

- SCHMATZ: Metal. Progress, 80 (1961) 3, p.68
- 7) V. F. ZACKAY: Amer. Soc. Metals. Seminar, "Strengthening Mechanisms of Solids", (1960) Oct. 15, held at Philadelphia.
- 8) E. B. KULA, J. M. DHOSI: Trans. Amer. Soc. Metals, 52 (1960), p. 321
- 9) D. GULLOTTI, E. EICHEN, J. W. SPRETNAK: WADC Technical Report, 56-555, ASTIA Document, No. AD 130755, (1957) Aug.
- 10) J. H. HOLLOMON, L. D. JAFFE: Ferrous Metallurgical Design, John Wiley & Son Inc., (1948), p. 235
- 11) ZAPFFE: Stainless Steels, Amer. Soc. Metals, (1949), p. 147
- 12) J. F. BROWN, W. D. CLARK, A. PARKER: Metallurgica, 56 (1957), p. 215
- 13) F. B. PICKERING: Precipitation Process in Steels, Iron & Steel Inst. (U.K.), (1959) 23
- 14) 学振腐食防止第 97 委員会 ステンレス鋼分科会 資料 No. 91
- 15) J. B. NEWKIRK: Precipitation from Solid Solution, Amer. Soc. Metals., (1959), p. 118
- 16) 西山: 金属熱処理技術便覧, 日刊工業新聞社, (1961), p. 24
- 17) R. W. K. HONEYCOMBE, A. K. SEAL: Precipitation Process in Steels, Iron & Steel Inst. (U.K.), (1959), p. 44

高炭素鋼の黒鉛化機構についての考察*

(高炭素鋼の黒鉛化に関する研究—II)

(故)山中直道**・日下邦男***

On the Mechanism of Graphitization of High-Carbon Steel.

(Study on the graphitization of high-carbon steels—II)

(Late) Naomichi YAMANAKA and Kunio KUSAKA

Synopsis:

Several experiments have been made in an effort to reveal some of the fundamental factors which play a role in the graphitization of pure high-carbon steels deoxidized with aluminum and silicon. The authors suggested following mechanism for graphitization of high carbon steel.

- (1) It is considered that the graphitization proceeds by the 'nucleation and growth' reaction. In order for cementite to decompose into graphite and ferrite, nuclei must be formed. The growth of graphite nodules takes place by the diffusion of carbon atoms through the ferrite lattice.
- (2) It is considered that these nuclei may be formed by decomposition of unstable cementite, and the rate of nucleation depends on the form and composition of cementite. Nitrogen and carbide-forming elements such as chromium, manganese, tungsten and molybdenum make cementite stable. Aluminum, silicon, titanium, zirconium and boron tend to make cementite unstable and promote graphitization through its role as a scavenger for nitrogen. A small amounts of tin and arsenic make a steel highly resistant to graphitization.
- (3) Graphite forms more rapidly in steels after quenching to martensite of cold working than after normalizing or annealing. It is considered that the strain added to cementite particles by prequenching to martensite and tempering or cold working would tend to decrease the stability of cementite.

I. 緒 言

砂鉄系原料を用いて溶解した不純物の少ない高炭素鋼

* 昭和 32 年 4 月本会講演大会にて発表

** 元特殊製鋼株式会社, 工博

*** 特殊製鋼株式会社研究所

のセメンタイトはかなり不安定で冷間圧延と焼鈍とを繰り返しかえすような場合には分解して黒鉛を生ずることがあるが、著者はこの黒鉛化現象を明らかにするために、加熱温度および時間、冷間加工、加熱雰囲気の影響など黒鉛化におよぼす各種作用因子について¹²⁾、また脱酸剤としての Al の量³⁾、溶解原料関係、添加元素の影響⁴⁾などについて実験を行なった。その結果脱酸剤としての Al 添加が多いと著しく黒鉛化を促進し、合金元素の影響としては N, Cr, Mn, Mo, W, P, Te, Sn, As, Sb などが黒鉛化を阻止し、Si, Zr, Ti, B などが黒鉛化を促進することが判明し、またマルテンサイト化および冷間加工が黒鉛化を著しく促進することが明らかになったが、この黒鉛化の機構について以下考察を加えたいと思う。

II. 黒鉛化の機構について

黒鉛化の機構についてはすでに B. F. BROWN⁵⁾, A. M. HALL⁶⁾, HOUDREMONT⁷⁾ らによっても説明されているが次のように考えるのが妥当と思われる。

すなわち高炭素鋼の黒鉛化現象は鑄鉄の場合におけるように黒鉛核を仮定し、“核発生と生長”(nucleation and growth)の過程によつて黒鉛化が進行するものと考えるのが妥当であり、そしてこの黒鉛核の発生はセメンタイトの分解によつて生ずるものと、他の核が原因となつてフェライト中に黒鉛が直接析出する場合との二つが考えられる。このようにして出来た黒鉛核はセメンタイトよりも小さい自由エネルギーを有するために安定でありその位置で生長する。すなわち Fig. 1(B) に示すようにフェライト中における C の溶解度は鉄—黒鉛系の方が鉄—セメンタイト系よりも小さいために、炭素がフェライ

トから析出して黒鉛上に沈着する。したがつて析出黒鉛の周辺のフェライト中に固溶している炭素濃度は局部的に薄くなるが、これはセメンタイトがフェライト中に溶けこむことによつて補給され、かくして黒鉛は次第に生長し、一方セメンタイトは消失して黒鉛化が進行する。したがつて黒鉛化には核の形成が第一に重要であり、またセメンタイトの形と組成も関係があることが考えられる。黒鉛核をふくむ鋼または黒鉛核が急速に形成される鋼は黒鉛化しやすい鋼と考えられ、核の発生に数千時間を要するような鋼は黒鉛化しにくい鋼とよばれる。Fig. 1(A) はこれらの鋼の黒鉛化の過程を示すものである。

さて佐藤博士⁸⁾は白鑄鉄よりセメンタイトを電解分離して研究された結果、分離したセメンタイトが加熱によつて黒鉛化し Si, Ni, Cr, Mn などはセメンタイトの黒鉛化の核発生に特に著しい影響をあたえ、この黒鉛核発生の活性化エネルギーがセメンタイト中の固溶量に比例して増減することを認め、鑄鉄の黒鉛化にはセメンタイトの熱分解をあわせ考える必要があることを示された。高炭素鋼の場合についても炭素原子がセメンタイト格子中を移動して集中する、いわゆる核発生が第一階程として生ずる可能性が考えられる。

以前には Al₂O₃ が黒鉛の芽として作用することが提唱され、AUSTIN や FETZER⁹⁾ はこれを実験的に証明せんとしたが、Al₂O₃ と黒鉛との間に関係をみいだすことは出来なかつた。著者の実験においても不溶性 Al と黒鉛化との間には一定の関係を認めることは出来なかつた³⁾。また DENNIS¹⁰⁾ は黒鉛化加熱にさいして鋼の internal oxidation によつて非常に微細に分散されたアルミナが形成され、これが黒鉛核となることを提唱した。黒鉛化速度が遅い場合には黒鉛の形成がフェライト結晶粒界で生ずるが、これは粒界に沿うて酸素の拡散がもつとも容易に行なわれるからであるとした。その他す

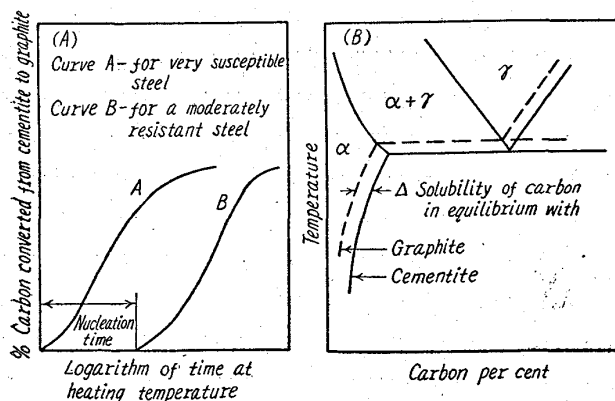
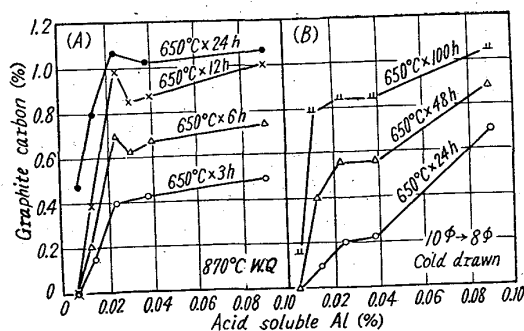


Fig. 1. (A) Idealized reaction curves for the graphitization process (A. M. Hall)
(B) Equilibria in the iron-graphite and iron-cementite systems.



A) Water-quenched from 870°C
B) Cold drawn from 10φ to 8φ
Fig. 2. Effect of Al on the graphitization of high-carbon steel made from electrolytic iron and white cast iron.

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
GS-93	1.09	.18	.42	.012	.015	tr	tr	tr	tr	.005	.004	.013	.012
-46	1.13	.27	.51	.008	.012	//	//	//	//	.013	.003	.016	.010
-48	1.14	.28	.45	.010	.014	//	.01	//	//	.024	.004	.028	.010
-129	1.10	.23	.42	.009	.014	//	tr	//	//	.030	.003	.033	.010
-45	1.09	.29	.51	.010	.012	//	//	//	//	.038	.005	.043	.014
-47	1.10	.23	.48	.007	.013	//	//	//	//	.091	.004	.095	.011

すべての鋼には黒鉛の痕跡があり、これが核として作用するという事も考えられ、また加炭用黒鉛電極より黒鉛核が導入されるということも考えられるため、著者は電解鉄を原料として1%炭素鋼を溶製する際に黒鉛を加炭剤とした場合および加炭剤として白鉄のみを使用した場合、さらにこれを再溶解した場合について比較を行なったが、この両者の黒鉛化傾向に殆んど差異は認められず、加炭用黒鉛が黒鉛核の原因とはならないといえる。すなわち加炭剤として白鉄のみを用い、さらにこれを再溶解して Al 添加量を種々にかえて Table 1 のような試料をつくり、870°C 水焼入後および 10φ→8mmφ 冷間引抜後650°C に加熱して黒鉛炭素を求めた結果は Fig. 2 に示すごとくであつて、何れも容易に黒鉛化が進行し可溶性 Al の増加につれて黒鉛化が著しく促進され、加炭剤として黒鉛を使用した場合³⁾と比較して殆んど同程度の黒鉛化を示すことが明らかとなつた。

このように加炭用黒鉛から黒鉛核の導入は考えられないが、顕微鏡下では認められないような非常に微細な非金属介在物が核生成に関係あることも考えられるが、黒鉛化が合金元素によつて非常に影響を受けやすく、また熱処理の影響を受けやすいことから、セメンタイトの分解によつて黒鉛核が生成されるものとするのが最も妥当と考えられる。

III. マルテンサイト状態にしたものの黒鉛化

白鉄をふつうの一次黒鉛化温度に加熱する前に高温から水冷すると黒鉛核生成速度を非常にはやくする効果があり、この場合の黒鉛化促進作用はマルテンサイトが生成されるときにのみ効果的であるということは既によく知られていることである。著者の実験においても870°C より水冷、空冷および780°C より炉冷を行ない、650°C に加熱した結果870°C より水冷したものがもつとも黒鉛化速度がはやく、空冷したものがこれにつき、球状化焼鈍したものがもつとも黒鉛化速度がおそいことを示した。さらに恒温変態を行なつてパーナイト組織にし

たものを650°C に加熱した場合の黒鉛化は、水冷してマルテンサイト組織にしたものにくらべると黒鉛化速度は著しく小さいが、恒温変態温度の低いものは、高い温度で恒温変態を行なつたものよりは黒鉛化速度が大であることがわかつた。これは恒温変態温度の低いものほどセメンタイトが微細な形で析出するためにセメンタイトが不安定になるものと考えられる。このようにマルテンサイト化はとくに著しく黒鉛化を促進するが、この理由としては次のように考えられる。すなわちマルテンサイト化により内部歪が大となり焼戻によつて析出するセメンタイトに加わる歪力が大きく、したがつてセメンタイトの自由エネルギーが大きくなり、セメンタイトが不安定となること、またマルテンサイトを焼戻する場合に析出する炭化物が非常に微細であつてセメンタイトの表面積が大となること、そしてまた炭化物の数が非常に多くなり炭化物表面の平均彎曲度が鋭くなりそれが炭化物の安定性を減少することなどが考えられる。そしてまた焼入によつて microcrack の形成が助長され、この microcrack が黒鉛核の生じやすい位置となりやすいことも考えられる。しかしして300°C に恒温変態した場合に析出するセメンタイトの大きさも、マルテンサイト組織のものを300°C に焼戻した場合に析出するセメンタイトも、大きさには大差がないにかかわらず、マルテンサイト組織にした場合のみ黒鉛化が著しく促進されるのは、マルテンサイト化による内部歪が黒鉛核生成に最も大きい影響をおよぼすものと考えられる。Photo. 1 は砂鉄系原料を用いて真空溶解した Table 2 に示す GS-254 を870°C から水冷してのち650°C に3h 加熱したものの組織でセメンタイト粒が黒鉛化しつつある過程を示すものである。Photo. 2 は電解鉄を用いて溶製した GS-21 を1100°C に加熱後760°C に保持した塩浴中に焼入れこの温度に1h 保持したのち水冷し、650°C に6h 加熱したものの組織で、網状に出ているセメンタイトが黒鉛化していることを示す。マルテンサイト状態の黒鉛化には窒素の影響が大であり、オーステナイト化温度で固溶する窒素の多いほど黒鉛化が阻止される。Al が存

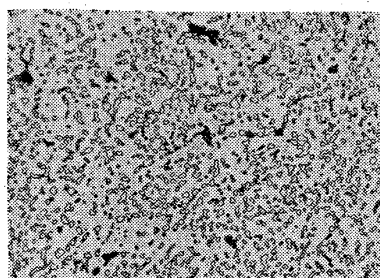


Photo. 1. Microstructure of GS-254 steel, heated 3h at 650°C after water-quenching from 870°C. $\times 1000$ (2/3)

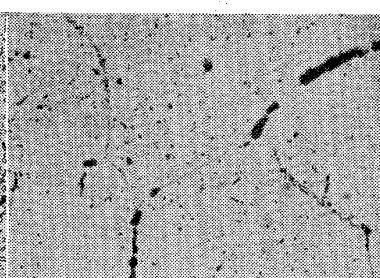


Photo. 2. GS-21 steel, heated 6h at 650°C after water-quenching from 760°C following the 1100°C treatment. $\times 300$ (2/3)

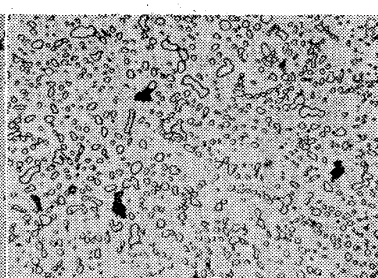


Photo. 3. GS-254 steel heated 6h at 650°C after cold-drawing from 10φ to 8φ. $\times 1000$ (2/3)

Table 2. Chemical composition of steels tested.

Steel No.	Chemical composition (%)													
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Sn	Ti	Sol. Al	Insol. Al	Σ Al	Σ N
GS-254 - 21	0.97 1.09	.23 .28	.23 .41	.010 .009	.015 .011	tr //	.002 tr	tr //	.003 tr		.014 .183	.001 .006	.015 .183	.003 .007
GS-121 -100 -205	0.98 1.00 1.00	.32 .30 .33	.36 .47 .49	.007 .007 .011	.016 .017 .011	tr // //	.02 .02 tr	tr .01 tr	.003 .005 .004		.006 .076 .014	.003 .005 .001	.009 .081 .015	.025 .025 .008
GS-153 -154 -124 -122 - 24	0.18 0.42 0.64 0.89 1.08	.09 .15 .18 .22 .28	.17 .27 .36 .36 .42	.008 .007 .009 .008 .008	.012 .011 .013 .010 .010	tr // // // //	tr // 0.01 tr //	tr // .01 .01 tr	tr // // // //		.018 .031 .036 .025 .033	.006 .006 .004 .003 .004	.024 .037 .040 .028 .037	.011 .011 .009 .014 .0069

在するとこの Al が AlN となり窒素を固定化するために固溶窒素が減少し黒鉛化が早く進行するようになる。このほか Ti, Zr, B のように窒素と結合して安定な窒化物をつくる元素を添加すると固溶窒素の減少によつてマルテンサイト状態の黒鉛化が著しく促進されるようになる。合金元素の影響としては Cr, Mn, W, Mo, P, Te, Sb, As が黒鉛化を阻止し Al, Si, Ni, Ti, Zr, B などが黒鉛化を促進する。佐藤博士らの研究¹¹⁾によれば従来(Fe·M)₃CあるいはQ相として表現されてきたセメンタイトには、Cr, Mn, V, Mo, W, Ni, Co の順に多く鉄原子と置換固溶し、この中で炭化物形成元素はセメンタイトに濃縮して地鉄に溶存する量は少く、Si, Ni などはセメンタイトに配分される量は少なく大部分は地鉄に溶存する。Si は従来はセメンタイトには全く固溶しないと考えられていたが Si が Ao を降下しセメンタイト中に固溶されることが確認された。P もまた Ao をわずかに降下することが認められており、セメンタイトに微量ながら固溶するものと考えられる。すなわち炭化物形成元素はセメンタイト中に濃縮されセメンタイトを安定にし、Al, Si, Ni なども微量ながらセメンタイト中に溶けてセメンタイトを不安定にするものと考

えられる。Ti はセメンタイトに対する固溶量が少なく微量の添加によつてセメンタイトに飽和して特殊炭化物 TiC を形成するために、Ti によるセメンタイト安定作用よりも Ti による脱窒作用の影響が大きくあらわれて黒鉛化を促進するものと考えられる。Zr, B, V も Ti と同じように脱窒作用が強いため固溶窒素の減少により黒鉛化が促進される。Sn, As, Sb, Te などについては、これらがセメンタイト中に固溶することはまだ確認されていないが、P と同様に微量ながらセメンタイト中に溶けてセメンタイトを安定化するものと考えられる。

IV. 冷間加工後の黒鉛化

1% 炭素鋼を球状化焼鈍後冷間引拔を行ない 650°C に加熱すると、マルテンサイト化した場合ほど著しくはないが、かなり顕著に黒鉛化を促進する。そして冷間加工度の大きいほど黒鉛化促進作用は大である。

さて 1% 炭素鋼を球状化焼鈍したものと、870°C \times 2 h 炉冷した層状パーライト組織としたものについて引拔加工を行ない、650°C に加熱して黒鉛化の程度を比較した結果は、層状パーライト組織のものは球状セメンタイト組織のものにくらべて黒鉛化が著しく促進されるこ

とを示したり。これは冷間加工によつてセメントイトに加えられる歪が層状パーライト組織の場合の方が球状セメントイト組織の場合よりも著しく大きく、この歪の大なるほどセメントイトの自由エネルギーが大となつて不安定となり、黒鉛化しやすくなるものと考えられる。球状化焼鈍を行なつた場合には、冷間引抜加工によつてセメントイトに加えられる歪は、層状パーライト組織の場合にくらべて非常に小さいが、セメントイト粒が完全に球状ではないために、引抜加工度がある程度大きくなると、かなり大きい歪をうけるセメントイトが存在し、これが不安定となつて黒鉛核を形成するものと考えられる。Photo. 3は真空溶解を行なつた GS-254 を 10φ → 8mm φ に冷間引抜を行ない 650°C × 6h 加熱を行なつたものの組織で、とくに不規則な形状のセメントイトの表面から黒鉛化が進行していることがわかる。

マルテンサイト状態における黒鉛化は窒素量が多くなると急激に黒鉛化が阻止されるが、冷間加工を行なつた場合には窒素量が増加しても黒鉛化阻止効果はある程度以上に大とならない。これは冷間加工を行なうと加工歪によつて窒素の溶解度が減少し、650°C までの加熱の途中においてα-鉄から窒素が窒化物として析出し、このため窒素添加を行なつて窒素をやや多く含有する鋼で

も、冷間加工を行なつた場合には固溶窒素量が減少し、黒鉛化阻止効果が著しくあらわれないものと考えられる。

Fig. 3 (A) は砂鉄系原料および電解鉄を用いて溶製した Table 2 に示す化学成分の 1% 炭素鋼を、球状化焼鈍後 10φ → 8mm φ に冷間引抜を行ない、100~600°C に 1h ずつ段階的に加熱して硬度測定を行なつた結果であり、150°C より硬度が上昇しはじめ 250°C で硬度が最高となる。そして同一窒素量に対してこの硬度上昇は Al の多いものほど少ないが、これは Al の多いものほど窒素が AlN として固定される量が多く、固溶窒素が

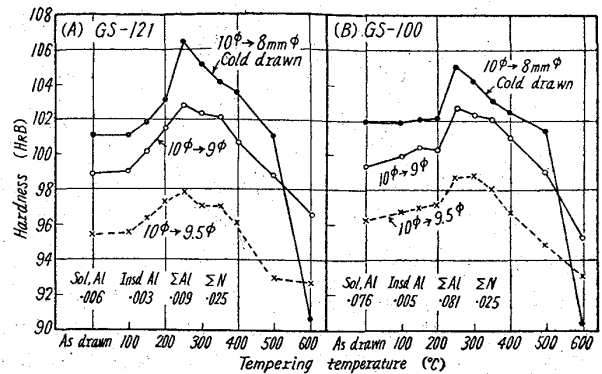


Fig. 4. Effect of cold reduction on the as-tempered hardness.

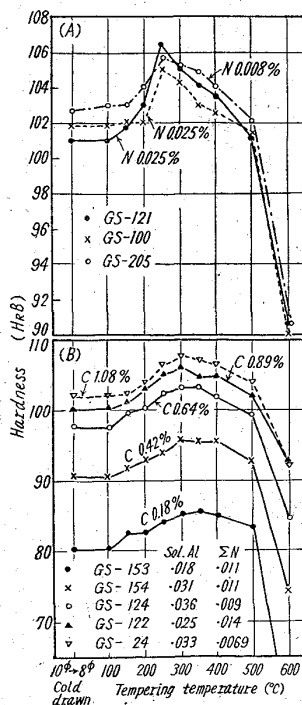
減少するためと考えられる。また Ti 添加を行なつて窒素を固定した場合にも硬度上昇は少なくなる。この焼戻による硬度上昇は窒化物および炭化物の析出によるものと考えられるが、この場合は焼鈍材を冷間引抜しているために炭化物の析出による硬度上昇の割合は少ないものと推定される。さらにまた図(B)は電解鉄を原料としてC量を種々に変化せしめたものを 10φ → 8mm φ に冷間引抜後焼戻した場合の硬度変化を示すもので、Cの低い場合にも 250~300°C 焼戻による硬度の上昇が認められる。

つぎに Fig. 4 は砂鉄系原料を用いて溶製した 1% 炭素鋼を 10mm φ から 9.5mm φ, 9mm φ, 8mm φ に引抜き後焼戻硬度を測定したもので 250°C における硬度上昇は加工度の大きいものほど顕著にあらわれる。これは冷間加工度が大きくなるほど加工歪によつて窒素の溶解度が減少し、窒化物による析出硬化が大きくなるものと考えられる。

冷間引抜後の黒鉛化におよぼす合金元素の影響としてはマルテンサイト組織の場合と同様であつて Cr, Mn, W, Mo, P, Te, Sn, As, Sb, V, Cb などによつて黒鉛化が阻止され、Si, Ni, Ti, Zr, B によつて促進される。

V. 水焼入後変態点以上加熱の影響

水焼入してマルテンサイト化を行なうと黒鉛化を非常に促進するが、このマルテンサイト組織のものを黒鉛化加熱する前に変態点以上に加熱してその影響をみた。供試材は Table 3 に示すもので黒鉛化加熱は 650°C × 100h とした。Fig. 5 はこの結果を示したもので、870°C より水冷したものは 650°C × 100h 加熱後において黒鉛の析出が多いが水冷後変態点以上 770°C および 870°C に加熱したものは黒鉛化がかなり阻止され、とくに 1000°C に加熱すると黒鉛析出量が著しく減少する。以



(A) Effect of nitrogen and aluminum contents
(B) Effect of carbon content

Fig. 3. Effect of tempering on the hardness of cold-drawn specimens from 10φ to 8φ.

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
GS-161	1.01	0.21	0.44	0.013	0.012	tr	0.01	tr	0.003	0.002	0.001	0.003	0.012
-252	1.06	0.25	0.44	0.012	0.015	//	0.02	//	0.004	0.012	0.002	0.014	0.008
-231	1.02	0.29	0.46	0.011	0.013	//	tr	//	0.003	0.017	0.002	0.019	0.010
-99	1.19	0.30	0.46	0.008	0.017	//	0.02	//	0.003	0.016	0.003	0.019	0.026
-100	1.07	0.30	0.47	0.007	0.017	//	0.02	0.03	0.005	0.076	0.005	0.081	0.025

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
GS-153	0.18	0.09	0.17	0.008	0.012	tr	tr	tr	tr	0.018	0.006	0.024	0.011
-154	0.42	0.15	0.27	0.007	0.011	//	//	//	//	0.031	0.006	0.037	0.011
-124	0.64	0.18	0.36	0.009	0.013	//	0.01	0.01	//	0.036	0.004	0.040	0.009
-122	0.89	0.22	0.36	0.008	0.010	//	tr	0.01	//	0.025	0.003	0.028	0.014
-24	1.08	0.28	0.42	0.008	0.010	//	//	tr	//	0.033	0.004	0.037	0.0069
-128	1.37	0.33	0.42	0.007	0.017	//	//	//	//	0.035	0.005	0.040	0.010

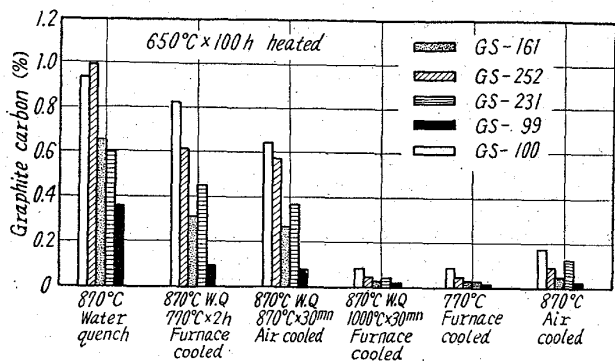


Fig. 5. Effect of various treatments on the graphitization of high-carbon steel heated 100h at 650°C.

上のことより次のことがいえる。すなわちマルテンサイトを焼戻す過程において析出する微細なセメンタイトはこれに加えられる歪によつて不安定となり、この中に黒鉛核が生成され、650°C に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、この加熱によつてセメンタイトはオーステナイト中に固溶するため黒鉛核の一部または全部が消失し、その後650°C に長時間加熱しても黒鉛化の進行は著しく遅くなる。

VI. 黒鉛化におよぼすCの影響について

電解鉄を原料として Al 添加量を 0.05% に一定として C 量を種々に変化させて試料を作成し、870°C 水焼入後および 10φ → 8mm φ 冷間引抜後の黒鉛化におよぼす C の影響をしらべた。供試材は Table 4 に示すとき

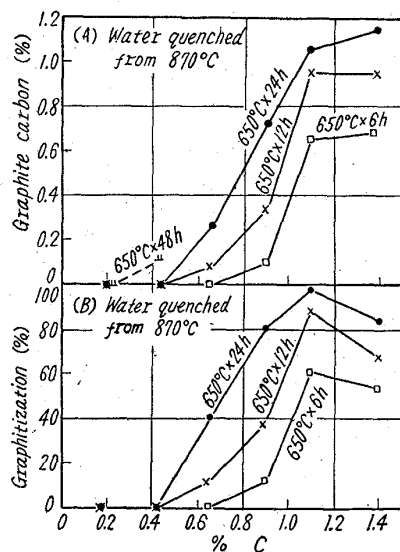
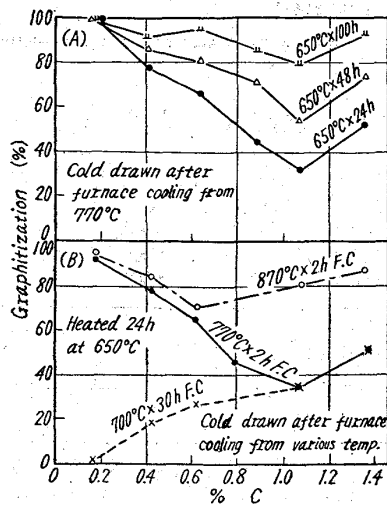


Fig. 6. Effect of carbon content on the graphitization of pure high-carbon steel heated at 650°C after water-quenching from 870°C.

ものである。

(A) 870°C 水焼入後の黒鉛化

Fig. 6 (A) は 870°C より水焼入を行なつてマルテンサイト組織にしたものを 650°C に加熱した場合の黒鉛析出量を示したものであり、図 (B) は黒鉛化百分率を示したものである。図から明らかなように C の低いものは黒鉛化が非常に遅く、C 0.18% のものは 650°C × 48h 加熱後においても黒鉛炭素量は痕跡である。C が増加するにつれて急速に黒鉛化が速くなり C 1.08% では 650°C × 6h 加熱においてすでに 0.65% の黒鉛量を示



- A) Cold drawn from 10φ to 8φ after furnace-cooling from 770°C
 B) Cold drawn from 10φ to 8φ after furnace-cooling from 870°C, 770°C and 700°C

Fig. 7. Effect of carbon content and annealing temperature on the graphitization of high-purity carbon steel heated at 650°C after cold drawing.

す。

(B) 冷間引抜後の黒鉛化について

C%の種々に異なる圧延材を 770°C にて焼鈍したのち 10mm φ に加工し、これを 8mm φ に冷間引抜を行ない 650°C に加熱した場合の黒鉛化百分率を Fig. 7 (A) に示す。すなわち 770°C 焼鈍後冷間引抜を行なった場合には低炭素のものほど黒鉛化しやすいという結果となり、マルテンサイト状態の場合とは逆の結果となったが、この場合には 770°C × 2h 炉冷処理によつて低炭素のものはセメンタイトが球状化せず層状パーライトになるため、冷間加工によつてセメンタイトに強い歪が加わり黒鉛化が著しく促進されたものと考えられる。この点をたしかめるために焼鈍処理を 700°C × 30h, 870°C × 2h 炉冷と変化せしめて後、引抜加工を行ない 650°C に 24h 加熱して黒鉛化の程度をみた。この結果は Fig. 7 (B) に示すように、低炭素のものを 700°C × 30h 加熱するとセメンタイトが球状化するために、650°C × 24h 加熱後の黒鉛化は 770°C × 2h 加熱の場合よりも非常に遅くなり、炭素量の低いものほど黒鉛化しにくくなる。つぎに C: 1.08% のものを 870°C × 2h 炉冷して層状パーライト組織にしたものは引抜加工が困難で 8.3mm φ 以下に引抜くことが出来なかつたが、これを 650°C × 24h 加熱すると黒鉛化は著しく進行する。以上の結果から明らかなように、層状パーライト組織のものが球状セメンタイト組織のものより引抜加工による黒鉛化促進作用が大であることから、冷間加工後の黒鉛化は

主としてセメンタイトに加えられる歪に関係し、この歪の大きいほどセメンタイトが不安定となり、黒鉛化しやすくなるものと考えられる。またマルテンサイト状態の場合および球状化焼鈍後 10φ → 8mm φ に引抜加工した後の黒鉛化は、共に炭素量の多くなるほど黒鉛化が速やかとなるが、この理由については次のように考えられる。すなわち佐藤博士によれば炭化物形成元素 Cr, Mn, V, Mo, W はセメンタイトに濃縮して地鉄に溶存する量は少なく、Si, Ni などはセメンタイトに配分される量は少なく大部分は地鉄に溶存している。高炭素鋼においてはセメンタイトが多量に存在するためにセメンタイト中の炭化物形成元素の濃度は小となり、低炭素鋼においてはこの濃度が大きくなる。また Si, Ni はセメンタイトよりも地鉄に多く溶存するから、地鉄量の少ない高炭素鋼では地鉄中の Ni, Si 濃度は低炭素鋼の場合に比して大であり、セメンタイト中の Ni, Si 濃度もこれに比例している。したがつてこの場合には炭化物形成元素である Mn がセメンタイトに固溶する量は C の多くなるほど小となり、また Si は C の多くなるほどセメンタイトに多く固溶しセメンタイトをより不安定とする。またマルテンサイト状態の場合にはマルテンサイトの侵入炭素原子による内部歪は炭素量の多いほど大であること、また炭素量が多くなるほどセメンタイトの量が多く、冷間加工に際してその加工歪をうける機会が多くなることから、炭素量の多いほど黒鉛化しやすくなるものと考えられる。

VII. 結 言

以上の結果を要約すれば次のようになる。

(1) 不純物の少ない高炭素鋼はマルテンサイト化および冷間加工によつて黒鉛化が比較的容易に進行するが、この黒鉛化は核発生と生長の過程によつて進行するものであり、この黒鉛核の発生機構は明らかではないが、セメンタイトの分解によつて生ずるものと考えられる。

(2) マルテンサイト化により黒鉛化が促進されるが、これはマルテンサイト化による内部歪が大であるために焼戻によつて析出するセメンタイトに加わる応力が大となり、セメンタイトが不安定になりやすいことおよび焼戻によつて析出する炭化物が非常に微細であり、炭化物の数が増加してセメンタイトの表面積が大となりまた炭化物表面の平均彎曲度が鋭くなり、それが炭化物の安定性を減少するためと考えられる。マルテンサイト組織にしたものの黒鉛化には固溶窒素の影響が大で、これが多いほど黒鉛化は阻止されるが、Al, Si, Ti, Zr, B

のように安定な窒化物をつくり、固溶窒素を減少せしめる作用を有するものは黒鉛化を著しく促進する。また Cr, Mn, W, Mo のような炭化物形成元素はセメント中に濃縮して炭化物を安定にし、Si, Al, Ni は微量ながらセメント中に溶けて不安定にする。Ti, V は特殊炭化物をつくるためにセメントを安定化させる効果は少なく脱窒による黒鉛化促進作用の方が大きくあらわれる。

(3) 冷間加工による黒鉛化促進作用は冷間加工によつてセメントに加えらるる歪によつてセメントが不安定になるためと考えられる。冷間加工を行なった場合にはマルテンサイト化の場合ほど窒素による黒鉛化阻止効果が顕著ではないが、これは冷間加工による加工歪によつて窒素の溶解度が減少して窒化物として析出し、固溶窒素量が減少するためと考えられる。なお冷間引抜後の黒鉛化におよぼす合金元素の影響は、マルテンサイト組織の場合とほぼ同様である。マルテンサイト組織のものを 650°C に加熱した場合も、冷間引抜を行なったものを 650°C に加熱した場合の黒鉛化も、セメントが不安定となつて分解するという点においては同一機構によるものと考えられ、このセメントの安定性に合金元素が影響する。

(4) 水焼入してマルテンサイト化したのち変態点以上に加熱すると黒鉛化がかなり阻止されるが、これはマ

ルテンサイトを焼戻す過程において析出する微細なセメント中に黒鉛核が生成され、650°C に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が消失し、その後 650°C に長時間加熱しても黒鉛化の進行は著しく遅くなる。なお冷間加工を行なったのちに変態点以上に加熱しても同様に黒鉛化の進行が阻止される。(昭和 36 年 11 月寄稿)

文 献

- 1) 山中, 日下: 鉄と鋼, 44, (1958) 10, p. 1180
- 2) " " 45 (1959) 1, p. 45
- 3) " " 45 (1959) 2, p. 110
- 4) " " 45 (1959) 5, p. 500
- 5) B. F. BROWN: Iron Age, 166 (1950) Aug., p. 64~68
- 6) A. M. HALL: Materials & Methods, 40 (1954) No. 5, p. 96~99
- 7) E. HOUDREMONT: Handbuch der Sonderstahlkunde, (1956), p. 433~438
- 8) 佐藤, 金子, 西沢: 金属学会誌, 19 (1955), p. 445~448
- 9) C. R. AUSTIN, M. C. FETZER: A.I.M.E. Trans., (1941), p. 145, 213
- 10) W. E. DENNIS: J. Iron & Steel, Inst. (U.K.), (1952) May, p. 59~63
- 11) 佐藤, 西沢: 金属学会誌, 19 (1955), p. 385~389

高周波焼入鋼の焼割れ感受性におよぼす 非金属介在物の影響について*

本 間 八 郎*

Effect of Nonmetallic Inclusions on Sensitivity of Steel to Induction-Hardening Crack.

Hachiro HOMMA

Synopsis:

To select the induction hardening steels, the author studied the effect of the nonmetallic inclusions on the sensitivity to induction-hardening crack.

Namely, making use of the properties of the sulphide inclusions that of shape and distribution were changed remarkably by deoxidizing method in the steel melting, the author had prepared many crack test specimens that contained the abovementioned inclusions and various oxides, and examined the crack test by repeated quenching method on the induction hardening.

* 昭和 35 年 10 月本会講演大会にて発表 ** 株式会社日立製作所亀有工場