炭素を含む事極めて少き鐵-マンガン 及鐵-マンガン-X合金の研究

(第3回工學大會講演昭和11年4月)

石 田 四 郎*

SOME STUDIES ON IRON-MANGANESE AND IRON-MANGANESE - X ALLOYS CONTAINING EXTRA LOW CARBON.

Siro Isida.

SYNOPSIS:—For this study, extra low carbon ferro-manganese ($C=0.22\%$, $Mn=80.50\%$, $Si=1.49\%$) was specially prepared.

By mixing the ferro-manganese and Armco iron, the samples were produced in a high frequency electric induction furnace with special care taken for preventing the samples from carburization.

The compositions of the samples were determined by chemical analysis and their carbon contents were always kept under 0.06% . Ar and Ac transformations were determined by the thermal dilatation method. Next, the mechanical properties of the forged samples were tested in the condition of annealing, quenching, and tempering after quenching. The relation between the hardness and the composition is shown in Fig. 4. The temperature at which the hardness of the samples begins to drop by the tempering of the quenched samples, is about 400°C .

As a well-known fact, the hardness of the ordinary martensite containing carbon begins to drop, by tempering, at a temperatures of about 200°C . In comparison with these two facts, we know some difference of temperatures, at which the hardness begins to drop.

From the above observation, the hardening of iron-manganese alloys containing extra low carbon is perhaps due to unstable α solid solution or the precipitation of small particles of α solid solution from γ solid solution. As there is almost no carbon in the samples used, the hardness drop of ordinary martensite at about 200°C May not be seen.

The new fact is also found that the machinability of the iron-manganese alloy is depended upon its carbon Content.

第1 試料の原料 熔解及鍛造

(a) 原料 アームコ鐵 低炭素フェロ マンガン ($Mn=80.50\%$ $C=0.22\%$ $Si=1.49\%$) 低炭素フェロ クロム ($Cr=63.43\%$ $C=0.056\%$) モンド ニッケル アルミニウム 電氣銅 珪素 ($Si=97\sim 98\%$) 等を使用す

(b) 熔 解 試料の熔解は高周波電氣爐に依る 熔解方法次の如し 第1圖に於てアルミナ坩堝 (c) 中に原料を装入熔解す 從て熔解原料は終始炭素との接觸の機會無きを以て原料中に熔解に依る炭素の増加なし 一例を示せば第1表の如し クレエグラファイト坩堝 (b) はグラファイト

第1表

	計算による炭素%	分析による炭素%
1	0.24	0.35
2	0.36	0.37

ト約20%を含有する粘土製のものにして萬一前記アルミナ坩堝の破壊する事あるも熔融石英管 (a) 中に直接熔鋼の流出接觸を避くる

が爲めに挿入せるものなり 熔解は先づアームコ鐵を次にフェロ マンガンを 而して之に更に他元素を添加するものありては ニッケル等酸化し難きものはアームコ鐵の次に

第1圖

ニッケル等を次にマンガン 銅 フェロ クロム珪素等を添加し アルミニウムは最後に添加す 尙熔解終了後更に少量 (約0.3%) のフェロ マンガン 珪素アルミニウム等を加へたる後カオリンにて被覆せるアームコ鐵棒にて充分に攪拌し脱酸

* 東京帝國大學助教授 航空研究所々員

第 2 圖

第 2 炭素を含む事極めて勤き鐵-マンガン合金

(a) 變態點 熱膨脹法に依り測定の結果次の如し

第 2 表 (第 3 圖参照)

No.	Mn %	Ac ₃ の 終了温度 °C	Ar ₃ の開始 温度④ (爐 中冷却に依 る) °C	Ar ₃ の開始 温度⑤ (扇 風機冷却に 依る) °C	④~⑤ °C
1	1.28	895	815	780	35
3	4.60	795	430	350	80
5	6.37	740	340	270	70
7	7.95	730	270	220	50
9	10.60	680	155	85	70
10	11.55	615	130	65	65

No.	Mn %	ε _c の 開始温度 °C	ε _r の開始温 度② (爐中 冷却に依 る) °C	ε _r の開始温 度③ (扇風 機冷却に 依る) °C	②~③ °C
11	13.67	280	70	30	40

の目的を達せしめ
たる後 第 2 圖の
如き鑄鐵型に鑄造
す 鑄型の内面は
カオリンにて被覆
し約 400°C に豫
熱す 之に熔鋼を
鑄造 凝固後直ち
に引き出し薬灰中
にて冷却す
(c) 鍛 造
鑄塊を電氣爐に入
れ 1,000~800°C
に加熱後 1/4 趣空
氣槌にて鍛造し
10mm 前後の棒と
なす

第 3 圖

本圖中爐中冷却の場合の Ar, 加熱線 Ac 兩線は 從來
の研究結果と略一致す 今爐中冷却の場合の Ar₃ の開始
温度と扇風機吹付冷却の場合の Ar₃ 開始温度との差を
圖示すれば第 3 圖④の如し

(b) 機械的性質

(イ) ブリネル硬度

(1) 900°C より爐中冷却せるもの (第 3 表第 4 圖參
照) Mn 約 10% に於て極大を示す 而して其の極大の前
後の傾は必ずしも同形ならず 即ち極大の前は比較的徐々
に増大し 極大後は比較的急に低下す

第 3 表 (第 4 圖 第 6 圖参照)

No.	Mn %	900°C より 爐中冷却 せるもの の硬度	焼入せるもの の硬度 焼入温度 (°C) (A)	硬 度	(A) の温度から焼入後下記温度にて次々に焼戻 (1 時間) せるもの の硬度							
					100°C	150°C	200°C	250°C	300°C	400°C	500°C	600°C
1	1.28	104	950	165	178	167	152	156	156	150	142	141
2	2.88	171	880	305	348	348	339	336	333	325	249	198
3	4.60	314	850	390	394	380	380	376	370	357	249	232
4	5.73	339	780	354	373	360	363	370	363	360	260	247
5	6.37	373	750	383	390	383	370	380	376	387	294	287
6	7.32	376	725	366	394	387	380	390	383	387	304	304
7	7.95	376	700	380	397	401	394	397	394	397	306	303
8	9.20	409	675	348	—	—	—	—	—	—	—	—
9	10.60	442	650	366	366	383	383	380	370	363	360	357
10	11.55	397	650	387	387	390	387	387	383	390	363	351
11	13.67	281	350	299	292	289	292	299	294	306	301	304

(2) 焼入せるもの(第3表第4圖参照) 爐中冷却せるものに比し極大點の移動を見るも極大値は爐中冷却のものとななる差違なし 焼入温度の差違により其の硬度多少異なる事は第4表第5圖の如し。

第4圖

第5圖

第4表 (第5圖参照)

No.	Mn%	焼入温度 °C	ゲツカース 硬度	No.	Mn%	焼入温度 °C	ゲツカース 硬度
1	1.28	875	151	9	7.32	700	325
		900	136			725	368
		925	151			750	357
		950	165			775	357
2	2.88	825	254	7	7.95	675	314
		850	222			700	380
		880	305			725	280
		900	247			750	360
3	4.60	775	297	8	9.20	675	348
		800	312	9	10.60	650	366
		825	354			675	327
		850	390			700	383
4	5.73	750	322			725	370
		780	354	10	11.55	650	387
		800	360			675	405
		825	351			700	394
5	6.37	725	325			725	409
		750	383	11	13.67	275	279
		775	376			300	289
		800	348			325	292
						350	299

第6圖

第 7 圖

第 8 圖

第 9 圖

(3) 焼入後焼戻せるもの(第3表第6圖参照) マンガン量の多少に關せず一般に焼戻に依る軟化は約 400°C より開始せらるるを知る

(4) 高温硬度 $Mn=10.6\%$ を含めるものは之を爐冷せばブリネル硬度 442 となり 水中急冷せばブリネル硬度 366 となる 而して水中急冷せるものは之を焼戻する場合 焼戻 600°C となるも硬度の低下する事極めて僅かにして 357 となるに過ぎず 茲に於て本試料に就き其の高温硬度を測定せり 硬度の測定法は試料を爐中にて加熱せる状態の儘に一定高さ(100cm)より一定荷重(4.735kg)を荷したる鋼球を落下させその凹の直径の大なる程硬度小なりと推定せるものなり その測定の結果は 第5表及第7圖の如し 是等の曲線を見るに高温の硬度は 100°C 以上となれば急に低下す 前項焼入後の焼戻に依り硬度が低下せざる事實より此の現象を推測するに高温硬度の低下するは組織上の變化にあらずして單に高温状態なるに基因するものの如し 然れども高温に於ける軟化相當大なるを以て 耐高温材料として使用し難きを知れり

第 5 表 (第7圖参照)

温度 (保温1時間) °C	20	100	300	400	500	600	700	800	900
窪みの直径 D mm	4.98	4.94	5.24	5.42	5.65	6.07	7.17	7.40	7.42
$\frac{1}{D^2} \times 10^4$	80.9	82.9	69.4	62.8	55.4	44.7	27.1	24.6	24.4

(ロ) 焼鈍状態に於ける抗張力及伸 900°Cより爐中にて冷却せるものの抗張試験の結果は 第6表 第8圖の如し 但し抗張試験片は径 7mm, 標點距離 50mm, 平行部 70mm のものとす

抗張力は Mn 約 8% に於て極大を示し其の値約 120 kg/mm², 尙本圖に第4圖に示したる硬度曲線を再録すれば曲線②となる 抗張力曲線①と硬度曲線②とは其の極大の

第 6 表 (第8圖参照)

No.	Mn%	抗張力 kg/mm ²	伸%
1	1.28	85.4	33
2	2.88	50.5	24
3	4.60	95.7	16
4	5.73	109.6	11
5	6.37	—	—
6	7.32	121.9	4.5
7	7.95	122.8	3.5
8	9.20	—	—
9	10.60	90.0	1
10	11.55	71.4	1
11	13.07	45.8	1.5

位置必ずしも一致せず 伸曲線③は硬度曲線の極大の點即ち Mn 約 10% に於ては 伸の減少略一定となる

(ハ) 加工の難易 一般に炭素を含むマンガン鋼 ($C 0.8 \sim 1.2\%$ Mn 10~14%) は焼入して オーステナイト組織とせ

ば きりもみ 鋸切斷等の加工殆んど不可能に近きは周知の事なり 然るに本報告に述ぶる炭素を含まざる鐵-マンガン合金はマンガン 12% に達するも其等の加工比較的容易なり 今加工の難易を比較するの手段として $Mn 12\%$ $C 0.06 \sim 0.57\%$ を含む試料につき 一定重量 (4.5kg) を荷けたる鋸に依る切斷の難易を實驗せる結果第7表 第9圖の如し。

第 7 表 (第9圖参照)

炭素%	0.06	0.15	0.25	0.37	約 1.0
切斷面積 mm ²	230	100	60	15	0~0.5

但し 試料は 900~950°C にて焼鈍せるもの
試料の半径は 19mm, 鋸荷重 4.5kg
 Mn 含有量 12%

同圖を見るに鐵-マンガン合金の被切斷性は其の含有炭素量に影響せらるる事大なるを知り得べし

尙ア-ムコ鐵及軟鋼に就きても同様の切斷試験をなしたる結果より考へるに 炭素を含む事極めて尠なき鐵-マンガン合金は軟鋼等よりは稍切斷し難きも 普通のオーステナイト高マンガン鋼に比せば遙かに切斷し易きものなるを明にし得たり

高マンガン鋼の被切斷性が其の含有炭素量に關係ある事實は工業的にも相當重要視す可き點なり

(c) 炭素を含む事少なき鐵-マンガン合金の硬化に就ての考察 以上の研究を要約するに鐵-マンガン合金が炭素を含まざる場合の特徴は次の如くなる可し

(1) 變態點はマンガンの増加と共に下降し Mn 約 8% となれば爐中冷却程度の冷却速度の場合 Ar_3 の開始温度は約 280°C となる 今此冷却速度を更に大とし 扇風機にて風を吹きつけ冷却すると Ar_3 開始點は 220°C 程度に下降するのみなり 其の他の成分のものに在りても是と略同様の關係ありて 冷却速度の遲速に依り變態温度は餘り甚しき差違を生ずる事なし

(2) 焼鈍状態に於ける機械的性質として抗張力は Mn 約 8% に於て極大 硬度は Mn 約 10% に於て極大を示す

(3) 焼入状態に於ても硬度の極大は Mn 約 10% 附近なり 然れども $Mn=5\%$ 以下の成分のものの焼入状態に於ける硬度は焼鈍状態のものより常に大なり 即ち Mn 5% 以下のものには幾分焼入効果あるを示す

(4) 焼鈍或は焼入何れの状態に於ても硬度は常にブリネル 440 以下なり

(5) ブリネル硬度 400 以上を有する成分の合金の Ar_3 開始温度は 280°C 以下なり

(6) 焼入せる合金を焼戻しする場合硬度の減退し始める温度は約 400°C 附近なり

以上の如く考ふれば炭素を含む事極めて少き鐵-マンガン合金の硬度が炭素を含む鋼の場合と著しく異なる點は 炭素を含まざる場合は

(a) 硬度の低き事

(b) 硬化組織の焼戻に依る軟化開始温度が約 400°C にして炭素を含む場合の約 200°C よりも著しく高き事

斯く考へれば炭素を含む事少なき 鐵-マンガン合金の硬化は次の如くなる可し

(i) 鐵にマンガンの固溶すること

(ii) 固溶體 $\gamma \rightarrow$ 固溶體 α の變態に際し α が不安定固溶體となるか又は微粒の儘存在し結晶粒發達し居らざること 即ち焼入に際し炭素の存在に依て硬化されたものは比較的低温度の焼戻 (炭素鋼の場合は約 200°C) にて軟化し始め結合炭素を析出するに反し 特殊元素に依る不安定固溶體又は結晶微細化に依て硬化されたものは より高温の焼戻 ($Fe-Mn$ の場合は約 400°C) による安定化或は結晶粒の發達に依て始めて軟化し始めるものゝ如し

従て普通構造用鋼に於けるが如く焼戻 500~600°C を採用する鋼に在りては其の炭素含量の多寡は結晶微細化に對しては直接的効果少なく 寧ろ遊離せる結合炭素が間接的に結晶粒の發達を阻止するにあらざるか

近時低炭素特殊鋼の構造用鋼として使用せらるる一理由は此の理により容易に説明し得べし

参 考

低炭素鐵合金の變態點と機械的性質との關係を $Fe-Ni$, $Fe-Cr$ 合金に就き研究せる結果を示せば 第 8 表 第 9 表 第 10 圖 第 11 圖の如し

第 8 表 (第 10 圖参照) $Fe-Ni$

Ni%	抗張力 kg/mm ²	伸%	絞%	900°C 1 時間爐 冷ブリネル硬度
2	36.4	28.4	80.5	113
5	46.5	30.7	76.4	147
8	54.3	24.4	75.3	188
15	90.8	8.5	57.0	276
20	96.6	7.8	51.6	292
30	44.7	35.7	74.3	111

即ち状態圖に於て特殊元素の添加と共に Ar_{3-4} の上昇

第 10 圖

硬度の最高を示すを知れり

尙鐵-珪素系に在りしは Yensen (Alloys of Iron and Silicon, Greiner Marsh and Stoughton 1933 p. 85) 等の研究に依れば $Si=2.7\%$ 附近に伸の異常變化ありて 其の原因不明とされあるも 是は變態點の有無に依り説明

し得るにあらざるかと考へらる

要之に炭素を含む事少なき鐵合金に在りては單に Fe-Mn 合金のみに限らず Fe-Ni, Fe-Cr, Fe-Si 合金に在りても其の變態點の有無或は變態温度の高低に依り機械的性質に相當影響あるも、如し

第 9 表 (第 11 圖参照) Fe-Cr

Cr %	抗張力 kg/mm ²	伸% 標點距離 50 mm	絞%	ブリネル硬度 (ヴィツカー スにて測定)
3	31.8	42	84	
	31.8	46	84	
平均	31.8	44	84	88.4
6	35.8	42	64	
	35.9	40	54	
平均	35.9	41	50	95.8
9	40.4	34	59	
	41.1	29	57	
平均	40.8	32	58	116
12	44.4	31	51	
	44.1	31	52	
平均	44.3	31	52	128
15	45.2	30	51	
	45.8	29	47	
平均	45.5	30	49	136
18	43.3	31	45	
	42.2	32	45	
平均	42.8	32	45	133
21	46.3	34	46	
	45.5	31	39	
平均	45.9	33	43	155

第 11 圖

第 3 炭素を含む事極めて少なき鐵-マンガン-クロム合金

Fe-Mn-Cr 系

此 3 元系状態圖に就ては W. Koster* の研究あり 其

* W. Koster, Archiv für das Eisenhütten Wesen, 7. Jahrgang, Heft 12/Juni 1934 S. 687-688.

の結果を再録すれば 第 12 圖の如し

今此 3 元系中の 2, 3 成分に就き 爐冷 空冷 油冷 水冷等の各種熱處理後のブリネル硬度を測定せる結果は 第 10 表の如し 同表中ブリネル硬度 400 以上を示すものは Cr = 12~13% Mn = 8~12% なり 今此附近の成分のものに就き 之を焼入して γ 状態となし 更に各種温度に焼戻し $\gamma \rightarrow \gamma + \alpha$ たりしむる事に依り硬化せしめ得べきかに就き研究せる結果は 第 13 圖及第 14 圖の如し

第 12 圖

第 10 表

Mn %	Cr %	ブリネル硬度
6	1	950~1,000°C 焼鈍 337
6	2	341
6	4	354
6	6	347
3	13	900~1,000°C 焼鈍 293
6	13	347
9	13	201
12	13	396
15	13	317
14	3	269
14	6	—
14	9	278
14	12	241
8	16	900~950°C 1 1/2 時間 空中冷却 290
10	12	361
10	14	252
10	16	217
10	18	215
12	14	217
8	12	900°C 1 時間 空中冷却 415
		950~1,000°C 油中焼入 302
		317
		313
		352
		900±30°C 油中焼入 368
		404
		272
		415
		212
		1,000±30°C 油中焼入 269
		282
		263
		255
		244
		900°C, 1 1/2 時間 水中焼入 282
		263
		255
		244

此の程度の焼戻に依りブリネル硬度 450 以上となす事困難なり

尙此 3 元系中 2, 3 の成分に就き抗張試験の結果は 第 11 表の如し

第 13 圖

400°C に於ける加熱時間(時)

① $Mn=12\%$ $Cr=13\%$ ② $Mn=10\%$ $Cr=12\%$

第 11 表 Fe-Mn-Cr

Mn%	Cr%	抗張力 kg/mm ²	伸%	絞%	ブリネル 硬 度
6	1	104.4	2	1.5	337
6	2	100	1	3.3	341
6	4	缺點あり 不明			354
6	6	117	5	58.5	347

Fe-Mn-Al 系

此 3 元系の状態圖に就きては W. Köster 及 Willi Tonn* の研究あり 其の結果を再録すれば第 15 圖の如

第 15 圖

第 16 圖 a

第 14 圖

400°C に於ける加熱時間(時)

① $Mn=12\%$ $Cr=13\%$ ② $Mn=10\%$ $Cr=12\%$

し本系中 2, 3 の成分に就き爐冷後のブリネル硬度を測定せるものは第 16 圖 a 及 b の如し 本系中にも Fe-Mn 2 元系以上の硬度を與ふるものなし 尙 2, 3 の成分に就き抗張試験の結果は第 12 表の如し

第 16 圖 b

第 12 表 950°C 1 時間焼鈍

Mn	Al	抗張力 kg/mm ²	伸%	絞%	ブリネル硬度
6	1	100.2	8.5	54.7?	303
6	2	110.3	10.0	53.3?	282
6	3	86.0	12.7	52.1?	255

第 4 結 言

試料は高周波電気爐にて炭素の侵入なきように熔解し 其の炭素含有量を常に 0.06% 以下たらしめたり

斯くして熔解せる鐵-マンガン合金 ($Mn=0\sim13.37\%$) に就き研究の結果次の如し

(1) Fe-Mn 合金の變態點は本研究の範囲内では從來測定されたものと略同一なり

但し變態溫度は冷却速度の緩急に依り大なる差異を生ぜず

(2) $Mn=5\%$ 以下のものは焼入に依り多少硬化す

(3) 焼鈍状態に於ては $Mn=3.5\%$ のものは抗張力約 80 kg/mm², 伸約 20% ブリネル硬度約 220 にして又 Mn

* W. Köster und Willi Tonn, Archiv für das Eisenhüttenwesen. 7. Jahrgang, Heft 6/Dez. 1933. S. 365-366.

=8% のものは抗張力約 120 kg/mm^2 、伸約 4% ブリネル硬度約 380 なり Mn の量 8% を超ゆるものの硬度は $Mn=8\%$ のものより稍増大するも抗張力低下し伸は益々減少す

(4) 焼入後焼戻に依る硬度の減退は約 400°C より始まる。此の事實は一般に炭素を含める構造用鋼を焼入後焼戻す場合と著しく異なる點なり。即ち炭素を含むマルテンサイトよりセメンタイトの析出は比較的低温度に行はるゝも特殊元素と鐵のみよりなる不安定固溶體 α 、或は α 微粒子の成長は比較的高温に行はるゝを想像せしめるものなり

(5) $Fe-Mn$ 合金の工具に依る被切斷性は其の炭素含有量に左右せらるゝ事大にして炭素が 0.0—% 程度のも

のは比較的容易に切斷し得るを知れり

以上 $Fe-Mn$ 合金の他炭素を含む事極めて勤き $Fe-Cr$, $Fe-Ni$ 合金に就きては一、二研究の結果是等の合金に在りても其の炭素含有量微量なる場合に於ても其の抗力は變態點の有無に多少影響せらるゝを知れり

又 $Fe-Mn$ 合金の他更に炭素含有量極めて低き $Fe-Mn-Cr$, $Fe-Mn-Al$ に就き其の硬度を測定せるも $Fe-Mn$ 系中の最大硬度より大なる硬度を示すもの殆んど無きを知れり

本研究に際し終始助言を與へられたる後藤正治先生に厚く感謝の意を表す