可鍛鑄鐵の研究(第1報)焼入せる低珪素

アルミ白鑄鐵の黒鉛化について*

岡 本 正 三** 草 谷 慶 一**

Masazō OKamoto and Kei-ichi Kusagaya : Research on Malleable Cast Iron (1st Report).
 On the Graphitization of Quenched Low Silicon White Cast Iron Containing Aluminum.
 White cast irons composed of 2.4%C, 0.20%Si, 0.2%Mn, 0.05%S, 0.07%P, 0.05~0.5%Al, 0~1.0%Cr, and 0~3%Ni were cast into chill mould, quenched, and annealed; Their graphitizing behaviours were examined under a microscope and by the hardness test. In the quenching temperature range of 780°~550°, the higher the quenching temperature, the larger the cooling rate is, and the easier becomes the graphitization by the subsequent annealing. The graphitization is remarkably promoted by both quenching and the addition of 0.2%Al. The further addition of aluminum gives only a little perceptible promotion of the graphitization. Nickel also promotes the graphitization of cast iron, although the secondary graphitization of 0.2%Al-3.0%Ni cast iron is retarded due to the lowering of the A_{r1} transformation range by the addition of nickel. It is interesting that the part plastically worked by the indenter of hardness tester is easily graphitized - the refinement of the cementite particle caused by the plastic deformation results in the extension of its surface area, and the graphitization is easily achieved by the subsequent annealing; hence there follows the graphitization of the part plastically worked even when the other part is not graphitized.

(Received May 31, 1948)

I. 緒 言

白鑄鐵の黒鉛化に及ぼす Al の影響は既に諸家により種々研究⁽¹⁾されてゐるが、それらは主として高珪素含量のもので且比較的多量の Al を含む鑄鐵について行はれてゐる。他方、白鑄鐵をその黒鉛化處理前に豫め焼入してをくと後の黒鉛化が著しく早く進むことは Johnson 氏等⁽²⁾によつて既に指摘されてゐるが焼入温度とその温度からの冷却速度が黒鉛化に如何に影響するかは明らかにされてゐない。

著者は現下の燃料不足と鑄鐵の不純化とが可鍛鑄鐵製造を著しく困難ならしめてゐる事實に鑑み且は上述の明らかにされてゐない點を究明する目的をもつて、低珪素、低アルミ鑄鐵の黒鉛化熱處理をしらべた。その結果の主要點をこゝに報告する。

II. 供試白鑄鐵

原料は下記の化學組成をもつ鑄鐵と軟鋼であつてこれに金屬 Al を加へ、又或るものは電解金屬 Cr やモンドニツケルを添加して Al 鑄鐵の黒鉛化に及ぼす Cr や Ni の影響をも併せて明らかにすることにした。

** 東京工業大學金屬工學科

* 昭和22年11月本會京都大會に發表

- (1) Wüst, Schlösser, Stahl u. Eisen; **24** (1904), 1120. 本多, 村上, 東北大理科報告, **12** (1924), 287; Melland, Waldron, J. Iron Steel Inst., 1900 No. IV, 244; 齊村, 京大紀要, **4** (1926), No. 4, 159.
 (2) Johnson, Junge, Schwartz, Trans. Amer. Soc. Steel Treat., **17** (1930), No. 3, 383.

Materials	Chemical Composition %				
	C	Si	Mn	S	P
Cast Iron	3.7	0.19	0.04	0.093	0.087
Mild Steel	0.23	0.29	0.40	0.05	0.03

調製試料は約 1350° より徑 10mm の金型に鑄込んだ。化學組成は C を何れも 2.5% に一定になる様配合し, Al を 0.05~0.5% に變化した。これらの試料は配合組成よりすれば何れも C 2.5%, Si 0.23%, Mn 0.17%, S 0.07%, P 0.07% となつたが、實際試料の分析値は C 2.4%, Si 0.20%, Mn 0.20%, S 0.05%, P 0.07% で殆ど配合組成と變りなかつた。試料は Al 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.5% の 5 種と 0.2% Al-1.0% Cr, 0.2% Al-1.0% Ni, 0.2% Al-3.0% Ni の 3 種、計 8 種である。それらは鑄造のまゝでは何れも檢鏡して殆ど黒鉛を認め得ない白鑄鐵であつた。

III. 實驗方法及び結果

鑄造試料は長さ約 10mm に切断し表面を研磨後脱炭に特に注意を拂ひ、軟鋼ならば滲炭を受けるような雰囲気中で試料の加熱を行つた。熱處理後の試料は凡て表面を 0.5 mm 以上削り去つた後これを檢鏡と硬度試験に供した。

先づ第 1 次黒鉛化が鑄鐵の化學組成によつて如何に影響されるかを明らかにするために、950° に加熱しこの温度にそれぞれ 30 分間、2 時間、4 時間及び 8 時間保持したものを鰯油中に焼入して檢鏡して 950° に於ける黒鉛化の進行程度を判定し、硬度測定をもつてその進行度を知る参考とした。Fig. 1 は硬度測定の結果で、縦軸はロツクウェル C 硬度、横軸に化學組成をとつた。同圖に鑄造試料の硬度

Fig. 1 Influence on the Primary Graphitization of the Chemical Composition and the Heating Time at 950°.

を附記したが、Al 含量が 0.2% 迄硬度上昇が著しくそれ以上は僅かに上昇するのみである。鑄造試料を 950° に加熱することによつて鑄造時よりも全体として組成の微細化が起り、保持時間の延長と共に黒鉛化が進行して硬度を低下する。同圖で 0.1% Al 試料が特に硬度が低いのはこゝで黒鉛化が特によく進むのではなくて 950° 保持後の油焼入れ組織がこの處でマルテンサイト組織でなく大部分トルースタイトとなつてゐるためであつた。Al が 0.05% 或は 0.1% のものは 950°、8 時間の保持迄は餘り黒鉛化しない。Al が 0.2% 以上になると保持時間と共に黒鉛化が著しく進むようになる。0.5% Al は最も黒鉛化の進行度が大きであつたが、8 時間の保持後でも尙遊離セメントタイトを多量に残存してゐた。

即ち 950°-8 時間の保持で黒鉛化は完結してゐなかつた。0.2% Al-1.0% Ni 試料も 0.5% Al 試料と略同様の黒鉛化程度を示したが、0.2% Al-1.0% Cr の試料は顯微鏡下に全く黒鉛化の進行を認めなかつた。而も保持時間の延長と共に

に硬度を少しあて低下するのは、炭化物が次第に粒化する傾向を示すこと及び油焼入れで保持時間の長いものにトルースタイトの量が増すからである。

次に、以上の如くに第 1 次黒鉛化処理を施した焼入試料を Fig. 2 に示すような第 1 次、第 2 次黒鉛化の連続処理を施して黒鉛化の進行度をしらべてみる。Fig. 3 はその結果で横軸は Al その他の特殊元素の含量をとつてある。A 曲線は Fig. 2 の熱處理前に 950°-30 分間保持の試料であるがその中 0.05% Al は

Fig. 2 Annealing after the Quenching.

Fig. 2 の熱處理後に黒鉛、セメントタイト、フェライト、パーライトの共存組織となつてゐて第 2 次黒鉛化は勿論のこと第 1 次黒鉛化も完結してゐない。又注目すべき事柄として焼入時にみられるセメントタイトよりもセメントタイトの幅が廣くなつて、その周りに白色のフェライトが見えその間をパーライトが埋めてゐる。このセメントタイトの肥大はオーステナイトより析出する初析セメントタイトが元のセメントタイトに合致するためであ

Fig. 3 Influence of the Heating Time at the Quenching Temperature on the Graphitization by the Subsequent Annealing.

る。Alが増して0.1%になるとセメンタイトを僅かに減ずるのみでパーライトも残つてゐる。0.2% Alになると第1次、第2次黒鉛化共に完結してセメンタイトもパーライトも認められなくなる。而も黒鉛の粒子は0.05% Al及び0.1% Alの何れよりも小さく且均等に分布してゐる。0.3% Al及び0.5% Al何れも0.2% Alと同様フェライト、黒鉛の2相共存組織である。同じく、 $\alpha+G$ の2相共存組織でも0.5% AlまでAl含量の多いもの程硬度が少しあて上昇する。次に、Cr1%を添加されたものは著しく黒鉛化を阻止されて硬度高く、組織は殆どセメンタイトとパーライトのみで僅かに黒鉛を認める程度であつて、同時に0.2%のAlが添加されてゐてもAlによる黒鉛化促進作用はCrの強力なセメンタイト安定化作用で打消されてしまふ。Ni1%がAlと共に添加されてゐるものは0.2% Al試料と同様に、 $\alpha+G$ 組織で、 α 中Niが固溶するだけに少しく硬度が上る。B、C兩曲線即ち950°・4時間及び950°・8時間保持後油焼入せるものは、ほぼA曲線と同じであつて、950°に保持する時間を延長することは後の黒鉛化に殆ど効果を持たぬことが判る。尤もFig. 2の熱処理は焼入されてゐる試料について行はれて居るから、950°の保持時間を變化し、然る後徐冷したものがFig. 2の熱処理で如何なる影響を受けるかは別問題である。尚この實驗で得た注目すべき事實はFig. 2の熱処理を施した試料に見られる黒鉛粒子の大きさが950°の保持時間の延長で次第に粗大化す

が認められた。Al 0.3%以上のものは第2次黒鉛化を少しく遲滞せしめる如くである。Photos. 1, 2, 3は0.3% Al試料を用ひて、Fig. 2の熱処理前の950°保持時間が完全黒鉛化後の黒鉛粒子の大きさに及ぼす影響を例示したものである。

以上の結果からも明らかであるように焼入れはその後の加熱によつて著しく黒鉛化を促進する。又これに及ぼす微量Alの添加効果も大である。これを可鍛鑄鐵製造上の實際的面より見れば、例へばナットの如く比較的肉厚の一定した對稱的な品物に於ても往々にして焼き割れの發生を見る。その割れが巨視的のものでなくても、製品の粘性試験が時に著しく悪い結果を示すことがあつて微視的な割れの發生があるのである。この事は焼入後焼鈍したものゝ單に鑄造したのみの白鑄鐵を焼鈍したものゝに比べて極めて目のつんだ良い破面を見せることゝ併せ考へて打開せねばならぬ重要な課題である。他方Alの添加は0.1~0.2% Alでは尚湯足を減ずることなく肉厚10mm以下の品物でも湯を十分に廻らせることが出来るし又、肉が餘り厚くなれば初晶黒鉛の出現する心配もない。従つて微量Alの添加は目的に應じて効果が大である。次に前記の焼入れの問題を更に検討してみたい。

焼入温度の高低及び焼入の冷却速度が後の焼鈍時の黒鉛化に如何に影響するかを明らかにするために、0.5% Al, 0.2% Al-1.0% Ni, 0.2% Al-3.0% Niの3種の試料を用

×150

Photo. 1 2.4%C,
0.20%Si, 0.3%Al
Quenched into Oil
at 950°-30min and
Annealed.

×150

Photo. 2 2.4%C, 0.20%Si,
0.3%Al Quenched into
Oil at 950°-4hrs and
Annealed.

×150

Photo. 3 2.4%C, 0.20%Si,
0.3%Al Quenched into at
950°-8hrs and Annealed.

ることである。以上の事實より950°保持時間の長短よりも一度950°より油冷することが著大の影響あることが知られる。又950°保持時間の延長は黒鉛粒を大ならしめるから機械的性質を悪くするであろうことも想像に難くない。且又Al 0.2%以上の試料は焼入れの影響が特に大であることも判る。Al 0.3%及びAl 0.5%の試料はFig. 2の熱処理を経た後、Al 0.2%迄の試料と異なる點として、分解炭素の遠ざかつた位置に所々パーライトを残し易いこと

ひ、焼入温度を種々に變化し、冷却速度を空冷及び油冷として、これにFig. 4の焼鈍処理を施して検鏡及び硬度試験を行つた。先づこの焼鈍処理前即ち空冷或は油冷状態をみるに、焼入温度と硬度との關係はFig. 5の如くである。空冷したものでは、0.5% Al, 0.2% Al-1.0% Niの兩試料は空冷温度950°まで温度の上昇と共に硬度を増す。空冷温度への加熱が黒鉛化に及ぼす影響も無視出来ないがこの硬度上昇には空冷時のセメンタイトの微細な析出が大きく

影響してゐる。地がフェライトで、且黒鉛化が進まぬ限り、

は 950° 焼入で 900° の焼入より僅か硬度が下る。これは

Fig. 4 Annealing Treatment.

組織が微細である程硬くなるのである。即ち、これら二つの試料は空冷状態で何れもセメントイトと層状パーライ

Fig. 5 Influence of the Quenching Temperature and the Quenching Rate on the Hardness of Cast Irons.

ト或はセメントイトとソルバイトとの組織より成つてゐる。然るに、0.2% Al-3.0% Ni の試料では 780°, 900° を空冷温度とするとセメントイトとソルバイトとが主な組織成分であるが、950° を空冷温度とすると黒鉛化が急激に進んで硬度が下る。即ち黒鉛、セメントイト、ソルバイトの 3 組織成分が見られる。次に油冷状態をしらべてみる。0.5% Al

黒鉛化の進行によるよりも寧ろ残留オーステナイトが増すためである。Ni を含むものは 950° にて黒鉛化が進行し且油冷によつて残留オーステナイトが増すから硬度の低下が著しい。このときの油冷組織は黒鉛セメントイト、マルテンサイト及びオーステナイトより成る。

空冷或は油冷後 Fig. 4 の焼鈍を行つた結果は Fig. 6 の如くである。焼鈍前に予め空冷したものでは、0.5% Al 及び 0.2% Al-1.0% Ni は黒鉛が鑄造のまゝよりやゝ多くなつた程度で小點として試料全體に出現するが、依然としてセメントイトが多量あつて基地は美しいパーライトである。空冷温度が 900°, 950° と上昇するにつれて黒鉛化が著しくなるが 950° 空冷でも遊離セメントイトとパーライトとを少なからず残存する。然る

Fig. 6 Influence of the Quenching Temperature and the Quenching Rate on the Graphitization by Annealing.

に、0.2% Al-3.0% Ni の試料になると、如何なる空冷温度のものも、鑄造のまゝ焼鈍したものと殆ど變らぬ組織を示し、硬度が空冷温度の上昇と共に少しく低下するに過ぎない。組織は分解炭素の周圍を大きなフェライトが圍み、フェライトの間をパーライトが埋めてゐる。遊離セメントイトは殆ど認められない。

油焼入して焼鈍したものは空冷して焼鈍したものよりも遙かによく黒鉛化する。0.5% Al 試料は 780° 油冷では尚遊離セメントイトを残すが、900° では殆ど黒鉛とフェライトより成り、パーライトも所々に僅かに認められる程度となる。遊離セメントイトの減少とパーライトの減少は平行

し、950°油冷のものはパーライト遊離セメントイトも消失してフェライトの粒界も判つきりと現はれるに至る。0.2% Al-1.0% Ni 試料も 0.5% Al と大同小異である。0.2% Al-3.0% Ni 試料は焼入れの冷却速度の影響が不明瞭となり組織は空冷のものと殆ど同じである。即ち焼入温度の高まるほど黒鉛を僅かに増すのみで、黒鉛フェライト、セメントイト、パーライトより成つてゐる。Ni を含有すると Fig. 4 の熱処理後パーライトの残存が認められ易くなる。0.2% Al-3.0% Ni 試料は 0.5% Al 及び 0.2% Al-1.0% Ni のものよりも 950° で急に黒鉛化が強く進み硬度も急に落ちるが、同一の焼鈍で 2 次の黒鉛化が起り難くパーライトが多くなり、その結果硬度は上つて来る。その理由は Ni の添加でオーステナイトの A_1 変態点が降下し、そのため 2 次黒鉛化に有効な温度範囲が低下して、セメントイトの分解が困難となり従つて黒鉛化完結の時間も長くなるからである。

以上の實驗に際して興味ある次の現象が認められた。油冷並に空冷した試料の硬度測定を行つた際の壓痕部の周邊は、後の焼鈍によつて黒鉛化が著しく進行するのである。硬度測定の際の壓痕部が丁度除去せられる程度に平滑に研磨した後焼鈍したものでは、壓痕の下の変形部分が、顕微鏡下では勿論肉眼でも、他の部分と異り著しく黒鉛化してゐることが認められる。空冷して後硬直をつくり、これを丁度消失程度に研磨して焼鈍した試料では黒鉛化部分の圓が大きく、油冷して後硬直をつくり、同様にした試料では黒鉛化部分の圓が小さい。これは白鑄鐵の如く硬脆な材料でも油冷の方が空冷の方よりも一層硬く、硬度計のダイヤモンドコーンによる塑性變形を受ける部分は油冷の方が空冷の方よりも小さいからである。油冷或は空冷の温度が 780°, 900°, 950° と次第に高まるに従つて、この黒鉛化部分は試料の他の部分に比べて境界が不鮮明になつて行く。これは焼入温度の高まると共に壓縮變形を受けた部分以外も次第に黒鉛化され易くなるから當然である。かような塑性變形の黒鉛化に対する影響は從來報告されたものを知らない。而して塑性變形の効果は焼入の効果よりも遙かに大きい。その黒鉛化を促進する理由を少しく考へてみる。ダイヤモンドコーンの壓痕部とこれに接近した部分のセメントイトは硬碎されて微細化し、セメントイトの表面積を増す。同時に壓痕附近の内部應力が大きくなる。後の焼鈍に際して前者は主として黒鉛核の發生を促し、後者は黒鉛化速度に著しい影響を及ぼすところの鐵中炭素の擴散を容易ならしめるであらう。同じ白鑄鐵でも豫め焼入したものは然らざる

ものよりも一層硬く、従つてコーンの壓痕が小さくその周邊で塑性變形を受ける部分も少くなるため、黒鉛化した部分が小さく認められるのみとなる。焼入れが黒鉛化に及ぼす効果を考へれば焼入れした方が然らざるものよりも黒鉛化を促進するが、塑性變形が黒鉛化を促進する程度は豫想外に大である。

IV. 總括及び結論

2.4% C, 0.20% Si, 0.2% Mn, 0.05% Si, 0.07% P, 0.05~0.5% Al, 0~1.0 Cr 及び 0~3% Ni より成る鑄鐵を金型に鑄込み、~~か~~して得られた白鑄鐵を再加熱してオーステナイトとセメントイトの共存温度から油冷或は空冷し、然る後一定の焼鈍処理を行つて、それら白鑄鐵の黒鉛化挙動を顕微鏡と硬度試験によつて調べた。780~950° の焼入温度では、焼入温度の高い程又冷却速度の大きい程、後の焼鈍による黒鉛化が容易となる。焼入温度 950° に保持する時間は 30 分で充分であつて、それ以上長時間の焼入温度保持は焼戻炭素を粗大化するのみで何等の益もない。以上の如き組成の低硅素鑄鐵で Al を加へることは黒鉛化を早めることに著しい効果がある。0.2% Al の添加は黒鉛化促進の點よりすれば最も有効であり、それ以上増加させてもたいした變化を認めぬのみならず湯足を悪くする。Cr の添加は黒鉛化を阻害し、Al の黒鉛化作用を打消して餘りある。故に大多數の特殊鋼 (Cr を含む) は可鍛鑄鐵製造原料として混入することを極力警戒せねばならぬ。Ni は既知の如く黒鉛化に有効に作用するが、Ni の添加で A_1 變態區域の低下を來たしそのため 2 次黒鉛化が完結しがたい傾向がある。

白鑄鐵の焼入れはセメントイト粒子を微細化して黒鉛化を著しく促進するが、それにも増して顯著に黒鉛化を起し易くするものに塑性加工がある。鑄鐵は硬脆であつて塑性加工を應用する餘地はないが硬度計によるインデンターの壓痕附近の変形部分が容易に黒鉛化するのとは興味ある現象である。塑性加工はセメントイト粒を破碎して微細化し後の黒鉛化で黒鉛核の發生を促し、又オーステナイト中炭素の擴散を容易ならしめて、従つて黒鉛化を著しく促進する。

黒鉛化促進の爲の焼入れは内部應力の増大、割れの發生を起し易く、直ちにこれを工業的應用に導くことは出来ない。焼入れは鑄型のデザインと相俟つて熱處理上研究すべき種々の問題を残してゐる。