

低炭素低合金鋼の黒鉛化について

末 吉 秀 一

(受理 昭和46年5月30日)

ON THE GRAPHITIZATION OF THE CEMENTITE IN LOW CARBON LOW ALLOYED STEELS

Hidekazu SUEYOSHI

Studied about the effect of 3%-Ni or 2%-Co addition, quenching or normalizing as pre-treatments on the graphitization of cementite in 0.25%-C and 1.2%-Si steels, the results are summarized as follows.

(1) The graphitization of low carbon steels containing 1.2%-Si is promoted very much by the addition of Ni or Co.

(2) Pre-quenching promotes the graphitization remarkably, and in this case graphite particles are uniformly distributed over ferrite grains and grain boundaries.

(3) In the TTTcurves, the rate of graphitization may be represented in the form "C" type below Ac_1 temperature.

(4) The activation energies for nucleation and growth of graphite are calculated as about 31 to 65Kcal/mol and 28 to 51Kcal/mol respectively.

1. 緒 言

高炭素鋼中のセメンタイトの黒鉛化については、かなりの報告¹⁾がなされているが、中炭素ないし低炭素鋼中のセメンタイトの黒鉛化については、わずかに田中氏らの報告など²⁾³⁾⁴⁾があるのみである。

本報告は 0.25%C, 1.2%Si 鋼の黒鉛化におよぼす 3%Ni もしくは 2%Co 添加の影響、前処理条件としての焼ならしと焼入れの影響、また黒鉛化の温度依存性について検討したものである。

Si, Ni の添加が黒鉛化を促進することはよく知られているところであるが、Co 添加が黒鉛化におよぼす影響については、高炭素鋼の場合やや阻止するともいわれ⁵⁾、わずかながら促進するともいわれており⁶⁾、また鋳鉄については黒鉛を球状化し微細化するともいわれている⁷⁾ものである。

2. 試料および実験方法

表1に示す配合組成の合金を電解鉄、高純度木炭銑、金属珪素、電解マンガン、純アルミニウム、電解

表1 供試材の配合組成

	C	Si	Mn	Al	C ₀	Ni
S	0.25	1.2	0.3	0.05	—	—
C ₀	0.25	1.2	0.3	0.05	2	—
Ni	0.25	1.2	0.3	0.05	—	3

ニッケル、電解コバルトを原料として、タンマン炉で大気中急速熔解してシェルに铸造した。铸塊は 1050°C 30 分均熱処理後、900°C で厚さ減少率 50% の熱間圧延を行って厚み 5mm とした。これより 5mm×7mm×60mm (軸方向は圧延方向) を切り出し、920°C より空冷してフェライト+パーライト組織にしたものを焼ならし材とした。また同じく A₃ 変態点直上より塩水焼入れしてマルテンサイト組織にしたものを焼入れ材とした。

これらの試料を 5mmφ×55mm の丸棒に仕上げ、20Ni-20Cr-Fe 合金を中性体とする示差熱膨脹試験を行った。熱膨脹試験は試験片と中性体とを熱膨脹計にセットし真空に引いた後、10°C/3min~3.5min の割合で A₁ 変態点以下の種々の温度まで加熱し、同温度

に保持し保持中の試料の長さの変化より黒鉛化の挙動を観察した。また必要に応じて $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 10\text{mm}$ の角材を熱膨脹計の中で同じ条件で加熱し、所定温度に所定時間保持した後空冷してその組織を観察することによって、黒鉛化過程における組織の変化をみた。

3. 実験結果とその考察

試料を熱膨脹計の中で加熱し適当な温度に保持するとき、黒鉛化がおこると膨脹を示すが、田中氏は膨脹の開始、終了は黒鉛化によく対応すると報告²⁾している。図1は、おのこの焼ならし材と焼入れ材の膨

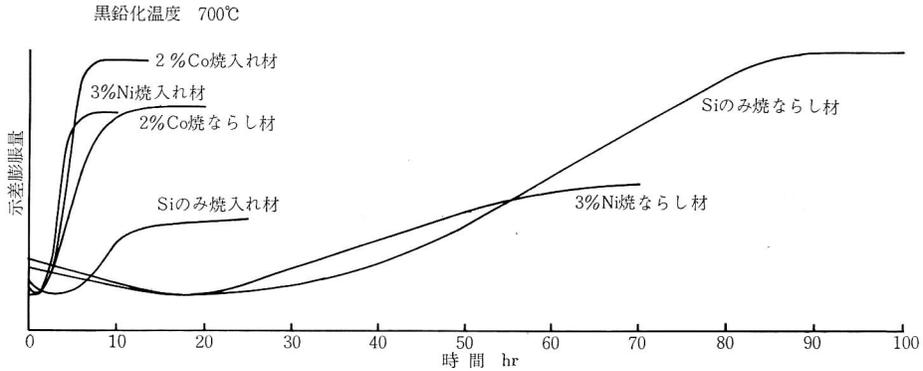
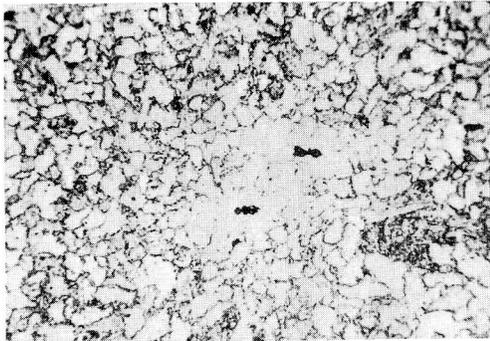
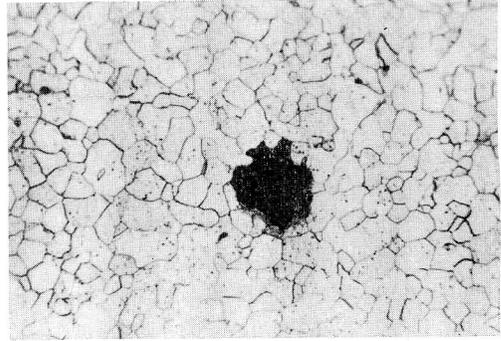


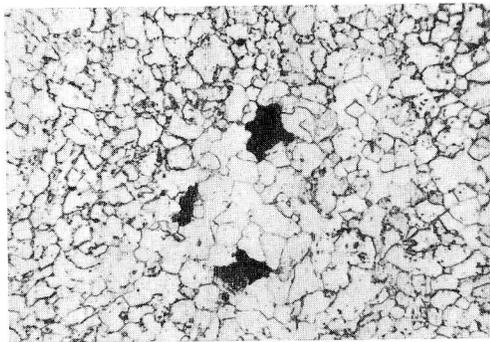
図1 黒鉛化に伴う膨脹曲線



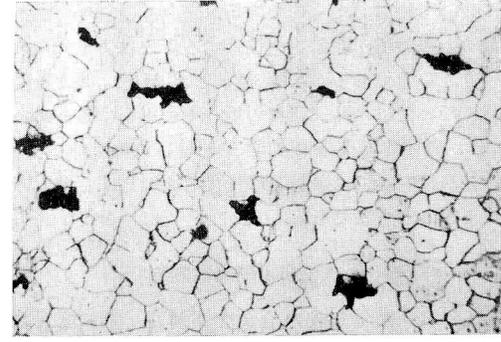
(a) 3%Ni 3.5 hr 保持



(c) 3%Ni 25 hr 保持



(b) 3%Ni 12.5 hr 保持



(d) 2%Co 20 hr 保持

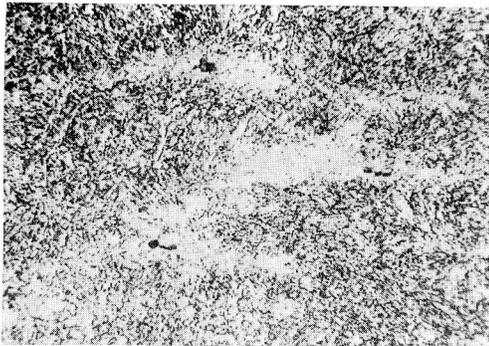
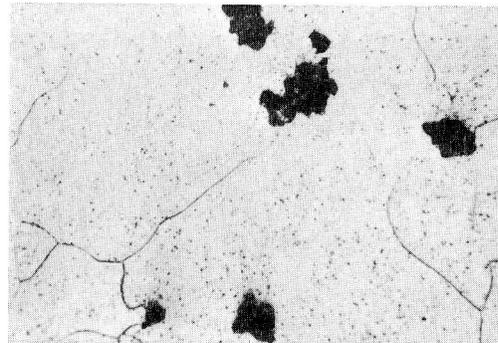
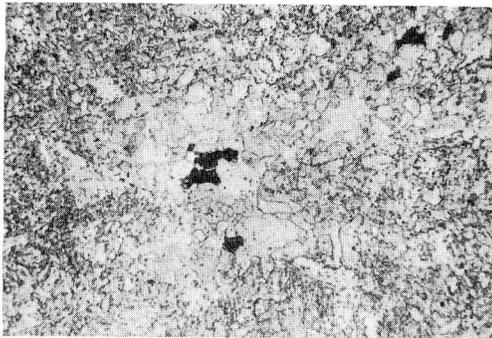
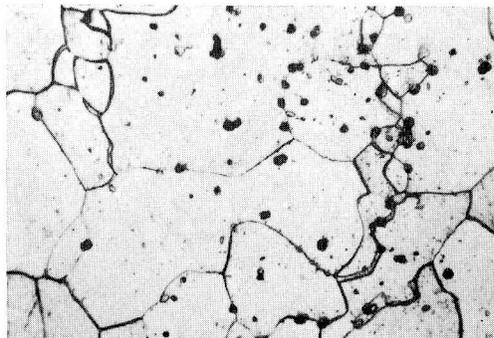
写真1 焼ならし材の 680°C 黒鉛化過程の組織 $\times 400 \times 1/2$

脹曲線を黒鉛化温度 700°C の場合を一例として示したものである。図によれば、黒鉛化はある程度の潜伏期間ののちはじまるが、いずれも焼入れ材が焼ならし材より著しく黒鉛化速度が大きい。また Si 1.2% の添加は黒鉛化を促進するが、これに Ni もしくは C_0 を添加するとさらに促進する。そしてその効果は Ni と同様 C_0 も大きい。

Si が黒鉛化を促進する機構について、佐藤氏⁸⁾ はセメンタイト中に Si が微量ながら固溶し、この固溶 Si がセメンタイトを不安定にし黒鉛化を促進するとしている。Ni や C_0 もセメンタイト中にわずかながら固溶するが、Ni や C_0 もセメンタイトを不安定にするものであろうか。

Ni, C_0 を添加したものについての黒鉛化挙動を調べるために、おのおのの焼ならし材と焼入れ材について、 680°C で、前述のごとく、熱膨脹試験と全く同じ条件で黒鉛化を行ない、その間の組織の変化を観察した。写真1に焼ならし材の黒鉛化過程、あるいは黒鉛化後の顕微鏡組織を示す。これらの顕微鏡組織より、

焼ならし材の黒鉛化過程は次のように考えられる。まず微細な黒鉛核がフェライト結晶粒界に生成し、近接した核が集合してある程度の大きさになると黒鉛のまわりの炭素濃度が低くなり、周囲のセメンタイトがフェライト中に固溶して、炭素がフェライト結晶粒界にそって黒鉛の方へ拡散することによって、黒鉛はしだいに大きく成長する。またそのとき微細な黒鉛は成長せずその多くは再び消滅して、大きな黒鉛の成長を助けるものと思われる。焼入れ材の黒鉛化過程は、写真2にみるごとく、微細な黒鉛核はウィッドマンステッテン状に試料全面に析出した焼戻しセメンタイトに接して生成し、近接した黒鉛がある大きさになると成長し始める。そしてその周囲のセメンタイトの分解や黒鉛の成長とともに、フェライト結晶粒もしだいに大きく成長する。そのため黒鉛はフェライト結晶粒内にも数多く存在し、焼ならし材で見られたような、フェライト結晶粒界にそって成長した黒鉛ではなく、塊状の黒鉛が多い。焼ならし材は黒鉛化中にフェライト結晶粒の成長がみられないが、焼入れ材は黒鉛化中にフェ

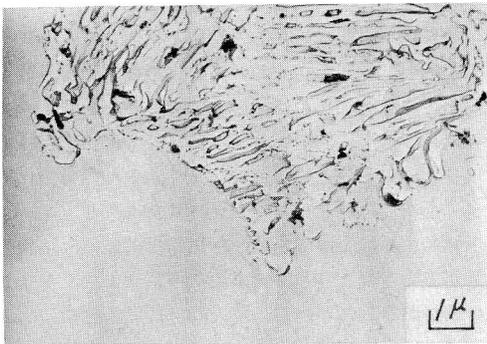
(a) 2% C_0 1.5 hr 保持(c) 2% C_0 20 hr 保持(b) 2% C_0 4.75 hr 保持

(d) 3%Ni 14 hr 保持

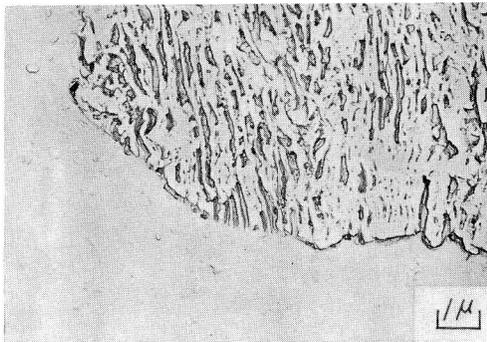
写真2 焼入れ材の 680°C 黒鉛化過程の組織 $\times 400 \times 1/2$

ライト結晶粒がきわめて大きく成長する。

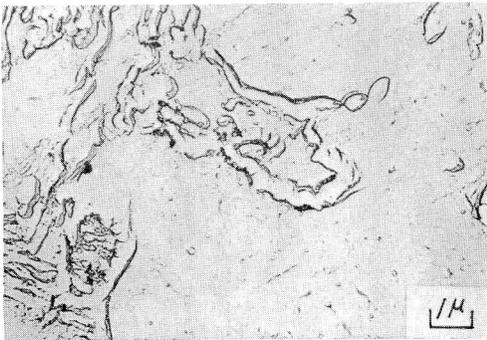
焼入れ材の黒鉛化速度におよぼす Ni 3% の添加と、 C_0 2% の添加の間の差は顕著でない。このことは添加元素の影響より焼入組織としてのマルテンサイト組織の影響が大きなることを示している。前処理としての冷間加工が黒鉛化を促進するのは、格子欠陥などによる効果とされている⁹⁾が、低炭素鋼のマルテンサイト組織中には多くの転位が存在し、そのために焼戻しセメントタイトは一般の焼ならしセメントタイトよりも分解



(a) Si のみ



(b) 2% C_0



(c) 3%Ni

写真3 焼ならし組織

されやすく、それだけ黒鉛化が促進されるものと考えられる。

一方、焼ならし材においては、添加元素の影響がかなりあらわれている。一般に C_0 を添加すると変態点は上昇し、パーライトの核発生速度も成長速度も増加するため、層間隔の密なパーライトが得られる。これをレプリカによって電顕観察した結果を写真3に示す。このようなパーライトは Si などの合金元素の偏析や転位などの格子欠陥も多いので、凝集したセメントタイトの分解は容易となり、黒鉛核の発生、集合や黒鉛成長が促進されやすい。Ni は変態点を下げパーライトの成長速度を著しく減少させるため、パーライト間隔のいくぶん大きな粒状に近いパーライトが粒界にそって析出する。 C_0 を含むものがほかのものと比較して黒鉛も多く、それだけ黒鉛粒も小さいのは以上のことによるためと考えられる。また Ni や C_0 は、黒鉛化を阻止するといわれる N に対する活量が大きいため、Ni や C_0 を添加することによって黒鉛成長に必要な炭素の拡散もしやすくなり、それにとまなうセメントタイトの分解も促進されるものと考えられる。

黒鉛化挙動は、黒鉛核の形成とその成長という一般的な析出と同様の挙動を示すことから、黒鉛化温度に大きく影響されることが考えられる。添加元素と前処理が黒鉛化の温度依存性におよぼす影響を明確にするために、種々の温度で黒鉛化したときの熱膨脹曲線において、膨脹開始までの潜伏時間と、膨脹量の 1/2 まで膨脹するに要する時間を横軸に、黒鉛化温度を縦軸にとった TTT 曲線より温度依存性を検討した。その結果を図2～図4に示す。膨脹開始までの過程（図において左の曲線）は黒鉛核生成の過程であり、それ以後の過程（図において右の曲線）は黒鉛成長の過程と考えられる。いずれも A_1 変態点以下のある温度で極値をもつ C 曲線を描く。しかし焼入れ材については、Ni もしくは C_0 を添加したものの極値を示す温度は、Si のみを含むもののそれよりも高くなっている。また同一組成の試料でも焼入れ材の極値を示す温度が、焼ならし材のそれより 20°C ほど高くなる傾向を示す。このことは黒鉛化を促進しやすい前処理を施すか、または黒鉛化を促進する合金元素を含むものほど C 曲線の極値を示す温度は A_1 変態点直下まで上昇することを示している。

そこで黒鉛核生成の過程を考えてみると、黒鉛核生成は炭素の拡散の活性化エネルギー Q_D と核形成の活性化エネルギー Q_A の大きさに依存する。ここで

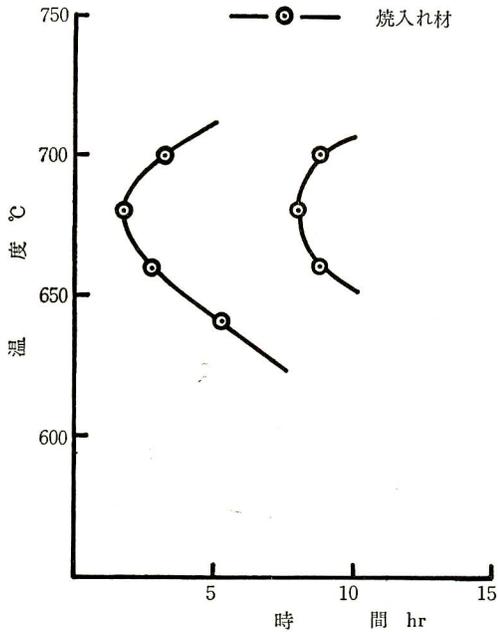


図2 Ni, C₀ を含まぬ試料の TTT 曲線

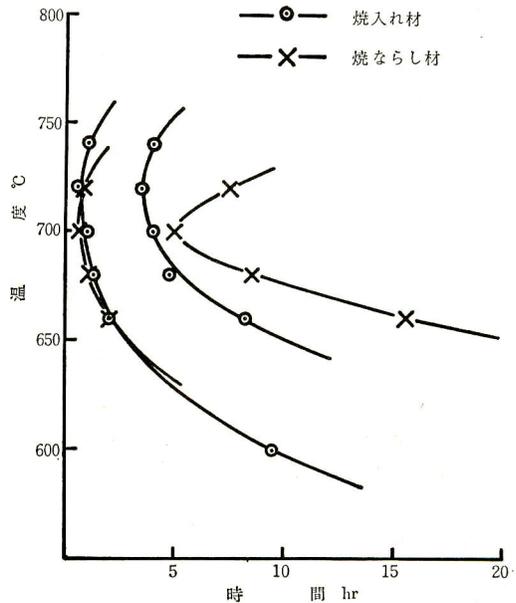


図3 2% C₀ を添加した試料の TTT 曲線

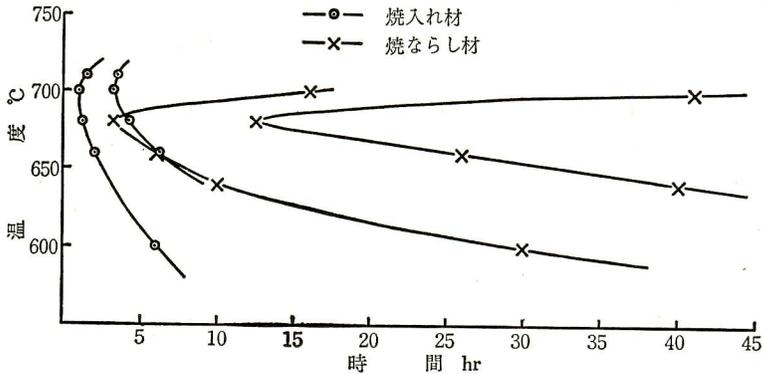


図4 3% Ni を添加した試料の TTT 曲線

Q_D はあまり温度に依存しないが Q_A は温度が高くなると Q_D より支配的となり、全体としての黒鉛核生成は C 曲線を描くことになる。このことから極値を示す温度の上昇は、おもに黒鉛核形成の活性化エネルギーが小さくなることによっておこるものと考えられる。ここで黒鉛核生成に要した潜伏期間の低温側へのおくれより黒鉛核生成の活性化エネルギーを求めた。その結果を表 2 に示す。フェライト中の炭素の拡散の活性化エネルギー Q_D は 18 Kcal/mol 程度であるから、黒鉛核形成の活性化エネルギーは 13~47 Kcal/mol 程度となるが、同一組成の試料でも焼入れ材の方が焼な

らし材よりも低く、また焼ならし材においては C_0 を添加することによっていくぶん低くなる傾向を示している。このことから焼入れ材や C_0 添加の焼ならし材において、C 曲線の極値を示す温度が上昇することや、これらの黒鉛粒が小さく数も多いことは、核形成の活性化エネルギーが低くなることによるものと考えられる。

次に黒鉛成長の過程を考えてみると、黒鉛の成長はセメントイトの分解と炭素の拡散によるものと考えられる。ここで低温側への成長のおくれから黒鉛成長の活性化エネルギーを求めた。その結果を表 3 に示す。

表2 黒鉛核生成の活性化エネルギー

	Si のみ 焼入れ材	2% C_0 焼ならし材	2% C_0 焼入れ材	3%Ni 焼ならし材	3%Ni 焼入れ材
黒鉛核生成の活性化 エネルギー Kcal/mol	50	60	39	65	31

表3 黒鉛成長の活性化エネルギー

	2% C_0 焼ならし材	2% C_0 焼入れ材	3%Ni 焼ならし材	3%Ni 焼入れ材
黒鉛成長の活性化 エネルギー Kcal/mol	49	32	51	28

これによると黒鉛成長の活性化エネルギーは、黒鉛生成の活性化エネルギーの場合と同様に、焼入れ材の方が焼ならし材よりも低く、また焼ならし材においては C_0 を添加したもののの方がいくぶん低くなっている。また黒鉛成長の活性化エネルギーは拡散の活性化エネルギーより高い値を示す。したがって黒鉛成長過程は、炭素の拡散よりもっとおそい過程が律速過程となることが考えられる。黒鉛成長はセメントタイトの分解と炭素の拡散によっておもに支配されることから考えて、黒鉛成長はセメントタイトの分解が律速過程と考えられる。したがって焼入れ材の方が黒鉛成長の活性化エネルギーが低いということは、焼戻しセメントタイトの方が焼ならしたときのセメントタイトより分解されやすいということを示している。

4. 総 括

低碳素鋼の黒鉛化におよぼす諸条件、たとえばNi、 C_0 の添加の影響、前処理としての焼ならしあるいは焼入れの影響、あるいは黒鉛化の温度依存性について検討を行った結果、つぎのことが明らかになった。

- 1) Siの添加が黒鉛化を促進することは知られているが、SiとNiもしくは C_0 との複合添加は黒鉛化を著しく促進する。特にSiと C_0 の複合添加はかなり強い黒鉛化作用を有する。
- 2) 前処理として焼入れを施すことによって、黒鉛化は著しく促進される。そしてその黒鉛粒は小さく、粒界、粒内に均一に分布する。
- 3) TTT 曲線は A_1 変態点以下でC型の温度依存

性を示す。また最も黒鉛化しやすい温度は、焼入れ処理を施すことによって、また黒鉛化を著しく促進する合金元素 C_0 の添加によって、 A_1 変態点直下まで上昇する。

- 4) 黒鉛化の温度依存性より黒鉛核生成の活性化エネルギーと、黒鉛成長の活性化エネルギーを求めた結果、それぞれ31~65 Kcal/molと、28~51 Kcal/molであり、黒鉛核生成はおもに核形成が、そして黒鉛成長はおもにセメントタイトの分解がその律速過程となる。

本研究にあたり、絶えざる御指導を頂いた末永勝郎教授に、実験について有益な御助言を頂いた若原稔助教授に厚く御礼申し上げると共に、実験に協力された当時の学生、近藤征二君と八木秀康君に感謝します。

参 考 文 献

- 1) たとえば、佐藤知雄氏ら、音谷登平氏ら、山中直道氏らの一連の研究。
- 2) 田中、藤平：日本金属学会誌，30 (1966)，279。
- 3) 田中、藤平、湊：日本金属学会誌，33 (1969)，397。
- 4) G. T. Higgins, G. V. Jemison: J. Iron Steel Inst, 203 (1965), 146.
- 5) 山中、日下、小泉：鉄と鋼，42 (1957)，411。
- 6) 日本学術振興会：鋼と合金元素(上) (1966)，254。
- 7) E. K. Modl: Cobalt, No. 42 (1969)，20。
- 8) 佐藤、金子、王沢：日本金属学会誌，19 (1955)，445。
- 9) 山中、日下：鉄と鋼，45 (1959)，45。