

論 文

鉄-炭素系合金および実用鋼の等温変態に
およぼす圧力の影響*

藤 田 充 苗**・鈴 木 正 敏***

The Effect of High Pressure on the Isothermal Transformation in
High Purity Fe-C Alloys and Commercial Steels

Mitsutane FUJITA and Masatoshi SUZUKI

Synopsis:

The effects of high pressure on the isothermal transformation are studied for three high purity Fe-C alloys and commercial steels. The specimens (3 mm ϕ ×3 mm) are inserted into a "girdle" type high pressure apparatus and the isothermal transformation are carried out at 29 or 38.5 kbar.

The results obtained were as follows:

(1) The rates of isothermal transformation both in Fe-C alloys and commercial steels are retarded by pressure, and the retardation is much stronger in the latter.

(2) By increasing the pressure from 29 to 38.5 kbar in all alloys and steels, the incubation time increases by approximately five times.

(3) The structures obtained in isothermal transformation at high temperature can be explained from the phase equilibrium diagram under high pressure which is different from that at atmospheric pressure.

(4) As singular structures appeared in the transformation at low temperature and high pressure, "aggregate" or "columnar bainite" structures are observed in place of the acicular bainite at atmospheric pressure. The ranges in which those structures appear are determined.

(5) The shape of carbide in a commercial steel containing 1.1%C changes from spherical shape to acicular one with the increase of pressure from 29 to 38.5 kbar.

(Received Dec. 2, 1970)

1. 緒 言

物質を加熱または冷却すると、相転移とか組織変化などが起り、物性が変化するが、これと同じような現象が圧力を変化させることによっても起こる。たとえば純鉄は高圧下で bcc 構造から hcp 構造に転移する。この転移圧力は常温で 110~130 kbar* の静水圧下で起こることが多数報告されている^{1)~4)}。また高圧下の元素の拡散は常圧下のそれよりも遅く [たとえば文献 5), 6), 7)], もろい物質でも高圧下においては、容易に塑性変形を行ないうる [たとえば、文献 8), 9), 10)] などの現象はよく知られている。

オーステナイトからパーライト、ベイナイトあるいはマルテンサイト組織への反応について、非常に多くの研究がなされてきたが、それらはほとんどが常圧下の研究

である [たとえば、文献 11), 12), 13)]。圧力がこれらの反応にいかなる影響をおよぼすかについての報告は散見される程度で^{14)~16)}、全体から見てその数も少なく、とくにわが国においてはきわめて微々たる現状である^{17) 18)}。そこで鋼の等温変態におよぼす圧力の影響について検討するために、最初の段階として約 30~40 kbar の範囲の圧力下で鉄-炭素合金と実用炭素鋼について等温変態の実験を行なった。また分解反応にさいして析出する炭化物についても検討を行なった。

これまでに、高圧下の等温変態については、RADCLIFFE¹⁴⁾ および NILAN¹⁵⁾ の報告と HILLIARD¹⁶⁾ らのパーライトの成長速度に関する報告がある。これらの研究においては、圧力下の分解反応は非常に遅れることを報告して

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表
昭和45年12月2日受付

** 金属材料技術研究所

*** 金属材料技術研究所 工博

* 1 kbar は 10⁹ dynes/cm² であり、1020 kg/cm² あるいは 987 atm に等しい。

いる。すなわち、RADCLIFFEらは42 kbarの圧力下で等温変態を行ない、常圧下でベイナイト組織の見られる温度領域に不規則なフェライトと炭化物との“aggregate”組織が現われ、針状ベイナイト組織は、15 kbarまで圧力を低下させて観察したが認められなかつたと報告している。またNILANは常圧下で針状ベイナイトが見られる温度領域に、30 kbarと24 kbarの圧力下で特異な組織を認め、これを“columnar”ベイナイトと呼んでいる。これら観察された組織の相違は、実験を行なった圧力範囲、方法、試料の化学組成の違いによるものかどうか検討してみる必要がある。HILLIARDは、34 kbarの圧力下で、パーライトの成長速度を鉄-炭素合金と実用炭素鋼について測定し、パーライトの成長のための活性化体積を求め、実用炭素鋼の値がより大きいことを示した。この結果は実用炭素鋼の方が圧力の影響をより大きく受けやすいことを示しており、ベイナイト反応にもこの相違がもちこされるならば、鉄-炭素系合金と実用炭素鋼とに組織的な相違がみられるかもしれない。

オーステナイトからの分解反応を予想できるFe-C系状態図については、常圧下のものについては田中²²⁾のくわしい報告があり、高圧下の共析点付近の状態図は数多く報告されている^{14)16)19)~21)}。そして高圧下では、圧力の増加とともに共析温度が低下し、また共析炭素量が低炭素側へ移動する傾向がある。Fig. 1に常圧、30および

40 kbarの共析点付近の状態図を示した。鉄-炭素系合金ではセメンタイトは常に準安定相であり、真の平衡相は黒鉛であることはほぼ間違いないものと考えられている。ところが、ERSHOVA²³⁾およびHILLIARD¹⁹⁾は圧力が高くなると鉄-セメンタイト系が安定になることを示した。ERSHOVAはこの安定相の逆転が1300°Kでは2000 kg/cm²、1000°Kでは5000 kg/cm²の圧力下で起こることを示し、またHILLIARDは1000°Kでセメンタイト相が3.5 kbar以上の圧力下で安定であることを示した。そこで高圧において等温変態中に析出する炭化物も常圧下のものと異なる可能性があるので、この検討には興味があるが、常圧下で析出する炭化物の熱力学のデータがとぼしく²⁴⁾、高圧下で析出する炭化物の推定が困難なので、本報告では、抽出した炭化物のX線による解析のみを行なった。

2. 供試材および実験方果

2.1 供試材

実験に使用した試料は、0.28%、0.42%、0.99%の炭素を含有する3種類の鉄-炭素合金およびそれらとほぼ同程度の炭素を含む市販のS20C、S50CおよびSK3の鋼を使用した。これら供試材の化学組成をTable 1に示す。ここで試料の炭素量は、Fig. 1に示すKAUFMAN²⁰⁾の熱力学による計算から求めた高圧下の共析点付近のFe-C系状態図をもとにして、常圧および本実験の29 kbar、38.5 kbarで次のような組織を示すように選ばれた。

(1) 常圧下で亜共析、実験圧力下で共析組織に近い組織を示す炭素量(A-2, S20C)

(2) 常圧下で亜共析、実験圧力下で過共析組織を示す炭素量(A-4, S50C)

(3) 常圧下、実験圧力下の両方で過共析組織を示す炭素量(A-9, SK3)

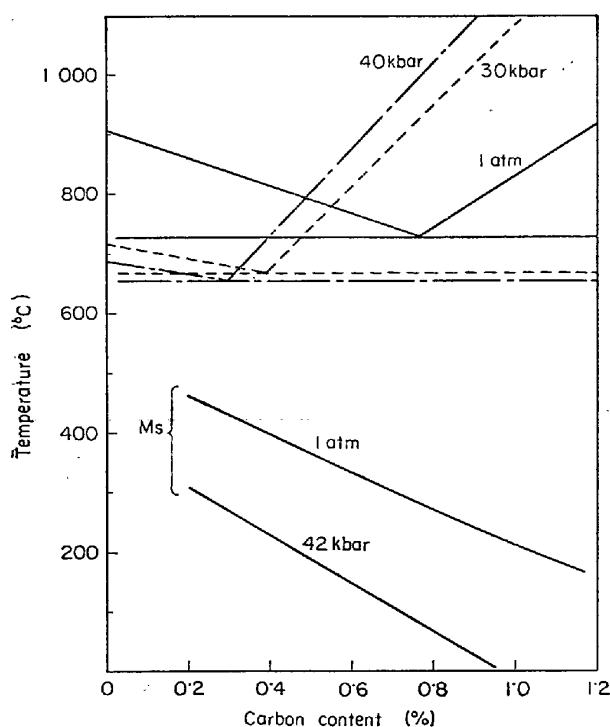


Fig. 1. Effect of pressure on phase equilibria²⁰⁾ and M_s ³⁰⁾ point in the Fe-C system.

Table 1. Chemical composition of specimens.

Specimen	C	Si	Mn	P	S
A-2	0.28	0.001	0.004	0.001	0.002
A-4	0.42	0.001	0.01	0.001	0.003
A-9	0.99	0.001	0.03	0.001	0.003
S20C	0.25	0.26	0.60	0.021	0.011
S50C	0.49	0.21	0.49	0.010	0.016
SK3	1.11	0.23	0.50	0.022	0.009

上記の鉄-炭素合金は、再電解鉄に、あらかじめ再電解鉄と電極カーボンから作った Fe-C 母合金を配合し、高周波真空溶解炉で 6 kg 溶製した。このインゴットを 10 mm ϕ まで熱間圧延後、脱炭層を取り除くために旋盤で 8 mm ϕ まで削り、冷間で 3 mm ϕ 近くまでスエージングを行ない、線引を行なつて 3 mm ϕ に仕上げ、供試材とした。実用鋼は 40 mm ϕ の市販材を同様な方法で加工したものを使用した。なお線引加工後、真空中で 950°C, 15 min の加熱を行ない、それぞれの供試材の焼準組織が得られる程度の冷却速度で冷却を行なつた。

2.2 実験方法

BRIDGMAN によつて高圧下の種々の実験が行なわれて以来、しだいに実験技術が改善され、高温高圧実験が比較的容易に行なえるようになってきた^{25)~27)}。実験方法および試料の組み込み方についてはすでに報告した方法¹⁷⁾¹⁸⁾と同様な方法で行なつた。詳細については、その報告を参照されたい。ガードル型高圧容器の 10 mm ϕ \times 20 mm の圧力室に、3 mm ϕ \times 3 mm の大きさの試料を 2 個縦方向に組み込み、そのまわりをパイロフィライト、加熱用の電極カーボン、圧力伝達材のタルクが取り囲んでいる。ケネディ型高圧用 1000 t プレスにより、圧力室の圧力が実験圧力 29 kbar, 38.5 kbar に達するまで荷重が加えられた後、電極カーボンに直接通電することによつて試料の加熱を行なつた。

圧力室の圧力の較正は、室温での Bi(I \rightarrow II), Bi(II \rightarrow III), Tl(I \rightarrow II) の各変態圧力²⁶⁾、すなわち 25.3 kbar, 26.8 kbar, 37 kbar とプレス荷重との関係から行なつた。したがつてプレス荷重から圧力室の圧力を知ることができ

る。圧力室の温度は、高圧下の起電力が常圧下のそれと異なつてくる点を考慮に入れて^{27)~29)} 高圧下でも熱起電力変化の比較的少ないアルメル・クロメル熱電対で測定した。熱電対は組み込んだ 2 つの試料の間に置かれ、圧力による熱起電力の補正は HANNEMAN²⁸⁾ の方法に従つて行なつた。

高圧下の等温変態処理は、室温で所定の圧力まで加圧した後、温度を上げて 950°C に 20 min 保持してオーステナイト化し、650°C~250°C の等温変態を行なう温度まで急冷し、各温度で 24 hr までの種々の時間保持した後室温に急冷し、試料が十分冷却した後に圧力を常圧まで降下させて行なつた。なお、急冷は通電をやめることにより、950°C より 200°C の温度まで冷却する冷却速度は 200°C/sec の速度で行なわれ、したがつてオーステナイト化温度より各等温変態を行なう温度になるまでに 3~5 sec の時間が必要であつた。

高圧下の等温変態を行なつた試料について、硬度測定、光学顕微鏡および電子顕微鏡により組織観察を行ない、29 kbar と 38.5 kbar の高圧下の等温変態図をそれぞれの試料について作成した。鉄-炭素系合金の等温変態図中に示された A_1 , M_s の各変態点はいずれも計算により求めた。 A_1 点は KAUFMAN²⁰⁾ の示した計算より、また M_s 点は RADCLIFFE³⁰⁾ の示した計算式より計算した値を示している。実用鋼については M_s 点のみ PREDMORE³¹⁾ の計算式より求めた値を示した。したがつて A_1 , M_s の各変態点は実測値でないで、多少のずれがあるかもしれない。しかし実験温度範囲の決定、圧力下での各変態点の移動傾向を知る上では有効である。等温変態図に示

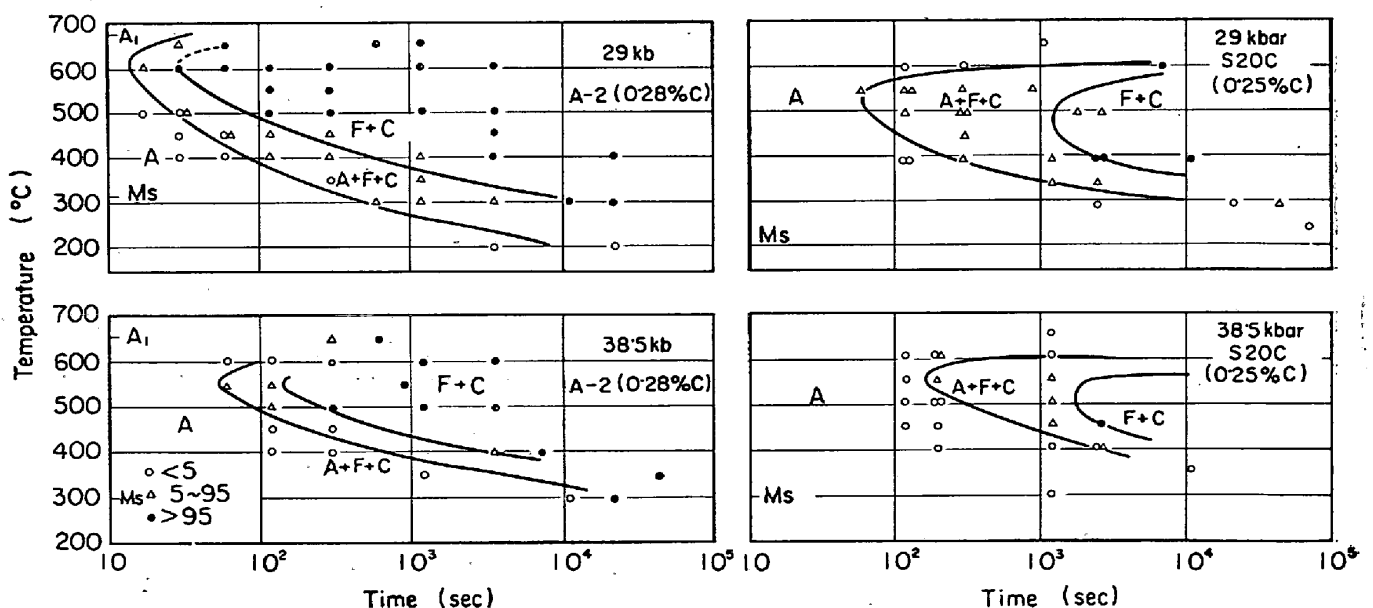


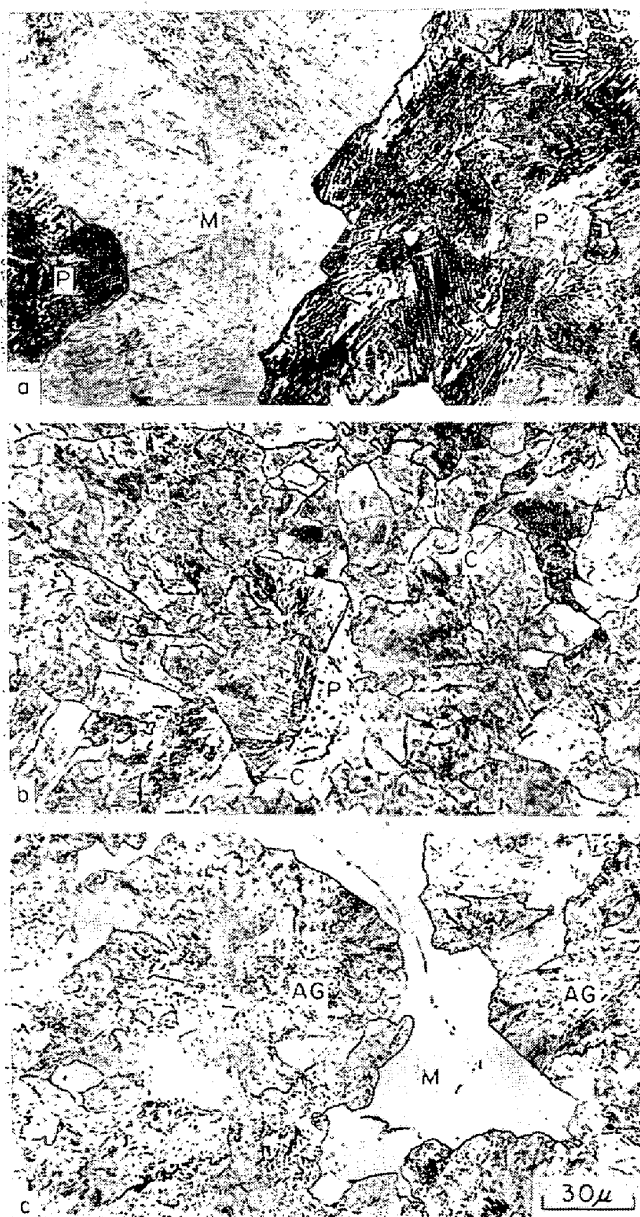
Fig. 2. TTT diagrams obtained in Fe-0.28%C alloy and 0.25%C steel at high pressure.

していない変態点はまとめて Fig. 1 に示した。

高圧下で得られた組織を透過電子顕微鏡で観察するために、高圧処理した試料から、3 mm ϕ で厚さ 0.3 mm の円板を切り出し、エメリーパーによる研磨、化学研磨、電解研磨により薄膜を作成した。等温変態が完了していない試料は、未変態部分が割れを生じているところが多く、研磨は非常に困難であった。

3. 実験結果

高圧下の等温変態を行なった結果は、炭素量により 3 グループに分けて示される。

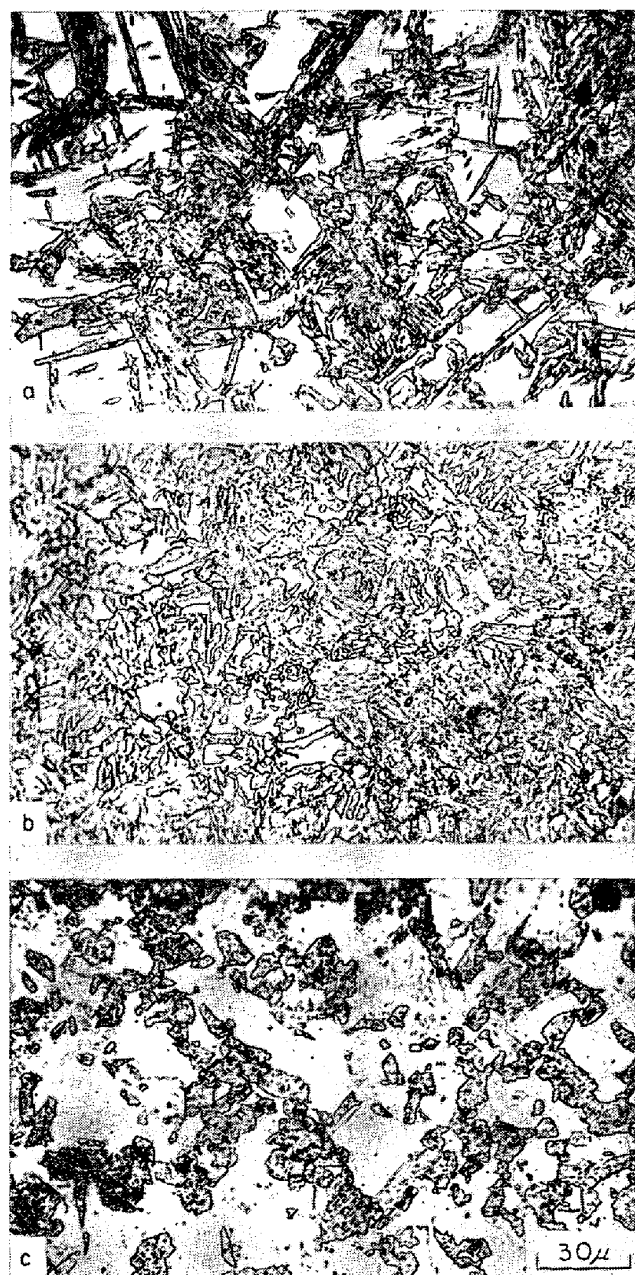


(a) pearlite (P) in martensite matrix (M); 650°C x 30 sec.
 (b) pearlite (P) and carbide (C); 600°C x 2 min
 (c) aggregate structure (AG) in martensite matrix (M); 500°C x 2 min

Photo. 1. Microstructures observed in Fe-0.28%C alloy treated isothermally at 29 kbar.

3.1 0.28%C 鉄-炭素合金と S20C 鋼について

本試料は、実験圧力下で共析組織に近い組織を示す、炭素量を含む試料である。これらの試料の 29 kbar, 38.5 kbar における等温変態図を Fig. 2 に示す。得られた等温変態図は常圧下の共析鋼と同様な C 曲線を示しており、実験圧力下で共析鋼に近い挙動をしていると思われる。29 kbar から 38.5 kbar に約 10 kbar 程度増圧することにより、2 試料とも 5 倍程度の変態開始時間の遅れを示し、増圧により nose の温度は約 25°C 低下す



(a) columnar bainite: 29 kbar, 300°C x 10 min
 (b) columnar bainite: 29 kbar, 350°C x 20 min
 (c) aggregate: 38.5 kbar, 450°C x 20 min

Photo. 2. Microstructures observed in Fe-0.28%C alloy (a) and 0.25%C steel (b, c) treated isothermally at high pressure.

る。この低下は増圧による A_{c1} 点の低下量にほぼ等しい値である。2つの試料の同一圧力における変態開始時間を比較すると、純度の高い A-2 の方が S 20C より約3~4 倍程度早く変態を開始することを示している。この場合、結晶粒度がほぼ等しいので、変態開始時間の差は常圧下でもみられる純度の相違による変態開始時間のおくれと同じ現象と思われる。高圧下のオーステナイト粒度の測定は困難であるので、オーステナイト化温度より室温に急冷したマルテンサイト組織より、オーステナイト粒度を推察した。

高圧下の等温変態によつて得られた組織を Photo. 1 に示す。(a), (b) は nose より高温で得られる全域パーライト組織の例であり、29 kbar の圧力下で共析組織に近い組織を示していることがわかる。(a) は変態途中の状態、変態したパーライト組織と未変態のマルテンサイト組織よりなり、初析フェライトおよび初析炭化物は認められない。(b) は変態終了後の組織であるが、前オーステナイト粒界および亜粒界と思われる場所に炭化物が析出しており、変態時間が長くなるほどこのような傾向が強くなる。しかし実用鋼の場合とか増圧を行なつ

た場合には、この傾向は弱くなる。圧力下においては、体積減少の方向に反応が進むので、前オーステナイト粒界や亜粒界のように、結晶のみだれた部分は、完全な結晶よりも体積が増加していると考えられ、そのような場所に炭化物が析出することにより、みだれを緩和し、全体として体積減少になると考えられる。不純物元素や増圧により炭素の拡散が遅くなると、このような現象を起すには時間がかかり、実用鋼の場合あるいは増圧を行なつた場合にこの傾向が弱くなると思われる。

(c) は nose より低い温度域で得られる組織で、RADCLIFFE らはこのフェライトと炭化物が不規則に凝集している組織を“aggregate”と名づけている。Photo. 2 は M_s 点より少し高い温度域で(これは常圧下で針状ベイナイト組織がみられる温度域にあたる)、NILAN が観察して“columnar”ベイナイトと名づけた組織である。(a), (b) は典型的な“columnar”ベイナイトであり、38.5 kbar に増圧すると柱状性がくずれてくる傾向を(c)に示している。

3.2 0.42% 鉄-炭素合金と S 50 C 鋼について

本試料は、常圧下で亜共析、実験圧力下で過共析組織

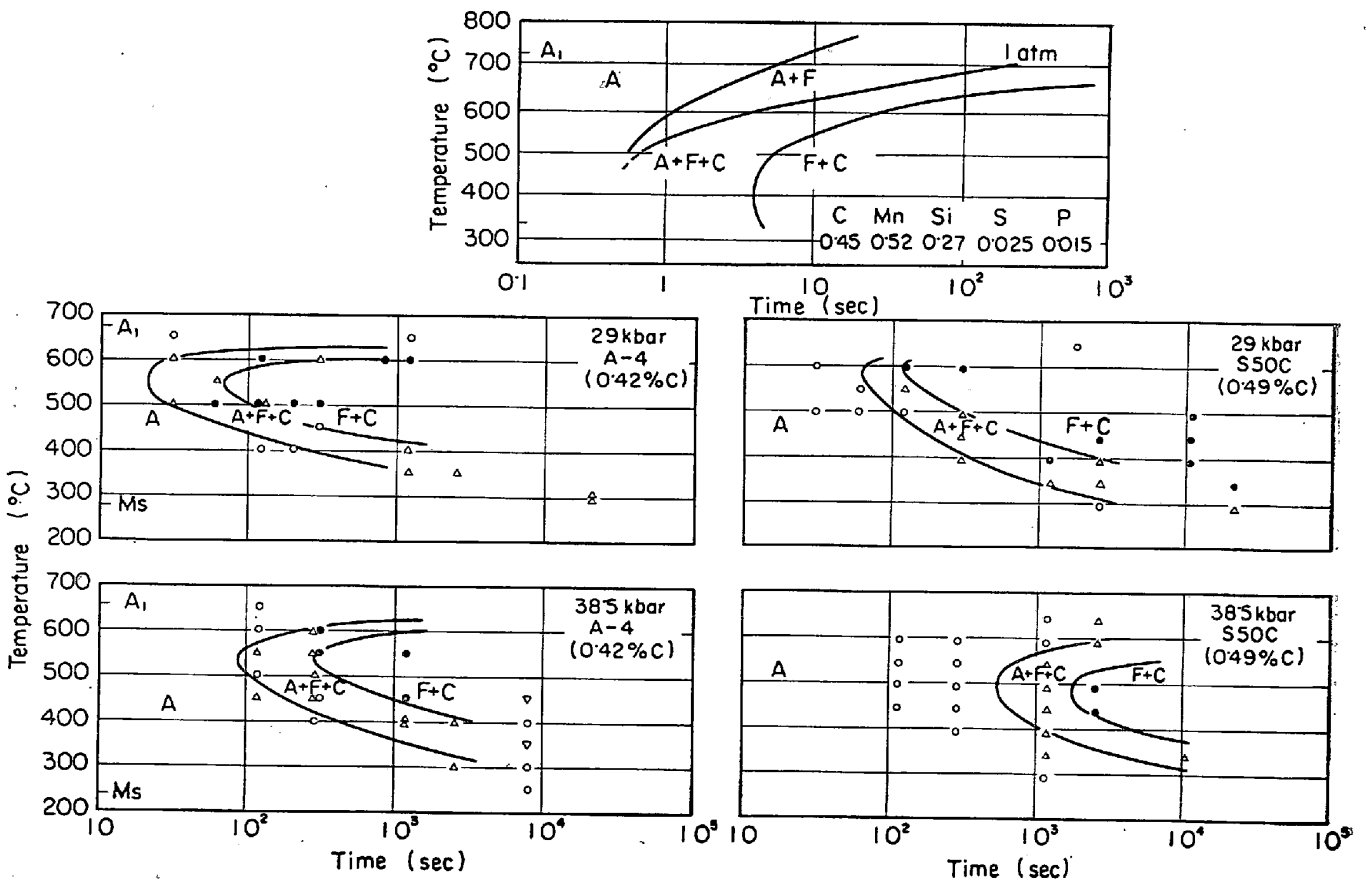
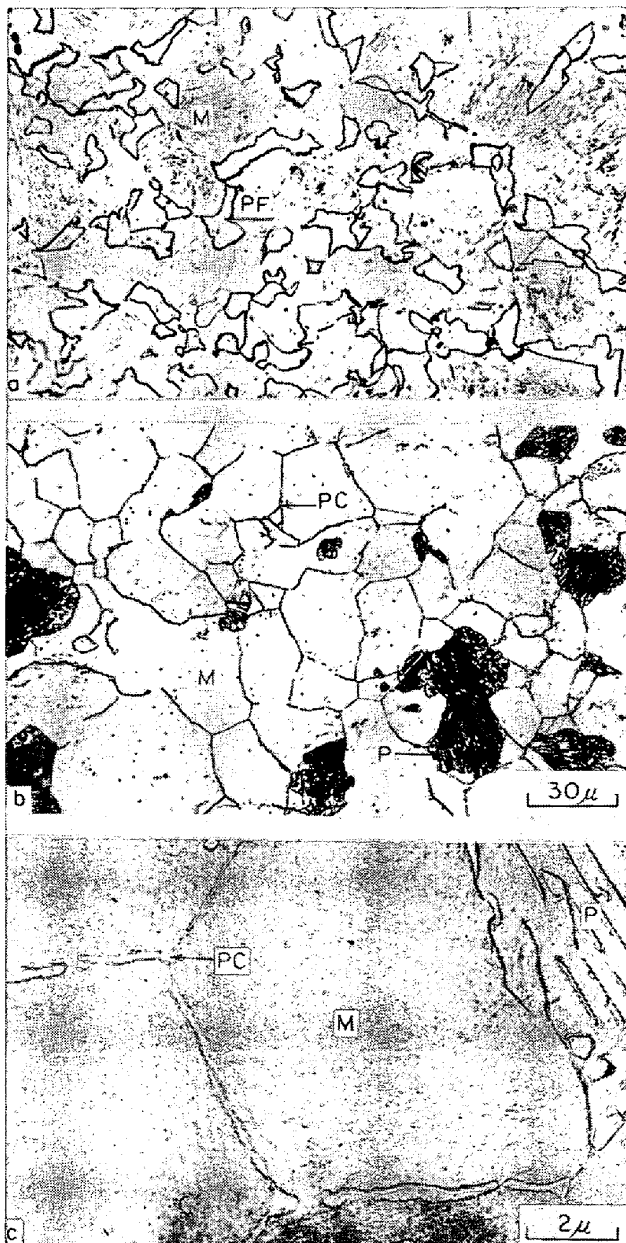


Fig. 3. TTT diagrams obtained in Fe-0.42% C alloy and 0.49% C steel at high pressure. For comparison, TTT diagram³²⁾ of 0.45% C steel at 1 atm was quoted at the top.

を示す炭素量を含んでいる。得られた等温変態図と IRSID で作られた 0.45% 炭素鋼の常圧下の等温変態図³²⁾を Fig. 3 に示した。等温変態図の形は炭素量のすくない試料と同様に、C型をしている。高圧下で過共析組織を示すような炭素量が選ばれたが、初析炭化物の量が少なかつたために図中に初析炭化物の現われる時間を示すことができなかつた。

常圧下の変態開始時間と高圧下のそれとを比較すると、温度 500°C の場合、29 kbar で約 200 倍、38.5 kbar で約 1 000 倍の遅れがあることがわかる。この遅れの度



(a) proeutectoid ferrite (PF) in martensite matrix. (M); 1 atm, 700°C×2 min

(b), (c) proeutectoid carbide (PC) and pearlite (P) in martensite matrix (M); 38.5 kbar, 650°C×1 hr

Photo. 3. Comparison of transformation products formed in 0.49% C steel at 1 atm and 38.5 kbar.

合は、NILAN¹⁵⁾ の 24 kbar で 0.44% C 炭素鋼の結果よりも、圧力が本実験のほうが高いということを考えると定性的ではあるが本実験の S 50 C 鋼のほうが短時間で変態が始まっている。しかし実験に使用した試料が異なる点も考慮しなければならない。また RADCLIFFE¹⁴⁾ の 0.41% C を含む鉄-炭素系合金の 42 kbar の恒温変態図と A-4 試料の 38.5 kbar のそれとは比較的よい一致を示している。したがって加圧方法、圧力、試料がそれぞれ異なっていることを考えると、本実験で得た結果は、これまでに報告された高圧下の等温変態の結果とそれほどかけ離れたものでないと言える。

高圧下の等温変態で得られた組織写真を Photo. 3 および 4 に示す。Photo. 3 は S 50 C の nose より高い温度で得られる組織で、(a) は常圧下で 700°C、2 min の等温変態での初析フェライトを示し、(b)、(c) は 36.5 kbar、650°C、20 min の処理で初析炭化物が前のオーステナイト粒界に析出し、変態したパーライト組織と、マルテンサイト組織とからなっている。(a) および (b) の写真より、常圧下では亜共析鋼である鋼から、加圧することにより炭素量を増加しなくても過共析鋼の組織を得ることができることがわかる。Photo. 4 に nose より低い温度で得られた組織を示す。(a) は Photo. 1 (b) と同様な “aggregate” の組織を示し、温度の低下とともにしだいに柱状性を増加し、(b) に示すように 29 kbar、350°C では “columnar” ベイナイト組織となる。しかし、38.5 kbar になると (c) のように柱状性がくずれ、さらに (d) の S 50 C 鋼の場合、柱状性はほとんどみられなくなり、“aggregate” 組織を示すようになる。したがって “columnar” ベイナイトは、変態を行なう温度・圧力および不純物元素によつてその柱状性は影響を受けると考えられる。

3.3 0.99% C 鉄-炭素合金と SK 3 鋼について

いずれも常圧および圧力下で過共析組織を示す炭素量を含んでいるので、圧力下では常圧下よりも強く過共析組織を示すことが期待される。高圧下で得られた等温変態図と IRSID で作成された 0.93% C を含む炭素鋼の常圧における等温変態図³³⁾を Fig. 4 に示す。等温変態図の形は、基本的には 3.1 および 3.2 の試料と同様な傾向を示している。Fig. 4 の常圧下の図と SK 3 鋼の高圧下の図を比較すると、炭化物生成領域に相違が認められる。前に示したように、圧力が増加すると共析炭素量が低炭素側に移動するので、初析炭化物の量は圧力の増加と共に多くなる。またオーステナイトから炭化物とフェライトが析出する場合、炭化物の析出反応は体積減少の反応である。これについて、KAUFMAN は 996°K

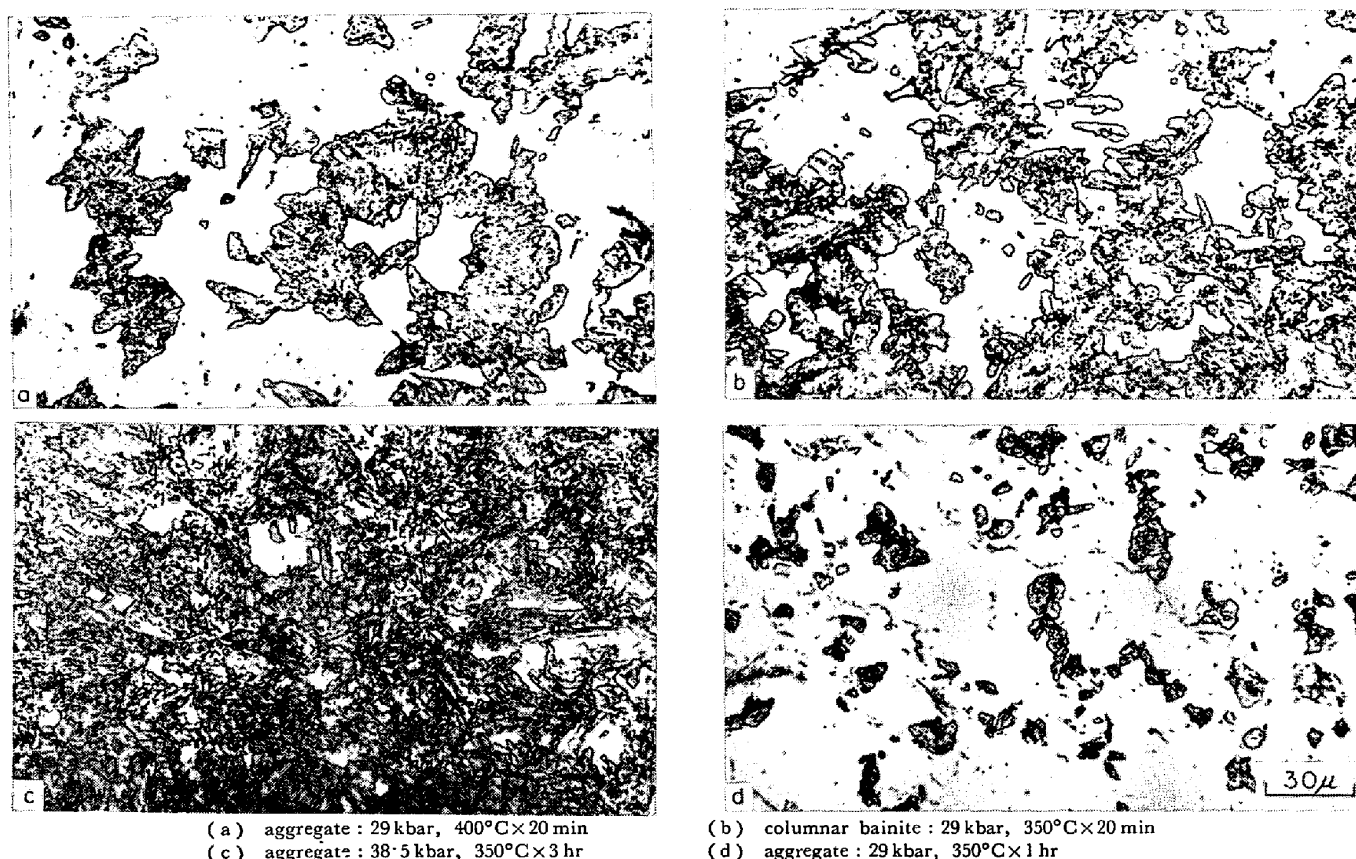


Photo. 4. Microstructures observed in Fe-0.42%C alloy (a, b, c) and 0.49%C steel (d) treated isothermally at high pressure.

で $\text{Fe}_3\text{C}_0.25 \text{ mol}$ を析出するに必要なオーステナイト相とオーステナイト相に固溶している炭素の体積をそれぞれ 5.4cc, 1.25cc とすると, Fe_3C の析出により 0.42cc 体積を減少すると計算しており, Fe_3C を析出することによりオーステナイト相および炭素の体積は 6.3% 減少することになる. そこで炭化物のほう析出しやすい傾向にあると考えられる. したがって常圧より高圧下の炭化物析出開始線とパーライトあるいは“aggregate”の析出開始線との間の領域が広がっていると考えられる.

これらの試料の等温変態組織を Photo. 5, 6, 7 および 8 に示す. Photo. 5 には nose より高い温度で試料 A-9 で得られた組織を示す. (a) は 29 kbar の組織で, 常圧で過共析鋼に一般に見られる組織である. 約 10 kbar 増圧すると (b) (c) に示すように, 変態途中であるにもかかわらず, パーライトなどの共析反応組織は認められない. より白い結晶粒がフェライト組織を, 黒い部分が未変態のマルテンサイト組織を示している. この組織より, 初析炭化物の析出が起こった後に, 共析反応が起こらずにオーステナイト相からフェライトと炭化物が別々に析出したように思われる. 圧力が高くなると初析炭化物の析出量が多くなり, 炭化物析出後のオーステナイト

中の炭素濃度は低下する. そこでこのオーステナイトに固溶している炭素は $\gamma \rightarrow \alpha$ の反応が起る前かあるいは進行中に, 初析炭化物の所に析出するという過程でこのような組織が得られたものと考えられる. また常圧下でも炭化物の析出の仕方をみた場合, 球状化焼鈍処理組織にこのような組織が示されることがあるが, 高圧下で容易に得られるのは, 増圧による A_1 点の低下のために, 同一温度でのパーライト反応の駆動力は高圧下のほうが低下し, パーライト反応が抑圧されるのかもしれない. SK 3 の試料の 38.5 kbar で得られた組織にも, 炭化物の形は Photo. 6 に示すような形状をしていて若干様相は異なっているが, Photo. 5 (b) と同様な初析炭化物とフェライトからなる組織が認められた.

SK 3 鋼においては圧力により炭化物の形が異なってくる. 29 kbar では試料 A-9 と同様な形状を示すが, 38.5 kbar では 950°C のオーステナイト化温度では球状と Photo. 6 に示すような針状の炭化物のいずれか一方が認められた. Photo. 7 (a) および (b) に, オーステナイト化温度による炭化物の形状変化を 2 段レプリカ電顕組織で示した. 球状に成長したのはオーステナイト化温度が低く, 未溶解炭化物があり, 主としてこれを核とし

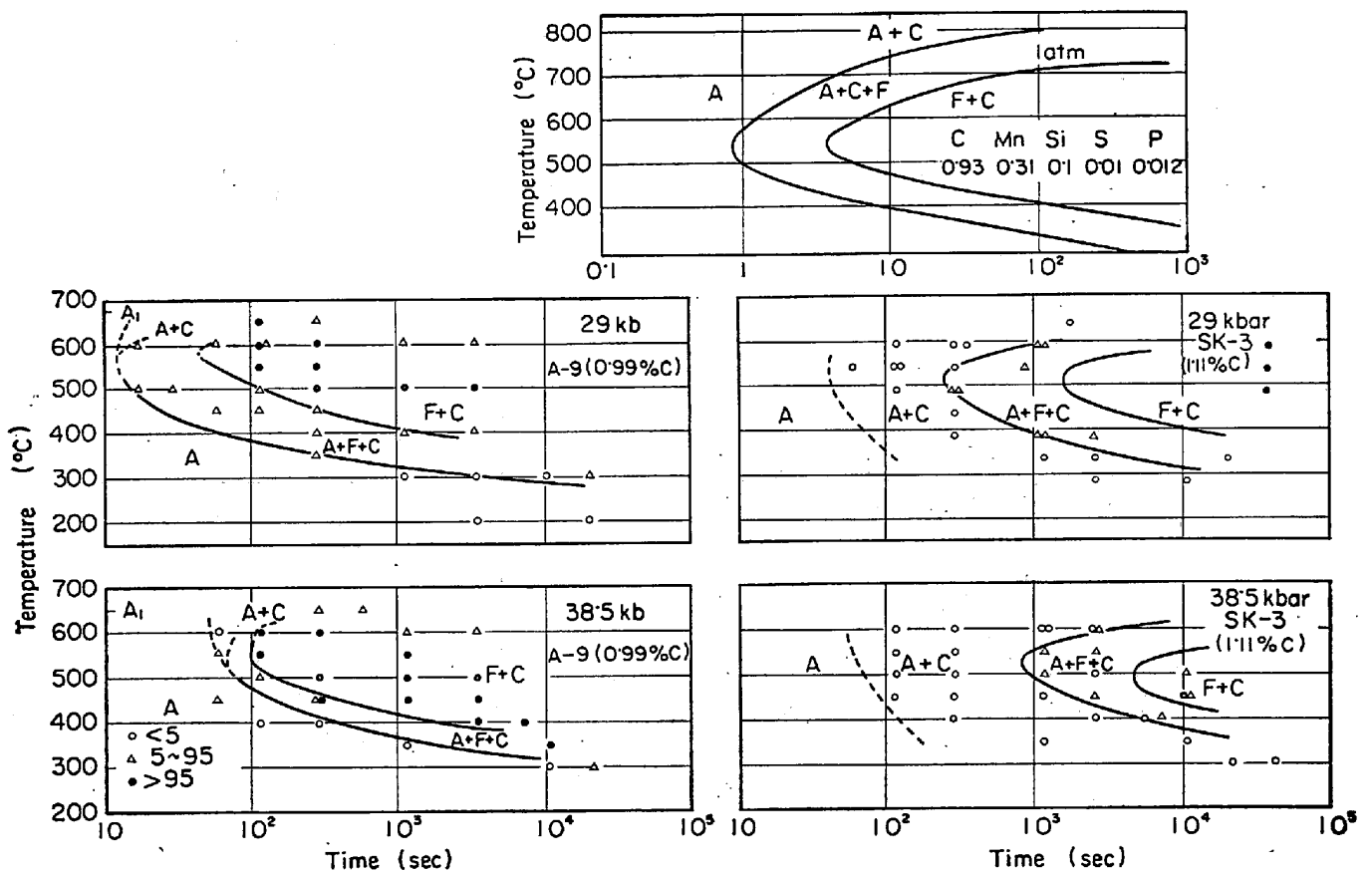


Fig. 4. TTT diagram obtained in Fe-0.99%C alloy and 1.11%C steel at high pressure. For comparison, TTT diagram³³⁾ of 0.93%C steel obtained at 1 atm is shown.

Table 2. The temperature range which various structures are observed in isothermal transformation of Fe-C alloys at high pressures. Experiments were performed at every 50°C. Data at 1 atm are shown for comparison.

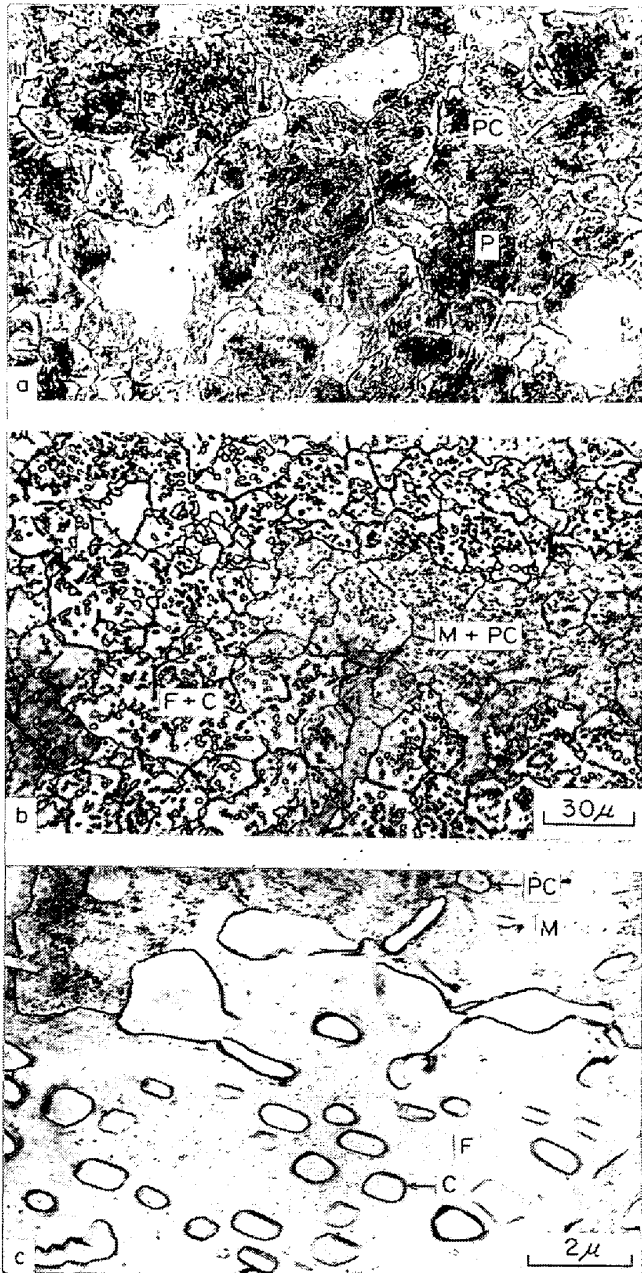
Sample	A-2		(1)		A-4		(2)		A-9		
	Pressure		Pressure		Pressure		Pressure		Pressure		
°C	29 kbar	38.5 kbar	1 atm	29 kbar	38.5 kbar	1 atm	29 kbar	38.5 kbar	1 atm	29 kbar	38.5 kbar
700	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
650	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
600	P	P	↑	P	P	↑	C	C	P	C	↑
550	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
500	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
450	AG	AG	↑	AG	AG	↑	FB	AG	AG	AG	AG
400	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
350	CB	CB	↑	CB	↑	↑	AB	↑	↑	↑	↑
300	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑

* P=pearlite, AG=aggregate, CB=columnar bainite, C=carbide, F=ferrite, FB=feather bainite, AB=acicular bainite
 ** Sample
 (1) 0.50%C, 0.001%>Mn, 0.01%>Si (by Scott)³⁵⁾
 (2) 0.87~0.89%C (by Kahles)³⁶⁾

Table 3. The temperature range which various structures are observed in isothermal transformation of commercial steels at high pressures. Experiments were preformed at every 50°C. Data at 1 atm are shown for comparison.

Sample	S20C		(2)		S50C		(3)		SK3		
	Pressure		Pressure		Pressure		Pressure		Pressure		
°C	1 atm	29 kbar	1 atm	29 kbar	1 atm	29 kbar	1 atm	29 kbar	1 atm	29 kbar	38.5 kbar
700	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
650	F	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
600	↑	P	↑	P	↑	C	↑	C	↑	C	↑
550	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
500	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
450	↑	AG	↑	AG	↑	AG	↑	AG	↑	AG	AG
400	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
350	↑	CB	↑	CB	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
300	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑

* P=pearlite, AG=aggregate, CB=columnar bainite, C=carbide, F=ferrite, FB=feather bainite, AB=acicular bainite
 ** Sample
 (1) 0.25%C, 0.54%Mn, 0.022%P, 0.035%S, 0.14%Si (by Christenson)³⁷⁾
 (2) 0.5%C, 0.91%Mn, (by Wilks)³⁸⁾
 (3) 1.18%C, 0.76%Mn, 0.011%P, 0.029%S, 0.29%Si, 0.009%Mo (by Blanchard)³⁹⁾



(a) proeutectoid carbide (PC) and pearlite (P); 29 kbar, 650°C×2 min
 (b), (c) proeutectoid carbide in martensite matrix (M+PC) and coarse proeutectoid carbide in ferrite matrix (F+C); 38.5 kbar, 650°C×1 hr

Photo. 5. Microstructures observed in Fe-0.99% C alloy treated isothermally at high pressure.

て成長したためと考えられる。また 950°C のオーステナイト化温度で炭化物が 2 種類の形状を示したのは、この温度付近に Acm 線があるのではないかと考えられる。そこで SK 3 鋼の 38.5 kbar の場合だけオーステナイト化温度を 1050°C で行なった。

A-9 および SK 3 鋼の両試料の nose より低温度で得られた変態組織を Photo. 8(a) および (b) に示す。初析炭化物の析出後にみられた“aggregate”組織を示し、

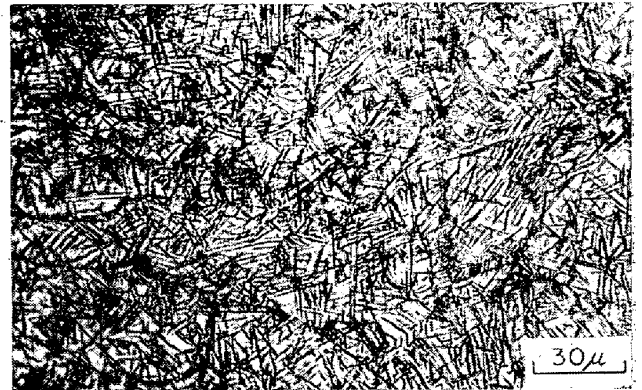


Photo. 6. Acicular carbide structure observed in 1.11% C steel treated isothermally for 30 min at 500°C and 38.5 kbar.

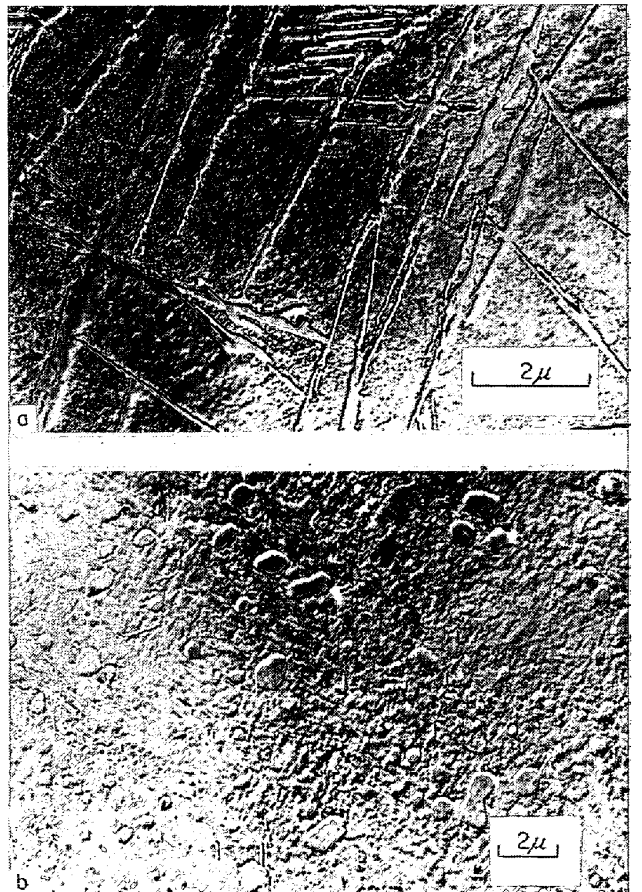


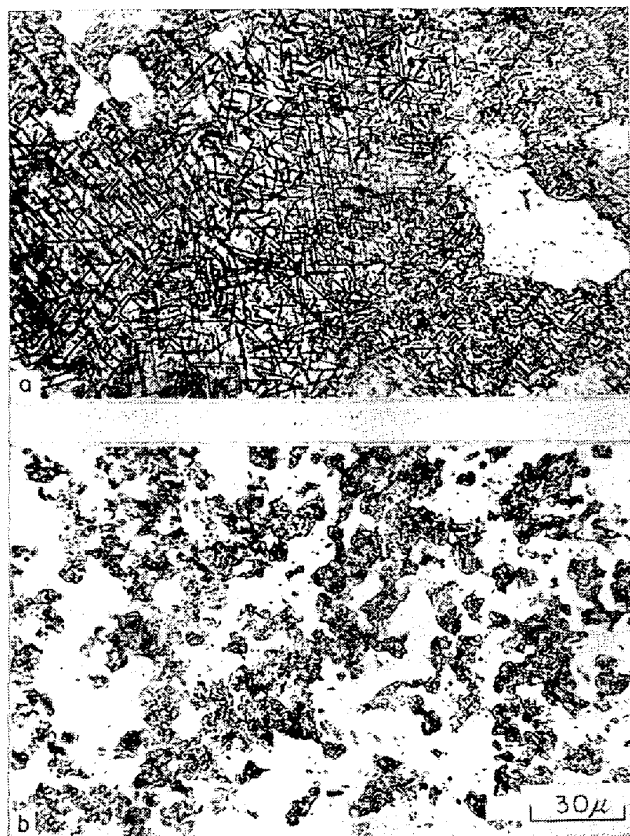
Photo. 7. Electron micrographs of carbide structure in 1.11% C steel transformed for 20 min at 500°C and 38.5 kbar after austenitizing at 1050°C (a) and 950°C (b).

高炭素の試料においては、いずれの圧力下でも“columnar”ベイナイトは認められなかった。

3.4 組織についてのまとめ

炭素量によつて、3 グループに分け等温変態図、組織について述べたが、実験した温度範囲で得られた組織をまとめて Table 2 および 3 に示した。観察は 50°C 間隔

で行なつたので、組織変化が起こる温度は正確には判定しなかつた。また組織変化が起こる近傍の温度では、組織がしばしば混合組織となつていた。また比較のために常圧下で得られる組織を各試料の等温変態図等^{32)~39)}から推定して示した。



(a) carbide and aggregate: 38.5 kbar 450°C×3 hr
(b) carbide and aggregate: 38.5 kbar 500°C×2 min

Photo. 8. Microstructures observed in Fe-0.99% C alloy (b) and 1.11% C steel (a) treated isothermally at high pressure.

等温変態曲線の nose より高い温度域では、常圧下と同様に、高圧下においても状態図にもとづいた組織を示し、この例として Photo. 1(a) の共析組織、Photo. 3(b)、Photo. 5(a) の初析カーバイドとパーライト組織を示した。Table 2 および 3 より組織変化の特徴をみると、炭素量の多い SK 3 および A-9 の 38.5 kbar の場合パーライト組織が見られなくなる。“columnar” ベイナイトが認められるのは、変態温度が 350°C 以下で、圧力が 30 kbar 以下、また不純物が低い場合であるということが定性的に示されている。

nose より低い温度で得られる“aggregate” および“columnar” ベイナイトを透過電子顕微鏡で観察した結果を Photo. 8 に示す。(a)、(b) および (c) は炭素量の異なる試料に現われた“aggregate” 組織を、(d) は“columnar” ベイナイト組織をそれぞれ示す。炭素量の増加により炭化物が層状に析出する傾向が強くなるが、層状を示す領域は狭い範囲で、その形は lath 状ではなくてむしろ cell 状である。上部ベイナイト中の炭化物は一般にフェライトの lath にそつた方向に並んでいる⁴⁰⁾。したがつて“aggregate” 組織は上部ベイナイトよりも複雑な炭化物の分布を示しており、上部ベイナイトとは異なる組織のように思われる。(c) は“aggregate” とマルテンサイトの混合組織で、変態途中で冷却することにより得られた組織である。マルテンサイトは圧力の増加により lath 状から双晶マルテンサイトに変化する⁴¹⁾ので、A-2 の試料は常圧において lath であるが 29 kbar の圧力下で双晶マルテンサイトを示す。“columnar” ベイナイトの炭化物の分布は“aggregate” の場合よりも層状を示す領域が広く、“aggregate” 組織よりより規則性があるように思われる。

4. 考 察

4.1. 等温変態図について

高圧下で得られる等温変態図の形は、常圧下のそれと同じような形であり、炭素量による変化も常圧下の場合と同様に状態図に従つた変化を示す。nose の温度は、圧力による共析温度の低下と同程度だけ低下する。変態開始時間は圧力の増加により非常に遅れる。そして高温より低温のほうが遅れは大である。これらの現象から、Fig. 5 に圧力による等温変態図の形の変化を定性的に示した。 P_1 から P_3 へと圧力が増加する

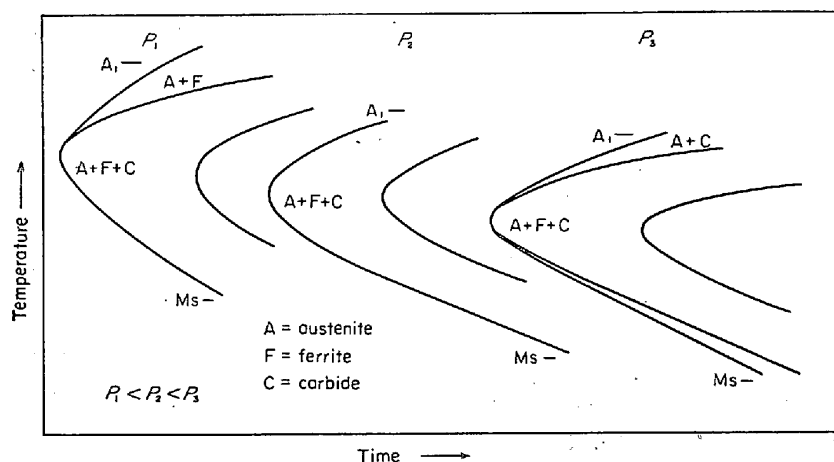


Fig. 5. Schematic illustration of isothermal transformation diagrams of hypoeutectoid steel at P_1 , P_2 and P_3 kbar. Hydrostatic pressures increase from P_1 to P_3 .

と、亜共析鋼→共析鋼→過共析鋼の等温変態図に変化し、変態開始時間がしだいに遅れ、noseの温度は低下する。高圧下においては、成長速度の遅れより核発生速度の遅れがはるかに大であるが¹⁵⁾、 P_3 の場合炭化物の析出がみられるから、核発生速度の遅れがある程度緩和される

ことが予想される。

実用鋼と鉄-炭素合金の nose の温度における変態開始時間を Fig. 6 にまとめた。鉄-炭素合金、実用鋼ともに炭素量にはそれほど影響されない。実用鋼のほうが変態開始時間は、常圧と同様遅れているが、29 kbar から38.5

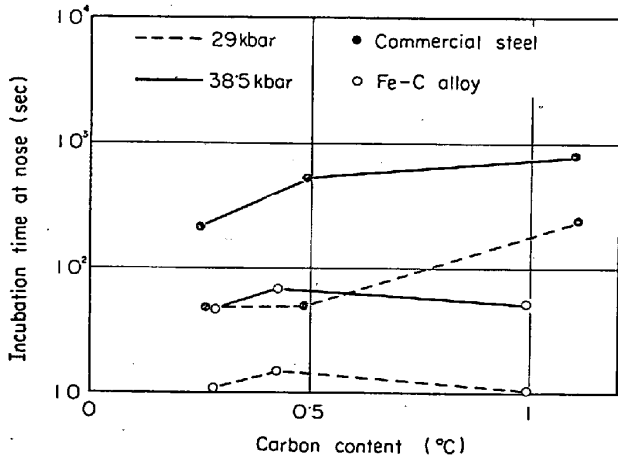


Fig. 6. Effect of pressure on the incubation time at nose in TTT diagrams of Fe-C alloys and commercial steels.

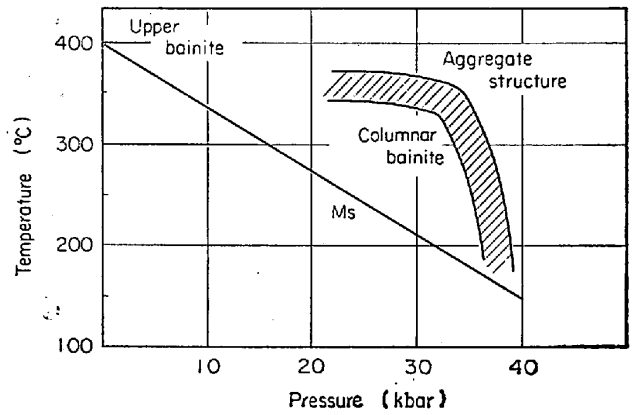
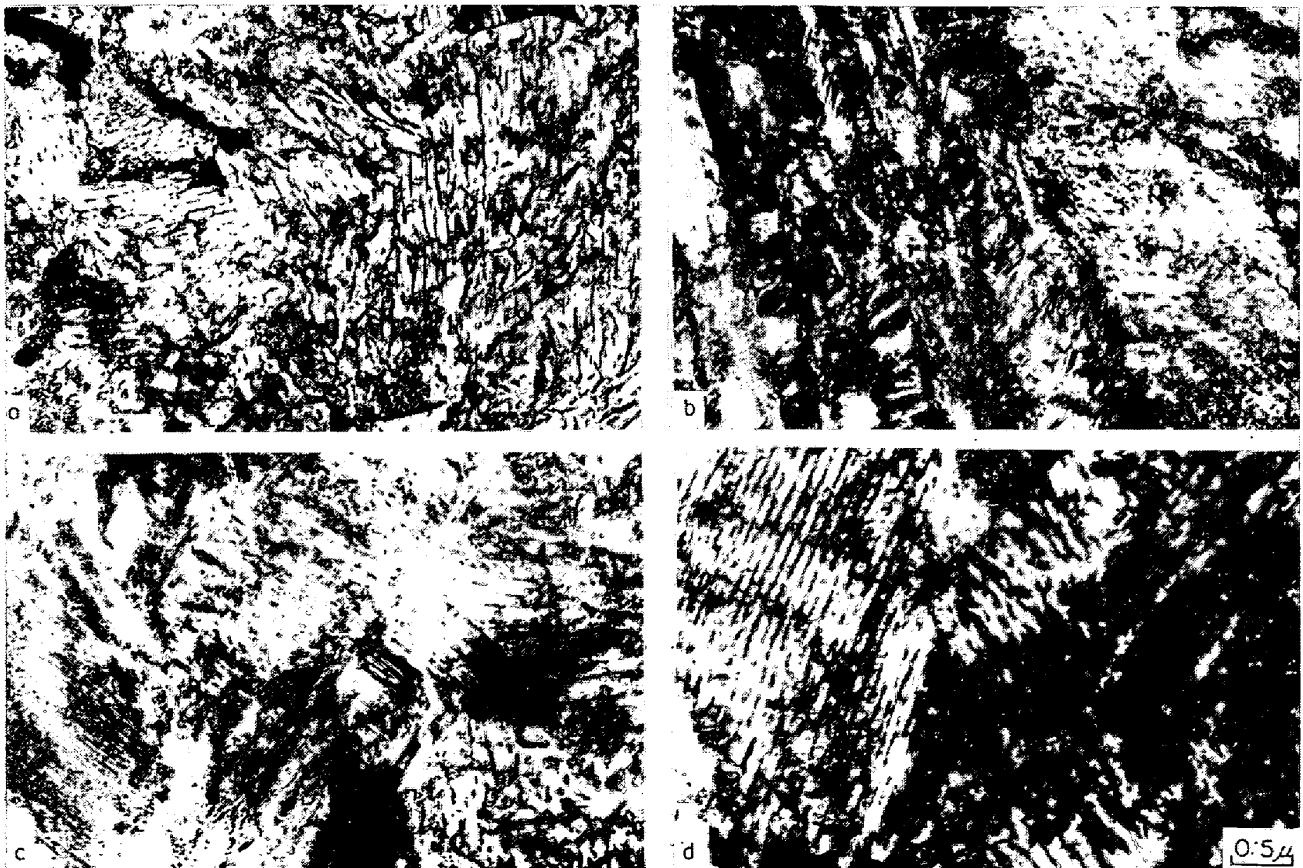


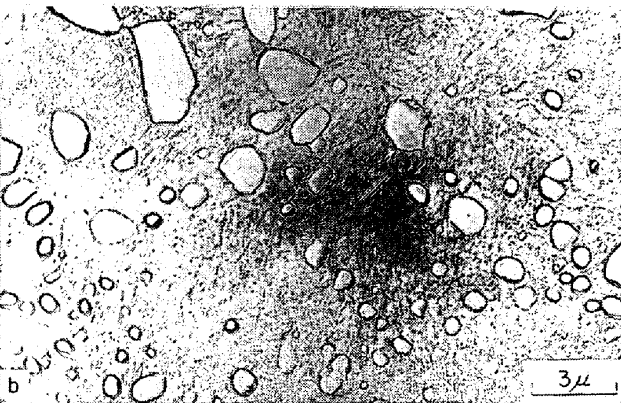
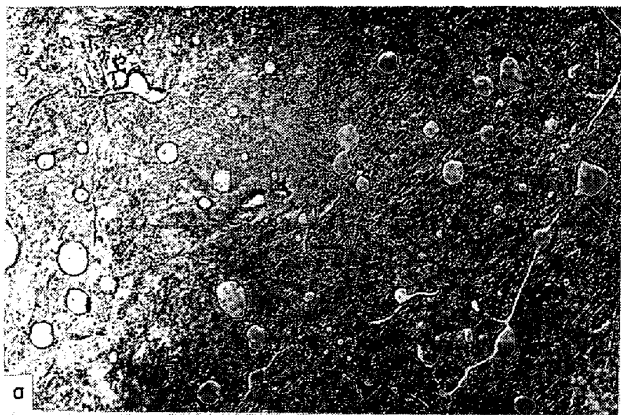
Fig. 7. Relationship of various bainite microstructure of Fe-0.42%C alloy to pressure and temperature. The tendency decreasing acicularity with increasing pressure is shown.



(a) aggregate : Fe-0.99%C alloy, 29 kbar, 450°C×1 min
(c) aggregate : Fe-0.28%C alloy, 29 kbar, 500°C×30 sec

(b) aggregate : Fe-0.42%C alloy, 38.5 kbar, 450°C×2 min
(d) columnar bainite : Fe-0.28%C alloy, 29 kbar, 300°C×3 hr

Photo. 9. Transmission electron micrographs of structures in Fe-C alloys transformed isothermally at high pressure.



(a) 29 kbar, 550×2 min
(b) 38.5 kbar, 450×2 min

Photo. 10. Spherical carbide structure in martensite matrix observed in 1.11% C steel (a) and Fe-0.99% C alloy (b) treated isothermally at high pressure.

kbar の増圧による遅れは両者とも5倍程度であり、試料による差は認められなかった。鉄-炭素合金と実用炭素鋼とのパーライト成長の活性化体積の値が異なっている¹⁰⁾ことから、両者の間に変態開始の圧力依存性が異なってくるのが予想できたが、変態開始には核発生速度が強く影響すること、および圧力下では核発生速度が成長速度に比べて遅くなることから増圧による遅れが同じ傾向を示したものと思われる。また核発生速度の圧力依存性は両試料とも同じであることが予想される。

4.2 組織について

高圧下で得られる組織は主として圧力による状態図の変化に対応する変化を示す。高圧下では針状ベイナイトがみられず、この温度域では、圧力の増加により“columnar”ベイナイトから“aggregate”組織へと変化することを示した。組織の変化を示す圧力は、試料の組成、温度により影響を受けて変化する。われわれの結果とこれまでの高圧下の等温変態の結果から推察して、0.4%程度の炭素を含む鉄-炭素合金の M_s 点から nose 温度付近の組織の圧力による変化を Fig. 7 に示す。“columnar”

ベイナイトから“aggregate”組織への変化の境界は明白でなく、おそらくしだいに変化するものと思われる。これは Photo. 4 に示した“columnar”ベイナイトの圧力温度および組成による変化から考えられる。NILAN¹⁵⁾も温度変化に対してこのような組織変化があることを示している。また NILAN は“columnar”ベイナイトが現われる温度の圧力による変化は A_1 点の圧力による変化に対応していることを指摘しているが、本実験で見られた炭素量の増加による組織変化を説明できない。炭素および実用鋼に含まれる不純物は M_s 点を低下させる。また圧力増加によっても M_s 点は低下するから、炭素や不純物は圧力増加と同じような効果があると考えられる。このような理由により、“columnar”ベイナイトは“aggregate”組織に変化するものと思われる。

NILAN は本実験の“aggregate”組織の現われる温度域での組織を上部ベイナイト組織であると述べている。しかし薄膜の透過電顕観察結果からは RADCLIFFE の示した組織に似ている。この組織の相違は、両者の実験方法の違いによるものかもしれない。すなわち NILAN は tetrahedral anvil press を使用しており、われわれおよび RADCLIFFE はそれぞれガードル型、ピストン-シリンダー型の圧力容器を使用し、NILAN のほうがより理想的な静水圧を得られる方法である。しかし本実験においても、軸方向と軸に直角な方向との組織の差は認められなかった。

4.3 高圧下の炭化物について

SK.3 鋼の 38.5 kbar で得られる初析炭化物の形は、29 kbar および A-9 試料の両圧力下で得られる形とは非常に異なっており、前者は針状であり、後者は球状あるいは棒状である。これについては、Photo. 6, 7 (a), 10 に示した。圧力による析出物の形状変化が実用鋼にみられ、鉄-炭素合金には認められなかった。これは SK.3 鋼と A-9 試料の炭素量の差による変化ではない。なぜならば、A-9 よりも炭素量の多い鋼についての RADCLIFFE の結果(1.23% C)およびわれわれの 1.16% C 鉄-炭素合金(補足実験)においても A-9 と同様な組織を得ているからである。それゆえ、この原因は SK.3 鋼に含まれる不純物元素によるものと思われる。一方母相から析出する粒子の形状についての LASZLO の理論¹²⁾から考えると、圧力は母相から粒子が析出する際の歪エネルギーに影響を与えることになる。すなわち、球状から針状への変化は、圧力増加による歪エネルギーの増加を意味する。しかしこの考えには、炭化物とオーステナイト相の剛性率の圧力による変化の検討が必要である。

初析炭化物の現われる組織の電顕用薄膜の作成は困難

であつた。それで 5% HNO₃-アルコール溶液で炭化物を抽出し、初析炭化物がどのような炭化物であるかをX線回折により検討した。その結果は球状および針状のいずれの炭化物とも同じ回折線を示し、Fe₃C の回折線⁴³⁾と一致していた。また前にも述べたように、圧力下では常圧下と比較して黒鉛よりも Fe₃C の析出が安定となる。これまでに知られている炭化物と比較しても Fe₃C が最も密度が大である⁴⁴⁾ ことなどから高圧下では Fe₃C が常圧よりも安定に析出するのではないかと考えられる。

5. 結 論

(1) 常圧の等温変態で得られる組織と比較して、実験が行なわれた圧力範囲で得られる組織は、大きな変化は認められなかつた。組織は常圧下の場合と同様に、圧力による状態図の変化にもとづく変化が認められた。針状ベイナイトは認められず、これにかわつて“columnar”ベイナイトあるいは“aggregate”組織が認められた。

(2) “columnar”ベイナイトから“aggregate”組織に変化するものは、圧力増加、不純物の存在および温度上昇により起こる傾向があることが示された。

(3) 1.1% 実用鋼の初析炭化物の形は圧力によつて変化する。29 kbar では球状あるいはオーステナイト粒界に析出した形状であるが、38.5 kbar では針状になる。

(4) 鉄-炭素合金と実用鋼の圧力下における変態開始時間は両試料とも非常に遅れ、2つの試料のあいだでは常圧の場合と同様に実用鋼のほうがより遅れる。

(5) 圧力を 29 kbar から 38.5 kbar に増加した場合その遅れる度合は、両試料とも同様であり、nose の温度ではこの増圧により約5倍程度の遅れが認められた。

文 献

- 1) P. C. JOHNSON, A. B. STEIN, and R. S. DAVIS: J. Appl. Phys., 33 (1962), p. 557
- 2) W. A. BASSETT and T. TAKAHASHI: ASME Paper, 64-WA/PT-24, (1964) New York ASME
- 3) W. STARK and G. JURA: ASME Paper, 64-WA/PT-28, (1964) New York ASME
- 4) F. P. BUNDY: J. Appl. Phys., 36 (1962) 2, p. 616
- 5) J. I. GOLDSTEIN, R. E. HANNEMAN, and R. E. OGILVIE: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965) 4, p. 812
- 6) R. E. HANNEMAN, R. E. OGILVIE, and H. C. GATOS: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965) 4, p. 691
- 7) V. E. SCHMIDTMANN and K. H. DÖRNER: Arch. Eisenhüttenw., 39 (1968) 6, p. 469
- 8) T. E. DAVIDSON, J. C. UY, and A. P. LEE: Acta Met., 14 (1966) 8, p. 937
- 9) T. E. DAVIDSON and G. S. ANSELL: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969) 12, p. 2383
- 10) A. BOBROWSKY and E. A. STACK: Proc. AIME Conference, “Metallurgy at High Pressures and High Temperatures”, (1964) p. 280 Gordon and Breach Science Publishers, New York
- 11) Proc. AIME Seminar in 1960, “Decomposition of austenite by diffusional processes, (1962) Interscience Publishers Inc. New York
- 12) “Transformation and Hardenability in steels” (1967) Climax Molybdenum Inc., Michigan
- 13) Iron and Steel Inst., “Physical Properties of Martensite and Bainite” Special Report 93 (1965)
- 14) S. V. RADCLIFFE, M. SCHATZ, and S. A. KULIN: JISI, 201 (1963) 2, p. 143
- 15) T. G. NILAN: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967) 7, p. 898
- 16) J. E. HILLIARD and J. W. CAHN, “Progress in Very High Pressure Research”, (1961) p. 109, John Wiley & Sons, New York
- 17) 鈴木, 藤田: 鉄と鋼, 53 (1967) 7, p. 210
- 18) 鈴木, 藤田: 金材技研報告, 10 (1967) 6,
- 19) J. E. HILLIARD: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963) 4, p. 429
- 20) L. KAUFMAN, “Solids under Pressure” (1963) p. 303, McGraw-Hill, New York
- 21) S. V. RADCLIFFE, M. SCHATZ, and S. A. KULIN: J. Metals, 12 (1960) p. 731
- 22) 田中: 鉄と鋼, 53 (1967) 14, p. 1586
- 23) T. P. ERSHOVA and E. G. PONYATOVSKII: Poklady Akad. Nauk SSSR, 151 (1963), p. 1364
- 24) 西沢: 鋼中の炭化物, No. 18 (1968) p. 12
- 25) 日本材料学会編, “高圧実験技術とその応用” (1969), p. 263, 丸善, 東京
- 26) Edited by R. H. WENTORF, “Modern Very High Pressure Techniques” (1962), Butter worths, London
- 27) 三井, 藤城: 日本機械学会誌, 72 (1969) 4, p. 476
- 28) F. P. BUNDY “Progress in Very High Pressure Research” (1961) p. 256, John Wiley & Sons Inc. New York
- 29) R. E. HANNEMAN and H. M. STRONG: J. Appl. Phys., 37 (1966) 2, p. 612
- 30) S. V. RADCLIFFE and M. SCHATZ: Acta Met., 10 (1962) 3, p. 201
- 31) R. E. PREDMORE and E. P. KLIER: Trans. ASM, 62 (1969), p. 768
- 32) IRSID “Courbes de Transformation” (1956) XC 42
- 33) IRSID “Courbes de Transformation” (1953)

- XC 95
- 34) "Supplement to Atlas of Isothermal Transformation Diagrams" (1953) U. S. Steel Co.
- 35) D. A. SCOTT, W. M. ARMSTRONG, and F. A. FORWARD: Trans. ASM, 41 (1949) p. 1145
- 36) J. F. KAHLES: Trans. ASM, 38(1947), p. 618
- 37) A. L. CHRISTENSON, E. C. NELSON, and C. E. JACKSON: Trans. Met. Soc. AIME, 162 (1945), p. 606
- 38) C. R. WILKS: Trans. ASM, 35(1945), p. 1
- 39) J. R. BLANCHARD, R. M. PARKE, and A. J. HERZIG: Trans. ASM, 31 (1943), p. 849
- 40) D. N. SHACKLETON and P. M. KELLY: Iron and Steel Inst., Special Report 93 (1965), p. 126
- 41) R. F. VYHNAL and S. V. RADCLIFFE: Acta Met., 15 (1967), 9, p. 1475
- 42) W. HUME-ROTHERY, 平野訳, "鉄鋼物性工学入門" (1968). p. 164, 共立, 東京
- 43) K. H. JACK: JISI, 169 (1951) 1, p. 26
- 44) 今井: 材料, 18 (1969) 1, p. 1