Regular Article

Carbon Enrichment of Austenite during Ferrite-bainite Transformation in Low-alloy-steel

Shun TANAKA^{1)*}, Hiroyuki SHIRAHATA¹⁾, Genichi SHIGESATO¹⁾ and Manabu TAKAHASHI²⁾

1) Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corporation

2) Department of Advanced Functional Steel for Structural Applications, Kyushu University

Abstract: The bainitic transformation kinetics and carbon enrichment of austenite during isothermal holding at 723–923 K were investigated for an Fe-0.1mass%C-0.5mass%Si-2.0mass%Mn alloy. The transformation progressed rapidly until approximately 50 s, after which transformation stasis was observed at 823 K. The carbon concentration of austenite increased as the transformation proceeded, and showed an almost constant value during stasis. It reached approximately 0.45-0.50% at 823 K, which corresponds to the carbon concentration at the T_0' composition with an additional strain energy of 100 J/mol associated with the transformation. After stasis, a slight increase in the ferrite or bainitic ferrite fraction was observed. The carbon concentration of austenite also increased and reached approximately 0.60%, clearly exceeding the carbon concentration at the T_0 composition. These results imply that at the first stage, the bainite transformation occurs and shows the incomplete transformation, following which at the second stage, diffusional ferrite transformation proceeds. The additional strain energy associated with the transformation calculated from the carbon concentration at stasis due to the incomplete bainite transformation tends to decrease as the holding temperature increases. This indicates that strain relaxation due to the transformation occurred at higher holding temperatures.

Keywords: low alloy steel; low carbon steel; metallography; transformation.

Received on Apr. 13, 2021; Accepted on Jun. 15, 2021; J-STAGE Advance published on Jul. 12, 2021

* Corresponding author. E-mail: tanaka.n9k.shun@jp.nipponsteel.com, Address: Nippon Steel Corporation, 20-1 Shintomi Futtsu Chiba 293-8511

© 2021 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

低合金鋼のフェライト・ベイナイト変態における オーステナイトの炭素濃化挙動

田中 駿^{1)*}・白幡 浩幸¹⁾・重里 元一¹⁾・高橋 学²⁾

Carbon Enrichment of Austenite during Ferrite-bainite Transformation in Low-alloy-steel

Shun TANAKA, Hiroyuki SHIRAHATA, Genichi SHIGESATO and Manabu TAKAHASHI

1. 緒言

1・1 背景

近年、船舶、建築、海洋構造物では、大型化や軽量化が進み、構造部材に用いられる厚鋼板には高強度化が求められている。高強度化のため、従来のフェライト組織ではなく、ベイナイト組織の活用が必須である。一方、ベイナイト組織では、ベイニティックフェライト (BF) 間の残留オーステナイト (γ) の一部が硬質なマルテンサイトとなることで、それが脆化相となり、鋼の靱性が顕著に劣化する場合がある^{1,2)}。

また、自動車部材に用いられる高張力鋼板 (ハイテン) には、軽量化や加工性向上のために、強度、延性バランスの向上が求められている。この要求を満足するため、ベイナイト、残留 γ を含む複合組織鋼での TRIP (Transformation Induced Plasticity) 現象の活用が積極的に進められている。ここでは特に、残留 γ の安定性向上が重要である^{3,4)}。

このように、近年の高機能鋼板の開発においては、残留 γ の形成機構を解明する必要がある。特に、フェライト変態およびベイナイト変態に伴う未変態 γ への炭素 (C) の分配挙動の把握が求められる。このためには、 A_{e3} 点以下の等温保持におけるフェライト変態およびベイナイト変態のメカニズムを詳細に理解し、高い精度で残留 γ のC濃度を予測する必要がある。

1・2 変態停留メカニズム

ベイナイト変態において、等温保持中に変態が停止する現象 (不完全変態) が知られている。この不完全変態のメカニズムについては、ベイナイト変態を (i) 無拡散変態 (せん断変態)⁵⁻⁸⁾ と捉えるか、(ii) Cの拡散律速変態⁹⁻¹²⁾ と捉えるかで解釈が異なっており、ベイナイト変態に伴って未変態 γ にCが濃化する上限の濃度で多くの議論がされている。

(i) 無拡散変態と捉える立場では、ベイニティックフェライト (BF) の自由エネルギー (G_{bcc}) にひずみエネルギーなどに対応する過冷度 (Δ) を上乗せした自由エネルギー ($G_{bcc} + \Delta$) と γ の自由エネルギー (G_{fcc}) が等しくなる組成 (T_0' 組成) に達するとベイナイト変態が停止するとされる。このモデルは、Zenerにより提案された T_0 組成¹³⁾ に対して、Bhadeshiaがこれを拡張したものであり、 T_0' モデルとして知られている^{5,6)}。Bhadeshiaはベイナイト変態の過冷度 (Δ) を400 J/mol程度と見積もっている^{5,6)}。無拡散変態と捉える立場では、ベイナイト変態に伴う変態停留が生じるときのC濃度は T_0 組成からの過冷度で特徴づけられるとしている。

これに対して、(ii) Cの拡散律速変態と捉える立場では、ウィッドマンステッテンフェライト (WF) とBFの生成メカニズムは本質的には同じであると考え、両者を含めてアシキュラーフェライトとする。Hillertは、アシキュラーフェライトの成長には、熱力学的障壁 (Thermodynamic barrier) が存在し、成長限界となるときC濃度は、para平衡となるC濃度よりも低C側になることを見出し、アシキュラーフェライトの成長限界となる組成をWBs組成としている^{9,10)}。すなわち、Cの拡散律速変態と捉える立場では、ベイナイト変態に伴う変態停留が生じるときのC濃度はpara- A_{e3} からの過冷度 (ΔG) で特徴づけられるとしている。近年、Furuhara, Miyamotoらの研究グループでは、Fe-(1.5, 3%) Si-0.4%C合金を400℃および450℃で等温保持したときの γ/α 界面のC分配挙動を3Dアトムプローブで解析し、 γ/α 界面近傍の未変態 γ のC濃度が T_0' (400 J/mol) 組成および T_0 組成のC濃度を大きく超えた実験結果から、 T_0' モデルでは不完全変態メカニズムを説明できず、para- A_{e3} からの過冷度 (ΔG) で評価 (WBsモデル) すると実験結果をよく説明できるとしている^{14,15)}。

ベイナイトの不完全変態メカニズムを明確にするために

2021年4月13日受付 2021年6月15日受理 2021年7月12日J-STAGE早期公開 (Received on Apr. 13, 2021; Accepted on Jun. 15, 2021; J-STAGE Advance published on Jul. 12, 2021)

1) 日本製鉄 (株) 鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corporation)

2) 九州大学大学院総合理工学研究院 (Department of Advanced Functional Steel for Structural Applications, Kyushu University)

* Corresponding author. E-mail: tanaka.n9k.shun@jp.nipponsteel.com, Address: Nippon Steel Corporation, 20-1 Shintomi Futsu Chiba 293-8511

© 2021 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ja).

は、フェライト変態を抑制するための実験条件の選定が重要である。そのため、従来報告されているものの多くは、等温保持中に拡散変態が生じにくい500℃以下で検討がされている。しかしながら、保持温度が低温になるほど T_0 組成のC濃度とWBs組成のC濃度が接近し¹⁶⁾、いずれのメカニズムに従うかの判断が難しい。また、高温で保持して金属組織を γ 化したのち急冷して等温保持する際に、保持温度より高温でのフェライト変態を抑制する必要がある。そのため、Mnなどの γ 安定化元素を添加して検討されることが多い。一方で T_0 組成を超えてWBsモデルに従うと主張する上述の報告¹⁴⁾は、焼入れ性が顕著に低いFe-Si-C系で検討されたものであり、冷却過程でフェライト変態が生じる可能性に留意する必要がある。

一方、フェライト変態の場合、不分配局所平衡 (No-Partition Local Equilibrium, NPLe) と分配局所平衡 (Partition Local Equilibrium, PLe) の境界 (NPLe/PLE境界) でC拡散律速の変態モードから置換型合金元素の拡散律速の変態モードに切り替わることで、変態が著しく遅くなるため、変態が停止するように見える¹⁷⁻²⁰⁾。Liuら、Furuharaらは、Fe-C-(1.5–2.0) mass%Mn合金を650–725℃で等温保持した場合、フェライト変態し、未変態 γ のC濃度がNPLe/PLE境界まで上昇することを確認している。また、600–650℃では、NPLe/PLE境界までC濃化せず、NPLe/PLE境界から低C側に外れていくと報告している^{21,22)}。

1・3 本研究の目的

これまで述べたように、ベイナイト変態に伴う変態停留メカニズムについては500℃以下、フェライト変態に伴う変態停留メカニズムについては650℃以上で主に検討されている。しかしながら、実用鋼で用いられる低合金組成に対象を限定すると、500–600℃での変態停留に関する報告例は少なく、いずれのメカニズムによって変態停留が生じるか明確ではない。一方で、残留 γ のC濃度を高精度で予測するためには、いずれのメカニズムによるかを明確化し、特にベイナイト変態については、過冷度の定量的評価が求められる。

本論文では、Fe–C–Si–Mn 4元系モデル合金を450–650℃で等温保持し、変態停止時およびその前後の未変態 γ のC濃度を測定することで、変態停止のメカニズムを検討した。

2. 実験方法

2・1 供試鋼・状態図

本研究の供試鋼は、Table 1に示す化学成分であり、真空溶解炉で作製した。Thermo-calcで熱力学計算したFe-0.5mass%Si-2.0mass%Mn-C合金の状態図をFig.1に示す。データベースはTCFE8を用いた。Mnを2%添加することにより、今回検討する温度範囲において、ベイナイト変態

に伴う変態停留時の成分が T_0 組成、WBs組成のいずれに従うかの区別が明確な合金組成となっている。また、Siを添加することで、未変態 γ へのC濃化が進むことによる炭化物析出の抑制を志向した。これにより、変態停留時に炭化物析出による新たな α 変態を抑制し、極力、 α と γ の二相で変態停留現象を評価することを試みた。

2・2 熱処理条件

50 kgインゴットを鑄造し、1100℃×3600 s加熱後に板厚20 mmまで熱間圧延した。凝固に伴うミクロ偏析を緩和するため、圧延材から切り出した棒状試験片をAr雰囲気下の石英管に封入し、1300℃×21.6 ksの均質化処理を施した。均質化処理を施した棒状試験片から3 mm ϕ ×10 mm (熱電対取付けのため2 mm ϕ ×3 mm深さの穴加工を付与) の試験片を採取した。採取した試験片に対して、フォーマスタ試験機 (富士電波工機社製) を用いて高周波熱処理を行いながら、温度変化に対する線膨張量の変化を測定した。熱処理は、1400℃×3 s保持で金属組織を γ 化した後、直ちにHeガスで急冷 (100℃/s冷却) し、450–650℃で10–10000 s等温保持した後、室温までHeガスで急冷した。なお、Grangeらの化学組成を用いたMs点の簡易式²³⁾ から、 $M_s \approx 436^\circ\text{C}$ と推定される。

高温での γ 組織を急冷し、等温保持が開始される前に、①高温でフェライト変態が生じないこと、②Ms点を下回らないこと、を確認することを目的に、種々の冷却速度で室温まで冷却した試料の金属組織観察とビッカース硬さ測定を予備実験として実施した。試料の円柱断面を鏡面研磨した後、3%Nital液でエッチングを施し、光学顕微鏡にて金属組織を観察した。ビッカース硬さは、荷重10 kgfで5点圧下した平均値として求めた。

Table 1. Chemical composition of test steel.

(mass%)								
C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	N	O
0.099	0.50	2.02	<0.002	0.0006	0.030	<0.002	0.0006	<0.001

Fig. 1. Phase diagram of Fe-C-0.5Si-2.0Mn system.

2・3 未変態 γ のC濃度の測定方法

450–650℃で等温保持した試料の円柱断面を鏡面研磨した後、LePeraエッチングを施し、光学顕微鏡またはSEMで金属組織を観察し、マルテンサイトに変態している部分を確認した。このマルテンサイトは、等温保持し、室温まで急冷を開始する直前に未変態 γ であったと考えられる。その後、エッチングによる凹凸の影響を除去するため、再度鏡面研磨を施し、金属組織を観察した同視野のC濃度分布を電界放出型電子線プローブマイクロアナライザー（FE-EPMA：JXA-8500F 日本電子社製）で測定した。FE-EPMAによる測定は、加速電圧7 kV、照射電流 5×10^{-8} A、1点あたりの照射時間50 msecで行った。Cコンタミネーションの影響を極力抑制するため、(i) 研磨後にアルゴンイオンビームの照射によるスパッタリング、(ii) 液体窒素トラップ、(iii) 照射時間の短縮、を施した。Cの定量は、Fe-C合金標準試料を用いた検量線法で行った。標準試料は、C量をさまざま変化したFe-C合金を鍛造・圧延および焼入れ処理などを施すことで、均一なCの濃度分布を有している。C濃度に換算した標準誤差は $\sigma = \pm 0.03$ mass%である（Fig.2）。各 γ 粒（室温で測定するときはマルテンサイト）のC濃度は、 γ 粒内で粒界を含まない領域（ $0.4 \mu\text{m} \times 0.4 \mu\text{m}$ 以

Fig. 2. Calibration line of carbon content for FE-EPMA measurements.

上) の平均値で評価した。また、測定する γ 粒は粒径 $2 \mu\text{m}$ 以上の粗大なもの、かつ、C濃度が高いものを選択した。これは、 γ 粒界近傍はビームの広がりによって、ベイナイトまたはフェライト母地の影響を受けるため、 γ のC濃度を正しく評価できない恐れがあるためである。なお、純鉄における特性X線の侵入深さはCastaingの式²⁴⁾から $0.25 \mu\text{m}$ 程度であり、深さ方向における母地の影響は無視できると考えられる。各熱履歴を付与した試料において、それぞれ10個の γ 粒を選択し、前述の方法で γ 粒のC濃度を評価し、それらの平均値を未変態 γ のC濃度とした。誤差表記については10個の γ 粒におけるC濃度がその平均値周りの正規分布に従うと仮定し、標準偏差 1σ を実験誤差とした。

3. 実験結果

3・1 連続冷却した供試鋼の金属組織

種々の冷却速度に対するビッカース硬さと Ar_3 点をTable 2に、 100°C/s 、 10°C/s 、 1°C/s で冷却したときのNital腐食した金属組織の光学顕微鏡写真をFig.3に示す。 100°C/s の冷却の場合、金属組織は全面マルテンサイトであり、粒界フェライト (GBF) の生成は認められなかった。また、固溶C濃度とマルテンサイト硬さの関係²⁵⁾とビッカース硬さの比較からも Ms 点を切って生成したマルテンサイトであると判断した。この結果から、 450°C 以上の等温保持にあたり、急冷 (100°C/s) 途中に $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態が生じないことが確認された。ベイナイト変態開始温度 (Bs 点) より低温で生成するラス状または針状のBCCをBFと定義した。種々の冷却速度の連続冷却で得られる金属組織と変態開始温度から、 Bs 点は 610°C 近傍と判断した。Kawataら²⁶⁾は、 Bs 点は

Table 2. Vickers hardness and experimental Ar_3 temperatures of the steel cooled at various cooling rates.

Cooling rate ($^\circ\text{C/s}$)	100	50	10	5	1	0.5	0.1
Vickers Hardness (Hv)	354	340	247	200	179	171	147
Experimental Ar_3 ($^\circ\text{C}$)	400	—	—	610	—	—	711

Fig. 3. Optical micrographs of Nital etched microstructure cooled at (a) 100°C/s , (b) 10°C/s and (c) 1°C/s .

T_0' (400 J/mol) に対応すると述べている。本研究の供試鋼における T_0' (400 J/mol) は 620°C に相当することから、連続冷却から見積もられる Bs 点は妥当と考えられる。 10°C/s で冷却すると、Bs 点以下の温度で変態開始し、金属組織はラス状の BF であった。一方、 1°C/s で冷却すると、Bs 点以上で変態開始し、旧 γ 粒界近傍に塊状のフェライトが生成した。

3・2 等温保持した供試鋼の金属組織と膨張曲線

650°C で等温保持したときの線膨張量の時間変化と金属組織の SEM 像を Fig.4 に示す。金属組織は、粒界フェライト (GBF) または粒内フェライト (F) と急冷直前に γ であった部分が急冷時に変態したマルテンサイト (M (A)) で構成された。フェライト変態に伴う膨張が進み、6000 s 程度まで変態停留は見られなかった。また、6000 s 保持しても未変態 γ から炭化物の析出は見られなかった。

600°C で等温保持したときの線膨張量の時間変化と金属組織の SEM 像を Fig.5 に示す。膨張曲線から 100 s 程度まで急激に変態が進み、その後、緩やかに変態が進んだ。急激に変態が進んだ直後に急冷した金属組織 (Fig.5 (b)) では、BF が生成した。10000 s 保持すると、BF 間の未変態 γ の一部が分解したような金属組織 (Fig.5 (c)) を呈した。これは、炭化物 (θ) 析出を伴う FCC $\rightarrow$ BCC 変態によって生じた金属組織 ($\alpha + \theta$) と推察される²⁷⁾。

550°C で等温保持したときの線膨張量の時間変化と金属

組織の SEM 像を Fig.6 に示す。等温保持開始後、直ちに膨張が生じた後、50 – 300 s で膨張が停止し、変態停留が生じた。保持開始後、300 s 以降は緩やかに膨張が進んだ。金属組織は BF 主体であり、BF ラス間には M (A) が生成した。変態停留が生じた 300 s 以下では、BF ラス間には炭化物の生成は見られなかった。一方、長時間保持 (> 1000 s) では、BF のラス間の未変態 γ の一部が炭化物析出を伴う FCC $\rightarrow$ BCC 変態によって生じた $\alpha + \theta$ の金属組織を呈した。

500°C および 450°C で等温保持したときの線膨張量の時間変化と金属組織の SEM 像を Fig.7 に示す。等温保持開始後、直ちにベイナイト変態に伴う膨張が生じ、20 s 程度で膨張が停止した。膨張停止直後に急冷した試料では、BF ラス間に M (A) が生成した。1000 s 以上保持しても膨張の再開は見られなかった。長時間保持するほど、BF ラス間の炭化物 (θ) が増加し、M (A) 即ち未変態 γ は膨張停止直後に比べて減少した。 450°C 保持材のほうが 500°C 保持材に比べて BF ラス間の γ の炭化物への分解が進んだ。

3・3 未変態 γ の C 濃度評価

600°C で 200 s、10000 s 保持したときの金属組織の SEM 写真と同視野における FE-EPMA による C の 2 次元マッピング画像および C の線分析の一例を Fig.8 に示す。Fig.5 (a) に示す膨張曲線によれば、200 s はベイナイト変態に伴う急激な膨張が停止した直後であり、緩やかな膨張を開始する時刻に、10000 s は再度膨張が進行している時刻にそれぞれ

Fig. 4. (a) Dilatation during isothermal holding at 650°C , SEM images after (b) 200 s and (c) 6000 s of isothermal holding.

Fig. 5. (a) Dilatation during isothermal holding at 600°C , SEM images after (b) 200 s and (c) 10000 s of isothermal holding.

相当する。このときのBFラス間の未変態 γ (室温まで急冷したときにはM(A)) のC濃度は、200 s, 10000 sでそれぞれ、 $0.36 \pm 0.03 \%$, $0.43 \pm 0.03 \%$ であった。

550°Cで100 s, 1000 s保持したときの金属組織のLePera腐食光学顕微鏡写真と同視野におけるFE-EPMAによるCの2次元マッピング画像およびCの線分析の一例をFig.9に示す。Fig.6 (a) に示す膨張曲線によれば、100 sはベイナイト変態が進まず変態停留している時刻に、1000 sは変態停留が終了し、変態に伴う線膨張の増加が再開している時刻にそれぞれ相当する。このときのBF ラス間の未変態 γ のC濃度は、100 s, 1000 sでそれぞれ $0.48 \pm 0.02 \%$, $0.58 \pm 0.02 \%$ であった。

同様の手法において、500°C, 450°Cで100 s保持したときのBF ラス間の未変態 γ のC濃度は、それぞれ、 $0.60 \pm 0.03 \%$, $0.66 \pm 0.07 \%$ に達していた (Fig.10)。

4. 考察

4・1 550°Cおよび500°C保持における未変態 γ のC濃度の時間変化

550°C保持における未変態 γ のC濃度の時間変化をFig.11 (a) に示す。変態停留は50 – 300 sの間で生じており、その後、再度膨張が再開した。変態停留時の未変態 γ のC濃度は、 T_0' 組成のC濃度に相当し、 T_0 組成からの過冷度 (Δ) は

Fig. 6. (a) Dilatation during isothermal holding at 550°C, SEM images after (b) 30 s, (c) 200 s, (d) 1000 s and (e) 10000 s of isothermal holding.

Fig. 7. (a) Dilatation during isothermal holding at 500°C, SEM images after (b) 30 s and (c) 200 s of isothermal holding. (d) Dilatation during isothermal holding at 450°C, SEM images after (e) 30 s and (f) 100 s of isothermal holding.

Fig. 8. SEM images, carbon concentration mappings and line profiles of samples held at 600°C for (a) 200 s and (b) 10000 s. The smooth line represents the ± 0.2 μm moving average.

Fig. 9. Optical micrographs, carbon concentration mappings and line profiles of samples held at 550°C for (a) 100 s and (b) 1000 s. The smooth line represents the ± 0.2 μm moving average.

Fig. 10. SEM images, carbon concentration mappings and line profiles of samples held at (a) 500°C and (b) 450°C for 100 s. The smooth line represents the ± 0.2 μm moving average.

約100 J/molに相当した。この変態停留は、ベイナイトの不完全変態に起因すると考えられる。その後、再度膨張が再開することで、未変態 γ のC濃度は、 T_0 組成を超えてNPLE成長限界に対応するNPLE/PLE境界に近づいた(300–1000 s)。その後、さらに長時間保持(> 1000 s)すると、未変態 γ のC濃度は減少し、変態停留時(50–300 s)の未変態 γ のC濃度とほぼ同程度となった。再度膨張が再開し、未変態 γ のC濃度が上昇し、NPLE/PLE境界に近づいたことは、フェライト変態が生じていることを示唆する。このことから、550°C以上の等温保持においては、フェライト変態が生じている可能性があり、ベイナイト変態に伴う変態停留を議論するためには、これらの影響を考慮する必要がある。次いで、長時間保持で未変態 γ のC濃度が減少したのは、高Cの未変態 γ から優先的に炭化物の析出が生じ、それに伴い、FCC $\rightarrow$ BCC変態が再度進行し、高Cの未変態 γ が消失した結果、 γ 粒ごとのC濃度のバラツキによって、C濃度が低い未変態 γ 粒が残存したことが要因と考えられる。 γ 粒ごとにC濃度にバラツキが生じる要因として、ベイナイト変態が生じるタイミングの違いが挙げられる。この場合、未変態 γ の平均C濃度に対して、各未変態 γ 粒のC濃度の個値のバラツキが大きくなることが予想される。しかしながら、今回の未変態 γ のC濃度測定(各試料10個の γ 粒評価)では、C濃度が高い未変態 γ 粒が評価され、C濃度が低い未変態 γ 粒は評価するに至らず、エラーバーが小さくなったと推察される。 γ 粒ごとのC濃度のバラツキと相変態挙動の関係については、更なる詳細な研究で明らかにする必要がある。なお、長時間保持(> 1000 s)したときに炭化物が析出する要因は、 γ 粒ごとのC濃度のバラツキだけでなく、 γ/α 界面において、para平衡またはNPLE/PLE境界となるC濃度までC分配が生じると炭化物の析出駆動力が大きくなることも関連すると考えられる。

500°C保持における未変態 γ のC濃度の時間変化をFig.11(b)に示す。550°C保持で観測される膨張の再開および変態停留後の未変態 γ のC濃度の上昇は見られず、500°C保持

では未変態 γ のC濃度はほぼ一定であった。この結果は、500°C以下では拡散変態が生じにくいことが関連していると推察される。

4・2 450°Cおよび500°C保持における未変態 γ と炭化物析出の関係

450°Cおよび500°C保持では、100 sの短時間保持でもBFラス間に炭化物が析出し、長時間保持するほど未変態 γ の体積分率が減少する傾向を示した。ベイナイトラスが成長し、未変態 γ にCが十分分配される前に炭化物が析出しているならば、そのときの未変態 γ のC濃度は、不完全変態に伴う未変態 γ のC濃度の上限とは必ずしも一致しない可能性がある。Azumaらは、BFと炭化物が個別に析出することを仮定し、ベイナイト変態のモデル化を検討する中で、 γ 中における炭化物の析出は、BFの生成に対して十分に遅いことを計算で示している²⁸⁾。このことと、500°C以下ではフェライト変態はほとんど生じないことを勘案すると、膨張停止時の未変態 γ のC濃度は、炭化物析出がたとえ進行していても、ベイナイトの不完全変態に伴う未変態 γ のC濃度に対応すると考えられる。

4・3 未変態 γ のC濃度と状態図の関係

未変態 γ のC濃度を状態図上にプロットした結果をFig.12に示す。中塗のプロットは、変態停留時(100 sまたは200 s)の未変態 γ のC濃度、中空のプロットは、650°C保持におけるフェライト変態、および、600–550°Cで変態停留後再度膨張が開始したとき(長時間保持)の未変態 γ のC濃度、をそれぞれ示している。変態停留時の未変態 γ のC濃度は、 T_0 組成から T_0 組成の範囲に最もよく対応した。一方、WBs限界組成のC濃度とは0.2%以上乖離した。このことから、ベイナイト変態に伴う未変態 γ のC濃度の予測にはWBsモデルよりも T_0 モデルのほうが適切であると考えられる。それぞれのモデルの観点での過冷度の評価については次節以降で考察する。

一方、600–550°C保持で長時間保持した場合、 T_0 組成を超えて、NPLE成長限界に対応するNPLE/PLE境界に近づ

Fig. 11. Change in carbon concentration of austenite during isothermal holding at (a) 550°C and (b) 500°C. The solid line represents the dilatation during the isothermal holding.

く傾向を示した。また、650℃保持によるフェライト変態において、未変態 γ のC濃度はNPLE/PLE境界近傍まで上昇し、Liuら、Furuharaら^{21,22)}、Yamashitaら¹⁹⁾の従来検討とよく一致した。

4・4 T_0 モデルに基づくベイナイトの不完全変態メカニズム

ベイナイトの不完全変態に伴う変態停留メカニズムを T_0 モデルの観点で考察する。まず、450℃保持における未変態 γ のC濃度は、 T_0 組成からの過冷度(Δ)で見ると、300–400 J/molに相当した。これは、Bhadeshiaが提案しているBFラス生成に伴うひずみエネルギー(400 J/mol)と比較的よく一致することから、 T_0 モデルでベイナイトの不完全変態を説明できると考えられる。一方、保持温度が高くなるにつれて、 T_0 からの過冷度が小さくなる傾向を示し、550℃保持では100 J/mol程度、600℃保持では0–100 J/molに対応した。この結果は、Bhadeshiaが提案する T_0 (400 J/mol)組成のC濃度に対して0.2%程度高く、明らかにそれを超えるものである。Furuharaらは、Fe–0.15C–1.5Mn–0.03Nb鋼を600℃で保持したときの未変態 γ のC濃度を、 α および γ の組織分率からLever ruleを用いて評価し、 T_0 (100 J/mol)に相当すると述べている²⁹⁾。膨張曲線を用いて等温保持中の変態停留を確認し、未変態 γ のC濃度をFE-EPMAで実測した今回結果はこれに近い結果を示唆した。

T_0 組成からの過冷度が400 J/molよりも小さくなるメカニズムとして、以下の2点が考えられる。(1) 保持温度が高温となり、変態ひずみの塑性緩和が生じたことで T_0 組成からの過冷度が小さくなった可能性³⁰⁾、(2) Bhadeshiaが提案するBF生成時のひずみエネルギー400 J/molは孤立したサブユニットを対象とした場合であり、複数のBFが生成する場合には互いにひずみを緩和しあうことで過冷度が小さくなった可能性³¹⁾、が挙げられる。しかしながら、(1)には T_0 組成からの過冷度に温度依存性があるのに対して、(2)には温度依存性がないことから、今回結果を踏まえると(1)のメカニズムに従うと考えられる。保持温度が高温となることで変態ひずみの塑性緩和が生じる要因には、オー

ステナイト強度の温度依存性が関連すると考えられるが、その定量性については課題である。

4・5 WBsモデルとの過冷度の比較

今回実験で得られた変態停留時の未変態 γ のC濃度に対する ΔG の温度依存性は、過去のデータに対して報告されている例³²⁾と同様にHillertらが報告しているWBs過冷度と類似の温度依存性を示した(Fig.13)。この差はいずれの温度においても100 J/mol程度と大きくはないが、WBs過冷度の見積もりの理論的根拠が明確でないために、この差を説明することは容易ではない。Hillertら¹⁰⁾はWBs過冷度を以下の要領で導出している。まず、C量をさまざま変えた鋼(C濃度: x_0)を対象として、700℃⁹⁾および300℃³³⁾で等温保持したときのアシキュラーフェライトの成長速度(v)を求める。Zener-Hillertの式³⁴⁾によると、アシキュラーフェライトの成長速度とC濃度の積の1/2乗($(vx_0)^{1/2}$)とC濃度 x_0 の間に線形の関係があることから、成長速度がゼロとなるC濃度を外挿により求め、これをアシキュラーフェライトの成長が停止する組成とする。また、X線回折から得られる γ の格子定数を未変態 γ のC濃度に換算することで求めた450℃保持における結果³⁵⁾を含めた3水準の温度における組成を対象として、para-Ae₃組成からの過冷度(ΔG)を求めている。加えて、自然な温度変化をとるように、–200℃および800℃での ΔG を恣意的に選んでいる。これら5水準の温度での ΔG をスプライン関数で補間することで、WBs過冷度の温度変化を得ている。このように、WBs過冷度の実験的根拠が十分であるとは言い難く、また、物理的背景も明確ではない。したがって、今回、変態停留時の未変態 γ のC濃度とWBs限界組成のC濃度が大きく乖離(0.2%程度)した理由を考察することは困難である。近年、para平衡からの過冷度に関してエネルギー散逸の要因となる因子ごとに分離して評価する試み³⁶⁾もされており、今後WBsモデルの理論的背景の構築が期待される。

T_0 モデルもWBsモデルも過冷度の温度依存性を調整する必要がある点は共通するが、実測された変態停留時点

Fig. 12. Phase diagram of the steel used with the experimentally observed carbon concentration of untransformed austenite.

Fig. 13. Comparison of supercooling from para-Ae₃ composition (ΔG) of austenite during transformation stasis and those of WBs limit composition.

の未変態 γ のC濃度との乖離の程度が T_0' モデルのほうがWBsモデルよりも小さい点や、 T_0' モデルの過冷度は変態ひずみとその緩和という物理的な現象に関連する因子だけの影響を考えればよい点から、今回の結果は、変態停留時の未変態 γ 中のC濃度予測に対する T_0' モデルの優位性を示すものと考ええる。

5. 結言

フェライト変態およびベイナイト変態に伴う変態停留メカニズムを検討するため、Fe–0.1mass%C–0.5%Si–2.0%Mn合金を450–650℃で等温保持し、線膨張の時間変化をもとに、変態停留したときと変態再開時の未変態 γ へのCの分配挙動をFE-EPMAを用いて解析し、以下の結論を得た。

- (1) Fe–0.1%C–0.5%Si–2.0%Mn合金を550℃で等温保持すると、50–300 sで膨張が停止し、明瞭な変態停留が生じたのち、長時間保持で再度膨張が再開し、変態が再開する挙動を示した。変態停留するときの未変態 γ のC濃度は T_0' (100 J/mol) に相当した。変態停留が終了し、再度変態が再開すると、未変態 γ のC濃度は T_0 組成を超えて、NP/PLE境界に近づいた。このことは、ベイナイトの不完全変態に伴う変態停留に次いで、フェライト変態が生じていることを示唆する。
- (2) 450–600℃保持におけるベイナイト変態に伴う未変態 γ のC濃度は T_0' 組成に相当した。 T_0 組成からの過冷度は、高温ほど小さくなる傾向を示した。保持温度が高温となることで変態ひずみの塑性緩和が生じたことで T_0 組成からの過冷度が小さくなったと考えられる。
- (3) 未変態 γ のC濃度の温度依存性は、WBs限界組成の温度依存性と類似の傾向を示した。しかしながら、未変態 γ のC濃度はWBs限界組成のC濃度に対して大きく乖離 (0.2%程度) していた。変態停留による未変態 γ のC濃度は、変態ひずみの温度依存性を考慮した T_0' モデルで精度よく予測することができる。

文 献

- 1) H.Mimura, M.Iino, H.Haga, N.Nomura, K.Aoki and K.Aoki: *Trans. Jpn. Weld. Soc.*, **1**(1970), 28.
- 2) Y.Kasamatsu, S.Takashima and T.Hosoya: *Tetsu-to-Hagane*, **65**(1979), 1222 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.65.8_1222
- 3) V.F.Zackay, E.R.Parker, D.Fahr and R.Busch: *Trans. Am. Soc. Met.*, **60**(1967), 252.
- 4) T.Maki, H.Onodera and I.Tamura: *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **24**(1975), 150 (in Japanese). <https://doi.org/10.2472/jsms.24.150>
- 5) H.K.D.H.Bhadeshia and D.V.Edmonds: *Acta Metall.*, **28**(1980), 1265. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(80\)90082-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(80)90082-6)
- 6) H.K.D.H.Bhadeshia: *Acta Metall.*, **29**(1980), 1117. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(81\)90063-8](https://doi.org/10.1016/0001-6160(81)90063-8)
- 7) F.G.Caballero, C.Garcia-Mateo, M.J.Santofimia, M.K.Miller and C.García de Andrés: *Acta Mater.*, **57**(2009), 8. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.08.041>
- 8) F.G.Caballero, M.K.Miller, C.Garcia-Mateo and J.Cornide: *J. Alloy. Compd.*, **577**(2013), S626. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.02.130>
- 9) M.Hillert: The Growth of Ferrite, Bainite and Martensite, Internal Report, Swedish Institute for Metals Research, Stockholm, (1960).
- 10) M.Hillert, L.Höglund and J.Ågren: *Metall. Mater. Trans. A*, **35**(2004), 3693. <https://doi.org/10.1007/s11661-004-0275-5>
- 11) H.I.Aaronson, W.T.Reynolds Jr. and G.R.Purdy: *Metall. Mater. Trans. A*, **35**(2004), 1187. <https://doi.org/10.1007/s11661-004-0294-2>
- 12) H.Chen, K.Zhu, L.Zhao and S.van der Zwaag: *Acta Mater.*, **61**(2013), 5458. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.05.034>
- 13) C.Zener: *Trans. Met. Soc. AIME*, **167**(1946), 550.
- 14) H.-D.Wu, G.Miyamoto, Z.-G.Yang, C.Zhang, H.Chen and T.Furuhara: *Acta Mater.*, **133**(2017), 1. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.05.017>
- 15) G.Miyamoto and T.Furuhara: *CAMP-ISIJ*, **31**(2018), 286, CD-ROM (in Japanese).
- 16) G.I.Rees and H.K.D.H.Bhadeshia: *Mater. Sci. Technol.*, **8**(1992), 985. <https://doi.org/10.1179/mst.1992.8.11.985>
- 17) C.Zener: *J. Appl. Phys.*, **20**(1949), 950. <https://doi.org/10.1063/1.1698258>
- 18) K.Oi, C.Lux and G.R.Purdy: *Acta Mater.*, **48**(2000), 2147. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00041-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00041-0)
- 19) T.Yamashita, M.Enomoto, Y.Tanaka, H.Matsuda and M.Nagoshi: *ISIJ Int.*, **58**(2018), 1079. <http://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-026>
- 20) T.Yamashita, M.Enomoto, Y.Tanaka, H.Matsuda and K.Okuda: *ISIJ Int.*, **60**(2020), 369. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-395>
- 21) Z.-Q.Liu, G.Miyamoto, Z.-G.Yang and T.Furuhara: *Acta Mater.*, **61**(2013), 3120. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.02.003>
- 22) T.Furuhara, T.Chiba, T.Kaneshita, H.Wu and G.Miyamoto: *Metall. Mater. Trans. A*, **48**(2017), 2739. <https://doi.org/10.1007/s11661-017-4064-3>
- 23) R.A.Granger and H.M.Stewart: *Trans. AIME*, **167**(1946), 467.
- 24) R.Castaing: *Adv. Electron. Electron Phys.*, **13**(1960), 317. [https://doi.org/10.1016/S0065-2539\(08\)60212-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2539(08)60212-7)
- 25) E.C.Bain and H.W.Paxton: Alloying Elements in Steel, 2nd ed., ASM, Metals Park, Ohio, (1961), 4.
- 26) H.Kawata, K.Fujiwara and M.Takahashi: *ISIJ Int.*, **57**(2017), 1866. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-239>
- 27) K.Tsuzaki, K.Fujiwara and T.Maki: *Mater. Trans. JIM*, **32**(1991), 667. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.32.667>
- 28) M.Azuma, N.Fujita, M.Takahashi, T.Senuma, D.Quidort and T.Lung: *ISIJ Int.*, **45**(2005), 221. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.45.221>
- 29) T.Furuhara, T.Yamaguchi, G.Miyamoto and T.Maki: *Mater. Sci. Technol.*, **26**(2010), 392. <https://doi.org/10.1179/026708309X12512744>
- 30) M.Takahashi, Y.Watanabe and H.Tamehiro: Proc. Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformation '99 (JIMIC-3), ed. by M. Koiwa, K. Otsuka and T. Miyazaki, JIM, Sendai, (1999), 1176.
- 31) H.K.D.H.Bhadeshia: Bainite in Steels, Theory and Practice, 3rd ed., Maney Publishing, U.K., (2015), 117.
- 32) L.Leach, P.Kolmskog, L.Höglund, M.Hillert and A.Borgenstam: *Metall. Mater. Trans. A*, **49**(2018), 4509. <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4819-5>
- 33) G.R.Speich and M.Cohen: *Trans. AIME*, **218**(1960), 1050.
- 34) M.Hillert: *Jernkontorets Ann.*, **141**(1957), 757.
- 35) K.Tsuzaki, A.Kodai and T.Maki: *Metall. Mater. Trans. A*, **25**(1994), 2009. <https://doi.org/10.1007/BF02649049>
- 36) G.Miyamoto and T.Furuhara: *ISIJ Int.*, **60**(2020), 2942. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-216>