

白鑄鐵燒鈍の研究(II)

(白鑄鐵燒鈍に際しての加熱速度による網状セメントイトの消失状況に就いて)

(昭和 25 年春季及昭和 26 年春季の本會講演大會で發表)

上 田 治 作*

RESEARCH ON ANNEALING OF THE WHITE CAST IRON (II)

Effects of the Heating-rate on the Disappearance of
Eutectic-cementite of the White Cast Iron

Zisaku Ueda

Synopsis:

As it was found that the disappearing states of the eutectic cementites of the white cast iron were changed due to the heating conditions when annealing, the effects of heating rate on them were studied thoroughly and it was confirmed that there exist two tendencies of cementite by heating rate.

If heating rate was not very high, the disappearance of eutectic cementite decreased with increase of the heating rate referring to the heating time between the $Ac_{1,3}$ transformation range, depending chiefly on the diffusion phenomenon.

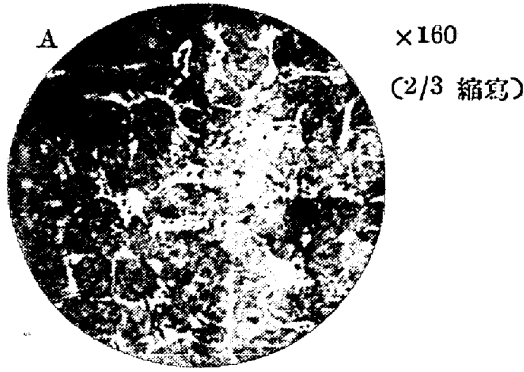
But if the heating rate exceeded some certain limit, the disappearance of cementite increased again with the increasing rate of heating, and in this case which seemed to be affected by the super heated degrees of the transformation temperatures and the stress accompanying the transformation.

I. 緒 言

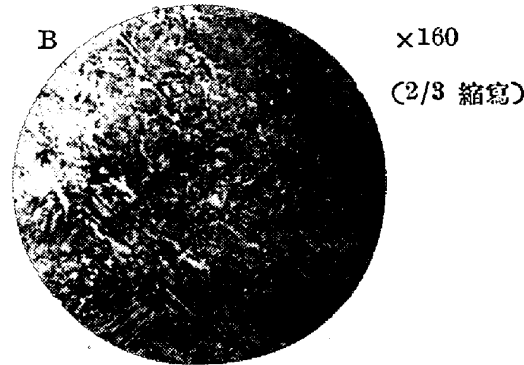
第 I 報で述べた如く白鑄鐵の燒鈍に際して加熱が急速な場合には其緩漫な場合よりも軟化が速に行われて機械的性質の良好な可鍛鑄鐵となり易い。白鈍の加熱では緩加熱よりも急加熱によつて微細な燒鈍黒鉛が生じ易いことは文献によつても知られるので其の爲に機械的性質の向上することは期待されるが、急速加熱によつて軟化が促進されることは想像し難い。よつて第 I 報の實驗に用いた残りの屈曲試片 1 本から ~13mm 長さの小片を多数作つて是を種々の加熱速度の下で 1050°C 又は其他の定温度に加熱し、所定温度に達するや否や直に水中に焼入して加熱速度による組織の變化を調べた所、加熱速度によつてセメントイトの黒鉛化の状況も異なるが特に意外なのは網状セメントイト(共晶セメントイト+初析セメントイト)の消失状況に著しい變化があることが認められた。即ち加熱速度の極めて小なる徐熱では網状セメントイトの未溶解残片は少くて分解成生した黒鉛は多いが加熱速度が大となるに従つて未溶の網状セメントイトの残片を増し黒鉛化が少くなることは従來の研究で知られた如くである。然るに加熱速度が更に大になるとセメ

ンタイトの溶解消失は再び増加し其の著しく大なる場合には網状セメントイトでの切斷又は變形が増大し未溶セメントイト中にも多数の微細な黒鉛が認められるに到る。其の有様を示すものが寫眞 A, B であつて何れも試片が 1050°C に達するや否や直に水中に焼入したる組織であつて試片が 700°C から 1050°C に達する點の平均加熱速度が A=6.0°C; B=113.3°C/min なるものである。最高加熱温度から直に水中に焼入する代りに最高温度にある時間保持したる後試片を爐冷した場合にも又加熱速度によるセメントイトの消失状況に同様の變化が認められる。寫眞 C, D がそれを例示し何れも 1020°C に加熱して其温度に 1hr 保持後徐冷したる組織である。700°C から 1020°C までの平均加熱速度が 4.4°C/min なる C では加熱中にも又爐冷中にもフェライトの分離は極めて僅少であつて多くの未溶共晶セメントイトの残片が認められるに反し、1020°C の鉛浴中に投入して加熱後徐冷した D 試片ではセメントイトの黒鉛化とフェライトの分離が顯著で未溶網状セメントイトは僅少で其の大きさも小さい。一般にオーステナイト中へのセメントイトの

* 高砂鐵工株式會社

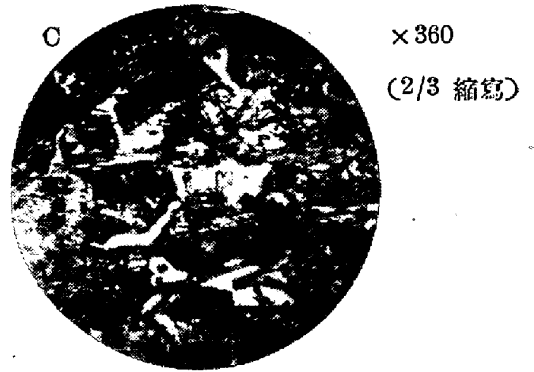


A. (700°→1050°C) 6.0°C/min. Z=150''

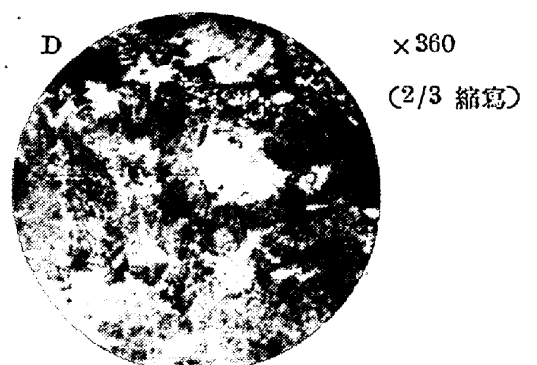


B. (700°→1050°C) 113.3°C/min Z=29''

寫眞. A and B. Heated up to 1050°C, then quenched instantly in water.



C. 700°→1020°C 4.40/min



Quick heating in Pb-bath.

寫眞. C and D, heated up to 1020°C and held for 1hr, then cooled slowly in the furnace.

溶解, ひいては其の黒鉛化は擴散現象によるものであるから一定温度の加熱では其の加熱時間が大なるものに於いて是等はより多く進行すべき筈である. 然るに加熱時間の小となる加熱速度の大なる場合に網狀セメントタイトの消失も黒鉛化も共に増加することは可鍛鑄鐵の燒鈍に對する從來の考では不可解であるから不純物含有の少い白鑄鐵試片によつても同様の現象が見られるかを再検討した.

II. 研究試料と實驗方法

不純物含有の少ない電解鐵を主原料とし是にガスカーボンを添加して作つた白銑及び金屬珪素を加え高周波電氣爐で熔解して作つた湯を砂型に鑄込んで $\phi 15\text{mm}$ 高さ 22mm なる圓筒の中央に深さが圓筒の高さの半に達する $\phi 6\text{mm}$ の孔をつけた鑄物を多數作つて實驗試片とした. 其の平均化學分析値は次の如し.

C	Si	Mn	P	S	Cr
2.15	1.17	0.02	0.010	0.071	tr

鑄造試片は何れも黒鉛の析出を認めない白鑄鐵であるが凝固後の冷却が僅か異なるによつて共晶セメントタイトに初析セメントタイトが合併發達したるものと初析セメントタイトが針狀にて基地パーライト中に析出したものと

双方が見られる. 鑄造組織は寫眞 1, 2 に例示するが 1 の如き組織のものが多い.

實驗の目的は一定温度に試片を加熱する時, 加熱速度によつて加熱の途上で試片中のセメントタイトの變化する狀況を知ることであるからその變化に重要な影響を及ぼすと考えられる $Ac_{1,3}$ 變態の開始と終了の温度及び變態の完了に要する時間を各加熱速度で求めた. 即ち試片中央の孔底に直列につないだ Pt-Pt-Rh 熱電對 2 組の熱接點を挿入して試料温度の上昇を加熱時間につき測定しつつ試料を所定温度に加熱した. この熱分析に於いて加熱速度の大なる場合は電磁オツシログラフ装置や或はガルバノメーターよりの反射光線の變化を直接乾光紙に記録する等の方法を探つたものがあるが不満足なものもあつたので實驗の多くは温度變化によるガルバノメーターの振れによる反射光線の變化を 75cm 離れた摺硝子尺に受けて 1sec. 又は夫以上の定時間毎にマークすることによつたから實驗精度は必しも充分高くないものがある. 加熱速度の小なる場合の測定は一定時間毎の温度變化を直接ミリボルトメーターの指示によつた. 次に試片の加熱に際しての加熱速度の變化は試片を管狀ニクロム線電氣爐に入れて加熱する時の給電量の變化により, 或は 800°~1100°C に豫熱したる熱容量の大なる管狀電爐内

に試料を入れて大電流の下で試料を急速に加熱したり、或は 75φ×200mm 鐵筒中に所定加熱温度に保たれたる熔鉛中に冷試片又は黒鉛析出のなき 500°C まで豫熱したる試片を挿入して電爐に給電しつつ所定温度に試片が急速に加熱される等の方法によつた。

實驗に撰んだ最高加熱温度は 1000°C 及 1050°C の 2 種であつて各加熱速度の下で試片が是等温度に達するや否や試料を取り出して水中で急冷し、試料の側面で酸化脱炭の影響なき程度まで研磨した試片で黒鉛化の状況を檢鏡し次いで是を腐蝕してセメンタイトの變形又は殘存の状況を調べて鑄造試片の場合と比較した。

即ち試料が同一温度迄加熱されても加熱速度の相違によつて生ずる遊離セメンタイト殘留量の變化を檢鏡面で見られるパーライト部以外のセメンタイトの面積によつて比較せんとするもので、この面積の比較にはプラメーターによることは不適當であるので試片の數ヶ所で撮つた組織の擴大寫眞からパーライトセメンタイトを除いて存在するセメンタイトの部分を銳利な双物で丁寧に切り抜き、其の重量と殘存基地部分の重量比から面積比を求めそれを鑄造試片に存する遊離セメンタイトに比較して加熱による消失量を求めることとした。鑄造試料のセメンタイト量は 5ヶの試片をとり夫々の平均的な組織を有する部分での一定面積にある基地に對して共晶及び初析のセメンタイトの占める面積比を求め 5ヶの平均値として $S_1 = 18.31\%$ を得てこれを爾後の實驗に對しての無熱處理の基準値に採つたが、測定値の最高と最低とでは 3.62% の開きがあつた。

次に加熱すべき試片は豫め其側面で檢鏡して前記鑄造組織を有する如きものだけを採用したから其の遊離セメンタイト量は S_1 と大差なきものと假定して其の加熱後に前記檢鏡面で研磨したる部分で試片の高さに沿つて 3~5ヶ所の視野で調べた組織中に殘存する遊離セメンタイトの面積比を測定し夫等の平均値を S_2 とし、 $(S_1 - S_2) / S_1 = S$ を以て遊離セメンタイトの加熱による消失量とした。 S_2 はセメンタイトが加熱によつて黒鉛に分解したものとオーステナイト中に溶解したものととの含量であつてオーステナイト中への溶解量は三元の代りに鐵とセメンタイト 2 元合金の状態圖から見當をつけると 1000°C と 1050°C とでは夫々 40% 或は 50% を少し上廻る筈である。

III. 實驗の結果と其の考察

以上に述べた方法によつて極めて緩慢な加熱から急速加熱に亘る種々な加熱速度の下で試片を加熱した時に見

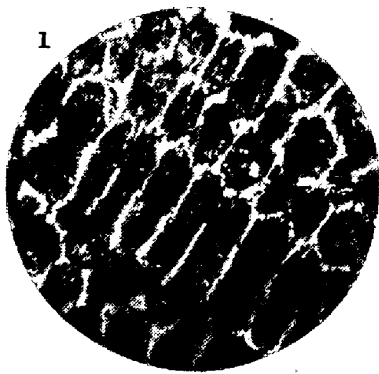
られる變化を黒鉛化の状況から見ると次の如くである。

先ず 1000°C 加熱で非常な緩慢加熱の試片では元の網狀セメンタイトの存在を指示するような配列をなして片狀をも混えた粗大な黒鉛が見られるがそれは加熱速度が大となるに従つて其大きさは小となり數も少なくなつて遂には黒鉛化が殆んど認められないようになる。然るにそれよりも加熱速度が一層大になると再び小球狀をなす黒鉛が點々と認められるようになつて加熱速度の極めて大なるものでは極めて微小なる黒鉛粒の數が甚だ多くなり、特に大きな網狀セメンタイト中に腐蝕された時點々として見えた黒點の集團部分で黒鉛點となつたものが多い。加熱温度の高い 1050°C から焼入した試片での黒鉛化は當然に多く其の極めて徐熱したものでは片狀、點狀共にききの場合よりも著しく肥大があり、それが加熱速度が大となるに従つて遂次細小となると共に數を増し、1000°C 加熱の中程度の加熱速度では殆ど認められなかつた黒鉛も此場合には相當の數が認められ、加熱速度の極めて大なる試片では微細な黒鉛は全面に數多いが其の分布若くは大きさによつて鑄造組織の網狀セメンタイトを偲ばせるような配置が見られる。以上によつて加熱速度で異なる黒鉛化の状況と加熱温度の相違で異なる加熱途中で生ずる黒鉛化量の變化は明らかである。

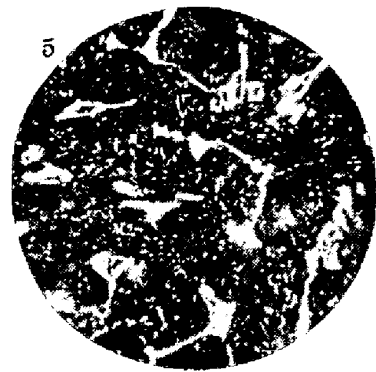
次に以上の如き黒鉛化の變化に對應する網狀セメンタイトの消失状況を見ると 1000°C に加熱して焼入れた試片では、加熱速度で異なる 1000°C まで加熱するに要する時間 Z min 又は Ac_{1-3} 變態の開始から終了するに要する時間 t sec. に應じて次の如く變化する。

即ち徐熱によつて 1000°C に加熱したるものでは網狀セメンタイトの大部は溶解又は分解によつて消失し其の未溶殘片は寫眞 3 で見るが如く僅少であるが加熱速度大となるに従つてこれよりも網狀セメンタイトの殘片が次第に大きく且數が多くなると共に基地中に球狀をなしてセメンタイトが次第に數多く且大きく現われてくる。寫眞 4 は其の例である。加熱速度が是よりも更に大となると今度は逆に未溶の網狀セメンタイトは少くなると共に球狀セメンタイトも細小となること例えば寫眞 5 の如くである。加熱速度が更に大となるに従つて球狀セメンタイトは見られなくなり、又網狀セメンタイトの未溶殘片も瘦せ或は少くなり、時には切斷又は變形されて見える。

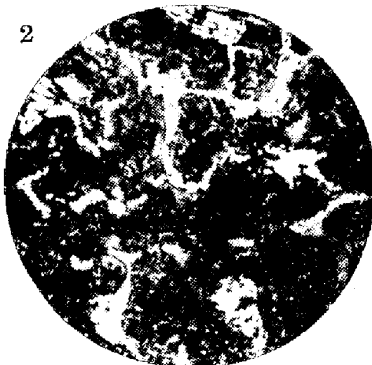
寫眞 6, 7 は其變化を例示するもので後者は豫熱試片を 1000°C の鉛浴中に入れて加熱したる試片による。加熱温度が 1050°C の試片ではセメンタイトのオーステナイト中への溶解量も或は黒鉛化も當然増加はしているが



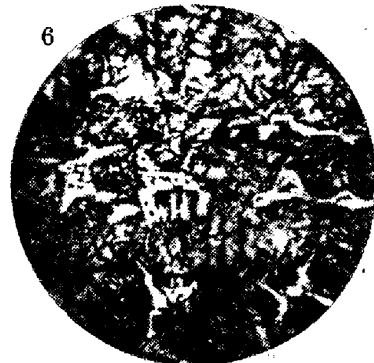
×360
(2/3 縮寫)
以下同じ



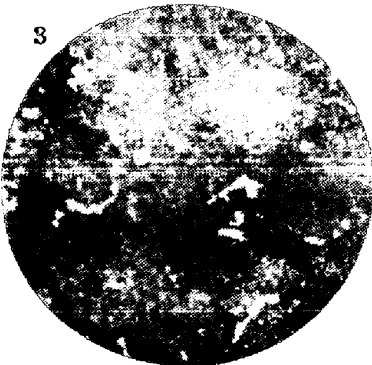
Z=17.50' t=42.0''



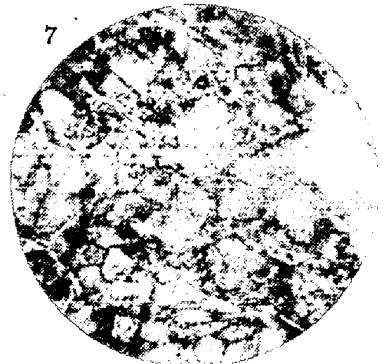
寫眞 1 and 2. Cast structure



Z=1.333' t=8.5''



Z=501.0' t=1020.0''



Z=0.473' t=3.10''

寫眞 3~7. Showing the difference of disappearing cementite by heating rates.
(Heated up to 1000°C and quenched into water)

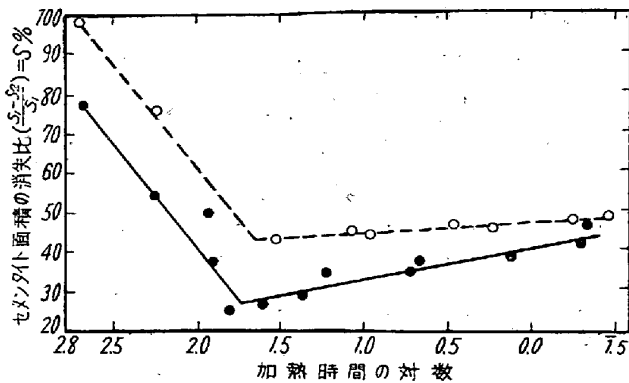


Z=39.33' t=100.0''

加熱速度によるセメンタイトの消失する變化の狀況は 1000°C の場合と全く同様である。

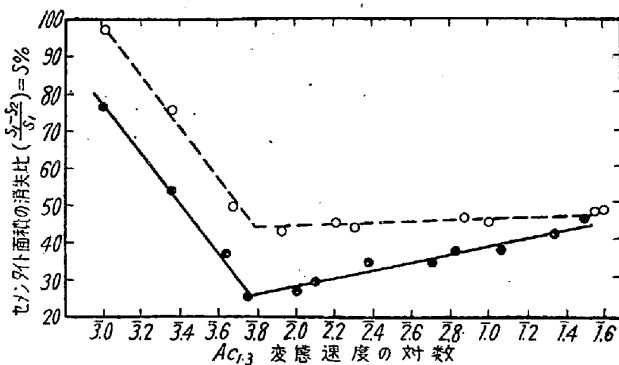
さて以上の如き加熱速度によつて變化するセメンタイトの消失量 $S = (S_1 - S_2) / S_1 \%$ を加熱速度によつて異なる

加熱時間 Z の對數に對し整理して圖示すると第 1 圖の如くなる。但加熱時間としてはセメンタイトの變化に僅少の影響あるべき變態點までの加熱時間を無視して $Ac_{1.2}$ 變態の開始時から最高加熱溫度となるまでの時間をとつた。1000°C 加熱の實線, 1050°C 加熱の點線で示される何れの場合でも網狀セメンタイトの消失は加熱時間が減少するに従つて減少したる後或限度以上では加熱時間が更に減少するに拘わらずセメンタイトの消失が増加することを示す。而して前述した球狀のセメンタイトが大きくて數多いのは曲線の轉向點附近である。一般にセメンタイトのオーステナイト中への溶解又は黒鉛化は擴散



第1圖 $Ac_{1.3}$ 變態の開始から 1000°C 又は 1050°C までの加熱時間によるセメンタイトの消失状況

現象に支配せられるものとせられているからセメンタイトの溶解が加熱時間の變化に従つて指數函数的な關係で増減することは容易に了解せられるが、或限度以上に加熱速度が大になると加熱時間が減少するにも拘らずセメンタイトの消失が再び増加するのは茲でセメンタイトの分解又は擴散を促進せしむる他の因子に影響せられるものではなからうか。著者¹⁾²⁾は鑄鋼のオーステナイト結晶粒度が加熱速度で異なるのは鋼の Ac_1 變態速度に關聯して發生する歪力の異なるによることを知つたが、今同様に變態に伴う歪力が白鑄鐵の加熱に際してのセメンタイトの消失状況を變化せしめられるものではなからうかと考えられる。實驗試片の大きさは何れも等しいので其の加熱に際して $Ac_{1.3}$ 變態の完了に要した時間 t から其の變態速度を求め其の對数をとつて横軸となし縦軸に示すセメンタイトの消失面積との關係を見ると第2圖の如くで第1圖と大差ない圖形乍らも一層適切なる關係を



第2圖 $Ac_{1.3}$ 變態速度によるセメンタイトの消失状況

示し、加熱速度による白鑄鐵の網狀セメンタイトの消失には變態速度で異なる變態に伴う歪力の作用があるべきことを考えさせる。圖中點線で示す 1050°C 加熱の結果は實線で示す 1000°C 加熱のものに比べ加熱温度が高いためオーステナイト中へのセメンタイトの溶解度も多く又加熱速度によつては加熱途中のセメンタイトの黒鉛化も多いのでセメンタイトの消失量は多いが、變態速度によるセメンタイトの消失變化の傾向は全く同様である。又各加熱温度共に其の最大加熱速度で加熱した試片で見られる網狀セメンタイトの消失量は加熱途中で多少の黒鉛化があるので當該加熱温度で豫想されるセメンタイトの溶解度よりは少しく多い。

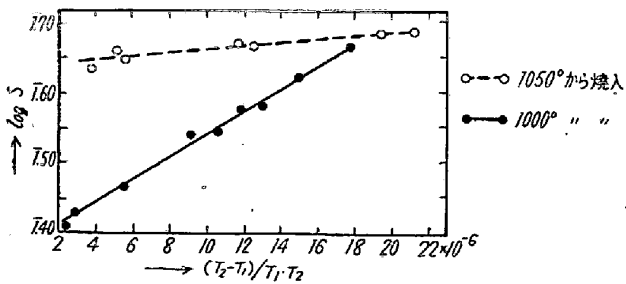
以上によつて加熱速度によるセメンタイトの消失状況を考えて、非常に緩慢な加熱の場合には變態點以下でもセメンタイトの黒鉛化は既にある位であるから最高温度に達するまでの加熱の途中での黒鉛化は相當に進行しそれに比例してオーステナイト中へのセメンタイトの溶解擴散もよく行われるので高温でのセメンタイトの溶解度の増大と相俟つて網狀セメンタイトの残存は甚だ少いものとなる。加熱速度がそれよりも大となれば加熱時間の短縮によつてセメンタイトの黒鉛化も溶解擴散の程度も減少して未溶の網狀セメンタイトの残存量が増してくる。特にセメンタイトのオーステナイト中への溶解擴散は其の周邊から行われるので粗大な網狀セメンタイト周邊でのオーステナイトはセメンタイトに飽和し易くなるからそこでのセメンタイトの溶解は不活潑となり、又比較的細長なセメンタイトと雖も黒鉛化が僅少な場合にはオーステナイトがセメンタイトで容易に飽和されるのでそれは基地中に溶解吸収されるに到らずして表面張力によつて球狀化され易くなるであろう。即ち第2圖でセメンタイトの残存が最も多い附近の加熱速度の試料では網狀セメンタイトの残存量は甚だ多くして其の形に變形が少く又基地中に球狀のセメンタイトの多數散在するのは初析の針狀セメンタイト其他の分斷凝集されたものが主たるものであろう。然るに加熱速度がこれよりも一層大となるに従つて變態速度が増大しそれに伴う歪力の増大によつてセメンタイトの分解を促し、網狀セメンタイトに變形分斷細分化を生ぜしめてセメンタイトに不飽和なオーステナイトに混合接觸を増す等の作用が現われて加熱時間が短縮せられるにも拘らずオーステナイト中に溶解するセメンタイトをも増して未溶セメンタイトの減少を來したものであろう。加熱速度の甚だ大きい試片では微細な點狀をなして析出した黒鉛が特にセメンタイト中に多く見られたが其の大きさは極めて小であるから其の量

- 1) 著者：鑄鋼の熱處理、特に結晶粒度に関する研究(昭和 25 年、高砂鐵工 K.K. 出版) p 33
- 2) "：鑄鋼の熱處理における Ac_1 變態の過熱、又は Ac_1 變態速度とオーステナイト結晶粒度について。(日本金屬學會誌 B-14. No. 10 (1950)) p. 15

は加熱速度の小なるものよりも著しく多いかどうかは充分明らかではないとしても、第1報の研究で述べた臨溶中 20min の加熱を繰返した試片で網状セメンタイトが容易に龜甲状をなして黒鉛化したのは變態歪力によるセメンタイトの黒鉛化促進作用によるものと考え得る。又加熱速度を増すに従つて網状セメンタイトに分断と變形が生ずることは組織の寫眞からも窺はれる。従つて變態速度の大なる場合には Ac_1 變態での收縮に伴う歪力が網状セメンタイトの消失に影響のあることが充分考えられる。

次にセメンタイトの溶解は $Ac_{1,3}$ 變態を終了してオーステナイト基地になつた時に活潑に進行するものであるから加熱速度が大となる。従つて増大する變態温度の過熱もセメンタイトの溶解に何等かの影響のあるべきことが考えられる。今 $Ac_{1,3}$ 變態の生起温度を T_1 、其の終了温度を T_2 として $(T_2 - T_1) / T_1 \cdot T_2$ を横軸にとり、是と網状セメンタイトの消失量の對數、 $\log \{(S_1 - S_2) / S_1\} = \log S$ を縦軸にとつて兩者の間にある關係をば前圖で示す加熱速度の大なる右方の上向直線部分で見ると第3圖で示すが如き直線的關係があるので次の如き實驗式が得られる。

$$\log \left(\frac{S_1 - S_2}{S_1} \right) = A \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2} + B$$



第3圖 $Ac_{1,3}$ 變態領域の過熱とセメンタイト消失との關係

茲でA, Bは常數とし又 T_1, T_2 は絶對温度で表わした。今セメンタイトの黒鉛化するに要する熱量と、セメンタ

イトがオーステナイトに溶解するに要する熱量との合計をQとし、ガス常數をRとして $A = Q/R$ と考うれば甚だ近似的ではあるが Clausius-Clapeyron の式に従つてセメンタイトの消失溶解が變態温度によつても支配されて變化するのように見られる。

以上の實驗結果から白鑄鐵を加熱する際の網状セメンタイトの消失狀況は加熱速度によつて變化し、加熱が緩慢なる場合にはセメンタイトの溶解又は分解は擴散現象に支配せられて加熱の緩慢なるもの程多く進行するが、或る限度以上に加熱速度が大になると擴散による作用は殆ど見られなくなつて今度は白鑄鐵の $Ac_{1,3}$ 變態での收縮による静水壓で生ずる歪力の作用と變態温度の過熱とによつてセメンタイトの溶解と分解とが促進されるようになり、此の作用は加熱速度が大となる程益々増加する等のことが知られる。

IV. 總 括

電解鐵を原料とした不純物含有の少い白鑄鐵試料を用いて加熱速度による白鑄鐵の網状セメンタイトの消失狀況を研究して次のことを知つた。

1. 加熱速度の比較的小なる場合には加熱速度の小なる程網状セメンタイトの消失は多く、それは加熱時間と指數函数的に變化することは從來の研究から知られる如くである。
2. 加熱速度が或る限度以上に大になると今度は加熱時間の小なる如き加熱速度の大なる程セメンタイトの消失は増大し、此の場合にそれは變態に伴う歪力と變態温度の過熱度とによつて影響されるように見える。
3. 高温加熱なるが故に黒鉛化は徐熱のものでは片狀粗大なものとなつて其の數は少く、中程度の加熱速度では型は小でしかも其の分布は稀薄となるが、加熱速度の著しく大なるものでは極めて微小な黒鉛が數多く見られる。

(昭和 27 年 10 月寄稿)