

論 文

UDC 669.14-122.2 : 669.111.31 : 620.186.1 : 620.187

ひずみを受けたセメンタイトの電子回折*

井 上 明 久**・小 倉 次 夫***

増 本 健***・今井勇之進****

Electron Diffraction on Strained Cementite in Steels

Akihisa INGUE, Tsugio OGURA,

Tsuyoshi MASUMOTO, and Yunoshin IMAI

Synopsis:

In order to investigate the mutual relation between strained cementite and χ -carbide, observations by transmission electron microscopy were made on internal defect structures and crystallographic natures of cementite in cold-rolled high carbon steels containing 0.86% and 1.25% carbon. Thermomagnetic and X-ray diffraction measurements were also made for comparison's sake. The main results obtained are summarized as follows;

1) The strained cementite in cold-rolled high carbon steels contains dislocation and the other defect structures of various types. The cementite which was suffered an extremely heavy straining has also fine strain markings and moiré fringes of nearly 100 Å in spacing.

2) The electron diffraction pattern of strained cementite generally distorts as compared with that of cementite free from strain. The distorted electron diffraction pattern is, however, never agreeable with that of monoclinic χ -carbide, showing that the strained cementite is not identified with χ -carbide.

3) Internal defect structures, the distortion of electron diffraction pattern, and the tangential spread of diffraction spot disappear by the annealing for 5 hr at 700°C.

4) Raise in the curie point of cementite with the degree of cold-rolling is detected by the present thermomagnetic measurements. The result of X-ray diffraction of cementites in the cold-rolled steels shows peak shift, lowering of peak height, and broadening of diffraction line. Any peak from χ -carbide is not detected. These results are consistent with the above electron microscopic observations.

5) The strained cementite showing the distorted electron diffraction pattern is also observed in the tempered high carbon steels.

From these experimental results, it is suggested that the strained cementite suffering some constraints from ferrite matrix in tempered steels is not regarded as χ -carbide.

1. 緒 言

炭素鋼の焼戻し過程に χ -炭化物が存在するか否かについては、多くの研究者により古くから議論されており、最近、メスバウアー効果の測定¹⁾²⁾や電子顕微鏡観察^{3)~5)}によつてその存在が強く示唆された。しかし、焼戻し初期のセメンタイトは、母相から強い整合ひずみを受けると考えられ、このため見掛け上 χ -炭化物のよう

に観察されるとする考えがある⁶⁾。すなわち、WILSON⁷⁾⁸⁾は、圧延した鋼中セメンタイトのキューリー点は圧延度とともに上昇し、約 90% の圧延度で χ -炭化物のキューリー点とほぼ等しい約 250°C になると報告した。この実験結果は χ -炭化物の存在を否定する有力証拠として引用されて来た。また、西山⁹⁾によれば、セメンタイトの (001)₀ 面に積層欠陥を導入すると局部的に χ 炭化物と同一結晶構造が得られる。したがつて、焼戻し初

* 昭和 47 年 4 月本会議演大会にて発表 昭和 49 年 4 月 16 日受付 (Received April 16, 1974)

** 東北大学大学院 (Tohoku University)

*** 東北大学金属材料研究所 工博 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University 980)

**** 東北大学 工博 (Tohoku University, 1-1, 2chome Katahira Sendai 980)

Table 1. Chemical composition of specimens (wt %).

Specimen	C	Si	Mn	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	0.86	0.015	<0.001	0.005	0.010	—	0.004	0.004	Bal.
No 3	1.25	0.024	0.001	0.001	0.003	0.098	0.004	0.004	Bal.

期のセメンタイトには母相からの拘束により多くの欠陥が導入されており、このような初期セメンタイトが χ 炭化物と類似の結晶構造を持ち、類似の性質を示している可能性も考えられる。一方、DEYCH および APAYEV¹⁰⁾の磁気分析結果によれば、冷間加工した炭素鋼中には χ 炭化物と同じ組成およびキューリー点を示す炭化物が存在するが、これは欠陥を含んだセメンタイトとは異なつた相であるとされている。

以上の様に、炭素鋼の焼戻し過程に観察される χ 炭化物がセメンタイトと異なる別個の相であるか否かについては、なお確定的な結論に達していない。この点を究明するためには、ひずみを受けたセメンタイトについてさらに詳細な観察、測定を行ない、これと χ 炭化物との関係について検討を加える必要がある。本研究は、この目的のために行なつたもので、圧延ひずみを受けた炭素鋼中セメンタイトの性質を主として電子顕微鏡によつて観察しようとするものである。

2. 試料および実験方法

用いた試料は電解鉄と白鉄とをアルゴン雰囲気中で高周波溶解した3種類の炭素鋼である。これらの試料の化学分析結果を Table 1 に示す。各試料は、熱間圧延および冷間圧延によつて2 mm 厚および0.42 mm 厚の板とした後、アルゴン雰囲気中で1000°C、30 min オーステナイト処理後炉冷したもので、その組織は初析セメンタイトと層状パーライトから成る。その後圧下率92% 75%および45%の冷間圧延により厚さ0.12 mm, 0.16 mmおよび0.23 mmの薄板とし、これを電子顕微鏡観察用の試料とした。これらの試料をまず100cc 過酸化水素水+5cc 弗化水素酸の混液中で化学研磨し、さらに200 cc 磷酸+100 g 三酸化クロムの溶液中で電解研磨(Bollmann 法)を行なつて薄膜とした。使用した電子顕微鏡は日立Hu-11型であり、加速電圧は100 kVであつた。

電子顕微鏡観察結果と比較検討するために、炭素鋼中セメンタイトのひずみ状態をX線的に調べた。すなわち1.25%C 鋼の炉冷材、45% および92% 圧延材におけるセメンタイトの(112)₀, (021)₀, (113)₀ および(122)₀ 回折線強度をポイント・カウンティング法によつて測定した。X線源としてCo ターゲットおよびFe フィルタ

ーを用い、電圧、電流およびカウント時間をそれぞれ25 kV, 8mA および60 sec とした。

さらにひずみを受けたセメンタイトのキューリー点を高感度磁気天秤を用いて測定した。このため炉冷した1.25%C 鋼を45%, 75% および92% 冷間圧延して、この圧延板から無歪的に約1 mg の小片を得て試料とした。測定の際の磁場強度は飽和磁場3300 Oe 以上であつた。

3. 実験結果および考察

3.1 電子顕微鏡観察

1000°C から炉冷した0.86%C 鋼中セメンタイトの透過電顕組織を Photo. 1 に示す。焼鈍状態鋼中のセメンタイトには、写真のように亜粒界が見られることがある¹¹⁾が、粒内転位などの格子欠陥はほとんど見られず、また電子回折図形(B)におけるセメンタイトからの回折斑点の配列はセメンタイトの[001]₀ 帯図形とほぼ完全に一致している。炉冷材を75% 圧延した0.86%C 鋼中セメンタイトの変形組織の代表例を Photo. 2 および Photo. 3 に示す。Photo. 2 から明らかなように、セメンタイト内には圧延によつて多数の転位が導入され、セメンタイトが転位の迂りにより塑性変形することがわかる¹²⁾。一方、Photo. 3 ではセメンタイト内に明りような転位線のコントラストなどは見られないが、微細な等傾角干渉縞あるいはモアレ縞* が複雑に見られることから、セメンタイトが著しく変形していると推察される。事実 Photo. 3 (B) におけるセメンタイトの回折斑点は接線方向に著しく広がり、かつ各回折斑点は明らかに数個の微小斑点に分裂している。これは、セメンタイト粒が著しい変形を受け、その内部にサブグレインが形成されていることを示している。

さて、Photo. 3 (B) のような強く変形されたセメンタイトの電子回折図形を詳細に調べると、正常なセメンタイト(ひずみを受けていないセメンタイト)から得たものに比べて、回折図形全体がかなりゆがんでいること

* 電子回折図形上にフェライトの回折斑点が見られない。したがってこのモアレ縞はフェライトとセメンタイトからの回折線の干渉によるものでない。強いひずみを受けたセメンタイト内には多数のセルが形成されていることが多く¹⁴⁾、これらのセルからの回折線の干渉によつてモアレ縞が生じたものと推察される。

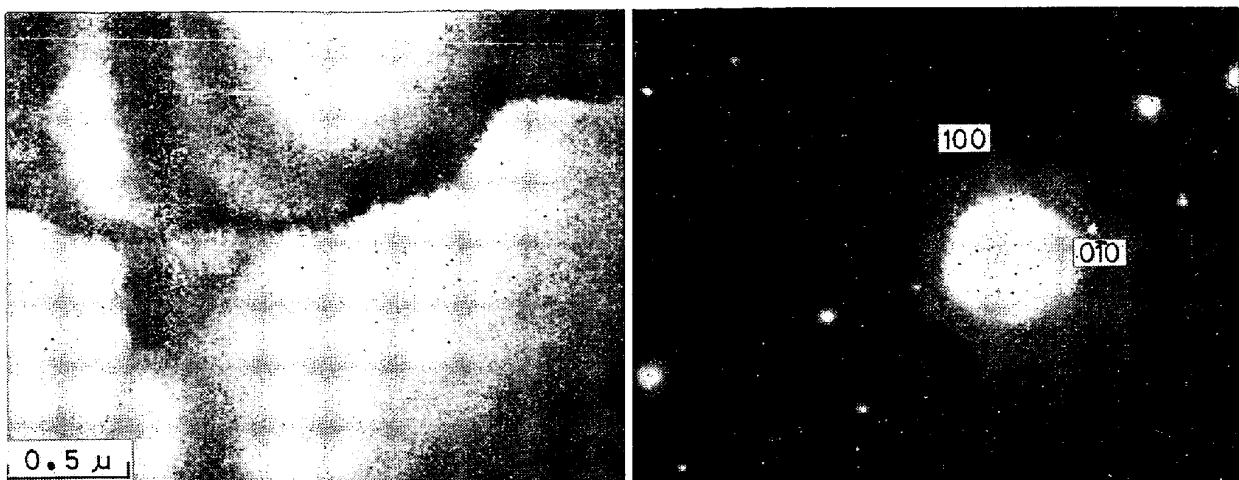


Photo. 1. Transmission electron micrograph of massive cementite in furnace cooled 0.86%C steel. (A) : Bright field image, (B) : Selected area electron diffraction pattern.

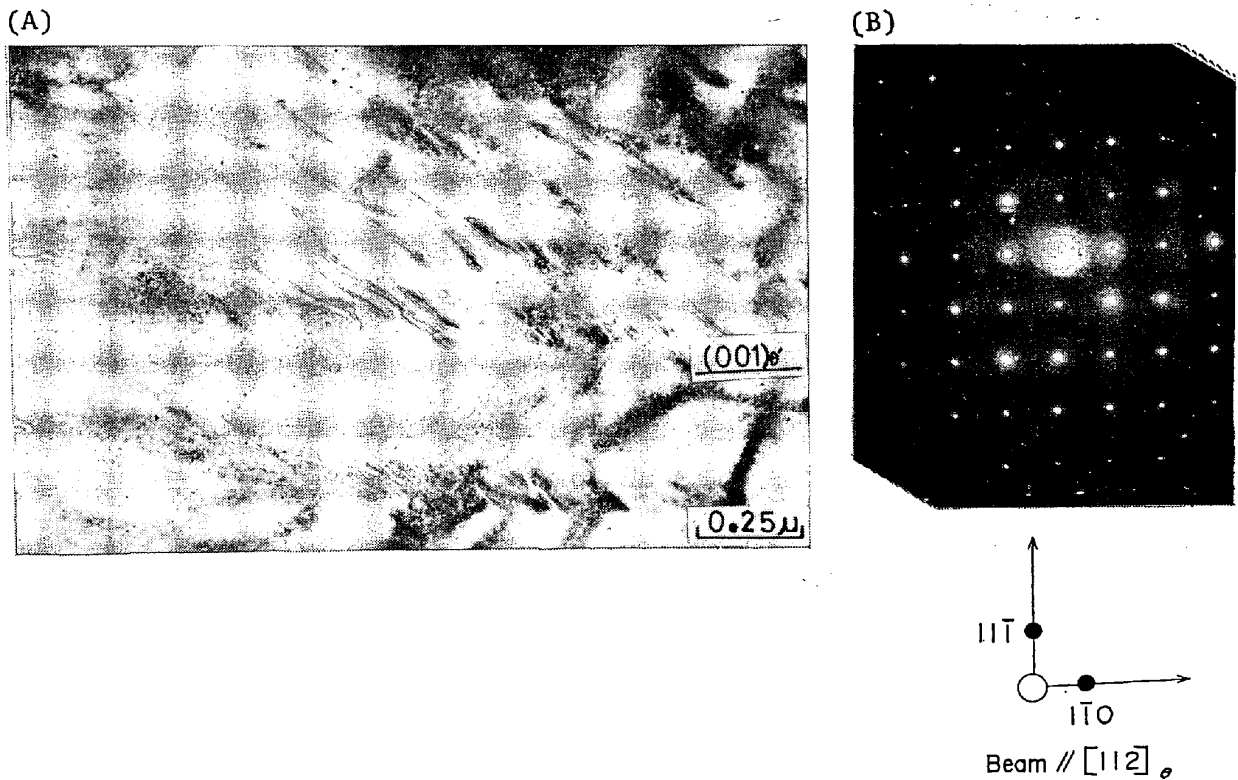
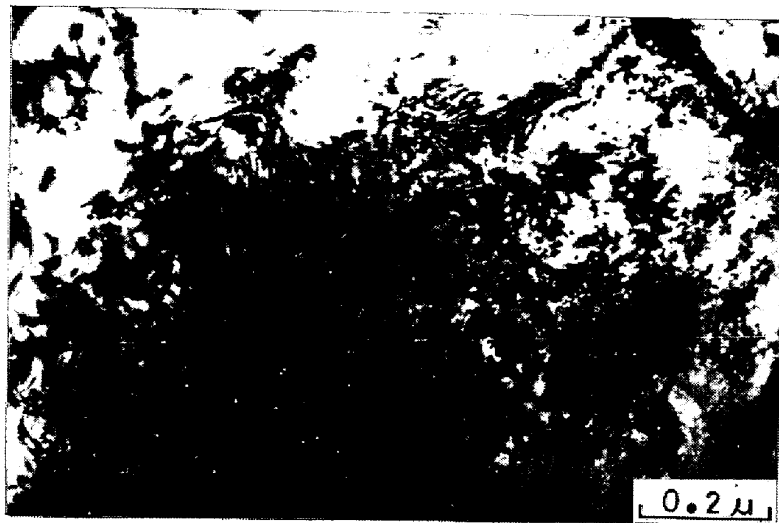


Photo. 2. Dislocation arrangement in cementite in 0.86%C steel cold-rolled to 75% reduction after furnace cooling. (A) : Bright field image, (B) : Selected area electron diffraction pattern.

がわかった。たとえば、Photo. 3 (B) はセメンタイトの $[01\bar{1}]_c$ 帯図形とほぼ一致する。しかし、 (100) および (011) 面に対応する2つの回折斑点に注目すると、これらの中心からの距離は正常なセメンタイトのそれとほぼ一致するが、これらが中心に対してなす角度は約 94° であり、正常なセメンタイトにおけるその角度 (90°) と比較して約 4° 異なっている。角度のみを考えるとむし

ろ $[\bar{1}10]_x$ 帯図形¹⁵⁾に近いが、各回折斑点と中心との距離関係から見ると $[\bar{1}10]_x$ 帯図形の場合と全く異なっており、したがって χ 炭化物としても説明できない。以上のように、電子回折図形が正常なセメンタイトのそれと比較してゆがむ現象は、 $[100]_c$, $[010]_c$, $[001]_c$, $[110]_c$, $[101]_c$ および $[2\bar{1}0]$ などの各晶帯の電子回折においても観察された。ゆがみの程度は本観察の範囲内で $2^\circ \sim 5^\circ$

(A)



(B)

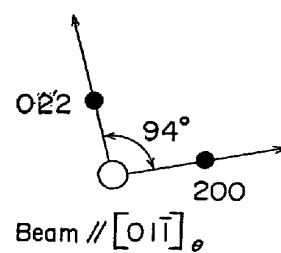
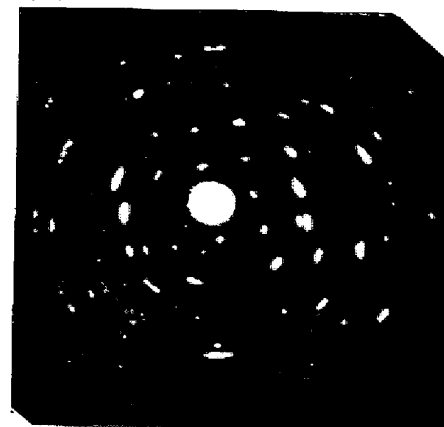


Photo. 3. Moiré fringes and fine extinction contours indicating the heavy deformation of cementite in 0.86%C steel cold-rolled to 75% reduction after furnace cooling. (A) : Bright field image, (B) : Selected area electron diffraction pattern.

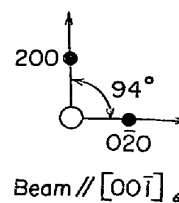
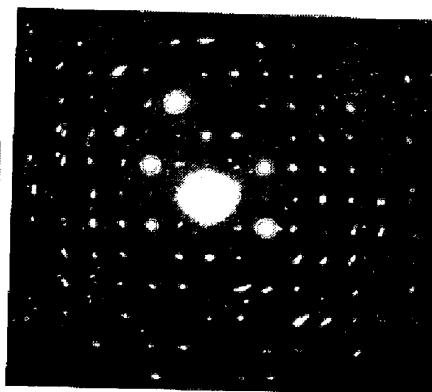
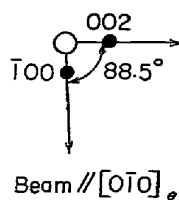
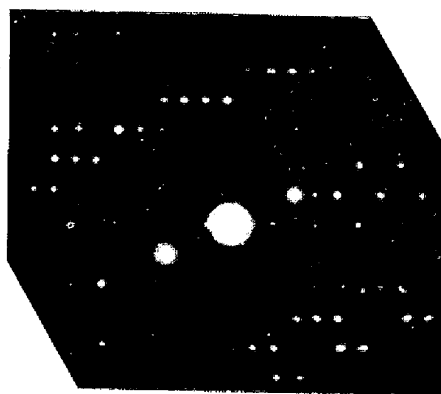
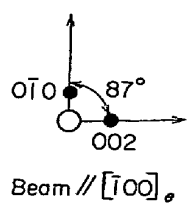
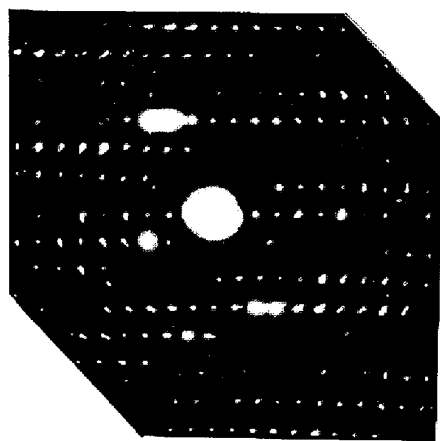


Photo. 4. Electron diffraction patterns of cementites in 0.86%C steel cold-rolled to 75% reduction after furnace cooling. (A) : $[\bar{1}00]_c$ beam direction, (B) : $[0\bar{1}0]_c$ beam direction, (C) : $[00\bar{1}]_c$ beam direction.

であつた。また、このゆがみの結果、 χ 炭化物と同定できるような回折像は、本観察においては一例も見出されなかつた。

Photo. 4 (A), (B) および (C) は、75% 圧延した 0.86 %C 鋼中のセメンタイトから得た電子回折図形であり、それぞれ $[\bar{1}00]_0$, $[0\bar{1}0]_0$ および $[00\bar{1}]_0$ が晶帯軸である。これらの回折図形中、 $(100)_0$, $(010)_0$ および $(001)_0$ 面に対応する回折斑点と中心との距離はそれぞれセメンタイトの $[100]_0$, $[010]_0$ および $[001]_0$ 帯図形と一致する。一方 $[0\bar{1}0]_0$ と $[001]_0$, $[\bar{1}00]_0$ と $[001]_0$ および $[100]_0$ と $[0\bar{1}0]_0$ とのなす角度は、いずれも斜方晶から期待される値、 90° になつていない。また、それらの回折図形は、 χ 炭化物のいずれの晶帯図形とも一致しなかつた。幾つかの同様な電子回折図形から得たこれらの方位間の角度はそれぞれ平均約 87° 、約 $88^\circ 30'$ および約 94° であつた。

ところで、一般に入射電子線方向と電子回折図形から求めた晶帯軸とがずれている場合や、レンズの収差などによつても電子回折図形にゆがみが生じる。したがつて上述した回折図形のゆがみが真に意味あるものか否かを知るためには、これらの点について検討する必要がある。簡単な幾何学的な考察によれば、斜方晶セメンタイトの $[001]_0$ 方位が電子線方向に対して 10° 傾いている場合、 $[001]_0$ 帯回折図形上における $[100]_0$ と $[010]_0$ との角度のゆがみはたかだか $1^\circ 45'$ 程度である。Photo. 4 (c) および Photo. 5 は、いずれも同一セメンタイトの $[001]_0$ 帯回折図形であるが、回折斑点の配列状況からして、前者においては入射電子線方向と $[001]_0$ 晶帯軸方位とがほぼ完全に一致している。後者は Photo. 4 (c) の状態からセメンタイトを数度傾斜させて得た電子回折図形である。Photo. 4 (c) から明らかのように、 $[100]_0$ と $[0\bar{1}0]_0$ との間の角度は約 4° ゆがんでおり、またこのゆがみの量は Photo. 5 においてもあまり変つていない。このことから、入射電子線方向と晶帯軸とのずれが回折図形に著しいゆがみを生じさせないことがわかる。レンズ系の収差による回折図形のゆがみは回折角を α とすると α^3 に比例する。HIRSCH¹⁷⁾ によれば、アルミニウムの 111 反射に対しては約 $2.5 \times 10^{-2}\%$ 程度の微量のゆがみが予想される。(111)_{Al} に対する α は約 $54'$ であるが、たとえば、 $(100)_0$ に対する α は約 $30'$ である。したがつて、本実験で測定した回折図形のゆがみはレンズ系の収差によつても説明不可能である。レンズ系の汚れによる回折図形のゆがみ¹⁷⁾を量的に推測することは困難である。しかし、本実験においては同様な作動状態の下で電子顕微鏡観察を行なつても、明らか

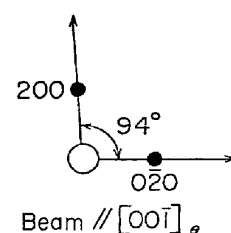


Photo. 5. The electron diffraction pattern same as Photo. 4 (C) tilted by several degrees.

な回折図形のゆがみは、強いひずみを受けたセメンタイトにのみ見出されている。したがつて、本実験で観察した回折図形のゆがみは、レンズ系の汚れによつて生じた現象ともみなし難い。ところで、軸間角が変化すれば、厳密には格子面間隔も変化する筈である。しかし、斜方晶セメンタイトが上述のような軸間角をもつものに歪んだ場合でも、その格子面間隔 d_{100} , d_{010} および d_{001} における正常な斜方晶セメンタイトとの差異はそれぞれ 0.3 %, 0.4% および 0.2% 程度にすぎず、この程度の差異は電子回折図形上で区別することはできない。

以上述べてきたように、電子回折図形は種々の外的な原因によつてゆがみがみられるので、これの解析には慎重な検討が必要であるが、本実験で観察された最大 5° 程度のゆがみは、考えられうる主要な外的原因（電子ビーム方向と晶帯軸との傾き、レンズ系の収差や汚れ）によつては説明困難であることが一応示される。したがつて、本実験で観察された回折図形のゆがみは、観察条件に起因した単なる見掛け上のものとは考え難く、セメンタイトに導入されたひずみに起因するものと考えらるべきであろう。

つぎに、ひずんだセメンタイトの熱的な安定性を調べるために、圧延した炭素鋼に焼なまし処理を施し、その中のセメンタイトを電子顕微鏡で観察した。Photo. 6 は 0.86 %C 鋼を 75% 圧延後、 600°C で 4 hr 焼なまし

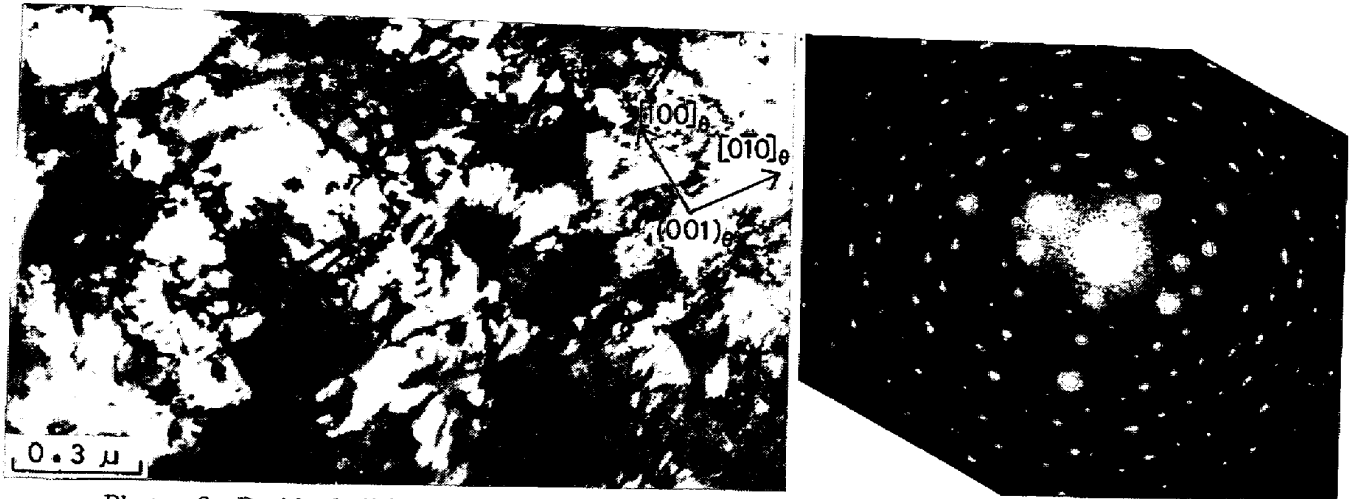


Photo. 6. Residual dislocations and other strain markings of cementite in 0.86%C steel annealed for 4hr at 600°C after 75% cold-rolling.



Photo. 7. Transmission electron micrograph of cementite in 1.25%C steel annealed for 5hr at 700°C after 92% cold-rolling showing the perfect annihilation of defect structures.

時のセメンタイト組織の一例を示す。明視野像(A)にはモアレおよびひずみ模様が見られ、セメンタイトの変形組織にはまだ明らかな回復効果が見られない。また、電子回折図形(B)から明らかなように $[100]_c$ と $[010]_c$ とのなす角度は約 94° となっており、斜方晶セメンタイトにおけるその角度 (90°) に比べて約 4° 程度異なっている。さらに、一部の回折斑点には接線方向のひろがりが見られる。このように、ひずんだセメンタイトは 600°C 、5hr の焼なまし処理によつては、まだ完全に正常な斜方晶セメンタイトに戻っていない。つぎに 700°C 、5hr 焼なまし時のセメンタイト組織の一例をPhoto. 7に示す。写真に見られるように、多くのセメンタイト中の内部欠陥はほぼ消滅を完了し、また、電子回折図形に結晶の完全性が高まっていることを示す菊池線が観察される。なお、回折斑点の配列は斜方晶セメンタイトの

$[101]_c$ 帯図形と一致している。このように、 700°C 、5hr 程度の焼なましによつて多くのセメンタイトの欠陥組織はほぼ完全に消滅し、これと共に電子回折図形も斜方晶セメンタイトのそれに戻る。

3.2 磁気分析

すでに述べたように炭素鋼中セメンタイトのキュリー点はセメンタイトがひずみを受けることによつて上昇し、 χ 炭化物のそれに近づくことが知られている⁷⁾⁸⁾¹⁸⁾。Fig. 1 は、冷間圧延した1.25%C鋼中セメンタイトのキュリー点の圧延率による変化を調べたものである。炉冷状態でのセメンタイトのキュリー点は 205°C であるが、45%の冷間圧延によつて 238°C に上昇し、さらに73%圧延によつて 252°C に上昇している。このようにセメンタイトのキュリー点は圧延率が増すにつれて高温側に移行し、73%圧延では χ 炭化物のキュー

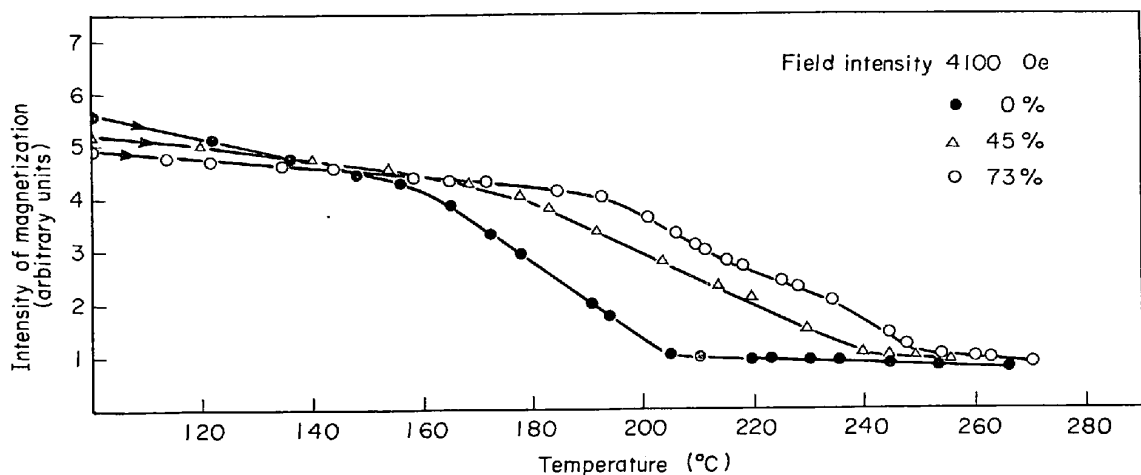


Fig. 1. Thermomagnetic curves showing the change in curie point of cementite with cold-rolling.

リー点¹⁹⁾とほぼ等しくなる。この結果は、焼戻し炭素鋼中セメンタイトの変形に関する WILSON の実験結果⁷⁾⁸⁾ および今井らの結果²⁰⁾²¹⁾と傾向においてよく一致している。しかし、以上のような磁気分析結果は、73%圧延した鋼中セメンタイトが完全に γ 炭化物に変化していることを必ずしも意味するものではない。もしセメンタイトの他に γ 炭化物が出来ていれば**、磁化曲線に2段210°Cおよび250°Cの変化があつてもよい筈である。しかしそのような変化は本実験および WILSON の実験⁷⁾⁸⁾においても見出されていない。したがって、圧延ひずみを受けたセメンタイトのキュリー点が圧延率とともに上昇し、73%の圧延によつてたまたま γ 炭化物のそれと一致したとも解釈される。前述の電子顕微鏡的な観察結果と考え合せると、圧延率とともにキュリー点が増加する原因は γ 炭化物の形成によるものではないと推察される。

上述のように冷間加工によつて炭素鋼中のセメンタイトのキュリー点は上昇するがその後の焼鈍によるキュリー点の変化を Fig. 2 に示す。図は炉冷した1.25%C鋼を92%圧延後300~700°Cの各温度で5hr焼なました際のセメンタイトのキュリー点の変化を調べたものである。セメンタイトのキュリー点は、焼鈍温度が上昇するにつれて急速に低下し、500°C以上ではその降下の割合は低くなつていく。しかし、700°C焼鈍の場合(225°C)でもその正常値約210°C⁴⁾²²⁾²³⁾よりは高い***。

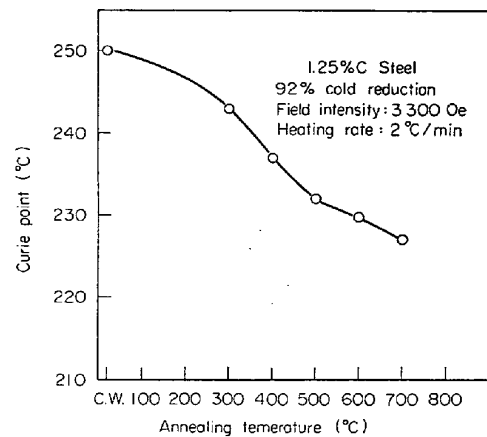


Fig. 2. Curie point of cementite in 1.25%C steel annealed for 5hr at various temperatures after 92% cold-rolling.

3.3 X線回折

上述の電子顕微鏡観察によつて明らかにされたように強度に冷間圧延した鋼中セメンタイトはそれが受けたひずみによつてその電子回折図形を明らかにゆがめる。しかし、その観察には薄膜を使用しているために、実物状鋼中セメンタイトの真の様相をとらえているか否かに疑問が残る。そこで本実験ではさらに、圧延した鋼中のセメンタイトについてX線回折による観察を試みた。

Fig. 3(A)(B)は炉冷および92%圧延した1.25%C鋼中のセメンタイトの(112)_θ、(021)_θ、(113)_θおよび(122)_θ回折線プロファイルのポイント・カウンティング法にて測定した結果である。92%圧延材中のセメンタイト回折線には、炉冷材と比較して最大強度の低下および幅広がりが見られる。このようなX線的な観察結果は圧延した炭素鋼中セメンタイト内にひずみが蓄積され、その結果セメンタイト粒が多数の微細ブロックに分裂していることを示唆している。これは先の電子顕微鏡によ

** 電子顕微鏡観察によれば、セメンタイトの変形度は同一圧延率の鋼中においても著しいバラツキを持つており、75%圧延した鋼中にも欠陥をほとんど含まないセメンタイトが多く見られる。したがって圧延によつて鋼中のすべてのセメンタイトが γ 炭化物に変化する可能性はないと考えられる。

*** 先の電子顕微鏡観察によれば、700°Cの焼鈍によつて多くのセメンタイトはほぼ回復を完了するが、全体的にはまだ完全回復に至っていないものも存在することがわかる。

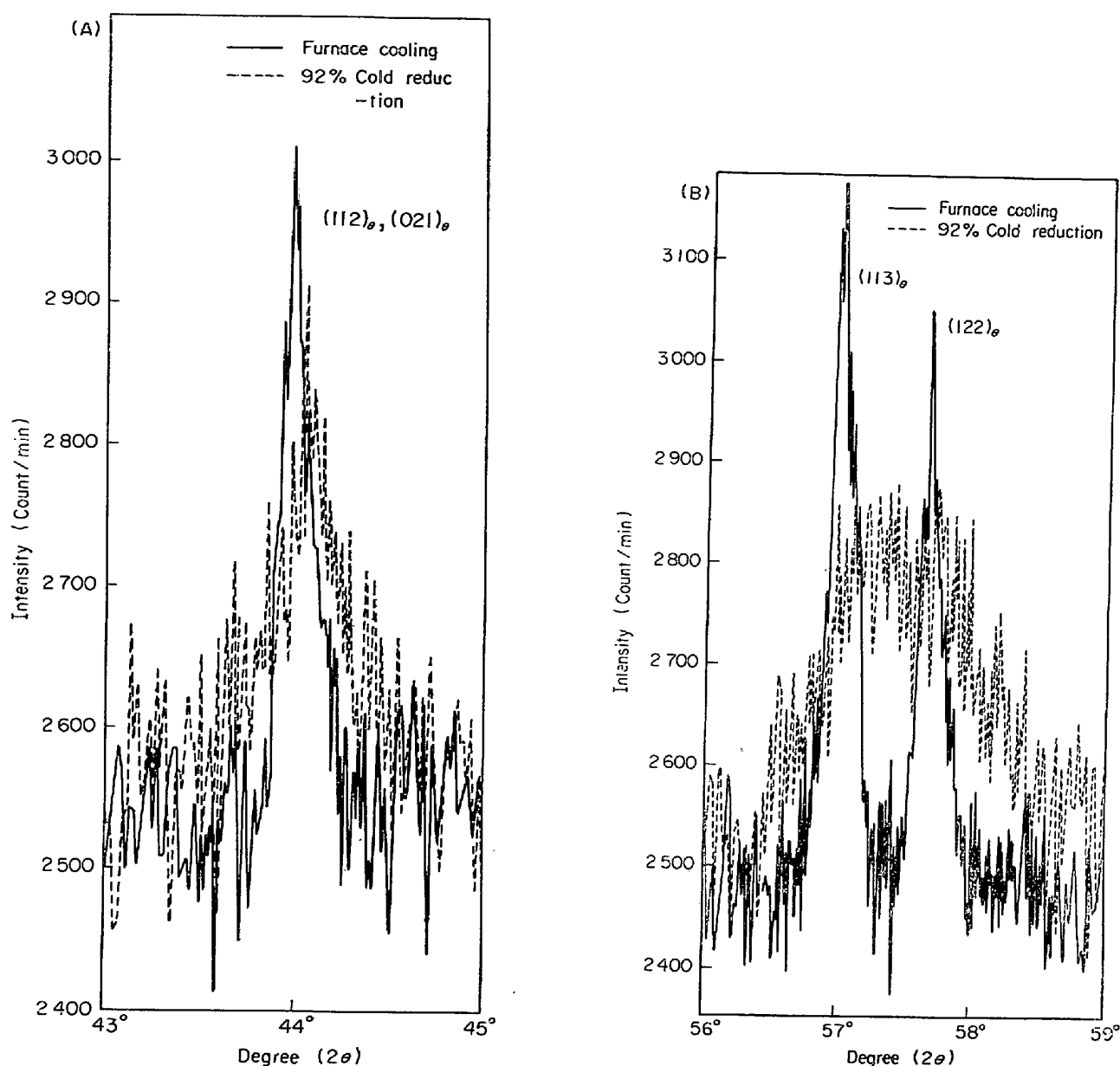


Fig. 3. X-ray diffraction line profile for cementite in annealed or 92% cold-rolled 1.25%C steel : (A) $(112)_\theta$ and $(021)_\theta$ (B) $(113)_\theta$ and $(122)_\theta$.

る観察結果とよく一致している。また 92% 圧延材中セメンタイトの回折線の強度最大位置（ピーク位置）が炉冷材のそれよりも 2θ の値で約 $11'$ 高角度側にずれていることが注目される。これは、圧延した炭素鋼中のセメンタイトが確かにある種の均一ひずみを受けていることを示唆するものである。Fig. 3 の測定角度範囲近傍に回折ピークをもつ χ -炭化物の格子面は、 $(020)_\chi$, $(221)_\chi$, $(130)_\chi$ および $(312)_\chi$ であり、それらの 2θ の値はそれぞれ $46^\circ 4'$, $55^\circ 26'$, $55^\circ 32'$, $59^\circ 7'$ である。本実験の X 線回折においては、上記のような χ -炭化物のピークは見られないし、先のセメンタイトのピーク位置のずれ

も χ -炭化物ピークとしては説明不可能である。したがって、本 X 線観察結果からも圧延ひずみを受けたセメンタイトと χ とは同一のものでないと考えることができる。

以上のような回折線幅広がりおよびピーク位置のずれの焼なましによる変化をそれぞれ Fig. 4 および Fig. 5 に示す。焼なまし時間は 5 hr である。図から明らかにように、 400°C 以上の焼なましで積分半価幅の減少およびピーク位置の低角度側への移行が明らかに認められ、 700°C の焼なましによつて回復が著しく進行している。これは先の電子顕微鏡および X 線観察結果と一致する。

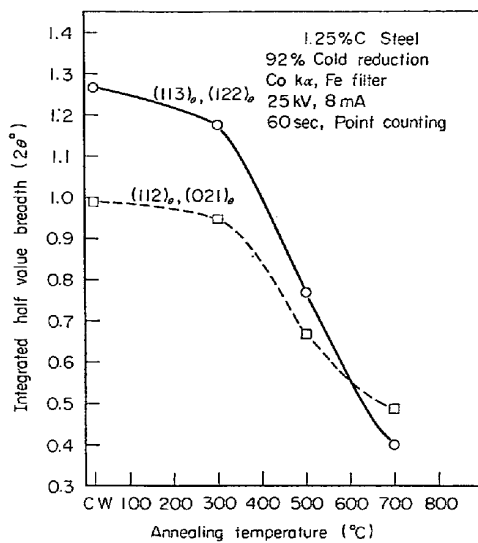


Fig. 4. Change in the integrated half value breadth of cementite in 1.25%C steel with annealing for 5hr at various temperatures after 92% cold-rolling

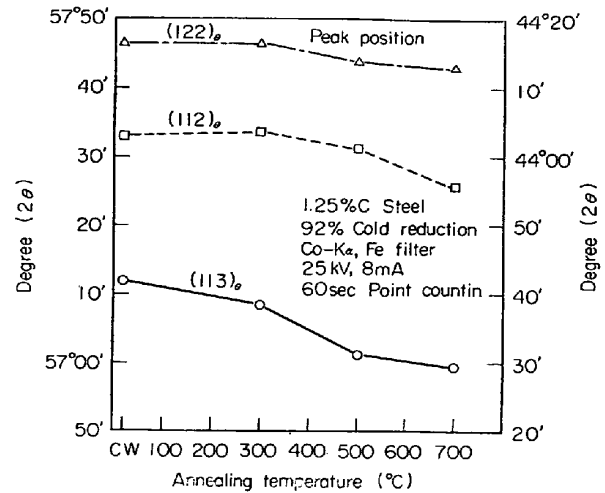


Fig. 5. Change in the peak position of diffraction line with annealing for 5hr at various temperatures after 92% cold-rolling.

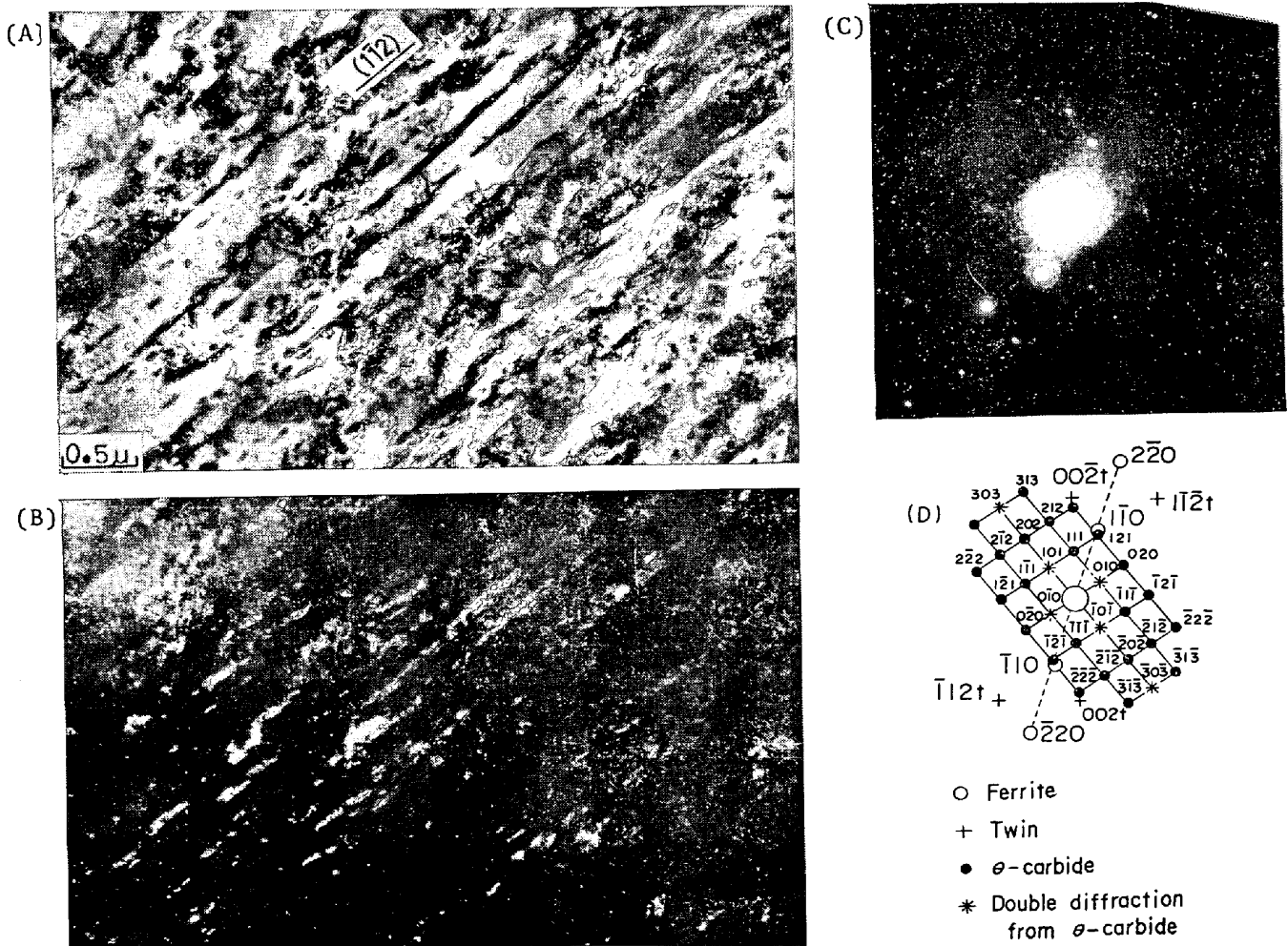


Photo. 8. The θ -carbide in the 0.48%C steel tempered for 5hr at 400°C. (A) The bright field image, (B) the dark field image using the $(\bar{2}1\bar{2})$ θ -carbide reflection, (C) the selected area electron diffraction pattern and (D) its schematic representation.

3.4 焼戻し過程における析出初期セメンタイトと α -炭化物との関係

これまで述べてきたように、冷間圧延した炭素鋼中セメンタイトの電子顕微鏡観察によつて、大きなひずみを受けたセメンタイトはその電子回折図形をゆがめるが、 α -炭化物と同定できるような単斜晶格子にはなっていないことが示唆された。このことは、同じ試料の X 線回折によつても支持され、また磁気測定結果とも矛盾しない。ところで、炭素鋼の焼戻し過程における析出初期セメンタイトは、フェライト地からの拘束によつて大きなひずみを受けると推定され、これによつて析出初期セメンタイトがあたかも単斜晶 α -炭化物のような結晶構造になるとする考えがある。

0.48% C 鋼を焼入れ後、400°C, 5hr 焼戻した時の双晶領域から得た電子回折像を Photo. 8 に示す。写真に現われたフェライト、双晶および炭化物からの斑点のうち炭化物からの回折斑点の配列は $[10\bar{1}]_0$ 帯図形とよく似ているが、すでに 3.1 で述べたと同様に回折図形全体がゆがんでいる。その結果 $[010]_0$ と $[101]_0$ とのなす角度は、正常な $[10\bar{1}]_0$ 帯図形におけるように 90° ではなく、約 94° となつている。このように焼戻し過程に現われるセメンタイトの中にも、冷間圧延した鋼中に見られたと同様なものが含まれており、析出初期セメンタイトが母相から強い拘束を受けることが推察される。DÜNNER および MÜLLER²⁴⁾ は焼戻した炭素鋼の磁気測定を詳細に行なつて、 α -炭化物およびセメンタイトとは異なつた炭化物を見出し、これを strained cementite type phase と呼んでいる。本実験において見出されたゆがんだ回折図形を与えるセメンタイトと、DÜNNER らの見出した strained cementite type phase とはおそらく同一のものであろうと推察される。

以上のように、焼鈍状態の高炭素鋼に 92% 程度の大きな圧延ひずみを与えても、その中のセメンタイトは著しいひずみを受けるが、DEYCH¹⁰⁾ らが報告しているような単斜晶 α -炭化物¹⁵⁾ は観察されなかつた。これは本実験における磁気測定および X 線観察結果からも支持される。また、焼戻し過程における析出初期セメンタイトの中にも著しいひずみを受けているとみなされるものが観察された。しかしながらこの種の炭化物と焼戻し過程に観察される単斜晶 α -炭化物⁴⁾⁵⁾ とは電子回折図形上で明確に区別されうるものであり、ゆがんだ回折図形を与えるひずんだセメンタイトと α -炭化物とを同一視することはできない。本実験のみからは断定的な結論を下すことを控えるが、以上のような事実から、焼戻し過程における析出初期セメンタイトと α -炭化物とは一応別個のもの

であると考えることができる。この点をさらに明確にするためには、析出初期セメンタイトがフェライト地から受けるひずみの性質やその大きさなどを明らかにすることも重要であろう。

4. 総 括

ひずみを受けたセメンタイトと α -炭化物との関係を検討するために圧延した 0.86%~1.25% C 鋼に含まれるセメンタイトの内部欠陥組織やその結晶構造を電子顕微鏡観察、磁気測定および X 線回折によつて調べ、以下の結果を得た。

1) 冷間圧延した炭素鋼中セメンタイト内には転位をはじめとする種々の欠陥が観察される。また、特に著しい変形を受けたセメンタイトには平均間隔約 100 Å のモアレ縞や微細なひずみ模様が観察される。

2) 大きな圧延ひずみを受け、モアレ縞や微細なひずみ模様が多数見られるセメンタイトから得た電子回折図形は、ひずみを受けないセメンタイトから得た正常な電子回折図形と比べ、全体的に明らかにゆがんでいる。しかし単斜晶 α -炭化物と同定できるような回折図形は得られなかつた。

3) セメンタイト中に見られる内部変形組織、電子回折図形のゆがみおよび回折斑点の接線方向の拡がりは、700°C, 5hr の焼なまし処理によつて大部分回復する。

4) 圧延率の増加に伴つて鋼中セメンタイトのキューリー点は上昇する。また圧延した鋼中セメンタイトの X 線回折においては、回折線のピーク位置の変化、最大強度の低下および幅拡がりなどが認められる。これらの原因は、 α -炭化物の形成によるものではなく、ひずみを受けたセメンタイトによると考えて矛盾しない。

5) 焼戻し炭素鋼中にも正常な斜方晶セメンタイトの他に、ゆがんだ回折図形を与えるひずんだセメンタイトが観察される。

以上のような観察から、フェライト地から拘束され、ひずみを受けている析出初期セメンタイトと α -炭化物とを同一視することは妥当でないと結論された。

文 献

- 1) H. INO, T. MORIYA, E. FUJITA and Y. MAEDA: J. Phys. Soc. Japan, 22(1967), p. 346
- 2) Z. MATHALONE, M. RON, J. PIPMAN and S. NIEDZWIEDY: J. Appl. Phys., 42(1971), p. 687
- 3) Y. OHMORI and S. SUGISAWA: Trans. JIM, 12 (1971), p. 170
- 4) 今井, 小倉, 井上: 鉄と鋼, 58(1972), p. 726
Y. IMAI, T. OGURA and A. INOUE: Trans. ISI, 13(1973), p. 183

- 5) 今井, 小倉, 井上: 鉄と鋼, 59(1973), p. 261
Y. Imai, T. Ogura and A. Inoue: Trans. ISIJ, 15(1975), p. 79
- 6) K. H. JACK: JISI, 169(1951), p. 26
- 7) D. V. WILSON: Nature, 167(1951), p. 809
- 8) D. V. WILSON: Trans. ASM, 47(1955), p. 321
- 9) 西山: 製鉄研究, 273(1971), p. 1
- 10) I. C. DEYCH and B. A. APAYEV: Fiz. metal. metalloved., 29(1970), p. 829
- 11) A. KORÉEDA and K. SHIMIZU: Phil. Mag., 17(1968), p. 1083
- 12) A. S. KEH: Acta Met., 11(1963), p. 1101
- 13) K. MAURER and D. H. WARRINGTON: Phil. Mag., 15(1967), p. 321
- 14) 井上, 小倉, 増本: 日本金属学会誌, 37(1973), p. 875
- 15) M. J. DUGGIN: Trans. AIME, 242(1968), p. 1091
- 16) E. J. FASISKA and G. A. JEFFREY: Acta Cryst., 19(1965), p. 463
- 17) P. B. HIRSCH, A. HOWIE, R. B. NICHOLSON and D. W. PASLEY: Electron Microscopy of Thin Crystals, (1965), p. 18
- 18) B. A. APAYEV: Fiz. metal. metalloved., 12(1961), p. 409
- 19) L. J. E. HOER, E. M. COHN and W. C. PEEBLES: J. Amer. Chem. Soc., 71(1949), p. 189
- 20) 今井, 村上: 日本金属学会第 53 回講演会 (1963, 秋)
- 21) 今井, 富沢: 日本金属学会第 63 回講演会 (1968, 秋)
- 22) J. CRANGLE and W. SUCKSMITH: JISI, 168(1951), p. 141
- 23) M. OKADA and Y. ARATA: Tech. Rep. Osaka Univ., 6(1956), p. 145
- 24) P. H. DÜNNER and S. MÜLLER: Acta Met., 13(1965), p. 25