

構造用合金鋼 (SNCM-439) の恒温変態に及ぼす 準安定オーステナイト保持時間の影響*

森山 実**・小林 義一***・片山 修一****

1. 緒 言

筆者らは、構造用合金鋼の恒温変態曲線 (S 曲線) が加工熱処理によりどのように変化するかについて一連の研究を行っており、すでに Ni-Cr-Mo 鋼について、オーステナイト化後、準安定オーステナイト領域で塑性加工を加えたいわゆるオースフォーム処理をしたときの S 曲線の変化⁽¹⁾ と Ms 点の変化⁽²⁾ およびオーステナイト化後、安定オーステナイト領域で塑性加工を加えたいわゆる鍛造焼入れをしたときの S 曲線の変化⁽³⁾ と Ms 点の変化⁽⁴⁾ について報告した。今回は、オーステナイト化後、準安定オーステナイト領域で等温保持することにより、S 曲線のパーライト、上部ベーナイトおよび下部ベーナイト各領域の恒温変態がどのように変化するかについて実験し、あわせて等温保持によるオーステナイトの安定化について考察したので、その結果を報告する。

2. 試料と実験方法

2-1 試 料

市販されている直径 19mm の Ni-Cr-Mo 鋼 (SNCM-439) の丸棒を、熱間鍛造で直径約 8 mm に加工し、その後 850°C で 30 分間焼なまししてから直径 5 mm 長さ 5 mm に丸削りして試料とした。試料の化学分析値を表 1 に示す。

表 1 試料の化学分析値 (%)

| C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Mo |
|------|------|------|-------|-------|------|------|------|
| 0.40 | 0.26 | 0.67 | 0.020 | 0.021 | 1.74 | 0.89 | 0.17 |

2-2 実験方法

図 1 に示すように、試料を電気炉で 850°C、30 分間加熱してオーステナイト化後、速かに 550°C にあらかじめ調整してある鉛浴に入れて 0~4,000 秒中間保持し、さらに 650°C、450°C および 300°C の各々の温度に調整してある鉛浴に直ちに移動して恒温変態させ、所定時間経

* 昭和58年12月 日本金属学会北陸信越支部学術講演会に発表

** 機械工学科助手

*** 機械工学科助教授

**** 機械工学科教授

原稿受付 昭和58年9月30日

過後 2°C の水に焼入れした。中間保持温度として 550°C を選定したのは、本温度がS曲線の入江の温度であり準安定オーステナイト状態を長時間保持できるので、保持時間の影響を調べるには最適と考えられること、および長時間保持することによりオーステナイトの安定化が起ころしはないかと期待されること等によるものである。また、中間温度保持時間を最長4,000秒にしたのは、これが 550°C で恒温変態したときの析出開始時間⁽⁹⁾にあたるためである。恒温変態温度としては、パーライト、上部パーライトおよび下部パーライト各領域の代表として 650°C 、 450°C および 300°C をそれぞれ選定し、また恒温変態時間は、10秒から4,000秒までの各時間とし、対数的にはほぼ等間隔になるように選んだ。

以上の処理を施した試料は、エミリーペーパーおよびバフ研磨してから、5%ピクリン酸アルコール溶液で腐食して光学顕微鏡組織を調べ、各変態温度での析出物の割合を線分析法によって求め、恒温変態時間に対して析出物がどのように増えるか調査した。さらにこの結果より、析出開始時間(1%析出)と終了時間(99%析出)を求め、中間保持によって析出開始点と終了点がどのように変化するかについて調べた。また、全試料について、マイクロビッカース硬度計(荷重1kg)で硬さを測定し、恒温変態にともなう硬さの変化を調べた。硬さは、一試料につき3~5ヶ所測定し、その平均値を求めた。さらに微細構造の変化を詳細に調べるため、一部の試料について日本電子製T-200型走査電子顕微鏡および同社製100-C型透過電子顕微鏡による組織観察を行なった。走査電顕の試料観察は、試料をバフ研磨後、10%アセチルアセトン・1%テトラメチルアンモニウムクロライド・メチルアルコール混合液を使用し、電圧0.5Vにて4分間定電位を保つように常時攪拌しながら電解エッチングを行ない、超音波洗浄後供試料とした。透過電顕の観察は、平行二枚刃の精密切断機を用いて厚さ約0.1mmの薄板を切り出した後、直径3mmの円板を切り出し、過塩素酸50ml、酢酸950mlの混合液を 13°C に保ちながら電圧60V、電流0.13Aで電解研磨し、薄膜を作成して行なった。

3. 実験結果

3-1 恒温変態にともなう組織の変化

写真1~3は、オーステナイト化後、 550°C で0~4,000秒中間保持後、それぞれ 650°C ×1,000秒、 450°C ×40秒、 300°C ×100秒恒温変態させ、直ちに水焼入れした試料の光学顕微鏡組織の一例を示す。これらによると、まず写真1の 650°C 恒温変態の場合は、 550°C 中間保持時間が0~100秒ではフェライトが析出し、400~4,000秒ではフェライトとパーライトが析出していて、中間保持時間が長いほど析出量が多く、変態が促進する傾向が認められた。写真2の 450°C 恒温変態の場合は、どの中間保持時間でも上部パーライトが析出して

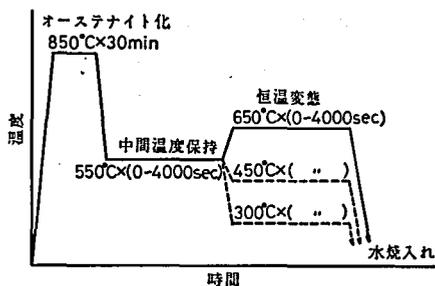


図1 実験方法

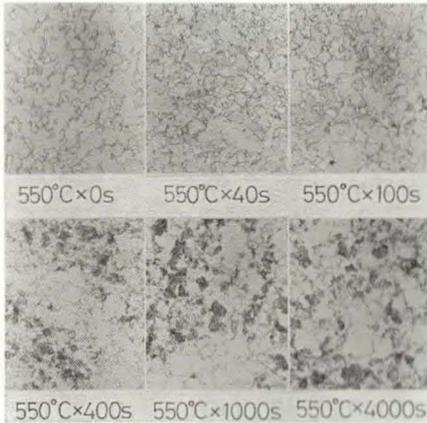


写真1 オーステナイト化後550°Cで0～4,000秒保持した後、650°Cで1,000秒恒温変態したときの光学顕微鏡組織の変化

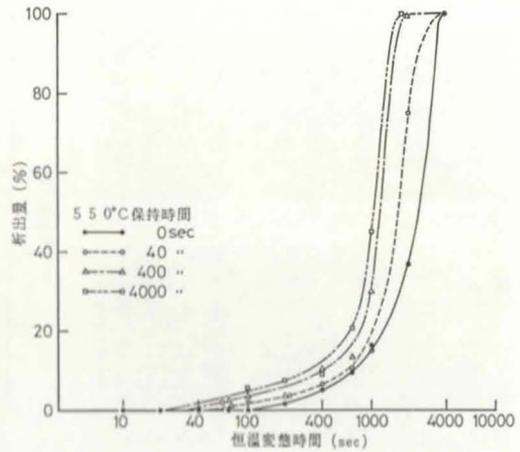


図2 オーステナイト化後550°Cで0～4,000秒保持した後、650°Cで恒温変態したときの析出量の時間変化

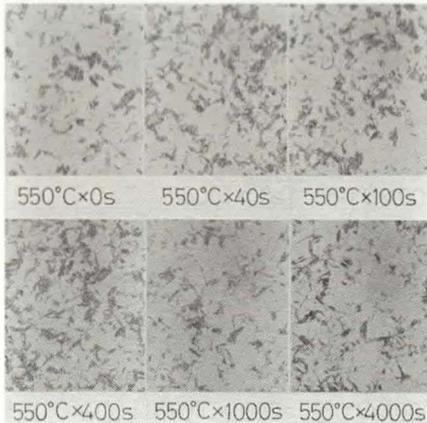


写真2 オーステナイト化後550°Cで0～4,000秒保持した後、450°Cで40秒恒温変態したときの光学顕微鏡組織の変化

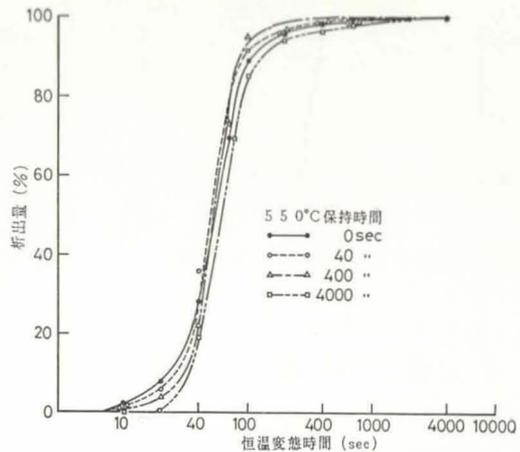


図3 オーステナイト化後550°Cで0～4,000秒保持した後、450°Cで恒温変態したときの析出量の時間変化

るが、650°C恒温変態とは異なって、中間保持時間が長いほど析出量が増す傾向は認められず、400秒付近に多く析出していた。写真3の300°C恒温変態の場合は、どの中間保持時間でも針状の下部ペーナイトが析出しているが、中間保持した場合は、保持しない場合に比較して炭化物が多く析出しており、全体的に変態が促進する傾向が認められた。

図2～4は、各試料の光学顕微鏡組織から線分析法によって析出量を求め、それぞれ650°C、450°Cおよび300°Cの恒温変態時間に対する析出量の変化を示したものである。なお各図において、550°C中間保持時間は、代表として0、40、400、4,000秒のものを示した。これらによると、650°C恒温変態した場合(図2)は、中間温度保持時間が長いほど析出量曲

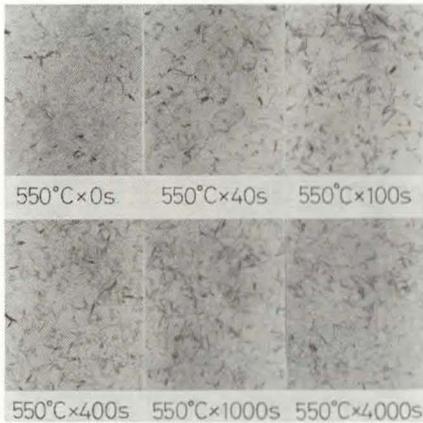


写真3 オーステナイト化後550°Cで0～4,000秒保持した後、300°Cで100秒恒温変態したときの光学顕微鏡組織の変化

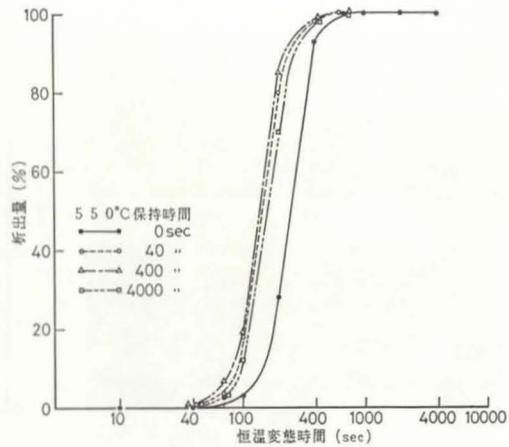


図4 オーステナイト化後550°Cで0～4,000秒保持した後、300°Cで恒温変態したときの析出量の時間変化

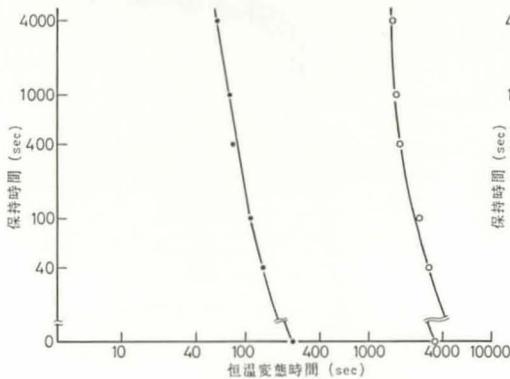


図5 オーステナイト化後550°Cで0～4,000秒保持した後、650°Cで恒温変態したときの析出開始点と終了点の変化

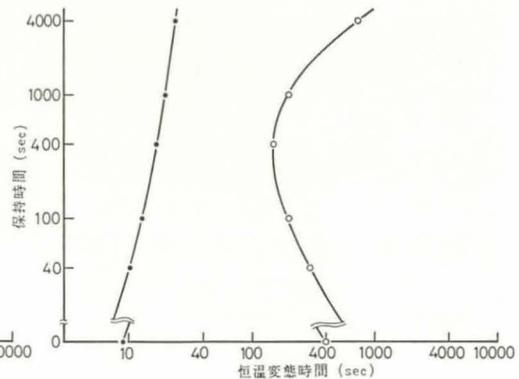


図6 オーステナイト化後550°Cで0～4,000秒保持した後、450°Cで恒温変態したときの析出開始点と終了点の変化

線は短時間側に移動し、変態が促進することが認められた。なお、析出量曲線の傾きは、析出の初期(析出量0～20%)とそれ以降(約20～100%)とでは大きく異なるが、組織と対応して調べたところ、これは初期がフェライトの析出、それ以降はパーライトの析出によるものであった。450°Cで恒温変態した場合(図3)は、中間保持時間が異なると析出量曲線の傾きが様々に変化し、保持時間400秒のときが最も大きかった。300°Cで恒温変態した場合(図4)は、中間保持したときは、保持しなかったときと比較して変態が大きく促進し、保持時間が400秒のとき最大であった。なお、析出量曲線の傾きは、ほぼ一定であった。

図5～7は、図2～3で示した析出量曲線から、析出開始点(1%析出)と析出終了点(99%析出)を求め、それぞれ650°C、450°Cおよび300°Cで恒温変態したときの析出開始

点および終了点が、中間保持時間によりどのように変化するかを示したものである。これらによると、650°Cで恒温変態した場合(図5)は、析出開始点および終了点は、中間保持したことにより短時間側に移動し、中間保持時間が長いほど変態が促進していることがわかる。450°Cで恒温変態した場合(図6)は、析出開始点については中間保持時間が長いほど遅れる傾向を示すが、析出終了点については、中間保持時間が短いときは保持時間が長くなるにつれて変態が促進し、400秒付近の保持時間のときにもっとも促進した後、さらに長時間

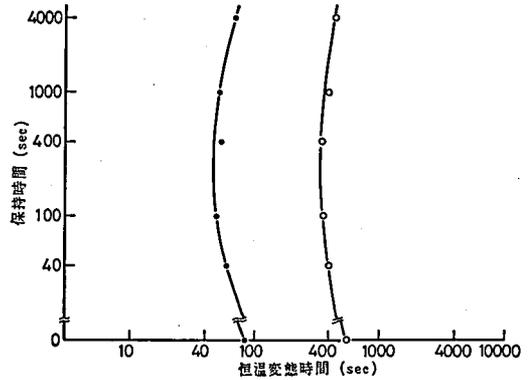


図7 オーステナイト化後550°Cで0~4,000秒保持した後、300°Cで恒温変態したときの析出開始点と終了点の変化

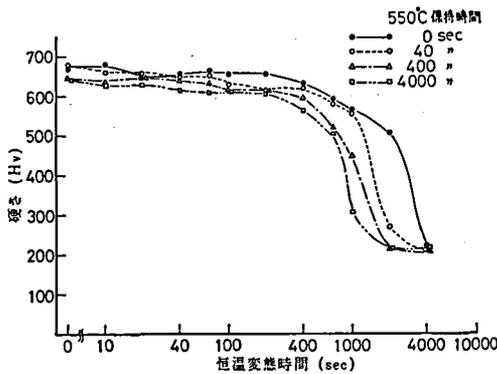


図8 オーステナイト化後550°Cで0~4,000秒保持した後、650°Cで恒温変態したときの硬さの変化

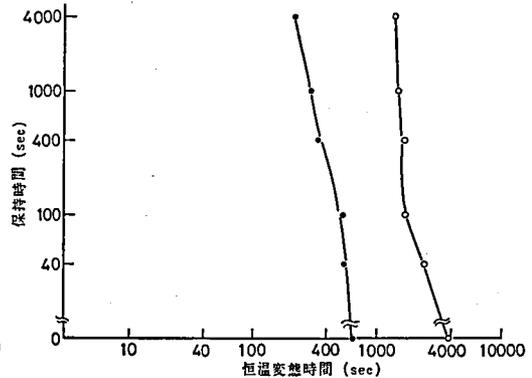


図11 オーステナイト化後550°Cで0~4,000秒保持した後、650°Cで恒温変態した試料の硬さから求めた析出開始点と終了点の変化

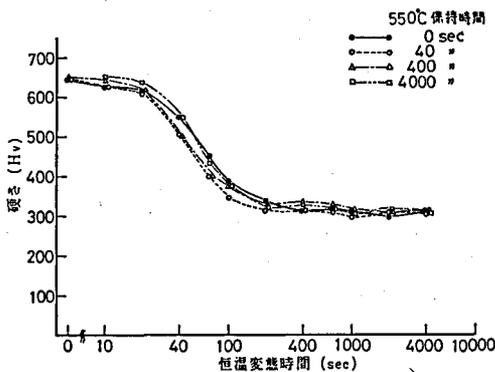


図9 オーステナイト化後550°Cで0~4,000秒保持した後、450°Cで恒温変態したときの硬さの変化

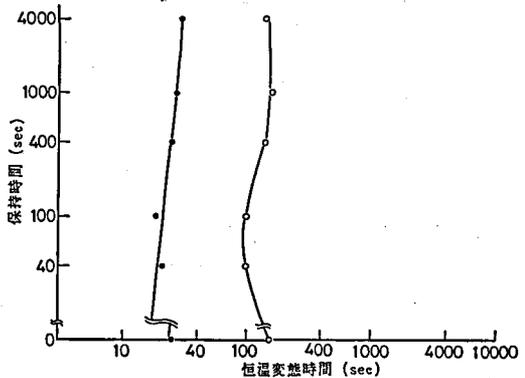


図12 オーステナイト化後550°Cで0~4,000秒保持した後、450°Cで恒温変態した試料の硬さから求めた析出開始点と終了点の変化

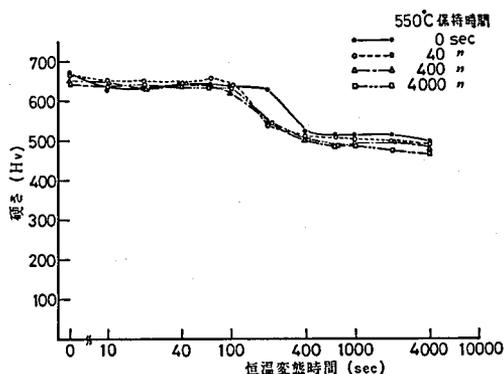


図10 オーステナイト化後550°Cで0～4,000秒保持した後、300°Cで恒温変態したときの硬さの変化

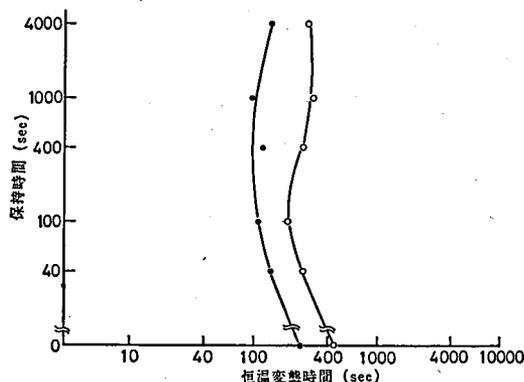


図13 オーステナイト化後550°Cで0～4,000秒保持した後、300°Cで恒温変態した試料の硬さから求めた析出開始点と終了点の変化

保持すると逆に変態は遅れる傾向を示した。300°Cで恒温変態した場合(図7)は、析出開始点および終了点とも同じような傾向を示し、中間保持時間が短い中は保持時間の増加につれて促進し、400秒付近でもっとも促進した後、さらに長時間保持するとやや促進の度合が弱くなる傾向を示した。

3-2 恒温変態にともなう硬さの変化

図8～10は、オーステナイト化後、550°Cで0～4,000秒中間保持した後、それぞれ650°C、450°Cおよび300°Cで恒温変態した後、直ちに水焼入れした場合の硬さの変化を示す。なお、550°C中間保持時間は、代表として0、40、400および4,000秒のものを示した。これらによると、いずれの場合も恒温変態初期の硬さは約650を示し、含有炭素量から予想される全マルテンサイト組織の硬さと一致した。恒温変態が進行し析出量が多くなるに従って硬さは低下し、やがて一定値に落ち着いた。

図11～13は、図8～10の硬さ変化に基づいて析出開始点と終了点を求め、それぞれ650°C、450°Cおよび300°Cで恒温変態したときの中間保持時間による影響を示したものである。これらによると、いずれの恒温変態温度の場合にも、顕微鏡組織から求めた恒温変態の析出開始点と終了点の変化の場合とだいたい同じような傾向を示した。

4. 考 察

4-1 パーライト変態

A. H. コットレル⁶⁾によると、亜共析鋼を恒温変態させると、オーステナイトから先ずフェライトが析出し、その部分の炭素が周囲のオーステナイト中へ拡散することにより、オーステナイトの炭素量が増加して共析組成になり、パーライトが析出する。この初析のフェライトは、通常オーステナイトの粒界に発生するが、結晶粒の大きいときまたは炭素の拡散のしにくいときは粒内でも生ずる。パーライトは、オーステナイト粒界の他に、初析のフェライト界面が核になり、パーライト・ノジュールを形成しながら成長し、その成長速度は、

温度が一定であれば一定である。一方、パーライト領域の変態は、核の生成とその成長理論⁶⁾がよくあてはまると言われるが、それによると、核の生成速度すなわち単位時間あたりの核の発生率は、パーライト領域のC曲線のノーズ温度(650°C)よりやや低い温度付近に多く分布し、核の成長速度は、温度が低下するほど急速に減少する。従って、中間保持温度の550°Cは、核の生成速度は大きい、成長速度は非常に小さいところである。以上のことから、オーステナイト化後550°Cで中間保持したことにより、650°Cでのパーライト変態が促進した(図5)のは、直接恒温変態した場合と比較して中間保持中に多数のフェライトおよびパーライトの核が発生し、さらに650°Cで恒温変態したことによって、これらの核が一定速度で成長したためと考えられる。また、保持時間に比例して恒温変態が促進したのは、中間保持時間が長いほど核の生成量が増加したためであると思われる。

写真4は、オーステナイト化後直接650°Cで1,000秒恒温変態した後水焼入れした試料の電顕組織と、オーステナイト化後550°Cで4,000秒中間保持後、直ちに650°Cで1,000秒恒温変態した後水焼入れした試料の電顕組織を比較したものである。(a)と(b)は、前者の試料の走査電顕組織と透過電顕組織をそれぞれ示し、(c)と(d)は、後者の試料のそれらを示す(以下同じ)。これによると、(a)の場合は、小さな粒状の穴があいた地のマルテンサイトと大きな抜け殻のような形をしたフェライトが観察されるが、(c)の場合は、大きく発達した層状のパーライトが観察される。(b)はフェライト部の透過電顕組織を示すが、フェライト内にとこど

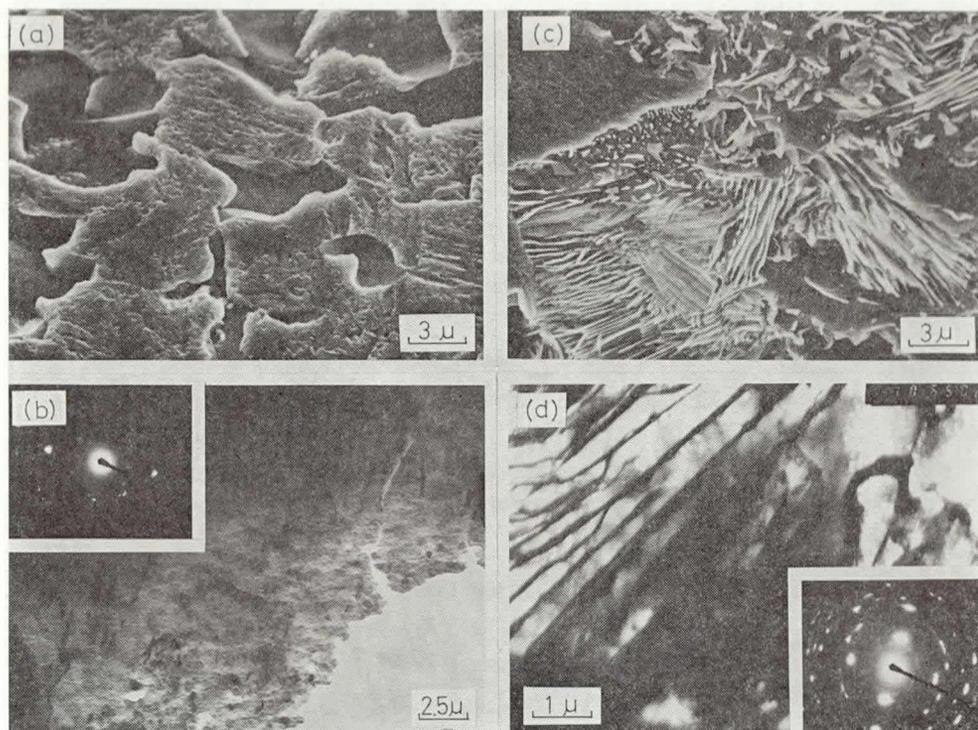


写真4 オーステナイト化後直接650°C、1,000秒恒温変態した後水焼入れした試料の電顕組織 ((a)走査型 (b)透過型) と、オーステナイト化後550°C、4,000秒中間保持し、650°C、1,000秒恒温変態した後水焼入れした試料の電顕組織 ((c)走査型(d)透過型) の比較

ころ転位に似たしわ模様が観察される。(d)はパーライト部を観察したものであるが、パーライト中のフェライト部に転位網と思われるところがところどころ見受けられる。以上、これらの電顕組織からも、中間保持したことにより、パーライト領域の変態が促進したことが確認される。

4-2 上部ペーナイト変態

実験に用いた合金鋼のS曲線⁽⁶⁾は、パーライト領域とペーナイト領域ではっきり分離し、二つのC曲線を形成したが、450°Cで恒温変態したときに形成される上部ペーナイトは、普通フェライトと $(FeM)_3C$ (MはCr, Mo等)で示される粒状の炭化物との混合組織である。上部ペーナイトの核生成は、先ず過飽和フェライトが生じその後そこから炭化物を析出するか (Bain のモデル)、あるいは、先ず炭化物を含まないフェライトが生じ、その結果周囲のオーステナイトの炭素濃度が高くなりそこから炭化物が析出する (Hultgren のモデル)と言われている⁽⁷⁾が、いずれにせよ上記の過飽和フェライトあるいは炭化物を含まないフェライトが剪断機構によって形成される。そして、フェライトはラス状または板状に生成し、析出物を生ずるとオーステナイト中の炭素は著しく富化され⁽⁸⁾、ペーナイト板はオーステナイト方向へ成長してゆくと言われている。一方、Troiano⁽⁹⁾らによると、ペーナイト変態は一般の核の生成とその成長理論に厳密には従わず、例えば、オーステナイト化後ペーナイト領域の T_1 温度に焼入れして恒温変態させて一部ペーナイトを生じさせ、引き続き T_2 温度 ($T_1 > T_2$)に焼入れして恒温変態させペーナイトを生じさせると、 T_2 温度での変態は、 T_1 温度での変態ですでに析出核が生じているにもかかわらず新たな核生成が行なわれ、析出したペーナイトも T_1 温度で生成したペーナイトとは全く別のところに生ずることが報告されている。すなわち、 T_1 温度で生じた核は、 T_2 温度での核とはならないのである。以上のことから、オーステナイト化後、550°Cで中間保持したことにより析出開始点が遅れた(図6)のは、次の3つの原因が考えられる。

- (1) 550°Cは、パーライトとペーナイトそれぞれのC曲線の間の温度であるので、中間保持中に生成する核は、ほとんどパーライト変態のためのものであり、ペーナイト変態のものはずかである。これを450°Cで恒温変態させると、中間保持中に核生成に寄与しなかった一部の炭素原子がペーナイトの核を生じるか、あるいは、中間保持中に生成したパーライト変態のための核がさらに活性化エネルギーを受けて構造または組成変化を起こし、ペーナイト変態のための核を新たに生じなければならない。前者の場合は、フリーな炭素原子数が少ないであろうし、後者の場合は、構造または組成変化のための余分のエネルギーと時間が必要であろうから、核の発生率は減少し、そのため析出開始時間が遅れたものと思われる。
- (2) オーステナイト化温度の850°Cから直接450°Cに焼入れした場合に生ずる熱応力や歪と、オーステナイト化温度より一旦550°Cに保持し、その後450°Cに焼入れした場合の熱応力や歪を比較すると、後者の場合には、550°Cに保持することにより焼入れ応力や歪が回復するので、残っている熱応力や歪は少なくなっていると予想される。ペーナイトの核生成時には、剪断機構がともなうので内部応力や歪が小さいほどペーナイトの核発生率は少ないはずであるから、このことにより析出開始時間が遅れたものと思われる。
- (3) 550°Cで中間保持している間に、オーステナイト中に微視的なクラスターが形成され、

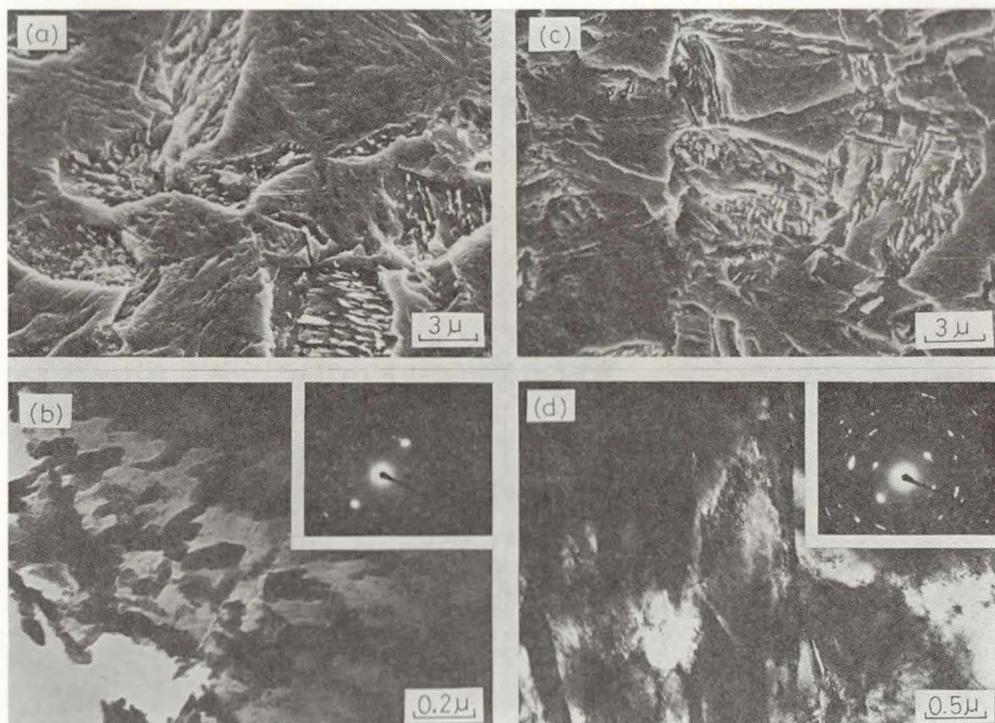


写真5 オーステナイト化後直接450°C、40秒恒温変態した後水焼入れした試料の電顕組織((a)走査型 (b)透過型)と、オーステナイト化後550°C、4,000秒中間保持し、450°C、40秒恒温変態した後水焼入れした試料の電顕組織 ((c)走査型 (d)透過型)の比較

これが析出物と同じような役割をして剪断力に対する抵抗を高め、ペーナイトの核発生率を低下させるため、析出開始時間が遅れたものと考えられる。

析出開始点が遅れることが、オーステナイトが安定化されることの一つと考えるならば、安定化の問題について論議された内容をこの問題に適用できると思われる。泉山¹⁰⁾は、1.12% C, 0.27% Si, 0.33% Mn, 4.98% Ni, 0.003% P, 0.017% S の組成の合金鋼を用いて、Ms点(84°C)以上の300°Cで0~60分等温保持した後水焼入れして残留オーステナイト量を測定した結果、明らかに残留オーステナイト量が増加し、オーステナイトの安定化現象がみられ、この原因は、オーステナイト自体の内部変化に基づくと指摘し、上記(3)の内容によると述べている。これと同じことを岡本ら¹¹⁾も指摘している。また、550°Cで4,000秒中間保持した場合は、450°Cでの恒温変態が全体的に大きく遅れている(図6)が、これはちょうど中間保持温度での析出開始時間にあたるため、フェライトの析出と同時にオーステナイトの炭素濃度が高くなり、このことにより恒温変態中の核生成の臨界半径が大きくなり¹²⁾、この臨界半径に満たない粒子(エンブリオ)は成長できないので核の発生率が減少し¹³⁾、従って恒温変態が大きく遅れたと考えられる。析出終了点については、中間保持時間が400秒のとき促進しているが、このことについては、今後調査予定である。

写真5は、オーステナイト化後、直接450°Cで40秒恒温変態した後水焼入れした試料の電顕組織と、オーステナイト化後550°Cで4,000秒中間保持後、450°Cで40秒恒温変態した後

水焼入れした試料の電顕組織を比較したものである。これによると、(a)および(c)の場合は、白く見える粒状の炭化物を含む上部ペーナイト板と地のマルテンサイトが観察されている。(b)はペーナイト組織であるが、つぶつぶ状の炭化物がフェライト中に多数観察されている。(d)はマルテンサイト部の組織であるが、マルテンサイト葉内部に析出の核となりそうな黒いモヤモヤした部分が見受けられる。

4-3 下部ペーナイト変態

下部ペーナイトは、上部ペーナイトと本質的な差異はないが、よりマルテンサイトの性格が強い針状の組織であり、炭化物は稠密六方構造の ϵ 炭化物を生成する。核は、パーライトや上部ペーナイトと違って結晶粒界から優先的に生ずることはなく、粒内で生ずる。Hehemann⁽⁷⁾によると、下部ペーナイトは、最初炭素を過飽和に固溶したフェライト板(マルテンサイト)が生成し、これから急速に ϵ 炭化物が析出して、その結果炭素濃度は0.2~0.3%となり、成長につれて炭素の大部分がオーステナイト中に拡散してゆくと言われる。今回の実験では、オーステナイト化後550°Cで中間保持したことにより、300°Cの恒温変態に促進の傾向があらわれた(図7)が、このことは、上部ペーナイトのところで考察した理由からは説明できず、筆者らの事前の予想にも反した。ただし、恒温変態温度の300°Cは、中間保持温度の550°Cより大分低い温度なので、上部ペーナイトの場合ほど中間保持の影響を受けないこと、および、マルテンサイト開始温度(M_s 点)に近いので、なんらかのマルテン

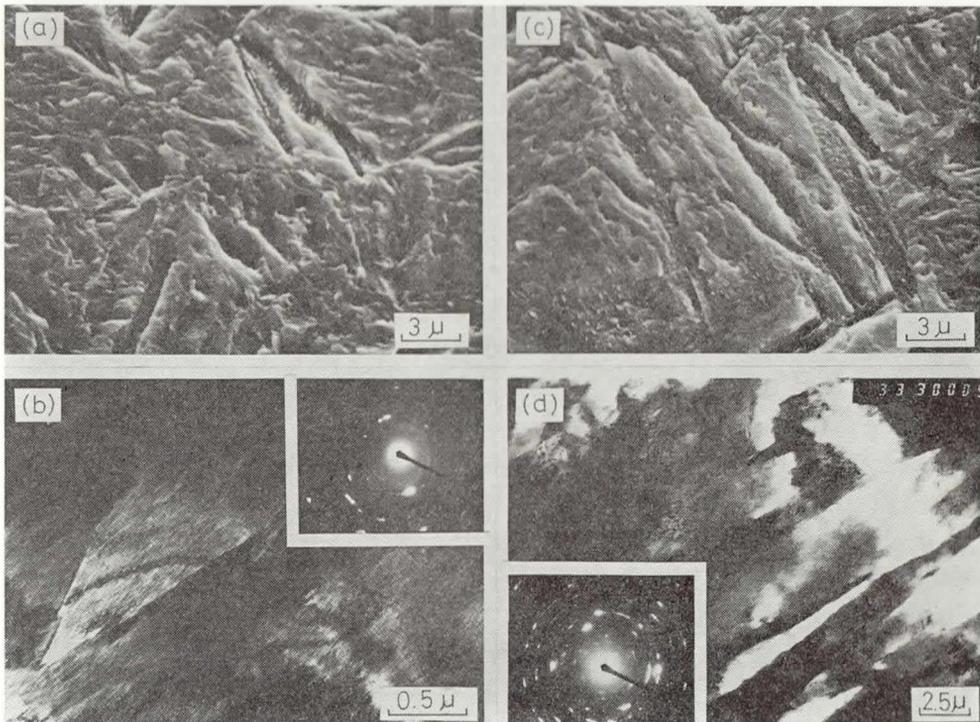


写真6 オーステナイト化後直接300°C, 100秒恒温変態した後水焼入れした試料の電顕組織((a)走査型 (b)透過型)と、オーステナイト化後550°C, 4,000秒中間保持し、300°C, 100秒恒温変態した後水焼入れした試料の電顕組織((c)走査型(d)透過型)の比較

サイトの要素が加わったこと等が考えられるが、詳細については今後委ねることとする。

写真6は、オーステナイト化後、直接300°Cで100秒恒温変態した後水焼入れした試料の電顕組織と、オーステナイト化後550°Cで4,000秒中間保持した後、300°Cで100秒恒温変態した後水焼入れした試料の電顕組織を比較したものである。これによると、(a)の場合は、マルテンサイトの地に針状のベーナイトがわずかに析出しているが、(c)の場合は、たくさんのベーナイトがラス状に析出していることがわかる。(b)の透過電顕組織は、通常の水焼入れした直後のマルテンサイトと同様であるのに対し、(d)の場合は、内部に黒いつぶつぶの析出核を含むようなラス状のマルテンサイトが観察される。

5. 結 論

Ni-Cr-Mo鋼を850°Cで30分間加熱してオーステナイト化後、直ちに550°Cで0~4,000秒の種々の時間中間保持してから、650°C、450°Cおよび300°Cで恒温変態したときの変態にともなり析出開始点および析出終了点を、光学顕微鏡および電子顕微鏡を用いて調べた。そして、550°Cで中間保持しない場合の析出開始点および析出終了点と比較検討したところ、次のことがわかった。

- (1) 650°Cのパーライト変態の場合は、550°Cでの中間保持時間にはほぼ比例して恒温変態が促進し、析出開始点および終了点は短時間側に移行した。
- (2) 450°Cの上部ベーナイト変態の場合は、析出開始点については、550°Cでの中間保持時間にはほぼ比例して長時間側に移行したが、析出終了点については、中間保持時間が短いと短時間側に移行し、中間保持温度に長く保持すると長時間側に移行した。
- (3) 300°Cの下部ベーナイト変態の場合は、550°Cでの中間保持により析出開始点および終了点が短時間側に移行し、中間保持時間が400秒のときももっとも短時間側に移行した。

参 考 文 献

- (1) 小林義一, 片山修一: 長野工業高等専門学校紀要, 第9号 (1978), p.17.
- (2) 小林義一, 片山修一: 長野工業高等専門学校紀要, 第9号 (1978), p.29.
- (3) 森山 実, 小林義一, 片山修一: 長野工業高等専門学校紀要, 第13号 (1982), p.29.
- (4) 小林義一, 森山 実, 片山修一: 長野工業高等専門学校紀要, 第13号 (1982), p.1.
- (5) A. H. コットレル: コットレルの金属学〈下〉, (1970), p.143. アグネ.
- (6) ジョンワルフほか: 材料科学入門II, (1968), p.98. 岩波書店.
- (7) W. ヒュームロザリー: 鉄鋼物性工学入門, (1968), p.194. 共立出版.
- (8) 西山善次: マルテンサイト変態 応用編, (1974), p.37. 丸善.
- (9) R. F. Hehemann and A. R. Troiano: AIME J. of METALS, (1954), p.1272.
- (10) 泉山昌夫: 日本金属学会誌, 第24巻 (1960) 第1号, p.58.
- (11) 岡本正三, 小高良平: 日本金属学会誌, 第16巻 (1952) 第2号, p.81.