

る。また Co の添加により固溶体および時効
硬度はほとんど影響をうけない。

(昭和 33 年 9 月寄稿)

文 献

- 1) L. B. Pfeil, Mond Nickel Co.:
British Patent, No. 583162
(1940)
- 2) J. W. Freeman et al.: Sympo-
sium on Plasticity & Creep of
Metals, ASTM, (1949)
- 3) W. C. Bigelow et al.: Proceeding
ASTM, Vol. 56 (1956)
- 4) A. Taylor et al.: Journal of the
Inst. of Metals, (1951~1952),
(1952~53), (1954~55)
- 5) N. J. Grant et al.: Journal of Metals, Feb.
& Nov. (1954), July (1957)
- 6) F. L. Ver Snyder: Trans. ASM., Vol. 45

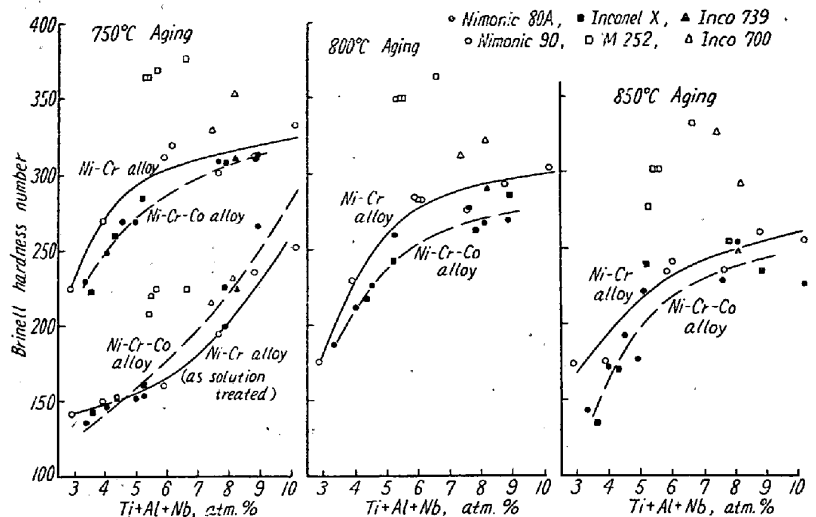


Fig. 7. Comparison of aging hardness between Ni-Cr and Ni-Cr-Co alloys.

(1953)

- 7) W. Betteridge et al.: Journal of Metals,
July (1957)

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2)*

(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 at Subcritical Temperature of High Carbon Steel (Part-2)

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

Naomichi Yamanaka, Dr. Eng. and Kunio Kusaka

Synopsis:

The authors studied other factors controlling the graphitization of high carbon steel at subcritical temperature in sequence of the first report (Tetsu-to-Hagané Vol. 44, No. 10 p 1180). The results obtained were as follow:

- (1) Cold deformation had an accelerating effect on graphitization and compressive forces were as effective as the tensile strength in promoting graphite formation.
- (2) The heating at 870°C and furnace cooling after cold drawing inhibited markedly the graphitization on subsequent heating at 650°C.
- (3) Hydrogen, when used as annealing atmosphere at 650°C, had a stabilizing effect on the carbide and inhibited graphite formation. Nitrogen atmosphere and vacuum had no effect of stabilizing carbide.

Cast iron chips used as packing material caused a less graphitization than nitrogen atmosphere or vacuum.

* 昭和 31 年 4 月本会講演大会にて講演 ** 特殊製鋼株式会社 工博 *** 同, 研究所

I. 結 言

著者らは前報において黒鉛化におよぼす加熱温度、組織、引抜加工度の影響などについて報告しセメントの分解速度は 650°C において最大であること、また組織はマルテンサイト状態のものが黒鉛化速度が最も大きく、パーライト組織がこれにつき球状化セメント組織のものが最も黒鉛化しにくいことおよび冷間引抜によつて黒鉛化は促進され、引抜加工度の大きいものほど黒鉛化が速やかであることを述べた。これに引きつづいて今回は冷間加工の種類、引抜加工後の熱処理、加熱雰囲気の影響などについて報告する。

II. 実 験 結 果

(1) 冷間加工の種類の影響について

冷間加工が黒鉛化を促進することは古くより知られた事実^{1)~3)}であるが、冷間加工は大別すると冷間圧延と冷間引抜の二つになり、塑性変形にさいして加えられる応力も、また残留応力の様相も異なっている。冷間加工に際して引張応力を受けた部分と圧縮応力を受けた部分で黒鉛化促進現象に差異を生ずるか、あるいは加工度さえ同一ならば加工方法に無関係に黒鉛化を促進するものと考えてよいか否かを確認するために実験を行つた。

まず圧縮試片およびブリネル圧痕についての実験を行つた。すなわち球状化焼鈍を行つた 13φ 丸棒より 10φ × 10 試片を作成しこれを 1/2 高さに圧縮して鑄鉄グライ粉中にて 650°C × 100 h 加熱を行つた。その結果は Photo. 1 の 1A, 1B の断面マクロ組織に示す如く黒鉛化がいちじるしく進行した。また球状化焼鈍を行つた 13φ 試片の断面中央部に 10 mm ボールにて 3000 kg の荷重をかけて圧痕を生ぜしめ、これを 650°C × 100 h 加熱を行い中心部縦断面のマクロ組織を調査した。その結果は Photo. 1C, 1D の如く圧痕直下では黒鉛の発生はあまりないが圧痕下 2 mm 程度の部分にいちじるしく黒鉛の発生した部分があり、表面より 6 mm 深さになるともはや圧痕による変形がおよぼす黒鉛の発生はほとん

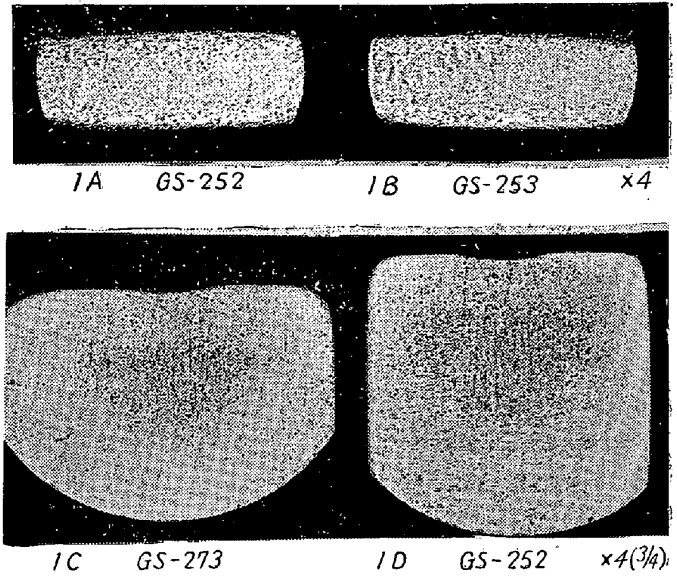


Photo. 1.

1A, 1B: Macrosections of specimens compressed to half height and heated for 100 hours at 650°C.

1C, 1D: Longitudinal section of deformed specimens with Brinell impression as heated for 100 hours at 650°C.

どなくなる。

つぎに引張応力の影響をみるために電解鉄を原料として溶製し、球状化焼鈍せるの GS-9 の 8φ 試片を常温にて引張り破断せしめた。このときの抗張力 66 kg/mm²、伸 30.5%、絞り 50% であつた。この破断試験片を 650°C × 34 h 加熱し、その絞り 40% の部分の組織を調査したが Photo. 2C に示す如く黒鉛炭素 0.45% を示し、黒鉛化の促進されることを示す。さらに著者らは球状化焼鈍を行つた試片より 9 mm 角 × 80 試片を作成し、内側半径 10 mm にて曲げ加工を行い破断寸前にて中止し、650°C × 100 h 加熱を行い縦断面のマクロ組織を調査した。Photo. 2A, 2B はその結果を示すもので曲げ加工の際に張力をうける外側部分および圧縮応力をうける内側の部分共に黒鉛がいちじるしく発生したが中心線に沿う部分にはほとんど黒鉛は形成されない。したがつて圧縮応力は引張応力と同様に黒鉛化を促進する

Table 1. Chemical composition of tested steel.

Steel No.	Chemical composition (%)													Remarks
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Sn	sol. Al	insol. Al	Σ Al	Σ N ₂	
GS-252	1.06	0.25	.44	.012	.015	tr	.02	tr	.004	.012	.002	.014	.008	Compression test ditto Brinell impression test Tensile test Bending test ditto
-253	1.06	0.26	.48	.012	.015	tr	.02	tr	.004	.010	.001	.011	.013	
-273	1.00	0.27	.45	.010	.012	tr	.02	.04	.004	.006	.002	.008	.014	
-9	1.09	0.29	.41	.010	.012	tr	tr	tr	tr	.033	.005	.038	.0058	
-231	1.02	0.29	.46	.011	.013	tr	tr	tr	.003	.017	.002	.019	.010	
-172	0.98	0.30	.46	.010	.010	tr	.02	tr	.004	.011	.004	.015	.028	

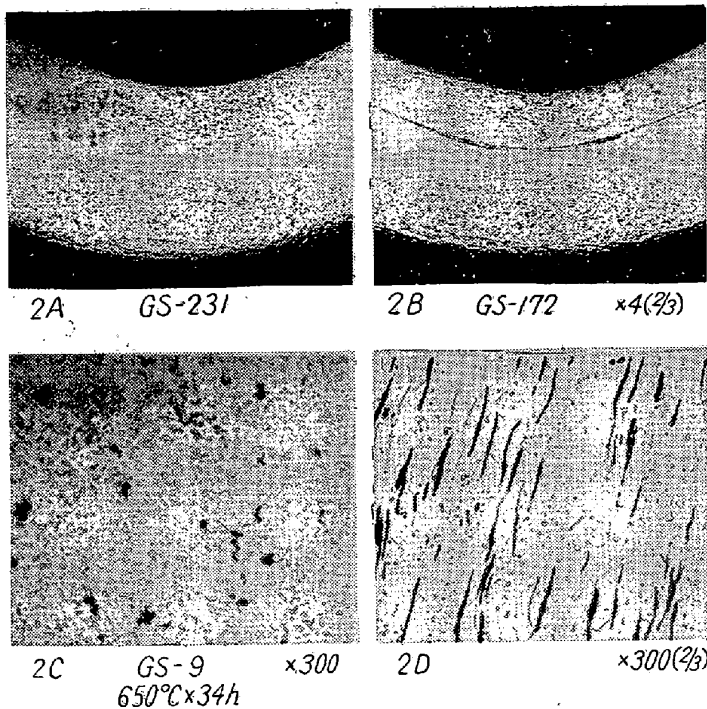


Photo. 2.

2A and 2B: Sections showing effect of strains on graphitization of the cold bent specimen heated for 100 hours at 650°C.

2C: Microstructure, longitudinal section of the tensile-tested specimen at 40% reduction of area.

2D: Microstructure of graphitization appeared in high carbon steel strip for metal-cutting band saws.

ことが明らかとなった。また冷間引拔が黒鉛化を促進することはすでに報告してあり以上のことより冷間圧延、引拔、引張、圧縮と方法の如何を問わず冷間加工を行うと黒鉛化がいちじるしく促進されるということがいえる。

Photo. 2Dは冷間圧延品に現われた黒鉛化組織の一例を示したもので C 1.06, Si 0.26, Mn 0.32, Ni 0.35, Cr tr, Cu tr, Sn 0.003, 可溶 Al 0.064%, 不溶 Al 0.004%の化学成分を有する 2.55 mm 帯鋼を、700~650°C で中間焼鈍を4回行って 0.6 mmに冷間圧延したものである。この場合には可溶 Al の量がいちじるしく多くまた Ni の多いことが黒鉛化を促進したものと考えられるが、これら合金元素の影響については後報する。

(2) 引拔加工の後処理の影響

前実験において水冷してマルテンサイト状態にしたものを変態点以上に加熱すると、これによつて黒鉛核の一部が破壊されるものと考えられ、650°C の黒鉛化の進行をいちじるしく阻止することが判明した。しからば 10φ→8φ に冷間引拔を行つた後に

変態点以上に加熱した場合には、その後の黒鉛化に如何なる影響を有するかについて実験を行つた。すなわち電解鉄を原料として溶製した GS-134, -24, -7 について球状化焼鈍後 10φに加工してこれを 8φ に引拔き加工した後780°C および 870°C に 1h加熱して炉冷し、つぎに 650°C ×24h の加熱を行い黒鉛析出量を分析により求めた。この結果は Fig. 1 (A)に示す如くであつて 780°C ×1h加熱を行うことによつて黒鉛炭素量は半減し、また 870°C ×1h加熱を行つたものはほとんど黒鉛は痕跡となる。すなわち引拔加工を行つた場合でも変態点以上に加熱すると冷間加工の歪に基因すると考えられる所の黒鉛核の一部を無効にして黒鉛の発生を減少せしめ、この効果は変態点以上加熱温度の高いほど大である。なお同様の実験を砂鉄系原料を用いた場合についても行つたがこの結果は (B) に示す如く、8φ引拔加工後に変態点以上に加熱すると 650°C ×100h加熱後の硬度も大となり黒鉛析出も減少する。Photo. 3 は GS-196 についての断面マクロ組織を示し引拔後 780°C ×2h 炉冷処理をしたものは引拔のままの場合よりは析出黒鉛量は少ないが、引拔加工を行わずして 780°C 焼鈍のままおよび 870°C 空冷のままのものを 650°C ×100h加熱した場合よりも黒鉛化はかなり促進されている。このことは引拔加工を行つたのちに 780°C まで加熱するまでの過程においてすでに黒鉛核が生成されておることを示し、この一部が変態点以上の加熱によつて無効にされるものであろう。

(3) 加熱雰囲気の影響

黒鉛化におよぼす加熱雰囲気の影響についてはすでに二、三の報告がある。すなわち Brown & Hawkes⁴⁾は鉄についての研究において加熱雰囲気に水素を用いる

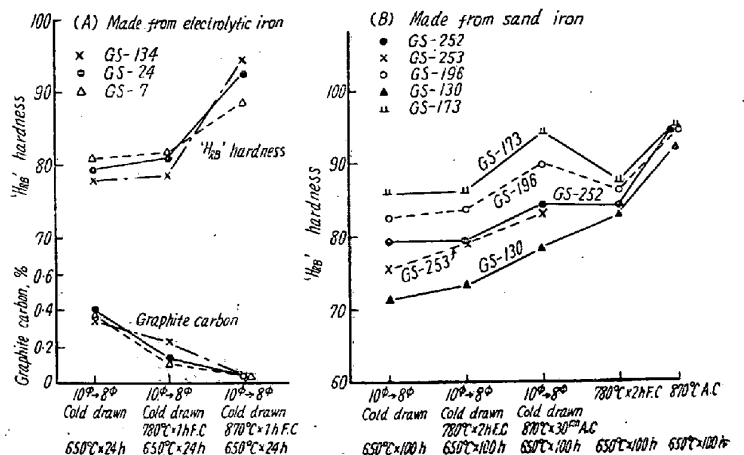
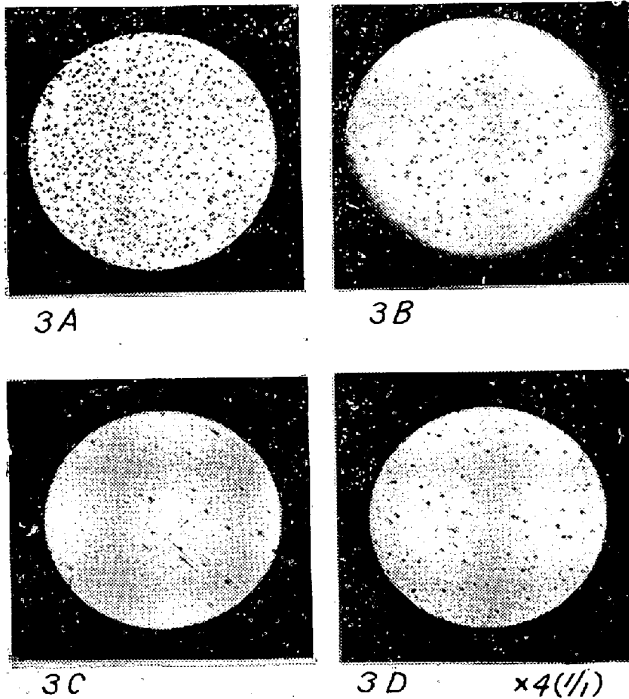


Fig. 1. Effect of various treatments on the graiphitization after cold-drawn from 10φ to 8φ. Heated 24 hours (A) and 100 hours (B) at 650°C.



3A: Cold drawn from 10φ to 8φ
 3B: Cold drawn from 10φ to 8φ, and furnace-cooled from 780°C×2h
 3C: Furnace cooled from 780°C×2h
 3D: Air cooled from 870°C

Photo. 3. Macrosections of GS-196 steel heated for 100 hours at 650°C after various treatments.

と炭化物を安定化し黒鉛形成を阻止することを発表し、また Palmer⁵⁾ も加熱雰囲気中に水素が存在すると可鍛鑄鉄のセメント分解速度を遅くすることを報告している。E. D. Harry⁶⁾ は低炭素珪素鋼について冷間圧延後の変態点下加熱雰囲気として乾燥窒素、乾燥水素および真空を用いて試験を行った。その結果水素ガスおよび真空が窒素ガス中に比して黒鉛化速度が遅いことを認め、この場合窒素ガス中で黒鉛化が促進されたのは共存していた微量の酸素の影響によるものであり、中性および還元性雰囲気が黒鉛化を阻止する効果を有するものとしている。また Dennis⁷⁾ は亜共析鋼の黒鉛化に関して実験

を行い酸化性雰囲気が黒鉛化を促進するのにいちじるしい効果を有し、真空中および窒素中での加熱が空气中加熱の場合に比して黒鉛化速度がいちじるしく遅いことを述べている。以上は文献にあらわれた黒鉛化加熱雰囲気の影響であるがまだ明確ならざる点もあるので、著者らは加熱雰囲気を水素、窒素、真空と変化せしめまた鑄鉄ドライ粉充填中で行った場合との比較を行った。供試材は砂鉄系原料を用いて熔製せるもので 11φ に加工して 870°C より水冷してマルテンサイト状態にしたものおよび球状化焼鈍を行って 10φ に加工しこれを 8φ に引抜加工を行ったものをそれぞれの雰囲気中にて 650°C × 100 h の加熱を行った。真空は油拡散ポンプを用いて $1 \sim 5 \times 10^{-3}$ mmHg 程度で行い、また水素および窒素ガスはそれぞれボンベよりの途中において CaCl₂, P₂O₅ にて脱水し、Cu 粉末、Ti 粉末 (H₂ の場合)、Mg 粉末にて酸素を吸収せしめた。650°C × 100 h 加熱後のスケールの発生は皆無でありいずれも光輝焼鈍状態を示した。また鉄容器中に鑄鉄ドライ粉を充填した場合についても酸化膜の発生はほとんど認められなかった。

A) マルテンサイト状態のもの黒鉛化

供試材は Table 3 に示す如きもので球状化焼鈍後 11φ × 30 に加工せる試片を 870°C より水冷したものを用いた。Fig. 2 (A), (B) は 650°C × 100 h の加熱後の硬度におよぼす加熱雰囲気の影響を示したもので水素中に加熱せるものが最も硬度高く鑄鉄ドライ粉中で加熱したものがこれにつぎ、空气中、窒素中、真空中、の順に硬度は低下する。Photo. 4 は各雰囲気中で加熱した試片のマクロ組織を示すもので鑄鉄ドライ粉中および窒素中で加熱したものはいちじるしい黒鉛化を示すが水素中で加熱を行ったものにはほとんど黒鉛は発生しない。真空中および空气中加熱のものは窒素ガス中加熱のものと同程度の黒鉛化を示し、鑄鉄ドライ粉中加熱のものは窒素中加熱の場合に比較すると黒鉛の発生はい

Table 2. Chemical composition of steels tested.

Steel No.	Chemical composition (%)												
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Sn	sol. Al	insol.	Σ Al	Σ N ₂
G.S-134	1.06	.23	.42	.012	.015	tr	.01	tr	tr	.058	.004	.062	.008
- 24	1.08	.28	.42	.008	.010	tr	tr	tr	tr	.033	.004	.037	.0069
- 7	1.16	.35	.43	.010	.010	tr	tr	tr	tr	.030	.012	.042	.0080
G.S-130	1.06	.24	.44	.008	.019	tr	tr	.01	.004	.054	.003	.057	.017
-173	0.98	.28	.43	.011	.014	.01	.02	tr	.004	.010	.003	.013	.021
-196	1.02	.24	.44	.009	.011	tr	.02	tr	.003	.021	.006	.027	.021
-252	1.06	.25	.44	.012	.015	tr	.02	tr	.004	.012	.002	.014	.008
-253	1.06	.26	.48	.012	.015	tr	.02	tr	.004	.001	.001	.011	.013

Table 3. 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-255 -267	0.98	.27	.10	.011	.015	tr	.02	tr	.005	.019	.002	.021	.009
	0.97	.28	.47	.010	.015	tr	.01	tr	.003	.006	.002	.008	.016
GS-121 -99 -196 -98 -100 -256 -213	.98	.32	.36	.007	.016	tr	.02	.02	.003	.006	.003	.009	.025
	1.19	.30	.46	.008	.017	tr	.02	tr	.003	.016	.003	.019	.026
	1.02	.24	.44	.009	.011	tr	.02	tr	.003	.021	.006	.027	.021
	1.01	.30	.48	.006	.018	tr	.01	.01	.004	.045	.002	.047	
	1.07	.30	.47	.007	.017	tr	.02	.03	.005	.076	.005	.081	.025
	0.91	.26	.19	.012	.014	tr	.01	tr	.004	.016	.002	.018	.008
	0.96	.32	.54	.008	.018	tr	tr	.02	.005	.015	.003	.018	.013

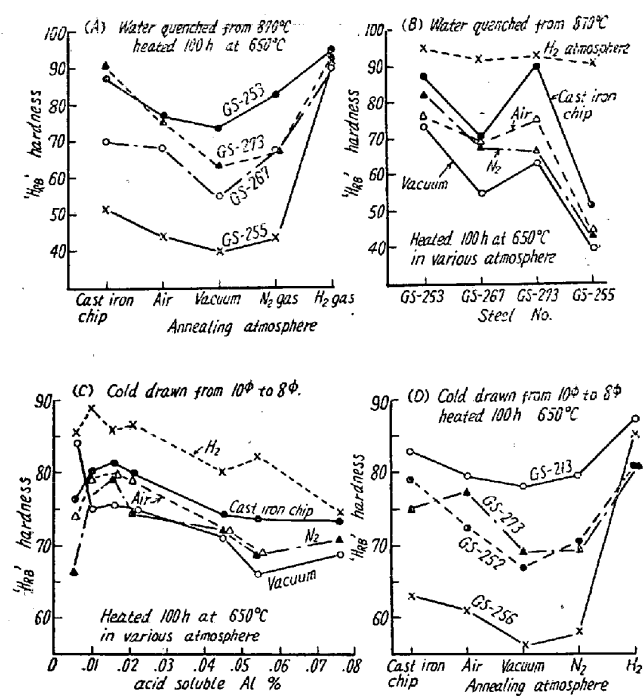
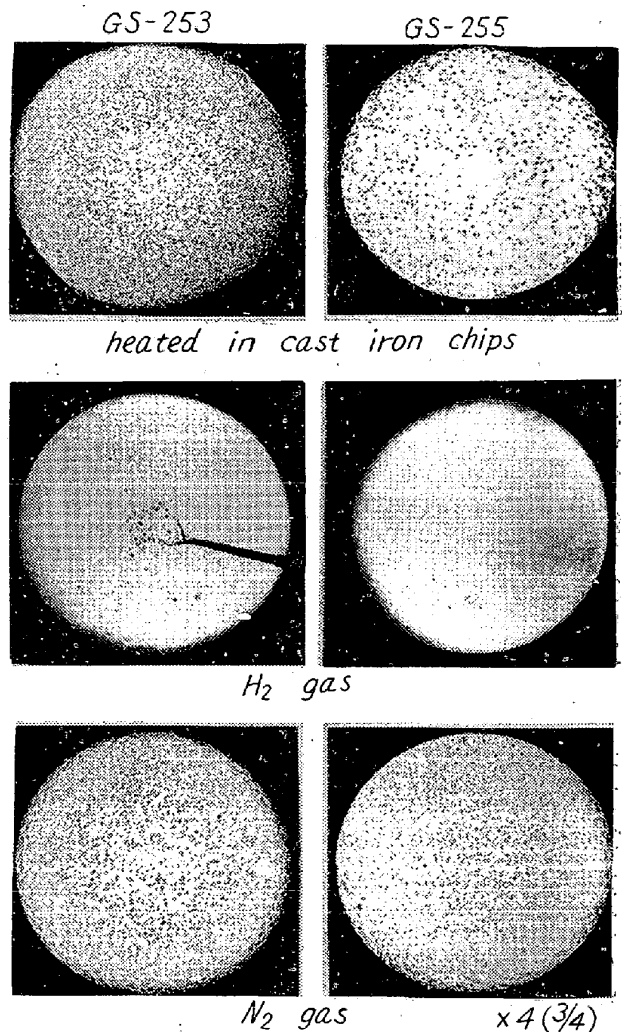


Fig. 2. Effect of heating atmosphere on the hardness of steels heated for 100 hours at 650°C after water-quenching and cold drawing.

くらか少ない。

B) 冷間引抜後の黒鉛化

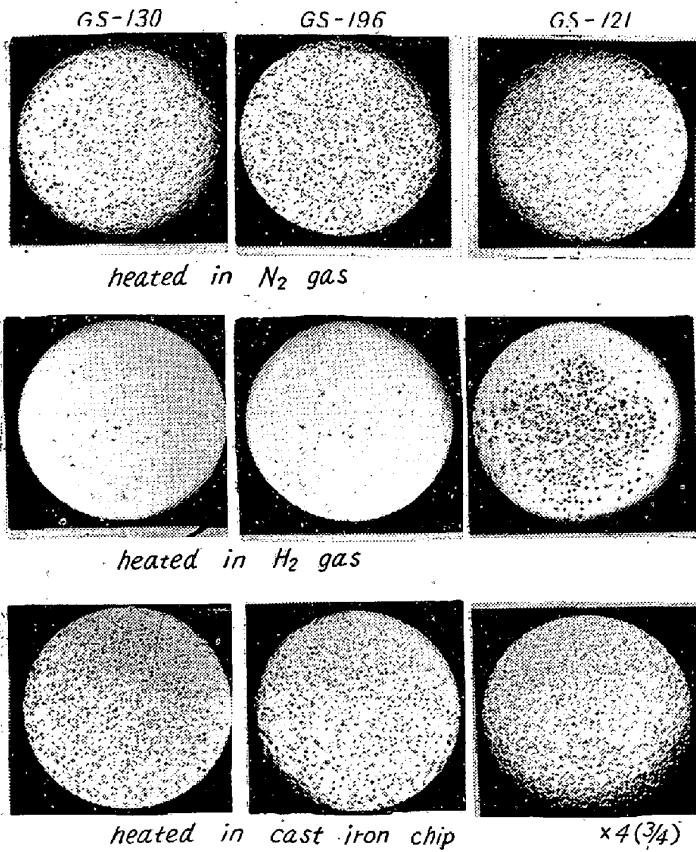
つぎに 10φ→8φ冷間引抜後同様に加熱雰囲気をかえて実験を行つたが 650°C×100h加熱後の R_B 硬度は Fig. 2 (C) (D) の如くである。(C) 図は可溶 Al と各雰囲気中加熱後の硬度との関係を示すもので水素中加熱のものが最も硬度高く鑄鉄ダライ粉中加熱のものがこれについている。水素中加熱の場合の硬度が高いのは黒鉛化の進行がほとんど阻止されるからであるが可溶 Al が多くなると水素の黒鉛化阻止効果も小さく、かなりの黒鉛量を析出するようになる。Photo. 5 はマクロ組織を示すもので水素中加熱の場合は黒鉛化がいちじるしく阻止されるが、GS-130 は可溶 Al 0.054% を含有



Macrostructures of GS-253 and 255 steel heated for 100 hours at 650°C after water-quenching from 870°C
Photo. 4. Effect of annealing atmosphere on the graphitization.

するために水素中加熱のものかなりの黒鉛を析出してゐる。空気中および真空中加熱の場合は窒素ガス中の場合とほとんど同程度の黒鉛化を示した。

以上マルテンサイト状態および冷間引抜状態のもの黒鉛化におよぼす雰囲気の影響について実験を行つたが



Macrostructures of GS-121, -196 and -130 steel heated for 100 hours at 650°C after cold-drawing from 10φ to 8φ (35% reduction)

Photo. 5. Effect of annealing atmosphere on the graphitization.

水素ガスの黒鉛化阻止の効果が顕著であることが判明した。真空中および窒素中での加熱は黒鉛化阻止の効果を示さず空气中加熱の場合とほとんど同程度の黒鉛化を示す。鑄鉄ダライ粉中加熱では雰囲気は $CO + CO_2 + N_2$ になっており⁸⁾ 空气中および窒素中での加熱の場合より黒鉛化速度はやや遅くなる。

C) 液体滲炭窒化剤中での加熱

電解鉄を原料として熔製したもの、および砂鉄系原料を用いて真空熔解せるものについて 870°C 水冷後および 10φ → 8φ 引抜加工を行ったものについて液体滲炭窒化剤 $NaCN-Na_2CO_3$ ソルト (LC-3) 中にて 650°C × 24 h 加熱を行い組織、硬度の測定を行った。このソルトは浴が大気中の O_2 を溶解して $4NaCN + 4O_2 = 2Na_2CO_3$

+2CO+2N なる反応により発牛期の N により窒化が行われる。温度が 650°C では滲炭はほとんど行われぬ。この結果はいずれも表層に 0.5~1 mm 程度のセメンタイトの安定なリムを生じこの部分ではほとんど黒鉛化が生ぜず内部にゆくにつれて黒鉛化が進行していることがわかる。Fig. 3(A), (B) は断面の硬度曲線を示したもので表面より内部にゆくにつれて硬度が低下している。すなわち $NaCN-Na_2CO_3$ ソルト中にて 650°C × 24h の加熱では窒化が内部まで進行せず表層のみの窒素が高まりこの部分の黒鉛化が阻止されたものと考えられる。

Fig. 3 (C), (D) は砂鉄系原料を用いて熔製したものについて同様に 650°C × 100 h 加熱後の硬度を示したもので、いずれも $NaCN-Na_2CO_3$ ソルト中にて加熱した場合の方が硬度も高く、Photo. 6 のマクロ組織に示す如く黒鉛化がいちじるしく阻止される。

III. 結 言

以上電解鉄および砂鉄系原料を用いて熔製した純炭素鋼について黒鉛化におよぼす作用因子の中、冷間加工の

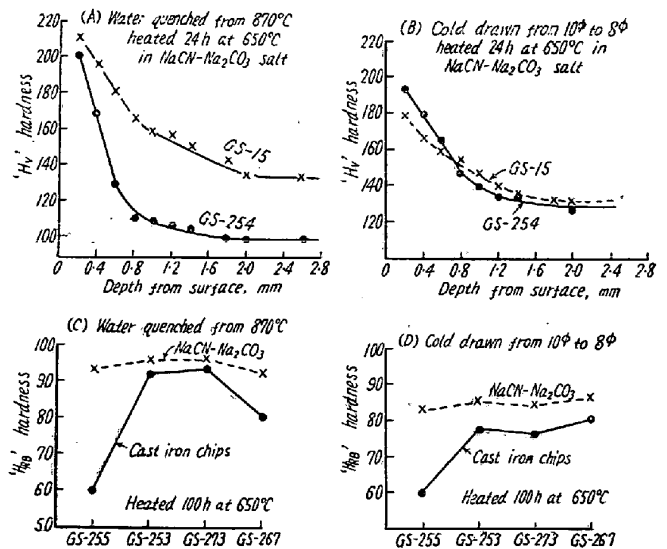


Fig. 3 A, B: Hardness distribution curves heated for 24 hours in $NaCN-Na_2CO_3$ salt at 650°C after water-quenching (A) and cold-drawn (B)

C, D: Hardness after 650°C × 100h heating in cast iron chips and $NaCN-Na_2CO_3$ salt.

Table 4. 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-15	1.07	.25	.38	.012	.010	tr	tr	tr	tr	.010	.004	.014	.0055	
GS-254	0.90	.23	.23	.010	.015	tr	.02	tr	.003	.014	.001	.015	.003	

種類の影響, 引抜加工後の処理の影響, 加熱雰囲気の影響について実験を行ったが結果を要約すればつぎの如くである。

(1) 圧縮応力は引張応力と同程度に黒鉛化を促進し冷間圧延, 引抜, 引張, 圧縮と方法の如何を問わず冷間加工を行うと黒鉛化を促進する。

(2) 引抜加工を行った後変態点以上に加熱を行うと引つづいて行われる 650°C の加熱に際しての黒鉛化をかなり阻止するが冷間加工を行わない場合に比すれば析出黒鉛量は多い。このことは引抜加工を行ったのち変態点まで加熱する過程においてすでに黒鉛核が生成されており, 変態点以上に加熱するとこの核の一部が無効にされるものと考えられる。

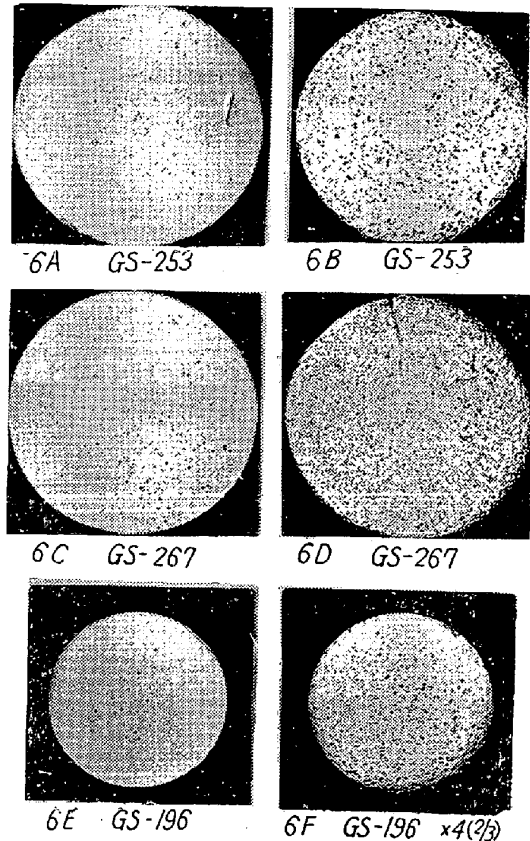
(3) マルテンサイト状態および冷間引抜状態のものを 650°C に加熱する場合の加熱雰囲気の影響について実験を行った結果は水素がいちじるしく黒鉛化を阻止することが判明した。真空中および窒素中での加熱は黒鉛化阻止の効果を示さず空气中加熱の場合と同程度の黒鉛化を示す。鑄鉄ダライ粉中加熱では空气中および窒素中での加熱の場合よりも黒鉛化速度はやや遅くなる。

また 650°C の $\text{NaCN}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ 液体滲炭窒化剤中で加熱した場合には発生期のNが拡散浸入し黒鉛化をいちじるしく阻止することが判明した。

終りに本研究の発表を許可されたる石原工場長に敬意を表すると共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 8 月寄稿)

文 献

- 1) J. H. Andrew & H. Lee: J. Iron & Steel Inst. Vol. 165 (1950) p. 145~184
- 2) R. Austin, M. C. Fetzer: T. ASM. Vol. 35 (1945) p. 485~535
- 3) B. S. Norris: T. ASM. Vol. 37 (1946) Discussion. p. 129~133
- 4) F. Brown & M. F. Hawkes: T. Amer.



Heated 100 hours at 650°C after water quenching (A,B,C,D) and cold drawing from 10ϕ to 8ϕ (E,F).
A,C and E: heated in $\text{NaCN}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ salt
B,D and F: heated in cast iron chips

Photo. 6. Effect of annealing atmosphere on the graphitization.

Found. Soc., Vol. 60 (1952) p. 635~639

- 5) S. W. Palmer: Brit. C. I. Res. Assoc, J. Res. Dev. Vol. 5 (1953) p. 26~37
- 6) E. D. Harry: J. of Iron & Steel. Oct. 1954 p. 109~112
- 7) W. E. Dennis: J. Iron & Steel Inst. (1952) Vol. 171 p. 59~63
- 8) 呂璞石: 金学誌, Vol. 8 (1944) p. 605~627