論 文

恒温變態處理に関する基礎研究 (第 3 報) 焼戻熱膨脹曲線による變態生成率の決定法

三 谷 裕 康* 中 西 典 彦*

Yukô Mitani and Norihiko Nakanishi: Fundamental Research on Heat-treatment of Isothermal Transformation (3rd Report). Dilatometric Study on Quantitative Determination of the Fraction of Martensite and Bainite Below Ms. In our previous reports, it was confirmed that the Ms temperature could be determined by the dilatometric method accurately. In this report, 0.81% carbon steel was examined, and its fraction of martensite below Ms and bainite below 300°, was determined using subzero-treatment at -75° for 1 hour to remove the retained austenite, and then the C-type of its T. T. T.-diagram could be obtained. The results of the martensite fraction determination obtained by the dilatometric method were quite in agreement with that by the point counting method.

(Received August 22, 1955)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾において、種々異なる温度の熱浴に階段焼入せる試片につき、それぞれ焼戻熱膨脹曲線を求め、それらの曲線を解析することによりその鋼の Ms が正確に決定出来ることを報告した。この場合熱浴中の恒温保持時間は一定であつたが、今回は恒温保持時間を變えた場合についてそれぞれ前報と同様の方法で Ms を求め、それらの値が一定なりや否やを検した。

なお、階段焼入せる試片の焼戻熱膨脹曲線を解析することにより、マルテンサイト並びにベーナイト生成率を定量し得ることを前報⁽¹⁾で豫言したが、今回は階段焼入操作中に強制焼戻処理⁽²⁾を行つて焼戻効果を揃え、かつ深冷処理⁽³⁾を行つて残留オーステナイトを除去し、焼戻熱膨脹曲線により階段焼入せる試片の變態生成率を求めることを試みた。

II. 試 料

本實驗に使用した試片の分析値は C 0.81%, Si 0.24%, Mn 0.41%, Cu 0.11%, Cr 0.06%, P 0.016%, S 0.021% であり、試片の大きさは直径 5 mm, 長さ 50 mm であつた。オーステナイト化の温度はすべて 850° であり、30 min 間真空加熱後所要の熱處理を施しそれぞれの試片について焼戻熱膨脹試験を行つた。熱處理の詳細は後述する。

III. Ms の 決 定

1. 實驗方法

* 大阪府立大學工學部

- (1) 三谷, 中西, 本誌, 18(1954), 413.
- (2) R. F. Mehl and A. Dube, *Phase Transformations in Solids*, (1951), 545.
- (3) 今井, 泉山, 本誌, 18(1954), No1, A-5, No2, A-23.

Ms の決定方法は前報に述べた通りである⁽¹⁾。熱浴には 5 kg のウッド合金を使用した。組成は Bi 50%, Pb 25%, Cd 12.5%, Sn 12.5% であり融點は 68° であつた。熱膨脹試験に使用した全膨脹計は擴大率 8000 倍であり、前報⁽¹⁾で使用したものと同じ型である。

各試片はオーステナイト化後それぞれ 250~220° の各温度に焼入れ、20 sec, 30 sec, 1 min, 2 min, 3 min 間恒温保持後、直ちに 20° の 10% 食塩水中に焼入れたものである。

2. 實驗結果

Fig. 1 に Ms と恒温保持時間との關係を示す。20 sec から 2 min までは Ms が 232° で一定であり、3 min で

Fig. 1 Relationship between Ms and holding time.

237°より高温で 3 min 間保持せる試片は Ms 以上で 2 min 以下保持せる試片の場合よりは熱膨脹曲線の第一段收縮量が減少している。これは明らかにベーナイト變態がすでに 3 min では開始していることを物語る。

IV. マルテンサイト生成率の決定

1. 實驗方法

試片を前述の如く 850° にてオーステナイト化したる後に熱浴中に焼入れ、熱浴中で恒温状態を保ち乍ら一定時間を経過すれば直ちに試片を再び 250° の塩浴に浸漬し、そ

の温度に 30 sec 間保持する。この操作は熱浴焼入中に生成せる針状焼戻マルテンサイトの焼戻効果が熱浴の温度によつて異なるため、強制的に焼戻効果を揃えるために行つた處置である。この操作は Greninger-Troiano⁽⁴⁾ および Cohen⁽⁵⁾ などが顕微鏡観察により變態生成率を決定した方法と同じであるが、この操作を強制焼戻 (Darkening) と譯した。

強制焼戻終了後は直ちに -75° の深冷処理を行い、1 hr その温度に保持後 10% 食塩水 (20°) に浸漬した。この試片を前報⁽¹⁾で紹介したのと同じく擴大率 4000 倍の示差熱膨脹試験機で焼戻曲線を求め、その結果からマルテンサイト生成率を求めた。なお深冷処理の効果を確かめるために比較に供した試片は深冷処理を行わなかつた。深冷処理には 10 L 入りのデューワー瓶を用い、その中に約 2 kg の醋酸エチルで充たされた 2 L の容器を入れ、寒剤としてドライアイス 5 kg とアセトン 2 kg をよく混ぜて糊状にして充填した。

2. 實驗結果

(1) 深冷処理の効果を知る豫備實驗

熱浴温度 250° , 200° , 150° にそれぞれ 1 min 間保持せるものについて、強制焼戻処理後水冷せるものと深冷処理せるものとを焼戻熱膨脹曲線にて比較せる結果を Fig. 2 に

Fig. 2 Effect of the subzero-treatment on the isothermal heat-treatment

示す。破線で示された曲線は深冷処理を行わなかつたものであるが、 250° 附近の屈曲が顯著であり、残留オーステナイトの存在を示す。しかるに深冷処理を施した實線の曲線ではこの屈曲が緩かであり、 200° から下降して残留オーステナイトが殆んど除去されたことを示す。残留オーステナイトが深冷処理によりマルテンサイト化すると、熱膨脹曲線の收縮量が増加する。同一の恒温処理では破線の曲線は實線の曲線の上に畫かれ、その差は残留オーステナイトの影響が大きいものほど大となる。

20° の食塩水へ焼入れ、強制焼戻したものとは -20° の水

- (4) A. B. Greninger and A. R. Triano, Trans ASM, 28(1940), 547.
- (5) W. J. Harris and M. Cohen, Trans. AIME, Metals Tech. 15(1948), No 2446, 24.

水 (1/3 食塩を含有) 焼入れ後、強制焼戻を行つたものとはその熱膨脹曲線に Fig. 2 に示す如き差がある。破線で畫かれた水焼入試片の熱膨脹曲線が示す如く 250° 附近の屈曲點が顯著であり、若干のオーステナイトが水焼入試片に残留していたことを示す。さらに 250° で 1 min 間保持後深冷処理を施して後強制焼戻を行つた試片は氷水焼入試片と殆んど一致する熱膨脹曲線を畫いた。したがつて両者が殆んど残留オーステナイトを含有しない 100% の焼戻マルテンサイトであつたことを立證する。一方オーステナイト化後直接深冷 (-75°) 焼入を行つても同一の結果が得られるはずであるが、醋酸エチルが蒸發して冷却能を悪くしその目的を達し得ないことがわかつた。

なお 250° 1 min 保持後、強制焼戻を行わず深冷処理を施した曲線は 0% 焼戻マルテンサイトとして採用される。

(2) マルテンサイト生成率の決定

使用せる熱浴温度はそれぞれ Ms 以下の 220° , 200° , 190° , 180° , 176° , 170° , 160° , 150° , 140° , 135° , 122° , 110° であつた。 110° 以下では -75° 程度の深冷処理を施しても、オーステナイトの安定化が強く、残留オーステナイトを除去することが出来なかつた。

試片をそれぞれオーステナイト化後上記の熱浴温度に焼入れ、1 min 間恒温保持、後強制焼戻をして深冷処理を施し、水洗して示差熱膨脹試験にかけた結果を Fig. 3 に示す。圖中點線で示した曲線は Fig. 2 で示した 100% 焼戻

Fig. 3 Determination of the martensite fraction.

マルテンサイト、破線で示した曲線は 0% 焼戻マルテンサイトを示す規準曲線である。定量化の規準温度として 180° を選んだ。その理由は、Fig. 2 にも示す如く熱膨脹曲線に及ぼす残留オーステナイトの影響は 180° より高温でその勾配を特に支配するので、出来るだけ残留オーステナイトの影響をなくする目的で選定したのである。

圖中 180° で垂線を立て破線との交點を A、點線との交點を B、實驗曲線との交りをそれぞれ $X_1, X_2, \dots, X_n$ とすれば、マルテンサイト生成率は Fig. 3 に示す如く AX_n と AB との比率で示される。

Fig. 4 は以上の結果を總括して圖示したものである。圖

中×印で示した點は Cohen の point counting method (6) によつて顯微鏡寫眞により決定したものであるが、焼戻マルテンサイトの分布が不均一なために、バラついてい

Fig. 4 Relationship between martensite fraction and temperature of isothermal heat-treatment.

ているのは正確さにおいて勝ることを示すものである。

V. ベーナイト生成率の決定

1. 實驗方法

試片の熱処理方法および熱膨張試験はマルテンサイト生成率の決定の場合と殆んど變らない。唯マルテンサイト生成率を決める場合には保持時間を一定にして熱浴温度を變えたのであるが、ベーナイト生成率を決める場合には逆に熱浴温度を一定にして、保持時間を變えるのである。

Ms より高い熱浴温度として 300°, 250° を選んだ。いずれも、變態生成物のベーナイトを強制焼戻する必要のない温度であり、一定温度で処理されるので定量にも差支えない。したがつて試片の熱処理から強制焼戻のみを省略した。

さて、ベーナイトもマルテンサイトと同様、その生成率が 75% 以上になると、急にオーステナイトが安定化して(6) - 75° の深冷処理では残留オーステナイトが除去され難くなり、變態完了までその傾向が増進する。しかるに恒温保持時間を過剰に延長すると、オーステナイト自身が全部ベーナイトになつてしまうので問題はなくなる。結局變態完了點を求めることが難しいのである。したがつて變態完了より餘分の保持時間によつて 100% 變態のベーナイト試片を準備し、これをベーナイト生成率決定の規準とする。300° では 1 hr 保持、250° では 3 hrs 保持せるものをそれぞれその温度における 100% ベーナイトの試片とした。

Fig. 5 の (a) および (b) の點線はそれぞれ 100% ベーナイトの熱膨張曲線を示す。0% ベーナイトの熱膨張曲線はマルテンサイト生成率の決定の場合と同じであり、破線

Fig. 5 Determination of bainite fraction.

を示す。その他はすべて Fig. 3 と同様であり、ベーナイト生成率は $\overline{AX}$ と $\overline{AB}$ の比で示される。

Ms より低い熱浴温度として、Fig. 4 よりマルテンサイト生成率が 25%, 50%, 60%, 75% に相當する。213°, 176° および 122° の 4 種類を選定した。それ以下の温度ではオーステナイトの安定化が急に増進するので斷念した。上記の熱浴温度は強制焼戻温度の 250° より低いので、試片はすべてマルテンサイト生成率と同様の熱処理を施した。すなわち 100% ベーナイトとしては Fig. 5(b) の 250° 3 hr 間保持せるものをそのまま採用し、焼戻効果を 250° で揃えた。Ms 以下で生ずるベーナイトは一種の焼戻マルテンサイトと見做されるので(7) 焼戻効果を揃えるための處置は妥當と考えられる。但しこの場合に求められる變態生成率はマルテンサイト生成率とベーナイト生成率の總和である。その他はすべて Fig. 5(b) に準じてよい。

Fig. 6 (a) および (b) はそれぞれ熱浴温度 213° および 176° すなわちマルテンサイト生成率がそれぞれ 25% および 50% の場合における變態生成率の決定方法を圖

Fig. 6. Determination of bainite fraction with partially transformed martensite.

(6) E. S. Machlin and M. Cohen, Trans AIME, **172** (1947), 413.

(7) 西山, 土居, 本誌, **13**(1949), No. 7, 3.

示せるものである。それ以下の温度の場合もこれに準ずるので、紙面の都合上これを省略した。

圖中點線は變態生成率 100%，破線は 0% を示す。鎖線はマルテンサイト生成率を示す熱膨脹曲線を標準曲線として書いたものである。點線と破線は Fig.5 (b) の場合と同一である。180° における標準曲線と點線、破線および鎖線との交点をそれぞれ B, A, C とし、求むる試片の熱膨脹曲線との交点を X とすれば、變態生成率は $\overline{AX}$ と $\overline{AB}$ の比で示される。C は固定されるはずであるから、X は常に CB の間になくなくてはならない。純粹のペーナイト生成率は變態生成率からマルテンサイト生成率を引去つたものであり、圖に示される如く、CX と AB の比で求められる。

2. 實驗結果

上記の實驗方法により恒温保持時間を變えた場合の結果を總括して、Fig. 7 に示す。圖中破線で示した部分はマルテンサイトの生成率を示すもので定温では一定である。

Fig. 7 Relationship between transformation fraction and holding time.

實線はすべてペーナイト變態による變態生成率の増加を示す。點線は推定線であり、強いオーステナイト安定化のために實驗では求め得なかつたものである。×印は推定點

である。Fig. 7 を基礎にして Fig. 8 の恒温變態圖を畫いた。點線の部は推定によるものである。

Fig. 8 Diagram of isothermal transformation below M_s .

VI. 結 言

(1) 實驗に供した炭素鋼では、階段焼入の熱浴中、恒温保持時間の如何に關せず、 M_s が一定温度であることを確めた。

(2) 深冷處理を導入することにより、階段焼入せる試片の焼戻熱膨脹試験を解析することにより、精密なる變態生成率を求むることに成功し、 M_s 附近並びに M_s 以下の恒温變態圖を作製した。なおマルテンサイト生成率については、顯微鏡觀察による Cohen の方法と比較した結果、我々の方法が正確であることを確めた。

(3) 變態生成率が 75% 以上ではオーステナイトの安定化が極端に強く、 -75° 程度の深冷處理では不充分であり、さらに低温の深冷處理が必要と思われる。

なお研究に協力された森京源治、中村眞一兩工學士に厚くお禮申し上げる。