論 文

UDC 669.15'74-194 : 669.112.227.32 : 621.785.7

高マンガン鋼のパーライト反応*

斎 藤 利 生**

On the Pearlite Reaction in a Hadfield Steel

Toshio SAITO

Synopsis:

The precipitation of proeutectoid carbide and the pearlitic transformation in a reheated high manganese steel were examined by the isothermal dilatation method, the isothermal magnetization method, and both the optical and the electron microscopic observations. The results obtained were as follows:

1) From the measured interlamellar spacing of pearlite in an isothermally heated steel, it is considered that the growth of pearlite in this steel is similar as that in other carbon or low alloy steels, though the transformation rate of this steel is extremely small, because of the high alloy content.

2) Pearlite in the isothermally heated steel grows with two time-dependent processes, initial rapid growth following steady slow growth in thermo-magnetic curves. The excellent correlations between the former and the growth of proeutectoid carbide are observed.

3) Activation energy for pearlitic transformation varies with isothermally heated temperatures, and increases at temperatures lower than 500°C. Also, the time-dependence of activation energy which varies as the proceeding of growth, is observed.

4) The activation energy value for pearlitic growth in 500–600°C indicates that the initial growth of pearlite in this steel may be dependent upon either the self-diffusion of Fe atom in γ , or the interface-diffusion of Fe atom at the interface between γ and pearlite.

5) In the pearlite reaction of high manganese steel, the partitioning of manganese is considered to be an extremely important factor, and the whole transformation behavior is affected by this factor.

(Received Sept. 2, 1972)

1. 緒 言

高 Mn 鋼は溶体化処理により準安定なオーステナイト (γ) 組織となり、かなりの強度と靱性を有するが、約 300°C 以上の温度に加熱されると結晶粒界および粒内に炭化物を析出して、これが著しくなると、強度、靱性ともにきわめて劣化する¹⁾²⁾。このため、これまで C 曲線の測定を中心とする再加熱による炭化物析出におよぼす各種元素の影響^{3)~5)}、冷間加工の影響⁶⁾、および ϵ 相の生成^{7)~10)}、相変化の影響¹¹⁾¹²⁾、磁性と加工との関連¹³⁾ などについて、Hadfield 鋼に関する未知の分野の解明を続けてきた。

高 Mn 鋼の再加熱による炭化物の析出挙動は炭化物の析出とこれに続く PC (Pearlitic constituent) 析出であるが、これらは共析変態における初析炭化物の析出とパーライトの生成にあたる。本鋼は常温で準安定な γ 組織であり、ここで扱っている問題は再加熱による反応であつて、一般に行なわれている高温から直接恒温保持する場合の相反反応と必ずしも同じではなく、C 曲線のずれも

報告されている¹⁴⁾。すなわち、高温から一旦溶体化処理を行なうためその残留応力の影響、 γ の特有の性質である常温における安定化現象の存在などのため再加熱の場合同様と速断はしがたい。また、高 Mn 鋼のパーライト変態はこれまでの C 曲線の測定から、炭素鋼や低合金鋼に比べるとはるかに長時間を要することが知られている¹¹⁾。

このような高 Mn 鋼のパーライト変態について疑問を解明する詳しい研究は行なわれていない。本報は主として相反反応の観点から Hadfield 鋼について実験した結果を報告する。

2. 供試試料および実験方法

供試々料は電解鉄と電解 Mn を原料として小型高周波炉で溶製し、金型鑄造した 3 kg 鋼塊で、分析結果は C 1.16%, Si 0.32%, Mn 12.19%, N 0.008% で Hadfield 鋼の標準組成に入るものである。

* 昭和47年9月2日受付

** 防衛大学校 工学部

鋼塊は熱間鍛造，冷間圧延により $5.5\text{ mm } \phi$ とし，研摩盤により表層を削落して $5\text{ mm } \phi$ の丸棒を得た。これから $70\text{ mm } l$ および $20\text{ mm } l$ の磁気測定用および熱膨張用試験片を採った。試験片は真空中で $1100^\circ\text{C} \times 30\text{ min}$ 加熱後常温の水に急冷する溶体化処理を行なった後，全面を電解研磨して表層を除去し，各測定に供した。 γ の結晶粒度は溶体化処理状態において学振制定標準図の約 6 であった。

熱膨張測定は無変態の Ni-Co 合金を中性体として $450 \sim 625^\circ\text{C}$ 間 25°C ごとの各温度に保持した電気炉に挿入，恒温保持し，その間の寸法変化を連続測定した。保持時間は温度により $11 \sim 72\text{ hr}$ の各種である。また磁気測定は 1300 Oe の磁場の弾動磁力計により，熱膨張測定と同じ各温度に恒温保持してその間の飽和磁気強度を連続測定した。保持時間は $11 \sim 120\text{ hr}$ の各種である。測定終了後の試験片は側面を削って電解研磨，エッチングの後，光顕および電顕観察に供した。

測定された各熱膨張曲線および磁気曲線に現われた変化，および組織観察の結果などから，初析炭化物の析出ならびにパーライト反応の核生成および成長について考察した。

3. 実験結果

3.1 熱膨張測定

恒温保持間における熱膨張の測定結果は Fig. 1 に示した。全般にきわめて大きい収縮があり，それに引き続いて膨張に転ずる傾向が認められる。収縮の始まりは

Fig. 1. Differential dilatation curves of specimens isothermally heated at various temperature after solution treatment.

Fig. 2. Magnetic intensity curves of specimens isothermally heated at various temperature after solution treatment.

600°C が最も早く収縮量も最も大きい，収縮後の膨張傾向は最も小さい。以下保持温度が低くなるにしたがつて収縮の始まりが遅れると同時に収縮量も次第に小さくなるが，逆に収縮後の膨張は次第に大きくなり 450°C が最も著しく現われている。以上の傾向は $450 \sim 600^\circ\text{C}$ の範囲できわめて明りようであるが， 625°C 保持試料だけは不規則な挙動を示している。

ここで測定した収縮はこれまでの研究²⁾ から初析炭化物の析出によるものであることは明らかである。また収縮に引き続いて現われる膨張は炭化物の析出に続いて起こる PC の析出，すなわち $\gamma \rightarrow$ パーライトの共析変態によるものとみなされる。本鋼の共析温度 A_1 は約 640°C で炭化物の地への溶け込みは $450 \sim 625^\circ\text{C}$ の温度域ではまだ起こらないから，膨張変化はまったくパーライト変態によるものだけである。

3.2 磁気測定

恒温保持間における磁気強度の測定結果を Fig. 2 に示した。Fig. 1 に比べて磁気曲線は潜伏期間が長く， 450°C では 10^3 min (16 hr) を要している。保持温度の高いほど始まりは早くなり，熱膨張曲線の収縮と同様に 600°C で最も早く潜伏期間は 7 min である。初期には直線的に磁気を増加するが，しばらくすると曲線は湾曲して磁気の増加は緩慢になる。この磁気曲線の形態は， 500°C で恒温加熱後常温で測定した前報¹⁾ の結果から予期されたところであるが，湾曲は増加の始まりの最も早い 600°C で最も早くおこり，保持温度が低くなるにしたがつて遅くなり， 450°C では増加の始まり後 100 hr 以上でもまだ変曲点に達していない。

熱膨張に見られた早期に現われる初析炭化物 M_3C は，高 Mn 鋼では多量の Mn を固溶するためキューリー点は -100°C 以下の低温に降下している¹⁵⁾。パーライトを構

Photo. 1. Optical microstructures of specimens isothermally heated for various time at various temperature after solution treatment. $\times 450$ (2/3)

成するセメンタイトも同じであるから、Fig. 2 に現われている強磁性はパーライト中のフェライト (α) 以外にはない。本鋼の α は単独では現われないから、磁気曲線の形態はパーライトの生成状態を示すものとみなすことができる。すなわち曲線における増加の始まりはパーライトの核生成点を示し、磁気強度はパーライトの量を、また直線の勾配は核生成以後のパーライトの成長を示す因子と考えることができる。後述する組織観察の結果お

よび前報¹¹⁾を参考にして、試料が全部変態を完了して平衡相、すなわち α + 炭化物になつた場合の磁気強度を求めると、図中に記入したように Scale の読みで $152 \cdot 5$ mm となり、変態の最も早い 500°C でさえ状態図に示される平衡相に達するにはきわめて長期間を必要とすることがわかる。

3.3 組織観察

Photo. 1 は各温度に保持後の試料の光顕組織を示す。

Photo. 2. Electron microstructures of pearlite in specimens isothermally heated for various time at various temperature after solution treatment.

いずれもノジュールパーライトがかなりの量発達しており、地は 525°C 以下の試料ではほとんど ϵ と見られる。550~625°C 試料の地にも直線状の ϵ が γ と混在して認められる。以上の結果は高 Mn 鋼の恒温加熱による ϵ の生成範囲を示した前報⁷⁾ とよく一致している。

保持温度の低いほど板状炭化物の析出が多く、この板状炭化物の部位にパーライトが核生成して成長しているのも見られるが、逆にパーライトノジュールの成長が板状炭化物に衝突して成長を妨げられていると見られるものもある。575°C 以上の温度では板状炭化物はまったく現われていない。光顕観察におけるパーライトの形態は温度による変化はなく同様のノジュール状である。

Photo. 2 は同じ試料のパーライトの電顕レプリカ組織を示す。それぞれ 3 箇所撮った中の代表的なものを示した。パーライトは同一試料の中でかなり粗密はあるが、保持温度の高いほど層間隔は大きく、温度が低くなるにしたがつて細かい層状となつていくことがわかる。高 Mn 鋼では低温度においてもツルースタイト状のものは現われず、すべて同じノジュール形態であるが層間隔は次第

に変化している。

3.4 パーライトの層間隔

パーライトの層間隔は鋼の強度、靱性などの機械的性質に影響する重要な因子¹⁶⁾¹⁷⁾であると同時に、相反応とくにパーライトの成長と重要な関連がある¹⁸⁾。Fig. 3 はパーライトの電顕写真から測定した層間隔と保持温度との関係を示す。測定は層配列が写真面とほぼ直角と推定されるものを選んで行ない、上限と下限、およびその平均曲線を示してある。前述のように本鋼の共析温度 A_c は約 640°C、パーライト域の下限は約 400°C であるから、Fig. 3 の曲線の形態からみて 625°C~450°C のパーライトは本鋼で得られるパーライトの層間隔を代表していると見てよいであろう。500°C 以下の温度では層間隔の変化は小さいが、500°C 以上では温度の増加にしたがつて急激に大きくなる。

従来の相変態理論ではパーライトのノジュール数が核生成に関係し、層間隔はパーライトの成長に関係するとされている。Fig. 4 はこれにしたがつて層間隔の対数値 $\log S$ 、層間隔の逆数 $1/S$ と絶対温度の逆数との関係を

Fig. 3. Relations between interlamellar spacing of pearlite and isothermally heated temperatures.

Fig. 4. Relations between $\log S$, $1/S$ and $1/T$.

示した. $\log S$ は 550°C 以上では直線的であるが, それ以下の範囲では直線から分離した曲線となる. しかし $1/S$ との関係は図のように直線にのり, 参考にした炭素鋼や Ni 鋼, 低 Mn 鋼などの例⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾と同様の関係にあるとみなすことができる. 直線の傾斜は Mn の多量の含有にもかかわらずむしろ後者に近く, 高合金の 1% C-9% Cr 鋼のきわめて急な傾斜* に比べると層間隔からみた本鋼のパーライトの成長は低合金鋼に近い挙動と考えてよいことが推察される.

4. 考 察

4.1 実験結果の分析

高 Mn 鋼の相変態を扱うため, まず熱膨張で示された初析炭化物の析出, すなわち γ 中における炭化物 M_3C の核生成と成長, および熱膨張, 磁気の両測定で示され

Fig. 5. Schematic relations of dilatation curve and magnetic intensity curve.

るパーライトの核生成と成長とに区別して考えてみることにする.

Fig. 5 は Fig. 1 の熱膨張曲線と Fig. 2 の磁気曲線の形態を代表的に示した. 既述のように熱膨張曲線の収縮は初析炭化物の析出によるもので, その収縮の起点は析出炭化物の核生成点にあたるからこれを C_s とする. また収縮直線の降下角度 θ_c は炭化物の成長速度に関連する因子と考えてよいであろう. この収縮の途中, 直線から分離する点 T_{s1} はパーライト変態の起点すなわちパーライトの核生成点と思われ, またその後の膨張が直線化する点 C_f は炭化物の析出終了点ではないかと考えられる. 収縮の全長はもちろん炭化物の全析出量を表わしており, 収縮終了後の膨張曲線の上昇角 θ_p はパーライトの成長速度に関連する因子とみなすことができる.

磁気曲線では潜伏期間を経て磁気の起点 T_{s2} は同じくパーライトの核生成点にあたり, 熱膨張曲線の T_{s1} と一致しなければならないはずである. 磁気の増加が一時減少して直線化する点を F とした. 初期の著しい磁気の増加を示す曲線の上昇角を θ_{m1} , 湾曲後の上昇角を θ_{m2} とし, 前者はパーライトの初期成長速度を示す因子, 後者は安定成長速度を示す因子と考えてみることにした. この磁気曲線の形態は中 Mn 鋼の S 曲線の測定においても古くから問題になっているところで, WEVER and MATHIEU⁽²⁰⁾ らは両者の平均角度を採って平均変態速度

* 変態温度がかなり高いため Fig. 4 には示していない. 文献⁽²⁵⁾ 参照

Fig. 6. Isothermal transformation diagram of tested steel after solution treatment.

を求めており、また RUSSELL and MCGUIRE²¹⁾らは図の θ_{m1} だけを取って最大変態速度としている。すなわちデータの取り方によって変態の様相も変わってくることになるが、ここでは θ_{m1} と θ_{m2} とに分けて考えることにする。

Fig. 6 は前述の要領で求めた初析炭化物の核生成点 C_s および析出終了点 C_f 、パーライトの核生成点 T_{s1} および T_{s2} 、その後の直線化点 F などを前に報告した Hadfield 標準鋼の C 曲線²⁾に併記、比較したものである。C 曲線の測定は多数の小試片による正確な顕微鏡測定によるものであるが、組成的にも本鋼とは若干異なるため参考にすぎない。

まず初析炭化物の核生成は C 曲線と比べるとややずれている。主な原因は両鋼の成分差と時間的に早い試験片寸法の影響、加熱速度の差などが現われたのである。熱膨張測定による T_{s1} 、磁気測定による T_{s2} はともに 600°C をノーズとする C 曲線で時間的なずれはあるがおおむね一致しており、とくに 500°C 以下ではきわめてよい一致が見られる。これらはともにパーライトの核生成を示すとみてよいであろう。炭化物析出域、パーライト変態域の下限はいずれも標準鋼の C 曲線よりやや上昇するとみられるが、これは成分差によるものである。熱膨張、磁気両曲線の長時間側の直線化点 C_f 、 F も併記したが、両者のノーズの位置は一致せずそれぞれ別の現象を示すようである。前述のように C_f は炭化物析出の終了点と考えられるが確証はない。また F 点については後でふれる。

Fig. 7 は熱膨張曲線における収縮量、角度 θ_c と保持

Fig. 7. Relations between the amount of contraction, gradient of contraction θ_c in dilatation curves, and isothermally heated temperatures.

温度との関係を示す。Fig. 7 は初析炭化物析出に関する結果を現わすもので、析出量は 600°C をピークとして 625°C になると急激に減少する。550~ 600°C の範囲で最も量が多く、 525°C 以下に温度が低くなると析出量も漸減する。一方、炭化物の成長速度を示すとみられる角度 θ_c は 525°C に最大値をもつゆるい山型をなしている。

Fig. 8 はパーライトの成長に関する結果を現わすもので、熱膨張曲線の膨張の角度 θ_p 、磁気曲線の上昇角 θ_{m1} 、 θ_{m2} と保持温度との関係を示す。磁気曲線の θ_{m1} と θ_{m2} とは温度に対して相反する傾向にあるが、熱膨張曲線からの θ_p と θ_{m2} とはほぼ一致した傾向を示しており保持温度の増加にしたがつて減少する。一方、 θ_{m1} は最大値が 525°C 付近にあり、Fig. 7 の θ_c 、すなわち初析炭

Fig. 8. Relations between gradient of expansion in dilatation curve θ_p , gradient of increase in magnetic intensity curves, θ_{m1} , θ_{m2} , and isothermally heated temperatures.

化物の成長速度に関連する曲線とよく一致した形態を示しており、パーライトの初期成長速度が炭化物の成長速度ときわめてよい関連にあることがわかる。この θ_{m1} と温度との関係は MEHL and HAGEL²²⁾による炭素鋼の結果と同じ傾向であり、本鋼のパーライトの初期成長は従来の相反理論が適用しうることを示唆している。

4.2 反応理論の適用

一般にパーライトの変態速度は単位時間内にノジュールの径を顕微鏡的に測定して求められることが多く、つぎの Johnson-Mehl の式²³⁾がよく知られている。

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} \dot{N}_v G t^4\right)$$

ここで、 X : 変態部分の体積分率, $\dot{N}_v$: 核生成速度, G : 成長速度, t : 変態時間, である。Johnson-Mehl の式は球形のノジュールが固相内で無秩序に核生成し, $\dot{N}_v$, G はともに時間に無関係と仮定して得られている。高 Mn 鋼では核生成の場合は限定されるため無秩序に核生成するとする Johnson-Mehl の仮定は無理なように思われる。CAHN²⁴⁾ はノジュールの粒界への衝突と時間に依存する $\dot{N}_v$ とを考慮して Johnson-Mehl 式を変形したつぎの式を提案した。

$$X = 1 - e^{-bt^m}$$

ここで、 b は常数, m は核生成の型を示し、結晶粒の粒界面、粒の縁、および粒の角で核生成する場合それぞれ 1, 2, 3 の値をとるとした。

CAHN の式はつぎの形の一次式で表わされるから、

Fig. 9. Relation between $\log \ln(1/(1-X))$ and $\log t$ in pearlite reaction.

$\log t$ 対 $\log \ln(1/(1-X))$ の関係をとると、直線の傾斜は m を与え、裁片から b を求めることができる。

$$b + m \log t = \log \ln\left(\frac{1}{1-X}\right)$$

Fig. 2 に示した磁気測定の結果から各温度に対するパーライト変態部の体積分率 X と時間 t (min) との関係が知られるから、これを使つて $\log t$ 対 $\log \ln(1/(1-X))$ の関係をプロットすると Fig. 9 のようになる。すなわち 450~525°C の範囲で、各温度ともほぼ平行した曲線となつている。

既述のように本鋼のパーライトの成長は初期成長と安定成長とに分けられ、Fig. 9 の結果は初期成長に関するものである。図の 525°C の曲線も長時間側の点は磁気の湾曲点以降になり直線から著しく右側に離れる。Fig. 9 でやや点はばらつくが直線として m を求めると 0.88 が得られる。すなわち初期成長の初まりから終わりまでを平均すると、CAHN の分類による結晶粒界面上の核生成が主であることになる。しかし得られた曲線の形態が各温度ともほぼ平行していることは変態の経過が同様に推移することを示すものと見られる。試みに 475°C 曲線上の各位置における接線の傾斜から m を求めると、変態初期の 1.66 から次第に減少して 1 以下となり、0.52 以下にまで連続して変化してくる。

このようにパーライトの核生成の型が変態の経過にしたがつて変化することは、本鋼の変態挙動が CAHN の式に従わないことを意味する。CAHN の式は Johnson-Mehl 式と基本的には同じで、これにノジュールの粒界への衝突と時間に依存する核生成速度とを加味したものであるが、合金元素の分配に対する考慮は全くなされていない。このような結果が得られたことは高 Mn 鋼の場合時間とともに Mn の分配が起こり、これが変態挙動に大きく影響することが推察される。

Fig. 8 の θ_p と θ_{m_2} は大体同じ傾向をとっておりパーライトの安定成長挙動を示すとみなされるが、これについての詳細はいまだ解明しえない。CAHN and HAGEL²⁵⁾ は 1%C-5%Mn 鋼の恒温変態において本実験の磁気曲線と同じ形態の結果を得ており、パーライトノジュールの成長速度 G が時間に対して一定でないことを示している。本実験において磁気曲線の変化を θ_{m_1} と θ_{m_2} とに分けて考えたことは当を得ていたと考えられる。

変態が速度の早い初期成長と速度の遅い安定成長とに分かれる理由としては、まず第一にある程度パーライトが初期成長を続けるとノジュール同志の衝突、あるいは板状炭化物や粒界への衝突が必ず起こることが挙げられる。事実、磁気曲線の湾曲後の直線化点 F と顕微鏡組織の関係を調べると、500°C 以下の温度では板状炭化物の析出が多く、この炭化物の表面からもノジュールが核生成、成長するためきわめて錯雑な組織となり、ノジュール同志の衝突による成長速度の低下を考えることができる。しかし、Photo. 1 に見られるように 500°C 以上の温度では初析の板状炭化物はかなり少なくなり、とくに板状析出のまつたくない 600°C 試料において最も早く湾曲が現われることは、ノジュールの衝突だけでは説明できない。また同様の衝突が起こりうる炭素鋼の変態ではこのような二段の変化は認められない。したがってノジュールの衝突だけでなく他の理由を考えねばならないことになる。

パーライトの成長機構については多くの研究があるが定説はまだ確立されていない。大別すると拡散支配説²⁶⁾と界面拡散支配説²⁷⁾の2つの機構がある。初期にはパーライトの成長速度は γ 中の C の拡散によつて支配されるとされていたが、現在では C の拡散だけではなく合金元素の分配により界面拡散説が有力になりつつある。PICKLESIMER ら²⁷⁾ はパーライトの生成における Mn 分配の臨界温度を求めている。低 Mn の範囲で本鋼に直接の利用はできないが、合金元素の分配-不分配の遷移温度が存在することは、この温度の上下でパーライト変態の機構が異なることが考えられる。本鋼のような高 Mn 量では当然分配は考慮しなければならず、本実験の温度域はすべて分配側に入るであろう。FRYE ら²⁸⁾ は共析炭素鋼に対して 1.8% 以下の Mn 量でも活性化エネルギーに変化のあることを示している。反応理論の適用においても Mn の分配がきわめて大きい支配因子であり、高 Mn 鋼のすべての変態挙動はこの影響をうけていることが推察される。

4.3 相反応の活性化エネルギー

Fig. 10 は熱膨張測定の結果から初析炭化物の核生成

Fig. 10. Relation between time and $1/T$ in pre-precipitation of proeutectoid carbide.

点と 40% 収縮の位置からとつた炭化物成長点を絶対温度の逆数に対してプロットしたものである。C 曲線からも予想されるように Fig. 10 のプロットは直線にならない。これが直線関係にあれば傾斜から初析炭化物の核生成、成長の活性化エネルギーが求められるが、温度により活性化エネルギーが変化することがわかる。475~550°C の範囲ではほぼ直線状にあるから試みに活性化エネルギーを求めてみると、核生成に対して 54 400 cal/mol、40%収縮から求めた成長のエネルギーとして 30 200 cal/mol が得られた。

核生成のエネルギーは γ 粒界における Fe の自己拡散の活性化エネルギー 58 500 cal/mol²⁹⁾ よりやや小さいが、 γ 中の C 原子の拡散のエネルギー 36 000 cal/mol よりかはるかに大きくむしろ前者に近い。一方、炭化物成長の活性化エネルギーは後者に近い値を示している。

Fig. 11 は磁気測定の結果からパーライトの核生成点と各成長途中の点を絶対温度の逆数に対してプロットしたものである。炭化物の場合と同様に、Fig. 11 の結果も温度に対してそれぞれノーズの位置のずれた C 曲線となつている。傾斜も成長の進行に伴つて変化しており、活性化エネルギーが時間により次第に変化することがわかる。500~600°C の範囲ではほぼ直線状を示しているから、試みにエネルギーを求めてみると核生成に対して約 92 000 cal/mol、11% 成長の位置で約 62 300 cal/mol が得られた。このパーライト成長の活性化エネルギーの値は中炭素鋼について得られた鈴木ら³⁰⁾ の 63 000 cal/mol にきわめて近い。

Fig. 11. Relation between time and $1/T$ in pearlite reaction.

パーライト成長の活性化エネルギー $62\,300\text{ cal/mol}$ は γ 中の Fe の自己拡散の活性化エネルギー $60\,300\sim 70\,000\text{ cal/mol}$ ³¹⁾ あるいは γ 粒界における Fe の自己拡散の活性化エネルギー $58\,500\text{ cal/mol}$ ²⁹⁾ に近く、 γ 中の Fe の自己拡散、あるいは γ とパーライト界面での Fe の界面拡散などが機構として考えられる。しかし、Fig. 11 の 500°C 以下の低温側では傾斜は急となり、エネルギーは増加している。このような活性化エネルギーの時間依存性は Cr 鋼の初析 α の成長においても報告され³²⁾、実験温度区間における変数の連続的な変化のためとしているが、前項で述べたと同様に Mn 分配の時間的な変化が結果として活性化エネルギーの時間依存性として表われたものと考えられる。いずれにしても高 Mn 鋼のパーライト反応においては Mn の分配がきわめて重要な因子であり、まずこれを解明することが今後に残された課題である。

5. 結 言

高 Mn 鋼の再加熱による初析炭化物析出およびこれに続くパーライト反応を恒温熱膨張測定、恒温磁気測定、光顕および電顕観察によつて調べ、以下の結果を得た。

- 1) パーライトの層間隔の測定結果から考えられるパーライトの成長は、本鋼が高合金で変態速度がきわめて小さいにもかかわらず低合金鋼に近い挙動とみなされる。
- 2) 磁気測定の結果からみたパーライトの成長は時間

とともに2段の変化をし、初期成長と安定成長とに分けられる。前者は後者よりかなり大きい成長速度であり、また初析炭化物の成長とのよい関連が認められる。

3) パーライト変態の活性化エネルギーは温度により異なり、 500°C 以下の低温域では増加する。また成長の進行に伴つて活性化エネルギーが変化する時間依存性が認められる。

4) 初析炭化物の核生成のエネルギーは γ 粒界における Fe の自己拡散のエネルギーよりやや小さいが、 γ 中の C 原子の拡散のエネルギーに比べるとはるかに大きくむしろ前者に近い。一方、炭化物成長のエネルギーは後者に近い値を示す。

5) $500\sim 600^\circ\text{C}$ の範囲のパーライト成長の活性化エネルギーの値から、本鋼のパーライトの初期成長は γ 中の Fe の自己拡散、あるいは γ とパーライト界面での Fe の界面拡散などが機構として考えられる。

6) 高 Mn 鋼のパーライト反応は Mn の分配がきわめて大きい支配因子であり、すべての変動挙動はこの影響を受けると考えられる。

終わりに本研究の一部は本校の昭和 46 年度特別研究費によつて行なわれたもので、付記してここに謝意を表す。

文 献

- 1) H. S. AVERY and M. J. DAY: Metals Handbook, ASM, (1948), p. 526
- 2) 今井, 斎藤: 鉄と鋼, 46(1960), p. 665
- 3) " " : " , 46(1960), p. 1451
- 4) " " : " , 47(1961), p. 423
- 5) 斎藤: 鉄と鋼, 58(1972), p. 929
- 6) 今井, 斎藤: 鉄と鋼, 47(1961), p. 1682
- 7) 今井, 斎藤: 日本金属学会誌, 25(1961), p. 57
- 8) " : " , 26(1962), p. 73
- 9) " : " , 26(1962), p. 77
- 10) 斎藤: 日本金属学会誌, 27(1963), p. 376
- 11) 今井, 斎藤: 日本金属学会誌, 25(1961), p. 61
- 12) " : " , 26(1962), p. 283
- 13) 斎藤: 日本金属学会誌, 27(1963), p. 467
- 14) 橋浦, 渡部: 日本金属学会誌, 22(1958), p. 557
- 15) E. C. ROBERTS: Trans. ASM, 50(1958), p. 129
- 16) J. A. RINEBOLT: Trans. ASM, 46(1954), p. 24
- 17) J. D. EMBURY and R. M. FISHER: Acta Met., 14(1966), p. 147
- 18) G. E. PELLISIER, M. F. HAWKER, W. A. JOHNSON and R. F. MEHL: Trans. ASM, 30(1942), p. 1049
- 19) R. F. MEHL and W. C. HAGEL: Progress in Metal Physics, 6(1957), p. 98
- 20) WEVER and MATHIEU: Mitt. K. W. I. Eisenforschung, 22(1940), p. 9
- 21) J. V. RUSSELL and F. T. MCGUIRE: Trans.

- ASM, 33(1944), p. 103
- 22) R. F. MEHL and W. C. HAGEL: ditto ref. 19), p. 102
- 23) W. A. JOHNSON and R. F. MEHL: Trans. AIME, 135(1939), p. 416
- 24) J. W. CAHN: Trans. AIME, 209(1957), p. 140
- 25) J. W. CAHN and W. C. HAGEL: Decomposition of Austenite by Diffusional Processes, (Edited by V. F. Zackay and H. I. Aaronson), Interscience Pub, (1962), p. 131
- 26) C. ZENER: Trans. AIME, 167(1946), p. 550
- 27) M. L. PICKLESIMER, et al.: Trans. AIME, 218 (1960), p. 473
- 28) J. H. FRYE, E. E. STANSBURY and D. L. McELROY: Trans. AIME, 197(1953), p. 219
- 29) P. L. GRUZIN, et al.: ditto ref. 25),
- 30) 鈴木, 木下, 吉田: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 244
- 31) D. GRAHAM, et al.: Phil. Mag., 8(1963), p. 1581
- 32) D. J. SWINDEN and J. H. WOODHEAD: JISI, Nov, (1971), p. 883
-