カルシウム黒鉛鋼の黒鉛化条件ならびに組織変化*

音谷登平** 師岡保弘*** 形浦安治**

Tohei Ototani, Yasuhiro Morooka and Yasuzi Kataura : Graphitizing Condition and Structural Change of Calcium Graphite Steel. It has been found that nodular graphite steel may be more readily obtained in the as-cast state by addition of a suitable Fe-Ca base alloy to molten steel of hypereutectoid composition. Steels containing 0.7~1.6% C were melted in alumina crucibles by a high frequency induction furnace. Effects of additional amounts of Fe-Ca base alloy and carbon contents on the amounts of free graphite, graphite distribution and matrix hardness were investigated. The results may be summarized as follows: (1) The structure with nodular graphite in the fine pearlite matrix is produced when silicon contents above 0.7% and carbon contents above the eutectoid composition are present. With increasing carbon content and additional amount of Fe-Ca base alloy, free graphite increases. (2) With increasing additional amount of the above alloy, steel tends to vary in matrix hardness: Steel containing 0.7~0.8% C increases remarkably the hardness, but such an increase has not been observed in steels containing 0.9~1.3% C. Conversely 1.6% C steel decreases the hardness. (3) For the purpose of graphitization in the as-cast state the amount of residual calcium must be maintained about 0.007 to 0.04%.

(Received November 30, 1966)

I. 緒 言

鑄鉄は鋼に比較して鑄造性がとくに優れているほか、耐摩耗性、被切削性、減衰能、切欠き効果などの物理的諸性質においても優れた特徴をもっているが、これらの特徴の大部分は鑄鉄中の黒鉛の存在に帰結される。しかし鑄鉄の機械的性質は鋼に比較するとはるかに劣るので、鋼の熱処理性や熱間および冷間加工性と、鑄鉄の特徴を兼備した新しい材料の研究が要求され、いわゆる黒鉛鋼 Graphitic steel が得られるようになった。この鋼は 1937 年 Schwartz⁽¹⁾ および Edmunds⁽²⁾ によつてはじめて見出されたものである。米国においては、すでに約 30 年以前工業界に導入され^{(3)~(6)}、ダイス鋼、クランク・シャフト、ピストン、カム、歯車などの鋼や⁽⁷⁾、高度の耐摩耗性を必要とする機械部品に使用されて好成績をおさめており、また最近ソビエト連邦においても黒鉛鋼に関する研究^{(8)~(10)}が行なわれているが、わが国では佐藤らによる多くの基礎的研究がある^{(11)~(12)}。と

ころで従来の黒鉛鋼は、過共析鋼の初析セメンタイトを鍛造と熱処理によつて黒鉛に変えたもので、C は 1.5% 前後であり生じた黒鉛は塊状または凝集状を呈している。また Si の存在は黒鉛化を促進するが、黒鉛化焼鈍前に鍛造または圧延すると黒鉛化が一層容易になるので、黒鉛化と加工性の関係から Si は 1~1.5% に限定されている⁽¹³⁾。しかしこの黒鉛化も従来のごとく、鍛造や熱処理によらずに、鋼塊および鑄造状態で所要量の黒鉛が得られると、可鍛性の鋼はもちろん複雑な形の鑄物にも利用できるので工業的利用価値も大きいと考えられる。

過共析鋼は普通の凝固冷却においては、初析セメンタイトを析出し、組織はパーライトと初析セメンタイトから成っている。著者らは共析または過共析成分の溶鋼に Ca または Ca 合金を添加すると、冷却過程において黒鉛を析出し組織は初析セメンタイトを含まなくなることを見出した^{(13)~(14)}。鋼におけるかかる Ca の黒鉛析出作用は従来知られていない現象であり、これに関する研究は存在していない。ただ Ca が鑄鉄における黒鉛の形を球状化することは前より知られていたが^{(15)~(18)}、鑄鉄はもともと黒鉛を形成するものであり、球状黒鉛を生ずる過程も鋼とは金相学的に異なつていよう。鋼が Ca により凝固過程において容易に黒鉛を析出することは、従来の黒鉛鋼が鍛造と熱処理によりセメンタイトを黒鉛化するのに比較して新しい製法であり、鑄造性を有する点からも黒鉛鋼の有用性は高まるものと思われる。また凝固冷却過程において初析セメン

** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

*** 室蘭工業大学金属工学科 (Department of Metallurgy, Muroran Institute of Technology, Muroran)

* 鉄鋼におよぼす Ca の影響 (第 5 報)

(1) H.A. Schwartz: U.S. Pat., 2,069,423 (1937).

(2) R.A. Edmunds: U.S. Pat., 2,069,717 (1937).

(3) F.R. Bonte and M. Fleischmann: Met. Progress, **31** (1937), 409.

(4) F.R. Bonte: U.S. Pat., 2,087,764 (1937).

(5) G.A. Stumpf and F.R. Bonte: Steel, (1937), 30.

(6) F.R. Bonte: Ame. Machinist, (1937), 10.

(7) A.F. Sprankle: Iron Age, (1952), 100, 106.

(8) P.N. Bidulya: Liteinoe Proizvodstvo, No. 2 (1954), 22.

(9) M.A. Krishtal: ibid, No. 6 (1953), 22.

(10) P.Y. Gruzlov: ibid, No. 4 (1953), 12.

(11) 佐藤, 戸谷: 本誌, **20** (1956), 5, 293, 297.

(12) 佐藤, 戸谷: 本誌, **21** (1957), 234, 648.

(13) 音谷, 師岡, 形浦: 本誌, **26** (1962), 456.

(14) 音谷, 益子: 鉄と鋼, **48** (1962), 669.

(15) H. Morrogh: Brit. Cast Iron Res. Assoc., J. Res. Development, **3** (1950), 249.

(16) H. Morrogh and W.J. Williams: Found. Trade. J., **82**, **83** (1947), 7, 105, 114, 359, 391.

(17) R. Collette and A.L. De Sy: ibid, (1950), 495.

(18) A.L. De Sy: Met. Progress, **58** (1950), 357.

イトを析出せず直接黒鉛を析出することは非常に興味ある現象である。そこで本研究においては Ca 黒鉛鋼の黒鉛化条件ならびにその組織を調べ、また黒鉛の析出過程を詳細に知るため特別に凝固収縮測定機を製作し、Ca による黒鉛の析出過程を研究するとともに Ca による黒鉛析出機構を考察し、さらに Ca 黒鉛鋼の機械的性質を研究せんと試みたものである。

本実験においては、共析および過共析成分の溶鋼に特別に作った Fe-Ca 合金を使用し、鑄放し状態で黒鉛の析出することを見出した。そこで溶湯処理で得られる Ca 黒鉛鋼 (0.7~1.6% C) に関し、(1) Fe-Ca 合金の添加量と組織とくに黒鉛の形状分布との関係、(2) 黒鉛の析出量、形状分布と鋼の C 量との関係、および (3) 鋼の C 量を変えた場合の硬度と Fe-Ca 合金の添加量との関係を明らかにし、鋼の C 量と Fe-Ca 合金添加量を変えた場合の鋼の組織および性質の変化を調べた。

II. 試料および実験方法

試料には電解鉄を使用し、C 量が各々 1.6, 1.3, 0.9, 0.7%, Si 0.7~2% および Mn 0.15% 以下になる 4 種の鋼を作り、これらの各々に黒鉛化剤として特別に溶製した Fe-Ca 合金 (22.51% Ca, 45.86% Si, Bal., Fe) を 0.5, 1.0, 1.5, 3.0% 添加して黒鉛化傾向を調べた。試料は出力 8 kW の真空管式高周波誘導電気炉を用い、アルゴン雰囲気のアルミナ坩堝中で溶解し、22 mmφ×65 mmL の CO₂ プロセスによる砂型に鑄造した。試料重量は 200 g で、1600°C に加熱しその温度で Si 0.3% を用いて脱酸した後、約 10 メッシュの大きさの Fe-Ca 合金を坩堝添加し十分反応させてから鑄造した。溶解ははじめより鑄造終了までの時間は約 5 分で、溶湯中の O, S, N はできるだけ少なくした。これらの元素があると、セメントナイトが安定になるとともに添加した Ca は O および S と化合し消耗されるからである。鑄造した鋼は底部から 20 mm のところを切断し、切断部より 19 mmφ×15 mmL の試片を削り出して、鑄造状態における鋼の基地組織および黒鉛の大きさと分布を顕微鏡を用いて観察するとともに硬度を測定した。

III. 実験結果および考察

1. 鋼の組織変化

(1) 高炭素過共析鋼の鑄造状態における黒鉛の形状分布と基地組織

1.6% C の過共析成分の炭素鋼を鑄造した場合の組織は初析セメントナイトとパーライトから成るが、この同じ成分の溶鋼に Fe-Ca 合金 (以下単に合金という) 0.5% を添加し鑄造すると、初析セメントナイトは無く黒鉛を含んだ微細なパーライト組織を示す。さらに合金の添加量を増すと、析出した黒鉛の数は多くなるがその大きさは次第に小さくなる。基地組織はやはり細かいパーライトであり、合金の添加量が 1.5% 以上になると黒鉛の周囲にフェライトが現わ

れブルス・アイ組織を示すようになる (Photo. 1)。これは添加合金中には Si が約 46% 含まれているので、合金の添

Photo. 1 Specimen 1.45% C treated with 3.0% Fe-Ca alloy. Etchant: 5% Nital. ($\times 200$)

Photo. 2 Electron microstructure of a graphite in calcium graphite steel. ($\times 8,000$)

れブルス・アイ組織を示すようになる (Photo. 1)。これは添加合金中には Si が約 46% 含まれているので、合金の添加量が増すと多量の Si が同時に添加されるからであり、Si が多くなると Fe-C-Si 状態図⁽¹⁹⁾ が示すごとく共析初期に現われるフェライトが黒鉛を核として黒鉛の廻りに析出するためである。Photo. 2 は、Ca 黒鉛鋼における黒鉛の電子顕微鏡写真を示したものである。これによると黒鉛の中にはとくに非金属介在物などの造核物は認められなかった。

(2) 中炭素および低炭素過共析鋼の鑄造状態における黒鉛の形状分布と基地組織

鋼の C 量を減らした約 1.3% C の鋼について前と同様合金を 0.5% から 3% まで添加するときはいずれも黒鉛を析出し、合金の添加量が多くなるにしたがい析出する黒鉛の数も多くなる傾向を示したが、C 量 0.9% の鋼については黒鉛の増加傾向は認められなくなつた。ここで注目すべきことは、C 量が 1.3% 程度に減少すると合金を 3% 添加しても基地組織はパーライトで、1.6% C の高炭素過共析

(19) E. S. Greiner, J. S. Marsh and B. Stoughton: *The Alloys of Iron and Silicon*, (1933), 140.

鋼におけるごとくブルス・アイ組織が現われなくなつたことである。

共析成分に近い鋼においても合金の添加によりやはり黒鉛を生じ、合金の添加量が増加するとともに微細ではあるが黒鉛の数が増し、基地はいずれもパーライトでフェライトは存在していなかつた。このようにC量の比較的低い過共析鋼および共析鋼においても黒鉛の現われることは、従来の黒鉛鋼においては全く見られなかつた現象で、Fe-Ca 合金の添加により黒鉛の析出エネルギーがかなり低くなるものと考えられる。

(3) C 量による黒鉛の形状分布の変化

一定量の合金を添加した場合、析出する黒鉛粒子の大きさはC量の高い鋼ほど大きく、鋼のC量が減少すると次第に微細になる (Photo. 3)。この現象は黒鉛核と黒鉛の結晶成長速度によるものであるが、黒鉛核の数が等しい場合はC量の高い過共析鋼ほど黒鉛の結晶成長速度が大きいためである。すなわち黒鉛として析出し得るC量は後述のごとく高炭素過共析鋼の方が低炭素過共析鋼より多く存在する。ところが黒鉛核の数が等しい場合の黒鉛の結晶成長速度は、黒鉛として析出し得るC濃度に比例するから一定量の合金を添加した場合の黒鉛の結晶成長速度は他の条件がすべて同じであるとする、C量が多くなるほど速くなりC量が少なくなるほど遅くなる。したがって鋼のC量が減少するに伴ない析出する黒鉛粒子も小さくなるものと考えられる。

(4) 鋼のC量と黒鉛化量

以上は顕微鏡による観察結果であるが、Fig. 1 に合金の添加量と析出する黒鉛量の関係を示した。これによると析出する黒鉛量は合金の添加量とともに増加しており、同じ過共析鋼でもC量の高い鋼ほど析出する黒鉛量は多く、C量が共析成分に近くなるにしたがい急激に減少している。すなわち析出する黒鉛量は共析点以上のC量と合金添加量の多いものほど増加しており、添加する合金量が2%以上になると析出する黒鉛量は高C側において著しく多く、共析組成に近づくほど少なくなり、共析点以上のC濃度に対し指数函数的に増加する (Fig. 2)。また 1.6% C の高炭素鋼に少量の合金 0.5% を添加すると黒鉛を含む微細なパーライト組織が得られることはすでに述べたが、この場合の析出黒鉛量は 0.03% でしかも基地はすべて微細なパーライトより成り、初析セメンタイトを

全く含んでいないことは見逃すことのできない現象で、合金の添加により過冷されCの過飽和になっていることが予

Photo. 3 Graphite distribution of as cast calcium graphite steel depending upon carbon contents. Treated with 2.0% Fe-Ca alloy. Unetched ($\times 50$)

Fig. 1 Effect of additional amounts of Fe-Ca alloy and carbon contents on the graphitization of calcium graphite steels.

想される。

2. Fe-Ca 合金の添加量と鋼の硬度変化

過共析成分の鋼に合金を添加すると、黒鉛が析出するばかりに基地がいかに変化するかを硬度測定によつて調べた。

その結果を **Fig. 3** に示した。図より明らかなように、C 量の多い 1.6% C 鋼においては、合金の添加量とともに硬度

Fig. 2 Effect of carbon contents and additional amounts of Fe-Ca alloy on the graphitization of calcium graphite steels.

は合金量が 0.5% のときの約 270 Hb から 3% 添加の場合の約 225 Hb まで減少する傾向を示し、鋼の C 量が約 1.3% になると硬度は合金の添加量によつてほとんど変化しない。さらに C 量が約 0.9% の鋼においては合金の添加量による硬度の著しい変化は見られないが、合金の添加量が多くなると少し硬くなる傾向がある。そして C 量が約 0.7% の鋼になると硬度は合金の添加量とともに著しく増加していくのが見られる。

鉛の析出量が増加していると同時に黒鉛の廻りに析出するフェライト量も多くなり、これらによる軟化作用 (1) が、

Fig. 3 Brinell hardness of calcium graphite steels depending upon additional amounts of Fe-Ca alloy.

Si による基地の焼入れ硬化作用 (2) よりかなり強いのである。C 量の少ない共析成分に近い鋼が合金の添加量に伴ない逆に硬くなるのは、黒鉛化作用による軟化 (1) よりも添加合金中に含まれる Si の基地組織におよぼす焼入れ硬化作用 (2) の方が著しく強くなるためであり、中炭素過共析鋼において合金の添加により硬度があまり変化しないのは、黒鉛化による軟化作用 (1) と Si による基地の硬化作用 (2) が丁度相殺し合う程度に作用していると考えられる。これらのことは **Fig. 4** の模型図でよく説明できる。さらにこの研究において使用した Fe-Ca 合金の共析鋼およ

(A) High carbon hyper eutectoid Steel (1.6% C) (B) Medium carbon hyper eutectoid steel (0.9~1.3% C) (C) Low carbon hyper eutectoid steel (0.7~0.8% C)

Fig. 4 Schematic diagram for the change of hardness of calcium graphite steels depending upon additional amounts of Fe-Ca alloy.

合金添加が鋼の硬度におよぼす作用には、(1) 黒鉛化現象およびフェライト化現象による軟化作用と、(2) 合金中に含まれる Si の導入増加による基地の焼入れ硬化作用とが考えられる^{(20)~(22)}。高 C の過共析鋼が合金の添加量とともに軟化するの、Fig. 2 から明らかなごとく、黒

び過共析鋼の硬度におよぼす作用は、**Fig. 5** により一層明らかである。すなわち約 0.7% C の共析鋼と約 1.6% C の高炭素鋼とは合金の添加量による硬度変化は全く逆であり、中間の C 量範囲の鋼においては合金の添加量に伴ない硬度変化はあまり著しくない。ここで注意すべきことは合金の添加量を一定にした場合の硬度と鋼の C 量との関係である。合金の添加量が比較的多いとき (3% 添加) は、C 量が約 0.7% から約 1.2% 近くまで増しても硬度はあまり増加しないが、C 量が 1.2% 以上の高域になると前述の黒

(20) I. R. Kramer, R. H. Hafner and S. L. Toleman: Trans. AIME, **158** (1944), 138.

(21) M. J. R. Morris and H. W. McQuaid: ASM, *Hardening of Alloy Steels*, (1939), 95.

(22) 岩瀬: 鉄鋼学概論の進歩, 第 1 巻, (1942), 1.

鉛化が著しくなるため硬度は急激に低下していく。これに反して添加合金量の比較的小さい場合 (0.5% 添加) は、鋼

Fig. 5 Change of hardness of calcium graphite steels depending upon carbon contents.

の C 量が低域の約 0.7% から 1% まで増すと硬度は著しく増加する。これは低 C 側では添加合金量が少なく黒鉛化が少なく Si による基地の硬化作用の方が強いので、さらに C 量を増すと黒鉛化作用が少しずつ強くなるので硬度増加は緩慢になつていく。合金の添加量が 1.0% および 1.5% になると硬度は約 1.3% C まで増加するが、それ以上になると黒鉛化作用のため軟化する傾向にある。合金の添加量が 2.0% になると、硬度は約 1.2% C を境にしてこれ以下では C 量とともに増加し、これを過ぎると減少していくことがわかる。

3. Fe-Ca 合金の添加量と鋼中の残留 Ca

従来溶鉄には Ca が溶解しないのが定説であつたのであるが、最近 Sponseller および Flinn⁽²³⁾ は特別に改良した窒化チタンの坩堝を用い、14.7 気圧の加圧系において溶鉄および鉄基合金の Ca の溶解度を測定した。その結果 2925°F (約 1607°C) において純鉄は 0.032% の Ca の溶解度を有し、さらに純鉄に C, Si, Al, Ni を添加することによって Ca の溶解度の増加することが明らかとなつた。

Fe-C 系における Ca の溶解度は共析点 0.87% までは増

Fig. 6 Retained calcium in calcium graphite steels depending upon additional amounts of Fe-Ca alloy.

加するが、過共析組成になると CaC_2 相の析出によつて逆に減少すると報告されている。Fig. 6 に Fe-Ca 合金の添加量と化学分析⁽²⁴⁾で調べた鋼に残留する Ca 量との関係を示した。残留 Ca 量は合金の添加量とともに増加しており、実験に供した共析成分以上の鋼においては Ca は約 0.007% から 0.035% まで残留した。また合金の添加量が等しいときは低炭素鋼より高炭素鋼の方が、Ca の残留量が少ない。この実験事実は Sponseller および Flinn の過共析組成の鋼が CaC_2 相の析出により Ca の溶解度の平衡濃度が減少するという結果とよく対応している。

4. Fe-Ca 合金の添加による鋼中の C および S 量の変化

溶鋼に Ca 合金を添加すると Ca の一部は CaC_2 となることが考えられる。そこで実際にこの合金を使用して Ca 黒鉛鋼を作る場合は、鋼中の C 量がいかに変化するかを一応考慮しなければならない。しかし合金の添加量による C 量の変化は、Fig. 7 に見られるごとく高炭素鋼においては添

Fig. 7 Change of carbon contents in calcium graphite steels depending upon additional amounts of Fe-Ca alloy.

Fig. 8 Change of sulphur contents in calcium graphite steels depending upon additional amounts of Fe-Ca alloy.

加量とともに少しずつ減少するが、低炭素鋼では極めてわずかであり実用上問題がないと思われる。つぎに Ca の脱硫作用による鋼中の残留 S 量は合金の添加量とともに幾分低下する傾向にある (Fig. 8)。さきにも述べたごとく S が多いと鋼中の初析セメントが安定になるばかりでなく

(23) D.L.Sponseller and R.A.Flinn: Trans. AIME, **230** (1964), 876.

(24) 後藤, 池田: 本誌, **22** (1958), 185.

添加した Ca が S と化合して消費され、黒鉛化作用が不十分になるので溶鋼中の S はできるだけ少なくしておく必要がある。通常 S は 0.03% 以下に保持することが望ましい。

IV. 結 論

C 量の異なる 4 種類の鋼 (0.7, 0.9, 1.3, 1.6% C) に黒鉛化剤である Fe-Ca 合金 (22.5% Ca) を各々 0.5~3.0% 添加し、鑄造状態において直接黒鉛を析出する Ca 黒鉛鋼を造り、Fe-Ca 合金の添加量と鋼の組織および硬度変化などを調べた結果つぎの事柄がわかった。

(1) 加工と焼鈍により初析セメンタイトを黒鉛化する従来の黒鉛鋼と異なり黒鉛が直接鑄造状態で得られ、Si 量は最低約 0.7% 以上 C 量は共析以上存在していればよい。析出黒鉛量は共析以上の C 量と Fe-Ca 合金の添加量の増加とともに多くなり、組織は黒鉛と微細なパーライトから成

り初析セメンタイトは認められない。

(2) Fe-Ca 合金処理で得られる黒鉛の形状は、従来の加工熱処理による黒鉛鋼のものより著しく球状である。

(3) 合金の添加量を増すと析出する黒鉛の大きさは小さくなり分布密度は増加する。鋼の C 量が減少すると黒鉛の形は小さくなる。

(4) C 量が約 1.6% の高炭素域において Fe-Ca 合金を約 1.5% 以上添加すると、ブルス・アイ組織を生じ、C 量がそれ以下になると 3% の合金添加においてもブルス・アイ組織は現われない。

(5) 硬度は合金の添加量を増すにしたがい低炭素域 (共析組成付近) では著しく増加し、中炭素域 (約 0.9~1.3% C) ではあまり変化せず、高炭素域 (約 1.6% C) では減少する傾向を示す。

(6) 過共析鋼の完全黒鉛化には、鋼中に少なくとも 0.007~0.04% 程度の Ca 量を残留させることが必要である。