

669.14.018.27:669.112.227.3:539.4  
各種バネ鋼の恒温変態とその機械的性質\*

星野明彦\*\*

## Isothermal Transformation of Spring Steels and Their Mechanical Properties.

Akihiko HOSHINO

## Synopsis:

The study of isothermal transformation of plain carbon (0.56% C, 0.82% Mn), Si-Mn (0.57% C, 1.65% Si, 0.87% Mn) and Mn-Cr-B steel (0.57% C, 0.84% Mn, 0.75% Cr and 0.003%B) was carried out to establish the relation between the microstructure and the mechanical properties. The results obtained are summarized as below.

1) The effect of Si is observed in the microstructure where a great amount of ferrite (or probainitic ferrite) precipitates in the structure after isothermal transformation. This effect of Si results mainly from a notable retardation of carbide formation, therefore, a bainite that is formed at low temperature contains super-saturated carbon atoms, so that ductility decreases remarkably.

2) The effect of Cr on retardation of transformation curve is remarkable, as compared with that of plain C steel or of Si-Mn steel. Moreover, the addition of a small quantity of B contributes to greater retardation of bainite transformation. In this steel, the hardness change, as a function of isothermal transformation temperature, is characterized by the transformation mechanism.

These are due mainly to a carbide density of structure. The lower bainite structure of this steel represents a high ductility even at high strength level, so that it may be concluded that a reduction of area of isothermal transformation product is independent of the strength level, and that it depends mainly on the microstructure. The isothermal transformation of this Mn-Cr-B steel has a beneficial effect on its mechanical properties.

(Received 17 Apr. 1964)

## 1. 緒言

マルテンサイト変態前におけるオーステナイトの分解, すなわち Ar<sub>1</sub> 変態生成物が焼戻マルテンサイト組織中に混在するような場合には鋼の機械的性質, 特に衝撃値や疲労強度が低下することが報告されている。従って熱処理用鋼においては変態曲線の作成ならびに変態生成物の諸性質の認識を必要とするので, 前報<sup>1)</sup>において Mn-Cr バネ鋼の恒温変態曲線の作成ならびにこれらの恒温変態生成物の機械的性質について研究を実施し, 下部ベイナイト組織は靱性および強さに秀れているが, 上部ベイナイト組織の靱性および強さは著しく低下することを報告した。今回は普通炭素鋼, Si-Mn 鋼および

Mn-Cr-B 鋼について同様な研究を実施し, 他鋼種に対して恒温変態処理を実施する効果, および変態生成物におよぼす合金元素 (Si, Cr, B) の影響などを調べることを目的とした。

## 2. 実験方法

## 2.1 供試材

この研究に使用した各種バネ鋼の化学組成およびオーステナイト粒度を Table 1 に示す。

## 2.2 恒温変態曲線

各鋼の Ac<sub>1</sub> および Ac<sub>3</sub> 変態点は 5mm φ × 80mm の熱膨脹用試験片を 150°C/hr の速度で加熱しながら測定した。一方 Ms 点は NEHERENBERG の計算式: Ms

Table 1. Chemical composition and grain size of the steels used.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	B	G.S
Plain C	0.56	0.35	0.82	0.013	0.013	0.18	0.10	0.28	—	6
Si-Mn	0.57	1.65	0.87	0.021	0.012	0.07	0.09	0.24	—	7
Mn-Cr-B	0.57	0.32	0.84	0.017	0.009	0.75	0.07	0.15	0.003	6

\* 昭和37年4月本会講演大会にて発表 昭和39年4月17日受付 \*\* 金属材料技術研究所

(°C) = 500 - 300(C%) - 33(Mn%) - 22(Cr%) - 17(Ni%) - 11(Si%) - 11(Mo%) を活用した。

恒温変態曲線図の作成には小試片 (10×10×3 mm) を用い、これらをオーステナイト化後  $Ac_1$  点以下の温度に保持された金属浴中に急冷し、恒温変態を実施した。なお、オーステナイト化温度は Plain C 鋼と Mn-Cr-B 鋼に対しては 850°C とし、他方 Si-Mn 鋼に対しては、この鋼の  $Ac_3$  が比較的に高いので 900°C とした。このような方法で恒温変態曲線の作成に供された試片の硬度 (Rc) 測定を行い、次いで光学顕微鏡組織の lineal analysis による変態量測定を実施して各鋼の恒温変態曲線を作成した。

2.3 機械的性質

塩浴中で恒温変態を完了させた  $d = 7\text{mm } \phi$ ,  $l = 8d$  の引張試験片を使用して、引張強さ、降伏点、伸びおよび絞りなどを測定した。降伏点測定のためにこれらの試験片について応力-歪曲線をそれぞれ求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 恒温変態曲線

顕微鏡法に基いて作成した Plain C (S55C), Si-Mn (Sup 6) および Mn-Cr-B (Sup 11) 鋼の恒温変態曲線図を Fig. 1~3 にそれぞれ示す。これらの図中に示された  $Ac_3$ ,  $Ac_1$  および  $Ms$  は前述の方法によって測定または計算された値である。

Plain C 鋼の変態ノーズは Fig. 1 に示すように 500°C 付近で現われるだけであって単純な C 型曲線となる。

そしてこのような Plain C 鋼においては炭素量が 0.56% であっても、その臨界冷却速度は非常に大きい。Si-Mn 鋼の恒温変態曲線は Fig. 2 に示されており、化学組成の点からも明らかのように、この鋼の C% と Mn% はほとんど等しく、従ってこの Fig. 2 においては Si 添加が変態におよぼす効果を知ることが可能である。Si の影響としてまず  $Ac_3$  および  $Ac_1$  変態点がかかなり高温側に移行する。更に変態曲線もパーライト変態とベイナイト変態とに曲線が分離する。またこのパーライト変

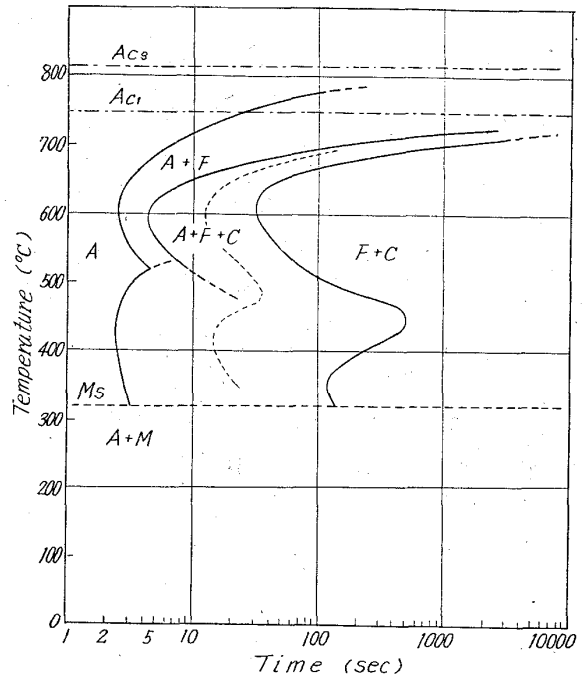


Fig. 2. T.T.T. curve of Si-Mn steel.

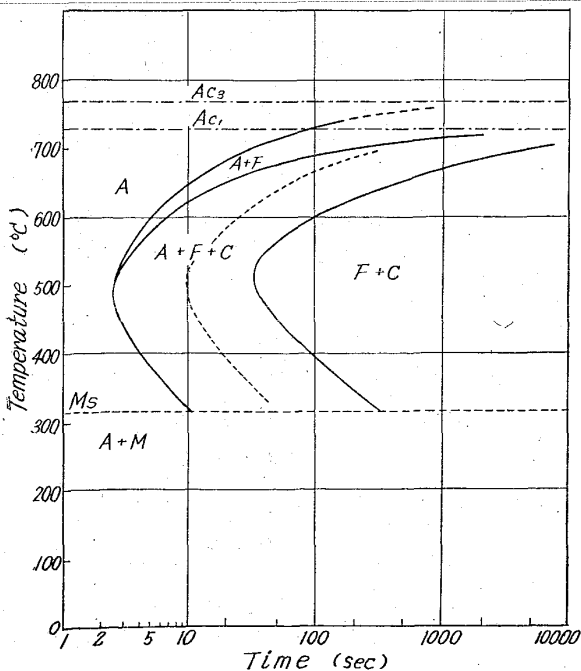


Fig. 1. T.T.T. curve of plain C steel.

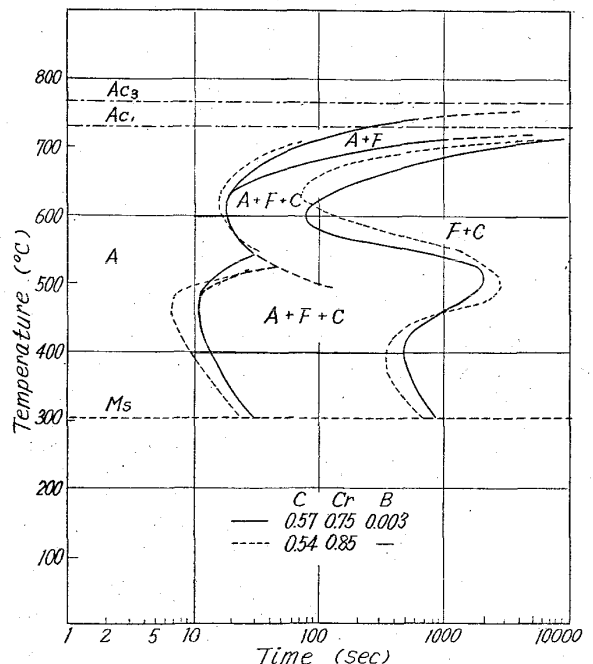


Fig. 3. T.T.T. curve of Cr-Mn-B steel.

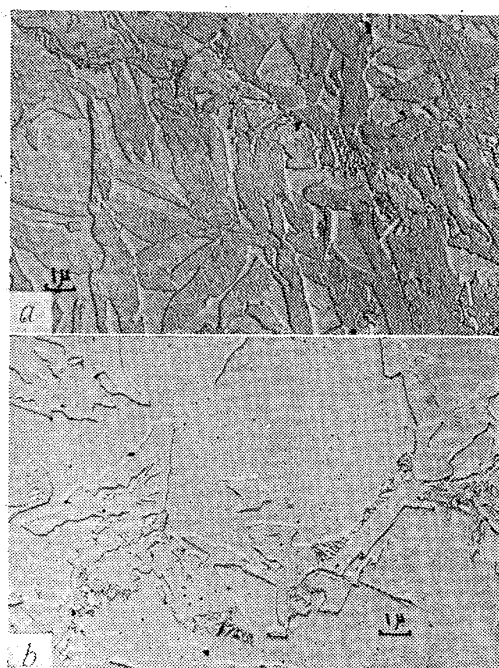
態に先行する初析フェライトの領域が相当に拡張し、この領域はパーライト変態ノーズによって分離されることなくベイナイト状フェライト領域に連続する。ベイナイト組織は  $500^{\circ}\text{C}$  以下においてオーステナイトより板状に析出し、このベイナイト変態が一定量進行すると、次に未変態オーステナイトからのパーライト変態が生じる。変態温度が高い範囲ではベイナイトと微細パーライトとの組織的分類は容易であるけれども温度低下に従って光学顕微鏡下での区別は段々と困難となる。 $525^{\circ}\text{C}$  以下の領域に破線でこれら両組織の境界線を示している。

Si-Mn 鋼においては変態領域の分離に関連して  $450^{\circ}\text{C}$  において変態速度が最も遅くなる。これはベイナイト変態が安定化し、更に過冷された未変態オーステナイトからのパーライト変態も困難となるためである。この Si-Mn 鋼においては Si 固溶の結果としてベイナイト変態の核となりうるフェライトの生成が比較的容易となるために、ベイナイト変態の潜伏期は短縮されている<sup>2)</sup>。

Fig. 3 における実線は Mn-Cr-B 鋼の恒温変態曲線であり、この曲線が著しく長時間側に移行するのは主として Cr の作用に基くものである。すなわち、Fig. 3 において破線で描かれたものは前報<sup>1)</sup>の Mn-Cr バネ鋼の恒温変態曲線であり、両者を比較することにより Cr 添加の効果が明らかとなる。さらに B 添加の効果を知るとも同時に可能となり、Mn-Cr-B 鋼における Cr 含有量はやや低いにもかかわらずパーライト変態の開始点が変わらずに留まっているのは B の作用が介入していると思われる。ベイナイト変態に対する効果はパーライト変態に対するそれよりも一層顕著となって現われる。B 添加によって鋼の共析点は低炭素側に移行し、また粒界でのフェライトの析出を抑制するため特にベイナイト変態に対して効果的であるように考えられている。

この Mn-Cr-B 鋼においても初析フェライトを認めることが可能であるが、その析出域は  $600^{\circ}\text{C}$  以上にあるパーライト・ノーズ上部にのみ限られ、一方ベイナイト状フェライトの生成は  $500^{\circ}\text{C}$  附近にあるベイナイト・ノーズの上部にのみ限られており、Si-Mn 鋼の場合のようにこれら組織の生成域は連続することなく明らかに分離している。この鋼におけるオーステナイトの安定化すなわち変態速度の最も遅くなるのは  $500^{\circ}\text{C}$  においてである。

Si および Cr は上述のように恒温変態曲線に対してそれぞれの作用をもたらすが、これは変態過程における組織的影響に基因している。パーライト変態領域においては Si-Mn 鋼の組織中に比較的少量の初析フェライトが観察される以外に特長を見出すことはできないけれど



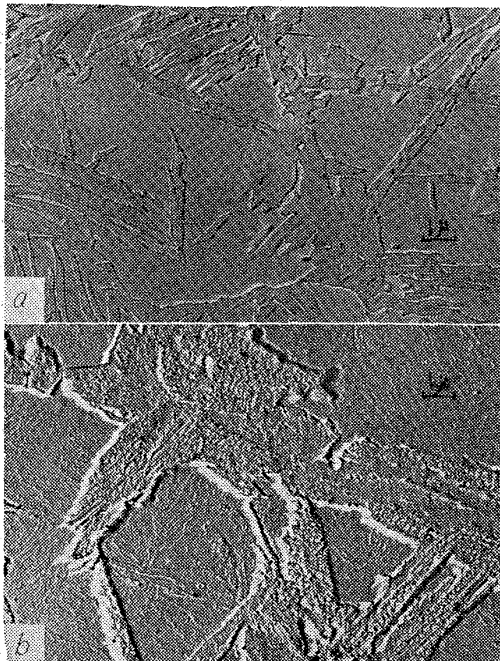
(a) Si-Mn steel (b) Cr-Mn-B steel

Photo. 1. Microstructures isothermally transformed at  $500^{\circ}\text{C}$ .

も、ベイナイト変態領域では著しい特異性を見出すことができる。

Plain C 鋼の  $500^{\circ}\text{C}$  における生成物はパーライト組織からなり、Si-Mn 鋼の同温度における組織は Photo. 1(a) の電子顕微鏡写真が示すようなベイナイト状フェライトであり、この板状フェライトがかなり生成して後に未変態オーステナイトが局部的に微細なパーライトへと分解している。一方 Cr-Mn-B 鋼の変態組織は Photo. 1(b) に示されるように、まずベイナイト状フェライトの粒界析出に始まり、このフェライトの成長に伴ってオーステナイト-フェライト界面からのベイナイト反応が起る。ベイナイト変態に対してはすでに析出したフェライトがオーステナイトに対して応力を加えていると考えられる。

$400^{\circ}\text{C}$  における恒温変態組織として Photo. 2(a) には Si-Mn 鋼のベイナイト組織を示し、一方 Photo. 2(b) には Mn-Cr-B 鋼のベイナイト組織を示した。同一腐食条件下においてこれらのベイナイト組織を検鏡すると、Si-Mn 鋼におけるベイナイト組織中に析出炭化物を認めるのは非常に困難であるが、Mn-Cr-B 鋼においては Photo. 2(b) から明らかなように多数の析出炭化物を認めることができる。Plain C 鋼においてもベイナイト中に析出炭化物を同様に認めることができるとともにこの Plain C 鋼の炭化物は同一温度においては Mn-Cr-B 鋼の炭化物粒がやや大きく、しかもベイナイトの横方向成長がより速かに進行しているように思われる。こ



(a) Si-Mn steel (b) Cr-Mn-B steel

Photo. 2. Microstructures isothermally transformed at 400°C.

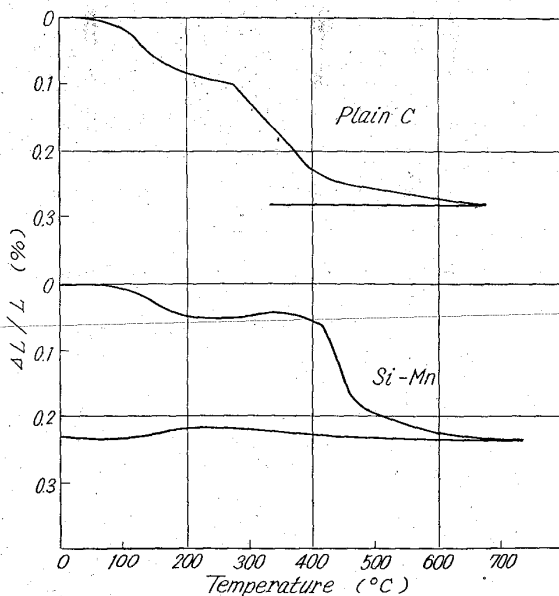


Fig. 4. Differential dilatometric curves.  
Heating velocity: 150°C/hr.  
Standard specimen: pure iron.

のような横方向への成長は炭素原子の拡散能に基くものであって、変態温度が重要因子で時に合金元素も重要な役割を果している。この Photo. 2 (a)(b)に示したようなベイナイトを光学顕微鏡下で観察すると Mn-Cr-B 鋼や Plain C 鋼においては黒く着色した状態で見られるが、Si-Mn 鋼におけるベイナイトは比較的明るい状態で認めることができる。

そのような恒温変態過程におけるベイナイト変態の差異を検討するために  $Ac_3$  などの測定に供したものと同一寸法の試験片を油焼入後 150°C/hr の速度で加熱しながら示差熱膨脹変化を測定し、その得られた結果を Fig. 4 に示した。図からも明らかなように、Si-Mn 鋼においては焼戻第 3 段階の炭化物析出による顕著な収縮反応が他の Si を含有しない鋼の場合に比較して非常に高温側に移行するので、その結果として炭化物の析出は Si の固溶により著しく遅滞化する。Si 鋼の恒温変態については A. HULTGREN<sup>4)</sup> や J. POWEY<sup>5)</sup> の報告があり、組織的観察より同様な傾向のあることを述べている。結局、恒温変態においてもオーステナイトからフェライトを生じ、これを核としてベイナイト変態が進行する点において焼戻の場合と炭化物析出経路は異らぬためにこの結果をそのまま適用しても差支えない。Fig. 4 は Si-Mn 鋼と Plain C 鋼についての結果だけを示したが、Mn-Cr-B 鋼について得た結果は Plain C 鋼のそれと全く同様であり、300°C 以前に著しい析出反応が始まっている。

岡本氏ら<sup>6)</sup>による Si-Cr-Mn 鋼のオーステンパーの研究においては、膨脹測定結果より第一段のベイナイト析出(膨張)後に現われる第 2 段の炭化物析出(収縮)が Si 量に伴って同様に遅れることを認めている。このように Si を含有することによって過飽和フェライトからの炭化物析出が遅滞化し、結果として炭素原子を過飽和固溶した状態に変態が停滞するものと考えられる。J. POWEY<sup>5)</sup> は Si 鋼の 400°C 恒温変態処理によって析出するのは  $\epsilon$ -炭化物であることを報告しているが、当研究においては生成炭化物の同定は不可能であった。

### 3.2 恒温変態による機械的性質

350°C ~ 650°C の各温度において、それぞれの恒温変態曲線図を基として変態を十分に完了させた試験片の機械的性質を測定した。

Fig. 5 は変態温度と硬度との関係を示すもので、いずれの鋼種も変態温度の上昇に伴って硬度は低下するけれども 450~500°C において極小点が現われ、更にこの極小硬度を示す温度よりも変態温度が上昇すると硬度増加が生じる。この変化はベイナイト組織よりパーライト組織への置換に相応して起るのであって、やがて組織の大部分がパーライトによって占められると、その後の変態温度の上昇につれて再び硬度は低下する。このように組織の置換過程において Fig. 5 のように硬度のピークが生じ不連続となるが、このピークの高さは鋼種によって著しく支配され、その最も顕著な例は Mn-Cr-B 鋼にお

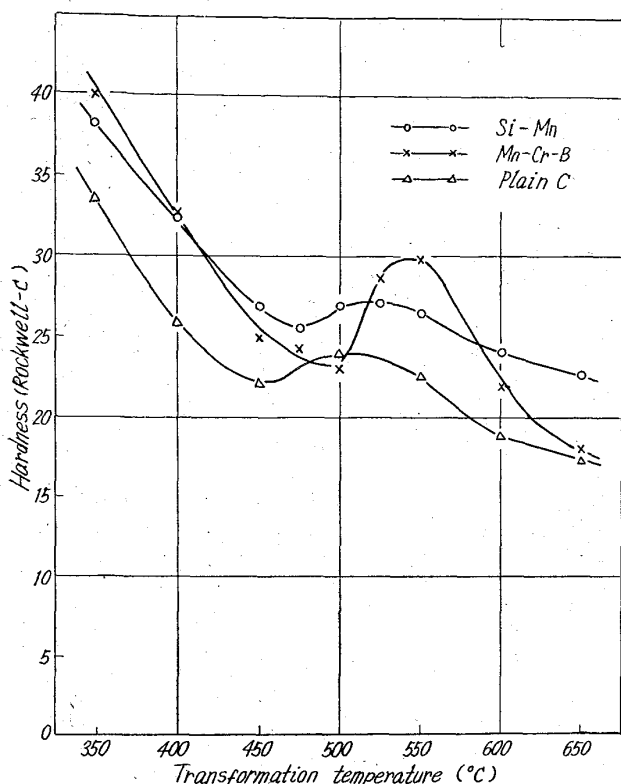
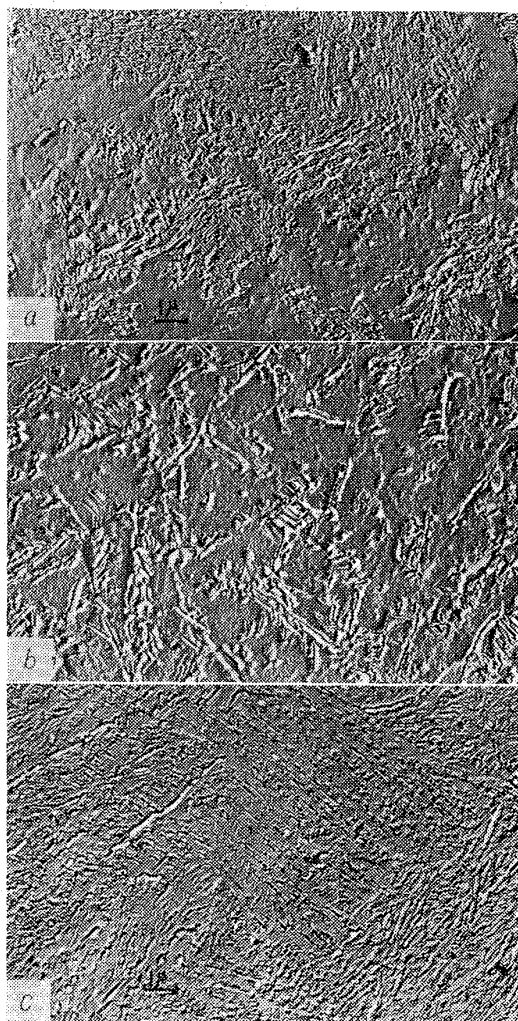


Fig. 5. Transformation temperature and hardness.

いて認められる。結局、この機械的性質における不連続性は恒温変態曲線におけるパーライト変態とベイナイト変態曲線との重複度合によって決定されるもので、合金元素濃度や炭素濃度<sup>7)</sup>に主として支配されることになる。

最も顕著な不連続性を呈する Mn-Cr-B 鋼における析出相の分布状態を電子顕微鏡観察し、Photo. 3 のような結果が得られた。すなわち、525°C においてはベイナイト状フェライトの析出に引続いてパーライト変態が生じ、このパーライト(トルースタイト)組織は非常に微細で分布密度が大きく、その結果として硬度は大である。しかし、475°C においては丁度ベイナイト・ノーズ付近であるために Photo. 3(b) に示すように炭化物密度は低く、また硬度も低くなる。温度が更に低下すると Photo. 3(c) のように炭化物密度が再び上昇し硬度変化もそれに対応して変化するので Fig. 5 の硬度変化の不連続は主として組織的な炭化物密度に基因するものと考えられる。

Fig. 6 は変態温度と引張強さ、降伏点それに降伏比との関係を図示しており、降伏点は Fig. 7 に示すような応力-歪曲線から決定した値である。Plain C 鋼や Mn-Cr-B 鋼の強さの変化はほぼ硬度のそれに対応しているが、Si-Mn 鋼については 450°C 以下の温度にお



(a) 525°C (b) 475°C (c) 450°C

Photo. 3. Microstructures of Cr-Mn-B steel.

て現われるベイナイトの強さは最早硬度の変化に対応しなくなる。Si-Mn 鋼は比較的に多量のフェライトを析出するにもかかわらず、降伏比がパーライト域で高いことはフェライト相中の炭素濃度が他鋼種のそれに比して高いためと考えられる。これとは反対に、Plain C 鋼においては比較的降伏比の低いことがパーライト域においても、またベイナイト域においても認められ、これは炭素原子の拡散能が大きく炭化物が成長し易いことに依存している。析出密度が大きければ降伏比も高くなるけれども、恒温変態を行なった場合は下部ベイナイト組織の降伏比が 80% を示すにすぎず、従って通常の焼入・焼戻の場合に得られる値に比して低いようである。

Fig. 8 は破断伸びと絞り値におよぼす変態温度、すなわち変態組織の影響を図示するものである。Mn-Cr-B 鋼に関しては前報<sup>7)</sup>の Mn-Cr 鋼の場合に得られたのと同様な結果を示しており、高靱性鋼に対する恒温変態処理の効果の大きいことを示している。すなわち、この Mn-Cr-B 鋼で得られた絞りはパーライト組織はもち

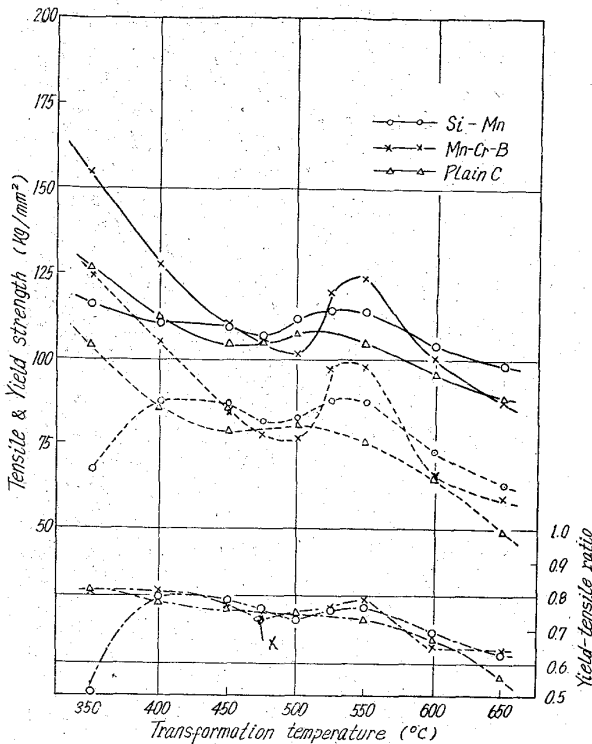


Fig. 6. Transformation temperature and strength.

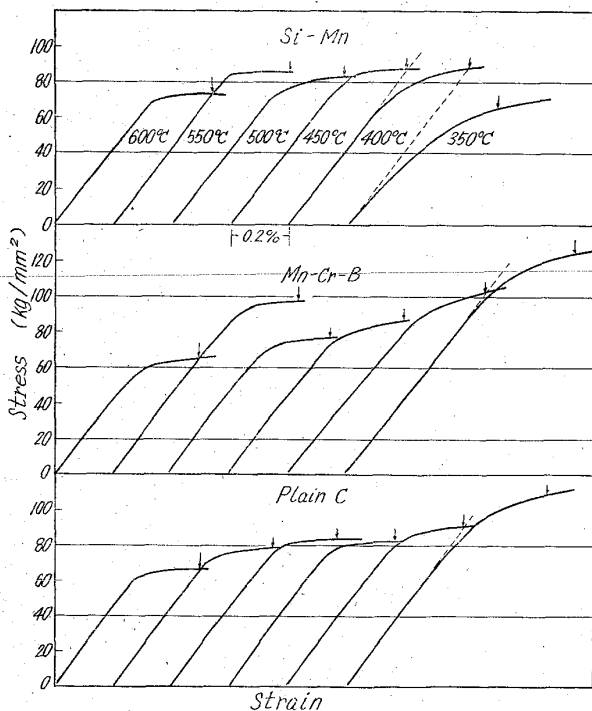


Fig. 7. Stress-strain curves.

るん、硬度の高い下部ベイナイト組織さえも絞りは高くなる。plain C 鋼においても類似の傾向が認められるけれどもベイナイト組織の絞りは前者ほど高くない。すべての鋼種において上部ベイナイト組織の絞りがかなり低下するのを認めることができ、特に Mn-Cr-B 鋼では著

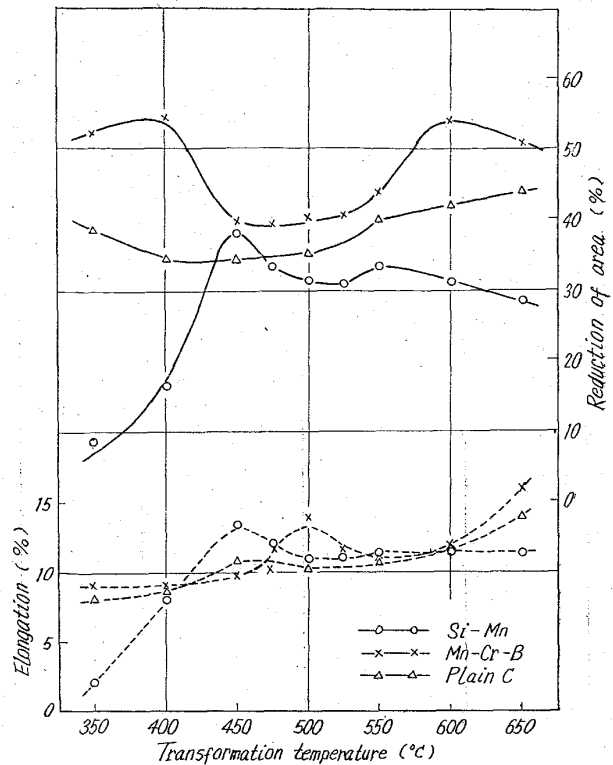


Fig. 8. Transformation temperature and ductility.

しい。Si-Mn 鋼で得られる絞りは全般的に低く、前述の上部ベイナイト域での低下の後には変態温度の降下に従って上昇する傾向をもつが、450°C をピークとしてその後は温度とともに著しく低下する。

従来からの報告では恒温変態によって高靱性が得られるとされており、この説はあらゆる鋼種について該当するように考えられていたが、今までの結果が物語るように必ずしも下部ベイナイトであれば高靱性値を有するとは限らず鋼種によって例外が認められる。すなわち Mn-Cr-B 鋼や plain C 鋼では変態温度の降下にもなって靱性が增大する時においても Si-Mn 鋼においては逆の結果が生じ絞りや伸びについて認められる。

一般に絞りや伸びは強さとは逆関係にあると考えられ勝ちであるが、少なくともこれらの実験結果が示す限りにおいては絞りに対しては組織的影響が非常に大きいことである。伸びに対しては組織的影響はほとんどないと思われる。

Si-Mn 鋼を恒温変態させた場合に得られた機械的性質の中で降伏点および絞りが下部ベイナイト域において期待通りに増大せず、換って著しい脆化を認めた。Fig. 7 の応力-歪曲線を比較しても明らかなように、Si-Mn 鋼の 350°C 変態によって生じるベイナイトの応力-歪曲線は恒温変態処理のままでは内部応力の過大なことを暗示しており、そのために絞りおよび降伏点さえも著し

く低下することになる。この格子歪は Fig. 4 の膨脹曲線からも明らかなようにフェライト中の炭素原子の過飽和固溶が原因であって、Mn-Cr-B 鋼や plain C 鋼の場合には下部ベイナイト域においても過飽和炭素原子を速かに炭化物としてフェライト中から析出させ得るために格子歪をそれほど生じることなく、そのために靱性を増大させている。この析出粒子が微細であるほど靱性に貢献しているようである。

#### 4. 総 括

plain C, Si-Mn, Mn-Cr-B 鋼の恒温変態組織とその機械的性質について研究を行ない、次のような結果を得た。

- 1) plain C 鋼 (S55C) の恒温変態曲線は単純な C 型であるが、Si または Cr の添加によって変態曲線は 2 分される。
- 2) Si 添加によって焼入性は特に改良されることはない。またフェライト析出量は多くなる。
- 3) Cr 添加によって焼入性は著しく改良されるが、更に B 添加を行なうと特にベイナイト変態を遅らせるので一層の効果がある。

4) パーライトとベイナイトは組織的に不連続であるので硬度や引張強さもそれぞれ不連続となる。この傾向は特に Cr 含有の場合に著しい。

5) 絞りと強さは恒温変態においては余り関係なく、絞りは変態組織に著しく支配される。

6) Si 含有鋼を下部ベイナイト域で恒温変態すると、Si の炭化物生成遅滞作用により、フェライト中に炭素原子が過飽和固溶し、その結果ベイナイトの靱性は著しく劣化する。

7) 炭化物生成促進とともに成長を抑制する元素 (例えば Cr) を含有する場合は低温度で変態生成したベイナイトは高張力でしかも高靱性を示す。

#### 文 献

- 1) 上野, 内山, 星野: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1884
- 2) G. DELBART et A. CONSTANT: Courbes de Transformation I, (1953)
- 3) L. HABRAKEN: C. R. de Recherche, IRSIA No. 19, (1957)
- 4) A. HULTGREN: Rev. Mét., 50 (1953), p. 847
- 5) J. POWEY: C. R. 252 (1961), p. 2713
- 6) 河井: 鉄と鋼, 39 (1953), p. 1159

669.111.4 : 539.219.3 : 669.146.93

## 固体鉄中の炭素の拡散とセラミック塗材の密着性\*

菫 輪 晋\*\*・加 藤 誠\*\*\*

### The Diffusion of Carbon in Solid Iron and the Adhesiveness of Ceramic Coating.

Susumu MINOWA and Makoto KATO

#### Synopsis:

Studies were made of the decarburization of a steel in wet hydrogen and the effect of carbon content in steel on ceramic coating.

Steel rods were decarburized in wet hydrogen. The decarburization process was found to be controlled by a diffusion mechanism where  $D_0=1.8\text{cm}^2$  per second and  $Q=37.8$  Kcal per mole, when the values were calibrated from the value of volatile Fe in wet hydrogen.

Steel rods of various carbon contents were then coated with coating material and baked in air. The adhesiveness of baked film was calculated by the measurement of the torque which was needed to peel off the film from the surface of steel rod. The adhesiveness of the baked film was remarkably influenced by the carbon content in steel and the baking temperature.

((Received 1 June 1964))

#### 1. ま え が き

一般に鉄鋼材料が高温度の酸化性雰囲気さらされるとき、著しい酸化現象を生じ、ほとんど使用目的を達せ

- \* 昭和39年4月本会講演大会にて発表  
昭和39年6月1日受付
- \*\* 名古屋工業技術試験所 工博
- \*\*\* 名古屋工業技術試験所