

展望

知られていなかったセメンタイトの特性

Properties of Cementite Left Unknown

梅本 実

Minoru Umemoto

豊橋技術科学大学 工学部 教授

1 はじめに

セメンタイトは鉄鋼材料では最もなじみの深い相の一つである。図1に代表的な鉄鋼材料の組織を示す。(a)は球状セメンタイト組織である。工具鋼では加工性を確保するために球状セメンタイト組織にして加工し、焼入れ焼戻しが行われる。(b)はフェライトとセメンタイトが層状に並んだパーライト組織である。レールや吊り橋用ロープ、車のタイヤに使われるスティールコードなどはこのようなパーライト組織である。また一般の建築用鋼はフェライトとパーライトが混在した組織となっている。(c)は焼戻しマルテンサイト組織である。マルテンサイト組織上に微細なセメンタイトが析出している。工具、刃物やバネなどではこのような組織が使用される。このようにセメンタイトはフェライトとともに鉄鋼材料を構成する重要な相である。鉄鋼材料が幅広い機械的特性を発揮できるのはセメンタイトのお陰である。

セメンタイトはこれほどよく使われている相であるにもかかわらず多くの基本的特性がよくわかっていない。強度や電気抵抗なども直接測定されたデータはなく、セメンタイトの体積率の異なる試料を使って外挿して予測されているにすぎない¹⁾。この原因はセメンタイトが準安定相であるため、単相の大きな試料ができなかったからである。本稿ではセメンタイトの大きな固まりを作る方法、そして単相の大きな試料を使って測定されたデータを中心に、最近のセメンタイトの研究事情を紹介する。

2 セメンタイトは準安定相

図2に鉄-炭素状態図²⁾を示す。鉄鋼材料のテキストでは一般に次のように説明されている。「鉄-炭素状態図は鉄-黒鉛系(図2の破線)と鉄-セメンタイト系(図2の実線)の二つの状態図が重ね合わせて示されている。セメンタイトは

準安定相であり、安定相は黒鉛であるが、鋼の場合黒鉛化は非常に起こりにくく、通常の熱処理では炭素はセメンタイトとして存在しているため、鉄-セメンタイト系が重要である。」この説明でほとんどの人は鉄-黒鉛状態図の存在を忘れてしまう。安定な黒鉛は忘れ去られ、準安定なセメンタイトが主役として鉄鋼材料に登場するのである。

鉄鋼材料ではセメンタイトはどの程度安定なのだろうか。状態図が示すようにオーステナイト(γ)相には炭素は2 wt%まで固溶する。炭素濃度が0.77 wt%以上の過共析鋼

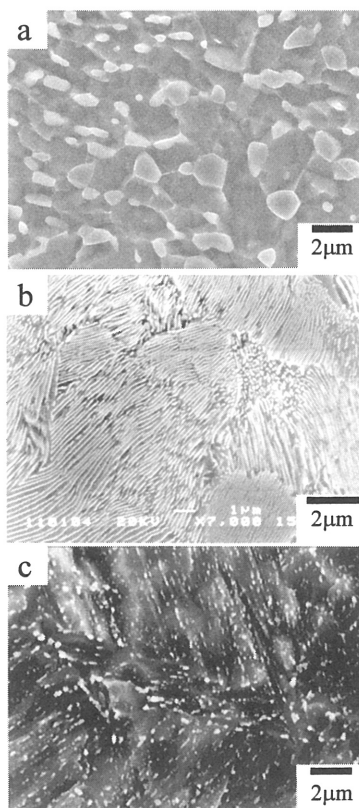


図1 代表的な鉄鋼材料の組織。(a) 球状セメンタイト、(b) パーライト、(c) 焼戻しマルテンサイト

を γ 温度域から冷却すると γ 相中にセメンタイトが析出する。また共析鋼を γ 温度域から冷却するとフェライト(α)相とセメンタイト相が γ 相から同時に生成し、層状のパーライト組織になる。焼き入れたマルテンサイト(α')組織は炭素を過飽和に固溶しており、焼戻しによってセメンタイトが α' 相から析出する。このように鉄鋼材料ではセメンタイトは固体の γ 相や α' 相から析出するが、固体状態から析出したセメンタイトは非常に安定である。それはセメンタイトがフェライトと黒鉛に分解する時には14%程度の大きな体積膨張を伴うので、周囲に拘束されている場合はセメンタイトは安定なのである。従って、鉄鋼材料中のセメンタイトは極めて安定で、使用中に分解を起こすことはほとんど無い。(鉄鋼材料の加工性を増加させる目的でセメンタイトを黒鉛化させた黒鉛鋼の研究^{3,4)}が進められている。そこではBN³⁾やCu⁴⁾などの析出物を黒鉛の核生成サイトとして利用したり、加工を施したりして黒鉛化を促進する工夫がなされている。その場合でもセメンタイトを黒鉛化するのには高温で長時間の加熱が必要である。)

3 セメンタイトの大きな固まりの作製

セメンタイトの大きな固まりを作るにはどうすればいいのであろうか。液相からの凝固法では図2の状態図に示されているように、セメンタイトの化学組成であるFe-6.69 wt% Cの液相は冷却中に2000℃付近という高温から黒鉛の晶出が始まる。このような高温では炭素の拡散は非常に速い為、液相からの急冷凝固では黒鉛の生成を阻止することはできない。セメンタイトの組成よりも炭素濃度を低くして、共晶組成のFe-4.3% C付近で急冷すると黒鉛の晶出を抑えてセ

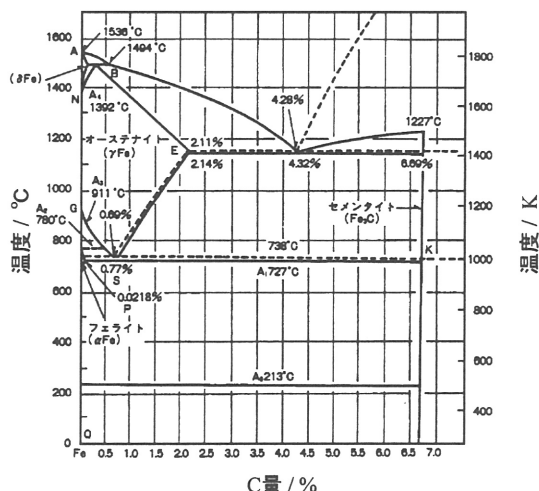


図2 Fe-C系平衡状態図²⁾

メントイトを多く含んだ試料(白鑄鉄)を作ることはできるが、フェライト相が混在する。そのためセメントイト単相材の作製には非平衡状態が実現できるメカニカルアロイング^{5,6)}や蒸着⁷⁾などの特別な方法が必要になる。著者等は純鉄と黒鉛の混合粉末をボールミルを使ってメカニカルアロイングし、その粉末を焼結することによって図3(a)に示すような大きなセメントイトの固まり(バクル材)を得ることに成功した^{8,9)}。(ただしFe-C2元系の場合、焼結後の試料には数%のフェライト相が存在する。これは焼結中にセメントイトが分解するためである。鉄原子の数%をMnなどの合金元素で置換するとセメントイトは安定になり、100%セメントイトの焼結体ができる。)セメントイトバクル材は純鉄とよく似た金属光沢を示す。純鉄と並べて比較するとセメントイトの方がわずかに金色を帯びているのが認められる。図3(b)はセメントイトバクル材((Fe_{0.8}Mn_{0.2})₃C)の走査型電子顕微鏡(SEM)組織を示す。作製した試料は粒径が約0.5 μmの極めて微細な多結晶体であり、パーライト中のラメラセメントイトや球状セメントイトのように単結晶ではない。図中のマイクロビッカースの圧痕の大きさから測定したこの試料の硬さは13.3 GPaである。図3(c)はセメントイトバクル材の

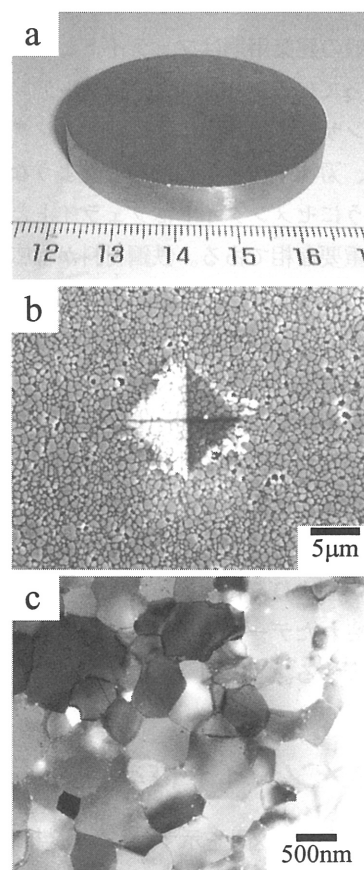


図3 セメントイトバクル材。(a) 焼結体((Fe_{0.95}Mn_{0.05})₃C)の外観、(b) 走査型電子顕微鏡写真((Fe_{0.80}Mn_{0.20})₃C)、(c) 透過電子顕微鏡写真((Fe_{0.95}Mn_{0.05})₃C)

透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真である。セメンタイトの粒界は、通常の純鉄などの粒界と似た構造である。セメンタイトの粒内にはごくまれに積層欠陥が観察される。

では安定な純鉄と黒鉛から出発して、なぜエネルギーの高い準安定なセメンタイト相が生成するのであろうか。その理由は黒鉛の炭素同士の結合をボールミルで破壊することにある。炭素同士の結合はエネルギーがFe-FeやFe-C結合より大きいので、純鉄と黒鉛の状態の方が炭素同士の結合の無いセメンタイトよりも安定に(低い自由エネルギーに)なる⁸⁾。そこで黒鉛を粉碎して炭素同士の結合を切ってエネルギーの高い状態を実現すれば、その状態よりもエネルギーの低いセメンタイト相が生成する。電子シャワーを使った方法⁷⁾でもセメンタイトが作られている。この場合でも出発状態で炭素が蒸気となっており、炭素同士の結合の無い状態になっている。ボールミルでできたエネルギーの高い微細な黒鉛と純鉄の混合状態からセメンタイトが生成するか、黒鉛が成長するかは速度論の問題である。セメンタイトの生成速度が速いお陰で大きな黒鉛にならずにセメンタイトが生成するのである。

4 セメンタイトバルク材を使った特性評価

セメンタイト単相の大きな試料を使って測定した特性のいくつかを紹介する。図4はバルクセメンタイトの圧縮試験の応力-歪曲線である¹⁰⁾。セメンタイトの焼結体は室温では延性に乏しく、強度が高い上にボイドなどが存在するため弾性限内で破断する。硬さの1/3として予想される室温強度は4.4 GPaであるが、圧縮試験での破断強度は2 GPa弱である。試験温度を上げるとセメンタイトバルク材は破断前に塑

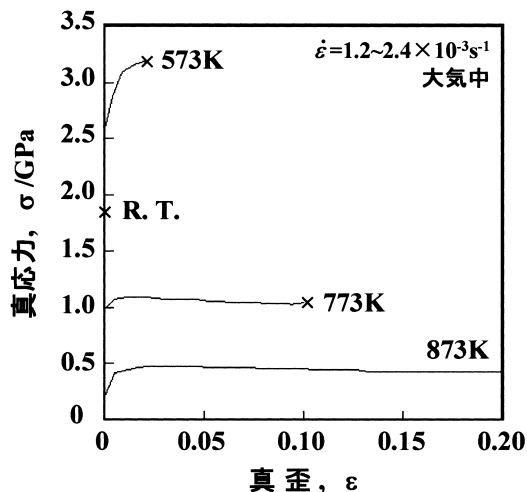


図4 セメンタイトバルク材 ($(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_3\text{C}$) の圧縮変形の応力-歪曲線

性変形を示すようになり、破断強度は上昇し、300 °Cで3 GPaを越える。更に高温で変形すると強度は低下し、大きな塑性変形を示す。これは試料が微細粒であるため粒界すべりが起こるからである。

図5はヤング率の温度変化¹⁾である。同図には比較の為に純鉄のデータも示してある。セメンタイトのヤング率は鉄のそれに近いが、温度依存性が極めて小さいのが特徴である。セメンタイトの室温でのヤング率は純鉄のそれより小さく、300 °C以上では逆に純鉄より大きい。またキュリー点Tc (210 °C) 付近で温度の低下に伴うヤング率の低下が見られる。セメンタイトは強度は高いがヤング率は鉄と同程度であり、室温では1-2 %の大きな弾性変形を示す。図6に電気抵抗率の温度変化¹⁾を示す。電気抵抗率は室温では鉄の10倍程度ある。抵抗率は温度の上昇とともに増加する金属的な特性を示す。セメンタイトの電気抵抗率の値や温度依存性はγ鉄の

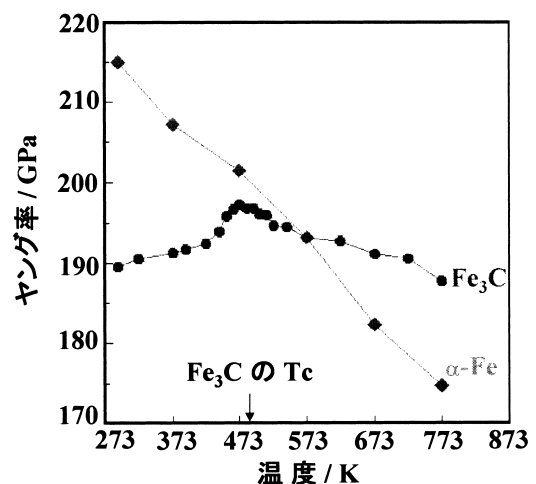


図5 セメンタイトバルク材 (Fe_3C) のヤング率の温度変化

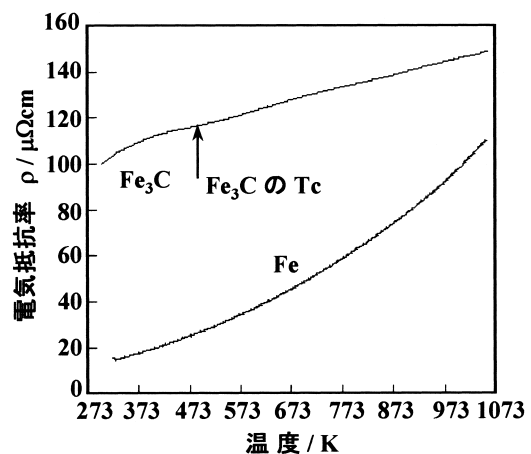


図6 セメンタイトバルク材 (Fe_3C) の電気抵抗率の温度変化

それに近い。これはセメンタイトの鉄原子の配列が稠密六方構造に近く、bccよりfcc構造に近いことと関係があると思われる。

5 セメンタイトの変形と分解

5.1 パーライト中のラメラセメンタイトの変形

セメンタイトの固まりは鑄鉄で見られるように室温では極めて脆い。しかし、セメンタイトが薄い板状の場合には塑性変形が観察される。その代表的な例が伸線パーライト鋼線である。伸線加工ではパーライトを構成するラメラセメンタイトはラメラフェライトと協調して変形し、全体のラメラ構造を保ったままでラメラ間隔が変形とともに小さくなる。その結果パーライト鋼は大きな加工硬化を示す。図7はラメラセ

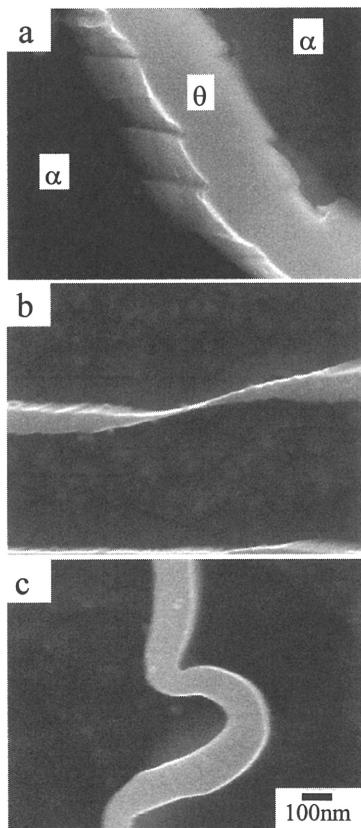


図7 ラメラセメンタイトの圧延による変形形態。
(a) すべり変形、(b) ネッキング、(c) わん曲

メンタイトの圧延による種々な変形形態¹¹⁾を示したものである。セメンタイトにかかる外部応力によってネッキング、すべり変形、湾曲などの変形形態を示す。ラメラセメンタイトは薄くなると大きな塑性変形を示すようになり、その傾向は厚さが50 nm以下になると顕著である。

5.2 セメンタイトバルク材の変形を利用した人工パーライトの作製

図8はセメンタイトバルク材が温間で大きな塑性変形を示すことを利用して作製した人工パーライト¹²⁾である。バルクセメンタイトの0.45 mm厚さの薄片とFe-0.15Cの0.90 mm厚さの薄片を交互に積層し、温間で圧縮加工したものである。セメンタイトとフェライトが同時に協調的に変形し、セメンタイトとフェライトの薄層が交互に積層した構造になる。この方法で作られる人工パーライトは天然のパーライトとは異なり、セメンタイトの体積率を状態図に無関係に自由に変化させることが可能である。

5.3 一瞬で消えるセメンタイト

伸線パーライト鋼線ではラメラセメンタイトの部分的分解が起こっていることが知られている¹³⁾。ラメラセメンタイトの分解はセメンタイトが加工により小片に分断され、表面エネルギーが増加するためと考えられている。落錘加工やショットピーニングなどの高速変形ではラメラセメンタイトおよび球状セメンタイトが完全に分解¹⁴⁾するのが観察される。図9は球状セメンタイト組織の共析鋼に落錘加工を施したものである。写真下部の通常量の加工を受けた部分では球状セメンタイトがはっきりと確認できる。写真上部の均一なコントラストの部分では球状セメンタイトは消え均一な組織となっている。この部分は非常に硬く (HV12 GPa)、TEM観察からフェライト相がナノ結晶化していることが観察されている。このように強加工を施すと球状セメンタイトはほとんど塑性変形を示すことなく、分解するのが観察される。このような分断による微細化を伴わないセメンタイトの分解のメカニズムはまだよくわかっていない。

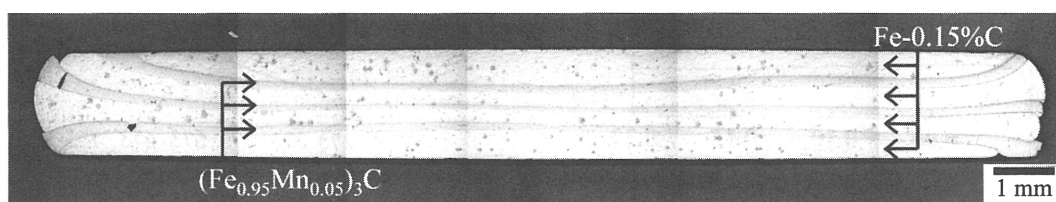


図8 セメンタイトバルク材を使って温間圧縮で作製した人工パーライト

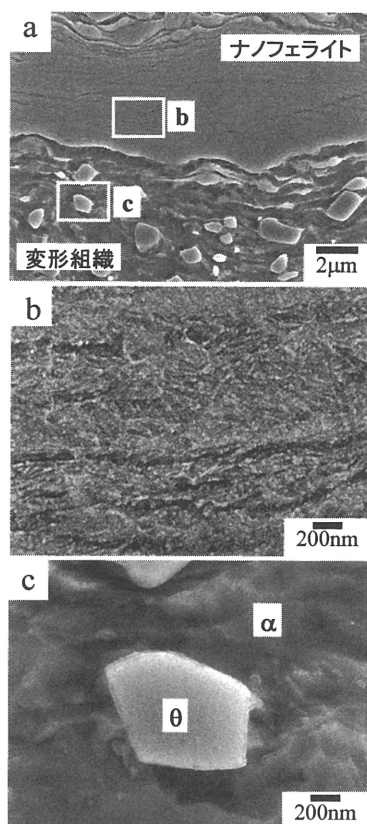


図9 球状セメンタイト (Fe-0.80C) の落錘試験による分解。
(a) 全体像、(b) (c) は (a) の白ワク部分の拡大

6 地球の中心はセメンタイト？

地球の内部には図10に示すように地下2900 kmより深いところに核と呼ばれる部分がある。核は外核と内核に別れており、外核はNiを8%程度含んだ溶けた鉄である。外核と内核の境界である地下5100 kmの所は5000-6000Kおよび330万気圧の高温高压状態であり、それより内側の内核は固体状態になっている。この固体部分はこれまで結晶構造がhcpの ϵ 鉄であろうとされてきた。しかし、近年の精密な測定により、外核はNiを8%含んだ溶けた鉄とした場合よりも密度は8%小さく、音速は3%速い事等が明らかになり、外核は軽元素、特に炭素をかなり含んでいる可能性があることがわかってきた^{15, 16)}。さらに外核と内核の境界で溶けた鉄から固体が晶出する場合、セメンタイトが安定相であると予想されることから、内核をセメンタイトとする説が地球物理学者の間で議論されている。彼らにより高温高压下での鉄-炭素状態図が計算¹⁵⁾され、高压下でのセメンタイト体積弾性係数が測定され、音速の計算¹⁶⁾が行われている。鉄鋼材料以外の分野でセメンタイトの研究が行われているのは興味深いことである。

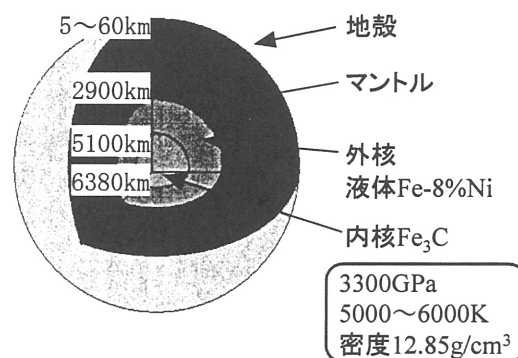


図10 地球の内部構造と核

7 おわりに

セメンタイトは鉄鋼材料の最も重要な構成相であるにもかかわらず、準安定であるためその特性の多くが不明であった。近年、非平衡プロセスの開発によって、セメンタイトパルク材の作製が可能となり、特性が明らかになりつつある。省資源化やリサイクル性向上の観点から鉄鋼材料の合金元素の使用を抑制する上でも、セメンタイトの特性の理解と有効な利用は今後より重要となるであろう。

鉄は原子核の最も安定な元素であり、炭素は有機化合物としても生物圏の重要な構成成分でもある。従って鉄と炭素の出会いや組み合わせは多くの分野で見られる。炭素の側にとっても鉄は重要な役割を果たす。ダイヤモンド合成では高温高压下で液体の鉄に黒鉛を溶かし込んで、ダイヤモンドとして晶出させている。カーボンナノチューブの作製においても鉄などの金属が触媒として利用されている。

セメンタイトは鉄鋼材料以外の分野でも研究されている。新しい鉄源としての炭化鉄（鉄鉱石の還元を扱う分野ではセメンタイトは炭化鉄と呼ばれている）の研究が行われている。鉄鉱石をCo-H₂-H₂S混合ガス中で還元¹⁷⁾することによって、炭化鉄にし、それを鉄の原料および溶解の燃料として利用しようとするものである。鉱物の分野でもセメンタイトは研究されており、隕鉄中のセメンタイトはコーヘナイト (cohenite) と呼ばれている。

最後にセメンタイトに関する和歌を紹介する。作者は刃物の切れ味の研究をし、本多式紙切型切味試験機を考案した本多光太郎先生で、すぐれた刃物の組織について次のように歌っている

満天にセメンタイトの星澄めば

切味さえて刃こぼれもなし

この解説が読者の方々にセメンタイトに対して少しでも興味を持っていただく機会になれば幸いである。

この研究の一部は日本鉄鋼協会の戦略研究および科学研究費基盤研究 (A) (2) (14205103) の援助を得て行ったものである。援助に対し感謝いたします。圧縮試験をしていただいた茨城大学の友田先生、鈴木先生、研究に協力していただいた豊橋技術科学大学の土谷先生、戸高先生、多くの学生諸君に感謝いたします。

参考文献

- 1) 梅本 実, 土谷浩一: 鉄と鋼, 88 (2002), 117.
- 2) 「鉄鋼材料」講座・現代の金属学 材料編4, 日本金属学会編, 丸善
- 3) 岩本隆, 太田裕樹, 星野俊幸, 天野虔一, 下村順一: 鉄と鋼, 84 (1998), 67.
- 4) 久保田邦親, 藤田悦夫: CAMP- ISIJ, 16 (2003), 1525.
- 5) T. Tanaka, S. Nasu, K. Nakagawa, K. N. Ishihara and P. H. Shingu: Mater. Sci. Forum, 88-90 (1992), 269.
- 6) G. Le Caer, E. Bauer-Grosses, A. Pianelli, E. Bouzy and P. Matteazzi: J. Mater. Sci., 25 (1990), 4726.
- 7) H. Mizubayashi, S. J. Li, H. Yumoto and M. Shimotomai: Scripta Mater., 40 (1999), 773.
- 8) M. Umemoto, Z. G. Liu, H. Takaoka, M. Sawakami, K. Tsuchiya and K. Masuyama: Met. and Mater. Trans., A 32 (2001), 2127.
- 9) M. Umemoto, Z. G. Liu, K. Masuyama and K. Tsuchiya: Scr. Mater., 45 (2001), 391.
- 10) T. Terashima, T. Suzuki, Y. Tomota and M. Umemoto: CAMP- ISIJ, 16 (2003), 477.
- 11) M. Umemoto, Y. Todaka and K. Tsuchiya: Mater. Sci. Forum 426-432 (2003), 859.
- 12) M. Umemoto, Y. Todaka and K. Tsuchiya: Materials Science and Engineering A, (2003), in press.
- 13) M. H. Hong, W. T. Reynolds, Jr., T. Tarui and K. Hono: Met. Mater. Trans., 30A (1999), 717.
- 14) Y. Todaka, M. Umemoto and K. Tsuchiya: ISIJ Int., 42 (2002), 1430.
- 15) B. J. Wood: Earth and Planetary Science Letters, 117 (1993), 593.
- 16) H. P. Scott, Q. Williams and E. Knittle: Geophysical Research Letters, 28 (2001), 1875.
- 17) S. Hayashi and Y. Iguchi: ISIJ Int., 37 (1997), 16.

(2003年11月7日受付)