

超強加工による鋼の結晶粒超微細化と セメンタイトの分解許容量

飛鷹 秀幸*・木村 勇次*²・高木 節雄*²

Ultra Grain Refining of Steels and Dissolution Capacity of Cementite by Super-heavy Deformation

Hideyuki HIDAKA, Yuuji KIMURA and Setsuo TAKAKI

Synopsis : Mechanical milling using high energy planetary ball mill was applied to Fe-C alloy powders with (ferrite+cementite) two-phase structures to give an ultimate large strain into the powders. Dissolution behavior of cementite during mechanical milling was investigated in relation to ultra grain refining of ferrite matrix, and dissolution capacity of cementite was discussed in terms of carbon content in the powders. Ultra grain refining of ferrite matrix to about 10nm results in full dissolution of cementite in the powders with carbon up to 2 mass% C. Most of carbon, which has been rejected from decomposed cementite, is suggested to segregate at grain boundary to form amorphous layer. Thus, it was proposed that the dissolution limit of cementite depends on both volume fraction of the grain boundary amorphous layer and carbon concentration therein. For example, as the maximum carbon content of the grain boundary amorphous layer was to be about 4.2 mass% C, the dissolution limit of cementite was estimated at 30 vol% from the mass valance for carbon content in the case ferrite grains were refined to around 10 nm. This volume fraction of cementite is just correspondent to that in Fe-2mass%C alloy.

Key words : powder metallurgy; mechanical milling; plastic deformation; iron-carbon alloy; cementite; dissolution; segregation; grain boundary; amorphous.

1. 緒言

近年、強加工によって金属材料の内部組織がサブミクロン以下に超細粒化する現象が大きな注目を集めている。微細なパーライト組織を有する高炭素鋼の強伸線加工でも、パーライトのラメラ間隔がナノサイズにまで小さくなる事が知られており、その過程でセメンタイト（以下 θ ）がナノ結晶化して一部非晶質化する事実¹⁾や、 θ が一部消失し基地フェライト（以下 α Fe）中の炭素濃度が平衡状態より高くなる事実²⁾も見いだされてきた。強加工によって θ が分解する現象は、ピアノ線に限らず、繰返し応力を受ける軸受け鋼³⁾やレール材⁴⁾の表層の疲労部でも観察されており、いずれも内部組織がナノサイズにまで超微細化されていることが特徴である。つまり θ の分解は、超強加工された炭素鋼に共通の現象であり、そのメカニズムを解明することは、鉄鋼材料の疲労現象の解明や伸線加工材の更なる高強度化を図る上で重要である。

一方、粉末冶金の分野で盛んに研究が行われているメカニカルミリング（以下MM）法は、アトライターや高エネルギーボールミルを用いて金属粉末をあらゆる方向から繰返し塑性変形させる方法であり、バルク材の強加工法と比べて、試料の寸法や形状の制限を受けることなく極限の

歪を金属に付与できる点に最大の特徴がある。この特徴を利用して著者らは、パーライト組織を有するFe-0.85 mass%C（以下% C）合金粉を長時間MM処理することにより、基地 α Feの結晶粒が10 nmにまで超微細化され、体積率で13 vol%の θ がすべて分解してしまうという事実を明らかにした⁵⁾。しかしその一方で、共晶組成近傍の(α Fe+ θ) 2相合金のMM処理では、基地組織は同様にナノ結晶化するものの、7200 ksもの長時間のMM処理を施しても θ が残存するという事実⁶⁾も報告されており、超強加工による θ の分解挙動は、基地組織だけでなく鋼成分にも依存しているように思われる。本研究では、(α Fe+ θ) 2相組織を有するFe-(0.85~3.75)%C合金粉（ θ 量：13~57 vol%）について、MM処理した粉末の内部組織と θ 量の関係を調査し、超強加工によるFe-C合金中の θ の分解許容量を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料作製方法

本実験では、Fe-(0.85~3.75)%C合金粉末（ θ 量：13~57 vol%）を用いた。組織はFe-0.85%C合金粉のみパーライト組織（Fig. 1(a)）であり、1.6%以上の炭素を含む合金粉は全

平成10年8月13日受付 平成10年10月12日受理 (Received on Aug. 13, 1998; Accepted on Oct. 12, 1998)

* 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higasi-ku Fukuoka 812-8581)

*² 九州大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Kyushu University)

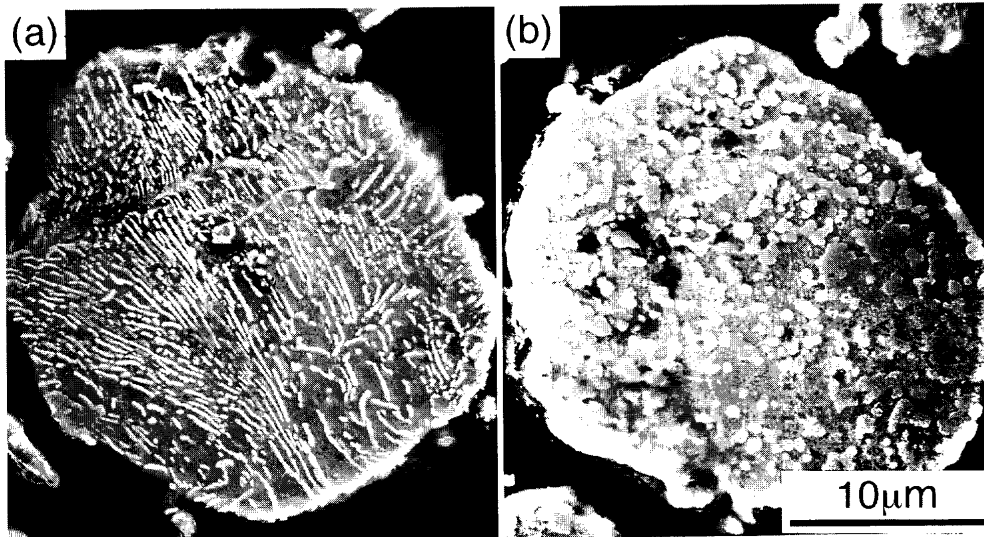


Fig. 1. SEM images showing (ferrite+cementite) two-phase structures of Fe-C alloy powders used in this study; (a) Fe-0.85mass%C and (b) Fe-1.63mass%C alloys. Specimens were prepared by buff-polishing and then etched with 3% nital solution.

での θ が粒状に分散した組織 (Fig. 1(b)) を有している。粉末の粒子径はいずれも $45\mu\text{m}$ 以下である。 θ の安定度に影響するCr, Mn, Siの量は、原料粉末でそれぞれ0.03%, 0.21%, 0.05%であり、360ksのミリング処理後にはそれぞれ0.21%, 0.23%, 0.06%となる。これらの合金元素の量は微量であり、合金元素が θ の分解に及ぼす影響はほとんどないと考えてよい[†]。MM処理は、これらの合金粉末 (70g) を直径10mmのボール (SUJ2製; 300個, 1350g) とともにポット (SUS304製, 容積: 0.42L) に充填し、Arガス雰囲気中で、遊星型ボールミル装置を用いて最長360ksまで行った。なおボール/粉末の重量比は20である。

2.2 組織観察

X線回折は、ターゲットにCoを用い、加速電圧45kV、電流60mAの条件で行った。基底 αFe の格子定数(a_0)の測定は、(200)面、(211)面、(220)面の3面の回折角(2θ)から得た格子定数(a)を $\cos^2\theta$ に対してプロットし、回折角 $\theta=\pi/2$ での値を外挿して求めた。加熱過程でのMM粉末の組織変化は、示差走査熱量測定 (DSC) 装置を用い、Arガス気流中にて、加熱速度0.3K/sの条件で調査した。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察は、以下に示す手順で作製した試料について行った。まず、MM粉末とカーボニル鉄粉を1:1の割合で混合した後、直径3mmの穴開け加工をしたステンレス鋼製の円柱容器 ($\phi 10\text{mm}\times 10\text{mm}$) に充填し、これを冷間プレスにより厚さ約3mmまで圧縮変形して圧粉体を得た。ついでこの圧粉体は放電加工とエメリー研磨により $\phi 3\text{mm}\times 0.1\text{mm}$ のディスク状に加工した。これらのディスクは最終的に過塩素酸10%・酢酸90%の電解液を用いたツイングレット法で研磨してTEM観察用の薄膜に仕上げた。

[†] 原料のFe-C合金粉中の酸素の量は0.3mass%程度である。

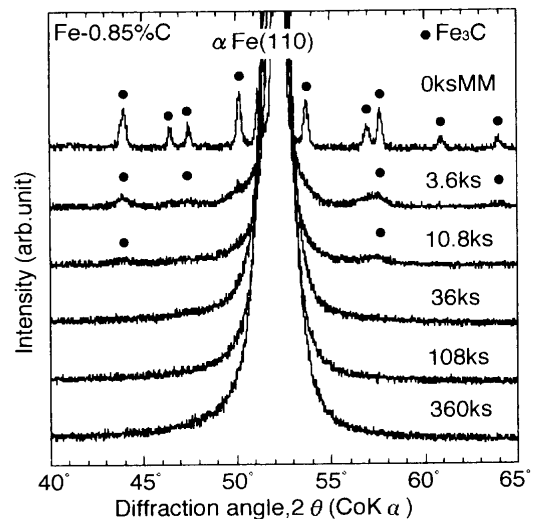


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of an Fe-0.85mass%C alloy powder mechanically milled for various time.

3. 実験結果

3.1 メカニカルミリング処理に伴うセメンタイトの分解挙動

Fig. 2は、パーライト組織を有するFe-0.85mass%C合金粉のMM処理に伴うX線回折パターンの変化を示す。MM処理を施していない粉末では αFe と θ からの鋭い回折線が認められる。MM処理に伴って αFe からの回折線はしだいに広がり、一方 θ からの回折線はしだいに不明瞭になって36ksのMM処理を施した粉末ではほぼ完全に消失してしまう。本合金粉は、層状のパーライト組織 (Fig. 1(a)) を有するが、 θ の形態が球状であっても全く同様の挙動を示し、36ksの

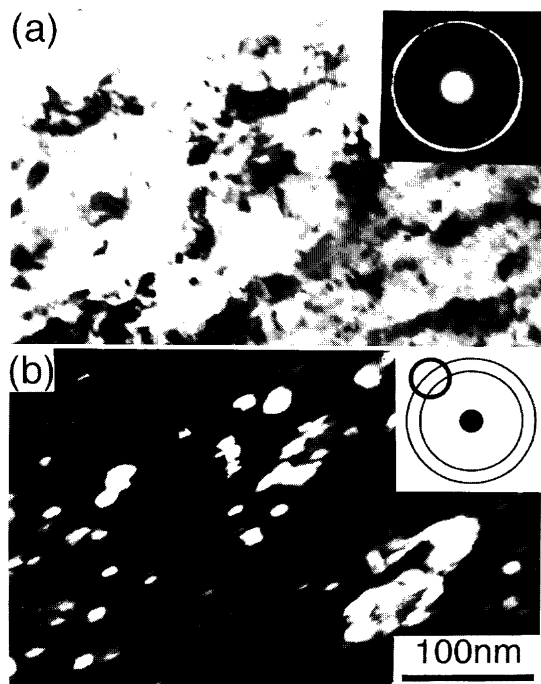


Fig. 3. TEM images of an Fe-0.85mass%C alloy powder mechanically milled for 36 ks; (a) Bright-field and (b) Dark-field images. Electron diffraction pattern was taken from the selected area of $1.5\mu\text{m}$ in diameter.

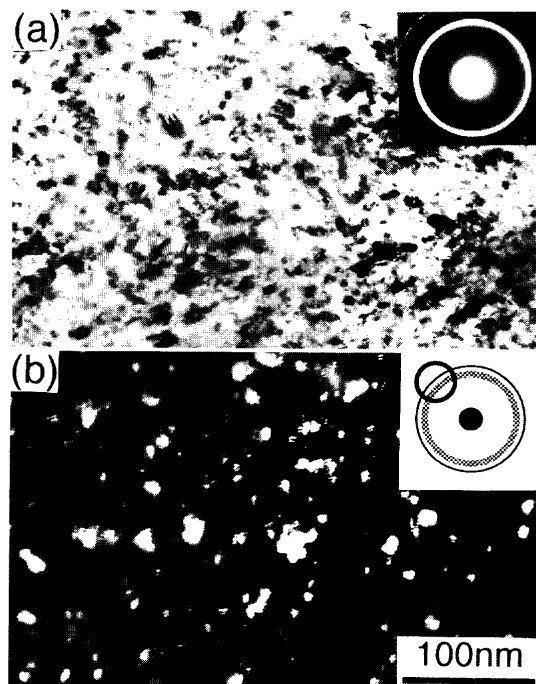


Fig. 4. TEM images of an Fe-0.85mass%C alloy powder mechanically milled for 360 ks; (a) Bright-field and (b) Dark-field images. Electron diffraction pattern was taken from the selected area of $1.5\mu\text{m}$ in diameter.

MM処理後には、 θ からの回折線が完全に消失することを確認した。Fig. 3に、36ksのMM処理を施した粉末のTEM組織を示す。粉末の内部には、MM処理による繰り返し圧接・鍛造のプロセスを通して層状の組織が形成されている。暗視野像(b)からわかるように、 αFe 粒は30nm程度の大きさにまで微細化されている。塊状に見える組織は、3次元的に分布した微細粒の集合体である。 αFe の粒径は、X線回折法(Hallの方法⁷⁾)でも測定し、TEM観察の結果とほぼ一致することを確認している。前掲Fig. 2で示したX線回折では θ からの回折線は認められなかったが、TEM組織を詳細に調査した結果、数nmの大きさにまで粉砕された θ が微量残存していることが確認された。一方、360ksのMM処理を施した粉末内部のTEM組織をFig. 4に示す。360ksのMM処理後には基地の αFe 粒は直径10nmにまで微細化されていることが暗視野像(b)からわかる。 $\alpha\text{Fe}(110)$ 面からのデバイ・リングの内側にはアモルファス相の存在を示唆するハローリングが観察されるだけで θ からの回折斑点は認められない。種々の時間MM処理した粉末のDSC分析では、MM時間が10.8ksまでの粉末ではDSC曲線に大きな変化は見られないが、36ks以上MM処理した粉末では650K付近に明瞭な発熱反応が出現するようになり、この発熱反応が θ の再析出によること、そして十分長時間のMM処理を施した粉末では、13vol%の θ がすべて分解していることをすでに確認している⁹⁾。

3・2 セメントの分解挙動に及ぼすその体積率の影響

Fig. 5は、360ks MM処理したFe-(0.85~3.75)%C合金粉

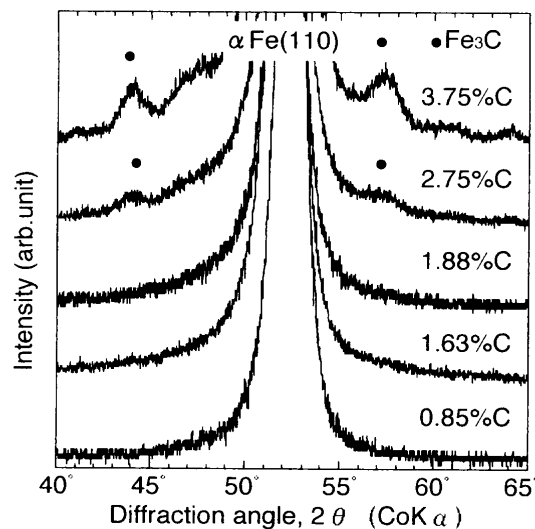


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Fe-(0.85~3.75)mass% C alloy powders mechanically milled for 360 ks.

のX線回折パターンを示す。 θ からの回折線は、炭素量が2%までのMM粉末では消失しているのに対し、炭素量が2%以上になると明確に残存している。炭素量が3.75%の($\alpha\text{Fe}+\theta$)合金粉で θ が完全に分解しない事実は、出発材として鑄鉄粉を用いた結果⁶⁾ともよく一致している。360ks MM処理したFe-3.75%C合金粉のTEM組織をFig. 6に示す。明視野像(a)と暗視野像(b)から、 αFe と θ は大きさ10nm程度にまで微細化されていることがわかる。また前掲Fig. 4と比較すると、暗視野と明視野のいずれも像が鮮

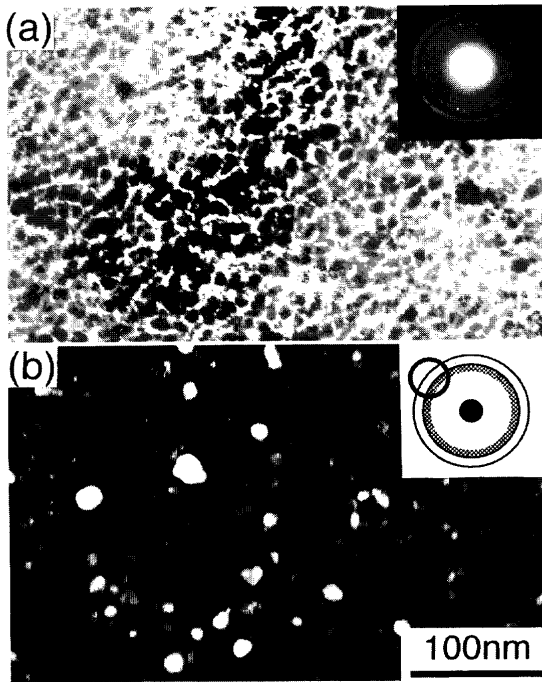


Fig. 6. TEM images of an Fe-3.75mass%C powder mechanically milled for 360 ks; (a) Bright-field and (b) Dark-field images. Electron diffraction pattern was taken from the selected area of 1.5 μ m in diameter.

明であり、とくに暗視野像では粒界を明瞭に確認できる。理由は不明確であるが、このことは θ が残留することによって内部に蓄えられている歪が低減することを示唆している。また、電子線回折パターンでは、 α Feと θ からの回折リングのほかに α Fe(110)面の回折リングの内側に明瞭なハローリングが認められ、このハローリングの位置は前掲Fig. 4に示したFe-0.85%C合金のそれとほぼ一致している。これに関連して、共晶近傍の組成のFe- θ 系合金をMM処理すると、 α Fe相と θ 相の界面に部分的にアモルファス相が形成されることも報告されている⁹⁾ので、ハローリングは、粒界に存在するアモルファス相によるものと考えてよいだろう。粒径が10nmにまで微細化された場合、粒界の厚さを約1nmと見積もっても粒界層[‡]の体積率はおよそ30vol%にも達することから、アモルファス化した粒界層(以下粒界アモルファスと記す)の情報が電子線回折に表れたとしても不思議ではない。つまり、360ks MM粉の内部組織はナノ結晶化した α Feや θ の粒の界面にアモルファス相が存在する超微細3相構造をとっていると推察される。粒界アモルファスの存在は、MM処理したFe-24%Cr-15%Y₂O₃混合粉でも確認しており、この場合、粒界アモルファスの領域にはY₂O₃が分解して放出されたYやOが偏析していることも明らかにしている⁹⁾。

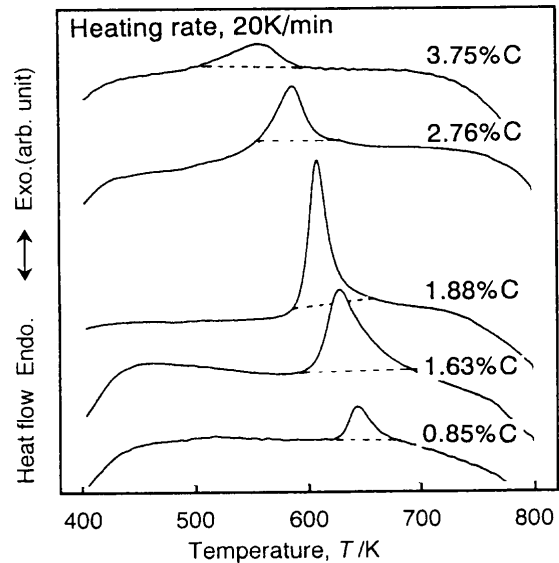


Fig. 7. DSC thermograms of Fe-(0.85~3.75)mass%C alloy powders mechanically milled for 360 ks.

3・3 加熱中のセメンタイトの再析出

Fig. 7は、360ksMM処理したFe-(0.85~3.75)%C合金粉のDSC曲線を示す。いずれの試料も550~650Kの温度域で、加熱中に θ の再析出による発熱反応が認められる。炭素量が2%以下のMM粉末では発熱反応は炭素量の増加とともに大きくなるのに対し、炭素量が2%以上のMM粉では逆に発熱反応が小さくなる傾向が見られる。また、発熱反応の温度は、粉末の炭素含有量が多くなるにつれて低温側へ移行する傾向にあり、 θ の再析出には、残留 θ の有無や析出の駆動力の大きさなどの要因が複雑に関与しているようである。一方著者らは、鉄粉とグラファイト粉を混合し、合金化のためにMM処理した粉末(便宜的にMA粉とする)を加熱すると、鉄とグラファイトの固相反応によって θ が生成し、生成する θ の量は添加したグラファイト量に単純に比例することも確認している¹⁰⁾。Fig. 8は、このようなMA粉末のDSC分析による発熱量(検量線と呼ぶ)、ならびに前掲Fig. 7で示した各試料の発熱量を炭素含有量で整理した結果を示す。炭素量が2%までのMM粉末では、 θ の再析出に伴う発熱量は鉄-グラファイト系のMA粉末の検量線とほぼ一致するのに対し、炭素量が2%以上になると検量線の値よりはるかに小さな値となっていることがわかる。この事実、 θ 量が30vol%までのFe-C合金では全ての θ が完全に分解してしまうこと、そして θ 量がそれ以上になると約15vol%の θ だけが分解して多量の θ が安定に残存し得ることを示している。 α FeとグラファイトをMM処理して加熱すると、当然すべての炭素はFeと反応

‡ 一般に、粒界は1nm程度の厚さを持っていることが知られている⁹⁾。粗大な結晶粒組織ではその厚さは無視され、粒界は面として扱われることが多いが、ナノオーダーの微細結晶粒組織では、その厚さを無視することができない。そこで本研究では、粒界を厚みを持った粒界層と呼び、一つの相として扱うことにする。また、Fe-C系では、粒界層に適量の炭素が固溶した場合アモルファス化する可能性が十分にあることから、アモルファス化した粒界層をとくに“粒界アモルファス”と定義する。

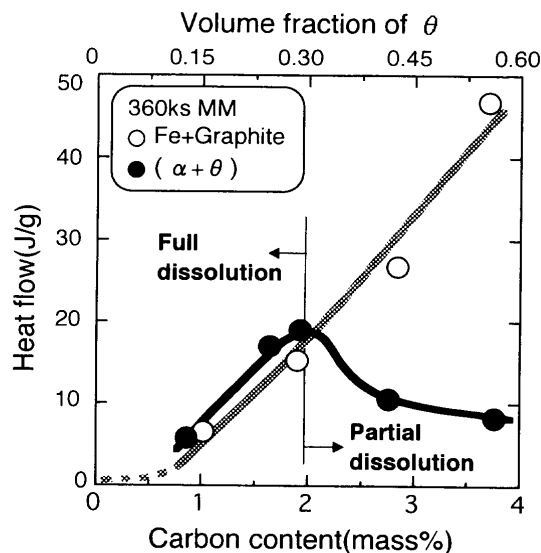


Fig. 8. Relation between carbon content of Fe-C alloy powders and the amount of exothermic reaction in Fig. 7 (●). Data of iron and graphite powder mixtures mechanically alloyed for 360 ks are also shown for reference (○).

して安定な θ を形成するので、 θ の析出による発熱量は添加したグラファイトの量に単純に比例する。ところが、同一の炭素含有量であっても、 α Feと θ からなる混合組織を有する粉末をMM処理すると、粒界層で吸収できる炭素量に対応する θ だけが分解して、それ以外の θ はそのまま残存するものと解釈される。 θ が残存するようになると、分解する θ の量が30 vol%から15 vol%に減少する理由については不明であるが、 θ が残存しない場合には粒界はすべて α Fe粒同士の粒界であるのに対し、 θ が残存するようになると θ と α Feの異相粒界も導入されるので、その影響が現れていることも考えられる。

4. 考察

前章において、(α Fe+ θ) 2相組織を有するFe-C合金粉のMM処理では、基地 α Feがナノ結晶化されるとともに θ は数nmの大きさにまで細粒化され、炭素量が2%以下のMM粉では最大で30 vol%までの θ が完全に分解することを示した。Fe-C合金の超強加工による θ の分解現象は、莫大な加工歪の導入によりナノ結晶粒組織が形成され、炭素の吸収サイトである粒界層の体積率が增大することに深く関係していると思われるので、以下、 θ の分解機構を基地 α Feの超細粒化と関連づけて考察する。

4.1 セメントタイトの分解で放出された炭素の偏析サイト

炭素が α Fe相の結晶格子内に固溶すると α Feの格子定数が増大することは一般に知られており、結晶格子内に固溶した炭素量と格子定数の関係は、炭素量が0.2%以下ではFasiskaらによって次式で表されることが報告されている¹¹⁾。

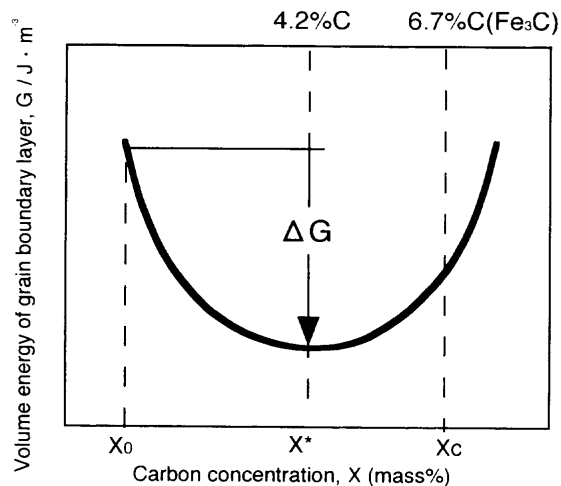


Fig. 9. Schematic illustration showing the relation between carbon concentration and volume energy in grain boundary layer. X_0 and X^* are the carbon concentration in grain boundary layer before and after segregation, respectively.

$$a_0(\text{nm}) = 0.28664 + 0.00084C (\text{at}\%) \dots\dots\dots (1)$$

(1) 式を用いて、360 ksのMM処理後に θ が完全に分解したMM粉末について α Feの格子定数の値から結晶格子内に固溶した炭素濃度を測定した結果、それは最大でも、0.1%と見積もられた。この値は分解した θ の量(炭素量で最大2%)と比べるとはるかに小さく、結晶格子内は θ の分解によって放出された炭素の主たる吸収サイトではないことがわかる。強伸線した共析鋼線のAP-FIM観察結果から、 α Fe中に存在する転位上に炭素が偏析し、その総量が0.2~3 at% (0.04~0.7%)に達するという指摘もなされている²⁾が、本研究で用いた360 ks MM粉の場合、10 nmまで超細粒化された α Feの粒内にはほとんど転位が観察されなかった事実から判断して、炭素の偏析サイトとしては粒界層以外には考えられない。

いま、 θ が分解して放出された炭素が粒界層に偏析した場合を考えると、系全体の自由エネルギーに関して、①微細に分布していた θ が消失することによって α Fe/ θ 界面がなくなる、②炭素が粒界層に偏析することによって粒界層自体のエネルギーが低下するという2つの利点があることがわかる。Fig. 9は、後者に関連して粒界層のエネルギー変化を粒界層の炭素濃度との関係で示した模式図であり、粒界層のエネルギーが最低となる炭素濃度 X^* が存在する場合を想定している。 θ の分解により放出された炭素が粒界層に偏析して、粒界層の炭素濃度が X_0 から X^* に変化すると、系全体では(単位体積中の総粒界体積) $\times \Delta G$ に相当するエネルギー低下(Δg_b (J/m³))が起こることになる。ところで、粒界層がアモルファス化した場合、結晶(粒内)/アモルファス界面は一種の結晶/過冷液体界面と見なすことができ、結晶/結晶界面に比べて界面エネルギーが約1桁小さくなることが知られている¹²⁾。つまりFe-C

系合金のMM処理では、炭素原子の助けを借りて粒界アモルファスを形成することにより、粒界層のエネルギー低下を大きくする機構が働いているものと推察される。また、Fe-C系合金では、共晶組成のFe-4.2%C合金で液相の自由エネルギーが最も低くなり、アモルファス相が形成されやすいことも指摘されている⁹⁾ので、粒界層の体積エネルギーが最低となる炭素濃度 X^* は4.2%程度になっているものと思われる。

4.2 セメントタイトの分解による自由エネルギーの変化

いま、炭素濃度が X_0 のマトリックス中に粒界層および体積率 f の θ 粒(炭素濃度; X_c , 半径; r) N 個が存在し、 θ 粒子のうち一部が分解して N^* 個(体積率 f^*)になり、 α Feの粒界層に炭素が固溶して粒界アモルファス(炭素濃度: X^*)が形成された場合を考えると、分解した θ 粒子の個数($N-N^*$)は次式で与えられる。

$$N-N^*=\{3/(4\pi r^3)\}(f-f^*) \dots\dots\dots(2)$$

またこのとき粒界アモルファスの体積率を Vb とすれば、結晶粒を立方体と仮定した場合、その体積率は次式で与えられる。

$$Vb=1-(d-t)^3/d^3 \dots\dots\dots(3)$$

ここで、 d は α Feの粒径、 t は粒界アモルファスの厚さである。炭素原子の物質収支(粒界アモルファスに固溶した量= θ の分解により放出された量)から、次式が得られる。

$$Vb(X^*-X_0)=(f-f^*)(X_c-X_0) \dots\dots\dots(4)$$

(2)式と(4)式から($f-f^*$)を消去すると分解する粒子の数($N-N^*$)と粒界アモルファスの体積率 Vb の関係を表す式が得られる。

$$N-N^*=\{3/(4\pi r^3)\}\{Vb(X^*-X_0)/(X_c-X_0)\} \dots\dots\dots(5)$$

ここで、 θ の分解に伴う自由エネルギー変化に着目すると、 θ の分解によって得られる単位体積あたりの自由エネルギーの低下量(ΔG^* (J/m³))は、前述のように、① θ の分解による総界面エネルギーの低下分と、②粒界アモルファスの生成に関連した粒界層のエネルギーの低下分(Δgb (J/m³))の和により、次式で与えられる。

$$\Delta G^*=4\pi r^2\sigma(N-N^*)+Vb\Delta gb \dots\dots\dots(6)$$

ここで σ (J/m²)は α Fe/ θ 界面エネルギーであり、(6)式に(5)式を代入すると ΔG^* は次式で与えられる。

$$\Delta G^*=Vb\{3\sigma(X^*-X_0)/\{r(X_c-X_0)\}+\Delta gb\} \dots\dots\dots(7)$$

つまり、(7)式は、 Vb が大きい((3)式より基地の結晶粒径 d が小さい)ほど、また、 θ 粒子の大きさ r が小さいほど θ の分解駆動力が大きいことを示している。上述①の α Fe/ θ 界面の消滅の寄与については、Fe-C合金の場合、室

温での α Fe相の炭素の固溶限はゼロと考えてよいので $X_0=0\%$ 、 θ の炭素濃度は $X_c=6.7\%$ 、粒界アモルファスの炭素濃度は $X^*=4.2\%$ とすると、(7)式の第1項 $\{3\sigma(X^*-X_0)/\{r(X_c-X_0)\}$ はおおよそ $\{2\sigma/r\}$ となる。前掲Fig.3の36ks MM処理粉の θ 粒子の大きさから、 $r=2$ nm、 α Fe/ θ 界面エネルギー σ は粒界エネルギーと同程度の値として $\sigma=1$ J/m²を代入すると、 $2\sigma/r=1$ GJ/m³という値になる。一方、上述②の粒界層自体のエネルギー低下分については、粒界層のエネルギーの総和 Δgb は $\sigma \times Vb$ で与えられるので、便宜上、結晶/アモルファスの界面エネルギーをゼロとすれば、結晶粒径を30nmにまで微細化したときの Δgb は(3)式よりおおよそ0.1GJ/m³と見積もられる。つまり、粒界アモルファスが形成された場合、これに近い値の自由エネルギーの低下が起こることになる。①と②を比較すると①の寄与の方が1桁も大きいことから、超強加工による θ の分解には、とくに θ の粉碎・細粒化によって系全体の θ 粒子の表面積が増大することが不可欠な条件であることが示唆される。

4.3 炭素の粒界偏析モデルに基づいたセメントタイト分解の解釈

超強加工による θ の分解現象は、炭素が θ から α Fe粒内と粒界層に分配される現象ととらえることもできる。室温(293K)付近の炭素の拡散係数(D)は、振動数項(D_0) 1.24×10^{-5} m²/s¹³⁾、活性化エネルギー(Q) 89 kJ/mol¹³⁾から、約 1.7×10^{-21} m²/sと求められるので、 α Feの結晶粒の半径5nmを体拡散するのに要する時間(t)をEinsteinの式; $X=(2Dt)^{1/2}$ から見積もると約8000sとなる。つまりこのようなナノ結晶材料では、 α Fe粒内と粒界アモルファスの間で炭素の濃度平衡が保たれているものと考えられる。 θ の分解許容量を炭素量に換算した X_s は、基地の α Fe粒内と粒界層の炭素の平衡濃度(それぞれ0.1%と4.2%)の和で与えられ、次式のように表される。

$$X_s=4.2Vb+0.1(1-Vb) \dots\dots\dots(8)$$

(3)式をこれに代入すると、分解する θ の量が α Feの粒径の関数として与えられる。Fig.10にその結果を示す。粒界アモルファスの厚さ t を2nm程度に見積もると、 α Feの粒径が10~20nmの大きさになった段階で約30vol%の θ がすべて分解可能であり、それ以上の θ が含まれるFe-C合金では θ が残存するという実験結果をうまく説明できる。粒界層の厚さは一般に1nm程度と見積もられているが、ナノ結晶材料の場合粒界3重線の占める割合が多く粒界自体も湾曲した複雑な構造になっている¹⁴⁾ことから、 $t=2$ nmという値は妥当と思われる。すなわち θ の分解許容量は粒界アモルファスの炭素量と粒界アモルファス中の体積率に依存すると結論される。 α Fe粒径を10nm以下に微細化でき、粒界層の体積率を増加させることができれば、 θ の分解量はさらに多くなることが予想されるが、現実的

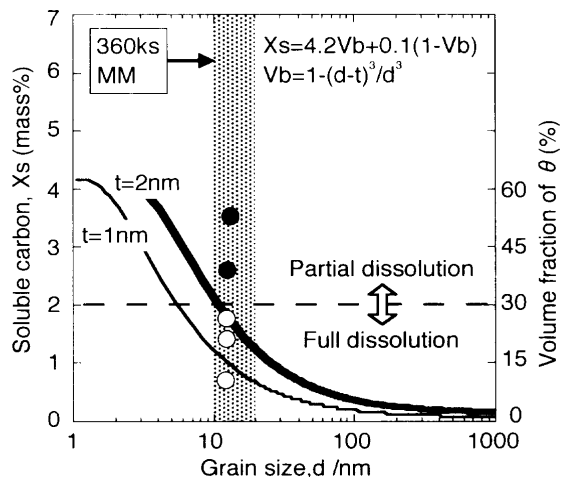


Fig. 10. Relation between grain size of ferrite and soluble carbon content in Fe-C alloy powders. In Fe-(0.85~3.75)mass%C alloy powders mechanically milled for 360 ks, the behavior of cementite dissolution was shown by the symbol (○) and (●) for full and partial dissolution, respectively. As the thickness of grain boundary layer (t) was presumed to be 2 nm, the behavior of cementite dissolution was reasonably explained in connection with ultra grain refining of ferrite.

には鉄の結晶粒微細化の限界が約10 nmであるため θ の分解限界量は30 vol%になる。

5. 結言

(α Fe+ θ) 2相組織を有するFe-(0.85~3.75)%C合金粉のMM過程の組織変化を調査し、超強加工に伴う θ の分解許容量について検討した。その結論を以下に示す。

(1) 360 ksの長時間MM処理により、基地の α Feは粒径約10 nmにまで超微細化される。この場合、MM処理に

よる θ の分解限界量は30 vol%(C=2%)であった。

(2) 超強加工による θ の分解は、主として θ の微粒化によって系全体の α Fe/ θ 界面エネルギーが増大することにより引き起こされ、基地の結晶粒超微細化によって炭素の吸収源である粒界層の体積率が十分に増大することが θ の分解に関して不可欠の条件であることも理論解析により確認された。

本研究は、当協会「第6回鉄鋼研究振興助成」を受けて行った。また、本研究を行うにあたり、川崎製鉄(株)より還元鉄粉(KIP)を、日本黒鉛工業(株)よりグラファイト粉を提供していただいた。付記して謝意を表す。

文 献

- 1) K.Makii, H.Yaguchi, T.Minamida, N.Ibaraki and M.Oki: *CAMP ISIJ*, **10** (1997), 549.
- 2) M.H.Hong, W.T.Reynolds, Jr., T.Tarui and K.Hono: *Metall. Mater. Trans. A*, in press.
- 3) K.Tsubota: *Tetsu-to-Hagané*, **8** (1982), 1046.
- 4) G.Baumann, Y.Zhong and H.J.Fecht: *Nanostructured Materials*, **7** (1996), 237.
- 5) S.Takaki and Y.Kimura: Proc. of Inter. Conf. Thermomechanical Processing of Steels & Other Materials (THERMEC' 97), ed. by T.Chandra and T.Sakai, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, (1997), 281.
- 6) T.Tanaka, S.Nasu, K.Ishihara and H.Shingu: *Imono* (J. Jpn. Foundrymen's Soc.), **65** (1993), 19.
- 7) G.K.Williamson and W.H.Hall: *Acta. Metall.*, **1** (1953), 22.
- 8) C.Suryanarayana: *Int. Mater. Rev.*, **40** (1995), 41.
- 9) Y.Kimura, S.Takaki, S.Sueshima, R.Uemori and H.Tamehiro: *ISIJ Int.*, **39** (1999), in print.
- 10) Y.Kimura, S.Takaki and H.Goto: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **43** (1996), 584.
- 11) E.J.Fasiska and H.Wagenblast: *Trans. Metal. Soc. AIME*, **239** (1967), 1818.
- 12) A.Inoue: *Materia Jpn.*, **34** (1995), 934.
- 13) 金属データブック、日本金属学会編、丸善、東京、(1987), 25.
- 14) M.Ameyama, M.Hiromitsu and N.Imai: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 357.