

論 文

UDC 669.15-194.53 : 669.15'26-194.53 : 546.72'26 : 621.785.365

0.8% C および 0.8% C-Cr 鋼中の球状炭化物の
オーステナイトへの溶込みについて*

中野 平**・横山 忠正***・川谷 洋司****

On the Dissolution of Spheroidized Carbides into Austenite in 0.8% C
and 0.8% C-Cr Steels

Taira NAKANO, Tadamasa YOKOYAMA, and Hiroshi KAWATANI

Synopsis:

Dissolution of spheroidized carbides into austenite was studied in 0.8 % C steels containing 0, 2 and 5 % Cr. M_3C carbides was observed in 0.8 % C and 0.8 % C-2 % Cr steels and M_7C_3 in 0.8 % C-5 % Cr steel. It was found that the larger particles required longer times for dissolution into austenite than smaller ones. Marked acceleration of carbides dissolution was also observed with increasing austenitizing temperature.

Activation energies of dissolution of carbides into austenite were obtained to be 90 kcal/mol in 0.8 % C steel and 80 kcal/mol in 0.8 % C-Cr steels. The variation of mean particle size of dissolving carbides was calculated under the assumption of diffusion model. From these results it was concluded that the dissolution of carbides into austenite would be controlled by diffusion of Cr atoms in 0.8 % C-Cr steels.

1. 緒 言

これまでに徐冷法による炭化物の球状化機構ならびに球状化処理の難易におよぼす Cr, Mo, V の効果¹⁾²⁾について調べ、若干の考察を加えてきた。実際に炭化物を球状化したのち、焼入焼もどしなどの熱処理を行なう軸受鋼や工具鋼では、オーステナイト中への炭化物の溶込みやオーステナイトと平衡して残留する炭化物の挙動が大いに問題となる。

フェライトと炭化物の混合した組織の鋼を加熱して $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態を行なわしめる過程に関する研究は、いわゆる逆変態として近年注目を集めており^{3)~8)}、球状炭化物をともなうフェライトからオーステナイトの生成過程については速度論的考察も加えられている^{6)~9)}。しかしながらこれらはいずれも $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態過程に関するものが多く^{6)~8)}、変態完了後のオーステナイト中への炭化物の溶込みについて論じたものは少ない⁶⁾⁹⁾。古くには過共析鋼における炭化物のオーステナイト中への溶込みを調べた

ものとして BAIN¹⁰⁾ や小門¹¹⁾ らの研究があるが、これらはいずれも残留炭化物とオーステナイトが平衡に達するまでの時間を求めたものであり、比較的新しくは軸受鋼における球状炭化物の溶込み現象をオーステナイト化条件との関係から調べたもの¹²⁾ や、炭化物粒度や分布の違いが溶込み速度におよぼす影響を調査したもの¹³⁾ もあるが、炭化物の種類、組成、大きさの違いによる溶込み速度の変化についての報告はほとんど見あたらない。

以上の点にかんがみ、本報告では現在硬面ロール材として広く使用されている 0.8% C-2% Cr 鋼を中心に、0.8% C 鋼ならびにセメンタイトとは異なつた炭化物を生成する 0.8%-5% Cr 鋼を用いて、球状炭化物の組成、種類、大きさ、オーステナイト化条件を変えた場合の炭化物の溶込み現象について調べ、定量的に検討を行なつたので報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材の化学組成を Table 1 に示す。いずれも C を

* 昭和46年10月本会講演大会にて発表 昭和50年7月23日受付 (Received July 23, 1975)

** (株)神戸製鋼所開発企画部 工博 (Kobe Steel, Ltd.)

*** (株)神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-chome Wakinohama-cho Fukiai-ku Kobe 651)

**** (株)神戸製鋼所加古川製鉄所 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of steels (wt%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr
0.8%C	0.80	0.23	0.45	0.011	0.011	0.06
2%Cr	0.79	0.18	0.44	0.011	0.010	2.28
5%Cr	0.80	0.24	0.48	0.016	0.012	5.12

Table 2. Chemical analysis of carbides extracted from the steel* (wt%).

Steel	C	Si	Mn	Cr	Fe
2%Cr	10.20	0.03	0.60	15.60	Balance
5%Cr	10.40	—	—	43.20	—

* 1050°C×2hr → 700°C×15hr, WQ, [800°C×2hr
680°C]×5cycles, AC and 800°C×2hr, WQ. 20°C/sec

0.8% 含有し、炭化物の種類を変えるために Cr 添加量を変えた。これらはいずれも 100 KVA 塩基性高周波炉にて溶製後 50 kg 鋼塊とし、15 mm 丸棒に鍛造後酸洗によりスケールを除去し、1200°C で 50hr 真空拡散焼なましして試験に供した。

2.2 熱処理方法

2.2.1 球状化処理

炭化物の溶込み試験に先だつて、0.8%C 鋼は焼入焼もどし法により、また 2%Cr および 5%Cr 鋼は徐冷法により、炭化物の球状化処理を行なつた。炭化物の大きさを変化させるために、0.8%C 鋼では 900°C ×1hr 水冷後、時間を変えて 700°C ×1, 4, 50hr の焼もどしを行ない、また 2%Cr および 5%Cr 鋼では球状化前処理条件を2種類に変えて 1050°C で 2hr 保持後、600°C および 700°C に加熱した鉛バスに急冷し 15hr 保持した後水冷とし、さらに 800°C ×2hr オーステナイト化後 680°C まで 20°C/hr で等速冷却する球状化処理を 1, 3, 5 回繰返した。今回用いた球状化熱処理法を Fig. 1 に模式的に示した。

2.2.2 溶込み試験

0.8%C 鋼については 750~820°C 間の 20~25°C 間隔の各温度に 30sec~30min 保持後水冷し、残留する炭化物の大きさ、数、量を求めた。2%Cr 鋼に対しては 800, 850 および 900°C で、また 5%Cr 鋼では 900, 950 および 1000°C の各温度に 30sec~100hr 保持後油冷し、200°C の油浴中で 10min 焼もどし処理して、焼割れを防止した。

2.3 炭化物に関する測定

炭化物の大きさ、数、体積率などの測定は前報¹⁾に詳しく述べた方法により行なつた。また炭化物の平均粒径は(1)式により求めた。

$$r = \frac{\sum N_i \cdot r_i}{\sum N_i} \dots\dots\dots (1)$$

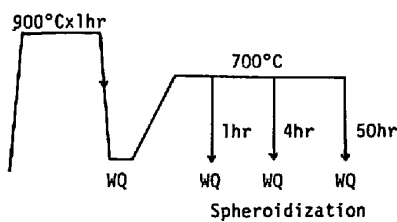
ここで r : 炭化物の平均粒径(μ), r_i : 炭化物の半径(μ), N_i : r_i を有する炭化物粒子の単位体積当りの数、(個数/mm³) である。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 炭化物の溶込みにおよぼす炭化物粒度の影響

Table 2 は球状化処理した 2%Cr および 5%Cr 鋼のオーステナイトと共存する炭化物を抽出して化学分析を行なつた結果を示す。前報²⁾で示したように 2%Cr 鋼の炭化物は M₃C (Mは置換型金属元素を示す) であり、5%Cr 鋼では M₇C₃ である。M₃C の Cr の固溶限は Fe に対する原子比で 0.2 といわれており¹⁴⁾、Cr に富んだ M₇C₃ 炭化物の Fe の固溶限は金属原子比で 0.6 とされている¹⁵⁾ので、Table 2 に示した M₃C 中の Cr 量は固溶限よりやや少なく、また M₇C₃ 中の Fe 量は分析していないので正確にはわからないが残り Fe とすると固溶限に近い値といえる。Table 3 に供試材ごとの球状化処理条件と得られた炭化物の平均粒径および単位体積あたりの個数を、また Photo. 1 に球状化状態における組織写真を示す。0.8%C 鋼では焼もどし時間が長くなるにしたがい、得られた球状炭化物の平均粒径も大きくなることから知られる。また 2%Cr 鋼では球状化処理の繰返し数が増加するにつれて炭化物の平均粒径は大

a) For Carbon Steels



b) For C-Cr Steels

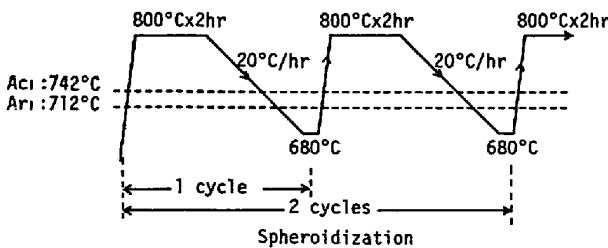
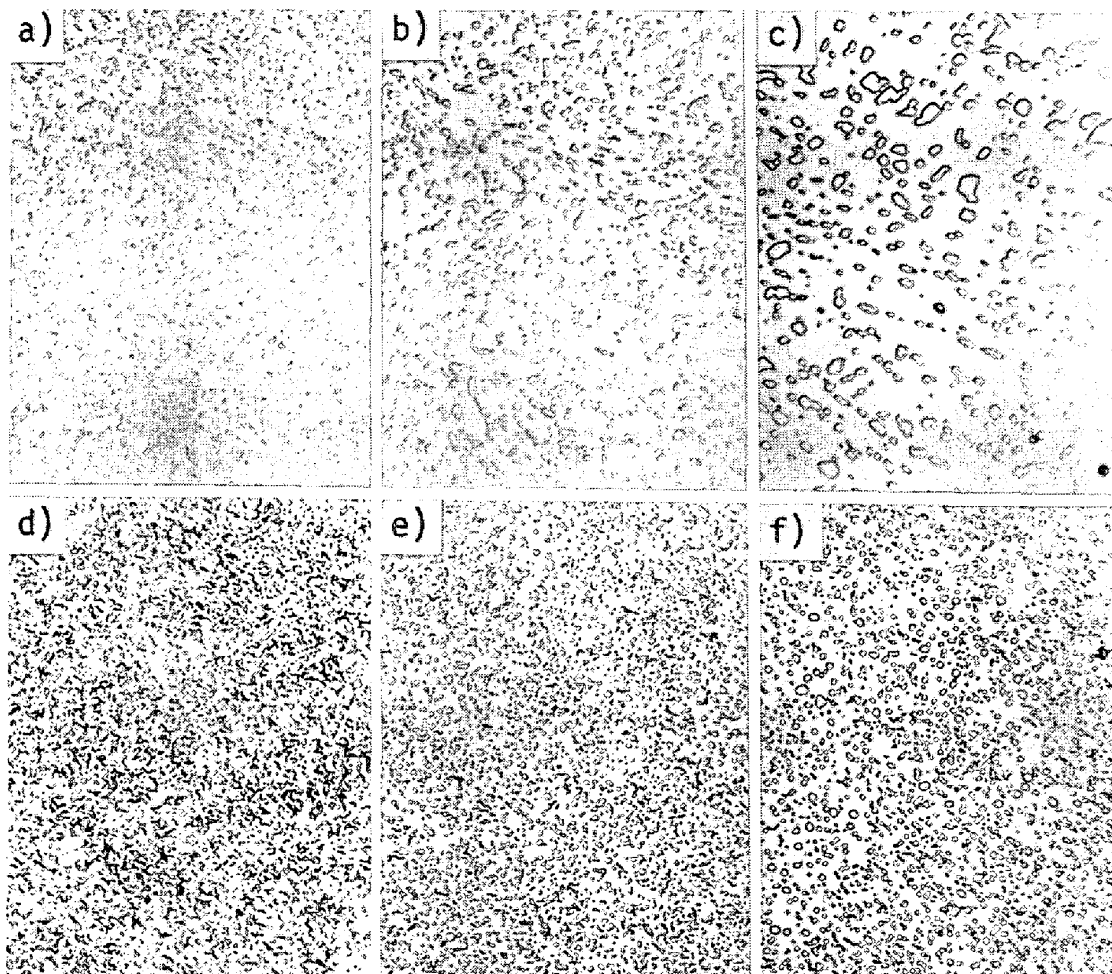


Fig. 1. Schematic description of spheroidizing heat treatments for 0.8%C and 0.8%C-Cr steels.

Table 3. Average diameter and number of carbide particles.

Steel	Preheat treatment	Spheroidizing	Average particle size (μ)	Number of carbide particles ($\times 10^9/\text{mm}^3$)
0.8% C	900 °C \times 1 hr WQ	700 °C \times 1 hr AC	0.26	6.26
	//	700 °C \times 4 hr	0.40	2.45
	//	700 °C \times 50 hr	0.86	0.34
2% Cr	Isothermal : 1 050 °C \times 2 hr \rightarrow 600 °C \times 15 hr WQ	Cyclic anneal : 1 cycle	0.22	17.10
	//	// : 3 cycles	0.31	4.35
	Isothermal : 1 050 °C \times 2 hr \rightarrow 700 °C \times 15 hr WQ	// : 5 cycles	0.40	2.00
5% Cr	//	// : 5 cycles	0.31	4.03

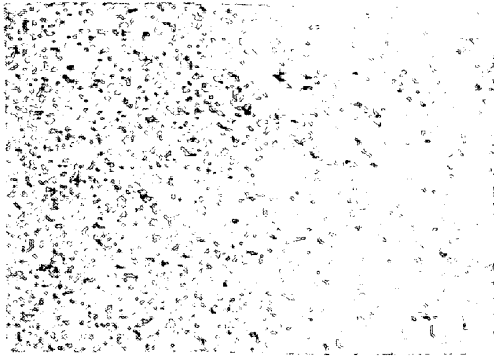


×800

Photo. 1. Spheroidized structures of 0.8% C and 2% Cr steels. a) b) and c) are of 0.8% steel spheroidized by 700°C tempering for 1, 4 and 50 hr respectively after quenching from 900°C and d) e) and f) of 2% Cr steel spheroidized by cooling at 20°C/hr from 800°C to 680°C repeated 1, 3 and 5 times respectively.

きくなる。Photo. 2は 5% Cr 鋼に 5 回球状化処理をほどこしたときの炭化物写真である。2% Cr 鋼の場合と同様に 0.8% C 鋼に比較して炭化物粒径は小さいが、2% Cr 鋼とは大差ない。炭化物の粒径分布の 1 例として、2% Cr 鋼を 5 回球状化処理した場合の測定結果を Fig.

2 に示す。(1)式によつて今回求めた平均粒径は個数で最大となる粒径よりも若干大きい方にずれることがわかる。その他の球状化処理材についてもほぼ同様の結果が得られた。オーステナイト化したときの炭化物の溶込み速度は初期(球状化処理状態)の炭化物粒度に左右され



×800 (/)

Photo. 2. Microstructure of 5%Cr steel spheroidized by 5 times repetition of cooling at 20°C/hr from 800°C to 680°C.

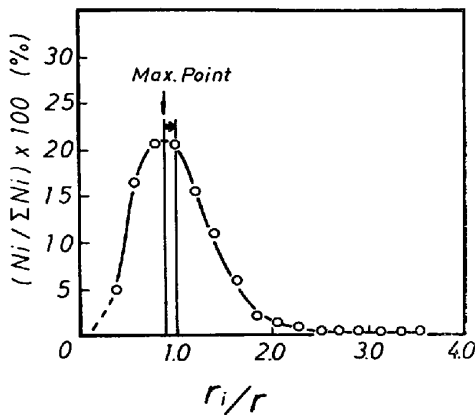


Fig. 2. Particle size distribution curve of spheroidized carbides in 2%Cr steel which was spheroidized by cooling at 20°C/hr from 800°C to 680°C, repeated 5 times.

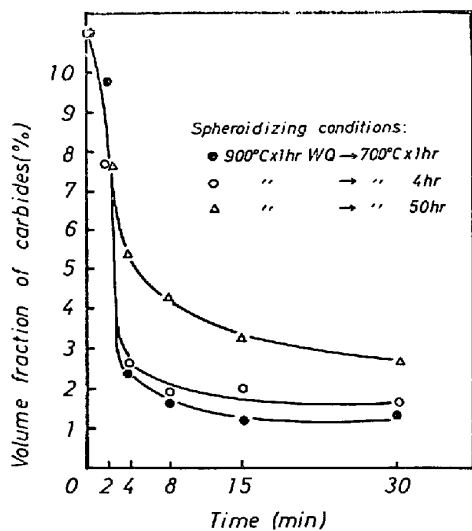


Fig. 3. Changes of volume fraction of carbides in spheroidized 0.8%Cr steels with holding time at 750°C.

ると考えられる。Fig. 3 は焼もどし時間を変えて炭化物の大きさを变化させた 0.8% C 鋼を、750°C に加熱保持したときの保持時間による残留炭化物量の変化を示す。保持時間 0 min における炭化物量は球状化状態における量を示すが、その値はいずれの炭化物粒度の場合もほぼ 11% であり、Fe-C 2 元系として計算により求められる値約 12% にほぼ一致する。残留炭化物量は短時間の加熱により急激に減少し、その変化量は時間の経過とともに小さくなるのがわかる。炭化物の大きさの影響については、球状化処理時の焼もどしの時間が短かくて炭化物粒径が小さいものほど溶込み速度が早いことがわかる。Fig. 4 は 2%Cr 鋼について 850 ならびに 900°C に加熱したときの炭化物の溶込みにおよぼす炭化物粒径の効果を調べた結果である。900°C に加熱した場合には炭化物粒径の小さい (球状化処理における繰返し数が小さい) 方が保持時間の短時間側で溶込み速度がわずかに早い傾向が認められるが、850°C の場合には炭化物の大きさによる溶込み挙動の差はほとんど認められない。このことは 800°C に加熱した場合でも同様であった。なお 850 ならびに 900°C 加熱の場合ともほぼ 10hr 前後で炭化物の溶込みが完了するといえる。

以上のように 0.8% C 鋼では平均粒径の影響が明らかに認められ、2%Cr 鋼ではそれが明確には認められなかったが、その原因として、Photo. 1 からわかるように、0.8% C 鋼では球状化処理条件の違いにより炭化物粒径

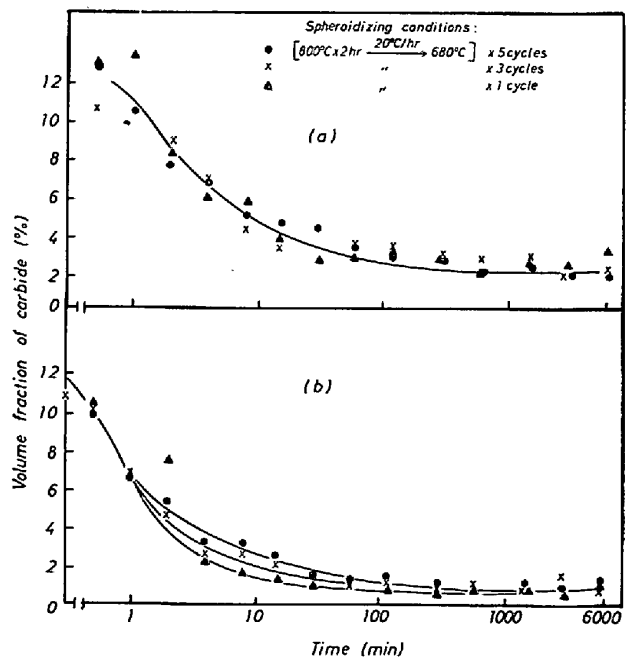


Fig. 4. Changes of volume fraction of carbides in spheroidized 2%Cr steels with holding time at (a) 850°C and (b) 900°C.

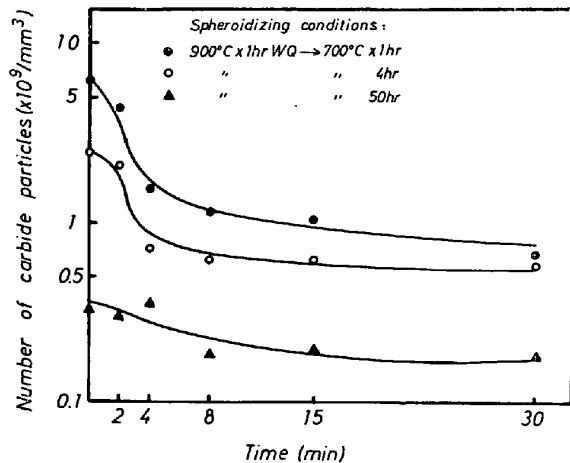


Fig. 5. Changes of number of carbides in spheroidized 0.8%C steels with holding time at 750°C.

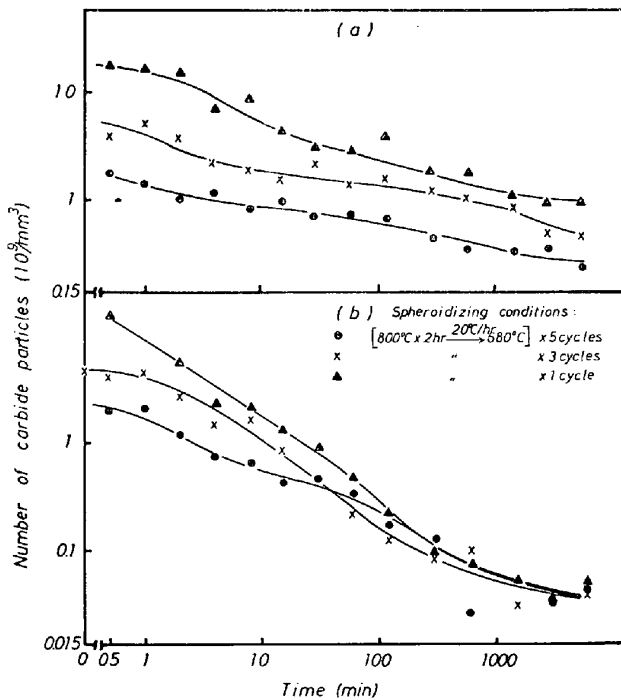


Fig. 6. Changes of number of carbides in spheroidized 2%Cr steels with holding time at (a) 850°C and (b) 900°C.

は著しく異なるのに対して、2%Cr 鋼では球状化処理の繰返し数の違いによる炭化物粒径の変化が顕著でないことが考えられる。

0.8%C 鋼について 750°C での加熱保持による残留炭化物数の変化を異なった炭化物粒径の場合について調べた結果を Fig. 5 に示す。残留炭化物の体積率の場合と同様に、平均炭化物粒径の小さいものほど短時間保持による炭化物数の減少の割合が大きい。しかし保持時間が経過してある程度炭化物が溶け込むと、いずれの炭化物粒径の場合も保持時間による残留炭化物数の変化は非常

に小さくなる。Fig. 3 と Fig. 5 の短時間側（保持時間約 4 min まで）での挙動を比較した場合、炭化物体積率の減少が極めて大きい (Fig. 3) のに対し、炭化物数の減少は比較的小さく、特に平均炭化物粒径の大なる場合にその傾向が顕著 (Fig. 5) である。このことは溶込みにおいて、個々の炭化物を見た場合、粒径の微小なるものほど固溶速度も速く消滅しやすいであろうこと、また球状化状態において平均炭化物粒径が大なるほど、短時間保持において速やかに固溶、消滅するような微細粒の数が減少していることが関係していると思われる。すなわち短時間保持で個々の炭化物粒子は固溶により体積が減少し、これが全体として大きな体積率の減少をもたらすが、平均粒径が大なる場合ほど、完全に固溶、消滅するものが少なく、単に粒径を細粒化するととどまるため、数量の減少は顕著に認められないものと考えられる。

Fig. 6 は Fig. 4 に対応して、2%Cr 鋼を 850 ならびに 900°C に加熱保持した場合の保持時間と残留炭化物数の関係を示す。2%Cr 鋼の場合には 0.8%C 鋼ほど短時間保持による残留炭化物数の減少割合は大きくなく全体の保持時間を通じてゆるやかに減少しているが、いずれの保持温度の場合でも、平均炭化物粒径の小なるものの方が、大なるものに比して保持時間に対する残留炭化物数の変化の割合は大きくなっている。すなわち短時間保持時に存在していた平均炭化物粒径の違いによる残留炭化物数の差異は、保持時間が長くなるにしたがって次第に小さくなる。そして、その程度は保持温度が高いほど著しくなり、900°C で長時間保持した場合には初期炭化物数に大きな差があつたにもかかわらずその差はほとんど認められなくなる。したがって Fig. 4 に示した残留炭化物の体積率の変化からは初期炭化物粒径の違いによる溶込み速度の差がほとんど認められなかつた 2%Cr 鋼においても 0.8%C 鋼と同様に初期炭化物粒径が小さい方が溶込み速度が大きいことがわかる。なお短時間加熱保持して炭化物の溶込みを調べたところ、溶込みは均一に進行するのではなく、Photo. 3 に一例を示すように、 α - γ 変態が最も早く完了したと思われる部分から優先的に進行することが知られた。なお Photo. 3 (a) は 2%Cr 鋼を 800°C から 680°C への球状化処理を 5 回くり返したものを、900°C で 2 min 保持した後、水冷したものの顕微鏡組織であり、Photo. 3 (b) は 5%Cr 鋼を 2%Cr 鋼同様の球状化処理したものを、950°C で 4 min 保持後、水冷したものの顕微鏡組織である。

3.2 炭化物の溶込みにおよぼすオーステナイト化条件の影響

Fig. 7 は 700°C で 4hr 焼もどしを行なつて炭化物

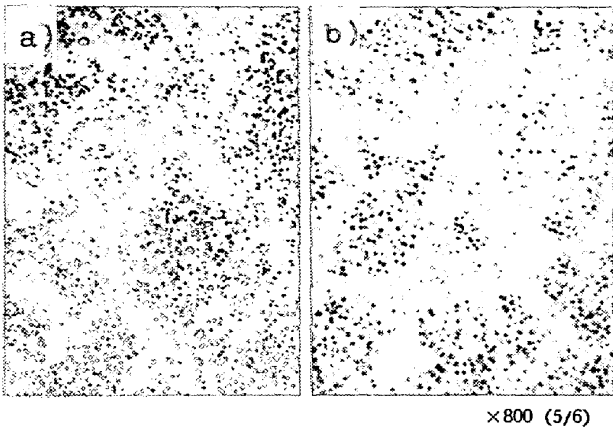


Photo. 3. Dissolving appearance of carbides of Cr steels, which were spheroidized by cooling at 20°C/hr from 800°C to 680°C repeated 5 times, a) holding the 2%Cr steel at 900°C for 2 min, b) holding the 5%Cr steel at 950°C for 4 min, followed by water quenching.

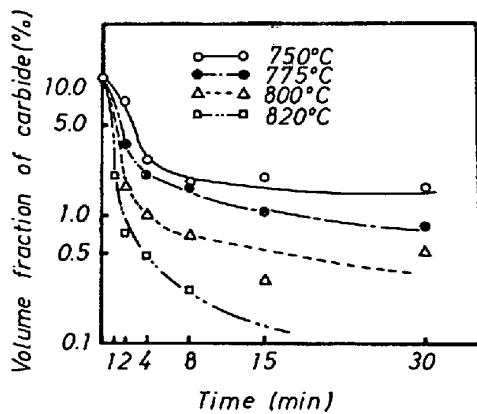


Fig. 7. Volume fraction of carbides after holding the 0.8%C steels, which were spheroidized by 700°C tempering for 4hr after quenching from 900°C, at various temperatures.

を球状化した0.8%C鋼を、750~820°Cに加熱して保持時間ともなう残留炭化物の体積率の変化を調べた結果である。いずれの加熱温度の場合も、加熱保持の初期に大きな体積率の減少が認められ、保持時間が長くなるにしたがつてその減少割合は低下し、ゆるやかな溶込み現象が進行する。溶込み速度は明らかに高温保持の場合の方が早く、820°Cではほぼ20minで炭化物のオーステナイトの固溶は完了すると考えられる。本試験では10mmφ×8mmの試片を用いて塩浴加熱を行なったが、試片が塩浴中に浸漬してから所定の温度に達するまでにはほぼ30secを要すること、硬さ測定結果によると、オーステナイト化温度によつて異なるが、その温度に1~2min加熱保持後水冷したものの硬さは長時間保持後水

冷した試料の硬さの約90%に達することなどからこの鋼の $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態速度はきわめて大きく、2minではほぼ変態は完了すると考えられる。したがつてFig. 7における保持時間1~2minでの炭化物の急激な溶込みは $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態にとまらなうCの溶解度の急激な増加に起因すると思われる。このような急激なCの溶込みによつて、ごく初期においては炭化物周辺のオーステナイト中のC濃度は他の部分より高くその後の過程はその偏析したCの均一化と、さらに炭化物が分解固溶して行く過程で、C濃度が各保持温度におけるオーステナイトの平衡値に達するまでゆるやかに進行するものと考えられる。

2%Cr鋼を恒温変態前処理後1, 3, 5回球状化処理して炭化物の大きさを変化させ、これをオーステナイト化したときの炭化物の溶込みを調べた。Fig. 8はその代表例として炭化物の大ききの最も小さい球状化処理繰返し数1回のもつと最も大きい5回のもつを示す。炭化物の小さい1回球状化処理のものの方が5回のもつよりやや溶込みが早いがあつた大きな差は認められない。これはPhoto. 1に示したように繰返し数の増加による炭化物粒径の変化が小さいことによる。Fig. 9は5%Cr鋼を恒温変態前処理後5回球状化処理したもののオーステナイト中への炭化物の溶込みを調査した結果である。加熱温度の上昇ともなつて溶込み速度は大きくなるが、いずれの温度でも数hr程度で溶込みは完了していることが知られる。なおFig. 7とFig. 8におけるオーステナイト化温度が800°Cの曲線を比較するとCrを含

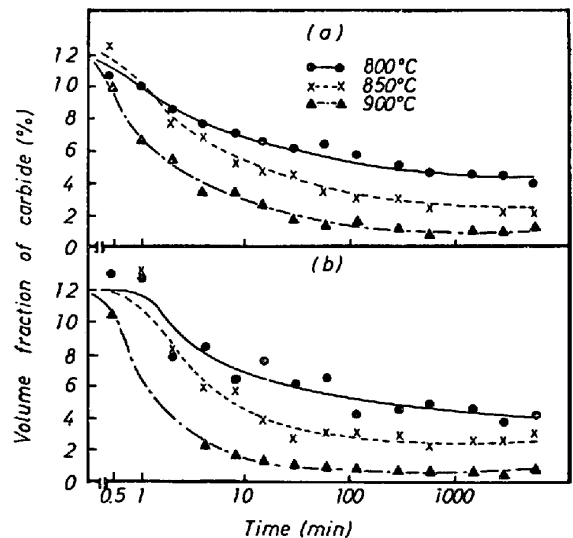


Fig. 8. Volume fraction of carbides after holding 2%Cr steels, which were spheroidized by cooling at 20°C/hr from 800°C to 680°C repeated (a) 5 times and (b) once, at various temperatures.

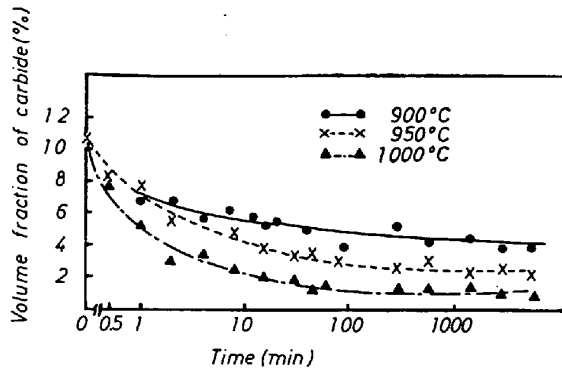


Fig. 9. Volume fraction of carbides after holding the 5%Cr steels, which were spheroidized by cooling at 20°C/hr from 800°C to 680°C repeated 5 times at various temperatures.

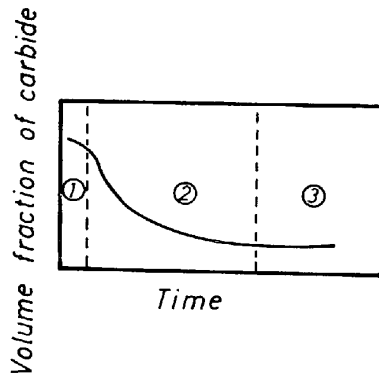


Fig. 10. Schematic illustration of dissolution curve of carbides.

有しない 0.8%C 鋼の方が炭化物粒度が大きいにもかかわらず炭化物の溶込み速度が大きいことがわかる。また Fig. 8 と Fig. 9 のオーステナイト化温度が 900°C の場合の曲線を比較すると M_7C_3 型炭化物を有する 5% Cr 鋼の方が短時間側では溶込み速度が大きいが長時間側では逆に小さくなることがわかる。前述のように、保持時間が短い場合には $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態の影響があり、実験精度もあまりよくないことを考えると Table 3 に示したように炭化物粒度に大差のないところから 5% Cr 鋼の炭化物の方が溶込み速度が小さいと考えられる。

これまでに示した実験結果から球状炭化物の溶込み現象は大きくわけて Fig. 10 に示すように、3つの過程に分割される。①は $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態をともなう炭化物の溶込み過程で、非常に短時間であり、硬さ測定の結果によると試料を塩浴中に浸漬後 1/2~1 min で $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態は完了することが知られた。この間の溶込み量としてはすでに示した図からわかるようにあまり多くない。②の過程は $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態終了後のオーステナイト中への炭化物の溶込み過程で、多量の炭化物が分解し、オーステナイト中の

元素濃度が平衡に達するまで炭化物の溶込みは継続する。③の過程は小さい炭化物を食って大きな炭化物が成長していく、いわゆる“オストワルド成長”過程である。0.8%C 鋼ではこの過程は存在しないが、2% Cr および 5% Cr 鋼では本実験で用いた温度範囲では炭化物はオーステナイトと平衡して存在する⁴⁾ のでこの過程が観察され得る。①の過程に関する研究は数多くみられるが、本実験では既述するように $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態は非常に短時間で完了するために、その間の現象については検討できなかった。また③の過程に関しては佐久間ら¹⁶⁾の研究があるが、ここでは②の過程について若干の考察を行なう。

試料を塩浴中に浸漬後 1 min 経過した時点をも ② 過程の開始点とし、その時点における残留炭化物の体積率から各温度に保持した場合の平衡残留炭化物の体積率を差引いた値を x 、各保持時間までの溶解量を y とすれば、未溶解炭化物の体積率 $(1-f)$ は $1-f=1-(y/x)$ で示される。オーステナイト中への炭化物の溶込み過程に関する拡散モデルは HILLERT ら⁹⁾によつて示されているが、ここでは一般的に成立すると考えられる次式¹⁷⁾を用いて速度定数を求め、活性化エネルギーを調べた。

$$f = 1 - \exp \{ -(Kt)^n \} \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここで f は溶解率 ($=y/x$)、 t は時間 (sec)、 K は速度定数、 n は定数である。

(1) 式の両辺の常用対数を 2 回とれば

$$\log \log \{ 1 - (1-f) \} = n \log t + n \log K - 0.36 \quad \dots \dots \dots (3)$$

これまでに示したオーステナイト中への炭化物の溶込み曲線を (3) 式にしたがつて整理し直せば $\log \log \{ 1 / (1-f) \}$ と $\log t$ とは直線となるはずである。Fig. 11 (a) は Fig. 7 を整理し直したものであるが、この図からわかるようによい直線関係が得られる。これから K の値を求めると、 K は溶込み温度により異なり、750, 775, 820°C においてそれぞれ 1.23×10^{-2} , 3.32×10^{-2} , $2.23 \times 10^{-1} \text{sec}^{-1}$ となる。 K は、 Q を活性化エネルギー、 R をガス定数、 T を絶対温度、 A を定数とすると

$$K = A \exp (-Q/RT) \quad \dots \dots \dots (4)$$

で示されるので、上記の結果を (4) 式で整理すれば Fig. 12 となり、活性化エネルギーは 89.2 kcal/mol となる。

2%Cr および 5%Cr 鋼の炭化物オーステナイト中への溶込み曲線を整理し直した例を Fig. 11 (b) および (c) に示すが、0.8%C 鋼同様よい直線関係が得られ、得られた K の値をまとめて Table 4 に示す。2%Cr 鋼では炭化物の大きさによつて各温度ともに K 値が異なっているが、 K 値は炭化物の大きさに関係なく、各温度においてほぼ一定であると考えられるので、各溶込み温度

Table 4. *K* values in 2%Cr and 5%Cr steels.

Steel	Holding temperature Sheroidizing	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C	Remark
		5%Cr steel	1 cycle 3 cycles 5 cycles	1.78×10^{-3} 6.02×10^{-4} 1.15×10^{-3}	6.29×10^{-3} 3.64×10^{-3} 2.76×10^{-3}	3.66×10^{-2} 5.63×10^{-2} 7.42×10^{-3}	
2%Cr steel	5 cycles	—	—	—	2.69×10^{-3}	0.85×10^{-3}	$n=0.30$

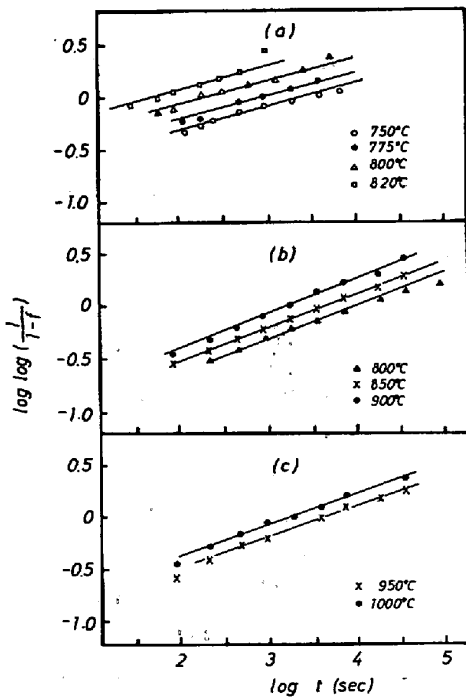


Fig. 11. Logarithmic plots of fraction of undissolved carbide against logarithmic holding time at various temperatures in spheroidized (a) 0.8%C, (b) 2%Cr and (c) 5% Cr steels.

での値を平均してその温度での *K* 値として $\log K$ と $1/RT$ の関係を求めた。その結果が Fig. 13 で、活性化エネルギーを求めると 2%Cr 鋼では 78.2kcal/mol となる。5%Cr 鋼では 2 点しかないので活性化エネルギーの値を求めることには問題があるが、参考のために求めると 81.5kcal/mol となる。

以上の結果より、炭化物の溶込みのための活性化エネルギーとして 0.8%C 鋼では 89.2kcal/mol, 2%Cr 鋼では 78.2kcal/mol, 5%Cr 鋼では約 80kcal/mol が得られた。これらの値はオーステナイト中での C のような侵入型元素の拡散の活性化エネルギーよりもかなり大きく、単純な C 原子のみの拡散律速とは考えられない。Cr 鋼で次に考えられるのはオーステナイト中の Cr の拡散律速過程である。オーステナイト中における Cr の拡散

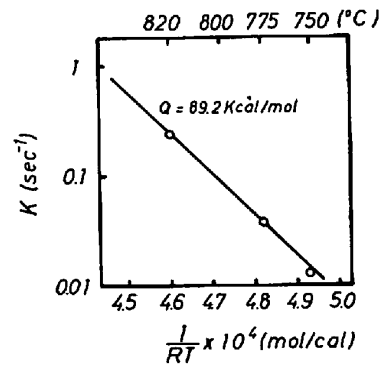


Fig. 12. Arrhenius plot of kinetic constant in 0.8%C steel.

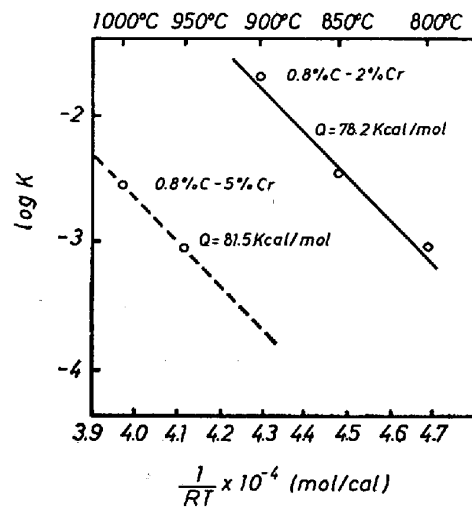


Fig. 13. Arrhenius plot of kinetic constant in 2%Cr and 5%Cr steels.

のための活性化エネルギーについては、すでいくつかの報告^{18)~23)}がある。その値は HEUMANN ら²⁰⁾が求めた 40.6 kcal/mol と比較的小さいものから GRUZIN¹⁹⁾の求めた 97 kcal/mol (0.03%C 鋼の場合) までかなり広範囲にわたりばらつきが見られる。これらの中で GRUZIN¹⁹⁾が 0.82%C を含む鋼で得た 75 kcal/mol, また BOWEN ら²¹⁾が得た 69~70kcal/mol などは、今回の Cr 鋼の炭化物溶込みの場合に得られた活性化エネルギーに比較的近い値を示している。HILLERT²³⁾らはこれら活性化エネ

ルギー値のばらつきは、個々の研究者が 150~200°C のせまい温度領域での拡散係数から値を求めたことに原因があると指摘している。そして自らが行なつた 650~800°C での結果、ならびに GRUZIN, HEUMANN らの行なつた 900~1200°C までの結果をすべて含めて、オーステナイト中の Cr 拡散係数の頻度係数 (D_0) として 0.08 cm²/sec, ならびに活性化エネルギー (Q) としては 58.5 kcal/mol の値を得ている。

今回の Cr 鋼の炭化物溶込みの場合に得られた活性化エネルギー、約 80kcal/mol という値はこれまでに得られたオーステナイト中の Cr の拡散のための活性化エネルギー値と比較してもとりわけ不自然な値でない。しかし Cr の拡散における活性化エネルギー値がかなりばらついている事実、ならびに HILLET らの指摘が本実験の場合にもあてはまることから、活性化エネルギーのみの比較から今回の Cr 鋼の炭化物溶込み過程が、オーステナイト中の Cr の拡散律速過程であると断定するには若干の問題がある。そこでこの点をさらに検討するため、WAGNER²⁴⁾ が球状粒子の基地中への溶込み過程を検討する際に用いた拡散モデル (有効拡散距離を粒径と等しいと仮定) をもとに、Cr の拡散が律速とした場合の球状炭化物の溶込み途中における粒径の変化を計算から求め、実験値と比較してみた。計算には (5) 式を用いた。

$$r^2 = r_0^2 - \frac{u^r - u_0^r}{u^{cem} - u^r} \cdot 2D \cdot t \quad \dots \dots \dots (5)$$

ここで r : 保持時間 (t , (sec)) における炭化物の平均粒径, r_0 : 炭化物の初期 ($t=0$) 平均粒径, u^{cem} : 炭化物中の Cr 濃度, u^r : 炭化物溶込み界面で平衡するオーステナイト基地の Cr 濃度, u_0^r : オーステナイト基地の初期 ($t=0$) Cr 濃度, D : オーステナイト中の Cr の拡散係数である。保持時間 t , は前述した理由によつていずれの温度の場合にも実際の試料浸漬時間が 1 min 経過した時点を開始点 ($t=0$) とし, r_0 はその時の平均炭化物粒径を用いた。 u_0^r は Fig. 8 と Fig. 9 から浸漬時間 1

min での残留炭化物体積率を求め、供試材の平均 Cr 濃度から、炭化物として含まれる Cr 量をひいて求めた。炭化物溶込み界面で実際に平衡するオーステナイト中の Cr 濃度を得ることは事実上不可能である。今回は Fig. 10 で示した③の過程、すなわち保持時間が変化しても残留炭化物の体積率がほぼ一定値となり、炭化物粒子のオストワルド成長が認められる段階におけるオーステナイト基地の Cr 濃度 u_0^r を求めたと同じ方法により求めこれを u^r とした。この場合炭化物自体の化学組成は溶込み過程においても変化しないと仮定し、 M_3C , および M_7C_3 の Cr 濃度はいずれも Table 2 に示した値を用いた。 u^r は厳密には炭化物粒径 (r) の関数であるが、今回は r が変化しても一定であると仮定して計算した。拡散係数 D は HILLERT ら²³⁾ の求めた D_0 ならびに Q を用いて計算した。Table 5 に 5 回球状化処理を行なつた 2% Cr 鋼, ならびに 5% Cr 鋼について球状炭化物の溶込み時における平均粒径の理論計算に用いた数値, ならびにその計算結果を実測値も含めて示す。理論計算値の方がいずれの場合においてもやや実測値よりも大きい傾向が見られるが、両者はかなりよく一致する。

以上の結果から、今回の Cr 鋼における球状炭化物の溶込み過程はオーステナイト中の Cr の拡散律速による過程であると考えるのが妥当と思われる。

次に 0.8% C 鋼の場合について若干考察する。今回得られた炭化物の溶込みのための活性化エネルギー 89.2 kcal/mol は溶込み過程が単なる C のような侵入型原素の拡散律速過程でないことを意味すると先に指摘した。 γ -Fe の自己拡散の活性化エネルギーについては BUFFINGTON²⁵⁾ らの研究では 64.5kcal/mol とされており、また Si, Mn などのオーステナイト中での拡散の活性化エネルギーも Fe の自己拡散のそれとほぼ同じであることが WELLS²⁶⁾ らによつて報告されている。今回得られた値はこれら置換型合金元素の活性化エネルギーに比較すると数 10 kcal/mol 程度大きい。MOLINDER⁶⁾ は Cr を

Table 5. Experimental value and theoretical calculation of mean particle size after holding the 2% Cr and 5% Cr steels which were spheroidized by cooling at 20°C/hr from 800°C to 680°C repeated 5 times, at various temperatures.

Steel	Holding temperature (°C)	Holding time t (sec)	Cr content in austenite		Initial particle size r_0 , (μ)	Particle size after holding, t (sec)	
			Initial u_0^r (wt%)	Equilibrium u^r (wt)		Calculated r , (μ)	Experimental r , (μ)
2%Cr	800	1740	0.73	1.67	0.40	0.397	0.39
	850	"	0.80	1.96	0.40	0.389	0.38
	900	"	1.32	2.16	0.39	0.363	0.35
5%Cr	900	1740	2.12	3.53	0.30	0.280	0.27
	950	420	2.25	4.20	0.30	0.281	0.28
	1000	180	3.02	4.68	0.29	0.271	0.26

0.19%含有する過共析鋼の炭化物のオーステナイトへの溶込み過程について考察し 200 kcal/mol の活性化エネルギーを得、炭化物溶込み過程は界面反応律速であろうと結論している。今回得られた活性化エネルギー値は界面反応律速とした MOLINDER の値よりはかなり小さくむしろ置換型合金元素の拡散の活性化エネルギーに近い。Judd⁷⁾らは炭化物のオーステナイト中の溶込み過程は高純度の Fe-C 2 元系ではオーステナイト中での C の拡散律速と考えられるが本実験での 0.8% C 鋼のように Mn を含有した鋼では炭化物の溶込みはいちじるしくおそくなることを指摘している。そしてその原因として炭化物中への Mn の濃縮によるオーステナイト炭化物界面における C 濃度変化によるものであろうと報告している。また Li²⁷⁾らはある原子が他の異なつた種類の原子と相互作用 (Coupling) をもつて溶媒中を拡散する過程を不可逆過程の熱力学を用いて議論し、その場合にはその原子の実効拡散係数 (effective diffusion coefficient) は、相互作用がない場合に比較して小さくなり、活性化エネルギーが大きくなることを示している。今回 0.8% C 鋼で得られた 89.2 kcal/mol という値から、オーステナイト中での C と置換型合金元素の相互作用をともなつた拡散が 0.8% C 鋼での炭化物の溶込み過程を律速していると考えられなくもない。しかし一方では界面反応律速の可能性もあり、詳細は今後の研究に待たれる。

4. 結 論

0.8% C 鋼ならびに 0.8% C を有する 2% Cr および 5% Cr 鋼に炭化物の球状化処理を施して炭化物の大きさ、組成、種類を変え、それらを高温に加熱してオーステナイト化したときの炭化物オーステナイトへの溶込みについて調査し、ほぼ次のような結論を得た。

1) 炭化物の大きさの溶込みに対する影響については 0.8% C 鋼では炭化物粒度が大きいほど溶込み速度は小さくなるが、2% Cr 鋼では球状化処理条件により炭化物粒度をあまり大きく変化させることができなかつたため、溶込み速度に対する炭化物粒度の影響をはつきり認めることはできなかつた。

2) オーステナイト化温度の溶込みに対する影響は大きく、温度が高いほど溶込み速度が大きくなる。また Cr 鋼ではある保持時間以上では未溶解炭化物の体積率が温度で決まる一定値に達するが、その値に達するまでの時間は温度が高いほど短い。

3) 炭化物の溶込みの活性化エネルギーは 0.8% C 鋼で約 90 kcal/mol、Cr 鋼では 80 kcal/mol 程度である。

この結果ならびに拡散モデルからの計算結果から、Cr 鋼の炭化物の溶込み過程はオーステナイト中の Cr の拡散律速過程であると考えられる。しかし 0.8% C 鋼での明確な結論は本実験結果だけからは得られなかつた。

終りに臨み、本研究の遂行に際して御指導いただいた京都大学教授高村仁一博士、同田村今男博士ならびに終始御鞭撻いただいた(株)神戸製鋼所西原守博士に深甚なる感謝の意を表します。

文 献

- 1) 中野, 川谷: 鉄と鋼, 58(1972), p. 2010
- 2) 中野, 川谷: 鉄と鋼, 投稿中
- 3) 木下, 上田: 鉄と鋼, 59(1973), p. 1261
- 4) 松田, 岡村: 鉄と鋼, 60(1974), p. 226
- 5) 渡辺, 邦武: 鉄と鋼, 61(1975), p. 96
- 6) G. MOLINDER: Acta Met., 4(1956), p. 565
- 7) R. R. JUDD and H. W. PAXTON: Trans. AIME, 242(1968), p. 206
- 8) G. R. SPEICH and A. SZIRMAE: Trans. AIME, 245(1969), p. 1063
- 9) M. HILLERT, L. NILSSON, and L. E. TÖRNDAHL: JISI, 209(1971), p. 49
- 10) E. C. BAIN: Function of the Alloying Elements in Steels, (1940), p. 114
- 11) 小門: 日本機械学会誌, 31(1928), p. 954
- 12) 上野, 中野: 鉄と鋼, 43(1957), p. 39
- 13) 川口, 柴崎: 日本製鋼技報, 1(1954), p. 23
- 14) K. BUNGART, E. KUNZE, and E. HORN: Arch. Eisenhüttenw., 29(1958), p. 193
- 15) J. H. WOODHEAD and A. G. QUARRELL: JISI, 203(1965), p. 605
- 16) 佐久間, 熊谷, 西沢: 鉄と鋼, 60(1974), p. 2153
- 17) J. BURKE: The Kinetics of Phase Transformations in Metals, Pergamon Press, New York (1965)
- 18) A. DAVIN, V. LEROY, D. COUTSOURADIS, and L. HABRAKEN: Memo. Sci. Rev. Mét., 60(1963) 4, p. 275
- 19) P. L. GRUZIN: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 94(1954), p. 681
- 20) T. HEUMANN and H. BÖHMER: Arch. Eisenhüttenw., 31(1960), p. 749
- 21) A. W. BOWEN and G. M. LEAK: Met. Trans., 1(1970), p. 1695
- 22) V. T. BORISOV, V. M. SOIKOV, and G. N. DULININ: Izv. Nauk SSSR, Met., 4(1964), p. 147
- 23) C. STAWSTRÖM and M. HILLERT: JISI, 207(1969), p. 77
- 24) G. WAGNER: Z. Electrochemie, Band 65, Heft 7/8, (1961), p. 581
- 25) F. S. BUFFINGTON, K. HIRANO and M. COHEN: Acta Met., 9(1961), 434
- 26) C. WELLS and R. F. MEHL: Trans. AIME, 145(1941), p. 315
- 27) Che-Yu LI, J. M. BLAKELY, and A. H. FEINGOLD: Acta Met., 14(1966), p. 1397