低合金構造用鋼の黒鉛化におよぼす 前処理焼入れ温度の影響*

田 中 良 平** 藤 平 昭 男***

Ryohei Tanaka and Akio Fujihira : Effect of Pre-quenching Temperatures on the Graphitization of Structural Low Alloy Steel. (On the Graphitization of Structural Low Alloy Steels, I) . Dilatometric measurement was performed at 650°C for the study of graphitization of structural steel containing 0.24% C, 1.18% Si and 2.03% Ni, pre-quenched from 700° to 1020°C. The rates of the graphitization process determined by chemical analysis and dilatometric and hardness measurements showed a good agreement within the range of experimental errors. Pre-quenching treatment had a complex effect on the graphitization rate: When the graphitization rate, given by the time required for 50% proceeding, was plotted against the pre-quenching temperature, there were two peaks. The main-peak was at the temperature just above A_{c1} and the subpeak in the vicinity of A_{c3} . In the specimens pre-quenched from the temperature above A_{c1} , the incubation period of graphitization was always observed, and the graphitization nuclei were formed in the martensite region. On the other hand, in specimens pre-quenched from below A_{c1} , graphites were found only in the ferrite region. It was suggested by the experiment that the fastest graphitization rate attained by pre-quenching from A_{c1} was due to the facilitation of graphite nucleation by carbon diffusion and recrystallization which were promoted by the enrichment of carbon and by internal stresses in the martensite.

(Received September 24, 1965)

I. 緒 言

低合金構造用鋼はいわゆる調質処理によつて特有の強靱性を発揮させて使用するものであるが、その反面製品となるまでの工程においては塑性加工や切削加工が容易であることが必要であり、とくに最近では生産性向上の観点から被削性 (machinability) の向上を望む声が大い。低合金構造用鋼の焼鈍組織は素地のフェライトとその中に均一に分散した炭化物の二相からなり、この炭化物相を適当な熱処理によつて迅速に黒鉛化することができれば、その鋼の被削性、冷間加工性はいちじるしく向上することが期待される。さらにこれら所要の加工工程を経た鋼は、再びこれをオーステナイト域に加熱することにより、析出した黒鉛を素地中に再溶解せしめて焼入れ焼戻しすれば、構造用鋼

本来の組織と強靱性を備えた材料にすることができるものと考えられる。セメントの黒鉛化については古くから研究が行なわれているけれども、その多くは黒心可鍛鉄を対象としたものであり、いわゆる黒鉛鋼に関する研究^{(1)~(6)}も C 1% 以上の高炭素のものについてなされているのみで、上記のような低炭素ないしは中炭素の構造用鋼についてしらべた研究⁽⁷⁾は非常に少ない。

そこで筆者らはまず低合金鋼中の炭化物の黒鉛化について研究し、とくに前処理としての焼入れが後の黒鉛化を促進すること、および焼入れ加熱温度がその黒鉛化速度に密接な関連性をもつことが知られたので、それらの結果を報告する。

** 東京工業大学 理工学部 金属工学科 (Department of Metallurgy, College of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

*** 東京工業大学 大学院学生 (Graduate Student of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

* 1964 年 4 月本会東京大会に発表; 低合金構造用鋼の黒鉛化について (第 1 報); ジェフリース賞応募論文

- (1) F.R.Bonté : Am. Machinist, **81** (1937), 207.
- (2) F.R.Bonté and M. Fleischmann : Metal Progress, **31** (1937), April, 409.
- (3) 佐藤, 戸谷 : 本誌, **18** (1954), A-107; **20** (1956), 5.
- (4) 山中, 日下 : 鉄と鋼, **44** (1958), 1180; **45** (1959), 110; **45** (1959), 500.
- (5) 山中, 日下 : 鉄と鋼, **45** (1959), 45.
- (6) 山中, 日下 : 鉄と鋼, **48** (1962), 946.
- (7) G.T.Higgins and G.V. Jomison : J. Iron and Steel Inst., **203** (1965), 146.

II. 試料および実験方法

黒鉛化現象は原理的には準安定相のセメントイトが安定相の黒鉛と鉄とに分解する単純な反応のようにみえるが、その間には素地中での黒鉛核の発生、セメントイトの分解と炭素原子の素地中の拡散などの反応が相次いで起こるものであり、多くの研究にもかかわらずいまだその機構は十分に解明されているとはいえない。とくに黒鉛化を律速するといわれる因子も非常に多く、したがって試料作成にあたっては細心の注意を払う必要がある。実験に供した試料は実用的配慮により、黒鉛化促進元素の Si および Ni をそれぞれ 1.2% および 2.0% とし、また黒鉛化阻止元素の Cr は極力その混入を避けるようにし、Mn も実用限度内の少量に止めた。溶解原料には電解製の Fe, Ni, Mn および単体の Si, Al ならびに岩手木炭鉄を用い、高周波炉にて溶解後約 60mm 角の銅製鋳型に鋳込み、5kg の鋼塊とした。その化学分析値を Table 1 に示す。この鋼塊をさらに 7mm

Table 1 Chemical composition of specimen (%)

T.C.	Si	Mn	P	S	Ni	Al	Cr
0.24	1.18	0.24	0.006	0.006	2.03	0.024	—

角まで熱間鍛造圧延し、空冷後研削によつて酸化脱炭層を除き 5mmφ の膨張計用試片、5mm φ の検鏡、硬さ測定用の試片とし実験に供した。

黒鉛化の前処理としては Ac_1 (745°C) 直下の 700°C から Ac_3 (860°C) より上の完全オーステナイト域の 1020°C までの種々の温度に保つた鉛浴中に 10 min 保持後室温の水中に急冷した。その後の黒鉛化処理は膨張計中で 10°C/3 min の加熱速度で 650°C まで加熱後この温度に保つて行なつた。黒鉛化の進行は主に本多佐藤式差熱膨張計を用いて測定したが、あわせて種々の黒鉛化時間で炉中より取り出し空冷した試料の検鏡、硬さ測定も行なつた。黒鉛化の加熱は 10^{-2} mmHg 程度の真空雰囲気中で行なつたが、この程度では弱い脱炭性雰囲気であり、検鏡、硬さ測定はその影響をさけるため試片の表面から約 1mm の深さの部分について行なつた。

III. 実験結果ならびに考察

1. 黒鉛化とそれに伴う膨張量、硬さの変化

黒鉛化に伴う膨張量、硬さの変化を黒鉛化測定に利用することはすでに多くの研究者によつてなされているが、筆者らはこれらの測定と実際の黒鉛量の変化との対応性をしらべるために、膨張計用試片を種々の黒鉛化進行時間で空冷しその黒鉛量を化学分析してみた。黒鉛化による膨張量はセメントイトの比重と、その分解によつて生ずるフェライトおよび黒鉛の比重との関係から簡単な計算によつておよそ推定することができる。フェライト、セメント

イトおよび黒鉛の比重をそれぞれ 7.86, 7.74, 2.28 とし、見掛け上黒鉛化に参与する炭素量、すなわち全炭素量から黒鉛化温度でのフェライト中の炭素固溶量を差し引いた値を C% とすると、黒鉛化率 x (完全黒鉛化の場合 $x=1$) のときには約 $0.73 C x\%$ の線膨張が認められるはずである。本実験では全炭素量 0.24%, 黒鉛化温度 650°C でのフェライト中炭素固溶量を約 0.02% と仮定すれば $C=0.22\%$ となり、この炭素がすべて黒鉛化すれば約 0.16% の線膨張量となるはずである。

Fig. 1 に種々の温度から焼入れた試料の 650°C 中完全黒鉛化に伴う膨張量と焼入れ温度の関係を示す。図中には

Fig. 1 Total increase in length of the specimens as a function of pre-quenching temperatures.

上述の理論膨張量を記入してあるが、焼入れ温度が異なると膨張量は顕著に変化し、とくにほとんどの場合理論膨張量よりかなり少ない値を示している。この原因はなお明らかではなく、膨張試片の形状との関係、すなわち試片が細長い棒状であるため、長手方向よりも軸に直角な方向に膨張が生じ易いことも考えられるが、この点はさらに検討を要する問題である。

Fig. 2 には 745°C 焼入れ材の硬さ、膨張量、黒鉛化学分析値のそれぞれから得た黒鉛化曲線の比較を示す。それぞ

Fig. 2 Comparison of graphitization curves determined by dilatation, hardness and chemical analysis. Pre-quenching temperature: 745°C, graphitization temperature: 650°C.

れの曲線は黒鉛化温度での保持時間 0 のときの値を黒鉛化 0%, 無限大時間に補外した値 (黒鉛化学分析値は 0.22%)

を 100% 黒鉛化として算出した。図中の各曲線は測定方法によつて多少のずれを示しているが、これはたとえば Fig. 1 に示した膨張量が理論値と異なることや、硬さや線膨張には内部応力の緩和、結晶粒の成長などの黒鉛量とは直接関係のない要素が入ってくるためと考えられる。しかし次節に述べるように、焼入れ温度を変えると黒鉛化速度はかなり大きく増減し、その変化にくらべれば上述の測定方法による黒鉛化曲線のずれは僅少といつてよく、したがつて本実験の範囲では膨張測定によつて得た黒鉛化曲線は化学分析によつて得た黒鉛化曲線とほぼ一致するものとし、以下の実験ではこの膨張測定による黒鉛化曲線のみを求めて焼入れ温度の影響をしらべることとする。

なお Pearce⁽⁸⁾ によれば黒鉛化による膨張の開始に先立つて、多くの場合ある時間の潜伏期が認められ、またその潜伏期間中には明りような収縮を示すことが指摘されている。筆者らの実験でもこのような収縮をしばしば認めたが、これが果して黒鉛核発生に関連した真の潜伏期の反応によるものか、あるいは焼入れ組織の焼戻し分解による収縮がなお尾を引いているものかを区別することが困難であり、またその収縮量はごく小さく 0.005% 以下であつて、上記のような黒鉛化曲線作成にはほとんど無視してよいと考えられる。

2. 前処理の焼入れ保持温度が黒鉛化におよぼす影響

種々の焼入れ温度から焼入れた後、650°C で黒鉛化した場合の黒鉛化曲線を Fig. 3 に示す。図にみるとおり焼入れ

Fig. 3 Graphitization curves of the specimens pre-quenched from various temperatures.

保持温度の影響は必ずしも単純ではないが、その影響をさらに明りように示すために潜伏期間として認め得る膨張が始まるまでの時間 τ_I をとり、また黒鉛化速度を表わすものとして膨張が 50% 進行するのに要した時間 τ_{50} をとつて焼入れ温度に対して示したのが Fig. 4 である。これらの図から明らかなように、焼入れ保持温度が後の黒鉛化挙動に対して顕著な影響を示すことがわかる。とくに鋼の Ac_1 および Ac_3 の温度付近から焼入れた場合に、後の黒鉛化がかなり速やかとなるのが注目される。すなわち Ac_1 直

下の 700°C より焼入れた場合は黒鉛化の開始はきわめて早く、ほとんど潜伏期間を示さないが、その後の黒鉛化の進

Fig. 4 Effect of pre-quenching temperatures on incubation period of graphitization (τ_I) and time required for 50% graphitization (τ_{50}).

行は非常に遅く、50% に達するのに約 35 hr、100% 黒鉛化には 200 hr 以上を必要とする。しかし焼入れ温度を少し高めて Ac_1 点に近づくほど黒鉛化の進行はいちじるしく促進され Ac_1 直上の 745°C では約 3 hr で 50% に達し 30 hr 足らずでほぼ完了に至る。しかし Ac_1 点よりさらに焼入れ温度が上昇すれば τ_{50} は急増し、それとともに潜伏期間 τ_I も大となるが、760°C~790°C 付近でいずれも極大となつて再び減少に転じ、この鋼の Ac_3 点である 860°C 付近で再度極小値を示した後、この温度以上ではまた増大する。そして 1020°C という高温から焼入れた場合は 700°C の場合とほぼ同様にほとんど潜伏期間をもたないにもかかわらず、黒鉛化完了にはかなりの長時間を必要とする。なお熱間圧延のままの試料を 650°C で黒鉛化させる場合は、この図の左方に記入したように、60 hr を越えても黒鉛化は始まらず、前処理焼入れを行なわぬものがいかに黒鉛化が困難であるかを知ることができる。

このように前処理の相異によつて黒鉛化の速度がいちじるしく左右されることの原因をそれぞれの組織変化にもとづいて以下に考察する。

Photo. 1 に Ac_1 直下 700°C 焼入れ材の黒鉛化進行に伴う組織変化を示す。焼入れのままの組織は熱間圧延後空冷の試料とほぼ同じであるが、セメントライトはやや球状化している。この焼入れ材を 650°C で焼鈍すると黒鉛がフェライト粒内に発生、成長する。また一方残存するセメントライトはなお凝集球状化を続けながらその数を減少するのが認められる。ここで注目しに値いすることはフェライト粒内での黒鉛核の発生である。この点は Walker⁽⁹⁾ などが黒鉛核発生の位置は必ずセメントライトと素地の境界であると述べていることと矛盾するが、筆者らはむしろフェライト

(8) K. Pearce: J. Iron and Steel Inst., 200(1962), 28.

(9) B. Walker and V. Kondic: J. Iron and Steel Inst., 200(1962), 1037.

粒内に黒鉛核が発生することもあり得ると考えたい。すなわちフェライト粒内は見掛け上均一であつても、たとえば

る。焼入れによるマルテンサイト化が黒鉛化を促進する機構についてもまだ定説はないようであるが、山中、日下⁽⁶⁾

Photo. 1 Microstructures of the specimens graphitized at the temperature of 650°C after 700°C W.Q. ($\times 1000 \times 2/3$).

Photo. 2 Microstructures of the specimens graphitized at the temperature of 650°C after 745°C W.Q. ($\times 1000 \times 2/3$).

熱間圧延に続く空冷に際してフェライト核生成の位置を与えた欠陥などがそのまま残っていて黒鉛核発生位置を与えるのではなからうかと考えている。

さて 700°C より Ac_1 点にかけて焼入れ温度を上昇させると、後の黒鉛化がいちじるしく促進されることはすでに指摘したが、この原因はおそらくフェライト中の C 溶解度の増加によるものであろう。Walker ら⁽⁹⁾ によれば黒鉛核の発生に関して素地中に過飽和に固溶した炭素が黒鉛化焼鈍の途中 400°C 付近で析出することが重要な役割をはたすとしている。Fe-C 状態図から明らかなように焼入れ温度が Ac_1 に近づくほどフェライト中の C 溶解度は増加し、これを焼入れすると素地の炭素過飽和度が増し、焼戻しに際しての黒鉛核の発生を容易にして黒鉛化を促進するものと考えられる。

つぎに焼入れ温度が Ac_1 を越えると黒鉛化の様相にも大きな変化がみられる。Photo. 2 は Ac_1 直上 745°C 焼入れ材の黒鉛化進行に伴う組織変化を示す。焼入れのままの組織はフェライトと共析組成のマルテンサイトであるが、黒鉛化温度への加熱によりマルテンサイトの部分は分解して焼戻しソルバイトに変化する。Photo. 1 と比較して注目されるのは Ac_1 以下で焼入れた場合の特徴として指摘したフェライト中での黒鉛核発生が Ac_1 以上の焼入れ材ではまったく見られなくなり、黒鉛粒はすべて焼戻しソルバイト中に存在していることである。Fig. 4 に示されるように 745°C 焼入れ材は明りような潜伏期間を有するので、黒鉛化温度までの加熱によつてはまだ黒鉛核は形成されず、以後の黒鉛化温度での保持中に発生、成長すると考えられ

は焼戻されたマルテンサイトから析出する炭化物がマルテンサイト変態による歪みを受けた素地から析出するため不安定で分解しやすいためとしている。しかし 745°C 焼入れ材を含めて、 Ac_1 以上の焼入れ材はいずれも明りような潜伏期間を示しており、しかもその潜伏期間中にセメンタイトはソルバイト状のごく微細な粒からいわゆる球状セメンタイトと呼ばれる大きな粒へ凝集してゆくのがみられる。このことはセメンタイトがより安定なより大きな粒に成長したときに、はじめて黒鉛核が発生、成長することを意味し、上述のセメンタイト不安定説は少なくとも本実験の核発生に関しては当を得ているとはいひ難いと考えられる。しかしながら素地が歪みを受けていることは事実であり、これが何らかの形で黒鉛化促進要因となつていることも十分考えられる。Photo. 2 の黒鉛発生位置を見ると、多くの場合マルテンサイトの分解によつて生じたフェライトの粒界にあることが注目される。また潜伏期間においては多くの場合わずかながら長さの収縮があることはすでに指摘したが、その後にはじめて、組織的にも黒鉛粒が観察されはじめることなどを考慮に入ると、むしろ黒鉛核の発生は歪みを受けた素地の再結晶と大きな関連性があるように考えられる。さらに一步を進めて、素地の再結晶に伴つて黒鉛核が発生する、という仮定を立てれば、 Ac_1 直上焼入れ材は炭素濃度の高いオーステナイトがマルテンサイト化するために、素地の歪みも大となり、黒鉛化焼戻しに際して素地の再結晶が容易となり、したがって黒鉛核の発生も容易となることが説明できる。またこのような仮定によれば、冷間加工が黒鉛化を促進するという山中、日下⁽⁶⁾の結

果も説明できる。

一方黒鉛粒の成長の段階においては、 Ac_1 直上焼入れ材

テナイト粒を粗大化させたり、あるいは完全オーステナイト域からまず焼入れし、続いて Ac_1 直上に加熱焼入れして

では大部分の炭素がマルテンサイト中に濃縮されており、その中に黒鉛核が発生するために、黒鉛核への炭素の拡散距離が小となり、それが黒鉛粒の成長を速めていると考えられる。

結局 Ac_1 直上焼入れ材がもつとも速い黒鉛化速度をもつことは、上述のように炭素濃度のもつとも高いマルテンサイトが生成することによって、黒鉛核の発生および成長がともにもつとも促進されるようになるためと考えられる。

焼入れ温度が Ac_1 から 760°C 付近まで上昇すると黒鉛化速度はいちじるしく遅くなり、さらに 860°C まで上昇するにしたがつて再び速くなる。760°C 付近までの黒鉛化速度の減少は組織中のマルテンサイト部分の面積が増加してその中の炭素濃度が減少することによって、マルテンサイト変態の歪みが減少し、またその中に生ずる黒鉛核への炭素の拡散距離が増大することによって説明できるが、860°C 付近の速い黒鉛化速度はまた別の要因によると考えなければならない。

860°C 焼入れ材の黒鉛化進行過程の組織変化を Photo.3 に示す。焼入れたままの組織を Photo.2 のものと比較すると、マルテンサイト部分の増大のほかに組織全体がやや微細化していることが見られる。亜共析鋼を Ac_3 直上に短時間加熱するとオーステナイト粒が微細化することはよく知られているが、このオーステナイト粒の微細化が 860°C 焼入れ材の黒鉛化を促進させることと関連をもつように考えられる。筆者ら⁽¹⁰⁾の実験によると、たとえば同じ Ac_1 直上焼入れ材についても、焼入れ保持時間を延長してオース

オーステナイト粒を微細化させたりすると、オーステナイト粒の微細なものの方が黒鉛化の速いことが認められている。オーステナイト粒の微細化はそれだけ粒界面積が増加し、黒鉛化焼戻しに際して、それ自身黒鉛核発生のための欠陥を増加させる一方、ソルバイト素地の再結晶をも助長し、これが 860°C 焼入れ材の速い黒鉛化速度をもたらすと考えられる。

Ac_3 以上では焼入れ温度の上昇にしたがつて黒鉛化は遅くなる傾向を示しているが、これは主にオーステナイト組織の過熱による結晶粒粗大化に由来していると考えられる。

Photo.4 に 1020°C 焼入れ材の黒鉛化に伴う組織変化を示す。1020°C 焼入れ材は例外的に潜伏期間が短いが、これは過熱による焼入れ性の低下によって析析フェライトが析出し、このフェライトは Ac_1 以下焼入れ材について述べたと同様に急冷によって C 過飽和固溶のフェライトとなっていて、これが潜伏期間を短くしていると考えられるが、そのフェライトの量も少なく Photo.1 に示されたようなフェライト中の黒鉛粒らしきものも見られない。

IV. 総 括

低合金構造用鋼の製造過程における切削加工などを容易にする目的で、C 0.24%, Si 1.18%, Ni 2.03% を含む鋼について、炭化物の黒鉛化現象を研究し、とくに黒鉛化の前処理としての焼入れ温度の影響をしらべて以下の結果を得た。

(1) 膨張測定によって得た黒鉛化曲線は化学分析によつ

(10) 田中，藤平：未発表。

て得た黒鉛化曲線とほぼ一致した。

(2) 熱間圧延のままのものにくらべて、高温から焼入れた試片は後の焼鈍によつて黒鉛化がいちじるしく促進される。しかし焼入れ温度によつても黒鉛化速度はかなり影響される。

(3) Ac_1 以下の温度から焼入れた後 $650^{\circ}C$ で黒鉛化する場合は潜伏期間がほとんど認められず、黒鉛核はフェライト粒内に発生する。また Ac_1 までは焼入れ温度の上昇に伴つて黒鉛化速度は増加する。

(4) Ac_1 直上の温度から焼入れた場合に黒鉛化速度は最大となるが、 Ac_3 温度付近にも黒鉛化速度の極大が認められ、 Ac_3 温度の上下ではかえつて黒鉛化は遅くなる。

(5) 焼入れ温度 Ac_1 以上では必ず潜伏期間があり、かつ黒鉛の生成は焼入れ時にマルテンサイトであつた部分にのみ認められる。

(6) Ac_1 直上からの焼入れ処理によつて後の黒鉛化が促進されるのは、マルテンサイト中に炭素が濃縮されて、黒鉛化に際しての炭素の拡散距離が小となること、ならびにマルテンサイト化による内部歪みの影響で焼戻し時に素地が再結晶を起こして黒鉛核が発生しやすくなることに基因するものと考ええる。

終りに懇篤なご指導を賜りました故岡本正三先生に深く感謝致します。また化学分析についてご援助いただきました大同製鋼株式会社中央研究所長浅田千秋博士に厚くお礼申し上げます。