

低合金鋼に生成する島状マルテンサイトの組成 および体積分率に及ぼす熱処理条件の影響

遠藤 茂

The Effect of Applied Thermal Cycle Conditions on Chemistry and
Volume Fraction of M-A Constituent Formed in a Low Alloy Steel

Shigeru ENDO

Synopsis : Effects of reheating temperature, corresponding to austenite single phase or ferrite-austenite two-phase region, on chemical and quantitative changes in Martensite and Austenite (M-A) constituents in a low alloy steel were examined.

Reheating to austenite single phase results in bainite microstructure containing M-A constituents. Enrichment of carbon in the M-A constituents is observed. Any substantial difference in Mn content between the M-A constituents and surroundings is not observed. T_0 temperature of the steel which chemistry is equal to the M-A constituents is close to the bainite transformation finishing temperature. When the steel is reheated in the two-phase region, M-A constituents are observed in ferrite and reveal higher carbon and Mn contents than the ferrite. Carbon content of the M-A constituents decreases and Mn content increases with increasing holding time of reheating at the two-phase region. The M-A constituents observed in the materials reheated to austenite single phase region show higher carbon content than those in the steel reheated to ferrite and austenite two phase region.

Key words : low alloy steel ; M-A constituent ; chemistry of M-A constituents ; bainite ; thermal treatments ; paraequilibrium.

1. 緒言

加熱急冷処理された熱処理材や溶接熱影響部に生成する島状マルテンサイト(以下M-A)は、鋼材の材質に大きな影響を及ぼすといわれ、加速冷却材母材部の強度や、溶接熱影響部の靱性に及ぼすその量や形態などの影響が報告されている¹⁻⁵⁾。一般にM-Aの生成量の増加に伴って、母材および溶接熱影響部ともにその靱性は劣化する傾向にある。また、内部微視組織に関して、M-Aはマルテンサイトと数パーセントの残留オーステナイトにより構成されると報告されている^{6,7)}。また、M-Aの生成機構やその炭素量の直接測定結果や硬さからの炭素量の推定結果も報告されている⁸⁾。しかし、M-Aの組成に関する報告数はあまり多くなく、M-Aの炭素量変化に及ぼす熱処理条件の影響などについての報告はほとんどない。また、フェライトとM-AとのMnの分配などを調べた結果もほとんど報告されていない。

鋼中のM-A生成量の制御は、良好な鋼の材質を得るために重要であり、そのためには、M-Aの基本的な性状や生成機構を把握することが必要とされる。特に、熱処理条件などの変化によるM-A組成や生成量の変化を定量的に把握することは重要と考えられる。その第一歩として、加熱温度

と加熱保持時間を変化させ、生成したM-Aの炭素およびMn濃度と体積分率を測定し、それらの変化に及ぼす熱処理条件の影響を調べた。また、ベイナイト中に生成したM-Aの組成や体積分率を、ベイナイトの変態終了温度でフェライトと平衡するオーステナイトの組成や相分率と比較し、M-A組成の熱力学的予測方法の確立も試みた。

2. 試験方法

Table 1 に化学組成を示す鋼Aをオーステナイト単相温度とフェライトとオーステナイト 2 相温度に加熱保持後冷却し、M-Aを生成させた。生成したM-Aの体積分率とM-A中の炭素とMn濃度を測定し、体積分率と組成の変化に及ぼす加熱温度の影響を調べた。オーステナイト単相温度加熱条件として、加熱温度1373K、保持時間600sを選んだ。フェ

Table 1. Chemical compositions of the materials used.

Steel	C	Si	Mn	P	S
A	0.05	0.3	1.5	0.008	0.001
B	0.70	0.3	1.5	0.010	0.001

ライトとオーステナイト 2 相温度加熱条件は、加熱温度を 1023K とし保持時間を 600s とした。1023K 加熱材では、M-A 組成や体積分率の変化に及ぼす加熱保持時間の影響を明らかにするため、加熱保持時間 5s, 60s の条件での試験も行った。いずれの加熱温度においても加熱保持後の冷却速度は 10K/s とした。また、熱処理途中での変態の進行状態とマクロ的な変態終了温度を膨張計により調べた。いずれの試験にも加熱温度 1373K, 加熱後の冷却速度 10K/s の熱処理を施した材料を用いた。この熱処理により母材の組織はベイナイトとなり、ベイナイト中には鉄炭化物は観察されず M-A のみが認められた。

M-A は 2 段階電解エッチ法により現出させて、SEM により観察した。M-A が 3 次元的にランダムに配置する場合、その体積分率と面積分率との差異は小さいと言われている⁹⁾。そこで、10 視野程度の SEM 像を用いて画像処理により M-A の面積分率を求めその値を体積分率とした。

M-A 中の炭素と Mn 量の変化ならびにフェライトやベイナイトとの濃度変化は、EPMA を用いた面分析により調べた。また、M-A の炭素量は線分析による定量化も試みた。さらに、EPMA に比べてマクロ的な M-A の炭素量を知るため、画像処理により求めた M-A の体積分率と母材の炭素量とを用いて M-A の炭素量を推定した。測定および推定した M-A 組成の検証を目的に M-A 組成に相当する鋼 B の変態挙動を調べると共に、M-A の生成傾向との比較も試みた。

3. 結果

3・1 M-A 組成ならびに M-A 体積分率

Fig. 1 に 1023K 加熱の熱処理時の試験片の温度ならびに試験片長さの変化を示す。1023K 加熱保持初期で大きな試験片長さの減少が認められた。また、試験片長さの減少は保持時間 500s 程度まで連続的に認められたが、500s 前後以降試験片長さはほぼ一定の値を示した。1373K 加熱材では冷却途中で観察された変態開始温度は 920K 前後で変態終了温度は 770K 前後であった。

1373K ならびに 1023K に加熱し 600s 保持後 10K/s で冷却し

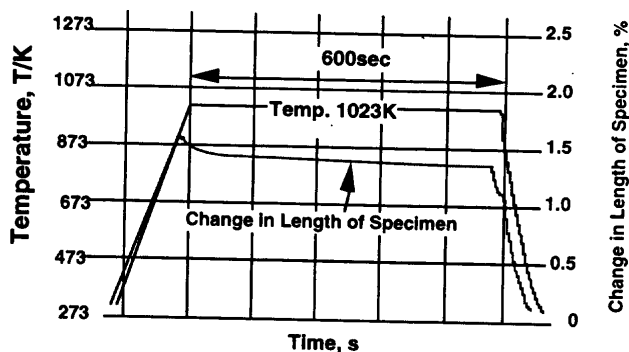


Fig. 1. Change in length of a specimen reheated to 1023K and held for 600s.

た材料の SEM 観察組織を Fig. 2 に示す。いずれの材料においても、ベイナイトやフェライト中に SEM 写真上で白く観察される M-A のみが認められた。M-A の体積分率は 1373K 加熱で 8% 前後となり 1023K 加熱材で 15% 前後となっていた。

Fig. 3 に 1373K および 1023K 加熱材の SEM 像と炭素の線分析結果の一例を示す。X 線の走査位置は SEM 像上に直線で示した。両加熱温度材ともに、SEM 像で白く見える M-A 部分での炭素の濃化が認められた。1373K 加熱材では M-A の炭素量は 0.6mass% ないし 1.2mass% 程度で、1023K 加熱材での M-A の炭素量は 0.3mass% ないし 0.6mass% 程度であった。サーモカルク¹⁰⁾を用いた熱力学計算より求められる鋼 A の 1023K でフェライトと平衡するオーステナイトの炭素量はおよそ 0.3mass% であり、M-A の炭素量は平衡オーステナイトの炭素量に比べてやや高めの値を示していることが分かった。

1373K および 1023K 加熱材の SEM 像とそれに対応する炭素および Mn の特性 X 線像を Fig. 4 に示す。両材ともに SEM 像の M-A に対応する部分での炭素量の増加 (特性 X 線強度の増加、図中で淡色は特性 X 線強度の高い部分を表す) が認められた。さらに、加熱温度の違いによる M-A の炭素量の差も認められ、1023K 加熱材の M-A が 1373K 加熱材に比べて低い炭素の特性 X 線強度を示していた。一方 Mn の場合、1373K 加熱材では濃化は認められないが、1023K 加熱材では M-A への Mn の濃化が認められた。以上の結果から、加熱温度をオーステナイト単相温度の 1373K とフェライトとオーステナイトの 2 相温度の 1023K と変化させることにより、生成する M-A の体積分率、炭素量ならびに Mn 量が変化することが分

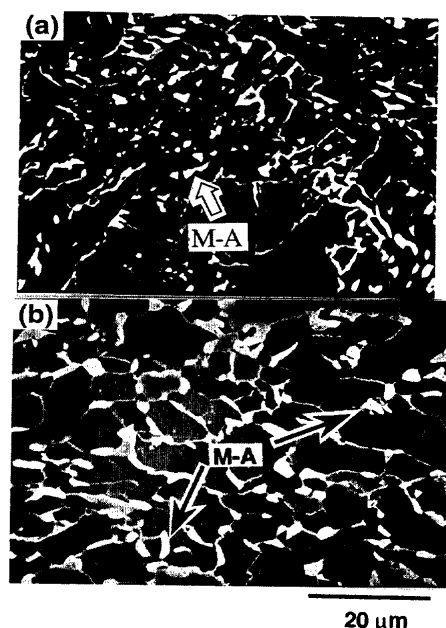


Fig. 2. SEM micrographs of the materials reheated to 1373K and 1023K. (a; 1373K reheated, b; 1023K reheated)

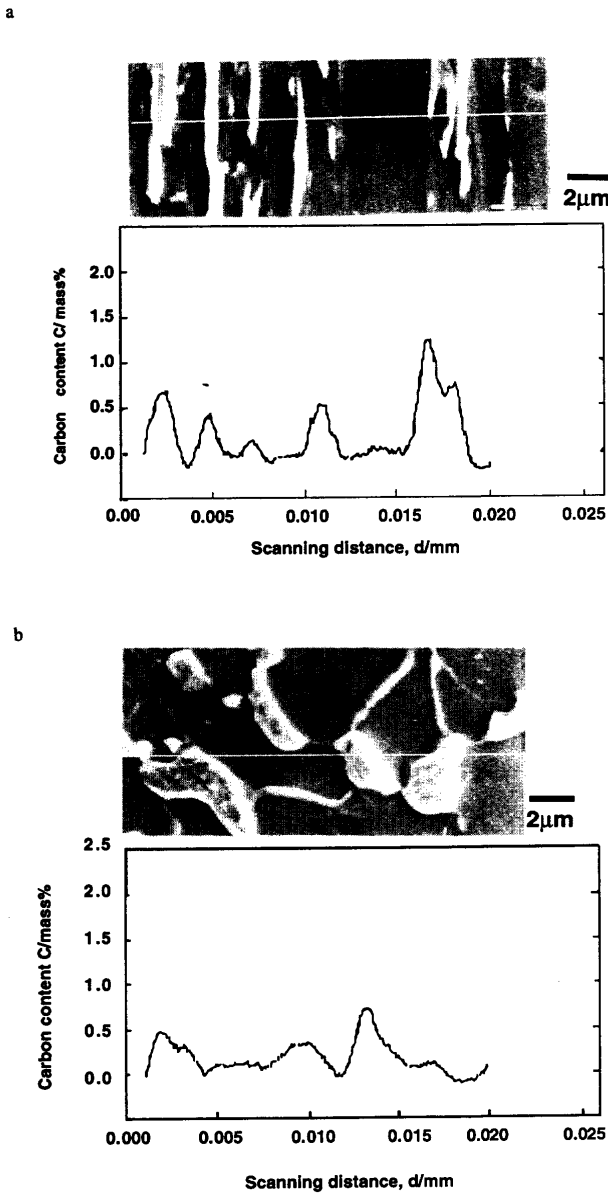


Fig. 3. Carbon content of M-A constituents analyzed by EPMA.
(a: 1373K reheated, b: 1023K reheated)

かった。

3・2 1023K加熱材の保持時間の変化に伴うM-Aの体積分率変化

鋼Aを2相温度域の1023Kに加熱し、加熱保持時間を5sならびに600sとした場合のSEM像をFig. 5に示す。比較のために、加熱前のベイナイトのSEM像もFig. 5に示す。加熱保持時間の変化に伴うM-Aの体積分率の変化をFig. 6に示す。Fig. 6中には加熱前組織に生成していたM-Aの体積分率も併せて示した。生成するM-Aの体積分率は、加熱保持時間の増加に伴って増加する傾向を示した。サーモカルクを用いて計算した1023Kでフェライトと平衡するオーステナイトの体積分率は16%前後であり、保持時間の最も長い600s保持材でのM-Aの体積分率はこれに近い値を示していることも分かった。一方、Fig. 5の5s保持材SEM像で認め

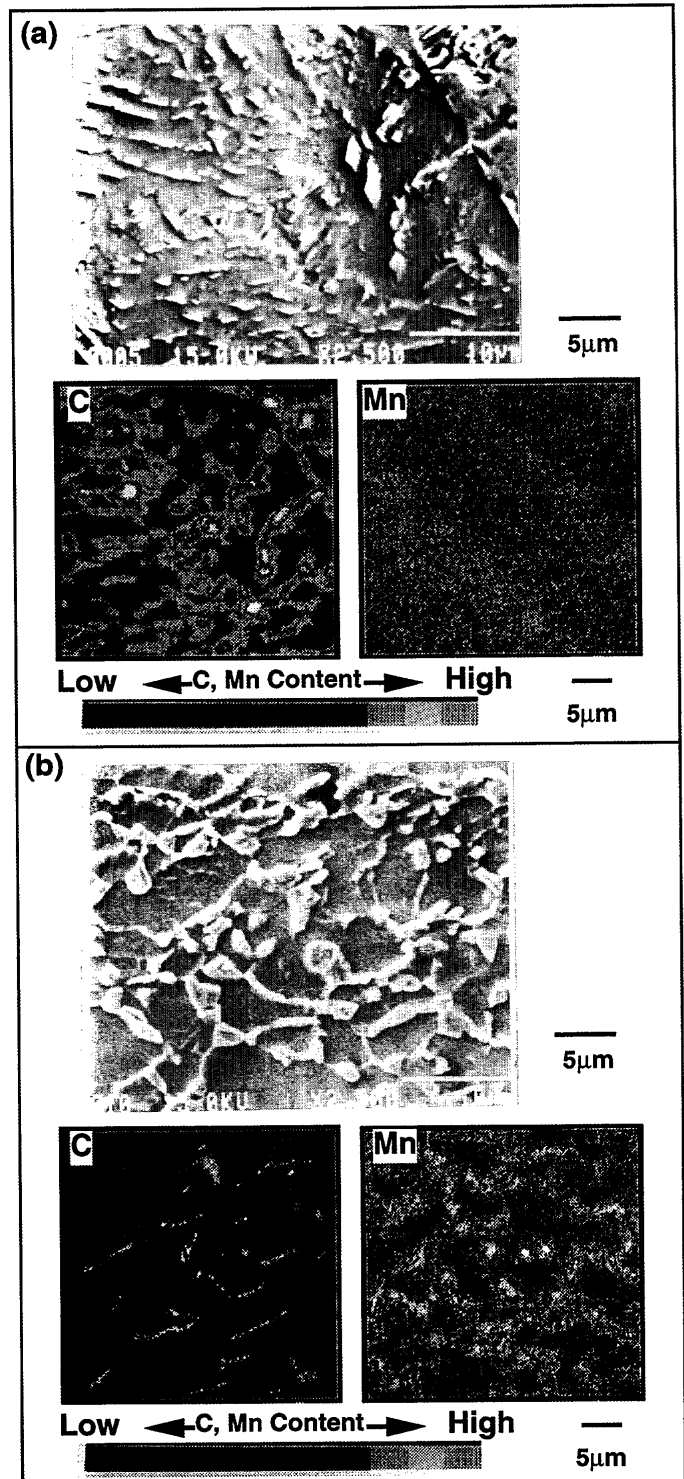


Fig. 4. SEM micrographs and images of characteristic X-ray of Carbon $K\alpha$ and Mn $K\alpha$.
(a: 1373K reheated, b: 1023K reheated)

られたパーライト(パーライトの痕跡⁸⁾図中に矢印で表示)は保持時間の増加に伴って減少する傾向を示し、600s保持材ではほとんど観察されなかった。Fig. 5に示したように加熱前組織ではベイナイト中にはM-Aのみが認められ、パーライトの生成は認められなかった。従って加熱保持時間の短い場合に観察されたパーライトは1023K加熱後の冷却中に析出したものと考えられる。この結果から、前章に示した加熱

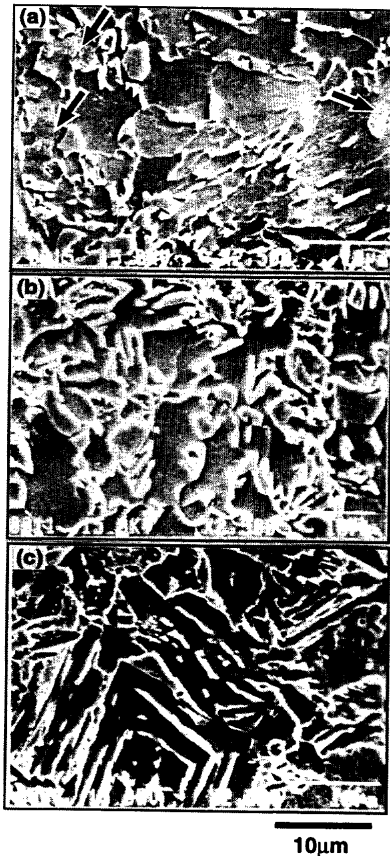


Fig. 5. SEM micrographs of the materials with different holding times at 1023K. (a; Held for 5 s, b; Held for 600s, c; Starting microstructure)

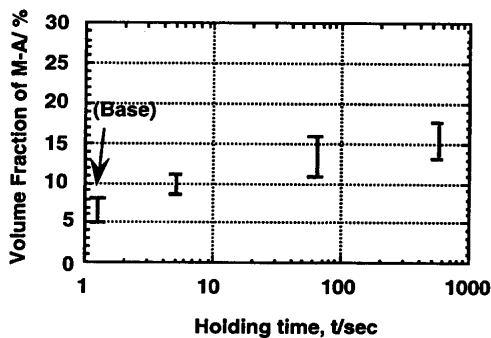


Fig. 6. Effect of the holding time on the volume fraction of M-A constituents.

温度の違いによるM-Aの量と組成の変化に加えて、加熱保持時間の変化によりM-Aの体積分率が変化することも分かった。

3・3 M-A組成に及ぼす加熱保持時間の影響

前節に示したように1023K加熱の5s保持材では、フェライト中にM-Aとパーライトが認められ、600s保持材ではM-A量が増加しほぼM-Aのみが観察された。また、膨張計で測定された試験片長さの変化は、保持時間で500s前後まで認められ、その後の変化はほとんど認められなかった。M-Aの体積分率の変化の認められた1023K加熱材で加熱保持時間

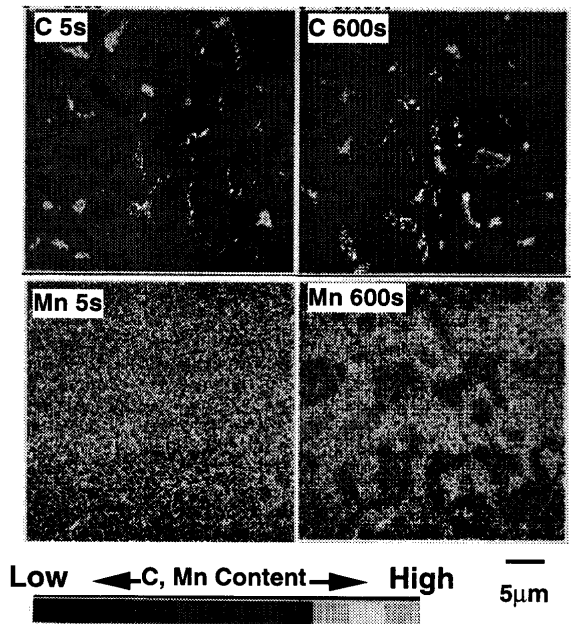


Fig. 7. Images of characteristic X-ray of carbon $K\alpha$ and Mn $K\alpha$ for the specimens kept at 1023K for 5s and 600s.

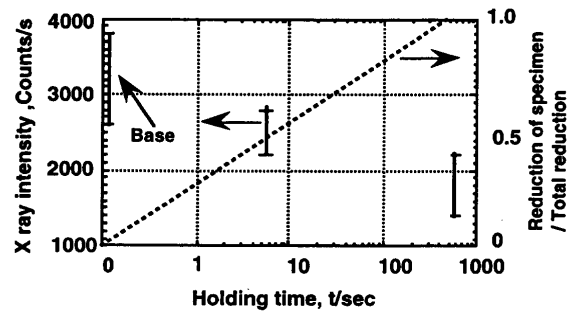


Fig. 8. Effect of holding time at 1023K on intensity of characteristic X ray of carbon $K\alpha$.

が5sならびに600sの時の炭素とMnの特性X線像をFig. 7に示す。また、保持時間の変化に伴うM-Aの炭素特性X線の強度と試験片長さの変化とをFig. 8に示す。加熱前組織中に生成していたM-Aの炭素の特性X線強度も図中に示した。短時間保持材のM-Aは加熱前に認められたM-Aに比べてやや低めの炭素特性X線強度(炭素量)を示していた。また、保持時間の増加に伴うM-Aの炭素量の低下が認められた。

さらに、5s保持材では加熱前組織中のM-Aと同様にM-A部分でのMnの濃化は認められなかった。一方、600s保持材ではフェライトとフェライト中のM-Aとで異なったMn濃度が観察され、M-Aが高いMn濃度を示した。

以上の結果から、1023K加熱保持時には加熱保持時間の増加に伴ってM-Aの体積分率に加えてその組成が変化していることが分かった。さらに加熱保持時間の短い場合には、M-A組成は加熱前組織のM-A組成に近いもので、保持時間の増加に伴ってその炭素量は低下していくことも分かった。加熱前のM-Aの炭素量は0.7%前後で、1023Kでフェライト

と平衡するオーステナイトの炭素量(0.3mass%)に比べて高いことから、加熱保持時間の増加に伴ってオーステナイト分率は増加し、オーステナイト中の炭素量が低下したと考えられる。この炭素量の減少とMnの濃化とにより、オーステナイトはマルテンサイト変態しやすくなり加熱保持時間の増加に伴ってM-A量が増加したと考えられる。

炭素濃度の低いオーステナイトからM-Aが生成しやすい理由として、炭素量の高いオーステナイトに比べて、 $\gamma/(\gamma+\theta)$ 線からの過冷度が小さく、セメンタイト生成のドライビングフォースが小さくなり、パーライトが生成しにくくなったことも一因と考えられる。

4. 考察

4.1 M-Aとパラ平衡オーステナイトの組成ならびに体積分率の比較

単相温度加熱時のM-A組成の予測のため、鋼Aを10K/sで冷却した時の変態終了温度770Kにおいて、フェライトとパラ平衡するオーステナイトの体積分率と組成を求め、1373K加熱材で認められたM-Aの体積分率ならびに組成との比較を試みた。冷却後の金属組織におけるM-Aは変態終了時に残留しているオーステナイトに相当すると仮定し、770Kでの体積分率などとの比較を行った。10K/s前後の冷却速度で変態が進行する場合、置換型元素の分配が起きるとは考えにくく、3章に示したようにEPMA結果では、M-AへのMnの濃化は認められなかった。そこで、パラ平衡を仮定しオーステナイトの組成ならびに体積分率を求めた。パラ平衡組成の計算はサーモカルクのデータベースならびにソフトウェアを用いて行った。Table 2にM-Aとパラ平衡オーステナイトとの炭素量ならびに体積分率を比較して示す。770Kにおけるフェライトとパラ平衡するオーステナイトの炭素含有量は2.4mass%で、この組成から求められるオーステナイトのモル分率は1.5%となった。フェライトおよびオーステナイトのモル分率と両相の格子定数とから求められるオーステナイトの体積分率は、Chenらの結果と同様にほとんどモル分率と同じ値となった¹¹⁾。従って、オーステナイト分率はM-A分率(5-8%)に比べてかなり小さく、炭素量は大きいことが分かった。

4.2 1373K加熱材のM-Aの炭素量とパラ平衡状態図との比較

M-Aの炭素量の線分析結果では、同一試験片中に認めら

Table 2. Carbon content and volume fraction of M-A constituents and those in austenite (γ) which is paraequilibrium to ferrite (α).

	C content	Volume fraction
γ paraequilibrium to α	2.4 mass %	1.5 %
M-A constituents	0.45-0.72 mass %	5-8 %

れたM-Aにおいても炭素量のバラツキが認められた。そこで1373K加熱材のマクロ的なM-Aの炭素量(C_{M-A})を式(1)を用いて求めた。

$$C_{M-A} = (C_M - C_\alpha V_\alpha) / V_{M-A} \dots\dots\dots (1)$$

式(1)で、M-Aの体積分率(V_{M-A})とフェライトの体積分率(V_α)は測定結果から既知である。M-Aの体積分率は測定した5-8%とした。フェライトの炭素量(C_α)は不明であるが、ベイナイト変態終了温度前後での炭素の拡散速度は早く、変態後のフェライトが過飽和な炭素を含有していたとしても炭素は短時間でオーステナイトへ拡散していくとの報告に基づき¹²⁾、フェライトの炭素量をオーステナイトとパラ平衡するフェライト中の炭素量とした。前述のように冷却途中に膨張計で測定されるマクロ的な変態終了温度は770Kであったので、 C_α は770Kでオーステナイトとパラ平衡する炭素量0.015mass%とした。母材の炭素含有量(C_M)は0.05mass%とした。

式(1)からM-Aの炭素量(C_{M-A})は0.45-0.72mass%となった。この値は測定したM-Aの炭素量に比べて若干低目の値となった。

鋼Aと同量の置換型元素を有するFe-C-0.3Si-1.5Mn鋼

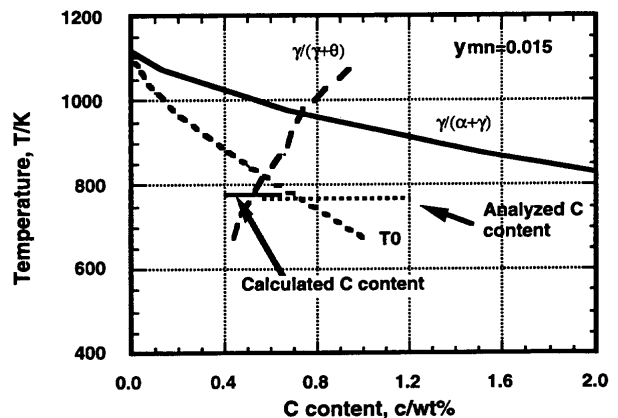


Fig. 9. Carbon content of M-A calculated and analyzed in the paraequilibrium phase diagram. (ymn: Site fraction of Mn)

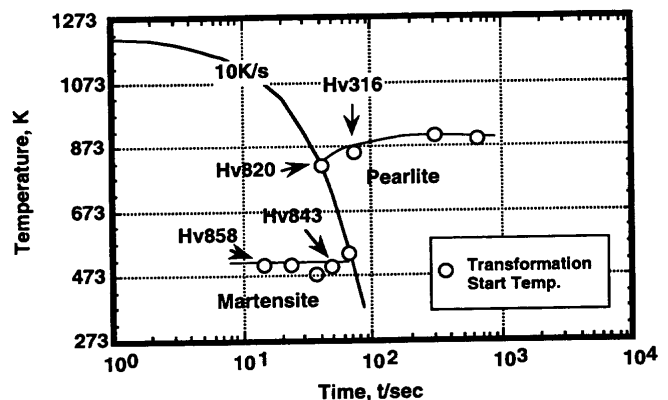


Fig. 10. CCT diagram of steel B containing 0.7 mass% C. (Reheating temperature: 1223K)

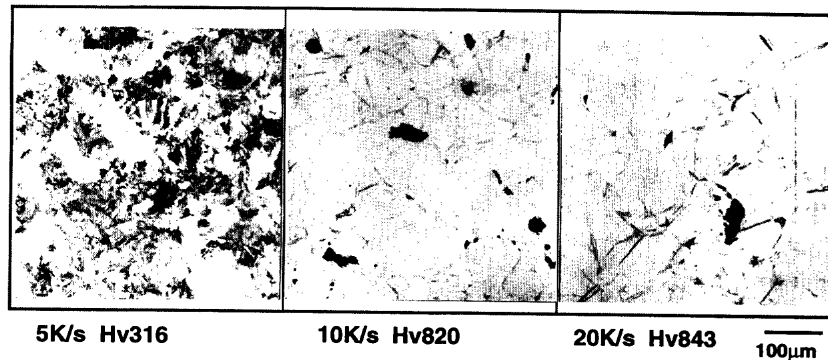


Fig. 11. Microstructures of the materials cooled at a rate of 5K/s, 10K/s and 20K/s.

の炭素量と T_0 (オーステナイトと同組成のフェライトの自由エネルギーが等しくなる温度)との関係を求め、M-Aの炭素量との比較を行った。Fe-C-0.3Si-1.5Mn鋼のパラ平衡での $\gamma/(\gamma+\theta)$, $\gamma/(\alpha+\gamma)$ 境界ならびに T_0 曲線をFig. 9に示す。Fig. 9中に線分析ならびに体積分率から推定したM-Aの炭素量をベイナイト変態終了温度の770Kにプロットした。 T_0 温度が770Kとなる炭素量はおよそ0.7mass%で、計算により求めたM-Aの炭素量はこれよりも若干低めか同等の値となり、測定した炭素量は T_0 線前後の値となっていることが分かった。

ベイナイト変態終了時に残留するオーステナイトの組成は T_0 に近いと報告されている¹³⁾。また、本試験結果では、線分析と体積分率から推定したM-Aの炭素量も T_0 組成に近い値となった。従って、この2つの事実から変態終了時に残留するオーステナイトはほとんどすべてマルテンサイトに変態し、一部残留しているオーステナイトとM-Aを構成したと考えられる。この結果を検証するために、残留オーステナイトに相当する0.7mass%Cを含んだ鋼Bの連続冷却時の変態挙動を調べた。Fig.10に鋼BのCCT曲線を示す。また、Fig.11には1 K/s, 10K/sならびに20K/s冷却材の光学顕微鏡組織とそのビッカース硬さを示す。鋼Bを10K/s以上で冷却した場合、冷却速度によらず硬さはHv820前後と一定となり、ほぼすべてマルテンサイトに変態したことから、鋼Aでベイナイト変態終了時に残留したオーステナイトとM-Aを構成するマルテンサイトとはほぼ同じ組成を有することが確認できたと考えられる。

以上の結果から1373Kのオーステナイト単相温度に加熱冷却した組織中に生成するM-Aの炭素量はそのマクロ的な変態終了温度での T_0 組成に近い値であり、 T_0 組成を熱力学計算により求めることでM-A組成は予測できると考えられる。

5. 結論

(1) M-Aを生成させる熱処理条件の違いにより、M-Aの

炭素量、体積分率、Mnの濃縮程度が変化することが分かった。オーステナイト単相温度の1373K加熱材に生成するM-AではMnの濃化は認められず、1023K加熱材に比べて高いM-Aの炭素量と低い体積分率を示した。

(2) 2相温度域加熱時の保持時間の变化に伴うM-Aの体積分率、炭素量、Mn量の変化が認められた。

(3) オーステナイト単相温度の1373Kに加熱冷却した組織中に生成するM-Aの炭素量はそのマクロ的な変態終了温度でのフェライトとパラ平衡するオーステナイトの組成からの隔たりは大きく、その温度での T_0 に近い値を示すことが分かった。従って、 T_0 組成を熱力学計算により求めることにより、オーステナイト単相域加熱材中に生成するM-A組成は予測できると考えられる。

文 献

- 1) S.Endo, M.Nagae and M.Suga: Proc. Conference of 1990 Mechanical Working and Steel Processing, (1990), 453.
- 2) 土師利昭, 栗飯原周二, 荻原行人, 川島善樹果, 内野耕一, 富田幸夫, 千々岩力男: 鉄と鋼, **74** (1988), 1105.
- 3) 川端文丸, 天野虔一, 板倉教次, 南二三吉, 荊洪陽, 豊田政男: 日本造船学会論文集, **173** (1994), 349.
- 4) F.Minami, M.Toyoda, H.Jing, F.Kawabata and K.Amano: Proc. Conference of 1992 OMAE, Vol.III-B, (1992), 459.
- 5) 田川哲哉, 宮田隆司, 栗飯原周二, 岡本健太郎: 鉄と鋼, **79** (1993), 1176.
- 6) 小溝裕一, 深田康人, 溶接学会論文集, **6** (1988), 41.
- 7) 岡田 斎, 池内建二, 松田福久, Ivan Hrivnak, 李 鍾麟: 溶接学会論文集, **12** (1994), 236.
- 8) 井川 博, 大重広明, 田上豊明: 溶接学会誌, **49** (1980), 467.
- 9) Interpretation of Metallographic Structure 3rd Edition, Academic Press Inc, San Diego, Chapter VI, (1975), 221.
- 10) B.Sundmann and J.Agren: J.Phys. C, Solid State Phys, **42** (1981), 127.
- 11) J.K.Chen: Metall. Trans. A, **25A** (1994), 1367.
- 12) S.A.Mujahid and H.K.D.H.Bhadeshia: Acta Metall., **40** (1992), 389.
- 13) H.K.D.H.Bhadeshia and D.V.Edmonds: Acta Metall., **28** (1980), 1265.