鑄鐵の A_1 變態溫度に及ぼす諸元素の影響

佐 川 繁 彌*

Shigeya Sagawa: The Influence of Some Elements on the Eutectoid Temperature of Cast Iron. The author carried out the experiments to make clear the influence of Al, Si, Mn and Cr, on the eutectoid temperature of stable and metastable iron-carbon systems.

The effects of these elements are similar to their effects on the graphitization of white cast iron; i. e., Si and Al, which promote the graphitization, increase the temperature difference of stable and metastable eutectoids and the effect of Al is stronger than that of Si; Mn and Cr, on the other hand, disturb the graphitization and so decrease the temperature difference of the two, and the effect of Cr is stronger than that of Mn.

(Received December 13, 1950)

I. 緒 言

可鍛鑄鐵製造に関連して白鉄黒鉛化の研究は数多いが、その大部分は共晶及び初析セメンタイトを黒鉛化せしめる第1段及び、共析セメンタイトを黒鉛化せしめる第2段黒鉛化に関し、温度と黒鉛化速度及びこれ等に対する組成の影響が主眼目となっている⁽¹⁾。最近⁽²⁾第1段黒鉛化終了後冷却途中鉄-黒鉛系の共析点(三相平衡温度の意)下において「オーステナイト→過飽和フェライト→フェライト+黒鉛」なる変化が起ることが明らかにせられた。組成と冷却速度の相違により、オーステナイトがこの反応で全部消失しないうちに温度が下ればパーライトを生ずる。これがいわゆる“Bull's eye structure”であり又比較的Siの多い厚肉の鑄鉄によく見られる地鉄と黒鉛とパーライトとの共存組織である。

黒心可鍛鑄鉄はSi 1%程度の白鉄が一般に実用に供せられるが、この程度のSi濃度では可成り徐冷しない限り後述する如く、準安定系の反応の方が起りフェライトは生じ難く地は殆んどパーライトのみとなる。新理論によれば「オーステナイト→過飽和フェライト→フェライト+黒鉛」の方が「オーステナイト→パーライト」なる反応よりも高温にお

いて起るから、前者を完結せしめ得れば、パーライトを生じない。Si 2% 或いはそれ以上の白鉄は第1段黒鉛化終了後、やゝ緩慢に冷却すれば第1の反応が完全に進行し地にはパーライトを生じない。Si量が増すことによつて黒鉛系の反応が起り易くなる原因はそれによつて A_1 変態温度が上昇し、Cの擴散が早くなることと、黒鉛、セメンタイト兩系の共析温度差は大となりパーライト系に達する以前に黒鉛系の反応が完了するためである。

黒鉛化現象に対してSiの外にMn, Cr等が如何なる影響を有するかについても種々の研究があるが⁽¹⁾、これ等は何れも上述の反応に対するものではない。Fe-C-Si三元系においてはFe-C系の共析点が α , γ , C(黒鉛又はセメンタイト)三相共存の温度域に擴大する。ある一定のSi濃度で切断面を作れば、三相三角形断面があらわれるが、 γ 相の点S, S'の濃度差、温度差は更に第四、第五の元素によつて左右される。Si, Al等黒鉛化を促進する元素は再温度差を増大せしめ、Mn, Cr等黒鉛化を妨害する元素は状態図的には兩者の濃度差、温度差を著しく接近せしめるとされている⁽³⁾。本研究ではこれ等元素の A_1 温度域における影響を直接実験し、黒鉛化に対する作用と A_1 温度に対する影響を比較検討した。

II. 實 験

1. 方針 黒鉛化を促進せしめるSi, Alの A_1 温度域に及ぼす影響と、妨害元素のCr, Mnの同じ影響を比較検討する。但しFe-C二元系に対してCr, Mnの作用は見難いから、便宜上Siをある濃度初めに添加し、その三元系に

* 東北大学金属材料研究所

(1) 菊田, 鑄物本質論, 工業図書, (1936); Piwowarsky, Graugussz und die Phisi kalish-Metallurgischen Grundlagen seiner Heritellung, (1929); 澤村, 水曜会誌, (1922~25); Schwartz, Ruff, T. A. S. M., 25 (1937); 著者, 本誌, 13 (1949); 14 (1950), etc.

(2) 青木, 本誌, 11 (1947).

(3) Alloys of Iron Research Monograph Series: Fe-C, Fe-Mn, Fe-Cr, Fe-Si etc.

対する Cr, Mn の影響を検討して行くことにした。即ち三元系状態図において Si—一定濃度の断面についてその A_1 域がこれ等第三元素によつて如何に影響されるかを検討するわけである。

2. 試料 高周波炉により高純度 Fe-C 母合金を電解鉄と電極炭素とより熔製し、これに金属 Si, Mn, Cr, Al 等を合金せしめて Table 1 の如き試料を作つた。試片は 6mm ϕ の金型鑄造の白鉄である。

Table 1

Spec. No.	Compositions of Specimens (%)						
	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr
S-1	3.01	1.18	0.813	0.010	—	—	—
S-2	3.03	1.89	0.012	—	0.027	—	—
S-3	2.95	2.83	0.012	0.016	0.031	—	—
A-1	—	0.019	—	—	—	0.78	—
A-2	3.24	—	—	0.009	0.026	2.01	—
A-3	2.95	0.12	0.23	—	—	2.95	—
M-11	3.01	1.23	0.34	0.003	0.028	—	—
M-12	3.04	1.11	0.81	—	—	—	—
M-13	3.09	1.22	1.42	0.009	0.026	—	—
M-14	3.01	1.24	1.74	—	—	—	—
M-21	3.00	2.06	0.24	0.009	0.036	—	—
M-22	3.02	2.08	0.52	—	—	—	—
M-23	3.07	2.07	0.86	—	—	—	—
M-24	2.93	2.31	1.30	0.027	0.023	—	—
M-25	2.96	1.94	1.73	—	—	—	—
M-26	2.87	2.27	2.90	0.027	—	—	—
M-31	2.90	2.88	0.54	trace	0.026	—	—
M-32	3.02	2.99	0.75	—	—	—	—
M-33	2.76	3.21	1.25	0.011	0.025	—	—
M-34	2.75	3.23	1.90	—	—	—	—
M-35	3.28	3.21	2.10	0.010	0.028	—	—
C-11	2.95	1.47	0.037	0.010	0.031	—	0.43
C-12	3.00	1.21	—	—	—	—	1.04
C-21	—	2.40	0.009	—	—	—	0.36
C-22	3.04	2.37	—	0.009	0.032	—	0.49
C-23	—	2.36	—	—	—	—	0.86
C-31	3.04	2.93	0.0032	—	—	—	0.44
C-32	—	—	0.0034	0.023	0.012	—	0.78
C-33	—	2.97	—	—	—	—	1.46
Spec. No.	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr
Com- pn%							

3. 実験 上記の試料を第 1 段黒鉛化せしめ、レーデブライトセメンタイトを完全に消失せしめる。これを各 2~3cm の長さになり、950° 附近から A_1 点前後の所要温度に保たれている鉛バス中に焼入れし、所要時間保持した後水中に焼入れして組織を検鏡した。

III. 結 果

1. 組織変化の考察 結果の解釈にあつてオーステンパーによつて起り得る組織変化を状態図の上から考察しておく必要がある。今或る Si 濃度で Fe-C-Si 三元系の切断面を作れば、Si 濃度如何によつては Fig. 1 の (a) 又は (b) のように α , γ , 黒鉛三相域とオーステナイト-パーライト共存域とが離れる場合と重なる場合とがある。Si, Al 等黒鉛化促進元素は (a) のようになり、Mn, Cr 等は (b) のようになり易い。いま α なる組成の合金を T なる温度からそれぞれ $T_1, T_2, \dots, T_6$ なる温度でオーステンパーした場合

の組織変化を考察すれば、次のようになるであろう。

① T_1 ; ② T_2 ; T_1 は安定系の黒鉛溶解度内であるから黒鉛と γ , T_2 はセメンタイト系のオーステナイト-セメンタイト共存域であるが、黒鉛が析出するか、セメンタイトが析出しても後安定系に移行し、何れの場合にも地はオーステナイトのみで遊離フ。ライトも パーライトも 生じない。然し ② の場合にはオーステナイト、セメンタイト (初析; パーライト状ではない)、黒鉛共存となる可能性がある。

③ T_3 (a) の場合は α , γ , 黒鉛の三相共存域に入るから、安定系では地にはこの三相を一定に生じ、時間の経過によつてもこの比は変化しないこととなるが、これは黒鉛と α の共析が起るとした場合であるがこの共析は起り難い。黒鉛共析組織はまだ発見されていないから共析は起らぬと仮定すれば (以下同様に仮定する) γ から黒鉛を析出し残りの γ から α を析出してこの三相となる。一方セメンタイト系では地はオーステナイト相で、過飽和の C をセメンタイトの形で析出してくる。特に Cr, Mn が多くない限りセメンタイト系のみが起ることは殆んどなく、ある程度長時間のオーステンパーによつて試料は安定系に変るからオーステナイトからフェライトを生じ、既析出のセメンタイトはオーステナイトにとけこむ。従つて γ , α , 黒鉛、セメンタイトの混合物のときもあり得るし、セメンタイトのみなくなつていくこともある。

(b) の場合も全く同様で何れにせよこの温度ではパーライトは生じていない。

④ T_4 (a) 安定系の A_1 変態以下であるから α +黒鉛で、外に未変化の γ のあることもある。準安定系では「オーステナイト+セメンタイト」域で安定、準安定何れに従つてもパーライトを生じない。

(b) 黒鉛系においては ③ の (a) と全く同様である。セメンタイト系では γ , α , セメンタイト (パーライト) 共存域に相当する。初めから安定系の変化をすればパーライトはあらわれてないが、初めにセメンタイト系の変化をすればオーステナイトとパーライトとが一定比で共存することになる。又 ES 面に対して過冷する場合も考えられるが、このときは地は全部オーステナイトで黒鉛又はセメンタイトを析出してくる。安定系の変化以外は何れも平衡状態ではないから、引続き変化を起して安定系に行く可能性がある。パーライトを生じた場合はパーライトが黒鉛化を起して安定系の平衡に達するが、安定形は三相共存域なるゆゑ平衡に相当する α , γ , 黒鉛を出して平衡することになる。

⑤ (a), (b) 安定系については A_1 変態以下であり、セメンタイト系については三相共存区域である。従つて安定系の変化をするときは地はフェライトのみとなり、セメンタイト系の変化をするときは、オーステナイトとパーライトとが一定比で共存する。この場合パーライトが黒鉛化を起し、安定平衡に移行すれば勿論フェライトのみとなる。又オー

ステナイトが過冷されるとすれば、 α, γ 共存状態をへてフェライトのみの状態に移行する。実験的にはオーステナイト

で示した。太線は安定系、細線は準安定系で又鎖線はそれぞれの反応の開始する温度、実線は終了温度である。これ等の

Fig. 1 Sectional Diagrams of Fe-C-Si System by a Constant Si-per cent.

とパーライト共存状態からパーライトが黒鉛化してフェライトのみの状態に移行するのが見られ過冷されるのは見られない。概してパーライトを生ずる変化はフェライトを生ずるものより起り易い。

⑥ (a), (b) 安定系についても準安定系についても A_1 変態温度以下であり、「オーステナイト→パーライト」の変化が行われる。

以上は本実験に関係ある組織変化について状態図上から変化の過程を考察したものであるが、上記の反応の部分的な

Fig. 2 Change of the Eutectoid Temperatures by the Composition.

図から次の事柄が知られる。(1) Fe-C系では安定系、準安定系に約 10° (4) の差があるが、Si 1% では安定系の終了温度と準安定系の開始温度との差は約 10° 又 2% では 15° , 8% では 25° になる。一方 Al の場合はこの差が Si の場合よりも著しく、Al 1% では 15° , 2% では 20° , 3% では 30° である。(2) Fe-C-Si に Mn, Cr 添加の影響をみればそれぞれ Fig. 3, 4 のような結果になる。即ち (3) Mn が入れれば A_1 温度は下り Cr が入れれば著しく上昇する。この傾向は Si 濃度の低い程度著ろにあらわれる。(4) 何れの場合でも

Fig. 3 Change of the Eutectoid Temperatures by the Composition.

進行や反応速度の大小等によって得られる組織はいろいろになる。然し判定の基準は上記の如くに考えられる。

2. 実験結果 Fig. 2~4 にそれぞれの場合を一括し

Fig. 4 Change of the Eutectoid Temperatures by the Composition.

Si, 一定の場合には Mn, Cr が多くなる程 A_1 温度の降下又

(4) Epst-in, Alloys of Iron and Carbon. 1 (1936), 157.

は上昇の傾向が著しくなる。(5) 更に著しいことは Si, Al の場合には安定系の終了温度が常に準安定系の開始温度以下になっているが (Fig. 2), Mn, Cr の場合にはこの範囲の濃度で両温度の逆転が起り、交差点の Mn, Cr 濃度は Si 濃度の低い程低い位置にある。この傾向は Mn より Cr の方が遙かに著しい。(6) Si, Al の場合には安定系の A_1 開始温度と準安定系のそれとの温度差はこれ等元素の量と共に増大するが, Mn, Cr が添加されると Si 各濃度においてこれ等添加元素の量と共に逆に減少し, その減少量は Cr の場合の方が Mn のときに比較し遙かに著しい。

最初に述べたように黒鉛化現象は, セメントタイトと平衡している C 濃度の高いオーステナイト域から黒鉛と平衡している C 濃度の低いオーステナイト域に C が擴散し, 黒鉛を析出して行く現象であり, 従つてある温度における黒鉛系, セメントタイト系の C 濃度の差が大きい程, 擴散を起させる C 濃度勾配が大となり, 従つて黒鉛化は進行し易くなる。この見地から本実験の結果を見れば文献に見られる Al, Si の

安定系の A_1 変態温度域内に相当し, 大体この温度に 40 分保持した時のフェライトの状態と同じであり, α - γ -黒鉛で三相平衡が成立している。Phot. 2 は試料 M 34, 740° に 80 分保持した後水中冷却したものであり, 地は大部分フェライトになつており約 30% のマルテンサイトと約 10% のパーライトが散在している。この試料では 3 分では完全にマルサンサイトであるが, 6 分では地にパーライトの島を生じ, 20 分では黒鉛の周囲にフェライトの島があらわれてくる。40 分ではフェライトの部分が増大しパーライトはやや減少する。240 分ではパーライトは消失しマルテンサイトの島がフェライトの地中に点在する組織となる。Phot. 3 は試料 C 21 で 780° から水中に冷却したもので, 地はマルテンサイトでパーライトの島が点在している。これは 240 分保持後の試料であるが, 60 分頃からパーライト量は変化しない。写真中白くみえる部分は, パーライトであるが腐蝕の加減で白くみえるのでフェライトではない。即ちこれは準安定系の α , γ , セメントタイト共存域である。

×300
Photo. No. 1. Spec. C-31. Mart.
+ Ferrite-Patch. 800°

×100
Photo. No. 2 Spec. M-34 Mart
(Grey) + Ferr. (Matrix)
+ P. (dark grey) 740°

×100
Photo. No. 3. Spec. C-21
Mart. + p. (780°)

黒鉛化促進力の強弱⁽⁵⁾と安定系, 準安定系の A_1 温度差の擴大力及び Mn, Cr の黒鉛化妨害力の強弱⁽⁶⁾と兩系の A_1 温度差の縮少力の強弱とはよく一致した結果になつている。

次に代表的な二, 三の組織の顯微鏡写真を示した。Phot. 1 は試料 C-31 で 800° に 240 分保持した後水中に焼入れしたものである。地はマルテンサイトでこれは 800° ではオーステナイトであつた部分, 白い片状はフェライトで

V. 結 論

オーステンパー法により Fe-C 系の共析温度に及ぼす Si, Al の影響と Fe-C-Si 系に対する Mn, Cr の影響を実験し, 黒鉛系及びセメントタイト系の A_1 温度区域を測定した。その結果 Si, Al 等黒鉛化促進元素は兩者の温度差を大ならしめ, かつ黒鉛化促進力の強い Al の方がこの作用は著しく又黒鉛化を妨げる Mn, Cr は温度差を減少せしめ, その影響力は妨害力の強い Cr の方が遙かに著しいことを見出した。

最後に本研究に対して御懇篤な御指導を賜つた岩瀬慶三教授に対して深甚の感謝の意を表する。又本研究は文部省科学研究費によつたもので謝意を表する。

(5) 著者, 本誌, 13 (1949).

(6) 菊田, loc. cit; 澤村, loc. cit; Schwartz, Ruff, loc. cit.