

高炭素鋼の黒鉛化におよぼす各種作用因子の 影響について(その1)*

(高炭素鋼の黒鉛化に関する研究—I)

山中直道**・日下邦男***

FACTORS CONTROLLING THE GRAPHITIZATION OF HIGH CARBON STEEL AT SUBCRITICAL TEMPERATURE (Part—1)

(Study on the graphitization of high carbon steel—I)

Naomichi Yamanaka, Dr. Eng. and Kunio Kusaka

Synopsis:

Several experiments has been made in an effort to reveal some of the factors controlling graphitization of pure high carbon steel deoxidized with aluminum and silicon. The results obtained were as follows:

- (1) Rate of dissociation of cementite was a maximum at about 650°C.
- (2) The reaction rate of dissociation of cementite was a maximum when the steel had been quenched previously in order to produce martensite, and less graphite formed in the furnace cooled, air cooled or isothermal transformed samples.
- (3) The heating at 1000°C for 2 hours and furnace cooling after water-quenching from 870°C inhibited very markedly the graphitization on subsequent anneal at 650°C. The treatment of heating above the critical apparently tend to destroy or render inoperative nucleation which would promote graphitization.
- (4) Cold drawing accelerated the formation of the graphite nuclei and the increase in the cold reduction to 50% produced a corresponding increase in the rate of graphitization.
- (5) The more graphite formed in cold drawn samples of pearlitic structure than spheroidized state on subsequent annealing at 650°C.

I. 緒 言

高硬度で使用される高炭素鋼例えばゼンマイ、カミソリ材、型材などは砂鉄系原料を用いたものがスクラップより熔製したものよりも靱性、耐久性においてすぐれていることは周知の事実であり、このことは鋼の処女性なる言葉で説明されている。しかし高炭素鋼にこのような純粋な原料を使用すると黒鉛化をおこしやすい欠点を生ずる。すなわち Si の高い場合は勿論であるが Si の低い場合でも引抜または冷間圧延と焼鈍とを繰り返した場合には黒鉛化を起すことがあり¹⁾²⁾、この傾向は不純物の少いほど顕著である。高炭素鋼における黒鉛化現象についてはすでに幾多の研究^{3)~10)}があるが断片的なものが多いので著者らは脱酸剤としての Al の量、加炭剤の種類、原料関係、添加元素の影響、ガス成分の影響などについて系統的に研究を行い、また黒鉛化の機構についても検討を加えた。本報はこれらのうち黒鉛化におよぼす各種の作用因子について述べたものである。

II. 実験結果

供試材は Table 1 に示すとき成分のもので、35 KVA 高周波誘導炉で 7kg 鋼塊を熔製し、これを13φに圧延し、770°Cで球状化焼鈍を行った。原料としては電解鉄を用い、加炭剤は低磷灰銑および黒鉛を使用した。

1. 黒鉛化加熱温度の影響

黒鉛化におよぼす加熱温度の影響をみるために Al 含有量を異にする数種の鋼を用いて 870°C×30mn 水冷してマルテンサイト組織にしたものおよび 10φ→7φに冷間引抜をおこなつたものを 500~800°Cの各温度に24h加熱を行い炉冷して硬度および組織を調査し、また黒鉛炭素量を分析により求めた。Fig. 1 (A) は 870°Cより水冷してマルテンサイト状態にした場合で、硬度は 650

* 昭和 31 年 4 月本会講演大会にて講演

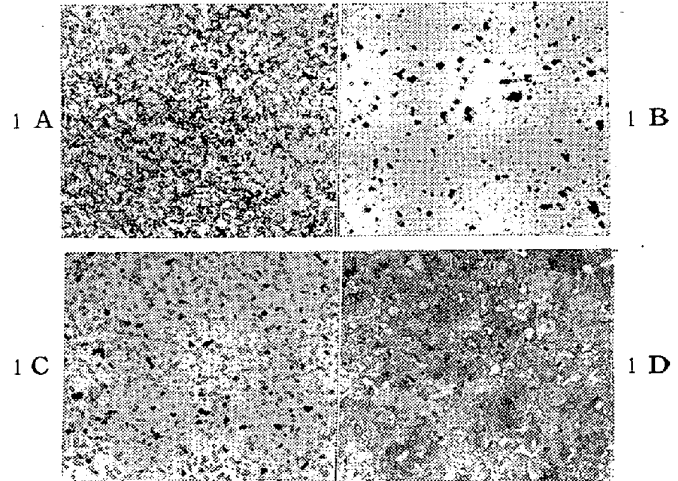
** 特殊製鋼株式会社、

*** 同、研究所

Table 1. Chemical composition of steels tested.

| Steel No. | Chemical composition (%) | | | | | | | | | | | | |
|-----------|--------------------------|------|------|-------|-------|----|------|----|----|---------|-----------|--------|------------------|
| | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Cu | Sn | sol. Al | insol. Al | Σ Al | Σ N ₂ |
| GS-8 | 1.10 | 0.28 | 0.39 | 0.010 | 0.012 | tr | tr | tr | tr | 0.004 | 0.0008 | 0.0048 | 0.0076 |
| -15 | 1.07 | 0.25 | 0.38 | 0.012 | 0.010 | // | // | // | // | 0.010 | 0.004 | 0.014 | 0.0055 |
| -6 | 1.05 | 0.28 | 0.41 | 0.010 | 0.012 | // | 0.01 | // | // | 0.014 | 0.012 | 0.026 | 0.0076 |
| -18 | 1.07 | 0.26 | 0.43 | 0.010 | 0.012 | // | tr | // | // | 0.023 | 0.009 | 0.032 | 0.0074 |
| -23 | 1.08 | 0.23 | 0.42 | 0.009 | 0.011 | // | // | // | // | 0.025 | 0.004 | 0.029 | 0.0068 |
| -7 | 1.16 | 0.35 | 0.43 | 0.010 | 0.010 | // | // | // | // | 0.030 | 0.012 | 0.042 | 0.0080 |
| -24 | 1.08 | 0.28 | 0.42 | 0.008 | 0.010 | // | // | // | // | 0.033 | 0.004 | 0.037 | 0.0069 |
| -9 | 1.07 | 0.29 | 0.41 | 0.010 | 0.012 | // | // | // | // | 0.033 | 0.005 | 0.035 | 0.0058 |
| -20 | 1.07 | 0.37 | 0.41 | 0.009 | 0.011 | // | // | // | // | 0.042 | 0.009 | 0.051 | 0.0084 |
| -11 | 1.06 | 0.27 | 0.40 | 0.009 | 0.010 | // | // | // | // | 0.044 | 0.011 | 0.055 | 0.0062 |
| -134 | 1.06 | 0.23 | 0.42 | 0.012 | 0.015 | // | 0.01 | // | // | 0.058 | 0.004 | 0.062 | 0.008 |
| -25 | 1.06 | 0.25 | 0.43 | 0.008 | 0.011 | // | tr | // | // | 0.059 | 0.002 | 0.061 | 0.0063 |
| -19 | 1.11 | 0.30 | 0.41 | 0.014 | 0.013 | // | // | // | // | 0.063 | 0.006 | 0.069 | 0.0076 |
| -10 | 1.06 | 0.32 | 0.42 | 0.010 | 0.011 | // | // | // | // | 0.092 | 0.011 | 0.103 | 0.0054 |
| -12 | 1.07 | 0.28 | 0.41 | 0.009 | 0.013 | // | // | // | // | 0.104 | 0.006 | 0.110 | 0.0061 |
| -13 | 1.06 | 0.25 | 0.39 | 0.009 | 0.011 | // | // | // | // | 0.134 | 0.006 | 0.140 | 0.0076 |
| -21 | 1.09 | 0.28 | 0.41 | 0.009 | 0.011 | // | // | // | // | 0.183 | 0.006 | 0.189 | 0.0076 |

~680°Cにおいて急激に低下し黒鉛炭素量もこの温度でもっとも多くなる。加熱温度が600°C以下または700°C以上になると急激に黒鉛化は遅くなる。また可溶Alの低いものほど黒鉛炭素量も少ない傾向がある。Photo. 1はGS-19についての組織を示す。Fig. 1(B)は引抜加工(加工度51%)をおこなったものについての結果で、やはり650°C加熱において硬度は最低となり黒鉛炭素量は最大となる。加熱温度が750°Cにおいては炭化物が生長して粒が大となる。以上マルテンサイト状態にした場合および引抜加工をおこなった場合ともに650°C加熱で黒鉛化がもっとも速やかに進行することが判明した。



×300 (2/3)

Photo. 1. Microstructures of GS-19 steel heated 24 h at various temperature after water-quenching from 870°C.

1A: 500°C × 24 h 1B: 700°C × 24 h
1C: 750°C × 24 h 1D: 800°C × 24 h

2. 組織の影響

黒鉛化加熱前の初期組織が黒鉛化にいかなる影響を有するかをみるために、870°C × 30mm 水冷してマルテンサイト組織にせるもの、870°C × 30mm 空冷して微細パーライト組織にしたものおよび770°Cで焼鈍して球状セメンタイト組織にせるものについて650°Cで300hまで加熱をおこなって黒鉛析出量を分析により求めた。Fig. 2はこの結果を示したもので水冷してマルテンサイト状態にしたもののがもっとも黒鉛化速度が大で、空冷したもののがこれにつき、焼鈍状態がもっとも黒鉛化しにくい。また図により可溶Alの増加するにつれて黒鉛化が

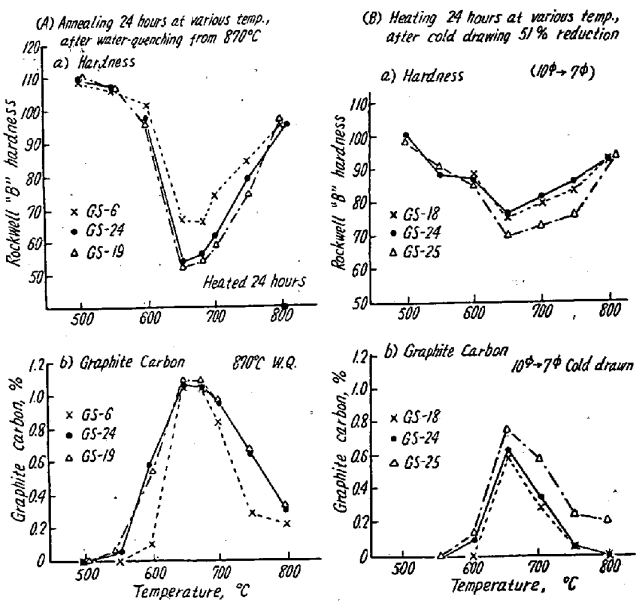


Fig. 1. Effect of heating temperature on the graphitization of pure high-carbon steel.

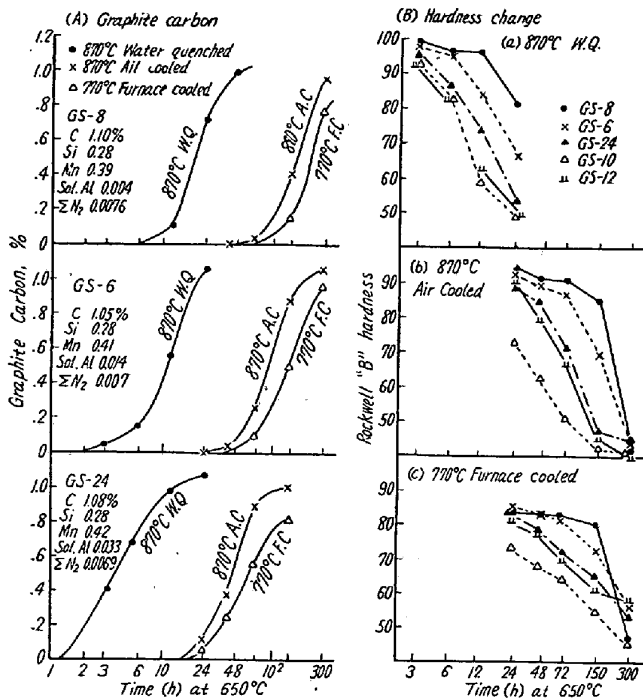


Fig. 2. Effect of initial microstructure on the graphitization at 650°C.

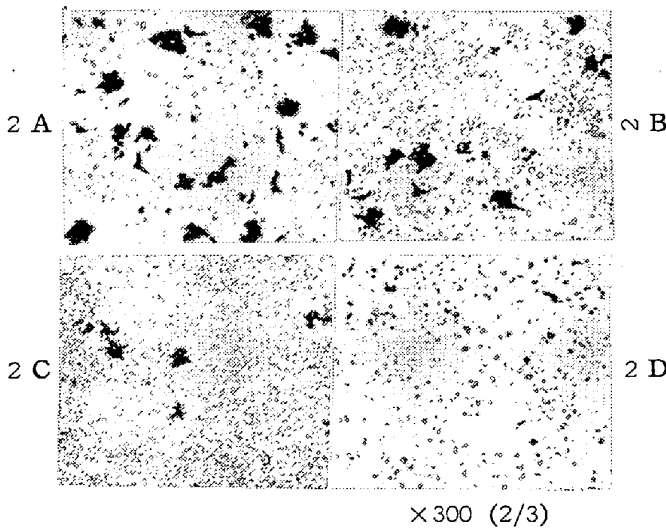


Photo. 2. Microstructures of GS-10 steel heated 72h at 650°C after air cooling from 870°C (2A), and furnace cooling from 770°C (2B).

2C: GS-9, isothermal transformed at 400°C for 10mn after austenitizing at 870°C and heated 24h at 650°C
 2D: GS-9, water quenched from 870°C and heated 24h at 650°C

促進されることがわかる。Photo. 2A, 2B は GS-10 (可溶 Al 0.092%) を 870°C 空冷および 770°C 焼鈍後 650°C × 72h 加熱せるものの組織で前者はほとんど完全に黒鉛化を示している。

3. 恒温変態の黒鉛化について

初期組織の黒鉛化におよぼす影響についてはマルテンサイト組織のものがもつとも黒鉛化しやすく焼鈍状態のものがもつとも黒鉛化速度が遅いことが判明したが、870°C でオーステナイト化し 300~650°C の各温度で恒温変態をおこないパーナイト組織にした場合にはこれが黒鉛化にいかなる影響を有するかをみるために実験をおこなった。すなわち GS-9 および GS-134 について小試片を用い 870°C に加熱したのち 650, 500, 400, 300°C に保持した塩浴中に焼入れそれぞれ 5, 7, 10, 60mn 保持したのち水冷し 650°C × 24h 加熱をおこなつて黒鉛化の程度をしらべた。その結果は Fig. 3 に示すごとく 650°C で恒温変態せるものは 870°C より空冷せるものよりも黒鉛炭素量は若干少なく、恒温変態温度が低下するとわずかに黒鉛化傾向を増すが、870°C 水冷の場合に較べると黒鉛化はいちじるしく遅い。すなわちパーナイト組織はマルテンサイト組織に比較すると黒鉛化速度がいちじるしく遅い。Photo. 2C は GS-9 を 400°C で恒温変態したのち 650°C × 24h 加熱したものを、2D は 870°C 水冷のものを 650°C × 24h 加熱せる組織を示す。後者はほとんど完全に黒鉛化しておりしかも黒鉛粒はいちじるしく微細である。

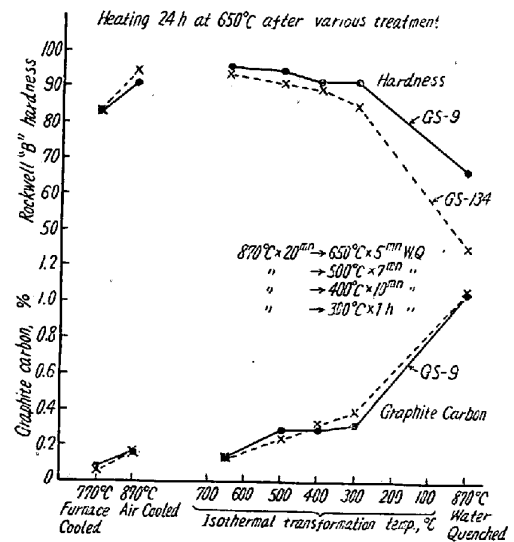


Fig. 3. Effect of isothermal transformation temp. on the graphitization at 650°C.

マルテンサイトを焼戻すときの第一段階は60~180°C で認められる大きな収縮をとともなう変化でマルテンサイトから固溶炭素が炭化物として析出する段階である。この際析出する不安定炭化物は温度の上昇とともに炭化物反応をおこなつて安定化する。この際焼戻の第一段階で生ずるものは炭化物であることはすべての研究者によ

つて一致しているが第3段階で析出する炭化物が θ であるか、あるいは中間的に λ 炭化物が生ずるかについては未だ明らかでない。一方 300~400°C で恒温変態したペーナイトの析出炭化物は θ である。

さて岡田博士¹¹⁾によれば焼戻の第3段階の初期において存在する炭化物は θ ではなくて λ 相であり、 ϵ 相は280~380°C で λ 相に変化する。この λ 相は360°C以上の温度においてセメンタイト、フェライト、炭素に分解する。 $2Fe_3C \rightarrow Fe_3C + Fe + C$ 、しかして焼入試片および溶接の熱影響部を400~700°C で長時間加熱するとこの部分に優先的に黒鉛化が生ずるのは、このCが核となるものと説明されている。しかしてまた同氏¹²⁾によれば400°C で生じたペーナイトはほとんど λ 相とみられるものであり、このものを再加熱すると約450°C 付近より650°C 付近にわたって非常に遅い不可逆反応がおこなわれるものでありこの際セメンタイト、フェライト、および黒鉛を析出する。これは焼入せる試片の焼戻の場合と同一機構であるからペーナイトを650°C に加熱した場合もマルテンサイトの場合と同様に黒鉛化が急速に進行するはずである。しかるに著者らの実験によればペーナイト組織のものはマルテンサイト組織のものに較べていちじるしく黒鉛化が遅い。このことは λ 相の分解で黒鉛を析出しないかまたはペーナイトが λ 相よりなつていないことを示しているものと考えられる。

4. 水冷後変態点以上加熱の影響

前述の実験により水冷したものが最も黒鉛化しやすいことが判明したが、このマルテンサイト組織のものを変態点以上の温度に加熱したるのち冷却して650°C で長時間加熱した場合には黒鉛化速度にいかなる影響があるかをみるために実験をおこなつた。すなわち870°C より水冷したる後770°C ×1h 炉冷、870°C ×30mn 空冷、1000°C ×1h 炉冷をおこない、しかるのち650°C ×24h 加熱をおこなつた。この結果は Fig. 4 に示すごとく水冷したものはいずれも完全黒鉛化を示すが、770°C ×1h 炉冷せるものでは黒鉛化はいちじるしく阻止され、1000°C 炉冷のものは黒鉛の発生は皆無である。比較のために770°C 炉冷および870°C 空冷後650°C ×24h 加熱をおこなつた場合の黒鉛炭素量を示したが、これらは870°C 水冷後770°C 炉冷または870°C 空冷せる場合よりもいずれも黒鉛化はいちじるしく少ない。すなわちこれらの場合のごとく変態点以上加熱温度の低いものには、まだ水冷による黒鉛化促進効果がかかり残つてゐることを示す。以上のことより次のごとくいえる。すなわちマルテンサイトを焼戻す過程において黒鉛核が生成さ

れ650°C において長時間加熱すると急速に黒鉛は生長するが、短時間でマルテンサイトを焼戻し650°C に保持することなく変態点以上に加熱すると、黒鉛核の一部または全部が破壊され、その後650°C に長時間加熱しても黒鉛化の進行はいちじるしく遅くなる。Photo. 3A はGS-24 を水冷後770°C ×1h 炉冷したものを650°C ×24h したものの組織であり微細な黒鉛が認められる。3B は水冷後1000°C 炉冷して650°C ×24h 加熱したもので黒鉛はほとんど認められない。

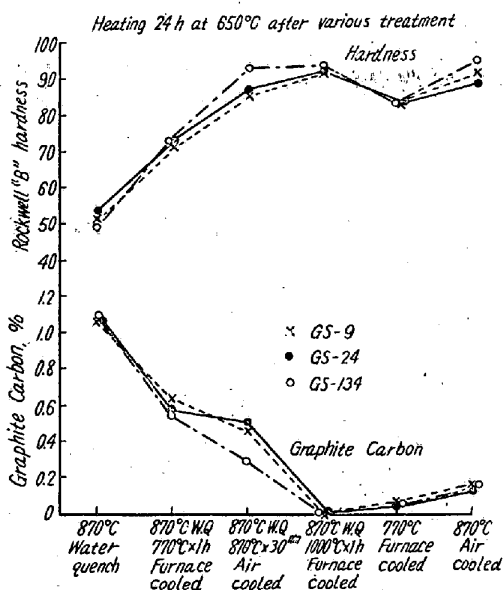


Fig. 4. Effect of various treatments on the graphitization after water-quenching from 870°C.

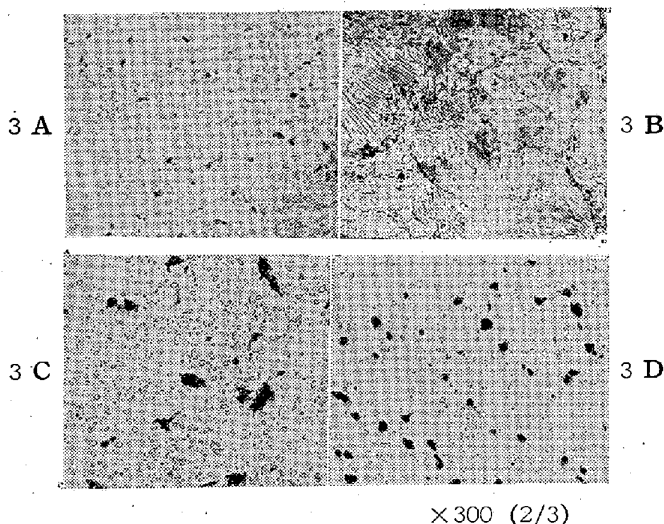


Photo. 3. 3A, 3B: GS-4 steel, furnace cooled from 770°C (3A), and 1000°C (3B) after water quenching from 870°C and then heated 24h at 650°C. 3C, 3D: GS-12 steel, heated 100h at 650°C after cold drawing from 10φ to 9φ (3C) and to 7φ (3D)

5. 引抜加工度の影響

冷間加工後の焼鈍により黒鉛化を生ずることはすでにいろいろと報告されている¹³⁾¹⁴⁾が著者らは引抜加工度が黒鉛化にいかなる影響をおよぼすかについて実験をおこなった。すなわち 770°C にて球状化焼鈍せるものを 10 mm φ に加工しこれを途中焼鈍することなく 9, 8, 7φ に引抜加工をおこなった。加工度はそれぞれ 16.3, 35.4, 51% となる。引抜後鑄鉄ダライ粉中にて 650°C, 100 h まで加熱して後黒鉛析出量を分析により求め、また組織をも調査した。Fig. 5 はこの結果を示したもので引抜加工度の異なる程黒鉛化速度がはやくなる。また可溶 Al の多くなるほど黒鉛化しやすくなる。Photo. 3 C, 3 D は GS-12 につき 16%, 51% の加工度を与えた後 650°C × 100 h したものの組織であり、後者の方がいちじるしく黒鉛化が進行していることがわかる。

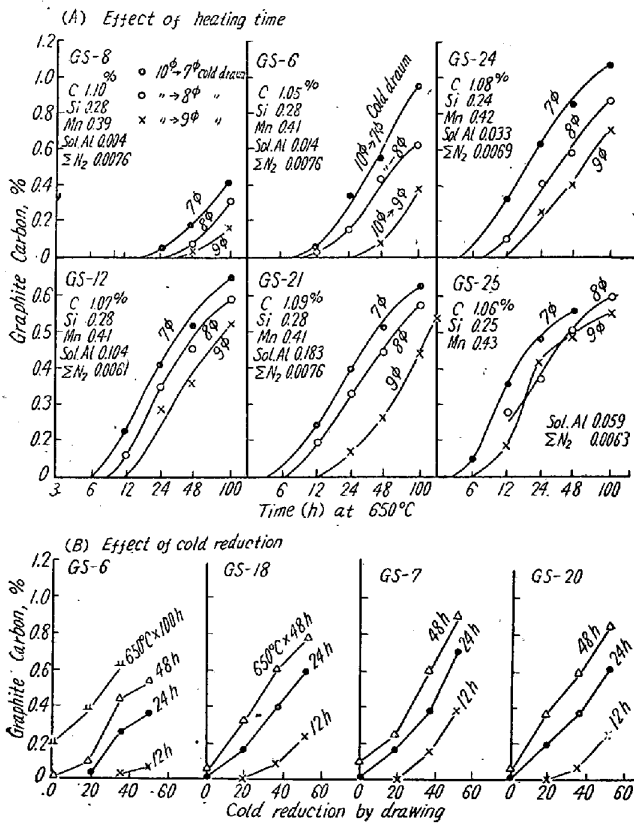
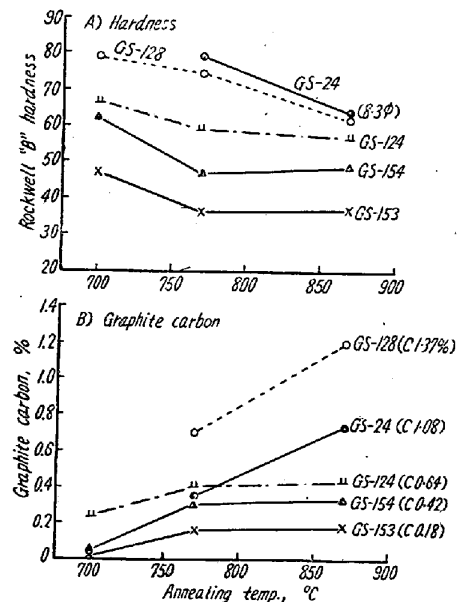


Fig. 5. Effect of cold reduction by drawing on the graphitization.

6. 引抜加工の前組織の影響

黒鉛化におよぼす C の影響をみるための実験において 770°C × 2 h 炉冷後 10φ → 8φ に引抜加工をおこなつて 650°C × 24 h 加熱後の組織を調査したところ低炭素のものほど黒鉛化がいちじるしく C 0.18% および 0.42% のものはほとんど完全にセメントイトが分解した。この原

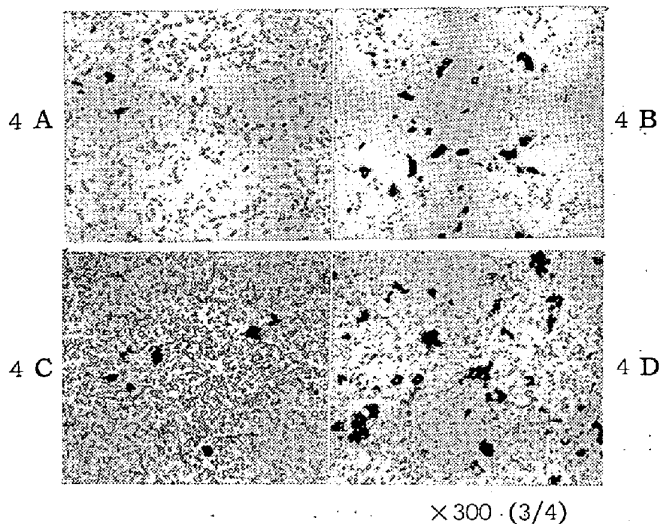
因としては 770°C 焼鈍では高炭素のものは完全に球状セメントイト組織となるが低炭素のものでは層状パーライトを生ずる。このような層状パーライトは引抜加工によつてセメントイトが変形をうけ、つよい歪が加わるためにセメントイトが分解し黒鉛化が促進するものと考えられる。したがつて低炭素鋼もセメントイトを球状化すれば黒鉛化がおそくなり、また高炭素のものも焼鈍温度を高めて層状パーライト組織にすれば黒鉛化が促進されるはずである。よつてこの点をたしかめるために実験をおこなつた。すなわち低炭素鋼の球状化としては 700°C × 30 h 加熱をおこない、また高炭素鋼の層状パーライト組織をうるためには 870°C × 2 h 炉冷および 950°C × 2 h 炉冷をおこなつた。しかる後 10φ に加工し途中焼鈍することなしに引抜加工をおこなつたが、1.08% C のものは引抜によつていちじるしく硬化し 8.3φ 以下に引抜は不能であつた。C 1.38% のものは 870°C × 2 h 炉冷後初析セメントイトの一部が黒鉛化するため 8φ までの引抜は可能である。Fig. 6 は焼鈍温度を変えて組織を球状セメントイト、層状パーライトに変化せしめたものを 10φ → 8φ に引抜加工後 650°C × 24 h 加熱をおこなつたものの硬度および黒鉛炭素量を示したものである。低



| | C | Si | Mn | Ni | Cr | Cu | Sn | Al | ΣAl | ΣN ₂ | |
|--------|------|------|------|----|----|------|----|-------|-------|-----------------|--------|
| GS-153 | 0.18 | 0.09 | 0.17 | tr | tr | tr | tr | 0.018 | 0.006 | 0.024 | 0.011 |
| GS-154 | 0.42 | 0.15 | 0.27 | " | " | " | " | 0.031 | 0.006 | 0.037 | 0.011 |
| GS-124 | 0.64 | 0.18 | 0.36 | " | " | 0.01 | " | 0.036 | 0.004 | 0.040 | 0.009 |
| GS-24 | 1.08 | 0.28 | 0.42 | " | " | tr | " | 0.033 | 0.004 | 0.037 | 0.0069 |
| GS-128 | 1.37 | 0.33 | 0.42 | " | " | " | " | 0.035 | 0.005 | 0.040 | 0.010 |

650°C × 24h heating after cold reduction 35% (10φ → 8φ)

Fig. 6. Effect of annealing temperature on the graphitization of cold-drawn carbon steels after heating at 650°C for 24 hours.



4A 0.42%C, Lamellar pearlite
 4B 0.42%C, Spheroidal carbide
 4C 1.08%C, Spheroidal carbide
 4D 1.08%C, Lamellar pearlite

Photo. 4. Effect of initial microstructure on the graphitization of 35% cold-drawn carbon steel heated 24h at 650°C.

炭素のものは 770°C 焼鈍では黒鉛化はいちじるしいが 700°C で焼鈍して球状セメント組織にした場合には黒鉛化は非常に少ない。また高炭素のものは 870°C より炉冷して層状パーライトにした場合には 770°C 焼鈍の場合に比して黒鉛化はいちじるしく促進される。

Photo. 4A は C 0.42% のものを 770°C で焼鈍して層状パーライト組織になったものを 10φ→8φ に引抜加工をして 650°C ×24 h した組織でありほとんど完全に黒鉛化が進行しているが、4B は同一成分のものを 700°C で球状化焼鈍した場合でほとんど黒鉛は認められない。4C および 4D は C 1.08% のものについて引抜加工の前組織が球状セメント組織および層状パーライト組織の場合の比較を示したものであり、後者がいちじるしく黒鉛化速度の速いことを示す。

III. 結 言

以上電解鉄を原料とし、Mn, Si および Al で脱酸して溶製せる高炭素鋼の黒鉛化におよぼす各種作用因子の影響について調べた結果を要約すれば次のごとし。

1. セメントの分解速度は 650~680°C において最も速やかであり加熱温度がこの温度以上になると急激に黒鉛化は遅くなる。

2. 水冷してマルテンサイト組織にしたものが最も黒鉛化速度が大であり空冷して微細パーライト組織にしたものがこれに次ぎ、球状化焼鈍したものが最も黒鉛化しにくい。恒温変態をおこなつてベーナイト組織にしたも

のも水冷してマルテンサイト組織にしたものに較べるといちじるしく黒鉛化速度は小さい。

3. 水冷してマルテンサイト組織にしたものを変態点以上に加熱して炉冷したのち 650°C に加熱すると黒鉛化の進行はいちじるしく阻止され、この効果は変態点以上加熱温度の高いほど顕著である。すなわち黒鉛核は水冷してマルテンサイトにし、かつこれを焼戻す過程において最も多く形成され 650°C において長時間加熱すると急速に黒鉛は生長するが、短時間でマルテンサイトを焼戻し 650°C に保持することなく変態点以上に加熱すると黒鉛核の一部または大部分が破壊され、その後 650°C に長時間加熱しても黒鉛化の進行はいちじるしく遅くなる。

4. 冷間加工によつて黒鉛化は促進されるが、その速度はマルテンサイト組織の場合よりは遅い。冷間引抜の場合は加工度の大きいものほど黒鉛化速度は大となる。

5. 引抜加工前の組織が層状パーライト組織のものは球状セメント組織のものに比して、引抜加工後の黒鉛化速度がいちじるしく大である。

終りに本研究の発表を許可された石原工場長に敬意を表するとともに実験の一部を担当された外岡耀係員に謝意を表します。(昭和 33 年 4 月寄稿)

文 献

- 1) Anton Pomp. St. u E. **73** (1953), 133~138
- 2) A. Allison. J. Iron Steel Inst. (1955) 319
- 3) C. R. Austin, M. C. Fetzer. T. ASM **27** (1939) 13~39
- 4) Cyril Wells T. ASM **26** (1938), 289
- 5) C. R. Austin, M. C. Fetzer, T. ASM **29** (1941), 339~354
- 6) C. R. Austin, M. C. Fetzer, T. ASM **35** (1945), 485~529
- 7) G. V. Smith, J. A. MacMillan, E. J. Dulis T. ASM **43** (1951) 692~711
- 8) R. H. Hickley. A. G. Quarrell, J. Iron Steel Inst. (1954) 337
- 9) E. J. Dulis, G. V. Smith, T. ASM **46** (1954) 1318
- 10) G. V. Smith, Iron Age (1954), 136
- 11) 岡田: 金学誌, **19** (1955) 186
- 12) 岡田: 金属学会講演概要, 1952, 4, 64~65
- 13) H. A. Hughes, J. G. Cutton, T. ASM **37** (1946) 110~135
- 14) J. H. Andrew, H. Lee, J. Iron Steel Inst. (1950), 165