



Title	拡散対によるFe-C系の包晶反応速度の測定
Author(s)	松浦, 清隆; Matsu-ura, Kiyotaka; 伊藤, 洋一 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 162, 185-190
Issue Date	1993-01-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42332
Type	departmental bulletin paper
File Information	162_185-190.pdf



拡散対による Fe-C 系の包晶反応速度の測定

松浦 清隆 伊藤 洋一 成田 敏夫

(平成4年9月18日受理)

Measurement of Growth Rate of Austenitic Phase during Peritectic Reaction in an Fe-C System

Kiyotaka MATSU-URA, Youichi ITOH and Toshio NARITA

(Received September 18, 1992)

Abstract

δ -iron and melted high carbon steel, with the carbon content of the solvus and liquidus lines in an iron-carbon equilibrium phase diagram, were held at 1423°C in contact with each other, and the thickness of γ -phase formed between δ and liquid phases was measured. The relationship between the thickness x (μm) and time t (s) was regressed such that $x = 85.7t^{0.50}$.

The distribution of carbon concentration over those three phases was also measured. The result gave a gradual decrease of carbon concentration in γ -phase from γ /liquid interface toward δ/γ interface and the equilibrium conjugation relationships at both interfaces.

The experimental results of growth rate of γ -phase and the distribution of carbon concentration were both in good agreement with the results of the simulated peritectic reaction based on the diffusion-controlled mechanism.

1. 緒 言

炭素鋼のオーステナイト組織は、その製造中および製造後の機械的性質にきわめて重要な影響を及ぼす。例えば、連続铸造スラブの表面から内部に向けて長く成長した粗大オーステナイト結晶粒の存在は、その粒界に沿って伝播する表面割れの発生を招く。オーステナイト結晶粒が微細であれば、この種の高温割れが低減できるだけでなく、冷却時に微細な α -フェライト/パーライト組織に変態させることができ、強度や靱性の優れた材料に仕上げることもできる。従って、炭素鋼の製造中および製造後における機械的性質を向上させるためにはオーステナイト組織の制御が重要であり、そのためにはオーステナイト組織の形成に関する理解が不可欠である。

炭素鋼のオーステナイト相(以後、 γ と略称)は、 $0.09 \leq C \leq 0.53 \text{mass}\%$ の範囲の炭素濃度²⁾を有する鋼の場合、その製造工程において δ -フェライト相と液相(以後、それぞれ δ および L と略称)から包晶反応により生成する。この反応の機構については、炭素が $L \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ の方向に拡散し、その結果中間相である γ 相は凝固により L 相側へ、変態により δ 相側へそれぞれ成長し、そ

の成長速度は γ 相内の炭素拡散により律速されるといわれてきた^{3), 4)}。これに対し高橋ら⁵⁾は急冷試料中の炭素濃度の EPMA 分析を行った結果、中間相の γ 相が δ 相側へ成長する速度は上記の拡散律速機構から予測されるよりもはるかに遅く、そのため γ 相は冷却中に δ 相内部に選択的に析出することを報告した。溝口⁶⁾は高橋らが報告した現象について否定的な見解を述べたが、現状では炭素鋼の包晶反応速度を定量的に解析した報告は見あたらず、包晶反応が拡散律速で説明される速度を有するか否かについては明確ではない。

炭素鋼の包晶反応速度を知ることはその製造上重要であるので、本研究では拡散対を用いた包晶反応速度の測定を行った。

2. 実験方法

Fe-C 2 元系平衡状態図²⁾によれば、包晶反応は1495°C から1394°C の間で起こる。本実験では、1423°C における等温包晶反応の速度を測定した。この温度では炭素濃度0.03mass%の δ 相と1.85 mass%の L 相が反応し、0.05から0.59mass%の γ 相が生成する。このような広範囲の炭素濃度の分布は組織の顕出や濃度の分析を容易にするので、この温度が採用された。

実験は、Table 1 に示した組成を有する2つの Fe-C 合金を用い、Fig. 1 に示した拡散対を構成して行われた。すなわち、Ar 雰囲気中で内径35mm、深さ50mm の高純度アルミナるつぼを用いて約10g の Alloy A (Fe-1.61mass%C) を1500°C で溶融し、L 相の炭素濃度が所定の濃度となるよう0.008°C/s の速度で1423°C まで冷却してその1部を凝固させた。この直後に、直径20mm、長さ30mm の Alloy B (Fe-0.03mass%C) を炉内低温部からるつぼ内に移動し、Alloy A の直上で3.6ks 保持した。この間に、Alloy A 内の未凝固残液の濃度を1423°C における液相線濃度の1.85mass%に安定させ、一方で Alloy B を δ 単相としてその結晶粒を粗大化させた。その後両者を静かに接触させ、所定時間経過後に試料をすばやく炉外の強攪拌氷水中に落下させて急冷した。

急冷された試料を切断し、2%ナイトール液で腐食して δ , γ , L の各相を顕出し、

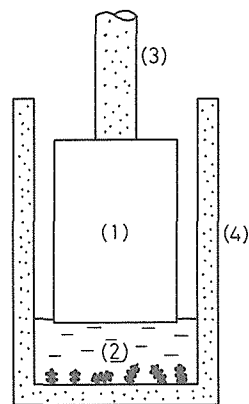
Liquid \rightarrow γ -Austenite (1)

δ -Ferrite \rightarrow γ -Austenite (2)

の反応量を測定し、これらの総和として

Table 1. Chemical compositions of the diffusion couple.

	C	Si	Mn	P	S	Sol. Al
Alloy A	1.61	0.02	0.10	0.003	0.004	0.01
Alloy B	0.03	0.03	0.14	0.003	0.003	0.01



(1) δ -ferrite (Alloy B) (3) Alumina tube
(2) Liquid (Alloy A) (4) Alumina crucible

Fig. 1. Schema of the diffusion couple for the peritectic reaction.

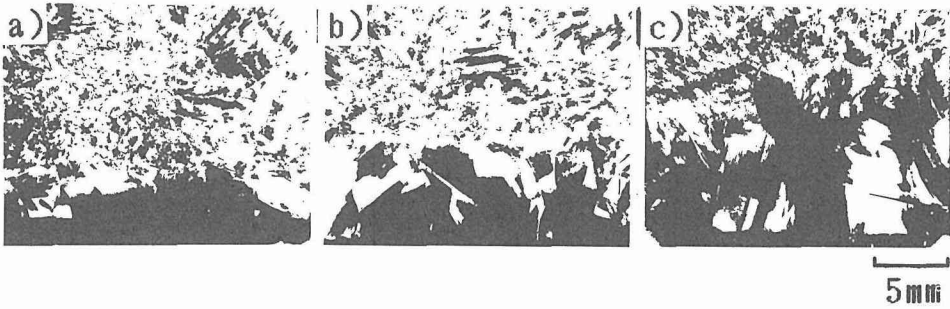


Photo. 1. Microstructure of samples held at 1423°C for (a) 1.8ks, (b) 7.2ks and (c) 14.4ks.



の包晶反応量を求めた。また、これら 3 相にわたる炭素濃度分布を測定した。

3. 実験結果

Photo. 1 に、試料の断面組織を示した。写真上部の微細組織を呈する部分と下部の黒い部分は、それぞれ急冷直前には δ 相および L 相であった部分である。両相の間にある粗大な組織は γ 相で、その厚さは時間の経過に伴い増加した。 δ 相の材料とした Alloy B の初期長さが既知であるので、測定された γ 相の厚さの内、 δ 相および L 相からそれぞれ生成した量が知られた。なお、組織を詳細に観察したが、初期の δ/L 界面の位置には結晶粒界や介在物などの特別な組織は認められなかった。

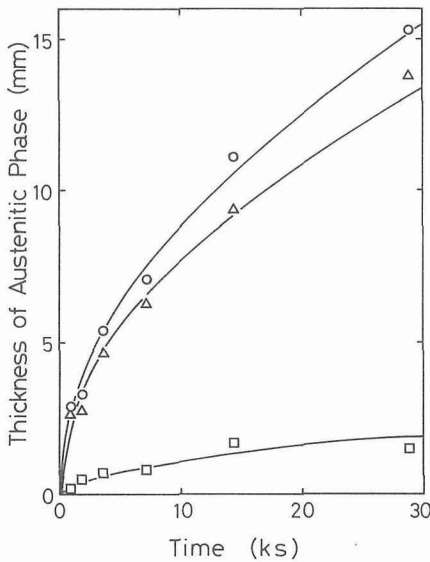


Fig. 2. Growth process of austenitic phase at 1423°C.
 □ : Austenite solidified from liquid.
 △ : Austenite transformed from δ -ferrite.
 ○ : Total austenite.

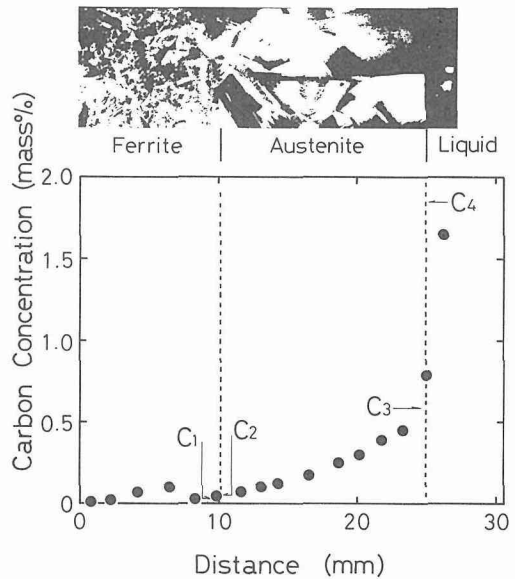


Fig. 3. Distribution of carbon concentration in the sample held at 1423°C for 28.8ks.

Fig. 2に γ 相の厚さと時間の関係を示した。それぞれの曲線は

$$x_{(L \rightarrow \gamma)} = 5.4t^{0.57} \quad (4)$$

$$x_{(\delta \rightarrow \gamma)} = 80.0t^{0.50} \quad (5)$$

$$x_{(\text{Total})} = 85.7t^{0.50} \quad (6)$$

と回帰された。ここで、 x は γ 相の厚さ(μm)、 t は時間(s)である。式(4)-(6)において反応生成物の厚さがほぼ時間の平方根に比例して増加したことから、この反応の律速は拡散現象であると推測された。

試料を2つの界面と平行に約2 mm間隔で輪切り状に多数切断し、各切断片について炭素濃度を燃焼法により測定して、試料内の炭素濃度分布を得た。この結果の1例をFig. 3に示した。図中の記号は、Fig. 4に示した各界面の炭素濃度に対応する。濃度分布と組織を照合した結果、 δ/γ および γ/L のいずれの界面においてもFe-C 2元系平衡状態図²⁾に対応する平衡共役関係が認められた。また、高橋ら⁵⁾が報告したような γ 相内に残存する δ 相は認められず、 γ 相内の炭素濃度がL相側から δ 相側へ単調に低下したことから、この反応は γ 相中の炭素の拡散により進行すると推測された。

4. 考 察

炭素鋼の凝固中における包晶反応の機構については、Chuangら³⁾による炭素の拡散律速説と高橋ら⁵⁾による δ 相の過冷変態説がそれぞれ唱えられている。ここでは、本実験結果がいずれの説を支持するかについて検討する。

高橋らが報告した炭素濃度のEPMA分析結果によれば、主軸直径が数百 μm の δ -デンドライト晶を含む固液共存試料を1498°Cから1440°Cまで冷却したとき、冷却速度0.15°C/s(所要時間58s)では γ 相内において δ 相に対応する炭素濃度が多い場所で測定され、冷却速度0.06°C/s(所要時間967s)のとき初めて δ 相に対応する炭素濃度が認められなくなった。このように δ 相が γ 相に変態する速度がきわめて遅いことから、彼らは拡散律速説を否定し δ 相の過冷変態説を提唱した。

一方、式(5)の結果が示すように本実験結果においては δ 相が γ 相に変態する速度は非常に速く、1s後には約80 μm 、2s後には約113 μm もその界面が移動する。この速度で γ 相が成長すれば、数百 μm の δ 相が完全に γ 相に変態するのに30sを要しない。このように、本実験結果は高橋らの結果と著しく異なった。むしろ、Fig. 2および式(4)-(6)に認められた γ 相の放物線則的成長は拡散律速説を支持するように思われた。そこで、本実験で測定されたきわめて速い包晶反応速度が拡散律速説で定量的に説明されるか否かについて検討するため、Ueshimaら⁷⁾の方法により包晶反応における炭素拡散の計算を行い、濃度分布および界面の移動速度について実験結果と比較した。

計算された炭素濃度分布をFig. 5に示した。時間経過に伴う濃度分布の変化から、 δ 相とL相

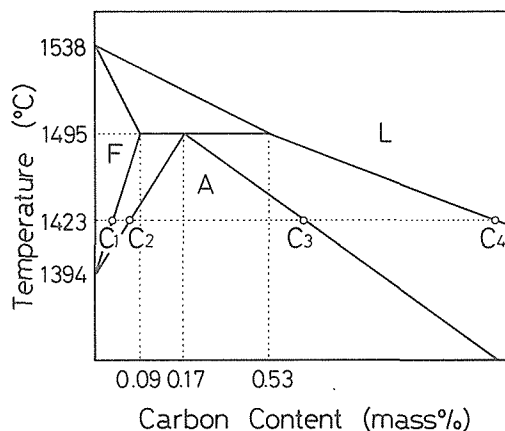


Fig. 4. Schema of an iron-carbon phase diagram²⁾.

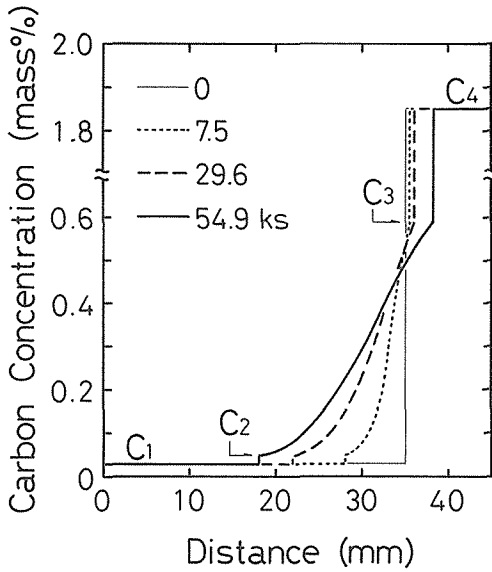


Fig. 5. Simulated distribution of carbon concentration. C₁ to C₄ correspond to those in Fig. 4.

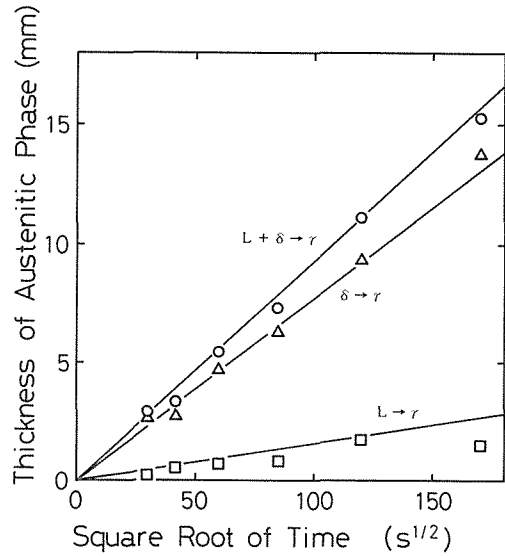


Fig. 6. Measured and simulated growth processes of austenite. Plotted marks correspond to those in Fig. 2.

の間に生成した γ 相が両側へ成長する過程が明瞭に認められた。29.6ks 経過後の濃度分布は、28.8 ks 経過後の濃度分布を表した Fig. 3 の実験結果と良好な一致を示した。界面の移動過程について、計算結果と実験結果を Fig. 6 に示した。 δ 相および L 相のいずれの側についても、計算された γ 相の成長過程は実測結果に一致した。

このように、炭素の拡散律速に基づいて計算された結果が濃度分布と界面移動速度のいずれについても実験結果を精度よく再現したことは、包晶反応が炭素の拡散によって進行するという考えを強く支持した。なお、この計算で用いられた炭素の拡散係数は、 δ 相内で

$$D^\delta = 0.0127 \cdot \exp(-19450/RT) \tag{7}$$

γ 相内では

$$D^\gamma = 0.0761 \cdot \exp(-32160/RT) \tag{8}$$

とし、L 相内では濃度一定とした⁷⁾。ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度である。

5. 結 論

1423°C における固溶限度の炭素濃度を有する δ -フェライト鉄と液相線濃度を有する融液をこの温度で接触させ、炭素鋼の製造中における包晶反応を再現させた。その結果、液相 (L) および δ -フェライト相それぞれの側へ成長する γ 相の厚さ x (μm) と時間 t (s) の関係は、

$$x_{(L \rightarrow \gamma)} = 5.4 t^{0.57}$$

$$x_{(\delta \rightarrow \gamma)} = 80.0 t^{0.50}$$

であることがわかった。

また液相, γ 相, δ 相にわたる炭素濃度分布を測定した結果, γ 相内には液相側から δ 相側に向けて単調に減少する分布が認められ, δ/γ および γ /液相の界面では平衡共役関係が認められた。

これらの界面移動過程および3相にわたる炭素濃度分布の結果は, 炭素の拡散律速に基づく計算の結果と定量的に一致した。このことから, Fe-C 系の包晶反応は炭素の拡散によって進行することが確認された。

参考文献

- 1) L. Schmidt and A. Josefsson : Scand. J. Metall., 3, (1974), p. 193
- 2) Binary Alloy Phase Diagram, 1, (1986), p. 561, ASM
- 3) Y. K. Chuang, D. Reinisch and K. Schwerdfeger : Metall. Trans., 6A, (1975), p. 235
- 4) H. Fredriksson and S. Stjerndahl : Met. Sci., 16, (1982), p. 575
- 5) 高橋忠義, 大笹憲一, 田中順一 : 鉄と鋼, 73, (1987), p. 99
- 6) 溝口庄三 : 日本金属学会会報, 26, (1987), p. 490
- 7) Y. Ueshima, S. Mizoguti, T. Matsumiya and H. Kajioka : Metll. Trans. B, 17, (1986), p. 845