

来に大きな意味を有するものであると考える。

終りに本研究を指示され、結果の発表を御許可下さいました小出秋彦常務取締役ならびに工学博士里井孝三郎常務取締役に深甚なる敬意を表します。また研究の遂行に当たり絶えず御鞭撻いた吉井重雄現小倉製鉄所長に深謝の意を表するとともに、直接御指導いた理学博士大中都四郎企画部長に深く感謝する次第であります。

(昭和36年12月寄稿)

### 文 献

- 1) V. I. YAVOISKII: Proceedings of the First

All-Union Conference on Continuous Casting of Steel at Odessa, (1956), p. 119

- 2) B. H. C. WATERS, W. H. PRITCHARD, A. BRAYBROOK & G. T. HARRIS: J. Iron and Steel Ins. (U.K.), 190 (1958) No. 11, p. 233
- 3) G. FENTON & J. PEARSON: Journées Internationales des Sidérurgie, (1958) Juin.
- 4) I. M. D. HALLIDAY: Iron & Steel, 31 (1958) No. 9, p. 417
- 5) J. HÖFMAIER: Stahl u. Eisen, 77 (1957) Heft 2, s. 69

## 準安定オーステナイト域における塑性加工が

### 13Cr鋼の二次硬化におよぼす影響\*

細井祐三\*

Effect of Deformation in the Metastable Austenite Conditions  
on the Secondary Hardening of 13 Cr Stainless Steel.

Yuzo Hosoi

#### Synopsis:

The secondary hardening behavior of "ausformed" 13 Cr stainless steels was investigated. Steels were deformed by rolling at 450°C or 650°C in the metastable austenite condition prior to martensite transformation and subsequently tempered up to 550°C. Secondary hardening did not appear clearly in the ausformed and tempered specimens when the amount of deformation was increased, while it occurred in the conventionally quenched and tempered specimens at 450°C. By measuring the change in a half-value breadth of X-ray diffraction line with tempering and extracting carbide electrolytically from heat-treated steels, it was assured that this phenomenon could be explained by one of the following two reasons. (1) Precipitation process of carbide was accelerated by plastic deformation of austenite matrix before quenching and precipitation temperature was lowered to a low temperature, then it followed that softening of martensite by tempering would be cancelled by this accelerated precipitation hardening. Or, (2) hardening due to lattice strain produced by plastic deformation was so high that hardening due to precipitation would be covered with it.

Effects of austenitized temperature and deformation temperature on hardening were also studied and discussed.

#### I. 緒 言

13Cr鋼を準安定オーステナイトの状態において塑性加工後焼入れをし、マルテンサイト変態させると、普通の焼入れの場合にくらべ伸び率などをさして損うことなく機械的強度を15~20%増加させ得ることをさきに報告<sup>1)</sup>した。この加工処理はCOHEN<sup>2)</sup>, ZACKAY<sup>3)</sup>等によりaustformingあるいはausformingと呼ばれ新しい鋼の強化技術として注目され、ZACKAY等<sup>4)~7)</sup>をはじめ

め2, 3の研究者<sup>8)9)</sup>により構造用低合金鋼にこの方法が適用され優れた結果が得られている。

13Cr鋼は焼入れ焼戻しの際400°C付近において二次硬化をおこすことが知られている<sup>10)</sup>が、筆者はさきの報告で、オースフォーミング処理をした場合にはこの二次硬化の様子が普通の焼入れ焼戻しの場合とやや異なる

\* 昭和36年4月本会講演大会にて発表

\*\* 金属材料技術研究所

ことを述べた。

本報告はこの現象をさらに深く追求するために試料として AISI 410 型および 420 型ステンレス鋼を用いて、オーステナイト化温度、加工温度、加工度などが、いかに二次硬化に影響をおよぼすかを検討したものである。また X 線、電子顕微鏡、電解抽出などを併用して炭化物の挙動についていささか考察を試みた。

## II. 実験試料および実験方法

実験に供した試料は 410 型および 420 型ステンレス鋼（以下 410 型鋼、420 型鋼と略す）に相当する C 量の異なる 2 種の 13 Cr 鋼で、おもな化学成分は Table 1 のとおりであつた。

実験方法は、410 型鋼の場合はオーステナイト化温度として 900°C, 950°C, 1000°C を選び、また 420 型鋼の場合は、1000°C, 1050°C, 1100°C を選んだ。これらの温度は ZAPPFF<sup>11)</sup> にしたがい考慮したものである。以上の温度で 1 h オーステナイト化したのち、450°C あるいは 650°C に保持した塩浴中に急冷し 3mn 保持して試料を塩浴と同温度にしたのちただちに圧延を行ない、適当な加工度を与えて油焼入れした。これらの試料の半数は液体窒素中に 1 h 浸漬して残留オーステナイトができる限り減少せしめ、一方比較のために試料として他の半数はオーステナイト化後油焼入れのままでし、それら三方法により焼入したそれぞれのグループの試料ともそれぞれ 550°C までの焼戻しを行ない、二次硬化におよぼす影響を硬さの変化を中心に調べた。

以上の処理をほどこした試料のうち、適当なものを選びで 10% HCl アルコール<sup>12)</sup> 中で電解（電流密度約 0.015 A/cm<sup>2</sup>）して炭化物を抽出し、乾燥後 X 線（CrK<sub>α</sub>）回折を行ない、また炭化物を化学分析して Cr 量の変化を調べ炭化物の挙動を追及した。電子顕微鏡による観察はアセチル・セルローズ炭素二段レプリカ法を用いた。

## III. 実験結果

### (1) オーステナイト化温度の影響

Table 1. Chemical composition of steels tested (%)

Steels	C	Si	Mn	P
410	0.13	0.42	0.41	0.012
420	0.37	0.33	0.52	0.018
Steels	S	Cr	Ni	Cu
410	0.014	12.32	0.30	0.18
420	0.017	13.50	0.16	0.19

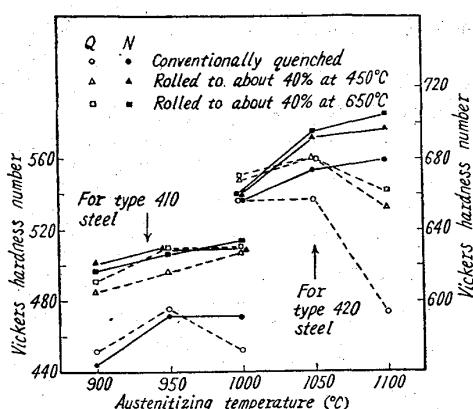


Fig. 1. Effect of austenitizing temperature on the as-quenched hardness of type-410 and -420 steels. Q and N stand for as-quenched and liquid-nitrogen-treated conditions respectively.

13 Cr 鋼にオースフォーミング処理をした場合、焼入硬さにおよぼすオーステナイト化温度の影響を Fig. 1 に示した。同図において実線は焼入れ後液体窒素に入れた場合、点線は油焼入れのままの場合である。また図左半分は 410 型鋼における結果、右半分は 420 型鋼における結果を示している。まず普通焼入れの場合に注目すると油焼入れのままで両鋼種の場合ともオーステナイト化温度が高すぎると反対に焼入硬さは減少している。しかし焼入後液体窒素中に浸漬処理すると硬さは増加し、410 型鋼においては 1000°C より焼入れたものの硬さは 950°C より焼入れた場合とほぼ同程度となる。また 420 型鋼においては 1050°C, 1100°C より焼入れたものの硬さが増加し特に 1100°C の場合には増加がいちじるしい。一般に焼入温度が高くなると残留オーステナイト量が増え、このような残留オーステナイトは液体窒素中に鋼を保持することによりマルテンサイト変態するので鋼は硬化する。上の現象はこれらの点から説明できる。

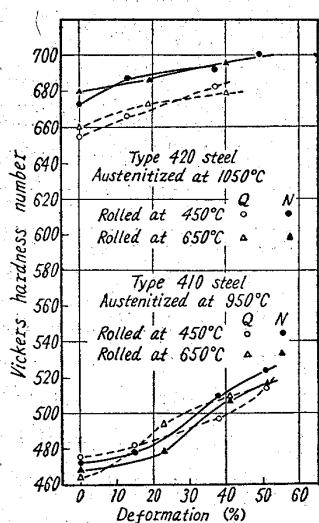
つぎに約 40% オースフォーミング後焼入れした場合についてみる。410 型鋼においては、いずれのオーステナイト化温度の場合も約 40% の加工によりかなりの硬化が得られた。概してオーステナイト化温度が高い方が硬さは高いようであるが、950°C と 1000°C ではあまり差がなく、950°C 以上では、オーステナイト化温度の影響は少ないと思われる。

420 型鋼においては、オースフォーミング後油焼入れのままの場合には、1050°C においてオーステナイト化した場合、もつとも高い硬さが得られた。しかし普通焼入れと比較した場合その硬化量は 1100°C の場合がもつとも大きく、オーステナイト化温度が低くなるにつれて小さくなり、1000°C の場合の硬化はわずかであつた。

これらの試料を焼入後液体窒素浸漬処理をすると普通焼入れの場合と同様、 $1050^{\circ}\text{C}$ 、 $1100^{\circ}\text{C}$ の場合にはさらに硬化し、その硬化の度合は $1100^{\circ}\text{C}$ の場合の方が大きい。その結果 $1100^{\circ}\text{C}$ の場合の方が硬さがわずかに高くなる。

以上の実験結果において、420型鋼の場合オーステナイト化温度が高くなるにつれてオースフォーミングによる硬化が大きいことから次のように考えられる。すなわちオーステナイト化温度の上昇につれて炭化物はオーステナイト地に多く固溶し、地に析出している炭化物の量が減少していく。そして炭素量が少く炭化物の量が少ない410型鋼の場合にはオースフォーミングにより比較的硬化しやすい。この二つのことを考えあわせると、オーステナイト地の状態が、オースフォーミングによる効果に影響をおよぼし、炭化物などの析出物の少ない方が硬化しやすいのではないかと思われる。

## (2) 加工度の影響



(Q and N same as illustrated in Fig. 1)

Fig. 2. Effect of amount of deformation and deformation temperature on the quench hardness of type 410 and 420 steel. Rolling was carried out prior to quenching.

これした場合の結果である。この場合でも実線は焼入れ後液体窒素浸漬処理をした場合、点線は焼入れのままの場合をしめす。加工度が増すにつれて硬化し410型鋼の場合は、加工度約50でビッカース硬度で約50の硬化を得、420型鋼の場合は同じく約20の硬化を得た。液体窒素浸漬理の効果は410型鋼ではほとんどないが420型鋼ではこの処理により加工度の低い場合ビッカース硬度で約20、高い場合同じく約15硬さが増した。図に

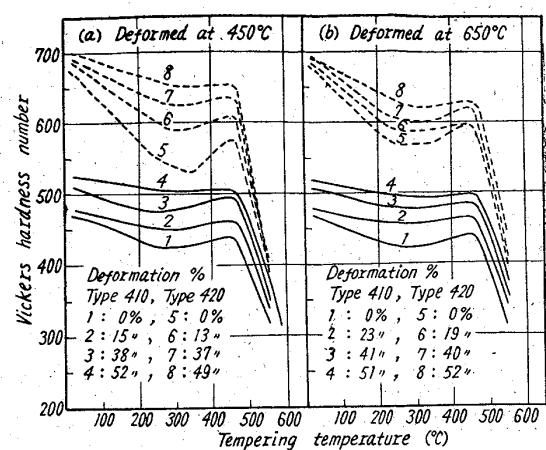


Fig. 3. Change in hardness of types-410 and-420 steels with tempering temperature. Austenitizing temperatures were  $950^{\circ}\text{C}$  for type-410 steel and  $1050^{\circ}\text{C}$  for type-420 steel respectively. Steels were treated in liquid nitrogen after quenching and subsequently tempered.

みるとようにこの実験の場合、 $450^{\circ}\text{C}$ と $650^{\circ}\text{C}$ の加工温度の差による影響は、はつきりと示されなかつた。

## (3) 二次硬化におよぼす影響

オースフォーミング処理したものを焼戻すと、Fig. 3にその1例を示したように、加工度に応じてその焼戻し曲線は変化をきたす。Fig. 3(a)は $450^{\circ}\text{C}$ において加工した場合、Fig. 3(b)は $650^{\circ}\text{C}$ において加工した場合である。また実線は410型鋼の焼戻し曲線、点線は420型鋼の焼戻し曲線をしめしている。オーステナイト化温度は410型鋼は $950^{\circ}\text{C}$ 、420型鋼は $1050^{\circ}\text{C}$ であり、焼入れ後液体窒素中に浸漬処理した後焼戻した場合である。図にみるとように加工度0%の場合は焼戻し温度約 $450^{\circ}\text{C}$ において二次硬化が明瞭にあらわれ、二次硬化量は410型鋼よりも420型鋼の方が大きい。この二次硬化は加工度が増すと漸次不明瞭となり、約50%の加工によりほとんど認め難くなる。この現象は油焼入れのままの試料を焼戻した場合にも両鋼種とも同様に認められ焼戻し曲線は類似のものが得られた。またオーステナイト化を410型鋼の場合 $900^{\circ}\text{C}$ あるいは $1000^{\circ}\text{C}$ で行なつても、420型鋼の場合には $1000^{\circ}\text{C}$ あるいは $1100^{\circ}\text{C}$ で行なつても焼入れ前の加工による二次硬化の不明瞭化は同様にみられた。

## (4) 炭化物

13Cr鋼を焼入れ焼戻した場合の二次硬化あるいは軟化の遅退の原因の一つにはCr炭化物の析出が考えられている<sup>13)</sup>。本実験のように焼入れの途中で加工処理をした場合にはかような炭化物の挙動に影響を与えるのでは

ないかと想像される。そこで比較的よく特徴のあらわれた処理条件、すなわち 420 型鋼を 1050°C でオーステナイト化し 450°C および 650°C で 40~50% 加工して焼入れた試料を電解して炭化物を抽出し普通焼入れの場合と比較した。

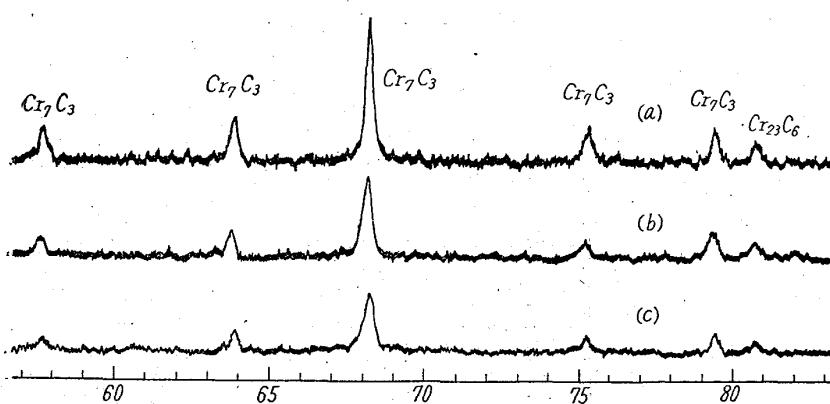
Fig. 3 に示したように焼戻しの過程であらわれる二次硬化がオースフォーミングの加工度が増すと不明瞭になるのは、準安定オーステナイトの加工により、Cr 炭化物などが析出を促進されやすい状態となり、焼戻しの場合の析出温度が低温度側にずれ、焼戻しによる軟化が析出硬化と相殺されるためではないかと考えられるので、350°C に焼戻した状態の試料につき検討を加えた。

加工により析出が促進されれば炭化物の量は増加するはずである。電解条件をできる限り一定にして、得られた炭化物の収率を比較すると Table 2 のごとくなる。

表にみるとごとく加工処理により炭化物の量はやや増加しているようである。しかしこの差が硬化にどの程度の差を与えるかは今後さらに検討する必要があると思われる。

Table 2. Yielding percent of extracted carbide from the type-420 steel austenitized at 1050°C.

Treatment	Tempering temperature	Yielding percent of carbide
Conventional quench	350°C	0.7~1.0
Deformed to 40% at 450°C before quench	350°C	1.1~1.4
Deformed to 50% at 650°C before quench	350°C	1.3~1.5



(a) Austenitized at 1050°C, rolled to 50% at 650°C, oil-quenched and tempered at 350°C.  
 (b) Austenitized at 1050°C, rolled to 40% at 450°C, oil-quenched and tempered at 350°C.  
 (c) Austenitized at 1050°C, oil-quenched and tempered at 350°C.

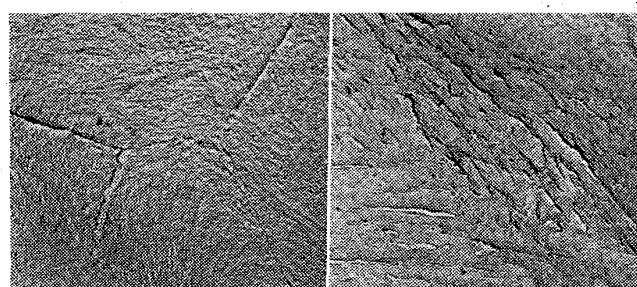
Fig. 4. X-ray diffraction lines of the electrolytically extracted residues of type-420 steel.

る。これらの炭化物を X 線により解析すると Fig. 4 に示すように  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  および  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  の混合物であることがわかる。しかし炭化物を化学分析すると Table 3 に示すようにかなりの Fe を含んでいるので  $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$  および  $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}\text{C}_6$  と考えた方が妥当であろう。またこの分析結果によりオースフォーミングした試料の方が炭化物中の Cr 量が多いのは興味ある現象と思われる。

炭化物の析出の状態は準安定オーステナイトの加工に

Table 3. Percent of Fe and Cr in extracted carbide from the type-420 steel austenitized at 1050°C.

	Conventional quench	Deformed to 40% at 450°C before quench	Deformed to 40% at 650°C before quench	Deformed to 50% at 650°C before quench
Fe	20.4	16.6	17.7	19.7
Cr	10.8	13.5	15.0	17.0



(a) Undefomed

(b) Deformed to 40% at 450°C prior to quenching

Photo. 1. Electron microstructures of type-420 steel, austenitized at 1100°C, quenched into oil, treated in liquid nitrogen and tempered at 450°C. ×5200, film replica shadowed by Ge.

よりかなり変化するようである。Photo.

1(a) は 420 型鋼を 1100°C にてオーステナイト化した後油焼入れし液体窒素に浸漬してから 450°C に 1 h 焼戻した場合の電子顕微鏡写真であり、Photo. 1(b) は同種の材料を油焼入れ前に 450°C で 40% 加工し、以下同様に液体窒素浸漬処理、焼戻しを行なつた場合である。

(a) では炭化物は結晶粒界に析出し、(b) の場合は加工により生じた strain marking 状の個所に沿つて長く析出している。

#### (5) 加工による格子歪

金属を冷間加工するとその結晶格子はひずみ X 線回折線はいわゆる幅拡がりの

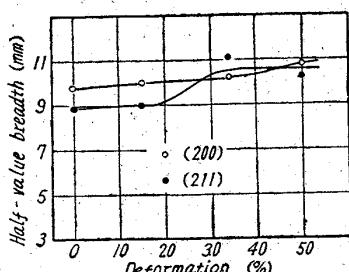


Fig. 5. Variation of half-value breadth with amount of deformation in ausforming.

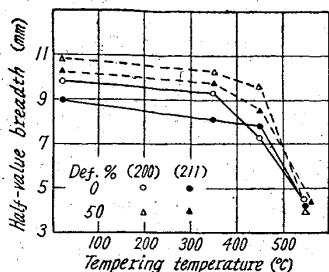


Fig. 6. Variation of half-value breadth with tempering temperature.

現象をおこす。そこで適当な面からの回折線を選び回折線の半値幅を測定することにより格子歪の程度を相対的に検討することができる。また  $2\theta$  の微量な変化から定量的に内部応力を求めることもできる<sup>14)</sup>。準安定オーステナイト域にて加工後焼入れた場合、格子歪におよぼす影響を半値幅の変化により求めると Fig. 5 のごとくなる。利用した回折線は (200) および (211) からの線である。加工度が 35% 以上になると半値幅は明らかに大きくなり加工により格子歪が増したことが推察される。かような試料を焼戻すと Fig. 6 にみるように焼戻し温度が 450°C までは半値幅に大きな変化はないが、550°C に焼戻すと急激に減少する。すなわち 550°C に焼戻すと格子歪は非常に小さくなり、この温度で焼戻し軟化をおこすことと一致している。また同図より普通焼入れの試料も 550°C に焼戻した場合と比較してみると、焼入れのままでかなり大きな格子歪をもつてることが推察される。

#### IV. 考 察

13 Cr 鋼を準安定オーステナイトの状態で塑性加工後焼入れたものを焼戻した場合、普通の焼入れ焼戻し試料にあらわれる 450°C 付近の二次硬化が加工度が増すと不明瞭になる。これは Table 2 の結果に示されたように、加工後焼入れたものは普通焼入れのものに較べて炭化物の量が多いことから考えて、二次硬化の主原因の一つと考えられる Cr 炭化物などがオーステナイト地の加工により析出しやすい状態とされ、析出開始温度が低温側にづれて、析出硬化がより低温でおこり始めるために、焼戻しによる軟化と相殺するのが一因であろうと思われる。加工により析出が促進される例は時々報告<sup>15)</sup>されている。しかし一方においては、加工度が大きいと加工に原因すると考えられる格子歪が普通の焼入れ試料に比較してかなり大きく(Fig. 5)，しかもその差が 450°C までの焼戻しにおいてほとんど変わらず、550°C に焼戻

して試料が軟化をはじめ、硬さの差が少なくなると半値幅も大体等しくなっている (Fig. 6)。析出による硬化も主として格子歪によりおこることを考えあわせれば、この変態前の加工による格子歪に起因すると推察される硬化が、試料の硬さを大きく支配し析出による硬化を見掛け上掩いかくすのではないかと考えられる。

以上の点を考慮してオースフォーミング後の 13 Cr 鋼の焼戻し曲線を模型的に図示すれば Fig. 7 のごとくになる。図中 P は析出による硬化、W は準安定オーステナイト域で加えられた塑性加工による加工硬化、H<sub>T</sub> は二次硬化をおこさない場合の焼戻しによる硬さの変化すなわちマルテンサイトの軟化曲線を示すものとする。次に A は普通焼入の場合、B は中程度の加工処理を焼入前に与えた場合、C は強度の加工処理を施した場合の試料をそれぞれあらわすとする。まづ析出硬化について考えてみると、A 試料は焼戻し温度 T<sub>1</sub> にて析出をはじめ温度 T において析出硬化は最高になり、析出硬化曲線は A<sub>P</sub> にてあらわされると仮定する。B 試料は中程度の加工により析出開始温度は T<sub>1</sub> より低温の T<sub>2</sub> となり、その析出硬化曲線は B<sub>P</sub> のごとくなると考えられる。C 試料の場合はさらに加工度が高いため析出は T<sub>2</sub> より低い T<sub>3</sub> においてはじまり析出硬化曲線は C<sub>P</sub> のようにあらわされる。この場合いずれの試料も温度 T 附近で析出硬化が最高になるとえたのは、Fig. 3 に示したように、二次硬化が最高になる焼戻し温度は加工処理のいかんにかかわらずだいたい 450°C で一定しているという実験結果にもとづいている。次に加工硬化の点を考慮してみると、A 試料はなんら加工処理を受け

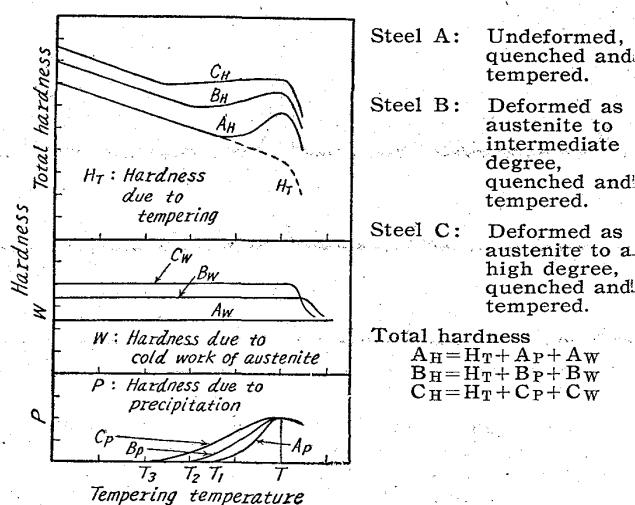


Fig. 7. Hypothetical curves illustrating the tempering behavior of "ausformed" types 410 and 420 steel.

ないため焼戻温度が上昇してもその硬さは最初から、ほとんど変らず焼戻し温度とともに硬さ変化は  $A_w$  のような直線であらわし得るであろう。B 試料においては、中程度の加工によりやや加工硬化し A より高い硬さを示すが、焼戻温度がある程度になると再結晶をおこし軟化すると考えられるので図のように B 試料の硬さの温度変化は  $B_w$  のようになる。C 試料は B 試料よりも大きな加工度を加えられたため、その硬さはさらに高くなるが、再結晶温度は B 試料より低く、 $C_w$  のとき曲線で硬さ変化を示すことができると考えてよいであろう。

以上の析出硬化と加工硬化がマルテンサイトの軟化曲線  $H_T$  に加えられると図に示されたような焼戻曲線  $A_H$ 、 $B_H$ 、 $C_H$  を得ることができる。すなわち  $A_H = H_T + A_P + A_w$ 、 $B_H = H_T + B_P + B_w$ 、 $C_H = H_T + C_P + C_w$ 。 $A_H$  は 13 Cr 鋼を普通焼入れし焼戻した場合、 $B_H$  はオースフォーミングにより約 40% 以下の加工を与えて焼戻した場合、 $C_H$  は同様に約 50% の加工を与えて焼戻した場合に相当するわけである。

次に含 Cr 鋼においては、他の炭化物形成元素 Mo、W、V などを含有した鋼の場合と異なり、二次硬化はさほど顕著ではないとされ、また二次硬化がおこつたとしても、Cr 炭化物がそれに寄与することは少なく、むしろ焼戻しの結果炭化物を析出すると地の Cr 量が減少し Ms 点が上昇するために冷却の途中で残留オーステナイトがマルテンサイトに変態するために硬化がおこる<sup>16)</sup>ともいわれているが、本実験の場合には二次硬化はかなりはつきり認められ、そして焼入れ後液体窒素中に浸漬して残留オーステナイトを極力減らした試料にも二次硬化がおこり、また Cr の炭化物中の濃縮を検討してみると、例え 420 型鋼を 1050°C でオーステナイト化後 650°C で約 50% 圧延して焼入れた場合には、450°C において焼戻した試料より電解抽出した炭化物中の Cr 量は 14.8%，そして 550°C に焼戻した試料の炭化物中の Cr 量は 48.8% と大幅に増加する。普通焼入れの例では 450°C の焼戻しの場合に 10.7%，550°C で 26.5% となる。かように炭化物中の Cr の濃縮はむしろ 450°C 以上でおこるので、本実験において示された二次硬化は Cr 主として炭化物の析出が寄与しているものと思われる。

焼戻し過程における Cr 炭化物の析出は最初 450°C 付近において  $Cr_7C_3$  として析出し、ついで 500°C で長時間熱すると  $Cr_{23}C_6$  が生じ、また  $Cr_7C_3$  の粗大化も同時に起こるといわれている<sup>18)19)</sup>。本実験の場合 350°C

1 h の焼戻しで抽出炭化物の中に X 線解析の結果  $Cr_{23}C_6$  の存在がすでに認められたのは、オーステナイト化の場合に Cr 炭化物が完全に地に溶け込まず一部残留しており、これが  $Cr_{23}C_6$  として存在し、焼入後もそのままの形で残つたものと思われる。また Fig. 4 において、最も右端の回折線のぞいては、 $Cr_{23}C_6$  の回折線は  $Cr_7C_3$  の回折線ときわめて接近しているので、最右端の回折線の他はおそらく  $Cr_{23}C_6$  の回折線も一部重なつているものと考えられる。

## V. 総括

13 Cr 鋼を準安定オーステナイト域で塑性加工後焼入れ焼戻した場合には二次硬化現象に若干の影響を与える。すなわちマルテンサイト変態前の加工度が増すと二次硬化は不明瞭となつてくる。これは(1)オーステナイト地の加工により炭化物が析出されやすい状態とされ、焼戻しの際析出温度が低温側に下り、析出硬化が焼戻しによる軟化を相殺するためと(2)加工による格子歪が硬さを大きく支配し、析出による硬化を掩いかくし見掛け上二次硬化があらわれなくなるのであろうと思われる。

また二次硬化現象はオーステナイト化温度の高い方が顕著であり、410 型鋼より 420 型鋼の方が大きい。

オースフォーミングによる硬化は 13 Cr 鋼の場合オーステナイト地の状態により影響をうけ、炭化物などの析出物が少ない方が硬化が大きいようである。また特に 420 型鋼の場合には硬化を効果的ならしめるにはオーステナイト化温度を適当に選び焼入後液体窒素に浸漬処理するのが望ましい。

終りに臨み本研究遂行に際し、終始熱心に実験に協力された金属材料技術研究所川上義人技官および千葉工業大学中川吉勝氏(現日新製鋼株式会社)に厚くお礼申し上げる。また種々有益な助言をいただいた金属材料技術研究所工博津谷和男室長に深く感謝する。

(昭和 36 年 12 月 寄稿)

## 文 献

- Y. Hosoi, K. E. PINNOW: Trans. Amer. Soc. Metals., 53 (1961), p. 591.
- M. COHEN: Metals Rev., 32 (1959) No. 5, p. 5.
- D. J. SCHMATZ, J. C. SHYNE, V. F. ZACKAY: Metal Progress, 76 (1959) 3, p. 66.
- D. J. SCHMATZ, V. F. ZACKAY: Trans. Amer. Soc. Metals, 51 (1959), p. 299.
- J. C. SHYNE, V. F. ZACKAY, D. J. SCHMATZ: Trans. Amer. Soc. Metals, 52 (1960), p. 346.
- V. F. ZACKAY, W. M. JUSTUSSON, D. J.

- SCHMATZ: Metal. Progress, 80 (1961) 3, p.68
- 7) V. F. ZACKAY: Amer. Soc. Metals. Seminar, "Strengthening Mechanisms of Solids", (1960) Oct. 15, held at Philadelphia.
- 8) E. B. KULA, J. M. DHOSI: Trans. Amer. Soc. Metals, 52 (1960), p. 321
- 9) D. GULLOTTI, E. EICHEN, J. W. SPRETNAK: WADC Technical Report, 56-555, ASTIA Document, No. AD 130755, (1957) Aug.
- 10) J. H. HOLLOWAY, L. D. JAFFE: Ferrous Metallurgical Design, John Wiley & Son Inc., (1948), p. 235
- 11) ZAPFFE: Stainless Steels, Amer. Soc. Metals, (1949), p. 147
- 12) J. F. BROWN, W. D. CLARK, A. PARKER: Metallurgica, 56 (1957), p. 215
- 13) F. B. PICKERING: Precipitation Process in Steels, Iron & Steel Inst. (U.K.), (1959) 23
- 14) 学振腐食防止第97委員会 ステンレス鋼分科会資料 No. 91
- 15) J. B. NEWKIRK: Precipitation from Solid Solution, Amer. Soc. Metals., (1959), p. 118
- 16) 西山: 金属熱処理技術便覧, 日刊工業新聞社, (1961), p. 24
- 17) R. W. K. HONEYCOMBE, A. K. SEAL: Precipitation Process in Steels, Iron & Steel Inst. (U.K.), (1959), p. 44

## 高炭素鋼の黒鉛化機構についての考察\*

(高炭素鋼の黒鉛化に関する研究—II)

(故)山中直道\*\*・日下邦男\*\*\*

On the Mechanism of Graphitization of High-Carbon Steel.

(Study on the graphitization of high-carbon steels—II)

(Late) Naomichi YAMANAKA and Kunio KUSAKA

### Synopsis:

Several experiments have been made in an effort to reveal some of the fundamental factors which play a role in the graphitization of pure high-carbon steels deoxidized with aluminum and silicon. The authors suggested following mechanism for graphitization of high carbon steel.

- (1) It is considered that the graphitization proceeds by the 'nucleation and growth' reaction. In order for cementite to decompose into graphite and ferrite, nuclei must be formed. The growth of graphite nodules takes place by the diffusion of carbon atoms through the ferrite lattice.
- (2) It is considered that these nuclei may be formed by decomposition of unstable cementite, and the rate of nucleation depends on the form and composition of cementite. Nitrogen-and carbide-forming elements such as chromium, manganese, tungsten and molybdenum make cementite stable. Aluminum, silicon, titanium, zirconium and boron tend to make cementite unstable and promote graphitization through its role as a scavenger for nitrogen. A small amounts of tin and arsenic make a steel highly resistant to graphitization.
- (3) Graphite forms more rapidly in steels after quenching to martensite of cold working than after normalizing or annealing. It is considered that the strain added to cementite particles by prequenching to martensite and tempering or cold working would tend to decrease the stability of cementite.

### I. 緒言

砂鉄系原料を用いて溶解した不純物の少ない高炭素鋼

\* 昭和32年4月本会講演大会にて発表

\*\* 元特殊製鋼株式会社、工博

\*\*\* 特殊製鋼株式会社研究所