

# 鋼のパーライト変態熱に対する炭素およびクロム濃度の影響

田島 守\*・西本 友三\*<sup>2</sup>・島 恵吾\*<sup>3</sup>・万谷 義和\*

Effect of Carbon and Chromium Contents on Latent Heat of Pearlite Transformation of Steels

Mamoru TAJIMA, Yuzo NISHIMOTO, Keigo SHIMA and Yoshikazu MANTANI

**Synopsis :** Differential scanning calorimetry was used to obtain information about the latent heat and the temperature of phase transformations in hypo- and hyper-eutectoid steels, cast irons and chromium alloy steels. The tests by DSC apparatus were conducted with a heating process to 1000°C at a constant rate of 5°C/min and with a cooling process to 300°C at same rate. In the heating process, the latent heat of the pearlite to austenite transformations increases rapidly to the carbon content up to eutectoid and decreases proportionally above. Each peak temperature of phase transformation shows an increase with the chromium contents. In the heating process, the latent heat of 5% and 10% chromium contents is approximately half the amount of 0%. The latent heat of phase transformation has a constant value for all chromium contents in the cooling process. The empirical expressions of the start temperature of phase transformation for chromium contents were confirmed for their effectiveness of SUJ2 (high carbon chromium bearing steel).

**Key words :** latent heat; phase transformation; differential scanning calorimetry; temperature; carbon steel; cast iron; chromium steel; SUJ2.

## 1. まえがき

先に、純鉄および亜共析鋼の炭素濃度(0.1~0.69%)に着目し、示差走査熱量計を用いて加熱時および冷却時における相変態温度、相変態熱を測定し、鉄・炭素平衡状態図を併用して相変態温度に関する特徴および炭素濃度と相変態熱の関係を報告した<sup>1)</sup>。最近では、熱分析による測定を基に亜共析鋼の炭素(0.002~0.8%)、マンガン、シリコン濃度の相変態熱に及ぼす影響および評価の報告例もみられる<sup>2)</sup>。ところで、鉄鋼の中でも共析鋼(0.765%)<sup>3)</sup>は、オーステナイトからパーライトが直接生成されるため特に重要であり、この濃度の相変態熱<sup>4)</sup>を明らかにしておくことは意味がある。さらに、鉄・炭素平衡状態図において、純鉄から鑄鉄までの広範囲の炭素濃度に対するパーライト変態熱を明らかにしておくことも重要である。

一方、鋼の代表的な合金元素であるクロムは炭化物生成元素としてはたらきが顕著である<sup>5)</sup>。実用鋼としては、高炭素(約1%)系にはSUJやSKD、低炭素(<0.2%)系にはSTBAやSCMVなどがJIS<sup>6)</sup>に規定されている。クロムは焼入れ性、耐食性および耐摩耗性などを向上させる特性を有していることから、特殊鋼として広く使われている<sup>7)</sup>。

本研究では、炭素濃度0.1%から4.44%までの亜共析鋼と過共析鋼および鑄鉄の9種類さらにクロム濃度を変化させた鋼を用いて、炭素濃度とパーライトからオーステナイ

トへの相変態熱との関係およびクロム濃度と相変態温度、相変態熱との関係について検討した。

## 2. 測定装置および試料

### 2.1 測定装置

鉄鋼の相変態温度および相変態熱を測定するため、示差走査熱量計(DSC-9500)を用いた。基準セルと測定セルおよびキャップは白金ロジウム(10%)製である。セルの内直径4.5 mm、高さ4 mmおよびキャップの内直径5.2 mm、高さ1 mmである。両セルにキャップをかぶせるのは、高温における対流および熱放射損失を減らすためである。基準物質はサファイア<sup>8)</sup>であり、測定の際基準セルに直接置かれる。一方、測定セルにはアルミナパウダーが薄く敷かれ、試料が測定セルと接触するのを防いでいる。基準セルおよび測定セルの温度は、Rタイプ熱電対(Pt13%Rh-Pt)によって測定される。両セルが設置されている測定空間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を流し、この操作を3回繰り返しアルゴンに置換される。

熱量の較正は、融解熱量既知のインジウム(In)および銀(Ag)(Table 1)を用いて行った。

本研究におけるDSCの測定条件は、昇温速度および降温速度ともすべて5°C/minである。

平成16年3月25日受付 平成16年6月25日受理 (Received on Mar. 25, 2004; Accepted on June 25, 2004)

\* 神奈川大学工学部 (Faculty of Engineering, Kanagawa University, 3-27-1 Rokkakubashi Kanagawa-ku Yokohama 221-8686)

\* 2 第一高周波工業(株) (Dai-ichi High Frequency Co., Ltd.)

\* 3 神奈川大学大学院生 (Graduate Student, Kanagawa University)

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

	Tm(°C)	L(kJ/kg)
In	156.4	28.4
Ag	961.9	104.2

Table 2. Chemical composition of the materials. (mass%)

	C	Cr	Si	Mn	Ni
0.1%C	0.10	-	0.3	0.65	-
0.26%C	0.26	-	0.27	0.65	-
0.44%C	0.44	-	0.26	0.71	-
0.54%C	0.54	-	0.16	0.81	-
0.74%C	0.74	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
0.98%C	0.98	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
1.93%C	1.93	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
3.06%C	3.06	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
4.44%C	4.44	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
5%Cr	0.99	4.93	0.3	0.63	0.02
10%Cr	1.06	9.97	0.29	0.62	0.01
SUJ2	1.00	1.36	0.25	0.32	0.04

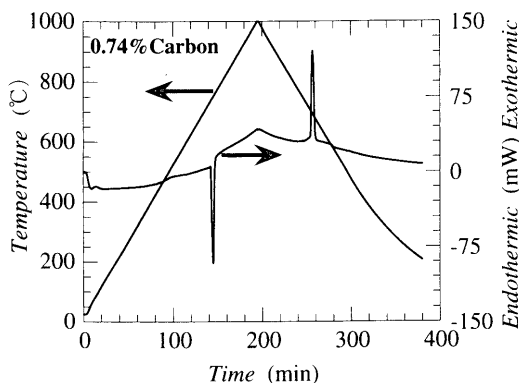


Fig. 1. DSC curve for 0.74% carbon steel.

## 2.2 試料

試料は炭素濃度(0.1~4.44%)の鋼と鑄鉄および1%炭素にクロムを5%および10%添加した合金である。さらに、実際に使用されている軸受鋼SUJ2も用いた。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。試料形状は短円柱で、質量は約160mgである。示差走査熱量計による測定は、同一成分について3回以上行った。

## 3. 測定結果および考察

### 3.1 亜共析鋼、過共析鋼の測定結果

#### 3.1.1 相変態温度の検討

Fig. 1は炭素濃度0.74%の示差走査熱量計による測定結果で、加熱時の吸熱ピークがパーライトからオーステナイトへの相変態であり、冷却時の発熱ピークがその逆の相変態である。炭素濃度に対する変態ピークを、加熱時の場合Fig. 2に、冷却時の場合Fig. 3に示す。

吸熱ピーク(Fig. 2a)は、炭素濃度の増加とともにピークが大きくなり、0.98% C以上(Fig. 2b)では減少している。ピーク開始温度はすべてほぼ同じであるが、ピークは0.54% Cまでピーク終了部分の温度が高温側にあるのが特

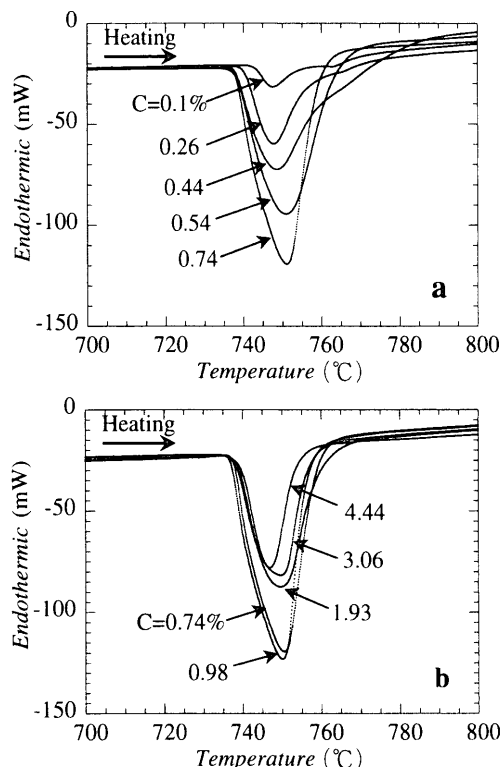


Fig. 2. DSC heating curves for carbon steels.

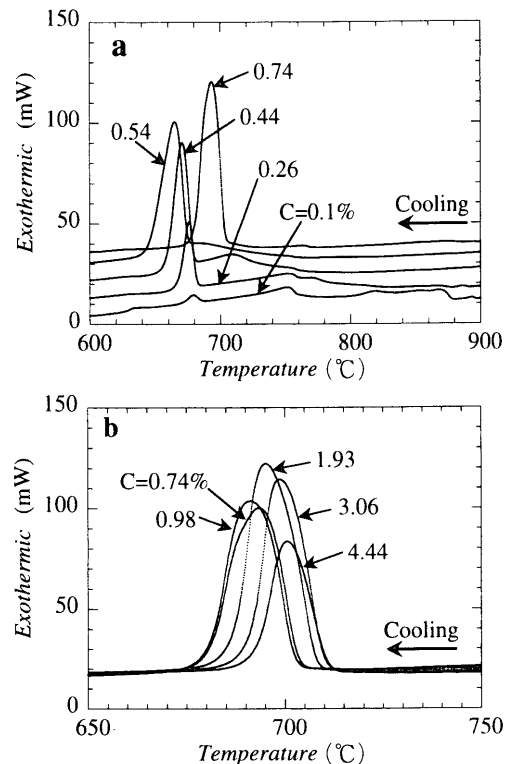


Fig. 3. DSC cooling curves for carbon steels.

徴である。これは、磁気変態の影響によるものと考えられる。発熱ピーク(Fig. 3)も、炭素濃度の増加とともにピークが大きくなり、1.93% C以上では減少している。ピーク開始温度は、加熱時と異なり0.54% C (Fig. 3a)までは過冷

が大きく、それ以上ではあまり変わらない。

相変態温度と炭素濃度との関係を Fig. 4 に示す。図中、記号 s, p, f はそれぞれ相変態の開始、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ある。

まず、加熱時について、変態開始およびピーク温度はほぼ一定と見なせる。変態終了温度は、炭素濃度が少ないところで高くなっている。冷却の場合、0.54% C まで過冷が大きく、さらに変態温度全体が少しずつ下がっている。これは、変態温度を下げる Mn (Table 2) などの微量元素の影響によるものと考えられる。

3.1.2 相変態熱の検討

加熱時におけるパーライトからオーステナイトへの相変態熱と炭素濃度との関係を Fig. 5 に示す。同図には、その逆の変態である冷却時の結果も示してある。○印は加熱時、▽印は冷却時の相変態熱である。

加熱時の相変態熱は、0.74% C の 82 kJ/kg まで比例的に増加し、それ以上で単純に減少している。亜共析鋼において、フェライトとパーライトの比率が反比例の関係にあること、過共析鋼においても、セメンタイトとパーライトの比率が反比例の関係にあることなどから、これらの結果はよく対応しているといえる。炭素濃度 C% に着目したパーライト変態熱 P (kJ/kg) は、共析点 (0.765% C, 100% Pearlite) を境にそれぞれ以下の式で表される。

$$\text{亜共析鋼} (\leq 0.765) \quad P = 85 \times (1.307 \times C) \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{過共析鋼} (> 0.765) \quad P = 85 \times (1.13 - 0.169 \times C) \dots\dots\dots (2)$$

冷却時の場合、0.74% C まで単純に増加しているが、加熱時より少し低い値である。0.98% C の相変態熱は、加熱時および冷却時ではほぼ同じ値 83 kJ/kg となっている。1.93% C, 3.06% C, 4.44% C の相変態熱は、加熱時よりかなり大きな値となった。共晶組成である 4.44% C の測定前後の顕微鏡組織を Fig. 6 に示す。測定前の組織はセメンタイトとパーライトが均一に分布しているが、測定後の組織は表面部分の脱炭が著しく、その影響層は約 0.1 mm の深さに達している。その他の試料についても、測定後の組織には脱炭が認められ、炭素濃度が増すとその影響層も比例して深くなっていった。Fig. 2b と Fig. 3b から、加熱時の相変態終了温度が約 760°C で、冷却時の相変態終了温度が約 670°C であり、この間約 2 時間にわたり測定試料は高温にさらされ、脱炭が進行していったものと思われる。Fig. 5 に示したように、冷却時の 4.44% C の相変態熱は、脱炭に伴い炭素濃度が薄くなっていることから矢印の方向にシフトするものと考えられる。脱炭量は、炭素濃度が濃くなるほど多くなっていたことから、測定値が亜共析鋼で低い値となり過共析鋼で高い値となることが理解できる。

3.2 クロム鋼の測定結果

3.2.1 相変態温度の検討

Fig. 7 は炭素 1% を含むクロム鋼 (0%, 5%, 10%) に対す

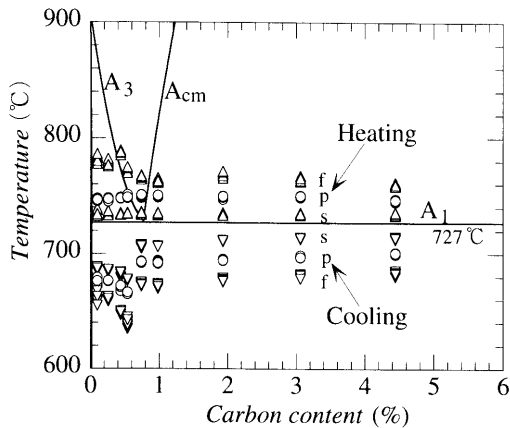


Fig. 4. Dependence of the transformation temperatures on carbon content. The letters s, p, and f represent the starting, the peak, and the finishing temperatures.

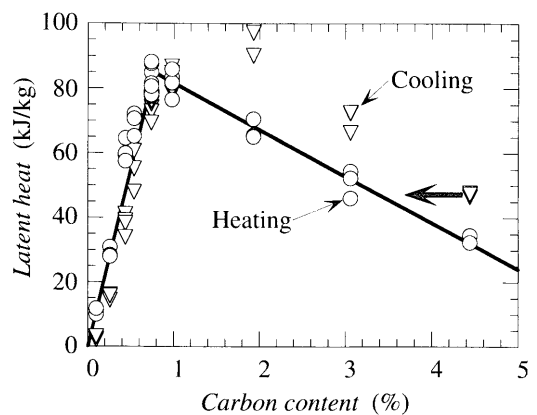


Fig. 5. Variation of latent heats of phase transformations with carbon content.

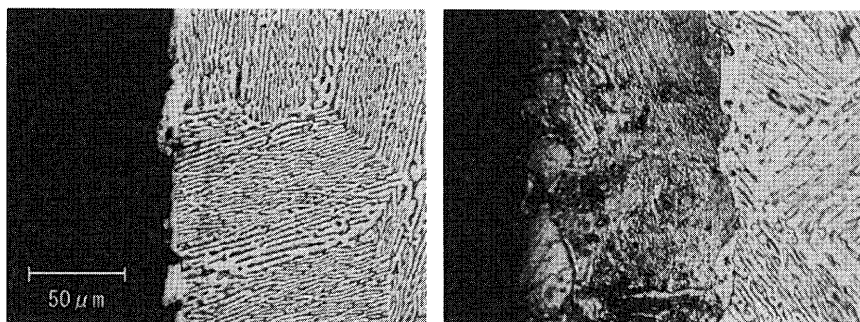


Fig. 6. Microstructures for 4.44% cast iron.

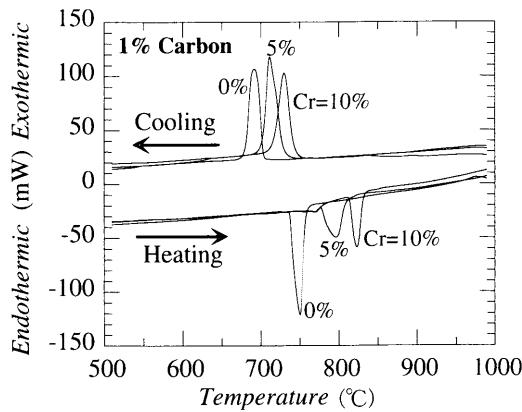


Fig. 7. Comparison of the DSC heating and cooling peak areas in chromium steels.

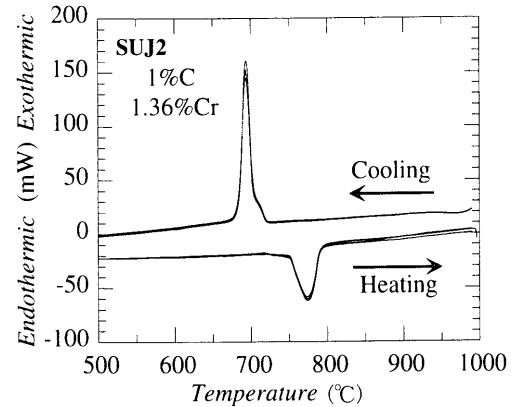


Fig. 9. DSC heating and cooling curves for SUJ2 steel.

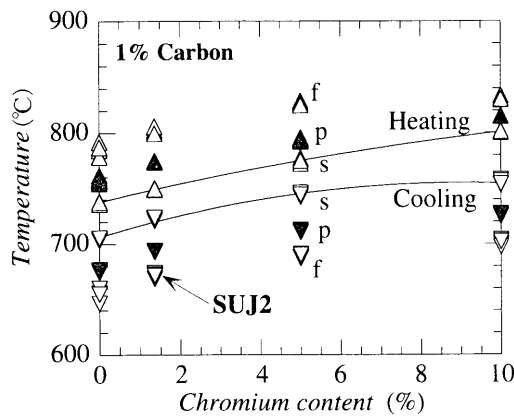


Fig. 8. Dependence of the transformation temperatures on chromium content. The letters s, p, and f represent the starting, the peak, and the finishing temperatures.

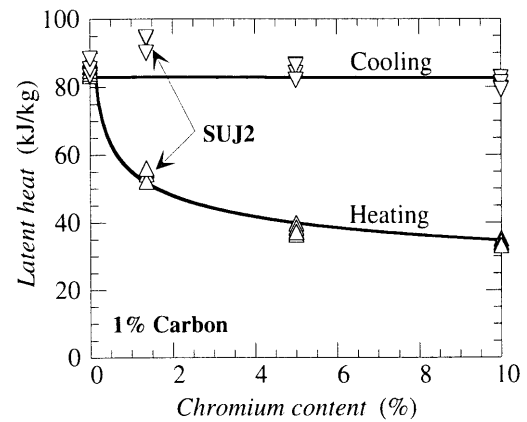


Fig. 10. Variation of latent heats of phase transformations with chromium content.

る相変態部分の代表的測定例である。ここで、0% Cr鋼とは、Table 2に示した0.98% Cのことである。加熱時および冷却時ともに、クロム濃度が増加すると相変態温度が上昇しており、従来からの報告<sup>7)</sup>と同様の傾向であることが認められた。

加熱時において、5% Crのピークを0% Crと比較すると極端に小さくなり、相変態が起きている温度幅が広い。10% Crのピークは5% Crより少し大きく、温度幅は小さい。さらに、5% Crおよび10% Crには、約770°C付近に磁気変態に伴う小さなピークが認められる<sup>1)</sup>。冷却時の場合、クロム濃度が増加してもピークの形および相変態が起きている温度幅は似通っているのが加熱時と異なるところである。

Fig. 7の変態ピークの開始、ピーク、終了温度とクロム濃度との関係をFig. 8に示す。図中の記号s, p, fは相変態開始、ピーク、終了を意味する。相変態において変態開始温度は重要であることから、加熱時と冷却時について、クロム濃度Cr%に対する実験式を作成した。

$$\text{加熱時： } T_c = 735.0 + 9.37 \times Cr - 0.277 \times Cr^2 \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{冷却時： } T_c = 707.2 + 10.06 \times Cr - 0.532 \times Cr^2 \dots\dots\dots (4)$$

これらの式の有効性をチェックするために、実際に使用されている軸受鋼SUJ2について測定を行い検討した。SUJ2の炭素濃度は1%で、クロム濃度は1.36%である。測定されたSUJ2の複数回のDSC曲線をFig. 9に示す。相変態温度を示したFig. 8にはSUJ2の結果も記入してある。SUJ2の測定値と計算値とを比較すると、計算結果は数度低い程度であった。

加熱時：測定値(749.6°C)、計算値(747.2°C)

冷却時：測定値(722.4°C)、計算値(719.9°C)

### 3・2・2 相変態熱の検討

加熱時および冷却時におけるクロム濃度とピーク部分の相変態熱との結果をFig.10に示す。

加熱時の場合、5% Crおよび10% Crの相変態熱が極端に少ない。相変態熱の平均は0% Crの83 kJ/kgと比較して5% Crの場合38 kJ/kgおよび10% Crの場合34 kJ/kgと半分以下である。

一方、冷却時の場合、図から明らかのようにクロム濃度が増加してもピーク時の相変態熱の変化は少なく、測定のばらつきを考えると相変態熱はほぼ同じ83 kJ/kgである。SUJ2の結果が他と比較して大きいのは、相変態開始初期

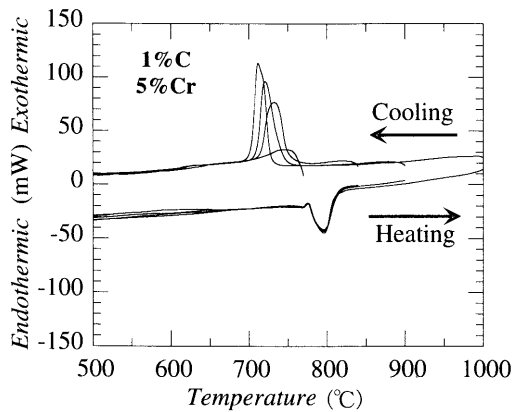


Fig. 11. Effect of maximum heating temperature on DSC heating and cooling curves for 5% chromium steels.

に別の小さなピークが重なっているためと考えられる。この小さなピークの重なりは、Fig. 7およびFig. 9より、磁気変態の影響か、SUJ2に入っている添加元素の影響か、あるいは両者の影響かは現時点で明らかでない。この結果から、冷却の場合、相変態熱は炭素濃度1%の結果と同じで、クロム濃度に影響されないことが明らかとなった。

一般的に考えると、加熱時における相変態熱と冷却時における相変態熱は同じであると考えられる。0% Crの場合、加熱および冷却における相変態熱は近い値が得られており、前述の内容は明らかである。このことから推察すると、クロムが入ることによりピーク時の相変態部分のほかに、ある温度範囲にわたって相変態が起きている可能性がある。そこで、加熱時と冷却時において相変態熱がどのように変わるのかを最高加熱温度を変化させて検討した。5% Crに対するDSCの最高加熱温度を、相変態が開始する前の770°C、相変態が終了した直後840°C、および900°Cと1000°Cについて実験を行った。測定されたDSC曲線をFig. 11に示す。最高加熱温度770°Cの場合、相変態前であるから相変態熱の発生は見られない。最高加熱温度が840°C以上の場合、加熱時の相変態のピークは同一の形である。一方、冷却時では最高加熱温度が高くなるとピークが低温側にずれ、ピーク形状も鋭くなっている。これは、組織観察の結果、加熱温度が高くなると結晶粒径が大きくなっていったことから、パーライト変態速度の粒径依存性を考慮すると結晶粒径変化による影響であると考えられる。

最高加熱温度に対する相変態熱の変化をFig. 12に示す。加熱時の相変態熱は、840°Cの結果が少し高めであるが900°C以上で約38 kJ/kgの値である。冷却時の相変態熱は、最高加熱温度に比例して高くなっている。10% Crに対する結果も5% Crの結果と同様な傾向が得られた。これらの結果から判断して、先に推察したピーク時の相変態部分のほかに、ある温度範囲にわたって相変態が起きているという可能性は少なくなった。最高加熱温度を変えた場合の測定結果からも、クロムが添加された鋼の加熱時と冷却時と

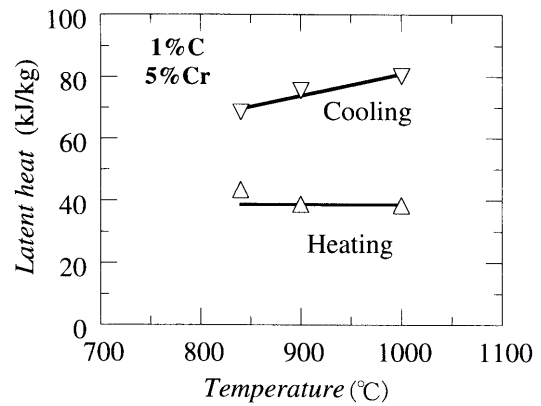


Fig. 12. Variation of latent heats of phase transformations with DSC maximum temperatures.

の相変態熱の違いについては説明できなかった。これに関しては今後の研究課題としたい。

#### 4. まとめ

亜共析鋼と過共析鋼および鋳鉄までの広範囲の炭素濃度に対するパーライトからオーステナイトへの相変態熱について検討した。さらに、クロム濃度を変化させた場合の相変態温度および相変態熱について検討した。主な結果は以下のとおりである。

(1) 炭素濃度0.1%から4.44%までの鋼9種類のパーライトからオーステナイトへの相変態熱を測定し、その変化の様子を明らかにした。加熱時の相変態熱について、炭素濃度を考慮に入れた実験式を導いた。

(2) クロムが増加すると、加熱時におけるピークの相変態熱は、0% Crの83 kJ/kgと比較して5% Crの場合38 kJ/kgおよび10% Crの場合34 kJ/kgと半分以下であった。一方冷却時の相変態熱はクロム濃度に関係なく、83 kJ/kgであった。相変態開始温度について、10%までのクロム濃度を考慮に入れた実験式を導き、市販の軸受鋼SUJ2に適用し、有効性を検討した。

本研究を行うにあたり、実験にはトステム(株)片桐正紀氏の協力があった。記して謝意を表す。

#### 文 献

- 1) M. Tajima: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 547.
- 2) J.L. Lee, J.K. Chen, Y.P. Pan and K.C. Hsieh: *ISIJ Int.*, **39** (1999), 281.
- 3) R. Tanaka: *Tetsu-to-Hagané*, **53** (1967), 1586.
- 4) G.P. Krielaart, C.M. Brakman and S. Van der Zwaag: *J. Mater. Sci.*, **31** (1996), 1501.
- 5) T. Sato and T. Nishizawa: *J. Jpn. Inst. Met.*, **19** (1955), 385.
- 6) JISハンドブック鉄鋼, 日本規格協会, 東京, (1993), 761, 958, 1485, 1505.
- 7) 鉄鋼と合金元素(上), 日本学術振興会製鋼第19委員会編, 誠文堂新光社, 東京, (1967), 289.
- 8) 熱物性ハンドブック, 日本熱物性学会編, 養賢堂, 東京, (1993), 580.