

(109) 球状黒鉛鑄鋼の黒鉛生成について

住友金属工業, 中央技術研究所

○向井 哲也・理博 邦武 立郎

Graphite Formation of Nodular Graphitic Steel.

Tetsuya MUKAI and Dr. Tatsurō KUNITAKE.

1. 緒言

球状黒鉛鑄鉄について, より強靱かつ耐熱性に富む鋼組成で黒鉛を含む材料が開発された。従来の, いわゆる黒鉛鋼は, 鍛圧後, 高温の焼鈍工程で黒鉛化するが, その形態は必ずしも無方向性の粒(塊)状でなく, 多くの場合, 単純な球状界面を有しない。一方, 過共析溶湯をCa 剤その他で処理し, 鑄造状態ですでに球(粒)状黒鉛を生成するようにしたものに, 球状黒鉛鑄鋼があり, 強靱なロール材料その他の用途に注目されている。

鑄鉄に較べ, 鑄鋼の黒鉛化および球状化機構の研究は少なく, 実用的にも, 鑄造まま黒鉛に比し, 焼鈍黒鉛の好ましくない塊状化が認められることもあるので, まず簡単な手法を用い, 鑄鋼の熱処理黒鉛化および鑄造過程の球状黒鉛化温度を推定する実験を行なった結果を報告する。

2. 熱処理黒鉛化

Table 1 の組成を有する試料を, 高周波真空溶解し 45 φ × 158° 金型鑄塊から熱処理試験片 10 枚を切出した。これらを所定の条件で熱処理後, 黒鉛分析および黒鉛組織の検鏡試験に供した。また鑄造ままの試料から切

Table 1. Chemical composition of Specimens.

Specimen	C	Si	Mn	Ni	Mo	Cu	Co	P	S
1	0.98	1.73	0.65	0.98	—	—	—	0.005	0.007
2	1.08	1.77	0.63	—	0.26	—	—	0.008	0.005
3	1.07	1.72	0.64	—	—	0.95	—	0.005	0.008
4	1.01	1.62	0.58	—	—	—	0.98	0.005	0.007

Table 2. Heat treatment, transformation temperature and amount of graphite.

Heat treatment	Graphite (%) of specimen				
	1	2	3	4	
as cast	0.09	0.09	Tr	0.05	
1100°C × 1hr A. C	0.05	0.22	0.08	0.02	
1000°C × 1hr A. C	0.07	0.13	0.09	0.05	
950°C × 1hr A. C	0.08	0.18	0.14	0.05	
900°C × 1hr A. C	0.09	0.19	0.16	0.09	
850°C × 1hr A. C	0.18	0.29	0.29	0.19	
900°C × 6hr F. C	0.84	1.02	0.94	0.90	
900°C × 6hr A. C	0.14	0.23	0.20	0.09	
900°C × 6hr A. C + 725°C × 5hr A. C	0.87	1.01	0.75	0.94	
900°C × 6hr A. C + 725°C × 5hr A. C	0.50	0.44	0.42	0.54	
Transform-temperature (°C)	AC <sub>1</sub> start	758	772	756	774
	AC <sub>1</sub> ending	778	791	779	793
	AC <sub>cm</sub> (end)	964	974	1014	940

出した試験片で加熱時変態点を Leiz 社製, 熱膨張計で検討した。Table 2 は, 熱処理条件, 黒鉛化量変態点温度を一括して示す。これらの結果から, 熱処理による黒鉛化は, オーステナイト化温度に1時間保持後空冷した場合, 低温程量が多く, 全炭素量のうち, 黒鉛化量を除いた残りの量を, 各オーステナイト化温度域で固溶していた炭素量と考えれば, これとオーステナイト化温度の関係は, 丁度, 黒鉛系平衡状態図の E'S' 線に一致する。また 900°C に6時間保持後それぞれ空冷および炉冷した試料の黒鉛化量は, 前者においては, 900°C 1時間保持空冷と殆んど同程度ないし多少多いが, 850°C 1時間保持後空冷したものより, 明らかに少量であり, 後者の場合は全炭素量の 80% 以上が黒鉛化している。これは, 本実験の空冷が, 冷却条件として, 冷却途上の平衡炭素析出を殆んど不可能ならしめる程度に厳しいものであることを示唆し, 少なくとも, 共析変態においては, 黒鉛系共析反応が完全に阻止されたものと考えられる。このことから逆に, オーステナイト化後空冷した試料の黒鉛化量とオーステナイト化温度の関係が, 黒鉛系平衡図のオーステナイト域炭素固溶限とよく一致することが理解されよう。また, 炉冷の場合, その黒鉛生成量が, 最終的に常温の分析で飛躍的に増大するのは, 十分な徐冷においては, 黒鉛系平衡成には殆んどこれに近い状態で冷却が進み, 鋼においても, 黒鉛系共析反応が十分に起りうることを示すものと考えられる。

オーステナイト化処理後, 空冷し, 黒鉛系共析を阻止した試料をそれぞれ 725°C および 650°C で焼戻すとき, 高温の 725°C の場合の方が黒鉛化が多い。これは, 炭化物の黒鉛化過程が, 黒鉛系と炭化物系の固溶限差にもとづき, 固溶-拡散-黒鉛化のプロセスで行なわれることより, 炭素拡散が容易で固溶しやすい高温程黒鉛化が多いのは当然である。オーステナイト化後, 炉冷の場合と, 空冷してさらに 725°C 焼戻しの場合, その黒鉛化量は殆んど同量であるが, 顕微鏡組織は, 前者が黒鉛粒周囲のブルアイ型フェライト析出と層状パーライト部よりなる不均一組織となるに対し, 後者は, 黒鉛粒と一様な球状パーライト地よりなり, 明らかな相異がみられる。すなわち, 前者では, 黒鉛, フェライト析出, 次いでパーライト共析変態または, これにオーステナイト→黒鉛+フェライトの共析, 次いでパーライト共析が起り, 後者では, 黒鉛系への平衡回復が行われた訳である。これら鋼の焼鈍黒鉛は, 概して, 球状ないし球状に近い粒(塊)状で, 鑄造状態でみられる球状黒鉛と典型的焼鈍黒鉛の中間のように見え, 分布も均一である。

3. 鑄造まま黒鉛生成

Table 3 に示す組成の試料を, タンマン炉を用い, 高アルミナルツボで溶解し, 1550°C で炉から取出し, 直ちに Ca 剤を添加, シリカの棒でよく攪拌後, 反応の終了を待つて 10φ × 12° のタンマン管に分割鑄造し

Table 3. Chemical composition of specimen.

Specimen	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	P	S
5	0.92	1.88	0.78	1.23	0.31	0.21	0.005	0.006
6	1.43	1.64	1.15	1.51	0.35	0.23	0.005	0.009
7	0.94	2.33	0.50	—	—	—	0.004	0.006

た。鑄型ルツボは、予め 1200°C に保持した。エレマ炉内で高温に保持してあり、試料注入と同時に通電のまま徐冷が行われた。徐冷途上の各指定温度から、タンマン管を氷水中に投入、以後の組織変化を停止し、検鏡観察により、黒鉛の析出、成長過程を検討した。

その結果、試料 5 の場合、950°C 以上では、×500 までの検鏡下になんら黒鉛粒の生成は認められないが、900°C 以下からの焼入試料には、焼入温度の低下と共に、微細な黒鉛粒が存在するようになり、漸時、粒数の増大および粒径の成長がみられる。また同様にして、試料 6 の場合は、黒鉛生成の境界温度が 1100~1000°C の間であることが認められた。これらの試料の化学組成から推定される黒鉛初析温度、すなわち、オーステナイト固溶体の炭素固溶限温度は試料 5 において 950~920°C、試料 6 の場合、1100~1060°C である。このことから、Ca 処理して、鑄造状態ですでに、球状黒鉛を有する球状黒鉛鋼の黒鉛生成は、黒鉛系平衡状態図における E'S' 線以下、温度低下により進行する炭素固溶限の低下に伴ない、漸次すすんでゆくことが判る。すなわち、鑄造のまま生成される球状黒鉛も、第 2 項にのべた、熱処理で生成される焼鈍黒鉛も、ともに黒鉛系平衡図の理論と一致する温度範囲で生成され、この点何ら相違がないと考えられる。鑄造ままで黒鉛を生成するか、しないかは、単に、鑄造状態で得られる試料の凝固後の冷却条件のみに支配されるものであろう。

試料 7 では、シエルモールド (空冷)、および、800°C に加熱した 100φ×100° の黒鉛ブロックに、タンマン管を抱かせた鑄型、および 1200°C の高温徐冷鑄型にそれぞれ溶湯を注入後、放冷したが、空冷の場合、球状黒鉛も、また、なんら黒鉛は観察されないが、高温鑄型では多量の球状黒鉛を発生し、両者の中間とみられる。タンマン管鑄型では、少量の、しかしながら、明白な小粒球状黒鉛の発生が認められた。

なおオーステナイト化温度域から焼入れた試料は、全く、残留オーステナイトと電光型の典型的マルテンサイトであり、球状黒鉛の位置は、これらの組織と全く無関係である。また、黒鉛の形態は、鑄造まま試料と熱処理試料の黒鉛生成温度が同一と考えられるにも拘らず、前者の方がより緻密で完全な球状形態であつた。しかし、その差は実質的な相違を意味するかどうか疑問である。

#### 4. 結 言

過共析鋼における球状黒鉛生成機構を検討するため、まず、熱処理黒鉛化と鑄造状態で得られる球状黒鉛の生成温度範囲を調査する実験を行なつた。その結果

(1) 焼鈍黒鉛と熱処理条件の関係は、オーステナイト化温度の低い程、黒鉛化量が多く、これは黒鉛系平衡のオーステナイト中における炭素固溶限と密接な関係があり、その理論が再現されたものとして理解でき、過共析成分炭素の黒鉛化は、E'S' 温度以下、共析温度までの間である。

(2) 黒鉛の形態は、ほぼ球状で、鑄造ままで得られる典型的球状黒鉛に近く、いわゆる焼鈍黒鉛の、崩れた塊状ではなかつた。生成位置は、オーステナイト粒界とはなんら関係ない位置にあり、しかし、その周囲にフェライト析出を伴う場合があつた。これは冷却速度の条

件によつて起る黒鉛周辺と他の場所の炭素濃度差によるものでオーステナイト域における球状黒鉛位置が特殊な組織的位置に生成されたことを意味しない。すなわち、過共析炭素の黒鉛化は地組織調整と無関係に行ないうる。

(3) 鑄造のまま得られる球状黒鉛も、緻密かつ均一分布の完全な球状形態で、焼入地組織の残留オーステナイトまたは、電光形マルテンサイトと何ら関係ない位置にあり、その生成温度は、E'S' 温度以下で、少量かつ小粒の球状黒鉛粒を発生、以後、温度低下に従つて、成長し粒径およびその量を増す。すなわち、焼鈍黒鉛の黒鉛化温度と全く同様の鋼組成の黒鉛系平衡図で考えられる温度範囲で、鑄造のままの球状黒鉛は生成される。

(4) 焼鈍黒鉛化における冷却条件と黒鉛化量の関係、および、鑄造のまま生成黒鉛における凝固後の冷却速度と黒鉛生成状況から、鋼における黒鉛化は、黒鉛化可能な温度域での冷却条件が最も重要な因子である。

(5) 鋼の黒鉛化が、黒鉛化可能な温度域の冷却速度に支配されることと焼鈍と鑄造ままの場合における黒鉛組織に殆んど差異を認めがたいところから、焼鈍黒鉛化する鋼と、鑄造状黒鉛化せしめる鋼の製造は、相互に、任意の手段で黒鉛化せしめることが可能であろう。本実験において観察された黒鉛は、いずれも、球状かつ緻密な均一分布の組織を有し、これは焼鈍の場合も、鑄造ままで得られる場合も大差がないが、鋼の組成によつて黒鉛生成自体が困難なものがみられ、鋼における球状黒鉛化は、鑄鉄の場合と異なり、球状化より、むしろ、黒鉛化の可能性のみが問題となるように考えられる。

### (110) 12 t シェーキングレイドルによる溶鉄の脱硫

(シェーキングレイドルについて—II)

尼崎製鉄、技術開発研究部

大黒 竹司・飯浜宇一郎・林 登

矢倉林之助・自在丸二郎

On the Desulphurization of Molten Pig Iron in the 12 Tons Shaking Ladle.

(On the shaking ladle—II)

Takeshi ŌKURO, Uichiro IIHAMA, Noboru HAYASHI, Rinnosuke YAGURA and Jirō JIZAIMARU.

#### 1. 緒 言

さきに、筆者らは、小容量の揺動装置を製作し、製鋼用鉄の脱硫を試みた<sup>1)</sup>。その結果、偏心量、回転数、取鍋内径の組合せが適当であれば、1230~1310°C の低温でも効果的な混合攪拌を行なうことができ、これを応用することによつて、短時間で急速に脱硫できることを知つた。

今回、新たに公称 12 t の揺動装置を試作し、混鉄炉から得た鉄の脱硫を行なつた。また一部の実験では、