

ベイナイトの等温変態挙動とその連続冷却変態への適用

論文

梅本 実*・堀内 一也*²・田村 今男*³

Transformation Kinetics of Bainite during Isothermal Holding and Continuous Cooling

Minoru UMEMOTO, Kazunari HORIUCHI, and Imao TAMURA

Synopsis:

To obtain a general cooling transformation kinetics of steels from its isothermal transformation kinetic data, a bainite transformation has been investigated in present study. The main results obtained are as follows:

(1) The isothermal transformation behaviour of bainite for the steel used in present investigation (JIS, SUJ 2) can be expressed by the Johnson-Mehl type equation.

(2) The bainite transformation is retarded with an increase in the austenite grain size. The nucleation site of bainite is mainly on austenite grain surface but some homogeneous nucleations in the matrix are also found.

(3) The equation expressing the transformation behaviour of bainite during continuous cooling has been derived from the experimentally obtained isothermal transformation kinetics. It is examined that this equation well expresses the actual continuous cooling transformation behaviour.

(4) The above result showing that additivity rule for transformed fraction is hold for bainite transformation during continuous cooling and cooling transformation behaviour can well be predicted using the isothermal transformation kinetics.

1. 緒 言

鋼における連続冷却中の変態 kinetics を明らかにすることは、例えば制御圧延や熱延鋼板等の大量生産鋼の組織と性質をコントロールする場合や、焼入時の硬化挙動の予測において非常に大切な問題であり、特に現在大いに望まれている生産工程のコンピュータコントロールを目指す上において直面すべき重要な課題である。しかしながら、連続冷却中での変態は温度が刻々と変化していくため、直接、変態の kinetics を求めることは非常に困難であり、これまでほとんど研究がなされていない。

近年、等温変態について熱力学や核生成・成長理論をもとにしたいくつかの論文が発表されている^{1)~6)}。そこで、これらの等温変態に関する理論を利用することにより連続冷却中の相変態を予測することが考えられる。そのような観点から、著者らはこれまでパーライト変態に注目し連続冷却中での相変態についての研究をおこなない、等温変態の kinetics を基にして連続冷却中の相変態をある程度精度よく表現できることを明らかにし、さらにその1つの応用例として焼入性の問題を取り扱う方法

を検討してきた⁷⁾⁸⁾。しかしながら、これまでの研究は主にパーライト変態を中心としたものであり、他の変態生成物の場合においても同様な考え方が成り立つかどうかはいまだ不明である。本研究は、鋼の代表的相変態のうち、変態進行に伴って母相濃度があまり変化せず変態進行の理論的取り扱いが比較的簡単と考えられるベイナイト変態について、その等温変態の kinetics を明らかにし、冷却中におけるベイナイト変態率の加算性を調べ、連続冷却中でのベイナイト変態挙動をその等温変態 kinetics より予測することを目的としている。

2. 実験方法

供試材は高炭素クロム軸受鋼 (SUJ 2) で、その化学組成を Table 1 に示す。本研究にこの鋼を使用したのは、この鋼のベイナイト変態がパーライト変態と分離しており、また Ms 点が低く、ベイナイト反応温度域が十

Table 1. Chemical composition of specimen.

(wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
SUJ 2	0.99	0.24	0.29	0.019	0.01	0.04	1.39	0.02	0.05

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 4 月 3 日受付 (Received Apr. 3, 1981)

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

*² 京都大学大学院 (Graduate School, Kyoto University)*³ 京都大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyoto University)

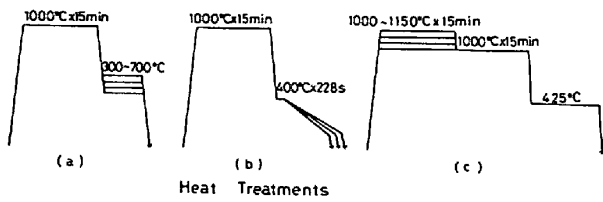


Fig. 1. Heat treatments. (a) to study the isothermal transformation, (b) to study the continuous cooling transformation, (c) to study the effect of austenite grain size on bainite transformation.

分広く、本研究の目的に好都合であるからである。

等温変態中及び連続冷却中のベイナイト変態率は、Formastor-F で熱膨張測定を行つてもとめたが、試料は 10 mm 厚の鋼板を 1200°C で 20 h 真空中で均質化し、 ϕ 3 mm x 10 mm の丸棒試験片に切削加工したものを使用した。等温ベイナイト変態の kinetics の研究にあつては、Fig. 1(a) に示すように試料を 1000°C で 15 min 間 γ 化後[†]、直ちに N₂ ガスにより Bf 点以下の所定の種々な温度に急冷し等温変態させた。また、連続冷却中のベイナイト変態の研究にあつては、Fig. 1(b) に示すように、 γ 化後ベイナイト変態の nose 温度より少し下の温度である 400°C まで急冷し、その温度から種々な速度で等速冷却させ、冷却中のベイナイト変態の進行を測定した。さらに、等温ベイナイト変態に及ぼすオーステナイト結晶粒径の影響についての研究にあつては、Fig. 1(c) に示すように 1000°C から 1150°C の間の種々な温度で 15 min 間 γ 化後、1000°C で 15 min 保持して最終熱処理条件をそろえ、その後直ちに 425°C まで急冷し、その温度で変態を進行させた。オーステナイトの結晶粒径は、1000°C から 1150°C の間の種々な温度で γ 化後、直ちに水焼入れた試料を研磨・腐食し (腐食液は Table 2 に示す) 線分比法 (Linear Intercept Method) により測定し算出した。

等温変態により生成したベイナイトの光学顕微鏡組織観察にあつては、1200°C で 20 h の均質化後、2 mm x 8 mm x 20 mm の板状試験片に切削加工し、1000°C で 15 min 間 γ 化後一定温度に保つた塩浴に焼入れ、種々な時間保持後、水焼入れをおこなつた。その後、試料表面を湿式研磨し、Table 2 に示す腐食液 (2% ナイタル) で腐食し観察に供した。

3. 実験結果

3.1 等温ベイナイト変態の kinetics

3.1.1 変態の時間依存性

[†] これらの γ 化した試料においては、光学顕微鏡で炭・窒化物は観察されなかった。もし炭・窒化物が存在しているとしても、きわめて微量であり、変態の kinetics への影響はほとんどないと思われる。

Table 2. Etching solutions.

Etchant to reveal prior austenite grain boundary	Picric Acid (saturated solution) 20cc + Lauryl Benzen Sulfonic Acid (saturated solution) 5cc + FeCl ₃ (10% solution) 1.8cc + HCl 0.1cc
2% Nital	HNO ₃ 2cc + C ₂ H ₅ OH 98 cc

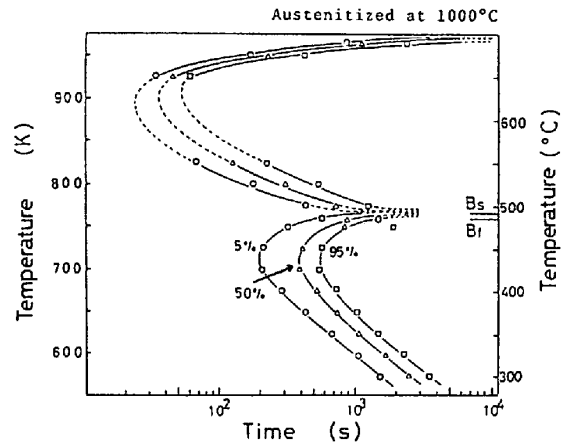


Fig. 2. TTT diagram of SUJ 2 showing the time at which bainite fraction are 5, 50, 95%.

本研究で使用した SUJ 2 の等温変態線図を Fig. 2 に示す。1000°C で 15 min γ 化した試料を N₂ ガスにより 700~300°C の間の種々な温度に急冷し (約 100°C/s)、各温度で変態が完了するまで変態の進行過程を熱膨張により測定し、これらのデータから各温度での変態率が、5, 50, 95% になる時間を選んでプロットしてある。このグラフより 620°C 付近と 440°C 付近に nose をもつ 2 つの分離した C 曲線が存在することがわかる。

Photo. 1(a), (b) はそれぞれ高温側及び低温側の C 曲線における代表的な光学顕微鏡組織写真である。Photo. 1(a) は 550°C で変態させたものであり、nodular のパーライトがオーステナイト粒界に優先的に折出している。Photo. 1(b) は 325°C で変態させたものであるが、針状のベイナイトが生成している。これらの光学顕微鏡観察から、高温側の C 曲線はパーライト変態のものであり、低温側の C 曲線はベイナイト変態のものであることが確認される。

Fig. 3 は各保持温度におけるベイナイトの変態率の時間変化を示している。図中の曲線にそれぞれ保持温度を示したが、450°C 以下では保持温度が低下すると変態は急速に遅くなつていくことがわかる (ベイナイト変態にもマルテンサイト変態と同様に Bs 点と Bf 点が存在するといわれており、Bs 点と Bf 点の間では等温保持によつて得られる最終のベイナイト率は保持温度の低下とともに増加し Bf 点ではじめて 100% となる。本研究では Bf 点 (約 480°C) 以下の変態に限定して研究をおこなつた。)

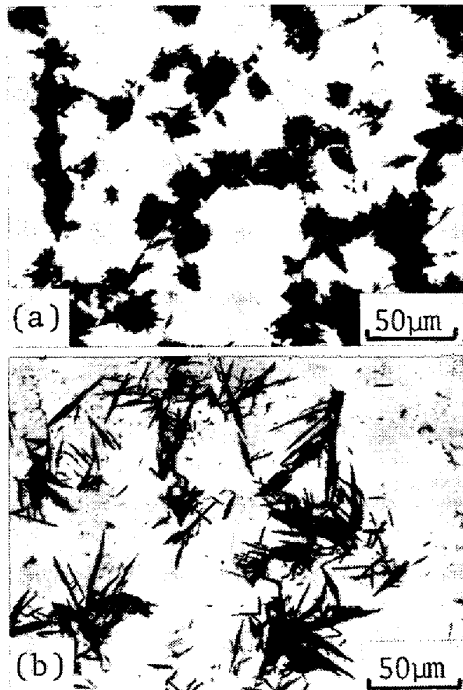


Photo. 1. Optical micrographs of specimens transformed (a) at 550°C for 2 min, (b) at 325°C for 30 min.

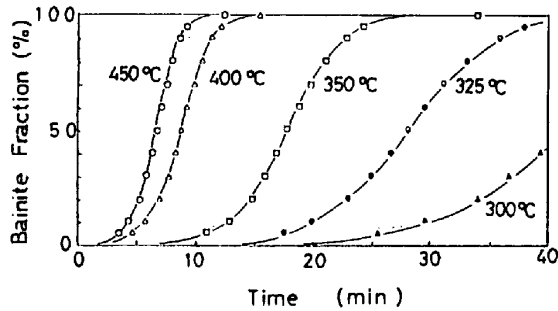


Fig. 3. Isothermal reaction curves for specimens transformed at different temperature.

等温ベイナイト変態が時間の経過に伴いどのように進行していくかについてはこれまで RADCLIFFE ら⁹⁾ によって報告されている他はほとんど研究されておらず、変態進行を表す速度式についてはほとんどわかっていないのが現状である。ところで、RADCLIFFE らは、ベイナイト変態の進行は Austen-Rickett type の式では表されず、パーライト変態などで用いられる Johnson-Mehl type の式で表されると報告している。一般に、Johnson-Mehl type の速度式は次式のように表されるが、本研究におけるベイナイト変態をこの式で整理してみる。

$$X = 1 - \exp[-k(T) \cdot t^n] \dots\dots\dots (1)$$

ここで X は変態率、 t は保持時間、 $k(T)$ は温度のみに依存する定数である。Fig. 4 は本研究で得られたデータ (Fig. 3) を $\log \ln 1/(1-X)$ と $\log t$ にプロットした

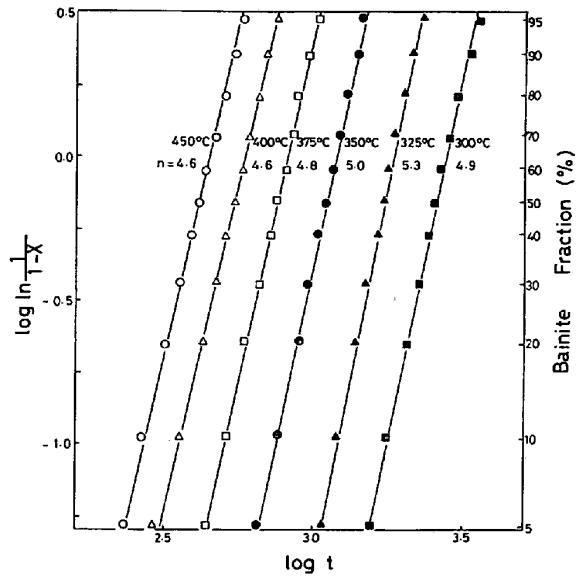


Fig. 4. $\log \ln 1/(1-X)$ as a function of $\log t$. Slope indicates the time dependence of the isothermal reaction.

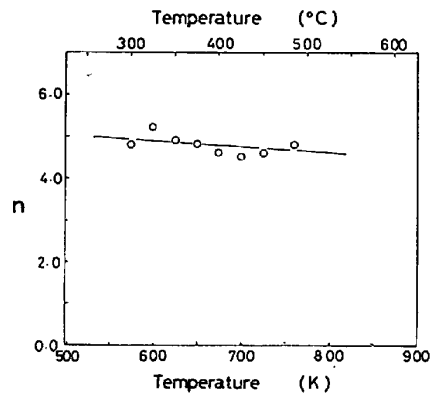


Fig. 5. The value of n as a function of transformation temperature.

ものである。このグラフから本研究で測定されたベイナイト変態率の時間変化は、すべての保持温度において全変態率にわたって一本の直線に非常によくのつていることがわかる。このことは本研究で使用したSUJ2鋼におけるベイナイト変態の進行が(1)式の形で精度よく表現されることを示している。Fig. 5はFig. 4の直線の傾きから求められる時間指数 n の値を変態温度に対してプロットしたものである。このグラフから、変態温度が下がると指数 n の値は多少増加する傾向はみられるが、450~300°Cの間のベイナイト変態では4.6~5.3の間ではほぼ一定であることがわかる。ところで、RADCLIFFE ら⁹⁾は種々のFe-C合金におけるベイナイト変態において、変態の進行をJohnson-Mehl typeの式で整理し、 n の値を求めている。それによると、350°C以上では1.8~2.6の値であり、300°C以下では3.0~4.0の値であった。

これと本研究での結果を比較すると, SUJ 2 の方が Fe-C 合金の場合よりも n の値は大きいとその温度依存性は小さいことがわかる.

3.1.2 変態の温度依存性

等温ベイナイト変態の変態速度に対する変態温度依存性に関してはこれまでいくつかの研究^{9)~11)}があり, ベイナイト変態の C 曲線の nose よりある程度低い温度領域では一般に次式で示されるような総合活性化エネルギー (\bar{Q}) が存在するといわれている.

$$\bar{Q} = R \frac{\partial \ln t}{\partial (1/T)} \dots\dots\dots (2)$$

ここで, t はある一定の変態率に達するまでの時間であり, T は保持温度, R はガス定数である.

Fig. 6 は, 本研究で得られた変態率と時間のデータを変態率が 5, 50, 95% の場合についてプロットしたものであるが, それぞれの変態率においてほぼ一本の直線にのっていることがわかる. そして, この直線の傾きで与えられる総合活性化エネルギーは前記の 3 つの変態率についてはほぼ等しく 11.6~11.9 kcal/mol である.

ところで, これまでの Fe-C 合金を中心にしたベイナイト変態の研究において, およそ 350°C を境としてそれより上の温度では上部ベイナイトがそれより下の温度では下部ベイナイトが生成するといわれている. そして, 上部ベイナイトの総合活性化エネルギーは下部ベイナイトのその約 2 倍になると報告されている. しかしながら, 本研究において使用した SUJ 2 においては, そのような温度による総合活性化エネルギーの変化は認められず, 本研究で得られた値 11.7 kcal/mol は RADCLIFFE

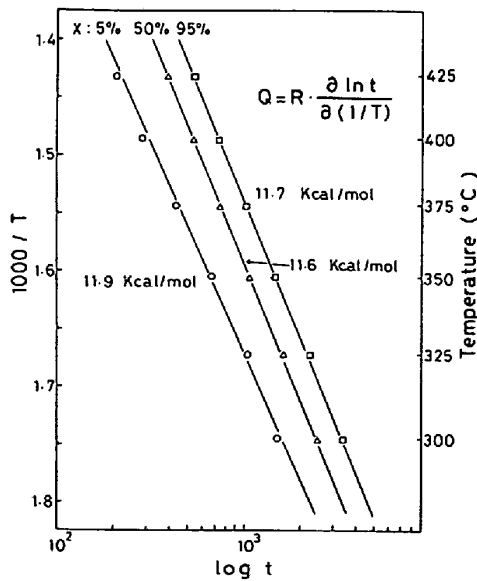


Fig. 6. Temperature dependence of the overall reaction at $X=0.05, 0.5$ and 0.95 .

ら⁹⁾ によつて求められた SUJ 2 と同じ 0.99 wt% C を含んだ Fe-C 合金の下部ベイナイトにおける総合活性化エネルギー (11.4 kcal/mol) とよく一致している. このことから SUJ 2 においては下部ベイナイトの生成する温度範囲がかなり高温まで広がっていることが考えられる. とところで, このようにして求めた総合活性化エネルギーは核生成と成長の組み合わせたものであり単一の物理的過程にそのまま置き換えることには問題があるが, 本研究で得られた 11.7 kcal/mol という値はオーステナイト中の炭素の拡散の活性化エネルギー (約 30 kcal/mol) よりもむしろフェライト中のそれ (約 20 kcal/mol) に近い.

次に, この総合活性化エネルギーが存在する温度領域において変態の温度依存性を示す項, すなわち $k(T)$ の一般式を導出してみる. (2)式を変形すると任意の温度 T で, ある変態率 X_0 に達するまでの時間 t_0 は次式のように表される.

$$\frac{1}{t_0} = A^{-1} \exp\left(-\frac{\bar{Q}}{RT}\right) \dots\dots\dots (3)$$

この(3)式を(1)式に代入すると, $k(T)$ は次式のように表せる.

$$k(T) = \frac{1}{[A \exp(\bar{Q}/RT)]^n} \ln \frac{1}{1-X_0} \dots\dots\dots (4)$$

この $k(T)$ を(1)式に代入すると

$$X = 1 - \exp\left[-\frac{1}{[A \exp(\bar{Q}/RT)]^n} \ln \frac{1}{1-X_0} \cdot t^n\right] \dots\dots\dots (5)$$

となり, この式は等温ベイナイト変態において任意の保持温度, 任意の保持時間におけるベイナイト変態率を与える式である. 本研究で使用した SUJ 2 では, \bar{Q} は 11.7 kcal/mol, n の平均は 4.8, 定数 A の値は $X_0=0.5$ のところから 0.086 と求められた. Fig. 7 は以上の値をもとに(5)式を使つて等温変態曲線を計算したもの (図中の実線) である. すなわち \bar{Q} , n , A の 3 つの値を決定するだけで(5)式を使つてあらゆるベイナイト変態の進行 (図中○印は実測値) をかなり精度よく表現できるこ

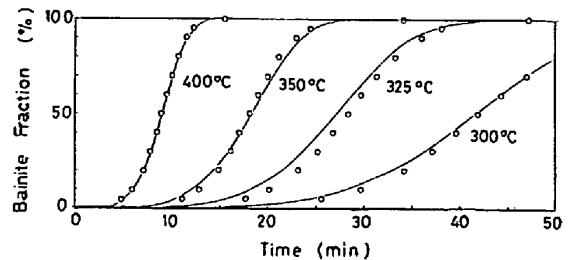


Fig. 7. Calculated isothermal reaction curves at different temperatures.

とがわかる。

3.1.3 ベイナイト変態のオーステナイト結晶粒径依存性

ベイナイト変態に対する γ 粒径の影響についてはこれまでいくつかの研究^{12)~15)}がなされている。その多くは γ 化温度を変えることにより γ 粒径を変化させているが、その場合 γ 粒径の効果と γ 化温度そのものの影響(偏析や焼入応力など)が同時におこり γ 粒径の効果だけを調べるときは γ 化温度の効果を分離して実験をおこなう必要がある。GRAHAM と AXON¹⁶⁾は Fe-0.97% C 合金を使った実験から下部ベイナイトでは γ 粒径が大きくなると5%変態するのに要する時間が短くなると報告し、その理由として大きい γ 粒径の場合、変態シアへの粒界の抵抗が小さいからだとしている。これに対して BARFORD と OWEN¹⁷⁾は、(1~1.4)%C-(1~1.5)%Mn 鋼を使って 1000~1250°C (5 min) の γ 化で γ 粒径を変え、その後、1000°C で 5 min 保持し γ 化条件をそろえた実験をおこなった。その結果 25% 以下の一定量のベイナイトを生ずるに要する時間は、上部、下部ベイナイト共 γ 粒径が大きくなるにつれ直線的に増加することを見出した。この理由として、彼らは、ベイナイトの核生成場所が γ 粒界の面上であると、核生成速度が変態速度を律速しているとすれば、ある変態量に達するに要する時間が γ 粒径に比例することが理解できるとしている。事実、部分変態させたベイナイトの光学顕微鏡写真によるとベイナイトは γ 粒界に集中的に生成しているのが観察される。

このようにベイナイト変態に対する γ 粒径の影響についての研究は変態の初期に限っておこなわれており、しかもまったく相反する結果が報告されている。本研究ではベイナイトの全変態域にわたる変態進行に対しての γ 粒径の効果を明らかにする目的で γ 化温度と γ 粒径を分離し、 γ 粒径を大きく変化させベイナイト変態の全変態域にわたる粒径の影響について調べた。

Fig. 8 は SUJ2 を種々な温度で γ 化した時の γ 粒径の変化を示している。 γ 化温度を 1000°C から 1150°C まで変化させると粒径は 80 μ から 600 μ へと7倍以上にも変化している。Fig. 9 は4つの異なつた温度で γ 化して γ 粒径を変え、その後 1000°C 15 min 保持して γ 化条件をそろえ、ベイナイト変態の nose 付近の 425°C で等温変態させたときの変態曲線である。このグラフからベイナイト変態もパーライト変態と同様に γ 粒径が大きくなるにつれ変態曲線が長時間側へ移動しているのがわかる。このように γ 粒径が大きくなるとベイナイト変態の進行が遅くなるということは BARFORD と OWEN¹⁷⁾の

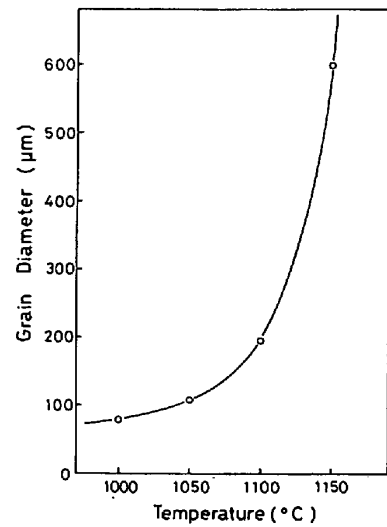


Fig. 8. Effect of the austenitizing temperature on the austenite grain size.

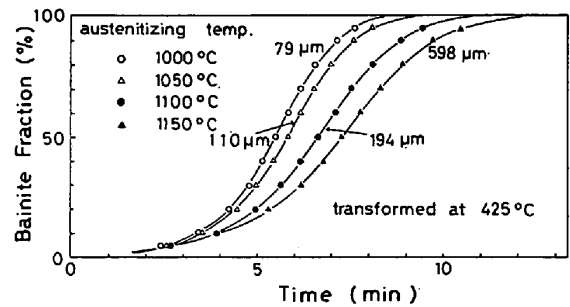


Fig. 9. Isothermal reaction curves for specimens austenitized at different temperature.

報告と一致している。そこで次にこの γ 粒径の影響を変態速度式の中に定量的に表現することを試みた。著者らは、すでにパーライト反応に対して γ 粒径(d)の効果を含んだ変態速度式として次式を提案した⁹⁾。

$$X = 1 - \exp \left[-k(T) \frac{t^n}{d^m} \right] \dots\dots\dots (6)$$

ここで指数 m は核生成場所に依存する。すなわち、粒界の表面から核生成する場合のように、単位体積当たりの核生成場所の数が粒径に逆比例するときには m は 1 となり、また、核生成場所が粒の edge のような場合には粒径の自乗に逆比例し、 m は 2 となる。そして、核生成場所が粒の corner のような場合には粒径の 3 乗に逆比例し、 m は 3 となる。また、もし核生成場所が結晶粒界とまったく関係なくマトリックスに均一に分布している場合、つまり均質核生成の場合には m は 0 である。

Fig. 10 は、Fig. 9 を Avrami Plot したものであるが、プロットは各 γ 粒径ともほぼ直線に等しくまたこの直線の傾きから n の値が決定できる。Fig. 10 より指数 n の値は γ 粒径が大きくなると多少小さくなる傾向はあるがほぼ 4.2 前後であり γ 粒径が変化しても変態の時間

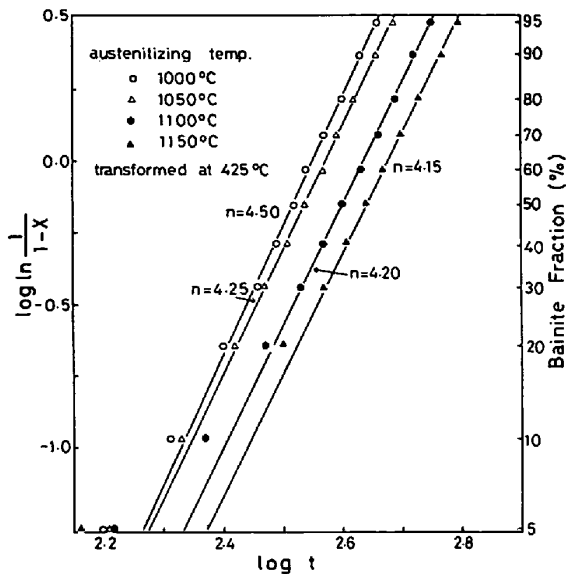


Fig. 10. $\log \ln \frac{1}{1-X}$ as a function of $\log t$. Slope indicates the time dependence of the isothermal reaction.

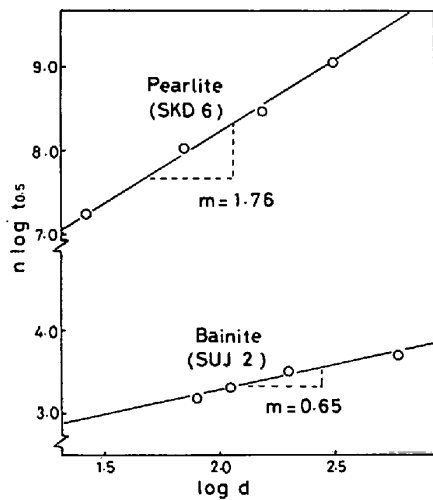


Fig. 11. $n \log t$ as a function of $\log d$. Slope indicates the value of m .

指数にはそれほど影響がないことがわかる。ところで (6) 式を変形すると

$$n \cdot \log t = m \log d + \log \ln \frac{1}{1-X} - \log k(T) \dots (7)$$

となり、 n が d に対して変化しなければ $n \log t$ を $\log d$ に対してプロットするとその直線の傾きから m の値が決定できる。Fig. 11 は本研究での結果を 50% ベイナイト変態するに要する時間 $t_{0.5}$ を使つてプロットしたものであるが、直線の傾きから m の値が 0.65 と求められた。 m の値がこのように 1 以下になることは、先ほどの議論でも明らかなようにベイナイトの核生成が γ 粒界面上だけでなく、同時に γ 粒の内部でも均一におこっていると理解できる。

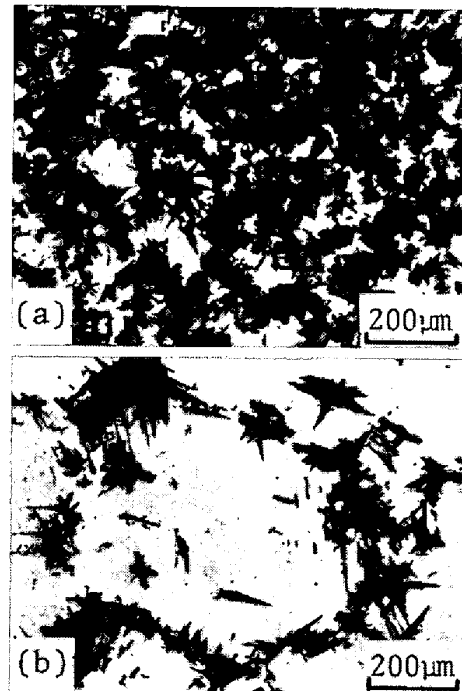


Photo. 2. Optical micrographs of specimens transformed at 425°C with different austenite grain size, (a) $d = 79 \mu$, (b) $d = 598 \mu$.

Photo. 2 に γ 粒径の異なる 2 つの試料を同じ温度 (450°C) で同じ時間保持して変態させたベイナイトの代表的光学顕微鏡写真を示す。 γ 粒径が小さい時の方が変態が早く進行すること、そしてベイナイトは粒径が大きい場合も小さい場合も粒界から優先的に生成しているが、それと同時に粒内にも生成しており、 m が 1 以下の値であることが妥当であることがわかる。

ところで、BARFORD と OWEN¹⁷⁾ の結果では、ある一定の変態量に達するまでの時間が γ 粒径に比例しているが、もし彼らの試料のベイナイト変態の時間指数 n が粒径に依存しないと仮定し、本研究での方法で整理してみると $m = 1$ という結果になる。そして、彼らが示している光学顕微鏡写真から判断すると、彼らの試料でのベイナイト生成の粒界依存性が本研究での SUJ 2 のそれに比べてかなり大きいことから m の値が SUJ 2 よりも大きいことが考えられる。このようにベイナイト生成の γ 粒界依存性は鋼種により多少差があると思われる。

ところで、GRAHAM と AXON は γ 化時間が長くなりその結果 γ 粒径が大きくなると下部ベイナイト変態が速まると報告しているが、ベイナイト変態と γ 粒径との関係を示す組織写真や γ 粒径の大きさのデータを欠いているので、はたして γ 化時間を長くすると下部ベイナイト変態が速まったことが γ 粒径そのものによるのかどうか不明である。さて Fig. 11 には以前に SKD 6 を用いてパーライト変態に対して指数 m の値を求めたものも同時

に示したが、ベイナイト変態の指数 m の値 (0.65) はパーライト変態のそれ (1.76) の約 1/3 であることがわかる。このことは、例えば γ 粒径が 10 倍になると SKD 6 のパーライト変態では同じ変態率に達するのに要する時間は 2.8 倍かかるが、SUJ 2 のベイナイト変態ではただかたか 1.4 倍程度であることを示しており、ベイナイト変態に対する γ 粒径の影響はパーライト変態に対するほど顕著でないことがわかる。

3.2 ベイナイト変態の kinetics における変態率の

加算性

等温ベイナイト変態で判明した kinetics を連続冷却変態の進行へ拡張する目的で、変態の kinetics における変態率の加算性について検討した。

加算則は、本来、等温変態における潜伏期から連続冷却をおこなった場合の変態開始温度を予測する方法の 1 つとして SCHEIL¹⁸⁾ によつて提案されたものである。SCHEIL によれば、冷却曲線を階段状の等温保持で近似し、各温度での保持時間 Δt をその温度での潜伏期 τ で割つた値、つまり部分変態時間 (fractional nucleation time) の合計が 1 になつたところで変態が開始するとしたもので、次式で表される。

$$\sum_{i=1}^{i=n} \frac{\Delta t}{\tau_i} = 1 \dots\dots\dots (8)$$

また、分割を十分に細かくすれば、この式は積分に書き換えられて次式のようになる。

$$\int_{t=0}^{t=t} \frac{dt}{\tau(T)} \dots\dots\dots (9)$$

ところで、前述のように、この加算則はもともとは変態開始時間に対して用いられたものであつたが、ここではこの加算則の考えを変態が開始した後のベイナイト変態率に対して拡張し、連続冷却の場合において変態率の加算則が成立するかどうかを検討してみる。

まず、連続冷却変態に変態率の加算則が成立すると仮定して、連続冷却中における変態 kinetics を表す式を導き、それを実測値と比較することにより、連続冷却中におけるベイナイト変態の加算性を判断することにする。さて、(9)式の $\tau(T)$ を潜伏期とする代わりに温度 T で等温変態したときの変態率が X になるまでに要する時間 $\tau_x(T)$ に置き換え、温度に対する積分の形に書き換えると次式が得られる。

$$\int_{T=T_1}^{T=T_2} \frac{1}{\tau_x(T)} \frac{dT}{dT} = 1 \dots\dots\dots (10)$$

ところで $\tau_x(T)$ は(6)式より次のように与えられる。

$$\tau_x(T) = \left[\frac{d^m}{k(T)} \ln \frac{1}{1-X} \right]^{1/n} \dots\dots\dots (11)$$

次に冷却速度を $dT/dt = -Q(T)$ とし、(11) 式と共に(10)式に代入し、温度 T に依存しない項を積分の外に出すと

$$\frac{1}{\left(d^m \ln \frac{1}{1-X} \right)^{1/n}} \int_{T=T_2}^{T=T_1} \frac{k(T)^{1/n}}{Q(T)} dT = 1 \dots\dots\dots (12)$$

両辺を n 乗して X に関して整理すると次式を得る。

$$X(T) = 1 - \exp \left[- \frac{1}{d^m} \left\{ \int_{T=T_2}^{T=T_1} \frac{k(T)^{1/n}}{Q(T)} dT \right\}^n \right] \dots\dots\dots (13)$$

この(13)式は温度 T_1 から T_2 に冷却速度 $Q(T)$ で連続冷却した場合の各温度 T における変態率を与える一般式である。次に簡単のために等速冷却の場合つまり $Q(T) = \alpha$ とすると(13)式は

$$X = 1 - \exp \left[- \frac{1}{\alpha^n d^m} \left\{ \int_{T=T_2}^{T=T_1} k(T)^{1/n} dT \right\}^n \right] \dots\dots\dots (14)$$

となり、この(14)式と(4)式の $k(T)$ を使つて等速冷却をおこなつた場合のベイナイトの変態率を計算することができる。

さて、連続冷却中のベイナイト変態挙動の実測にあつては、試料を 1000°C で 15 min 間 γ 化した後 Bf 点以下でベイナイト変態の総合活性化エネルギー \bar{Q} が一定になる温度域の約 400°C まで N_2 ガスで急冷し、この温度から種々の冷却速度で等速冷却をおこなつた(装置の都合上、400°C に急冷後直ちには等速冷却できなかつたので、400°C で約 200 s 保持後等速冷却をおこなつた。この 400°C の等温保持により生成したベイナイト率約 2% は計算に加えてある)。Fig. 12 は、0.05°C/s, 0.07°C/s, 0.10°C/s の 3 種類の冷却速度で等速冷却した場合の変態挙動を示している。图中、実線は等温変態 kinetics と加算則をもとに(14)式から計算した変態曲線であり、プロットは各冷却速度で測定をおこなつた場合の変態曲線から 5 及び 10°C ごとに読み取つた結果である。計算値と実測値を比較すると冷却速度が速くなると変態の進行は計算値の方が多少遅れるという傾向があるが両者はかなりよい一致を示している。Photo. 3 は連続冷却中における変態率を光学顕微鏡により観察したもので、(a), (b) はそれぞれ冷却速度 0.10°C/s で冷却し 350°C 及び 300°C において急冷した場合である。これらの写真から熱膨張により測定したそれぞれの温度での変態率 62%, 90% が妥当なものであることが確認できる。以上のことから連続冷却中のベイナイト変態に対しては変態率の加算性がほぼ成り立つており、このことは等温変態 kinetics を基にして連続冷却中の変態の進行を精度よく予測できることを示している。

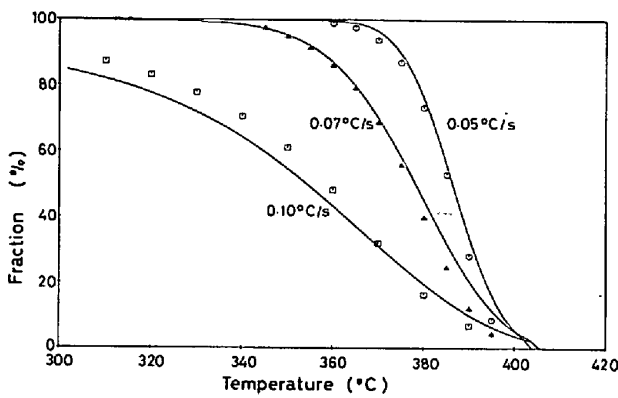


Fig. 12. Comparison of the calculated and observed transformation behaviour of bainite during continuous cooling. —calculated, ○ △ □ experimental.

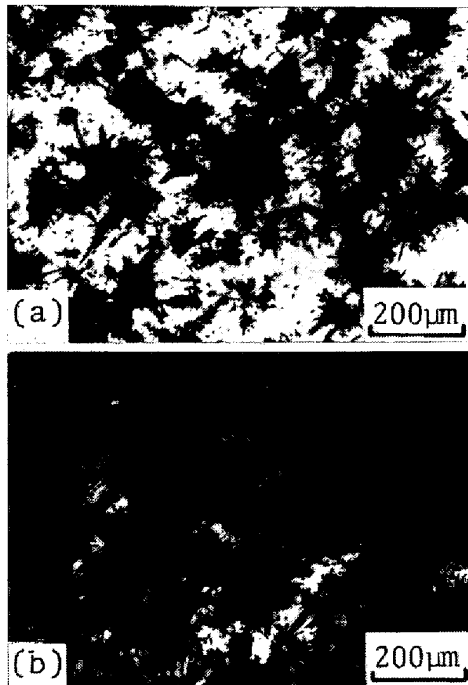


Photo. 3. Optical micrographs of specimens transformed by constant rate of cooling (0.1°C/s), (a) transformed until 350°C, (b) transformed until 300°C.

4. 考 察

本研究では、ベイナイトの等温変態の進行を実験的に求め、等温ベイナイト反応は $X=1-\exp(-kt^n)$ という Johnson-Mehl type の式で整理でき、時間指数 n の平均として 4.8 を得た。一般にこの時間指数 n の値は核の生成や成長の形態により種々な値をとる¹⁹⁾。さて、ベイナイトの成長がこれまで観察されているように 3 次元的でありその速度が一定である^{20)~22)} とすると、指数 n の値が 4 以上であるということは核生成速度が時間と共に増加していることになる。いかえると本鋼におけるペイ

ナイト反応には自己触媒作用があると考えられる。ところで、速度論的に最も簡単な自己触媒反応は、その過程が反応物質に関して反応速度が一次の関数として表される場合である。この場合には反応速度²³⁾は

$$\frac{dX}{dt} = \beta X(1-X) \dots\dots\dots (15)$$

で与えられる。ただし β は速度定数である。これを積分すると

$$\ln \frac{X}{1-X} = \beta t + I \dots\dots\dots (16)$$

ここで I は $\ln X_0/(1-X_0)$ である。(16)式を変形すると

$$\frac{1}{1-X} = 1 + A e^{\beta t} \dots\dots\dots (17)$$

ただし $A=e^I$ (定数) である。そこでこの式が Johnson-Mehl type 式で近似できるかどうか試してみる。(17)式で得られる X と t の関係を $\log \ln 1/(1-X)$ と速度定数を含んだ一般化時間 $\log \beta t$ に対してプロットしてみると Fig. 13 のようになる。このグラフからわかるように変態率が 75% 以下では非常によい直線にのつており、その傾きは X_0 が 0.001 のとき 5.2 である。このことは、(15)式で表される自己触媒反応は Johnson-Mehl type の式で近似でき

$$X=1-\exp(-k't^{5.2}) \dots\dots\dots (18)$$

で表されることを意味している。つまり本研究で得られたペイナイト反応の速度式は(15)式で表される自己触媒反応としても理解できることがわかる。

さて、本研究ではベイナイトの等温変態 kinetics をもとに、連続冷却中のベイナイト変態の進行を表す式を変態率の加算性を仮定して導き、それが実験値とよく一致することを示してきたが、連続冷却中の変態率はいつも加算的であるとは限らない。今、連続冷却中の相変態

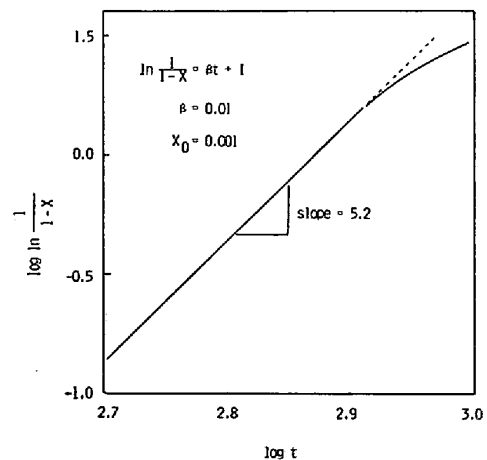


Fig. 13. $\log \ln 1/1-X$ as a function of $\log t$. Slope indicates the time dependence of autocatalytic transformation.

を核生成・成長の立場から考えると、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ことになる。ここで、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、核生成速度 I は低温側の T_2 で速く、また成長速度は高温側の T_1 で速いとすると、各温度で等温変態させ変態率が X_0 となつたときの組織は Fig. 14(a)(b) に示すようになっていよう。つまり核生成速度が遅く、成長速度の速い温度 T_1 で生成する新相は粒の数が少なく、1つ1つの粒は大きい、逆に核生成速度が速く、成長速度の遅い温度 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と、この場合は温度 T_2 で同じ変態率まで変態させたものよりも、その総界面面積が小さくなつていようから、変態の進行は Fig. 15 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、この場合には変態率に対する加算性は成立しない。

さて、核生成・成長の立場からみると変態率の加算性が成立するのは次の3つの場合が考えられる。1つは各温度での等温変態の進行が組織的にみても等しい場合、より具体的には核生成速度 I と成長速度 G の比が温度によらず一定な isokinetic な場合である。2つめは変態の

初期にすべての核が生成し、変態の進行が核の成長のみによる site-saturation の場合、そして3つめは核の成長が非常に速く、かつ新相がある一定の大きさになつたところで止まり変態の進行が核の生成のみに律速される場合である。

ところで、本研究で連続冷却中のベイナイト変態率が加算的であつた理由はベイナイトの反応からみて次のように考えられる。まず一つのベイナイトプレートが生成すると、それは非常に速い成長速度である大きさにまで成長し、そこで成長は止まる。その後、そのプレートに接していくつかのベイナイトプレートが誘発され、2番目にできたそれらのプレートもまた、速い成長速度である大きさにまで成長する。そしてそれらに接してまた、いくつかのベイナイトプレートが生成するといった自己触媒的な過程が繰り返されていく。その結果として、ベイナイトは光学顕微鏡組織写真に見られるような集団をなしてくる。一つのベイナイトプレートが別のベイナイトプレートを誘発する機構については現在のところよくわかっていないが、変態によつて生成したベイナイトプレートの囲りの応力または炭素の分布などが起因している可能性が考えられる。さて、ベイナイトの反応の進行がこのような自己触媒反応的なものであり、プレート一つ一つの成長が非常に速いとすると、変態の進行は核生成速度のみに律速されることになり、これが連続冷却中のベイナイトの変態率に対して加算則が成立する理由であらうと思われる。

5. 結 言

鋼の連続冷却中における相変態の進行を等温変態の kinetics をもとに理論的に導出する方法を見出す目的で鋼の代表的相変態のうち変態進行に伴つて母相濃度あまり変化せず、理論的取り扱いが比較的簡単と考えられるベイナイト変態を取りあげ、その等温変態 kinetics を明らかにし、冷却中におけるベイナイト変態の加算性を検討した。得られた結果は次の通りである。

(1) 本研究で使用した鋼の等温ベイナイト変態の進行は Johnson-Mehl type の式で表される。

(2) ベイナイト変態はオーステナイト結晶粒径が大きくなると共に変態が遅くなるが、ベイナイトの核生成は粒界だけでなく粒内での均一な核生成もあり、その結果粒径の効果はパーライト変態より小さい。

(3) 本研究で得られた等温変態の kinetics をもとに連続冷却中での変態挙動を表す速度式を導出したところ、その速度式が実際の連続冷却中での変態挙動とよく一致していることが判明した。

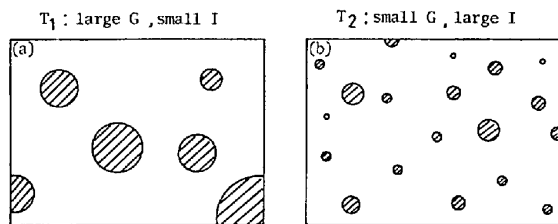


Fig. 14. Schematic microstructures (a) with large growth rate and small nucleation rate, (b) with small growth rate and large nucleation rate.

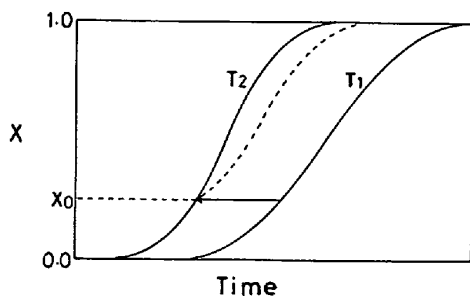


Fig. 15. Schematic transformation curves showing the delay from additivity rule.

(4)(3)の結果から連続冷却中のベイナイト変態に対して変態率の加算則がほぼ成り立つこと, また等温変態 kinetics を基礎として連続冷却中での変態の進行をかなり精度よく予測できることがわかった。

文 献

- 1) J. W. CAHN: Acta Met., 4 (1956), p. 449
- 2) J. W. CAHN: Acta Met., 4 (1956), p. 572
- 3) K. O. RUSSELL: Acta Met., 17 (1969), p. 1123
- 4) M. AVRAMI: J. Chem. Phys., 7 (1939), p. 1103, 8 (1940), p. 212
- 5) W. A. JOHNSON and R. F. MEHL: Trans. AIME, 135 (1939), p. 416
- 6) D. TURNBULL: Acta Met., 3 (1955), p. 55
- 7) 梅本 実, 小松原望, 田村今男: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 400
- 8) M. UMEMOTO, N. KOMATSUBARA, and I. TAMURA: J. Heat Treating, 1 (1980), p. 57
- 9) S. V. RADCLIFFE and E. C. ROLLASON: JISI, 191 (1959), p. 56
- 10) M. J. HAWKINS and J. BARFORD: JISI, 210 (1972), p. 97
- 11) J. BARFORD: JISI, 204 (1966), p. 609
- 12) N. P. ALLEN, L. B. PFEIL, and W. T. GRIFFITHS: ISI Spec. Rep., 24 (1939), p. 369
- 13) A. HULTGREN: Trans. ASM, 39 (1947), p. 915
- 14) K. WINTERTON: JISI, 151 (1945), p. 79
- 15) S. A. COTTRELL and T. KO: JISI, 173 (1953), p. 224
- 16) L. W. GRAHAM and H. J. AXON: JISI, 191 (1959), p. 361
- 17) J. BARFORD and W. S. OWEN: JISI, 197 (1961), p. 146
- 18) E. SCHEIL: Arch. Eisenhüttenw., 12 (1935), p. 565
- 19) J. W. CHRISTIAN: The Theory of Transformations in Metals and Alloys (1965), p. 471 [Pergamon Press]
- 20) G. R. SPEICH and M. COHEN: Trans. AIME, 218 (1960), p. 1050
- 21) R. H. GOODENOW, S. J. MATAS, and R. F. HEHEMANN: Trans. AIME, 227 (1963), p. 651
- 22) 津谷和男, 三橋鉄太郎: 日本金属学会誌, 20 (1956), p. 112
- 23) J. BURKE: The Kinetics of Phase Transitions in Metals, (1965) [Pergamon Press]