論 文

電子顕微鏡による軟鋼の時効硬化の研究 (第 1 報)

70° 時効における析出物の挙動について*

田 邊 良 美** 高 本 信 次 郎**

Yoshimi Tanabe and Nobujiro Takamoto: Study on the Aging of Mild Steel with the Electron Microscope (1st Report). On the Behaviour of Precipitates in Aging at 70°. With an electron microscope, the present authors have studied the behaviour of precipitates in the case of aging of 0.08 % C steel at 70°. In the age-hardening curve, two steps were observed. The first step appeared between 30 min and the 1hr aging and the second step (peak) was observed in the sample aged for 4 hr. From this experimental results and electron microscopic observations, the authors have concluded as follows: (1) The precipitation phenomenon began from the first step and the rise of hardness before the 30 min aging might be due to the G.P. zone. (2) In the first period of precipitation, the precipitates appeared comparatively more along the grain boundary, but in the samples of more than 2 hr aging, the precipitates did not appear especially along the grain boundary. (3) The precipitates of about 130~200 Å had a disk-like shape and those greater than about 200 Å were spherical. The latter grew to platlets of various shape (in size of about 1000 Å or more). (4) The precipitates were thought to consist of iron carbide. (5) The size of the precipitates was not determined by the aging time alone. That is, each specimen contained precipitates of various size. (6) In the sample aged for 5545 hrs, the disk-like precipitates of about 200 Å formed at the early period were still observable.

(Received July 19, 1957)

I. 緒 言

軟鋼の時効について Köster⁽¹⁾ および Davenport, Bain⁽²⁾ は時効温度を種々変えた場合の時効硬化曲線 (以後時効曲線と称す) を追求し、過飽和 α -固溶体からの Fe_3C の析出が時効の原因であると提唱し、Bean⁽³⁾, Sawyer⁽⁴⁾ および Fry⁽⁵⁾ は α -固溶体中の N の固溶度の減少を報告し時効硬化を示唆した。また Dean, Day, Gregg⁽⁶⁾ は窒化鉄が硬化にあずかると述べ、Dijkstra⁽⁷⁾ は過飽和 α -固溶体から C, N の析出を内部摩擦の測定から示し第 1 段階で C, 第 2 段階で N の析出があると結論し、第 2 段階は Fe_4N の生成であろうと述べている。Wert⁽⁸⁾ も C, N の析出を内部摩擦から調べ、Zener⁽⁹⁾ は Wert の結果から計算で析出物の形を求め、C が Fe_3C として球状に N は Fe_4N の板状に析

出すると述べた。Radavich, Wert⁽¹⁰⁾ は電子顕微鏡 (以後電顕と称す) で球状の Fe_3C と針状の Fe_4N を観察している。Tsou, Nutting, Menter⁽¹¹⁾ は 100~600° 間の時効を光学顕微鏡、電顕、電子回折などで調べ、析出物の形状、析出箇所、大きさ、組成などを報告している。これらの研究で 1 hr 時効以前の詳しい報告がなく、長時間時効の報告も見受けない。また析出物の挙動についても同様に電顕的研究も 100° 時効以下の実験がない。従って我々は 70° 時効について詳しい実験をし、析出物の挙動を電顕的に調べたが以下にその結果を報告する。

II. 供 試 材 料 お よ び 実 験 方 法

実験に用いた軟鋼の化学組成は次の如きものである。

C	Si	Mn	P	S	Fe
0.08 %	0.04 %	0.02 %	0.006 %	0.014 %	Rest

試料を Fig. 1 の如く作り、エレマ炉中で 3 hr 真空焼鈍し実験に供した。試料の大きさは溶体化処理後の硬度に大きく影響し、大きなものは溶体化後の硬度が高いため、多くの予備実験の結果からレプリカを採るに都合のよいことも含め Fig. 1 の如き形状寸法とした。溶体化の際図の A

(10) J. Radavich, C. A. Wert: J. Appl. Phys., **22**: (1951), 367.

(11) A. L. Tsou, J. Nutting, J. W. Menter: Brit. J. Iron Steel Inst., **172**(1952), 163.

** 東京都立大学工学部

* 1956 年 4 月本会東京大会に発表

(1) W. Köster: Arch. Eisenhütt., **2**(1928), 503.

(2) E. S. Davenport, E. C. Bain: Trans. ASM, **23** (1935), 1047.

(3) W. R. Bean: Trans. AIMME, **69**(1923), 895.

(4) C. B. Sawyer: Trans. AIMME, **69**(1923), 799.

(5) A. Fry: Kruppsche, Monatshefte, **4**(1923), 137

(6) R. O. Dean, R. V. Day, J. L. Gregg: Trans. AIMME, **75**(1929), T. P193.

(7) L. J. Dijkstra: Metals, **1**(1949), 252.

(8) C. A. Wert: J. Appl. Phys., **20**(1949), 943.

(9) C. Zener: J. Appl. Phys., **20**(1949), 950.

または B のいずれか一方が先に冷される如く水中に投入した。先に水に入つた部分と後に入つた部分とでは硬度で

Fig. 1

約 1.5 差があり、図で C の値が低いとすれば D, E が順次高い。実験値は低い側を採用しレプリカも低い側の面(A面)から採つた。急冷時の硬度に 50.5, 51.0, 52.0 の 3 種があつたが 50.5 の試料の

みを用いた。時効後の測定は急冷時に測定した裏を測り、各時効時間について試料 10 個の平均値を実験値とした。試料は毎分 3° で昇温、690° に 3 hr 保持後 3° の氷水中に急冷した。70° 時効は油浴中で 2.4 min から 5545 hr までの 17 種類の時効をおこなつた。時効処理後の試料の保存は -2° の電気冷蔵庫を用いた。試料の研磨は氷で冷しながらおこない、琢磨も同様にアルミナ水溶液でおこなつた。腐蝕は 1% 硝酸アルコール溶液で、レプリカはパラフィン被覆スンプ 2 段階レプリカ法⁽¹²⁾で、シャドーは Cr の 45° である。抽出レプリカとしてカーボンレプリカ⁽¹³⁾を併用した。試料の溶解は 10% 硝酸アルコール溶液を用いた。使用した電顕は日本電子光学製 J. E. M ~ T 4 型で加速電圧は 5 万ボルトである。

III. 実験結果

Table 1 Rockwell hardness (B-scale) at 70° aging.

Specimen No.	Treatment of artificial aging	Rockwell hardness
0	As quenched from 690°	50.5
1	Aged for 2.4 min	53.0
2	" " 6 min	53.5
3	" " 15 min	54.0
4	" " 30 min	58.0
5	" " 48 min	58.4
6	" " 1 hr	59.0
7	" " 15 hr	64.2
8	" " 2 hr	68.0
9	" " 3 hr	73.0
10	" " 4 hr	77.0
11	" " 5 hr	76.0
12	" " 8 hr	73.0
13	" " 16 hr	71.0
14	" " 24 hr	70.0
15	" " 100 hr	67.0
16	" " 1,000 hr	64.0
17	" " 5,545 hr	62.0

時効した各試料の硬度値を Table 1 に、時効曲線を Fig. 2 に示す。Fig. 2 から軟鋼において 70° 時効で 2 段階硬化が認められ、第 1 段階の

Fig. 2 Hardness change with the aging at 70°.

(12) 田辺: 本誌, 20(1956), 663.

屈曲点は 30 min 時効に現われ、硬度一定に近い状態が 1 hr 時効まで続く。以後硬度は急激に上昇、第 2 段階は 4 hr 時効に現われた。その後は時間の経過と共にやや緩慢に降下する。Photo. 1~9 は電顕写真で総合倍率 20,000 倍である。Photo. 1 は 15 min 時効で、中央を斜に走る結晶粒界と共析点で析出した大きな Fe_3C が認められる他フェライ

Photo. 1 Specimen No. 3, aged for 15 min, $\times 20,000 \times 1/2$. Photo. 2 Specimen No. 4, aged for 30 min, $\times 20,000 \times 1/2$. Photo. 3 Specimen No. 6, aged for 1 hr, $\times 20,000 \times 1/2$.

ト地には析出物は認められない。Photo. 2 は 30 min 時効で、粒界近傍に時効による約 130 Å または 200 Å の析出物が認められ、フェライト地には殆んど現われていない。この時効時間での析出は粒界近傍において優先していることがわかる。Photo. 3 は 1 hr 時効で共析点で析出した極く小さなパーライトとその周辺の状況を示す。約 130~250 Å の析出物が極くわず

か認められる。Photo. 4 は 2 hr 時効で約 130~200 Å の析出物の他に成長し約 300 Å となつたと思われる析出物が認められる。この試料では特に粒界周囲に多いとはいえず、フェライト地に様に散在している。Photo. 5 は 4 hr 時効で、析出量は Photo. 4 に比しはるかに多く、大きさは約 300 Å 以下のものが殆んどすべてを占めているが中に約 400 Å のものも存在する。Photo. 6 は 8 hr 時効で、共析点で析出した大きい Fe_3C の周辺の状態で、析出量が稍増し、大きさは約 250~450 Å のものが大部分であるが、未だ約 130 Å のものも存

在する。一般に析出物の成長がうかがわれる。Photo. 7 は 24 hr 時効で析出物が非常に多く、大きさは約 250~600 Å

Photo. 4 Specimen No. 8, aged for 2 hr, $\times 20,000 \times 1/2$.

Photo. 5 Specimen No. 10, aged for 4 hr, $\times 20,000 \times 1/2$.

Photo. 6 Specimen No. 12, aged for 8 hr, $\times 20,000 \times 1/2$.

Photo. 7 Specimen No. 14, aged for 24 hr, $\times 20,000 \times 1/2$.

効で、析出物の大きさは約 130 Å のものが消失し、約 200~250 Å のものがわずかに存在し、約 300~650 Å のものが大部分を占める。約 300~650 Å の析出物の量は Photo.

のものが大部分で約 130 Å のものはかなり少くなり、析出物の成長が一段と進んだことが観察される。粒界附近に析出量が特に多いことはなくフェライト地に一様に分布している。この試料は時効試料中で析出量の最も多いものであった。

Photo. 8 は 100 hr 時効で粒界に続いて共析点で析出した大きな Fe_3C が見え、析出物は Photo. 7 より量が減じ、大きさは殆んど約 300~650 Å でその成長が特に目立つ。しかし約 130~200 Å のものも未だ残存している。

Photo. 9 は 1000 hr 時

8 よりさらに減少し、約 1000 Å の不定形の板状または 1000 Å $\times$ 2000 Å 程度の楕円板状に成長したものが認められ、全

Photo. 8 Specimen No. 15, aged for 100 hr, $\times 20,000 \times 1/2$.

Photo. 9 Specimen No. 16, aged for 1,000 hr, $\times 20,000 \times 1/2$.

る。

IV. 考 察

パラフィン被覆スンプ 2 段レプリカでは小さな析出物の一部は抽出されるので、この抽出された析出物とレプリカされた析出物との電顕像およびカーボン抽出レプリカにより抽出された析出物の電顕像から析出物の形状、大きさなどの判定を下した。Photo. 10 はカーボンレプリカによる 24 hr 時効の電顕写真で総合倍率 40,000 倍である。析出物

Photo. 10 Specimen No. 14, aged for 24 hr, carbon extraction replica, $\times 40,000 \times 2/3$.

は時効時間の経過に伴いその形状、大きさ、析出量が異なる。これらの結果をまとめると Table 2 の如くなる。時効による析出物の形状について析出物が炭化物であるとする人々の間でも異論があり、Zener⁽¹³⁾は計算から Fe_3C として球状に析出すると唱え、Radavich, Wert⁽¹⁴⁾は Zener の確認実験を電顕

でおこない Zener を支持したが、Trotter, McLean, Clew⁽¹⁴⁾は電顕で C 0.70 % を含む滲炭鉄を 690° から急冷し、フェライト中に板状析出物を示

(13) A. Fukami: J. Electronmicroscopy, 4(1956), 31.

(14) J. Trotter, D. McLean, C. J. B. Clews: Symposium on Metallurgical Applications of the Electron Microscope, Monograph and Report Series No. 8(1950), 75, London, Inst. Metals.

Table 2 The size of precipitate and its quantity and shape.

Photo. No.	Specimen No.	Aging time	Size of precipitate	Quantity of precipitate	Shape of precipitate
1	3	15 min		Nore	
	4	30 min	130~200 Å	Infinitesimal	Disk
	6	1 hr	130~250 Å	Infinitesimal	Disk and sphere
4	8	2 hr	130~300 Å	Little	Disk and sphere
5	10	4 hr	130~400 Å	Rapidly increased	Disk and sphere
6	12	8 hr	(130)~250~450 Å	Much	Disk and sphere
7	13	24 hr	(130)~250~600 Å	Much	Disk and sphere
8	14	100 hr	(130)~300~650 Å	Gradually decreased growth of precipitates	Disk and sphere
9	15	1000 hr	(200~250) Å 300~650 Å (1000~1000×2000 Å)	Gradually decreased growth of precipitates	Disk and sphere and platelet of various shape

し前二者と不一致を唱えた。また Tsou, Nutting, Menter⁽¹¹⁾は電顕で 0.026 % C 鉄を 100° で 1 hr 時効し、約 300~500 Å の析出物を認め形状は不明であるが 16 hr 時効では厚さ約 500 Å, 径約 2000~3000 Å の円板または板状であると述べている。窒化物が析出する場合は針状であると Radavich⁽¹⁰⁾は電顕写真で説明している。本実験における析出物の組成は、その形状、大きさ、試料中に含有される N 量 (多くの文献⁽¹⁵⁾から推察し、多くて 0.006 % 内外であろう) を Radavich らの観察した Fe₄N の形状、大きさ、N 量 (0.035 % と 0.05 %) と比較考察した結果、Fe₄N であるとは考えられない。従つて状態図などから考え炭化鉄であろうと推察される。なお析出物は硝酸アルコール溶液に対し不溶であることがレプリカから明らかである。初期析出物は約 130~200 Å でこれより小さなものは認められないが、約 130 Å 以下のものが存在するとすればレプリカの解像度 (90~100 Å) から考え、明らかに捕え得るはずであるが捕えられておらず、また抽出レプリカでは抽出され易いにも拘わらず抽出されていない。従つて約 130 Å 以下の析出物は存在しないであろう。析出物の大きさが約 200 Å まではほぼ円板状で、Tsou, Nutting, Menter⁽¹¹⁾が不明とした約 300~500 Å の析出物の形状は約 200 Å 以上では球状をなすことがわかった。また彼等が約 2000~3000 Å の析出物を円板または板状であると述べたが、約 1000 Å 以上では種々な形をとつた板状であることが判明した。すなわち析出物は初め約 130 Å の円板状に析出し、そのままの形で約 200 Å まで成長するが、これ以上の大きさでは球状をなす。この球状析出物は成長と集結を続け約 1000 Å 以上で不定形板状となる。初期析出物は母格子と coherence に近い状態と考えれば、母格子の受ける歪を最小限に保ち得る析出物の形状は円板であり、時効が進めば格子歪の減少

があり析出物も母格子から完全に離れ、この状態で歪エネルギーを最小に保つ形状は球状である。さらに時効が進めば諸種の制約が一層除かれ析出物はある程度自由に発達できるため種々の形をとつた板状となるのであろう。一般に軟鋼の時効では、2 段硬化は大きく現われないが、その理由の一つとして不純物の影響が考えられる。時効硬化性合金内の不純物は一般に G. P. 層生成の速度、量を減少せしめるが、本実験では明らかに第 1 段階が存在し、第 1 段階以前に硬度上昇区間が認めら

れこの区間では析出物が存在しないので、この硬度上昇は析出物以外の原因例えば G. P. 層によるものと考えられ、不純物によつて G. P. 層が完全に阻止されていないことが推察される。析出物は析出の極初期にはフェライト地中より粒界周辺に比較的多く析出するが、時効時間の経過と共に粒界周辺のみが特に多いとは限らなくなる。このことは急冷時にはフェライト地中の多くの空孔などの格子欠陥は固着されているため短時間の時効では未だ拡散が十分行われなため、時効の進行に従いフェライト地中の原子の移動頻度は高まり拡散が粒界近傍の析出し易い条件と殆んど同程度か、それ以上に比較的早く達するためであろう。析出物の大きさと析出量は時効曲線に影響を与えるが、時効曲線はただ析出物の挙動のみで決定されるものではない。すなわち電顕写真 Fig. 2, Table 2 からわかる如く最高硬度を示す位置の析出量はさほど多くなく、これと同程度の大きさの析出物が最大量に析出する位置は時効曲線がはるかに降下した 24 hr 時効であるから、時効曲線の最高位置は析出物のみによるものでなく、G. P. 層と析出物が共存しその総合結果が現われたと考えられる。そして時効時間の経過に従い順次 G. P. 層が減少してゆくことが推察出来るが、G. P. 層については X 線などによる確認実験などをおこなっていないので推測にすぎない。

V. 総 括

軟鋼の 70° 時効について電顕の観察、実験結果および考察などを総括すると次の如くなる。

(1) 軟鋼の 70° 時効において時効曲線は 2 段に現われ、第 1 段階は 30 min 時効から 1 hr 時効の間で、第 2 段階は 4 hr 時効に現われた。

(2) 析出物は第 1 段階から観察されたので、それ以前の時効による硬度上昇については G. P. 層の存在も考えられる。

(3) 析出物は析出初期の段階では結晶粒界近傍に比較的

(15) Svetchinikoff: Rev. de Met., 25(1928), 212; Stahl u. Eisen, 48(192), 593; Arch. Eisenhütt., 5(1931), 29.

多く析出するが、2 hr 時効以後は粒界近傍に特に多いとは限らない。

(4) 析出物は初め約 $130 \text{ \AA}$ の円板状に析出し、以後そのままの形状で約 $200 \text{ \AA}$ まで成長しながら析出量を増し、これ以上の大きさでは球状となり、球状のまま析出量を増し順次成長と集結を続ける。24 hr 時効以後は特に成長と集結が顕著で析出量は減少し、約 $1000 \text{ \AA}$ 以上に達すると不定形

の板状析出物となる。

(5) 析出物は炭化鉄と解される。

(6) 各時効時間における析出物の大きさは一定した大きさでなく、各時効時間に応じた大小種々の析出物が共存する。

(7) 5545 hr 時効においても未だ約 $200 \text{ \AA}$ の円板状初期析出物が存在する。