誘導加熱によるSUJ2鋼のオーステナイト化における炭化物の溶解の速さに対する冷間加工の影響

結城 敬史^{1)*}・高田 翔太¹⁾

Effect of Cold Deformation Prior to Induction Heating Austenitization on Dissolution Speed of Carbide in SUJ2 Steel

Hiroshi YUKI and Shota TAKADA

Synopsis : The effect of prior cold deformation on the dissolution speed of carbide in SUJ2 bearing steel subjected to induction heating austenitization at 920°C was examined. Microscopic observations using scanning electron microscopy and transmission electron microscopy, in addition to crystallinity measurements using powder X-ray diffraction, found no trace of the cold deformation effect in the carbide and few crystal defects in the spheroidal carbide particles of an as-received specimen. However, it is important to note that the cold deformation resulted in a refinement of austenite grains during austenitization, which accelerated the dissolution of chromium from the carbide compared to an unprocessed specimen. This led to enhancement of the resultant carbon diffusion in a matrix.

The volume fraction of carbide present at grain boundaries was estimated assuming a simple geometrical model. The relationship between the holding time and the volume fraction of undissolved carbide was derived based on a bulk diffusion model of chromium into an austenite matrix. Experimental results on the dissolution speed of carbide were qualitatively explained by considering the combination of grain boundary diffusion and bulk diffusion. The austenitization behavior of SUJ2 steel is remarkably influenced by the microstructure, in particular for short austenitization times.

Key words : bearing steel; SUJ2; heat treatment; induction heating; cold deformation; carbide dissolution.

1. 緒言

転がり軸受にはJIS G 4805 : 2008に規定されるSUJ2鋼を一般的に用いる。通常、熱処理工程における加熱は雰囲気管理した炉の中で行うが、著者らは省エネルギー化や低環境負荷などの観点から誘導加熱によるプロセスを検討している。

焼入れ時の焼入れ温度と残留炭化物量が熱処理後の軸受特性に大きく影響する。このためまず、球状化焼なましが行われた状態でのSUJ2鋼に対して誘導加熱による均熱温度900、950、1000°Cの場合におけるオーステナイト化の保持時間と残留炭化物量の関係を調査し、この温度域での保持時間に対する焼入れ後の残留炭化物量を予測する実験式を作成した¹⁾。次に、炉で加熱する場合と同等以上の軸受特性となるような焼入れ温度と残留炭化物量の範囲を見出した²⁾。そのような範囲となるオーステナイト化条件は上記の実験式に基づき決定できる。しかし、なんらかの要因が働くことで炭化物の溶解の速さが大きく変わるとすれば、このオーステナイト化条件での焼入れ後の残留炭化物量は適切な値とはならない。

たとえば、オーステナイト化前に行われる軸受部品の成形工程においては、切削加工以外に冷間加工を用いることがある。冷間加工による焼入れ後の性質への影響を詳細に報告したのはBeswickが初めてであり³⁾、冷間加工されたSAE52100鋼を830~860°Cでオーステナイト化すると未加工の場合に比べて炭化物の溶解が加速されることを示した。冷間加工によりフェライト結晶粒内に転位のセル構造が形成され、オーステナイト化の昇温過程でサブグレイン化が起り、サブグレインと炭化物の間の界面が増加することでオーステナイトの生成核が増加し、その結果としてオーステナイト結晶粒が微細化するとともにオーステナイトの生成時に炭化物の溶解が加速することを結論付けた。

この炭化物の溶解に関して、マトリクス中のオーステナイト化の様式が均熱温度により違うことに注意しなければならない。オーステナイト化前に行われた球状化焼なましのためにマトリクス中にはCがほとんど存在しない。このため、炉加熱で行われる830~860°Cでのオーステナイト化の場合では炭化物から拡散でCが供給されることにより

平成30年3月27日受付 平成30年6月22日受理 平成30年7月21日J-STAGE 早期公開 (Received on Mar. 27, 2018 ; Accepted on Jun. 22, 2018 ; J-STAGE Advance published on Jul. 21, 2018)

1) NTN (株) 先端技術研究所 (Advanced Technology R&D center, NTN Corporation, 5-105 Hidamarinooka Kuwana Mie 511-0867)

* Corresponding author : E-mail : hiroshi_yuuki@ntn.co.jp

DOI : <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2018-039>

の変態が起こる。炭化物を包み込むようにシェル形のオーステナイト結晶粒が形成され、式(1)の変態が完全に完了した後もオーステナイト中へCがさらに溶解することで、マトリクス中のC濃度が高くなる(文献⁴⁾のFig.1におけるType I)。これに対して、誘導加熱により910℃以上の高温まで急速加熱する場合では、炭化物が溶解し始める時点でのマトリクスはオーステナイトであり、この中を炭化物から溶解したCが拡散することでマトリクス中のC濃度が高くなる(文献⁴⁾のFig.1におけるType V)。

Beswickが行った実験では式(1)のオーステナイト化の様式であるのに対して、著者らが検討している誘導加熱によるプロセスでは式(2)の様式であるため、事前の冷間加工により炭化物の溶解が加速するかは明らかではない。さらに、Beswickは別報⁵⁾で炭化物の溶解に対する炭化物中のCrの役割の重要性を指摘しているが、文献³⁾では冷間加工による炭化物の溶解の加速についてCrに関連付けた記述はない。著者らはむしろ体拡散と粒界拡散によるマトリクス中へのCrの溶解機構が本質であり⁵⁾、炭化物の溶解の加速はその結果であると考えている。

本研究では球状化焼なましが行われた未加工材とこれに冷間加工した試料に対して誘導加熱により920℃でのオーステナイト化を行い、残留炭化物量を比べた。その結果、冷間加工した試料において炭化物の溶解が加速される現象が認められた。このため、構成要素である炭化物とマトリクスに分けて組織を調べ、オーステナイト化の過程での炭化物の溶解に対する両者の挙動の役割について考察を試みた。マトリクスの粒界上にある炭化物の粒界拡散による溶解機構の可能性を議論した。

2. 実験方法

2・1 試料の作製方法

購入したままの未加工材および未加工材を2通りの圧下率で冷間加工した試料の合計3種類の試料に対して3通りの保持時間でオーステナイト化を施した。

2・1・1 試料の成形方法

大同特殊鋼(株)より購入した未加工材は球状化焼なましをした直径75 mmの棒材であり、Table 1に示す化学成分である。この棒材から内径54.6 mm、外径62.6 mm、高さ17.6 mmのリング形状の試料を旋盤により削り出し、未加

工材試料とした。

次に、鍛造により冷間加工された試料の作製においては、まず内径42.4 mm、外径52.4 mm、高さ17.2 mmと内径28.9 mm、外径42.3 mm、高さ17.2 mmのリング形状の試料を削り出した。その後、鍛造によりいずれもが内径54.6 mm、外径62.6 mm、高さ17.6 mmとなるように成形した。鍛造前の半径方向の肉厚がそれぞれ5.0 mmと6.7 mmであるのに対して鍛造後にはともに4.0 mmであり、肉厚減少率が20%と40%であるために、以後これらをそれぞれ圧下率20%の試料と圧下率40%の試料と呼ぶことにする。

2・1・2 誘導加熱によるオーステナイト化の方法

成形された試料を誘導加熱によりオーステナイト化した。誘導加熱装置の詳細は前報に記したとおりであり¹⁾、リングの外径面と内径面に溶接した熱電対によりオーステナイト化中の試料の温度をモニターした。オーステナイト化の温度を920℃、保持時間を0 s、10 sもしくは40 sに設定し、試料を所定の保持時間だけオーステナイト化した後、水を噴射することで急冷した。

2・2 試料の評価方法

未加工材、未加工材を冷間加工した試料およびこれらをオーステナイト化した試料において、熱電対を溶接した箇所の近くの部分からリングに対して半径方向に研削切断することで薄板を切り出した。その薄板を樹脂埋めした後に切断面をダイヤモンド懸濁液による研磨で鏡面仕上げし、切り出しによる損傷層を除去した。

2・2・1 鏡面仕上げされた薄板の評価法

電界放出型の走査型電子顕微鏡(SEM)により鏡面仕上げされた表面を調べた。電子線の加速電圧は1.0~1.5 kVとし、2次電子像もしくは反射電子像を観察した。2次電子像においてはこの加速電圧に対してマトリクスと炭化物の明るさの差が最も大きくなり、マトリクスが明るく見え、炭化物が暗く見える。さらに、エレクトロンチャネリング効果により結晶方位に起因するコントラストをマトリクス内に観察することができる。

また、光学顕微鏡により表面を観察し、交点切断法によりASTM規格で規定された結晶粒度を測定した。オーステナイト化後の試料においてはピクリン酸を主成分とする腐食液に浸すことでマトリクスの粒界を現出させた。この試料からは旧オーステナイト結晶粒の粒度が得られ、炭化物が溶解する過程でのマトリクスの結晶粒の寸法の目安となる。一方、オーステナイト化前の試料においてはこの方法では粒界が明瞭に観察されなかったため、高周波グロー放電によるスパッタリング処理⁶⁾を施した。この試料からはフェライト結晶粒の粒度が得られ、マトリクスの初期の粒度を意味する。

2・2・2 炭化物の評価方法

炭化物の粒子を評価するため、鏡面仕上げされた薄板試料を電解研磨し、炭化物をマトリクスから抽出分離した。

Table 1. Chemical composition of SUJ2 steel used in the present study (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
1.02	0.31	0.41	0.008	0.003	0.07	1.33	0.03	0.08

純水200 mLに濃塩酸2 mLを加えた液を電解液として電解研磨は電圧0.5 Vで行った。陰極側の対向電極はステンレス板とした。薄板の表面に炭化物が残され、これを分離した。この炭化物の粒子に対して誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光による分析, X線回折 (XRD) による測定, SEMおよび透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察を行った。

ICP発光分光による分析においては抽出した炭化物を酸分解法およびアルカリ溶融分解法により処理することで測定溶液を調製し, 分析に供した。XRDによる測定においてはCu-K α 線を線源とし, θ - 2θ 法で $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ の範囲を 0.01° のステップ角で走査した。また, TEMによる観察においては電子線の加速電圧を300 kVとした。

3. 結果

3.1 オーステナイト化前の試料中の炭化物

2・1・1のTable 1に示した未加工材の組成において, CとCrがマトリクスにほとんど存在せず, 炭化物として析出していると仮定すると, 炭化物の組成は $(\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_3\text{C}$ となり, Crの質量分率は8.75 mass%である。一方, ICP発光分光分析から測定されたCrの質量分率は9.3 mass%であった。したがって, Crはマトリクス中にほとんど分配されず, 炭化物中に濃縮されていた。また, Crがすべて炭化物中に存在し, 炭化物とマトリクスの密度をそれぞれ 7680 kg/m^3 , 7860 kg/m^3 とすると, 炭化物の体積分率は15.5 vol%となる。

未加工材から抽出された炭化物の粒子のSEMによる観察の結果をFig.1 (a) に示す。寸法には広い分布があり, 形状に関してもほぼ球形から細長い楕円体のような形状まで様々であった。このため, 個々の炭化物の粒子の投影面積 $s \text{ (m}^2\text{)}$ を等しい面積の円で置き換え, $r_{\text{eq}} = \sqrt{s/\pi} \text{ (m)}$ を相当円半径として, Fig.1 (b) と (c) においては $0.05 \mu\text{m}$ の刻み幅で r_{eq} に対する分布を示した。Fig.1 (b) において, 粒子の個数 n としてみた場合には r_{eq} が大きくなると頻度が急激に小さくなるが, $0.7 \mu\text{m}$ 付近に頻度の極大が存在する。さらに, n に粒子の体積 $4\pi r_{\text{eq}}^3/3$ を掛けて体積の比率としてみるとFig.1 (c) のようになり, それぞれ約 $0.7 \mu\text{m}$ と約 $0.5 \mu\text{m}$ が最大となる2つのピークの重ね合わせであることがはっきりとわかる。

球状化焼なましの溶体化の過程では炭化物をすべて溶解することはせず, 炭化物の粒子が部分的にマトリクス中に残った状態とする。したがって, 徐冷の過程で未溶解炭化物が成長核となるような炭化物が存在する。これとは別にマトリクス中で新たに核生成・成長する炭化物が存在する。このように, 炭化物には2つの由来があり, Fig.1 (c) におけるピークはそれぞれに対応する。量的にはほぼ同じオーダーであり, 実質的にいずれもが炭素の供給源として作用していると考えられる。

一方, Fig.2には個々の炭化物をTEMにより観察した結果を示す。Fig.2 (a) に示す明視野像ではバックグラウンドが明るいために炭化物の内部の様子をほとんど透視することはできないが, Fig.2 (b) に示す暗視野像では炭化物の内部に格子欠陥のコントラストが観察されないことがわかる。このようにほとんどの炭化物の粒子において格子欠陥は存在しなかった。

XRDで測定されたすべての回折ピークは Fe_3C (格子定数 $a = 0.5091 \text{ nm}$, $b = 0.67434 \text{ nm}$, $c = 0.4526 \text{ nm}$, $Pnma$ 斜方晶) で指数付けすることができ, 回折角の測定値と計算値の差は 0.1° 以下であった。したがって, Fe_3C のFeがCrでかなり置換されても, 測定精度の範囲内において炭化物の格子定数に有意な変化は生じなかった。

次に, 冷間加工後に抽出した炭化物の粒子に対しても同様の評価を行ったが, 圧下率20%の試料と圧下率40%の試料のいずれにおいても未加工材試料の結果と顕著な差は認められなかった。SEMによる観察において, 炭化物が割れたり砕けたりしているような痕跡はほとんど認められなかった。TEMによる観察においても, 炭化物に格子欠陥が導入された様子はなかった。XRDで測定された回折ピークは同じ格子定数で指数付けされ, 回折ピークの回折角がシフトする, もしくは幅が広がるようなことはなかった⁷⁾。

Fig. 1. SEM micrograph and corresponding size distribution of extracted carbide particles from an as-received specimen of (b) number n and (c) volume ratio $4\pi r_{\text{eq}}^3/3$, respectively.

したがって、本節のSEM, TEMおよびXRDによる評価の限りにおいて、鍛造により未加工材に冷間加工を施しても炭化物には変化が起こっていないことが結論される。

3・2 未加工材試料の組織

未加工材試料における鏡面仕上げされた表面の2次電子像をFig.3に示す。形状と寸法ともに様々な炭化物の粒子の断面が視野内にほぼ一様に現れ、粒界上に優先的に存在する、もしくは欠乏する傾向がないことがこの像からわかる。

粒界上にある炭化物の全体に対する体積率を見積もるため、以下の簡単なモデルを考える。マトリックスの結晶粒は半径 R (m) の球形であるとし、その中に半径 r_i (m) の球形の炭化物が均一に分布する。ただし、 i は $1 \leq i \leq m$ として

Fig. 3. SEM micrograph of mirror-polished surface of as-received specimen.

大小様々な炭化物が含まれ、半径 r_i の炭化物の単位体積あたりの個数は n_i (m^{-3}) であるとする。

半径 r_i の炭化物の中心と結晶粒の中心の距離が $R - r_i$ 以上で $R + r_i$ 以下の場合には炭化物は結晶粒の表面と交わる。したがって、結晶粒の内部にある炭化物の個数は

$$N_i = \frac{4\pi R^3 n_i}{3} \quad (3)$$

であるが、粒界上にある炭化物の個数は、 $r_i \ll R$ として

$$N_i^{GB} = \frac{4\pi \{R^3 - (R - r_i)^3\} n_i}{3} \approx 4\pi R^2 r_i n_i \quad (4)$$

のように近似的に表される。 i に関する総和を取り、粒界上にある炭化物の全体に対する体積率 F は

$$F = \frac{\sum_{i=1}^m N_i^{GB} v_i}{\sum_{i=1}^m N_i v_i} = \frac{3 \sum_{i=1}^m r_i n_i v_i}{R \sum_{i=1}^m n_i v_i}$$

となり、ここで v_i は半径 r_i の炭化物の体積であるために

$$F = \frac{3 \sum_{i=1}^m n_i r_i^4}{R \sum_{i=1}^m n_i r_i^3}$$

となる。したがって、このモデルでは F は R に反比例し、具体的に測定されたFig.1 (b) の分布を使って総和を計算すると、本研究で使用した未加工材に対しては

Fig. 2. (a) Bright-field and (b) dark-field TEM micrographs of an extracted carbide particle from an as-received specimen. Incidence beam direction is close to [010] of the $Pnma$ (No.62) orthorhombic structure with lattice parameters of $a = 0.5091$ nm, $b = 0.67434$ nm, $c = 0.4526$ nm.

$$F = \frac{1.76 \times 10^{-6}}{R} \dots\dots\dots (5)$$

である。たとえば結晶粒径が10 μmであるとする、 $R = 5 \times 10^{-6}$ mであるために F は0.352となる。

3・3 冷間加工した試料の組織

オーステナイト化前の圧下率20%の試料における鏡面仕上げされた表面の2次電子像をFig.4に示す。冷間加工前の試料と比べて炭化物の分布の状況にはほとんど違いがなかった。しかし、マトリクス中に炭化物とほぼ同じ程度の寸法のモザイク模様のコントラストがみられた。圧下率40%の試料においても同様にモザイク模様のコントラストがみられたことから、冷間加工で導入された多量の転位がセル状に配列し網目状構造が形成されていると考えられる。

ただし、この構造はオーステナイト化の昇温過程の途中で回復するため³⁾、炭化物の溶解が加速される現象の主な原因ではないと考える。

3・4 オーステナイト化後の試料の組織

未加工材試料、圧下率20%の試料および圧下率40%の試料に対して、温度920℃、保持時間10 sでオーステナイト化を施した。試料を鏡面に仕上げた後、2・2・1で述べた方法によりマトリクスの粒界を現出させた表面を光学顕微鏡により観察した。その結果をFig.5 (a)～(c)に示し、比較のためオーステナイト化前の未加工材試料の結果をFig.5 (d)に掲げる。これらの像から測定された粒度平均結晶粒径⁸⁾の換算値をFig.6にまとめる。

オーステナイト化前の未加工材試料のマトリクスの粒度番号は8.5であったが、これに保持時間が10 sのオーステナイト化を施すと変態により粒度番号は10.6となった。これに対して、冷間加工を施した試料の粒度番号は11.1と11.7となり、未加工の試料より微細化した。4・2で後述するように、冷間加工によりマトリクスの結晶粒内に転位のセル構造が形成され、オーステナイト化の昇温過程の途中で回復することによりフェライトのサブグレイン化が起

Fig. 4. SEM micrograph of mirror-polished surface of as-worked specimen (20% reduction).

こった影響であると考えられる。

また、これらのすべての試料において保持時間を10 sから40 sにするとマトリクスの粒成長が起こった。粒界の面積を減少させることや粒界面の曲率半径を大きくすることが粒成長の駆動力となるため、元のマトリクスの粒度が大きいほど粒成長は速くなる。したがって、オーステナイト化の昇温過程の途中でその前に施された冷間加工の影響が回復により完全に消滅するのではなく、オーステナイト化の保持時間に対する粒度の変化に圧下率が影響する。

次に、これらの試料の鏡面仕上げされた表面における炭化物をSEMにより観察した結果をFig.7 (a)～(c)に示し、比較のためオーステナイト化前の未加工材試料の結果をFig.7 (d)に掲げる。像中に占める炭化物の断面の面積比率は、オーステナイト化前の未加工材試料に比べてオーステ

Fig. 5. Optical micrographs of picral-etched surface for specimens austenitized for 10 s at 920°C. Prior cold deformation: (a) unworked, (b) 20% and (c) 40% reduction. An as-received specimen is shown in (d) for comparison.

Fig. 6. Influence of cold working and austenitization conditions on prior-austenite grain size.

ナイト化後に減少するが、オーステナイト化後のそれぞれの試料の間でも圧下率により減少の程度が異なる。オーステナイト化中に炭化物が溶解する速さが異なることが示唆される。

これらの像を2値化処理し、炭化物の断面の面積比率を算出した。この値を残留炭化物量とみなし、残留炭化物量に対する圧下率やオーステナイト化の保持時間の影響をFig.8に示す。なお、オーステナイト化前の炭化物量18.9 vol%を図中に×印で記入した。未加工材試料において、0 sの保持時間に対して残留炭化物量は12.9 vol%に急激に減少するが、それより長い保持に対しては保持時間の平方根に対して線形に減少する。一方、冷間加工した試料において10 sと40 sのいずれの保持時間に対しても圧下率

Fig. 7. SEM micrographs of mirror-polished surface for specimens austenitized for 10 s at 920°C. Prior forming: (a) unworked, (b) 20% and (c) 40% reduction, respectively. An as-received specimen is shown in (d) for comparison.

Fig. 8. Influence of cold working and austenitization conditions on volume fraction of undissolved carbide.

が高くなるほど炭化物の溶解が加速され、冷間加工による影響が明らかに認められる。そして、3・1で述べたように冷間加工により炭化物に変化が起こっていないことから、炭化物の溶解が加速される現象にはこれが溶解していくマトリクスに原因があると考えられる。実際、オーステナイト化の保持時間が同一の試料の間で、Fig.6では圧下率が高いほど粒度番号が大きく、一方でFig.8では圧下率が高いほど炭化物の溶解が加速されている。

さらにFig.7 (a)～(c)においてはオーステナイト化後に急冷したために試料のマトリクスはマルテンサイトであり、このコントラストが邪魔をして図中での旧オーステナイト結晶粒界を識別することは困難であった。このため、粒度の測定に用いた腐食後の試料をSEMにより観察した。Fig.9には圧下率20%の試料において保持時間が10 sのオーステナイト化を施した試料の観察例を示す。

Fig.3に示した未加工材の場合と比べて、粒度が大きくなっているにもかかわらず粒界上もしくはその近傍での炭化物が結晶粒の内部に比べてまばらである傾向がみられる。また、Fig.9 (a) の低倍率像中に矢印で示す粒界上にある炭化物をFig.9 (b) に拡大するが、侵食されることで内部に穴があいていることがわかる。隣接するオーステナイト結晶粒の間の粒界上にある炭化物において、粒界面と炭化

Fig. 9. SEM micrograph of picral-etched surface subsequent to mirror polishing in specimen austenitized for 10 s after undergoing 20% reduction. The arrow in panel (a) points to an eroded particle lying on a grain boundary. (b) Magnified image of eroded particle.

物の交線上の3重点で粒界拡散によりその箇所が急激に溶解することでくびれを起こしたことが考えられる。この形態を持つ炭化物はオーステナイト化を施したすべての試料においてまれにみられ、主に粒界上に存在し、結晶粒の内部には存在しなかった。そして、未加工材を冷間加工しただけの試料ではこの形態を持つ炭化物はまったくみられなかった。したがって、この現象は冷間加工ではなくオーステナイト化の影響であり、4・3に後述するように、結晶粒の内部にある炭化物と粒界上にある炭化物では溶解の速さが違うためであると推測される。

4. 考察

4・1 炭化物に関する考察

炭化物がマトリクスに埋め込まれた状態で冷間加工されると、塑性変形もしくはフラグメント化することがある。ただし、これらのことは炭化物の形態が層状の場合で起こり⁷⁾、球状化されている場合には炭化物は弾性変形するにとどまる⁹⁾。さらに、炭化物のFeがCrにより置換されると、強加工に対しても変形による組織変化が炭化物にみられないことが報告されている¹⁰⁾。

本研究における炭化物でも塑性変形もしくはフラグメント化の痕跡は認められず、オーステナイト化前の冷間加工による影響を受けていなかった。つまり、冷間加工の有無によらずオーステナイト化前での炭化物の状態はすべての試料でほぼ同じであり、炭化物自身の内在的な要因が炭化物の溶解を加速するのに関与しているのではない。

4・2 マトリクスに関する考察

Beswickによれば³⁾、球状化焼なましが行われた試料を冷間加工すると、マトリクスの結晶粒内に転位のセル構造が形成される。これに熱処理を施すと450℃程度で回復を始め、サブグレイン化による結晶粒の微細化が起こる。A_{cl}点の直下まで加熱しても微細化の影響が残り、結晶粒径はおおよそ1 μmである。これに対して、冷間加工を施していない試料を熱処理した場合には球状化焼なまし後の粒度を反映して結晶粒径はおおよそ12 μmとなる。

本研究においてはオーステナイト化の温度を920℃に設定したが、Fig.6で示したように、やはり冷間加工に由来する微細化の履歴をオーステナイト結晶粒が引き継いだ。未加工の試料に比べて圧下率が大きくなるにつれて旧オーステナイト結晶粒の粒度番号は大きくなった。

4・3 マトリクス中への炭化物の溶解に関する考察

Fe₃Cの溶解に比べてCrを含む炭化物の溶解の速さは遅い。マトリクス中でのCrの置換型拡散がCの格子間型拡散にくらべて困難で、全体としてこれが炭化物の溶解を律速しているためであると考えられている⁵⁾。CrとCの親和力は大きく、まず炭化物とマトリクスの界面で炭化物が分解してCrがマトリクスに拡散した後に、残されたCはマトリ

クス中を高速拡散することができる¹¹⁾。これにより、オーステナイト化の過程において炭化物の表面の近傍にCrに富んだ領域が形成されるが、Cは高速拡散によりマトリクス全体に広がり、ほぼ均一に分布すると考えられる。しかし、以下に述べる簡単なモデルより、Fig.8に示した残留炭化物量の実験結果の傾向をCrのマトリクス中への体拡散だけでは説明できないことがわかる。

半径 r_0 (m) の球形の炭化物の粒子が無限に大きいマトリクスの中にあり、Crが半径方向に拡散すると考える。オーステナイト中でのCrの拡散係数 D (m²/s) は920℃において 4.65×10^{-17} m²/sであるとする¹²⁾。また、炭化物とマトリクスの界面において局所平衡が成り立ち、さらに界面におけるマトリクス側のCr濃度は常に C_0 (kg/m³) であるとする。Fig.1 (c) の結果を参照して、炭化物の粒子の半径は $r_0 \doteq 0.5$ μmであるとして見積もる。

実際、保持時間を t (s) とした場合の拡散長が $\sqrt{Dt}$ で与えられるとすると、 $t = 40$ sの場合に拡散長は0.043 μmとなり、近接する炭化物の粒子との距離は1 μm程度以上であるため、互いのCrの拡散層は干渉しない。したがって、このモデルでの無限に大きいマトリクスの設定は妥当であると考えられる。ただし、炭化物が溶解するにつれて炭化物の粒子は小さくなるためにマトリクスと炭化物の界面は移動するが、半径は r_0 のままで変わらないとする。

マトリクス中のCr濃度 C (kg/m³) に関する拡散方程式は3次元極座標により

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right)$$

と書かれ、ここで r (m) は炭化物の中心からの距離である。この方程式は無次元化された半径 $\rho = r/r_0$ と時間 $\tau = Dt/r_0^2$ により

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial C}{\partial \rho} \right) \dots\dots\dots (6)$$

となる。

3・1で述べたように、オーステナイト化前においてマトリクス中のCr濃度はほぼ0であるため、オーステナイト化の初期条件は $C|_{\tau=0} = 0$ とする。一方、炭化物とマトリクスの界面における境界条件は時刻に依らず $C|_{\rho=1} = C_0$ と仮定している。式(6)の解は相補誤差関数を用いて

$$C = \frac{C_0}{\rho} \operatorname{erfc} \left(\frac{\rho-1}{2\sqrt{\tau}} \right) \dots\dots\dots (7)$$

となる。

マトリクス中のCr濃度を体積分すると溶解したCrの質量 m (kg) が得られる。 r に関する積分範囲を $r_0 \leq r < \infty$ とすることで、

$$m = \iiint C dv = \iiint Cr^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = 4\pi \int_{r_0}^{\infty} r^2 C dr$$

$$= 4\pi r_0^3 \int_1^{\infty} \rho^2 C d\rho$$

となるため、式 (7) を代入して、 $s = (\rho - 1) / 2\sqrt{\tau}$ と変数変換すると

$$\frac{m}{4\pi r_0^3} = \int_1^{\infty} \rho^2 C d\rho = C_0 \int_1^{\infty} \rho \operatorname{erfc}\left(\frac{\rho-1}{2\sqrt{\tau}}\right) d\rho$$

$$= C_0 \int_0^{\infty} (2\sqrt{\tau}s + 1) \operatorname{erfc}(s) (2\sqrt{\tau} ds)$$

$$= C_0 \left(4\tau \int_0^{\infty} s \operatorname{erfc}(s) ds + 2\sqrt{\tau} \int_0^{\infty} \operatorname{erfc}(s) ds \right)$$

であり、 $\int_0^{\infty} s \operatorname{erfc}(s) ds = 1/4$ 、 $\int_0^{\infty} \operatorname{erfc}(s) ds = 1/\sqrt{\pi}$ であるために

$$\frac{m}{4\pi r_0^3} = C_0 \left(\tau + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\tau} \right) = C_0 (\tau + 1.13\sqrt{\tau})$$

となる。

一方、オーステナイト化前における炭化物の粒子中のCrの質量 m_0 (kg) は、Table 1に示した組成から炭化物の密度を7680 kg/m³として

$$m_0 = \frac{4\pi r_0^3}{3} \times 7680 \times 0.0875 = \frac{4\pi r_0^3}{4.46 \times 10^{-3}} \text{ (kg)}$$

である。したがって、拡散により溶解したCrの質量比率は m/m_0 であり、これは溶解した炭化物の体積比率に相当するので、残留炭化物量 x (vol%) は、Fig.8において測定された未加工材試料の炭化物の体積分率が18.9 vol%であることから、

$$x = 18.9 \left(1 - \frac{m}{m_0} \right) = 18.9 \left\{ 1 - 4.46 \times 10^{-3} C_0 (\tau + 1.13\sqrt{\tau}) \right\} \dots (8)$$

と表される。

熱力学平衡計算ソフトウェアFactSageによるFe-Cr-C系状態図の計算によれば、920℃におけるオーステナイト単相領域とオーステナイト-炭化物二相領域の境界線に関して、C濃度が低い場合にはCr濃度は10 mass%前後であるが、C濃度が高くなるとともにCr濃度は低くなり、C濃度が1.2 mass%においてCr濃度は0となる。したがって、保持時間が短い期間においてはマトリクスに溶解しているC濃度が低いために、炭化物とマトリクスの界面におけるマトリクス中のCr濃度を10 mass%であると仮定すると、マトリクスの密度を7860 kg/m³として、式 (8) 中の C_0 は $C_0 = 78.6 \text{ kg/m}^3$ となる。また、 $r_0 \doteq 0.5 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $D = 4.65 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ であるため、式 (8) 中の $\tau = Dt/r_0^2$ は $\tau = t/5376$ となる。この場合の式 (8) で表される保持時間と残留炭化物量の関係をFig.8中に破線で描いた。横軸を時間の平方根として表示す

ると式 (8) は上向きに凸な関数であるが、実際には τ の項は $\sqrt{\tau}$ の項に対して小さいために、わずかに正に偏倚した直線となる。したがって、体拡散では残留炭化物の保持時間に対する依存性が下向きに凸な曲線になることはなく、実験結果の傾向と一致していない。つまり、保持時間が短い期間においては別の溶解機構が同時に作用し、炭化物の溶解が加速されていることになる。

以上の考察は炭化物がマトリクスの結晶粒の内部にある場合のことであり、粒界上にある場合には状況がかなり違って来る。粒界が高速拡散の経路となり、Crが炭化物から粒界面へ拡散し、この速度は体拡散の場合に比べて桁違いに速い¹³⁾。このため、粒界上にある炭化物の溶解は結晶粒の内部にある場合より速い。実際、粒界上にある炭化物の体積率を F として、保持時間がごく短い期間にこの炭化物が完全に溶解することで消失したとすると、その後は結晶粒の内部にある炭化物の溶解のみとなり、式 (8) より残留炭化物量は

$$x = 18.9(1-F) \left\{ 1 - 4.46 \times 10^{-3} C_0 (\tau + 1.13\sqrt{\tau}) \right\} \dots (9)$$

$$\doteq 18.9(1-F) (1 - 5.93 \times 10^{-3} C_0 \sqrt{\tau})$$

のように減少する。ただし、 $\tau \ll 1$ であることから τ の項は $\sqrt{\tau}$ の項に対して小さいために無視した。

結晶粒径が10, 15, 20 μm の場合において粒界上にある炭化物の体積率は式 (5) より $F = 0.352, 0.235, 0.176$ である。同様に $C_0 = 78.6 \text{ kg/m}^3$ 、 $\tau = t/5376$ として、均熱保持を開始してから0.1 sの間に粒界上にある炭化物がすべて溶解するとした場合における式 (9) で表される保持時間と残留炭化物量の関係をFig.10に示した。保持時間がごく短い期間に全体に対する体積率 F に相当する炭化物が溶解

Fig. 10. Relationship between holding time and volume fraction of undissolved carbide for combined bulk diffusion and grain boundary diffusion model. The dissolution of carbide at grain boundaries was assumed to take place within 0.1 s and be linear with the square root of the holding time.

する。その後は結晶粒の内部にある炭化物の溶解に移行する。残留炭化物量は保持時間の平方根に対して線形に依存し、ほぼ同じ傾きで減少する。これはFig.8に示した実験結果の傾向を概ね説明する。

最後に、Fig.8において未加工材の炭化物の体積分率18.9 vol%が、920℃で0 sの保持時間に対して残留炭化物量12.9 vol%に減少した。このことは設定温度である920℃に達した時点ではすでに元の炭化物の状態が凍結されず、昇温過程の途中で粒界上にある炭化物が溶解することで消失したことに対応すると考えられる。実際、熱電対によりモニターされた試料の温度より、920℃付近での昇温速度は本研究において20℃/s程度であり、この程度の昇温速度ではCrの粒界拡散に追いつかない。したがって、この結果からは高速なCrの粒界拡散が実験的に検証されていないため、今後、マトリクス内の炭化物の近傍および粒界面の近傍でのCr濃度を調査するなどの別の手段により間接的な証拠を積み重ねることでこれを証明する必要がある。

5. 結言

SUJ2鋼の球状化焼なましが行われただけの未加工材とこれに20%もしくは40%の圧下率で冷間加工を施した試料に対して誘導加熱により920℃でオーステナイト化を行った。炭化物の溶解が始まる時点でマトリクスはオーステナイトに変態した状態である。保持時間を0 s、10 sもしくは40 sとして、残留炭化物量を比べた。

(1) 未加工材に冷間加工を施しても炭化物には変化が起

こっていない。したがって、炭化物自身が炭化物の溶解を加速するのに関与しているのではない。

- (2) 冷間加工を施していない試料と比べて、冷間加工を施した試料をオーステナイト化するとオーステナイト化の過程でマトリクスの組織が微細化する。これにより粒界上にある炭化物の体積分率が高くなる。
- (3) 粒界上にある炭化物は粒界拡散するため、粒内にある炭化物が体拡散する場合に比べて溶解が速い。このため、未加工の試料に比べて、冷間加工を施した試料では保持時間が短い期間において炭化物の溶解が大きく加速されると考えられる。

文 献

- 1) H.Yuki, M.Sato and C.Ohki: *Tetsu-to-Hagané*, **103**(2017), 194.
- 2) H.Yuki, M.Sato and C.Ohki: *Tetsu-to-Hagané*, **104**(2018), 98.
- 3) J.Beswick: *Metall. Trans. A*, **15**(1984), 299.
- 4) M.Hillert, K.Nilsson and L.-E.Torndahl: *J. Iron Steel Inst.*, **209**(1971), 49.
- 5) J.M.Beswick: *Metall. Trans. A*, **18**(1987), 1897.
- 6) T.Mitani: *Bunseki Kagaku*, **57**(2008), 859.
- 7) H.Omura, K.Furusawa and K.Tanaka: *J. Jpn. Inst. Met.*, **36**(1972), 1151.
- 8) J.H.Hensler: *J. Inst. Met.*, **96**(1968), 190.
- 9) D.V.Wilson: *Trans. Am. Soc. Met.*, **47**(1955), 321.
- 10) A.Inoue, T.Ogura and K.Masumoto: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **13**(1974), 653.
- 11) K.Seto: *Tetsu-to-Hagané*, **46**(1960), 976.
- 12) H.Oikawa: *Tetsu-to-Hagané*, **68**(1982), 1489.
- 13) Y.Iijima, H.Nitta, R.Nakamura, K.Takasawa, A.Inoue, S.Takemoto and Y.Yamazaki: *J. Jpn. Inst. Met.*, **69**(2005), 321.