

# 脱炭により形成されるフェライト層組織の予測

## Prediction of the Ferrite Layer Microstructure during Decarburization

林 宏 太 郎\*      西 畑 敏 伸  
Koutarou HAYASHI      Toshinobu NISHIBATA

### 抄 録

Fe-0.87at% C 合金における脱炭反応の律速過程を明らかにするために、フェライト層の成長挙動を解析した。等温焼鈍実験によれば、953Kの組織はフェライトとセメンタイトの二相、993Kから1073Kの組織はフェライトとオーステナイトの二相であった。焼鈍温度が1153K以上になると、組織はオーステナイト単相になった。しかし、1153K以下の脱炭反応によって、フェライト層が試料表面に現れた。このようなフェライト層の形成挙動はFe-C二元系計算状態図で予測することができる。さらに、フェライト層のCの体拡散を考慮する界面移動モデルによって、フェライト層成長の放物線係数は計算される。その値は等温焼鈍実験で測定された放物線定数とほぼ等しい。

### Abstract

In order to examine the rate-controlling process of the decarburization behavior in the Fe-0.87 at% C alloy, the growth behavior of the ferrite layer was analyzed. According to the isothermal annealing experiments, the alloy possessed the ferrite and cementite two phase microstructures at 953 K and the ferrite and austenite two phase microstructures at the temperature range between 953 K and 1073 K. Austenite single phase microstructure was formed above 1153 K. However, the ferrite layer appeared on the surface of the alloy below 1153 K due to decarburization. The formation of the ferrite layer is able to be predicted by the calculation of phase equilibria in the binary Fe-C system. Moreover, the parabolic coefficient of the growth for the ferrite layer is calculated by a moving boundary model based on the diffusion of C in the layer. The calculated values are almost equal to those of the measured parabolic coefficient by the isothermal annealing experiments.

## 1. 緒 言

高強度の構造部材には、約1.0at%のC、さらに、SiやMnなどの添加元素が鋼に添加される。部材の強度を高めるために、オーステナイトになる条件で加熱した炭素鋼を焼き入れることが多い<sup>1)</sup>。加熱温度の上昇に伴い、鋼中のCとスケール、あるいは、Cと水蒸気など雰囲気ガスとの化学反応が促進される。したがって、炭素鋼を加熱すると、表面および表面近傍のC濃度が減少することがある<sup>2)</sup>。このような現象を脱炭反応と呼ぶ。脱炭反応は鋼の強度特性などの機械的性質に影響を及ぼす<sup>3,4)</sup>。特に、脱炭反応によって、フェライト( $\alpha$ )を多く含む組織、あるいは、 $\alpha$ 単相の組織が表面に現れる場合、その影響は顕著になる<sup>5)</sup>。以下、表面に形成される $\alpha$ 単相の組織をフェライト層と呼ぶ。

炭素鋼の脱炭反応による組織変化、さらに、フェライト

層の成長挙動の速度論に関して、多数の実験的検討がある<sup>6-17)</sup>。 $\alpha$ とオーステナイト( $\gamma$ )の二相平衡が現れる温度領域において、炭素鋼の脱炭反応が生じると、フェライト層が表面に形成され、鋼の内部へと連続的に成長する。フェライト層の成長速度は1023Kから1073Kの温度範囲で最大になる<sup>9,12,16,17)</sup>。さらに、その成長速度は温度だけでなく、鋼の化学組成にも影響されるので、脱炭反応は複雑な現象であるといえる。例えば、SiやPが鋼に添加されると、フェライト層の成長は促進され、NiやCr、Mnなどが添加されると、その成長は抑制される<sup>9,12)</sup>。したがって、炭素鋼の脱炭反応を理解するためには、Fe-C二元系合金の実験結果に基づき、前述の組織形成に及ぼす合金元素の影響を明確にする必要がある。しかし、Fe-C二元系合金の脱炭反応に関する実験的検討は少ない<sup>12)</sup>。

ところで、多結晶体の金属において、結晶粒界は高速の

\* 鉄鋼研究所 薄板研究部 主幹研究員 工学博士 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

拡散経路になりうる<sup>18)</sup>。したがって、加熱中の組織変化においては、溶質の体拡散だけでなく、粒界拡散の影響を考慮しなければならない。異種金属の反応拡散に関して、粒界および体拡散の両方が層成長挙動に寄与することが報告されている<sup>19,20)</sup>。したがって、脱炭反応の律速過程を明らかにするためには、フェライト層の成長挙動とその層内における $\alpha$ の結晶粒成長挙動を解析する必要がある。しかし、脱炭反応を伴う鋼の粒成長に関する実験的検討は少なく<sup>21)</sup>、さらに、フェライト層内の粒成長挙動は不明である。

本研究では、冷間圧延したFe-0.87at%C合金を脱炭雰囲気中で等温焼鈍した。焼鈍温度は953Kから1193Kの範囲とした。顕微鏡観察によって、脱炭反応により形成されるフェライト層の成長挙動とその層内における $\alpha$ の結晶粒成長挙動を解析した。その結果に基づき、脱炭反応の律速過程を考察した。さらに、脱炭反応がCの体拡散律速に従う場合について、状態図計算と拡散を考慮した界面移動モデルによって、加熱中に形成されるフェライト層組織を予測し、その結果を等温焼鈍実験と比較した。

## 2. 本 論

### 2.1 実験方法

表1に供試鋼の化学組成を示す。Si, Mn, P, S, Al, Nは不純物であり、供試鋼は実質的にFe-Cの二元合金である。以降、本合金をFe-0.87at%C合金と表記する。真空溶解炉で溶製した17kgの铸塊を1473Kで3600s加熱、さらに、1223K以上で熱間鍛造し、室温まで放冷した。鍛鋼を機械加工し、厚さ20mm、幅160mm、長さ100mmの熱間圧延用のスラブを作製した。スラブを1523Kで1800s加熱し、1123K以上で熱間圧延し、板厚5mmの熱間圧延鋼板(以下、熱延鋼板)を製板した。熱間圧延した後の温度履歴は、熱延鋼板を923Kまで50K/sで冷却し、その温度で1800s保持し、さらに、室温まで $5.6 \times 10^{-3}$ K/sで冷却した。熱延鋼板のスケールを除去するために、その表裏面を0.75mm機械研削し、さらに、冷間圧延し、板厚1.2mmの冷間圧延鋼板(以下、冷延鋼板)を製板した。

冷延鋼板を10K/sで種々の温度に加熱し、その温度で0sから1600s等温焼鈍し、組織観察用の試料を作製した。焼鈍温度は953Kから1193Kの範囲とした。焼鈍雰囲気の組成は2vol%水素、98vol%窒素であり、その露点は268Kである。等温焼鈍の後、試料を室温まで10K/sで冷却した。また、冷延鋼板を1273Kまで10K/sで加熱した際の熱膨張量を測定し、Fe-0.87at%C合金の $Ac_1$ と $Ac_3$ を決定した。熱延鋼板と冷延鋼板、種々の条件で等温焼鈍した試

料の断面をアルミナでばふ研磨し、ナイタールで腐食した。その断面は圧延方向と平行である。それら断面の金属組織を光学顕微鏡、あるいは、レーザー顕微鏡で観察した。組織の構成相はXRD(X-ray Diffraction)法で同定した。試料断面におけるC濃度の分布はEPMA(Electron Probe Micro Analyzer)で測定した。その際、化学組成が既知である炭素鋼を標準試料とし、C濃度の検量線を作成した。

### 2.2 フェライト層の成長挙動

Fe-0.87at%C合金の熱延鋼板の断面組織写真を図1に示す。この組織写真は光学顕微鏡で撮影された。熱延鋼板の組織は $\alpha$ とセメントイト( $\theta$ )からなつた。殆どの $\alpha$ の様態はアロトリオモルフ、その一部はアシキュラーであった。求積法<sup>22)</sup>によれば、 $\alpha$ の粒径は20 $\mu$ mであった。また、 $\theta$ は粒状であつて、主に $\alpha$ 粒界に分布した。

冷間圧延したFe-0.87at%C合金を953Kから1193Kの種々温度で600sの等温焼鈍した試料の断面組織写真を図2に示す。これらの組織写真はレーザー顕微鏡で撮影された。また、本合金の $Ac_1$ と $Ac_3$ はそれぞれ、1014Kと1142Kであった。図2(a)に示すように、953Kで等温焼鈍した試料は再結晶しており、 $\alpha$ と $\theta$ の二相組織であった。しかし、1033Kにおいては、 $\gamma$ が生成することによって、試料は $\alpha$ と $\gamma$ の二相組織になった。図2(b)において、明部ならびに暗部はそれぞれ、 $\alpha$ ならびにパーライト(P)である。ここで、Pは等温焼鈍後の冷却中に $\gamma$ から生成した組織である。

温度が1142K以上になると、試料は $\gamma$ 単相組織になる。図2(c)および(d)によれば、 $\gamma$ はアシキュラーフェライトとP、あるいは、ベイナイトに変態する。図2(a)、(b)および(c)に示すように、試料表面およびその近傍の組織は試料内部と異なり、 $\alpha$ からなる層状組織が形成され、明瞭な層境界面が認められた。また、XRD法によれば、試料の表面は $\alpha$ 単相であった。したがって、Fe-0.87at%C合金を953Kから1153Kの範囲で等温焼鈍することによって、試料表面

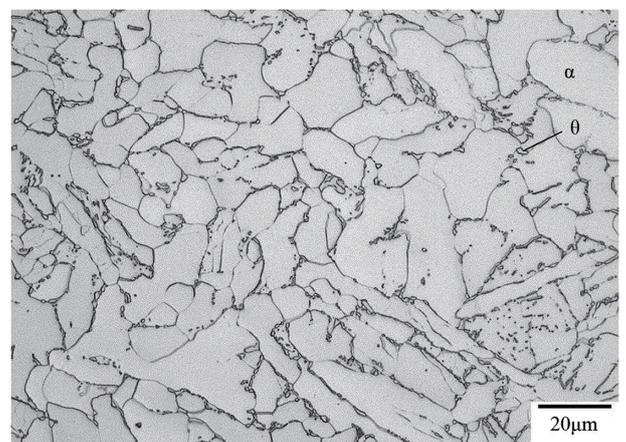


図1 熱間圧延されたFe-0.87at%C合金の金属組織  
Microstructure of the hot-rolled Fe-0.87 at% C alloy

表1 供試鋼の化学組成 (at%)  
Chemical compositions of the steel investigated

C	Si	Mn	P	S	N	Fe
0.87	0.01	0.01	0.01	0.001	0.006	Bal.

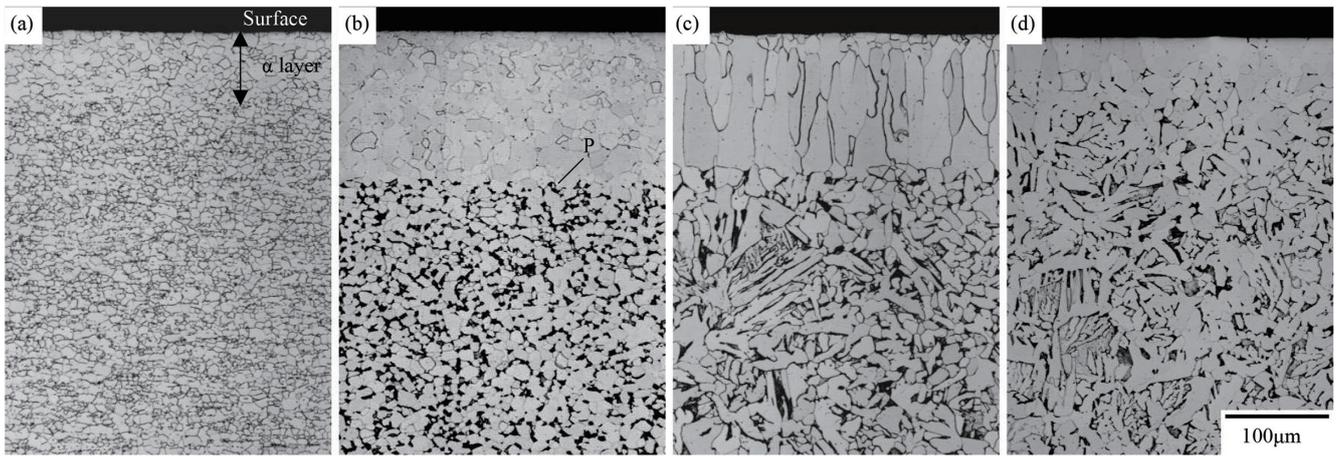


図2 Fe-0.87at% C合金を種々の温度で600sの等温焼鈍した試料の断面組織  
(a) 953K, (b) 1033K, (c) 1153K, (d) 1193K

Cross-sectional microstructures for the Fe-0.87at% C alloys annealed for 600s at (a) 953K, (b) 1033K, (c) 1153K and (d) 1193K

にフェライト層が現れることが明らかになった。焼鈍温度1033Kにおけるその層厚は約150µmであった。

一方、図2(d)においても、試料表面にフェライト層が認められたが、フェライト層と試料内部におけるγ組織との層境界面は明瞭でなかった。この理由は、1193Kで等温焼鈍した試料においては、表面におけるγのC濃度が減少し、そのγが冷却中にα変態することによって、フェライト層が形成したためである。すなわち、1193Kにおいては、フェライト層は等温焼鈍中に形成されない。なお、後述するように、このような種々の温度におけるフェライト層の形成挙動はFe-C二元系状態図で予測できる<sup>11,23)</sup>。

図2(b)に示した試料断面のC濃度をEPMAで測定した。試料表面に垂直な方向に沿ったC濃度プロファイルを図3に示す。この図において、縦軸と横軸はそれぞれ、C濃度と試料表面からの距離を示す。図によれば、C濃度プロファイルの様相は層境界面の内外で異なった。フェライト層のC濃度は低く、αとPからなる内層のC濃度は不均一であって、C濃度の高い領域が現れた。すなわち、フェライト層のC濃度は試料内部の平均C濃度より低く、表面およびその近傍に脱炭が認められた。このように、953Kから1153Kの範囲における等温焼鈍中に、Fe-0.87at% C合金が脱炭すると、フェライト層が表面に形成し、試料内部へ向って成長することが分かる。

レーザー顕微鏡による試料の断面組織写真を解析し、(1)式に基づき、フェライト層の平均厚み*l*を決定した。

$$l = \frac{A}{w} \quad (1)$$

ここで、*w*は解析したフェライト層の層境界面に平行な長さであり、*A*は解析したフェライト層の総面積である。Fe-0.87at% C合金を種々温度で600sの等温焼鈍した場合の*l*と焼鈍温度の関係を図4に示す。図に示すように、焼鈍温度が953Kから1153Kの範囲においては、*l*は60µm以上

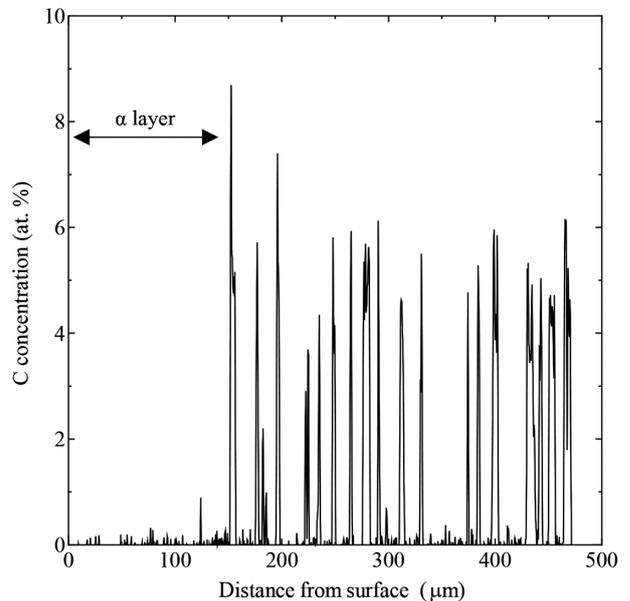


図3 Fe-0.87at% C合金を1033Kで600sの等温焼鈍した試料のC濃度プロファイル  
Concentration profile of C for the Fe-0.87at% C alloys annealed for 600s at 1033K

であって、1193Kにおいては、*l*は10µm以下であった。

このように、等温焼鈍中にフェライト層が形成する条件においては、それ以外の条件と比べて、フェライト層の厚みがより大きくなる事が分かる。焼鈍温度が953Kから1073Kの範囲においては、焼鈍温度の増加に伴い、*l*は増加した。一方、焼鈍温度が1073K以上においては、*l*は減少した。したがって、フェライト層が最も発達する温度は1073Kであって、その温度における*l*は170µmであった。また、焼鈍温度が1153K以上においては、温度の上昇に伴う*l*の減少が顕著であった。Fe-1.1at% C-0.22at% Si-0.45at% Mn合金におけるフェライト層の成長挙動が実験的に検討されている。その合金においては、フェライト層の成長速度は1073Kから1093Kの範囲で最大になることが報

告されている。したがって、その成長挙動は Fe-0.87at% C 合金に類似する温度依存性を示す。

### 2.3 フェライト層の成長に関する律速過程

冷間圧延した Fe-0.87at% C 合金を 1073K で 100s から 1600s の種々時間の等温焼鈍した試料の断面組織写真を図 5 に示す。前述したように、本合金において、1073K はフェライト層の厚みが最大であった温度である。いずれの焼鈍時間においても、1033K で 600s の等温焼鈍した試料と同様に、フェライト層が試料表面に形成され、試料内部の組織は  $\alpha$  と P からなった。1073K で等温焼鈍したこれらの試料の比較によれば、フェライト層が成長するだけでなく、フェライト層内における  $\alpha$  が粒成長することが分かる。特

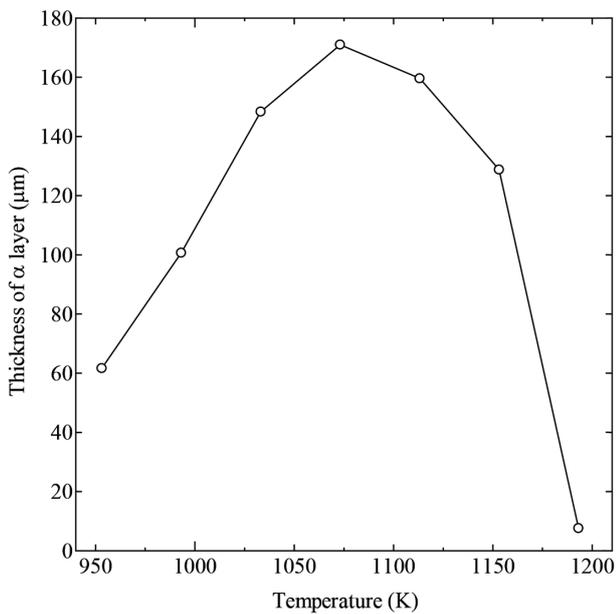


図 4 Fe-0.87at% C 合金を種々温度で 600s の等温焼鈍した場合におけるフェライト層厚と温度の関係  
Thickness of ferrite layer versus the temperature in the Fe-0.87at% C alloy annealed for 600s at various temperatures

に、フェライト層と  $\alpha$  と P からなる内層の層境界面近傍において、粗大な  $\alpha$  が現れた。

前述したフェライト層の平均厚みの解析方法に従って、種々の焼鈍温度、種々の焼鈍時間における  $l$  を決定した。Fe-0.87at% C 合金を 993K と 1033K, 1073K で等温焼鈍した場合の  $l$  と焼鈍時間の関係を図 6 に示す。この図において、縦軸と横軸はそれぞれ、 $l$  の対数と焼鈍時間の対数である。白丸と三角、ひし形のプロット点はそれぞれ、993K と 1033K, 1073K の実験結果を表わす。図に示されるように、いずれの焼鈍温度においても、焼鈍時間の増加に伴い、 $l$  は単調に増加した。さらに、各焼鈍温度のプロット点は一つの直線上に位置した。

したがって、焼鈍時間を  $t$  とすれば、(2)式に示すように、

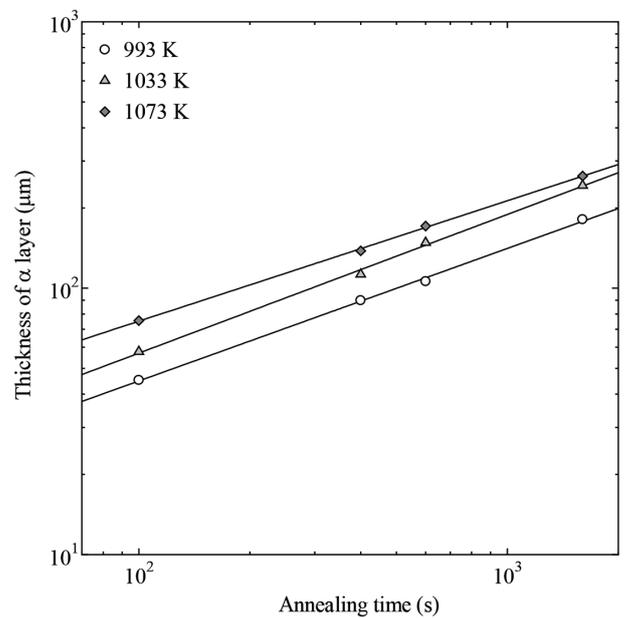


図 6 Fe-0.87at% C 合金を 993K と 1033K, 1073K で等温焼鈍した場合におけるフェライト層厚と時間の関係  
Thickness of ferrite layer versus the time in the Fe-0.87at% C alloy annealed at 993K, 1033K and 1073K

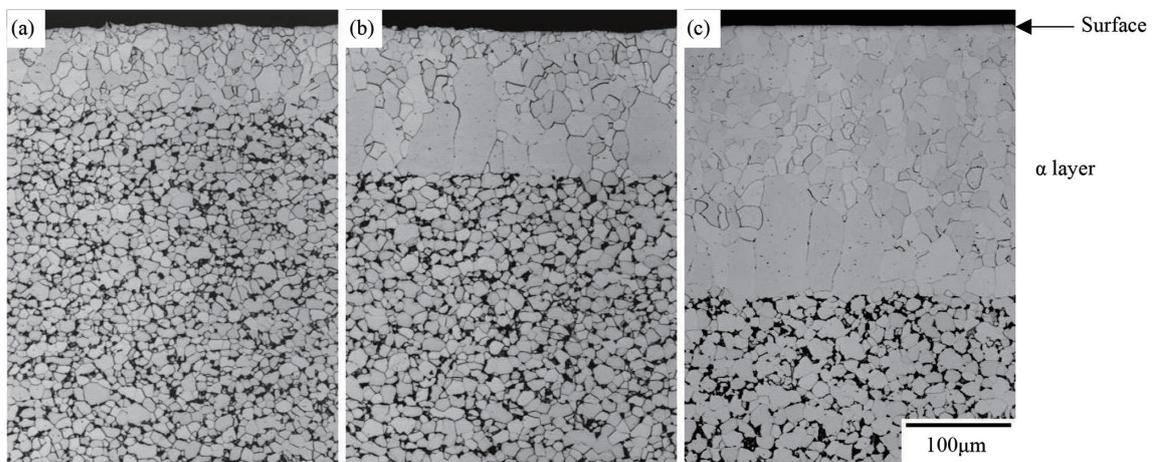


図 5 Fe-0.87at% C 合金を 1073K で種々時間の等温焼鈍した試料の断面組織 (a) 100s, (b) 400s, (c) 1600s  
Cross-sectional microstructures for the Fe-0.87at% C alloys annealed for various periods at 1073K  
Annealing time is (a) 100s, (b) 400s and (c) 1600s

$l$  は  $t$  の指数関数として記述される。

$$l = k \left( \frac{t}{t_0} \right)^n \quad (2)$$

ここで、 $t_0$  は単位時間であり、1sである。 $t$  を  $t_0$  で除することによって、指数関数の時間項が無次元化される。比例係数  $k$  は  $l$  と同じ次元であり、 $n$  は無次元数である。図6のプロット点を最小二乗法で解析することによって、各温度の  $k$  と  $n$  を決定した。993K の  $k$  は  $4.54 \times 10^{-6} \text{m}$ 、 $n$  は 0.49 であった。1033K の  $k$  は  $5.19 \times 10^{-6} \text{m}$ 、 $n$  は 0.52 であった。1073K の  $k$  は  $9.38 \times 10^{-6} \text{m}$ 、 $n$  は 0.45 であった。このように、各温度の  $n$  は 0.5 に近い値であった。したがって、いずれの等温焼鈍においても、放物線則が  $l$  と  $t$  の間に成立するといえる。

フェライト層の成長が放物線則を満たすということは、その成長がフェライト層における原子の体拡散に律速される可能性がある。一方、原子の体拡散が制限されるような低温においては、その粒界拡散がフェライト層の成長に大きく寄与する可能性がある。そのような条件において、フェライト層の結晶粒が成長すれば、焼鈍時間の増加に伴い、フェライト層における粒界の占める割合は減少する。その減少は粒界拡散の寄与を弱めるので、 $n$  は 0.5 より小さくなる。しかし、フェライト層の結晶粒が殆ど成長しなければ、等温焼鈍中において、粒界の占める割合はほぼ一定に保たれる。このような場合、 $n$  は 0.5 に等しくなる。したがって、 $n$  が 0.5 である、すなわち、放物線則が成立する場合の律速過程は二つの可能性を考慮しなければならない<sup>24,25)</sup>。

フェライト層成長の律速過程を決定するために、フェライト層内の粒成長挙動を解析した。試料の断面組織写真を

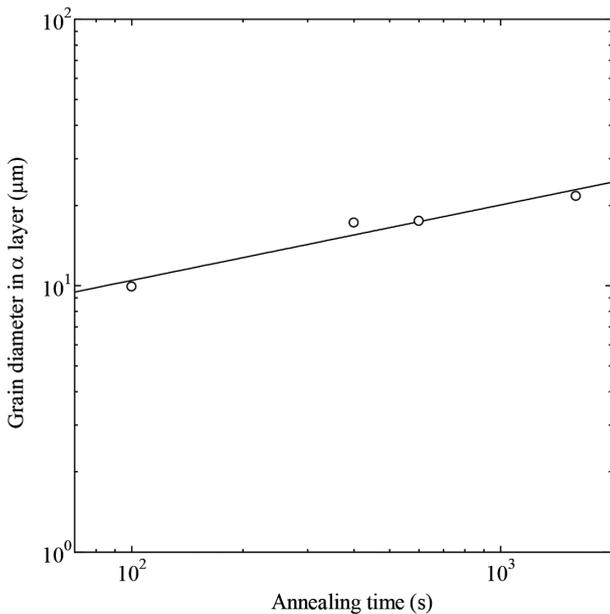


図7 Fe-0.87at%C合金を1073Kで等温焼鈍した場合におけるフェライト層のフェライト粒径と時間の関係  
Grain diameter of ferrite layer versus the time in the Fe-0.87at% C alloy annealed at 1073K

前述の求積法<sup>22)</sup>で解析し、フェライト層における  $\alpha$  の平均結晶粒径  $d$  を決定した。Fe-0.87at%C合金を1073Kで等温焼鈍した場合の  $d$  と焼鈍時間の関係を図7に示す。この図において、縦軸と横軸はそれぞれ、 $d$  の対数と焼鈍時間の対数である。図に示されるように、焼鈍時間の増加に伴い、 $d$  は単調に増加した。さらに、これらのプロット点は一つの直線上に位置した。したがって、焼鈍時間を  $t$  とすれば、(3)式に示すように、 $d$  は  $t$  の指数関数として記述される<sup>25)</sup>。

$$d = k_d \left( \frac{t}{t_0} \right)^m \quad (3)$$

ここで、 $t_0$  は単位時間であり、1sである。(2)式と同様に、 $t$  を  $t_0$  で除することによって、指数関数の時間項が無次元化される。比例係数  $k_d$  は  $d$  と同じ次元であり、 $m$  は無次元数である。図7のプロット点を解析することによって、 $k_d$  と  $m$  を決定した。 $k_d$  は  $2.84 \times 10^{-6} \text{m}$ 、 $m$  は 0.28 であった。

ところで、フェライト層の成長がフェライト層における原子の粒界拡散律速に従う場合、前述した  $n$  と  $m$  は(4)式の関係を満たす<sup>24,25)</sup>。

$$n = \frac{1-m}{2} \quad (4)$$

$m = 0.28$  を(4)式に代入すると、 $n$  は 0.36 になる。しかし、前述したように、1073K の  $n$  は 0.5 に近い値であった。したがって、フェライト層の成長は原子の粒界拡散律速ではなく、体拡散律速に従うといえる。

## 2.4 脱炭反応により形成されるフェライト層組織の予測

Gustafson により解析された Fe-C 二元系における鉄 - セメントイト系の計算状態図を図8に示す<sup>26)</sup>。 $\alpha$  と  $\gamma$ 、 $\theta$  の熱力学データベースは TCFE6 であり、状態図を Thermo-Calc

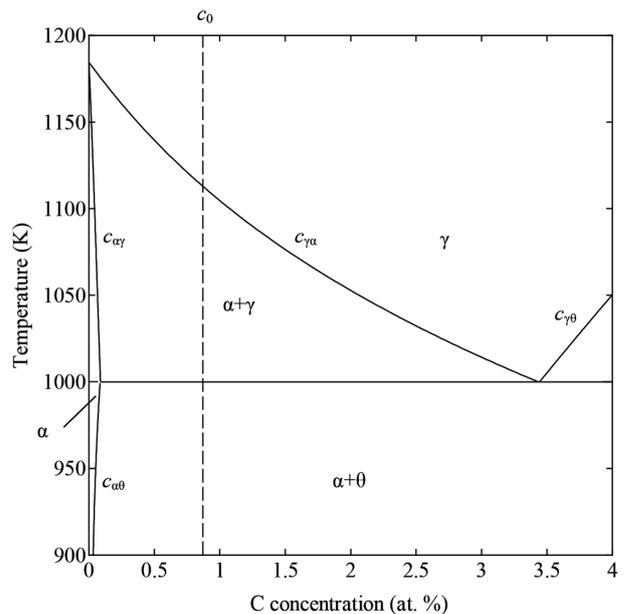


図8 Fe-C二元系計算状態図  
Calculated phase diagram in the binary Fe-C system

ver. 4.1 で作成した<sup>27)</sup>。この図において、縦軸と横軸はそれぞれ、温度と C 濃度である。温度と C 濃度の単位はそれぞれ、K と at% である。この図において、 $c_{\alpha\gamma}$  と  $c_{\gamma\alpha}$ 、 $c_{\alpha\theta}$ 、 $c_{\gamma\theta}$  はそれぞれ、 $\alpha/(a+\gamma)$  と  $\gamma/(a+\gamma)$ 、 $\alpha/(a+\theta)$ 、 $\gamma/(a+\theta)$  の相境界組成を表わす。また、Fe-0.87at% C 合金の C 濃度を破線で示す。この合金組成を  $c_0$  とする。図に示されるように、 $A_3$  変態 ( $\gamma \leftrightarrow \alpha$ ) の温度  $T_3$  と共析変態 ( $\gamma \leftrightarrow \alpha + \theta$ ) の温度  $T_c$  はそれぞれ、1185K と 1000K である。Fe-0.87at% C 合金の  $A_{c3}$  は 1113K である。

Fe-0.87at% C 合金を 1113K 以下で等温焼鈍すると、 $T_c$  以下および  $T_c$  以上ではそれぞれ、 $\alpha + \theta$  および  $\alpha + \gamma$  二相組織が形成される。最初に、 $\alpha + \gamma$  二相組織が形成される温度において任意の時間  $t$  だけ等温焼鈍した試料について、試料表面に垂直な方向に沿った C 濃度プロファイルを考える<sup>28)</sup>。脱炭反応によって、表面の C 濃度が  $c_{\alpha\gamma}$  以下になると、均一な層厚  $l$  のフェライト層が表面に形成される。その場合の模式的な C 濃度プロファイルを図 9 に示す。縦軸は C のモル濃度、横軸は試料表面からの距離を示す。モル濃度はモル分率をモル体積で除した値であり、その単位は  $\text{mol}/\text{m}^3$  である。1184K において、 $\alpha$  と  $\gamma$  のモル体積はそれぞれ、 $7.37 \times 10^{-6}$  と  $7.30 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{mol}$  である<sup>29)</sup>。

Fe-0.87at% C 合金の C のモル濃度を  $x_0$  とする。フェライト層の表面における C 濃度を 0 とし、フェライト層と  $\alpha + \gamma$  二相組織の層境界面におけるフェライト層側 ( $z = l$ ) の C のモル濃度を  $x_a$  とする。フェライト層の成長が C の体拡散律速に従うとすれば、層境界面において、局所平衡が成立すると考えられる。その場合には、 $x_a$  は図 8 の  $c_{\alpha\gamma}$  に対応する。さらに、 $\alpha + \gamma$  二相組織側 ( $z = l$ ) の C のモル濃度

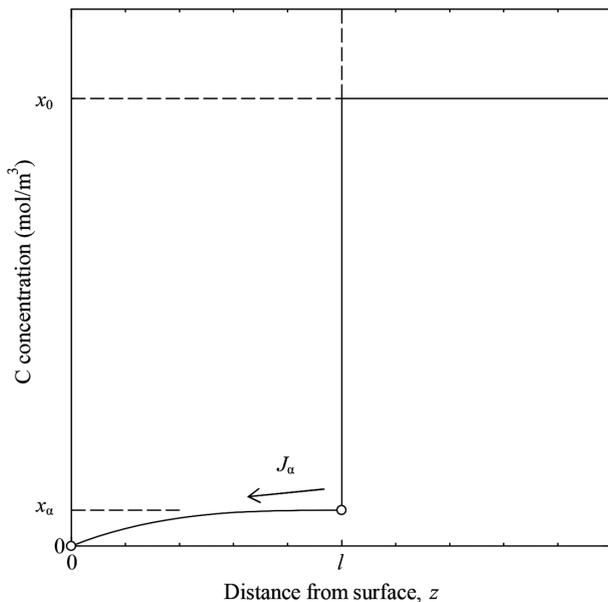


図 9 フェライト層およびフェライトとオーステナイト二相組織の内層における C 濃度プロファイルの模式図  
Schematic concentration profile of C in the ferrite layer and inside layer with ferrite and austenite two phase microstructure

は  $x_0$  であるので、境界条件は(5a)式と、(5b)式、(5c)式のようになる。

$$x(z=0, t>0) = 0 \quad (5a)$$

$$x(z=l, t>0) = x_a \quad (5b)$$

$$x(z \geq l, t>0) = x_0 \quad (5c)$$

これらの境界条件を満たしながら、層境界面は移動し、フェライト層は成長する。さらに、界面移動の駆動力は層境界面前後における C の拡散流束の差であるので、その移動速度  $v$  は(6)式のように表わされる。

$$(x_0 - x_a)v = J_a \quad (6)$$

ここで、 $J_a$  は層境界面のフェライト層側における C の拡散流束である。Fick の第一法則によれば、 $J_a$  はフェライト層における C の濃度勾配に比例し、(7)式のように表わされる。

$$J_a = -D_a \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right) \quad (7)$$

ここで、 $D_a$  は  $\alpha$  における C の体拡散係数である。フェライト層における C の濃度プロファイルは Fick の第二法則に従う。Fick の第二法則は、 $D_a$  が C 濃度に依存しない場合には、(8)式のように表わされる。

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} \quad (8)$$

二元系合金の等温変態において、層境界面の局所平衡が保たれる場合、 $l$  は  $t$  の関数として、(9)式のように表わされる<sup>28)</sup>。

$$l = 2\beta \sqrt{D_a t} \quad (9)$$

ここで、 $\beta$  は無次元の成長速度定数である。前述の境界条件である(5a)式と(5b)式の下で、(9)式を用いて、(8)式を解けば、(10)式に示す  $\beta$  の非線形方程式が得られる<sup>6, 28)</sup>。

$$\sqrt{\pi} \beta \exp(-\beta^2) \text{erf}(\beta) = \frac{x_a}{x_0 - x_a} \quad (10)$$

$x_0$  と  $x_a$  が既知であれば、数値計算法によって、温度  $T$  における  $\beta$  は算出され、時間  $t$  における層境界面の位置、すなわち、フェライト層の層厚  $l$  が求まる。なお、 $\alpha + \theta$  二相組織が形成される温度においても、上記の解析によって、 $l$  は同様に求まる。その場合、 $x_a$  は  $\alpha/(a+\theta)$  相境界線  $c_{\alpha\theta}$  に対応する。

一方、Fe-0.87at% C 合金を 1113K 以上で等温焼鈍すると、 $\gamma$  単相組織が形成される。次に、 $\gamma$  単相組織が形成される温度において  $t$  だけ等温焼鈍した試料について、試料表面に垂直な方向に沿った C 濃度プロファイルを考える。1185K 以下の脱炭反応によって、表面の C 濃度が  $c_{\alpha\gamma}$  以下になると、均一な層厚  $l$  のフェライト層が表面に形成される。その場合の模式的な C 濃度プロファイルを図 10 に示す。このような状況の成長速度を解析するためには、層境界面のフェライト層側における C の拡散流束  $J_a$  だけでなく、層境界面の内層側である  $\gamma$  組織における C の拡散流束  $J_\gamma$  を考慮する必要がある。また、界面の内層側における C のモル

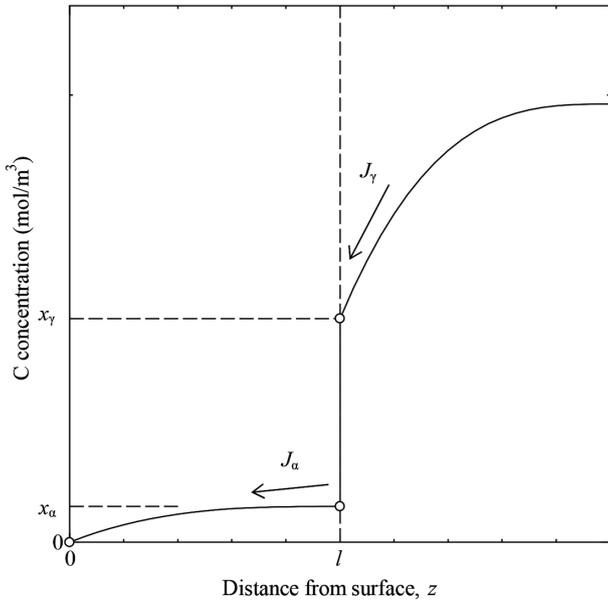


図10 フェライト層およびオーステナイト単相組織の内層におけるC濃度プロファイルの模式図  
Schematic concentration profile of C in the ferrite layer and inside layer with austenite single phase microstructure

濃度  $x_\gamma$  は  $\gamma/(a+\gamma)$  相境界線  $c_{\gamma a}$  に対応する。このため、1113 K から 1185 K の範囲における成長速度定数  $\beta$  は式(10)と異なり、(11)式 of 非線形方程式を満たす。

$$\sqrt{\pi} = \frac{x_\alpha}{(x_\gamma - x_\alpha)\beta \exp(\beta^2) \operatorname{erf}(\beta)} + \frac{x_\gamma - x_0}{(x_\gamma - x_\alpha)\beta \exp\left(\beta^2 \frac{D_\alpha}{D_\gamma}\right) \left[1 - \operatorname{erf}\left(\beta \sqrt{\frac{D_\alpha}{D_\gamma}}\right)\right]} \sqrt{\frac{D_\gamma}{D_\alpha}} \quad (11)$$

ここで、 $D_\gamma$  は  $\gamma$  における C の体拡散係数である。

ところで、式(9)の両辺を二乗すれば、(12)式のように、放物線則が  $l$  と  $t$  の間に成立することが分かる。

$$l^2 = 4\beta^2 D_\alpha t = Kt \quad (12)$$

ここで、 $K$  は放物線係数である。 $K$  の単位は  $\text{m}^2/\text{s}$  であり、拡散係数と同じである。 $K$  はフェライト層の成長速度を表す重要なパラメータである。

以下では、 $\alpha$  と  $\gamma$  のモル体積が等しいと仮定して、Fe-0.87at% C 合金における  $K$  の温度依存性を解析する。前述したように、熱力学データベースを TCFE6 とし、 $a/(a+\gamma)$  と  $\gamma/(a+\gamma)$  と  $a/(a+\theta)$  の相境界線を Thermo-Calc ver. 4.1 で算出する<sup>27)</sup>。また、 $D_\alpha$  と  $D_\gamma$  は文献値を用いて<sup>30,31)</sup>、以下のように記述する。

$$D_\alpha = 2 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{10115}{T}\right) \cdot \exp\left\{0.5898 \left[1 + \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{15629}{1043} - \frac{15309}{T}\right)\right]\right\} \quad (13)$$

$$D_\gamma = 4.53 \times 10^{-7} \left\{1 + u_c(1 - u_c) \frac{8339.9}{T}\right\}$$

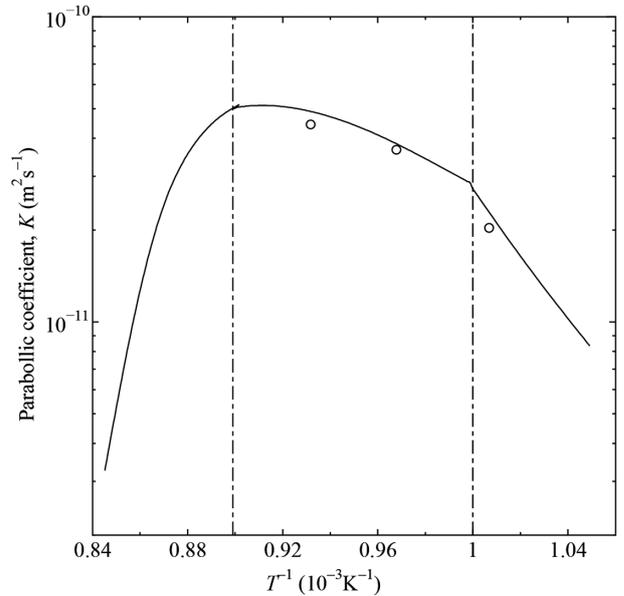


図11 Fe-0.87at% C 合金における放物線係数と温度の関係  
Parabolic coefficient versus the temperature in the Fe-0.87 at% C alloy

$$\cdot \exp\left[-\left(\frac{1}{T} - 2.221 \times 10^{-4}\right)(17767 - 26436u_c)\right] \quad (14)$$

ここで、 $D_\alpha$  と  $D_\gamma$  の単位は  $\text{m}^2/\text{s}$ 、 $T$  の単位は K である。また、 $u_c$  は C の u-fraction を表す。ところで、(14)式によれば、 $D_\gamma$  は C 濃度依存性を示す。そこで、 $D_\gamma$  を(15)式のように近似する<sup>32)</sup>。

$$D_\gamma = \frac{\int_{C_0}^{C_\gamma} D_\gamma dx}{C_\gamma - C_0} \quad (15)$$

放物線係数  $K$  と温度  $T$  の関係を図11に示す。図の縦軸は  $K$  の対数を示し、横軸は  $T$  の逆数を示す。曲線は前述した C の拡散律速型のフェライト層成長モデル(界面移動モデル)より予測した結果を表す。図によれば、 $\alpha+\gamma$  二相組織が形成される温度において、 $K$  は最大になる。さらに、 $A_{\gamma\alpha}$  である 1113 K 以上の温度領域においては、 $T$  の上昇に伴い、 $K$  は急激に減少する<sup>13)</sup>。この予測結果は、図2に示した組織観察結果および図4に示したフェライト層の厚みの測定結果と定量的に一致する。また、図6について、種々の温度におけるフェライト層成長の解析によれば、993 K の  $K$  は  $2.0 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ 、1033 K の  $K$  は  $3.6 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ 、1073 K の  $K$  は  $4.4 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$  であった。これらの実験結果を白丸のプロット点で表す。等温焼鈍実験で測定された放物線定数  $K$  の値は予測された値とほぼ等しい。したがって、Fe-0.87at% C 合金を 993 K から 1073 K で 100s から 1600s 等温保持する場合には、フェライト層は C の体拡散律速で成長するといえる。

### 3. 結 言

Fe-0.87at% C 合金における脱炭反応の律速過程を明らかにするために、等温焼鈍中に形成されるフェライト層の成

長挙動とその層内における粒成長挙動を調査した。953Kの等温焼鈍によって、組織はフェライトとセメンタイトの二相になった。993Kから1073Kの等温焼鈍によって、組織はフェライトとオーステナイトの二相になった。焼鈍温度が1153K以上になると、組織はオーステナイト単相になった。しかし、1153K以下の脱炭反応によって、表面およびその近傍の組織は試料の内部と異なり、フェライト層が現れた。このようなフェライト層の形成挙動はFe-C二元系計算状態図で予測することができる。フェライト層の平均厚みと焼鈍時間の間には、放物線則が成立した。さらに、フェライト層の結晶粒は成長した。したがって、フェライト層の成長は原子の体拡散律速に従うといえる。フェライト層のCの体拡散律速を考慮した界面移動モデルによって、フェライト層成長の放物線係数は計算される。その値は等温焼鈍実験で測定された放物線定数とほぼ等しかった。

#### 参考文献

- 1) Leslie, W.C.: The Physical Metallurgy of Steels. McGraw-Hill, New York, 1981, p. 211
- 2) Birks, N., Meier, G.H., Pettit, F.S.: High-Temperature Oxidation of Metals. Second Edition. Cambridge University Press, 2006, p. 151
- 3) Hankins, G.A., Becker, M.L.: J. Iron Steel Inst. 124, 387 (1931)
- 4) Kawase, H., Yoshida, K., Nakagawa, T.: Nisshin Steel Tech. Rep. 31, 15 (1973)
- 5) Owaku, S.: Netsusyori. 36, 388 (1996)
- 6) Smith, R.P.: Trans. TMS-AIME. 224, 105 (1962)
- 7) Phillion, A., Zurob, H.S., Hutchinson, C.R., Guo, H., Malakhov, D.V., Nakano, J., Purdy, G.R.: Metall. Trans. A. 35A, 1237 (2004)
- 8) Zurob, H.Z., Hutchinson, C.R., Beche, A., Purdy, G.R., Brechet, Y.: Acta Mater. 56, 2203 (2008)
- 9) Naito, I.: Tetsu-to-Hagané, 22, 17 (1936)
- 10) Naito, I.: J. Jpn. Inst. Met. 5, 25 (1941)
- 11) Pennington, W.A.: Trans. Am. Soc. Met. 37, 48 (1946)
- 12) Oikawa, H., Remy, J.F., Guy, A.G.: Trans. ASM. 61, 110 (1968)
- 13) Kajihara, M.: Mater. Trans. 53, 1896 (2012)
- 14) Tonomura, K., Higo, Y.: Nisshin Steel Tech. Rep. 27, 32 (1972)
- 15) Pyyry, I., Kettunen, P.: Scand. J. Metall. 2, 265 (1973)
- 16) Marder, A.R., Perpetua, S.M., Kowalik, J.A., Stephenson, E.T.: Metall. Trans. A. 16A, 1160 (1985)
- 17) Nomura, M., Morimoto, H., Toyama, M.: ISIJ Int. 40, 619 (2000)
- 18) Shewmon, P.G.: Transformations in Metals. McGraw-Hill, New York, 1969, p. 63
- 19) Yamada, T., Miura, K., Kajihara, M., Kurokawa, N., Sakamoto, K.: Mat. Sci. Eng. A. 390, 118 (2005)
- 20) Tanaka, Y., Kajihara, M., Watanabe, Y.: Mat. Sci. Eng. A. 445-446, 355 (2007)
- 21) Oldani, C.R.: Scr. Mater. 35, 1253 (1996)
- 22) Umemoto, M.: Bull. Iron Steel Inst. Jpn. 2, 731 (1997)
- 23) Birks, N., Jackson, W.: J. Iron Steel Inst. 208, 81 (1970)
- 24) Corcoran, Y.L., King, A.H., de Lanerolle, N., Kim, B.: J. Electron. Mater. 19, 1177 (1990)
- 25) Furuto, A., Kajihara, M.: Mater. Trans. 49, 294 (2008)
- 26) Gustafson, P.: Scan. J. Metall. 14, 259 (1985)
- 27) Thermo-Calc software AB: TCS Steel and Fe-Alloys Database version 6.2. Thermo-Calc Software, 2006
- 28) Wagner, C., Jost, W.: Diffusion in Solids, Liquids and Gases. Academic Press, New York, 1960, p. 69
- 29) Kajihara, M.: J. Mater. Sci. 44, 2109 (2009)
- 30) Agren, J.: Acta Metall. 30, 841 (1982)
- 31) Agren, J.: Scr. Metall. 20, 1507 (1986)
- 32) Trivedi, R., Pound, M.C.: J. Appl. Phys. 38, 3569 (1967)



林宏太郎 Koutarou HAYASHI  
鉄鋼研究所 薄板研究部  
主幹研究員 工学博士  
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



西畑敏伸 Toshinobu NISHIBATA  
先端技術研究所 基盤メタラジー研究部  
主幹研究員