帯域純化した鉄中の過飽和 C の析出*

小野 寛** 井口 征夫*** 藤田 英一****

Yutaka Ono, Yukio Inokuti and F. Eiichi Fujita: On the Precipitation of Carbon in Super Purity α -Iron. In order to separate the effect of impurities from the inherent process in the precipitation of super saturated carbon in α -iron, super-purity iron specimens were made by zone refining, carburized to 0.009 wt% carbon, and used in the quench aging experiment. The results were compared with the specimens from the same sources (Puron 99.9% and Johnson-Matthey) but not zone refined.

The precipitation process was followed by measuring the electrical resistivity and internal friction and by the direct observation with the transmission electron microscope. All of the measurements showed appreciable differences between the super-purity specimens and lower purity specimens, as are summarized in the following.

(1) The precipitation process consisted of two steps, as previously reported⁽¹⁾, showing the formation of a meta-stable phase before that of the cementite phase. For the fact that clear and explainable differences were observed in the first step while they were not always well-interpreted in the second step, only the former step was dealt with in this report.

(2) The internal friction measurement revealed that for purer specimens the time necessary for the precipitation is shorter. As most of the impurity atoms were considered to be oxygen and no difference in the density of precipitation nuclei was found by electron microscopy, it was quite conceivable that the oxygen atoms do not give rise to the decrease of the nucleation rate but temporarily trap the migrating carbon atoms to make the process delayed.

(3) In the lower purity iron the aging curves obtained by the electrical resistivity measurement were in fairly good accordance with those by the internal friction measurement, while in the zone melted super-purity iron the resistivity decreased in the order of ten times slower than the C-Snoek peak decay in the first step. It was suggested that in super-purity iron were formed a special configuration of precipitates with a large capacity of scattering the conduction electrons which brings about a considerably large resistivity increase.

It was concluded that the precipitation phenomena of interstitial elements so far reported in pure iron are not characteristic of the pure state but mostly arise from the impurity effect.

(Received September 7, 1967)

I. 緒 言

α 鉄中の過飽和のCが析出する場合の挙動は、鉄鋼の基本的な性質に関連して重要である。すなわち、この問題はたとえば鋼の焼戻しや歪時効あるいは磁氣的性質の時効劣化などと密接につながっている。したがって α 鉄やマルテンサイト中のCの運動学的研究は従来、内部摩擦、X線回折などによつて数多く行なわれてきたが、Cがどのような過程を経て析出するかについては未だ不明の点が多く、種々の点で研究者によつて異なつた結果を与えている。事実、 α 鉄中のCの析出に関する従来の多くの実験結果を総括してみると、析出曲線の形や析出に要する時間は同じ条件において(たとえば等温焼鈍では同一温度と同一濃度に換算して)比較すると大きな相違を示している。しかもこのような相違の原因について系統的な研究を行なつたり理論

的考察を試みた例は全く存在しない。本研究は加工を加えていない材料における析出を取扱っているが、このように粒界や転位などの欠陥の少ない場合には不純物原子による影響が最も大きいと考えられるので、帯溶解によつて高純度鉄を作りCの析出における挙動を調べた。その結果純度を上げることによつてCの析出過程は非常に変化した。すなわち、高純度鉄では純度の低いものに比し伝導電子の散乱能の大きい析出粒子が形成されるために内部摩擦にくらべて電気抵抗の変化が見掛け上、非常に遅れる。また析出速度は純度がよくなるほど早くなることが内部摩擦の測定から明らかになつたが、同時に析出過程の運動学(kinetics)も系統的な変化を示した。

このようなCの析出挙動の変化はOの影響によるものと考えられるので、CとOとの相互作用について析出核形成および捕獲作用などの観点から理論的な考察を試みた。

II. 実 験 方 法

素材としてPuron鉄とJohnson-Matthey鉄を使用した。これらの材料は99.9%の純度をもっているがTable 1の素材の欄に示すように、C、NおよびOを相当含んでいる。NとOは乾 H_2 中での浮遊帯域溶解で除去出来るがCは除

** 株式会社川崎製鉄本社技術研究所 (Technical Research Laboratory, Kawasaki Steel Corp., Kobe)

*** 大阪大学大学院 (Graduate Student, Osaka University, Toyonaka)

**** 大阪大学基礎工学部物理教室 (Department of Physics, Faculty of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka)

* 1966年4月本会東京大会に発表

けないのであらかじめ湿 H_2 中 (20% H_2O-H_2 , 700°C 30 hr) で脱炭した。この場合脱窒も同時に行なわれる。浮遊帯

持し再び液体窒素容器に移して抵抗変化を測定した。これにより焼鈍温度と時間はきわめて正確に保つことが出来

Table 1 Chemical composition of specimens. (ppm)

Commercial name	Size (mm)	As received			After decarburized			After zone melted		
		C	N	O	C	N	O	C	N	O
Puron	10 ϕ × 300	50	62	726	8	<4	720	8	<4	10
Johnson-Matthey	5 ϕ × 150	40	210	40	8	<4	38	8	<4	10

域溶解は乾 H_2 中において 2 mm/min の速度で 5 回行なつた。

純度による析出挙動の相違を比較するために、帯溶解を行なつたものと帯溶解せず脱炭焼鈍のみを行なつたものの 2 種の試料をいずれも溝ロールで 1.4 mm 角まで冷間圧延し、中間焼鈍を行なうことなく、引き続いて最後の試料の太さ 0.5 mm ϕ まで線引した。

析出過程は電気抵抗と振り振動による内部摩擦の測定によつて追跡したが、電気抵抗測定に対する試片は電圧端子間距離 10 cm でヘアピン状に成形し、内部摩擦測定に対しては長さ 15 cm の真直な試片を準備した。また電子顕微鏡による直接観察のために 0.3 mm 厚で約 30 mm 角の板状の試片を同時に準備した。これらの試片のうち帯溶解を行わないものは帯溶解を行なつたものに比して同一熱処理 (700°C 前後) では結晶粒度が小さく、ほぼ 1/10 の大きさにしか成長しないため析出に対する粒界の寄与が問題となるので滲炭処理にさきだつて粒成長処理 (1000°C 3 hr 10^{-5} mmHg 真空中) を行なつて粒径をほぼ 300 μ に揃えた。滲炭は堅型炉を用い、 H_2-CH_4 混合気体中 (720°C 55 hr) で行ない、試片に C を 90 ppm (0.04 at%) 固溶させたのち、0°C 氷水中に焼入れた。電気抵抗の測定は電位差計方式で行ない、標準抵抗は用いず十分脱炭された標準試片 (dummy) を滲炭された試片と直列に結線し、これらを同時に液体窒素中に保持して両者の電位差比 (抵抗比) を求めた。この方法により、液体窒素の温度変動などによる測定誤差を完全に取除き、精度 $\pm 0.05\%$ の測定値を得ることが出来た。焼鈍は析出温度に保たれたシリコンオイル・バスに試片を支持棒ごと投入して所定の時間保

Fig. 1 Specimen holder for the electrical resistivity measurement.

Fig. 2 Apparatus for the internal friction measurement.

た。試片と支持棒の概略図を Fig. 1 に示す。

内部摩擦の測定装置は Fig. 2 に示すとおりで試片の急熱急冷を行なうために外側に固定された炉体の他に内部に滑車により昇降可能な補助炉とこれら二つの炉体の間に水による冷却帯を設けた。試片はあらかじめ外側の炉でスネーク・ピーク測定温度に保持し析出温度に加熱する場合には補助炉を使って急熱した。冷却の場合には補助炉を吊上げ冷却帯に水を流すと同時に加熱時真空中に保たれている炉内にアルゴンガスを送入して出来るだけ冷却速度を大きくした。

析出過程は等時間および等温焼鈍によつて測定したが、等時間焼鈍は 10°C/60 min, 10°C/5 min の 2 条件で行ない、電気抵抗だけで析出過程を測定した。等温焼鈍は 132°C で行ない、析出過程は電気抵抗と内部摩擦の両方で測定し

た。透過電子顕微鏡での析出粒子の観察は純度のいかににかかわらず、内部摩擦による等温析出過程ではほぼ半分の析出を終了する時間 (260) 分と析出完了時間 (1390 分) の 2 条件で処理された試片の薄膜について行なつた。薄膜を作る際の電解研磨は一般に用いられているクロム酸 - 氷酢酸水溶液中で行なつた。

III. 実 験 結 果

Fig. 3 に等時間析出曲線を、Fig. 4 および Fig. 5 に等温析出曲線を示す。Fig. 3 に示す等時間析出曲線は Johnson-Matthey 鉄の帯溶融の有無について比較したものである。いずれも以前の報告⁽¹⁾に示されるとおり、析出過程は 2 段階に分かれており、電子顕微鏡による観察で、1 段目の析出相は板状でまわりに格子整合歪を有する微小な析出物であり、2 段目はセメントタイト (Fe_3C) であることが確認された。

ここで特筆すべきことは、帯溶融の有無によつて析出曲線の形は異なつており、帯溶融を行なつたものの電気抵抗の減少は行なわれないものに比しておこなっている。この相違は 1 段目の析出を示す等温曲線では一層明確となつてお

Fig. 3 Comparison between the isochronal curves of resistivity decay of quenched iron-carbon 0.009 wt% specimens, zone melted and not zone melted. JM denotes the Johnson-Matthey iron.

Fig. 4 132°C isothermal annealing curves of quenched iron-carbon 0.009 wt% alloy of Puro (P) and Johnson-Matthey (J) by the electrical resistivity and internal friction measurements.

り、しかも帯溶融を行なわれないものでは電気抵抗変化とスネーク・ピークの変化がほぼ一致しているのに対し、帯溶

Fig. 5 132°C isothermal annealing curves of quenched iron-carbon 0.009 wt% specimens not zone melted.

融を行なつたものでは両者の間に非常な相違が見られ、析出状態での C の電気抵抗への寄与がスネーク・ピークへのそれとは異なつてゐることが示されている。たとえば Fig. 4 においてスネーク・ピークが消えて固溶炭素がほとんど存在しなくなつたと思われる状態でも電気抵抗はほぼ 50% しか減少していない。

後で具体的に示すように、内部摩擦の測定結果では試料

P.Z (260 min) (a) P (260 min)

P.Z (1390 min) (b) P (1390 min)

Photo. 1 (a) Comparison between the electron microscopic observations of the zone melted and not zone melted specimens after 260 min aging at 132°C. Z denotes the zone melted specimen. (b) Similar comparison after 1390 min.

(1) F.E. Fujita and A.C. Damask: Acta Met., 12 (1964), 331.

の純度が高くなるほど、析出に要する時間は短くなる傾向を示している。Photo. 1 (a), (b) に電子顕微鏡写真を示すが、(b) の中で左側の帯溶解したものでは析出が早いにもかかわらず、スネーク・ピークがほとんど消滅する時期でも未だセメントタイトの析出は認められない。これに対して右側の帯溶解しないものでは同一焼鈍条件ですでにセメントタイトの析出が認められる。この場合後者では結晶粒によつて、未だ1段目の析出相が粒内全体に存在するものとすべてセメントタイトに変化しているものとが共存することは興味ある事実である。析出粒子の数は試料の厚み、観察している試料面、転位の有無などによつて影響され、正確に求めることは難しいが、帯溶解の実施の有無によつて異なるとはいえない。

IV. 考 察

一般に析出現象は核生成と成長の二つの過程から成ることはよく知られた事実である。このうち前者は析出初期にあらわれる遅滞現象であり、後者は拡散律速過程ではあるが単純な化学反応方程式

$$-\frac{dn}{dt} = f(n)K \quad (1)$$

によつてほとんど常に記述出来る過程である。

ここで n は固溶状態にある析出原子濃度、 t は時間、 K は反応恒数である。実際の析出現象を説明するためには、これらの二つの過程を同時に満足するように記述しなければならない。遅滞現象は時間とともに変化するのをこれを(1)式に入れるとつぎのように書ける。

$$-\frac{dn}{dt} = f(n, t)K \quad (2)$$

さらにこれは最初均等に分散していた析出原子が時間とともに増加する析出核に集まってくる反応であると考えれば、その反応速度は析出原子と析出核の濃度に比例することになるから、つぎのように書くことが出来る⁽²⁾。

$$-\frac{dn}{dt} = nmK \quad (3)$$

ここで新しい変数 m は析出核 (析出中心) の濃度を表わす。 m の挙動は核生成の理論⁽²⁾⁽³⁾を結晶中の拡散を伴う場合に当てはめると

$$\frac{dm}{dt} = nK' \quad (4)$$

と書くことが出来る。ここで K' は核生成反応恒数である。また、 n と m の関係は当然 $n = 1 - mN$ で表わされる。したがって析出現象に対する連立律速化学反応方程式はつぎのようになる。

$$\begin{cases} -\frac{dn}{dt} = nmK & (3) \\ \frac{dm}{dt} = nK' & (4) \\ n = 1 - mN & (5) \end{cases}$$

N は本来変数であるが、低い近似として、定数とすると、解は

$$m = \frac{1}{N} \{1 - \exp(-NK't)\} \quad (6)$$

$$\log(1/n) = K/N \{t - \{1 - \exp(-NK't)\}/N K'\} \quad (7)$$

t あるいは NK' が十分大きいとき、この式は1次反応の形に近づく。 α 鉄中の N の析出は坂本ら⁽⁴⁾の研究によれば1次反応であるが、C の析出は温度によつて曲線の形が異なることが多くの実験から明らかで、それはこの式によつてよく説明される⁽²⁾。このことは従来定性的にも定量的にもよく引用されてきた Wert ら^{(5)~(7)}の解釈とそれによる理論式では全く説明出来ないことである。いま(7)式で K/N を固定すると NK' の値の変化にしたがつて異なつた勾配をもつ曲線群が得られる。

NK' の値の増加は核生成速度 dm/dt か、析出粒子中の析出原子数 N のいずれかが増加する場合に起こり得る。実際の現象に対するこの式の適用には後で述べるように、核生成速度や粒子中の原子数 N やそれらに対する不純物原子の影響などが複雑な相関関係を持つていることを考慮しなければならない。詳しい取扱いについては続報⁽⁸⁾を参照されたい。

それはともかくも、今回の研究結果を考えてみると、内部摩擦による析出曲線の比較から明かなように試片の純度がよくなるにつれて析出に要する時間は短くなつていく。これは明らかに固溶炭素と不純物原子との間に何らかの相互作用があることを示している。

Johnson-Matthey 鉄および Puron 鉄いずれの場合にも帯溶解によつて最も顕著に減少する不純物は O であり、たとえば Puron 鉄に 0.2 at% 程度含まれる O も帯溶解後は 0.003 at% 以下に減少するので量としては C 固溶量 (0.04 at%) の1桁以上少なくなる。これに対して他の不純物は素材においても C 量に比しあまり問題にならないので、帯溶解を行なわなかつた材料において析出を遅らせるものは主として O と C の相互作用によるものと考えられる。ただ、鉄中の O の挙動がいつものところ明らかにされておらず従来の実験結果⁽⁹⁾では 700°C で 80~90 ppm の固溶量を示すが、最近高純度鉄ではほとんど固溶しないという報告⁽¹⁰⁾もあるので、この C-O 相互作用が C 原子と単独の O 原子との間に存在するものかそれとも他の不純物原子と結合している O、もしくは鉄の酸化物との間にあるものかは明らかでない。(7)式の理論は常に実験によく一致させること

(3) D. Turnbull and J.C. Fischer: J. Chem. Phys., **17** (1949), 71.

(4) 坂本, 木村, 菅野: 応用物理, **31** (1962), 530.

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

(6) C. Zener: ibid, **20** (1949), 950.

(7) C.A. Wert and C. Zener: ibid, **21** (1950), 5.

(8) 藤田, 小野, 井口: 本誌, **32** (1968), 328.

(9) A.U. Seybolt: Trans. AIME, **200** (1954), 641, 979.

(10) R. Sifferlen: Compt. Rend. Acad. Scie., **247** (1958), 1608.

(2) F.E. Fujita: J. Phys. Soc. Japan, **19** (1964), 640; 藤田: 金属物理, **9** (1963), 249.

ができるが、同じ素材ではOの含有量を変えると曲線の形を変えずに平行移動する。この点の理論的説明は統報でSiを添加した場合、および鶴岡ら⁽¹¹⁾のSeを添加した場合のCの析出挙動の報告で総括して行なう。

つぎに内部摩擦が固溶しているC量の減少を直接測定しているのに対して電気抵抗の場合は析出粒子自身の寄与もあり得ることを念頭において、両者による析出曲線を比較して見る。帯溶融しないものではほぼ両者が一致しているのに反して、帯溶融を行なつたものでは非常に異なっている。もちろん、帯溶融を行なわないものでは、初期に電気抵抗の方がさきに減少しているが、これはCが集合する途中で濃度に顕著なゆらぎを生じるためかもしれない。帯溶融材における両者の顕著な相違には、二通りの解釈が考えられる。

第一には帯溶融をすると、析出粒子の濃度が格段に増加し、したがって個々の粒子がきわめて小さくなり、その電気抵抗が固溶C原子のそれにくらべて無視出来ないとすれば、析出過程がかなり進行していても電気抵抗はあまり減少しないことになる。第二には粒子の中のC原子の結合状態あるいは粒子の形状が大きく変化して、個々の粒子の伝導電子に対する散乱能が異常に大きいためとも考えられる。前に述べたように、電子顕微鏡による直接観察では、析出粒子の濃度は帯溶融をしてもとくに増加していないから、第一の考え方は採ることが出来ない。析出粒子の形態による伝導電子の散乱能の極端な変化はAl合金などの析出初期においてもみられており^{(12)~(15)}、いわゆるG.P.帯の形成によつて電気抵抗は極大値を与える(Critical scattering)⁽¹⁶⁾。このような現象の起こる原因について、Mott⁽¹⁷⁾は析出粒子が伝導電子の波長とほぼ同等の大きさに成長したときに大きな散乱を起こすと考えた。またMatyas⁽¹⁸⁾はAl合金中の析出粒子の大きさと伝導電子の散乱能との関

係について理論的な考察を行ない粒子径が約7Åのとき散乱能が最大になるという結果を得ている。この取扱いは粒子が球状の場合であるが板状のものでもその厚みがほぼ伝導電子の波長の大きさをもつ場合にも十分考えられる。事実、電子顕微鏡によれば、われわれの場合、析出粒子はきわめて薄い板状のものである。また上に述べたように析出粒子の大きさによるものの他に、直接粒子の構造に立脚するものも考えられるわけで、たとえば帯溶融したものの初期の析出相は固溶C原子が応力の相互作用によつてならんだだけのものに近いと仮定すれば、その散乱能は固溶状態とあまり差がないという可能性も十分考えられる。鋼の焼戻し過程のメスバウアー効果による最近の研究⁽¹⁹⁾で準安定。析出相中の電子状態はC原子が固溶している場合と大きな差を示さないことがわかつたが、これは上の考え方と一致しているように見える。

O原子は析出粒子の中でC原子と(あるいはFe原子とも)ある結合をもち相の構造を単なる応力による整列だけでなく、より安定した強固なものとし、あるいはさらに厚みの大きい析出粒子の形状をとらせるのではないかと想像される。この考えの当否は析出のきわめて初期における分解能の高い電子顕微鏡観察や精密なX線小角散乱などの実験によつて検証され得るであろう。

帯溶融した場合に、電気抵抗の減少は明らかに2段変化を示し、これはFig.3の等時間焼鈍の2段変化とは別物で、後者の第1段目の中に含まれていると考えられる。内部摩擦のほとんど減少し終つたところがほぼその1段目の変化の終点に相当し、ここでは電気抵抗の減少量は約50%にしか過ぎない。したがって最初の析出状態では固溶状態の約半分の電気抵抗への寄与が考えられる。それがさらに急速に減少するのは、内部摩擦では検出出来ないが最初の析出相の中に2段目の変化が生じて、析出粒子の散乱能の

Table 2 Comparison of our data with those by others.

Experimenter	Commercial name	Concentration of solute C (ppm)	Content of O (ppm)	Time of maximum precipitation rate (min)
Wert ⁽⁵⁾	Puron	160	400	65
Doremus ⁽²⁰⁾	Ferrovac E	220	40	120
Fujita ⁽¹¹⁾	Ferrovac E	120	40	70
Present authors	Puron	90	720	200
	Puron (zone melted)	90	10	160
	Johnson-Matthey	90	40	180
	Johnson-Matthey (zone melted)	90	10	120

(11) 鶴岡, 西田, 清水, 小林: 日本鉄鋼協会 1967 年春期講演大会格子欠陥シンポジウム。

(12) C. Panseri and T. Federighi: Acta Met., **8**(1960), 217.

(13) H. Herman, J.B. Cohen and M.E. Fine: ibid, **11**(1963), 43.

(14) L.A. Gilifalco and H. Herman: ibid, **13**(1965), 583.

(15) M.Ohta, F.Hashimoto and T.Tanimoto: J. Phys. Soc. Japan, **21**(1966), 562.

(16) G.Mie: Ann. Physik, **25**(1908), 377.

(17) N.F.Mott: J. Inst. Metals, **60**(1937), 267.

(18) Z.Matyas: Phil. Mag., **40**(1949), 324.

(19) H.Ino, Ta.Moriya, F.E.Fujita, Y.Maeda, Y.Ono and Y.Inokuti: to be published.

小さいより安定な構造に移るものと考えられる。電子顕微鏡観察、等時間焼鈍および等温焼鈍からみて、この変化は

Fig.6 Comparison of so far obtained data including those by other investigators, the carbon contents and aging temperatures being normalized to 0.009 wt% and 132°C respectively.

明らかに Fe_3C の出現とは別であるが、しかしその詳細は今後の研究にまたねばならない。

最後に 従来の他の研究者たちの実験結果⁽¹⁾⁽⁵⁾⁽²⁰⁾ と今回のそれとを比較してみよう。Table 2 はこれらの結果を析出温度をあらかじめわれわれの場合と同一の 132°C に換算

(20) R.H.Doremus: Trans.AIME, 218(1960), 596.

してそれぞれの析出に要する時間を比較したものである。この表によると Wert⁽⁵⁾, Doremus⁽²⁰⁾ および Fujita ら⁽¹⁾ の結果は今回の帯溶融を行なつた高純度鉄よりも析出速度がより早くなっているが、これは純度が高いためではなく最初の C の固溶量が大きいためとみることが出来る。

C の固溶量が多いと析出が早くなることは (3), (4) および (5) 式において、濃度を規格化しないで考え直すと容易に証明出来る。すなわち最初の C の固溶濃度を n_0 とすると計算の結果は (6), (7) 式の代りにつぎようになる。

$$m = n_0/N \{1 - \exp(-N K' t)\} \quad (8)$$

$$\log(n_0/n) = n_0 K/N [t - \{1 - \exp(-N K' t)\}/N K'] \quad (9)$$

この式は明らかに最初の C 量が多いと析出が早くなることを示しているが、この結果からさらに C の初期濃度をすべて一定 (90 ppm) に換算して比較したのが Fig. 6 で Fujita⁽¹⁾ の電気抵抗の結果を除いて他の内部摩擦による結果はすべて帯溶融を行なつた Johnson-Matthey 鉄よりも析出速度は遅く、従来の実験結果が試料の純度に大きく左右されていることがわかる。Fujita らの結果の食い違いの原因は、含まれている不純物の種類やあり方によつてはたとえば Se の場合のように析出を促進することもあり得るので⁽¹¹⁾、それを推定することは困難である。

最後にこの研究に対して御援助をいただいた川崎製鉄今井光雄技術研究所長をはじめ所員の方々に厚く感謝する。