

鉄鋼の相変態熱に対する炭素濃度の影響

田島 守*

The Effect of the Carbon Content on the Latent Heat of Phase Transformation of Iron and Steel

Mamoru TAJIMA

Synopsis : The latent heat and the temperature of phase transformations in iron and hypo-eutectoid steel have been measured by using differential scanning calorimetry. For hypo-eutectoid carbon steel (0.10%~0.69%), the shapes of the latent heat in heating and cooling conditions approximately agree qualitatively with the carbon content of steel. The major increasing of the latent heat occurred in the carbon content between 0.17% C and 0.26% C. At the higher carbon contents, the latent heat is almost saturated. The latent heat of A_3 transformation of iron, at heating process is measured to be 16 kJ/kg and at cooling, it is 19 kJ/kg. Relation between the temperature of phase transformation and the carbon content of steel is examined and make it clear.

Key words : latent heat; phase transformation; iron and steel; carbon content; thermal analysis.

1. 緒言

鉄鋼材料の機械的性質の向上の要求に伴い、相変態現象の解明はより一層重要となってきた。従来、材料の性質の向上のために相変態熱のようなわずかな熱量は考慮しなくても良かった。一方、材料の設計および開発において、コンピュータは急速かつ幅広く利用されてきている。この場合、コンピュータによる数値解析・予測と実験・測定とは車の両輪の役目を果たし、片一方だけでは不十分な場合が多くなってきている。コンピュータによって材料の正確な予測を得るには、材料の特性が重要となり、データの蓄積が急務となる。このような観点からすると、鉄鋼の相変態に関する情報のうち、相変態熱は基礎データとしての定量化が遅れている一分野である。たとえば、純鉄の A_2 、 A_3 変態熱について、Houdremont¹⁾が整理した内容を年代順

に示すと Fig. 1 のようになる。 A_3 変態熱でさえ測定者によって 12 kJ/kg から 28 kJ/kg と大きく異なっている。鋼のなかでも最も基本的な炭素鋼におけるオーステナイトからパーライトへの組織変化に伴う相変態熱の情報になると、さらに少なくなる²⁻⁴⁾。

現在、測定機器および材料分析技術の格段の進歩に支えられて、相変態に伴うわずかな熱量も測定可能となった。本研究では、示差走査熱量計により、加熱時および冷却時における純鉄および亜共析炭素鋼(0.10% C~0.69% C)の相変態温度および相変態熱を測定し、炭素濃度に着目した変態特性を明らかにする。

2. 測定装置および試料

2.1 測定装置

相変態熱の測定には示差走査熱量計(DSC-9500)を用いた。基準セルと測定セル(Di=4.5 mm, Hi=4 mm)およびキャップ(Di=5.2 mm, Hi=1 mm)は白金ロジウム(10%)製である。基準物質はサファイアである。基準および測定セルの温度は、Pt-Pt13%Rh (Rタイプ)熱電対によって測定される。試料室は、真空ポンプにより真空状態にされ、そこへ高純度アルゴンガスを流し、この操作を3回繰り返してアルゴンガスに置換する。

炭素鋼の相変態は、加熱速度および冷却速度が遅い場合約 600°C から 950°C の温度範囲で起る。温度および熱量の較正は、これらの温度領域を含むように較正物質を選んだ。融解温度と熱量が既知のインジウム(In)および銀(Ag) (Table 1)を用いて測定を行い、較正曲線を求めた。

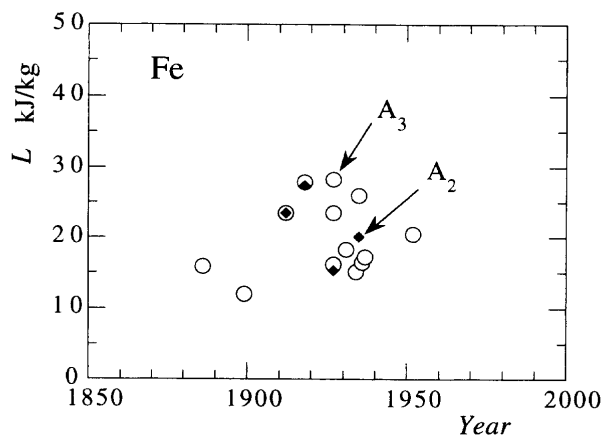


Fig. 1. The latent heat of A_3 transformation and ferromagnetic transition (A_2) of pure iron.

Table 1. The melting point and the heat of fusion of pure materials.

	T _m (°C)	L(kJ/kg)
In	156.4	28.4
Ag	960.5	104.2

Table 2. The chemical composition of the materials (mass%).

	C	Si	Mn	P	S
0.001C	0.001	0.001	0.0001		0.001
0.10C	0.10	0.30	0.65		
0.17C	0.17	0.29	0.70		
0.26C	0.26	0.27	0.65	0.003	0.002
0.31C	0.31	0.30	0.67		
0.34C	0.34	0.26	0.76	0.013	0.012
0.44C	0.44	0.26	0.71	0.014	0.026
0.54C	0.54	0.16	0.81	0.017	0.017
0.63C	0.63	0.30	0.65	0.003	0.002
0.69C	0.69	0.35	0.73	0.012	0.013

あらかじめ、鉄鋼の相変態温度範囲に対する適切な測定条件を知るため、昇温および降温速度について3°C/minから4, 5, 6, 7, 10, 20°C/minまでの7段階について検討を行った。その結果、昇温速度よりも降温速度の方が測定に影響することから、最終的に5°C/minを決定した。測定条件は、温度500°Cまでは20°C/minの昇温速度で加熱し、その温度で10分間保持する。その後の昇温速度および降温速度はすべて5°C/minである。

2.2 試料

測定に使用した試料の成分はTable 2に示したとおりである。純鉄の成分は99.996%であり、炭素濃度は0.001%である。垂共析炭素鋼(0.10% C~0.69% C)の試料の成分のうち、0.54% CがSiの含有量が他より少ない。測定に用いた試料の質量は平均200 mgである。これらの試料は、測定前に超音波洗浄器で洗浄される。

3. 測定結果および考察

3.1 純鉄の測定結果

Fig. 2は純鉄の示差走査熱量計の代表的測定結果の一例であり、横軸に時間、縦軸に基準試料の温度および基準試料と測定試料との温度差を示してある。この測定結果から加熱と冷却における相変態部分を理解しやすくするために、横軸に温度、縦軸に温度差をとって描いた結果をFig. 3に示す。示差走査熱量計の測定曲線の基線は一定でないで、図に示したように基線部分は平滑化してあり、さらに見やすいように基線はずらしてある。

加熱曲線において、磁気変態のピークが772°C付近に生じ、さらにA₃変態のピークが919°C付近、冷却時のA₃変態のピークが894°C付近、磁気変態のピークが763°C付近に現われている。純鉄のA₃変態のピークが鋭くなおかつ

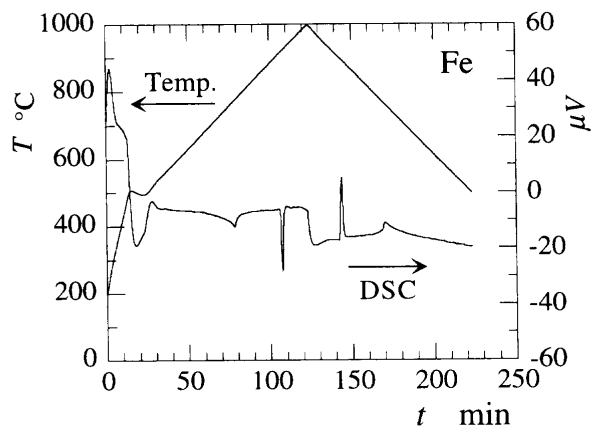


Fig. 2. DSC curve for pure iron.

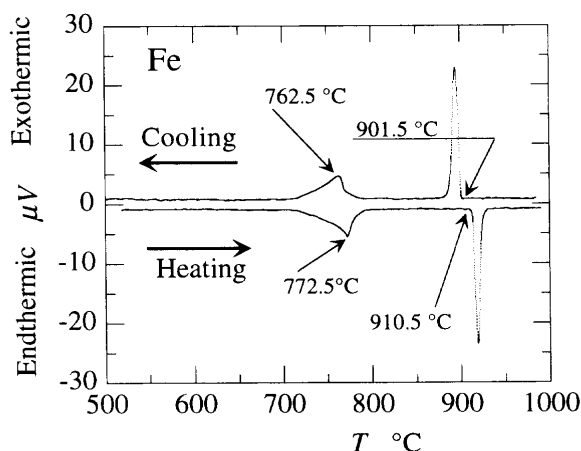


Fig. 3. DSC heating and cooling curves for pure iron.

三角形に近く、熱分析としては理想的な形であり、この場合解析結果のばらつきが少ない。一方磁気変態部分では、相変態に伴うピークははっきりしているが、相変態の開始および終了が明確でない(Fig. 2)。このような相変態部分を解析する場合、解析者の主観が入りやすく結果のばらつきが大きくなるのは必然である。

測定試料の質量の大小の影響について、DSC曲線で顕著なピークを示す純鉄によりあらかじめチェックを行った。加熱および冷却時のA₃変態温度の変化をFig. 4に示す。図中s, p, fは、それぞれ相変態の開始およびピーク、終了を意味する。加熱および冷却の開始温度は910.5°Cおよび901.5°Cと質量に関係なく一定である。ピーク温度および終了温度は、当然のことながら質量に比例してわずかに変化しているのがわかる。冷却時のA₃変態温度の過冷は9°Cである。

A₃変態に伴う潜熱の解析結果をFig. 5に示す。A₃変態熱は質量の影響が少なく、ほぼ一定である。加熱時のA₃変態熱は16 kJ/kg、冷却時のA₃変態熱は19 kJ/kgであり、冷却時のほうが3 kJ/kgほど大きい。この差は格子変態の影響なのか、過冷に伴う影響なのかは明らかでない。本測定値は文献値12.0~28.3 (kJ/kg)の範囲内の結果であるが、比

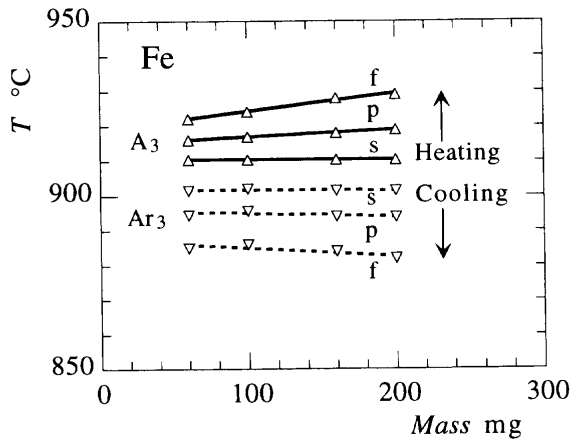


Fig. 4. Effect of mass on the temperature of A_3 phase transformation of pure iron.

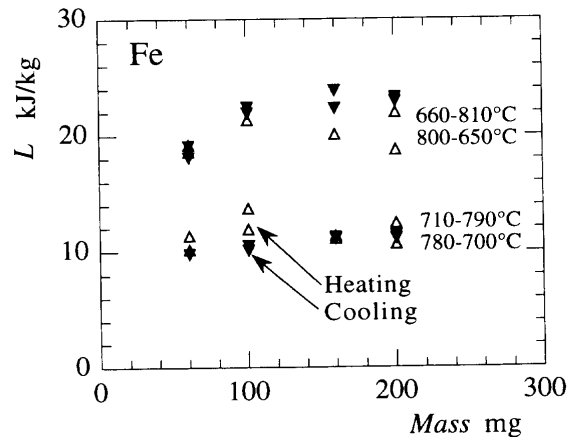


Fig. 6. Effect of mass on the latent heat of ferromagnetic transition of pure iron.

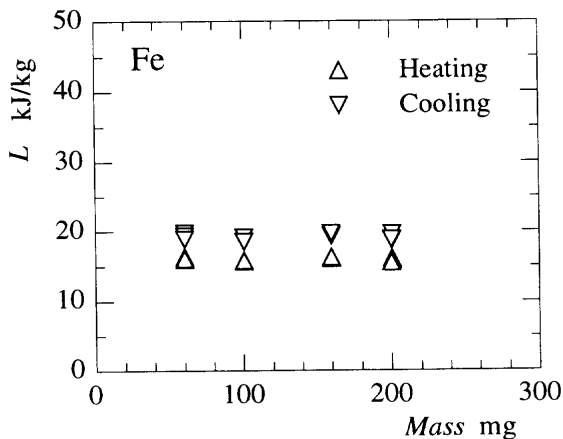


Fig. 5. Effect of mass on the latent heat of A_3 phase transformation of pure iron.

較的小さい値である。ちなみに代表的な図書に引用されている純鉄の A_3 変態の値は、16.3 kJ/kg^{5,6)} および 28 kJ/kg^{7,8)} などである。

参考として、磁気変態に伴う潜熱の解析結果を Fig. 6 に示す。前に述べたように、磁気変態部分が明確でないので、変態の開始温度および終了温度を固定して解析した。解析において、妥当と考えられる温度範囲が狭い場合の結果が約 11 kJ/kg の値であり、広い場合が約 21 kJ/kg である。質量が小さくなると潜熱の値は小さくなる傾向がある。純鉄の磁気変態の潜熱に関しては、今後他の測定方法などを併用してさらに詳しく検討する必要がある。

以上の結果より、本測定範囲のなかでは相変態熱に関する質量の影響が少ないことが明らかとなった。そこで熱量の少ない部分の検出を考慮して、測定に用いる試料の質量は大きいほうが有利と考え平均 200 mg とした。

3.2 亜共析鋼の測定結果

3.2.1 炭素鋼の DSC 曲線

鋼の相変態熱に対する炭素濃度の影響についての詳細な報告は、未だ見当たらない。そこで炭素濃度が変化すると相変態熱がどのように変化するかを知るために測定を行っ

た。加熱中および冷却中における亜共析炭素鋼の相変態部分について、炭素濃度 0.10% C から 0.69% C までの代表的な結果を Fig. 7 に示す。

炭素濃度 0.10% C の加熱時の曲線には、まず磁気変態に伴う影響が現われ、その中の 740°C から 760°C の温度領域において A_1 変態が重なり、790°C 付近で磁気変態が終っている。さらに温度 900°C から 925°C の範囲で A_3 変態が起きている。冷却の場合、温度 855°C および 818°C にピークを持つ小さな相変態が生じている。この変態の開始温度はちょうど A_3 変態線近くにあることから、初析フェライトによるものと考えられる。ついで磁気変態に伴う影響が 790°C 付近から現われ、さらに Ar' 変態が 690°C から 660°C の温度領域で飛び出し、650°C 付近で変態が終っている。

0.17% C の曲線は、各ピークの高さは異なるが 0.10% C の曲線とほぼ同じ傾向を示している。

0.26% C 以上の加熱時の曲線において、 A_1 変態のピークは炭素濃度の増加とともに大きくなり、また磁気変態の影響は明瞭でなくなる。 A_3 変態は 0.26% C から 0.34% C の範囲でわずかであるが認められる。冷却の場合、炭素濃度の増加とともに磁気変態の影響が減少し、 Ar' 変態熱が多くなっている。

3.2.2 相変態温度

加熱時および冷却時の相変態温度と炭素濃度との関係を表した結果を Fig. 8 に示す。図中、記号 T の添字 1, 2, 3, r' は A_1 変態および磁気変態, A_3 変態, Ar' 変態を、さらに添字 s, p, f は、それぞれ相変態の開始およびピーク、終了を意味する。図には鉄・炭素平衡状態図も併せて書き入れている⁹⁾。

まず加熱時について、炭素濃度に対する A_1 変態温度領域を見てみると、 A_1 変態の始点 (図中 ○ 印)、ピーク (●) および終点 (□) はほぼ一定と見なせる。特に A_1 変態の始点の温度は、727°C の A_1 変態線上に並んでいる。磁気変態温度の始点 (△) は、炭素濃度が増すと低温側へ少し下がっている。0.26% C 以上において、磁気変態の終点 (▽)

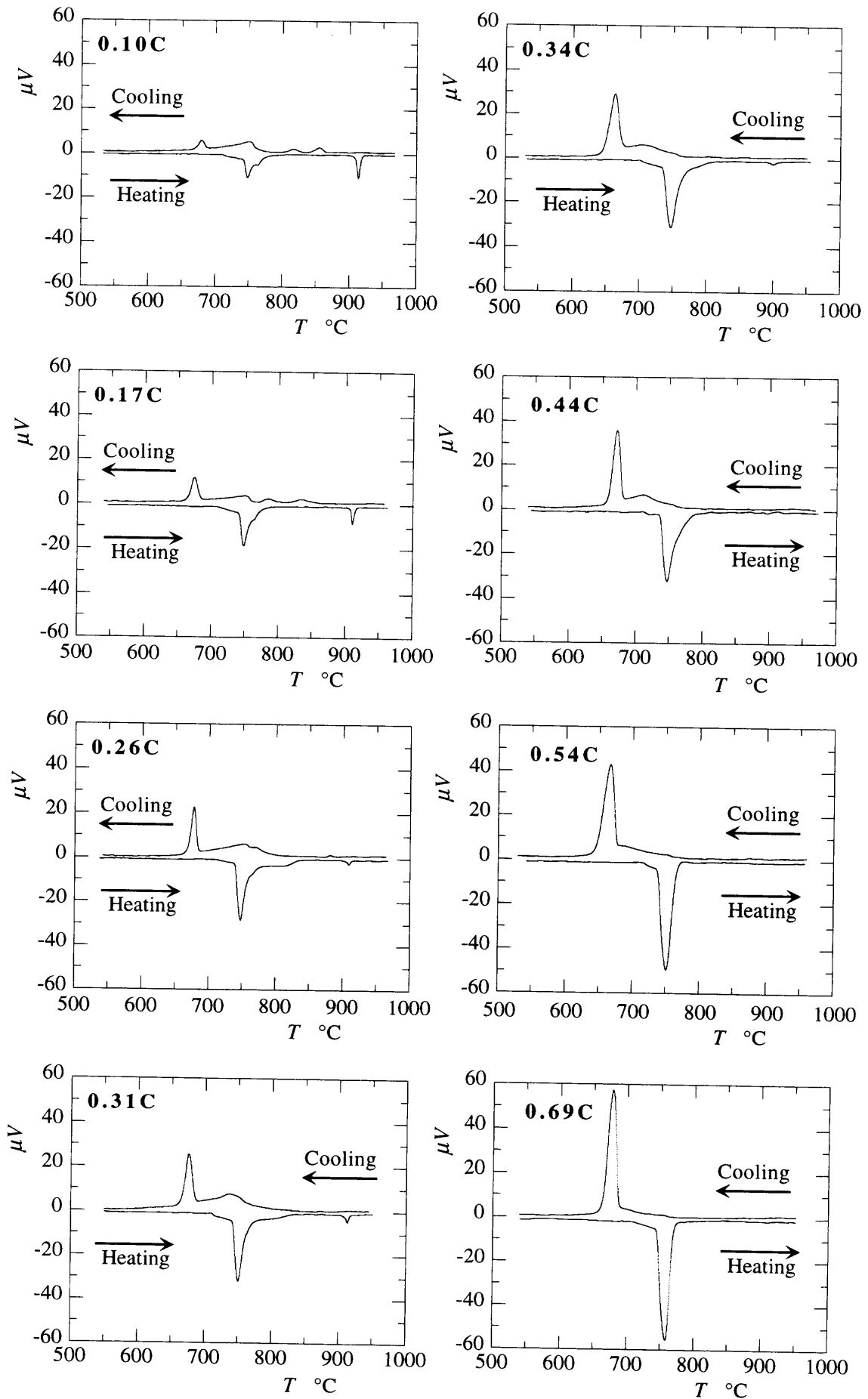


Fig. 7. DSC heating and cooling curves for hypo-eutectoid carbon steel (0.10%~0.69%).

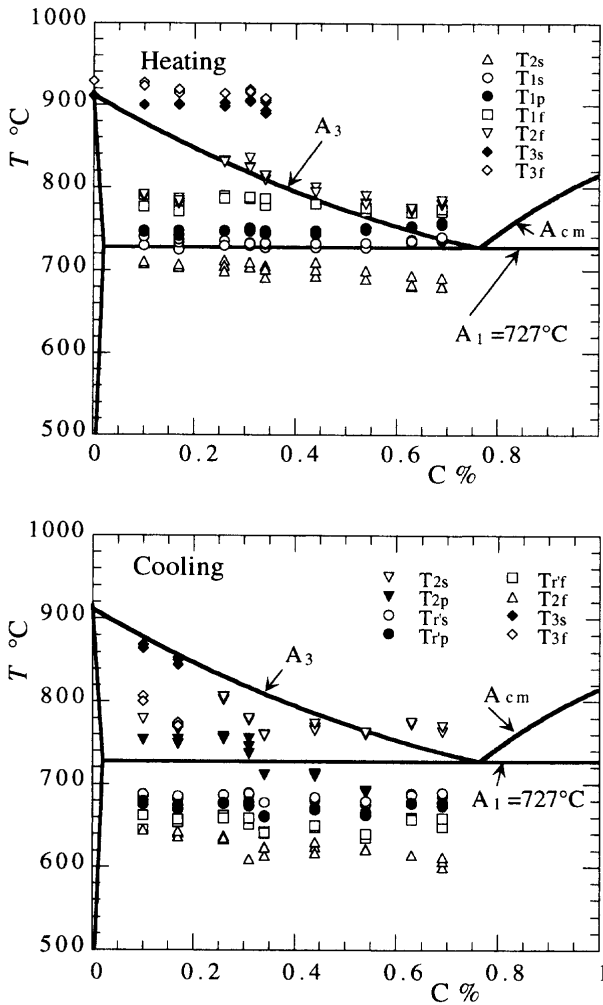


Fig. 8. The dependence of the transformation temperature on the carbon content.

はちょうど A_3 変態温度線上に乗っている。

A_3 変態開始温度 (◆) は、純鉄で 910.5°C 、 0.10% C から 0.34% C までは約 900°C 前後の値であり、それ以上の炭素濃度には現われない。

冷却の場合、 0.10% C と 0.17% C において、温度 870°C から 770°C の領域で二つのピークを持つ小さな相変態が生じているのが、それ以上の炭素濃度の相変態と異なっている。前に述べたように、この変態は $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態によるものである。磁気変態に伴う影響が全ての炭素濃度について 780°C 付近から現われている。磁気変態のピーク温度は 0.10% C から 0.34% C の領域でほぼ 760°C 一定となっていて、それ以上 0.54% C まで直線的に下がり、 0.69% C までは Ar' 変態温度と判別できない。 Ar' 変態の始点の温度は一定と見なせるが、始点 (○)、ピーク (●) および終点 (□) の温度幅は、炭素濃度の増加とともにわずかに低温側に広がっている。磁気変態の終点 (△) 温度も、炭素濃度が増すと低温側へ少し下がっている。

3.2.3 相変態熱

加熱時および冷却時の相変態熱と炭素濃度との関係を表した結果を Fig. 9 に示す。

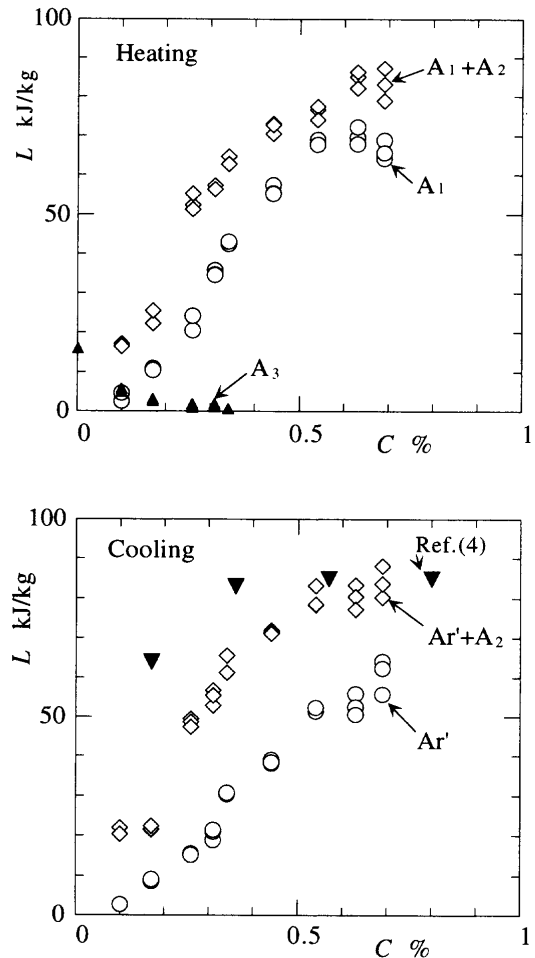


Fig. 9. The variation of the latent heat with the carbon content.

加熱時のグラフにおいて、○印は A_1 変態の熱量、▲印は A_3 変態の熱量、◇印は A_1 変態と磁気変態の合算熱量である。格子変化 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態に伴う A_3 変態熱は、純鉄が最大値を示し、炭素濃度が増すと急激に減少し、 0.34% C で痕跡を留める程度となり、それ以上の炭素濃度で無くなる。すなわち 0.34% C までの範囲では、パーライト組織のなかに $\alpha\text{-Fe}$ の組織に応じた分だけ熱量が入っていることになる。 A_1 変態熱は、 0.26% C まで直線的に増加し、 0.54% C まで二次曲線的に増加し、それ以上では一定か若干下がりぎみである。 $A_1 + A_2$ 変態の合算熱量になると、 0.17% C と 0.26% C の間で二倍以上の増加を示し、その後二次曲線的に増加し、 0.69% C で約 83 kJ/kg となっている。

冷却時のグラフについてみると○印は Ar' 変態の熱量、◇印は Ar' 変態と磁気変態の合算熱量、▼印は Krielaart⁴⁾ の測定結果である。冷却時の A_3 変態熱は、純鉄のみに現われ、 0.10% C 以上には現われない。 Ar' 変態熱は、 0.31% C まで直線的に増加し、それ以上では二次曲線的に増加し、 0.69% C で最大となっている。 $\text{Ar}' + A_2$ 変態の合算熱量になると、 0.10% C と 0.17% C の間で一定値をとり、その後二次曲線的に増加し、 0.54% C 以上では一定とみなせ、約 83 kJ/kg となっている。

Krielaartらのデータと比較すると、0.54% C以上ではほぼ同じ結果となっているが、炭素濃度が少なくなるほど両者の差が大きくなっている。0.17% Cを比較すると、本測定結果が22 kJ/kgに対して文献値は64 kJ/kgと約3倍も大きい。

Fig. 9において、加熱時および冷却時における A_1+A_2 変態と $Ar'+A_2$ 変態の合算熱量は、炭素濃度に対してほぼ同じ値であり、同じ傾向を示していることが明らかである。加熱時の A_1 変態熱と冷却時の Ar' 変態熱とを比較すると、 A_1 変態熱の方が炭素濃度が増すと大きくなっている。これは A_1 変態熱の中に磁気変態熱も含まれていて、分離できないためと考えられる。

以上の結果から、従来詳しく求められていなかった鉄および炭素鋼の炭素濃度に着目した相変態温度および相変態熱に関して、その変態特性を明らかにすることが出来た。

4. 結論

純鉄および亜共析炭素鋼(0.10% C~0.69% C)について、これまであまり明らかにされていない加熱時および冷却時における相変態熱に関する詳細な基礎データを得る目的で、示差走査熱量計による測定を行い以下の結果を得た。

(1) 亜共析炭素鋼の相変態熱に対する炭素濃度(0.10% C~0.69% C)の影響に関して、加熱時および冷却時についてFig. 9に示したような結果を得た。

(2) 純鉄の A_3 変態の熱量は、加熱時16 kJ/kg、冷却時19 kJ/kgであった。

(3) 鉄・炭素平衡状態図を併用して、加熱時および冷却時の相変態温度に関する特徴を明らかにした。

本研究を行うにあたり、試験片の一部は関東特殊製鋼(株)より提供を受けた。実験には神奈川大学工学部中山大助氏の協力があった。記して謝意を表す。

文 献

- 1) E.Houdremont: 鉄鋼材料の基礎, 内田老鶴圃新社, 東京, (1971), 84.
- 2) D.V.Doane and J.S.Kirkaldy: Hardenability Concepts with Applications to Steel, Met. Soc. AIME, Warrendale, (1978), 589.
- 3) 岸野孝信, 長岐 滋, 井上達雄: 材料, **28** (1979), 861.
- 4) G.P.Krielaart, C.M.Brakman and S.Van der Zwaag: J. Mater. Sci., **31**, (1996), 1501.
- 5) 基礎工学必携, 東京大学出版会, 東京, (1964), 106.
- 6) 金属データブック, 日本金属学会編, 丸善, 東京, (1974), 10.
- 7) 幸田成康: 金属物理学序論, コロナ社, 東京, (1964), 50.
- 8) 鉄鋼便覧, 新版, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1967), 78.
- 9) 田中良平: 鉄と鋼, **53** (1967), 1586.