

## 論 文

UDC 669.131.7 : 669.112.24

## 球状黒鉛鑄鉄の連続加熱変態について\*

上 田 俣 完\*\*・和 出 昇\*\*\*

## Continuous Heating Transformation of Spheroidal Graphite Cast Iron

Yoshisada UEDA and Noboru WADE

## Synopsis:

This study is aimed to make clear the effect of heating rate on  $A_1$  transformation of spheroidal graphite cast iron by dilatometric and metallographic methods.

The dilatation-temperature curve is affected markedly by the heating rate and the initial microstructure. In the case of ferritic structure, dilatometric curves show only expansion during the transformation instead of contraction in steel and in pearlitic structure.  $A_1$  transformation temperature ( $Ac_{1s}$  and  $Ac_{1f}$ ) is shifted to higher temperature with increase of the rate of heating in ferritic structure than in pearlitic structure. In ferritic iron, the volume fraction of  $\gamma$  phase is proportional to transformation time at a constant rate of heating, and  $\gamma$  phase forms mainly around the graphite nodules at higher rate of heating but it forms along the grain boundaries of ferrite at lower one. The continuous heating transformation curve (CHT) appears higher in temperature and longer in time than isothermal austenitizing curve (TTA).

## 1. 緒 言

鉄鋼材料を熱処理する場合、平衡共析温度を基準として熱処理温度が決定される。しかしながら、急速加熱あるいは急速冷却の場合は非平衡状態になっているのでこの点を注意して熱処理を行なう必要がある。非平衡な冷却変態に関しては、実用上、冷却組織が直接に材料の性質に影響するため古くから注目され、極めて多くの研究<sup>1)~4)</sup>がなされている。一方加熱変態に関する研究<sup>5)6)</sup>は少ない。これは加熱変態が主に完全オーステナイト化を目的として、比較的長時間恒温保持すること、あるいはおそい加熱速度のため、平衡状態とみなしてもあまり問題が生じないことなどが主な原因と考えられる。しかしながら、近年、超塑性<sup>7)</sup>、結晶粒微細化<sup>8)</sup>、および逆変態<sup>9)</sup>などの急速加熱、あるいは二相混合組織<sup>10)</sup>による鉄鋼材料の機械的性質の改善、さらに溶接など、急熱急冷熱処理の利用は著しく広がってきており、非平衡状態における現象を十分把握することが不可欠となつてい

る。鋼における連続加熱変態に関する研究<sup>5)6)</sup>によれば、加熱速度の増加によつて  $Ac_1$  および  $Ac_3$  点とも上昇しさらに変態開始と終了温度区間も広がり、オーステナイト変態は加熱速度が  $10^5$  °C/s 以下では炭素の拡散が反

応律速となり、それ以上の加熱速度では無拡散的に行なわれると言われている。

前報<sup>11)</sup>で著者らは球状黒鉛鑄鉄の恒温オーステナイト変態について検討し、基本的には鋼と同様の機構によつて変態が行なわれるが、変態速度および変態にともなう体積変化<sup>12)</sup>については鋼と著しい差があることを指摘した。したがつて連続加熱変態についても鋼とは大きな差があることが予想されるので、本研究は球状黒鉛鑄鉄の連続加熱変態について検討した。すなわち、熱処理前組織と加熱速度を変えて加熱し、 $Ac_1$  点を決定した。さらに前報の恒温オーステナイト変態と比較検討した。

## 2. 実験方法

試料は銑鉄 (4.28% C, 1.67% Si, 0.54% Mn, 0.086% P, 0.026% S), 電解鉄 (99.97% Fe), および金属けい素を用いて高周波電気炉で溶解し、Fe-45% Si-10% Mg 合金で球状化処理を行ない、肉厚 25 mm の Y 形乾燥砂型に鑄造した。Table 1 に化学組成を示す。

加熱前の組織をパーライトおよびフェライトにするため、次の熱処理を行なつた。パーライト化は 900°C, 1 h 保持後空冷し、フェライト化は 900°C, 1 h 保持後 720°C まで炉冷し、この温度で 16 h 保持後空冷した。

$Ac_1$  点の測定は主に Fig. 1 に示すような熱膨張計に

\* 昭和 51 年 10 月金属学会講演大会にて発表 昭和 52 年 4 月 18 日受付 (Received April 18, 1977)

\*\* 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University)

\*\*\* 名古屋大学工学部 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furocho Chikusa-ku Nagoya 464)

Table 1. Chemical composition of specimen.

(wt%)					
C	Si	Mn	P	S	Mg
3.46	2.49	0.59	0.067	0.017	0.061

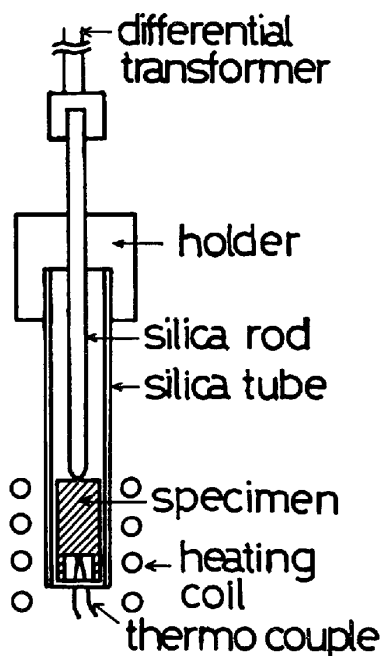


Fig. 1. Schematic explanation of the apparatus for dilatometric measurement.

よつて行なつた。4φ×11 mm の試料に約 2.5 mm φ の穴をあけ、白金-白金ロジウム熱電対を点溶接し、Fig. 1 の装置にセットして、10<sup>-2</sup> Torr の真空雰囲気内で連続加熱（加熱速度 1~9 000°C/min）しながら熱膨張曲線を記録した。

さらに別の試料を、熱膨張曲線から求めた Ac<sub>1</sub> 点温度付近に加熱してアルゴンガスで急冷後、組織を観察した。組織観察から、変態開始温度 (Ac<sub>1s</sub> 点) および変態終了温度 (Ac<sub>1f</sub> 点) を、オーステナイト相 (γ 相) がそれぞれ 5% および 95% 析出する温度とした。さらに加熱変態過程を調べるため、変態途中の種々の温度から急冷して γ 相の析出量 (急冷組織であるためマルテンサイト量) を測定した。析出量 (体積量) は走査光学顕微鏡および写真判定によつて測定した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 熱膨張曲線の特徴

##### 3.1.1 パーライト地の場合

Fig. 2 はパーライト地の球状黒鉛鑄鉄の熱膨張曲線を示す。加熱速度は 3.7~2 000°C/min の場合について図示しており、加熱速度と同じ速度の冷却曲線も示した。

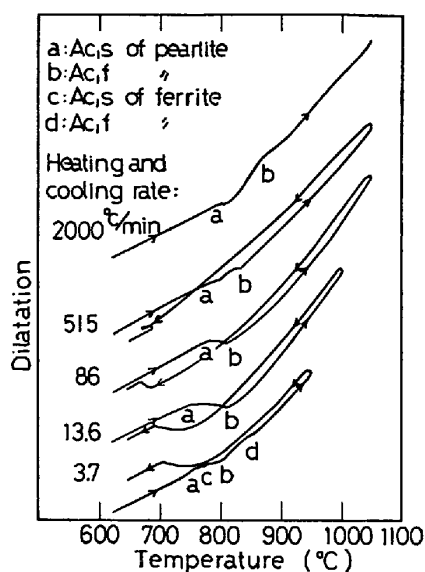


Fig. 2. Dilatation-temperature curve during continuous heating and cooling of the specimen with pearlite and ferrite.

熱膨張曲線の特徴として、低加熱速度 (3.7°C/min) では、オーステナイト変態にともなう収縮が明りようには現われず、鋼の場合とは異なる。この原因は、鑄鉄では共析変態温度以下でフェライト化<sup>13)</sup> (あるいは第二段黒鉛化<sup>14)</sup>) が起こるためである。すなわち、共析変態温度以下で、パーライトが分解して黒鉛が析出する際に膨張する。加熱速度がおそいとフェライト化が多くなり、膨張が明らかに現われるため、この膨張がパーライト地のオーステナイト変態による収縮を相殺する。したがつて 3.7°C/min の熱膨張曲線はパーライトとフェライト混合組織の変化を示しており、パーライト地の Ac<sub>1s</sub> 点 (図の a 点) と Ac<sub>1f</sub> 点 (図の b 点) の他にフェライト地の Ac<sub>1s</sub> および Ac<sub>1f</sub> 点 (図の c および d 点) も現われる。加熱速度 13.6 および 86°C/min では共析変態までの時間が短かく、フェライト化はほとんど進行せず、オーステナイト変態にみられる典型的な収縮を示す。さらに 515 および 2 000°C/min の大きな加熱速度になると膨張のみが現われる。この場合は急速な膨張が変態の収縮を相殺するためであろう。なお、冷却の場合 515°C/min の急冷では過冷が大きくループ型の冷却曲線となる。

##### 3.1.2 フェライト地の場合

Fig. 3 に示すように、パーライト地の場合に比較してすべての加熱速度で熱膨張曲線が膨張のみを示す点が非常に異なっている。この現象は球状黒鉛鑄鉄に限らず、フェライト地の鑄鉄のオーステナイト変態にみられる<sup>15)</sup> 大きな特徴である。すでに報告したように<sup>12)</sup>、恒温オー

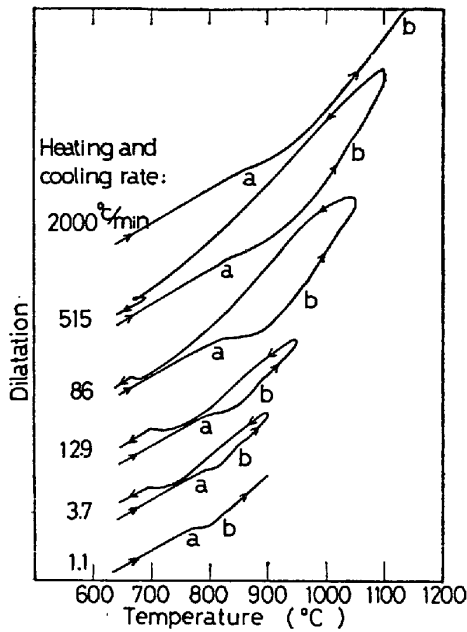


Fig. 3. Dilatation-temperature curve during continuous heating and cooling of the specimen with ferritic matrix.

ステナイト変態の場合も同様な膨張現象が観察されることから、この原因は変態機構に起因することは明らかである。すなわち第一の原因として、黒鉛から炭素が $\gamma$ 相中に拡散し、0.5~0.6%程度の炭素が $\gamma$ 相に固溶されると、 $\gamma$ 相の密度が $\alpha$ 相の密度より小さくなるため基質(matrix)が膨張する可能性がある。第二の原因として、 $\gamma$ 相中に固溶した炭素に相当する黒鉛の体積分が完全には収縮せず、黒鉛内部に残存する porosity によつて収縮が一部妨げられるため、porosity の体積分だけ膨張する可能性がある。porosity に関しては鑄鉄の生長<sup>16)</sup>、オーステナイト化<sup>12)17)</sup>、およびフェライト化<sup>15)</sup> (あるいは第二段黒鉛化)などでその存在が間接的に証明されており、その可能性が大きい。このように、黒鉛からの炭素の拡散とそれともなう porosity の生成が、フェライト地の連続加熱変態の膨張の原因と考えられる(パーライト地ではセメントライトが炭素の主な拡散源であり、黒鉛の変化は少ない)。

さらにフェライト地の特徴としては、 $A_{c1f}$  点 (Fig. 3 の b 点) が不明瞭である。この原因は変態がきわめてゆっくり進行するためと考えられる。この点をパーライト地と比較すると Fig. 4 のようになる。Fig. 4 はパーライトおよびフェライト地の球状黒鉛鑄鉄の加熱変態過程を示しており、パーライトあるいは $\alpha$ 相と $\gamma$ 相が共存する stage I、不均一炭素濃度の $\gamma$ 相が存在する stage II、および均一な $\gamma$ 相の stage III の各段階を示す。 $A_{c1f}$  点

\* 加熱による温度変化があるので、炭素濃度はある割合で変化している。

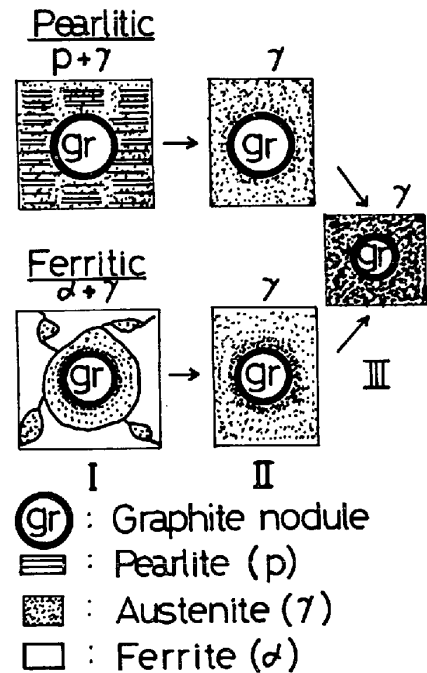


Fig. 4. Schematic explanation of austenitizing processes of pearlitic- and ferritic spheroidal graphite cast irons.

は stage II の近傍を示しており、フェライト地の場合は stage II → stage III への過程がゆっくり進行するため、 $A_{c1f}$  点が明瞭には現われない。一方、パーライト地の場合は stage II まではセメントライトが関係しており、stage II → stage III では黒鉛から炭素が拡散する(炭素の拡散源の変化)ためと、変態が急速に終了するために  $A_{c1f}$  点が明瞭に現われる。

そのほか、フェライト地では  $A_{c1s}$  および  $A_{c1f}$  点ともに加熱速度の増加につれて著しく上昇している。

なお冷却の際の曲線については、全体的にパーライト地の場合と似ているが、冷却変態の膨張量がやや少ない。これは前述の porosity と関係がありそうであり、特におそい冷却速度では加熱の際と逆な現象のために、porosity の減少による収縮<sup>15)</sup>が影響すると考えられるが、詳細については現在検討中である。

### 3.2 連続加熱変態温度におよぼす加熱速度の影響

熱膨張曲線および急冷組織観察から  $A_{c1}$  点を求め、加熱速度との関係を図示すると Fig. 5 のようになる。 $A_{c1s}$  および  $A_{c1f}$  点、さらに変態温度区間 ( $A_{c1s} \sim A_{c1f}$ ) は、加熱速度の増加につれて上昇、あるいは広がる。パーライト地に比べてフェライト地の場合にその傾向が著しい。例えば加熱速度 1.1°C/min で  $A_{c1s} = 750^\circ\text{C}$ 、 $A_{c1f} = 790^\circ\text{C}$  (パーライト地)、 $A_{c1s} = 775^\circ\text{C}$ 、 $A_{c1f} = 815^\circ\text{C}$  (フェライト地)。

一方、加熱速度 9000°C/min では、 $A_{c1s} = 805^\circ\text{C}$ 、

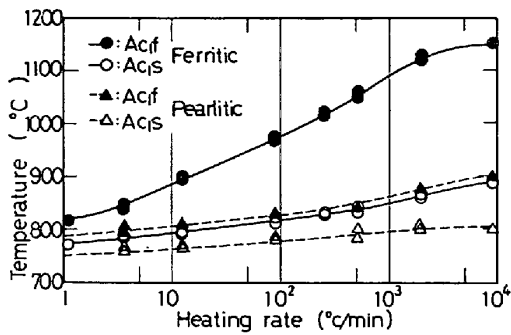


Fig. 5. Effect of heating rate on  $A_1$  transformation.

$A_{c1f}=900^{\circ}\text{C}$  (パーライト地),  $A_{c1s}=890^{\circ}\text{C}$ ,  $A_{c1f}=1150^{\circ}\text{C}$  (フェライト地)となる. Fe-C-Si 系平衡状態図によれば, 2.4%Si の場合<sup>13)</sup>, パーライト (準安定系) で  $A_{e1s}=735^{\circ}\text{C}$ ,  $A_{e1f}=780^{\circ}\text{C}$ , およびフェライト (安定系) で  $A_{e1s}=752^{\circ}\text{C}$ ,  $A_{e1f}=792^{\circ}\text{C}$  と報告されているが, この平衡状態に比べて本実験のように非平衡状態では変態温度の上昇が著しいことが明らかとなった. さらに変態温度の上昇が, 加熱速度  $2000^{\circ}\text{C}/\text{min}$  以上でははだいにゆるやかになり,  $9000^{\circ}\text{C}/\text{min}$  付近ではほぼ一定温度に近づき, フェライト地の  $A_{c1f}$  点はほぼ鑄鉄の共晶温度に等しい. 非平衡状態でのこのような加熱変態温度の上昇は, 平衡状態に比べて変態開始がおくれることを意味しており, 前報<sup>14)</sup>の恒温オースタイト化の変態初期の反応のおくれと同様の現象がみられる.

連続加熱変態速度, および変態過程については次節に述べることとして, 加熱前の組織による変態時間の差がどのようになるかを考えてみる. Fig. 6 は Fig. 5 の関係から, 変態時間 ( $A_{c1s}\sim A_{c1f}$  点までの時間) と加熱速度の関係を両対数にプロットした図である. すなわち, その変態時間は次式から求めた.

$$60(T_f - T_s)/v = 60 \cdot \Delta T/v = \tau \dots\dots\dots (1)$$

ただし,  $T_f$ :  $A_{c1f}$  温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $T_s$ :  $A_{c1s}$  温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )

$v$ : 加熱速度 ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ),  $\tau$ : 変態時間 (s)

Fig. 6 から明らかなように, フェライト地の場合の変態時間がパーライト地の場合に比べて 1.5~3.5 倍長く変態がおくれる. 加熱速度と変態時間の関係は両対数では直線的であり, 実験的に,

$$v^m \cdot \tau = k \dots\dots\dots (2)$$

ただし,  $m$  および  $k$  は定数

と表わされる. (2) 式によれば変態時間は加熱速度の増加につれて反比例的に減少する. さらに (2) 式の定数,  $m$  を計算すると, パーライト地では  $m=0.91$ , フェライト地では  $m=0.81$  が得られる. また (1), (2) 式から

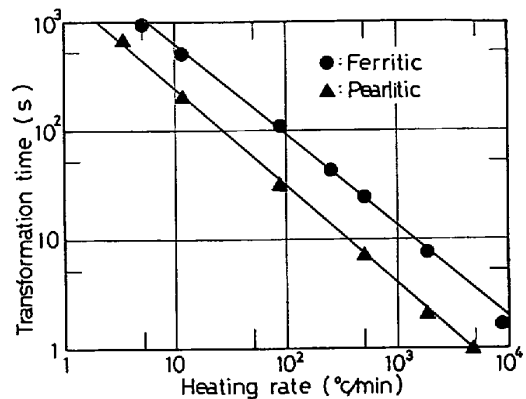


Fig. 6. Effect of heating rate on  $A_1$  transformation time.

$$\Delta T = (k/60) \cdot v^{1-m} \dots\dots\dots (3)$$

が得られる. (3) 式は変態温度区間 ( $\Delta T$ ) が加熱速度に依存することを表わしており  $m=1$  の場合のみ,  $\Delta T$  が一定である. 本実験結果では  $m < 1$  であるので, 加熱速度が増加すると  $\Delta T$  が大きくなり, パーライト地よりもフェライト地の場合が, より大きくなることを示している. 定性的な関係は (2) および (3) 式から説明できるが, 理論的には今後さらに詳細な検討が必要である.

Fig. 6 に示すように, 加熱前の組織によつて変態時間に著しい差が生じる原因として, 加熱変態が炭素の拡散によるものと考えると, 黒鉛とパーライト中のセメントタイトの分布の差の影響が大きいものと思われる. セメントタイトがち密に分布しているパーライト地の場合, 炭素の拡散距離が短いので変態が速いであろう. この考えをさらに発展させると, 同一化学組成の同種の組織でも, 黒鉛あるいはセメントタイトの分布が異なると, 変態時間および温度が異なると考えられる. 特に黒鉛分布 (あるいは形状) の影響は, 鑄鉄にとって重要な問題<sup>15)</sup> であるので別の機会に検討する.

### 3.3 連続加熱変態速度 (フェライト地)

前節では加熱変態温度および時間について検討したがさらに加熱変態過程について調査した. すなわち, 加熱

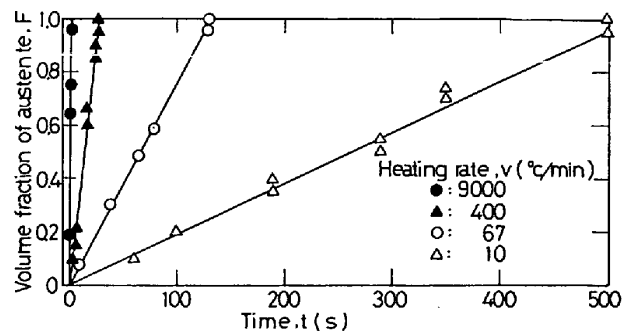


Fig. 7. Volume change of austenite phase during continuous heating transformation.

変態途中で急冷して組織観察を行ない、 $\gamma$ 相の析出量を測定した。Fig. 7はその結果を示しており、 $A_{c1s}$ 点からの時間( $t$ )と $\gamma$ 相の析出量( $F$ )を種々の加熱速度についてプロットした。図から明らかなように、一定加熱速度では、 $\gamma$ 相の析出量は時間とともにほぼ直線的に増加する。その関係は近似的に、

$$F = t/\tau \dots \dots \dots (4)$$

ただし、 $\tau$ は(1)式の加熱変態時間と同じ $\tau$ と表わされるので、(2)、(4)式から

$$F = (v^m/k) \cdot t \dots \dots \dots (5)$$

が得られ、Fig. 7の関係が近似的に(5)式で与えられる。したがって、加熱変態速度( $dF/dt$ )は一定加熱速度では一定である。このような関係が成立する理由として次のことが考えられる。変態の進行、すなわち時間とともに温度が上昇するので、 $\gamma$ 相中の炭素の拡散速度が

大きくなり、 $\gamma$ 相の成長が変態後期でも一定に保たれると考えられる。

さらに $\gamma$ 相の成長が加熱速度によつてどのように変化するかを調査した。その結果をPhoto. 1に示す。低加熱速度では粒界からの $\gamma$ 相の析出量が多く、組織が複雑である。一方、高加熱速度では黒鉛周囲に $\gamma$ 相が多く析出している。この理由として、前者は低温度で変態し、変態速度がおそいため、粒界での核生成が優先し、 $\gamma$ 相の成長速度もおそいが、一方後者は高温度で変態するので、黒鉛周囲での核生成が優先すると考えられる。低温度では粒界が、高温度では黒鉛が優先的な核生成場所となる現象は、恒温オーステナイト変態の場合と非常によく似ている。

### 3.4 連続加熱変態と恒温オーステナイト変態

冷却時の変態(CCTおよびTTT曲線)と同様に、

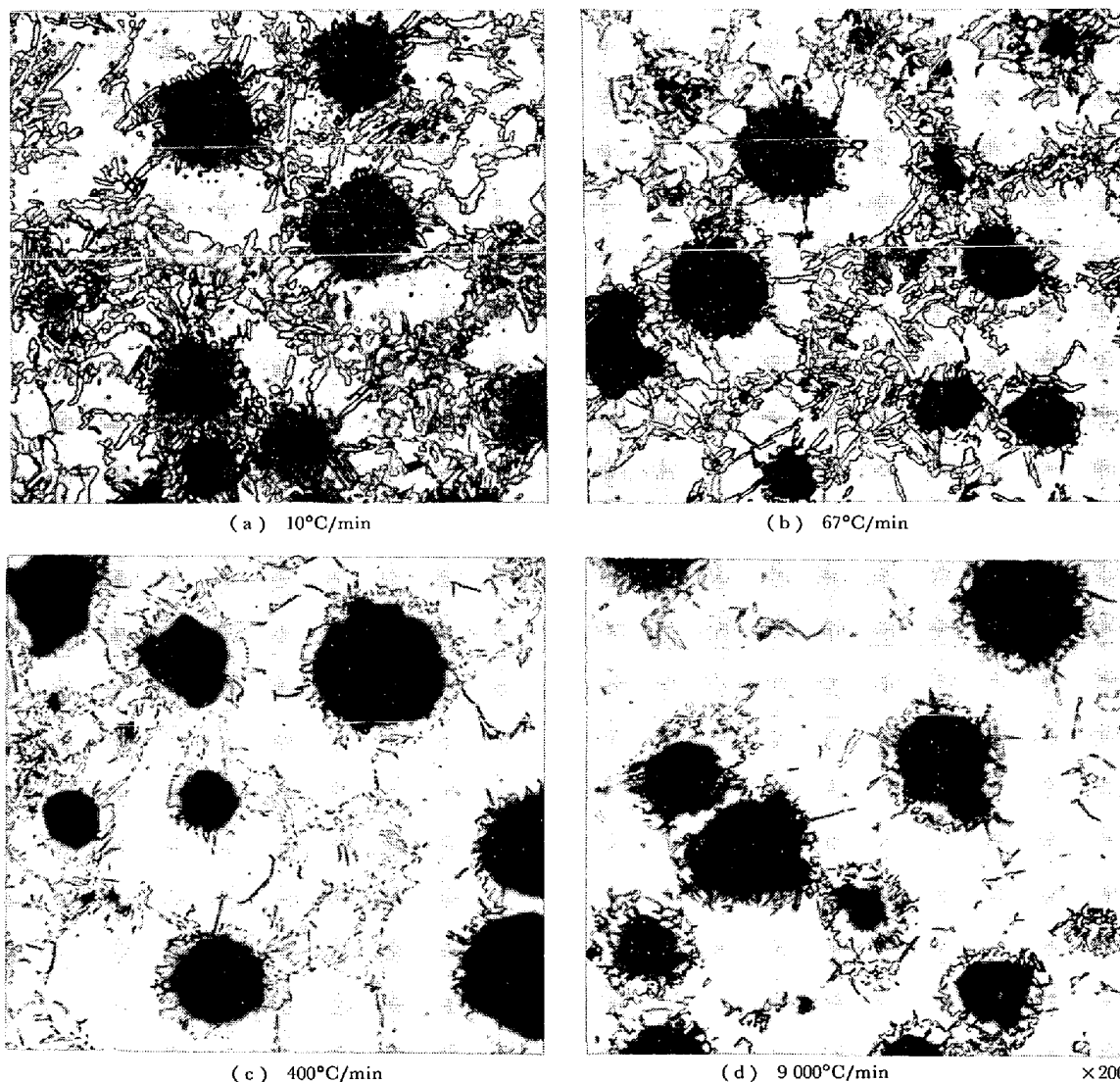


Photo. 1. Effect of heating rate on the precipitation of  $\gamma$ -phase in ferritic spheroidal graphite cast iron. The specimens were quenched from (a) 825°C, (b) 850°C, (c) 900°C, and (d) 950°C.

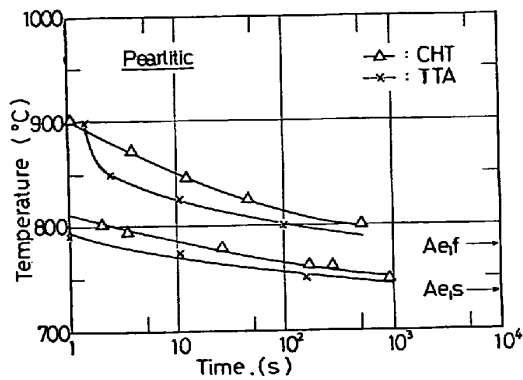


Fig. 8. Relation between continuous heating transformation (CHT) and isothermal austenitizing (TTA) (pearlitic matrix).

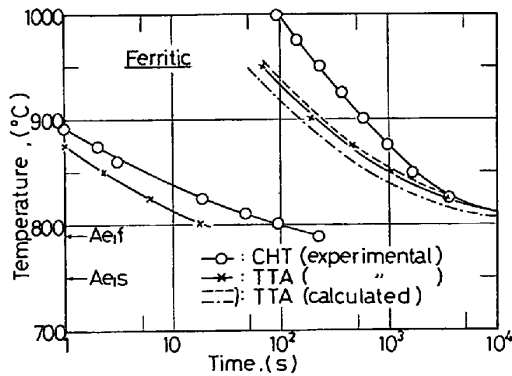


Fig. 9. Relation between continuous heating transformation (CHT) and isothermal austenitizing (TTA) (ferritic matrix).

加熱時の変態についても連続加熱変態と恒温オーステナイト変態の関係について検討した。Fig. 8 および Fig. 9 はそれぞれ、パーライト地およびフェライト地の化学組成がほぼ等しい球状黒鉛鑄鉄について、連続加熱変態曲線 (CHT 曲線) と恒温オーステナイト変態曲線 (TTA 曲線) の比較を行なった結果を示す。ここで CHT 曲線の時間基準は CCT 曲線と同様に、平衡共析温度開始点を、TTA 曲線の場合は恒温保持開始時間を採用した。変態開始および終了はそれぞれ  $\gamma$  相の析出量が、5% および 95% に達した時点とした。Fig. 8 および Fig. 9 から明らかなように、変態開始温度 ( $A_{c1s}$ ) および終了温度 ( $A_{ef}$ ) が低下すると急に時間が長くなっており CHT 曲線は TTA 曲線に比べて高温側、長時間側に位置している。さらに Fig. 9 のフェライト地の場合、高温側ほど  $A_{ef}$  点が TTA 曲線より長時間側によっている。この関係は CCT および TTA 曲線の場合と似ており、連続加熱変態挙動を恒温オーステナイト変態から推定する場合に利用できるため便利である。なお、Fig. 9 の TTA 曲線の変態終了温度の計算値は、前報<sup>11)</sup>の理

論式から得られた結果であり、 $\gamma$  相中の炭素の拡散係数を平均値で評価した場合 (一点鎖線) と、界面 ( $\alpha$ - $\gamma$  相および黒鉛- $\gamma$  相) の炭素の拡散係数を考慮した場合 (破線) の値を示す。TTA 曲線の変態開始点および CHT 曲線の計算は、非平衡状態における理論的考察によって可能となるが今後さらに検討する。

以上のような加熱変態に関する CHT および TTA 曲線の関係が、種々の鑄鉄について明らかになれば、熱処理をきわめて有効に行なうことが可能であり、今後の研究が期待される。

#### 4. 結 論

球状黒鉛鑄鉄の連続加熱変態について検討した結果をまとめると次のように結論される。

(1) 熱膨張曲線の形状は加熱速度および加熱前の組織によつて非常に異なる。特にフェライト地の場合には加熱変態によつて収縮がみられず、すべての加熱速度で膨張のみが現われた。

(2) 加熱速度の増加とともに  $A_{c1s}$  および  $A_{ef}$  点が上昇し、変態温度区間も拡大される。フェライト地の場合にはパーライト地の場合に比べてその程度が著しい。

(3) 加熱変態時間は加熱速度の増加につれて反比例的に減少する。フェライト地の場合にはパーライト地に比べて変態時間が 1.5~3.5 倍長い。

(4) フェライト地の場合、一定加熱速度では加熱変態時の  $\gamma$  相の析出量が時間とともに直線的に増加する。 $\gamma$  相は加熱速度がおそい場合はフェライト粒界から多く析出し、加熱速度が速い場合は主に黒鉛周囲から析出する。

(5) 連続加熱変態と恒温オーステナイト変態の関係を、冷却の場合と同様に温度-時間曲線によつて比較すると、連続加熱変態の CHT 曲線は恒温オーステナイト変態の TTA 曲線より、高温側、長時間側に位置する。

#### 文 献

- 1) 日本鉄鋼協会: 鉄鋼便覧, (1962), p. 1700 [丸善]
- 2) 日本金属学会: 金属データブック, (1974), p. 327 [丸善]
- 3) 西山善次: マルテンサイト変態(基本編), (1971) p. 155 [丸善]
- 4) 齋藤弥平: 鑄鉄工学, (1965), p. 32 [丸善]
- 5) K. J. ALBUTT and S. GARBER: JISI, 204(1966), p. 1217
- 6) 三輪敬之, 井口信洋, 横田清義: 日本金属学会誌 39(1975) 1, p. 24
- 7) G. R. YODER and V. WEISS: Met. Trans., 3 (1972), p. 675

- 8) 須藤 一, 日本金属学会会報, 14(1975) 1, p. 7
- 9) 松田昭一, 岡村義弘: 鉄と鋼, 60(1974) 2, p. 226
- 10) 田村今男, ほか: 鉄と鋼, 59(1973) 3, p. 454
- 11) 上田徹完, 和出 昇: 鉄と鋼, 63(1977)9, p.1572
- 12) 上田徹完, 和出 昇, 鑄物, 49(1977) 1, p. 25
- 13) 日本金属学会鑄造分科会: 球状黒鉛鑄鉄の理論と実際, (1966), p. 295 [丸善]
- 14) 川野 豊, 井ノ山直哉, 倉井和彦: 鑄物, 45 (1973) 1, p. 17
- 15) 上田徹完, 和出 昇, 原 良: 鑄物, 第 91 回講演大会概要集 (1977)
- 16) 長岡金吾, 萩原 巖: 鉄と鋼, 53 (1967) 2, p. 131
- 17) 日本鑄物協会: 鑄鉄の金型鑄造, (1976), p. 110 [日本鑄物工業新聞社]
- 18) H. HANEMANN and H. JASS: Giesserei, 25 (1938), p. 293
- 19) 上田徹完, 和出 昇, 川田昇司: 鑄物, 46 (1973) 3, p. 212