オーステナイト→マルテンサイト変態の 安定化現象について*

今 井 勇之進** 泉 山 昌 夫**

Yûnoshin Imai and Masao Izumiyama : Stabilization of Austenite-Martensite Transformation. (Sub-Zero Treatment of Quenched Steel (5th Report)).

The stabilization of retained austenite after partial transformation to martensite has been investigated using 1.12%C, 4.98% Ni steel. The stabilization degree was expressed by the temperature lag θ of transformation point or the stabilized austenite % δ . It was observed that the temperature lag θ is a function of aging time. In this steel, the following empirical equation expresses the relation between θ and aging time at room temperature: $\theta = 52 - 48t^{-0.34}$ where θ is the temperature lag in centigrade degrees and t is the aging time in minute. It has been found that the recovery of martensite transformation occurred during subsequent cooling after aging in the early stage of stabilization, but did not occur in the last stage of it. Accordingly the correlation between θ and δ is not a linear relation. The stabilization proceeds very rapidly when the previously transformed martensite increases to more than 65%.

(Received November 13, 1958)

I. 緒 言

一般にマルテンサイト変態温度域で冷却を中断し、その

温度またはそれより高い温度に恒温保持した後、再び冷却すれば変態は中断した温度から再開せずにある程度過冷却された後に始まる。この過冷度は冷却中断温度を一定とすれば保持温度が高いほど（限界温度以下）また保持時間が長いほど（限界時間以下）大きくなる。それに伴って残留

** 東北大学金属材料研究所

* 1956年10月本会広島大会に発表；鋼の深冷処理について（第5報）

オーステナイトはより安定になり、変態の開始点は低下し、さらに変態終了点以下まで残留するオーステナイト量は次第に増加する。このオーステナイトの安定化された割合を表わすのに過冷による変態点のずれで表わす方法と、残留オーステナイトの増加量で表わす方法とがある。もしもこの両者の間に単純な直線関係があれば、一方から他方を予測し得るので非常に便利であるが、著者らの行った(1)~(4)前報までの結果によるとこの両者の間には必ずしも一定の関係はないようである。すなわち安定化の初期において Ms' 点は低下し、安定化が進んだように思われるが、変態再開と同時に非常に急激なマルテンサイト化の回復(4)が起り、Mf 点に達したときには時効しなかつた場合と殆んど同程度のマルテンサイトを含むようになる。本研究はこの点をさらに詳細に確める目的で実験を行ったものである。

II. 実験方法

実験に用いた試料の組成は C 1.12 %, Si 0.27 %, Mn 0.33 %, Ni 4.98 %, P 0.003 %, S 0.017 % である。試料の形状は 5mm ϕ ×70mm とした。試料は 10⁻⁴mmHg 程度の真空中で 1000° に 20min 保持後常温の水に焼入した。Ms 点の決定には Greninger, Troiano(6)法によった。Ms' 点および残留オーステナイト量の決定には横型の低温用熱膨脹計、低温用弾動電流計式磁気分析装置および顕微鏡を用いた。連続冷却の際のマルテンサイト-温度曲線を得るためには常温で冷却を中断出来ないから、あらかじめアルコールに液体窒素を滴下して所定の温度に保持しておきこれに焼入した。これによつて約 -80° までの温度が得られた。

III. 実験結果

緒言にも述べた如く、安定化を調べるには過冷による変態点のずれ θ で表わす方法と、Mf 点以下まで残留するオーステナイト量 δ で表わす方法とがある。すなわち θ は $\theta = Th - Ms'$ (1) で表わされる。ここで Th は冷却を中断して保持した温度である。従つて θ は安定化によつて過冷した温度区間を表わす。一方安定化によつて増加した残留オーステナイト量 δ は、Cohen によれば次の形で与えられるとしている。

$$\delta = K(\sigma_s - Th) \quad \text{.....(2)}$$

ここで σ_s は安定化の起りうる上限の温度、 K は常数である。そして σ_s は次の形で与えられるとしている。

$$\sigma_s = 0.57(Ms) + 26^\circ F \quad \text{.....(3)}$$

しかし(1)式は単に安定化による過冷却度を表わすに過ぎない。

従つて実際問題としては時効の進行に伴つて変化する θ を知ることが必要である。そのためには θ と時効時間の関係式が得られれば非常に便利である。また δ についても同様である。

まず θ について見れば Fig.1 に示すように時効時間に

Fig.1 Effect of aging time at room temperature on Ms' point and the temperature lag θ in 1.12% C, 4.98 % Ni steel, austenitized at 1000°.

対して函数関係があることがわかる。時効時間が増すにつれて θ は増加し、ある一定値に近づいている。この θ の限界値を $\theta_{\max}$ とすれば、 θ と $\theta_{\max}$ の比 P と時効時間の間に次のような関係があると思われる。

$$\frac{1}{1-P} = kt^n \quad \text{.....(4)}$$

Fig.2 Correlation between $\log \frac{1}{1-P}$ and $\log t$.

ここで k は常数である。 $\theta_{\max}$ の値は 80° で焼入した試料から得られた。すなわち 80° で 1hr 焼入すると Ms' 点は最低となり、それ以上焼入すると逆に Ms' 点が上昇してくる。従つてこの Ms' の最低値から $\theta_{\max}$ の値として 52° を得た。この $\theta_{\max}$ の値および Fig.1 の θ と t の値を用いて (4) 式を示せば Fig.2 のようになる。この直線から $\theta = 52 - 48 t^{-0.34}$ (5)

が得られる。(5)式は時効時間が非常に短い場合を除いてはよく適用出来る。従つて実用上はこの式で充分であると思われる。Ms' 点と時効時間の関係は(1)および(5)式から $Ms' = 48 t^{-0.34} - 25$ (6) が得られる。

Fig.3 はマルテンサイト-温度曲線すなわちマルテンサイト量または残留オーステナイト量と冷却温度との関係を示したものである。図において一番外側の曲線は焼入温度から連続的に Mf 点以下まで冷却した時のマルテンサイト-温度曲線でいわゆる安定化しない正規の変態曲線である。この試料の Ms 点は約 84° である。これを常温で冷却を中断すれば約 52 % のオーステナイトが残留する。そ

(1) 今井, 泉山: 本誌, 19(1955), 358.

(2) 今井, 泉山: 本誌, 20(1956), 615.

(3) 今井, 泉山: 本誌, 21(1957), 437.

(4) 今井, 泉山: 本誌, 22(1958), 7.

(5) A.P.Gulyaev: Metallurgy, 14(1939), 64.

(6) A.B.Greninger, A.R.Troiano: Trans.ASM, 28(1940), 537.

の後常温で 1 hr 時効すると Ms' 点は低下し、 -12° までは変態せず、Ms' に到ると急激に変態が始り、図中の点

Fig.3 Martensite transformation curves after quenching from 1000° to various temperature and subsequent aging at room temperature for 1 hr.

線に沿つて変態が進行する。こゝで興味あることは正規の変態曲線との差 δ が温度の低下とともに少くなり、 -120° 付近では完全に回復することである。これに対しCohen (7) らは安定化した変態曲線が正規の変態曲線に平行になるとしている。これを対応させて示したのが図中の破線である。Fig.4 は δ と温度との関係を示したもので、図中

Fig.4 Effect of subzero cooling temperature on the amount of stabilized austenite δ .

-120° で δ が零になっているが、Cohen によれば約 9% となり大きな相違が認められた。しかしこれは後述する如く、安定化の初期、すなわち時効時間が 1 hr 程度までの現象であつて、さらに時効時間が長くなると次第に回復し得ない残留オーステナイトの量が増加しCohenの結果に近づいてくる。 -90° 付近まで連続冷却しその後常温で 1 hr 時効すると Fig.3 に見られるように Mf 点以下まで δ が残るようになる。これは最初の冷却で生じたマルテンサイトが多くなつたために安定化が促進されたも

のと思われる。一般に既存するマルテンサイトが多いほど安定化し易いとされている(5)(7)~(17)。Fig.5 は最初の冷却で生じたマルテン

Fig.5 Effect of the prior martensite on the temperature lag θ and the amount of stabilized austenite δ .

点以下まで安定な残留オーステナイトが生成されCohenの結果に近づいてくる。同様な結果として 0.8% C 鋼でマルテンサイトが 75% 以上になると安定化が極端に強くなるとする報告(18)がある。次に安定化の起る限界温度 σ_s は(9)式で与えられるといわれており、この式から計算した値と Fig.3 において Ms' 点の軌跡が正規の変態曲線に交わる点を作図的に求めた値とが約 60° となりよい一致を示している。しかし Ms 点以上に保持した場合も安定化が起り、Ms 点を低下させ得るといわれており(19)~(27)、著者らも前報(3)において Ms 点以上に恒温保持すると Ms 点が低下することを述べた。こ

- (8) E. Scheil: Z. anorg. allg. Chem., **183**(1929), 98.
- (9) S. G. Fletcher, M. Cohen: Trans. ASM, **34** (1954), 216.
- (10) P. Gordon, M. Cohen: Trans. ASM, **30**(1942), 569.
- (11) H. P. Nielson, R. L. Dowdell: Trans. ASM, **22** (1934), 810.
- (12) S. S. Shteinberg: Metallurgy., **11**(1936), 3.
- (13) G. Tammann, E. Scheil: Z. anorg. allg. Chem., **157**(1926), 1.
- (14) S. G. Glover, T. B. Smith: Mechanism of phase transformation in Metals, (1956), 265.
- (15) C. H. Shih, B. L. Averbach, M. Cohen: J. Metals, **7**(1955), 183.
- (16) D. J. Blickwede: J. Metals, **5**(1953), 922.
- (17) S. C. Das Gupta, B. S. Lement: J. Metals, **5** (1953), 530.
- (18) 三谷, 中西: 本誌, **20**(1956), 147.
- (19) S. S. Shteinberg: Arch. Eisenhütt., **7**(1934), 537.
- (20) 今井: 日本金属学会第 7 分科会報告.
- (21) 岡本, 小高: 本誌, **16**(1952), 81.
- (22) 荻原, 金沢, 熊田: 1957 年 10 月本会戸畑大会に発表.
- (23) T. Lyman, A. R. Troiano: Trans. ASM, **37** (1946), 402.
- (24) A. P. Gulyaev: Metallurgy., **15**(1940), 43.
- (25) T. Lyman, A. R. Troiano: AIME, **162**(1945), 196.
- (26) A. R. Troiano: Trans. ASM, **41**(1949), 1093.
- (27) E. R. Morgan, T. Ko: Acta Met., **1**(1953), 36.

(7) W. J. Harris, M. Cohen: Trans. AIME, **180** (1949), 447.

これらの事は(3)式からおおよび Fig.3 に示される σ は Ms 点以下で安定化の起り得る上限の温度を示すものであるかも知れない。しかし Ms 点以下の安定化が Ms 点以上の安定化と同一機構によるものであれば、すなわちこの両者が一連の現象であるならば σ_s にはあまり意味がなくなり、ただ単に Ms 点以下における見掛け上の限界温度を示すに過ぎないものとなる。しかしこの点を明らかにするためには Ms 点上下の安定化機構を比較検討する必要がある、これについての詳細は次の報告に述べる予定である。Fig.6 は各

Fig.6 Martensite transformation in 1.12% C, 4.98 % Ni steel, austenitized at 1000°, during continuous cooling and after aging at room temperature for various time.

の量が増加して来る。この傾向は Fig.3 および Fig.5 に見る如く、既存マルテンサイトが増加した場合と同様である。Fig.7 はこの残留オーステナイトと時効時間との関

Fig.7 Effect of aging time at room temperature on the amount of stabilized austenite δ .

が、それ以上になると次第に Mf 点以下まで安定化されたオーステナイトの一部が残留するようになる。以上から既存するマルテンサイトが多い場合、または時効時間が長くなる場合には Cohen の結果に近づくが、既存するマルテンサイトが少い場合や時効時間の短い場合、すなわち安定化の初期には Mf 点以下まで冷却すればほぼ完全に回復し、安定化しない場合と大体同じ程度になることがわかった。次に δ と θ の間に直線的な関係があれば一方を測定することによって他方を予測し得るので非常に便利であるが、実験の結果ではかならずしもこのような単純な関係ではなさそうである。Fig.8 は 27° に焼入し、この温度に各時間時効した時の δ と θ の関係を示すもので、Ms' 点

時間常時時効した試料のマルテンサイト-温度曲線である。時効時間が短い間は回復して Mf 点附近で正規の変態曲線に一致しているが、時効時間が長くなるにつれて回復し得ない残留オーステナイト

係を示したもので、時効時間が 1 hr 位までは回復して δ が零となつておる

における δ と θ の関係は、直線的であるが、Mf 点では回復現象のために δ が減少し、 θ が約 35° 位までは完全に回復し δ が零になつて

Fig.8 Correlation between the temperature lag θ and the amount of stabilized austenite δ .

Fig.6 に見る如くマルテンサイト量と冷却温度との間に函数関係があり、一般に

$$\text{Martensite \%} = a - bT^n \quad \dots\dots\dots(7)$$

で表わすことが出来る。ここで T は絶対温度、 a および b は常数であり n は指数である。本実験に用いた試料に対しては次のようになる。

$$\text{Martensite \%} = 83.5 - 9.98 \times 10^{-12} T^{5.06} \quad \dots\dots\dots(8)$$

Fig.9 に実測値と (8) 式および類似の試料で得た他の測

Fig.9 Correlation between the observed value of martensite and the empirical equation.

復し δ が零になつてゐる。その後徐々に回復し得ない δ が増加しているが、いずれにしても単純な直線関係でないことを示している。

マルテンサイト変態[†]は温度の低下とともに進行することはよく知られている。Fig.3 および

定者⁽²⁷⁾の結果を示した。この図から(8)式はかなりよい一致を示していることがわかる。

以上の結果より安定化現象は単に 1 次的な関係で表わされるものではなく、安定化温度を一定にすれば

Fig.10 に示すようにマルテン

サイト量は冷却温度と時効時間によつて囲まれた曲面で表わされる。図において OA は冷却温度軸であり、OD は時効時間軸である。従つて曲線 AE は時効によつて変化する Ms' 点を示す。A 点は冷却中断温度であるから、OD に平行な直線 AG と曲線 AE との差 GE は安定化による過冷度 θ を表わす。OB は冷却によつて変態するマルテンサイト量を表わす。従つて曲線 AB はマルテンサイト-温度曲線である。曲線 BC は時効時間とマルテンサイト量との関係を示すもので、時効時間が長くなるにつれて、次の冷却で変態するマルテンサイト量が安定化のために減少

[†] 恒温マルテンサイトは微量であるために無視する。

することを示す。OD に平行な直線 BF と曲線 BC との差は時効によつて安定化した残留オーステナイトの増加量

である。

Fig.10 Schematic illustration of martensite transformation as a function of aging time and cooling temperature.

δ を表わす。従つて曲面 ABCE は冷却を中断し、時効した後再び冷却した時のマルテンサイト変態量を表わすもの

IV. 総 括

1.12% C, 4.98% Ni 鋼を用いて残留オーステナイトの安定化現象をしらべ次の結果を得た。

(1) M_s' 温度および変態温度のずれ θ は時間 t (min) の函数として表わされる。この鋼に対しては

$$M_s' = 48 t^{-0.34} - 25$$

$$\theta = 52 - 48 t^{-0.34}$$

(2) 安定化の初期においては、安定化した残留オーステナイトの増加量は深冷処理温度の低下と共に回復し、 M_f 点附近では完全に回復する。しかし安定化が進むにつれて回復し得ない残留オーステナイトが増加する。

(3) θ と δ との間には単純な直線的関係がない。従つて一方から他方を予測することは出来ない。

(4) この鋼のマルテンサイト % と冷却温度 ($^{\circ}\text{K}$) との間には次の関係がある。

$$\text{Martensite \%} = 83.5 - 9.98 \times 10^{-12} T^{5.06}$$

(5) 既存マルテンサイトが多いほど安定化し易く、とくにマルテンサイトが 65 % 以上になると安定化の進行が著しい。