

高炭素冷延鋼板における セメンタイトの黒鉛化に及ぼすC, P量の影響

福井 清*・水井 直光*²・荒井 正浩*²・岡本 篤樹*²

Effect of Carbon and Phosphorus Contents on the
Graphitization of Cementite in High Carbon Sheet Steels

Kiyoshi FUKUI, Naomitsu MIZUI, Masahiro ARAI and Atsuki OKAMOTO

Synopsis : In the steel with lower Mn and lower P, carbon occasionally precipitates as graphite instead of cementite under certain annealing conditions. Then, the elongation became to be independent of amount of C contents because of the decrease in cementite and increase in ferrite grain diameter. In this study, in order to produce graphitized sheet steel with good ductility in short annealing period, the following investigation was carried out.

0.15%Si-0.15%Mn-0.004%S cold rolled sheet steels, with C ranging from 0.05 to 0.65%, with P ranging from 0.001 to 0.05% were provided. These steels were annealed at the temperature ranging from 550 to 700°C for the time ranging from 0.25 to 30h. The microscopic observation was conducted at every annealing condition.

Under the condition with higher annealing temperature and longer annealing period, a remarkable stimulation of graphitization was brought in the lower P steel with various C, because of the acceleration of C diffusion. Particularly, in the case of steels with low C, the longer annealing period and the extremely lower P contents is necessary for graphitization. This result was thought to be due to the segregation of P, inhibiting C diffusion, on the graphite nucleation site.

Key words : high carbon sheet steel ; annealing ; cementite ; graphite nucleation ; graphitization ; phosphorus segregation.

1. 緒言

近年、自動車の製造コスト低減を目的として、成形性を維持しながら、高強度が得られる廉価な鋼材が求められている。この内、車体の分野では、その軽量化が可能な高延性と高強度を両立した残留オーステナイト鋼等の薄鋼板が数多く検討されている¹⁾。また、エンジンの分野では、浸炭、窒化処理の時間短縮が可能なCr, Al鋼等の機械構造用鋼が検討されている²⁾。一方、近年広く普及している自動変速機の分野では³⁾、複雑な形状へのプレス成形による対応と、高強度が求められることから、浸炭、窒化処理した低C鋼板が多く用いられている。しかし、この薄板部品への浸炭、窒化処理は、コストが高いことから、さらに簡便な熱処理により製造が可能で、しかも成形性に優れた高炭素薄鋼板も求められている。

一般に高炭素鋼板は、球状化焼鈍を施しても成形が困難とされているが、黒心可鍛鋳鉄のように黒鉛化した高炭素鋼材は、優れた塑性加工性が期待できる。しかし、高炭素鋼の黒鉛化は、非常に長い時間の焼鈍を必要とする⁴⁾。この

ため、西沢⁵⁾、富樫⁶⁾らは、C量の増大、あるいはセメンタイト粒数の増大に伴うセメンタイト中のMn等の合金元素濃度の希釈による、黒鉛析出の促進を検討している。さらに、黒鉛析出を促進するSi等の増大が必要であるとされる⁷⁾。しかし、Siを添加すると固溶硬化により延性が著しく低下し、プレス成形性が阻害される。

一方、Si等黒鉛析出促進元素を添加すること無くセメンタイトを黒鉛化する手段として、Okamotoは、P, Sを低減した炭素Alキルド冷延鋼板を600~650°Cで焼鈍する新たな手段を見いだした⁸⁾。さらに福井らは、黒鉛化した高炭素鋼板を冷延後に再度箱焼鈍すると、軟質でr値の高い高炭素鋼板が得られることを見いだした⁹⁾。しかし、低P鋼におけるセメンタイトの黒鉛化機構は、まだ十分解明されておらず、Pの黒鉛析出に及ぼす影響を解明することは、転炉溶製における微量元素濃度の策定に際して重要な課題となっている。そこで、本研究では、C量を0.10~0.6%の範囲において、P量を0.001~0.05%の範囲で変化させたAlキルド冷延鋼板からの黒鉛の析出挙動に及ぼすC, Pの影響を検討する。特に、黒鉛析出を支配するPの影響については、焼鈍

平成8年2月22日受付 平成8年9月9日受理 (Received on Feb. 22, 1996; Accepted on Sep. 9, 1996)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (現・和歌山製鉄所) (Corporate Research & Development Laboratories, now Wakayama Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 640)

* 2 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

前のフェライト界面におけるPの偏析挙動をオージェ分光分析にて調査した。また、種々の温度条件で箱焼鈍した際の時間経過に伴う黒鉛組織を観察し、黒鉛析出挙動とC、Pの相関関係を調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試鋼は50 kgの高周波真空溶解炉で溶製した。Table 1に示す0.2%Si-0.15%Mn-0.005%Sを基本組成とするAlキルド鋼である。種々のC量の鋼におけるP量の影響を検討するため、C量を0.05~0.6%の範囲で4水準に、また同じC量においてP量を0.001~0.05%の4水準に変化させた。

鋼塊は熱間鍛造で板厚20 mmのスラブとし、Fig. 1に示すように1200°C、1h均熱後、5パスの圧延により仕上げ温度850°Cで3.2 mm板厚に仕上げ、その後400°Cまでスプレー冷却し、引き続き緩冷却を行った。これら鋼板を、塩酸酸洗による脱スケール処理を行った後、550°CのAr雰囲気中で4h均熱する焼鈍を行った。これら鋼のフェライト粒界、あるいはフェライト-セメンタイト界面上のPを調査するため、鋼H(0.25%C-0.05%P)の熱延板よりFig. 2

Table 1. Chemical composition of specimen. (mass%)

| MARK | C | Si | Mn | P | S | sol.Al | N |
|------|-------|------|------|-------|-------|--------|--------|
| A | 0.100 | 0.15 | 0.16 | 0.001 | 0.004 | 0.054 | 0.0029 |
| B | 0.100 | 0.15 | 0.16 | 0.005 | 0.004 | 0.059 | 0.0036 |
| C | 0.093 | 0.15 | 0.16 | 0.008 | 0.004 | 0.054 | 0.0037 |
| D | 0.110 | 0.15 | 0.16 | 0.055 | 0.004 | 0.055 | 0.0054 |
| E | 0.240 | 0.16 | 0.16 | 0.004 | 0.004 | 0.057 | 0.0028 |
| F | 0.250 | 0.16 | 0.16 | 0.004 | 0.007 | 0.057 | 0.0033 |
| G | 0.240 | 0.15 | 0.15 | 0.010 | 0.007 | 0.060 | 0.0036 |
| H | 0.240 | 0.15 | 0.16 | 0.055 | 0.007 | 0.055 | 0.0054 |
| I | 0.560 | 0.16 | 0.15 | 0.001 | 0.007 | 0.067 | 0.0044 |
| J | 0.650 | 0.15 | 0.16 | 0.004 | 0.006 | 0.057 | 0.0027 |
| K | 0.650 | 0.15 | 0.16 | 0.009 | 0.004 | 0.059 | 0.0020 |
| L | 0.680 | 0.15 | 0.16 | 0.052 | 0.005 | 0.057 | 0.0023 |

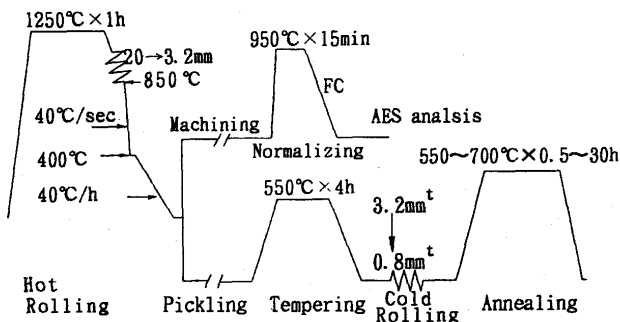


Fig. 1. Experimental procedure.

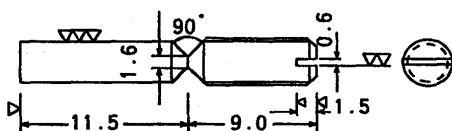


Fig. 2. Illustration of AES specimen.

に示すオージェ分光分析(AES)試験片を作製した。また、種々の焼鈍条件における黒鉛析出形態を調査するため、酸洗した熱延鋼板を3.2 mmから0.8 mmへ冷延した。さらにその後、550~700°CのAr雰囲気中で0.5~30 h箱焼鈍を行い、セメンタイトの黒鉛化を図った。

2.2 調査方法

粒界上のPを調査するためのAES試験片は、Ar雰囲気中で950°C×15 min加熱後、50°C/hで冷却する焼準を行い、粗大パーライト組織に調製した。これを、真空度 2.6×10^{-8} PaのAES分析チャンバー中で-100°Cに冷却し、片方を支持しながら外部から衝撃を加えてノッチ部を破断し、破面上のPを分析した。

また、箱焼鈍後の各試料における黒鉛化率を、圧延方向に平行な断面の顕微鏡観察により調査した。Sakumaら¹⁰⁾は、黒鉛化が起こらない鋼をA1点直下の温度で加熱した場合には、セメンタイト粒子がオストワルド成長によってかなり粗大化すると報告している。しかし本研究の場合には、セメンタイト粒子の粗大化はあまり顕著でなかった。この理由は、セメンタイト粒子の成長よりも黒鉛化の方がエネルギー低下への寄与が大きいために、黒鉛化が優先的に進行したためと推察される。そこで、セメンタイト粒子数の減少が黒鉛量の増加に対応すると考えて、(1)式に示す黒鉛化率 G_R (%)を定義した。

$$G_R = \left(\frac{n_e - n_{eA}}{n_e} \right) \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 n_e はセメンタイト粒子の初期数であり、焼鈍前の組織中のセメンタイト粒子の平均粒径と鋼の炭素含有量から計算して求めた。また、 n_{eA} は焼鈍した組織中に残存するセメンタイトの粒子数であり、顕微鏡組織の単位面積中に観察されるセメンタイト粒子数から換算した。

本実験では、各焼鈍温度における時間経過にともなう G_R の変化を測定した。また、黒鉛化率に及ぼす化学組成の影響を検討する際に、核生成における見掛け上の活性化エネルギーを求めることは、組織観察および機械試験からの判定において困難である。一方、100%黒鉛化し得るための所要時間を判定基準とする場合、組織観察上の判定は容易となるが、C量による時間変化が非常に大きくなり評価基準とすることは不適切である。そこで本研究においては、黒鉛化の見掛け上の活性化エネルギーを算出する手段として、従来の研究の中で末吉ら¹¹⁾が示した黒鉛化率 $G_R = 50\%$ に到達する焼鈍時間 t_{50} を定義し、黒鉛化に及ぼす化学組成の影響を検討した。

3. 実験結果

3.1 焼準後のフェライト/パーライト界面におけるP偏析の検討

Fig. 3に破断したAES分析試験片の破面と分析結果を示

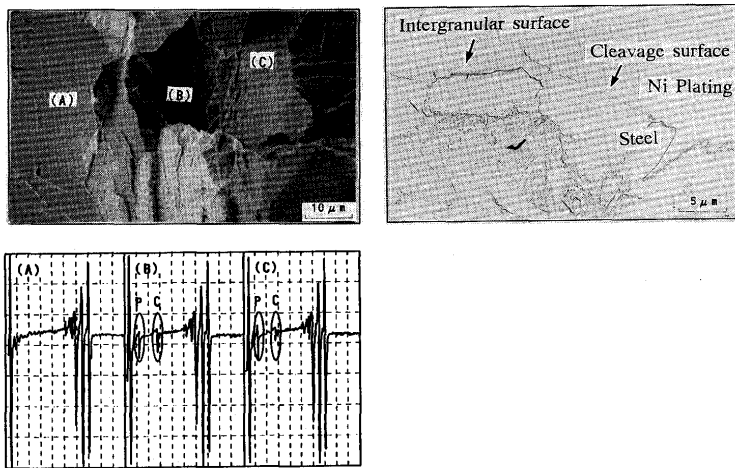


Fig. 3. SEM micrograph and two stage replica of fracture surface and the result of AES analysis on the cleavage surface (A), and intergranular surface (B,C).

す。試験片をNiメッキした後、破面に対し垂直方向から、二段レプリカ観察した結果、試験片破面の多くはへき開破壊であるが、一部には、パーライト/フェライト界面、あるいはフェライト粒界での破壊がみられる。破面上のへき開破面、粒界破面とみられる部分をそれぞれAES分析した結果、粒界とみられる破面からはいずれもC, Pが検出されたのに対し、へき開破面からはC, Pは検出されなかった。このことから、Pの偏析はパーライトの中のラメラセメンタイト/フェライト界面上でも同じ偏析挙動を示すものと考えられる。

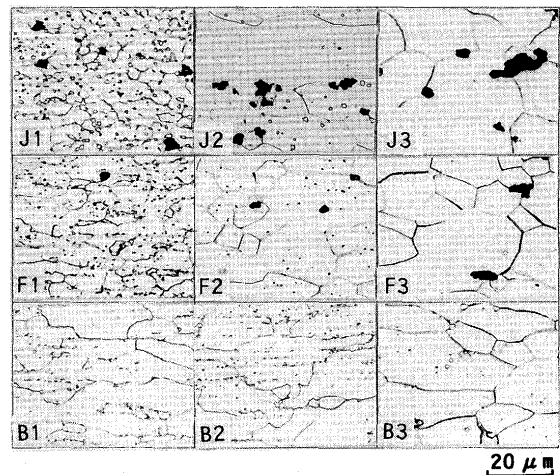
3・2 焼鈍中のミクロ組織の変化

3・2・1 黒鉛析出形態に及ぼすC量の影響

Fig. 4に0.005%Pを含有しC量が異なる鋼B, F, Jを700°Cで焼鈍した場合の、焼鈍時間経過による組織変化を示す。鋼Bでは、30 hの均熱で若干の黒鉛が析出するにとどまり、焼鈍初期のフェライト粒が粗大で、加熱時間が経過しても粒径に大きな変化はない。また、鋼Fでは、1.5 hの均熱で黒鉛が析出しはじめ、30 hの均熱でほぼ完全に黒鉛化した。この鋼におけるフェライト粒は、均熱開始の時点で鋼Bよりも小さいが、加熱時間の増大にともない鋼Bの平均フェライト粒径よりも大きくなる。さらに、鋼Jでは、3 h以内の均熱ですでに黒鉛が析出しており、均熱時間の経過にともなってセメンタイトが黒鉛に変化し、14 hの均熱でほぼ完全に黒鉛化している。この鋼における平均フェライト粒径は、3 hの均熱は4 μmであったが30 h均熱時の25 μmにまで成長した。

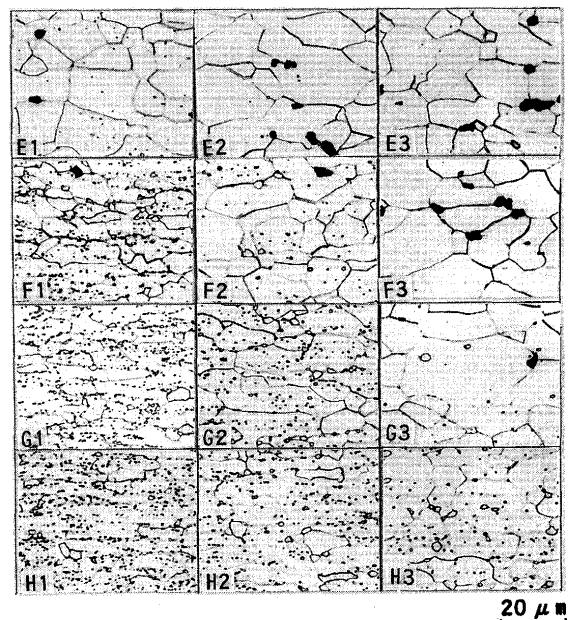
3・2・2 黒鉛析出形態に及ぼすP量の影響

Fig. 5に0.25%Cを含有しP量が異なる鋼E~Hを700°Cで焼鈍した場合の、焼鈍時間経過による組織変化を示す。鋼Eでは、3 h以内の均熱においてすでに黒鉛が析出しており、均熱時間の増大にともなってセメンタイトが黒鉛に変化し、14 hの均熱でほぼ完全に黒鉛化している。この鋼にお



C content(mass.%) B=0.10, F=0.25, J=0.65
Soaking period 1=3h, 2=14h, 3=30h

Fig. 4. Changes in microstructure of 0.005% P steels with various C contents during annealing at 700°C.



P content(mass.%) E=0.001, F=0.005, G=0.010, H=0.050
Soaking period 1=3h, 2=14h, 3=30h

Fig. 5. Changes in microstructure of 0.25% C steels with various P contents during annealing at 700°C.

ける平均フェライト粒径は、3 hの均熱における12 μmから30 hの均熱における18 μmにまで増大した。また、鋼Fでは3 hの均熱において黒鉛が析出しはじめ、30 hの均熱においてほぼ完全に黒鉛化した。この鋼におけるフェライト粒は、3 hの均熱において10 μmであるが、30 h均熱においては20 μmにまで粗大化した。しかし、鋼Gでは、30 hの均熱においても、若干黒鉛が析出するにとどまる。さらに、鋼Hでは30 hの均熱においても黒鉛の析出は認められなかった。

3.2.3 黒鉛化挙動に及ぼす焼鈍条件の影響

Fig. 6 に C, P 量の異なる鋼における焼鈍時間と、黒鉛粒子密度の相関を示す。0.6% C 鋼の黒鉛粒子密度は、焼鈍温度が 600°C 以上の場合には、温度の影響を受けることなく P 量にのみ支配され、P 量の低減により粒子密度が増大した。また、この粒子密度は加熱温度の上昇にともなって飽和する時間が短縮された。黒鉛粒子密度が、P 量に支配され、飽和値に達する時間が、焼鈍温度に支配される挙動は、0.25% C, 0.1% C 鋼でもみられた。このとき焼鈍中に析出した黒鉛の粒径はいずれも 5~8 μm であり、一部粗大化したとみられるものは複数の黒鉛の集合体であることから、黒鉛の粒径に対する鋼種間の化学組成の影響はないものと考えられる。

Fig. 7 に C, P 量の異なる鋼における焼鈍時間と、前述で定義した黒鉛化率 G_R の相関を示す。0.6% C 鋼の黒鉛化に要する時間は、焼鈍温度の増大と、P 量の減少にともない短縮される。この黒鉛化に要する時間は、C 量の増大によっても短縮される。しかし黒鉛化開始から、飽和するまでの速度は C, P 量に支配されず、焼鈍温度にのみ依存する。以上の結果から、これら鋼中の黒鉛化挙動は、冷間圧延で生じた欠陥を核とした黒鉛析出核への C の拡散移動に支配される

ものと考えられる。

4. 考察

4.1 黒鉛析出における見掛け上の活性化エネルギー

高炭素鋼の焼鈍における黒鉛化の素過程は、核生成、およびその成長に分けられる。このとき、黒鉛の核生成には体積膨張をとまなうため大きなエネルギーを要する。このため、核生成の促進には、体積膨張を許容し得る空隙や、エネルギーを低減し得る析出物上への不均一核生成が有効であることが見出されてきている^{4,8,12)}。

一方、黒鉛の析出-成長は、セメントタイトの分解、フェライト中の C の拡散、黒鉛結晶の成長、Fe の自己拡散等に律速されるものと考えられている¹³⁾。また、黒鉛析出に対して、P は主に核生成に対して影響を与えるとされる⁸⁾。そこで、核生成における見掛け上の活性化エネルギーを求めるために定義した黒鉛化率 $G_R = 50%$ に到達する焼鈍時間 t_{50} で黒鉛化を評価した結果を以下に述べる。

黒鉛化率 G_R を、Zero-nucleation-rate の条件下で核生成-成長過程の解析を (2) 式に示す Johnson-Mehl-Avrami¹⁴⁾ 式 (J-M-A 式) をモデルとして表す。

$$\frac{G_R}{100} = 1 - \exp(-k \cdot t^{\frac{2}{3}}) \dots \dots \dots (2)$$

このとき、析出初期の黒鉛の半径を r とすると、 r^2 はフェライト中の C の拡散係数 D_c^a と、黒鉛と Fe_3C のフェライトへの溶解度差 $\Delta C (\%)$ 、黒鉛の炭素濃度 $C_g (=100\%)$ と定義した場合の数値 $(\Delta C / C_g)$ の積に比例する。このことから、黒鉛の体積変化速度 $\pi r^2 dr / dt$ は、隣接する Fe_3C から流れ込む C 原子の流束に支配されると仮定される。そこで、任意の焼鈍時間における C の平均拡散距離を δ と定義したときの黒鉛と Fe_3C の接触面積 $2 \pi r \cdot (\delta / 2)$ 、C 原子のモル濃度勾配 $\Delta C / (C_g \cdot \delta)$ 、およびフェライト中への C の拡散係数の間に (3) 式の関係が得られる。

$$\pi r^2 \cdot \frac{dr}{dt} \approx \pi r \cdot D_c^a \frac{\Delta C}{C_g} \dots \dots \dots (3)$$

このとき、黒鉛粒子の半径は (4) 式で示される。

$$r \approx \sqrt{2 D_c^a \cdot \frac{\Delta C}{C_g} \cdot t} \dots \dots \dots (4)$$

この結果単位体積 V 中に、平均半径 r の黒鉛が n_c 個析出すると仮定して、(2) 式に準拠した (5) 式がモデルとして定義できる。

$$\frac{G_R}{100} = 1 - \exp\left(-\frac{n_c}{V} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3\right) \dots \dots \dots (5)$$

(2) 式の定数 k は、(4)、(5) 式から (6) 式に変換される。

$$k = \frac{n_c}{V} \frac{4 \pi}{3} \left(2 D_c^a \frac{\Delta C}{C_g}\right)^{\frac{3}{2}} \dots \dots \dots (6)$$

以上のように黒鉛化過程における黒鉛粒子の半径 r は、焼鈍時間により近似されることになる。

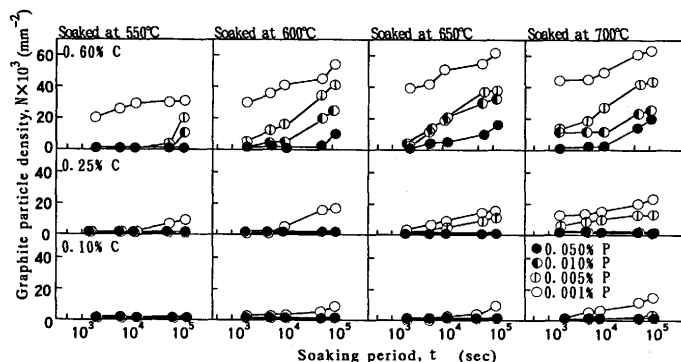


Fig. 6. The relation between annealing temperature, period and graphite density in the steels with various C and P.

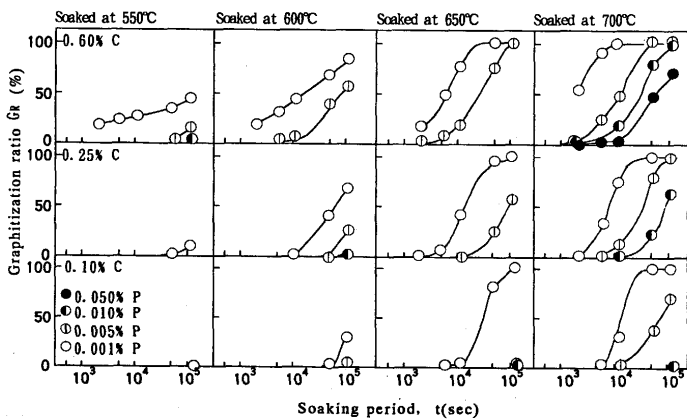


Fig. 7. The relation between annealing temperature, period and graphitization ratio in the steels with various C and P.

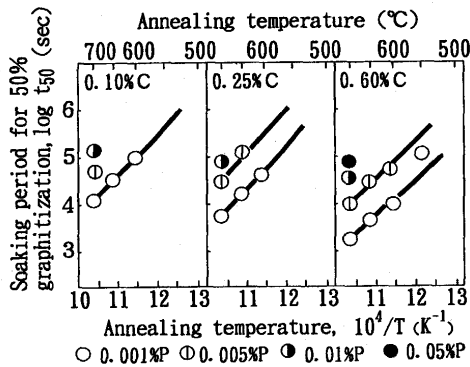


Fig. 8. Evaluation of the activation energy for graphitization in steels with various C contents.

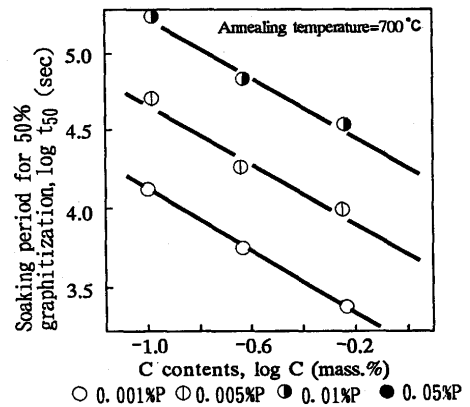


Fig. 9. Relation between annealing period for 50% graphitization and C diffusion rate at various soaking temperature.

つぎに、黒鉛化過程の見掛けの活性化エネルギー Q_T を見積もるために、黒鉛化率 $G_R=50\%$ に達するために要する焼鈍時間 t_{50} を(7)式のArrhenius関係式に基づいてFig. 8に整理した。このときAは、任意の定数とする。

$$\frac{1}{t_{50}} = A \cdot \exp\left(-\frac{Q_T}{RT}\right) \dots\dots\dots (7)$$

Fig. 8に明らかなようにC量あるいはP量が異なっても直線の勾配はほぼ一定で、いずれの鋼種も $Q \approx 150$ kJ/molと見積もられた。この値は、セメンタイトの黒鉛化がCの拡散とセメンタイトの分解に律速されるとしたHarrisらの算出値(80 kJ/mol¹⁵)およびC原子の拡散に要する活性化エネルギー(96 kJ/mol¹⁶)よりも大きい、鉄原子の自己拡散に要する活性化エネルギー(294 kJ/mol¹⁷)よりもかなり小さい。

前記のJ-M-A式によってC拡散以外の黒鉛析出に対する支配要因を検討するため(4)式を(5)式に代入し、 $G_R=50\%$ となるときの焼鈍時間を t_{50} として整理すると、(8)式が得られる。この式において黒鉛の数 n_c のみがC, P濃度

$$\frac{1}{t_{50}} = \frac{1}{0.78} \left(\frac{n_c}{V} \frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot D_c^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{\Delta C}{C_G} \dots\dots\dots (8)$$

に依存し、 $D_c^{\frac{2}{3}}$ と ΔC は焼鈍温度に依存する。このことから、(7)式の見掛けの活性化エネルギー Q_T は、鋼中のC, Pに依存すると推察される。次節では、それぞれの鋼の温度依存性とC, Pの濃度依存性を検討する。

4・2 黒鉛析出に及ぼすC, P量の影響

t_{50} に及ぼすC, Pの影響を調べるために、 t_{50} とC, P量についての700°C焼鈍の場合の実験値を整理した結果をFig. 9とFig.10に示す。これらを(9)式に要約し、(8)式に対比させると、黒鉛粒子数 n_c が、(10)式に示すようにC量に比例し、P量に反比例することがわかる。このとき、 K_1, K_2 は任意定数である。

$$\log(t_{50}) = K_1 - \frac{2}{3} [\log(C \text{ mass}\%) - \log(P \text{ mass}\%)] \dots\dots\dots (9)$$

$$n_c = K_2 \cdot (C \text{ mass}\%) / (P \text{ mass}\%) \dots\dots\dots (10)$$

n_c がC量に比例することは、黒鉛の核生成サイトとなる

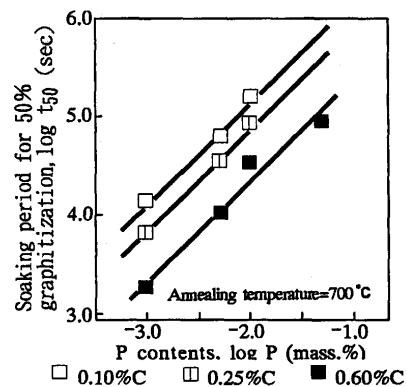


Fig. 10. Relation between C contents and annealing period for 50% graphitization in the steels with various P content at 700°C.

セメンタイト/フェライト界面積の増大に比例することを意味する。また、 n_c がP量に反比例することは、Johnsonら¹⁸、あるいはSakumaら¹⁹が示したように、Pが異相界面に偏析し、C原子に対するバリヤーを形成した結果、黒鉛の核生成を律速したために成立したものと考えられ、Okamoto⁸が示した結果と一致する。

このことは(10)式中の(P mass%)が鋼のP濃度でなく、セメンタイト/フェライト界面に偏析したPの濃度と考えらるべきことを意味するのでMcLean²⁰が提唱した偏析式より、界面におけるPの濃度を(11)式に近似し、(10)式を(12)式のように修正する必要がある。

$$[P \%]_s = k_{seg} \cdot (P \text{ mass}\%) \dots\dots\dots (11)$$

$$n_c = \frac{K_3}{k_{seg}} \cdot (C \text{ mass}\%) / (P \text{ mass}\%) \dots\dots\dots (12)$$

このとき $[P \%]_s$ を界面のP濃度、 k_{seg} を偏析係数と定義する。また、 K_3 は任意定数である。

4・3 黒鉛析出における見掛け上の活性化エネルギーの支配要因

4・1, 4・2の考察により、黒鉛化に及ぼすC, Pの影響がある程度解析された。そこで、C, P各因子の温度依存性と、

黒鉛化過程の見掛け上の活性化エネルギー Q_T との関係について検討する。

前述のように(8)式中の温度依存項は D_c^a , ΔC , と n_c であり, D_c^a の活性化エネルギーは $Q_{dif} \approx 96 \text{ kJ/mol}^{21)}$ である。また ΔC は, Chipman²²⁾が示したフェライトに対するセメンタイトの固溶度(13)式と, 黒鉛の固溶度(14)式の差を, (15)式のように表すことにより, $Q_{sol} \approx 48 \text{ kJ/mol}$ と見積もられる。

$$\log[\% C]_{cem}^a = -\frac{4040}{T} + 2.38 \quad \dots\dots\dots(13)$$

$$\log[\% C]_{gr}^a = -\frac{5550}{T} + 3.81 \quad \dots\dots\dots(14)$$

$$\Delta C = 1.3 \cdot \exp\left(-\frac{Q_{sol}}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots(15)$$

さらに, Pの粒界における偏析係数 k_{seg} は, Guttmanら²³⁾が測定した粒界偏析に関する活性化エネルギーを採用して $Q_{seg} \approx -53 \text{ kJ/mol}$ と見積もられる。

これら各因子の活性化エネルギーを総括すると, 黒鉛化過程の見掛けの活性化エネルギーは(16)式ようになる。

$$Q_T = Q_{dif} - Q_{seg} + Q_{sol} = 197 \text{ kJ/mol} \quad \dots\dots\dots(16)$$

この値は本実験によって求められた値(150 kJ/mol)よりも大きい。この理由は, C原子の固溶度差 ΔC と, Pの偏析係数 k_{seg} を平衡状態における値としたために, 現実の温度依存性よりも大きく見積もったことに基づくもので, 本質的な誤差ではないものと考えられる。

また, ここで求められた ΔC 値を(8)式に代入すると, 50%黒鉛化の要する時間 t_{50} は, (8')式で表される。この

$$\frac{1}{t_{50}} = 1.93 \cdot 10^{-5} \times \left(\frac{n_c}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \quad \dots\dots\dots(8')$$

式を用いて鋼J(0.65%C-0.004%P)を700°Cで焼鈍した場合における t_{50} を求めると $t_{50} = 1.8 \times 10^4$ となり, 顕微鏡で求めた $t_{50} = 1.2 \times 10^4$ と比べやや大きい³⁾が, 組織観察上の判定の誤差の範囲内であると考えられる。以上の検討結果, 黒鉛化に要する焼鈍時間は黒鉛の粒子密度に支配されると考えられる。

5. 結論

高炭素冷延鋼板の軟質化を目的としたセメンタイトの黒鉛化挙動に及ぼす0.1~0.6%の範囲のC量と, 0.001~0.05%の範囲のP量の影響を検討した結果, 以下の結論を得た。

(1)セメンタイトの黒鉛化は, C量の増大, P量の減少および焼鈍温度の上昇にともなって促進される。これは, C量, P量の変化により黒鉛粒子密度が増大し, さらに焼鈍温

度の上昇により拡散移動するC原子が黒鉛核に到達する時間が短縮されたことによるものと考えられる。

(2)黒鉛粒子密度は, フェライト粒界, フェライト-セメンタイト界面等のセメンタイトに近接する黒鉛の核生成サイトとなる異相界面における, AES分析により検出されたようなP偏析の有無に依存するものと考えられる。P量が増大した場合, 異相界面に偏析したPは, C原子に対するバリエーを形成し, 黒鉛の核生成を阻害するため, 黒鉛粒数が減少するものと考えられる。

(3)C, P含有量の黒鉛粒数および黒鉛化率に及ぼす影響を, 活性化エネルギーの支配要因から検討した結果, C拡散の活性化エネルギー, Pの偏析の活性化エネルギー, およびセメンタイトと黒鉛のフェライトへのCの固溶度の差から求めたセメンタイトが黒鉛化する際の活性化エネルギーの総和が, 本実験で求めた黒鉛化のための活性化エネルギーにほぼ等しいことがわかった。

終わりに, 本研究の遂行に際し有益なご意見を賜った東北大学名誉教授西沢泰二博士に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 伊丹 淳, 高橋 学, 潮田浩作: 鉄と鋼, 81 (1995), 673.
- 2) 高田勝典: 特殊鋼, 41 (1992), 7.
- 3) 変速機の変遷 第2報, 自動車技術会編, (1991), 122.
- 4) 末吉秀一, 森崎秋登, 末永勝郎, 田中良平: 日本金属学会誌, 45 (1981), 304.
- 5) 西沢泰二: 日本金属学会報, 12 (1973), 401.
- 6) 富樫房夫, 河端良和, 森田正彦, 東野建夫: 材料とプロセス, 2 (1989), 1820.
- 7) 末吉秀一, 末永勝郎: 日本金属学会誌, 43 (1979), 332.
- 8) A.Okamoto: Met.Trans., 20A (1989), 1917.
- 9) 福井 清, 岡本篤樹: 鉄と鋼, 76 (1990), 1349.
- 10) K.Sakuma, H.Watanabe and T.Nishizawa: Trans.JIM., 21 (1981), 159.
- 11) 末吉秀一, 末永勝郎, 田中良平: 日本金属学会誌, 51 (1987), 518.
- 12) 河端良和, 森田正彦, 富樫房夫, 東野建夫: 材料とプロセス, 3 (1990), 755.
- 13) 三原健治, 形浦安治, 音谷登平: 日本金属学会誌, 36 (1972), 424.
- 14) J.Burke, 平野賢一, 堀 仁訳: 金属相変態速度論入門, 共立出版, (1972).
- 15) J.E.Harris, J.A.Whiteman and A.G.Quarrell: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), 168.
- 16) R.P.Smith: Trans. AIME, 224 (1962), 105.
- 17) R.J.Borg and C.E.Birchell: Trans. AIME, 281 (1960), 980.
- 18) W.C.Johnson and B.V.Kovacs: Met. Trans., 9A (1978), 219.
- 19) K.Sakuma, H.Watanabe and T.Nishizawa: Trans.JIM., 21 (1980), 159.
- 20) D.McLean: Grain Boundaries in Metals, Oxford Press, (1957), 116.
- 21) 金属データベース, 日本金属学会編, 丸善, (1974), 24.
- 22) J.Chipman: Met.Trans., 3 (1972), 55.
- 23) M.Guttman, P.Dumoulin and M.Wayman: Met. Trans., 13A (1982), 1693.