

実用特殊鋼の炭化物の電解分離による研究 (III)*

(二, 三の強靱鋼の炭化物について)

佐藤知雄**・西沢泰二***・大橋正昭***

STUDY ON CARBIDES IN PRACTICAL SPECICAL STEELS BY ELECTROLYTIC ISOLATION (III)

(On Carbides in Several Construction Steels)

Tomo-o Sato, Dr. Eng. Taiji Nishizawa and Masaaki Ohashi

Synopsis:

Electrolytic isolation studies were carried out on carbides in Ni-Cr, Cr-Mo and Si-Mn constructional steels, and the following results were obtained,

(1) In as annealed condition, the Cr, Mn and Mo concentrate in the carbides, while the most portions of the Si and Ni dissolve in the ferrite. The carbides in these annealed steels show irregular plate-like or dendritic shapes.

(2) The carbides in tempered structure of these steels have stringy or globular shapes. The mean ferrite path from a carbide to the closest carbide particle is estimated as about 1.5 times of the mean carbide diameter.

(3) Concentrations of special elements in carbides in these steels, tempered at about 400°C, are similar to the contents of each element in the steels. At above 500°C, the carbides are enriched in Cr, Mn and Mo, while impoverished in Si and Ni. The rate of enrichment of Mo in carbides are exceedingly slow, as compared with those of Cr and Mn. The rate of enrichment of Cr and Mn in carbides are retarded by the co-existence of Mo in the steel.

I. 緒 言

構造用強靱鋼は焼入—焼戻によつてえられるソルバイト組織の状態で使用されるのが普通であつて、その優れた強靱性は軟質の地鉄中に微細かつ均等に分散している硬質の炭化物粒に負うものである。換言すれば、強靱鋼の焼入—焼戻処理は、鋼中の炭化物を最適の状態に微細化分散させるための操作にはかならない。

本報告は、Ni-Cr, Cr-Mo, Si-Mn 強靱鋼中の炭化物を電解的に分離し、これを電子顕微鏡観察、化学分析ならびにX線分析によつて研究し、熱処理に伴う強靱鋼

の組織変化とその炭化物の挙動との関連性を明らかにしたものである。実験方法は前報¹⁾²⁾におけると全く同様であり、また実験試料の化学組成は Table 1 に示すごとくである。

II. 実験結果ならびに考察

(1) 焼鈍組織における特殊元素の分布状況

Table 2 は 900°C に 1 時間加熱後、毎時 20°C の割合で徐冷 (680°C にて 5 時間保持) してえられた焼鈍組織中の炭化物の重量%, 炭化物の組成の測定結果, ならびにこれらの結果から計算してえられた地鉄の組成を示

Table 1. Chemical composition of specimens.

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo
SNC 1	·35	·29	·45	·018	·019	1·51	·72	·23	—
SNC 2	·28	·21	·50	·012	·010	2·73	·78	·15	—
SNC 3	·39	·25	·20	·021	·020	3·49	·80	·22	—
SCM 4	·40	·28	·76	·011	·009	·12	1·03	·20	·20
SCM22	·20	·27	·70	·016	·012	·18	1·07	·25	·20
SUP 5	·58	1·25	·87	·024	·016	·12	·10	·23	—

* 1956 年 4 月, 本会東京大会にて発表 **東北大学金属工学科, 教授, 工博 *** 東北大学金属工学科

Table 2. Metallographic analysis of carbide and ferrite in the annealed steels.

	Amount of carbide(wt%)	Composition of carbide (%)						Composition of ferrite (%)				
		C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Si	Mn	Ni	Cr	Mo
SNC 1	5.0	6.73		2.59	0.76	8.71	—		0.34	1.56	0.30	—
SNC 2	4.1	6.91		3.13	1.40	11.00	—		0.40	2.86	0.36	—
SNC 3	5.3	7.02		1.23	1.71	8.62	—		0.15	3.58	0.37	—
SCM 4	5.8	6.81		3.83		11.57	1.24		0.56		0.39	0.14
SCM22	2.7	7.11		4.86		15.66	1.38		0.57		0.62	0.15
SUP 5	8.1	6.97	0.06	5.58		0.84	—	1.33	0.48		0.04	—

す。

焼鈍組織中の炭化物はすべてセメント型結晶構造を有しており、特殊元素を固溶したいわゆる θ 相であると考えられるが、そのCr, Mn および Mo 濃度は鋼のCr, Mn および Mo 含有量に比していちじるしく大であつて、これらの元素は地鉄よりも炭化物に多量に配分されておることが知られる³⁾。これに反して、Si および Ni は炭化物よりも地鉄に多く配分されており、炭化物のSi および Ni 濃度は極めて少ない⁴⁾。なお、SCM4 と SCM22 とは Cr, Mn ならびに Mo 含有量がほぼ同一であるにもかかわらず、炭化物の組成がいちじるしく異なつており、SCM22 の炭化物の方が Cr, Mn ならびに Mo に富んでおるのは、SCM22 が SCM4 に比して低炭素であることによるものと考えられる⁴⁾。

(2) 焼鈍組織中の炭化物の形状

Photo. 1 の (a)~(d) は、SNC1, SNC2, SNC3 ならびに SCM22 の焼鈍組織中から分離した炭化物の電子顕微鏡写真である。SNC1 のごとく特殊元素含有量の比較的少ない鋼においては、金属顕微鏡によつて解像しうる程度の細さの層状パーライト組織を有しており、炭化物は大きく成長してその形状は単純である。SNC2, SNC3 のごとく特殊元素含有量が増加して鋼の硬化能



Photo. 1 (b) Carbides isolated from annealed SNC2 steel.



Photo. 1 (c) Carbides isolated from annealed SNC3 steel.



Photo 1 (a) Carbides isolated from annealed SNC1 steel.



Photo. 1 (d) Carbides isolated from annealed SCM22 steel.

が大となるにつれて、炭化物が成長し難くなり、その形状は繊細となる。

以上のことは電子顕微鏡写真によつてよくみられる。とくに SNC3 の炭化物が電子顕微鏡的に半透明体のごとくにみえるのは、電子線の一部が透過する程度に薄いことを意味するのであつて、このことから、SNC3 の炭化物の厚さは 0.01 ミクロン程度と推定される。このように、構造用鋼中の炭化物の形状は特殊元素含有量によつてかなりいちじるしい影響を受けるのであるが、形状の大小、厚薄を度外視すれば、いずれの構造用鋼においても、焼鈍状態における炭化物は不規則な薄片あるいは樹枝状を呈しておることが知られた。

(3) 焼戻に伴う炭化物の組成変化

Fig. 1~3 は 850°C 油焼入後 350~700°C の各温度に 1 時間の焼戻を行つた SNC3, SCM4 ならびに SUP5 中の炭化物の特殊元素濃度を示したものであり、また Fig. 4~6 はこれらの鋼を 850°C 油入焼後 600°C に 2 分~100 時間の焼戻を行つた場合、炭化物の特殊元素濃度の焼戻時間による変化を示したものである。これらの図に明らかなごとく、400°C 程度の焼戻によつて析出する炭化物は母材の鋼とほぼ同量の Ni, Cr, Mo, Mn および Si を含有するが、約 500°C 焼戻を境として炭化物の特殊元素濃度がいちじるしく変化し、焼戻温度の上昇あるいは焼戻時間の増加とともに Cr, Mn および Mo の濃度は増加し、Si および Ni 濃度は減少して焼鈍状態におけるそれぞれの平衡濃度に近づいている。

炭化物の特殊元素濃度の変化する速さは、それぞれの特殊元素によつて異なつており、地鉄中における易動度の大な Si が最も速かに平衡濃度に近づき、Cr, Mn,

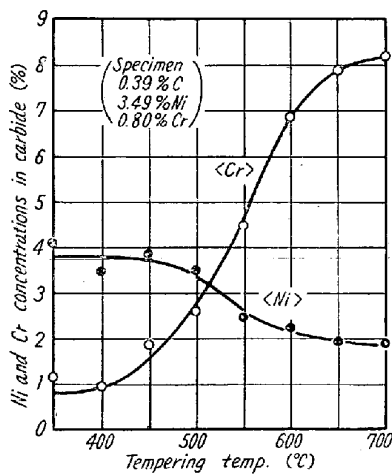


Fig. 1. Ni and Cr concentrations in carbide, isolated from SNC3 steel tempered at various temperatures for 1 h.

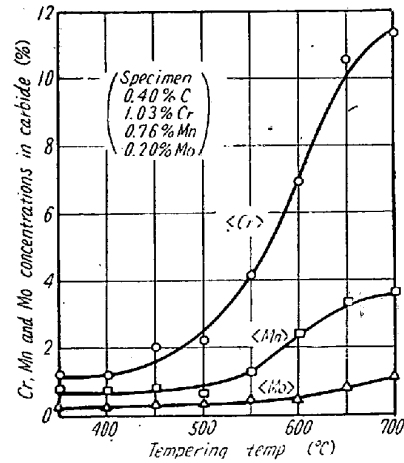


Fig. 2. Cr, Mn and Mo concentrations in carbide, isolated from SCM4 steel tempered at various temperatures for 1 h.

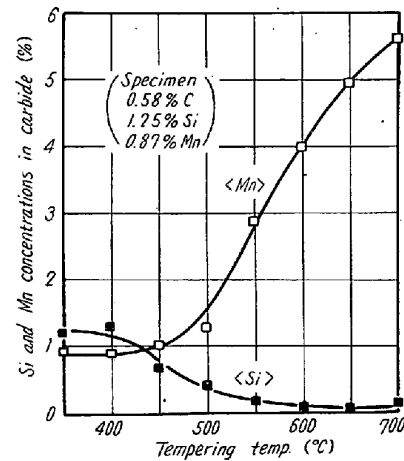


Fig. 3. Si and Mn concentrations in carbide, isolated from SUP5 steel tempered at various temperatures for 1 h.

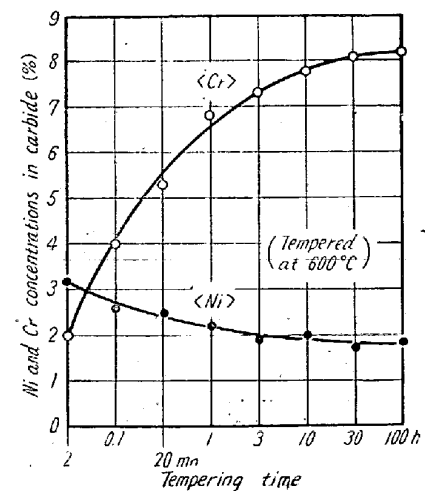


Fig. 4. Ni and Cr concentrations in carbide, isolated from SNC3 steel tempered at 600°C for 2mn.~100h.

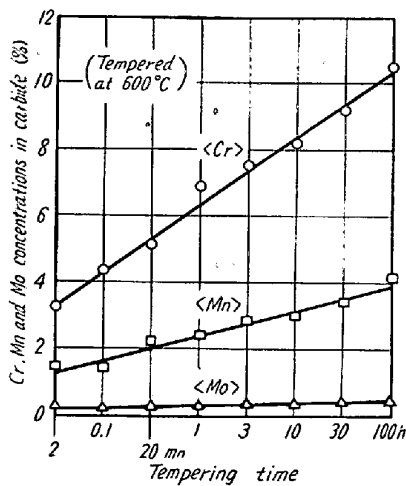


Fig. 5. Cr, Mn and Mo concentrations in carbide, isolated from SCM4 steel tempered at 600°C for 2mn.~100h.

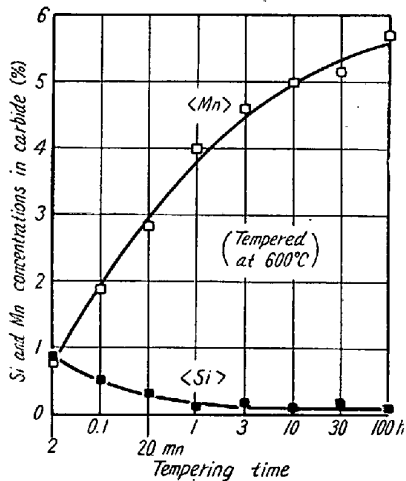


Fig. 6. Si and Mn concentrations in carbide, isolated from SUP5 steel tempered at 600°C for 2mn.~100h.

Ni がこれにつき、Mo は最も遅い。この場合、共存する第三元素の影響が無視できないほど大であることは興味ある点であつて、たとえば SNC3 の炭化物の Cr 濃度は 600°C × 100 時間の焼戻によつてほぼ平衡値 (8.62% Cr) に達しておるに対し、Mo を含有している SCM4 の炭化物の Cr 濃度は、なお平衡値 (11.57% Cr) に達しておらない。(Fig. 4, Fig. 5 参照)。すなわち、Mo は地鉄中における易動度が小なるために、炭化物に対する濃集速度が Cr, Mn 等に比して極めて遅いのであるが、この Mo が共存することによつて、Cr, Mo 等の濃集速度もまた若干遅滞されるものと考えられる。

なお以上のような炭化物の組成変化に関する機構としては、つぎの二様の形式が考えられて来たり。その一つは焼戻の進行とともにすでに析出している炭化物に対し

て特殊元素が一樣に置換固溶して行く過程であり、他の一つは、平衡濃度の特殊元素を含有する炭化物が直接的に形成されて、この炭化物の量が増加して行く過程である。このいずれの過程が実際に進行しておるものかについては、従来定説がえられていなかったが、筆者等はこの両過程が同時に進行しておるものとの結論に達した。この問題に関する実験的な証明は、別に報告する予定である⁵⁾。

(4) 焼戻組織中の炭化物の形状

Photo. 2 の (a) (b) は SNC3 を 850°C 油焼入後 500°C ならびに 600°C に 1 時間焼戻した組織中より分離した炭化物の電子顕微鏡写真である。焼鈍状態における炭化物が不規則な樹枝状薄片であつたのに対して、焼戻組織中の炭化物は微細なる針状ないし球状を呈しておるのが特徴である。

なお、Photo. 2 においては炭化物が不均一に点在しておるが、これは鋼中より分離した炭化物を電子顕微鏡の試料台に載せる場合の分散が不均一であつたことによるのであつて、鋼中における炭化物の実際の分布状態を示しておるのではない。しかし、炭化物粒の大きさの観測値を利用すれば、炭化物粒の分布状態をつぎのごとく

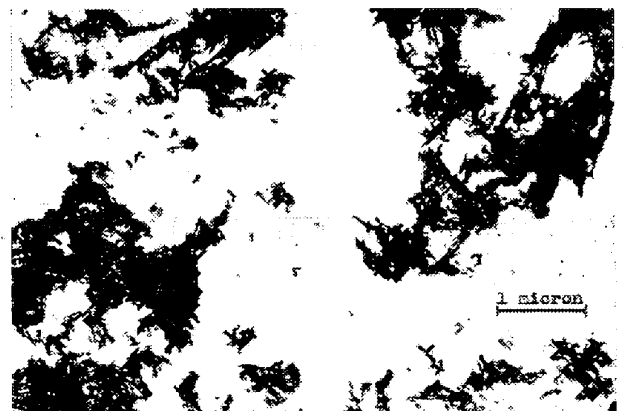


Photo. 2 (a) Precipitated carbides in SNC3 steel tempered at 500°C for 1h.

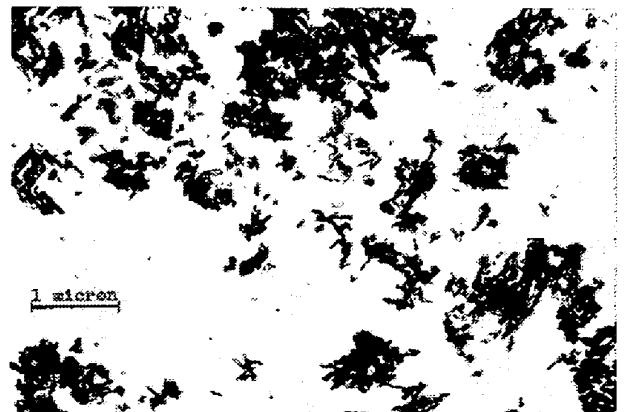


Photo. 2 (b) Precipitated carbides in SNC3 steel tempered at 600°C for 1h.

に推定することができる。すなわち、いま直径 d なる炭化物粒が地鉄中に分散しておるものとすれば、相隣の炭化物粒間の平均距離 $m.f.p.$ (平均地鉄距離) は次式によつて与えられる。ただし、 C は鋼の炭素含有量 (wt %), 炭化物はすべて純セメント石 (比重 7.67) と仮定した。

$$m.f.p. = d \{ (1.87/3\sqrt{C}) - 1 \}$$

上式より 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 ならびに 1.0% C 鋼に対する $m.f.p.$ と d との比を計算すればつきのごとくなる。

C	0.1	0.2	0.3	0.5	1.0 (%C)
$m.f.p./d$	3.0	2.2	1.8	1.4	0.9

以上の結果に明らかなごとく、焼戻鋼中においては、相隣の炭化物粒間の距離は炭化物の直径の 1~3 倍にすぎないのであつて、通常の顕微鏡写真から想定されるよりはいちじるしく近接しておることを注意しなければならない。たとえば Photo. 2 の (b) においては、炭化物粒の直径は平均約 0.1 ミクロンであり、また鋼の炭素含有量は 0.39% C であるから、上式より、炭化物粒は平均約 0.16 ミクロンずつ相距つて鋼中に分散しておつたことが解る。

つきに焼戻に伴う炭化物粒の成長について記す。



(a) (b)

- a) Carbides isolated from 0.65% C steel, tempered at 700°C for 1h.
- b) Carbides isolated from SNC3 steel, tempered at 700°C for 1h.

Photo. 3. Comparison of the growth rate of carbide globules during tempering.

Photo. 3 は 0.65% C 炭素鋼と SNC3 鋼とを 700°C に 1 時間焼戻した組織中より分離した炭化物を、同一の倍率で観察した電子顕微鏡写真であつて、炭素鋼と比較して Ni-Cr 鋼中の炭化物の凝集速度は極めて遅いことが知られる。これは、炭素鋼における炭化物 (Fe_3C) の成長は C 原子の移動のみによつて行われうるに対して

特殊鋼における θ 相の成長は、 θ 相に特殊元素を多量に固溶しておるため、C 原子の移動のほか、特殊元素の移動も行われることが必要である。すでにのべたように C 原子の易動度に比して金属原子のそれはいちじるしく小さいから、特殊鋼中の炭化物の成長は炭素鋼の場合に比して遅いであると説明しうる。

III. 総 括

二、三の代表的な強靱鋼の炭化物を電解分離法によつて研究し、つぎの結果をえた。

(1) 焼鈍状態においては、Cr, Mn および Mo は炭化物 (θ 相) 中に濃集して固溶しており、Si および Ni は地鉄に多く固溶しておる。

(2) 焼鈍組織中の炭化物の形状は樹枝状薄片であつて、鋼の特殊元素含有量の高いほど微細である。

(3) 400°C 程度の焼戻を行つた組織中の炭化物は、母材の鋼の特殊元素含有量とほぼ同量の特殊元素を固溶しているが、焼戻温度の上昇あるいは焼戻時間の延長とともに、炭化物の Cr, Mn および Mo 濃度は増加し、反対に Si および Ni 濃度は減少して、焼鈍状態における平衡濃度に近づく。

(4) 焼戻炭化物の特殊元素濃度が平衡値に達する割合は、それぞれの特殊元素によつて異なり、Si が最も速く、Cr, Mn, Ni がこれにつき、Mo は最も遅い。これは原子番号の順と一致しており、地鉄中における易動度の大小が炭化物の組成変化の速度を支配しておることを示している。ただし、共存する特殊元素の相互作用によつても影響され、Mo の添加によつて Cr, Mn 等の炭化物に対する濃集速度は遅くなる。

(5) 焼戻温度の上昇に伴つて炭化物は微細針状から粒状に凝集するが、その凝集速度は炭素鋼の場合に比して極めて遅い。この凝集速度の遅滞される原因、ならびに、鋼中における炭化物の分散状態等について考察した。

終りに臨み、実験試材を提供された特殊製鋼株式会社 研究所長山中直道博士、同所日下邦男氏、電子顕微鏡写真撮影に際して御援助下された東北大学科学計測研究所 日比忠俊教授、同所高橋昭一氏に感謝の意を表す。

(昭和31年 8 月寄稿)

文 献

- 1) 佐藤, 西沢, 本田, 鉄と鋼, 41 (1955), 1188
- 2) 佐藤, 本田, 西沢, 鉄と鋼, 42 (1956), 239
- 3) D.A. Scott, G.S. Farnham, J. Metals. 5 (1953), 1541
- 4) 佐藤, 西沢, 日本金属学会誌, 19 (1955), 385
- 5) 佐藤, 西沢, 日本金属学会誌, 21 (1957), No. 1