

準安定オーステナイト域で加工した 高炭素鋼のパーライト変態

大藤 善弘*・相原 賢治*²・西沢 泰二*

Pearlite Transformation in High Carbon Steels Deformed in Metastable Austenite Region

Yoshihiro DAITOH, Kenji AIHARA and Taiji NISHIZAWA

Synopsis : The effect of deformation in the metastable austenite region on the subsequent transformation in high carbon steels (0.70~1.09%C) at 948~848K has been investigated.

The size of pearlite colonies is reduced 14 to 7 μ m in diameter depending upon the degree of deformation from 0 to 60% in the reduction of height of a cylindrical specimen. The deformation induces also the formation of proeutectoid phases (α or θ) in off-eutectoid steels, and the proeutectoid α was detected in, for instance, 0.92 mass%C steel transformed at 898K. This result reveals that the eutectoid composition at 898K is higher than 0.92 mass%C.

The eutectoid point below A_1 temperature has been calculated from the balance equation, $f_\alpha \cdot \Delta G^\alpha = f_\theta \cdot \Delta G^\theta$, where ΔG^α , ΔG^θ are the driving force for α and θ per mole, and f_α , f_θ are the mole fractions of α and θ in the pearlite. The results of the calculation are in good agreement with the experimental data, exhibiting the eutectoid composition at lower temperature is fairly higher than that of the equilibrium diagram (0.8mass%C).

Key words : high carbon steel; thermo-mechanical treatment; metastable austenite; phase transformation; pearlite; proeutectoid; Gibbs energy; driving force; eutectoid point.

1. 緒言

パーライト組織を主体とする高炭素鋼は、ピアノ線、ワイヤロープ、自動車タイヤ用コードワイヤなどの高強度鋼線の素材として用いられることが多い。これら高炭素鋼線は合金元素の添加^{1,2)}、非金属介在物の改善³⁾、中心偏析低減⁴⁾などの技術によって、市場の要望に答えるべく高強度化が進められており、例えば自動車タイヤ用コードワイヤの引張強さは、1980年代初頭に2800MPaであったものが、現在では4000MPaに達している⁵⁾。

このように様々な技術革新がなされた一方で、高炭素鋼線材の熱処理は過去数十年にわたって、パテントイングと呼ばれる手法が普遍的に採用されてきた。ここでパテントイングとは、例えば1173Kで60sの比較的、低温・短時間加熱によってオーステナイト化し、873K以下の鉛浴あるいは流動層に浸漬してパーライト変態させる方法である。この結果、パーライトコロニー、パーライトラメラ間隔が微細となり、冷間伸線などの強冷間加工が可能となる⁶⁾。

一般に組織微細化を図る手段としては加工熱処理が行われており、低炭素鋼では制御圧延⁷⁾やオースフォーム⁸⁾がよく知られている。一方、高炭素鋼についての加工熱処理の

研究例もいくつかあり、オーステナイト未再結晶域で加工した場合、パーライトの核生成はオーステナイト粒界からだけでなく、粒内の変形帯や双晶粒界からも核生成すること、パーライトの成長速度は加工の影響を受けないことなどが報告されている^{9,10)}。

従って、オーステナイト未再結晶域で加工すれば、核生成サイトが増加して、パーライトコロニーの微細化が期待できるが、これまで詳細な検討が行われていない。そこで本研究では、オーステナイト未再結晶域と考えられる A_1 点以下の準安定オーステナイト域で加工を行った場合のパーライト組織、特に核生成の状況に注目した。

更に今回の実験において、準安定オーステナイト域で加工した場合、平衡状態図で示されている共析C濃度以上の鋼において初析フェライト³⁾が生成するという非常に興味深

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

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	N
A	0.70	0.26	0.46	0.010	0.009	0.21	0.014	0.0025
B	0.81	0.25	0.45	0.012	0.012	0.21	0.018	0.0028
C	0.92	0.25	0.45	0.012	0.011	0.21	0.014	0.0025
D	1.03	0.25	0.44	0.011	0.011	0.21	0.016	0.0029
E	1.09	0.25	0.45	0.012	0.011	0.21	0.015	0.0022

平成9年3月13日受付 平成9年5月16日受理 (Received on Mar. 13, 1997; Accepted on May 16, 1997)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

* 2 住友金属工業(株)総合技術研究所(現:(財)大阪科学技術センター附属ニューマテリアルセンター) (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., now The New Materials Center, The Foundation of Osaka Science and Technology Center)

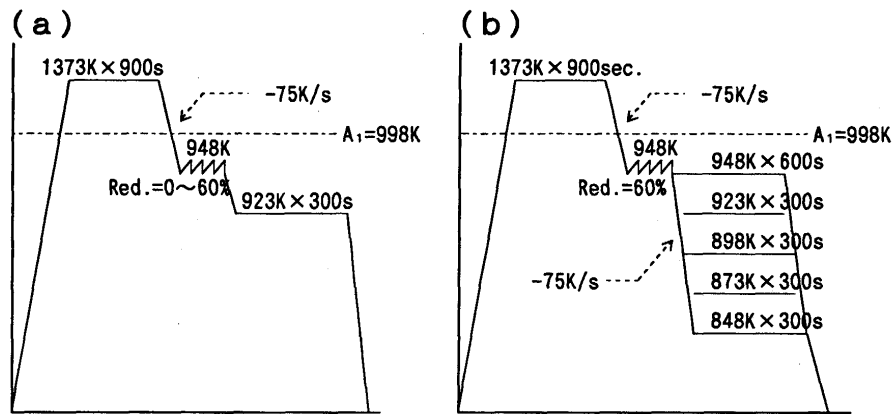


Fig. 1. Schematic diagrams of thermo-mechanical treatment ; (a) changing the reduction ratio, and (b) changing transformation temperature.

い結果が得られたので、パーライト変態つまり、フェライトとセメンタイトが協調的に成長する共析C濃度をGibbsエネルギー・組成図から見積もった。

2. 実験方法

2.1 供試材

Table 1 に示す化学成分の鋼を50kg真空溶解炉で溶製した。本供試材の特徴は、C量を0.70~1.09%と亜共析から過共析まで変化させていること、冷却中及び加工中にオーステナイトが変態しないようにするためにSi, Mn, Crを添加していることである。

この50kgインゴットは1503Kで4h、熱処理を行った後、熱間鍛造によって15mmφの丸棒に加工した。この丸棒から機械加工によって5mmφ×10mmLの試験片を採取した。

2.2 熱処理

サーメックマスターZ試験機(富士電波工業製)を用いて、Fig. 1 (a), (b) に示す条件で加工熱処理を行った。加工は円柱縦方向の一軸圧縮で行い、歪み速度は1/sに統一した。また冷却中及び加工中にオーステナイトからの変態が起こらないようにするため、オーステナイト域からの冷却にはヘリウムガスを用いて、平均75K/sで急速冷却した。なおFig. 1 に示す条件でオーステナイト化した後、ヘリウムガスで948Kまで冷却し、60%加工した後、直ちに室温までヘリウムガスで冷却した試料はマルテンサイト単相組織であり、冷却中及び加工中に初析相の形成やパーライト変態は生起しないことを確認した。

2.3 組織観察

Fig. 1 に示した条件で加工熱処理した試験片を縦断面方向で切断した後、研磨を行い、5%ナイトールで腐食した。この試料の組織観察を光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡(SEM)で行った。

各試料のパーライトコロニー径は、2000倍で撮影した5

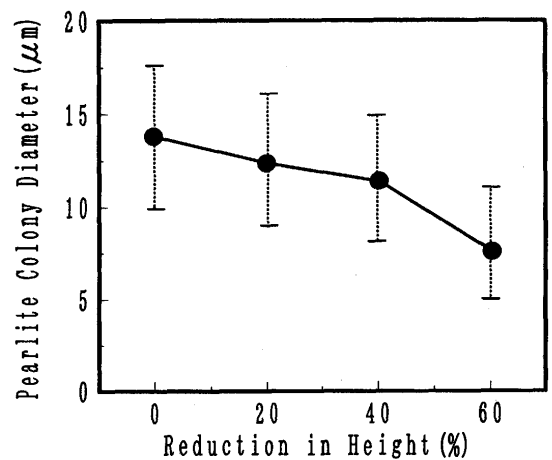


Fig. 2. Effect of deformation in metastable austenite region on pearlite colony size.

視野のSEM写真から、パーライトコロニーの平均粒径を決定した。

また各試料のラメラ間隔は、5000倍又は10000倍で撮影した5視野のSEM写真から、ラメラ間隔が狭いところを10ヶ所選び、各ヶ所でラメラ10周期を垂直に横切る線の長さを求めて、計算した。ここでラメラ間隔が狭いところを選んだのは、ラメラ間隔が狭いところは、ラメラ方向が観察方向の平行に近く、真のラメラ間隔に近いと考えたためである。

3. 実験結果

3.1 加工量の影響

準安定オーステナイト域での加工量の影響について調べるために、供試材A~EをFig. 1 (a) に示す条件で熱処理した。この熱処理の特徴は、A₁点以下の948Kで0~60%加工を行った後、923Kで等温保持している点である。

まずパーライトコロニー径の測定結果をFig. 2 に示す。この図から分かるように加工量が増加するとパーライトコロニー径は減少している。これは加工されたことによって、

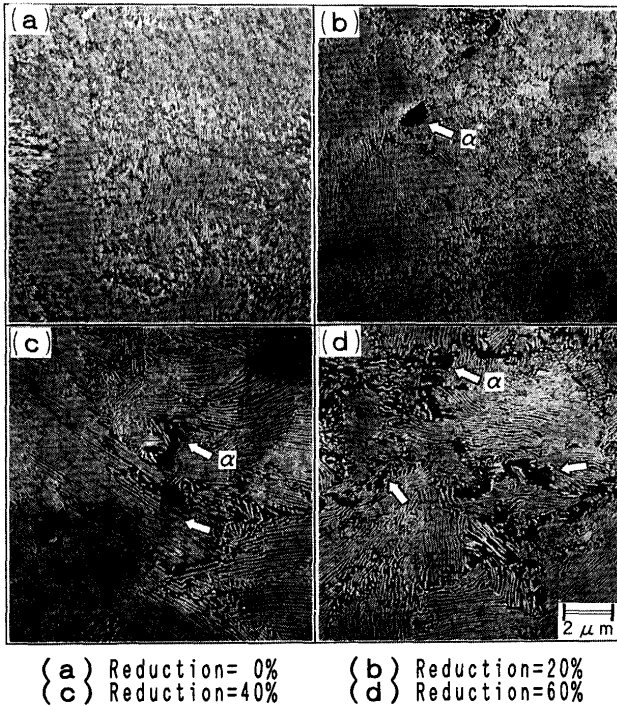


Fig. 3. SEM micrographs of steel B (0.81% C) deformed at 948K and transformed at 923K. Arrows indicate proeutectoid ferrites.

核生成サイトが増加したためと考えられる。

これに対してパーライトラメラ間隔は、すべての試料で $0.16 \pm 0.02 \mu\text{m}$ と一定であり、ラメラ間隔には加工の影響は無く、 A_1 点からの過冷度で決まっていると考えられる¹¹⁾。

さらに詳細にマイクロ組織の観察を行ったところ興味深い結果が得られた。Fig. 3 に平衡状態図の共析点に相当するC濃度である供試材BのSEM写真を示す。この写真から無加工の場合は、従来から知られているように、ほぼ単一のパーライト組織であるが、加工を付与した場合、パーライトに加えてフェライト組織が見られるようになる。そして加工量が増加すると、このフェライト量が増加している。

さらにFig. 4 に加工量60%での供試材A~EのSEM写真を示す。この写真から亜共析鋼の供試材A、共析鋼の供試材Bだけでなく過共析鋼の供試材Cでもフェライトが生成しており、C量が1%を越える過共析鋼の供試材D、Fの場合に、単一のパーライト組織となることが分かる。

このように従来、フェライトが生成しないと考えられていた共析鋼や過共析鋼においても、準安定 γ 域で加工を加えれば、パーライトに加えてフェライトが生成することが明らかになった。

3・2 変態温度の影響

準安定オーステナイト域で加工された場合の変態温度の影響を調べるために、供試材A~EをFig. 1 (b)に示すように948Kで60%加工した後、等温保持温度を848~948Kと変化させて熱処理を行った。

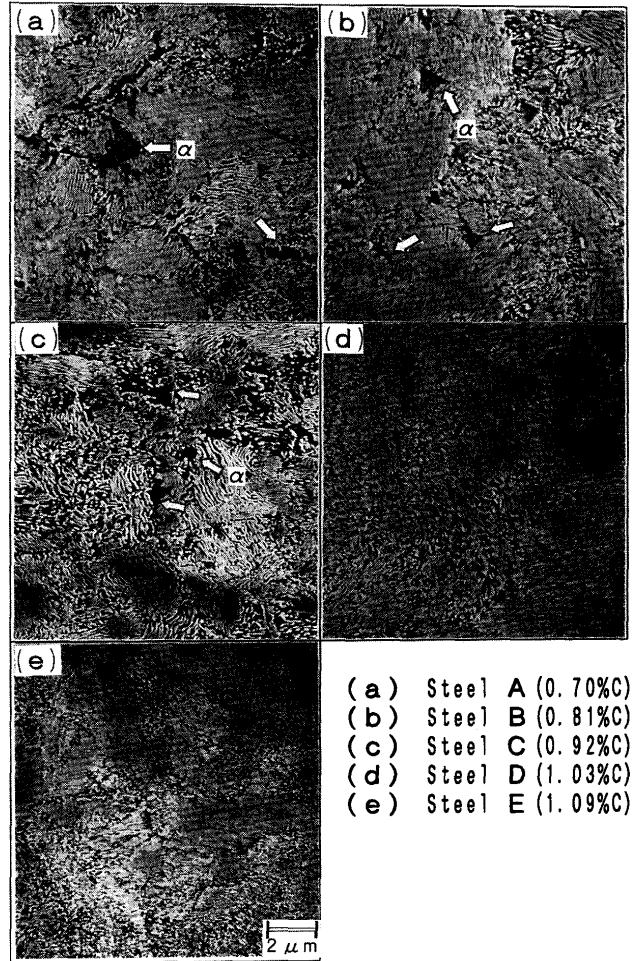


Fig. 4. SEM micrographs of steel A, B, C, D and E deformed 60% at 948K and transformed at 898K. Arrows indicate proeutectoid ferrites.

Fig. 5 に過共析鋼の供試材CのSEM写真を示す。この写真から948K等温保持材では、旧オーステナイト粒界と考えられる部分にセメンタイトが析出しているが、923K等温保持材では単一のパーライト組織となっており、898K以下の等温保持材では、パーライトに加えてフェライト組織が生成していること分かる。

同様に他の試料のSEM観察を行った結果、準安定オーステナイト域で加工を付与した場合、変態温度の違いによって、パーライト以外にフェライト、セメンタイトが生成する場合があることが判明した。そこで縦軸に変態温度、横軸に炭素量をとって、どの条件で単一のパーライト組織になるか、フェライト、セメンタイトが生成するのかをFig. 6 に図示した。この図から単一のパーライト組織になる領域は、 A_1 点に近い948Kでは平衡状態図の共析点に相当する $C \approx 0.8\%$ であるが、変態温度が下がるにつれて、過共析側へシフトしていることが明らかである。

なお、Fig. 3 ~ Fig. 5 で観察されたこのフェライトが初析フェライトであることを確認するために、948Kで60%加工した後、898Kで等温変態している途中から急冷した試料をSEMで観察した。その結果、Fig. 7 に示すように、フェ

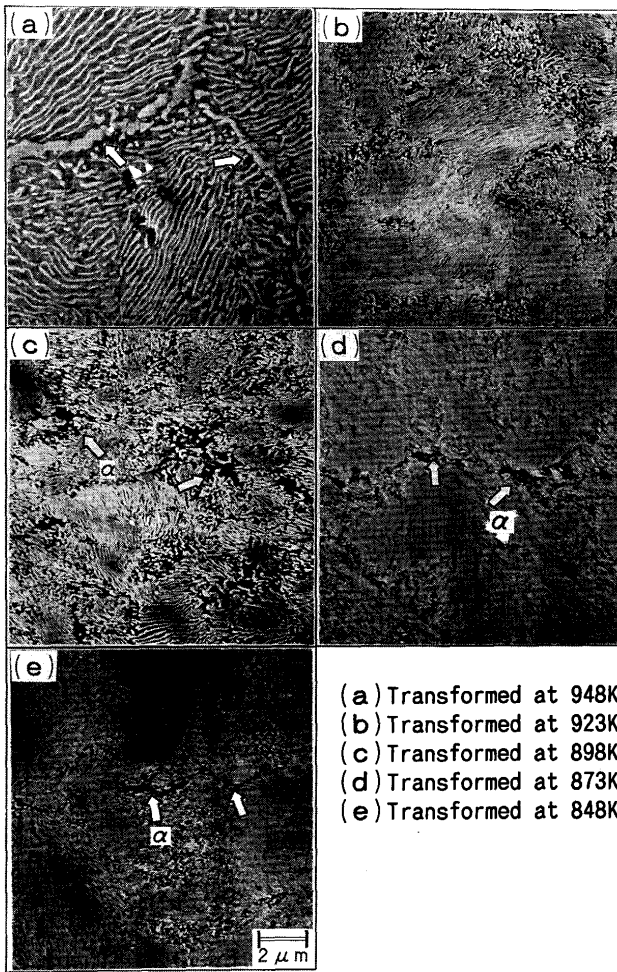


Fig. 5. SEM micrographs of steel C (0.92% C) deformed 60% at 948K and transformed at 948~848K. Arrows indicate proeutectoid cementite in (a), and proeutectoid ferrites in (b)~(e).

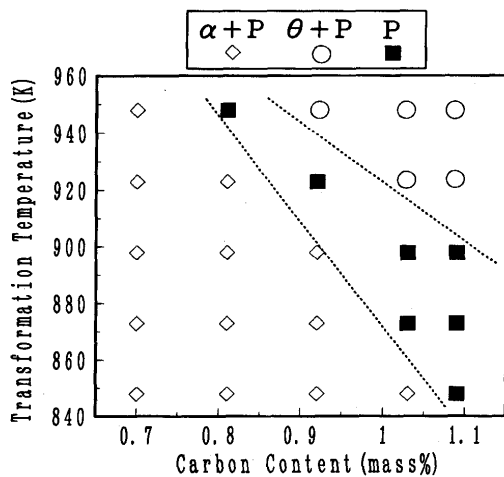


Fig. 6. Effect of carbon content and transformation temperature on microstructure in high carbon steels; α : ferrite, θ : cementite, P: pearlite.

ライトを中心としてパーライトが生成しているので、本研究で観察されたフェライトは初析フェライトと考えられる。

また生成したフェライトが小さい場合、初析フェライト

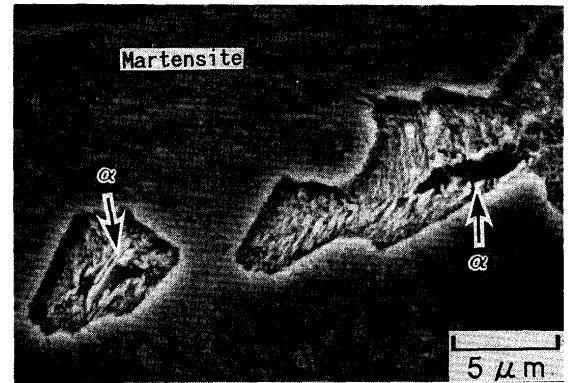


Fig. 7. SEM micrographs of steel C (0.92% C) deformed 60% at 948K, transformed 5 seconds at 898K and quenched. Arrows indicate proeutectoid ferrites.

かパーライトコロニー粒界かを正確に判別することが困難である。そこで便宜上、フェライトの短辺がパーライトラメラ間隔の3倍以上ある場合は、初析フェライトであると判断した。

4. 考察

4.1 フェライトとセメンタイトの成長駆動力

パーライトはフェライト(α 相)とセメンタイト(θ 相)の協調的成長によって生成する組織であり、 α 、 θ 両相の成長を駆動する自由エネルギーがバランスしていることを必要条件としている。この条件を満足する組成点が、過冷オーステナイトの共析点であると考えて、以下では駆動力平衡点(X_E)と称し、熱力学的な導出を試みる。

パーライトの成長速度 v は次式のように、移動度 M と有効駆動力 $[\Delta G^P]_{ef}$ の積で表される¹¹⁾。

$$v = M \cdot [\Delta G^P]_{ef} = M \cdot \left(\Delta G^P - \frac{2\sigma V}{\lambda} \right) \dots\dots\dots (1)$$

ここで有効駆動力とは、パーライトの成長に実質的に寄与する自由エネルギーであり、変態の自由エネルギーの総量 ΔG^P から、 α/θ 界面の形成に消費するエネルギー(界面エネルギー σ と、モル容積 V 中の界面の総面積 $2V/\lambda$ との積)を差し引いた値である。また、移動度とは変態の速度定数であり、C原子の拡散係数と層間隔 λ の関数である。

駆動力平衡点を求めるためには、 α 、 θ 両相に作用する“個別の”有効駆動力 $[\Delta G^\alpha]_{ef}$ と $[\Delta G^\theta]_{ef}$ を見積もる必要がある¹²⁾。これらの値は α 、 θ 両相の厚さを λ_α 、 λ_θ とすると、Gibbs-Thomsonの式より、次のように表される。

$$\left. \begin{aligned} [\Delta G^\alpha]_{ef} &= \Delta G^\alpha - \sigma V_\alpha / \lambda_\alpha \\ [\Delta G^\theta]_{ef} &= \Delta G^\theta - \sigma V_\theta / \lambda_\theta \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (2)$$

ここで ΔG^α 、 ΔG^θ は γ 相から α 、 θ 相が生成する際の全駆動力

であり、また λ_α , λ_θ は両相のモル容積である。

上記の駆動力はいずれも1モル当たりの自由エネルギー量であるから、モル分率が f_α , f_θ の α , θ 両相が協調的に成長するための駆動力平衡の条件は次式で表される。

$$f_\alpha \cdot [\Delta G^a]_{ef} = f_\theta \cdot [\Delta G^\theta]_{ef} \dots\dots\dots (3)$$

パーライト中の α , θ 両相の体積分率 λ_α/λ と λ_θ/λ は、モル分率 f_α , f_θ と次の関係がある。

$$\left. \begin{aligned} \lambda_\alpha/\lambda &= f_\alpha \cdot V_\alpha/V \\ \lambda_\theta/\lambda &= f_\theta \cdot V_\theta/V \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (4)$$

(2), (3), (4)式により、両相に作用する全駆動力についても、次式のような駆動力平衡が成立することが分かる。

$$f_\alpha \cdot \Delta G^a = f_\theta \cdot \Delta G^\theta \dots\dots\dots (5)$$

Fig. 8は A_1 点から ΔT だけ低い温度 T におけるFe-C系の自由エネルギー・組成図の模式図であり、 α , θ 両相に作用する個別の有効駆動力と、界面形成に要するエネルギーの両相への振り分けを図中に示した。

4・2 駆動力平衡点(x_E)の推定

(5)式を満足する組成は、Fig. 9 (a)に示した自由エネルギー・組成図中の e 点である。この e 点の組成は γ , θ 相の自由エネルギー曲線に引いた共通接線(1-1')と、 γ , α 相の自由エネルギー曲線に引いた共通接線(2-2')の交点 e' の組成と極めて近い。

なぜなら γ 相の自由エネルギー曲線 G^γ の曲率($1/\rho$)をFe-C系の熱力学的パラメータ^{13,14)}に基づいて概算してみると、次式のように小さな値なので、 e 点と e' 点は実際には区別し得ないほど近接しているためである。

$$1/\rho = \left[\frac{\partial^2 G^\gamma}{\partial x^2} \right] / \left[1 + \left[\frac{\partial G^\gamma}{\partial x} \right]^2 \right]^{3/2} \cong 6 \cdot 10^{-3} \dots\dots\dots (6)$$

Fig. 10は状態図計算ソフト(Thermo-Calc)によって、上

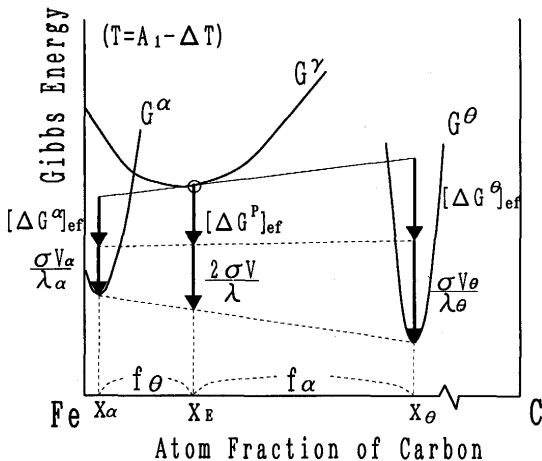


Fig. 8. Gibbs energy-composition diagram, showing effective driving forces for individual phases in pearlite formation.

記の e' 点の組成を計算した結果であり、先に示した本研究の実験結果とよい一致が見られる。なお、Fig. 9 (b)に示したように、 A_3 線(組成点2)は温度降下とともに高炭素側に急激に移行するのに対して、 A_{cm} 線(組成点1)は低炭素側に緩やかに移行する。この結果、共通接線(1-1')と(2-2')の交点 e' は温度の降下とともに高炭素側に移行するので、状態図の共析組成(E)の鋼でも A_1 以下の温度では亜共析となって、初析 α が生じる可能性があることが分かる。

4・3 準安定オーステナイト域における加工の効果

上記のように、駆動力平衡組成(x_E)から外れると、初析相が生成する可能性がある。しかし、パーライト変態はJohnson-Mehlのモデル¹⁵⁾から知られるように、自己誘発型であって、例えば α 相の核が生成すると、その周辺のC濃度が増加して θ 相の核生成を誘発する。そのため、パーライトの核数は時間の経過とともに増加するので、個々のコロニー

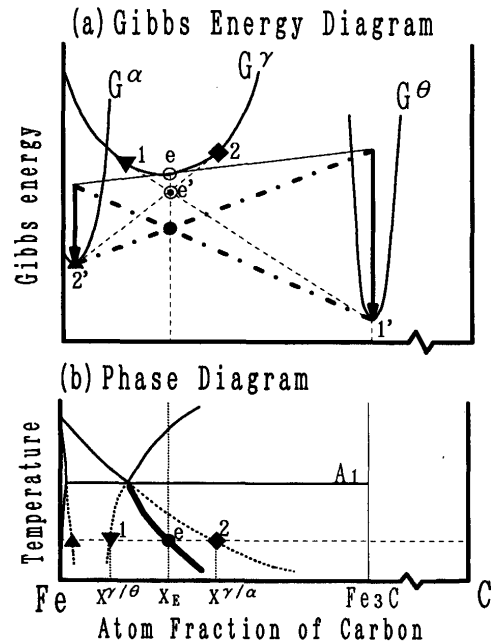


Fig. 9. Gibbs energy-composition and phase diagram, showing eutectoid point in undercooling region.

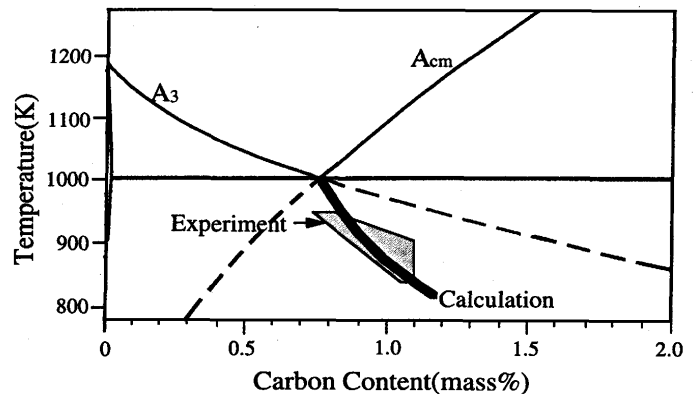


Fig. 10. Comparison of calculation and experimental results on eutectoid point in undercooling region.

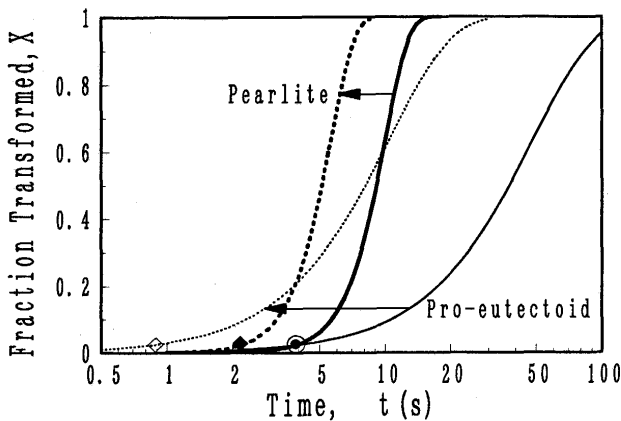


Fig. 11. Promotion of Pearlite formation and pro-eutectoid separation due to the increase of nuclei by ten times, estimated from equations (7) and (8).

の体積は t^3 に比例するにも拘わらず、総合的な変態率 X は(7)式のように時間指数が $n=4$ である。また係数 k はMehlら¹⁶⁾の実験から、900Kでのパーライト成長速度 $v \approx 10^{-2}$ mm/s, 核生成頻度 N の値にもとづいて見積もると $k=10^{-4}/s^4$ となる。

$$X' = 1 - \exp(-kt^4) \dots\dots\dots (7)$$

一方、初析 α 相(又は θ 相)は A_3 線(又は A_{cm} 線)からの過冷度に応じた密度 N' の核が一斉に生成し、拡散律速で成長すると考えられており、その変態率 X' は式(8)で表される^{17,18)}。

$$X' = 1 - \exp(-k't^{3/2}) \dots\dots\dots (8)$$

係数 k' の値について適切なデータは見当たらない。また理論的な見積もりも難しいので、ここではFig. 11に細線で示したように、見かけの初析開始点(○印)がパーライト変態の見かけの開始点(●印)と合致するように $k'=3 \cdot 10^{-3}/s^{3/2}$ とした。なおここでの見かけの開始点とは、変態率 $X, X'=0.02$ の点とした。

変態開始前に加工すると、パーライトの核生成頻度 N と初析相の核密度 N' は同じ割合で増加し、それに伴って係数 k と k' も同率で増大すると考えられるので、それぞれ10倍($k=10^{-4} \rightarrow 10^{-3}$, $k'=3 \cdot 10^{-3} \rightarrow 3 \cdot 10^{-2}$)として X と X' を計算した。Fig. 11はその結果であり、加工によって初析相の方がパーライト変態よりも著しく促進されることが分かる。従って、加工された場合のみ初析相が生成することを矛盾無く説明できる。

5. 結言

A_1 点以下の準安定オーステナイト域で加工後、948~848 Kで変態した高炭素鋼のマイクロ組織を詳細に観察した結果、以下のことが明らかになった。

(1) 準安定オーステナイト域での加工量が増加すると、パーライトコロニー径は減少する。これは加工によって核生成サイトが増加したためと考えられる。

(2) 平衡状態図の共析C濃度の鋼でも、準安定オーステナイト域で加工を付与すると、初析フェライトが生成することを初めて見いだした。また初析フェライトの生成量は加工量が増えるにつれて増加した。

(3) 準安定オーステナイト域で加工を付与した場合、単一のパーライト組織になる領域は、変態温度が下がるにつれて、さらに過共析C濃度側へシフトした。

(4) パーライト変態ではフェライト相とセメンタイト相とが協調的に成長しなければならないので、両相の成長を駆動するGibbsエネルギーがバランスすることが必要である。この条件は、両相のモル分率を f_α, f_θ , 1モル当たりの生成自由エネルギーを $\Delta G^\alpha, \Delta G^\theta$ とすると、 $f_\alpha \cdot \Delta G^\alpha = f_\theta \cdot \Delta G^\theta$ で表される。

(5) 単一のパーライト組織が得られるC濃度についての実験結果と、Gibbsエネルギーに基づいて計算したフェライト、セメンタイトの駆動力平衡線はよく一致した。

文 献

- 1) Y.Yamada, S.Shimazu, Y.Oki and K.Mizutani: Wire J., 19 (1986), 53.
- 2) 田代 均, 佐藤 洋: 日本金属学会誌, 55 (1991), 1078.
- 3) 三村 毅, 小川兼弘, 前田真一, 柴田隆雄, 松本 洋: 神戸製鋼技報, 39 (1989), 77.
- 4) 落合征雄, 大羽 浩, 飛田洋史, 南雲道彦: 鉄と鋼, 74 (1988), 1625.
- 5) 高橋稔彦, 落合征雄, 佐藤 洋: 新日鉄技報, 343 (1992), 86.
- 6) 須藤 一: 日本金属学会会報, 9 (1970), 3.
- 7) K.J.Irvine, F.B.Pickering and T.Gladman: J.Iron. Steel Inst., 205 (1967), 161.
- 8) 橋本正幸, 高橋和秀: 材料とプロセス, 9 (1996), 1144.
- 9) 梅本 実, 大塚秀幸, 田村今男: 鉄と鋼, 70 (1984), 238.
- 10) 梅本 実, 大塚秀幸, 田村今男: 鉄と鋼, 70 (1984), 557.
- 11) C.Zener: Trans.Metall.Soc.AIME, 167 (1946), 550.
- 12) M.Hillert: Met.Trans., 3 (1972), 2729.
- 13) S.Ban-ya, J.F.Elliott and J.Chipman: Met.Trans., 1 (1970), 1313.
- 14) 西沢泰二: 日本金属学会会報, 12 (1973), 321.
- 15) W.A.Johnson and R.F.Mehl: Trans.Metall.Soc.AIME, 135 (1939), 416.
- 16) R.F.Mehl and W.C.Hagel: Progress in Metal Physics, 6 (1956), 102.
- 17) C.Wert and C.Zener: J.Appl.Phys., 21 (1950), 5.
- 18) J.W.Christian: The Theory of Transformations in Metal and Alloys, Pergamon Press, New York, (1965), 481-489.