

論文 2Cr および 9Cr 鋼の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態と炭化物析出

宇都宮武志*・星野和夫*²・佐久間健人*³・須藤 —*⁴

The $\gamma \rightarrow \alpha$ Transformation and Carbide Precipitation of 2Cr and 9Cr Steels

Takeshi UTSUNOMIYA, Kazuo HOSHINO, Taketo SAKUMA and Hajime SUTO

Synopsis:

The $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation and the carbide precipitation in 2Cr and 9Cr steels were investigated by using optical and electron microscopy. In the 2Cr steel, the proeutectoid ferrite was observed at early stages of transformation, while the lamellar structure with α and cementite was observed at later stages around the nose temperature. In the 9Cr steel, the eutectoid structure composed of α and $M_{23}C_6$ were observed from early stages of transformation. Above the nose temperature, α and $M_{23}C_6$ appeared as a lamellar structure. Below the nose temperature, carbides were aligned in ferrite. Factors affecting the rate of the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation and the morphology of carbide precipitation are discussed in this paper.

Key words: chromium steel; $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation; carbide precipitation; metallography; metallurgical constituent; hardenability.

1. 緒 言

鋼の $\gamma \leftrightarrow \alpha$ (あるいは $\delta \leftrightarrow \gamma$) 変態は、各種合金鋼の焼入性、低合金高張力鋼の制御圧延による結晶粒の微細化、二相ステンレス鋼の相比の制御など実用上重要な数多くの問題と密接に関連しており、鋼の相変態の中でも最も重要な変態のひとつである。このため、 $\gamma \leftrightarrow \alpha$ 変態に関する研究はこれまで盛んになされているが、その変態機構の解明が進んでいるとは言いがたい。これは $\gamma \leftrightarrow \alpha$ 変態に対する合金元素の作用が単純なものではないためである。

鋼に Cr, Mo, Mn などの合金元素を添加すると、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態が抑制されることは古くから知られている¹⁾が、この抑制作用としては Solute Drag-Like Effect (SDLE と略す) および γ/α 間の合金元素の分配が知られている²⁾。しかし、個々の合金元素について、いずれの作用が支配的となつているかは必ずしも明確ではない。

たとえば、Mo 鋼の TTT 線図の 650°C 付近に現れる bay は、Mo による SDLE によるという考え方が支配的であるが、最近になつてこの考え方に対する疑問も出されており、現在でも活発な議論がなされているところ

である^{3,4)}。

合金元素が炭化物あるいは窒化物形成元素である場合には、上記二つの作用の他に第 2 相の析出も考慮に入れなければならない。低合金高張力鋼では AlN, NbC, NbN など固溶度の小さい析出相を分散させ、オーステナイト粒径の微細化がはかられている⁵⁾ように、 γ 中に析出した第 2 相粒子が結晶粒成長の抑制に有効であることはよく知られている。また、炭素鋼に炭化物形成元素の Nb, Ti, V を添加した場合、変態が抑制されるという結果⁶⁾から考えても、第 2 相粒子の存在が $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態を遅滞させる作用を有することが推察される。一般に、炭化物および窒化物の α 中の固溶度は γ 中よりもはるかに小さいので⁷⁾、 γ 中では固溶状態にあつても $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に伴つて析出することが多い。この析出物の形態は変態温度、時間、冷却速度などによつて複雑に変化するものであり⁷⁾、その析出挙動の詳細に関する理解は十分にはなされていない。

このような背景をふまえて、本研究では Cr 鋼を用いて $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態とそれに伴う炭化物の析出に関して基礎的見地から理解を深めることを目的とした。

昭和 61 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 9 月 24 日受付 (Received Sep. 24, 1986)

* 日新製鋼(株)周南研究所 (Shunan R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 4976 Tonda Shinnanyo Yamaguchi pref. 746)

*² 日新製鋼(株)周南製鋼所 工博 (Shunan Works, Nisshin Steel Co., Ltd.)

*³ 東北大学工学部 工博 (現: 東京大学) (Faculty of Engineering, Tohoku University, Now The University of Tokyo)

*⁴ 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University)

2. 実験方法

供試材の組成は Fe-2.05% Cr-0.14% C および Fe-9.28% Cr-0.14% C である (濃度はいずれも wt%, 以下 2Cr 鋼, 9Cr 鋼と略す). 各試料は電解鉄, 電解 Cr および高純度グラファイトを原料とし, アルゴン雰囲気中でアーク溶解により溶製し, 熱間圧延, 冷間スエーピングにより直径 3 mm ϕ の丸棒とした. この丸棒から, 厚さ 1~2 mm に切り出した試料を石英カプセル中に真空封入し, 1150°C で 30 min のオーステナイト化処理を施した後, 直ちにシルミン浴中へ移し, 種々の温度, 時間で等温変態を施した. 変態後は水冷し, 光学顕微鏡, 透過型電子顕微鏡による組織観察に供した. 光学顕微鏡観察用試料には 5% ナイタルによる化学腐食 (2Cr 鋼), あるいは 10% HCl を含有するイソプロピルアルコール中で 10 V の電解腐食 (9Cr 鋼) を施して観察した. 電子顕微鏡観察用薄膜は機械研磨により厚さおよそ 0.1 mm としたのち, 5% 過塩素酸を含有する 2-ブトキシタノール溶液中, 0°C, 80 V の条件下でジェット法により電解研磨し作成した. 作成した薄膜は主として JEM 200B 電子顕微鏡により観察を行った. また, 一部の試料についてはエネルギー分散型 X 線分析法 (EDX) により炭化物中の Cr 濃度を分析した. 用いた装置は JEM 2000 FX 分析電子顕微鏡である. 加速電圧はいずれも 200 kV である.

3. 実験結果

3.1 等温変態図

Fig. 1 に 2Cr 鋼と 9Cr 鋼の等温変態図 (TTT 線図) を示す. 図中の数字は点算法によつて測定した変態率であり, $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の終了時の変態率を 100% として表示してある. 両鋼の TTT 線図を比較すると, 2Cr 鋼に比べて 9Cr 鋼のそれが長時間側にシフトしていることがわかる. 2Cr 鋼において $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態が起こる上限温度はおよそ 800°C であり, これ以下のかなり広い温度範囲で変態は 10 s 前後の短時間で開始している. 一方, 9Cr 鋼では $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の上限温度はおよそ 775°C と, 2Cr 鋼に比べてやや低くなつており, 変態開始および終了時間が 2Cr 鋼に比べて著しく長時間となつていく. 9Cr 鋼の TTT 線図は 720°C 付近にノーズをもつ鋭い C 曲線となつていく.

3.2 光学顕微鏡観察

Photo. 1 は 2Cr 鋼の変態温度の違いによる組織変化を示したものである. Photo. 1 (a) の 800°C で等温変態させた試料には旧オーステナイト粒界に核生成した等

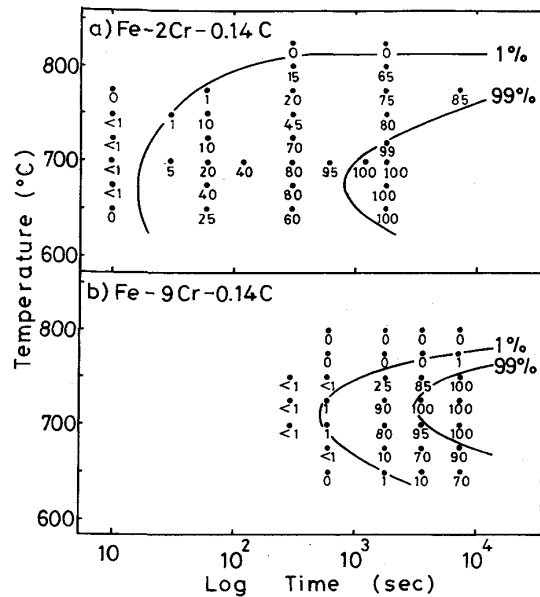
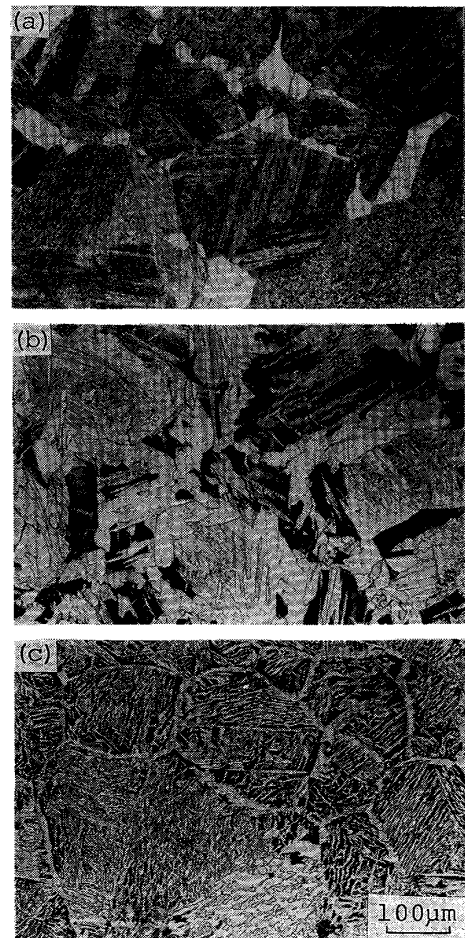


Fig. 1. TTT diagrams of 2Cr and 9Cr steels.



(a) 800°C (b) 725°C (c) 650°C

Photo. 1. Optical micrographs of 2Cr steel isothermally transformed for 5 min.

軸粒の α が観察される。変態温度が低くなり、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態が速く起こる 725°C では Photo. 1 (b) のように α 粒は長く伸びたものが多くなる。さらに低温の 650°C においては Photo. 1 (c) のように旧 γ 粒界に沿って生成した Allotriomorph α とともに粒内に成長した微細な Widmanstätten α が多数観察される。

9Cr 鋼においてはC曲線のノーズ温度を境として高温側と低温側で等温変態組織が異なっていた。Photo. 2 (a) および (b) には高温側の 750°C の組織を、(c) および (d) には低温側の 650°C の組織を示す。ノーズより高温側では Photo. 2 (a) および (b) に示したようにまず旧 γ 粒界三重点にノジュール状の組織が現れ、これが時間の経過につれて γ 粒をおおっていく。後述するように、この組織は α と M_{23}C_6 からなる共析組織である。

一方、ノーズよりも低温側では Photo. 2 (c) および (d) に示したように変態初期に粒界に沿って写真上で黒く腐食された相が現れ、その後、これより白く見える相が粒内に向かって成長している。9Cr 鋼では 2Cr 鋼にみられたような Widmanstätten 組織は認められなかった。

3.2 電子顕微鏡観察

3.2.1 2Cr 鋼

2Cr 鋼を 750°C 以上で等温変態させた時に得られる組織は炭化物をほとんど含まないクリーン α もしくはごく少量の炭化物の析出がみられる α であつた。Photo. 3 はその一例を示したものである。炭化物の量が少ないの

で、この炭化物の種類を同定することはできなかったが、Fe-Cr-C 系状態図から判断すると、 M_7C_3 であると推定される。

およそ $725 \sim 650^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で等温変態させた試料の組織は変態初期と後期では異なっていた。Photo. 4 は 700°C で等温変態させた試料の組織であるが、変態初期には Photo. 4 (a) のようなクリーン α だけが観察され、約 20% 以上変態が進行するとクリーン α とともに Photo. 4 (b) のような層状組織が見られた。

電子線回折図形による解析の結果、この層状組織はフェライトとセメンタイトからなるパーライト組織であることがわかった。また、層状炭化物の Cr 濃度を

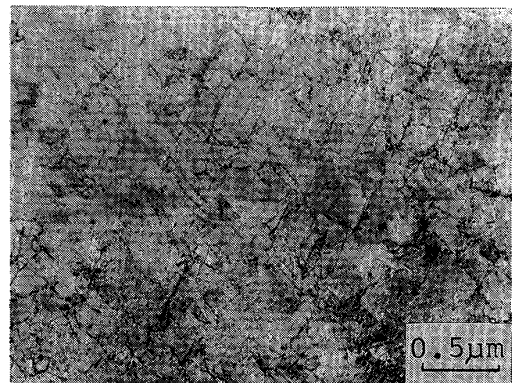
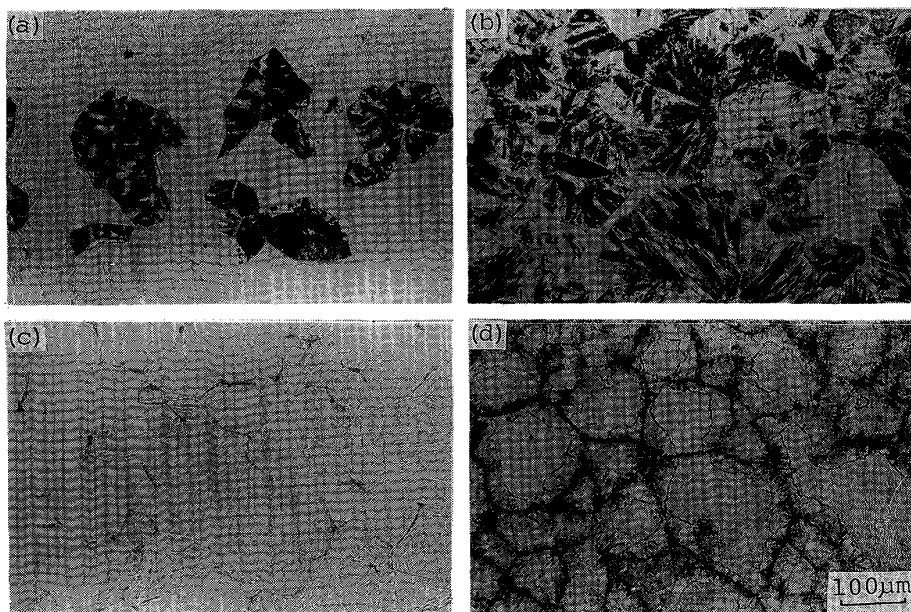
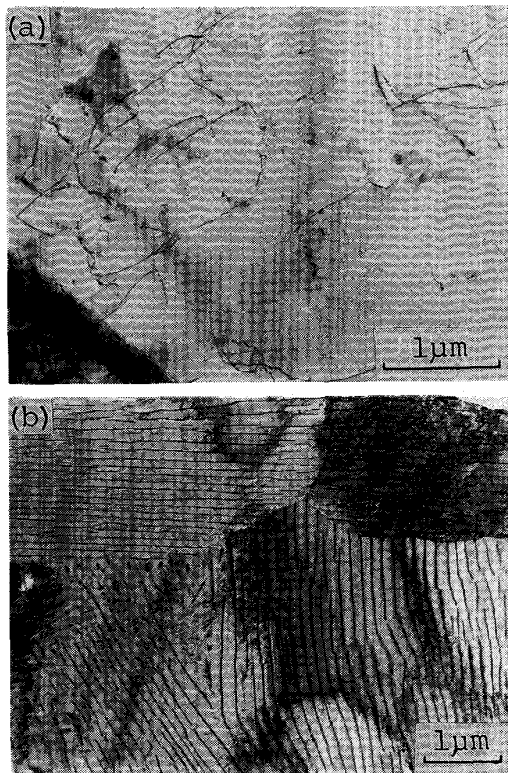


Photo. 3. Fine dispersion of carbide in ferrite in isothermally transformed 2Cr steel ($750^{\circ}\text{C} \times 5 \text{ min}$).



(a) $750^{\circ}\text{C} \times 30 \text{ min}$ (b) $750^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ h}$ (c) $650^{\circ}\text{C} \times 30 \text{ min}$ (d) $650^{\circ}\text{C} \times 2 \text{ h}$

Photo. 2. Optical micrographs of 9Cr steel.



(a) 700°C × 30 s (b) 700°C × 5 min

Photo. 4. Electron micrographs of isothermally transformed 2Cr steel.

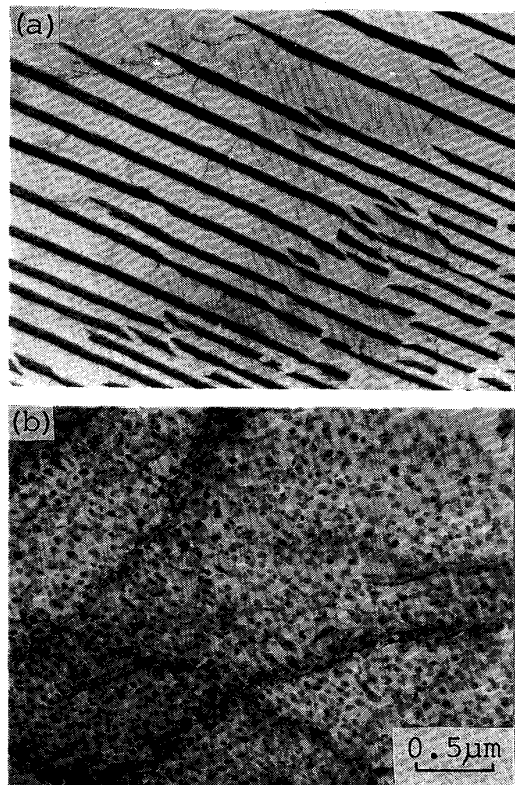
Table 1. EDX Analysis of Carbides.

Steel	2Cr	9Cr	
Type	M ₃ C	M ₂₃ C ₆	
Morphology	lamellar	lamellar	aligned
Cr content (wt%)	16 %	65 %	55 %

EDX 分析した結果, Table 1 に示したように 16 wt% と見積もられた. パーライト中での Cr の分配に関する従来の研究結果から判断すると⁸⁾, 700°C におけるセメントナイト中の Cr 濃度として妥当なものである. 以上の結果から, 2Cr 鋼において 725~650°C の変態後期に現れる層状組織はパーライトであると結論される. 2Cr 鋼において等温変態の後期の段階でパーライト組織が形成される理由については後で議論する.

3.2.2 9Cr 鋼

9Cr 鋼では初析フェライト反応は起こらず, 変態初期から α と炭化物の 2 相組織となる. Photo. 5 は (a) 725°C および (b) 700°C で等温変態させた試料の組織である. TTT 線図のノーズ以上の温度で変態された場合には Photo. 5 (a) のように主として層状炭化物が観察される. ところが, ノーズ以下では Photo. 5 (b) のように粒状の炭化物が列状に並んだ形態を示している.



(a) 725°C × 30 min (b) 700°C × 30 min

Photo. 5. Electron micrographs of isothermally transformed 9Cr steel

このような炭化物の形態変化はノーズを境にして完全に变化するわけではなく, ノーズ付近の温度では両者の形態を有する炭化物が混在していた. また, 局所的に棒状の炭化物が生成している箇所も見られた. このような炭化物の形態変化は Fe-10%Cr-0.2%C 合金について報告されている結果⁹⁾ と一致している. このような共析的な組織は α 粒全面に見られるのではなく, クリーン α も観察された. このクリーン α は Photo. 2 (b) および (d) に観察される白い相に対応するものと思われる.

Photo. 6 は Photo. 5 (a) のような層状組織から得られた電子回折図形とそのキイダイヤグラムである. 回折図形を解析した結果, 炭化物は M₂₃C₆ であり, α と M₂₃C₆ の間には

$$(011)_\alpha \parallel (111)_{M_{23}C_6} \quad [1\bar{1}\bar{1}]_\alpha \parallel [10\bar{1}]_{M_{23}C_6}$$

の関係が成り立っていることがわかった. また, 列状析出している炭化物についても同様の関係が成立していることが確かめられた. これは α と M₂₃C₆ の結晶方位関係が Kurdjumov-Sachs もしくは西山の関係で与えられるという以前の研究結果¹⁰⁾ と一致している.

9Cr 鋼の層状炭化物および列状析出した炭化物中の Cr 濃度を EDX 分析した結果を Table 1 に示した. この濃度は ZALUZEC が SUS 316 中に析出した M₂₃C₆ を

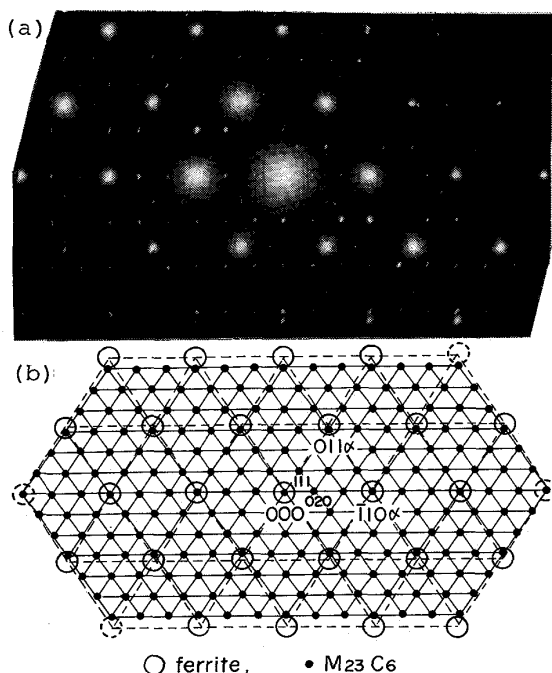


Photo. 6. Electron diffraction pattern obtained in lamellar structure in 9Cr steel (a) and the corresponding key-diagram (b).

抽出後, EDX 分析した結果 65.9 wt%¹¹⁾ に近いものであり, $M_{23}C_6$ 炭化物中の Cr 濃度として妥当なものといえる。

4. 考 察

以上で述べた 2Cr および 9Cr 鋼の等温変態組織の観察結果を要約すると次のようになる。

(1) 2Cr 鋼に比べて 9Cr 鋼の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態は著しく抑制される。

(2) 2Cr 鋼では変態初期には初析フェライト反応が起こり, およそ 725~620°C の温度領域では変態後期にパーライト反応が起こる。

(3) 9Cr 鋼では変態初期から, $\gamma \rightarrow \alpha + M_{23}C_6$ の共析反応が起こり, 層状組織となる。9Cr 鋼の変態の C 曲線のノーズより高温領域ではこの層状組織が形成されるが, ノーズより低温領域では炭化物の密度が減り, 列状析出が現れやすい。

以下においては, このような結果がどのような原因によって生じたものかを考察する。

4.1 Cr 量による $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態速度の相違

炭素鋼に少量の Cr を添加すると, $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態が抑制されるが, この抑制作用は α の成長速度が C の拡散律速から予測される速度よりも小さくなるものである。この

ことは Fig. 1 に示した 2Cr 鋼の TTT 線図を同程度の C 濃度および γ 粒径を有する炭素鋼の TTT 線図¹²⁾ と比較すると, 変態開始および終了が若干長時間側へシフトしているという事実と対応している。すでに述べたように, この効果は SDLE によるという考え方が支配的であるが, 合金元素の種類による抑制作用の定量的な見積りは今後のより詳細な研究を待たねばならない。ところが, 本研究の 9Cr 鋼では 2Cr 鋼よりはるかに $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態が起こりにくくなっており, このような著しい抑制作用は SDLE では説明できそうにない。ここでは 2Cr 鋼と 9Cr 鋼の $\gamma \rightarrow \alpha$ の変態速度の相違について検討する。

HULTGREN は Fe-M-C 3 元合金の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態が, 本来起こるべき合金元素 M の分配を伴わずに起こる場合のあることを示した¹³⁾。彼は γ/α 界面において C の局所平衡が成り立っていればそのような変態が起こりうると考え, この平衡をパラ平衡と名づけた。一方, 合金元素 M の分配が生じる場合は γ/α 界面で通常の平衡が成り立っている場合であり, これをオルソ平衡と名づけた。前者の場合には C の拡散律速で $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態は速やかに進行し, 一方, 後者の場合は合金元素 M の拡散律速でゆつくり進行することになる。パラ平衡では界面で完全な局所平衡が成り立っているても, α がもとの γ の合金組成を受け継ぎうることが示されている¹⁴⁾。この局所平衡の概念を使うと, 状態図上でパラ平衡とオルソ平衡の領域を推定できる。

Fig. 2 は UHRENIUS によつて示されている Fe-Cr-C 系状態図¹⁵⁾ を参考にして 750°C における ($\alpha + \gamma$) 2 相領域を模式的に描いたものである。Fe-Cr-C 系においては 750°C の平衡状態では各種の炭化物析出が起こるので, Fig. 2 に示されている ($\alpha + \gamma$) 領域は一部を除いて準安定領域である。また, 図中には WADA らのデータ¹⁶⁾ を参考にして γ 中の等活量線を示してある。この状態図と γ 中の C の等活量線から, 初析フェライト反応が γ 中の C の拡散律速で速やかに起きる領域 (Fast reaction)[†] と, Cr の拡散律速でゆつくり進行する領域 (Slow reaction) を推定できる。たとえば図中の ▲ 印の組成を有する 2Cr 鋼の γ/α 界面における平衡を考えてみる。Cr の分配を伴わずに α が生成する場合には, α の組成は B 点で与えられる。B の組成の α と局所平衡にある γ/α 界面における γ の組成は D 点で示され, この D 点の組成を有する γ の C 活量は $^2a_C^{\gamma}$ で与えられることになる。未変態の γ 粒内の組成 (鋼の初期組成に対応

[†] SDLE は Fast reaction が溶質原子のひきずり抵抗によつて遅延した効果であるといえる。

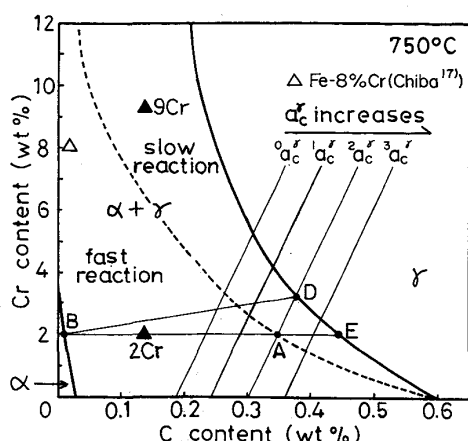


Fig. 2. The $(\alpha+\gamma)$ two phase region in Fe-Cr-C system at 750°C (see text).

すると考えられる)がA点であれば、 γ/α 界面における γ のC活量と γ 粒内のC活量が等しくなり、界面から粒内へ向かうCの拡散の駆動力は生じない。もし、 γ 粒内のC濃度がA点より低くBA間にあるならば γ 粒内のC活量は界面の γ よりも低くなる。そのような場合には、界面から粒内に向かってCの拡散が起こるのである。これはCの拡散律速による α 粒成長、Fast reactionの状況に対応する。一方、 γ 粒内の組成がAEの範囲にある時には界面の γ よりも内部のC活量が高くなるので、Cは界面から内部に向かって拡散することはできず、Cの拡散律速で α が成長できなくなる。このときには合金元素の拡散律速のSlow reactionで α 粒が成長するであろう。すなわち、2Cr鋼においてはA点のC濃度を境に変態の律速機構が変化するものと考えられる。他のCr濃度に対しても同様にこの境界組成を定めると、Fig. 2の点線が得られる。従って、この点線を境にして右側の $(\alpha+\gamma)$ 2相領域ではSlow reaction、左側ではFast reactionが起こるものと判断される。Fig. 2の構成によれば、本研究で用いた2Cr鋼および9Cr鋼はそれぞれFast reactionおよびSlow reaction内の組成を有している。この事実は2Cr鋼よりも9Cr鋼の変態が著しく遅いという本研究結果を定性的に説明しうるものである。

ところで、9Cr鋼で実際に起こる反応は初析フェライト反応ではなく、 $\gamma \rightarrow \alpha + M_{23}C_6$ の共析反応である。これは9Cr鋼の $M_{23}C_6$ の過飽和度が高く炭化物析出を伴わない初析フェライト反応よりも共析反応が起こりやすいためであろう。この共析反応は α と $M_{23}C_6$ 間にCrの分配が起こらねばならずCrの拡散律速でゆつくり進行していく。いずれにしても、Fast reactionで $\gamma \rightarrow \alpha$ 変

態が進行しえないことが、9Cr鋼のTTT線図が2Cr鋼に比べて著しく長時間側へシフトしている理由である。Fig. 2はまた、Cr濃度が高くてもC量の低い鋼はFast reaction領域に入ることを意味している。C濃度の低いFe-8%Cr合金に関する実験結果によれば800~750°Cの温度範囲で10s以内で変態が開始しており、数百sで完了している¹⁷⁾。この合金の組成はFig. 2の△印で示されており、 $\gamma \rightarrow \alpha$ の変態が2Cr鋼と同様に速やかに起こるであろうことはこの図の構成から予測されることである。このようにCr鋼の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態速度はCrおよびC濃度によつて顕著な影響を受けるものであるが、Cの拡散律速となるFast reactionの領域、Crの拡散律速のSlow reactionの領域を知る上でFig. 2のような構成はたいへん有用なものであると結論される。しかし、この種の解析はいまだ定性的な議論に止まっており、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態速度の定量的解析を行うには今後のより詳しい研究が必要である。

4.2 炭化物の種類

9Cr鋼においては、等温変態の温度範囲で α と $M_{23}C_6$ からなる2相組織となることはFe-Cr-C系状態図¹⁵⁾から予想されるとおりである。一方、2Cr鋼の組成は800°Cで $(\alpha+\gamma)$ 、750°Cでは $(\alpha+M_7C_3)$ ¹⁵⁾、700°Cでは $(\alpha+M_3C)$ ¹⁸⁾の領域に入っている。750°C以上で初析フェライト反応が起こることは、 α 中の M_7C_3 の過飽和度が小さいことから考えて十分理解されるところである。これより低温のおよそ725~650°Cの温度範囲では変態初期に初析フェライト反応、後期になつてパーライト反応が起こっている。2Cr鋼の γ の組成が初期組成のまま保たれているとすると、C濃度0.14%の鋼においてパーライト反応が起こるとは考えにくい。 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の進行に伴つて γ 中へCの濃縮が生じ、パーライト反応が起こつたと考えるべきであろう。実際に、このような γ 中へCの濃縮は、室温においてマルテンサイト(等温変態温度では γ)の硬度を調べるることによつて確かめられる。オーステナイト化後、直接水焼入れした2Cr鋼のマルテンサイトのビッカース硬さはおよそ400であるのに比べ、例えば750°Cで30min等温変態した材料中のマルテンサイトでは780に達していることがわかつた。マルテンサイトの硬さは、主として固溶C量によつて決まるといわれており、このような等温変態に伴う硬度上昇はCの濃縮によるものと考えられる。ちなみに、マルテンサイトの硬さとC量の関係を求めたデータ¹⁹⁾を参考にすると、ビッカース硬さ780はC濃度のおよそ0.58%に相当する。Nbを含む低合金鋼について、等温変態に伴う γ 中へCの濃縮

が、変態組織の不均一さをもたらすことが明らかにされている²⁰⁾。2Cr 鋼においても同様に、 γ 中への C の濃縮によつて変態後期にパーライト反応が起こったと考えられるべきであろう。

4.3 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に伴う炭化物析出

本研究で扱った Cr 鋼では、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に伴って層状および列状の炭化物析出が起こることが明らかとなった。層状組織の層間隔および列状析出した炭化物の列間の間隔の逆数を温度に対してプロットしたものが Fig. 3 である。いずれのデータもほぼ直線関係で記述されることがわかる。この間隔 S の逆数と温度 T が直線関係で与えられることは、パーライト反応に対して ZENER によつて理論的に初めて明らかにされたものであり²¹⁾、その後この ZENER の基本的な考え方がパーライト反応だけでなく共析反応に対して成立することが理論的ならびに実験的に多くの研究者によつて支持されている⁸⁾²²⁾²³⁾。

Fig. 3 (a) は 2Cr 鋼のデータを示したものであるが、本研究結果は Fe-1.29%Cr-0.82%C 合金のパーライトに関するデータとよく合致している。一方 Fig. 3 (b) の 9Cr 鋼に関するデータは、層状組織と列状析出とで異なつた直線関係で与えられている。層状組織は共析反応によつて生じる典型的な組織のひとつであり、 α と $M_{23}C_6$ からなる層状組織についても共析反応として取り扱うのは妥当であろう。一方、列状析出が共析反応であるか否かについては議論がわかれていた。HONEYCOMBE のグループでは、この列状析出を相界面析出とよび、当初その機構としては共析反応とは異なつた機構を考えた²⁴⁾。また、低合金鋼に見られる列状析出が、多くの場合、半整合の平らな界面に沿つて形成されることから、

この析出には界面構造が密接に関連しているという指摘もなされている。しかし、変態に伴つて γ/α 界面上で炭化物析出が起こるという事実は、この析出が一種の共析反応として取り扱えるという解釈も可能である²⁶⁾。最近になつて、Nb 鋼の列状析出についての $1/S$ と T の関係およびこの関係に及ぼす Mn の効果がパーライト反応のそれと類似していることが実験的に明らかにされ、この析出が共析反応の一種として取り扱えるものであることが示されている。そこで、本論文では列状析出を共析反応として取り扱うこととし、Fig. 4 (b) の直線の勾配が層状組織と列状析出組織とで異なる理由を考える。

この共析反応が Cr の拡散律速で進行する場合には、その成長速度 v は次式で近似される²¹⁾²²⁾²⁸⁾。

$$v \approx \frac{2D_{Cr}^{\gamma}}{RTx_{Cr}^{\gamma}S} (\Delta G_c - \Delta G_s) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで D_{Cr}^{γ} は γ 中での Cr の拡散係数、 x_{Cr}^{γ} は γ 中の Cr の固溶度である。また、 ΔG_c は共析反応に伴う化学自由エネルギー変化であり反応の駆動力とよばれるものである。 ΔG_s は炭化物の生成による異相界面エネルギーの増加分である。この ΔG_s は炭化物の形態によつて異なつた値をとる。層状組織については一般に知られているように

$$\Delta G_s = 2\sigma_l V_m / S \quad \dots\dots\dots (2)$$

と表される。ここで σ_l は層状組織における α と炭化物の界面エネルギー、 V_m は生成相のモル容積である。列状析出については、各列内で炭化物が間隔 a の立方配列をしていると仮定すると

$$\Delta G_s = \alpha^{\frac{1}{3}} \sigma_a V_m / S \quad \dots\dots\dots (3)$$

ただし、 $\alpha = 36\pi f^2 / (K)^2$, $K = a/S$

で与えられる。ここで f は炭化物の体積比、 σ_a は球状炭化物 α の界面エネルギーである。(1), (2), (3) 式よりそれぞれの成長速度は

$$\left. \begin{aligned} v_l &\approx \frac{2D_{Cr}^{\gamma}}{RTx_{Cr}^{\gamma}S} \left(\Delta G_c - \frac{2\sigma_l V_m}{S} \right) \quad (\text{層状}) \\ v_a &\approx \frac{2D_{Cr}^{\gamma}}{RTx_{Cr}^{\gamma}S} \left(\Delta G_c - \frac{\alpha^{\frac{1}{3}} \sigma_a V_m}{S} \right) \quad (\text{列状}) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (4)$$

で表される。 $\Delta G_c > \Delta G_s$ であれば反応は進行するはずであり、間隔 S としてはある臨界値以上の大きな任意の間隔をとりうることになる。ここで、ZENER の考え方に従つて、実際に生成するものは成長速度最大のものであると仮定すると、その時の間隔 S^* は $\partial v / \partial S = 0$ の条件によつて求められ、

$$\left. \begin{aligned} 1/S_l^* &= \Delta G_c / 4\sigma_l V_m \quad (\text{層状}) \\ 1/S_a^* &= \Delta G_c / 4\sigma_a V_m \quad (\text{列状}) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (5)$$

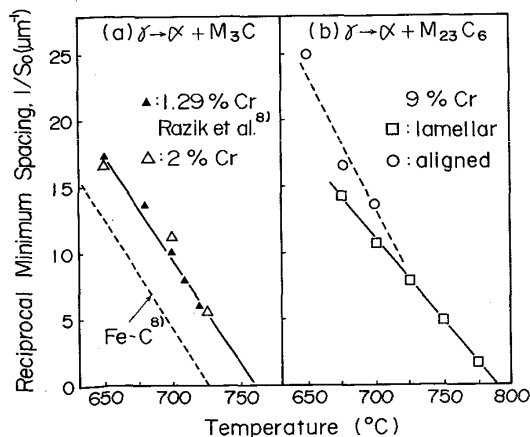


Fig. 3. Reciprocal minimum spacing of carbides as a function of transformation temperature.

となる。 ΔG_c が過冷度 ΔT ($\Delta T = T_E - T$; T_E は共析温度) に比例する範囲では $1/S_i^2$ あるいは $1/S_a^2$ と ΔT の間には直線関係が成り立つことになる。この直線の勾配 A の比は (5) 式から

$$\frac{A_l}{A_a} = \frac{\alpha^{\frac{1}{2}} \sigma_a}{2 \sigma_i} = \frac{1}{2} \left(\frac{36 \pi f^2}{K^2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\sigma_a}{\sigma_i} \dots\dots\dots (6)$$

で与えられる。9Cr 鋼の組織から $f \approx 0.03$, また列状析出した炭化物についての観察結果から $K \approx 0.6$ と見積もられる。これらの値を使うと勾配の比は

$$\frac{A_l}{A_a} \approx 0.33 \frac{\sigma_a}{\sigma_i} \dots\dots\dots (7)$$

となる。一方, Fig. 3 (b) に示した実測値から A_l/A_a の値を見積もると 0.68 となる。従つて (7) 式の計算値と実測値が合致するのは

$$\sigma_a / \sigma_i \approx 2 \dots\dots\dots (8)$$

の時である。 α と $M_{23}C_6$ との界面エネルギーの実測値が得られていないので (8) 式が妥当か否かを厳密に判定することはできない。しかしながら, 多くの 2 相合金について層状組織は整合性が良く, エネルギーの低い界面から構成されていることが確かめられている²⁹⁾。この事実を考慮すると, α と炭化物の層状組織の界面エネルギーが α 中の粒状炭化物のそれより小さいことは十分考えられることである。従つて Fig. 3 (b) のような直線の勾配の相違は, 炭化物の析出形態の相違によるものと結論してよいと思われる。

5. 結 言

0.14% C を含有する 2Cr 鋼と 9Cr 鋼を用いて等温変態を行い, $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態およびそれに伴う炭化物の析出挙動を組織学的観点から調査した。得られた結果は以下のとおりである。

2Cr 鋼ではおよそ 800°C 以下の温度で初析 α が生成する。また, 725~650°C の温度範囲では変態後期においてパーライトが現れる。パーライト組織の生成は, 変態に伴つて γ 中に C が濃縮されるためである。一方, 9Cr 鋼では変態初期から α の $M_{23}C_6$ が同時に現れ, TTT 線図より高温側では主として層状組織, 低温側では粒状の炭化物が列状に並んだ組織となる。

2Cr 鋼の初析フェライト反応が速いのは, 等温変態の主要な温度範囲においてパラ平衡によるフェライト生成が起こるためである。一方, 9Cr 鋼ではパラ平衡で初析フェライトが生成せず, Cr の拡散律速で共析変態が進行するので, TTT 線図は 2Cr 鋼よりも著しく長時間側にシフトする。

層間隔および列状析出の列間隔の逆数は温度に対して直線的に変化する。しかし, 9Cr 鋼の層状組織と列状析出組織に対する直線の勾配は異なっている。この相違は炭化物の析出形態の相違によるものと考えられる。

文 献

- 1) 今井勇之進: 日本金属学会誌, **8** (1944), p. 166
- 2) W. T. REYNOLDS Jr., M. ENOMOTO and H. I. AARONSON: Phase transformation in Ferrous Alloys, TMS-AIME, Warrendale, Pennsylvania USA (1984), p. 155
- 3) H. K. D. H. BHADSHIA: J. Mater. Sci., **18** (1983), p. 1473
- 4) H. I. AARONSON, S. K. LIU, W. T. REYNOLDS and G. J. SHIFLET: J. Mater. Sci., **20** (1985), p. 4232
- 5) F. B. PICKERING: Physical Metallurgy and the Design of Steels (1978) [Applied Science Publishers Ltd., London]
- 6) 大塚秀幸, 原田充由, 梅本 実, 田村今男: 鉄と鋼, **71** (1985), S659
- 7) R. W. K. HONEYCOMBE: Met. Sci., **4** (1980), p. 201
- 8) N. A. RAZIK, G. W. LORIMER and N. RIDLEY: Metall. Trans. A, **7** (1976), p. 209
- 9) J. V. BEE, P. R. HOWELL and R. W. K. HONEYCOMBE: Metall. Trans. A, **10** (1979), p. 1207
- 10) P. R. HOWELL, J. V. BEE and R. W. K. HONEYCOMBE: Metall. Trans. A, **10** (1979), p. 1213
- 11) N. J. ZALUZEC: Introduction to Analytical Electron Microscopy, Plenum (1979), p. 121
- 12) 実用金属便覧 (1962), p. 297 [日刊工業新聞社]
- 13) A. HULTGREN: Trans. Am. Soc. Met., **39** (1947), p. 915
- 14) M. HILLERT: Lecture at the Derken Conference, Pennsylvania, (1976)
- 15) B. UHRENIUS: Hardenability Concept with Application to Steel, TMS-AIME, New York, New York USA (1978), p. 28
- 16) T. WADA, H. WADA, J. F. ELLIOTT and J. CHIPMAN: Metall. Trans., **3** (1972), p. 2865
- 17) 千葉 昂: 日本金属学会講演概要, **47** (1983), p. 187
- 18) W. JELLINGHAUS and W. KELLER: Arch. Eisenhüttenwes., **43** (1972), p. 319
- 19) P. WINCHELL and M. COHEN: Trans. AIME, **224** (1962), p. 638
- 20) T. SAKUMA and R. W. K. HONEYCOMBE: Met. Sci., **18** (1984), p. 449
- 21) C. ZENER: Trans. AIME, **167** (1946), p. 550
- 22) M. HILLERT: J. Appl. Phys., **41** (1970), p. 757
- 23) M. P. PULS and J. S. KIRKALDY: Metall. Trans., **3** (1972), p. 2777
- 24) A. T. DOVENPORT and R. W. K. HONEYCOMBE: Proc. R. Soc., **A322** (1971), p. 191
- 25) R. W. K. HONEYCOMBE: Metall. Trans. A, **7** (1976), p. 915
- 26) H. I. AARONSON, M. R. PLICHTA, G. W. FRANTI and K. C. RUSSELL: Metall. Trans. A, **9** (1978), p. 363
- 27) T. SAKUMA and R. W. K. HONEYCOMBE: Mater. Sci. Technol., **1** (1985), p. 351
- 28) T. SAITOH, T. SAKUMA and T. NISHIZAWA: Trans. Jpn. Inst. Met., **21** (1980), p. 482
- 29) C. LAIRD and R. SANKARON: J. Microscopy, **116** (1979), p. 123