白鉄の黒鉛化に関する研究(第4報) マグネシウムの影響*

二 川 和 正**

Kazumasa Futakawa: Studies on Graphitization of White Cast-Iron (4th Report). The Effect of Magnesium. Of the effects of chemical composition on graphitization of white cast iron, in the study reported herein, the effect of magnesium was investigated by varying the magnesium content to 0, trace and 0.016% in the case of 2.1% of carbon and 1.65% of silicon contents. The behavior of graphitization of white cast iron was studied in the same method as described in the 1st report. The results obtained were as follows: (1) The time required for the completion of the first stage of graphitization was the shortest of all samples in the case of trace content of the residual magnesium and was again prolonged by increasing the residual magnesium content. (2) In the case of trace of the residual magnesium content, the temper carbons were the smallest in size and the largest in number of all samples. However, in the case of 0.016% of the residual magnesium content, the temper carbons were again decreased in number and became spherulitic in form. (3) In the isothermal transformation diagram for the second stage of graphitization the curves for beginning and ending points of the direct transformation were moved to the right with increase of the residual magnesium. Accordingly, the time required for the completion of the second stage of graphitization at the same temperature through the direct transformation was remarkably prolonged with increase of the residual magnesium, and also the curves of the beginning and the ending points of the pearlite transformation in the diagram were moved to the right therewith. (4) The time required for the completion of the second stage of graphitization through the indirect transformation was the shortest of all

** 大阪府立大学工学部

* 1956年4月本会東京大会に発表

samples in the case of trace content of the residual magnesium and was again prolonged by increasing the residual magnesium content. (5) The temperature range, in which the time required for the completion of the second stage of graphitization was shortened by the direct transformation rather than the indirect transformation, was determined for all the iron samples tested in this work.

(Received May 8, 1958)

I. 諸 言

白鉄の黒鉛化に及ぼす Mg の影響として熔鉄に添加された Mg はその残留量少き場合は Mg の強力な脱酸、脱硫効果により黒鉛化完了時間を短縮するが、その残留量の増加とともに黒鉛化阻害の影響が漸次現われ、黒鉛化完了時間を増加するとともに焼鈍黒鉛は球状乃至は丸味を帯びてくることを著者⁽¹⁾は報告した。また岡本、鳥取⁽²⁾も同様な結果を報告している。また谷村、関⁽³⁾は Mg の添加により鑄鉄が白鉄化し易くなる特性を利用して高硅素鑄鉄による急速可鍛鑄鉄を提唱した。

以上は可鍛鑄鉄の場合であるが、球状黒鉛鑄鉄の場合には普通鑄造状態では基地は遊離セメントライトとパーライトあるいは遊離フェライトとパーライトになり、これに優れた延性を与えるためには基地を完全にフェライト化するための黒鉛化焼鈍を必要とする。この場合 Mg 処理による球状黒鉛鑄鉄の黒鉛化の挙動は Mg 処理した白鉄の黒鉛化の挙動より類推出来るかも知れない。

先に発表した著者の報告では白鉄の黒鉛化に及ぼす Mg の影響として主として第1段黒鉛化の場合について述べたが、本報では白鉄の黒鉛化に及ぼす化学成分の影響として既報に引続き、Mg の影響について第1段黒鉛化とともに第2段黒鉛化における直接変態、および間接変態について記述する。

II. 試料および実験方法

本実験に使用した鑄鉄の化学組成を Table 1 に示す。

試料は八幡ノヂュラー鑄鉄用鋳鉄と電解鉄をクリップト

Table 1 Chemical composition of specimens.

Specimen	Chemical composition (%)						
	C	Si	Mn	P	S	Mg	
						Added	Residual
Mg-0	2.05	1.63	0.17	0.030	0.039	0	—
Mg-1	2.11	1.68	0.17	0.020	0.024	0.2	tr.
Mg-2	2.03	1.65	0.17	0.023	0.019	0.4	0.016

ル炉で混合溶解し、フェロシリコンを添加、所定の Si 量にし、純マグネシウムを添加後約 1350° の熔湯を生砂型に鑄込み、7mmφ の白鉄にした。なお試料は C 約 2.1% および Si 約 1.65% で 1 試料は Mg を添加せず他の 2 試料は Mg を添加したもので合計 3 種の白鉄である。

実験方法は第1報⁽⁴⁾と同様に行い、まず第1段黒鉛化は 950° で行いシュヴナール膨脹計によりその黒鉛化状況を

しらべるとともに、黒鉛化完了時間を測定した。なお第1段黒鉛化完了後炉冷した試料の黒鉛粒数を測定した。

また第2段黒鉛化は第1段焼鈍のために 950° で 2 時間保持し、炉冷した試料を長さ 10 mm に切り、再度 900° に加熱した炉中に急速に装入、その温度に 30 分保持した後 3°C/min の冷却速度で 810° まで冷却し、その温度に 10 分保持後所定温度に保持した鉛浴中に焼入れ、各種時間恒温保持水冷し、検鏡して第2段黒鉛化の進行状況をしらべた。

III. 実験結果ならびに考察

1. 第1段黒鉛化

黒鉛化膨脹曲線を Fig. 1 示す。図よりわかるように、

Fig. 1 Dilatation-time curves in the first stage of graphitization at 950°.

2 試料 (Mg-0 および Mg-1) は 950° に達すると同時に黒鉛化を開始するが他の試料 (Mg-2) は 3 分程度の潜伏期間後黒鉛化を開始する。試料 Mg-0, Mg-1 および Mg-2 の 950° における黒鉛化完了時間はそれぞれ 40 分、30 分および 40 分であり、第1段黒鉛化完了後炉冷した試料の黒鉛粒数は 1 mm² 当りそれぞれ 58, 211 および 165 である。このように Mg trace の試料 (Mg-0) において黒鉛化完了時間が最も短縮され、黒鉛粒数も最も多いが、Mg 量の増加により黒鉛化完了時間は再び遅延される。なお Mg の添加により焼鈍黒鉛の形状は丸味を帯び試料 Mg-1 においては普通可鍛鑄鉄に見られるような形状であるが試料 Mg-2 においては略々完全な球状を呈する。一方 Mg trace の場合 (Mg-1) は別として、黒鉛粒数は Mg を添加しなかった試料 (Mg-0) よりも Mg 0.016% の残留量をもち、その焼鈍黒鉛形状が球状を呈する試料 (Mg-2) の方が多く、従って Mg により焼鈍黒鉛粒数が増加させられることがわかる。以上の結果はすでに報告された著者の実験結果と同様である。

Mg trace の試料 (Mg-1) において黒鉛化完了時間が最も短縮されたのは Mg の脱酸、脱硫効果に基づく焼鈍黒鉛粒数の著しい増加によるものであり、Mg 0.016% の残留量をもつ試料 (Mg-2) において再び黒鉛化完了時間が増加するのは Mg による黒鉛化阻害効果によるものと考えられる。

(1) 岡林、二川：本誌，17 (1953)，378.

(2) 岡本、鳥取：鉄と鋼，37 (1951)，No. 10, 18.

(3) 谷村、関：鑄物，22 (1950)，No. 8, 1.

(4) 二川、岡林：本誌，21 (1957)，256.

Fig. 2 (Mg-0)

Fig. 3 (Mg-1)

Fig. 4 (Mg-2)

Fig. 2, Fig. 3 and Fig. 4 Isothermal transformation diagrams for the second stage of graphitization.

- a : Beginning of direct transformation.
- b : Ending " " "
- c : Beginning of pearlite transformation.
- d : Ending " " "
- e : Ending of graphitization of pearlite.
- L. T. E. D. T. : Lowest temperature of ending of direct transformation.

2. 第 2 段 黒 鉛 化

試料 Mg-0, Mg-1 および Mg-2 の第 2 段黒鉛化恒温変態図をそれぞれ Fig. 2, Fig. 3 および Fig. 4 に示す。

(1) 直 接 変 態

恒温変態図に示されるように、直接変態の開始ならびに完了線は Mg 量の増加とともに長時間側に移行する。例えば 770° における試料 Mg-0, Mg-1 および Mg-2 の変態開始時間はそれぞれ 5 分, 7 分および 10 分であり、変態完了時間はそれぞれ 1 時間 40 分, 2 時間 50 分および 5 時間である。このように Mg 量の増加とともに直接変態による黒鉛化の開始が遅れるとともにその完了も著しく遅延される。なお試料 Mg-0 および Mg-2 においては準安定系共析

点 (763°) 以上においてのみ直接変態により黒鉛化が完了するが、試料 Mg-1 においてはさらに低温度 (758°) まで直接変態により黒鉛化の完了し得る温度範囲が拡大される。従って同一温度では直接変態による黒鉛化完了時間は Mg 量の増加とともに著しく増大するが直接変態のみにより黒鉛化が完了し得る最低温度附近、例えば試料 Mg-0 の場合 765° において黒鉛化は 30 分で完了し、試料 Mg-1 の場合も 760° において同じく 30 分で完了する。

(2) 間 接 変 態

恒温変態図に示されるように、パーライト変態の開始ならびに完了線は Mg 量の増加とともに長時間側に移行する。パーライトの黒鉛化完了線は Mg trace の試料 (Mg-1) は Mg 無添加の試料 (Mg-0) に比し短時間側にあるが、Mg 0.016% を含有する試料 (Mg-2) では再び長時間側に移行し、Mg 無添加のものよりもさらに長時間側にある。例えば試料 Mg-0, Mg-1 および Mg-2 の黒鉛化完了時間は 740° においてはそれぞれ 1 時間 40 分, 1 時間 20 分および 2 時間 10 分であり、700° においてはそれぞれ 3 時間 20 分, 2 時間 30 分および 4 時間 20 分である。このように間接変態によっても第 1 段黒鉛化の場合と同様に Mg trace の場合、黒鉛化完了時間は最も短縮されさらに Mg の増加により再び増大する。

一般にある温度以下においてはパーライト変態の開始が直接変態の開始に先行するが、Mg 量の増加とともに直接変態およびパーライト変態のいずれの開始も遅れるため本実験結果においてはいずれの試料ともその温度は略々 730° である。またいずれの試料においても直接変態による方が間接変態によるよりも黒鉛化完了時間の短縮される温度区間が存在する。

J. E. Rehder⁽⁶⁾ は 0.06~0.20% 範囲の S を含有する工業用黒心可鍛鑄鉄に対しては S の影響を中和するに必要な Mn 量は $(S \times 1.7) + 0.15\%$ であるが、S の含有量が非常に低い 0.01% 程度の球状黒鉛鑄鉄ではその Mn 量は $(S \times 1.7) + (0.02 \sim 0.04)\%$ であり、球状黒鉛鑄鉄中の Mn 量は S 量が、より多い灰鑄鉄や可鍛鑄鉄よりも鑄造時に残留するパーライト量およびパーライトの分解速度に相当大きな影響をもつであろうといっている。すなわち S 含有量の非常に低い鑄鉄中の Mn 量は直接変態およびパーライトの黒鉛化速度に非常に大きな影響を与えることを示唆している。本実験に使用された白鉄の Mn 量は一定であるが Mg 添加量の増加とともにその脱硫効果により S 量が減少している。従って Mg の脱硫効果に基づく Mn の影響が考えられるが、本実験に使用された白鉄の Mn 量は一定であるとともに、Mn および S 量は比較的少く、合金化された Mg の影響を考えずに単に Mg の脱硫効果に基づく Mn の影響のみを考えることは出来ない。従って両者の合成された効果が現われたものと考えら

(5) J. E. Rehder : Trans. AFS, 58 (1950), 298,

れる。

本実験結果よりわかるように、Mg を添加した試料は無添加の試料よりも第1段黒鉛化によって生じた黒鉛粒数が著しく多いにも拘らず、Mg 量の増加とともに直接変態が著しく遅延される。そして Mg によりパーライト変態の遅延も起る。従ってオーステナイトの分解速度は Mg により著しく影響されることがわかる。また間接変態についてはその結果は第1段黒鉛化の場合と略同様であり Mg trace の試料 (Mg-1) はパーライトの黒鉛化完了時間が最も短くこれは焼鈍黒鉛粒数が非常に多いことに起因するものであり、Mg 0.016% の試料 (Mg-2) はパーライトの黒鉛化完了時間が最も長く、その理由として試料 Mg-1 の場合よりも焼鈍黒鉛粒数が少ないことが挙げられるが試料 Mg-0

の場合よりもづつと多く、従ってその他に Mg の合金化による黒鉛化阻害効果および黒鉛の形状効果などが考えられる。

試料 Mg-1 において直接変態により、黒鉛化の完了し得る温度が低温まで拡大されたのは Cu の場合⁽⁶⁾と同様に、パーライト変態の開始が Mg 量の増加により遅れ、パーライト変態の開始前にすでに直接変態により黒鉛化が完了したためで、さらに Mg 量の多い試料 Mg-2 の場合は直接変態の完了が著しく遅延されたためにこのような現象が起らなかったものと考えられる。

(3) 顕微鏡組織

第2段黒鉛化における直接変態を示す顕微鏡組織の代表例として Photo. 1 に 770° にて 100 分恒温保持後水焼

Photo. 1 Microstructure of specimens transformed isothermally at 770° for 100 minutes and then water-quenched. ($\times 300$) Nital etch.

Photo. 2 Microstructure of specimens transformed isothermally at 740° for 1 minute and then water-quenched. ($\times 300$) Nital etch.

Photo. 3 Microstructure of specimens transformed isothermally at 740° for 30 minutes and then water-quenched. ($\times 300$) Nital etch.

(6) 二川：本誌，21 (1957)，382.

入したものを示す。試料 Mg-0 では直接変態のみによって

黒鉛化が殆んど完了し、殆んど完全なフェライト地に未変態のオーステナイト(写真ではマルテンサイトであるが以下オーステナイトと記す)の痕跡を残すに止まるが、試料 Mg-1 ではフェライト地に比較的多量の未変態のオーステナイトが残り、試料 Mg-2 ではさらに多量の未変態のオーステナイトが残存する。

次にパーライト変態を示す顕微鏡組織の代表例として Photo. 2 に 740° にて 1 分恒温保持後水焼入したものを示す。試料 Mg-0 はパーライト変態がかなり進行した状態で直接変態もかなり進行し、試料 Mg-1 はパーライト変態の始まったところで両試料とも直接変態によって生じたフェライトと未変態のオーステナイトとパーライトが共存する。試料 Mg-2 ではパーライト変態が未だ起らず、直接変態の始まったところで黒鉛粒の周囲に直接変態によって生じたフェライトが僅か存在し、基底は未変態のオーステナイトである。

次にパーライトの黒鉛化を示す顕微鏡組織の代表例として Photo. 3 に 740° にて 30 分恒温保持後水焼入したものを示す。試料 Mg-0 では多量の層状パーライトおよび球状セメントイトを残すが、試料 Mg-1 ではそれらの量が非常に減少しフェライト量が増してくる。試料 Mg-2 では試料 Mg-1 よりもさらに多くのパーライトを残している。

以上 Photo. 1 および Photo. 2 より Mg により直接変態およびパーライト変態は遅延されるが、Photo. 3 より間接変態の場合は Mg trace の試料 (Mg-1) において最も黒鉛化が促進され、さらに Mg 量の増加により黒鉛化は再び遅延されるのが明らかに看取される。

IV. 総 括

C 約 2.1%, Si 約 1.65% で、Mg を添加しなかったものと残留 Mg 量それぞれ trace および 0.016% の白鉄を用いて黒鉛化におよぼす Mg の影響をしらべた結果を要約すると次のようである。

(1) 第 1 段黒鉛化完了時間は残留 Mg 量 trace の場合最も短く、残留 Mg 量の増加によって再び増大する。

(2) 焼鈍黒鉛は残留 Mg 量 trace の場合最も小さくかつその粒数は最も多い。しかしながら残留 Mg 量 0.016% の場合再びその粒数を減少し黒鉛の形状は球状を呈する。

(3) 第 2 段黒鉛化 恒温変態図において直接変態の開始ならびに完了線は残留 Mg 量の増加とともに長時間側に移行する。従って同一温度での直接変態による黒鉛化完了時間は残留 Mg 量の増加とともに著しく増大する。なお残留 Mg 量 trace の場合のみ準安定系共析点以下においても直接変態のみにより黒鉛化が完了する温度区間が存在する。

(4) 間接変態による黒鉛化完了時間は残留 Mg 量 trace の場合最も短く、残留 Mg 量の増加によって再び著しく増大する。ただしパーライト変態の開始ならびに完了時間は残留 Mg 量の増加とともに増大する。

(5) 第 2 段黒鉛化完了時間は各試料とも間接変態によるよりも直接変態による方が短縮される温度区間が存在する。

終りに本研究遂行に当り御指導を願った大阪大学教授茨木正雄博士、色々お世話になった大阪府立大学教授斎藤省三博士、同講師岡林邦夫氏ならびに実験に協力して頂いた大阪府立堺工業高校教諭田中 武君に謝意を表する。