

## 鋼に於ける炭化物の球状化に就いて (I)

(球状化に及ぼす各種合金元素の影響)

佐藤 知雄\* 矢島 悦次郎\*

## ON SPHEROIDIZING OF CARBIDES IN STEELS (I)

(Effect of Some Special Alloying Elements on Spheroidizing of Carbides.)

Tomo-o Sato &amp; Etsujiro Yajima

## Synopsis :

Using carbon steel and hyper-eutectoid special steels containing 1 and 2% of Si, Ni, Cr, Cu, Mn, Al, Mo, Co, V and W individually, effect of these special elements on spheroidizing of carbides in these steels by tempering after quenching was studied.

Specimens quenched in water and in oil at complete austenite region were tempered at 600, 640, 680 and 720° for 20 hrs, and the rate of spheroidizing of carbides was measured by means of Rockwell hardness tester. In steels containing some elements which do not form special carbides spheroidizing of them easily proceeds, but in steels containing another elements which form them the rate of it is slow. Quenching condition of steels, such as in water or in oil, do not effect on the spheroidizing of carbides by tempering, and undissolved carbides in austenite at quenching temperature also do not effect.

## I. 緒 言

鋼中の炭化物の球状化は各種工具鋼に就いて特に重要な問題であり、又鋼材の軟化焼鈍にも大きい影響がある。炭化物を球状化するには種々の方法があり、その機構に就いても多数の研究<sup>1)</sup>がある。炭化物の球状化に及ぼす各種元素の影響に就いては先に石原<sup>2)</sup>、横田<sup>3)</sup>、及び Monypenny<sup>4)</sup>の研究があり、更に最近近藤<sup>5)</sup>は恒温状態に就いて球状炭化物組織の得られる最高加熱温度と変態温度に及ぼす各種元素の影響に就いて研究した。著者等は過共析合金鋼を焼入焼戻して、炭化物を球状化せしめる場合に、各種合金元素の及ぼす影響を実験したのでその結果を報告する。

## II. 研究 方 法

本研究を遂行するに當つて最も重要な問題は球状炭化物の発達過程を定量的に表現する方法である。殊に焼入鋼を焼戻して生ずる球状炭化物の大きさは、焼戻温度が600~700°附近では顕微鏡の高倍率を以つしても、各粒の大きさを直接測定することが難しい。この他球状化の発達過程に於ける粒の大きさの測定法としては電気抵抗、硬度及びA。変態量の測定等間接的な方法がある。Austin及びNorris<sup>6)</sup>は粒子が細く分散したもの、

程高頑磁力を生ずるから、炭化物粒子の集合が顕微鏡下でこれを解析するのに餘りにも小さい場合には磁氣的方法が適當であると述べておる。併し著者等は各種の測定法に就いて検討したが、結局粒子の発達過程を最も良く表はすのは硬度であつた。近藤<sup>7)</sup>は球状炭化物の粒度の測定に就て発表し、標準圖と比較する方法を提唱したが本研究の場合の如く焼戻温度の低い場合には、粒子が餘りに細く利用出来なかつた。硬度は又粒子の分散の状況にも左右せられる。硬度と粒子の分散度に就いてはBailey及びRoberts<sup>8)</sup>、Austin及びNorris<sup>6)</sup>及びShimura及びEsser<sup>9)</sup>の研究がある。以上諸論文を検討した結果著者等は本研究に於ては球状化の進行過程の基準として硬度を採用した。この場合焼入による残留應力の硬度に及ぼす影響も一應考えられるが、本研究の如く600°以上に於て20時間以上も焼戻を施せばその影響は無いものと考えられる。併し硬度による比較は必ずしも満足すべき方法ではなかつたが、この場合止むを得ないものとして進めた。硬度はロックウェル硬度計で1/16"鋼球を用い100kgの荷重によりBスケールを測定した。試料は約1%Cに各種特殊元素を約1%と2%加えた低合金鋼で、その化学分析並びに全膨脹計による變

\* 東北大學 工學部金屬工學科

第1表 供試材の化学成分と変態点及び硬度

試料番 號	組 成 (%)				變 態 温 度		焼 入 硬 度 ロツクウエル	
	C	Mn	Si	添加元素	Ac <sub>1</sub>	Ac <sub>3</sub>	水	油
1	0.56	0.47	0.12	—	727	750	62.6	56.6
2	1.04	0.37	1.17	Si 1.17	736	748	63.7	62.7
4	1.06	0.83	0.42	Ni 1.02	710	729	64.1	61.7
5	1.10	0.80	0.12	〃 1.96	702	722	62.7	61.0
6	1.04	0.73	0.14	Cr 1.01	732	751	62.7	61.6
7	1.00	0.64	0.15	〃 1.92	733	748	62.9	60.2
8	0.92	0.48	0.11	Cu 1.21	712	734	63.5	62.3
10	0.98	1.38	0.16	Mn 1.38	712	728	62.8	61.4
11	0.94	2.33	0.16	〃 2.33	701	717	60.2	59.9
12	1.01	—	—	Al 0.51	—	—	62.4	56.9
13	1.01	—	—	〃 1.51	—	—	61.8	61.6
14	0.93	0.45	0.05	Mo 0.97	723	744	63.0	59.9
15	1.10	0.57	0.19	〃 1.92	726	742	62.3	61.8
16	1.05	0.55	0.17	Co 1.12	741	761	63.7	62.9
17	0.96	0.54	0.15	〃 1.88	727	747	63.7	55.6
18	0.98	0.47	0.13	V 0.93	734	753	64.6	61.7
19	0.93	0.41	0.20	〃 2.10	762	781	63.4	61.0
21	0.91	0.42	0.11	W 1.90	726	751	64.6	61.0

態点の測定結果は第1表の如くである。各試料は製造履歴及び熱処理効果の相異をなくするため、焼入により炭化物が完全にオーステナイトに固溶して、その核が残存せぬ様にするため 950° に 2 時間保持して後焼入した。試料の大きさは 1×1×1cm<sup>3</sup> とし焼入液としては室温の水及び市販の焼入油を用いた。焼入組織を検べた結果残留オーステナイトの他は水焼入試料では完全にマルテンサイトで残存炭化物は認められなかつたが、油焼入試料では No. 1 の炭素鋼に於て稍々多量の、No. 17 の Co 鋼に於て少量のツルースタイトを認めた。試料は石英管中で真空加熱し、焼入温度は ± 3° の範囲で一定とした。又焼戻温度は 600, 640, 680 及び 720° とし、水焼入の場合はこの他 750° にても行い、各 20 時間保持した後真空中で放冷した。又 640° 焼戻の試料に就ては保持時間を 20 時間の他、50 時間及び 100 時間とし、硬度測定は熱処理試料の表面を 1mm 以上磨削した後行つた。

### III. 實驗結果 (1) 水焼入後 20 時間焼戻

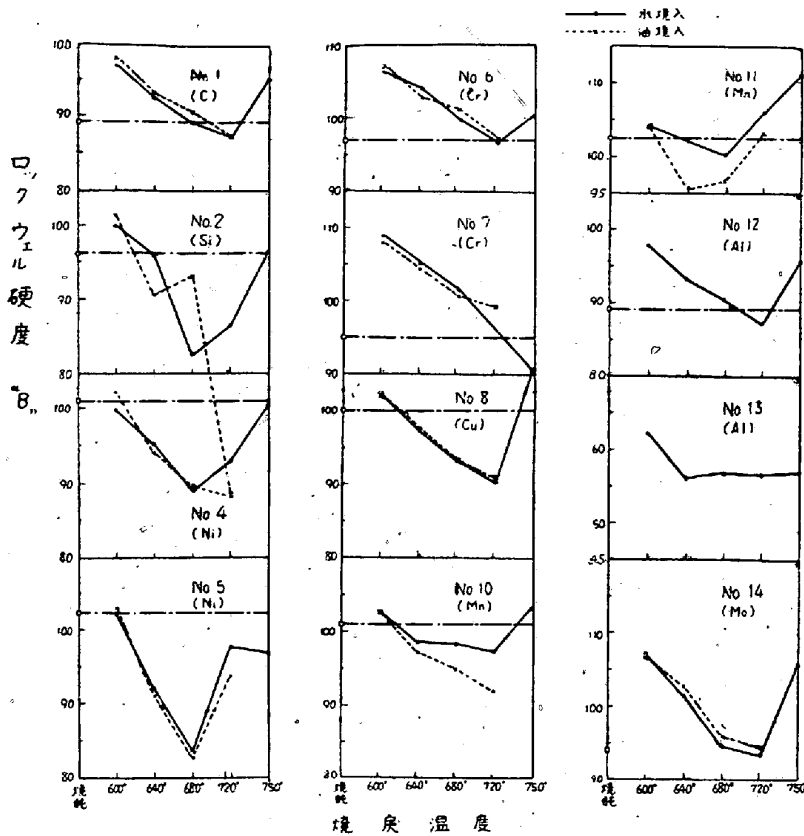
一般に炭化物の残存する鋼はこれが完全に固溶した鋼よりも焼入焼戻硬度は低く現われる<sup>10)</sup>が、本研究の場合は既に述べたように、焼入後には残存炭化物の認められない試料を用いた。又本實驗に於ては残留オーステナイトの量は特に測定しなかつたが、本研究の如く添加合金元素が少量の場合は残留オーステナイト量は僅少で、その影響は殆どないものと考へたからである。

焼入鋼の焼戻に依る炭化物の析出並びにその凝集の温度は可成り低い<sup>11)12)</sup>、炭化物の球状化の進行過程が問

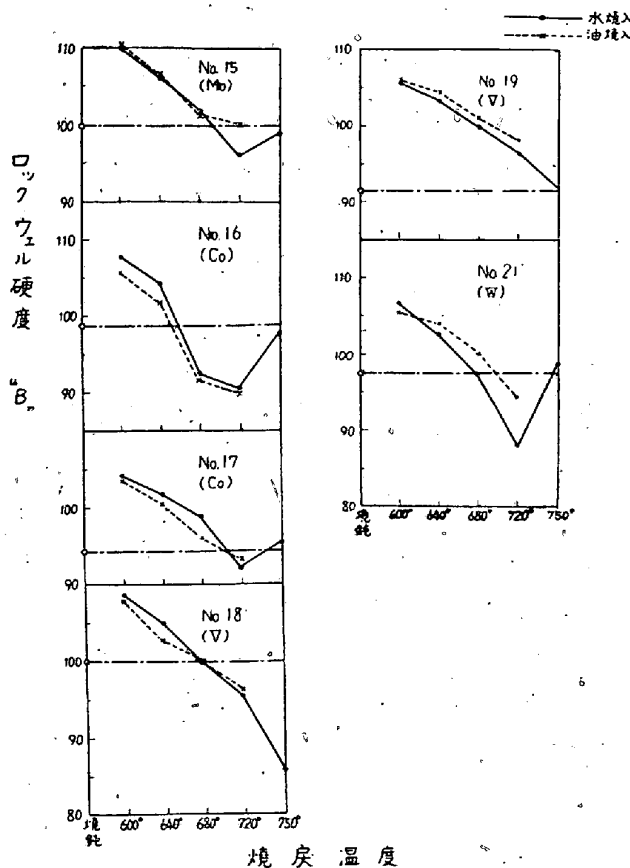
題にされるのは 600° 以上変態点以下に加熱の場合である。炭化物の球状化は鋼中に於ける炭素の擴散速度に大きな影響があるが、Houdremont 及び Schrader<sup>13)</sup> 並に Grimshaw<sup>14)</sup> の研究に依れば炭化物を形成しない元素の添加は、炭素の擴散速度に殆ど影響を與へぬか或は僅か加速し、特殊炭化物を形成する元素を添加する場合は、鋼中に於ける炭素の擴散速度を遅くするから、この場合は球状化は遅滞せられ且つ一般に微細であることが期待せられる。

次に水焼入試料を各焼戻温度に 20 時間加熱し、その硬度と顯微鏡組織から球状化の進行状況を見るに、硬度變化は第1圖の如くである。

炭素鋼に於ては焼鈍したパーライト組織よりも球状化組織の方が硬度が低く、この差は高炭素鋼程著しい。低合金鋼に於てもこの事は成立する。600° 加熱では未だソルバイト組織が多く残つており、顯微鏡下では殆ど球状化は認められない。只僅かに No. 4 及び No. 5 の Ni 鋼 No. 8 の Cu 鋼、No. 10 の Mn 鋼、No. 12 の Al 鋼に於て稍々球状化を開始した跡が見られるが、これは硬度にも現われて居る。即ちこれ等の 600° 焼戻の硬度は何れも焼鈍状態の硬度にほぼ等しく (他の試料は何れも焼鈍状態の硬度よりも可成り高い)、未だ球状化が進行して居らぬ事を示しておる。Ni, Cu 及び Al は既に述べた如く炭化物を形成せぬ元素であり、Mn は炭化物の生成傾向の極めて弱い元素であるから、球状化が比較的容易に進行する事は豫期した所である。600° 以上に於て炭化物の固溶限は急に増大するから、溶解度の大きい微粒



第1圖 (1) 焼戻温度と硬度との関係



第1圖 (2) 焼戻温度と硬度との関係

炭化物は地鉄に固溶し、残存炭化物は表面張力に依つて球状化する。次に温度が低下すれば地鉄に固溶した炭化物は残存炭化物の周囲に析出併合して粒は次第に大きくなり、顕微鏡組織に於ても炭化物と地鉄は明確に識別せられて、炭化物の球状化が確認せられるようになる。640°加熱の場合は600°の場合と著しい変化はなく、既に600°で球状化の傾向を示したNo.5のNi鋼がこの温度で完全に球状化し、No.8のCu鋼もほぼ完全に球状化する他、新にNo.2のSi鋼がCu鋼と同様に球状化する。

680°加熱では殆ど全部の試料は球状化を始め、且つこの温度で急速に球状化する。即ちこの温度近くまで存在したソルバイト状組織は崩壊して球状炭化物と地鉄に変化し、その状態が明かに顕微鏡下で認められる様になる。唯Crを約2%含むNo.7のCr鋼と、No.19のV鋼のみは未だ球状化か殆ど認められない。この事は硬度変化に於て、焼鈍状態の硬度と比較する時に良く現われておる。680°で未だ完全に球状化しない試料も720°では球状化は完了するが、上記No.7のCr鋼及びNo.19のV鋼のみは750°で初めて完全なる球状化が確認し得た。750°焼戻のものは大部分変態点を越えて居るため空冷によりソルバイト状組織となり再び硬度は上昇する。又No.13の1.5%Al鋼は全然球状化を示さない。前にも述べたように特殊炭化物を形成する元素は一般に球状化が遅滞せられることは豫期した所であるが、その遅滞の程度は必ずしも炭化物生成の傾向の強さと一致しないようである。即ちCrは比較的この傾向は弱く、寧ろMo、Wの方が強いが、併し球状化はCr鋼が最も遅い。

次に硬度と球状炭化物の微細分布状態の關係を見るに、球状化の進行の遅いもの、即ち炭化物の微細なもの程硬度は高く、又炭化物が全體に平均に分布しておるものが高い。例へば680°の焼戻に於てNo.15のMo鋼やNo.18のV鋼は完全に球状化しており、その炭化物は微細で而も全面に均一に分布しておるから、完全球状化でも硬度は高い、これに對してNo.1の炭素鋼、No.4のNi鋼及びNo.16のCo鋼は同じく完全球状化でも炭化物は比較的大きく、且つその分布状態が不均一であるか、或は粒の大

ききが不揃いで平均して居らないために、硬度は前者に比べて可成り低い。

### IV. 実験結果 (2) 油焼入 20 後時間 焼戻の結果

最初油焼入の場合は水焼入の場合に比べて球状化が速に進行し、従つて同一焼戻温度に於ては硬度も水焼入に比べて油焼入の方が相当低く現われるものと豫想したが、実験の結果は球状化進行の状況も、硬度変化も共に水焼入の場合とほぼ等しく、中には逆の傾向を示すものもあつた。尚ほ Al 鋼は試料の関係で省略した。

一例として 680° 焼戻試料に於て兩者の球状化の状況を比較して見ると、No. 6 の Cr 鋼は水焼入の方が硬度は稍低い、その球状化の状況は水焼入のものは微粒、微点が漸く認められる程度に球状化しておるのに對し、油焼入試料は尚ほ全體的にソルバイト状で、漸く球状化を開始した程度である。又 No. 14 の Mo 鋼は硬度は水焼入の方が多少低いが、球状化進行の程度は油焼入の方が球状炭化物と地鉄の境界が明かに見られ、球状炭化物の粒數も油焼入の方が多少少く、球状化進行の程度が稍々進んで居る感を與へる。併し兩者の差は餘り明確でなく、一般的に見て油焼入の方が粒の大きさが若干小さいか或は炭化物と地鉄の境界が多少明瞭で稍々球状化が遅れた程度である。この事は硬度にも現はれて居り (第 1 圖)、水焼入の方が硬度の低いものが多い。No. 5 の Ni 鋼はやゝ異なり油焼入のものは球状炭化物は少數であるが全面的に分布しておるのに對し、水焼入の方は既に炭化物は全く認められず、黒鉛の發生が見られ始める。

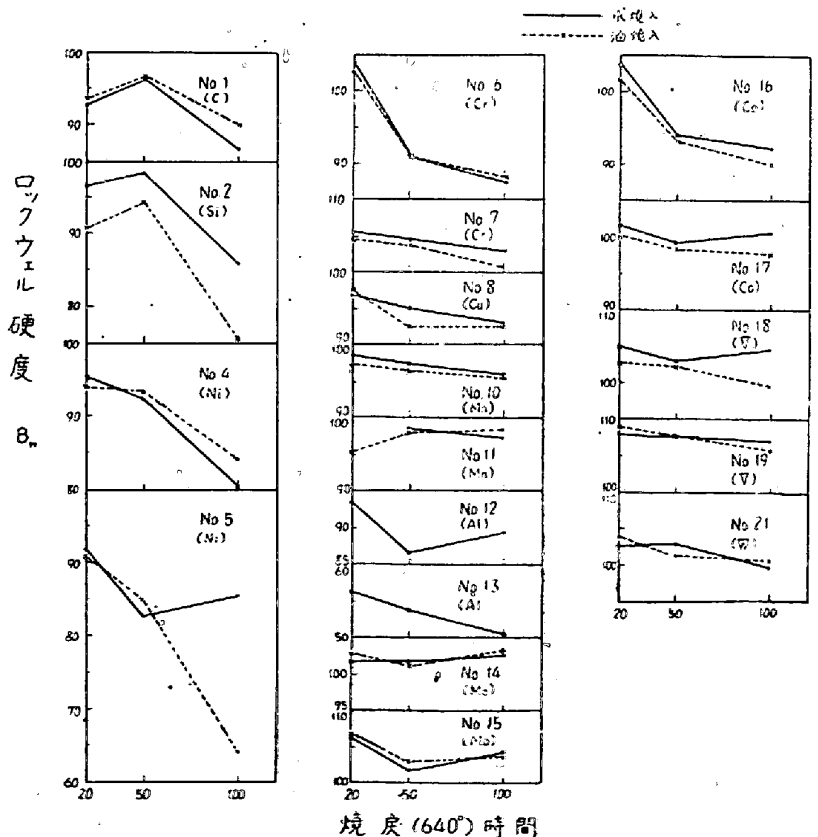
以上の如く全般的に見て水焼入と油焼入とは殆ど差異がなく、結局焼入に際して炭化物が完全に固溶しておるならば焼戻による球状化の進行には變化を生じない様に思はれる。併しこゝに注目すべきは No. 1 の炭素鋼の場合で油焼入試料には多量の結節球ツルースタイトが生じており、これに對して水焼入試料は完全にマルテンサイトで、この様に残存炭化物に著しい差があるにも拘らず、焼戻後の硬度はほぼ等しく、球状化の状況も殆ど變化がなく、寧ろ油焼入の方が多少遅れて居ると思はれる。No. 17 の Co 鋼も油焼入の試料に少量のツルースタイトが見られるのに對し、球状化の状況には殆ど變化がない。このように低合金鋼では残存炭化物の有無が球状化に對し殆ど影響を與へぬことは注目

すべき現象である。この理由に就いて考えるに低温では地鉄に對する炭化物の溶解度が小で又擴散速度の低いために、残存ツルースタイト中の炭化物も球状化せず、結局 600° 以上の球状化開始温度までにほぼ同一條件となるものと考えられる。併し多量の合金元素を含有して著しい二次硬化を示す鋼に於ては、焼入に際して炭化物が残存するものは、完全固溶せるものに比べて可成り硬度が低く現はれるものもあるが<sup>10)</sup>、この場合は析出による硬化が主原因であつて問題は又別となる。

### V. 実験結果 (3) 640° に 20, 50 及び 100 時間焼戻した結果

次に著者等は炭化物の球状化に及ぼす時間の影響を知るために焼入鋼に於ける炭化物の粒状化が稍々進行し始める 640° に於て、水及び油焼入試料を夫々 20, 50 及び 100 時間焼戻して、硬度變化と球状化の進行状況を検べた (第 2 圖)。

この実験結果は大體次の 4 種類の型に分ける事が出来るが、尚ほ注目すべき事は 20 時間焼戻では水焼入と油焼入では球状化の状況に殆ど差異が認められないのに、50 及び 100 時間では球状化の進行過程に可成りの相違の見受けられる試料が少なくなかつたことである。但しこ



第 2 圖 焼戻時間と硬度との關係

の場合でも両者の硬度差は著しくない。

(1) 球状化進行過程と硬度が共に著しく變化するもので、主として炭化物を生成せず、黒鉛化を促進する元素を合金した場合であつて、No. 1 の炭素鋼、No. 2 の Si 鋼、No. 4 及び No. 5 の Ni 鋼がこれに屬する。例へば No. 4 の Si 鋼は水焼入の場合 20 時間では全體がソルバイト状で多少球状化開始の状態にあるが、50 時間では完全に球状化しており、油焼入の方は 20 及び 50 時間共に球状化はほぼ完了した状態で、50 時間の方がより完全に近い。これに對し 100 時間焼戻では兩者共に硬度が著しく減少し、これに伴つて球状炭化物の數も著しく減少して居るが、これは恐らく黒鉛化のためと考えられる。

(2) 硬度の變化は大きい、球状化の進行が比較的緩慢なもので、少量の Cr と Co を含む No. 6 及び No. 16 がこれに屬する。例へば No. 16 の Co 鋼は水及び油焼入共に 20 時間焼戻では稍々球状化が進行した程度であつて、全體的にはソルバイト状を呈して居る。これが 50 時間焼戻では硬度は著しく低下し、100 時間では一層硬度低下を來すが、球状化はやゝ進行した程度で依然ソルバイト的組織が多分に残る。

(3) 球状化進行程度も硬度も共に變化の少いもので、特殊炭化物生成の傾向が強い元素を添加した鋼、No. 7 の Cr 鋼、No. 14 及び No. 15 の Mo 鋼、No. 18 及び 19 の V 鋼及び No. 21 の W 鋼がこれに屬する。例へば V 鋼は 100 時間焼戻でも硬度の低下は僅少で、球状化進行状況も時間の経過につれて多少進行してゐるが、その變化は僅かである。

(4) 球状化進行状況と硬度が漸次變化して居るもので上記以外のもの、即ち No. 8 の Cu 鋼、No. 10 及び No. 11 の Mn 鋼、No. 12 及び 13 の Al 鋼、及び No. 17 の Co 鋼がこれに屬する。例へば No. 8 の Cu 鋼は水及び油焼入共に 20 時間焼戻では半ば球状化して、微粒微點が廣く一面に分布して居るが、50 時間になると硬度も若干低下し、それに伴つて炭化物粒子はやゝ大きくなりその數は減少する。100 時間では更に硬度は多少低下し、炭化物は比較的大粒のみが残つて、微點的のものは消滅して完全に球状化して居る。

以上の結果を総合するに球状化の進行過程に及ぼす時間の影響としては、特殊炭化物生成傾向のない元素を添加した場合は、炭化物の擴散移動がそれ等の元素に依つて拘束されぬ結果比較的影響が大きい、これに對して特殊炭化物生成傾向の強い元素を添加した場合は、既に述べたようにこれが炭化物構成の一要素であるために、

擴散が困難となり、従つて時間の影響が前者に比べて小さいのである。

## VI. 總 括

Si, Ni, Cr, Cu, Mn, Al, Mo, Co, V, 及び W を夫々 1 及び 2% 添加した過共析低合金鋼を用い、焼入後の焼戻に依る炭化物の球状化に及ぼす特殊元素の影響を検べた。

(1) 焼入後 600, 640, 680 及び 720° に 20 時間焼戻した試料では擴散現象から豫期せられる如く、水及び油焼入共に特殊炭化物を作らない元素を含むものは炭化物の球状化が早く、特殊炭化物を生成する元素を含むものは球状化が遅い、但し Co は特殊炭化物は生成しないが球状化を遲滞させる。

(2) 球状化の遲滞は特殊炭化物生成傾向の強さに比例せず、Cr は最も遅く V がこれに次ぐ。

(3) 水焼入と油焼入では球状化の進行状況に殆ど差異がなく、中には油焼入の方が多少遅いものがある。

(4) 供試低合金鋼では焼入の際の未溶解炭化物の存在は球状化の進行状況に影響を與へない。

(5) 640° 焼戻による球状化に及ぼす時間の影響は、各元素に依つて 4 の型に分けることが出來た。

(昭和 24 年 9 月寄稿)

## 文 献

- 1) 近藤：集録“球状セメントライト”日本金屬學會誌，6 (1942)~7 (1943)。
- 2) 石原：金屬の研究，2 (1925)，988
- 3) 横田：同，5 (1928)，119
- 4) Monypenny：J. Iron & Steel Inst., 101 (1920)，493
- 5) 近藤：日本金屬學會誌，9 (1945)，Nos. 1, 2, 15,
- 6) Austin, Norris：Trans. Amer. Soc. Metals. 26 (1938)，788, A.I.M.E. (1938) Pub. No. 923
- 7) 近藤：日本金屬學會誌，11 (1947)，No. 9, 17
- 8) Bailey, Roberts：Inst. Mech. Eng., 22 (1932) 209
- 9) Shimura, Esser：Stahl u. Eisen, 50 (1930)，1674
- 10) Bain：The Alloying Elements in Steel, 257 (1940)
- 11) 關戸：金屬の研究，8 (1931)，1
- 12) 岩瀬，竹内：日本金屬學會誌，9 (1944)，490
- 13) Houdremont, Schrader：Arch. Eisenhüttenwes., 8 (1935)，445
- 14) Grimshaw：Metals Techn. 4, Techn. Pub. No. 843