

加によつて鋼中水素の逸出が著しく促進されることを示し、

- 1) 鋼片表面附近の水素の濃度勾配の急な程応力の影響は顕著である。
  - 2) 応力の大きな程、応力による促進の度合は著しい。
  - 3) 応力は圧縮でも引張りでも同様に水素の逸出を促進するように思われる。
- 等の事項を定性的に確認した。

この方法にはなお検討の余地もあると思われるが、応力の影響の機構並びに定量的関係についての考察等と併せて、更に実験を重ねてから報告することにした。

最後に、この研究の発表を許可された株式会社日本製鋼所室蘭製作所長常務取締役柳武氏に敬意を表すると共に、種々の御指導を賜つた常務取締役小林佐三郎博士並びに熱心に実験を援助された山形幸蔵氏、水素分析及び写真撮影に尽力された安藤重友氏及び工藤良助氏に深

甚なる謝意を捧げる次第である。(昭和 29 年 5 月寄稿)

#### 文 献

- 1) H. Bennek, H. Schenck & H. Müller: Stahl u. Eisen, 55 (1935)
- 2) 例えば E. Houdremont & H. Schrader: Stahl u. Eisen, 61 (1941), 649~653.
- 3) 下田秀夫, 小野寺真作, 山形幸蔵: 鉄と鋼, 39 年 (昭和 28 年) 5 号, 524~531.
- 4) 阪部喜代三, 川口三郎, 小野寺真作: 昭和 29 年春季本会講演会にて発表.
- 5) W. Baukloh & W. Retzlaff: Arch. Eisenhüttenw., 11 (1937/38), 97~99.
- 6) C. A. Zapffe: J. Iron & Steel Inst., Vol. 154, No. 2 (1946), 123~131.
- 7) G. Chaudron: Rev. de Métaux et Corrosion, 1944, Sept.-Oct., 92.

## 高炭素-クロム鋼のマルテンパー処理に就て

(昭和 28 年 10 月本会講演大会にて講演)

安 田 洋 一\*・村 治 敏 明\*

### STUDIES ON THE MARTEMPERING TREATMENT OF HIGH CARBON-CHROMIUM STEELS

*Y. Yasuda and T. Muraji*

#### Synopsis:

In order to harden, without quenching cracks, the small but complex shaped forgings of high carbon-chromium steels containing about 1% C and 0.1~0.4% Cr, the authors studied on the fundamental conditions about the martempering treatment.

The results obtained were as follows:

- 1) As for the cooling abilities of quenching media, the so-called "severity of quench"  $H$  was determined.  $H$  of the Pb-Cd-Sn metal bath and the  $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ - $\text{NaNO}_2$  salt bath were 0.95 and 0.5~0.7 respectively. But  $H$  of the latter was apt to decrease during the use.
- 2) At the martempering treatment of the steel bars of 1" diameter which had the larger hardenability than that of 0.4% Cr steel, the state of hardening was not influenced by the heating temperature between 830 and 880°C.
- 3) Under the above conditions, the state of hardening of martempering treatment was the same as that of quenching in water, so far as the holding time above the  $M_s$  point was shorter than the transformation-beginning period.
- 4) The authors measured the residual stress at the various heat treatment. The result

\* 新理研工業株式会社

of the air-cooling after martempering was the best, the oil-quenching the next and water-cooling after martempering and the water-quenching the nearly same.

The residual stress became maximum when the isothermal treatment was held till the transformation began.

### I. 緒 言

形状が複雑な高炭素—クロム鋼の鍛造品小物は普通焼入すると屢々焼割を生ずるので、これを防止するためにマルテンパー処理を行い、1"φ程度の小物について中心部まで硬化する熱処理条件を求めた。本稿にいうマルテンパーとはむしろマルクエンチング処理というべきもので、ベーナイト変態を生ぜしめない処理のことである。

本報では焼入硬化能・恒温変態曲線・低温浴の冷却能の測定、焼入加熱温度及び低温浴温度・保持時間の決定、残留応力の測定等、マルテンパー処理の基礎的資料を得るために行つた一連の試験結果について述べる。

### II. 試験方法・結果並に考察

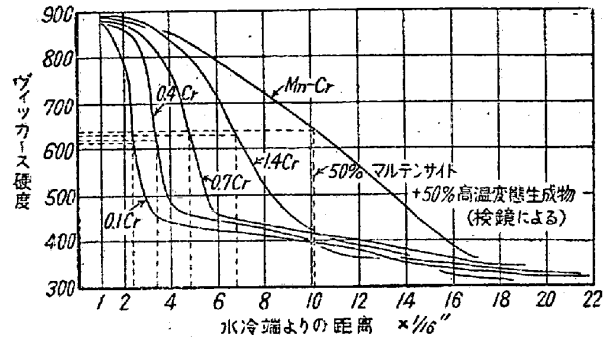
#### (1) 供試材

供試材の化学成分は第1表の如く、C約1%に対しCrの含有量を約0.1~1.4%に変えた4鋼種と、他に比較のために高炭素 Mn-Cr 鋼を加えた。何れも塩基性電気炉製材で、結晶粒度は925°Cに6hr加熱徐冷して測定した。

#### (2) 焼入硬化能

Cr含有量による硬化能の相違はSAE<sup>1)</sup>に準拠したジョミニー試験によつて求めた。即ち焼入加熱温度は840°Cとし、窒素ガス中で光輝加熱した後水温20~24°Cで一端焼入した。

第1図に結果を示したが、硬化能はCr含有量を増す程増大し、Mn-Cr鋼が最も大きい。焼入端末附近の硬度は何れもHv 890程度である。50%マルテンサイト+50%トラスタイト部、即ち硬化層の限界の硬度は大體Hv 630程度であり、端末よりの距離は夫々2.3/16,

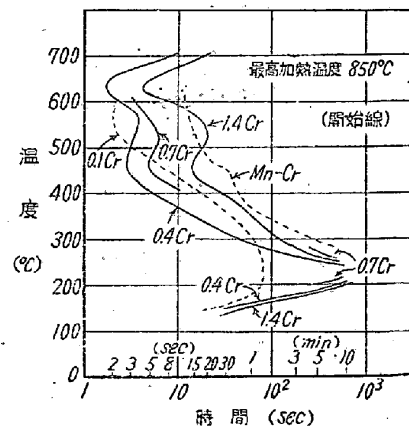


第1図 硬化能曲線

3.4/16, 4.8/16, 6.8/16, 10.1/16" である。

#### (3) 恒温変態曲線

軸受鋼等の恒温変態曲線は従来多く求められているがマルテンパー処理では特に低温部の開始線附近の恒温変態図を明らかにする必要があるので、顕微鏡、硬度法で0.4~1.4 Cr鋼の開始線を求めた。試験片は1.5mmφ×3mmで焼準、球状化焼鈍を行い、最高加熱温度は950°Cとし、恒温浴は350°C以上は鉛浴を、300°C以下は-Pb+Sn+Cdの合金浴を使用した。



第2図 恒温変態曲線 (開始線)

第1表 化学成分及び結晶粒度

記号	JIS	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	結晶粒度
0.1Cr	SUP-4	0.92	0.24	0.48	0.021	0.019	0.08	0.28	7.0
0.4Cr	—	0.95	0.31	0.46	0.020	0.020	0.42	0.25	7.0
0.7Cr	—	0.94	0.27	0.47	0.022	0.020	0.72	0.22	5.5
1.4Cr	SUJ-2	0.98	0.31	0.38	0.027	0.010	1.43	—	6.5
Mn-Cr	SUJ-3	1.00	0.46	0.95	0.011	0.011	1.02	—	4.5(混粒)

第2図に結果を示したが、図中の点線は文献<sup>2)</sup>より引用した0.1Cr鋼及びMn-Cr鋼の変態開始線であり、何れもMs点は220°C前後である。

(4) マルテンパー処理条件の決定

マルテンパー処理条件を決定するために先ず低温浴の冷却能を調査し、次いで1"φ×2"の試験片の断面硬度U曲線を測定して焼入加熱温度、低温浴温度・保持時間を決定し、更に5mmφ×70mmの試験片について残留応力を測定した。

(4.1) 低温浴の冷却能

マルテンパー処理に使用する低温浴はAr'変態を十分に阻止する冷却能を必要とするから、Pb 32%, Sn 50%, Cd 18%の共晶合金浴とNaNO<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>の混合で精製を1回及び2回行った市販低温ソルト浴(何れも融点約145°C)にGrossmann氏等の方法<sup>3)</sup>を適用して比較試験した。即ち7/8, 1, 1<sup>1</sup>/<sub>8</sub>, 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub>及1<sup>3</sup>/<sub>16</sub>"φの0.4Cr鋼の試験片を合金浴は200°Cに、ソルト浴は165°Cに投入攪拌し、焼入後の断面硬度U曲線を求めて焼入強度Hを測定したが、Hは合金浴が0.95, 1回精製ソルトが0.5, 2回精製ソルトが0.7であった。Hは測定者<sup>4)</sup>によつて稍々異なるが、水中静止焼入で、1.00, 油中攪拌焼入で0.5とされているから、合金浴の冷却能は大体水中静止焼入の場合に等しく、ソルト浴の冷却能も油中攪拌の場合と同様かそれ以上である。しかし実用の結果では、合金浴の冷却能は繰返し使用しても殆んど減じないが、ソルト浴の場合は冷却能がかなり減退する欠点がある。

これら測定したHの値とジョミニー試験の結果からUnited States Steel Corp.の図表<sup>5)</sup>を用いて各鋼種の臨界直径、即ち丸棒中心が冷度50%マルテンサイトになる直径を夫々のHについて求め、又1"φの丸棒を各低温浴でマルテンパー処理した場合の中心部硬度を求めた結果を第2表に示した。表中(a)の結果より0.1%Cr鋼はH=0.95程度の焼入では、1"φ丸棒の中心部

まで硬化し得ないが0.4Cr鋼以上では硬化する。(b)の結果より、H=0.95の場合を後述の第3図と比較すると、0.1~0.4%Cr鋼ではよく一致するが、他は(b)の結果の方が稍々高目である。しかし大体に於いて硬化能の見当は充分につけられる。

(4.2) 焼入加熱温度

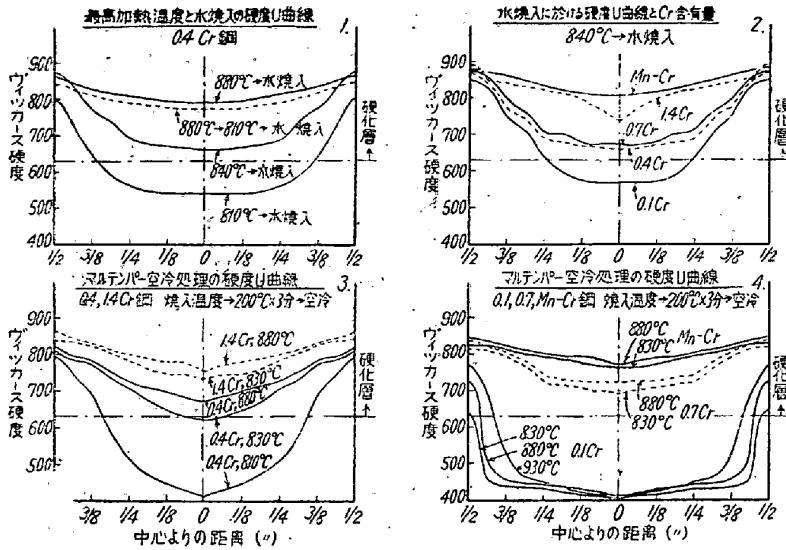
一般に最高加熱温度は変態曲線に影響を及ぼし、高温になると焼入硬化層は深くなるが、この因子として結晶粒の大きさ、炭化物・窒化物の固溶等が考えられ、又最高加熱温度が一定でも恒温変態と連続冷却変態とでは変態曲線が相違する。マルテンパー処理の場合の焼入加熱温度を決定するために、最高加熱温度と硬化層の深さ、Cr含有量の関係、水焼入と合金浴を用いたマルテンパー処理の場合の関係と断面硬度U曲線を測定して比較した。試験片は焼準、球状化焼純した後1"φ×2" (通常両端からの影響を無視するには径の4~5倍の長さを必要とするが)に工作し、窒素又は変成した都市ガス気流中で光輝加熱した後夫々水中静止焼入並びに低温浴攪拌焼入後空冷処理を行つた。

第3図に結果を示した。第3図-1は0.4Cr鋼について810, 840, 880°Cに加熱及び880°Cに加熱後810°Cまで炉冷したものの水焼入後の硬化層の関係を、3図-2は840°Cに加熱後水焼入したもののCr含有量と硬化層の関係を、3図-3, 4は各鋼種を810~930°C間の各温度に加熱後200°Cの合金浴に3min保持・空冷のマルテンパー処理を行つた場合の硬化層と加熱温度の関係である。

後述の第5図に示した様に1"φ丸棒の中心部の冷却曲線はMn-Cr鋼でもAr'変態開始線を切つているから本試験の加熱温度範囲では加熱温度高く従つて変態開始が遅くなれば変態生成物の量は少くなり当然中心部硬度は高くなる。第3図-1に示した様に、この鋼種では加熱温度の高い程深く、又焼入直前の温度よりも最高加熱温度によつて決定されるものと考えられる。第3図-2,

第2表 硬化能曲線と冷却能から導いた若干の関係

鋼 種	50%マルテンサイト部の焼入端末よりの距離 (mm)	(a) 臨界直径 (")			(b) 中心部硬度 (Hv)		
		H=0.5	H=0.7	H=0.95	H=0.5	H=0.7	H=0.95
0.1Cr	2.3/16	1/2	11/16	3/4	430	440	450
0.4Cr	3.4/16	11/16	7/8	1 1 <sup>1</sup> / <sub>16</sub>	460	490	630
0.7Cr	4.8/16	1	1 3 <sup>3</sup> / <sub>16</sub>	1 3 <sup>3</sup> / <sub>8</sub>	630	770	800
1.4Cr	6.8/16	1 3 <sup>3</sup> / <sub>8</sub>	1 5 <sup>5</sup> / <sub>8</sub>	1 7 <sup>7</sup> / <sub>8</sub>	800	840	850
Mn-Cr	10.1/16	2	2 3 <sup>3</sup> / <sub>8</sub>	2 5 <sup>5</sup> / <sub>8</sub>	830	850	860



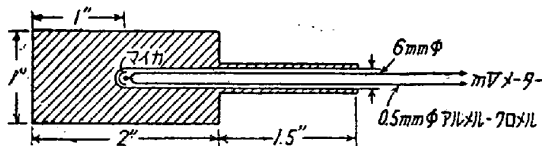
第3図 最高加熱温度、Cr含有量、水焼入・マルテンパー処理と断面硬度U曲線

3, 4 は水焼入及びマルテンパー空冷処理の場合のCr量或いは加熱温度と硬化層の関係であるが、何れもCrが増す程、加熱温度が高い程硬化層は深く、又表面附近の硬度は水焼入の方がやや高目である。

0.1% Cr 鋼は 930°C に加熱しても中心部までマルテンパー処理では硬化し得ない。0.4% Cr 鋼は810°C では同様硬化し得ないが 830°C では大体硬化する。水焼入とマルテンパー処理を比較すると、水焼入では中心部硬化が 840°C と 880°C でかなり開きがあるがマルテンパー処理では 830°C と 880°C とで大差がない。従つて 0.4Cr 鋼~Mn-Cr 鋼は 830°C 以上の加熱で 1"φ 丸棒の中心まであまり変化のない硬化層が得られる。

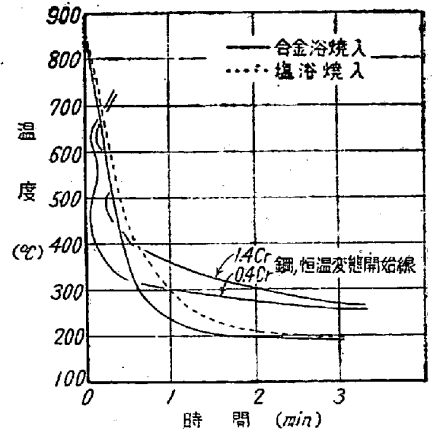
(4.3) 低温浴温度及び保持時間

以上の結果、0.1% Cr 鋼は 1"φ 丸棒に対しては硬化能小に過ぎ、他は硬化能に従つた硬化層が得られるから以下の試験は 0.4% Cr 及び 1.4% Cr 鋼につき行つた。低温浴温度・保持時間を決定するに先立ち、マルテンパー処理の場合の試験片の中心部冷却速度を求めたが第4図にその試験片を、第5図に結果を示した。



第4図 中心部冷却速度測定用試験片

通常マルテンパーの定義としては Ms 直上又は直下の温度に急冷して試料内外の温度が均一になつてから空冷することになつてゐるが、本試験では低温浴温度・保持時間の条件を恒温変態曲線を参照して Ms 線の上下及び



第5図 中心部冷却温度-時間曲線

変態開始前後にとつた。即ち両鋼種を 830°C に光輝加熱後 170, 200°C に 1, 2, 3, 5, 15min 保持及び 230, 250°C に 3, 5, 15min 保持後

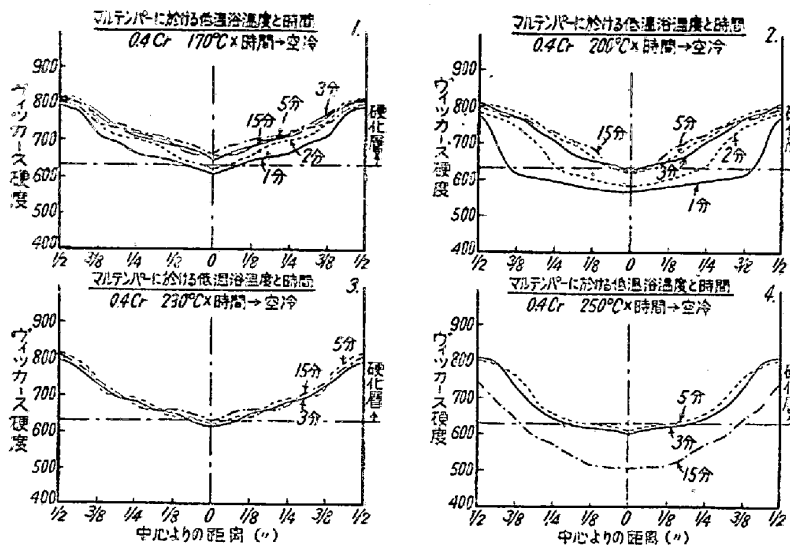
空冷の 16 条件で処理し断面硬度を測定した。第6図-1~4 は 0.4% Cr 鋼についての結果を示したが、1.4% Cr 鋼の場合も全く同様の傾向を示したので図は省略した。

恒温変態図を参照すると 170°C×1min, 200°C×5min, 230°C×15min, 250°C×5min 以内保持の場合は何れも変態開始前の範囲にあるが、それ以上保持の場合には変態を開始している筈である。第6図に示した様に、170, 200°C に 1min 保持した場合は少々硬度曲線が低下するが、これは第5図に見られる通り 1"φ 丸棒の中心部は合金浴焼入でその温度に達するに約 2min を要し 1min 保持では未だ約 50°C 高目であり、後述の残留応力が小さい事から今井・大原氏<sup>7)</sup>による様に残留オーステナイトが多いためと解される。250°C に 5min を越えて保持した場合も硬度曲線は低下するが、これは既に変態を開始し下部ペーナイトを生じた為であつて、170, 200°C の温度で変態開始後まで保持したものの硬度が低下しないのは変態生成物がマルテンサイトのためである。

以上第3図及び第6図に示した断面硬度 U 曲線と第5図の中心冷却曲線の結果から、本試験範囲では 0.4~1.4% Cr 鋼及び Mn-Cr 鋼の 1"φ 丸棒は、830°C 以上に加熱した後低温浴温度を 170~200°C (Ms 点以下の温度) にとる場合は 3min 以上、230~250°C (Ms 点以上の温度) にとる場合は 3min 以上変態開始まで保持して空冷すれば殆んど 830°C から水焼入した場合と同一の硬化層が得られる。尙本試験では焼割を全然生じなかつた。

(4.4) 残留応力

マルテンパー処理した場合の残留応力を測定するため



第 6 図 0.4% Cr 鋼のマルテンパー空冷処理の硬度 U 曲線

に 5mmφ×70mm の試験片を用いて軸方向の残留応力のみを Heyn の方法<sup>9)</sup>で測定した。即ち試験片の外周から 10% の硝酸溶液によつて溶解し、溶解断面積に対する長さの変化を理研製コンパレーターで 10<sup>-3</sup>mm まで正確に測定し残留応力値を次式によつて計算した。

$$\sigma_n = E/l \times f'_n (l_n - l) - f'_{n-1} (l_{n-1} - l) / f_n \text{ kg/mm}^2$$

但し E=ヤング率, f<sub>n</sub>=第 n 層の断面積

l=最初の長さ

f'<sub>n</sub>=第 n 層を除去した残りの断面積

l<sub>n</sub>=第 n 層を除去した時の長さ

試験は主として 0.4% Cr 鋼について行つたが、光輝加熱の後低温浴 170, 200°C の場合は夫々 1, 3, 5, 15min, 230, 250°C の場合は夫々 3, 5, 15min 保持後空冷し、比較の為に水・油焼入したもの及び 170,

200°C に 3, 5min 保持後水冷したものの残留応力値を求め、又 1.4% Cr 鋼については水・油焼入及び 170, 200°C に 3, 5min 保持後空冷したものについて求めた。第 7 図にその結果を示す。第 3 表は第 7 図より求めた最大引張応力・最大圧縮応力値である。

結果に見られる様に 0.4% Cr 鋼では何れも外層部は引張応力、内層部は圧縮応力であるが、1.4% Cr 鋼では水焼入の場合のみ最外層部に圧縮応力が働いている。1.4% Cr 鋼の水焼入は割れる場合多く、その割れの状態から判断すると表面は引張応力と考えられ、此の点測定結果の圧縮応力は疑問である。一般にマルテンパー空冷したものでは内層の圧縮応力の部分の範囲が広く、最大応力も概して

油焼入の場合より小である。然しながらマルテンパー水冷処理したものでは分布状態は水焼入と同様であり、最大応力も水焼入の場合よりは小であるが、油焼入よりはむしろ大で焼割の危険性をもっている。0.4% Cr 鋼のマルテンパー空冷処理したものでは低温浴温度が高い程中心部が圧縮応力から引張応力へ変化する傾向にあるがこれは 0.4% Cr 鋼の硬化能があまり大きくなく、中心部にかなり高温変態生成物(トルースタイト・上部ペーナイト)を生じているために熱応力が変態応力に対して比較的大きく熱応力型分布に近づくためと解される。

本試験範囲では低温浴温度・保持時間と残留応力との関係は、低温浴温度が高い程、又時間が変態開始前では長くなる程応力は大であるが、変態開始後では長い程小である。従つて残留応力の点からマルテンパー処理の低

第 3 表 最大残留引張・圧縮応力

熱処理	残留応力	最大引張応力 kg/mm <sup>2</sup>	最大圧縮応力 kg/mm <sup>2</sup>	熱処理	残留応力	最大引張応力 kg/mm <sup>2</sup>	最大圧縮応力 kg/mm <sup>2</sup>
0.4% Cr 鋼							
水焼入		15.0	17.0	250°C×3min—空冷		9.0	4.0
油焼入		9.0	7.0	〃 5min 〃		10.5	5.8
170°C×1min—空冷		5.1	3.8	〃 15min 〃		9.0	5.0
〃 3min 〃		7.3	4.1	170°C×3min—水冷		12.1	9.3
〃 5min 〃		5.9	3.3	〃 5min 〃		10.6	12.9
〃 15min 〃		4.6	2.8	200°C×3min—〃		10.4	12.5
200°C×1min—空冷		5.1	1.6	〃 5min 〃		12.0	13.8
〃 3min 〃		7.6	2.9	1.4% Cr 鋼			
〃 5min 〃		9.4	4.1	水焼入		13.0	16.4
〃 15min 〃		7.1	2.6	油焼入		10.2	7.3
230°C×3min—空冷		8.7	3.3	170°C×3min—空冷		10.8	5.7
〃 5min 〃		11.7	4.0	〃 5min 〃		7.7	3.9
〃 15min 〃		14.2	4.2	200°C×3min—〃		12.2	4.6
				〃 5min 〃		14.0	5.1

温浴温度・保持時間を決定するには、変態開始の直前、直後をさけて保持し温度も低温の方を選んで空冷すればよい。

### III. 結 言

以上の試験結果を総括すると次の如き結論が得られる。

(1) 本試験に用いた鋼種及び試験範囲ではマルテンパー処理を行う場合の低温浴温度・保持時間は硬度、残留応力の点から中心部冷却速度を考慮の上、内外の温度が均一になる時間は保持する必要があるが、Ms 点以上の温度であれば変態開始直前即ち incubation period までの保持をさけて空冷するのが良く、又 Ms 点以下の温度であれば変態開始後まで保持して空冷すれば焼割を生ずる危険性は殆んどない。

1"φ 程度の小物 (C 約 1%) の焼入に合金浴を用いるマルテンパー処理を適用して中心部まで硬化するには少なくとも 0.4% 程度以上の Cr 含有量を必要とし、830°C 以上に加熱した後 175°C に 3~5min 又は 200~230°C に 3min 程度保持して空冷すれば焼割は生じない。

(2) マルテンパー後空冷したものは残留応力が小で

あり、従つて残留オーステナイトは多い筈であるから、必要に応じてサブゼロ処理を行えば更に硬度を高め安定した組織が得られるであろう。

(3) 低温ソルトを低温浴に用いる場合には、冷却能の点から更に材料の Cr 含有量を高くする必要があり、又実用にあつてはソルトの寿命の点で一考を要するであろう。

終りに本研究に当つて懇切なる御助言を戴いた東北大今井勇之進教授に深く謝意を表する次第である。

(昭和 29 年 6 月寄稿)

### 文 献

- 1) SAE Handbook, (1951) 105
- 2) 不二越データ, 今井: 鋼の恒温変態, 金研(1949)
- 3) Grossmann, Asimow & Urban: Symposium, Hardenability of Alloy Steels, ASM (1938)
- 4) E. C. Bain 杉山訳: 鋼中合金元素の機能, 昭17, 216
- 5) S. L. Hoyt: Metal Data (1952) 187
- 6) 同 上 184
- 7) 今井勇之進, 大原正志郎: 鉄と鋼, 38 (1952) 561
- 8) E. Heyn: J. Inst. Metals, 12 (1914) No. 2, 3

## 新 刊 紹 介

### 加熱爐の設計と実際並に熱精算の方式

日本鉄鋼協会編 (丸善発行) A5 判 400 頁 予価 850 円

鉄鋼工場における生産の合理化、能率の向上に不可欠な加熱炉、熱精算の問題につき理論と実際から設計実例、実際諸データを基として体系的に解説された初めての書である。

#### [主要目次]

- 加熱炉** (1. 概説, 2. 連続加熱炉の設計, 3. 設計の実際, 4. スキット並に保温, 5. 燃焼装置, 6. 焼熱回収装置, 7. 築造の実際, 8. 各種加熱炉の実例, 9. アメリカの現状, 参考文献)
- 熱精算** (1. 総論, 2. 各論, 3. 第2法則による熱精算)