

© 1989 ISIJ

論 文

高純度 0.35% 炭素鋼の焼入性および恒温
変態挙動におよぼす P の効果津崎兼彰*・田中宏治*²・牧 正志*・田村今男*³Effect of Phosphorus on Hardenability and Isothermal Transformation
Behavior in High-purity 0.35% Carbon Steels

Kaneaki TSUZAKI, Kouji TANAKA, Tadashi MAKI and Imao TAMURA

Synopsis :

Effect of phosphorus on the hardenability and the pearlite transformation behavior in high-purity 0.35% carbon steels has been investigated.

It was confirmed by Jominy end-quench testing, dilatometric measurement, and metallography that phosphorus increased the hardenability. The Jominy distance parabolically increased with phosphorus content, and the phosphorus effect tended to saturate at high phosphorus content around 0.04%. Metallography showed that the hardenability was limited by the pearlite (degenerate pearlite) transformation at around 820 K. The growth rate of pearlite nodules at 823 K markedly decreased by addition of phosphorus, but the nucleation rate did not. It was concluded that the enhancement of hardenability by phosphorus addition was caused by the retardation of pearlite growth because of solute drag effect.

Key words : hardenability ; phosphorus ; high-purity carbon steel ; Jominy test ; pearlite transformation ; growth rate ; solute drag effect ; transformation kinetics ; metallography.

1. 結 言

近年、製鋼技術の進歩によつて P や S などの不純物元素の極めて少ない高純度の鋼を得ることが可能となつてきた。しかし、この高純度化技術は必ずしも実際の鉄鋼材料に積極的に活用されていない。これは鋼の諸性質が高純度化によりどのように変化するかという材料学的観点からの系統的研究が少なく、高純度化のメリットが明確でないことに起因している。

鋼の焼入性の問題は、工業的重要性から古くより研究がなされており、不純物元素 P の影響に関してもいくつかの報告がある^{1)~4)}。GROSSMANN¹⁾ は、0.62% C-0.98% Mn-0.22% Si 鋼において添加 P 量を 0.02~0.1% の範囲で変化させ、P 量が増加するほど焼入性が向上すると報告している。同様に、GRANGE²⁾ は 0.2% C-0.5% Mn 鋼で、また JACOBS and KRAUSS³⁾ は 0.5% C-0.6% Mn-0.25% Si-1% Cr-0.2% Mo 鋼で、P 量が増加するほど焼入性が向上すると報告している。これに対して阿部ら⁴⁾ は、0.42% C-1.2% Mn-0.25% Si 鋼において 2

段オーステナイト化処理によつて P の粒界偏析量を変化させ、偏析量が多いと焼入性が低下すると報告している。このように焼入性におよぼす P の効果は必ずしも明らかにされていない。さらに、従来の研究に用いられた試料にはいずれにも Mn や Si などの合金元素が含まれている。このため、これらの合金元素と P の相互作用の結果として焼入性に変化があらわれた可能性があり、P 独自の効果はいまだ明らかでない。

焼入性の大小はマルテンサイト変態と競合関係にある拡散変態の速度の大小によつて決定される。従つて、P の焼入性におよぼす効果の機構を明らかにするには、P 添加が拡散変態の核生成段階および成長段階にどのように作用しているかを知る必要がある。しかし、このような金属組織学的研究はこれまで数少なく、詳細に関しては不明である。

本研究の第一の目的は、炭素以外の合金元素を低レベルに抑えて P 量のみを単独に変化させた高純度の 0.35% 炭素鋼を用いることによつて、焼入性におよぼす P 独自の効果を明らかにすることである。第二の目的は、

昭和 63 年 3 月 14 日受付 (Received Mar. 14, 1988)

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

*² 京都大学大学院 (現:新日本製鉄(株)) (Graduate School, Kyoto University, Now Nippon Steel Corp.)

*³ 京都大学名誉教授 工博 (Professor Emeritus, Kyoto University)

Table 1. Chemical compositions of steels (mass%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Al	N	O
Low P steel	0.34	0.010	<0.001	0.001	0.001	0.003	0.0007	0.002
Middle P steel	0.33	0.011	<0.001	0.007	0.001	0.003	0.0007	0.002
High P steel	0.35	0.013	0.001	0.041	0.001	0.003	0.0010	0.003

恒温変態途中の組織観察によつて、P添加が拡散変態の核生成段階および成長段階のいずれにどのように作用するのかを明らかにすることである。

2. 実験方法

試料の化学組成を Table 1 に示す。炭素以外の合金元素をできる限り低レベルに抑えて P を 10 ppm (低 P 鋼)、70 ppm (中 P 鋼) および 410 ppm (高 P 鋼) 添加した 3 種類の 0.35% 炭素鋼を用いた。試料は、高純度電解鉄アトミロン YL (昭和電工製) および高純度グラファイトを素材として高周波真空溶解により作製し、熱間圧延によつて厚さ 10 mm 幅 120 mm の板材とした。この後最終熱処理として真空中で 1473 K 3.6 ks の均一化処理を行った。

ジョミニー試験は鋼の焼入性を定量的にあらわす最も優れた試験方法である。本研究では試料の最終熱延材の寸法が小さく単体でジョミニー試験片を作製することができなかつたため Fig. 1 に示す試験片を作製した。まず、試料と炭素量がほぼ等しい S35C (0.32% C, 0.23% Si, 0.74% Mn, 0.029% P, 0.014% S; mass%) を JIS 規格に定められた形状のジョミニー試験片に加工し、この焼入端の中心に直径 8 mm 深さ 40 mm の円柱状の穴を開けて試験片の外枠とした。これに直径 8 mm 長さ 40 mm に加工した試料を室温で圧入したものをジョミニー試験片とした。ジョミニー試験後、試験片縦断面中心部でロックウェル硬度測定 (Cスケール) および光顕組織観察を行い、50% マルテンサイト組織となる焼入端からの距離 (ジョミニー距離) を求めた。

連続冷却変態試験には、熱膨張計 (Formastor-F または Thermecmastor-Z) を用いた。1373 K 1.2 ks のオーステナイト化処理後、冷却速度を 3 K/s~370 K/s の範囲で変化させ、膨張量-温度曲線および変態開始温度を求めた。さらに冷却後の試験片のビッカース硬度測定 (荷重 49 N) および組織観察を行った。試験片形状は、Formastor-F 用が直径 3 mm 長さ 10 mm, Thermecmastor-Z 用が直径 7 mm 長さ 12 mm の円柱状である。硬度測定および組織観察は試験片縦断面中心部で行った。

恒温変態曲線は、熱膨張計 (Formastor-F) を用い

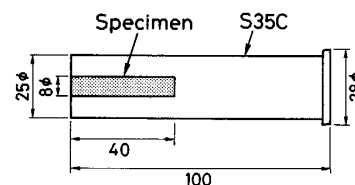


Fig. 1. Shape and dimension of Jominy test specimen (mm).

て測定した。恒温変態過程の組織観察には、真空炉で 1373 K 1.2 ks のオーステナイト化処理後 823 K に設定したソルトバス中に急冷し、種々の時間保持後水焼入れした試験片を用いた。これらの試験片を研磨後 3% ナイタルにより腐食して光顕組織観察を行った。

焼入性および拡散変態挙動はオーステナイト粒径によつて大きく変化する⁵⁾。本研究のオーステナイト化処理は、すべて 1373 K 1.2 ks で真空中にて行つたが、オーステナイト粒径はいずれの試料でも約 130 μm (ASTM No. 3) とほぼ一定であつた[†]。粒径は、氷食塩水焼入れ材 (10×15×2 mm) およびジョミニー試験片における 100% マルテンサイト組織の旧オーステナイト粒界を現出させ^{†2} 線分法により求めた。なお、1373 K では本試料の P はすべてオーステナイト中に固溶する⁶⁾⁷⁾。

3. 実験結果

3.1 ジョミニー試験および連続冷却変態試験

Fig. 2 にジョミニー距離におよぼす P 量の影響を示す。図の右縦軸は、各試料のジョミニー距離を低 P 鋼のジョミニー距離で割つた値である。ジョミニー距離は、低 P 鋼 (10 ppmP) で 3.1 mm, 中 P 鋼 (70 ppmP) で 3.9 mm, 高 P 鋼 (410 ppmP) で 4.7 mm であり、P 添加によつて焼入性が向上している。しかし、P 量増加にともなうジョミニー距離の変化は直線的ではなく、P 量が少ないときは急激に、P 量が多いときには緩やかに増加している。

† 予備実験の結果、1173 K および 1273 K でのオーステナイト化では、粒径は P 量が少ないほど大きかつたが、1373 K では P 量による粒径の差は認められなかつた。

†2 腐食液としてピクリン酸 5 g + ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩 4 g + 過酸化水素水 1 cc + 水 100 cc + 鉄片少量を用い、約 90°C に加熱して腐食した。

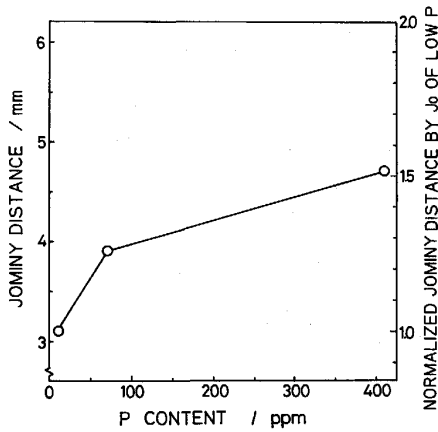


Fig. 2. Effect of phosphorus on Jominy distance. The specimens were austenitized at 1 373 K for 1.2 ks.

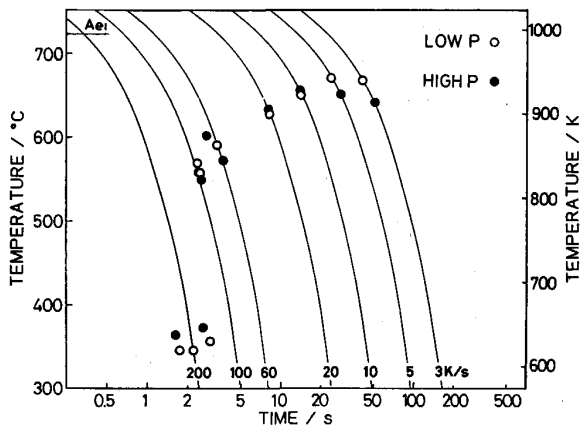


Fig. 3. Continuous cooling transformation diagrams (CCT) of low P (10 ppm) and high P (410 ppm) steels. Open and closed circles indicate the transformation start temperature obtained by dilatometric measurement.

Fig. 3 に低P鋼と高P鋼を種々の速度で連続冷却した際の変態開始温度をプロットした CCT 図を示す。図中の曲線は Fe-Fe₃C 系平衡状態図より求めた Ae₃ 点 (1 063 K) からの冷却曲線である。変態開始温度は冷却速度が大きくなるほど低下し、特に 150 K/s 付近で約 820 K から約 630 K へと大きく低下している。この傾向は低P鋼と高P鋼で同様であり、変態開始温度には両鋼で大きな差は認められない。

Fig. 4 に連続冷却変態後のビッカース硬さを冷却速度に対してプロットした結果を示す。低P鋼の結果を見ると、硬さは 60 K/s まで冷却速度の増加とともにわずかに増加している。そして 95 K/s で急増して 370 K/s では氷食塩水焼入れして得られたマルテンサイトの硬さ (HV=約 590) と等しくなっている。中P鋼、高P鋼に

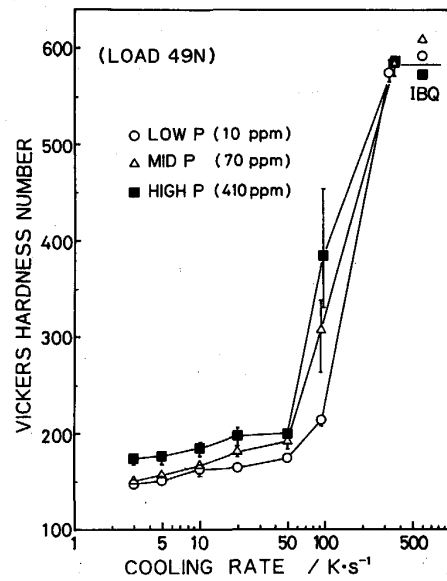


Fig. 4. Effect of cooling rate after austenitization on Vickers hardness number at room temperature in low P, middle P, and high P steels.

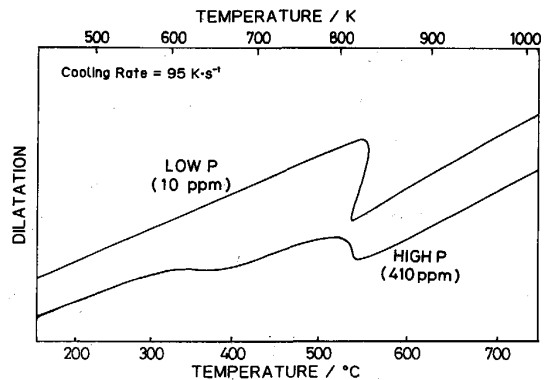
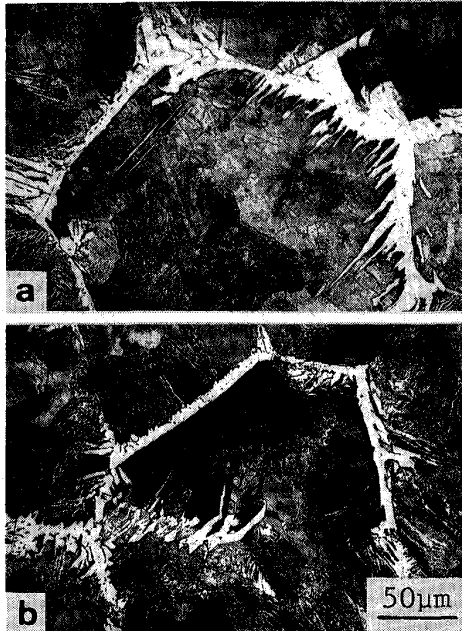


Fig. 5. Dilatation-temperature curves of low P and high P steels when the specimens were cooled at 95 K/s from 1 373 K.

おいても冷却速度にともなう硬さ変化の傾向は同様である。しかし、硬さの値はP量が多いほど大きく、特に冷却速度 95 K/s では鋼種間の差が大きい。また 95 K/s では中P鋼と高P鋼において、それぞれ同一試験片内の硬さのばらつきが大きくなっている。

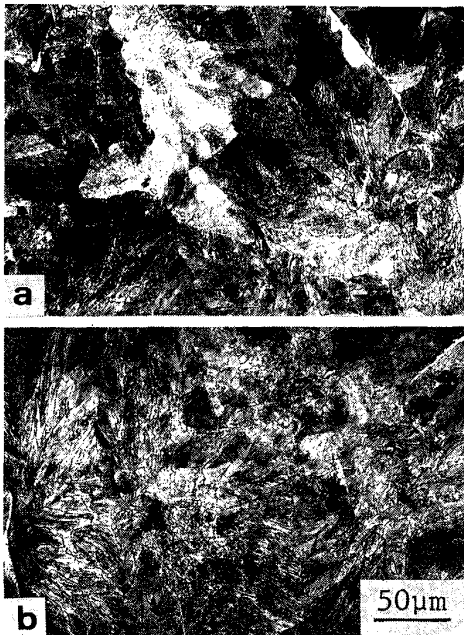
Fig. 5 に 95 K/s で連続冷却した時の低P鋼と高P鋼の膨張量-温度曲線を示す。両鋼で、変態開始温度は共に約 820 K であるが、その後の変態挙動が異なる。低P鋼では変態が 820 K 付近で一段階で完了している。なお、変態開始後試験片の温度が上昇しているのは変態にともなう発熱のためである。一方、高P鋼では約 820 K で 50% 程度変態した後、670 K 以下で再び大きく変

態している。つまり、高P鋼ではオーステナイトがより低温まで過冷されているわけで、P添加によつて焼入性が向上することがわかる。



a : Low P steel (10 ppm)
b : High P steel (410 ppm)

Photo. 1. Optical micrographs of the specimens cooled at 3 K/s after austenitization.



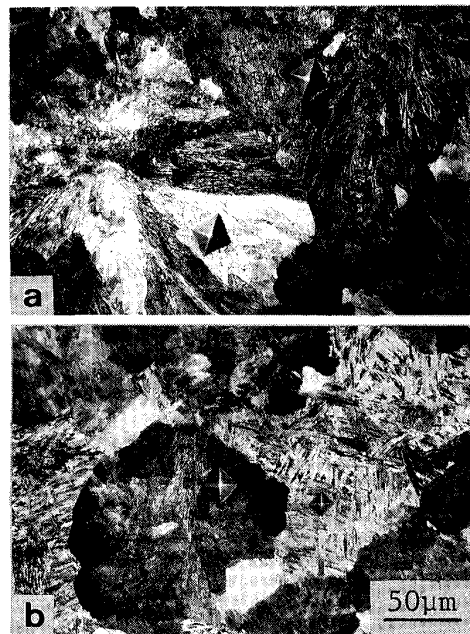
a : Low P steel (10 ppm)
b : High P steel (410 ppm)

Photo. 2. Optical micrographs of the specimens cooled at 60 K/s after austenitization.

低P鋼および高P鋼の連続冷却変態後の代表的な光顕組織を Photo. 1~3 に示す。Photo. 1 は冷却速度 3 K/s の光顕組織である。両鋼ともオーステナイト粒界に初析フェライトが析出したフェライト・パーライト組織となっている。初析フェライト量を求めると、低P鋼の 12% に対し高P鋼では 7% と少なかった。冷却速度 20 K/s までの組織は鋼種によらず Photo. 1 で示したようなフェライト・パーライト組織であったが、冷却速度が増加するほど初析フェライト量が減少した。また鋼種間の差に注目すると、いずれの冷却速度でも P 量が多いほど初析フェライト量が少なかった。

Photo. 2 は 60 K/s で連続冷却変態後の低P鋼と高P鋼の光顕組織である。両鋼とも初析フェライトは非常に少なく、ほぼ全面パーライト組織となっている。

Photo. 3 は、Fig. 4 において冷却後の硬さに大きな差が観察された 95 K/s での低P鋼と高P鋼の光顕組織である。組織上には参考のためにピッカース微小硬度計 (荷重 0.98 N) で圧痕が打つてある。低P鋼は Photo. 2 と同じ全面パーライト組織である。これに対し、高P鋼では 40% 程度のマルテンサイトが観察され、組織観察からも P 添加により焼入性が向上することがわかる。Fig. 4 において冷却速度 95 K/s では高P鋼および中P鋼の試験片内の硬さに大きなばらつきが観察されたが、これは Photo. 3b に示すように組織がパーライトとマルテンサイトの混合組織となっていたためである。また、



a : Low P steel (10 ppm)
b : High P steel (410 ppm)

Photo. 3. Optical micrographs of the specimens cooled at 95 K/s after austenitization.

Fig. 5 で示した高P鋼の2段階の変態は、820 K 付近のものがパーライト変態に、700 K 以下での変態が、マルテンサイト変態に対応すると考えられる。

以上のように、0.35% 炭素鋼の変態組織は冷却速度の増加にともないフェライト・パーライト組織から全面パーライト組織となり、さらにマルテンサイトが混在するというように変化する。従つて、本試料においてマルテンサイト変態と競合関係にあり焼入性を支配する拡散変態はパーライト変態である。このマルテンサイト変態と競合するパーライトの下部臨界冷却速度付近での変態温度域は Fig. 3 および Fig. 5 より 820 K 付近にあることがわかる。

Photo. 4 に、このパーライトの透過電顕組織を示す。試料は低P鋼で、20 K/s で連続冷却変態させたものである。写真で黒く観察される部分がセメントイト、白く観察される部分がフェライトである。セメントイトは層状ではなく、未発達で点状となつている。このような形態のパーライトを OHMORI and HONEYCOMBE⁸⁾ は Degener-

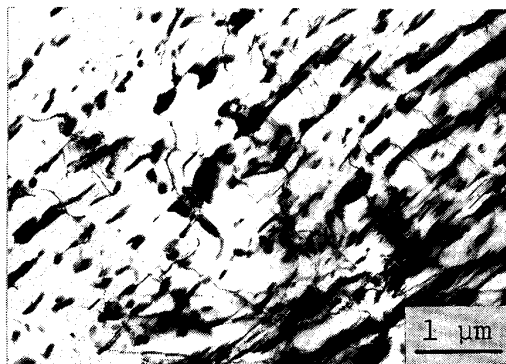


Photo. 4. Transmission electron micrograph of the degenerate pearlite of the specimen of a low P (10 ppm) steel cooled at 20 K/s after austenitization.

ate pearlite (疑似パーライト)と呼んでおり、炭素量が0.35%の場合約770 K~870 Kの A_{e1} 点(996 K)よりかなり低い温度域で生成すると報告している。

3.2 恒温変態試験

Fig. 6 に、オーステナイト化の後 A_{e1} 点以下の988 K, 973 K および 958 K で保持したときの低P鋼および高P鋼の恒温変態曲線を示す。縦軸が膨張量より求めた変態率、横軸が各変態温度での保持時間である。いずれの変態温度でも高P鋼の変態曲線が低P鋼と比べて、より長時間側に位置しており、P添加によつて変態が遅れている。

前節で述べたように、本試料のマルテンサイト変態と競合関係にあり焼入性を支配する拡散変態は、約820 Kでのパーライト(疑似パーライト)変態である。しかし、約820 Kでは変態が非常に速く膨張計によつて変態曲線を正確に測定することができなかつた。そこで真空炉とソルトバスを併用して熱処理を行い、組織観察によつて恒温変態挙動を観察した。

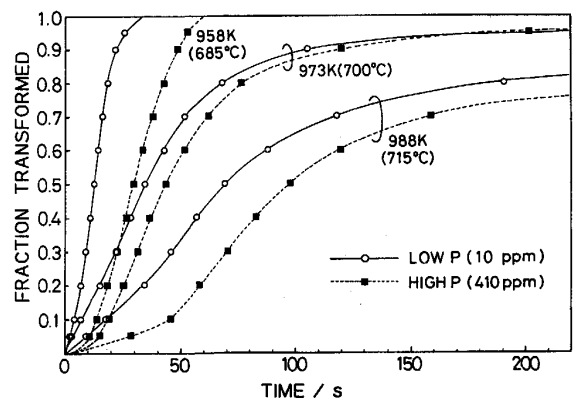
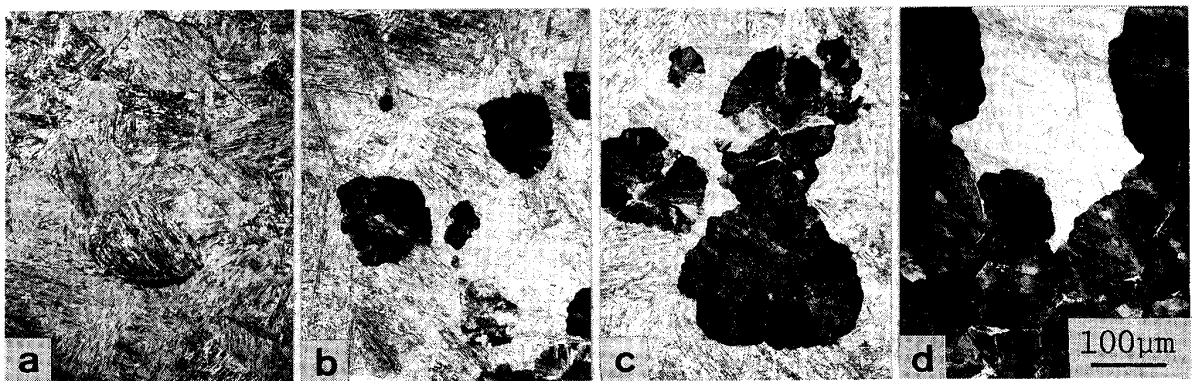


Fig. 6. Isothermal transformation curves at 988 K, 973 K, and 958 K in low P and high P steels.

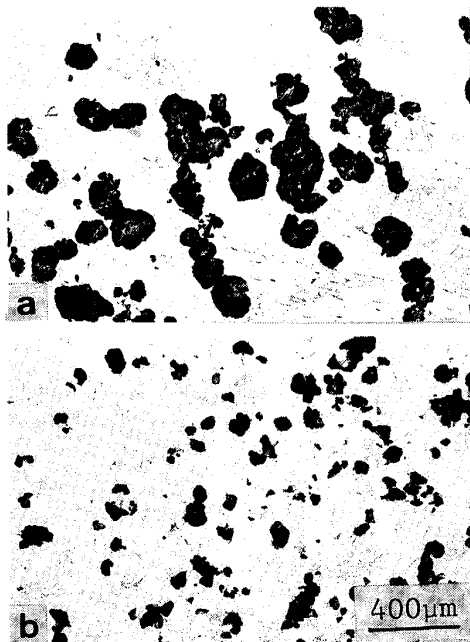


(a) 1s (b) 3s (c) 5s (d) 7s

Photo. 5. Optical micrographs showing the progress of pearlite transformation at 823 K in a low P (10 ppm) steel.

Photo. 5 に低 P 鋼の 823 K でのパーライト変態の進行過程を示す。これは、オーステナイト化後 823 K に設定したソルトバス中に急冷し、それぞれ(a)1s, (b)3s, (c)5s, および(d)7s の保持後水冷した試験片の光顕組織である。黒く腐食されている部分がパーライト、淡く腐食されている部分は 823 K では未変態オーステナイトであったものが、その後の水冷によつてラスマルテンサイトに変態した部分である。変態初期の(a)では、パーライトがオーステナイト粒界に優先的に生成しており、(b), (c), (d)と保持時間の増加とともにパーライト粒が球状に大きく成長している。この疑似パーライト変態のマクロな進行過程は層状パーライト変態⁵⁾と同じである。

Photo. 6 に 823 K でのパーライト変態挙動におよぼす P 量の影響を示す。(a)が低 P 鋼、(b)が高 P 鋼の光顕組織であり、それぞれ 823 K で 5s 保持したものである。変態量は低 P 鋼の 24% に対し高 P 鋼では 15% と少なく、P 添加によつて変態が抑制されている。Photo. 6 で注目すべきことは、両鋼におけるパーライト粒サイズの違いである。高 P 鋼のパーライト粒は低 P 鋼と比べて明らかに小さく、P 添加によつて成長速度が減少することを示している。試験片内で観察される最大のパーライ



a : Low P steel (10 ppm)
b : High P steel (410 ppm)

Photo. 6. Optical micrographs showing the effect of phosphorus on the pearlite transformation behavior at 823 K. The specimens were transformed for 5s at 823 K.

ト粒半径を変態時間で割ることによりおおよその成長速度を求めたところ、低 P 鋼で 28 $\mu\text{m/s}$ 、高 P 鋼では 16 $\mu\text{m/s}$ であつた。一方、パーライト粒の数には両鋼で大きな差は認められず、むしろ高 P 鋼の方が若干多いようである。従つて、少なくとも P 添加によつてパーライトの核生成速度は減少しないと考えられる

4. 考 察

4.1 焼入性におよぼす P の効果の従来の研究との比較

本研究で得られた焼入性におよぼす P の効果と従来の研究結果との比較を Fig. 7 に示す。縦軸は丸棒中心部が 50% マルテンサイト組織となる理想臨界直径 (D_I) である。本研究の D_I は得られたジョミニ距離 (J) より $D_I = 9.05 J^{0.7}$ の関係式⁹⁾ から求めた。なお GROSSMANN¹⁾ および GRANGE²⁾ の結果のオーステナイト粒径は本研究と異なり、それぞれ ASTM No. 4.5 (公称粒径 76 μm) および ASTM No. 4 (90 μm) である。GROSSMANN¹⁾ は 0.62% C-0.98% Mn-0.22% Si-0.018% S 鋼で P 量を 0.02% ~ 0.97% の範囲で変化させ、 D_I は P 量にともない直線的に増加すると報告している。一方 GRANGE²⁾ は 0.2% C-0.5% Mn 鋼で P 量を 0.002%, 0.064%, 0.28% と大きく変化させ 0.1% 以上では P の効果は飽和する傾向にあると報告している。このように両者とも P 添加によつて焼入性が向上すると報告しているが、試料の組成および変化させた P 量が異なつており P 添加による焼入性向上の傾向が両者で異なる。本研

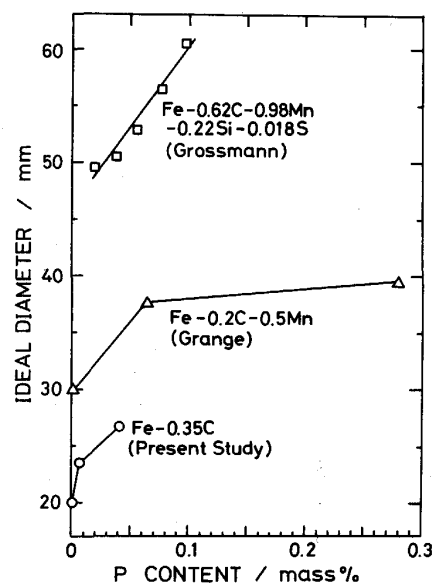


Fig. 7. Comparison of the present result for the effect of P content on the ideal diameter with the previous researches of GROSSMANN¹⁾ and GRANGE²⁾.

究は高純度 0.35 % 炭素鋼を用いて焼入性におよぼす P 独自の効果について、特に 0.05 % P 以下の領域に注目したものである。本研究結果では、0.001 % から 0.007 % では P 添加の効果は大きいと 0.01 % 以上では P の効果は飽和する傾向がみられる。このことから P 添加による焼入性の向上は直線的ではなく、GRANGE²⁾ が示したように低 P 域では大きく高 P 域では飽和すると結論できそうである。GROSSMANN¹⁾ の結果が本研究および GRANGE²⁾ の結果と異なるのは、0.02 % 以下の低 P 域での実験を行っていないことと、試料に Mn, Si, S 等の合金元素・不純物元素を多く含んでいるためと考えられる。

以上のように、焼入性におよぼす P の効果は低 P 域で大きく、特に 0.01 % 以下で大きく変化する (Fig. 2) ことが明らかとなった。従って、この領域では P 量のわずかな差で焼入性が大きく変化するわけで、鋼の高純度化に際してはこの点に対する注意が必要である。

4.2 拡散変態挙動におよぼす P の効果

従来、P のように粒界に偏析しやすい元素が試料に添加された場合、その元素のオーステナイト粒界への偏析によつて粒界エネルギーが減少するため、拡散変態の核生成速度が減少すると考えられてきたようである。また McMAHON¹⁰⁾ は、変態相に近い構造を持つたオーステナイト粒界が優先核生成場所として働くと考え、P の粒界への偏析によつてその粒界の構造が変態相と異なるように変化するために核生成速度が減少し焼入性が向上すると提案している。しかし本研究により、0.35 % 炭素鋼に P を添加するとマルテンサイト変態と競合関係にあり焼入性を支配するパーライト変態の成長速度は大きく減少するが、核生成速度の変化は小さいことが明らかとなった。この結果は、P の粒界偏析による核生成速度への影響に関する従来の考え方が必ずしも一般的には適用できないことを示している。

粒界の移動速度が不純物元素または溶質元素の添加によつて著しい影響を受けることは再結晶の研究で早くから指摘されており、その効果は微量添加でも大きいことが知られている¹¹⁾。この効果は、不純物元素または溶質元素が成長界面に偏析し、界面がこれらの元素を引きずりながら移動するための摩擦力によるものであり、Solute drag 効果と呼ばれている¹²⁾¹³⁾。鋼の相変態においても、0.9 % 炭素鋼に Mo を添加するとパーライトの成長速度が Solute drag 効果によつて大きく減少することが、富樫と西沢¹²⁾ によつて報告されている。不純物元素 P は偏析係数が大きく¹³⁾、その Solute drag 効果も大きいと考えられる。Fig. 2 で示したように P 量増加にともなうジョミニ距離の変化は直線的ではなく P

量が少なきときは急激に、P 量が多いときは緩やかに増加した。GRANGE²⁾ は 0.2 % C-0.5 % Mn 鋼において同様の結果を報告している (Fig. 7)。しかしその原因については明らかでない。そこで、この傾向が Solute drag 効果によるパーライト成長速度の減少によつて説明されるか否かについて検討する。

まずパーライト変態について、富樫と西沢¹²⁾ はその成長過程は単一の拡散過程ではなく、(a)炭素原子がフェライト相前面から排出されセメンタイト相前面に濃縮する拡散過程と、(b)Fe, 炭素原子, 合金元素が母相オーステナイトから生成相のパーライト側へ移行する界面移動過程とが逐次的に進行する複合過程であると指摘した。そして不純物元素による Solute drag 効果は(b)の界面移動過程に影響をおよぼすと考えた。このような考えにもとづいて彼ら¹²⁾ は、拡散過程に消費される自由エネルギーを Δg_D 、界面移動過程に消費される自由エネルギーを Δg_M とすれば、 Δg_D と Δg_M の総和はパーライトの成長過程に働く実質的な駆動力 Δg^{eff} に等しいとして次式を提案した。

$$\Delta g^{eff} = \Delta g - \Delta g_\sigma = \Delta g_D + \Delta g_M \dots\dots\dots (1)$$

ここで Δg はパーライト変態の際の全自由エネルギー変化、 Δg_σ はパーライト内のフェライト/セメンタイト界面の形成に消費される自由エネルギーである。 Δg_D と Δg_M はパーライトの成長速度の関数であるから、これらが与えられれば(1)式より Solute drag 効果が働く場合のパーライトの成長速度を求めることができる。

HILLERT¹³⁾ は、Solute drag 効果を粒界部および粒界前方で起こる不純物元素の拡散による自由エネルギーの消失としてとらえ、界面の移動過程に消費される自由エネルギー Δg_M を次のように表した。

$$\Delta g_M = \frac{RT\delta(K-1)^2 X}{D_B} \cdot G \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 R : ガス定数、 T : 変態温度、 δ : 粒界の幅、 K : 不純物元素の粒界への平衡偏析係数、 X : 不純物元素の母相濃度、 D_B : 不純物元素の粒界拡散係数、 G : 変態相(パーライト)の成長速度である。一方パーライトが炭素原子の体拡散機構で成長する場合の拡散過程に消費される自由エネルギー Δg_D は(3)式で表される¹²⁾。

$$\Delta g_D = \frac{RT\lambda X_c^\gamma}{D_c^\gamma} \cdot G \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 X_c^γ : オーステナイトの炭素濃度、 λ : 炭素原子の拡散距離、 D_c^γ : オーステナイト中での炭素の拡散係数である。(2)、(3)式を(1)式に代入して Solute drag 効果が働く場合のパーライトの成長速度を求める

¹³⁾ オーステナイトでの P の粒界偏析熱 38.3 kJ/mol¹⁴⁾ を用いて McLEAN の式¹⁵⁾ より低 P 鋼の 823 K での平衡偏析係数を求めると約 260 となる。

と(4)式となる.

$$G = \frac{\Delta g - \Delta g_{\sigma}}{RT} \cdot \frac{D_c^{\gamma} D_B}{D_B \lambda X_c^{\gamma} + D_c^{\gamma} \delta (K-1)^2 X} \quad \dots\dots (4)$$

変態温度および炭素濃度が一定の場合パーライトの成長速度は不純物元素濃度(X)に反比例して減少することがわかる.

一方、梅本ら⁹⁾は加算則を用いて恒温変態 Kinetics から焼入性を予測する方法を提案している. 彼ら⁹⁾の解析に従うと、TTT 図におけるノーズ温度でのパーライト変態の成長速度(G)および核生成速度(I)とジョミニー距離(J)の関係として次式が導かれる.

$$G^3 I J^{5.6} = m \quad (m : \text{Const}) \quad \dots\dots (5)$$

(5)式に(4)式を代入することによって、ジョミニー距離(J)のP量(X)依存性は(6)式のように表される.

$$J = \left(\frac{m}{I} \right)^{0.18} \left(\frac{RT}{\Delta g - \Delta g_{\sigma}} \cdot \frac{D_B \lambda X_c^{\gamma} + D_c^{\gamma} \delta (K-1)^2 X}{D_c^{\gamma} D_B} \right)^{0.54} \quad \dots\dots (6)$$

ここで、Photo. 6 で示したようにパーライトの核生成速度はP添加によつてほとんど変化しなかつたので、I はP量によらず一定として取り扱つた。(6)式よりP量の増加にともないジョミニー距離は放物線的に増加することがわかる. これは Fig. 2 で示した結果と良く対応している. 従つて、P添加による焼入性の向上は Solute drag 効果によつて定性的には説明が可能である. しかし、定量的な議論にはP添加による D_c^{γ} の変化およびフェライト/セメンタイト界面面積の変化(これにより Δg_{σ} が変化する)等を明らかにする必要があり、これらは今後の課題である.

5. 結 言

炭素以外の合金元素をできるだけ低レベルに抑えてP量のみを単独に変化させた高純度 0.35% 炭素鋼を作製して、ジョミニー試験、連続冷却変態試験、恒温変態試験を行い、従来不明であつた高純度炭素鋼の焼入性および恒温変態挙動におよぼすP独自の効果について検討した. 得られた主な結果は次のとおりである.

(1) P添加により 0.35% 炭素鋼の焼入性は向上する. ジョミニー距離は、P量が 10 ppm で 3.1 mm, 70 ppm で 3.9 mm, 410 ppm で 4.7 mm となり、その増加の傾向はP量に対して放物線的である.

(2) 連続冷却変態組織は冷却速度の増加にともない、フェライト・パーライト、全面パーライト、さらにマルテンサイトが混在するというように変化し、0.35% 炭素鋼のマルテンサイト変態と競合関係にあり焼入性を支配する拡散変態は 820 K 付近でのパーライト変態である. このパーライトは、内部のセメンタイトが点状となっている疑似パーライトである.

(3) 823 K での恒温パーライト変態はPの添加によつて大きく抑制される. このパーライト変態の抑制は、P添加によつてパーライトの成長速度が大きく減少するためであり、核生成速度の変化は小さい.

(4) P量増加にともなう焼入性の向上は、Solute drag 効果によるパーライトの成長速度減少と密接に関係していると考えられる.

本研究は鉄鋼基礎共同研究会(高純度鋼部会)における分担研究の一部であり、有益な御討論と御助言をいただいた木村宏部会長をはじめ委員の方々、ならびに試料を御提供いただいた住友金属工業株式会社鉄鋼技術研究所に感謝の意を表します.

文 献

- 1) M. A. GROSSMANN: Trans. AIME, 150 (1942), p. 227
- 2) R. A. GRANGE: Metall. Trans., 4 (1973), p. 2231
- 3) F. A. JACOBS and G. KRAUSS: Proc. 3rd Int. Cong. on Heat Treatment of Materials, Shanghai, China (1983), p. 5.24
- 4) 阿部 隆, 東田幸四郎, 小指軍夫: 鉄と鋼, 70 (1984), S1261
- 5) 梅本 実, 小松原望, 田村今男: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 94
- 6) 金子秀夫, 西沢泰二, 玉置維昭, 谷藤暁男: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 166
- 7) V. G. LANGENSCHIED, H. A. MATHESIUS and F. K. NEUMANN: Arch. Eisenhüttenwes., 41 (1970), p. 817
- 8) Y. OHMORI and R. W. K. HONYCOMBE: Proc. ICSTIS, Suppl. to Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 11 (1971), p. 1160
- 9) 梅本 実, 西岡伸夫, 田村今男: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 292
- 10) K. J. McMAHON, Jr.: Metall. Trans. A, 11 (1980), p. 531
- 11) J. W. RUTTER and K. T. AUST: Trans. AIME, 218 (1960), p. 682
- 12) 富樫房夫, 西沢泰二: 日本金属学会誌, 40 (1976), p. 12
- 13) M. HILLERT: The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids, Monograph and Report Series No. 33 (1969), p. 231 [Inst. of Metals, London]
- 14) T. OGURA: Trans. Jpn. Inst. Met., 22 (1981), p. 109
- 15) D. McLEAN: Grain Boundaries in Metals (1957), p. 116 [Oxford Univ. Press]