合金鋼の第 4 焼戻過程における炭化物反応と 2 次硬化および体積変化について*

佐 藤 知 雄** 西 沢 泰 二***

Tomo-o Satô and Taiji Nishizawa: On the Carbide Reactions, the Secondary Hardening and the Volume Change, Occurring in the Fourth Stage of Tempering of Alloy Steels.

In the present research, X-ray and chemical analyses were carried out on carbides isolated electrolytically from several chromium, molybdenum, tungsten and vanadium steels tempered at 400~730°C. Moreover, the volume change of these steels on tempering was examined by means of a differential dilatometer, and the correlation of the carbide reactions and the volume change occurring in the fourth stage of tempering was studied. It was found that the formation of VC, Mo₂C, W₂C and M₆C at the expense of cementite causes a distinct expansion of the steel, but the conversion of cementite into M₇C₃ and M₂₃C₆ is not accompanied by a volume change of the steel. The cause is considered to lie in the difference in crystal structure of each carbide. That is, the structures of VC, Mo₂C, W₂C and M₆C are so-called interstitial ones, in which the carbon atoms fit into the octahedral holes, and the interatomic distances between metal to metal atoms are larger than those in the carbides having complex structures as cementite, M₇C₃ and M₂₃C₆. This reasoning is possibly available to explain why the secondary hardening phenomenon occurs in vanadium, molybdenum and tungsten steels, but not in chromium steels, during the fourth stage of tempering.

(Received March 8, 1960)

I. 結 言

Cr, Mo, W, V, Ti などのいわゆる炭化物形成元素を含有するマルテンサイト鋼を焼戻した場合には約 450° 以上の焼戻(第 4 焼戻過程)において特殊炭化物が析出し, この結果, 焼戻軟化の遅滞あるいは 2 次硬化現象が起ることは古くから知られて来た。しかしこの場合の析出炭化物の本性については近年に到るまで殆んど不明であつて, 単に平衡状態図にて示される炭化物が析出・凝集を行うものと推定されていた。これに対して最近 Craft⁽¹⁾⁽³⁾, Koch⁽²⁾, Kuo⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾, Payson⁽⁷⁾らは合金鋼の焼戻組織中の炭化物について電解分離, X 線分析, 電子回折, 電子顕微鏡観察などによる組織分析的研究を行い, 特殊炭化物の析出過程が従来臆

測されていたよりもはるかに複雑なものであることを明らかにした。著者らも前報^{(8)~(11)}までに多くの実用鋼の焼戻に伴う炭化物の挙動につき報告したが, 本研究においてはこの問題についてさらに基礎的な検討を行うことを企て, 代表的な組成の Cr, Mo, W および V 鋼を 400~730° にて焼戻した場合の炭化物反応を電解分離法によつて究明するとともに, 第 4 焼戻過程における鋼の体積変化を示差熱膨

Table 1 Chemical composition of specimens.

C	Si	Mn	P	S	Special elements
0.55	0.21	0.32	0.021	0.020	4.70% Cr
0.37	0.26	0.27	0.028	0.017	13.58% Cr
0.41	0.31	0.29	0.026	0.025	0.54% Mo
0.41	0.23	0.33	0.019	0.026	2.21% Mo
0.40	0.25	0.37	0.031	0.022	4.23% Mo
0.51	0.25	0.31	0.027	0.025	2.73% W
0.36	0.27	0.36	0.022	0.024	8.12% W
0.35	0.20	0.32	0.031	0.022	2.28% V

張計により測定して, 炭化物反応と鋼の体積変化との関連性につき推論し, また 2 次硬化現象の起因について二三の考察を行った。

** 東北大学工学部, 名古屋工業大学

*** 東北大学工学部金属工学科

* 1958 年 4 月本会東京大会に一部発表

(1) W.Craft, J.L.Lamont: Metals Tech., (1949), TP 2439.

(2) W.Koch, H.J.Wiester: Stahl u. Eisen, 69 (1949), 80.

(3) W.Craft, J.L.Lamont: Trans. AIME, 188 (1950), 561.

(4) K.Kuo: J.Iron Steel Inst., 173 (1953), 363.

(5) K.Kuo: J.Iron Steel Inst., 174 (1953), 223.

(6) K.Kuo: J.Iron Steel Inst., 184 (1956), 258.

(7) P.Payson: Trans. ASM, 51 (1959), 60.

(8) 佐藤, 本田, 西沢: 鉄と鋼, 42 (1956), 1118.

(9) 佐藤, 西沢, 大橋: 鉄と鋼, 44 (1958), 146.

(10) 佐藤, 西沢, 村井: 鉄と鋼, 44 (1958), 565.

(11) 佐藤, 西沢, 村井: 鉄と鋼, 45 (1959), 409.

なお、合金鋼の焼戻過程における残留オーステナイトの分解は多くの場合 450~600° で進行し、かつ著しい硬度増加および体積変化を伴うので、マルテンサイトの第4焼戻過程における諸変化をかくすおそれがある。よつて本研究においては Table 1 に示すごとく炭素含有量が 0.6 % C 以下のものを実験試料とし、またその焼入にあつては 1200~1300° で均質オーステナイト化した後水焼入し、直ちに液体窒素により深冷処理を行つて残留オーステナイト量をできるだけ少くした。

II. 第4焼戻過程における炭化物反応

焼入した各試料を 400~700° の各温度に 1 時間、および 700° と 730° に 100 時間焼戻し、これらの組織中から炭化物を電解分離して、その結晶型ならびに化学組成を決定した結果を Table 2 と Figs. 1~4 に示す。いずれの鋼にお

(ii) $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$

Fig. 2 V concentration and crystal structure of carbides in tempered V steel.

V 鋼においては M_3C につづいて VC が析出し、炭化物反応は次のごとく表わされる (2) (3) (6)。

(iii) $M_3C \rightarrow MC$

この場合、550° と 600° で焼戻した組織中から分離した炭化物は極めて微細 (<500 Å と推定される) であつて、X 線回折像が得られなかつた。

W 鋼ならびに Mo 鋼の第4焼戻過程における炭

Table 2 X-ray analysis of carbides isolated from tempered alloy steels.

Specimen		Tempering treatment (°C × hr)							
		400 × 1	500 × 1	550 × 1	600 × 1	650 × 1	700 × 1	700 × 100	730 × 100
Cr	0.55% C 4.70% Cr	M_3C	M_3C	M_3C	$M_3C + M_7C_3$	M_7C_3	M_7C_3	M_7C_3	M_7C_3
	0.37% C 13.58% Cr	M_3C	M_3C	M_3C	$M_3C + M_7C_3$	M_7C_3	$M_7C_3 + M_{23}C_6$	$M_{23}C_6$	$M_{23}C_6$
Mo	0.41% C 0.54% Mo	M_3C	M_3C	M_3C	M_3C	M_3C	M_3C	$M_3C + Mo_2C$	$M_3C + Mo_2C$
	0.41% C 2.21% Mo	M_3C	M_3C	M_3C	M_3C	$M_3C + Mo_2C$	$Mo_2C + M_3C$	$\xi + Mo_2C$	$\xi + M_{23}C_6 + Mo_2C$
	0.40% C 4.23% Mo	M_3C	M_3C	(M_3C)	*	Mo_2C	Mo_2C	$Mo_2C + \xi$	$Mo_2C + \xi$
W	0.51% C 2.73% W	M_3C	M_3C	M_3C	M_3C	$M_3C + M_6C$	$M_3C + M_6C$	$M_3C + WC$	$M_3C + WC$
	0.36% C 8.12% W	M_3C	M_3C	(M_3C)	*	W_2C	M_6C	M_6C	$M_6C + WC$
A	0.35% C 2.28% W	M_3C	M_3C	*	*	MC	MC	MC	MC

* no reflection lines were detected.

Fig. 1 Cr concentration and crystal structure of carbides in tempered Cr steels.

V は既存のセメンタイト粒に濃縮しはじめ遂にはセメンタイトに対する固溶限の濃度に達し、さらに焼戻温度が上昇するとセメンタイト以外の特殊炭化物を形成する。すなわち Cr 鋼において次のような炭化物反応が進行する (1) (4) (6)。

いても、400~500° の焼戻温度において存在する炭化物はセメンタイト型炭化物 (M_3C) であり、又その特殊元素濃度は鋼の平均の特殊元素濃度と殆んど同じである。しかし焼戻温度が 500° をこえると、金属原子の置換移動が可能となつて、炭素に対して親和力の大きい Cr, Mo, W,

Fig. 3 Mo concentration and crystal structure of carbides in tempered Mo steels.

(i) $M_3C \rightarrow M_7C$ 炭化物相の変化は極めて複雑であつて単純な反応式をもつて表現することはできないが、次のような諸反応に要約し得る (4) (12)。

上式の中で W_2C および Mo_2C は極めて微細であるため

(12) 佐藤, 西沢, 玉置: 本誌, 24(1960), 395.

に、V鋼におけるVCと同様に析出初期においてはX線像が得られなかった。

Fig. 4 W concentration and crystal structure of carbides in tempered W steels.

ることも注意すべき事柄である。

III. 第4焼戻過程における鋼の体積変化

炭素鋼あるいは低合金鋼の焼戻過程を熱膨張計によつて追跡すると3段階の変化が観測され、第1過程(80~200°)におけるε炭化物の析出に伴う収縮、第2過程(200~300°)における残留オーステナイトの分解に伴う膨張、および第3過程(250~400°)におけるセメントタイトの形成に伴う収縮が起ることは周知の事項である。しか

Fig. 5 Differential dilatation curves for Cr and W steels.

るに合金鋼の焼戻の第4過程における鋼の体積変化については従来全く等閑に附されて来た。本研究においては残留オーステナイトの影響をできるだけ排除するために5mmφ×70mmの試片を1200~1300°から水焼入後、ただちに液体窒素により深冷処理したものについて示差熱膨張試験を行った。この場合の中性体としては同一組成の鋼の焼鈍

以上の実験結果に明らかに、合金鋼の第4焼戻過程における炭化物反応は一般に複合反応であつてM₃Cから最終安定の炭化物まで単一反応によつて遷移することは稀である。またW₂CやMo₂Cのごとく最終安定平衡には参与しないような不安定炭化物が炭化物反応の中間相として出現す

試料を用い、加熱速度は1°/min、長さの変化の拡大率は約500倍とした。

Fig. 6 Differential dilatation curves for Mo and V steels.

約500倍とした。Fig. 5, 6はその実験結果の曲線であつてW, MoおよびV鋼の第4焼戻過程においてかなり著しい膨張が認められ、とくにV鋼の場合の膨張は顕著である。しかしCr鋼の場合には体積変化は微小であり、高Cr鋼においては僅かに収縮する。

IV. 第4焼戻過程における鋼の体積変化と炭化物反応との関連性

以上の実験により合金鋼の第4焼戻過程において鋼に体積変化が起ることを知つたが、この現象が炭化物反応に基づくものであることは下記のごとく簡単な計算によつて説明し得る。すなわち、第4焼戻過程の開始前における組織はセメントタイトとα(Fe, M)であり、第4焼戻過程の終了後

Table 3 Crystal structure of carbides in alloy steels⁽¹³⁾.

Carbide	Structure Type	Unit Cell Volume (kX ³)	No of Atoms per Unit Cell	Distance of Closest Metallic Atoms (kX)	Distance of Closest Atoms in B.C.C
Fe ₃ C	Orthorhombic	154	12Fe, 4C	Fe-Fe=2.49	Fe-Fe=2.48
(Cr, Fe) ₇ C ₃	Trigonal	766	56Metal, 24C	Cr-Cr=2.50	Cr-Cr=2.50
(Cr, Fe) ₂₃ C ₆	Cubic	1204	92Metal, 24C	Cr-Cr=2.49	Cr-Cr=2.50
(Fe, W) ₂₃ C ₆	Cubic	1168~1174	92Metal, 24C	Fe-W=2.45	W-W=2.74
(Fe, W) ₆ C	Cubic	1340~1360	96Metal, 16C	Fe-W=2.74	W-W=2.74
W ₂ C	Hexagonal	110	6W, 3C	W-W=3.05	W-W=2.78
WC	Hexagonal	64.2	3W, 3C	W-W=2.78	W-W=2.94
Mo ₂ C	Hexagonal	110	6Mo, 3C	Mo-Mo=2.78	Mo-Mo=2.73
VC	Cubic	71.5	4V, 3C	V-V=2.93	V-V=2.63
TiC	Cubic	80.6	4Ti, 3C	Ti-Ti=3.06	Ti-Ti=2.89 (at 900°)
NbC	Cubic	87.5	4Nb, 3C	Nb-Nb=3.14	Nb-Nb=2.86
ε carbide	Hexagonal	84.9	6Fe, 2~3C	Fe-Fe=2.74	Fe-Fe=2.48

の組織は特殊炭化物とα(Fe)であると考えれば、各組織成分の単位胞の体積 (Table 3.4)⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾をもとにして炭化物反応に伴う鋼の体積変化を算出することができる。いま鋼

(13) H.J.Goldschmidt: J.Iron Steel Inst., **160** (1948). 345.

(14) W.B.Pearson: Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, (1958).

の炭素含有量を 2 at% (0.44 wt %) とし、また各特殊元素含有量を 2 at% の炭素原子と結合して各特殊炭化物を形成

4 焼戻過程において M_7C_3 あるいは $M_{23}C_6$ が析出するにも拘らず 2 次硬化は顕著ではない⁽⁶⁾ (高 Cr 鋼においてし

Table 4 Volume changes of alloy steels (containing 2 atom %C) due to the carbide reactions.

Carbide reaction	Atom% of element in Steel	Lattice const of α (Fe, M)	Volume for 100 atms (kX ³)		Volume change (%)	
			$Fe_3C + \alpha$ (Fe, M)	Carbide $+ \alpha$ (Fe)	Calculated	Observed
$Fe_3C \rightarrow (Cr, Fe)_7C_3$	4.67% Cr	2.862	1155.4	1155.1	-0.03	Zero
$Fe_3C \rightarrow (Cr, Fe)_{23}C_6$	7.66% Cr	2.863	1156.5	1155.9	-0.05	-0.02
$Fe_3C \rightarrow (Fe, W)_{23}C_6$	0.66% W	2.862	1155.4	1154.0 ~1154.4	0.12~ -0.09	
$Fe_3C \rightarrow (Fe, W)_6C$	4% W	2.873	1166.3	1172.7 ~1175.2	+0.6~0.8	+0.2
$Fe_3C \rightarrow W_2C$	4% W	2.873	1166.3	1172.8	+0.6	+0.2
$Fe_3C \rightarrow WC$	2% W	2.867	1161.0	1166.0	+0.4	
$Fe_3C \rightarrow Mo_2C$	4% Mo	2.869	1163.3	1172.8	+0.9	+0.2
$Fe_3C \rightarrow VC$	2.7% V	2.863	1156.5	1162.3	+0.5	+0.4
$Fe_3C \rightarrow TiC$	2.7% Ti	2.865	1161.0	1168.6	+0.7	
$Fe_3C \rightarrow NbC$	2.7% Nb	2.872	1164.7	1173.2	+0.8	
$\epsilon \rightarrow Fe_3C$	—	2.860	1160.9	1153.0	-0.7	—

成するに充分な濃度 (Table 4 の第 2 欄) とした場合の各種の炭化物反応 (簡単のため単一反応とし、また現実には認められない反応も含めた) に伴う鋼の体積変化は Table 4 の第 6 欄に示すごとくであつて、前節に記した実験値 (同表の第 7 欄) と比較してはほぼ妥当な一致を示している。ただし、以上の計算では基地鉄中の溶存炭素を無視したので計算値の方が概して膨張量の大きい値となつている。

上記のような体積変化の起る本質的な理由は第 4 焼戻過程の前後における特殊元素の原子直径の変化に基づくものと考えられる。すなわち、第 4 焼戻過程において形成される特殊炭化物の中で VC, Mo_2C , W_2C , WC および M_6C はいわゆる侵入型炭化物⁽¹⁵⁾であつて、炭素原子は炭化物格子中の Octahedral-Hole に位置しており、特殊元素相互の原子間距離は基地鉄 (体心立方晶) における原子間距離に比してかなり大きい (Table 3 参照)。一方、 M_3C , M_7C_3 および $M_{23}C_6$ は侵入型炭化物ではなく特有な結晶構造を有しており、金属原子間距離は基地鉄における原子間距離とほぼ同じ値である。従つて第 4 焼戻過程の開始前には地鉄あるいは M_3C 中に強制固溶して収縮を強いられていた V, Mo, W などの原子は第 4 焼戻過程において VC, Mo_2C , W_2C などの炭化物を構成し原子間距離が拡大するからこれらの元素を含有する鋼は膨張する。これに対して Cr 鋼の場合には M_7C_3 や $M_{23}C_6$ の構成によつて Cr 原子の原子間距離が殆んど変化しないから、鋼の体積変化は微小であると説明し得る。

V. 第 4 焼戻過程における 2 次硬化についての考察

W, Mo ならびに V の含有量の高い鋼においては、450~650° の焼戻により著しい 2 次硬化が起ることは古くから知られており、この現象が特殊炭化物の析出に基づくことは異論のないところである。しかし Cr 鋼の場合には第

ばしば著しい 2 次硬化が認められるのは、残留オーステナイトのマルテンサイト化によるものである。Kuo^{(4)~(6)}は以上のような現象の起因について考察し、W, Mo, V 鋼の第 4 焼戻過程においては W_2C , Mo_2C , VC が基地鉄中から新たに析出するので 2 次硬化が起るが、Cr 鋼の場合には M_3C に対する Cr 固溶限が大 (約 17 %) であるために M_7C_3 が析出しはじめる以前に既存の M_3C に対する Cr の濃縮が相当に進行し、基地鉄中の

Cr 濃度は著しく減少するので M_7C_3 は基地鉄中には析出せず、Cr に富んだ M_3C を核として成長する結果、2 次硬化は起らないのであると記している。しかしながら M_3C に対する Cr の濃縮が起れば M_3C 粒の極めて近い周辺のみから M_7C_3 が生長すると考えるのは不自然である。また第 3 焼戻過程における M_3C の形成は既存の ϵ 炭化物を核とすることなく、基地鉄中に新たに析出することが確認されているにも拘らず⁽¹⁶⁾、焼戻硬化は全く認められない。従つて上記のような Kuo の考察はやゝ皮相的であつて、むしろ析出炭化物の結晶構造および特殊元素の原子直径の差異などによつて 2 次硬化現象を以下のように説明するのが妥当と思われる。

まず Cr 鋼の焼戻の場合には Cr と Fe との原子直径が殆んど同じであるから、 M_7C_3 を形成する準備段階として Cr 原子が局部的に集合してもななら内部応力を生ぜず、また M_7C_3 の形成が完了した場合にも M_7C_3 中における金属原子間距離は基地鉄中のそれと殆んど同等であるので、 M_7C_3 と基地鉄との間の内部応力は少いものと考えられ、単に微細な M_7C_3 の析出に基づく Dispersion-Hardening が起るものと推定される。これに対して W, Mo, V のような原子直径の大なる特殊元素が特殊炭化物を形成するために集合すれば、あたかも Al-Cu 合金の時効現象と同様に内部応力が生じ、また炭化物の形成が行われた場合にもこれらの炭化物中における金属原子間距離は基地鉄におけるものよりも著しく大であるから、析出炭化物と基地鉄とが Coherent である間は両者の間に大きな内部応力が存在する。従つて Coherent-Hardening と Dispersion-Hardening の双方が起ることになり、これが 2 次硬化の起因となるのであると考えられる。

なお、先に触れたように、第 3 焼戻過程におけるセメン

(15) G. Hägg: Z. Phys. Chem., **12** (1931), 33.

(16) B. S. Lement, B. L. Averbach, M. Cohen: Trans. ASM, **46** (1954), 851.

タイトの析出に際して焼戻硬化の起らない理由は Cr 鋼の第 4 焼戻過程の場合と同様に説明し得る。また第 1 焼戻過程における ϵ 炭化物の析出に伴って焼戻硬化が起ることに
ついては ϵ 炭化物が侵入型の構造を有し、Fe 原子相互の距離が大なることを考え合わせて、W, Mo, V 鋼の 2 次硬化の場合と同様に説明し得るものと考ええる。

VI. 総 括

(1) 炭化物形成元素を含有する鋼の第 4 焼戻過程における炭化物反応につき基礎的検討を加えることを目的として、数種の代表的組成を有する Cr, Mo, W, V 鋼の焼戻組織中から炭化物を電解分離し、その結晶型と組成を決定した。

(2) Mo, W, V をある濃度以上含有する鋼の第 4 焼戻過程においては、第 3 過程までの焼戻によつて形成された M_3C が消失し、これと併行して Mo_2C , W_2C , M_6C , VC などの炭化物が新たに形成される。これらの炭化物の析出に伴って鋼の体積増加、および顕著な 2 次硬化が起る。この

原因は Mo_2C , W_2C , M_6C , VC がその結晶格子中の Octahedral-Hole に炭素原子を包蔵した、いわゆる侵入型炭化物であつて、その金属原子間距離が基地鉄あるいは M_3C における金属原子間距離に比して大であるために、これらの炭化物の析出に際して鋼の体積増加が起り、同時に析出炭化物と基地鉄との間に著しい内部応力が生ずることに基づくものと考えられる。

(3) Cr 鋼の第 4 焼戻過程においては $M_3C \rightarrow M_7C_3$, あるいは $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ なる炭化物反応が進行する。 M_7C_3 と $M_{23}C_6$ は侵入型炭化物ではなく金属原子間距離は基地鉄および M_3C におけるものとほぼ同等であるから、 M_7C_3 あるいは $M_{23}C_6$ の形成に際しては鋼の体積変化はほとんど認められず、また 2 次硬化も顕著ではない。

終りに臨み、本研究遂行にあたり御助力を得た東北大学工学部教授金子秀夫博士、同大学院玉置維昭氏、ならびに特殊製鋼株式会社、山西博氏の各位に感謝する。