

焼戻し炭素鋼に出現するセメンタイトの構造とその方位関係

東京工業大学・工学部

中村 吉男, 長倉 繁磨

1. 緒 論

炭素鋼マルテンサイトを焼戻していくと、変調構造、準安定炭化鉄である χ -炭化鉄析出などを経て、最終的に状態図が示すセメンタイトが析出する。 χ -炭化鉄が析出している状態からセメンタイトが析出している状態への遷移過程で析出する炭化鉄は理想的なセメンタイトではなく、 θ - Fe_3C , χ - Fe_5C_2 などがマイクロシントクティック結晶成長している θ' -粒子であることはすでに報告した。⁽¹⁾ 本稿では電顕“その場”観察法を用いて θ' -粒子の構造ならびに形態などのような経過を経て理想的なセメンタイト粒子(θ -粒子)へ変化していくかについて、及び θ' -粒子とフェライトの方位関係が焼戻し温度ともどのように変わっていくかを述べる。

高炭素鋼ではマルテンサイト変態しながら、 θ 領域が残留オーステナイトとして存在し、加熱に伴いセメンタイトとフェライトに分解する。この過程も電顕“その場”観察し、その炭化鉄生成過程と焼戻しマルテンサイト中で起こる構造変化との違いを明確にすることができた。このことについても記述する。

2. 試 料

1.5 mass%の炭素鋼を1320 Kから293 Kまたは320 Kの水中に焼入したものを用いた。マルテンサイトの焼戻しでは550 K 48 hrの予備時効処理を行い θ' -粒子が析出している状態を得、その後電解研磨を行って観察試料とした。残留オーステナイトの分解の場合は、焼入の後そのまま電解研磨して観察試料とした。観察は200 kV電子顕微鏡とZ軸傾斜可能な加載ホルダーを用いて行った。試料室の真空度は試料温度870 Kにおいても 1×10^{-6} Torrより良好で、著しい試料汚染や脱炭などは認められなかった。

3. 実験結果

1) θ' -粒子から θ -粒子への遷移

○構造及び形態の変化

θ - Fe_3C , χ - Fe_5C_2 などがマイクロシントクティック結晶成長した θ' -粒子が、焼戻し温度上昇に伴い θ -粒子に変化する様子を暗視野像を用いて連続的に観察した例を図1のAからFに示す。550 K(予備時効温度と同じ)においては1つの析出粒子内に細かい縞が観察され、 θ' -粒子であることがわかる。Bの650 Kになると θ' -粒子は細かい縞の方向に成長し、 θ' -粒子の合体が観察される。BとCにおいては細かい縞のある領域の外側にほとんど縞のない領域が観察されるようになった。この部分は θ' -粒子ではなく、ほとんど θ - Fe_3C のみで形成されているので θ 領域と呼ぶ。BとCを比較すると、Cでは θ' 領域は成長せず、成長しつづける領域は θ 粒子の側面に生成した θ 領域であ

ることがわかる。740 K の D になると析出炭化鉄の様子は大きく変化した。従来からある θ' -粒子の領域は次第に溶解して小さくなり、縞のあるところはごく小さな領域のみとなった。一方 θ' -粒子から派生した θ 領域の形態は、 θ' -粒子の板状とは異なり、虫目を帯びたものとなっている。しかし θ 領域の内部にもいくつかの構造欠陥が存在しているのがわかる。E の 790 K では θ' 粒子は完全に消滅し、 θ -粒子として識別されるようになった。この粒子をさらに加熱していくと、F のように小さくなり、最終的に溶解消滅した。

こゝで一連の構造変化の間に θ' 粒子にあった“縞”は解消されていなければかりか θ -粒子中に見られるわずかの構造欠陥も同じ場所で観察されることからわかる。すなわち θ' -粒子から θ -粒子への構造変化は、粒子内で原子の組み換えを行って θ -粒子に変化するのではなく、650 K 付近から θ' -粒子表面を核発生位置として θ -粒子が生成・成長し、その間に θ' -粒子が溶解・消滅することによって成し遂げられる。なお θ -粒子になってからの粒子の溶解・消滅は粒径の大小に伴う界面エネルギーの解放の過程であり、いわゆるオストワルド成長であると考えられる。

○ θ' -粒子及び θ -粒子の田相フェライトとの方位関係

図2には図1に示した析出炭化鉄粒子について、550 K と 740 K で撮影した電子回折図形を示す。550 K では、粒子内に縞に垂直方向にストリークが観察され、 θ' -粒子はいくつかの積層周期を持つ構造で構成されていることがわかる。また回折斑点には、フェライトと θ' -粒子によるものとの重なりが見られ、両者には高い整合性が存在する。

これに対し 740 K で得た電子回折図形では、セメンタイトの回折斑点は明瞭な斑点であり、しかも田相フェライトの回折斑点はあまり見られない。注意深く観察すると、

(111) α // (010) θ の方位関係は満たされているが、 θ' -粒子とフェライトとの間に認められた (112) α // (001) θ の方位関係は失われていることがわかる。550 K における θ' 粒子中のセメンタイトとフェライトの方位関係は Bagaryatskiy の関係であるが、740 K に見られる θ -粒子とフェライトの方位関係は、以前焼成した炭素鋼中で見いだしていた Isajchev の関係であった。両者は共に (111) α // (010) θ の関係を持つが、面に垂直な軸のまわりに 4° 回転した方位関係に异なっている。

○ θ' 粒子中のセメンタイトの格子定数異常

θ' -粒子中のセメンタイトについてその電子回折図形から軸比 $\%$ を求めると、理想的なセメンタイトの $\% = 1.325$ と比べ大至小 1.348 の値を示した。この測定例を表1に示す。他の θ' 粒子のときも $\%$ は 1.34 ~ 1.36 の値であった。表1に示すように $d_{200\alpha}$ とセメンタイトの b 軸の増分が同じであることから、 $\%$ の増分の原因はほぼ C パラメーターの増分に対応すると考えられるので、 θ' 粒子中のセメンタイトの C 軸の長さは理想的なセメンタイトに比べ約 2% ほど大きな格子定数を示すと結論される。なおよく焼成したセメンタイトについて $\%$ を測定すると 1.32 とほぼ理想的な値を示すことが確認されている。

2) 残留オーステナイト分解の際の炭化鉄構造とその方位関係

残留オーステナイトの分解はベイナイト変態として取り扱われている。この反応が

マルテンサイト変態とともに引き続く急速な焼戻しとして解釈されるならば、470 K以下の温度では γ -炭化鉄が析出することが予想される。一方、 γ -炭化鉄が存在しうる温度であるにもかかわらず θ （あるいは θ' ）粒子が最初から析出するのであれば、残留オーステナイトの分解を $\gamma \rightarrow \alpha + \theta$ (θ, θ') の構造変化として考えなくてはならない。この点を明確にするため、焼戻しマルテンサイト中では γ -炭化鉄が存在している状態で、残留オーステナイトの分解を電顕“その場”観察した。460 Kの試料温度では、残留オーステナイトはもとの γ - α 界面から一様に分解し、つづいてその一部がくさび形となってオーステナイト中を進行した。その一例を図3に示す。これはセメンタイトの反射による暗視野像であり、くさび形の“影”が分解領域、そのまわりが残留オーステナイトの領域である。分解には優先成長方向があり、それは $[10\bar{1}]_s // [010]_o // [1\bar{1}]_\alpha$ であった。先端付近の電子回折図形とそのkey diagramを図4(a)(b)に、分解の過程の領域の電子回折図形を(c)に示す。これには γ -炭化鉄の回折斑点は認められない。これは、焼戻しマルテンサイト中に γ -炭化鉄が存在していても、残留オーステナイトが分解する際は γ -炭化鉄は生成されないことを示す。図4(a)などから得られたオーステナイト、フェライト、セメンタイトの方位関係は

$$(131)_s // (001)_o // (\bar{2}\bar{1}1)_\alpha // (121)_{\alpha'} \quad (1-1)$$

$$(\bar{1}01)_s // (010)_o // (1\bar{1}1)_\alpha // (1\bar{1}1)_{\alpha'} \quad (1-2)$$

$$(\bar{3}2\bar{3})_s // (100)_o // (011)_\alpha // (\bar{1}01)_{\alpha'} \quad (1-3)$$

であった。これらの関係は、オーステナイトとフェライトの方位関係が明確ではないが、ステレオ投影図より、オーステナイトとフェライトの方位関係は $k-s$ の関係にほかならないことが判明した。一方フェライトとセメンタイトの方位関係はBagaryatskiyの関係である。前述の方位関係は(1-1)を満足し、かつ $k-s$ とBagaryatskiyの関係から導かれる方位関係のうちで最も整合性の高いものであった。

分解先端近傍のセメンタイトの回折斑点は比較的わく、ストリークが見当たらないが、内部(c)ではストリークを伴っており、 θ' -粒子の特徴を示している。以上の結果から残留オーステナイトの分解は次のような構造変化であると理解できる。 γ - α 界面にセメンタイトが族発生する。セメンタイトの生成に伴い炭素濃度の低下した領域は連場運動的に $\gamma \rightarrow \alpha$ に変態する。 γ - α 界面エでは欠陥の少ないセメンタイトが形成されるが、 α が成長し一度 α 粒内にセメンタイト粒子がとり込まれると焼戻しマルテンサイトと同様 θ' -領域が成長し、 θ' -粒子として観察される。

4. 考察

θ' -粒子から θ -粒子への遷移は結晶内の原子の組み換えで行なわれる。個々の原子の動きは少なくとも、 γ -炭化鉄1層を解消するにはすべての原子を動かさなくてはならないからだ。 θ' -粒子中のセメンタイトは理想的なセメンタイトよりも2%ほどC軸が長く、フェライトと格子不一致を起すに似た構造となっている。(理想セメンタイトのC軸はフェライトより4%短い) したがって鉄原子の長距離拡散がまだ十分に行なわれない470 K付近では、格子不一致を起すような理想セメンタイトよりは界面エネルギー

の点で有利な整合性の高い θ' -粒子を形成する方が有利である。 θ' 中のセメンタイトは基本的に θ -Fe₃Cと同じ構造を持つが、母相との整合性、ならびに方位関係の違いにより θ 粒子は γ 炭化鉄などと同じ1つの析出形態であると考えられる。として Bagaryatskiy の関係は θ' とフェライト、Isaychev の関係は θ -Fe₃Cとフェライトの方位関係であると結論できる。残留オーステナイト分解の際、 θ - α 界面エントは構造的に有利な θ 粒子が形成する。しかし θ - α 界面がステップ的に進行すると一部の粒子はフェライト粒内に残り残される。ここではもはや焼戻しマルテンサイトと同様、界面エネルギーに関して有利な θ 領域が成長し、結果的に θ' -粒子となる。以上の実験結果ならびに考察により焼戻しマルテンサイトに析出するセメンタイトの構造上の特徴をまとめることができた。

Ref. (1) S. Nagakura, T. Suzuki and M. Kusunoki : Trans JIM, 22(1981) 699

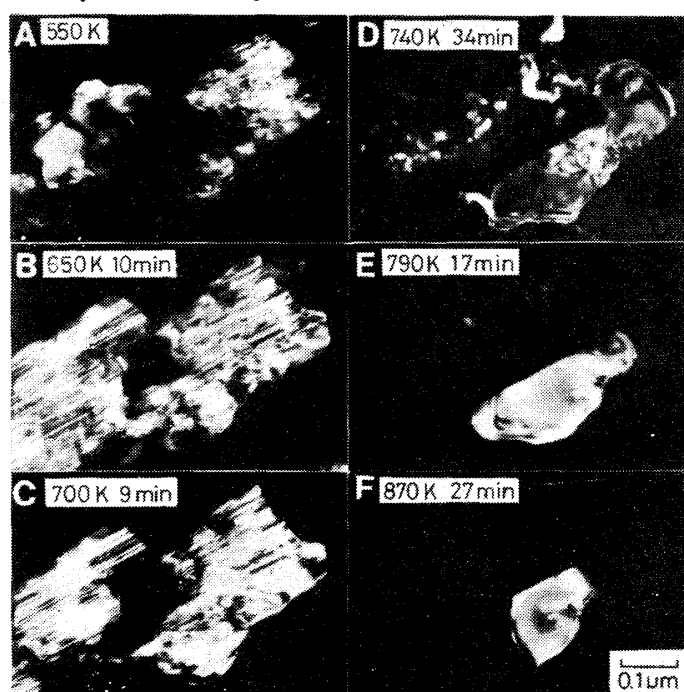


図1. 電顕“その場”観察による $\theta' \rightarrow \theta$ 粒子への構造変化セメンタイトによる暗視野像



図3. 電顕“その場”観察による残留オーステナイトの分解の観察。セメンタイトによる暗視野像。

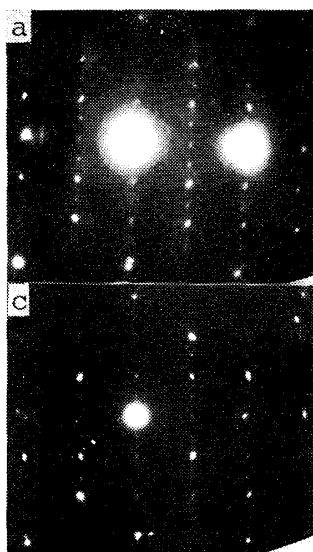


図4. 図3の先端付近(a) BCC炭化鉄内部(c)の電子回折図形とそのkey diagram (b)

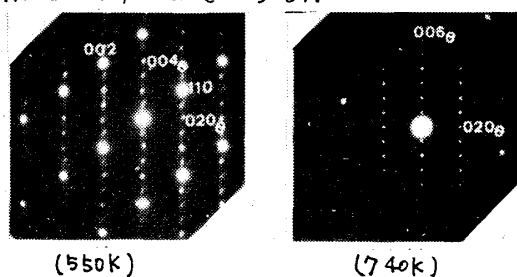


図2. 図1に対応する領域からの電子回折図形

表1. Lattice parameters of θ -Fe₃C and γ -Fe₃C₂ in a θ' -particle precipitated in a specimen tempered at 470 K for 50 hr.

Reference : α -iron , $d_{211\alpha} = \frac{2.8664}{\sqrt{6}} = 1.1702 \text{ \AA}$

X-Fe₃C₂ : ideal value : $d_{200} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta = 5.728 \text{ \AA}$
measured value : 5.81 \AA
difference : + 1.4 %

θ -Fe₃C : measured value ideal value difference

a	—	4.5248	—
b	5.16	5.0896	1.4 %
c	6.98	6.7443	3.5 %
a/b	1.35	1.325	2.0 %
$\frac{d_{001\theta}}{d_{200\gamma}}$	1.20	1.177	2.0 %