カルシウム黒鉛鋼の黒鉛析出過程について*

音谷登平** 師岡保弘*** 形浦安治**

Tohei Ototani, Yasuhiro Morooka and Yasuzi Kataura : On the Process of Graphite Precipitation of Calcium Graphite Steel. The effect of calcium on the graphite precipitation from the γ phase of the hypereutectoid steel has been examined by a new apparatus for the measurement of solidifying contraction. It has been ascertained that the graphite precipitation in the solidifying process occurred over a range from the vicinity of the saturation curve $E'S'$ of the γ phase (A_{gr} transformation) to the A₁ transformation and graphitization was most remarkably near the A₁ transformation. A large amount of metallic Ca or Fe-Ca alloy addition greatly affected the solidifying contraction curve, leading to a considerable expansion due to ferrite segregation near the A₁ transformation. In this case the rise of the A₁ transformation was not observed, although Si contents increased. The addition of Fe-Ca alloy as the graphitizing agent increased the amount of residual calcium more than that determined by metallic Ca.

(Received November 30, 1966)

I. 緒 言

前報では凝固時における黒鉛の析出過程を知るために、熱分析法や熱膨張計を用いて黒鉛の析出する温度範囲を調

べた。しかし熱分析法の場合、正確に黒鉛析出の温度範囲を知ることはむずかしく適当ではなかつた。一方黒鉛が析出する際にはかなりの膨張を伴うことから、熱膨張計を用いて凝固直後の γ 域から焼入れしたFe-C合金試料を再加熱し、黒鉛の析出する温度範囲を調べてみた。しかしこ

** 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 Metal-

lurgy, Muroran Institute of Technology, Muroran)

* 鉄鋼におよぼすCaの影響(第7報)

れは焼入れ試料の再加熱ならびに冷却における黒鉛の析出過程であつて、厳密には凝固後 γ 域からの真の黒鉛析出現象を捕捉したものであるといえない。すなわち高温より水焼入れした Fe-C 合金試料は γ 相を保持したものでなく、すでにマルテンサイトになっている。このマルテンサイトの格子は大きな歪を有しており、C 原子は異相として析出しやすいポテンシャルエネルギーの増加した状態にあるからである。そこで本実験では凝固冷却の途中で直接 γ 域からの黒鉛析出現象を膨張により測定するため、凝固収縮測定装置を製作し、黒鉛の析出におよぼす Ca の作用を検討してみた。

II. 実験方法および試料

試料に生じた収縮および膨張量を拡大するには種々の方法があるが、Fe-C 合金の casting 時における溶湯の動揺による振動を考慮し、精密なセッティングを必要とする方法を避け、レバー式による自記録方式を採用した。レバーによる方法は拡大率が小さい欠点があるため、通常レバーの数を多くして拡大するが、前述の振動のこともあるので 1 本のレバーにし、倍率の小さい欠点は試料を長くすることによつて補足した。レバーの支点はナイフ・エッジ式にし、試料の長さの変化がレバーに伝わる点と支点との距離はネジによる調節で変化することが出来、拡大率は 20~80 倍の範囲で変え得るようにした。以下の測定においては拡大率をすべて 40 倍とした。溶湯は CO₂ 砂型に casting し、凝

装置全体の図面であり、試料の寸法は Fig. 2 に示した通りである。砂型は人工硅砂 (6 号) と粘結剤を用いて、80

unit: mm

a Specimen	e Sample for microscope
b Feeder	f Sample for chemical
c Specimen fixture	analysis
d Position of thermocouple	g Silica rod to junction

Fig. 2 Size of the specimen.

mm×80 mm×250 mm の金枠中で成形後、CO₂ で硬化させ、数時間後より 1 日以内に使用した。成形した鋳型⑧を⑨の電気炉内に入れ(この場合電気炉は使用しない)、凝固した試料が動かぬよう鋳型を上下に貫通した棒を⑥の固定柱に取り付けてから溶湯を湯口⑦より casting し、注湯し終ると同時に⑬のスイッチを入れて⑤のシンクロ・モーターを始動させる。試料の温度が下るに伴つて生ずる収縮、膨張変化は⑫の石英棒を通じてレバーに伝わる。レバーの微小な移動は 40 倍に拡大され、③のペンの動きとなつて伝達され記録用紙に記録される。試料重量は 600 g で凝固開始より 550°C までの収縮を測定したが、冷却時間は 13 分以内であつた。また⑩に熱電対を挿入して冷却温度を同時に測定した。

溶解母材としては、電解鉄とガスカーボンをマグネシヤ・ライニングの 50 kVA 高周波誘導電気炉で溶製した Fe-C 合金 (1.81% C, 0.17% Si, 0.02% Mn, 0.009% P, 0.007% S) を使用した。この Fe-C 合金 600 g をアルミナ・ライニングの黒鉛坩堝中で 35 kVA 高周波誘導電気炉を用いて再溶解し、1550°C で Si 量を調整後、所定量の金属 Ca、または Fe-Ca 合金 (20.9% Ca, 50.3% Si, Bal, Fe) を溶湯中に挿入添加し、凝固収縮測定装置の鋳型に注湯して黒鉛の析出過程を調べた。Si 量の調整には金属 Si を用いた。金属 Ca は純鉄の箱で包み、攪拌棒にしばりつけて溶湯中に挿入した。測定試料の化学成分は Table 1 に示すごとく、(1) Si 量 1.2% のものに対し、金属 Ca を各々 0.15, 0.35, 0.65% 添加した系と、(2) 金属 Ca の添加量が 0.21 および 0.63% の各々に対し、Si 量を 0.4 から 1.8% まで変化させた系ならびに、(3) Fe-Ca 合金を添加した系の 3 系である。

III. 実験結果および考察

1. 金属 Ca による黒鉛析出過程

Si 量を約 1.2% に一定した過共析 Fe-C 合金に金属 Ca をそれぞれ 0.15, 0.35, 0.65% 添加して黒鉛化処理を施し

unit: mm

① Paper reel	⑥ Mould support	⑪ Specimen
② Roller	⑦ Pouring gate	⑫ Silica rod
③ Recording pen	⑧ CO ₂ sand mould	⑬ Switch
④ Time recorder	⑨ Electric furnace	⑭ Weight
⑤ Synchro motor	⑩ Thermocouple inlet	

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for the measurement of solidifying contraction.

固から冷却する過程における収縮および膨張をこの装置を用いて記録すると同時に温度をも測定した。Fig. 1 は測定

たものを CO₂ 砂型に鋳造し、凝固収縮測定装置により冷却過程における黒鉛の析出過程を調べた。Fig.3 は金属

Ca 処理した試料 B-34 については 783°C 付近から黒鉛の析出がはじまって A₁ 点に近づくにしたがい黒鉛の析出に

Table 1 Chemical composition of specimens (%).

Mark		Additional amount of graphitizing agent		T.C	Si	Mn	P	S	Ca
I	B-32	Ca	0.15	1.40	1.26	0.099	0.010	0.014	0.006
	B-33	"	0.35	1.59	1.23	0.041	0.014	0.012	0.006
	B-34	"	0.65	1.59	1.27	0.048	0.012	0.010	0.007
	B-40	"	—	1.53	1.30	0.044	0.012	0.015	—
II	A-32	—	—	1.34	0.43	0.019	0.008	0.010	—
	A-33	Ca	0.21	1.30	0.42	0.034	0.008	0.007	0.004
	A-34	"	"	1.31	0.75	0.030	0.007	0.006	0.004
	A-35	"	"	1.39	0.72	0.022	0.008	0.006	0.004
	A-36	"	"	1.40	1.12	0.032	0.007	0.005	0.005
	A-37	"	"	1.31	1.45	0.022	0.008	0.005	0.006
	A-38	"	"	1.32	1.88	0.039	0.008	0.004	0.006
	A-39	"	0.63	1.32	0.44	0.029	0.008	0.004	0.005
	A-40	"	"	1.41	0.72	0.035	0.008	0.004	0.006
	A-41	"	"	1.46	1.10	0.030	0.005	0.004	0.005
	A-42	"	"	1.35	1.47	0.041	0.006	0.004	0.005
III	SD-1	—	—	1.55	0.95	0.20	0.018	0.012	—
	SD-4	Ca	0.8	1.46	1.37	0.20	0.018	0.018	0.007
	SD-6	Mg	0.8	1.53	1.33	0.23	0.018	0.018	0.044
	SD-8	Fe-Ca	0.5	1.49	0.81	0.21	0.020	0.016	0.007
	SD-9	"	1.0	1.37	1.00	0.19	0.018	0.019	0.009
	SD-10	"	1.5	1.48	1.32	0.21	0.018	0.013	0.010
	SD-11	"	2.0	1.59	1.53	0.22	0.018	0.013	0.020

Fig.3 Solidifying contraction curves depending upon additional amount of metallic calcium. (1.2% Si addition)

Ca の添加量を変化させた場合の結果を示したものであり、B-40 は金属 Ca を添加しない比較のための無添加試料である。金属 Ca 添加量の少ない試料は添加しないものと収縮曲線の傾向はあまり変わらないが、その添加量が 0.65% と多くなるにしたがい A_{gr} 点前後から徐々に収縮が減少し、この減少は A₁ 点付近に至るまで続くようになる。この現象は黒鉛の析出量の多いものほど A₁ 点の前から A₁ 点にいたる収縮量が減少しており、冷却過程における収縮量の減少は黒鉛析出による膨張のためであることが予測できた。Fig.4 は金属 Ca を 0.65% 添加した試料 B-34 と添加しない試料 B-40 との凝固収縮曲線を重ねて比較したものである。両曲線は 783°C 以下になると完全に 2 本に分れ、収縮量の差が明瞭にあらわれるようになる。この収縮量の差は黒鉛化によつて生じたものと解される。したがって

Fig.4 Comparison of the solidifying contraction curves between calcium treated specimen B-34 and untreated specimen B-40.

よる膨張が大きくなり、それに応じて全体の収縮が添加しない場合より減少したものであることがわかる。

Photo.1-a は無添加試料 B-40 の顕微鏡組織であり、基地のパーライト中に針状の初析セメントイトを含んだものである。この場合の黒鉛析出量は化学分析の結果 0.038% で極めて少なかった。Photo.1-b は金属 Ca を 0.65% 添加した B-34 試料のもので、基地は微細なパーライトから成り、析出した黒鉛の一部はブルス・アイ組織になっている。またこの場合の黒鉛析出量は 0.27% であった。したがって Ca 処理した場合に黒鉛の析出は A₁ 点以前からはじまり、A₁ 点にかけて最も多く起こることが認められた。

Fig.5 は金属 Ca を添加した場合の収縮過程における熱分析結果である。B-40 は無添加の場合で、A₁ 点は Ca 添加により下る傾向を示し、無添加の場合に比し幾分過冷現象があらわれている。Photo.1-b にみられるように Ca 処理

した試料のパーライト組織が著しく緻密なことはこの A_1 点降下作用によるものと考えられる。

(a) Specimen B-40 untreated (b) Specimen B-34 treated with 0.65% Ca
Photo.1 Microstructures after contraction measurement etchant, 5% nital. ($\times 160$)

Fig.5 Thermal analysis curves depending upon additional amount of metallic calcium. (1.2% Si addition)

2. 金属 Ca の黒鉛析出作用におよぼす Si の影響

金属 Ca の添加量を 0.21% に一定し、Si の含有量を変化させた場合の凝固過程における収縮曲線を Fig.6 に示

した。A-32 は 0.4% Si の試料に Ca 処理しない場合であつて、これに金属 Ca を 0.21% 添加した A-33 と比較して曲線の形はほとんど変化しない。Ca 量を 0.21% とし、Si 量を増加すると Fe-C 合金の凝固収縮量は Si 量に応じて徐々に減少する傾向を示した。これは主として γ 固溶体が Si を固溶した結果生じた現象であると考えられるが Si 量が 0.7% になると初析セメントははかなり減少し、黒鉛をわずかに 0.04% 程度析出しはじめた。しかし Ca の添加量が 0.21% で少ないため Si 量が多くなつても黒鉛は多く析出しない。Photo. 2 にこの系の代表的顕微鏡組織を示した。針状の初析セメントは Si が 1.1% になると著しく減少して微細なセメントがあらわれる。Si 量が 1.8% になると針状の初析セメントはみられなくなり、基地のパーライト中には初析セメントに似ているが、それよりも太い巾をもつた鱗状の組織が現われる。こ

Fig.6 Effect of silicon contents on the solidifying contraction curves (0.21% Ca addition), A-32: Ca untreated specimen.

のような組織は金属 Ca の添加量が少なく、黒鉛の析出が十分でない場合に多く観察された。これは γ 固溶体の劈開面に鱗状に生じ、微細なパーライトがその周囲から成長しはじめてるように観察された。Fig.7 はこの場合の凝固過程における熱分析結果であるが、 A_1 変態点は Si の増加によりいずれも上昇していることがわかる。つぎに金属

(a) Specimen A-32 treated with 0.4% Si only (b) Specimen A-36 treated with 1.1% Si and 0.21% Ca (c) Specimen A-38 treated with 1.8% Si and 0.21% Ca
Photo.2 Microstructures depending upon the additional amount of silicon. etchant, 5% nital ($\times 160$)

Ca の添加量を 0.63% に一定し, Si を 0.4% から 1.4% に変化させた場合の凝固収縮曲線を Fig. 8 に示した. Si が

Fig. 7 Thermal analysis curves depending upon silicon contents (0.21% Ca addition).

Fig. 8 Effect of silicon contents on the solidifying contraction curves (0.63% Ca addition), A-32: Ca untreated specimen.

少ないと黒鉛の析出はほとんどみられず, 大部分はセメンタイトが析出する. Si が 0.7% になると初析セメンタイトの量も減少し, 773°C 付近より A₁ 点にかけて黒鉛が析出する. さらに Si が増し 1.1% またはそれ以上になると, 黒鉛は 823°C 付近から徐々に析出しはじめ, 約 708°C の A₁ 点前後にかけて最も多く析出するようになり, A₁ 点終了後にも析出し続ける. Fig. 9 はこの場合の熱分析結果であるが, 前述の Fig. 7 に見られたとき Si の増加による A₁ 点の上昇はほとんど認められない. これは金属 Ca の添加量が増加した結果, Ca の過冷による A₁ 点降下作用が強くなり, Si による A₁ 点上昇作用が消却されたことによるものと考えられる. Photo. 3 は Si 1.1% の試料 A-41 の顕微鏡組織である. このように金属 Ca を 0.63% 添加し, Si が約 1.1% 以上になると針状セメンタイトは全く消失し, 球状黒鉛とパーライトの組織を示すようになる. なお

この際の黒鉛析出量は 0.25% であった.

3. Fe-Ca 合金の黒鉛析出作用

ここでは Fe-Ca 合金処理した Fe-C 合金の凝固過程における黒鉛析出過程を調べ, 金属 Ca の作用と比較検討を行なってみた. このため電解鉄とスウェーデン鉄 (HERRANG) で過共析成分の Fe-C 合金を 2 kg ずつ溶解した. 黒鉛化剤として Fe-Ca 合金 (20.9%Ca, 50.3%Si, Bal, Fe) を添加した後, 溶湯を分割し一つは凝固収縮装置に鑄造し残りは焼入れ試料とした. Fe-Ca 合金の添加量は 0.5, 1.0, 1.5 および 2.0% に変化し, また比較のため金属 Ca および金属 Mg の添加量は 0.8% とした. Table 1 に示した試料番号 SD-1~SD-11 が用いた試料の化学分析値である.

Fig. 10 は過共析成分の Fe-C 合金に黒鉛化剤として Fe-Ca 合金を 0.5, 1.0, 1.5 および 2% 添加し, 冷却過程における黒鉛の析出を凝固収縮計により測定した収縮曲線の結果

Fig. 9 Thermal analysis curves depending upon silicon contents (0.63% Ca addition).

Photo. 3 Microstructures of the specimen A-41 after contraction measurement.

である. 試料 SD-8, SD-9, SD-10 および SD-11 は各々 Fe-Ca 合金を 0.5, 1.0, 1.5 および 2% 添加したものである. SD-8 は Fe-Ca 合金の添加量が少ないために曲線は 932°C

付近から 716°C 付近まで比較的急傾斜で収縮しながら A_1 点に達しており、黒鉛の析出による変化は著しくない。こ

Fig. 10 Solidifying contraction curves depending upon additional amount of Fe-Ca alloy.

の場合の黒鉛析出量は 0.094% であったが、SD-9 になると黒鉛の析出量は 0.13% に増加し、曲線の傾斜をみても 835°C 付近より徐々にゆるやかになって A_1 点に達している。Fe-Ca 合金の添加量が 1.5% (SD-10) になると黒鉛の析出量は 0.59% と急激に増加を示したが、収縮曲線からも明らかなように 960°C 付近より急にゆるくなつて A_1 点近傍の 691°C まで黒鉛の析出が続いており、691°C よりわずかに温度上昇を伴いながらフェライトの析出による膨張を示しつつ A_1 点に達している。Fe-Ca 合金を 2% 添加した SD-11 では黒鉛の析出量は 0.76% となり、この現象はさらに顕著に現われた。すなわち黒鉛の析出による膨張は約 1011°C からはじまり、 A_1 点よりはるかに上の 748°C 付近から黒鉛の析出が多くなつて析出による膨張は冷却による収縮を打消してほとんど水平を保持しながら 694°C に達し、この温度よりフェライトの析出による膨張を示し A_1 点にいたつている。Fe-Ca 合金を黒鉛化剤として使用した場合、この測定における冷却条件においては、合金の添加量が 1.5% 以上になると黒鉛の析出は Fe-C 状態図の E'S' 線付近からはじまり、その析出量は A_1 点付近に近づくと著

Fig. 11 Diagram of Fe-C-Si (Section 1~2%Si).

しく多くなる。その際 Si 量が約 1.3% 以上になると Fe-C-Si 状態図 (1) Fig. 11 からわかるように $\gamma+Ca(G)$ 域から

$\gamma+Ca(G)+\alpha$ 域に入るため、フェライトの析出による膨張が見られるようになる。つぎに Fe-Ca 合金の黒鉛析出作

SD-4: treated with 0.8% metallic Ca
SD-6: treated with 0.8% metallic Mg
SD-10: treated with 1.5% Fe-Ca alloy

Fig. 12 Solidifying contraction curves of the specimens treated with various graphitizing agents.

用を金属 Ca および金属 Mg の作用と比較してみた結果が Fig. 12 である。金属 Ca を 0.8% 添加した SD-4 の場合、冷却による曲線の傾斜は 909°C 付近より徐々にゆるくなり、870°C 付近からはほとんど一定の傾斜を保ちながら A_1 点の前で水平になつており、黒鉛の析出は 909°C 付近よりはじまり A_1 点の前で析出量が増していることがわかる。金属 Mg を 0.8% 添加した SD-6 の場合、黒鉛の析出開始温度は金属 Ca の場合に比し高い 965°C 付近よりはじまつて 699°C まで続き、この付近より析出はさらに多くなつて 670°C に達し、 A_1 点ではフェライトの析出による膨張が認められる。Mg による黒鉛の析出過程を Ca のそれと比較すると、Mg の方が Ca よりも高温から析出させやすく、しかも析出過程における収縮量も小さいので黒鉛の析出量は Mg の方がやや多い。化学分析によると黒鉛の析出量は Ca 処理試料が 0.33%, Mg 処理試料が 0.62% の値を示した。これは Table 1 に示すごとく鋼中に残留する Ca および Mg の量が前者は 0.007%, 後者は 0.044% であるためである。溶鉄の Ca および Mg の溶解度は Flinn (2) (3) らによると著しく差があるため同一の添加量でも残留量はかなり異なるはずである。Fe-Ca 合金を 1.5% 添加した SD-10 の黒鉛析出過程は前述したとおりであるが、これを金属 Ca (SD-4) および金属 Mg (SD-6) に比較すると、黒鉛の析出過程は金属 Ca を添加した場合よりもむしろ金属 Mg の場合に類似している。Fe-Ca 合金 1.5% 中の Ca 量は約 0.3% であり、SD-4 における Ca の添加量 0.8% の約 2.7 分

- (1) E. S. Greiner, J. S. Marsh and B. Stoughton: The Alloys of Iron and Silicon, (1933), 140.
- (2) D. L. Sponseller and R. A. Flinn: Trans. AIME, **230** (1964), 876.
- (3) P. K. Trojan and R. A. Flinn: Trans. ASM, **54** (1961), 549.

の1に相当する。これはCaがFe合金として添加されたためCaの歩留がよくなったことによるものと考えられる。このことはTable.1の分析結果からも明らかなごとくFe-Ca合金として添加した場合、Caの残留量が0.02%と著しく増加しているからである。黒鉛の析出量も金属Mgを0.8%添加したSD-6とほとんど同程度で0.59%であつた。しかしこの場合も金属Mgの添加による方がFe-Ca合金添加の場合より冷却速度が速かつた。このようにMg処理した場合の著しい特徴はCa処理試料に比較して冷却速度が速いということである。これは両元素はいずれもFeにわずかに溶解せず、1550°Cでは1気圧以上の蒸気になり、その際の蒸発潜熱はMgが136 kcal/gで、これはCaの101 kcal/g⁽⁴⁾よりはるかに大きい。ためMgの方がCaより一層多くの熱量を溶湯より奪つたためと考えられる。黒鉛の析出状態を焼入温度を変化して比較してみた場合、固相線直下から水焼入れしたものにはいずれも黒鉛は認められず、E'S'線付近から水焼入れした場合は非常に細かな黒鉛粒子が析出し、A₁点付近より水焼入れした試料では黒鉛粒子はやや大きく析出量は最も多かつた。

IV. 結 論

- (4) F.E.Fowle: Smithsonian Physical Tables, (1933), 295.

過共析成分のFe-C合金の溶湯に金属Ca、金属MgおよびFe-Ca合金を添加して20 mmφのCO₂砂型に鑄造し、凝固収縮計、熱分析および顕微鏡組織により黒鉛の析出過程を調べ、つぎの結果を得た。

(1) 黒鉛化剤の如何を問わず凝固冷却の途中黒鉛はFe-C系状態図のE'S'線付近からA₁点にかけて析出し、その析出量はA₁点近くで最も多くなることを凝固収縮計より直接観測することができた。

(2) 金属Caの添加量が0.63%以上でSiの含有量が0.7%以上になると、凝固収縮曲線から黒鉛化による変化を確実に確認することが出来た。凝固過程における熱分析結果は金属Caの添加量が多いとSiの増加によるA₁点の上昇はみられなくなり、これはCaの過冷効果によるものと考えた。

(3) Fe-Ca合金としてCaを作用させた場合Caの残留量は著しく増加した。Fe-Ca合金の添加量が1.5%以上では凝固収縮曲線は960°~1011°C付近より傾斜が緩慢となり、A₁点付近まで黒鉛の析出が続き、さらにフェライトの析出による膨張も観察された。

実験に協力された千石興治、佐伯道雄、阿部義正の諸君に厚く感謝する。なお本研究は文部省科学研究費交付金(機関研究費)の援助によつて行なわれたものであることを付記し、感謝の意を表したい。