鉄鋼中における炭化物反応の金相学的研究 (第2報)*
クロム鋼の恒温焼戻に伴う炭化物反応

佐藤 知雄** 金子 秀夫** 遅野井 英三 **

Tomo-o Sato, Hideo Kaneko and Eizo Osonoi: A Metallographical Investigation
on Carbide Reaction in Iron and Steel (2nd Report). On the Carbide Reaction in
Chromium Steel during Isothermal Tempering. The carbide reactions in three

** 東北大学工学部金属工学科

*** 三菱日本重工業株式会社

* 1958年4月本会東京大会に発表

chromium steels (c.f. Table 1) during tempering at constant temperature have been traced by measuring electrical resistance, and the mechanism of these reactions have also been confirmed by magnetic and X-ray analyses. As the results of these experiments, the following carbide reactions have been confirmed.

Steel	Early stage carbide.	Phase change	Final forms
D	(Fe, Cr) ₃ C low Cr	Dissolution of Cr into (Fe, Cr) ₃ C	(Fe, Cr) ₃ C
E	(Fe, Cr) ₃ C	(Fe, Cr) ₃ C → (Cr, Fe) ₇ C ₃	(Cr, Fe) ₇ C ₃
F	(Fe, Cr) ₃ C	(Fe, Cr) ₃ C → (Cr, Fe) ₇ C ₃ (Cr, Fe) ₇ C ₃ → (Cr, Fe) ₂₃ C ₆	(Cr, Fe) ₂₃ C ₆

(Received May 19, 1958)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾においてはクロム鋼の恒温変態に伴う炭化物反応について報告した。すなわちオーステナイトの分解によってまず析出するのは不平衡炭化物であつて、これが各種の炭化物反応を経て最終平衡に達することを見出した。著者らは引き続き、クロム鋼の焼入後の恒温焼戻に伴う炭化物反応、とくに 600° 以上の比較的高温度における焼戻による、焼入マルテンサイトの分解終了後の炭化物反応を電気抵抗測定、磁気分析、X 線解析などの方法により検討した。

この種の研究に関しては、平衡組織界域 ($\alpha + M_7C_3$) の鋼の焼戻過程について Kuo⁽²⁾ が電解分離法による実験を行っているのみで、その他の炭化物の関与する炭化物反応については未だ総合的な報告は見当たらない。

II 実験方法

1. 試料

試料はクロム鋼の完全焼鈍状態の組織図上⁽³⁾, α 相と一種の炭化物の共存する各界域よりそれぞれ 1 種類をえらんだ。これらの鋼の分析結果を Table 1 に示す。これらの鋼はいずれも高周波電気炉によって熔製し、1 kg の鋼塊とし鑄造。焼鈍後、電気抵抗測定用試片は 2 mm ϕ × 50 mm, 磁気分析用試片は 3 mm ϕ × 5 mm の丸棒とした。また X 線解析用試料には電解分離した炭化物を用いた。

Table 1 Chemical composition of specimen.

	Chemical composition (%)						Structural constituents in equilibrium state
	C	Si	Mn	S	P	Cr	
Steel-D	0.48	0.29	0.45	0.017	0.018	0.85	$\alpha + (FeCr)_3C$
Steel-E	0.39	0.21	0.49	0.016	0.010	4.87	$\alpha + (CrFe)_7C_3$
Steel-F	0.33	0.25	0.40	0.020	0.020	12.23	$\alpha + (CrFe)_{23}C_6$

2 測定法

本実験の主目的は焼入によってえられたマルテンサイトが 600° 以上の焼戻によって分解し、最終平衡に達するまでの炭化物反応の本質を究明することにある。よつてまず焼入試料を 600~700° に恒温保持しながら電気抵抗の測

定を行い、マルテンサイトの分解終了以後にも各種の変化が起り、最終平衡に到達するにはマルテンサイトの分解終了以後一定時間を必要とすることを確めた。次いでこの最終平衡状態に達する以前の各段階まで加熱した後水中に急冷した試料について、磁気分析を行つてキューリー点を求め、さらにこの試料より電解分離した炭化物について X 線解析を行い炭化物反応の本質を考察した。

III. 実験結果

電気抵抗測定結果を Figs. 1~3 に示す。これらの曲線を見るに各鋼重とも恒温焼戻温度の如何にかゝらず一定形状の曲線を示している。この形状を比較すると Fig. 4

Fig. 1 Change of electrical resistance of steel-D during tempering.

Fig. 2 Change of electrical resistance of steel-E during tempering.

の如くなる。各曲線に附した符号は Figs. 1~3 の実測曲線に附記した符号に相当する。

まず最終安定炭化物として、 $(Fe, Cr)_3C$ が存在する

(1) 佐藤, 金子, 遅野井: 本誌, 21(1957), 345.

(2) K Kuo: JISI, 173(1953), 363.

(3) 佐藤, 西沢, 1957年4月本会東京大会に発表.

料 D において、Fig.1 および Fig.4 の曲線上 加熱初期における急激な抵抗減少は、従来知られている現象である⁽⁴⁾。

Fig.3 Change of electrical resistance of steel-F during tempering.

Fig.4 Typical forms of the electrical resistance - time curves.

ては、AB, BC, CD, DE, EF, FG なる 6 段階の変化が認められ、F 点以後は最終平衡状態に達したものと考えられる。これら電気抵抗の変化はいずれも炭化物反応によるものであることが推察される。

2. 磁気分析

以上の如き数段階の炭化物反応が存在することが予想されたが、これらの反応の本質を究明するために、各段階に達する時間恒温保持して水中に急冷し、その後の変化を停止させた試料について磁気分析を行い鋼中の炭化物のキューリー点を測定した。測定の温度範囲は低温部は液体空気を用いて -180° まで、高温部は白金線捲電気炉を用いて 300° までとした。

(1) 試料 D

Fig. 5 に一例として 650° において 3~120 min 恒温焼戻を行つた後水冷した試料についての磁気分析曲線を示す。なお焼戻時間はそれぞれの曲線に附記してある。

曲線 No.1 および No.2 にはマルテンサイトの分解に起因する磁化の強さの増加が現われている。次に Nos. 3 ~7 の曲線においては焼戻時間の経過とともに炭化物のキ

ユリー点が降下して一定温度（約 84°）に近づくことが認められる。

Fig. 5 Magnetic analysis curves for steel-D tempered at 650°.

(2) 試料 E

この組成の鋼の恒温焼戻し中に起る電気抵抗の時間による変化は Fig. 4 の曲線 Steel E の如き形をとる。曲線の A B 部分は試料 D と同様の变化であるが、さらに BC, CD, DE なる 3 段階の变化が認められる。この变化の実態を把握するために、それぞれの段階に達した試料を水冷した後磁気分析を行つた。いま Fig. 6 に一例として 650° に各時間恒温焼戻した試料の磁気分析曲線を示す。図において曲線 No. 1 は AB 段階にある試料の磁気分析曲線で、キューリー点は 155° に現われる。曲線 No. 2 は BC 段階に達した試料の測定結果であつて、キューリー点は 150° に現われており、No. 1 および No. 2 とともに低温部にはキューリー点は現われていない。

Fig.6 Magnetic analysis curves for steel-E tempered at 650°.

曲線 No.3 は CD 段階に達した試料についての測定結果であつて、 130° および -32° の 2 個所にキューリー点が現われている。

また曲線 No.4 は DE 段階に達した試料で、 -47° の低温部のキューリー点のみが現われている。曲線 No.5 は

試料 E を長時間焼鈍して安定平衡に達せしめた場合の磁気分析曲線で、 -48° にのみキューリー点が現われている。曲線 No. 3 および No. 4 の低温部のキューリー点は No. 5 のそれと温度がほぼ一致するから、これは M_7C_3 型炭化物のキューリー点と推定することができる。

(3) 試料 F

この組成の鋼は Figs. 3 および 4 に示した如くマルテンサイト分解以後に数段階の炭化物反応が存在する。同図 Steel F において AB 間の炭化物反応は前 2 者について述べたと同様である。それ以後の各段階の試料について磁気分析を行った結果を Fig. 7 に示す。この図において曲

Fig. 7 Magnetic analysis curves for steel-F tempered at 650° .

線 No. 1 は BC 段階に達した試料の磁気分析結果で 140° にキューリー点が現われ、曲線 No. 2 は CD 段階に達した試料で 118° および -58° に、曲線 No. 3 は DE 段階のもので -58° に、また曲線 No. 4 は EF 段階のもので -63° に、それぞれキューリー点が現われている。また曲線 No. 5 は FG 段階の試料、曲線 No. 6 は完全焼鈍試料についての磁気分析結果であるが、 $-180 \sim 300^{\circ}$ の温度範囲においてキューリー点は認められなかった。故に以上の磁気分析結果より $M_{23}C_3$ 型炭化物は上記温度範囲では非磁性であり、曲線 No. 5 にキューリー点が現われないことから、この試料中の炭化物が $M_{23}C_6$ 型のみであると推定される。

また曲線 No. 1 および No. 2 の高温部の磁気的变化は Cr を固溶した M_3C 型炭化物のキューリー点、曲線 No. 2~4 の低温部の変化は M_7C_3 型炭化物のキューリー点と推定される。

3 X 線解析

以上の如く磁気分析により各段階にある鋼中の炭化物の種類を推定したが、さらにこれらを確認するために変化の各段階に達するまで恒温保持して水中に急冷した試料から、電解分解⁽⁵⁾した炭化物について X 線解析を行った。

(1) 各種炭化物の回折線

試料 D, E および F を長時間焼鈍し、完全に平衡状態

に達せしめたのち、電解分離した炭化物の回折線を Photo. 1 に示す。これらを以後の実験の比較検討標準とした。

Photo. 1 X-ray patterns of carbides in annealed Cr-steel.

(a) M_3C (b) M_7C_3 (c) $M_{23}C_6$

(2) 試料 D

Photo. 2 は試料 D の BC 段階の炭化物の回折線で、全く M_3C 型炭化物のそれと同じく、単に Cr 固溶量の相違のためやや回折線の間隔が異つてゐるのみである。

Photo. 2 X-ray pattern of $(Fe,Cr)_3C$ separated from steel-D.

(3) 試料 E

試料 E の BC, DE の段階に達した試料中の炭化物の X 線写真を Photo. 3 に示した。図において (a) は BC 段

Photo. 3 X-ray patterns of carbides separated from steel-E tempered at 650° .

(a) : 650° , 3 hrs tempered, $(Fe,Cr)_3C$
(b) : 650° , 10 hrs tempered, $(Cr,Fe)_7C_3$
(c) : 650° , 20 hrs tempered, $(Cr,Fe)_7C_3$

Photo. 4 X-ray patterns of carbides separated from steel-F.

(a) : 650° , 40min tempered, $(Fe,Cr)_3C$
(b) : 650° , 100min tempered, $(Cr,Fe)_7C_3$
(c) : 650° , 120min tempered, $(Cr,Fe)_7C_3$
(d) : 650° , 4 hrs tempered, $(Cr,Fe)_{23}C_6$
(e) : 650° , 20 hrs tempered, $(Cr,Fe)_{23}C_6$

階に達した鋼中の炭化物の回折線で M_3C 型炭化物のそれと一致する。(b) および (c) は DE 段階の炭化物の回折線とともに M_7C_3 型炭化物の回折線と一致する。

(5) 佐藤、金子、西沢：本誌，19(1955)，336。

(4) 試料 F

Photo. 4 において (a) は BC 段階に相当する炭化物の回折線で、これは M_3C 型炭化物の回折線と一致する。(b) および (c) は DE 段階にある炭化物の回折線で M_7C_3 型炭化物のそれと一致する。(d) および (e) は FG 段階にある炭化物の回折線で $M_{23}C_6$ 型炭化物のそれと一致する。

IV. 考 察

電気抵抗測定、磁気分析および X 線解析などの実験結果に基づきクロム鋼の恒温焼戻に伴う炭化物反応について次の如く考察した。

1 試料 D

この組成の鋼の完全焼鈍状態における炭化物は M_3C 型、すなわち $(Fe, Cr)_3C$ である。600~700° の焼戻によつて最初に生ずる炭化物は、その鋼の組成に近い量の Cr を固溶した M_3C 型炭化物であつて高いキューリー点を示すが、焼戻時間が長くなるとともに、 α 鉄から炭化物に Cr が濃縮しこの炭化物のキューリー点は降下する。本試料の平衡状態における M_3C 型炭化物中の Cr 固溶量は 8.2%，またそのキューリー点は 84° と計算される* が、Fig. 5 に示す実測値と一致する。以上の如く試料

Fig. 8 Structural diagram in tempering at constant temperature.

われた変化点である。

2 試料 E

この組成の鋼の平衡状態における炭化物は M_7C_3 型、すなわち $(Cr, Fe)_7C_3$ であるが、磁気分析、X 線解析の結果 BC 段階にある鋼中の炭化物は M_3C 型炭化物であることが確められた。すなわちマルテンサイト分解後 Cr 固溶量の比較的少い M_3C 型炭化物が存在する段階があり、それ以後これに Cr が濃縮しキューリー点は降下する。かかる M_3C 型炭化物は不安定であつて、Cr 固溶量が増加すると M_7C_3 型への遷移反応が始まる。この反応の開始点が C 点 (Fig. 2, Fig. 4) であり、これは D 点まで続く。従つて CD 間では M_3C 型および M_7C_3 型両相が共存する。このために高温部と低温部にキューリー点が現われる。しかし D 点に達して M_3C 型は完全に消失して、 M_7C_3 型炭化物のみとなる。従つて DE 間に達した試料

では低温のキューリー点のみが現われ、X 線解析の結果も M_7C_3 型炭化物であることを示している。

各温度に種々の時間恒温焼戻した試料についての結果より恒温焼戻図を作成すると Fig. 9 の如くなる。

Fig. 9 Structural diagram in tempering at constant temperature.

3. 試料 F

次に試料 F の炭化物反応について考察するに AB および BC 段階の炭化物反応については前記 2 者について述べたと同様である。CD 間は M_3C 型炭化物が M_7C_3 型炭化物へ遷移する段階であり、D 点においてこの遷移反応は完了し、F 点に達して M_7C_3 型は $M_{23}C_6$ 型へと再び変化を開始する。F 点に達してこの遷移反応は完了し F 点以後は $M_{23}C_6$ 型炭化物のみとなる。各温度において各時間恒温焼戻した試料についての測定結果を恒温焼戻図として示せば Fig. 10 の如くなる。

Fig. 10 Structural diagram in tempering at constant temperature.

V. 総 括

クロム鋼の恒温焼戻に伴う炭化物反応を究明する目的をもつて、3 種のクロム鋼について電気抵抗測定、磁気分析および X 線解析などを行つた。その結果クロム鋼ではその組成の如何にかかわらず恒温焼戻においてマルテンサイトの分解後 M_3C 型炭化物の存在する段階がある。この炭化物が、それぞれ鋼の組成により $M_3C \rightarrow M_7C_3$ 、 $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ なる炭化物反応を経て最終安定平衡に達することが明かになった。

終りに臨み本研究の遂行に助力された川田俊行工学士、楯昌久工学士の労を多とする。また本研究は文部省科学研究費 (総合研究) の補助によつて行われたことを附記する。

* この計算方法は佐藤 西沢：本誌，19(1955)，384；20(1956)，340 参照。