

特別講演

特殊鋼の焼戻過程における炭化物の挙動\*

佐藤 知雄\*\*

Behaviours of Carbides in Tempered Alloy Steels.

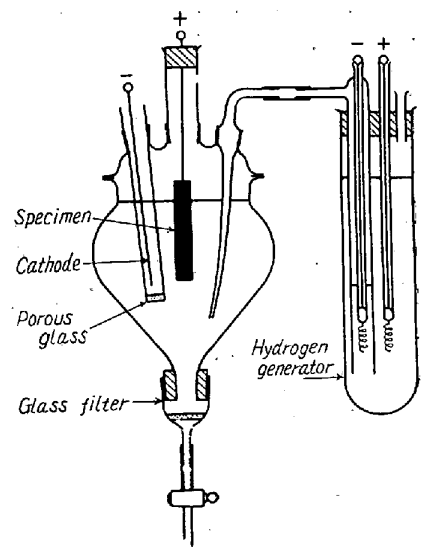
Tomoo Sato

I. 焼戻組織中の炭化物の電解分離による研究

鋼の焼戻は、いうまでもなく焼入によつて生じた内部応力を軽減して、靱性を与えることを目的とする操作であるが、組織学的には、焼入組織（マルテンサイト+残留オーステナイト）を焼戻することによつて、使用目的に最も適応した性質を示すような状態に、析出炭化物の分布状態を調整することに帰する。しかしながら、鋼の焼戻組織はきわめて微細な組織であつて、殊に特殊鋼の場合にはかなり高温の焼戻を行なつたものでも微細なソルバイト組織を呈しており、組織中に分布する炭化物の結晶粒子を光学顕微鏡によつて解像することはむずかしく、いかなる炭化物がいかように分布しているかを観察することは不可能である。しかし、このように微細な焼戻組織中の炭化物も、電解分離法によればかなりの定量性をもつて鋼中から分離し得るから、これをX線分析してその結晶構造を決定し\*\*\*、化学分析して組成を決定し、また、電子顕微鏡によつてその立体的形状を観察することなどにより、炭化物の本性を直接的に追求することができる。

鉄鋼中の炭化物を電解的に分離する試みは、すでに本多、村上（1918）などによつて行われたことがあるが、1940年頃よりMax-Planck研究所のW. Kochなどり化学分析の専門家によつて電解条件に再検討が加えられ、また微量化学分析法の進歩や、電子顕微鏡の発達などとあいまつて、近年いちじるしく進展し、鉄鋼組織学の主流をなすにいたつた。電解分離法の原理は、鋼基質よりも電気化学的に貴な炭化物を電解の際の陽極残渣として捕集するにある。したがつて、電解条件の中で最も注

意すべき因子は電流密度であり、電流密度が高すぎると陽極電位が上昇し、炭化物の電解電位を超過して、炭化物も電解溶出する。電解液としては、塩酸溶液やクエン酸ソーダ溶液が最もひろく使用されているが、すべての鋼に共通で、しかも最良の方法は確立されておらず、むしろ試料の種類や熱処



第1図 炭化物の電解装置（塩酸法）の略図

理に応じた個別の方法が採用されている現状である。第1図は過去数年間にわたつて当研究室にて使用して来た塩酸法の電解装置の略図である。以下に、特殊鋼の焼戻過程における析出炭化物の諸変化について電解分離法によつて得られた主なる研究結果を報告し、この方面における鉄鋼組織学の進展の現状を紹介したい。

II. ε 炭化物の形成

鋼の焼戻過程について考究する場合には、Al-Cu や Al-Ag のような析出型合金の時効過程と対比して考察すると興味深い。析出型合金の時効現象に関する研究の歴史を顧みると、例えば Al-Cu 合金の時効硬化については、古くは平衡状態図にて示される第2相 (Cu Al<sub>2</sub>) がコロイド状に析出するために時効硬化が起るものと考えられていたが、Wassermann(1935), Guinier(1938)

\*\*\* 鋼試片のままX線分析を行つても、原理的には鋼中の炭化物の回折像を得ることができるはずであるが、実際には10%以下の介在相のX線像を精密に得ることは困難である。

\* 昭和34年4月本会東京大会にて褒賞受領特別講演

\*\* 東北大学工学部教授(現名古屋工業大学長), 工博

Preston (1938) などにより, Al-Cu 過飽和固溶体の母格子中に Cu 原子の集合層 (G-P Zone) が生成されることが明らかにされたことは周知の事柄である. これと同様に炭素鋼の焼戻過程についても, 最近までは焼戻温度の如何にかかわらずセメンタイト ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) が析出するものと考えられていたが, K. H. Jack (1951) などによる多くの実験の結果, 第1段階の析出物はセメンタイトではなく, 稠密六方晶の $\epsilon$ 炭化物 ( $\text{Fe}_{2-3}\text{C}$ ) であることが知られるにいたつた. Jack 等は焼戻鋼試片についてX線分析または表面反射電子回折を行なうことにより $\epsilon$ 炭化物の形成を認めたのであるが, 析出した $\epsilon$ 炭化物を鋼中から電解分離してその存在を確認することが可能である<sup>3)</sup>.

特殊鋼の焼戻における第1段階の析出炭化物も炭素鋼の場合と同様に稠密六方晶の $\epsilon$ 炭化物であると考えられる. なぜならば,  $\epsilon$ 炭化物の結晶格子とマルテンサイト格子とは面間距離が類似しており, マルテンサイトの(101)面に coherent であるから, 100°C 程度の低温焼戻においても, マルテンサイト格子の微小変位とC原子の浸入型移動とによつて,  $\epsilon$ 炭化物は容易に形成されるに対して, 合金元素の原子の置換移動は行なわれ難く, その機能はほとんど完全に停止されているので, 合金元素の存在のために $\epsilon$ 炭化物以外の炭化物が形成されることは考えられないからである.

なお,  $\epsilon$ 炭化物について析出する炭化物はセメンタイトではなく $\chi$ 炭化物であつて,  $\chi$ 炭化物がさらにセメンタイトに遷移するのであると主張する学説につき付言しなければならない.  $\chi$ 炭化物は古く Hägg (1934) が還元鉄粉を 350°C にて滲炭して得た炭化物で, 化学式は  $\text{Fe}_2\text{C}$  (または  $\text{Fe}_{20}\text{C}_9$ ) にて表わされ, Hägg 炭化鉄または過炭化鉄ともいわれており, 歴史的には $\epsilon$ 炭化物よりも前にその存在が知られていたから, 前述の Jack の研究が発表されるまでは, 第1段階の析出炭化物は $\chi$ 炭化物であろうという見解が提出されたこともあつた. 近年

Hofer (1949), 桶谷<sup>4)</sup>(1955)などは $\epsilon$ 炭化物を滲炭合成することに成功し, この合成した $\epsilon$ 炭化物を真空中で加熱すると,  $\epsilon \rightarrow \chi \rightarrow$ セメンタイトなる反応が進行することを明らかにした. この事実から推察するならば, 炭素鋼の焼戻過程においても $\epsilon$ 炭化物について $\chi$ 炭化物が析出し, 最後にセメンタイトが形成されるのではなからうかという推論がなされるのは無理からぬことである. しかし現在までのところ, 鋼の焼戻組織中に $\chi$ 炭化物が実在することを確認する実験結果は得られていない.  $\chi$ 炭化物の結晶構造がセメンタイトと同じ斜方晶であり, X線廻折像がセメンタイトのそれに類似しているので, 焼戻組織中から析出炭化物を分離して結晶解析を行つてもいずれの炭化物であるかを判別することが困難であることが, この問題を複雑にしている. 要するに, 鋼の焼戻過程において $\chi$ 炭化物が形成されるか否かは未解決であり, 今後の研究にまたねばならないと考える.

### III. 低温焼戻過程と高温焼戻過程

特殊鋼の焼戻における組織変化の過程は, 約450°Cを境界として低温焼戻と高温焼戻の過程とに大別される. 丁度, 析出型合金の時効過程が, G-P Zoneの形成される低温時効と, 安定相の形成される高温時効との2段階に分類されているのと同様であるが, しかしその分類の内容は, 第1表に示すように, 析出時効の場合とはかなり異なつてゐる.

低温焼戻においては Fe および Cr, Ni, Mo, W のような金属原子の置換移動が起り難く, C原子のみが浸入型移動を行ない得るから, 低温焼戻における組織変化の機構は主として鋼中における炭素原子の易動度に支配されることとなり, 合金元素の存在は焼戻過程に対して2次的な意義をもつに過ぎない. したがつて, 特殊鋼の低温焼戻の機構は炭素鋼の場合とほとんど同様であつて 80~200°C (第1段階の焼戻過程) において稠密六方晶の $\epsilon$ 炭化物が析出し, ついで 250~450°C (第3段階の焼戻

第1表 特殊鋼の低温焼戻過程と高温焼戻過程との比較

	低 温 焼 戻	高 温 焼 戻
特 質	C原子は格子間移動するが, 金属原子は置換移動しない.	C原子, 金属原子ともに拡散, 移動し得る.
マルテンサイトの焼戻過程	80~200°C (第1段階の焼戻) において $\epsilon$ 炭化物が析出し, 250~450°C (第3段階の焼戻) においてセメンタイトが形成される.	セメンタイトに対する特殊元素の分配が進行する. 高合金鋼の場合にはセメンタイトは消失し, 特殊炭化物が新たに析出する. (第4段階の焼戻)
残留オーステナイトの焼戻過程	低合金鋼の残留オーステナイトは 200~300°C (第2段階の焼戻) において分解してベイナイト組織となる.	高合金鋼の残留オーステナイトは450~600°Cの焼戻により分解する. 分解不完全な時は冷却の途上マルテンサイト化がおこる.

過程)において斜方晶のセメンタイトが形成される。一方高温焼戻においては、焼戻温度の上昇するにつれて金属原子が易動度を得て、それぞれの機能を発揮はじめるので、次第に平衡状態に到達せんとするような組織変化(第4段階の焼戻過程)が起こる。すなわち、次節以下に詳述するように、低合金鋼においては焼戻の進行に伴って炭化物(セメンタイト)の組成が平衡組成に向って変化し、また高合金鋼においては、合金元素に特有の特殊炭化物が析出するのである。なお上記の第1~4段階の焼戻過程なる記号は M. Cohen (1944) 等が鋼の焼戻に伴う組織変化に対して名づけた名称であつて、その内容は以下のごとくである。

第1段階(80~200°C): 正方晶マルテンサイトが分解して、正方性が1に近いマルテンサイト(完全な立方晶でない)とε炭化物とになる過程。鋼の体積収縮が認められる。

第2段階(200~300°C, 低合金鋼の場合): 残留オーステナイトが分解してベイナイト組織となる過程。

体積の膨脹, 磁化率の増加が認められる。高合金鋼における残留オーステナイトは安定で分解し難いから、つぎの第3段階よりも高温で焼戻さなければ分解しない。かかる高温における残留オーステナイトの分解は第2段階の焼戻過程とは称さないのが普通である。

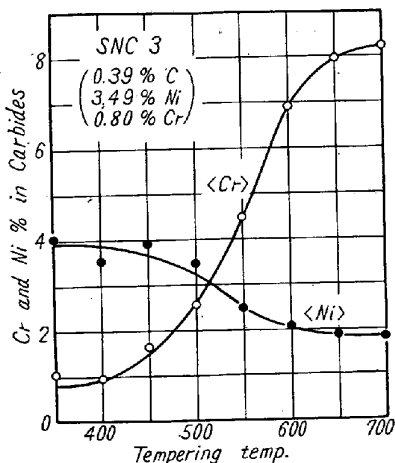
第3段階(250~450°C): セメンタイトが形成される過程。いちじるしい収縮が認められる。

第4段階(450°C以上): セメンタイトが消失し特殊炭化物が形成される過程。

#### IV. 高温焼戻における炭化物の組成変化

第2, 3, 4図は Ni-Cr, Cr-Mo, Si-Mn 構造用鋼の焼戻組織中から炭化物(セメンタイト)を電解分離して、その Ni,

Cr, Mo, Mn, および Si 濃度を分析した結果を図示したものである<sup>6)</sup>。いずれの鋼においても、450°C 以下の焼戻(低温焼戻)による析出炭化物の合金元素濃度は、各特殊鋼の含有する合金元素の濃度(普通という特殊鋼の組成)にほ



第2図 Ni-Cr 鋼中の炭化物の焼戻における組成変化

とんど近い値を示しているが、これは前述したように、低温焼戻においては Fe 原子も合金元素原子も置換移動を行なうことができず、C 原子のみが格子間を浸入型移動して炭化物を形成することによるのである。しかし、焼戻温度が450°Cをこえて高温焼戻の温度域に入ると Cr や Mn, Mo 等は本来炭素に対して強い親和力を有しておる炭化物形成元素であるから、セメンタイト格子中に置換固溶して濃集せんとする。一方 Ni や Si のような炭素に対して親和力の少ない非炭化物形成元素は、焼戻温度が上昇するにつれてセメンタイト格子中から脱離して、地鉄中に溶解するようになり、

かくして次第に Cr, Mn, Mo 等を多量に含有し、Ni や Si などの稀薄なセメンタイトに変化する。

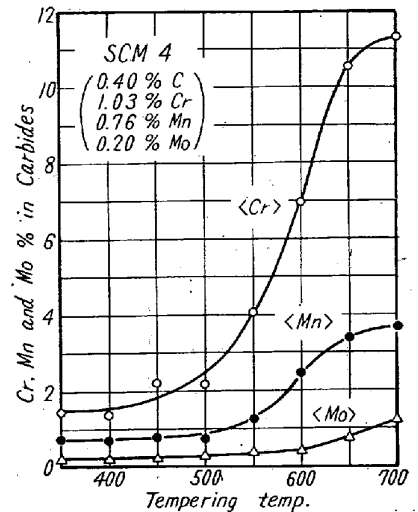
一般に平衡状態においては、鋼中の合金元素は地鉄とセメンタイトとに一定の比率で分配されており、セメンタイトの合金元素濃度は鋼の合金元素含有量とC含有量とによつて一律に決定される<sup>6)</sup>。たとえばセメンタイト中の Cr%(<Cr>にて示す)と鋼の Cr%(Crにて示す)、および鋼の C%(Cにて示す)との間には

$$\langle \text{Cr} \rangle = 28\text{Cr} / (1 + 4\text{C})$$

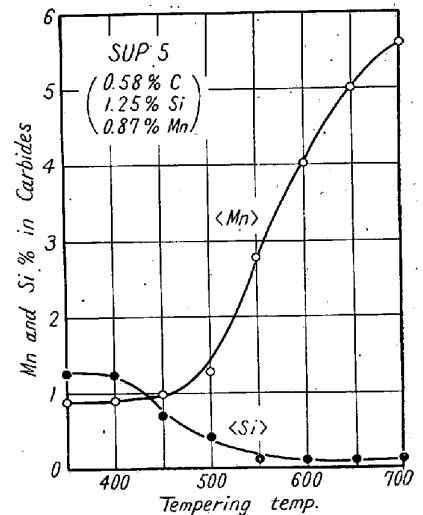
なる関係が成立しており、第5図はその実験結果を図示したものである。同様に Mn, Mo, Ni, Si についてセメンタイト中の平衡濃度の計算式はつぎのごとくである。

$$\langle \text{Mn} \rangle = 10.5\text{Mn} / (1 + 1.4\text{C})$$

$$\langle \text{Mo} \rangle = 7.5\text{Mo} / (1 + \text{C})$$



第3図 Cr-Mo 鋼中の炭化物の焼戻における組成変化



第4図 Si-Mn 鋼中の炭化物の焼戻における組成変化

$$\langle Ni \rangle = 3.4Ni / (10 - C)$$

$$\langle Si \rangle = 0.2Si / (6.7 - C)$$

このように平衡の組成に達したセメンタイトを Hultgren (1953) は Ortho-cementite と称し、低温焼戻の際形成される、鋼の合金元素含有量と同様の合金元素濃度を有するセメンタイトを Para-cementite と称した。前掲の第 2, 3, 4 図に見られるような高温焼戻による炭化物の組成変化を一種の化学反応として把握するならば、焼戻温度の上昇につれて

Para-cementite →

Ortho-cementite

なる炭化物相の変化が進行したものと見ることが出来る。

なお炭化物の組成変化は焼戻温度にのみ依存するのではなく、焼戻温度における保持時間によつてもいちじるしい影響を受けるのであつて、第 6 図は軸受鋼の焼戻時間と析出炭化物の Cr 濃度との関係を示したものである。このように熱処理の温度および時間に依存して、析出相の組成が次第に変化するごとき現象は、析出型合金の時効過程では見られない現象であり、特有の固相変化の一つとして注目するものである。

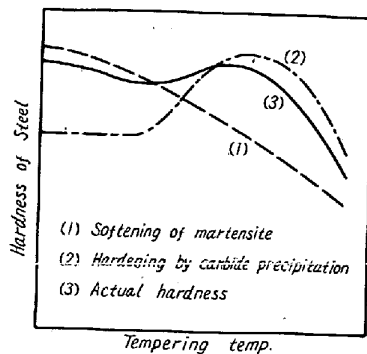
### V. 高温焼戻における特殊炭化物の析出

Cr, Mo, W, V のようないわゆる炭化物形成元素をある濃度以上含有する鋼を焼戻した場合には 500~600°C の焼戻によつて特殊炭化物が微細に析出し、この結果焼戻軟化の遅滞または焼戻 2 次硬化現象が起ることは、かなり古くから知られていた。たとえば第 7 図は Houdremont (1932) 等が提出した焼戻 2 次硬化の機構の説

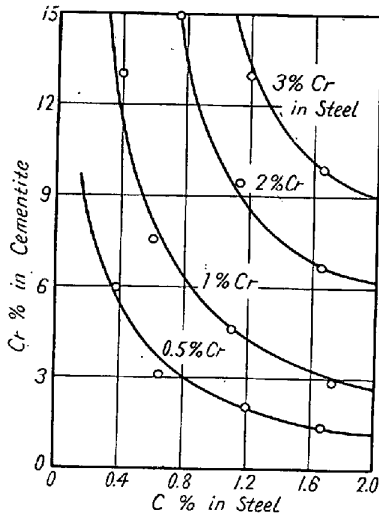
明図であつて、曲線 (1) はマルテンサイトの焼戻軟化、曲線 (2) は特殊炭化物の析出に基づく硬度上昇、曲線 (3) は両者の合成の結果で、鋼の焼戻における実際の硬度変化を示している。しかし、特殊炭化物の析出に関する当時の見解はきわめて

漠然としたものであり、単に平衡状態図にて示される炭化物が微細に析出し、焼戻温度の上昇とともにこの炭化物が凝集するものと考えられていたようであつて、いかなる炭化物がいかなる過程で形成されるかを明確に把握するには、焼戻鋼中から炭化物を電解分離して、その本性を究めることが必要である。

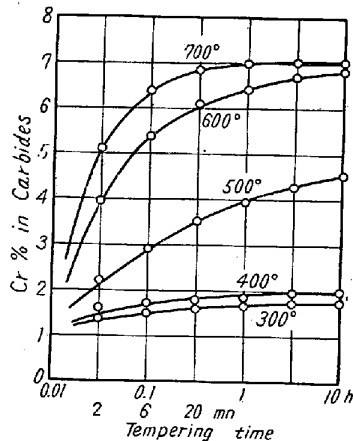
この種の実験例として、Cr 鋼および Mo 鋼の焼戻組織中から分離した炭化物の化学分析値と、X 線分析の結果を第 8 図および第 9 図に示した<sup>8)</sup>。両図から知られるごとく、500°C 以下の焼戻によつて析出した炭化物はセメンタイト型の結晶型を有し (300°C 以下では  $\epsilon$  炭化物)、かつ鋼の合金元素含有量とほぼ同量の合金元素濃度を有しており、これは前節にて述べた Para-cementite である。焼戻温度が 500°C をこえて上昇すると、



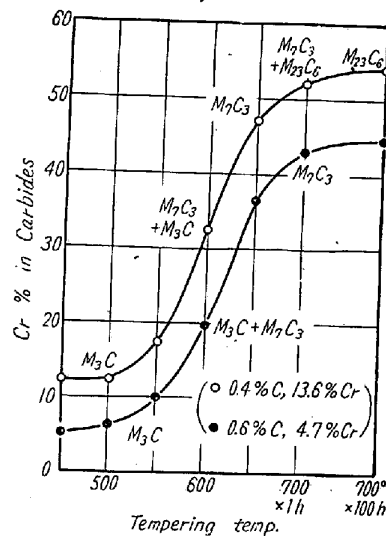
第 7 図 特殊炭化物の析出に基づく焼戻 2 次硬化の説明図 (Houdremont, Bennek, Schrader)



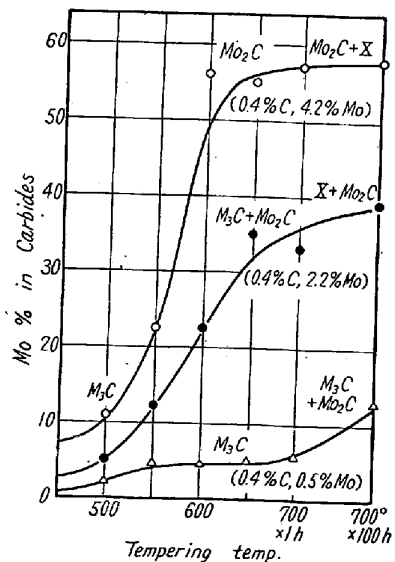
第 5 図 Cr 鋼の焼戻組織中の炭化物の Cr 濃度



第 6 図 軸受鋼 (1.13% C, 1.42% Cr) の焼戻炭化物の Cr 濃度におよぼす焼戻時間の影響

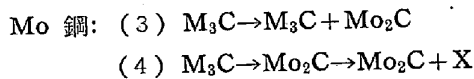
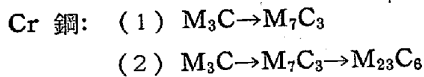


第 8 図 Cr 鋼の焼戻組織中の炭化物の組成および結晶型



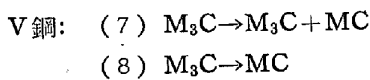
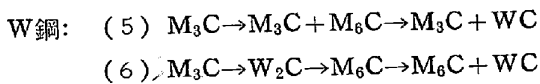
第 9 図 Mo 鋼の焼戻組織中の炭化物の組成および結晶型

Cr および Mo が置換移動を開始し、セメントナイト ( $M_3C$  にて示す) 中に濃集しはじめ、遂にはセメントナイトに対する固溶限に達するので、さらに過剰の Cr や Mo が C 原子と結合するためには、 $M_3C$  以外の特殊炭化物を形成しなければならない。よつて、つぎのごとき炭化物反応 (Carbide Reaction) が進行する。



ここに X は Mo 鋼に特有の炭化物であるが、その結晶構造などについてはなお不明である。

同様に W 鋼, V 鋼の高温焼戻における炭化物反応はつぎのごとくである。



上式のように、特殊鋼の焼戻における特殊炭化物の析出過程は単一なものではなく、セメントナイトについて析出する炭化物は平衡状態図にて示される特殊炭化物とは限らない。たとえば焼鈍状態において  $M_{23}C_6$  を含むような高 Cr 鋼を焼戻した場合には、セメントナイトのつぎに  $M_7C_3$  が一たん析出し、さらに高温の焼戻によつて  $M_{23}C_6$  が形成されるのであり、また高 W 鋼の焼戻においては  $W_2C$  (焼鈍状態では不安定な炭化物) が焼戻の途上で析出し、さらに焼戻温度の上昇するにつれて、 $M_6C$  および  $WC$  が形成されるのである。

なお、以上のような炭化物反応は、焼戻温度が上昇した場合のみならず、一定温度で焼戻した場合にも、時間の経過とともに反応が進行するものであることは、前掲の第 6 図におけると同様である。

#### IV. 結 言

鋼の焼戻過程は、析出型合金の時効現象とは種々の点で異つている。その原因としては、焼入組織がマルテンサイト組織であつて、結晶学的に特異な組織であること。

溶質原子の中で C 原子は格子間を浸入型移動するから、Fe および合金元素の原子が置換移動を開始するよりはるかに低温度において、すでになんらかの炭化物を形成し得ること。また、特殊元素がそれぞれ特有の炭化物を形成しようとする傾向を有しておくことなどがあげられる。これらの特異性のために、鋼の焼戻過程、およびその間における析出炭化物の挙動を究明することは実用上重要な意義を有するばかりでなく、金属組織学的にもきわめて興味ある諸問題で包含しているのである。

本講においては、主として単味の特殊元素を含有する鋼の焼戻における炭化物の挙動について述べたのであるが、数種の合金元素を同時に含有する鋼の焼戻の場合には、炭化物の挙動がさらに複雑となり、未解決の点が少ないと思われる。

この方面の研究が今後ますます発展することを期待したい。

#### 後 記

本講演の基礎をなす鉄鋼中の炭化物の研究は筆者が 1953 年より西沢泰二工学士と共同研究を行つたもので、同君の優れた学識と旺盛なる研究意慾に対してここに敬意を表する、また本稿を記すに当つて同君の労を煩わしたことに對し、厚く感謝する。(昭和 34 年 6 月寄稿)

#### 文 献

- 1) P. Klinger, W. Koch: Beiträge zur Metallkundlichen Analyse, 1949
- 2) 佐藤, 金子, 西沢: 日本金属学会誌, 19(1955), 336~340
- 3) 佐藤, 西沢: 日本金属学会誌, 21(1957), 418~422
- 4) 桶谷: 鉄と鋼, 42(1956) 674~684
- 5) 佐藤, 西沢, 大橋: 鉄と鋼, 43(1957), 485~489
- 6) 佐藤, 西沢: 日本金属学会誌, 19(1955) 385~389
- 7) 佐藤, 西沢, 本田: 鉄と鋼, 41(1955) 118~1192
- 8) 佐藤, 西沢, 玉置: 日本金属学会, 1959年4月発表