

高温浸炭により Fe-3%Si 合金単結晶{110}表面に析出したドーナツ状のセメンタイト

井口 征夫*

Doughnut-like Cementite Formed on the {110} Surface of an Fe-3%Si Single Crystal under High Temperature Carburizing

Yukio INOKUTI

Synopsis : High temperature carburization was done using the {110} surface of an Fe-3%Si single crystal. The carbide morphology of specimen surface was observed by the scanning and transmission electron microscopes.

Doughnut-like cementite (Fe_3C) of 50–200 nm in carburizing temperatures of 1173–1273K was formed on the {110} surface of an Fe-3%Si single crystal, and they formed with the colonies of the fine particles of about 2–5 nm. The preferential formation of Fe_3C was quite different from the graphite formation that occurred only under the high temperature carburization of past experiments.

The orientation relationship between the Fe_3C and iron matrix is considered to be $[002]_{\text{Cementite}} // [011]_{\text{Fe}}$. This relationship was consistent with that observed in the precipitation of Fe_3C during the tempering of steel by Nishida and Tanino.

It is considered that the {110} surface of an Fe-3%Si single crystal under the high temperature carburization formed with characteristic morphology of doughnut-like Fe_3C , due to the preferential formation of the coherency for the crystallographic plane of $(011)_{\text{Fe}}$ and $(002)_{\text{Cementite}}$.

Keywords : single crystal of silicon steel; $(011)[100]$; high temperature carburization; polished surface; doughnut-like Fe_3C ; coherency.

1. 緒言

鉄鋼材料において、鋼の浸炭は表面硬化のために広く利用されている。桶谷¹⁾らは、COガスあるいはCO+H₂ガスを用いて浸炭の基礎実験を行った結果、623~973Kの温度範囲において、セメンタイト(Fe_3C)が優先析出し、973K以上の温度においては少量の Fe_3C と黒鉛が共存し、1073K以上の温度においては黒鉛のみが生成することを報告している。また、真空蒸着により作成した鉄単結晶薄膜を浸炭した場合、 Fe_3C と鉄単結晶との間には

$$(\bar{1}21)_{\text{Cementite}} // (110)_{\text{Fe}}$$

$$[111]_{\text{Cementite}} // [001]_{\text{Fe}}$$

方位関係があることを明らかにした。さらに、西田、谷野²⁾らの焼戻しによって観察された鋼マトリックス中から析出した Fe_3C との方位関係

$$(001)_{\text{Cementite}} // (211)_{\text{Fe}}$$

$$[100]_{\text{Cementite}} // [0\bar{1}1]_{\text{Fe}} \text{ および}$$

$$[010]_{\text{Cementite}} // [1\bar{1}\bar{1}]_{\text{Fe}}$$

と異なることも指摘した。

しかしながら、1000K以上の高温中で浸炭したときの鋼表面の黒鉛や鉄炭化物の形態は、ほとんど明らかにされて

いない。特に、熱間圧延中(1000K以上の高温)の鋼表面の黒鉛や鉄炭化物の基本的な生成挙動を明らかにすることは工業的観点からも重要である。

本報は、表面研磨した $(011)[100]$ 方位の珪素鋼単結晶を用いて、973~1373Kの高温で浸炭したときの単結晶表面の鉄炭化物の形態を走査形電子顕微鏡および透過電子顕微鏡により観察した結果について報告する。

2. 実験方法

$(011)[100]$ 方位の珪素鋼単結晶は、0.23 mm厚の一方向性珪素鋼板の製品板(この素材成分はC: 0.043 mass%, Si: 3.31 mass%, Mn: 0.072 mass%, Se: 0.019 mass%, Sb: 0.023 mass%, Mo: 0.012 mass%)から次のようにして採取した。この製品板は0.23 mm×30 mm×300 mmに切断し、その後1073Kで7.2 ksの歪み取り焼鈍を行った後、SST (Single Sheet Tester, 単板試験機)で磁気特性の測定を行った。この実験においては出発素材の磁束密度が、大きな単結晶の集まりである $(011)[100]$ 方位の2次再結晶粒の方位集積度と密接に関連しているので、まず磁束密度を測定して、 B_8 が1.93T以上の試料を選別した。ここでの磁化特性は、磁化力800 A/mにおける磁束密度(B_8 : T)を測定した。

これらの珪素鋼板の絶縁被膜は溶融NaOH中に浸漬して

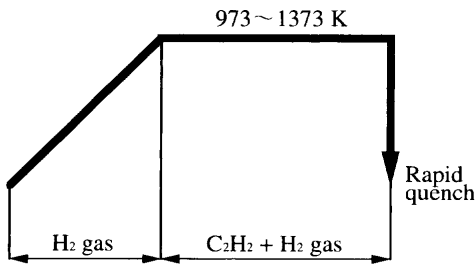


Fig. 1. Heat cycle of high temperature carburization used in the present experiment.

除去し、さらに10% HCl (353K)中に浸漬してフォスフェイト下地被膜を除去した。この処理後においては二次再結晶粒の形状の判別が不可能であるので、磁気特性を測定した後、以下に示す処理により試料を特別に選別して本実験に使用した。すなわち、一方向性珪素鋼板中の大きな二次再結晶粒は、全自動単結晶方位測定装置³⁾を使用して、結晶方位が(011)面方位からの角度の擦れが $ND < 1^\circ$ 以内、[100]軸方位からの角度の擦れが $RD < 1^\circ$ 以内で、かつ、そのときの二次再結晶粒の粒径が25~30 μm に大きく成長した理想的な(011)[100]方位二次再結晶粒を有する試料のみを選別して以後の実験に使用した。その後試料は3%HFと97% H_2O_2 で化学研磨して表面を平滑にした。なお、化学研磨後の試料表面は平滑で光沢のため二次再結晶を判別することは不可能となるため、化学研磨の前には二次再結晶粒の形状を記憶しておくことが重要である。この珪素鋼単結晶試料の化学成分はC: 0.001 mass%, Si: 3.28 mass%, Mn: 0.070 mass%, Se: 0.001 mass%, Sb: 0.021 mass%, Mo: 0.010 mass%であった。

化学研磨後の大きな(011)[100]方位の珪素鋼単結晶試料は、Fig. 1の模式図に示すサイクルで浸炭した。すなわち、単結晶試料は、973~1373Kの H_2 中で所定の温度に昇温した後3.6ksの間 C_2H_2 (30~150SCCM)+ H_2 (300SCCM)混合ガス中で浸炭した後、試料を急冷炉に移動して急冷した。その後試料は3%ピクラール液中でエッチングした後の表面の構造解析は、X線解析装置(理学電機(株)製、RINT 1500)を用いて、加速電圧: 50kV、電流: 160mA、Coターゲットで測定した。なお、通常のX線測定の条件では、炭化物の検出感度が悪いいため、透過電子顕微鏡により同定された4つの回折ピーク位置の2度以内を、使用スリットを 0.5° (通常 2°)、走査速度を $0.5^\circ/\text{min}$ (通常 $2^\circ/\text{min}$)、5回の繰返し走査した強度を積算して、炭化物の同定を行った。

その後、試料の表面は走査形電子顕微鏡(Hitachi, S-4100)を用いて加速電圧: 15kV、電流: 0.5nAの条件で観察した。

試料表面の鉄炭化物の透過電子顕微鏡観察用の試料は、次のようにして作成した。まず、珪素鋼単結晶試料の裏面(観察しない面)を約50~60 μm 厚までエメリー研磨した。

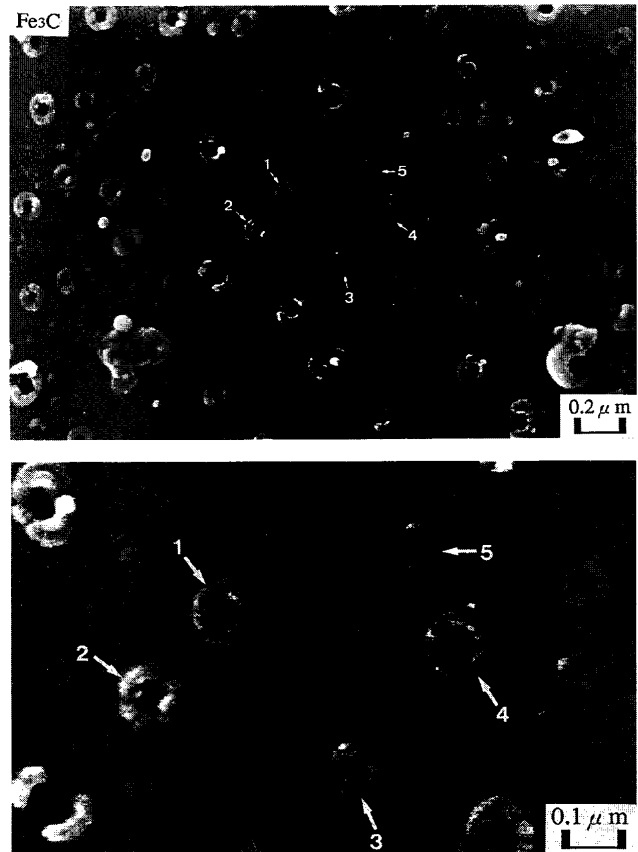


Fig. 2 (a) SEM micrograph of doughnut-like Fe_3C formed on the surface of (011)[100] single crystals of silicon steel and (b) Enlarged SEM micrograph of doughnut-like Fe_3C .

その後試料は、3mm ϕ に打ち抜いた後、7.5%過塩素酸と氷酢酸混合液を用いて、試料裏面からジェット電解研磨を行い中心部に穴をあけた。さらにその後フラットミリング装置(Hitachi, E-3200)を用いて、電解研磨であけた穴の周辺部の鉄を除去してさらに薄膜に仕上げた後、透過電子顕微鏡(Hitachi, H-700)を用いて加速電圧: 200kV、電流: 25nAで観察した。

3. 実験結果

Fig. 2(a)に、走査形電子顕微鏡により観察した鉄炭化物の形態を示す。また、Fig. 2(b)に、拡大した鉄炭化物の形態を示す。これらの写真では、50~200nm程度の微細なドーナツ状の炭化物が数多く生成している。また、ドーナツ状の炭化物内には、さらに小さい球状の炭化物を含むものも存在する。

Fig. 3はこの炭化物の生成温度範囲を示しているが、1173~1273Kの温度でドーナツ状の炭化物が優先生成することがわかる。

Fig. 4(a), (b)およびFig. 5は、透過電子顕微鏡により観察した炭化物の形態およびその拡大写真を示す。走査形電子顕微鏡により観察した場合と同様50~200nm程度のドーナ

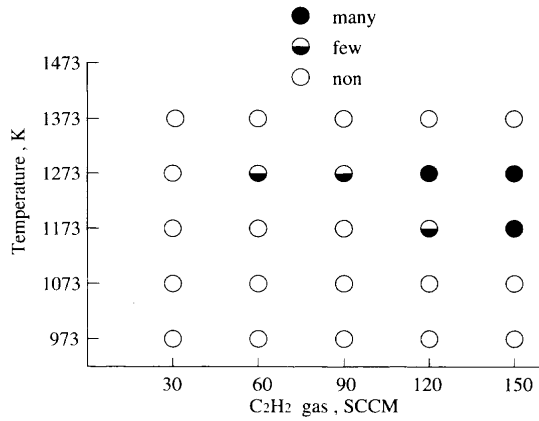


Fig. 3. Diagram of temperature vs concentration of C₂H₂ (30~150SCCM) showing the degree of formation of doughnut-like Fe₃C after isochronous carburizing for 3.6 ks at the temperatures between 973 and 1373K.

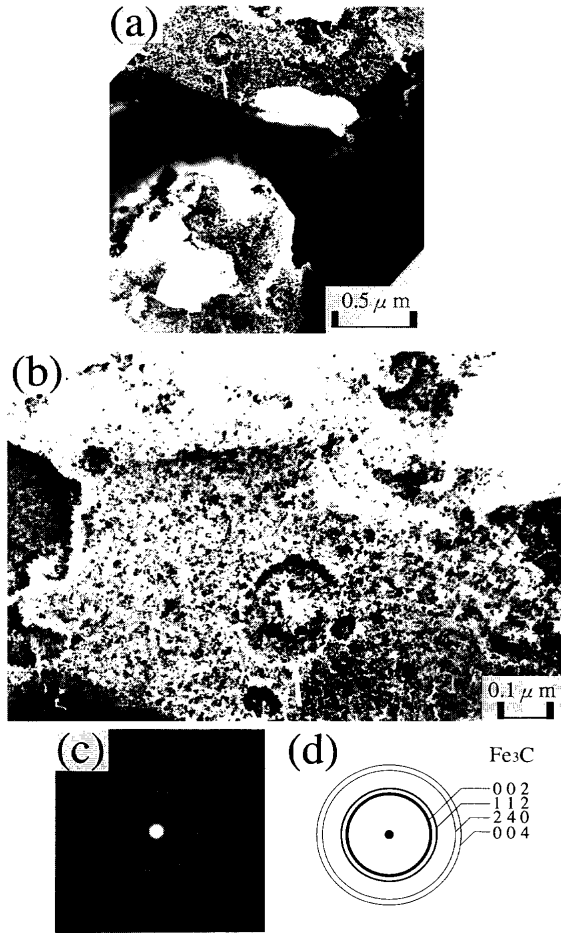


Fig. 4. (a) TEM micrograph of doughnut-like Fe₃C, (b) enlarged TEM micrograph, (c) selected area diffraction pattern, and (d) analysis of diffraction pattern. (White arrows in (a) and (b) show doughnut-like Fe₃C.)

ツ状の鉄炭化物が観察される。また、これらのドーナツ状の炭化物は、2~5 nmの微粒子の集合体である。Fig. 4(c)および(d)には、この炭化物の制限視野回折像および解析結果を示すが、回折像はリング状である。Fig. 3(d)の電子回

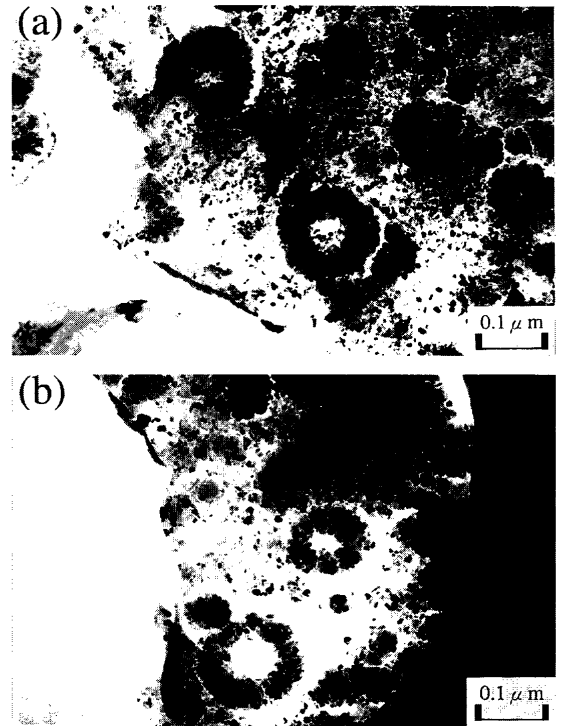


Fig. 5. Enlarged TEM micrographs of doughnut-like Fe₃C.

折パターンの解析結果では、このドーナツ状の鉄炭化物は、 $a=0.509$ nm, $b=0.6743$ nm, $c=0.4526$ nmの斜方構造を有するFe₃Cの鉄炭化物と同定された。本実験のFe₃Cの鉄炭化物は、非常に強い002, 強い112, 弱い240および004回折線を有するのが特徴である。

Table 1には、Fe₃CのJCPDSと本電子回折およびX線回折結果を比較して示すが、本ドーナツ状のFe₃C炭化物は、[002]に極端に集積した微粒子の集合体であることが注目される。

4. 考察

4.1 ドーナツ状のFe₃Cの炭化物の優先析出

従来1073K以上の高温で浸炭したときの鋼表面には、黒鉛しか生成されないことが報告されていた。しかし、本実験においては、ドーナツ状の独特の形態をしたFe₃Cの炭化物が観察され、黒鉛のみしか検出されないと言う結果と全く異なることが注目される。このような相違の理由として、

- ① 研磨処理した理想的な(011)[100]方位を有する珪素鋼単結晶を用いたこと、
 - ② 鋼中のCが0.001 mass%の高純度珪素鋼単結晶を用いたこと、
 - ③ 従来常用されたCOあるいはCH₄ガスに代わって、C₂H₂ガスを用いて浸炭処理したこと、
- によると考えられる。

まず、①の問題に関しては、比較のために珪素鋼多結晶

Table 1. JCPDS of Fe₃C, and lattice constant and intensity of Fe₃C obtained by electron diffraction and X-ray diffraction patterns.

JCPDS			Electron diffraction			X-ray diffraction		
d (Å)	Int.	hkl	d (Å)	Int.	hkl	d (Å)	cps*	hkl
3.3719	4	020						
3.0241	3	111						
2.5452	4	200						
2.3882	43	121						
2.3815	41	210						
2.2631	22	002	2.258	VS **	002	2.261	4342	002
2.2186	22	201						
2.1074	57	211						
2.0678	67	102						
2.0313	56	220						
2.0132	100	031						
1.9770	53	112	1.975	S ***	112	—	—	—
1.8792	5	022						
1.8723	32	131						
1.8534	43	221						
1.7630	19	122						
1.6914	5	202						
1.6852	15	230						
1.6406	8	212						
1.5890	19	301						
1.5789	2	231						
1.5466	5	311						
1.5216	2	132						
1.5118	8	222						
1.5082	6	141						
1.4372	1	321						
1.4143	3	113						
1.4057	6	240	1.401	W ****	240	1.396	838	240
1.3514	4	232						
1.3426	2	241						
1.3293	17	123						
1.2978	2	203						
1.2927	3	051						
1.2593	5	322						
1.2527	3	033						
1.2253	14	401						
1.2162	16	133						
1.2054	2	411						
1.1940	3	242						
1.1918	11	250						
1.1622	20	332						
1.1563	1	341						
1.1524	15	251						
1.1315	6	004	1.132	W ****	004	1.131	622	004
1.1296	12	152						
1.1276	12	303						
1.1238	9	060						
1.1121	2	313						
1.1076	11	430						

*count per second (continuous scanning of repeated 5 times)
 ** VS: Very strong, *** S: Strong, **** W: Weak

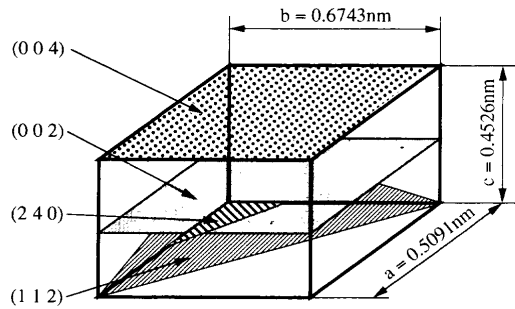


Fig. 6. Schematic diagram of (002), (112), (240) and (004) crystallographic planes of Fe₃C obtained by selected area diffraction pattern.

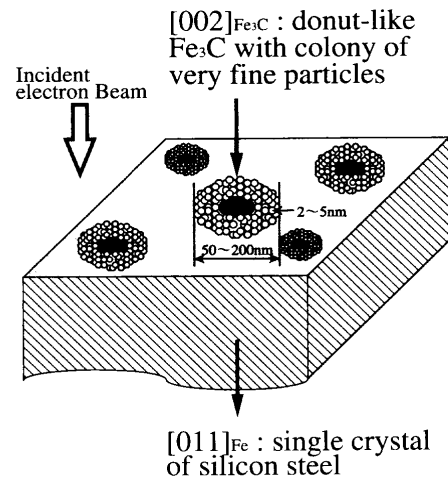


Fig. 7. Schematic diagram of doughnut-like Fe₃C formed on the surface of (011)[100] single crystal of silicon steel. (White arrow of left-top side shows incident electron beam.)

試料を用いた場合には、ドーナツ状の独特の形態をした Fe₃C の炭化物が全く観察されなかった。このことから、方位集積させた単結晶の研磨試料を用いたことが大きな相違ではないかと考えられる。また、Fig. 2(a)の中の所々には、ドーナツ状の形態の崩れた Fe₃C も観察される。この理由は明確に解明された訳ではないが、この炭化物の生成位置における局所の結晶欠陥あるいは結晶方位の僅かのズレのために起こったのではないかと考えられる。

次の②の単結晶中の純度に関しては、桶谷¹⁾らの用いた鋼中の C 量が明らかでないため、本実験と直接比較することは困難である。しかしながら、これとは別に、以前に筆者ら⁴⁾は低炭素冷延鋼板を A₁ 変態点以上で再結晶焼鈍を施した場合、鋼板のコーナー部にしばしば無定形の黒鉛 (スレーティング現象と呼ぶ。) が析出し、A₁ 変態点以下の再結晶焼鈍処理においては、鋼中 C が鋼板表面上に黒鉛の (002) を底面とした結晶形の黒鉛が優先析出することを報告した。このため、実験に使用した単結晶試料の C の純度が表面の炭化物生成に大きな影響を与えられられるが、この問題に関しては今後の研究課題である。

③の C₂H₂ ガスを使用した理由は、イオンプレーティン

グにより TiC のセラミック被膜を作成した場合、反応ガスとして CH₄ ガスを用いて同様の TiC のセラミック被膜を作成した場合よりも、平滑性・密着性に優れた TiC 膜が得られることから使用したものである。

4・2 Fe₃C の炭化物の形態と方位関係

本実験で観察された Fe₃C の炭化物は、微細なドーナツ状の独特の形態で、ドーナツ状の内部は特定の方位、[002] に集積した微粒子の集合体を構成しているのが注目される。また一部ドーナツ状の内部には小さい球状の炭化物となっている場合も観察された。

Fig. 6 は、本実験の Fe₃C 炭化物の電子回折パターン解析による 002, 112, 420 および 004 回折面の模式図を示す。Fe₃C は a=0.509 nm, b=0.6743 nm, c=0.4526 nm の斜方構造で、これら 4 つの回折線中で 002 回折線が特に強いのが特徴である。したがって、この Fe₃C の炭化物と鉄マトリックスとの方位関係は

$$[002]_{\text{Cementite}} // [011]_{\text{Fe}}$$

を満足すると考えられる。

Fig. 7 は、本実験の (011)[100] 方位の単結晶表面に優先析

出したドーナツ状の炭化物の構造および $[002]_{\text{Cementite}}$ と $[011]_{\text{Fe}}$ の関係を模式的に示したものである。この関係は、西田、谷野²⁾およびPitsch-Schrader⁵⁾らに焼戻しによって観察された鋼マトリックス中から析出した Fe_3C との方位関係と一致する。また、本実験の Fe_3C のドーナツ状の形態から、(011)単結晶表面上では、 Fe_3C が(002)を底面として面内回転した状態で析出していることが考えられる。すなわち高温浸炭の単結晶表面は、鉄の(011)と Fe_3C の(002)との結晶面同志の整合のみが優先し、高温のため方向の整合がランダムとなったためドーナツ状の独特の形態で析出したと考えられる。

5. 結論

表面研磨した(011)[100]方位の珪素鋼単結晶を用いて、973~1373Kの高温浸炭したときの単結晶表面の鉄炭化物の形態を走査形電子顕微鏡および透過電子顕微鏡により観察した結果、次のことが明らかとなった。

(1) 1173~1273Kの温度範囲において50~200nmの微細なドーナツ状の独特の形態をした Fe_3C の炭化物が観察された。

(2) 微細な Fe_3C のドーナツ状の炭化物は、2~5nmの微粒子の集合体であった。

(3) Fe_3C の炭化物と鉄マトリックスとの方位関係は

$$[002]_{\text{Cementite}} // [011]_{\text{Fe}}$$

を満足した。

(4) この関係は、西田、谷野²⁾らに焼戻しによって観察された鋼マトリックス中から析出した Fe_3C との方位関係と一致した。

(5) 高温浸炭での単結晶表面は、鉄の(011)と Fe_3C の(002)との結晶面同志の整合のみが優先し、高温のため方向の整合がランダムとなったためドーナツ状の独特の形態で析出したものと考えられる。

文 献

- 1) 桶谷繁雄：電子線回折による金属炭化物の研究，アグネ，東京，(1972)，93.
- 2) T.Nishida and M.Tanino: *J. Jpn. Inst. Met.*, **29** (1965), 728.
- 3) M.Katayama, J.Shimomura, H.Yamashita, T.Kikuchi and Y.Inako: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **33** (1993), 622.
- 4) Y.Inokuti: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **15** (1975), 324.
- 5) W.Pitsch and A.Schrader: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **29** (1958), 485.