

過共析鋼の等温マルテンサイト変態

鳥取大学工学部・岡本尚機、岡宗雄

I. 緒言 炭素鋼の等温マルテンサイトの研究は“swing back”現象の究明とともに進められた。TTT線図上でベイナイト変態開始時間は温度低下とともに遅延するが、 M_s 点近傍では逆に促進される。この現象の原因について表-1にかかげた様な報告がある。その結果は、ベイナイトとは異なる恒温変態生成物(IP)ができるためであるとか、等温マルテンサイトが原因であるという推測がなされたが、確証は得られなかった。最近著者ら^{(2),(3)}は透過電子顕微鏡法により1.80%炭素鋼(M_s 点73°C)を100°Cでオーステナイトすれば薄板状等温マルテンサイト(TIM)が生成し、150°CでオーステナイトすればTIMが生成後その側面よりベイナイトに分解する結果ミッドリブを持った下部ベイナイト(LBm)となることを明らかにした(図-2参照)。従来等温マルテンサイトの研究はkineticsに力点が⁽⁴⁾おかれ、Pati & Cohenにより主としてFe-Ni-Mn合金を用いて速度論式が導かれている。しかし、炭素鋼の等温マルテンサイト変態の適用は行われていない。本研究の目的は、過共析鋼の等温マルテンサイトの(1)C-曲線の作製及び生成温度範囲の解明、(2)Pati & Cohenの速度論式の適合の検証及び(3)生成炭素濃度範囲の解明である。

II. 実験方法 供試鋼は1.80及び1.45%炭素鋼で真空誘導溶解法により作製した。恒温変態率の測定はpush-rod型膨張測定法により行った。40×1×1mm寸法の試験片を1150°Cで30分間オーステナイト化の後、所定の温度に保った塩浴あるいは油浴中に焼入れ、浴中で試験片を膨張計に取付け、経過時間に対する伸びを測定した。変態生成相の決定は光学顕微鏡及び透過型電子顕微鏡法により行った。

表-1. 高炭素鋼の M_s 点近傍での恒温変態生成物の研究リスト

year	worker	carbon, wt. %	M_s , °C	product	method
1940	Greninger et al.	1.78	80	IP	Metallography
1949	Howard et al.	1.35	100	IP	Metallography
1952	Ko & Cottrell	1.08-1.4Cr	118	LB	Metallography
1955	Schoobar	0.89-1.3Cr	140	IM+LB	Kinetics
1959	Smith et al.	1.16	175	IM+LB	Kinetics
1970	Kennan & Edwards	1.44	95	IM+LBm	Metallography
1985	Okamoto & Oka	1.80	73	TIM+LBm	Met., Kinetics

IP : Isothermal Products
IM : Isothermal Martensite
LB : Lower Bainite
LBm : Lower Bainite with Midrib
TIM : Thin Plate Isothermal Martensite

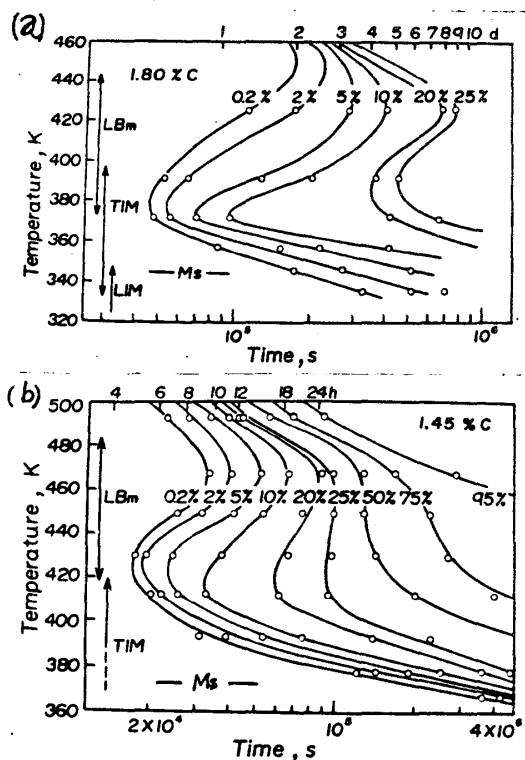


図-1 TTT線図 (a) 1.80% C, (b) 1.45% C

Ⅲ. 実験結果 膨張測定法により M_s 点直上温度域での TTT 線図 (図-1) を作製した。
 M_s 点直上温度域に C-曲線が現われている。この様子は C-曲線を形成することは等温マルテンサイト変態の特徴である。しかし炭素鋼の場合、同じ C-曲線を形成する温度領域内でも観察される生成相の形態は異なる。図-1 (a), (b) の左端に示した様にノズル高温側では LB_m が、ノズル付近では TIM が、ノズル低温側ではレンズ状等温マルテンサイト (LIM) が観察された。図-2 はそれらの電顕組織である。 LB_m 及び TIM の組織及び結晶学については既に報告^{(2), (3)} 済みであるが、LIM については今回新たに見出されたものである。TIM は恒温処理中に焼戻されており、十分明瞭な欠陥構造を明らかにすることはできなかったが、LIM ではそれが軽減されプレートの端部にまで達する完全双晶型であることが分った。更に LIM を詳細に観察すればミッドリブ部と周辺部とが弱いコントラストで識別されている様子が分る。これに関連して Fe-23.5Ni-1.9Cr-0.52C 合金や Fe-30.4Ni-0.39C 合金のレンズ状マルテンサイト (アサーミル) は最初ミッドリブが生成し、後にレンズ状にまで成長することが示されている。従って LIM 中の弱いコントラストはこの二段階成長の結果と考えられる。前報⁽³⁾ で述べた様に LB_m も第一段階生成物は TIM であった。従って最終形態は LB_m , TIM 及び LIM と異なるが、C-曲線を形成する初期生成物はいずれも TIM であると結論される。図-3 は LB_m , TIM 及び LIM の晶癖面を示したものである。これらは {252}_f や通常の下部ベイナイト (CLB) のそれらと明らかに異なり、いずれも {1510}_f 型であることが上記の結論の根拠の一つである。

Pati & Cohen⁽⁴⁾ は Fe-Ni-Mn 合金の等温マルテンサイトの速度論式として次式を示した。

$$\frac{df}{dt} = [n_i + f(p - \frac{1}{\tau})] (1-f) \exp(-\frac{\Delta W_a}{RT}) \times (\bar{v} + \frac{d\bar{v}}{d \ln N_v}) \quad [1]$$

ここで f : 体積変態率、 t : 時間、 n_i : 単位体積中に最初から存在するエングリオ数、 p : 自触因子、 ΔW_a : 活性化エネルギー、 R : ガス定数、 T : 温度、

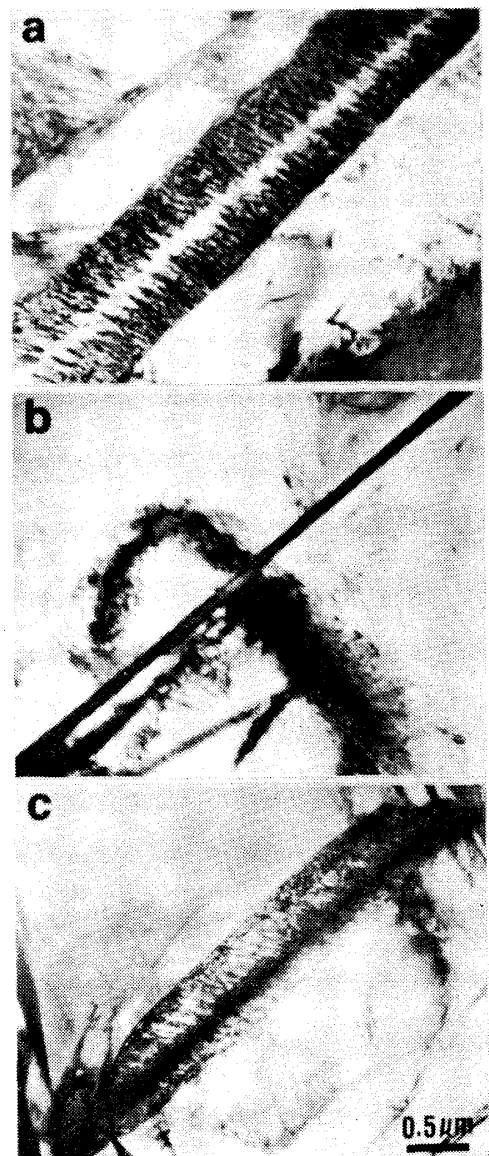


図-2. 1.80%炭素鋼の等温マルテンサイトの三形態 (a) LB_m , (b) TIM, (c) LIM

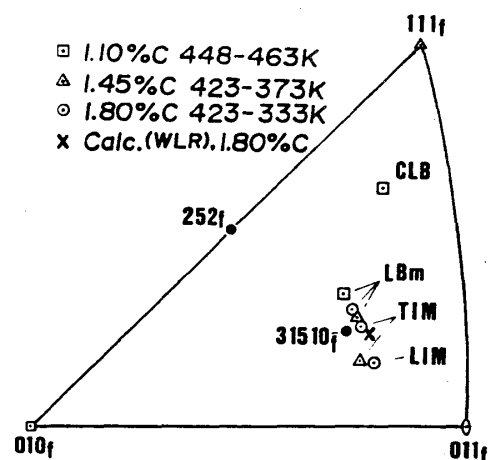


図-3 等温マルテンサイトの晶癖面

N_v : 単位体積中に存在するマルテンサイト板の数である。ここで $\bar{v}$ はオーステナイトの結晶粒径(約 200 μm) に比べ非常に小さく $d\bar{v}/d\ln N_v = 0$ と仮定しても良いと思われる。Gupta & Raghavan⁽⁵⁾ はこの仮定のもとに $f = 1 - (1/\Phi)$ と置き、変数を分離して積分することにより、

$$\Phi = a \exp(-bt) + c \quad [2]$$

を得ている。ただし、 $a = \exp(n_i \bar{v} + p \bar{v} - 1)$ 、 $b = -(n_i \bar{v} + p \bar{v} - 1) V \exp(-\Delta W_a / RT)$ 、 $c = (p \bar{v} - 1) / (n_i \bar{v} + p \bar{v} - 1)$ である。図-4(a) は 1.80% 炭素鋼の等温マルテンサイト変態領域の f -曲線である。○、△、□ は測定点であり、実線は [2] 式の係数 a 、 b 、 c を非線型最小二乗法であるデミングの曲線あてはめ法により決定して得た計算値である。図-4(b) は 1.45% 炭素鋼についての結果である。これらは急速に立ち上がり、式 [2] から分かるように $t \rightarrow \infty$ の時 $f_{lim} = 1 - (1/c)$ というある限界値で変態を停止するという等温マルテンサイトの kinetics の特徴を示している。変態の後半に測定値が計算値よりも急激に大きくなっているのは、ベイナイトへの分解による加速である。係数 a 、 b 、 c が定めれば活性化エネルギーは

$\Delta W_a = RT \{ \ln \{ 1 - (n_i + p) \bar{v} \} + \ln V - \ln b \}$ により決定することができる。これより初期核生成速度は

$$\dot{N}_i = n_i V \exp(-\Delta W_a / RT)$$

より求めることができる。ただし $n_i = 1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ 、 $\bar{v} = 2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3$ 、 $V = 1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ とした。

図-5 は初期核生成速度を温度に対しプロットしたものである。C-曲線状となり、最大初期核生成速度を示す温度は図-1 の M_s 温度と一致することから、過共析鋼の等温マルテンサイトの律速過程は核生成過程であると結論できる。

図-6 は炭素濃度-温度線図に LBM(○)、TIM(○) 及び LIM(△) が観察された領域を示したものである。M_{si} はアレキス・ポイントにより決定した等温マルテンサイトの生成上限温度である。M_{si} は M_s ラインと炭素濃度が約 0.95% で交わる。一方 $\Delta F = 0$ の曲線は Zener により計算された T₀ 点であり、

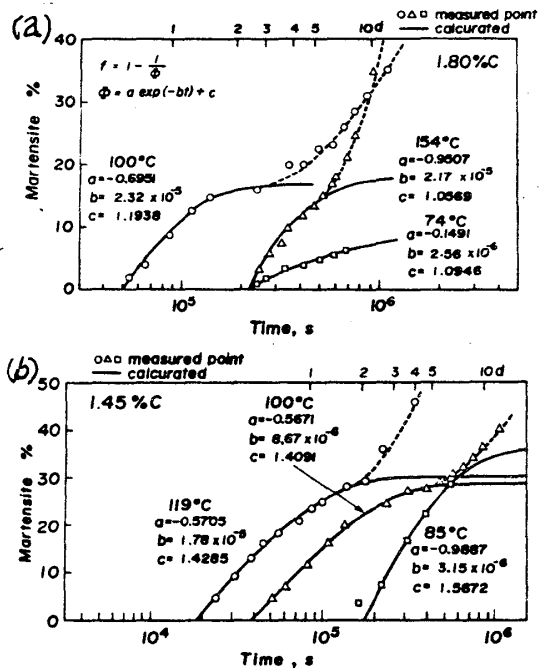


図-4 f 曲線 (a) 1.80% C. (b) 1.45% C

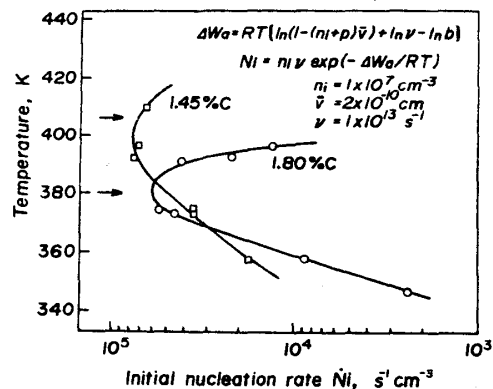


図-5 初期核生成速度

等温マルテンサイトの生成領域が T_0 点より下であることは明らかである。 $\Delta F=0$ と M_s あるいは $\Delta F=0$ と M_{si} の差即ち過冷却度に対応する化学的駆動力を求め炭素濃度に対してプロットしたものは図-7の通りである。アサ-マル・マルテンサイトの M_s 点における駆動力は 1.4% C まではほぼ一定の 360 cal/mol であるが、等温マルテンサイトの M_{si} におけるそれは炭素濃度の増加に伴って直線的に低下し、両者は 0.95% C で交わっている。アサ-マル・マルテンサイトと等温マルテンサイトのいずれが起りやすいかは駆動力の大小で決定されるものでは無く、その障壁となる活性化エネルギーの大小で判定すべきものであるが、Raghavan & Cohen によれば活性化エネルギーと駆動力との間に比例関係が成立することが示されている。従って 0.95% C 以上の炭素濃度ではアサ-マル・マルテンサイトより等温マルテンサイトの方が起りやすいと結論される。

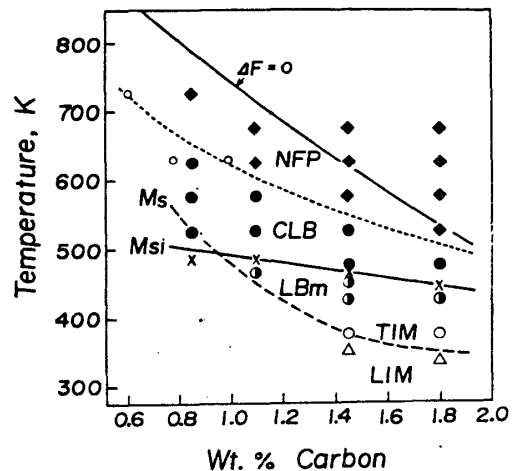


図-6 等温マルテンサイトの生成炭素濃度範囲

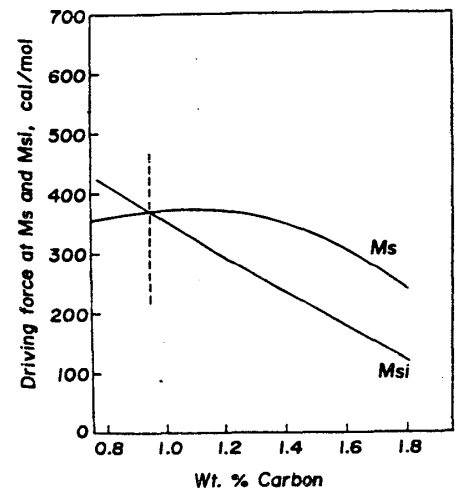


図-7 M_s 及び M_{si} における駆動力の炭素濃度依存

IV. 結 論 1.80 及び 1.45% 炭素範囲の等温マルテンサイト変態について速度論的に、組織・形態学的に研究を行ない、以下の結論を得た。

- 1) M_s 点直上温度域に C-曲線を形成する。
- 2) 等温マルテンサイトの初期形態は薄板状 (TIM) であるが、高温域ではベイライト (LBm) に分解しやすく、低温域ではレンズ状 (LIM) にまで成長する。
- 3) kinetics は Pati & Cohen の速度論式⁽⁴⁾に合う。
- 4) 律速過程は核生成過程である。
- 5) 0.95% C 以上ではアサ-マル・マルテンサイトより等温マルテンサイトの方が起りやすい。

参考文献

- (1) M. P. Smith, G. R. Speich and M. Cohen: Trans. AIME., 215 (1959), 528.
- (2) H. Okamoto and M. Oka: Met. Trans., 16A (1985), 2257.
- (3) H. Okamoto and M. Oka: Met. Trans., to be published.
- (4) S. R. Pati and M. Cohen: Acta Met., 19 (1971), 1327.
- (5) S. K. Gupta and V. Raghavan: Acta Met., 23 (1975), 1239.