鋼の焼もどしにおける合金元素のセメンタイト中への濃縮過程について*

邦 武 立 郎**

Tatsuro Kunitake : On the Concentrating Process of the Alloying Element into Cementite During the Tempering of Steel. The diffusion-in-ferrite controlled model was considered for the concentrating process of carbide-forming elements into cementite during the high-temperature tempering of martensite in low-alloy steels. The degree of concentrating, $f(t) = \bar{C}_c - C_i / C_e - C_i (C_i / \bar{C}_c)$ and C_e are the content in a steel, the mean concentration in cementite and the equilibrium concentration in cementite, of the alloying element, respectively), was shown as a function of D (the diffusion coefficient of alloying element in ferrite), a size of cementite particle (a) and etc. in the following expression,

$$f(t) = 1 - K' \cdot \exp \left\{ -\frac{D}{a^2 K} (t - t_i) \right\}$$

in which K, K' and t_i were constants determined by the amount of carbide or carbon content of a steel. The application of the present model was successful for the data on the tempering of three Mn-Cr steels in the temperature range from 500°C to 700°C.

(Received December 25, 1965)

I. 緒 言

低合金鋼のマルテンサイト焼もどしを加えるとき、いわゆる第3段階においてセメンタイトの生成が行なわれ、以後組織を構成するのは、フェライトとセメンタイトの両相だけとなる。さらに高温あるいは長時間の加熱をつづけると、合金元素はフェライトとセメンタイトの両相に分配され、各々の相中における濃度は平衡状態へと向う。この場合、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濃縮されてゆくことが知られている。しかしながらこの濃縮過程を詳細に検討したものはみあたらない。著者は数種の低合金鋼を用いて、そのマルテンサイトの焼も

どし時における合金元素のセメンタイト中への濃縮過程について検討を加えた。

II. 供 試 鋼 と 実 験 方 法

供試鋼の化学成分を Table 1 に示した。供試鋼はいずれもそれぞれ約1%の Mn および Cr を含んでいるが、Mn, Cr とともに θ 相中における溶解度が大きいので本実験の目的に適している。M3, M4 は約1%の Mn, Cr の他にそれぞれ Mo あるいは Si を添加したものである。径 20 mm の鍛伸丸棒に 1000°C × 1 hr 空冷の焼ならし後、これに 950°C 炉冷 → 850°C、油焼入を行なつて完全なマルテンサイト組織とした。これに 500°~700°C の焼もどし温度において 15 min ~ 500 hr の焼もどし (焼もどし加熱後水冷) を行なつた後、径 14 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 型電解抽出装置を用い

** 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)

* 鉄鋼の炭化物研究会第17回研究発表会において講演 (1964年10月, 富山市)⁽¹⁾

(1) 邦武：鉄鋼中の炭化物, No. 13, (1964, October), P. 9.

た。電解条件は前報⁽²⁾に述べた通りである。炭化物は収率よく回収され、炭化物相はセメンタイト (θ 相) だけである

金元素の原子は、ただちにセメンタイトと結合し、その合金濃度を高める。すなわち、フェライト中における拡散速

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.

ことを確認した。抽出した炭化物の組成は化学分析によって決定した。

Fig. 1 は、結果の一例として、鋼 M3 の 600°C 焼もどし時の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

Fig. 1 The variation of alloy concentration in cementite with the tempering time. (steel M3, 600°C)

を図示したものである。図中には予備実験として行なつた 1050°C $\xrightarrow{\text{炉冷}}$ 850°C、油焼入の場合をも示したが、最高加熱温度 950°C の場合との間に差異はみとめられず、最高加熱温度を 950°C にしておけば偏析などのおそれはないことがわかる。

III. セメンタイト中への合金元素の濃縮過程

マルテンサイトの 500°C 以上における焼もどしを考えた場合、セメンタイト粒がフェライトマトリックス中に分散した状態となつている。いま簡単のため、セメンタイトを均一な大きさを有する球と考え、各焼もどし温度において $t=0$ では、フェライト中の合金元素の濃度 ($\bar{C}_f$) も、セメンタイト中の合金元素濃度 ($\bar{C}_c$) もともに、鋼中の平均濃度 (C_i) に等しいとする。一方 $t>0$ においては、フェライトとセメンタイトの境界において、常にフェライト中における平衡濃度 C_e と、セメンタイト中における平衡濃度 C_c の平衡が達成されているものとする (炭化物形成傾向が大きい合金元素の場合には $C_e > C_i > C_c$ である)。したがって $t>0$ においては、フェライト中における合金元素の濃度勾配によつて拡散が行なわれ、拡散によつて境界に達した合

度によつて、濃縮速度が支配されるモデルを考えることにする。セメンタイトの大きさを一定とすれば、境界の移動は行なわれない。

さて、上記の問題に類似したものとして、均一希薄固溶体中における析出粒子の成長に関しての Zener⁽³⁾ らの理論がある。しかしながら C 0.5% 程度を含有する鋼の場合について、炭化物の大きさ (半径 a) と、各々の炭化物に属すると考えられる influential なフェライトの大きさ (半径 b) を比較すると $b/a=2.4$ 程度になるのであつて*、Zener の結果をこの問題に適用することは適当でない (Zener の取扱いは析出粒子間の間隔が十分に長い場合に相当する)。そこで問題を単純化するためにフェライトマトリックス中における球形炭化物の均一分散を考え、半径 a の炭化物球を内径 $2a$ 、外径 $2b$ のフェライトの球かくがとりかこむモデルを考える (Fig. 2 参照)。

a: radius of carbide
b: radius of influential ferrite sphere
d: distance between carbide

Fig. 2 A model representing the homogeneous distribution of the carbide sphere in the ferrite matrix.

炭化物とフェライトの境界では、炭化物中の平衡濃度 C_c とフェライト中の平衡濃度 C_e の間に常に平衡状態が保たれている。一方、比較的初期の段階においては、境界から十分離れた場所では濃度 C_i が保たれているので、時間の経過につれてのフェライト中すなわち $a \leq r \leq b$ における合金元素濃度分布は、内径 $2a$ 、外径 $2b$ の球かくの内外壁の濃度をそれぞれ C_e, C_i に保つたときの定常状態濃度分布へ向うものと考えてよからう。

(3) C. Zener: J. Appl. Phys., **20** (1949), 950; C. Wert, C. Zener: *ibid.*, **21** (1950), 5.

* 鋼とセメンタイトの密度をほぼ等しいと考え、鋼中の炭化物の重量 % を W とすると
(b/a)³= n^3 =100/ W となる。

定常状態における濃度分布は、半径 r における濃度を $C(r)$ とおけば、つぎのように表わされる⁽⁴⁾。

$$C(r) = \frac{aC_0(b-r) + bC_i(r-a)}{r(b-a)} \quad (1)$$

この濃度分布は時間 t_i において達成されたとする。 $t \geq t_i$ において、外壁における濃度は C_i から C_0 に向つて低下していく。この外壁濃度 C の $C_i \rightarrow C_0$ の変化の刻々において、常に定常状態が保たれつつ変化が行なわれるものと仮定する (Fig. 3 参照)。

Fig. 3 The diffusion model for the process.

定常状態において時間 dt 間に、たとえば、内壁を通過して内部へ流れでる物質量は次式によつて表わされる。

$$dQ = 4\pi D \frac{ab}{b-a} (C - C_0) dt \quad (2)$$

D は拡散係数である。

$r=b$ における濃度が dt 間に dc だけ変化したと考えると $r=b$ における濃度が C から $C-dc$ に変化した間におけるそれぞれの定常状態から計算される $a \leq r \leq b$ における物質の量の減少は、 dt 間に $r=a$ の内壁を内部へ通りぬけた物質量に等しくならなければならないから (3) 式が成り立つ。

$$\frac{-dc}{C-C_0} = \frac{a \cdot D}{\left\{ \frac{1}{3} (b^3 - a^3) - \frac{1}{2} a (b^2 - a^2) \right\}} dt \quad (3)$$

したがつて、 $t=t_i$ において $C=C_i$ とし、上式は $t \geq t_i$ においてのみ成り立つとすれば、(4) 式が得られる。

$$C - C_0 = (C_i - C_0) \exp \left\{ -\frac{D}{a^2 K} (t - t_i) \right\} \quad (4)$$

ただし、 $t \geq t_i$

$$\left\{ \begin{aligned} K &= \frac{1}{3} (n^3 - 1) - \frac{1}{2} (n^2 - 1) \\ n &= b/a \end{aligned} \right.$$

(4) 式を炭化物中の合金元素濃度 $\bar{C}_c$ や C_e で表わすためつぎの関係を用い、

$$\left\{ \begin{aligned} C - C_0 &= \frac{2}{n(2n+1)(n-1)} (C_e - \bar{C}_c) \\ C_i - C_0 &= \frac{1}{n^3 - 1} (C_e - C_i) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

$$\text{また、} f(t) = \bar{C}_c - C_i / C_e - C_i = C_i - \bar{C}_f / C_i - C_0 \quad (6)$$

を用いると、(4) 式から (7) 式が得られる。

$$f(t) - f(t_i) = K' \left[1 - \exp \left\{ -\frac{D}{a^2 K} (t - t_i) \right\} \right] \quad (7)$$

$$\text{ただし、} K' = \frac{n(2n+1)}{2(n^2+n+1)}$$

また、 $K' + f(t_i) = 1$ なるゆえ

$$f(t) = 1 - K' \exp \left\{ -\frac{D}{a^2 K} (t - t_i) \right\} \quad (8)$$

K, K' は鋼の種類によつて定まる定数である。なお、(6) 式で表わされる $f(t)$ は、合金元素のフェライトとセメンタイトへの分配の進行の度合、あるいは、炭化物中における合金元素の濃縮の度合を表わすものであるから、これを濃縮度と呼ぶことにする。(8) 式は、炭化物の大きさ a を一定とした場合に成り立つが、炭化物の大きさが変化する場合、すなわち、 $a = \varphi(t)$ の場合、(3) 式と同様にして次式が得られる。

$$-\frac{dc}{C-C_0} = \frac{D}{K} \cdot \frac{dt}{a^2} = \frac{D}{K} \frac{dt}{\{\varphi(t)\}^2} \quad (9)$$

炭化物半径 a の時間 t による変化が (10) 式で表わされる場合

$$a = a_0 + g t \quad (10)$$

(11) 式が得られる。

$$f(t) = 1 - K' \exp \left\{ -\frac{D}{K} \cdot \frac{1}{a_i(a_0 + g t)} (t - t_i) \right\} \quad (11)$$

ただし、 $a_i = a_0 + g t_i$

あるいは、 a が (12) 式で表わされる場合、

$$a = k t^m \quad (12)$$

(13) 式が得られる。

$$f(t) = 1 - K' \exp \left\{ -\frac{D}{K k^2 (1-2m)} (t^{1-2m} - t_i^{1-2m}) \right\} \quad (13)$$

IV. 実験結果の検討

炭化物の大きさに変化がない場合、(8) 式によれば $\ln\{1-f(t)\}$ を t に対してプロットすれば直線となり、その勾配は $-\frac{D}{a^2 K}$ に等しいことになる。

Fig. 4 は実験データの実例を示したものである。直線関係を示さず、 $-d \ln\{1-f(t)\}/dt$ は t の増加につれて小さくなって行く。これは炭化物の大きさ a が一定でなく、時間とともに増大するためと考えられる。すなわち、 a の t による変化がやや大きいので a を一定と考えることは適当でないようである。

そこで電子顕微鏡写真によつて炭化物の大きさを測定し、 $a = \varphi(t)$ を決定することにした。すなわち、均一な大

(4) R. M. Barrer: Phil. Mag., 35 (1944), No. 251, 802.

* 以上の諸式における $C, C_0, C_i, \bar{C}_c$ などの濃度は $[ML^{-3}]$ の dimension を有するものであるが、フェライト、セメンタイトおよび鋼の密度がいずれもほぼ等しいとし、また各々の密度の濃度による (その変化の範囲は比較的小さいが) 変化を無視すれば、重量ベースで測定した百分率で表わした濃度をそのまま用いて、これらの諸式を利用することが出来る。

きさの炭化物球が均一に分布しているものと仮定して、多数の電子顕微鏡写真について平均載片長 $\bar{l}$ を求め^{*}、次式によつて半径 a を計算した⁽⁵⁾。

$$a = \frac{3}{4} \cdot \bar{l} \quad (14)$$

Fig. 5 は、炭化物半径 a の時間による変化の一例を示したものである。また **Fig. 6** には $\log a$ vs. $\log t$ を示した。

Fig. 4 $\log \{1-f(t)\}$ vs. t (steel M 5, 650°C).

Fig. 5 The growth of a carbide. (steel M 4)

Fig. 6 $\log a$ vs. $\log t$ (steel M 4, 600°C).

ほぼ良好な直線関係が得られ、 $\varphi(t)$ を $k t^m$ に近似することが無理でないことがわかる。よつて炭化物の成長特性を

表わす k, m の値を決定することができた。その結果を **Table 2** に示す。

Table 2 Characteristic values, k and m , for carbide growth. $a = k t^m$

Steel	Temperature (°C)	k cm, (hr) ^{-m}	m
M 5	600	2.008×10^{-6}	0.1462
	650	1.042×10^{-6}	0.2346
	700	2.579×10^{-6}	0.1647
M 3	600	2.176×10^{-6}	0.1017
	650	8.100×10^{-7}	0.2397
	700	2.164×10^{-6}	0.1834
M 4	600	2.366×10^{-6}	0.1081
	650	1.484×10^{-6}	0.1922
	700	1.879×10^{-6}	0.2076

さて、(13)式によれば $\ln \{1-f(t)\}$ を t^{1-2m} に対してプロットすれば直線となるはずである。実験データはほぼ直線にしたがつている。その例を **Fig. 7** に示した。さて、(13)式によれば直線の勾配は $-\frac{D}{K k^2 (1-2m)}$ に等しいことになる。ここで K は鋼のC% から、 k, m は炭化物の成長特性から求めることができる値である。したがって合金元素原子のフェライト中における拡散係数を求めることが出来ることになる。このようにして決定した拡散係数 D の概略の値を **Table 3** に示す。ただし焼もどし温度が 700°C

Fig. 7 $\log \{1-f(t)\}$ vs. t^{1-2m} (steel M 5, 650°C).

Table 3 Diffusion coefficients estimated from eq. (13) (cm²/sec)

Steel	Temp. (°C)	Mn	Cr
M 5	600	3.4×10^{-15}	3.2×10^{-15}
	650	5.6×10^{-15}	3.8×10^{-15}
	700	(7.5×10^{-15})	—
M 3	600	2.1×10^{-15}	2.0×10^{-15}
	650	7.9×10^{-15}	(8.4×10^{-15})
	700	3.8×10^{-14}	(4.4×10^{-14})
M 4	600	4.6×10^{-15}	3.5×10^{-15}
	650	7.3×10^{-15}	9.6×10^{-15}
	700	—	(1.3×10^{-14})

のように高い場合には、15 min あるいは 30 min 程度の短時間の焼もどしにおいても、すでに濃縮度がかなり大きくなっているため解析に用い得る濃縮度の範囲がせまく D の正確な決定は困難であつた。また焼もどし温度 550°C 以

* 一試料について炭化物の分布が一樣な代表的な視野を 6~12 枚ずつ撮影し、倍率 10,000~30,000 の写真について、各写真について 5 本の直線をひき、これについて炭化物の平均載片長 $\bar{l}$ を求めた。

(5) R.L.Fullman; Trans. AIME, **197** (1953), 447.

下の場合、本実験の範囲ではまだ平衡に達しなかつたため、解析は出来なかつた。したがって一般に焼もどし温度 600°C において、もつとも広い濃縮度の範囲にわたる D の正確な決定が可能であつた。この場合、一般に上述の直線関係は、濃縮度 0.9 程度までについて得られ、それ以上の濃縮度すなわち濃縮過程の最終期においては濃縮速度がこの関係で示されるよりもおそくなる傾向がみとめられた。

さて、濃縮度 0.9~0.95 以上では、濃縮度の測定値の誤差も大きくなり、詳しい論議を行なうことは不適当と考えられる。濃縮度 0.9~0.95 程度までについて考える限り、この濃縮度のレベルは比較的短時間に達成されている。たとえば焼もどし温度 600°C では、10~20 hr 程度である。したがってこの範囲では炭化物の成長を線型一次式 (10) に近似し、(11) 式の解によつて解析を行なうことも無理ではない。Fig. 8 は M3 鋼の 600°C 焼もどしについて短時間の焼もどしにおける炭化物成長の線型近似を示したものである。Table 4 に (10) 式における a_0, g の決定値を示す。

Fig. 8 A linear growth approximation of a carbide particle. (steel M3, 600°C)

Table 4 Linear growth approximation for carbide growth. $a = a_0 + gt$

Steel	Temperature (°C)	a_0 (cm)	g (cm/hr)
M 5	600	5.95×10^{-6}	0.214×10^{-6}
	650	6.65×10^{-6}	0.475×10^{-6}
M 3	600	5.18×10^{-6}	0.102×10^{-6}
M 4	600	4.62×10^{-6}	0.308×10^{-6}

(11) 式によれば、 $\ln \{1-f(t)\}$ vs. $t-t_i/a_0+gt$ は直線となり、その勾配は $-D/Ka_i$ (ただし $a_i = a_0 + gt_i$) であるからこれから D を決定出来ることになる。このためには t_i の決定が必要になるが、これは Fig. 4 に示したような $\ln \{1-f(t)\}$ vs. t の曲線の外挿によつて $\{1-f(t_i)\}$ に相当する t_i の値として決定した*。このようにして決定した t_i の概略の値は、たとえば 600°C において Mn については 0.02~0.10 hr, Cr については 0.10~0.15 hr である。

* $t=t_i$ における反応進行度 $f(t_i)$ は次式で表わされる。

$$f(t_i) = \frac{n+2}{2(n^2+n+1)}$$

供試鋼について $f(t_i)$ はほぼ 0.25 である。

焼もどし温度 650°C 以上では t_i は 0.01 hr 以下のように非常に小さくなる。 $\ln \{1-f(t)\}$ vs. $t-t_i/a_0+gt$ は、ほぼ良好な直線関係を示した。その例を Fig. 9 に示す。このようにして決定したフェライト中の拡散係数 D の値を Table 5 に示す。

Fig. 9 $\log \{1-f(t)\}$ vs. $(t-t_i/a_0+gt)$ (steel M5, 650°C).

Table 5 Diffusion coefficients estimated from eq. (11). (cm²/sec)

Steel	Temp. (°C)	Mn	Cr
M 5	600	2.6×10^{-15}	$2.7 \sim 2.8 \times 10^{-15}$
	650	6.9×10^{-15}	$3.2 \sim 4.2 \times 10^{-15}$
M 3	600	2.1×10^{-15}	$1.7 \sim 2.0 \times 10^{-15}$
M 4	600	3.3×10^{-15}	$2.5 \sim 2.7 \times 10^{-15}$

Table 5 を Table 3 と比較すると、それぞれ (11) 式あるいは (13) 式を用いて独立に決定した D の値の間にはよい一致がみられる。すなわち 600°C において決定した Mn, Cr の拡散係数は $2 \sim 5 \times 10^{-15}$ cm²/sec となつた。純鉄の B.C.C. 相あるいは B.C.C. 希薄鉄固溶体中の拡散についての従来の測定値で、これと比較し得るようなデータを従来の文献に求め^{(6)~(9)}、本報の値とともに図示比較したのが Fig. 10 である。

供試鋼に類似組成の鋼のフェライト中における 600~700°C における Cr や Mn の拡散係数は測定されていないが、上表に示す純鉄中の自己拡散や Cr の tracer diffusion, あるいは Fe-Cr 合金中の拡散と非常に異なつたものではなからう。そうすると Fig. 10 に示すように、本報のモデルによつて概算した Cr や Mn の拡散係数はほぼ妥当なものとえよう。

Table 3, 5 によれば、Cr と Mn の拡散係数はほぼ同程

- (6) T. Heumann and H. Bohmer: Arch. Eisenhütt., **31** (1960), 749.
- (7) R. S. Buffington, K. Hirano and M. Cohen: Acta Met., **9** (1961), 434.
- (8) P. L. Gruzin: Problems of Metallography and the Physics of Metals, 4th Symp. (1955), P. 329. (U. S. A.-AEC trans. No. 2924)
- (9) J. L. Ham: Trans. ASM, **35** (1945), 331.

度の大きさであるが、傾向としては Mn の方がやや大きく、そのため同一焼もどし温度、時間における濃縮度は、

Fig. 10 Diffusion coefficients in ferrite.

Mn の方が Cr よりも大きくなっている。また、Mn, Cr の濃縮度は供試 3 鋼の間でほとんど変わらない。これは拡散係数その他におよぼす第 3 元素の影響が比較的小さい故であろう。ただし、M 3 (含 Mo) < M 5 < M 4 (含 Si) の傾向はみとめられる。

V. 考 察

ここで、フェライト-セメンタイトの境界における反応について若干の考察を加える。Ⅲに述べたモデルにおいては、フェライト-セメンタイト境界に拡散によつて到達した合金元素の原子はすべてセメンタイト中に結合される。すなわちセメンタイトの格子点において Fe 原子と置換すると考えている。このように境界に達した合金元素原子のセメンタイトへの結合がきわめてすみやかに行なわれる場合、全体としての反応はフェライト中の拡散によつて支配され、Ⅲのモデルの適用は何らさしつかえない。ところが一方、フェライト-セメンタイト境界において合金元素原子がセメンタイトに結合することが困難な場合、境界における合金元素原子の集積は、必然的に境界への拡散を低下し、フェライト中の見かけの拡散係数としては小さすぎる値が得られるはずである。実験結果に対してⅢのモデルの適用によつて得られた D がほぼ妥当な値であることは、このような事情を一応否定してさしつかえないものであろう。

しかしながら以上の議論においては、フェライト中における拡散およびフェライト-セメンタイト境界における結

合に注目しており、セメンタイト中における合金元素原子の拡散については注意を払っていない。しかし、フェライト中における合金元素原子の拡散が十分すみやかに行なわれて律速過程となり得ず、炭化物中の拡散が律速過程となつている場合も一つの可能性として考えられないことはない*。というのは本実験によつて求めたフェライト中の拡散係数は、見かけの拡散係数であつてフェライト中における真の拡散係数は、これよりも若干大きいこともあり得ないことではないからである。つまりこの問題に結論を下し得る根拠となるような拡散係数の正確な値は現在得られていない。この場合、炭化物濃縮過程のモデルは、表面濃度を C_e に一定に保つた半径 a の球中 (その最初の濃度は C_i で均一である。 $C_e > C_i$) への拡散の問題に簡略化される。この場合、球中に入った物質の総量はつぎのように表わされる⁽¹⁰⁾。

$$M_t/M_\infty = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-D' n^2 \pi^2 t/a^2) \quad (15)$$

M_t, M_∞ は、それぞれ時間 t および時間無限大中に球中に入つた物質の量を表わす。また D' は、セメンタイト中における合金元素原子の拡散係数である。

$$M_t/M_\infty = \overline{C}_c - C_i/C_e - C_i = f(t) \quad (16)$$

上式において $f(t)$ と $(D't/a^2)^{1/2}$ の関係⁽¹⁰⁾ を用いて実測値 $f(t)$ から D' を概算することが出来る。このようにして $f(t) = 0.9$ までについて算出した D' の値は Table 6 のようになる。ただし、 a の値としては各時間における実測値を用いた。

Table 6 D' calculated at 600°C, cm²/sec.

Steel	Mn	Cr
M 5	$2.8 \sim 8.8 \times 10^{-16}$	$2.2 \sim 4.5 \times 10^{-16}$
M 3	$1.5 \sim 3.7 \times 10^{-16}$	$0.9 \sim 2.8 \times 10^{-16}$
M 4	$2.6 \sim 5.0 \times 10^{-16}$	$2.7 \sim 4.5 \times 10^{-16}$

さきに Table 3, 5 に示したフェライト中の拡散係数と比較すればほぼ 1 オーダー小さい値となる。セメンタイト中の拡散係数については全く実測値がないが、上の結果から、もしセメンタイト中の拡散係数が Table 6 に示される 10^{-16} cm²/sec よりも大きければ、本報に述べたフェライト中の拡散が支配するモデルの採用はさしつかえないことになる。もしフェライト中の同温度における拡散係数が Table 3 あるいは 5 に示される 10^{-15} cm²/sec のオーダーよりも大きければ、セメンタイト中の拡散支配のモデルの成立も否定出来ない。決定的結論を下しうするためにはセメンタイト中の拡散係数の値を知ることが必要である。しか

* フェライト-セメンタイト境界における合金元素原子のセメンタイトへの結合はきわめてすみやかに行なわれるが、セメンタイト中の拡散がきわめて困難なために、合金元素原子のセメンタイト表層への濃縮富化が起り必然的に合金元素原子のセメンタイトへの結合を困難にすると考えればのこと。

(10) J. Crank: *The mathematics of diffusion*, Oxford University Press (1956) P. 90.

しながら、さきに述べたように Table 3 あるいは 5 の測定値を従来の D の測定値と比較して、そのたしからしさから考えれば、このような可能性は小さいものと考えられる。また、フェライトとセメンタイトの結晶構造⁽¹¹⁾を考えれば、セメンタイト中の拡散係数がフェライト中の拡散係数よりも小さいことは考えがたく思われる。以上の議論により本報の結論としてはフェライト中の拡散支配のモデルは妥当なものと考えられる。またもし、たとえ炭化物中の拡散モデルが正しい場合でも、フェライト中の拡散が律速段階となり得ないのみで、フェライト中の濃度変化のプロファイルは、Ⅲに述べた過程と根本的には変わらないであろう。

VI. 結 論

低合金鋼のマルテンサイトの焼もどしに際して、炭化物形成元素のセメンタイト中への濃縮過程について、定常状態の連続的な移りかわりからなる濃度勾配のもとにおいて、フェライト中の合金元素原子の拡散がこの過程を支配するモデルを考察した。すなわち、時間 t におけるこの過程の進行の度合、すなわち濃縮度は、次式で示される。

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

$$f(t) = \overline{C}_e - C_i / C_e - C_i = 1 - K' \exp \left\{ -\frac{D}{a^2 K} (t - t_i) \right\}, t \geq t_i$$

C_i : 鋼中の合金元素濃度

$\overline{C}_e$: 時間 t におけるセメンタイト中の平均合金元素濃度

C_e : セメンタイト中の合金元素の平衡濃度

D : フェライト中の合金元素の拡散係数

a : セメンタイトの半径

K, K' : 鋼の C% によつて定まる定数

t_i : 鋼の C% によつて定まる $f(t_i)$ の値に対応する時間 t

上式はセメンタイトの成長を考慮していないが、実際の場合にはセメンタイトの成長を適当な時間の関数に近似することによつて、上式にもとづいて濃縮度の時間的变化を求めることが出来る。この理論を実験結果に適用したところ、このモデルが妥当であることを見出した。すなわちセメンタイトの成長を $a = k t^m$ あるいは $a = a_0 + g t$ (k, m ; a_0, g は成長特性を示す定数) で近似し、実測の $f(t)$ から D を求めたところ、ほぼ妥当な値が得られた。

終りに、本研究に種々御指導を賜わつた住友金属工業株式会社中央技術研究所長 住友元夫博士 に深く感謝申し上げます。また炭化物の電解分離について協力を得た同所藤原浜雄氏に厚くお礼申し上げます。