

669.141.241.2-156:621.785.72.01:669.775:539.4
高温焼入れした軟鋼の焼戻しにおける硬度と

靱性におよぼす硫黄の影響*

大 沢 紘 一**・萩 原 巖**

Influence of Sulfur on Hardness and Notch Toughness on Tempering of Mild Steels Quenched from High Temperature

Kouichi ŌSAWA and Iwao HAGIWARA

Synopsis:

The changes in hardness and notch toughness with tempering of mild steels (10 mm ϕ), water-quenched from high temperatures above 1200°C, were studied with particular reference to the effect of sulfur content.

The results obtained were as follows;

(1) On tempering at temperatures above 500°C, it was observed that the resistance to softening increases with increasing sulfur content. This effect of sulfur was found to be dependent on the solid-solution hardening of ferrite, caused by the increase of solubility of sulfur.

(2) It was shown that the relation between quenching temperature and hardness tempered at a temperature above 600°C corresponds approximately with the relation between the temperature and solubility sulfur in austenite.

(3) Sulfur dissolved in the matrix acted to reduce the notch toughness in the mild steel containing higher sulfur.

(4) Mild steels quenched from high temperature were superior in notch toughness to Ni-Cr steels containing similar amount of sulfur.

(Received July 6, 1968)

1. 結 言

炭素量が 0.2% 以下の軟鋼でも 1200°C 以上の高温から水焼入れすることによつて、直径 20 mm までの焼入れが可能であり、これを適当に焼戻すと合金鋼に劣らぬ強靱性(抗張力 65.8 kg/mm², 降伏点 58.6 kg/mm² V切欠きシャルピー衝撃値 26.4 kgm/cm²) が得られたことなどについてはすでに報告したり¹⁾。その実験において、わずかな S 含有量の増加によつて焼戻温度全域にわたる脆化と、500°C 以上における焼戻軟化抵抗の発生とが認められた。S による焼戻軟化抵抗と脆化との間に何らかの関連があると予想されること、高温焼入れの利用に際して S 含有量の影響を確かめる必要があることなどから、高温焼入れした軟鋼の焼戻しにおける硬度と切欠衝撃値の変化に対する S の影響について研究することを企てた。

2. 実 験 方 法

試料は S 量の異なる 2 種のアルミキルド 500 kg 鋼塊を 25 mm ϕ の丸棒に鍛造したもので、その化学成分は Table 1 のような S の少ない軟鋼 A とやや S の多い軟鋼 B である。各焼入温度への加熱はアルゴン雰囲気の中

Table 1. Chemical composition of mild steels (%).

Element Steel	C	Si	Mn	P	S	Al(sol)
A	0.20	0.17	0.17	0.006	0.010	0.052
B	0.16	0.15	0.16	0.012	0.033	0.043

管状炉を、焼戻しは塩浴炉を使用した。かたさ測定試片は直径 10 mm 長さ 25 mm とし、熱処理後軸の直角方向に切断し、その断面についてビッカースかたさを測定した。熱処理は 900°C から 1350°C までの種々の温度に加熱 10 min 保持後水焼入れし、室温から 650°C まで 30 min 焼戻した。また種々の焼戻温度について焼戻時間を 5 min から 10hr まで変化させた。衝撃試験は 10×10×55 mm 標準試片を用い、900°C と 1200°C に 10 min 保持後水焼入れ 500°C から 700°C に 30 min 焼戻したものについて V 切欠シャルピー衝撃試験を行なった。また衝撃値について Table 2 に示すような S 量の異なる 2 種の Ni-Cr 鋼との比較を試みた。そのほか、

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表
昭和43年 7 月 6 日受付

** 日本鋼管(株)福山製鉄所

*** 北海道大学工学部 工博

Table 2. Chemical composition of Ni-Cr steels (%).

Element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
Steel C	0.24	0.27	0.37	0.010	0.004	2.01	0.79	0.06
Steel D	0.25	0.29	0.39	0.015	0.026	2.06	0.79	0.06

熱膨張試験, X線回折, 電子顕微鏡観察なども行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 焼入温度と焼戻かたさの関係

種々の焼入温度から焼入れしたAおよびB鋼の焼戻かたさ測定結果の中から代表的な例として焼入温度900°Cと1300°Cの焼戻かたさ曲線をFig. 1に示した。900°Cからの焼入れでは両鋼とも完全な焼入組織は得られず, Photo. 1に示すように初析フェライト網, トルースタイトおよびマルテンサイトの混合組織であり, A鋼はB鋼

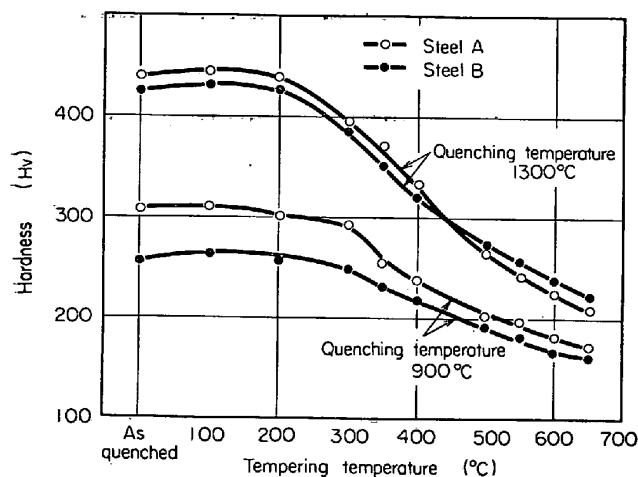


Fig. 1. Effect of quenching temperature on the hardness-tempering temperature curves.

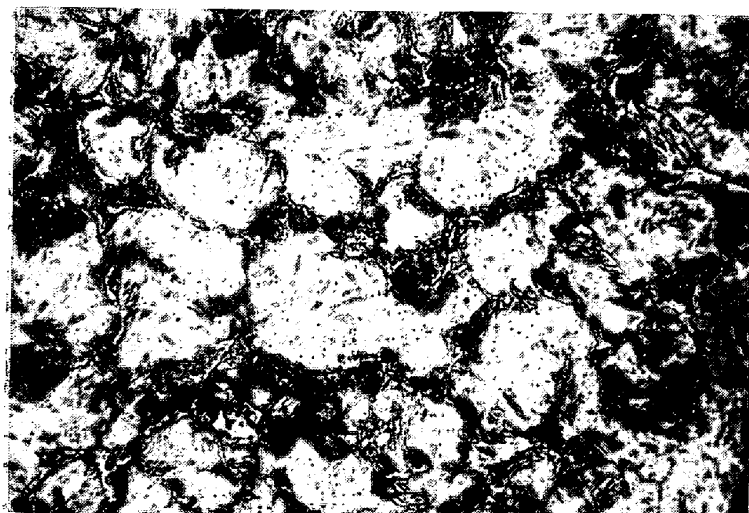


Photo. 1. Microstructure of Steel A quenched in water from 900°C. (×400)

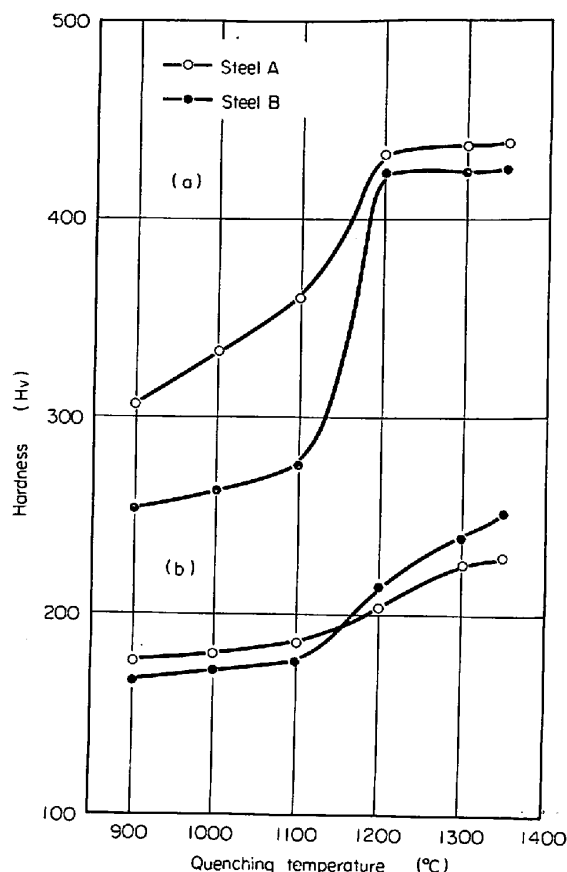


Fig. 2. Effect of quenching temperature on the hardness (a) as quenched and (b) tempered at 600°C.

よりも炭素量が多いためやや焼入性がよく焼入かたさもA鋼のほうが高くなっている。焼戻過程のかたさ変化としては400°C以上ではほぼ平行な軟化を示している。これに対し1300°Cからの焼入れでは焼入かたさはA鋼 Hv 440, B鋼 Hv 425 とそれぞれの炭素量における最高焼入かたさを示し, 焼入組織もPhoto. 2に示すように一様に黒い針状のマルテンサイトとなる。焼戻かたさ変化は焼入状態から400°CまではA鋼のかたさがB鋼よりも高く推移するが400°C付近でB鋼の軟化の遅れが現われ始め, 500°C以上では逆にB鋼のかたさがA鋼よりも高くなることが認められる。すなわち1300°Cからの焼入れではB鋼はA鋼に比較して焼戻軟化抵抗が大きいといえる。Fig. 2は焼入温度に対する焼入かたさならびに600°C焼戻かたさの関係である。両鋼とも焼入かたさは1200°Cでほぼ最高かたさを示しそれ以上の温度ではほとんど変化しない。焼戻かたさは1100°Cまでは変化が少なくA鋼がB鋼よりも高い値を示しているが, 1200以上では両鋼とも焼入温度が高

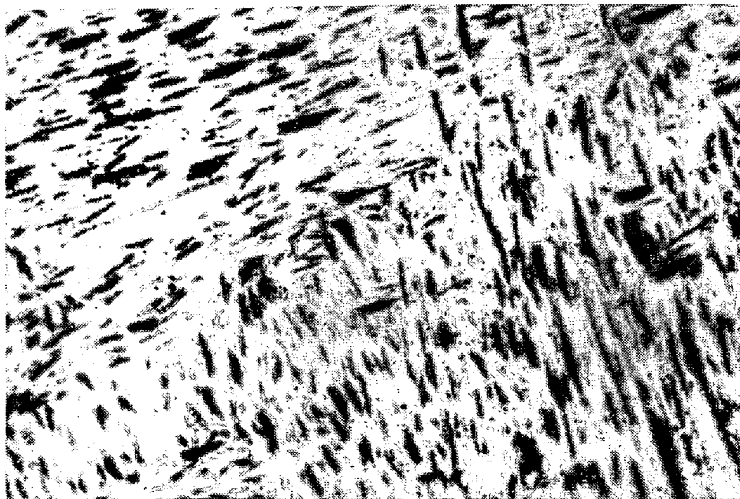


Photo. 2. Microstructure of steel A quenched in water from 1300°C. (×400)

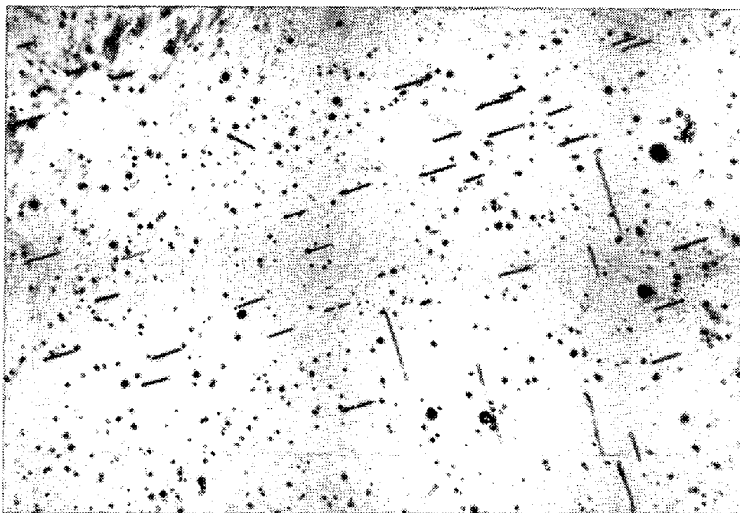


Photo. 3. Plate-like sulfide in steel B. (×400)

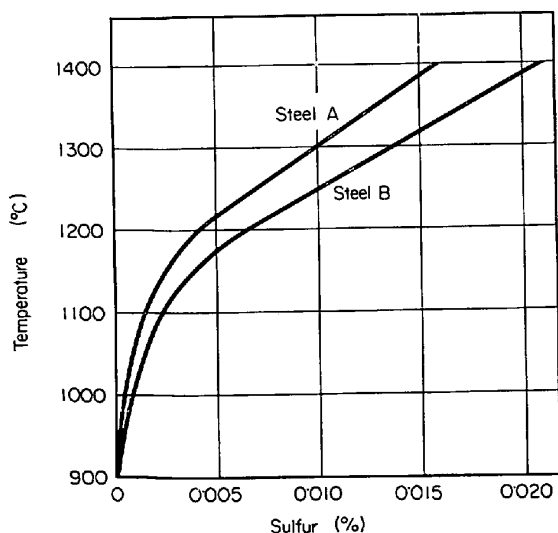


Fig. 3. Calculated solubility curves for sulfur in austenite of steel A and B.

くなるにしたがつて急に増加する．とくに B 鋼のかたさ増加が著しく，それに伴つて焼戻かたさの逆転が生ずることが判明した．このような焼戻軟化の違いは両鋼の間の組成の大きな相違である S に関係があるものと予想されるので，温度上昇に伴う硫化物の挙動について調べた．それによると鋼中に存在する鍛伸された硫化物は高温加熱において，1100°C 付近から分断球状化が起こり，温度上昇にしたがつてさらに球状化が進行し，硫化物の面積率は 1100°C まではほとんど変化しないが 1200°C 付近から急に減少することが認められた．これは 1200°C 前後から徐々に S がオーステナイトに固溶するためである．

3.2 オーステナイトへの S の固溶度

Fe-Mn-S 3 成分系において S の固溶度は $[Mn] + [S] = (MnS)$ なる反応式によつて規定されているとすると平衡定数は $K = [Mn\%] \cdot [S\%] f_S^{Mn}$ で表わされる．(ただし $a_{MnS} = 1$, $a_{Mn} = 1$ とした.) K は TURKDOGAN²⁾ らの実験式から $\log K = -9020/T + 2.929$ また f_S^{Mn} は $\log f_S^{Mn} = (-215/T + 0.097) \cdot [Mn\%]$ in-austenite で表わされる．これらの式を用いて A, B 鋼における S のオーステナイトへの固溶度と温度との関係を求めた．硫化物はすべて純粋な MnS の形で存在すると仮定し，その他の合金元素の影響を無視した．計算の結果は Fig. 3 に示した．この実験に用いたような低 Mn 鋼では硫化物は FeS を固溶した (Mn, Fe)S として存在するので純粋な MnS として計算した値よりもいく分固溶量は多くなるであろう³⁾．Fig. 3 によると両鋼とも 1200°C 以上で急に S 固溶度を増しており，とくに B 鋼において増加が大である．このように B 鋼に多く S が固溶するという計算結果を確かめるため次のような実験を試みた．高温加熱によつて鋼に固溶した S は徐冷するとオーステナイトの {100} 面に板状硫化物としてウィットマンステッテン状に析出する性質があるので，これを利用して析出量すなわち固溶量が比較できる．Fig. 4 の熱処理線図に示すような熱処理がそのために用いられた．一例として Photo. 3 に B 鋼における板状硫化物を示した．この板状硫化物の量をポイントカウンティングによつて比較した結果，面積率にして A 鋼 0.15%，B 鋼 0.24% と B 鋼の析出量の多いことが認められた．これによつて B 鋼の 1200°C 以上の焼入温度で生ずる焼戻かたさの逆転現象は B 鋼の固溶 S 量の増加と関係があるもの

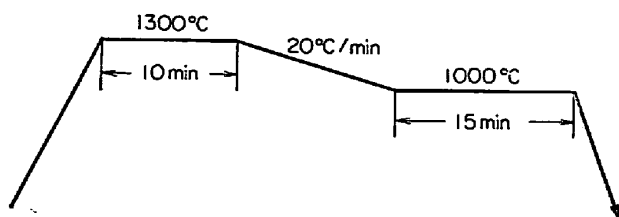


Fig. 4. Heat treatment diagram of the specimen shown in Photo. 3.

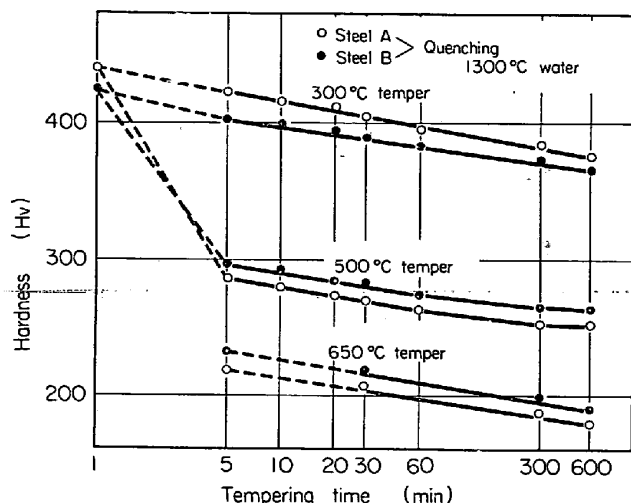


Fig. 5. Effect of holding time on tempering hardness.

と推定された。

3.3 焼戻かたさに対する S の作用

焼入加熱において固溶した S が焼戻過程でいかなる作用により焼戻軟化抵抗を増すかを解明するための実験的検討を試みた。Fig. 1 に示すような焼戻かたさ曲線において、400°C 以上で明りように焼戻軟化の差が現われることから、焼戻軟化抵抗を増す要因として、(1) 硫化物の析出による硬化、(2) S の固溶によるセメンタイトの凝集球状化に対する抵抗の増加、(3) S の固溶によるフェライトの硬化などが考えられる。

(1) 硫化物の析出による硬化

1300°C 焼入れにおける焼戻かたさ曲線には析出に起因するような一時的軟化の停滞は認められず、また種々の焼戻温度に保持しても Fig. 5 のように析出に伴う特徴的なかたさのピークも出現しないこと、顕微鏡的にも熱膨張試験においても硫化物の析出と思われる変化が観察できなかったことなどから、焼戻しにおいて硫化物はほとんど析出することなく過飽和のままであると推定される。フェライト領域における S の拡散係数が C, N または P などより著しく小であり⁶⁾、かつ 700°C 以下では急速に減少する⁶⁾ ことが析出を防げるものであると考えられる。

(2) S の固溶によるセメンタイトの凝集球状化に対する抵抗の増加。

焼戻過程全域にわたる顕微鏡観察では両鋼の間に炭素量の違いによるセメンタイト量に差が認められたが、セメンタイトの形状、分布状態などはほぼ同様の組織であり、とくに固溶した S によるセメンタイトの凝集球状化への影響は認められなかった。また焼戻温度の変化に伴ってセメンタイト量にほとんど変化がみられず、両鋼間のオーステナイト結晶粒の大きさにも差がなかった。電子顕微鏡による 600°C 焼戻組織の観察では、球状セメンタイトの大きさにも特に差異はなく、また炭素量の低い B 鋼は A 鋼に比べてわずかにセメンタイト量およびセメンタイト粒の数が少なく、平均フェライト距離が大きいことなどが認められた。このような焼戻組織だけから推察すれば B 鋼のかたさが低くあるべきである。ところがその逆であることはフェライト地のかたさが支配的因子をなしているためと考えられる。

(3) S によるフェライト地の固溶硬化

Fig. 5 によれば 1300°C から焼入れ 500°C に焼戻した場合では 5 min までに両鋼の間にかたさの逆転が起こっており、10 hr 焼戻しても硬度差が変わらず平行な軟化過程を示している。これは 650°C 焼戻しても同じであるが、硬度差が時間的に変化しないのは S の固溶量の差にもとづくフェライト硬化の差が保たれるためと解される。つぎに X 線回折によるフェライトの格子歪を測定した。この実験には 1300°C から焼入れし、300, 500, 600°C に焼戻した A, B 鋼のフェライトの $\text{Fe } K\alpha(211)$ 回折線の幅を測定した。試料の表面は加工歪を除くため 10% nital で 0.1 mm 腐食除去した。結果は Fig. 6 に示すように 300°C 焼戻しでは A 鋼の回折線の幅が B 鋼より大であるが 500°C 以上では B 鋼がより大となる。両鋼ともほぼ同じ結晶粒度とみなせるので、500°C 以上では B 鋼のフェライトの不均一な格子歪が A 鋼に比較して大きいことがいえる。これは焼戻温度の上昇とともに炭化物の析出凝集が進行し、C によるフェライトの格子歪の減少に伴って、S の固溶による格子歪の差が現われてきたものであろう。

(4) 結 論

以上述べた種々の実験結果から S によるフェライトの固溶硬化が焼戻抵抗を増した最大の要因であろうと結論される。すなわちセメンタイトの凝集球状化の進む 500°C 以上の焼戻過程においてフェライト硬化の作用が明りように現われてこのような焼戻かたさの差となつたのであろう。なお固溶という現象の内容には、S が素地の格子内に置換的に固溶するほかに粒界偏析および粒界近

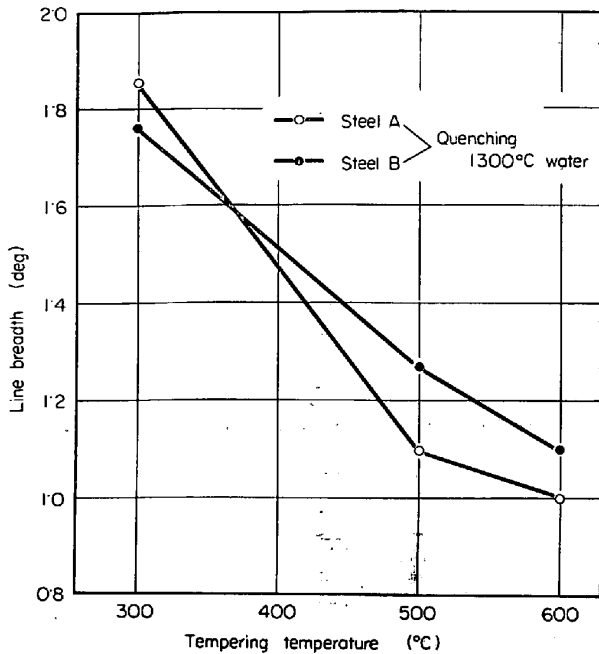


Fig. 6 FeK α (211) line breadth of ferrite at various tempering temperature.

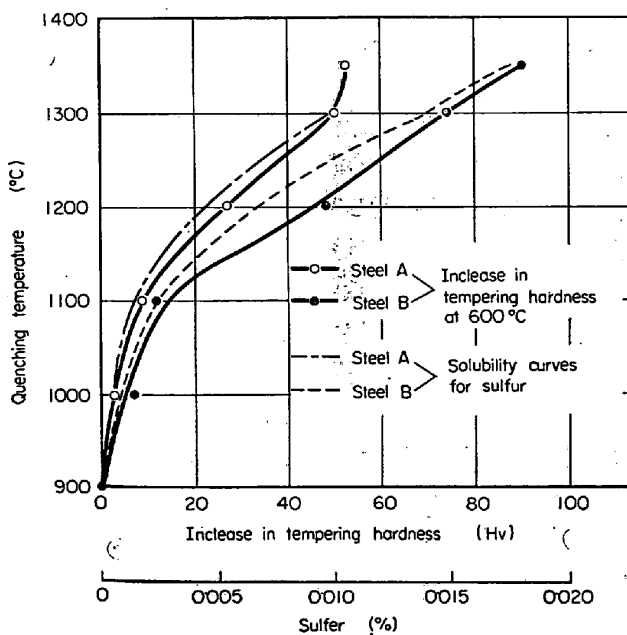


Fig. 7. Relation between the increase in tempering hardness and solubility curves for sulfur in austenite.

傍の転位網への偏析などを含んでおり、したがってその硬化機構も複雑であるのでここではそのことにふれない。

3.4 焼戻かたさとS固溶度曲線の関係

前節で述べた結果を確認するために焼戻かたさ変化とS固溶度変化の定量的関係を求めることを試みた。Fig. 7は900°Cから焼入れしたものを基準とした600°C焼戻かたさ増加量 ΔH_v を焼入温度に対してプロットした

ものである。この図においてA鋼では1300°C以上からの焼入では焼戻かたさがほとんど増加しないことから、1300°Cで硫化物は全部オーステナイトに固溶したものと考えるならば、A鋼のS含有量は0.010%であるので、この点をS固溶量0.010%と見ることができる。また900°CではFig. 3から知られるようにほとんど固溶しないので0%とする。固溶量と焼戻硬度差 ΔH_v が比例的関係にあると仮定して、図のようにS量をかたさ軸上に等分に目盛ると、固溶したS量と温度の関係が得られる。Fig. 3の計算によつて求めたSの固溶度曲線を同じ図に重複すると、焼戻かたさ増加曲線とS固溶度曲線はかなり近いものになる。この方法で650°C焼戻かたさの場合でも同じような曲線が得られる。このことから焼戻かたさの増加はS固溶量の増加に基づくものであることが明らかであるといえる。またこのような密接な関係は軟鋼におけるS固溶度曲線を推定する手段にも利用できるであろう。

3.5 かたさ-衝撃値曲線におよぼすSの影響

従来Sの増加に基づく脆性の原因は硫化物の量とその分布にあると考えられてきた。しかし今回の実験においてSの固溶硬化が明らかになったことから、Sの固溶が脆化の原因の1つになる可能性が生じた。Fig. 8に900°Cおよび1200°Cより焼入れし500~700°Cに焼戻した場合のかたさ-衝撃値曲線を示した。A鋼の場合では

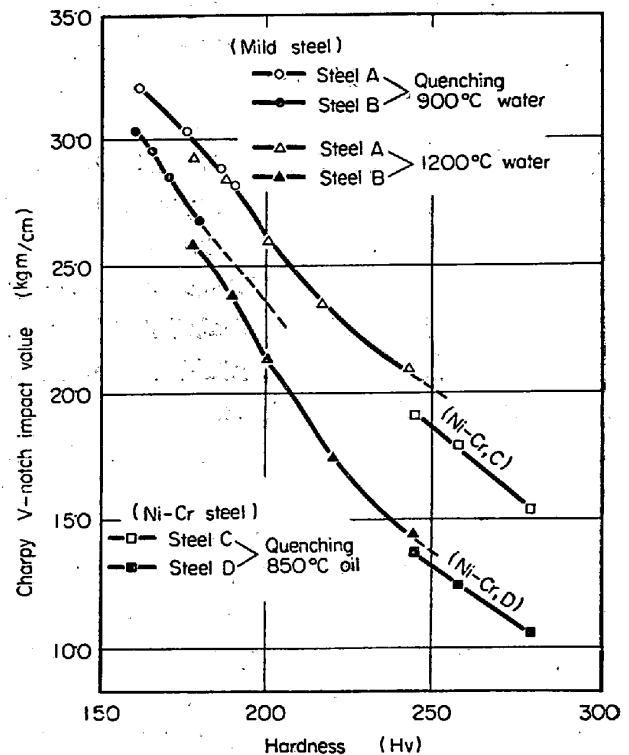


Fig. 8. Relation between tempering hardness and notch-bar impact value.

焼入温度 900°C と 1200°C の両曲線が連続しているが、B 鋼の場合では A 鋼よりも全般に低い衝撃値であるばかりでなく、焼入温度 900°C と 1200°C のかたさ-衝撃値曲線に明らかな不一致が認められ、また B 鋼の曲線の勾配は 900°C では A 鋼と同様であるが、1200°C ではより急になっている。これらの結果は B 鋼においては焼入温度が 1200°C の場合には S の固溶による脆化が起こり、その作用はかたさが高い場合ほど著しくなることを示している。A 鋼において 900°C と 1200°C の曲線に不連続がないのは、固溶に伴う硫化物の顕著な減少が固溶 S 量の増加による衝撃値の低下を相殺する状態にあるため、B 鋼では硫化物の量が多い結果としてその減少の効果は少なく、したがって固溶 S の作用のほうがより大きく影響するものと考えられる。

また A 鋼のかたさ-衝撃値曲線が 1 本の曲線で示されることは別の意味においても注目すべきことである。特殊鋼の場合には一般に不完全焼入であるほど焼戻し後の靱性が低下し、とくにフェライト網が現われるような不完全焼入れの場合にその脆化が著しいことは衆知のとおりである。しかるに軟鋼の場合はそれとは比較にならぬほどの不完全な焼入れであつても焼戻すと完全焼入鋼と同一かたさ-衝撃値曲線の上に乗るということは靱性向上には必ずしも完全なマルテンサイトを通過する必要がないことを示している。しかし特殊鋼の焼戻しに近いかたさを与えるためには完全焼入れが必要であつて軟鋼の高温焼入れの意義はそこにあるということが出来る。

3.6 Ni-Cr 鋼の衝撃値との比較

各種低合金鋼の衝撃値に対する S の影響については以前に萩原の実験⁸⁾があるが、それらはすべて U ノッチシャルピー試験であつた。よつて今回の軟鋼の実験値と直接比較するために Ni-Cr 鋼の V ノッチシャルピー試験を行なつた。比較に用いた Ni-Cr 鋼は Table 2 に示すような S のきわめて少ない C 鋼とやや多い D 鋼である。これらを 850°C より油焼入れし 600~670°C の焼戻しで得られた硬度と衝撃値の関係を Fig. 8 に示した。これより Hv 250 における衝撃値を求めて比較すると Table 3 が得られる。

Ni-Cr 鋼 C の S 含有量が軟鋼 A より著しく少ないにもかかわらず衝撃値において約 2 kgm/cm² も低いということは注目すべきことであつて、その原因が炭素量のわずかの差 (0.04%) のためであるか、そのほかの因子によるものか明らかでないが、いずれにせよ、ソルバイト

Table 3. Comparison of impact value at Hv 250.

Steel		S %	Impact value kg m/cm ²
Mild Steel	Steel A	0.010	20.5
	Steel B	0.033	14.0
Ni-Cr Steel	Steel C	0.004	18.6
	Steel D	0.026	13.2

組織の強靱鋼の常温における靱性に対して Ni, Mn, Cr などの合金元素の添加は焼入性の増加という間接的な作用にすぎないという考え⁸⁾がこれによつて確かめられたといえよう。

4. 総 括

(1) 高温焼入れにおいて固溶した S は焼戻しに際して析出せず、S の固溶硬化に基づく焼戻軟化抵抗を生ずることがわかつた。

(2) 600°C の一定焼戻温度におけるかたさ-焼入温度曲線が S の固溶度曲線に対応することが認められた。

(3) S 量が多い軟鋼では固溶した S により切欠き衝撃値の減少が認められた。

(4) 高温焼入れした軟鋼は同程度の S を含む Ni-Cr 鋼よりも常温における衝撃値が優れていることが確かめられた。

終わりにこの研究に対し種々助言をいただいた本学松原嘉市教授、高橋忠義助教授に御礼申し上げる。また試料を提供下された富士製鉄中央研究所、ならびに日本製鋼所研究所および実験に協力された佐藤勝美、高橋裕也の両君に謝意を表する。

文 献

- 1) 萩原, 高橋, 大鈴: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 721~724
- 2) E. T. TURKDOGAN and S. IGNATOWICZ: J. Iron Steel Inst., 180 (1955) 8, p. 349~354
- 3) J. R. BROWN: J. Iron Steel Inst., (1967) 2, p. 154~157
- 4) 萩原, 松原: 鉄と鋼, 46 (1960) 10, p. 1357~1360
- 5) N. G. AINSLIE and A. V. SEYBOLT: J. Iron Steel Inst., (1960) 3, p. 341~350
- 6) M. オークチュリエ, 星野, 鈴木, 荒木: 鉄と鋼 53 (1967) 5, p. 87
- 7) N. G. AINSLIE, V. A. PHILLIPS and D. TURNBULL: Acta Met., 8 (1960) 8, p. 528~538
- 8) 萩原: 鉄と鋼, 28 (1942) 11, p. 1209~1231