

論 文

含銅低炭素鋳鋼の析出硬化性におよぼす
焼準時の質量効果について*

(含銅低炭素鋼に関する研究—II)

田 中 良 平**・伊 藤 六 郎***

Mass Effect in Normalizing on the Precipitation-Hardening Characteristics
by Subsequent Tempering of Copper-Bearing Low-Carbon Cast Steels.

(Study on copper-bearing low-carbon steels—II)

Ryōhei TANAKA and Rokurō ITŌ

Synopsis:

The effect of cooling rate in normalizing of copper-bearing low-carbon cast steels containing 0.1% C, 0.5% Si, 1.0% Mn and various amounts of copper up to 3.0%, on the precipitation-hardening by subsequent tempering has been studied and discussed. The main results obtained are as follows:

(1) In steels containing 1.0~1.5% copper, the most significant precipitation-hardening on tempering is found to occur, the hardening being apparent even after a considerably slow cooling by normalizing. While, in steels containing copper more than 2.0%, the precipitation of copper occurs easily during cooling in normalizing, and the hardening due to the subsequent tempering is smaller as compared with that containing less copper.

(2) It is concluded that during the normalizing-cooling of steels containing copper more than 2.0%, copper-rich phase precipitates quickly at a temperature above 700°C together with ferrite as a binary eutectoid from austenite, facilitating the precipitation of copper from ferrite during cooling down to lower temperatures.

(3) Due to the cooling rate in normalizing, the copper content, and the tempering, the change of tensile strength of the steels is found to be proportional to the hardness change described above. While, elongation of the steels is decreased only when the cooling rate is increased, and it is not affected by copper content and by tempering treatment at 550°C.

(4) It is also certified that the addition of copper improves the fluidity of molten steels.

I. 緒 言

鋼に 1.5% 程度の Cu を添加すると焼準処理にさいして冷却速度がかなり遅くとも Cu はフェライト中に過飽和に固溶されたまま常温までもちきたされ、これを引続いて 400~550°C に焼戻せば Cu の析出により硬さ、強さをいちじるしく増加する^{1)~4)}。この現象を利用して、1.5% 程度の Cu を含む鋳鋼ではかなりの肉厚のものでも焼準と焼戻しとによつてすぐれた機械的性質が得られる^{1)~3)}。しかしながら焼準にさいして一概に空冷といつても肉厚の大きい品物程冷却速度が小さくなり、のちの焼戻による硬化にも影響するはずである。ここでは含銅鋳鋼について、その質量の大いさによつて支配される焼準時の冷却速度がのちの析出硬化におよぼす影響を明らかにするとともに、これが Cu 含有量によつてどのように変化するかについて研究した。また、この種鋳鋼の流動性におよぼす Cu 含有量の影響についても調べた。

II. 試料および実験方法

試料として C 0.1%, Si 0.5%, Mn 1.0% に一定して Cu を 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0% と 0.5% 間隔に変えたものを熔製した。配合原料はいずれも高純度のものを使用し、Fe, Cu, Mn はいずれも電解製、Si は単体 Si を用い、C は高純度のフェロカーボン (C 3.96%, Si 0.13%, Mn 0.014%, P 0.004%, S 0.02%) で添加した。試料はタンマン炉での急速熔解により 1 チャージ 200 g の熔湯を 10×10×100 mm のシエル型に鑄込んで作った。

焼準温度はすべて 930°C に一定しここに 10 分間保つた。930~400°C 間の平均の冷却速度は 0.8°C/mn から

* 昭和 35 年 4 月本会講演大会にて発表

** 東京工業大学 工博

*** 東京工業大学

190°C/mn (10×10×15mmの試片を空冷するさいの冷却速度)の範囲に変化せしめ、その後の焼戻にともなう硬度変化および引張性質におよぼす上記冷却速度の影響について調べ、また Cu 含有量の影響についても考察した。別に、1チャージ 200gの鋼をタンマン炉で熔解し、一定条件で渦巻状シェル型に注いで熔鋼の流動長と銅含有量との関係を求めた。

III. 実験結果とその考察

1. 焼戻硬度におよぼす冷却速度の影響

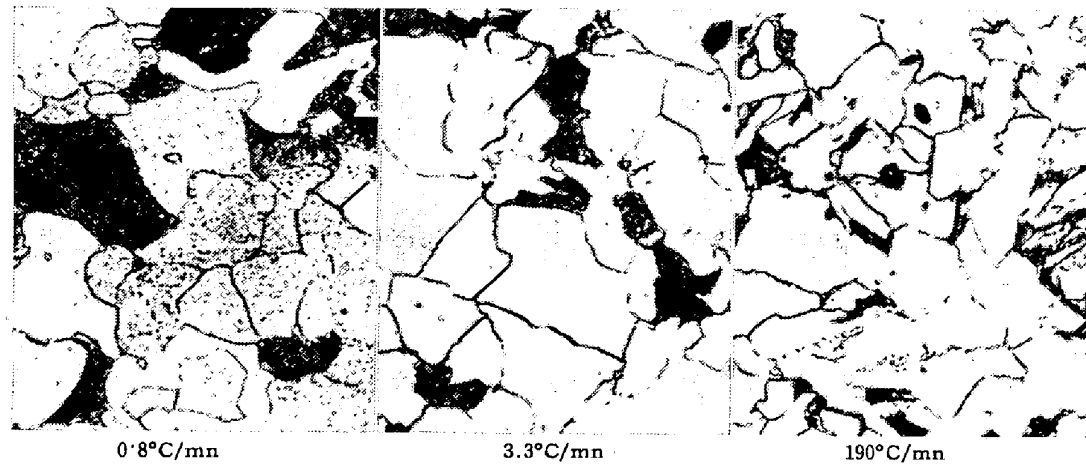


Photo. 1. Microstructures of 1.5% copper steel cast and normalized at different cooling rates as indicated. ×400 (1/1)

Photo. 1 は 1.5% Cu 鋼の焼戻冷却速度による顕微鏡組織の変化を示したもので、冷却速度が大となるにつれて組織はかなり微細化することがわかる。1.5%Cu 鋼以外の試料もほぼ同様の組織を示した。Fig. 1 はこれらの焼戻試片の硬度と冷却速度との関係を示したものである。0% Cu および 0.5% Cu 鋼は冷却速度の増加とともに硬度が少しく増加しているが、これは主として上述のような組織の微細化によるものと考えられる。しかし 1.0% Cu および 1.5% Cu 鋼では冷却速度 0.8°C/mn の場合を除いて、冷却速度による硬度変化は僅少である。

Cu 添加量が 2.0% 以上になると硬度変化が急にいちじるしくなり、13°C/mn 以下の冷却速度では 1.0%Cu 鋼および 1.5% Cu 鋼よりもむしろ低い硬度を示す。しかし、190°C/mnの冷却速度ではかなり高い硬度を示している。

2. 焼戻硬化におよぼす焼戻冷却速度の影響

上記のようにいろいろ

の冷却速度で焼戻した各鋼について焼戻硬度変化を求め、Cu の析出硬化におよぼす Cu 含有量の影響を求めた。Fig. 2 は冷却速度 190°C/mn で焼戻した試片の焼戻硬度曲線を示す。Cu 添加量 0.5% 以下では α 中の飽和溶解度以下であるためまったく析出硬化は認められないが、1.0% Cu 鋼および 1.5% Cu 鋼は 400°C 以上での Cu の析出による硬化がもつとも顕著に現われる。2.0% 以上の Cu を添加すると Cu 量の増加とともに焼戻硬度がいちじるしく高くなるが、焼戻硬化は減少し、3.0% Cu 鋼にいたつては Hv 10 程度の硬化を示すにすぎない。Fig. 3 は 0.8°C/mn で焼戻冷却したものの焼戻による硬度変化を示したもので、1.0% 以上の Cu を含む鋼ではその程度はいちじるしくはないが明らかに Cu の析出硬化が現われている。Fig. 4 および Fig. 5 はそれぞれ 1.5% Cu 鋼および 2.5% Cu 鋼について各種の冷却速度で焼戻した試片の焼戻硬度変化を示す。Fig. 4 の 1.5% Cu 鋼の場合は 0.8°C/mn のもつとも遅い速度で冷却したもののみ焼戻硬度も低く、焼戻硬化も少ないが、他の 3.3~190°C/mn で冷却した 3 試片の間には冷却速度による差はあまり顕著ではない。しかし Cu の析出に

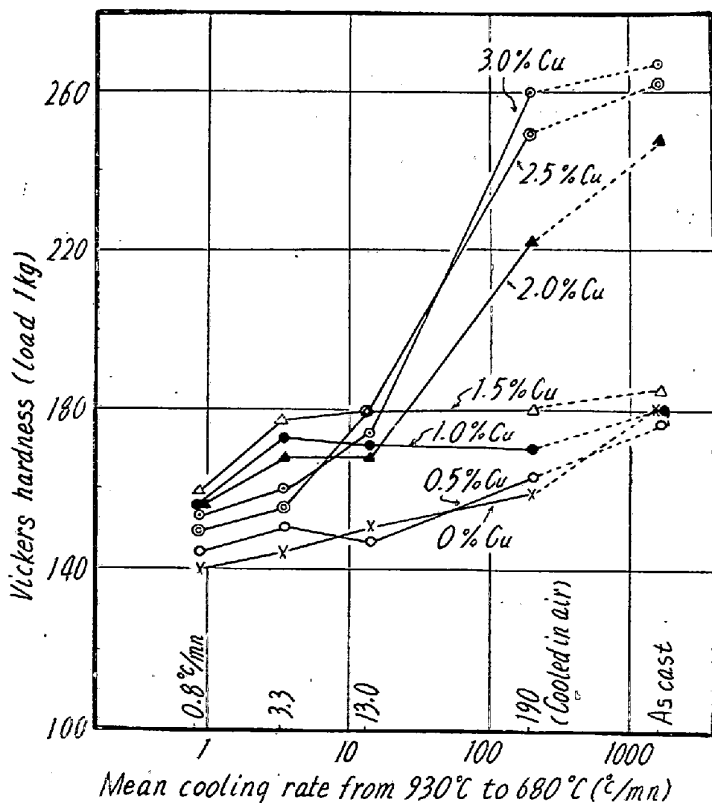


Fig. 1. Effect of cooling rates in normalizing on hardness of copper-bearing cast steels.

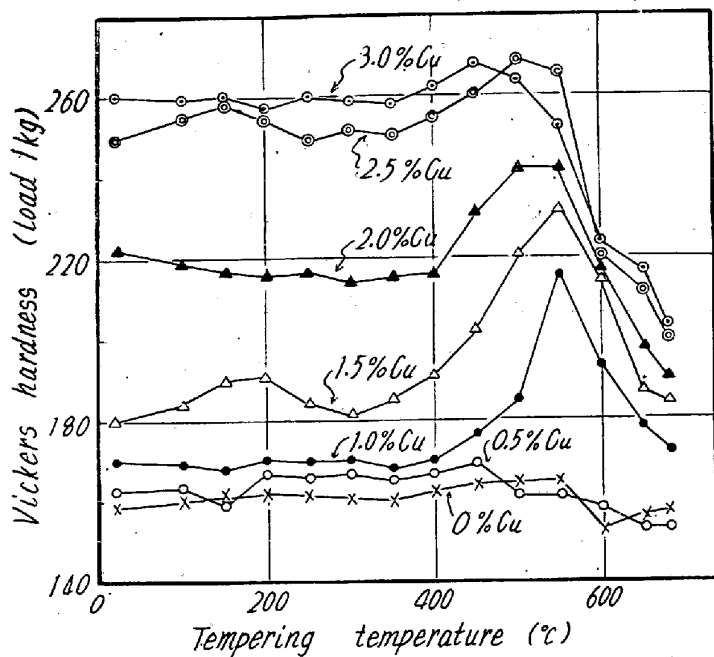


Fig. 2. Effect of tempering at various temperatures for 30mn on hardness of copper-bearing cast steels normalized at cooling rate of 190°C/mn.

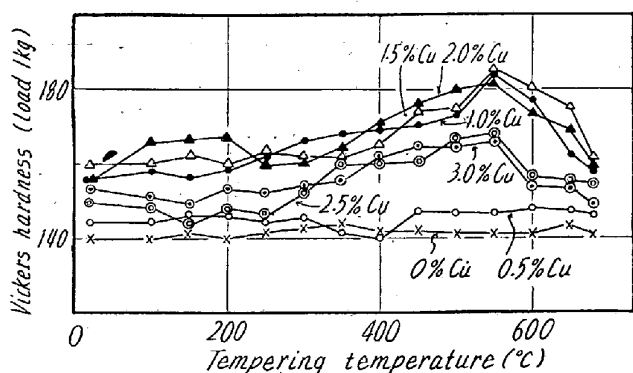


Fig. 3. Effect of tempering at various temperatures for 30mn on hardness of copper-bearing cast steels normalized at cooling rate of 0.8°C/mn.

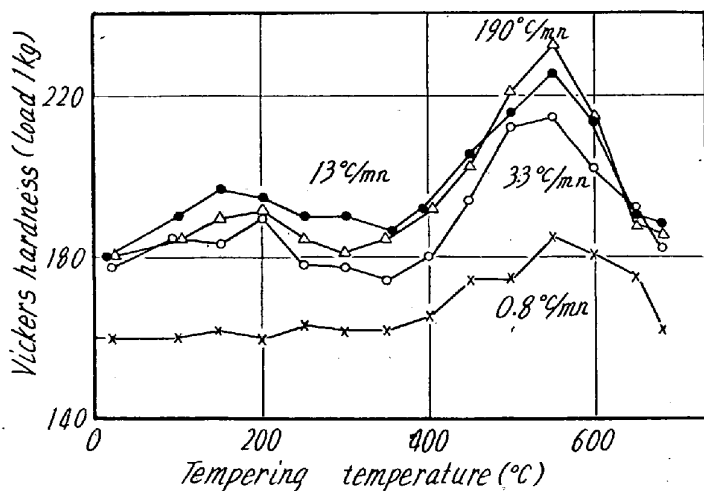


Fig. 4. Effect of tempering at various temperatures for 30mn on hardness of 1.5% copper steels cast and normalized at different cooling rates as shown in the figure.

よつて得られる最高硬度は焼準冷却速度の増加とともにわずかながら高くなることが認められる。Fig. 5の2.5% Cu鋼の場合には前述のように冷却速度によつて焼準硬度がすでにいちじるしく相違しており、焼戻最高硬度もまた同様に焼準冷却速度が早いほど高い値を示している。しかし Fig. 6 にみるように、焼準硬度と焼戻最高硬度との差を焼戻硬化量として焼準冷却速度に対して図示すると2.5% Cu鋼の硬化量は焼準冷却速度の大小によらず常にほぼ同程度であつて、1.5% Cu鋼にくらべてかなり少ないことがわかる。

これらの結果から2.0%以上のCuを含む鋼においては、これ以下のCu量のものとまったく相違して小試片の空冷程度の比較的早い速度で冷却してもいちじるしく硬度が高く、かつこれを焼戻しても、もはや大きな硬化が認められないことがわかる。

3. 焼準冷却中のCuの析出

すでに述べたように0% Cu鋼および0.5% Cu鋼では Fig. 1 にみるように焼準冷却速度が遅くなると焼準硬度は低下するが、それは組織の粗大化に起因するものと考えた。しかし、1.0% Cu鋼および1.5% Cu鋼でも同様の硬度低下が認められてもよいはずであるが、これらの試料の焼準硬度は3.3~190°C/mnの冷却速度の範囲でほぼ一定の値を示している。このことより1.0~1.5%程度のCuを含む鋼では冷却中にCuの析出硬化がわずかながら徐々に起つているものと思われる。しかし冷却速度が遅くなるほど前述の組織の粗大化によつて硬度が低下する反面、析出硬化も進みこの両者が相殺して硬度は冷却速度によらずほぼ一定値を示すのであろう。しかし、0.8°C/mnのようなごく遅い冷却速度では、その冷却中のCuの析出は比較的高温度で起るため容易に過時効の状態となり、焼準硬度がかなり低く、かつこれを焼戻してもCuの析出硬化が僅少となるものと考えられる。

2.0%以上のCuを含む場合は、これ以下のCu量のものとまったく相違して小試片の空冷程度の比較的早い速度で冷却してもいちじるしく硬度が高く、かつこれを焼戻してももはや大きな硬化は認められないが、2.0%以上のCu含有量では焼準冷却中のCuの析出がいちじるしく早く、190°C/mn程度の冷却でも冷却中にすでに析出硬化するためであると考えられる。この点を確認するために、2.5% Cu鋼の10×10×15mn試片数コを930°Cに加熱

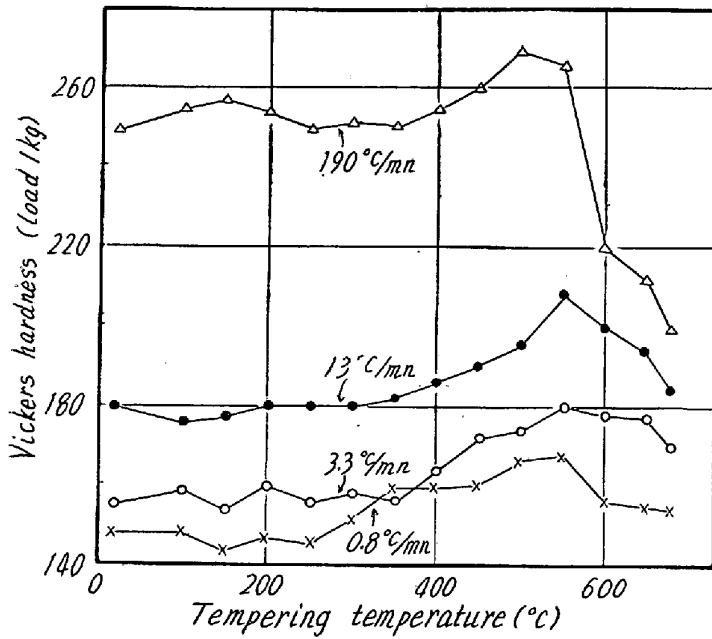


Fig. 5. Effect of tempering at various temperatures for 30mn on hardness of 2.5% copper steels cast and normalized at different cooling rates as shown in the figure.

後 3.3°C/mn で冷却し、800, 700, 600 および 500°C の各温度から空冷し、さらにこれらを常温から 680°C までの各温度に焼戻して硬度変化を測定した。その結果を Fig. 7 に示す。930°C および 800°C より空冷硬度はほぼ等しく、ともに Hv 250 程度のかかなり高い値を示すが、700°C より空冷するとすでにいちじるしく硬度が減少し、以下空冷開始温度の低下とともに硬度は漸減し、また、これらを焼戻しても Cu の析出による硬化は小さくなる。このことから 2.5% Cu 鋼では 800°C 以上より空冷すれば、その冷却中にすでに Cu が微細に析出していちじるしい硬化をきたすが 700°C まで徐冷してから空冷するときには 800~700°C 間の徐冷によつて上記の Cu の析出はすでに過時効となり、焼準硬度はいちじるしく低下する。さらに空冷開始温度が下がると、ますます Cu の析出凝集が進んで一層低い硬度を示すものと考えられる。このように 2.0% 以上の Cu を含む鋼における Cu の析出がそれ以下の Cu 含有量のものに比して早いことはつぎの等温変態の実験結果とも符合する。すなわち 1.5% Cu 鋼および 2.5% Cu 鋼を 930°C より 500°C の鉛浴に焼入れて、ただちに同温度に保たれた熱膨張計にとりつけて引続き 500°C に保持しながら等温膨張曲線を測定した。また、これに対応して同様に 930°C から 500°C の鉛浴に浸漬しているの時間鉛浴中に保持してのち水冷した試片の硬度もしらべた。それらの結果

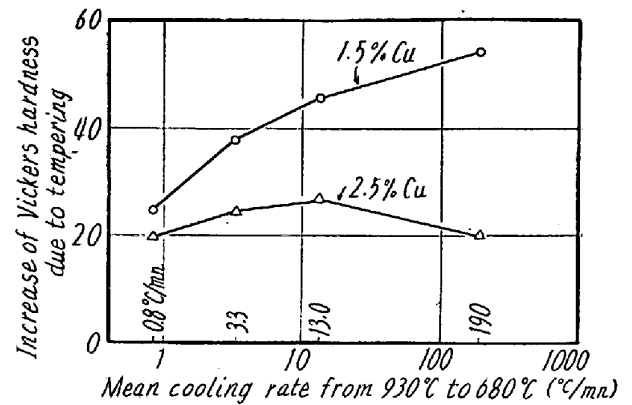


Fig. 6. Relation between cooling rate in normalizing and hardness increase due to subsequent tempering.

を Fig. 8 に示した。この図にみるように等温変態による膨張の終了点も、それに引続いての Cu の析出によると思われる収縮も、ともに 2.5% Cu 鋼の方が明らかに早く、また硬度曲線においても Cu の析出にもとづくと思われる硬化ならびにそれに続く過時効軟化は 2.5% Cu 鋼の方が明らかに早いことが確かめられた。これらの結果から 2.0% 以上の Cu を含む鋼における焼準冷却中の Cu の析出は 1.5% 以下の Cu 鋼にくらべていちじるしく早いといえる。この原因について Fe-Cu-C 系三元状態図⁹⁾を参照して考察するに、Cu 1.5% 以下の鋼では γ 相からの冷却にさいして α 相の初析出とそれに続いてわずかのパーライト生成、すなわち

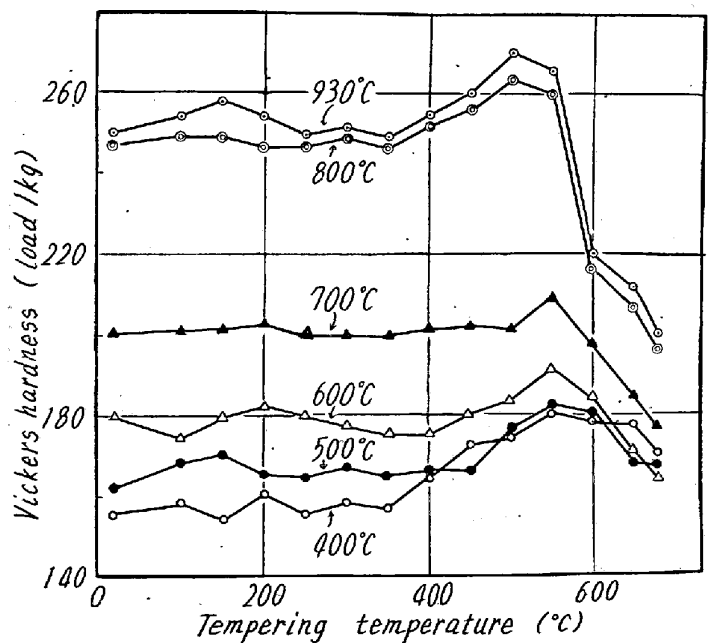


Fig. 7. Effect of tempering at various temperatures for 30mn on hardness of 2.5% copper steels cast, reheated and furnace-cooled from 930°C to different temperatures as shown in the figure at 3.3°C/mn and then air-cooled.

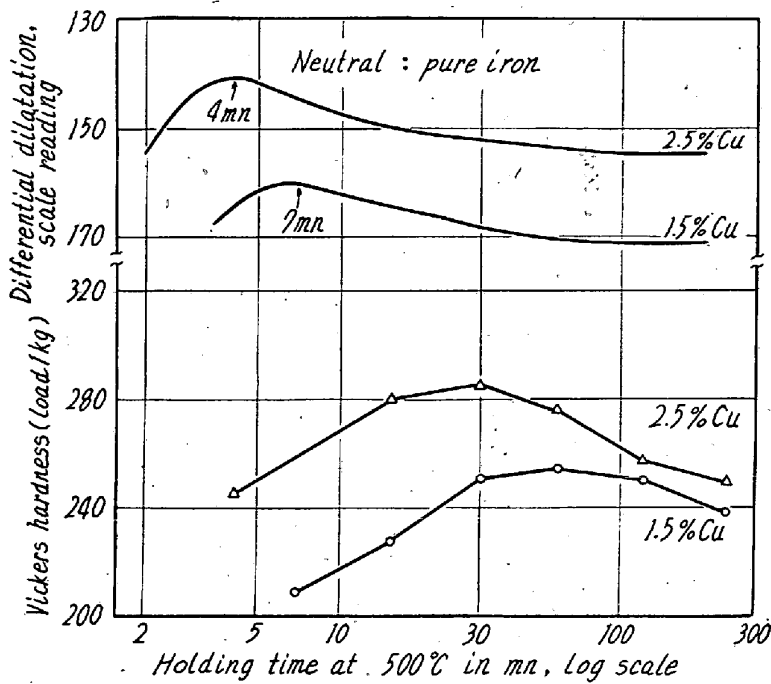


Fig. 8. Dilatation curves and hardness change of the cast 1.5% and 2.5% copper steels by isothermal holding at 500°C after quenching from 930°C.

$\gamma \rightarrow \alpha + \theta$ の二元共析反応が行なわれ、Cu は A_1 以下に冷却されたのち α 相からのみ析出するのに対し、2.0%以上の Cu を含む鋼では初析 α に続いて 700°C 以上で $\alpha + \epsilon$ (Cu 側固溶体) の二元共析反応によつてすでに Cu の一部が γ 相から直接析出すると考えられるので、ここで析出した ϵ 相が A_1 以下における α からの Cu の析出を容易にするものと思われる。この $\alpha + \epsilon$ の 2 相よりなる二元共析品の生成を顕微鏡的に確かめるため、1.0% Cu 鋼および 2.0% Cu 鋼を 930°C に加熱後



Photo. 2. Microstructures of the cast 1.0% and 2.0% copper steels furnace-cooled from 930°C to 750°C at cooling rate of 0.8°C/mn and then water-quenched after holding at the latter temperature for 15h. $\times 400$ (1/1)

0.8°C/mn で 750°C まで徐冷し、Cu の析出物をなるべく凝集せしめて顕微鏡下で初析 α と識別しやすくするために、ここに 15h 保持後水冷した。その組織を Photo. 2 に示す。1.0% Cu 鋼はフェライトとマルテンサイトから成り、750°C で $\alpha + \gamma$ のみであったことは明らかであるのに対し、2.0% Cu 鋼はフェライトとマルテンサイトの他に $\alpha + \epsilon$ の二元共析組織と思われる黒い部分が認められる。この $\alpha + \epsilon$ の共析組織の生成はすでに述べたように比較的高温度で速やかに起り、かつ A_1 以下での α 相からの Cu の析出をも促進するため、空冷程度でもかなりの硬化をもたらす、徐冷すればさらに過時効軟化をきたすのであると考えられる。

4. 焼準冷却速度と引張性質との関係

1.5% Cu 鋼および 2.5% Cu 鋼についていろいろの冷却速度で焼準した状態およびこれらを 550°C -30mn 焼戻した状態において引張性質を測定した。試験片は直径 5mm, 平行部 25mm, 標点距離 20mm とした。その結果を

Fig. 9 に示した。冷却速度による抗張力の変化は Fig. 1 の硬度の測定結果とよく対応し、2.5% Cu 鋼は 1.5%

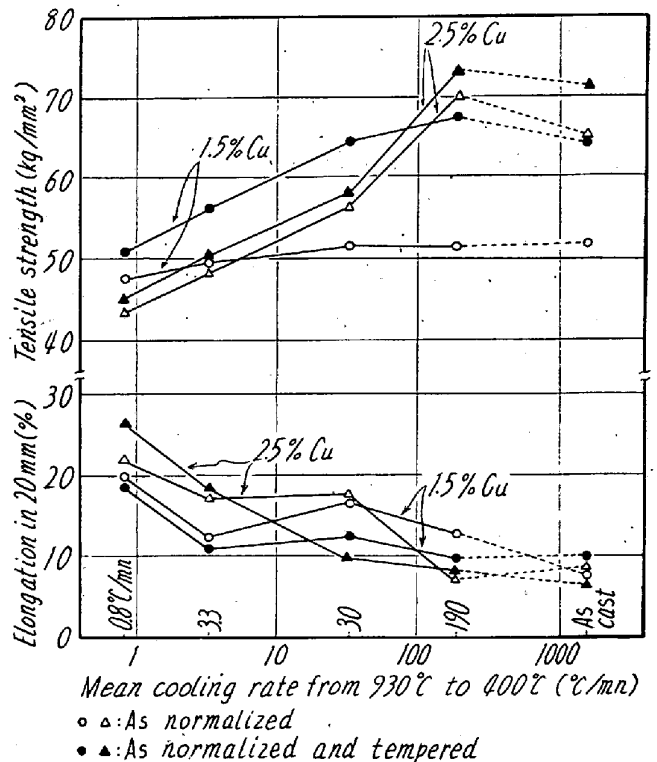


Fig. 9. Change of mechanical properties of the cast 1.5% and 2.5% copper steels, normalized at different cooling rates as shown in the figure and then tempered at 550°C for 30mn.

Cu 鋼に比して冷却速度の増大による強度の改善はいちじるしいが、焼戻によつては強度はあまり変化しない。一方、1.5% Cu 鋼は冷却速度の大小にかかわらず焼戻によつて析出硬化するため、概して 10 kg/mm² 程度抗張力を増加する。伸びは Cu 添加量および焼戻の有無によつてあまりいちじるしい変化を示さないが、概して焼準冷却速度の増加とともに減少することが明らかである。

5. Cu 含有量と熔湯の流動性

1 チャージ 200 g, 熔解鑄込温度約 1600°C とし、湯口径 6mm の渦巻状シェル型を用いて熔湯の流動性におよぼす Cu 添加量の影響をしらべた。その結果を Photo. 3 に示した。流動長は 0% Cu 鋼で 220mm, 1.5% Cu 鋼では 306mm, また 2.5% Cu 鋼は 366mm であつて、Cu 添加量の多いほど流動長が大きく、明らかに熔鋼の流動性にすぐれていることが確かめられた。

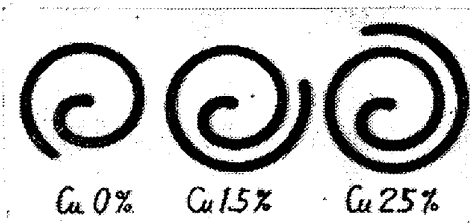


Photo. 3. Results of fluidity test using a shell mold of spiral form. $\times 1/3$. (1/3)

IV. 結 言

0.1% C, 1.0% Mn, 0.5% Si, 0~3.0% Cu の含銅鑄鋼について、主として焼準時の冷却速度を支配する質量の大きさと Cu 含有量とがこの鋼の焼戻による析出硬化におよぼす影響を研究した。その結果を要約すれば、

(1) 0~0.5% Cu 鋼はまったく析出硬化性を有しない。1.0~1.5% Cu の範囲ではもつとも析出硬化性が顕

著で、かつ焼準冷却速度の影響も僅少であり、かなり遅い冷却を行なつたのちでも焼戻により明瞭な析出硬化を示す。2.0% 以上の Cu を添加すると焼準冷却中の Cu の析出がいちじるしく早く、したがつて焼戻硬化はそれにさき立つ焼準時の冷却速度によつて大きく影響される。すなわち焼準冷却速度が 190°C/mn 程度の比較的早い場合でもその冷却中に Cu が微細に析出して焼準硬度はいちじるしく高いが、それより遅い冷却では冷却中にすでに Cu がかなりの程度析出凝集するものようので焼準硬度低く、しかもいずれの場合も焼戻における Cu の析出硬化は僅少である。

(2) 上述した現象の原因はつぎのように考えられる。Cu 2.0% 以上の鋼では γ 相よりの冷却が比較的早くても初析 α に続いて $\alpha + \epsilon$ (Cu 側固溶体) の二元共析反応が進み、ここで析出した ϵ 相が A_1 点以下における α からの Cu の析出を容易にするとみられる。

(3) 抗張力の変化は硬度とよく対応するが、伸びは Cu 添加量および焼戻の有無によつてあまり変化せず、概して焼準冷却速度の増加とともに減少する。

(4) Cu 含有量の多いほど熔鋼の流動性は明らかに大きくなる。

終りに臨み終始御懇篤な御指導を賜りました岡本正三先生に深く感謝いたします。(昭和 35 年 9 月寄稿)

文 献

- 1) H. BUCHHOLTZ u. W. KÖSTER: Stahl u. Eisen, 59 (1930), 687
- 2) F. NEHL: Stahl u. Eisen, 50 (1930), 678
- 3) C. S. SMITH and E. W. PALMER: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng., 105 (1933), 133
- 4) 岡本, 田中, 伊藤: 鉄と鋼, 46 (1960), 961
- 5) 浜住, 大平: 日本金属学会誌, 5 (1941), 245