合金元素のフェライト・セメンタイトへの 平衡分配の温度依存*

邦 武 立 郎**

Tatsuro Kunitake : The Temperature Dependence of Equilibrium Partition of Alloying Elements Between Ferrite and Cementite. The temperature dependence of equilibrium partition of alloying elements between ferrite and cementite was determined for several steels. The electrolytic isolation of carbides was conducted after the tempering of quenched microstructures for varying periods of time and the alloy content in carbides was determined. The equilibrium Mn, Cr and Mo concentration in cementite, C_e , decreased with temperature and its temperature dependence was expressed by the following equation:

$$C_e = A \exp(B/T) \text{ wt\%}$$

A, B : constants ; T : temperature, °K

The distribution coefficient, C_e/C_0 (C_0 : the equilibrium alloy concentration in ferrite), at a fixed temperature was relatively insensitive to the co-existence of other alloying elements and to the carbon content in steel. The time to reach the equilibrium and its dependence on the carbon content of steel, and the initial structures before tempering were also investigated.

(Received February 11, 1965)

I. 緒 言

たとえば、合金元素量があまり高くない低合金鋼のマルテンサイトの焼もどしの場合のように、フェライトとセメンタイトの2相からなる組織を比較的高温で長時間加熱するとき、いわゆる炭化物形成傾向が大きい元素はセメンタイト中へ移動し、一方この傾向が小さい元素はフェライト中へ移動して、それぞれ各々の相中において濃縮され、各々の相中における濃度は平衡状態へ向う。この合金元素の

フェライトとセメンタイト両相への分配については、従来いくつかの報告が行なわれている(たとえば文献^{(1)~(5)})。とくに佐藤ら⁽²⁾は、Fe-C系に合金元素を単独に添加した場合について実験し、多くの合金元素について平衡分配係数を決定している。しかしながらこれらの研究においては、平衡分配の温度による変化についてほとんど検討して

- (1) A. Hultgren : Rev. Mét., **50**(1953), 847.
- (2) 佐藤, 西沢: 本誌, **19**(1955), 385.
- (3) 佐藤, 西沢ほか: 鉄と鋼, **41**(1955), 1188 ほか
- (4) 宮内, 田坂, 荒川, 邦武: 住友金属, **12**(1960), No 1, 4.
- (5) R. W. Gurry, J. Christakos and L. S. Darken : Trans. ASM, **53**(1961), 187.

** 住友金属工業株式会社 中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., Amagasaki)

* 1963年4月本会東京大会に発表

いない。

著者は数種の低合金鋼について、合金元素のフェライトとセメンタイト両相への平衡分配、とくにその温度による変化を主として検討した。

II. 供試鋼と実験方法

Table 1 に供試鋼の化学成分を示した。いずれも、それぞれ約 1% の Mn と Cr を含有する C 量の高い鋼 3 種類と

Table 1 Chemical composition of steels investigated.

Mark	Alloy system	Chemical composition (wt %)							
		C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mo
M 5	Mn-Cr	0.57	0.36	1.07	0.015	0.023	0.12	1.01	tr
M 3	Mn-Cr-Mo	0.52	0.42	1.02	0.012	0.020	0.11	1.06	0.22
M 4	Mn-Cr-Si	0.51	1.10	1.01	0.013	0.024	0.11	1.04	tr
M 2	Mn-Cr	0.28	0.32	0.87	0.012	0.019	0.11	1.04	tr

Table 2 Heat-treatment of specimens.

Steel	Size (dia. mm)	Heat-treatment		Microstructure before secondary heat-treatment
		Primary	Secondary	
M 5 M 3 M 4	20	F.C. 950→850°C, O. Q.	500° 15 min~500 hr, W.Q. 700°C	martensite
M 2	15	F.C. 950→880°C, W. Q.	600° 15 min~300 hr, W.Q. 700°C	
	20	F.C. 950→880°C, O. Q.	500° 15 min~500 hr, W.Q. 700°C	bainite

F.C.: Furnace Cooling, O.Q.: Oil Quenching, W.Q.: Water Quenching

C 量の低い鋼 1 種類である。C 量の高い鋼 3 種類のうち M 3, M 4 は Mn, Cr 以外にそれぞれ Mo, Si を含有する。塩基性高周波炉溶製の 50 kg 鋼塊を径 20 mm に鍛伸し、1000°C×1 hr 空冷の焼ならしを施した後、径 20 (あるいは 15 mm)、長さ 100 mm の試験片とし、これに Table 2 に示す各種熱処理を施した後、径 14 mm (あるいは 10 mm)、長さ 75 mm の電解試験片に仕上げた。

炭化物の電解分離には Koch-Sundermann 型電解抽出装置⁽⁶⁾を用いた。電解液にはつぎの組成を有するものを用いた。

5% クエン酸ソーダ, 1.2% KBr, 0.6% KI, 1% 硫酸ヒドライド。

硫酸ヒドライドは酸化防止剤として添加したものである。電流密度 3.5 mA/cm², 約 70 hr の電解を行なった。

Table 3 に抽出炭化物量 (鋼に対する wt%) の平均を示した。炭化物の抽出の収率は良好であつた。抽出した炭化物残渣中の合金元素の分析を行なった。一部の熱処理とくに

† Darken ら⁽⁶⁾は、Mn の平衡分配の温度依存について若干の検討を加えている。

(6) W. Koch and H. Sundermann: Arch. Eisenhütt., 28 (1957), 557.

最短および最長時間の焼もどし処理を行なつたものについては X 線回折による同定を行ない、炭化物相がセメンタイト (θ 相) だけであることを確認した。

III. 実験結果

1. 平衡分配の達成に要する時間

Fig. 1 は結果の一例として M 5, M 3, M 4 の 3 供試鋼のマルテンサイトを 600°C で焼もどしたときについて、セメンタイト中の合金元素量の焼もどし時間による変化を図示したものである。いずれの供試鋼においても、セメンタイト中の Mn, Cr 量は焼もどし時間の増加とともに増加し一定値に飽和する。この飽和値はセメンタイト中における平衡濃度と考えられるが、どの鋼についても Mn よりも Cr の平衡濃度の方が大きい。Fig. 1 に示すつぎの諸値を求め、これを Table 4 に一括した。

Table 3 Amounts of extracted carbide.

Steel	Extracted carbide (%)	Calculated Fe ₃ C (%)*
M 5	8.2±0.1	8.5 (8.2)
M 3	7.8±0.1	7.8 (7.5)
M 4	7.3±0.2	7.6 (7.3)
M 2	4.1±0.1	4.2 (3.9)

* C% in steel multiplied by Fe₃C/C=14.95 (in parenthesis, C% as Fe₃C being corrected for dissolved carbon in ferrite, assuming as 0.02%)

t_e : 炭化物中の合金元素濃度がほぼ平衡値に達するに要する時間, hr (Fig. 1 に矢印で示す。)

C_e : 平衡濃度, wt%

ただし t_e としては、炭化物中への合金元素の濃縮過程の急速な進行のほぼ終期をとつている。Table 4 に示すように、この場合の炭化物中の合金元素濃度はほとんど平衡濃度に近い。Table 4 からつぎのようにいことができる。

(1) 550°C 以下では平衡到達には数百時間以上要し、平衡は極めて達成され難いが、平衡到達に要する時間は温度上昇に伴なつて急速に減少し、600°C では数十時間、675°C 以上では数時間以下となる。

(2) ほとんどの場合, Mnの方がCrよりも早く平衡濃度に到達する.

る反応速度論にしたがうものとして活性化エネルギー Q の概略値を求めると Mn, Cr の両者ともほぼ 50 kcal/g-atom

Fig.1 Alloy concentration in cementite as a function of tempering time (600°C).

Table 4 Summary of results on carbide compositions.

Tempering temperature, (°C)	Alloying element	M 5 0.57C, Mn-Cr		M 3 0.52 C. Mn-Cr-Mo		M 4 0.51 C. Mn-Cr-Si	
		Mn	Cr	Mn	Cr	Mn	Cr
500	t_e	500<	500<	500<	500<	500<	500<
	C_e	8.1*	6.2*	7.0*	7.6*	8.4*	10.0*
550	t_e	200<	200<	200<	200<	200<	200<
	C_e	8.5*	9.3*	7.8*	9.8*	7.95*	10.9*
600	t_e	20 (8.0)	50 (9.1)	20 (7.1)	50 (10.2)	20 (6.8)	30 (10.4)
	C_e	8.6	9.4	7.6	10.5	7.1	10.9
650	t_e	4 (6.5)	30 (8.8)	4 (6.4)	10 (10.0)	6 (6.1)	4 (9.8)
	C_e	6.9	9.2	6.6	10.1	6.2	10.5
675	t_e	3 (6.3)	2 (8.8)	2 (6.0)	2 (9.5)	0.8 (6.0)	6 (10.1)
	C_e	6.4	9.0	6.1	9.8	6.0	10.1
700	t_e	1 (5.9)	2 (8.2)	0.5 (5.8)	2 (9.6)	Ca. 1 (5.2)	2 (9.7)
	C_e	6.1	8.2	5.8	9.8	5.5	10.0

C_e : equilibrium concentration, wt%

t_e : end of rapid reaction (concentration as shown in the parenthesis)

*: equilibrium is not yet being obtained.

(3) 平衡へ到達するのに要する時間についてC%のほぼ等しい M5, M3, M4 の3鋼の間に大きい差はみとめられない. すなわち, Mn, Cr の分配の平衡への到達時間に関して Mo や Si の影響は比較的小さい.

Fig.2は, M3鋼について 600°C以上の焼もどし温度について $1/t_e$ と $1/T$ (T : 焼もどし温度を絶対温度で表わしたもの) の関係をプロットしたものである. この濃縮過程の平衡に達するまでの平均速度 $1/t_e$ が次式 (1) で示され

Fig.2 Temperature dependence of mean reaction rate.

のオーダーとなる†.

$$1/t_e = k \cdot \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

これはフェライト中の置換型合金元素の拡散の活性化エネルギーよりは若干小さいが, ほぼ同程度の大きさである††.

2. 平衡分配の温度依存

セメンタイト中の合金元素の平衡濃度 (C_e) の温度による変化を示すために Fig. 3 に C_e vs. $1/T$ を図示した. 図に示すように C_e は温度が上昇するほど小さくなる. C_e の温度依存性は次式によって比較的良く表わすことができる.

$$C_e = A \cdot \exp(B/T) \quad (2)$$

定数 A および B の値を Table 5 に示した. いずれの鋼の場合についても炭化物中の平衡濃度の温度依存は Mn の方が Cr よりも大きいことがわかる.

合金元素のフェライトとセメンタイトへの平衡分配を分配係数 P で表わし, その温度による変化を Fig. 4 に示す.

$$P = C_e/C_0 \quad (3)$$

C_0 : フェライト中における合金元素の平衡濃度 wt%†††

図に示すように Mn に比して Cr の方が分配係数は大きい, 分配係数は温度によって異なり, そして Mn も

† Mn について 51 kcal/g-atom, Cr について 46~55 kcal/g-atom である.

†† Heumann ら⁽⁷⁾は, Cr 濃度の低い Fe-Cr 合金の α 相中における Cr の拡散について活性化エネルギー 55 kcal/g-atom を得ている.

(7) T. Heumann and H. Böhmer: Arch. Eisenhütt., 31 (1960), 749.

††† C_0 は, C_e から次式によって算出した.

$$C_0 = (100/x_f) \cdot \{C - (x_c \cdot C_e/100)\}$$

C : 鋼中における合金元素量 wt%

C_e : 炭化物中の合金元素の平衡濃度 wt%

C_0 : フェライト中の合金元素の平衡濃度 wt%

x_f : 鋼中のフェライト量 wt%; x_c : 鋼中の炭化物量 wt%

Cr も温度が上昇するほど分配係数は小さくなっている。

Fig. 3 Variations of equilibrium concentration in θ phase with temperature.

Table 5 Determined values of A & B in $C_\theta = A \cdot \exp(B/T)$

Steel	Mn		Cr	
	A , wt%	B , deg $^{-1}$	A , wt%	B , deg $^{-1}$
M 5	0.249	3085	3.41	889
M 3	0.504	2374	4.43	758
M 4	0.736	1976	4.17	836

C_θ : equilibrium alloy concentration in θ phase, wt%

T : temperature, $^{\circ}\text{K}$

Fig. 4 Temperature dependence of equilibrium distribution-coefficient.

佐藤ら⁽²⁾は、Fe-C系への合金元素の単独添加の場合について、 A_1 点直下の焼鈍状態における諸合金元素の両相への分配を決定し、Cr 28, Mn 10.5なる分配係数を与えて

いる。また Hultgren ら⁽⁸⁾もこれとほぼ同様の結果を報告している。これらの値は、本報告の 700 $^{\circ}\text{C}$ 近辺における測定値とはほぼ一致している。これらの結果から一定温度における Mn や Cr の平衡分配係数は、Fe-C 系に合金元素を単独添加した 3 元系でも本報のような多元系でも、大きく異なることはないようである。これについては、次節においてさらに検討を加えることにする。

3. 平衡分配におよぼす C% の影響

Table 6 に C% の低い M 2 鋼についての実験結果を示す。この鋼の場合には、焼もどし前の組織がマルテンサイトの場合とベイナイトの場合の両者について実験している。

焼もどし前の組織がマルテンサイトの場合

Table 6 Summary on carbide compositions (steel M 2).

Tempering temperature ($^{\circ}\text{C}$)		Martensitic 15 mm dia. F.C. 950 $^{\circ}\text{C} \rightarrow$ 880 $^{\circ}\text{C}$, W.Q.		Bainitic 20 mm dia. F.C. 950 $^{\circ}\text{C} \rightarrow$ 880 $^{\circ}\text{C}$, O.Q.	
		(Mn)	(Cr)	(Mn)	(Cr)
600	t_e C_θ	Ca. 300 8.5*	300< 16.1*	Ca. 300 7.6*	300< 14.0*
650	t_e C_θ	10 (6.8) 6.8	50 (14.9) 15.0	30 (6.5) 6.7	200< 15.2*
700	t_e C_θ	4 (5.4) 5.5	10 (13.6) 13.8	10 (5.4) 5.7	20 (13.8) 14.1

$C_\theta, t_e, *$ See Table 4.

について分配係数の温度依存を C% の異なる M 5, M 2 両 Mn-Cr 鋼について比較して Fig. 5 に示した。両鋼とも Mn, Cr の分配係数の温度依存に関し、同様の挙動を示すが、その絶対値には差がみとめられ、Mn の分配係数は C% の高い M 5 鋼の方が大きい、一方 Cr の分配係数は C% の低い M 2 鋼の方が大きい。したがって分配係数は鋼の C% によつて異なるものようである。しかしながら Fig. 5 を Fig. 4 と比較すると、供試鋼のような多元系においても C% をほぼ 2:1 に変化せしめても、その分配係数の変化は比較的小さいことがわかる。

なお、平衡達成に要する時間について、M 5 鋼 (Table 4) と M 2 鋼を比較すると、C% の低い M 2 鋼の方がはるに長時間を要していることがわかる。これは、C% の低い方が、炭化物量が少ないのでフェライト中における合金元素

(8) Hultgren ら (1953); 高石: 富士製鉄技報, 13 (1964), No. 1, p. 5 に引用されている。

† Hultgren ら⁽⁸⁾によれば平衡分配係数は Cr 25, Mn 11.1.

†† 佐藤ら⁽²⁾は Fe-C 系に合金元素の単独添加の場合について、分配係数は鋼の C% に無関係なことをのべている。

の拡散距離が長くなるためであろう。一方、 t_e の温度依存から前述と同様にして活性化エネルギーを求めると、やはり

Fig. 5 Temperature dependence of equilibrium distribution coefficient.

同程度の 54~58 kcal/g-atom の値となる。

4. 平衡分配におよぼす焼もどし前組織の影響

M2について、焼もどし前の組織がマルテンサイトの場合とベイナイトの場合の両者についての比較は Table 6 によつて行なうことができる。焼もどし前の組織の差異は、炭化物中の平衡濃度すなわち分配係数には、ほとんど影響をおよぼさないものとみなしてさしつかえないようである。

M2鋼の場合について、セメンタイト中の平衡濃度の温度による変化を表わせばつぎのようになる。

$$\text{Cr} : C_e = 3.821 \exp(1256/T) \text{ wt\% in carbide} \quad (3)$$

$$\text{Mn} : C_e = 0.235 \exp(3085/T) \text{ wt\% in carbide} \quad (4)$$

一方、平衡達成に要する時間についてみると Table 6 に示すように、焼もどし前組織がベイナイトの方がマルテンサイトの場合よりもかなり長時間を要していることがわかる。また $1/t_e \sim 1/T$ から求めた活性化エネルギーはベイナイト組織の場合 90~100 kcal/g-atom の高い値となる。炭化物中への合金元素の濃縮過程を極く単純な拡散モデルによつて考えることは適当でないことを示すものであろう。平衡分配への過程の途中の経過については、別途詳細に報告する予定である。

5. Mo の 平 衡 分 配 に つ い て

Mo を含有する M3 鋼について、セメンタイト中の Mo の平衡濃度の温度依存はつぎのように表わされる (Fig. 3 参照)。

$$\text{Mo} : C_e = 0.330 \exp(1236/T) \text{ wt\% in carbide} \quad (5)$$

また、Mo について分配係数の温度依存を求めた結果を

Fig. 6 に示した。Mo についての分配係数は Mn や Cr に比して小さいが、Mn や Cr と同様、温度が上昇するほど

Fig. 6 Temperature dependence of equilibrium distribution coefficient for Mo.

分配係数は小さくなっている。Mo の場合にもまた佐藤ら⁽²⁾、Hultgren ら⁽⁸⁾の与える平衡分配係数は、ほぼ 700°C 近辺について本報で得られた値に等しい。

Mo については、セメンタイト中の溶解度が小さく[†]、その平衡達成に要する時間の正確な決定は困難である。

IV. 結 論

以上の結果からつぎの結論を得ることができる。

(1) セメンタイト中の Mn, Cr 濃度が平衡に達するに要する時間(t_e)は、温度の上昇とともに急激に減少し、その濃縮の平均速度 $1/t_e$ は $\exp(-K/T)$ にほぼ比例する (K : 定数, T : 絶対温度)。Mn, Cr 以外の元素として Mo や Si が存在してもほとんど変化がない。しかし、鋼の C 量によつて変化し、C 量が少ないほど長時間を要する。また焼もどし前の組織がベイナイトの場合の方がマルテンサイトの場合よりも長時間を要する。一般に Mn の方が Cr よりも早く平衡濃度に達する。

(2) セメンタイト中の Mn, Cr, Mo の平衡濃度(C_e : wt %)は、温度が上昇するほど小さくなり、その温度による変化は次式によつて良く表わすことができる。

$$C_e = A \exp(B/T) \quad A, B \text{ は定数}$$

したがって分配係数 C_e/C_0 (C_0 : フェライト中の平衡濃度)は温度が上昇するほど小さくなるが、分配係数は、Fe-C 系に合金元素を単独添加した場合でも、多元系でも大きく異なることはない。また、鋼の C% の影響は比較的小さい。分配係数は $\text{Cr} > \text{Mn} > \text{Mo}$ である。

なお、本報の炭化物の電解分離については、住友金属工業株式会社中央技術研究所藤原浜雄氏の多大の協力を得たことを記し、厚くお礼申し上げる。

[†] 佐藤ら⁽²⁾によれば、 θ 相中の Mo の溶解度は 1.8 wt % である。