論 文

UDC 669.15'28-194 : 539.4.016.3 : 621.785.4

Mo 鋼の恒温変態組織と機械的性質の関係*

井上 毅**・木下修司**・鈴木 章***

The Effect of the Transformation Structure on the Mechanical Properties of Molybdenum Steels

Tsuyoshi INOUE, Shushi KINOSHITA, and Akira SUZUKI

Synopsis:

In molybdenum steels a structure called divorced pearlite, consisting of blocky carbide and ferrite, is induced with higher Mo/C ratios and elevated transformation temperatures, while a lamellar pearlite structure develops with lower Mo/C ratios and/or lower transformation temperatures.

Experiments have been carried out to clarify the effect of pearlite morphology on the mechanical properties using steels with different Mo/C ratios (0.02, 0.47 and 1.17) transformed at various temperatures ranging from 675°C to 500°C.

It has been shown that in steels having the lamellar pearlite structures, the Charpy transition temperature is lowered and the shelf energy is increased with decrease in interlamellar spacing. The finer interlamellar spacing gives rise to the increased tensile and yield strength.

Divorced pearlite structures, however, are found to deteriorate the impact and tensile properties.

M₂₃C₆ carbide, besides M₃C, is observed to form at higher transformation temperatures in steel with the highest Mo/C ratio, but carbide *per se* has no significant effect on the mechanical properties.

(Received May 28, 1971)

1. 緒 言

Mo は比較的少量の添加により、鋼の焼入性の向上、焼もどし脆性の抑止、高温強度の付与などの効果があり、もつとも広く使用される合金元素の一つである。

また Mo の焼入性への効果は、やや特異なものであり、初析フェライト、パーライト変態を抑止する効果は強いが、ベイナイト変態を抑える効果は小さく、TTT 曲線をパーライト域とベイナイト域の 2 段に分離することはよく知られている。

Mo 鋼を恒温変態したとき、添加 Mo 量 (Mo/C 比)、変態温度によつて生成される変態組織の形態、炭化物の種類が変化し、通常の層状パーライト以外に、炭化物が塊状に析出したいわゆるデボースト・パーライトを示すことがあり、炭化物の種類も通常のセメンタイト以外に、M₂₃C₆ 型の合金炭化物が析出することがある¹⁾。

パーライトがきれいな層状組織になるかどうかは、オーステナイトの変態生成物であるフェライトと炭化物の間の協調度 (degree of cooperation) に関する問題であつて²⁾、この協調度が何によつてきまるかはかならず

しも解明されていない。HILLERT³⁾によれば、パーライトの生成過程の初期ではフェライトと炭化物の生成はむしろ競合的であり、両者が協調的に生成されるようになってはじめて層状パーライトとなるものであり、オーステナイト、フェライト、炭化物それぞれの間の界面エネルギー、 $\sigma_{\gamma\alpha}$ 、 $\sigma_{\gamma\epsilon}$ 、 $\sigma_{\alpha\epsilon}$ の相対的大きさがその協調度に大きな効果をもつとしている。

通常の層状パーライトを伴うフェライト+パーライト組織の機械的性質については多くの研究があり、一般によく知られている。しかし、塊状炭化物を伴うデボースト・パーライト形態を示す場合の機械的性質については、著者らの知る限りではほとんどない。

本研究は、Mo/C 比の異なつた 3 種類の Mo 鋼を用い、恒温変態温度に伴つて変化する顕微鏡組織、とくにパーライト形態と機械的性質の関係をj知る目的で行なつた。

* 昭和45年10月12日本会講演大会にて発表
昭和46年5月28日受付

** (株)神戸製鋼所中央研究所

*** (株)神戸製鋼所高砂工場

Table 1. Chemical composition (wt %).

steel	C	Mo	Si	Mn	P	S	Al	ΣN	Mo/C
M 0	0.46	0.01	<0.05	0.02	0.002	0.007	0.039	0.0052	0.02
M 2	0.49	0.23	<0.05	0.01	0.002	0.007	0.037	0.0054	0.47
M 5	0.46	0.54	<0.05	0.01	0.003	0.006	0.034	0.0057	1.17

Fig. 1. Time-Temperature-Transformation diagram on steel M5.

2. 実験結果

2.1 供試材

Table 1 に本研究に用いた供試材の化学組成および Mo/C 比 (wt% の比) を示す。供試材は C 量を 0.5 wt % とし, M0 材はとくに Mo を添加しないもの (Mo/C=0.02), M2 材は Mo を 0.2 wt% 含むもの (Mo/C=0.47) および M5 材は Mo を 0.5 wt.% 含むもの (Mo/C=1.17) の 3 鋼種とした。

各供試材は電解鉄を用い, 100 kVA 高周波溶解炉で溶解し, 90 kg インゴットとした。インゴットは熱間鍛造により, シャルピー衝撃試験片用には 15 mm 角棒に, 引張り試験片用には 7 mm ϕ 丸棒に鍛伸した。

2.2 熱処理

シャルピー衝撃試験片用のものは, 15×15×55 mm のブランク材のまま熱処理を行なった。900°C で 30 min オーステナイト化後, 675°C, 650°C, 600°C, 550°C, 500°C の各温度に保持した鉛浴中で恒温変態を行なった。変態時間は変態が完了するまでとした。Fig. 1 は最も変態終了時間が長いと考えられる M5 材について求めた変態開始 (F_s) および変態完了 (P_f) を示す TTT 曲線であり, これを基準にして各温度の変態時間をきめた。変態終了後は油焼入れとした。

引張り試験片用のものは, 7 mm ϕ 丸棒からセンタレスグラインダーにより 4 mm ϕ まで減径し, 伸線により 2 mm ϕ 線とした。線はオートグラフ引張り試験片用に約 10 cm の長さに切りそろえ, 酸化, 脱炭をさけるた

めに Vycor 管中に, 900°C で約 1 気圧となるような圧力のアルゴン雰囲気中で封入した。その後のオーステナイト化および恒温変態の熱処理は, 上記シャルピー衝撃試験片と同じ方法で行なった。

2.3 試験方法

衝撃試験片は熱処理後, 機械加工によりシャルピー試験片 (JIS 4 号) とし試験した。

引張り試験は, 熱処理をしたままの 2 mm ϕ 線を用い, 島津製オートグラフ引張り試験機で行なった。引張り速度は, クロスヘッド速度で 2.5 mm/min ($\dot{\epsilon}=5.9 \times 10^{-4}$ / sec), 試験温度は室温である。

3. 試験結果

3.1 衝撃試験

Fig. 2, Fig. 3, および Fig. 4 にそれぞれ, M0, M2 および M5 材について, 675°C ~ 500°C の各温度で恒温変態を行なったもののシャルピー衝撃試験の延性-脆性遷移曲線および脆性破面率の変化を示す。これらの図から, 恒温変態温度とシャルピー衝撃試験結果の関係をみると, 各鋼種とも変態温度が高いほど, 衝撃遷

Fig. 2. Charpy transition and crystallinity curves on steel M0 transformed at temperatures indicated.

Fig. 3. Charpy transition and crystallinity curves on steel M2 transformed at temperatures indicated.

Fig. 4. Charpy transition and crystallinity curves on steel M5 transformed at temperatures indicated.

移曲線は高温側に移っている。ただし、M5 材を 675°C、650°C、600°C で変態したものの衝撃遷移曲線の間には有意差は認められなかった。

Fig. 5 は Fig. 2 ~ Fig. 4 から各鋼種について、脆性破面率・50%を基準とした衝撃遷移温度と恒温変態温度の関係を求めたものを示す。この図からわかるように、

Fig. 5. Charpy transition temperature as a function of transformation temperature on each steel investigated.

Fig. 6. Charpy shelf energy as a function of transformation temperature on each steel investigated.

M0 材、M2 材では衝撃遷移温度は恒温変態温度とともにほぼ直線的に変化し、変態温度が高いほど衝撃遷移温度が高くなっている。ところが Mo/C 比のもつとも高い M5 材では、変態温度が 550°C と 600°C の間で衝撃遷移温度の不連続的な変化が認められ、600°C 以上ではほぼ一定となっている。すなわち M5 材における衝撃遷移温度と変態温度の関係は、550°C 以下と 600°C 以上の 2 つの温度範囲で別個の直線により関係づけられていると考えられる。このことは、最大吸収エネルギーと恒温変態温度の関係についても同様の挙動が認められる。Fig. 6 は衝撃試験における最大吸収エネルギーと恒温変態温度の関係を示す。この図によると、M0 材、M2 材では変態温度が変化しても、最大吸収エネルギーには差がほとんど認められないが、M5 材では変態温度が 550°C 以下における最大吸収エネルギーは約 12 kg·m/cm² であり、600°C 以上では約 8 kg·m/cm² となり、2 つの温度範囲によって最大吸収エネルギーに大きな差が認められた。

Fig. 7. Effect of transformation temperature on the nominal stress-strain curves of steel M0 at room temperature.

Fig. 8. Effect of transformation temperature on the nominal stress-strain curves of steel M2 at room temperature.

Fig. 9. Effect of transformation temperature on the nominal stress-strain curves of steel M5 at room temperature.

このような衝撃性質と恒温変態との関係に見られた挙動は、あとで述べるように、各鋼種の変態生成組織と関連しているものと考えられる。すなわち、M0 材および M2 材では 675°C ~ 550°C の変態温度域内では、変態生成組織はフェライト + ツメラー・パーライトであり、一方 M5 材では変態温度により変態生成組織が異なっており、600°C 以上の変態温度では炭化物が塊状に析出したディボースト・パーライトとなることと関連してい

ると考えられる。

3.2 引張り試験

Fig. 7, Fig. 8 および Fig. 9 にそれぞれ M0 材、M2 材および M5 材について 675°C ~ 500°C で恒温変態したものの引張り試験による公称応力-公称ひずみ曲線を示す。また Fig. 10 に、これらの図から各鋼種について引張り強さ (UTS) および下部降伏応力 (LYS) と恒温変態温度の関係をまとめたものを示す。

Fig. 10. Tensile strength (UTS) and lower yield stress (LYS) as a function of transformation temperature on each steel investigated.

引張り性質と恒温変態温度との関係においても、先に述べた衝撃性質での挙動と同様な挙動を示す。すなわち M0 材および M2 材では変態温度が高くなるほど、引張り強さ、下部降伏応力ともほぼ直線的に低下している。

一方 M5 材では、変態温度の低いとき (550°C 以下) と高いとき (580°C 以上) の間で引張り強さ・下部降伏応力に不連続的な変化が認められ、2つの温度域で別個の直線で関係づけられている。

3.3 変態生成組織

Photo. 1, Photo. 2 および Photo. 3 にそれぞれ M0 材, M2 材および M5 材について、恒温変態温度と変態生成組織の代表的なものを示す。

まず M0 材と M2 材の各恒温変態温度での変態生成組織は、初析フェライト+ラメラ・パーライトであり、変態温度が低くなるにつれてパーライトの層間隔が細くなっている以外には、変態温度により組織が大きく異なることはない。また、M0 材と M2 材の材料間にもとくに顕著な組織の差異は認められなかった。

一方、M5 材においては、変態温度が 600°C 以上と 550°C 以下の2つの温度範囲で変態組織に著しい差異が認められる。すなわち、600°C 以上では炭化物が塊状に析出した、いわゆるディボースト・パーライト組織を呈しており、550°C 以下ではフェライト+上部ベイナ

イト組織となつている。このように M5 材において変態組織が 600°C 以上と 550°C 以下で異なることは、Fig. 5, Fig. 6 に示したようにシャルピー衝撃遷移温度および最大吸収エネルギーが 600°C と 550°C との間で急激な変化が認められることに対応しており、このような組織の変化が衝撃性質の変化の原因であろうと考えられる。さらに Fig. 10 に示したように、M5 材において引張り強さ、下部降伏応力にも 580°C と 550°C との間に不連続的な変化が認められたこともこの組織の変化と対応するものであろうと考えられる。

3.4 生成炭化物

恒温変態温度による組織変化と同時に、生成される炭化物の種類も変化することはすでに述べた。Table 2 に M0 材, M2 材および M5 材の各鋼種を 675°C ~ 500°C で恒温変態したときに生成される炭化物の種類を調べた結果を示す。炭化物の同定は 0.1 規定の HCl を用い、電流密度 10mA/cm² で電解抽出を行ない、残渣を X線回折により行なつた。M0 材および M2 材では 675°C ~ 500°C の温度域で生成される炭化物はすべて M₃C 型であった。

M₃C 型炭化物は、セメントイト (Fe₃C) の鉄原子の一部が Mo 原子に置換された (Fe, Mo)₃C と考えられる。一方 M5 材では、Table 2 からわかるように、650°C 以上では生成炭化物は M₂₃C₆ 型、600°C 以下では M₃C 型である。M₂₃C₆ 型炭化物は (Fe, Mo)₂₃C₆ で示され、Cr の合金炭化物としてよく知られている Cr₂₃C₆ と同じ結晶構造をもち、単位胞に 92 個の金属原子と 24 個の炭素原子を含むものである。ここで注目すべきことは、変態温度が 650°C と 600°C の間で炭化物の種類が変化することである。すでに述べた衝撃試験および引張り試験にみられた機械的性質は 600°C と 550°C の間で変化し、炭化物の変化する温度域と機械的性質の変化する温度域が異なっていることである。

3.5 衝撃破面観察

変態生成組織が、鋼種、変態温度により変化し、とくに延性破壊域での衝撃吸収エネルギーに影響をもつことを述べた。その原因を知る目的で、ディボースト・パー

Table 2. Carbides in steels transformed at various temperatures.

Steel	Mo/c	Transformation temperature (°C)				
		675	650	600	550	500
M0	0.02	(Fe, Mo) ₃ C				
M2	0.47	(Fe, Mo) ₃ C				
M5	1.17	(Fe, Mo) ₂₃ C ₆			(Fe, Mo) ₃ C

Photo. 1. Microstructures in steel M0 transformed at (a) 675°C (b) 600°C
(c) 550°C (d) 500°C.

Photo. 2. Microstructures in steel M2 transformed at (a) 675°C (b) 600°C
(c) 550°C (d) 500°C.

Photo. 3. Microstructures in steel M5 transformed at (a) 675°C (b) 600°C
(c) 550°C (d) 500°C.

Photo. 4. Electron micrographs of fracture surfaces by replica technique. Steel, transformation temperature, microstructure, impact test temperature and shelf energy for each photographs are:

- (a) M5, 650°C, divorced pearlite, 200°C and 7.5kgm/cm²
- (b) M2, 650°C, lamellar pearlite, 150°C and 9.0kgm/cm²
- (c) M5, 550°C, upper bainite, 200°C and 12.0kgm/cm²

ライト, ラメラ・パーライトおよび上部ベイナイトの各組織をもつ鋼種および変態温度での熱処理を行なったもののシャルピー衝撃試験の延性破面を二段しづりカ法で観察した。Photo. 4 にそれらの代表的なものを示す。

Photo. 4 (a), (b), (c) のそれぞれの鋼種, 変態温度, 変態組織, 衝撃試験温度, 吸収エネルギー値は写真の説明に示した通りである。この破面観察の結果, Photo. 4 (a), (b), (c) はすべてディンプル模様を示している。吸収エネルギーの低いディボースト・パーライト組織をもつものの衝撃破面は大きなディンプル・サイ

ズを示し, 吸収エネルギーの高いものほどディンプル・サイズが小さくなる傾向がみられる。ディンプル・サイズと吸収エネルギーの関係についてはかならずしも明らかではないが, 本研究でみられた顕微鏡組織のちがいがから, これが吸収エネルギーが異なる原因の一つであろうと考えられる。なお Photo. 4 (a) にみられる破面のディンプル・サイズは, 顕微鏡組織にみられるディボースト・パーライトのフェライト領域の大きさにほぼ一致している。

4. 考 察

4.1 パーライト層間隔の効果

ラメラ・パーライト組織における層間隔と衝撃性質の関係については, RINEBOLT ら³⁾の 0.2 および 0.4% C 鋼による結果がある。それによると層間隔が細くなるほど衝撃遷移温度は低くなる。

一方 STOUT ら⁵⁾は共析鋼のパーライトの破壊の機構をしらべ, 層間隔が細くなると, パーライト・ラメラにキンクができることによりクラックが発生しやすくなり, 衝撃遷移温度がかえって高くなるのではないかと考察している。

本実験の結果によると, ラメラ・パーライト組織を示す M0 材, M2 材では, Fig. 5 に示したように, 恒温変態温度が低いほど衝撃遷移温度も低くなり, パーライト層間隔が細くなるほど衝撃遷移温度が低下することを示している。なお, 最大吸収エネルギーはパーライト層間隔によつてあまり大きな影響を受けないと考えられる。

パーライト層間隔と引張り応力との関係については, EMBURY と FISHER⁶⁾によると実験的に

$$\sigma_f = \sigma_i + k_y (2l)^{-1/2}$$

の関係がある。ここで σ_f は流動応力, σ_i はフェライトの見かけ上の摩擦応力であり, l はパーライト層間隔である。この式によるとパーライトの層間隔は HALL-PETCH の式における結晶粒径と同じ効果をもつものである。すなわち, パーライト層間隔が細くなると引張り強さが高くなることであり, 本実験の結果 (Fig. 10) と定性的に一致している。しかし, 本実験では, 組織が初析フェライト+パーライトであり, 強度をきめるものはパーライト部分だけでなく, フェライト部分も考慮しなければならず, とくに降伏応力はフェライト部分の降伏によると考えられる。この場合 Fig. 10 の結果によると, 下部降伏応力も変態温度に対して直線的に変化しているが, かならずしもパーライト部の層間隔だけからは

Table 3. Transformation temperature and microstructures of steels.

Steel	Mo/C	Transformation temperature (°C)				
		675	650	600	550	500
Mo	0.02	Lamellar pearlite				
Mo	0.47	Lamellar pearlite				
Mo	1.17	Divorced pearlite			Upper bainite

Fig. 11. Charpy transition temperature as a function of molybdenum content on 0.3%C, 1.0%Mn steel (after Rinebolt).

議論できない。

4.2 変態生成組織の効果

本実験で観察された変態生成組織は、ラメラ・パーライト、ディボースト・パーライトおよび上部ベイナイトの3種類である。これらの組織の生成される鋼種および変態温度の関係を Table 3 にまとめて示す。これらの組織の衝撃性質におよぼす効果を考察する。しかし、鋼種により Mo 添加量が異なっているため、組織の効果をみる前に、Mo の添加量による衝撃性質への効果を考える必要がある。

Fig. 11 は、0.3%C 鋼の同一組織（層間隔ほぼ一定のラメラ・パーライト）における Mo 添加量と衝撃遷移温度との関係をしらべた RINEBOLT⁷⁾の結果を示す。この結果によると、Mo の添加量が0.2%程度までは衝撃遷移温度をほぼ直線的に高くするが、それ以上の Mo 添加は衝撃遷移温度に大きな効果をもたないと考えられる。

Fig. 12(a), (b) は本実験の結果で、それぞれの変態温度が 550°C および 600°C のときの Mo 添加量と衝撃遷移温度の関係を示すものである。Fig. 12(a) と Fig. 11 と比較すると、Mo の添加量と衝撃遷移温度と

Fig. 12. Charpy transition temperature as a function of molybdenum content on steels (0.5%C) transformed at (a) 500°C and (b) 600°C.

の関係は、両者の試験片の炭素量の違いを考慮に入れると、ほぼ一致している。しかし Fig. 12(b) にみられるように、600°C で恒温変態したときには Mo の添加量が0.5% のときまで衝撃遷移温度はほぼ直線的に高くなる。このことは Mo を0.5% 添加したときに、Mo の添加による効果以外に衝撃遷移温度を高くする効果があることを示している。Mo を0.5% 添加した M5 材を 600°C で恒温変態させた生成組織はディボースト・パーライトであり、この組織は衝撃遷移温度をかなり高くする効果があると考えられる。また Fig. 6 から、ディボースト・パーライト組織(M5 材、変態温度675°C ~600°C)は最大吸収エネルギーを小さくすると思われ、衝撃性質の劣化の原因になると考えられる。

一方、上部ベイナイト組織(M5 材、変態温度 550°C ~500°C)の衝撃性質は、Fig. 5, Fig. 6 からわかるように、衝撃遷移温度は Mo 量が0.2%のもの（ラメラ・パーライト組織）と比べてほとんど差がなく、最大吸収エネルギーに関しては、かえつてラメラ・パーライト組織よりも高くなっている。Mo の添加量の多いことなどを考慮に入れると上部ベイナイト組織はラメラ・パーライト組織にくらべて衝撃性質がすぐれていると考えられる。

4.3 生成炭化物の種類の効果

前にも述べたように、M5 材における析出炭化物の種類は変態温度により $M_{23}C_6$ 型と M_3C 型の 2 種類ある。このことから、炭化物の種類が変化すること自体が機械的性質に影響をもつことも十分に考えられる。しかし、Table 2 および Fig. 6 の比較からも明らかなように、変態温度が 600°C のものは機械的性質がすでに低下しているにもかかわらず、生成炭化物は X 線回折の結果 M_3C 型であつた。この事實は、たとえ炭化物が M_3C 型であつても、組織がディボースト・パーライトであれば機械的性質の劣化が起こることを示すものであり、機械的性質に直接効果をもつものは、炭化物の種類よりも、むしろ変態組織であることを示唆するものであると思われる。

5. 結 言

Fe-C-Mo 3 元系合金における Mo の添加量、恒温変態温度と変態生成組織、生成炭化物の種類の関係をしらべ、それに伴う機械的性質への効果についてしらべた。

0.5% C 鋼の機械的性質におよぼす Mo 添加量の効果は

(1) Mo 添加量が 0.2% までは、しらべた恒温変態温度域 $675\sim 500^\circ\text{C}$ の範囲内では変態生成組織はすべてラメラ・パーライトであり、機械的性質は変態温度とともに直線的に変化する。すなわち、衝撃遷移温度は変態温度が高いほど高く、最大吸収エネルギーは変態温

度が高いほど小さくなる。また引張り強さ、下部降伏応力は変態温度が高くなるほど低下する。これは変態温度の変化に伴い、ラメラ・パーライトの層間隔が変化することによると考えられる。

(2) Mo 添加量が 0.5% のときは、変態生成組織は変態温度が 600°C 以上ではディボースト・パーライトであり、 550°C 以下では上部ベイナイト組織となる。この組織の変化に伴って機械的性質が不連続的に変化する。すなわち、両者の組織を比較すると、ディボースト・パーライトは衝撃遷移温度が高く、最大吸収エネルギーが低い。一方、上部ベイナイト組織は衝撃遷移温度が低く、最大吸収エネルギーが高い。

(3) Mo 量が 0.5% のとき変態温度により、生成炭化物が M_3C 型から $M_{23}C_6$ 型に変化するが、炭化物の種類による機械的性質への影響はあまり大きくない。

文 献

- 1) 井上, 木下, 鈴木: 日本金属学会誌, 34(1970) 8, p. 855
- 2) M. HILLERT: *Jernkont. Ann.*, 141(1957), p. 757
- 3) J. A. RINEBOLT: *Trans. ASM*, 46(1954), p. 24
- 4) J. C. DANKO and R. D. STOUT: *Welding J.*, 34(1955), Supplement p. 113
- 5) J. H. GROSS and R. D. STOUT: *Ibid.*, p. 117
- 6) J. D. EMBURY and R. M. FISHER: *Acta Met.*, 14(1966), p. 147
- 7) J. A. RINEBOLT and W. J. HARRIS: *Trans. ASM*, 43(1950), p. 1175