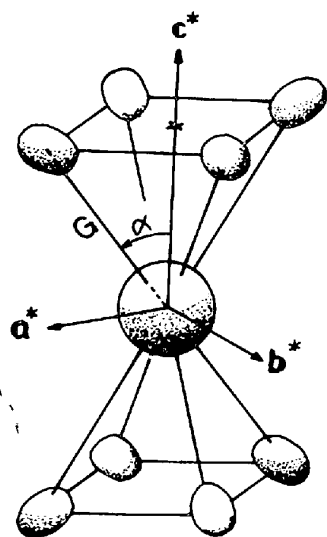


図 4 衛星斑点の逆空間における強度分布<sup>8)</sup>。つ状散漫散乱は複雑さをさけるため画かれていない。

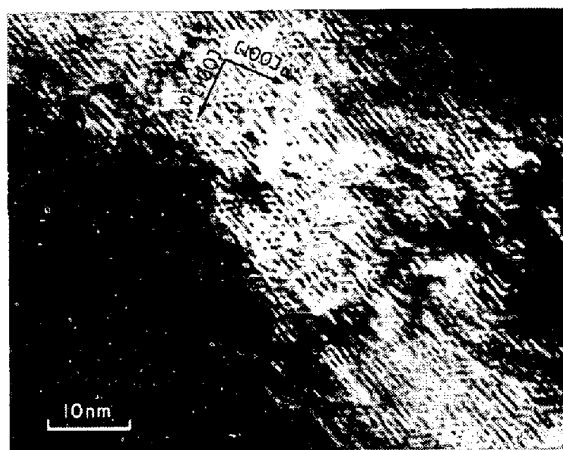


写真 4  $002$  基本反射とその周りの 4 個の衛星斑点を用いて撮影した変調構造を示す暗視野電顕像。  $70^\circ\text{C}$  で 1h 焼もどした  $1.3 \text{ wt}\% \text{C}$  マルテンサイト。電子線入射方向は  $[010]$ 。



写真 5 変調構造の高分解能電顕像。細い縦縞は  $(101)$  面の格子像。ほぼ  $(10\bar{2})$  面に沿った幅広い縞は変調構造による。この縞は径  $10 \text{ \AA}$  以下の斑点からできている。  $70^\circ\text{C}$  で 1h 焼もどした  $1.4 \text{ wt}\% \text{C}$  マルテンサイト。電子線入射方向は  $[010]$ 。

$0^\circ\text{C}$  で強度最大となり、第 1 段階が始まると消失する。写真 3 は電子回折写真の一例である。衛星斑点の強度は試料の炭素濃度が高い程強いが、  $0.2\% \text{C}$  のものでも観察された。図 4 は衛星斑点の逆空間における分布図で斑点は  $\langle 102 \rangle^*$  に近い方向に存在する。写真 4 は  $002$  基本反射と、その周りの  $(010)^*$  面内にある 4 個の衛星斑点を用いて結像した暗視野像で、これにはほぼ  $(120)$  と  $(\bar{1}02)$  面に沿って走る間隔  $8\sim 9 \text{ \AA}$  の縞模様が見られる。これはマルテンサイトが構造変調を受けたことを示すものであつて、縞間隔  $D$  は図 4 の  $G$  の逆数、縞の法線方向と  $c$  軸とのなす角は図 4 の角  $\alpha$  に等しい。

写真 4 では縞は交叉して走っているように見えるが、光学変換等により詳細に調べてみると、広さ  $50 \text{ \AA}$  位の領域内では、縞は一方向にのみ走っていることがわかる。写真 5 は、基本反射  $000$  と  $101$  及びそれらの衛星斑点を用いて結像させた高分解能電顕像であるが、間隔  $2.1 \text{ \AA}$  の  $(101)$  格子面の像のほか、ほぼ  $(10\bar{2})$  面に沿った幅広い縞が見られる。この縞は一樣ではなく、大き

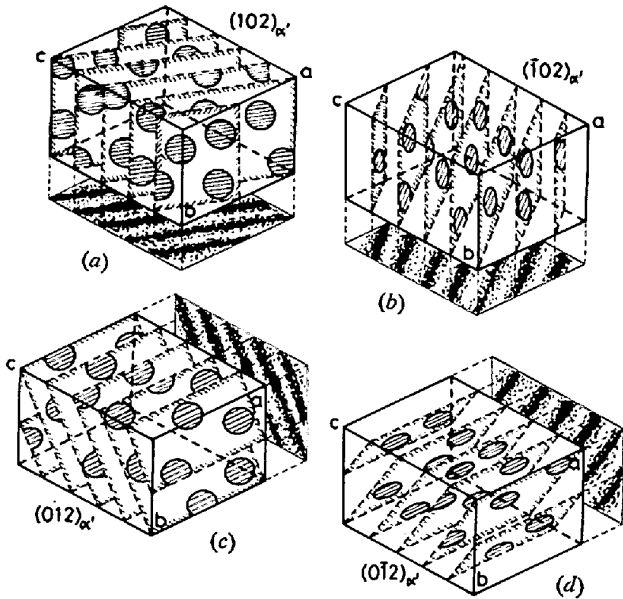


図 5 変調構造の模式図<sup>9)</sup>. (a), (b), (c), (d) は可能な4つの変調方向に対応する大きさ 50 Å 程度の分域. 間隔 10 Å 程度の炭素濃度の高い面の b 軸または a 軸に沿った投影も画かれている.

さ 10 Å 以下の斑点像よりなり, しかも一方向にのみ走っている. 更に, 電子線をいろいろな方向から入射させて観察してみると, 電子線が {102} 面に平行でないときは, 写真 2 のような径 10 Å 以下の斑点が無秩序に分布した像が得られる.

以上の事実をふまえて変調構造モデルを作ると, 図 5 が得られる. ここではマルテンサイトの正方対称に依りて, マルテンサイト結晶は大きさ 50 Å 程度の分域に分かれており, それぞれの分域内では, 大きさ 10 Å 以下の炭素原子クラスターがほぼ {102} 面内で無秩序に分布しており, そしてこのような炭素濃度の高い面が平均間隔 10 Å で整列して変調構造を作っている.

変調構造の詳細を知るため, 衛星斑点の強度を測定して構造解析を行った<sup>9)</sup>. その結果を図 6 に示す. これは 1.78 wt% C マルテンサイトを 70°C で 1 h 焼もどしたものの構造の (010) 投影図で, 大きい丸は鉄原子, 中位の丸は炭素原子, 小さい丸は空な八面体隙間である. 鉄原子に付した矢印はその変位方向 (変位量は図の説明文参照) で, 炭素原子は広い八面体隙間に入っている. 変位量の大きい鉄原子を結ぶと炭素原子 2 個を含む六角形ができるが, これは写真 5 における [010] 方向からみた個々のクラスター像に対応すると考えられる.

各種組成のマルテンサイトを作り, 変調方向  $\alpha$  と変調周期  $D$  を測定してみると, これらには炭素濃度依存性があることが判明した<sup>9)</sup>. 図 7 (a), (b) にそれらを示す. 線型弾性論を適用し, 炭素原子侵入に基づく格子歪みが最少になる方向を計算してみると, 得られた結果は実測の変調方向をだいたい説明する<sup>9)</sup>. 炭素原子が八面体隙間に入ると, マルテンサイトは c 軸方向に伸長し,

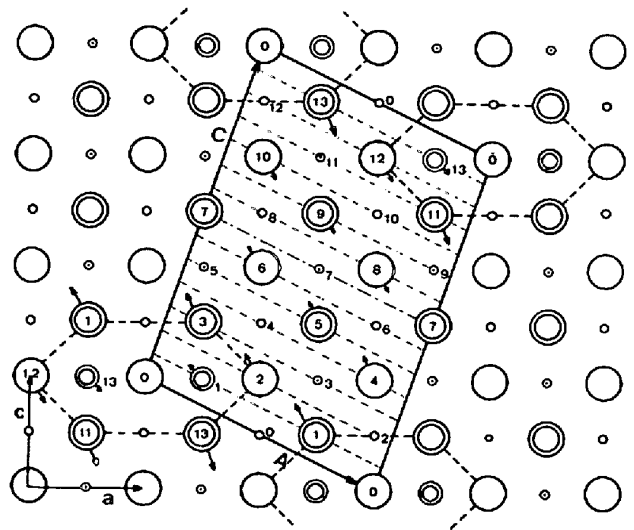


図 6 変調構造の解析結果を示すマルテンサイトの (010) 投影図<sup>9)</sup>. 1.78 wt% C マルテンサイト. 大きい丸は鉄原子, 小さい丸は八面体隙間, 一重丸は紙面上に, 二重丸は紙面から  $b/2$  だけ下にある. 中位の二重丸は炭素原子の存在確率の高い八面体隙間. 矢印は原子の変位方向. 変位量は以下のとおり, 鉄原子: No. 0 変位せず; No. 1  $\Delta x_1 a = -3.1$ ,  $\Delta z_1 c = +16.4$ ; No. 2  $-4.0$ ,  $+7.2$ ; No. 3  $-3.5$ ,  $+12.3$ ; No. 4  $-1.9$ ,  $+8.3$ ; No. 5  $-2.0$ ,  $+7.2$ ; No. 6  $-2.2$ ,  $+4.1$ ; No. 7 変位せず; No. 8~13 は変位はそれぞれ No. 7~1 と符号が反対. 炭素原子: No. 1  $-1.1$ ,  $+0.9$ ; No. 13  $+1.1$ ,  $-0.9$ . 単位は  $10^{-2} \text{Å}$ .

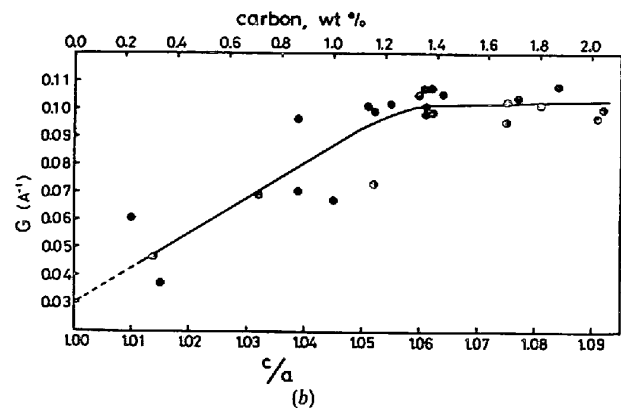
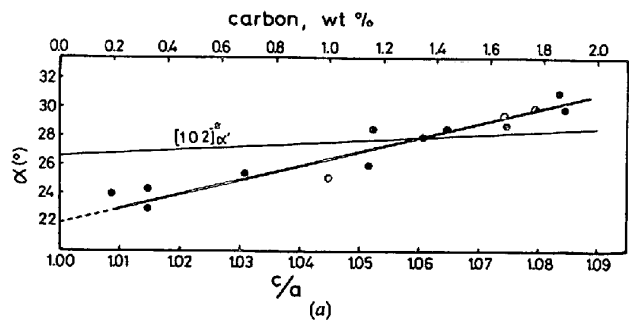


図 7. 変調角  $\alpha$  と変調周期の逆数  $G=1/D$  の炭素濃度依存性<sup>9)</sup>.

$a$  軸方向に収縮するという非等方格子歪みが発生するが、これが変調方向を  $c$  軸方向から回転させる原因である。WEN ら<sup>10)</sup> も同様な結果を発表している。変調周期についてはまだ説明がつけられていない。

3.3 長周期規則相<sup>11)</sup>

マルテンサイトを  $60\sim 80^\circ\text{C}$  で焼もどすと規則格子斑点が衛星斑点とともに出現する。写真 6 にその一例を示す。この規則格子斑点は、Izotov ら<sup>3)</sup> の観察と異なつて、 $c^*$  軸方向に沿つて 2 つに分裂している。強度は衛星斑点とくらべてたいへん弱く、しかも強い電子線照射によつて消失してしまう。これから規則相と変調構造との一応の区別がつけられる。

図 8 は格子定数  $a' = \sqrt{2}a$ ,  $c' = c$  をもつ Izotov らの  $\text{Fe}_4\text{C}$  構造模型<sup>3)</sup> である。彼らは、炭素原子は八面体隙

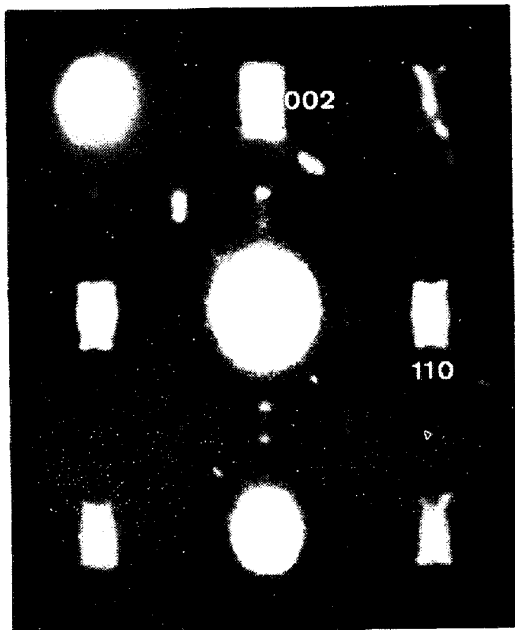


写真 6  $60^\circ\text{C}$  で 1h 焼もどした 1.6 wt% C マルテンサイトの電子回折像。規則格子反射が  $[001]^*$  方向に 2 つに分裂している。電子線入射方向は  $[1\bar{1}0]$ 。

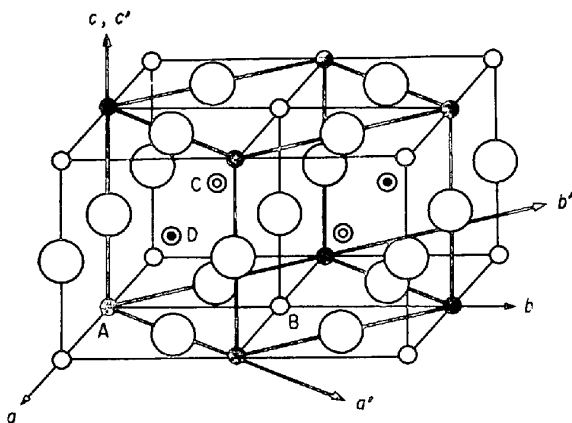


図 8 Izotov らによる  $\text{Fe}_4\text{C}$  構造模型。大きい丸は鉄原子、小さい丸 A, B, C, D は八面体隙間、 $a' = \sqrt{2}a$ ,  $c' = c$ 。

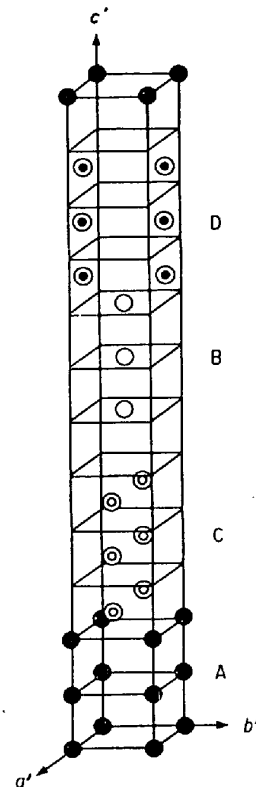


図 9 長周期規則相の構造模型<sup>11)</sup>。複雑さをさけるため、炭素原子のみ示してある。A, B, C, D は図 8 の A, B, C, D と対応する。 $a' = \sqrt{2}a$ ,  $c' = 12c$ 。

間 A のみに存在するとしたが、これでは規則格子斑点の分裂を説明できない。この構造において、B, C, D も A と等価な八面体隙間であり、炭素原子の占めうる位置である。それで、A, B, C, D 各位置に炭素原子をいろいろと分布させ、観察事実を説明できる構造模型をさがした。その結果、図 9 に示すものが観察事実を最もよく説明した。ここでは、炭素原子が  $c$  軸に沿う原子列のいずれにも 3 個ずつ連続して存在しており、炭素原子の侵入に伴う格子歪みが各原子列で等しいようになっている。この長周期規則相は格子定数  $a' = b' = \sqrt{2}a$ ,  $c' = 12c$  の斜方結晶である。

長周期規則相の組成は  $\text{Fe}_4\text{C}$  であるから、その格子定数は、母相のマルテンサイトのそれには依存せず、常に一定であるはずである。ところが、実際には、 $c' = 12c$  であつて、マルテンサイトの格子定数、すなわち炭素含有量に応じて変化する。この事実は、規則相の組成が母相のマルテンサイトの組成と余り変わらないことを示唆する。そこで、図 9 の炭素原子の長周期規則配列模型において、炭素原子の代わりに空孔子点を、空孔子点の代わりに平均炭素濃度に対応した炭素原子をおいた空孔子点の長周期規則配列模型を考える。光学における Babinet の原理により、この構造も前と同じ強度分布を与える。しかも、空孔子点の周りの鉄原子の変位は炭素原子の周りのそれよりも小さくてよい。それ故、この空孔子点の

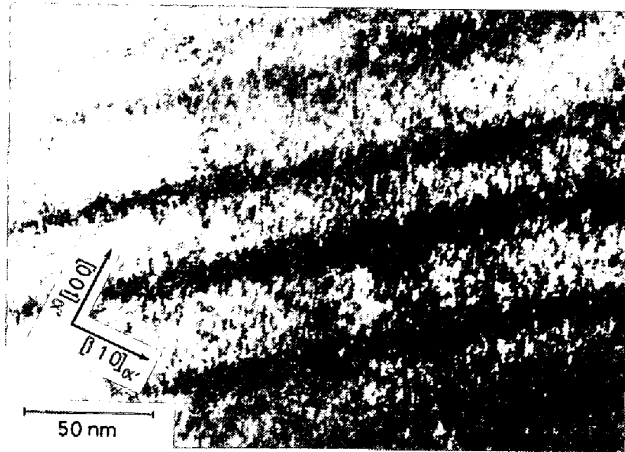


写真 7  $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$  逆格子点の周りで 2 つに分裂した規則格子反射を用いて撮影した長周期規則相の暗視野電顕像<sup>11)</sup>.  $60^\circ\text{C}$  で 1 h 焼もどした 1.6 wt% C マルテンサイト. 電子線入射方向は  $[\bar{1}\bar{1}0]$ . 黒い帯状の領域はマルテンサイトの双晶による.

長周期規則配列模型の方が炭素原子の長周期規則配列模型よりも妥当性があると考えられる. 今後の検討課題である.

写真 7 は, 逆格子点  $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$  の周りで, 二つに分裂している規則格子反射を用いて撮影した暗視野電顕像である. 規則相はだいたい  $15 \times 100 \text{ \AA}^2$  の針状の像を与え, 針の方向は  $c$  軸に対して約  $15^\circ$  傾いている. 分布密度は  $(1 \sim 6) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  で, 針間の平均距離は  $150 \sim 200 \text{ \AA}$  である. なお, この相と変調構造との間の関係はまだ不明である.

#### 4. 第 1 段階

焼もどし第 1 段階の変化は  $100 \sim 200^\circ\text{C}$  で起こり, ここでは, マルテンサイトの炭素含有量によらずに, 斜方晶系の炭化鉄  $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$  が析出する<sup>12)~15)</sup>. 以前, JACK の X 線回折研究<sup>16)</sup>により, 析出物は六方晶系の炭化鉄  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{C}$  とされてきたが, 単結晶電子回折像の精密解析から, 析出物は  $\text{Co}_2\text{C}$ ,  $\text{CO}_2\text{N}$  と同型のもので, 格子定数  $a=4.71$ ,  $b=4.33$ ,  $c=2.84 \text{ \AA}$  をもち, 空間群  $Pnmm$  に属することが証明された. 図 10 にその結晶構造を示す. 炭素原子は八面体隙間の半分に直線状に並んで存在し, 鉄原子は, それに応じて, 六方最密充填配列からずれた位置に存在する.

$\eta\text{-Fe}_2\text{C}$  の析出に伴い, 母相は格子定数  $a=2.854$ ,  $c=2.877 \text{ \AA}$  の低炭素マルテンサイト ( $\alpha''$ ) に移行する.  $\eta$  炭化鉄と母相との方位関係は  $(110)_\eta // (010)_{\alpha''}$ ,  $[001]_\eta // [100]_{\alpha''}$  である. なお, Ni 鋼<sup>17)</sup>や Mn 鋼<sup>18)</sup>においても,  $\eta$  炭化鉄が析出することが報告されている.

写真 8 は  $\eta$  炭化鉄の暗視野電顕像である. 径  $50 \text{ \AA}$  ぐらいの粒子が整列して析出しているのが見られる. 析出場所は転位などの格子欠陥とは無関係である. 焼もどし温度が高いと, 個々の粒子が合体して針状になる傾向が

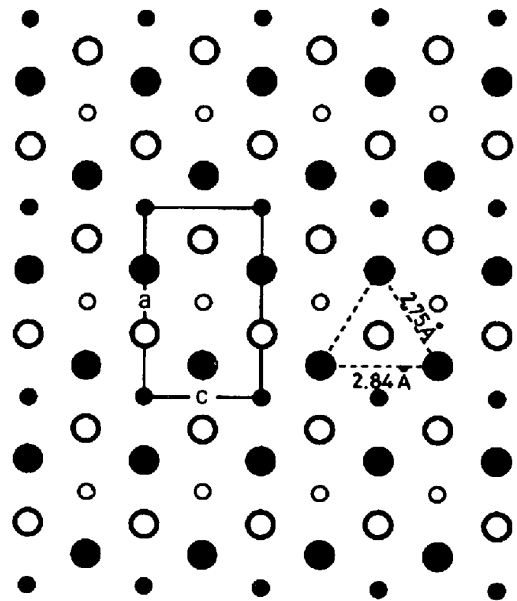


図 10  $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$  の構造の (010) 投影. ●: 鉄原子, 高さ  $1/4 b$ ; ○: 鉄原子, 高さ  $3/4 b$ ; •: 炭素原子, 高さ 0; ◦: 炭素原子, 高さ  $1/2 b$ .

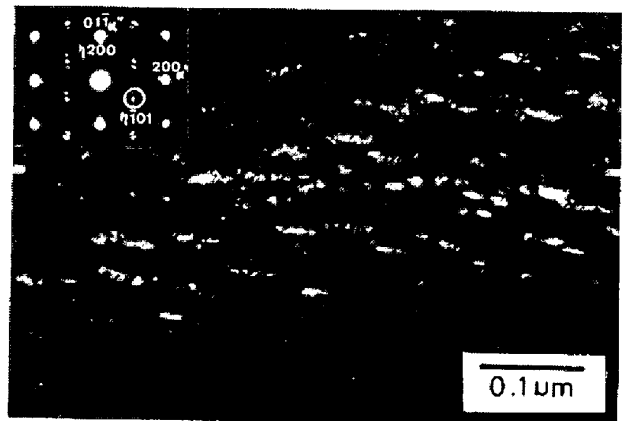


写真 8  $200^\circ\text{C}$  で 1 h 焼もどしたマルテンサイト中の  $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$  の暗視野電顕像と電子回折像. 電子線入射方向は  $[011]_{\alpha''}$ . 電顕像は ○印をつけた  $101_\eta$  反射を用いて撮影.

ある.

#### 5. 第 2 段階

第 2 段階は  $280^\circ\text{C}$  付近の温度で起こり, 残留オーステナイトが分解する過程である. この段階で問題となっていたのは, 分解過程で  $\epsilon(\eta)$  炭化鉄が出現するかどうかということであつた. X 線回折法はこの問題に対して明確な解答を与えることはできない. なぜならば, 残留オーステナイトはマルテンサイトと混在しており, X 線束はその両者を通過するので, 回折像に現れた回折線が焼もどしマルテンサイトに由来するものか, 分解したオーステナイトに由来するものかの判別が不可能だからである.

この問題は, 電顕その場観察法により, 残留オーステ

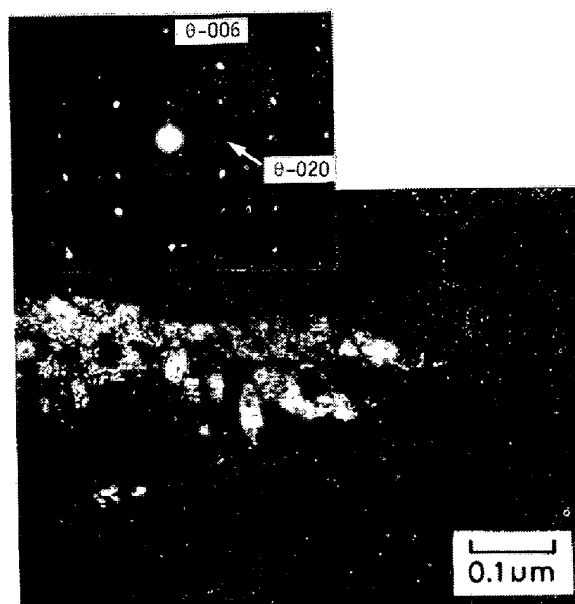


写真 9 190°C で分解中の残留オーステナイト粒内に生じた  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C の暗視野電顕像と電子回折像。電顕像は 020<sub>θ</sub> 反射(矢印)を用いて撮影。電子線入射方向は [100]<sub>θ</sub>。

ナイトの分解過程を観察すれば完全に解決できる。それで、高温試料ホルダーに、水焼入れ後電解研磨した薄片をセットし、いろいろな温度に保持しつつ残留オーステナイトの分解過程を連続観察した。その結果、190°C 付近の比較的低温では、分解は残留オーステナイトと焼もどしマルテンサイト ( $\alpha'' + \eta$ ) との境界より出発し、次いで分解領域がオーステナイト中をくさび状に突出してゆくこと、及び 230°C 以上ではオーステナイト中からも分解が開始することが観察された<sup>19)</sup>。写真 9 は分解中の電顕写真の一例である。分解生成物は  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C と  $\alpha$  鉄のみであり、 $\epsilon(\eta)$  炭化鉄は形成されない。 $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C 粒子は径 500 Å 程度の粒状の形態をもち、 $\alpha$  鉄中に Bagaryatskii の方位関係<sup>20)</sup> (100)<sub>θ</sub>//(011)<sub>α</sub>//(111)<sub>γ</sub>, [010]<sub>θ</sub>//[111]<sub>α</sub>//[101]<sub>γ</sub> をとって分散しているが、その内部には (001)<sub>θ</sub> 面に平行な構造欠陥を含んでいる。

分解前の残留オーステナイトの電子回折像に、特徴ある散漫散乱が基本反射のまわりに観察され、それを用いて撮影した暗視野電顕像には径 10 Å 以下の大きさの斑点が分布しているのが観察された<sup>21)</sup>。これから残留オーステナイト中にも炭素原子クラスターが形成されることが知られた。その詳細はまだ不明であるが、3.1 で述べたマルテンサイト変態直後に見られるクラスターと関係するのではないかと想像される。

### 6. 第 3 段階

マルテンサイトを焼もどしたとき、最終的に生成されるものは  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C と  $\alpha$  鉄であることは古くから知られている。しかし、第 3 段階の初期において、単斜晶系の炭化鉄  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> が出現するか否かが以前から問題とさ

れていた。X線回折法はこの問題解決にはあまり有力ではない。というのは  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C と  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> の粉末回折像は極めて類似しているからである。また、制限視野電子回折法による研究で、回折像中に  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> で指数づけができるものがあることから、 $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> が形成されるとい説<sup>22)</sup> が出されたが、その回折像には  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> には出現しない回折斑点が多数含まれているので、単純に  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> が析出しているとはいいきれない。他方、析出物の電顕像中は  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C の (001) 面に平行な縞模様が観察されたので、析出物は  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> ではなく、面欠陥を多数含む  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C にすぎないという説<sup>23)</sup> も提出されている。

こうした問題は、高分解能電顕の格子像法、構造像法を採用し、析出物の構造を原子的尺度で観察することにより解決できる<sup>24)</sup>。その結果、第 3 段階の初期 (400°C 以下) では、析出物は  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C,  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>, 高次炭化鉄  $\theta_n$ -Fe<sub>2n+1</sub>C<sub>n</sub> ( $n \geq 3$ ) の薄層が microsyntactic intergrowth したものであることが判明した。ここで、microsyntactic intergrowth とは、類似の結晶構造をもつ幾つかの相が、その成長軸を共通にして微視的尺度で混合している結晶成長様式である。

図 11(a) と (b) に、それぞれ  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C と  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> の結晶構造の (100) 投影、(010) 投影を示す。これらの結晶においては、6 個の鉄原子の作る三角プリズム型配位多面体 (その中心に炭素原子が存在する) がその角や稜を共有して作るプリズム層があり、それらが積層して結晶を作っていると見なせる。プリズム層には互に 180° 回転した関係にある A 層と B 層とがあるから、 $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C の構造における積層は、| A | B | A | B | ……とかけ、 $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> のそれは | A B | A B | A B | ……とかける。ここで、縦棒はプリズム層間にギャップがあることを意味し、また AB は A 層と B 層とが連結した二重プリズム層を意味する。プリズム層の厚さは 2.5 Å で、 $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C では層間ギャップが 0.9 Å なので積層周期は 3.4 Å ( $=\frac{1}{2}c\theta$ )、 $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> ではギャップが 0.8 Å なので積層周期は 5.8 Å ( $=\frac{1}{2}a\chi \sin \beta$ ,  $\beta = 97.7^\circ$  は軸間角) となる。一般に  $n$  重連結したプリズム層をもつ炭化鉄  $\theta_n = \text{Fe}_{2n+1}\text{C}_n$  を考えれば、その積層は | A B A …… | <sub>n</sub> …… となり、積層周期はほぼ  $(2.5n + 0.8)$  Å である。これらの炭化鉄はいずれも類似した構造をもつので、プリズム層に垂直な方向に microsyntactic intergrowth することができる。

写真 10 はマルテンサイトを 400°C で 1 h 焼もどしたときの析出粒子の積層面の格子像である。炭化物粒子は抽出レプリカ法により母相  $\alpha$  鉄から分離してある。これから、400°C 焼もどし時に析出した粒子内では、 $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C と  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> とが microsyntactic intergrowth しているのが知られる。写真 11 はやはり 400°C 焼もどし時の析出粒子の構造像で、 $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C と  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> の microsyntactic intergrowth を示すものである。写真で白点は

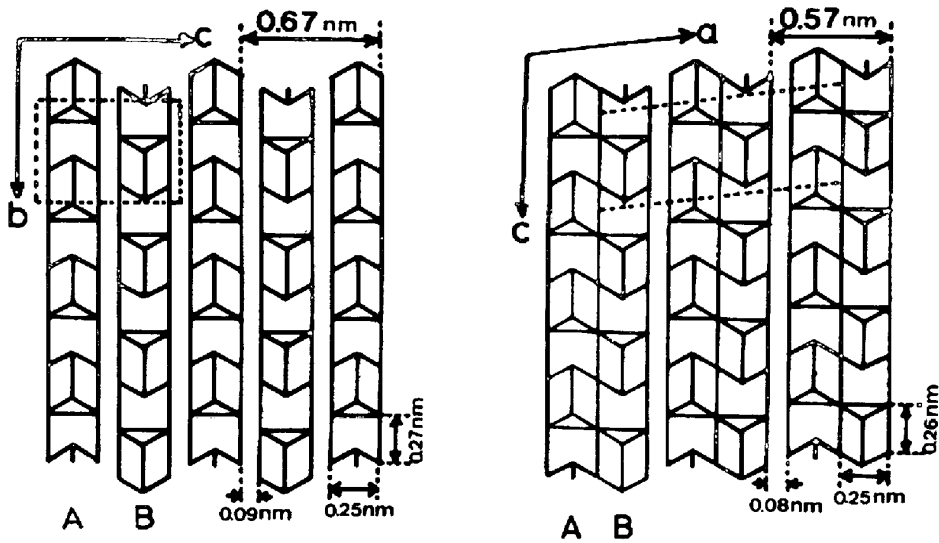


図11 (a)  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C の構造の (100) 投影, (b)  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> の構造の (010) 投影. 炭素原子はプリズムのほぼ中央にあるが, 示されていない.

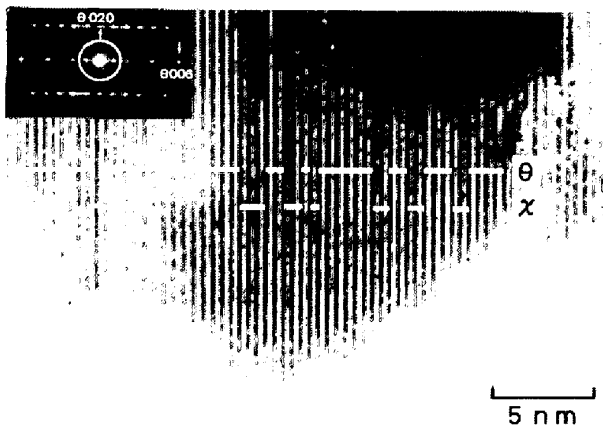


写真10 400°Cで1h焼もどしたマルテンサイト中に生じた炭化鉄粒子の格子像と電子回折像.  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C と  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> の microsyntactic intergrowth が見られる. (縞間隔:  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C は 6.7 Å,  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> は 5.7 Å). 電子線入射方向は [100]<sub>θ</sub>.

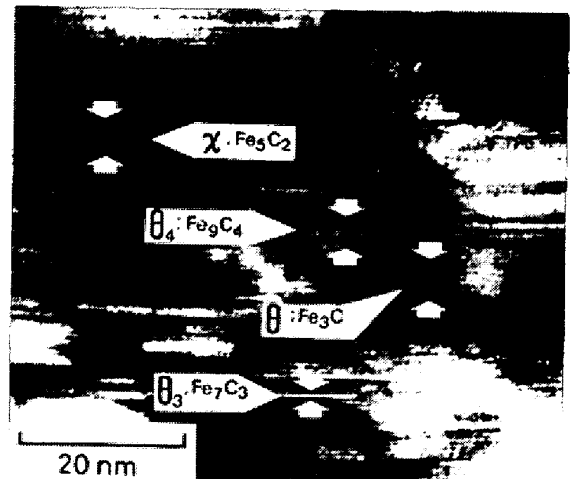


写真12 270°Cで1h焼もどしたマルテンサイト中の炭化鉄粒子の格子像<sup>24)</sup>. 各種炭化鉄の microsyntactic intergrowth が見られる. 電子線入射方向は [100]<sub>θ</sub>.

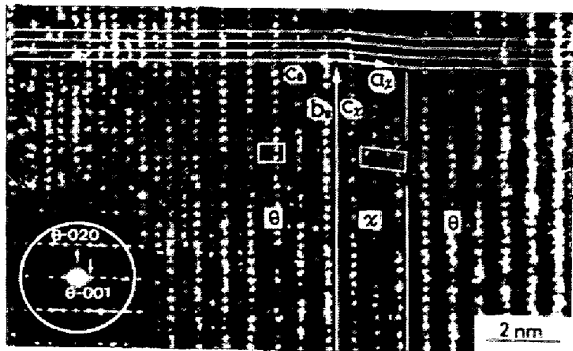


写真11 400°Cで1h焼もどしたマルテンサイト中に生じた炭化鉄粒子の構造像<sup>24)</sup>. 黒い部分は鉄原子のあるところに, 白い斑点は鉄原子間の隙間に対応する. 単位格子が平行四辺形で示されている. 附置の電子回折像中の白丸内の反射が電頭像撮影に用いられている. 電子線入射方向は [100]<sub>θ</sub>.

プリズムの中間を示し, 暗い部分は鉄原子のある部分で, 分解能不足のため鉄原子は分離観察されていない. これらのことはイメージ・シミュレーションにより確かめられている<sup>24)25)</sup>. なお, 回折像には [001]<sub>θ</sub> 方向に走るストリークが見られるが, これも  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C と  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> の microsyntactic intergrowth に起因するものである. 焼もどし温度が 270°C に下がると, 電頭像はより複雑なものとなる. 写真 12 はその一例で,  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C と  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> の他に, より積層周期の大きな縞が見られる. これらは高次炭化鉄  $\theta_3$ -Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>,  $\theta_4$ -Fe<sub>9</sub>C<sub>4</sub> 等の intergrowth 層として説明できる. 回折像中にも, 高次炭化鉄の積層周期に対応した回折斑点が観察されている.

焼もどし温度が 450°C 以上になると, 析出粒子は  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C のみよりなる. ただし, わずかだが, 構造欠陥



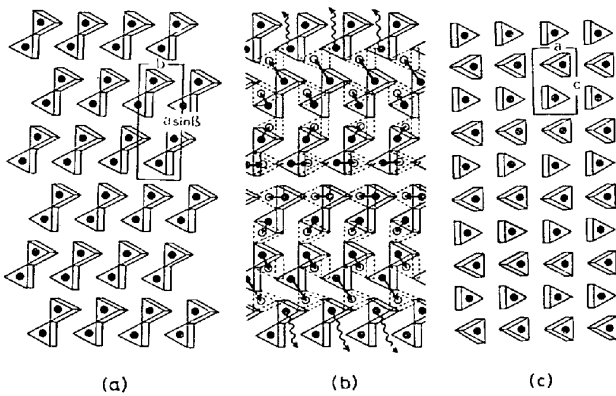


図12  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  から  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  への変態機構 (本文参照).

は含まれている。

以上述べたごとく、第3段階の初期では、 $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 、 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ 、 $\theta_n\text{-Fe}_{2n+1}\text{C}_n$  が析出粒子内に intergrowth しているが、温度上昇と共に、まず  $\theta_n\text{-Fe}_{2n+1}\text{C}_n$  が消失し、次いで  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  が消失して、最終的には析出粒子は  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  のみからなるように変化する。この変化は、その場変態 (in-situ transformation) である。その機構を  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2 \rightarrow \theta\text{-Fe}_3\text{C}$  を例として画いたのが図 12(a), (b), (c) である<sup>24)</sup>。(a)は  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  の構造の *c* 面投影、(c)は  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  の構造の *b* 面投影で、黒丸が炭素原子を表す。(b)に示すように、 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  中の炭素原子が黒丸の位置から白丸の位置に移動すれば、 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  のプリズム層の二重連結は切れて単層となる。この構造において鉄原子が  $[001]_x$  方向に動き、さらに  $[100]_x, [010]_x$  方向にもわずかに動けば  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  の構造ができあがる。この変態では、炭素原子が余分になるが、これら余分な炭素原子は粒子の表面に拡散し、粒の成長に容与すると考えられる。この変態機構は原子の長距離拡散を必要とせず、従って析出粒子の形態や体積には余り大きな変化を与えないので、母相  $\alpha$  鉄中で円滑に進行できる。なお、 $\chi \rightarrow \theta$  転移が起こることは、蒸着薄膜を渗炭して作った炭化鉄薄膜のその場電子回折研究<sup>26)</sup>で実際に確かめられている。

本節の初めに述べた  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  によるとして説明できない回折斑点の出現<sup>22)</sup>は、 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  と  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  との microsyntactic intergrowth に起因するものである。すなわち、入射電子方向が intergrowth 層と平行でないときは、 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  の薄層で回折された電子は  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  薄層で再び回折される、あるいはその逆の過程により、炭化鉄薄層間での二重回折による斑点が出現せねばならないからである<sup>24)</sup>。また、析出物が面欠陥を含む  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  であるという説<sup>23)</sup>の面欠陥は  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  などの薄層であると考えてよい。この説は電顕の分解能の不足のために生じたものである。

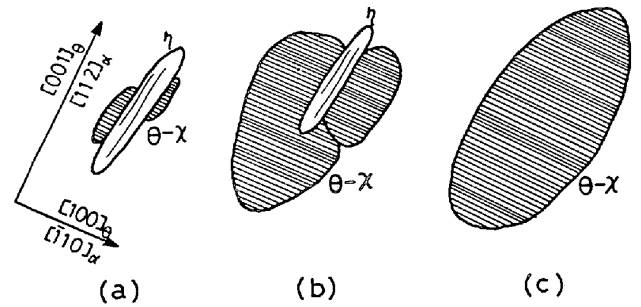


図13 第1段階から第3段階への遷移。(a)  $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$  粒子の界面への  $\theta$  系炭化鉄の核発生。(b)  $\theta$  系炭化鉄粒子の成長。(c)  $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$  の消失と  $\theta$ -系炭化鉄粒子の合体。

### 7. 第1段階から第3段階への遷移過程

第1段階での組織は  $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$  と  $\alpha'$  よりなり、第3段階でのそれは  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 、 $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ 、 $\theta_n\text{-Fe}_{2n+1}\text{C}_n$  (以下  $\theta$  系炭化鉄と呼ぶ) と  $\alpha$  鉄よりなる。そこで、どのような機構でこの遷移が起こるかが問題となる。これに関し、 $\theta$  系炭化鉄は母相  $\alpha'$  の双晶境界に核発生するという説、 $\eta$  ( $\epsilon$ ) 炭化鉄内の双晶境界に核発生するという説、あるいは  $\eta$  ( $\epsilon$ ) 炭化鉄が母相に溶解し、新たに  $\theta$  系炭化鉄が核発生するという説などがある。マルテンサイトを  $200^\circ\text{C}$  近傍の温度で 1~10 日焼もどして、高分解能電顕法により調べた結果、遷移過程は次のごとくであることが判明した<sup>27)</sup>。最初、図 13(a) に示すように、 $\theta$  系炭化鉄粒子 (主として  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  と  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  とが microsyntactic intergrowth したものが  $\eta$  炭化鉄粒子の界面に形成される (図のように  $\eta$  炭化鉄粒子の両側に形成されることがしばしばある)。この  $\theta$  系炭化鉄は母相  $\alpha'$  (又は  $\alpha$ ) と Bagaryatskii の方位関係<sup>20)</sup>を持つているが、 $\eta$ -炭化鉄とは直接的な方位関係を示さない。次いで、(b)のように、 $\theta$  系炭化鉄粒子は  $\eta$  炭化鉄粒子を残したまま成長する。この成長は  $\alpha'$  中の炭素を取り込むことによつて進行すると考えられる。成長は母相と整合性のよい  $b_\theta, c_\theta$  方向には進行しやすいが、整合性の悪い  $a_\theta$  方向には進行しにくいので、粒子は  $a_\theta$  軸方向に薄い扁平状のものとなる。最後に、(c)のごとく、 $\eta$  炭化鉄が分解して  $\theta$  系炭化鉄に組み込まれる。また、相接した  $\theta$  系炭化鉄粒子も合体し、第3段階初期に見られた  $\theta$  系炭化鉄粒子となる。写真 13 は図 13(b) に対応した明視野電顕像である。

以上の過程で注目されるのは、析出のごく初期から  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  と  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  が microsyntactic intergrowth した粒子が形成されること、及び  $\eta$  炭化鉄がかなり安定で、 $\theta$  系炭化鉄と共存できるということである。以前に、その場電子回折研究により、 $\epsilon$  炭化鉄薄膜は  $380^\circ\text{C}$  まで安定で、この温度で  $\chi$  炭化鉄に変態すると報告した<sup>26)</sup>、 $\epsilon$  と  $\eta$  の類似性を考えると、上述の鉄鋼中における  $\eta$  炭化鉄の安定性にはうなづけるものがある。

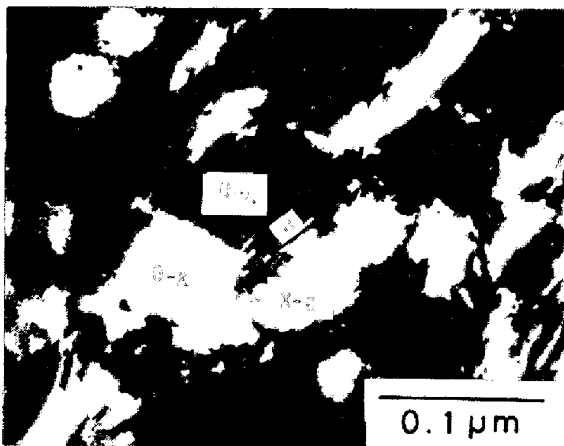


写真13 200°Cで焼もどしたマルテンサイト中に見られる析出物の明視野電顕像. η-Fe<sub>2</sub>C 粒子の周りをθ系炭化鉄粒子が取り囲んでいる. η-Fe<sub>2</sub>C 粒子に見られる縞はη-Fe<sub>2</sub>Cと母相のα鉄との間の電子線の二重回折によるモワレ縞.

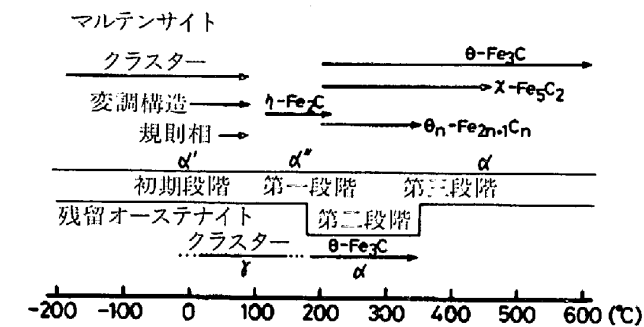


図14 マルテンサイト炭素鋼の焼もどし機構の模式図.

### 8. 結 言

以上、マルテンサイト炭化鋼の焼もどし機構の電子顕微鏡・電子回折による研究成果の概要を述べてきたが、これを図14にまとめて示す。これにより、従来必ずしも明確でなかつた焼もどし機構が、かなりの程度、確立されたといえよう。

本研究は各温度において生成する構造を確定するのに主眼点が置かれているので、マルテンサイト鋼の諸物性との関連については本稿は全くふれていない。しかし、鉄鋼が、熱処理条件に応じて、その物性に著しい変化を引き起こすのは、その熱処理に対応した各種組織の出現によるが、その組織は母相と析出相の種類、形態、寸法、分散状態等によつて定まるので、本稿で示された成果が鉄鋼の熱処理の進歩に多少なりとも貢献できれば幸いと思つている。なお、本研究は1954年に始められた桶谷繁雄東京工大名誉教授の金属炭化物の研究の延長線上にあるものであることを付記する。

追記 本稿と内容的に類似のものをすでに他誌に発表してある<sup>28)</sup>。記述の都合上、ある程度の重複は避けられなかつたことを了承せられたい。

### 文 献

- 1) 西山善次: マルテンサイト変態, 応用編, 第4章 (1974) [丸善]
- 2) 桶谷繁雄, 人見 茂, 長倉繁磨: 日本金属学会誌, 26 (1962), p. 347
- 3) V. I. Izotov and L. M. Utevskiy: Fiz. Metal. Metallved, 25 (1967), p. 98
- 4) A. G. Khachaturyan and T. A. Onisimova: Fiz. Metal. Metallved, 25 (1967), p. 973
- 5) 豊島美智子: 東京工大学位論文 (1980)
- 6) S. Nagakura, K. Shiraiishi, and Y. Hirotsu: Trans. JIM, 25 (1975), p. 601
- 7) 弘津禎彦: 東京工大学位論文 (1974)
- 8) M. Toyoshima and S. Nagakura: AIP Conf. Proc. No. 53 (Modulated Structure-1979), p. 263 [Am. Inst. Phys.]
- 9) M. Kusunoki (née Toyoshima) and S. Nagakura: J. Appl. Crystallogr., 14 (1981), p. 329
- 10) S. H. Wen, E. Kostran, M. Hong, A. G. Khachaturyan, and J. W. Morris, Jr.: Acta Metal., 29 (1981), p. 1247
- 11) S. Nagakura and M. Toyoshima: Trans. JIM, 20 (1979), p. 100
- 12) Y. Hirotsu, S. Nagakura, and S. Oketani: Trans. ISIJ, Suppl., 11 (1971), p. 1140
- 13) Y. Hirotsu and S. Nagakura: Acta Metal., 20 (1972), p. 655
- 14) Y. Hirotsu and S. Nagakura: Trans. JIM, 15 (1974), p. 129
- 15) K. Shimizu and H. Okamoto: Trans. JIM, 15 (1974), p. 193
- 16) K. H. Jack: JISI, 169 (1951), p. 26
- 17) Y. Hirotsu, Y. Itakura, K. -C. Su, and S. Nagakura: Trans. JIM, 17 (1976), p. 503
- 18) Y. Tanaka and K. Shimizu: Trans. JIM, 22 (1981), p. 779
- 19) 中村吉男, 長倉繁磨: 日本金属学会秋季講演大会概要 (1981), p. 305
- 20) Yu. A. Bagaryatskii: Dokl. Nauk, SSSR, 73 (1950), p. 1161
- 21) 中村吉男, 長倉繁磨: 日本金属学会秋季講演大会概要 (1980), p. 167
- 22) Y. Ohmori: Trans. JIM, 13 (1972), p. 119
- 23) A. Koreeda and K. Shimizu: Proc. 5-th Internl. Conf. HVEM, Kyoto (1977), p. 611 [日本電子顕微鏡学会]
- 24) S. Nagakura, T. Suzuki, and M. Kusunoki: Trans. JIM, 22 (1981), p. 699
- 25) S. Nagakura, Y. Nakamura, and T. Suzuki: Jpn. J. Appl. Phys., 21 (1982), p. L449
- 26) S. Nagakura: J. Phys. Soc. Jpn, 14 (1959), p. 186
- 27) 中村吉男, 長倉繁磨: 日本金属学会春季講演大会概要 (1982), p. 42
- 28) 長倉繁磨, 弘津禎彦, 桶美智子, 鈴木俊明, 中村吉男: 材料科学, 18 (1982), p. 308