



鋼の連続冷却変態の速度論

梅本 実*・田村 今男*²

Continuous Cooling Transformation Kinetics of Steels

Minoru UMEMOTO and Imao TAMURA

1. はじめに

一般に鋼の熱処理は等温状態でおこなわれるよりも連続冷却という条件下でおこなわれる場合の方が多い。鋼の組織はその冷却方法によつて大きく変化するので、熱処理後の鋼の性質を知るためには、ある与えられた鋼が冷却中にいかなる相変態をどのようにおこすのかを知る必要がある。ところでこれまで連続冷却中の相変態を明らかにする要求は、焼入性の予測という側からのものが多かつたが、最近ではそればかりでなく、鋼の組織の種類やその混合割合を冷却方法によつて積極的にコントロールし、より良い性質を導き出そうとする試みがおこなわれており、そのような側面からも連続冷却中での相変態挙動を明らかにする必要性はますます高まっている。

連続冷却中の変態についてまず頭に浮かぶのが連続冷却変態線図(あるいは CCT 図)である。これはある冷却曲線群によつて冷却した場合の変態の開始と終了などを表示したものであり、CCT 図を作製するための種々の測定方法が考案されている^{1)~4)}。これまでに多くの CCT 図が作製され、それらをまとめた Atlas^{5)~9)} もいくつ出版されている。ところでこの CCT 図は TTT 図とよく比較して論じられているが、TTT 図が与えられた鋼に対して結晶粒径が与えられれば一義的に定義されうるのに対して、CCT 図の方は冷却曲線群を規定して初めて決まるものであり、一度 CCT 図を実測して求めておけばそれであらゆる冷却の場合に適用できるといったものではない。従つて実際に問題とする冷却曲線群ごとに連続冷却変態を測定して CCT 図を作らざるを得ない。

さて等温変態はその実験が比較的容易であるだけでなく、重要な物理定数である温度が一定に保たれているため、核生成や成長を含め変態の進行をある程度理論的に解析できるという特長があり、核生成・成長速度に対する合金元素の影響などの研究¹⁰⁾¹¹⁾をとおして、将来等温変態線図はかなりの程度純粋な理論的計算から求められ

るものと期待される。そこで連続冷却変態を明らかにするためには個々の冷却曲線群にそつて実測するよりも、等温変態 kinetics を冷却曲線と結びつけることによつて、任意の冷却曲線にそつた連続冷却中の変態挙動を予測する方法を見出す方向で研究を進めた方が賢明であろう。本稿は以上のような観点から等温変態の kinetics から連続冷却変態を求める試みに重点を置き、これまでの研究をとりまとめたものである。

2. 変態開始時間(または incubation time)における加算性

2.1 Scheil の加算則

連続冷却変態を等温変態と定量的に相関させる最初の試みは 1935 年に SCHEIL¹²⁾、後に STEINBERG¹³⁾ によつてなされた。彼らの研究は連続冷却変態開始温度を計算する方法を示したものであり、その後のこの種の研究の基礎となつている。

SCHEIL¹²⁾ は連続冷却による冷却は Fig. 1 に示すように T_1, T_2, T_3, \dots の各温度で t_1, t_2, t_3, \dots の時間、等温保持しながら冷却したときの、この階段を無限に細かくしたときと同じであると考えた。いま T_1, T_2, T_3, \dots 温度における等温変態のときの潜伏期をそれぞれ $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots$ とすると、階段状冷却の各温度では潜伏期の一部が消費されることになり、温度 T_1 に時間 t_1 保持することによつてもたらされる核生成に対する効果は t_1/τ_1 で表わすことができると考え、これを部分核生成時間(fractional nucleation time) と名づけた。そして各温度でのこれらの総和が 1 になつたとき潜伏期を全部消費して変態が始まる。すなわち、

$$\frac{t_1}{\tau_1} + \frac{t_2}{\tau_2} + \frac{t_3}{\tau_3} + \dots + \frac{t_n}{\tau_n} = \sum_{i=1}^n \frac{t_i(T)}{\tau(T)} = 1 \quad (1)$$

が満足されたとき変態を開始すると考えた。この場合、各段階を無限に細かくとれば変態開始点はつぎの式で示

昭和 56 年 9 月 29 日受付 (Received Sept. 29, 1981) (依頼解説)

* 京都大学工学部 Ph. D. (Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmach Sakyo-ku Kyoto 606)

*² 京都大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyoto University)

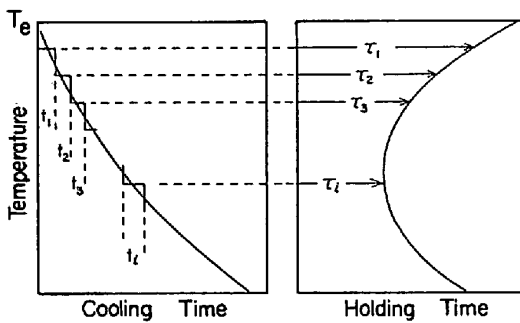


Fig. 1. Diagrams to explain the relation between the isothermal and continuous cooling transformations.

される。

$$\int_{t=0}^{t=t_n} \frac{dt}{\tau(T)} = 1 \quad \dots \dots \dots (2)$$

2.2 Scheil の加算則の検証

この SCHEIL の考えにそつてその後数多くの実験がおこなわれ、変態開始時間の加算性が調べられた。それらの研究では 2 つの異なる温度間で Step-Quench をおこなつて変態が開始する時間を測定するか、あるいは連続冷却をおこなつて変態開始温度を求めることにより加算性を調べている。報告されている研究結果はかならずしもすべて一致しているわけではないが次にそれらを紹介する。まず同じ変態生成物の潜伏期の間に関しては、フェライト変態域では加算則がほぼ成立するという報告¹⁴⁾¹⁵⁾と、加算則から予測されるものよりわずかに早くなるという報告¹⁶⁾がある。パーライト変態域についても同様に加算則がほぼ成立するという報告^{17)~19)}と、わずかに早くなるという報告¹⁶⁾がある。次にベイナイト変態域では加算則から予測されるよりもわずかに遅くなるという報告²⁰⁾と、わずかに早くなる¹⁶⁾という相反する報告がある。同じ変態物の潜伏期の場合で変態開始時間が加算則で予測されるものより早くなる場合の理由について MOORE¹⁶⁾ は高温でできた臨界の大きさ以下の核が低温では臨界の大きさ以上に相当するからだろうと説明している。ベイナイト反応では変態開始前だけでなく高温での変態は低温での変態速度をおそくするという報告²¹⁾²²⁾もあり、これらの理由としてはベイナイト変態による母相オーステナイトの炭素濃度の増加が高温程大きいと考へられている²⁰⁾。

次に異なる変態生成物間では、初析フェライトの潜伏期の部分的消費は次のベイナイト変態の開始を加算則から予測されるものよりも早くさせるという報告²⁰⁾と、フェライトの潜伏期の部分的消費は次のベイナイト変態の開始にまったく影響を与えないという報告¹⁵⁾²³⁾とがある。またパーライト変態域での潜伏期の部分的消費は次のベイナイト変態の開始にまったく影響がないという報告²³⁾と、影響はあるが加算則から予測されるよりは遅れるという報告¹⁶⁾がある。次に初析セメントナイト域での潜

伏期の消費は次のベイナイト変態の開始を加算則から予測されるものよりも、さらに部分的消費をしなかつた場合よりも遅らせるとの報告²⁰⁾がある。ある変態生成物の潜伏期の消費がそれとは異なる変態生成物の変態開始時間に影響を与えない理由としては、それぞれの変態相で核の種類が異なるからであろうと説明されている¹⁵⁾¹⁶⁾。

さらに部分的消費をしなかつた場合よりもおくれる場合理由としては最初にできた核が核生成しやすい場所を占拠してしまい、次の核の生成を困難にしているからとされている²⁰⁾。さらにフェライト反応の開始時間の一部消費がベイナイト反応の開始を促進させる理由として、核生成速度と成長速度の比がベイナイトの方がフェライトよりも小さく、少数の核の存在がフェライトよりもベイナイト反応を促進するからであるという説明がなされている²⁰⁾。

以上変態開始時間の加算性に関するこれまでの研究結果を紹介したが、一般に変態開始時間の測定には偏析や不純物などの影響が大きく、試料間でのばらつきも生じやすい。さらに変態が sigmoidal 状に進むものにおいては変態初期の進行は非常にゆつくりしているため、変態が始まる時間を精度よく (たとえば $\pm 10\%$ の精度で) 測定することは非常に難しい。従つて報告されている異なつた結果についても合金元素の影響などの本質的な問題であるのか測定技術上の問題であるのか明らかではないが、変態開始時間が適当に長く、測定誤差の比較的少ないと思われる実験結果を中心に以上の結果をまとめてみると、同一変態生成物での潜伏期ではフェライト、パーライトでは加算則が成り立つが、ベイナイトでは加算則から予測されるものよりも多少遅れるようである。また異なる変態生成物間ではフェライト反応の潜伏期の一部消費はベイナイト反応を促進させ、セメントナイトの潜伏期の一部消費はベイナイト反応を遅らせるが、パーライト反応の潜伏期の一部消費は次のベイナイト反応にほとんど影響を与えないと考へられる。

3. 変態全域にわたる連続冷却変態 Kinetics

3.1 連続冷却変態 Kinetics に関するこれまでの試み

変態開始から終了までの全域にわたつた連続冷却中での変態進行に関する研究は非常に少ない。PUMPHREY と JONES²⁴⁾ は等温変態のデータからジョミニ曲線を求めることを試みた。まずジョミニ試片のある位置での冷却曲線を 50°C 間隔の階段状冷却とし、各中間温度での等温保持とした場合の時間を求めた。そしてパーライトとベイナイトの変態開始時間は互いに独立であり、それぞれの変態域内では加算であるとして変態開始温度を決定した。次に変態が開始してからの各温度での変態率を計算し、各温度での等温変態の変態率は加算であるとした。次に各温度で等温により完全変態させた場合の硬さを測定し、冷却中の各温度で変態した率にその温度での硬さ

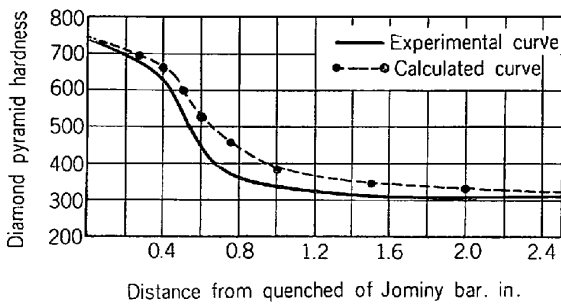


Fig. 2. Experimental and calculated Jominy hardenability curves for the hypereutectoid chromium-molybdenum steel.

を掛け、それを室温まで合計して最終硬さとした。以上の計算をジョミニ試片の各場所でおこないジョミニ曲線を計算した。その一例を Fig. 2 に示すが計算で求めた曲線はますますの精度で実際のジョミニ曲線をあらわしている。ところでこの方法は連続冷却中の変態全域での変態進行を初めて取り扱ったものであったが、精度を上げようとするとも計算が煩雑となり、また得られた結果をジョミニ曲線で比較しているため、実際の連続冷却変態が予測したように進行したかどうかについては不明である。

KIRKALDY²⁵⁾ はこれとは別に共析鋼におけるジョミニ曲線を計算で求める方法を示した。まず RUSSELL²⁶⁾²⁷⁾ の示した潜伏期を与える式を一部修正し、パーライトの核生成の潜伏期は次の式で与えられるとした。

$$\tau = \frac{\sigma T}{(\Delta T)^2} \cdot \frac{1}{D'} \dots\dots\dots (3)$$

ここで D' はフェライト安定化元素の分配 (partition) が粒界拡散でおこるとしたときの炭素およびフェライト安定化元素の拡散係数で決まるみかけの拡散係数であり、 σ は実験から決定する定数である。次にこの潜伏期から Grange-Kiefer 法¹⁴⁾ を使つてジョミニ試片の各位置での冷却曲線にそつて冷却した場合の変態開始温度を決定した。さらにパーライトの核は潜伏期を消費後オーステナイト粒 (14 面体と仮定) の corner に一斉に生成し (site saturation), それらの核はその後の冷却中は各温度での成長速度に応じた速度で球状に成長すると仮定した。この KIRKALDY の方法は核の生成と成長を考えたモデルとしては理解しやすいものであるが、パーライト核はオーステナイト粒の corner のみに生成し、しかも潜伏期を消費後すべて一斉に生成するといつた限られた条件下での相変態だけを取り扱ったものであり一般性に欠けている。またこの方法の妥当性についても計算から得られた結果を実測のジョミニ曲線と比較するだけでしか検討しておらず、このような取り扱いがはたして実際の連続冷却中の変態挙動をあらわしているのかどうかについては PUMPHREY ら²⁴⁾ の場合と同様に不明である。

3.2 変態率に対する加算性を仮定した連続冷却変態 Kinetics

著者ら^{28)~31)} は連続冷却変態を簡単でしかも等温変態の基本的因子を含んだ形で表現することを試みた。説明を簡単にするために Fe-C 系で変態の進行中に母相濃度の変化しないパーライト変態の場合を考えてみる。パーライトの等温変態速度式についてはこれまで種々の研究があり、一般に Johnson-Mehl タイプの式³²⁾ で表現できるとされている。またパーライトは γ 粒界に優先的に核生成するので変態の進行速度は γ 粒径 (d) の影響を受ける。そこで CAHN³³⁾ の示した粒界上で核生成がおこる場合の変態理論を使うと、 γ 粒径の影響を含んだパーライト変態速度式は一般に

$$X = 1 - \exp \left\{ -k(T) \frac{t^n}{d^m} \right\} \dots\dots\dots (4)$$

となる²⁸⁾。ここで $k(T)$ は変態温度のみに依存する関数で、核生成速度や成長速度によって決まり、TTT 図の C 曲線に対応するものである。(ここでは潜伏期という特別な時間は考えない。もしそのような時間が存在するとしてもそれは変態全体と比較すれば非常に短いであろう。) 指数 n, m の値は Table 1 に示すように変態機構や核生成場所によつて異なる。変態機構としては核生成と成長が同時に進行する場合 (Nucleation and Growth) と変態のきわめて初期にすべての核生場所が核で占められてしまい、その後は核の成長のみによつて変態が進行する場合 (Site Saturation) にわけられる。核生成場所としては Fig. 3 に示すように結晶粒の surface, edge, corner にわけられる。もつとも実際の核生成はこれらの各場所で同時におこるので m の値はその重みつき平均となりきちつとした整数になるというわけではない。

さて SOHEIL の提案した加算則を全変態域に拡散して適用する。(この妥当性については後で考察する。) まず (2) 式の SCHEIL のいう潜伏期 $\tau(T)$ を温度 T での等温変態で変態率が X になるに要する時間、 $t_x(T)$ に置

Table 1. The values of n and m in Eq. (4) for various transformation conditions.

Mechanism	Site saturation		Nucleation and Growth	
	n	m	n	m
Surface	1	1	4	1
Edge	2	2	4	2
Corner	3	3	4	3

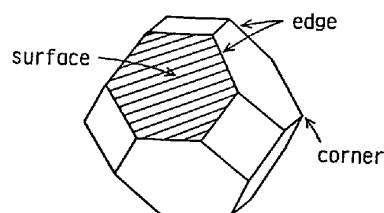


Fig. 3. Schematic diagram of an austenite grain showing the three types of nucleation sites.

き換え、温度に対する積分に書き換えると次式が得られる。

$$\int_{T_0}^T \frac{1}{t_X(T)} \frac{dt}{dT} dT = 1 \dots\dots\dots (5)$$

ここで T_0 はオーステナイトがパーライト変態をおこす上限の温度であり、たとえば Ae_1 変態点を選べばよい。ところで $t_X(T)$ を (4) 式より求め (5) 式に代入して整理すると次式を得る。

$$X(T) = 1 - \exp \left[-\frac{1}{dm} \left\{ \int_T^{T_0} \frac{k(T)^{1/n}}{Q(T)} dT \right\}^n \right] \dots\dots\dots (6)$$

ここで $Q(T) = -\frac{dT}{dt}$ である。この (6) 式は連続冷却中の温度 T におけるパーライト変態率を与える式である。この式は TTT 図上の C 曲線の形をあらわす $k(T)$ および冷却速度曲線 $Q(T)$ を含んでおり、いかなる形の C 曲線でも、またいかなる冷却に対しても適用することができる。

3.3 パーライトおよびベイナイトの連続冷却変態

Kinetics

次にパーライトおよびベイナイトの連続冷却中での変態進行の実例についてみてみよう。Fig. 4³⁴⁾ は共析鋼である SKS 5 の等温変態線図を示している。この鋼の等温パーライト変態の進行を Formaster-F 熱膨張測定機により種々の温度で測定し Avrami プロットしたものが Fig. 5³⁴⁾ で、各温度での変態率の変化はよく直線につており、変態の進行は Johnson-Mehl type の式で表現できることがわかる。また Fig. 5 の直線の傾きから時間指数 n の平均は 4.0 と求まり、また $k(T)$ は後で述べるように (24) 式の形で近似し、Fig. 4 から a, b, c の値を決定すると

$$k(T) = \exp \{ -1.24 \times 10^{-3} (T - 587)^2 - 13.5 \} \dots\dots\dots (7)$$

と表される。これらのことから今冷却速度 α の等速冷却をおこなった場合の変態率の温度変化は次式のように予測される。

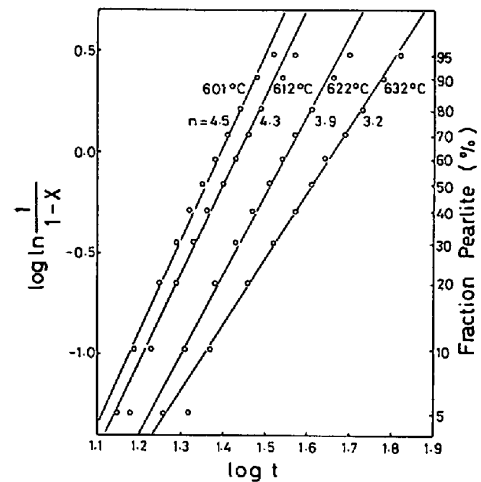


Fig. 5. $\log \ln 1/(1-X)$ as a function of $\log t$ for the pearlite transformation in SKS 5 steel³⁴⁾.

$$X(T) = 1 - \exp \left[-\int_T^{T_0} \frac{[\exp \{ -1.24 \times 10^{-3} (T - 587)^2 - 13.5 \}]^{1/4.0}}{\alpha} dT \right]^{4.0} \dots\dots\dots (8)$$

Fig. 6³⁴⁾ は種々の冷却速度で等速冷却した場合の実測値と計算値を比較したものであるが、両者にはきわめてよい一致がみられ、連続冷却中のパーライト変態の進行が以上のような方法でかなり精度よく予測できることがわ

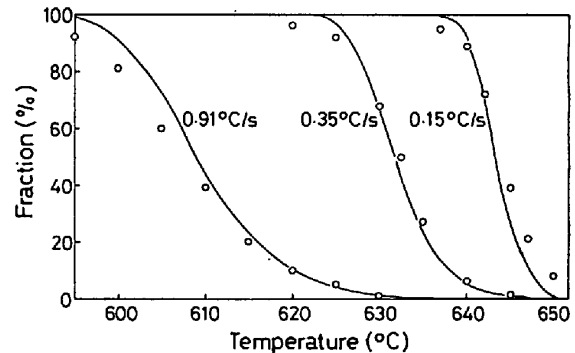


Fig. 6. Comparison of the calculated (solid lines) and observed (dots) cooling transformation behaviour of pearlite in SKS 5 steel³⁴⁾.

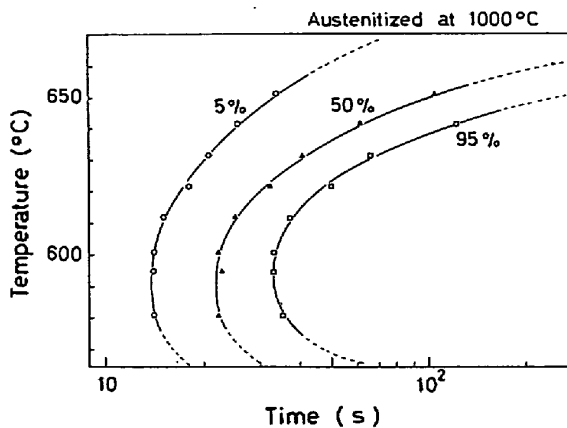


Fig. 4. The TTT diagram for SKS 5 steel³⁴⁾.

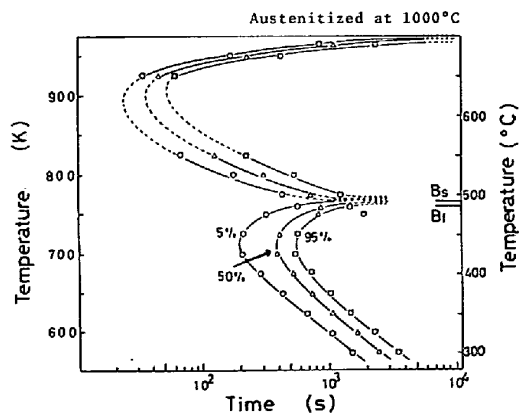


Fig. 7. The TTT diagram for SUJ 2 steel³⁵⁾.

かる。

次に連続冷却中のベイナイト変態の進行の例についてみてみよう。Fig. 7³⁵⁾は軸受鋼であるSUJ2の等温変態線図で高温側のC曲線がパーライト変態、低温側のC曲線はベイナイト変態にそれぞれ相当している。Fig. 8³⁵⁾は種々の温度での等温ベイナイト変態の進行をAvramiプロットしたものであるが、各温度とも非常によい直線についており、この鋼のベイナイト変態の進行もJohnson-Mehl typeの式で表現できることを示している。これらの直線の傾きから時間指数 n の平均は4.8と求まり、また $k(T)$ は450°C以下のベイナイト域では総合活性化エネルギー $\bar{Q}=11.7$ kcal/mol を使つて

$$k(T) = \frac{1}{[0.054 \exp(11.7 \times 10^3/RT)]^{4.8}} \dots\dots (9)$$

と表される。さらに実測により求めた γ 粒径の影響を含めると、ベイナイト変態域内で冷却速度 α で等速冷却をおこなつた場合の連続冷却中の変態率は次式で与えられると予測される。

$$X(T) = 1 - \exp \left[- \frac{1}{d^{0.65}} \left\{ \int_T^{T_1} \frac{0.054 \exp(11.7 \times 10^3/RT)}{\alpha} dT \right\}^{4.8} \right] \dots\dots (10)$$

Fig. 9³⁵⁾は400°Cから種々の冷却速度で等速冷却した場合のベイナイト変態率の変化の実測値と計算値を比較したものであるが、両者にはきわめてよい一致がみられ、連続冷却中のベイナイト変態の進行も以上のような方法でかなり精度よく予測できることがわかる。

以上パーライトおよびベイナイトの連続冷却変態が変態率に対する加算性を仮定して精度よく導けることを示したが、ここで紹介した方法はこれら以外にたとえば連続加熱中のオーステナイト化、連続加熱または冷却中での再結晶、焼きもどしの問題などにも応用できると考えられる。

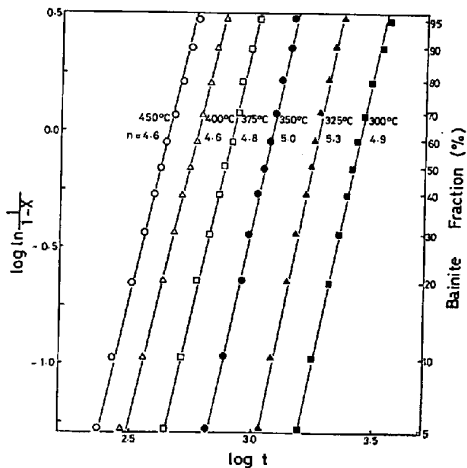


Fig. 8. $\log \ln 1/(1-X)$ as a function of $\log t$ for the bainite transformation in SUJ 2 steel³⁵⁾.

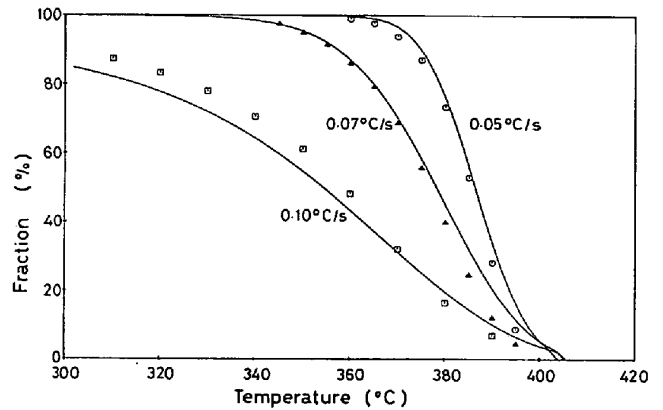


Fig. 9. Comparison of the calculated (solid lines) and observed (dots) cooling transformation behaviour of bainite in SUJ 2 steel³⁵⁾.

4. 変態率に対する加算則の成立条件とそれからのずれ

4.1 加算則の成立条件

ところで連続冷却中の変態率に対して今みたような加算則がいつも成り立っているのであろうか。ここで連続冷却中の相変態を核生成・成長の立場から考えてみる。核生成は連続冷却中の各温度でその温度に応じた核生成速度でおこり、また生成された核はその後の冷却中の各温度でその温度に応じた成長速度で成長していくと考えられる。さて簡単のため連続冷却変態を温度 T_1 と T_2 ($T_1 > T_2$) の2つの温度でのStep-Quenchという場合で考え、一般によくみられるように核生成速度 I と成長速度 G の比は低温側の T_2 で大きいとする。この場合温度 T_1 と T_2 の各温度で等温変態させ、変態率が同じ X_0 になつたときの組織はFig. 10(a)(b)に示すようになっていであろう。つまり核生成速度が成長速度に比べて遅い温度 T_1 で生成する新相は粒の数は少ないが1つ1つの粒は大きい。逆に核生成速度が成長速度に比べて速い温度 T_2 では小さな新相が数多く生成する。次にこの条件において高温側の温度 T_1 で変態率が X_0 になるまで変態させ、低温側の温度 T_2 に冷却し変態を継続させた場合を考える。この場合最初温度 T_1 で変態させたものは温度 T_2 で同じ変態率まで変態させたものよりも自由に成長できる総界面面積が小さいから、変態の進行は

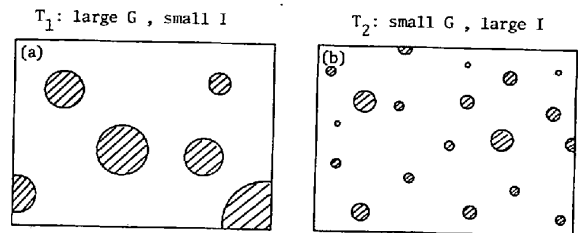


Fig. 10. Schematic microstructures (a) with a large growth rate and a small nucleation rate, and (b) with a small growth rate and a large nucleation rate.

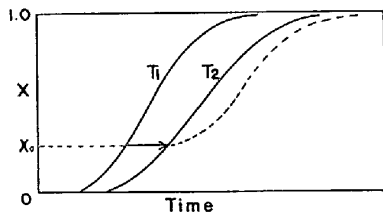


Fig. 11. Schematic transformation curves showing the delay from additivity rule.

Fig. 11 の点線のようになり、温度 T_2 で最初から変態を進行させたものよりも遅れることが予測される。つまり核生成速度と成長速度の比が温度の低下とともに増加する場合には加算性は成立せず、加算則で計算される変態率は実際のものより多い方向にずれているであろう。

連続冷却中の変態に対して変態率の加算性が厳密に成立する条件についての議論は最初 AVRAMI³⁶⁾³⁷⁾ によつてなされた。今もし核生成速度 I と成長速度 G の比 I/G が一定であるような温度域 (これを isokinetic range と呼ぶ) が存在すれば、そこではある温度での変態の進行は別の温度でのそれと時間スケールが異なるだけで全く同一の過程を通ることになることを彼は示した。つまり同一映画を速度を変えて見るような具合である。従つて isokinetic range での連続冷却変態では各温度での変態率に対して加算性が成立する。isokinetic かどうか判定する方法として AVRAMI は変態曲線が時間のスケールを変えるだけで重なるか、または成長速度と 50% 変態に要する時間の積、つまり $Gt_{0.5}$ が温度に対して一定であれば isokinetic の条件を満足しているだろうと考え、その具体例を示している³⁷⁾。しかしこれらの条件は必要条件ではあつても十分条件ではなく、やはり isokinetic かどうかは I/G の温度変化を調べる必要がある。また一般には核生成速度の温度変化の方が成長速度の温度変化よりもずっと大きく、isokinetic な変態は非常にまれであろう。

次いで CAHN³⁸⁾ は加算則の成立するより一般的な条件を考えた。それは変態の速度がその時の変態率 X と温度 T だけの関数であるとしたら、つまり変態速度がその系の状態のみに依存し、その状態に達する熱履歴に依存しないとしたなら、そのような反応は一般的に加算的であるといえる。つまりそのような変態ではある瞬間の反応速度が次のように表される³⁸⁾³⁹⁾。

$$\frac{dX}{dt} = \frac{h(T)}{g(X)} \dots\dots\dots (11)$$

ただし $h(T)$, $g(X)$ はそれぞれ温度と変態率のみの関数である。この CAHN の示した条件は上の AVRAMI の isokinetic という条件をも含み、加算則が成立するためのより一般的な十分条件を与えている。この条件を満足する具体例として CAHN は、変態は一般に不均一核生成でおこるので、変態のきわめて初期にすべての核生成場所が使いつくされる (site saturation) 可能性が多く、

この事が加算性が成り立つ場合のより現実的な条件であろうと考えた。そして核生成が grain surface, edge, corner のそれぞれでおこる場合の変態速度式から、site saturation のおこる条件として $Gt_{0.5}/d$ の値がめやすくなることを示している。そして1つの結晶粒に1ヶの核ができるときは $Gt_{0.5}/d$ が 0.5 以上に、また1つの結晶粒にいくつもの核が生成するときには $Gt_{0.5}/d$ が corner では 0.4, edge では 0.2, surface では 0.1 以上になつたときに site saturation がおこることを導き、この条件を実際の鋼にあてはめた場合、共析鋼では 660°C 以下で、過共析鋼では 720°C 以下で site saturation がおこっていると予測している⁴⁰⁾。

4.2 加算則からのずれ

さて以上のように連続冷却中の変態進行は isokinetic や site saturation が満足された場合には、等温変態 kinetics と変態率に対する加算性より求められるであろう。しかしそれらの条件から離れたところでは実際の変態率と加算則を用いて求められたものとの間には差が生じる。そこで次にこの差を実験的に支持された条件下で計算してみよう³⁴⁾。

今、等温変態において核生成速度 I および成長速度 G が時間によらず一定であり、新相が球状に成長する場合を考えると、等温変態 kinetics は次に示す Johnson-Mehl 式³²⁾で表される。

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} IG^3 t^4\right) \dots\dots\dots (12)$$

次に (5) 式で与えられる変態率の加算性を部分変態時間の合計が q になつたところである与えられた変態率に達するというように修正する。

$$\int_T^{T_0} \frac{1}{t_x(T)Q(T)} dT = q \dots\dots\dots (13)$$

連続冷却中の各温度での変態率に対して (13) 式が成立すると仮定すると、冷却速度 $Q(T)$ で冷却したときの温度 T での変態率は次式で与えられる。

$$X = 1 - \exp\left[-\frac{\pi}{3} \left[\int_T^{T_0} \frac{\{I(T')G(T')^3\}^{1/4}}{qQ(T')} dT' \right]^4\right] \dots\dots\dots (14)$$

一方冷却中の各温度における核生成と成長を考慮すると温度 T での変態率は次式で与えられる。

$$X = 1 - \exp\left[-\frac{4\pi}{3} \int_T^{T_0} \frac{I(T_a)}{Q(T_a)} \left\{ \int_T^{T_a} \frac{G(T')}{Q(T')} dT' \right\}^3 dT_a\right] \dots\dots\dots (15)$$

そこで (14) 式と (15) 式が等しくなるような q の値を求めると加算則の修正が可能となる。

具体例としてパーライト変態を考えてみる。パーライト変態の核生成速度と成長速度の比の温度変化は次式で表されることが示されている⁴¹⁾。

$$\log I/G = A(T_0 - T) + B \dots\dots\dots (16)$$

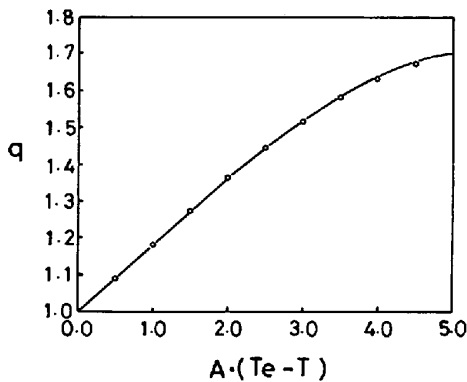


Fig. 12. The value of q as a function of $A(T_e - T)$.

ただし A, B は定数である。この関係を使つて G が温度によらず一定で、等速冷却の場合の q の値を計算してみると、 q は冷却速度、成長速度の絶対値そして B の値等に無関係で A と $(T_e - T)$ の積のみの関数として与えられ、Fig. 12 に示すようになる。さらに一般的に問題となる。 $A(T_e - T) < 2$ の領域では q は、

$$q = 1 + 0.18A(T_e - T) \dots\dots\dots (17)$$

と近似できる。つまり核生成速度と成長速度の比が温度の低下とともに増加している場合の連続冷却変態では、加算則からのずれは I/G の温度依存性 (A) が大きい程大きく、過冷度が大きくなる程大きいことがわかる。さて 1.5% Mn や 1% Cr を含む共析鋼で求められている A の値 $0.016^{(4)}$ を使つて、過冷度が 100°C のときの q の値を求めてみると 1.29 となる。過冷度が大きくなり I/G の値が大きくなるにつれ site saturation の条件に近づくことから、 q の現実的な最大値はたかだか 1.3 前後と予想される。このことからパーライト変態等における連続冷却変態を、変態率に対する加算性 ($q=1$) を仮定して求めてもそれらはかなりよい近似であることがわかる。

5. 等価冷却曲線—連続冷却変態の新しい表現方法

上に述べたように従来の CCT 図はある冷却曲線群に対して作られるが、変態の開始や終了曲線は冷却曲線ごとに異なるので、1つの CCT 図を種々の冷却の場合に適用することはできない。しかし今もし TTT 図上に連続冷却変態挙動を表すことができれば、異なる冷却曲線群に属する種々の冷却の場合の変態進行を1つのグラフ上で簡単に比較できるようになるであろう。本節では連続冷却中の変態進行を TTT 図上に図示する方法³⁰⁾を紹介しよう。

連続冷却変態を TTT 図上に表示するには、ある温度まで連続冷却した場合と同じ変態量を与えるその温度での保持時間を求めればよい。さて等温変態速度式である(4)式と、加算則を仮定して求めた連続冷却変態速度式の(6)式より次の関係が得られる。

$$t(T) = \frac{1}{k(T)^{1/n}} \int_T^{T_0} \frac{k(T')^{1/n}}{Q(T')} dT' \dots\dots\dots (18)$$

この式は変態率に対する加算性を仮定した場合、温度 T_0 から T まで冷却速度 $Q(T)$ で冷却することによつて得られる変態量は、温度 T において時間 $t(T)$ だけ等温保持することによつて得られるものと等しいことを示している。そこでこの t を等価冷却時間 (t_{eq}) と呼ぶことにする。つまり等価冷却時間とは連続冷却と等価な変態率を与える等温保持時間を意味する。冷却中の各温度における等価冷却時間を連続的にプロットして得られる曲線を等価冷却曲線と呼ぶが、これを等温変態線図上に書くことによつて、与えられた冷却に対する変態挙動を等温変態線図から知ることができ、Fig. 13 はその一例として種々の速度で等速冷却した場合の等価冷却曲線を示している。連続冷却中の各温度における変態率は等価冷却曲線と C 曲線との相対的な位置関係から求められる。

さて従来の連続冷却変態線図では実際の冷却曲線をそのまま用いて図上に書き入れ、その冷却途上での変態の開始・終了時期を曲線として示したもので、この曲線が等温変態線図の C 曲線と異なっていたのに対して、等価冷却変態線図では C 曲線を等温変態のままにして冷却曲線を変えている。従つて等価冷却曲線による方法では冷却曲線の変化に対して非常に簡単に対応することができ、いくつかのタイプの冷却曲線にそつた変態挙動を同時に一つの図の上に表したり、また連続冷却後、ある温度で等温保持する場合の変態挙動をも表現できるなど従来の CCT 図では考えられないいくつかの特徴がある。さらに等価冷却曲線はある冷却に対して一本描けば、同種の冷却に対してはそれを時間軸にそつて平行移動することにより連続冷却変態挙動が予測できる。たとえば等速冷却の場合、(18)式から冷却速度が α と α_0 の場合の等価冷却時間の関係は

$$t_{eq}(\alpha) / t_{eq}(\alpha_0) = \alpha_0 / \alpha \dots\dots\dots (19)$$

となる。このことは冷却速度が α の場合の等価冷却曲線は α_0 の場合のそれを時間軸に平行に $\log(\alpha_0/\alpha)$ だけ (TTT 図の時間軸が対数目盛であるので) 平行移動す

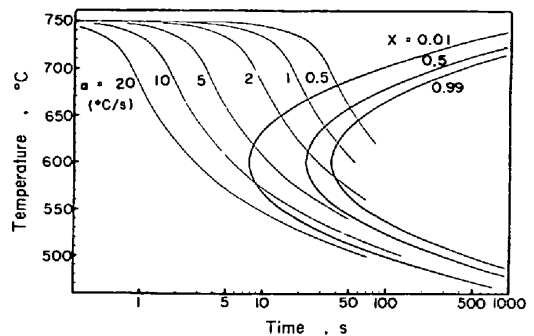


Fig. 13. Equivalent cooling curves for various constant rate of cooling³⁰⁾.

ることによつて得られることを示している. 同様にして冷却曲線が鋼材の大きさ (例えば直径) と分離して表せる場合のサイズの異なる鋼材の変態挙動や, オーステナイト結晶粒径の異なる試料の変態挙動なども元の等価冷却曲線を時間軸にそつて平行移動するだけで得られる.

以上連続冷却変態挙動を図示する一つの試みについて述べたが, 従来の CCT 図がもつばら実測により求められていたのに対して, ここで紹介した等価冷却曲線はあくまで等温変態から予測した場合の連続冷却変態挙動を表す方法であることを強調しておく.

6. 焼 入 性

焼入性とはマルテンサイト組織になりやすさのことであるが, このことはまた冷却中に拡散変態生成物がどのような割合でできるかの問題でもある. 焼入性を予測する問題では時々刻々の変態量を問題にしないので, 連続冷却変態 kinetics の最も簡単な応用の 1 つである.

6.1 C 曲線の形に依存せず成立する関係

まず TTT 図の C 曲線の形に依存せず成立する焼入性についての一般的な関係を示そう. 解析を簡単にするため共析鋼について考え, 変態生成物がパーライトとマルテンサイトのみであるとする. また等温パーライト変態の進行は (3) 式で与えられるものとする. さらに冷却曲線は次式に示すように鋼材の大きさ (直径) D が分離できる場合を与える.

$$\frac{dT}{dt} = -Q_0(T)D^{-1} \dots\dots\dots (20)$$

ただし $Q_0(T)$ は基本の大きさ (直径) の鋼材における冷却曲線である. (4) 式から求まる t_x と (20) 式を, (5) 式に代入して, 温度 T に依存しない項を積分の外に出して整理すると,

$$D = K^{1/l} \left(\ln \frac{1}{1-X} \right)^{1/nl} \cdot d^{m/nl} \dots\dots\dots (21)$$

ただし

$$K = \frac{1}{\int_{T_f}^{T_0} \frac{k(T)^{1/n}}{Q(T)} dT}$$

(21) 式は鋼材の大きさ D , パーライト変態率 X , 結晶粒径 d の間の関係を表す式であり, 定数 K は $k(T)$ と指数 n および $Q(T)$ がわかれば計算で求めることができる. すなわち合金元素や冷却剤の種類の影響は定数 K の中に含まれることになる. また未変態オーステナイトは冷却後すべてマルテンサイトになるとすると, $1-X$ はマルテンサイト率となるのでこれを Y とすると, (21) 式は

$$D = K^{1/l} \left(\ln \frac{1}{Y} \right)^{1/nl} d^{m/nl} \dots\dots\dots (22)$$

(22) 式は鋼材の大きさ D , マルテンサイト率 Y , オーステナイト結晶粒径 d の間の関係式である. 今, 鋼材の

大きさが D_1 と D_2 である場合にこれらの関係式をたて定数 K を消去すると,

$$D_1 = \left(\frac{\ln Y_1}{\ln Y_2} \right)^{1/nl} \left(\frac{d_1}{d_2} \right)^{m/nl} \cdot D_2 \dots\dots\dots (23)$$

となる. (23) 式は TTT 図の C 曲線の形にかかわらず成立する. 鋼材の大きさ D , マルテンサイト率 Y , 結晶粒径 d の間の関係を表す一般式である. この式からたとえばジョミニ試験片におけるマルテンサイトの分布曲線や理想臨界直径におよぼすオーステナイト結晶粒径の影響など焼入性に関する重要ないくつかの関係を導くことができる. 詳細は文献²⁸⁾を参照されたい.

6.2 C 曲線から焼入性を求める方法

次に TTT 図の C 曲線から焼入性を求める問題を考えてみる. 等温変態線図の C 曲線は一般に放物線に近いことから $k(T)$ を次式のように近似する.

$$k(T) = \exp \{ -a(T-b)^2 - c \} \dots\dots\dots (24)$$

この場合, a は等温変態線図の広がり程度の程度, b は nose 温度, また c は等温変態線図の時間的な位置を表す. 特別によく用いる a/n の値は Fig. 14 に示すような nose 温度で 50% 変態するのに要する時間 t_0 と nose 以外の任意の温度 T' で 50% 変態するのに要する時間 $t'_{0.5}$ を使って次のように与えられる.

$$\frac{a}{n} = \frac{1}{(T'-b)^2} \ln \frac{t'_{0.5}}{t_0} \dots\dots\dots (25)$$

この $k(T)$ と nose 温度で 50% 変態するのに要する時間 t_0 を使うと (6) 式は

$$X = 1 - \exp \left[- \left\{ \int_T^{T_0} \frac{e^{-a/n(T-b)^2}}{Q(T)} dT \right\}^n \frac{\ln 2}{t_0^n} \right] \dots\dots (26)$$

となる. この式を使つて焼入性を定量的に表す種々の値を導くことができる. ここでは結果だけを示すが, 上部臨界冷却速度 α_u , 下部臨界冷却速度 α_l , ジョミニ距離 (50% マルテンサイト) J_0 , 理想臨界直径 D_1 はそれぞれ次のように与えられる³¹⁾.

$$\alpha_u = \frac{1}{Z} (69)^{1/n}, \quad \alpha_l = \frac{1}{Z} (0.15)^{1/n} \dots\dots\dots (27)$$

$$J_0^{1.4} = 3.12 \times 10^{-5} (T_1 - T_f) (b - T_f) Z \dots\dots (28)$$

$$D_1^2 = 2.56 \times 10^{-2} f^2 (T_1 - T_f) Z \dots\dots\dots (29)$$

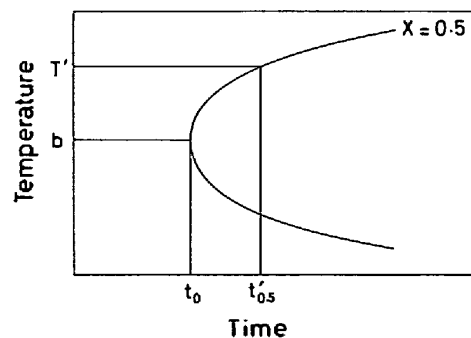


Fig. 14. Schematic TTT diagram showing the symbols used in deriving Eq. (25).

Table 2. Comparison of experimental and calculated Jominy distances for various steels³¹⁾.

Steel	a/n $\times 10^3$	b (°C)	t_0 (s)	J_0 (experi- mental) (cm)	J_0 (calcula- ted) (cm)
1 060	0.32	580	2.5	0.58	0.48
1 080	0.18	550	2.5	0.56	0.38
0.6C-3.9Ni	0.24	510	7	0.76	0.83
2 340	0.18	490	12	0.99	1.05
4 042	0.11	500	4	0.58	0.41
4 068	0.19	500	10.5	1.16	1.00
0.65C-0.1Mo	0.14	540	4	0.66	0.47

$$\text{ただし } Z = t_0 \sqrt{\frac{a}{n\pi}}$$

ここで T_i は鋼の初期温度, T_f は冷却剤の温度であり, f^2 は熱拡散率である.

Table 2 は上の式を用いた一例で, ASM Atlas⁴²⁾ に示されている種々の共析鋼のジョミニ曲線から読み取ったジョミニ距離と, TTT 図から a/n , b , t_0 を読み取り, (28) 式を用いて計算したジョミニ距離とを比較したものである. 計算値と実測値はかなり良い一致を示しており, 以上のような計算からジョミニ距離が満足すべき精度で得られることがわかる.

以上連続冷却変態 kinetics を応用して焼入性を予測する問題を少し紹介したが, 焼入性の問題はこれまで冷却中の相変態をほとんど考慮せず, 焼入後の材料の硬さを基準とした比較試験に依っていた. このような方法ではおのずとその精度に限界があるであろう. 焼入性のより正確な予測は今後とも連続冷却変態 kinetics を理解することによつてのみ可能であろう.

7. おわりに

本稿では等温変態の kinetics から連続冷却変態挙動を求めるこれまでの研究とその応用としての変態線図, 焼入性の問題などを中心にまとめてみた. 連続冷却変態の問題は鋼の熱処理において非常に重要であるにもかかわらず, その基礎的研究がようやく始まったという感じである. 今後解決すべき重要な問題として, (1) 変態の進行にともなつて母相濃度が変化していく場合 (フェライト変態による炭素濃度の変化や partitioning による合金元素濃度の変化等) の連続冷却変態 kinetics (2) 2つの相が連続して変態生成する, たとえばフェライト-パーライト, フェライト-ベイナイト反応といった場合の変態挙動, 特に第2相の核生成場所の問題 (3) 変態潜熱の問題, などがあげられる. 今後, 等温変態での核生成・成長のメカニズムや変態 kinetics に対する合金元素の影響などの研究成果をどんどん取り入れることによつて連続冷却変態の理解が深まることが期待される.

文 献

- 1) C. A. LIEDHOLM: Trans. ASM, 38 (1947), p. 180
- 2) C. L. M. COTTREL: JISI, 175 (1954), p. 273
- 3) A. ROSE and W. PETER: Stahl u. Eisen, 72 (1952), p. 1063
- 4) W. STEVEN and G. MAYER: JISI, 174 (1953), p. 33
- 5) F. WEVER and A. ROSE: Atlas zur Wärmebehandlung der Stähle, 1 (1958) [Verlag Stahleisen M. B. H., Düsseldorf]
- 6) A. ROSE and H. P. HOUGARDY: Atlas zur Wärmebehandlung der Stähle, 2 (1972) [Verlag Stahleisen M. B. H., Düsseldorf]
- 7) M. ECONOPOULOS, L. HARBRAKEN, and N. LAMBERT: Transformation Diagram of Steels Made in the Benelux Countries, (1967) [C. N. R. M., Brussels]
- 8) A. A. POPOV and L. E. POPOVA: Isothermal and Thermokinetic Diagrams of the Breakdown of Supercooled Austenite, Metalurgia, Moscow, (1965)
- 9) M. ATKINS: Atlas of Continuous Cooling Transformation Diagram for Engineering Steels, (1977) [British Steel Corporation]
- 10) R. C. SHARMA and G. R. PURDY: Met. Trans., 4 (1973), p. 2303
- 11) D. E. COATES: Met. Trans., 4 (1973), p. 2313
- 12) E. SCHEIL: Arch. Eisenhüttenw., 12 (1935), p. 565
- 13) S. STEINBURG: Metallurg, 13 (1938), p. 7
- 14) R. A. GRANGE and J. M. KIEFER: Trans. ASM, 29 (1941), p. 85
- 15) G. K. MANNING and C. H. LORIG: Trans. Met. Soc. AIME, 167 (1946), p. 442
- 16) P. T. MOORE: JISI, 177 (1954), p. 305
- 17) H. KRAINER: Arch. Eisenhüttenw., 9 (1936), p. 619
- 18) 清水信善, 田村今男: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2375
- 19) 梅本 実, 小松原望, 田村今男: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 400
- 20) L. D. JAFFE: Trans. Met. Soc. AIME, 176 (1948), p. 363
- 21) H. LANGE and K. MATHIEU: Mitt K-W-I. Eisenforschung, Düsseldorf, 20 (1938), p. 125
- 22) R. F. HEHEMANN and A. R. TROIANO: Trans. Met. Soc. AIME, 200 (1954), p. 1272
- 23) 清水信善, 田村今男: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1349
- 24) W. I. PUMPHREY and F. W. JONES: JISI, 159 (1948), p. 137
- 25) J. S. KIRKALDY: Met. Trans., 4 (1973), p. 2327
- 26) K. C. RUSSELL: Acta Met., 16 (1968), p. 761
- 27) K. C. RUSSELL: Acta Met., 17 (1969), p. 1123
- 28) M. UMEMOTO, N. KOMATSUBARA, and I. TAMURA: J. Heat Treating, 1 (1980) 3, p. 57
- 29) 梅本 実, 田村今男: 熱処理, 20 (1980), p. 317
- 30) M. UMEMOTO, N. KOMATSUBARA, and I. TAMURA: Proc. of Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformation, Pittsburgh, (1981)
- 31) 梅本 実, 西岡伸夫, 田村今男: 鉄と鋼, 68

- (1982) 2, p. 292
- 32) W. A. JOHNSON and R. F. MEHL: Trans. Met. Soc. AIME, 135 (1939), p. 416
 - 33) J. W. CAHN: Acta Met., 4 (1956), p. 449
 - 34) M. UMEMOTO, K. HORIUCHI, and I. TAMURA : 未発表
 - 35) 梅本 実, 堀内一也, 田村今男: 鉄と鋼, 68 (1982) 3, p. 461
 - 36) M. AVRAMI: J. Chem. Phys., 7 (1939), p. 1103
 - 37) M. AVRAMI: J. Chem. Phys., 8 (1940), p. 212
 - 38) J. W. CAHN: Acta Met., 4 (1956), p. 572
 - 39) J. W. CHRISTIAN: The theory of Transformations in Metals and Alloys., (1965), p. 471 [Pergamon Press]
 - 40) J. W. CAHN: Trans. Met. Soc. AIME, 209 (1957), p. 140
 - 41) 高橋稔彦: 京都大学博士論文, (1981), p. 35
 - 42) ASM: Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagram, (1977) [ASM]

統 計

先進工業国における Mn, Ni, Cu および Co の輸入依存度

マンガン団塊は Mn, Ni, Cu および Co の主要な資源と考えられているが, 現在, 先進主要工業国におけるこれらの金属資源の海外依存度は右表のとおりである。すなわち, アメリカ, イギリス, 西ドイツ, フランス, カナダなどの欧米の先進工業国はいずれも Mn の輸入依存度が 100%, 日本も同じオーダーで約 90% である。欧米の場合は, Ni, Cu, Co の輸入依存度より Mn のそれの方が高い。

Mn, Ni, Cu, Co に対する各先進工業国の輸入依存度の概数

国	金 属			
	Mn	Ni	Cu	Co
ア メ リ カ	100%	90%	30%	100%
イ ギ リ ス	100%	100%	100%	100%
西 ド イ ツ	100%	100%	100%	100%
フ ラ ン ス	100%	0%	100%	不 明
カ ナ ダ	100%	0%	0%	不 明
日 本	90%	100%	95%	100%

(社団法人 深海底鉱物資源開発協会: マンガン団塊の製錬技術調査研究報告書, 昭和56年3月, p. 110)