



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	生長鑄鉄の電子顕微鏡組織について
Author(s)	長岡, 金吾; Nagaoka, Kingo; 相馬, 詢 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 48, 233-243
Issue Date	1968-06-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40871
Type	departmental bulletin paper
File Information	48_233-244.pdf



生長鑄鉄の電子顕微鏡組織について

長岡金吾*

相馬詢*

金山亜希雄*

(昭和43年1月16日受理)

On the Electron-Microstructure of Grown Cast Iron

Kingo NAGAOKA*

Makoto SŌMA*

Akio KANAYAMA*

(Received January 16, 1968)

Abstract

Though many theories have been proposed on the mechanism of growth in cast iron, it was proposed here that an irreversible migration of graphite during cyclic heating may be the cause which plays the leading role in the present problem. This concept which considers the growth of cast iron to be a metallurgical phenomenon is based on the microstructures in grown iron observed optically. In the present paper, an attempt was made to obtain a more detailed picture using an electron microscope with special reference to the changes in the graphite structure of grown cast iron.

It was shown that the fluffy protuberances growing from the sides of primary graphite flakes are neither fissures nor oxides, but are definitely fine graphite flakes redistributed in the matrix. It was suggested that the migration of carbon in heating cementite, as well as graphite, changes the characteristics and causes the formation of fine cementite particles. It was further noted in the electron-microstructures that fine cementite particles also appear near the mother graphite flake.

Hitherto considerable difficulty was encountered in the observation of the inner structure of graphite by an optical microscope. But in the present work using an electron microscope, it was shown that within the graphite nodule of grown graphite steel a porous portion may be observed near the surface. Further, it was confirmed by a quenching test of the steel that the outer layer of graphite nodule becomes porous as a result of dissolution of graphite into the matrix.

* 機械工学第2学科

* Department of Mechanical Engineering II

1. 緒 言

加熱冷却を繰返した鑄鉄の生長理論には、多くの説があり、加熱による内部酸化や黒鉛化による膨張、亀裂の発生などがいずれも不可逆膨張の原因になると言われてきたが、著者の一人はさらに加熱冷却における黒鉛の溶出による porosity の発生と析出における黒鉛の再分布のサイクルに不可逆膨張の機構が考えられることを報告し、これがむしろ鑄鉄の生長の本質であって、複雑な現象の統一的な理解に寄与すると主張した¹⁾。

この理論では、鑄鉄の生長を加熱冷却による金属学的現象であるとするもので、酸化説が化学的な変化、亀裂説が機械的内部破壊の現象として扱うのと趣を異にするといえる。著者の理論において特に重視する生長鑄鉄の金属組織的な変化は繰返し加熱による黒鉛の再分布であって、光学的観察によって、それがマトリックス中に独立するものと、既存黒鉛の周辺に生ずるものがあることを報告した。しかし光学顕微鏡によっては析出黒鉛と亀裂・空孔あるいは酸化物との識別が困難であり、再分布黒鉛の発生・消長までを議論しうるのは典型的な例の場合に限られる。

この報告ではより詳細な検討を加えるために繰返し加熱による鑄鉄の組織の変化を電子顕微鏡によって観察し、それと生長現象およびその理論との関係について考察した。生長鑄鉄の黒鉛とその周辺の組織の電子顕微鏡による観察についてはその例が少なく、方法上いまだ多くの問題が残されているが、得られた 2, 3 の結果について報告する。

2. 実験方法

生長にともなって鑄鉄が porous になり脆弱になるから、その顕微鏡組織の観察には試料の作成における採取・研磨の段階から特別の注意が必要である。とくに polishing の際に起こる黒鉛組織の流れ・空孔の充てんなどは、詳細な組織の観察を困難にする。この実験では電解研磨を応用してほぼ満足すべき結果を得ることができた。Photo. 1, 2 は as cast の片状黒鉛鑄鉄 FC 30 のバフ研磨と電解研磨による電子顕微鏡組織を比較した例である。電解研磨による Photo. 2 の方が黒鉛と基質のパーライトを共に明瞭に現出している。研磨法はあらかじめエメリーペーパーで 0/7 番まで研磨した後、電解液に氷酢酸 135 cc, 三酸化クロム 25 g, 蒸留水 7 cc の混合液を用い、電流密度 180 mA/dm², 電解液温度約 20°C で 5 分間電解研磨する方法である。研磨の後に、鑄鉄に対しては塩化第 2 鉄 1% と塩酸 2% のアルコール溶液、黒鉛鋼に対しては 4% ナイタルを用いて腐食を行なった。電顕用試料の作成にはアセチルセルロース膜とカーボン膜の 2 段階レプリカ法を採用し、約 40 度のクロムシャドウイングを行なった。使用した電子顕微鏡は日本電子製スーパースコープ JEM 30 であって、加速電圧 30 kV, 観察倍率 2000~4000 である。

実験に使用した試料は片状黒鉛鑄鉄 FC 25・FC 30, クロム鑄鉄・黒鉛鋼の 4 種でその化



Photo. 1. FC 30 as cast パフ研摩の組織 (×3000)



Photo. 2. FC 30 as cast 電解研摩の組織 (×3000)

Table 1. 試料の化学成分

試料	成分 (%)					加熱回数
	C	Si	Cr	Mn	P	
FC 25	3.34	1.31	—	0.39	0.257	30
FC 30	3.13	1.27	—	0.38	0.193	30
Cr 鑄鉄	3.52	1.56	1.22	0.42	0.197	15
黒鉛鋼	1.48	1.53	—	—	0.003	5

学成分などを Table 1 に示した。黒鉛鋼の鑄放し組織はパーライトと初析セメントライトから成るが、これを2段の焼鈍により完全に黒鉛化した後に試料として用いた。黒鉛化のための熱処理は Fig. 1 に示す如くである。

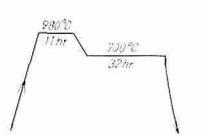


Fig. 1. 黒鉛化焼鈍 (真空中)

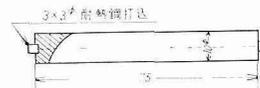


Fig. 2. 試験片寸法

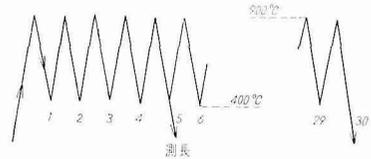


Fig. 3. 生長試験の熱サイクル

試験片にはいずれも幅 100 mm, 長さ 300 mm, 厚さ 20 mm の寸法に鑄込んだ板状の鑄物から機械加工によ

り Fig. 2 に示すような直径 10 mm, 長さ 75 mm の丸棒に仕上げたものを用いた。生長試験は空气中で Fig. 3 に示すように 400°C と 900°C の間で加熱冷却を繰返した。各試料の加熱繰返し回数は Table 1 に示した。顕微鏡組織の観察は各試料の生長に応じて行ない組織の変化を追跡した。

3. 実験結果および考察

3.1 加熱による組織の酸化と生長

鑄鉄 FC 25 を Fig. 4, 5, 6 の熱膨張曲線に示すような種々のサイクルで熱処理を行なった後に表面の酸化・脱炭層を観察し、生長量と比較した。Fig. 7 はその結果である。900°C 4 hr 保持の場合に最も酸化スケール層が厚く、次に保持時間なしの3回加熱, 1回加熱の順になった。生長量についてみると3回加熱冷却, 900°C 4 hr 保持, 1回加熱の順になっている。これらの電子顕微鏡写真は Photo. 3, 4, 5 である。いずれも片状黒鉛の周囲に板状の酸化物が生じており、その程度は酸化層の厚さの順序に一致する。Fig. 4, 5, 6 の熱膨張曲線と生長の関係を考察すると、酸化の程度のみによって不可逆膨張の評価ができないことが明らかである。すなわち、3回加熱冷却と、900°C 4 hr 保持した場合を比べると熱処理に要した時間がほぼ等しいことに加えて4 hr 保持の試料の高温酸化が激しいにもかかわらず生長量は3回加熱冷却した試料のほうが大であった。もちろん900°Cまで1回加熱冷却した場合と、加熱温度で4 hr 保持し冷却した場合とを比較すると、表面酸化に応じた生長量の差が認められる。したがって酸化による生長を全面的に否定するこ

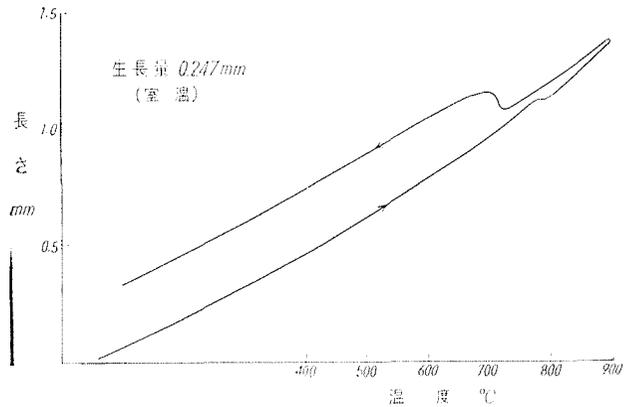


Fig. 4. 熱膨張曲線 (FC 25)

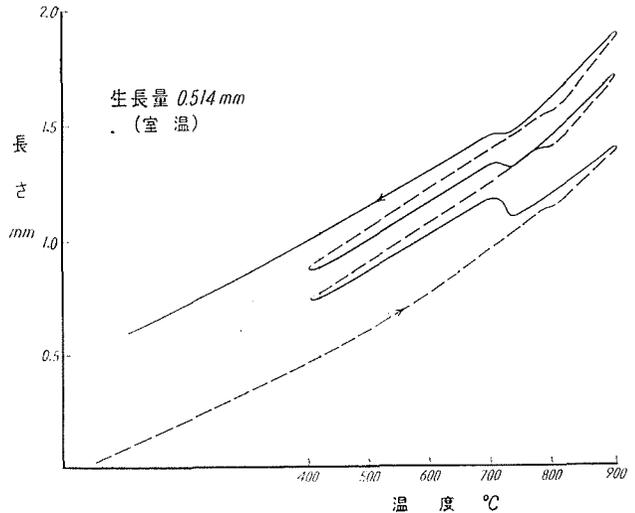


Fig. 5. 熱膨張曲線 (FC 25)

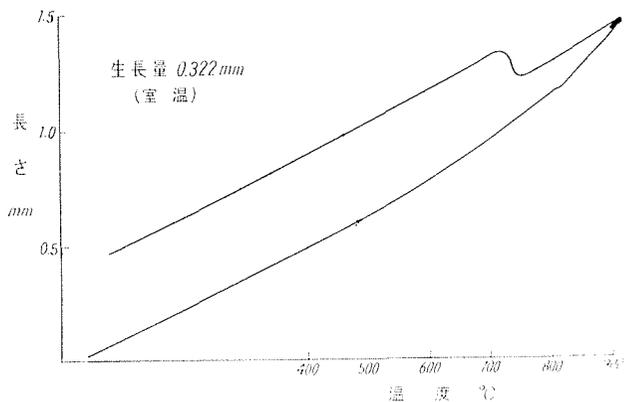


Fig. 6. 熱膨張曲線 (FC 25)

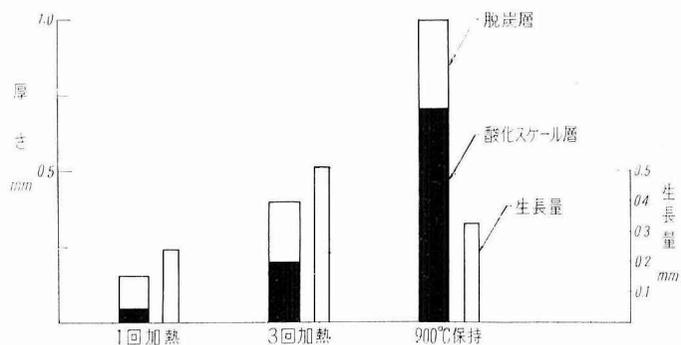


Fig. 7. 表面酸化と生長量

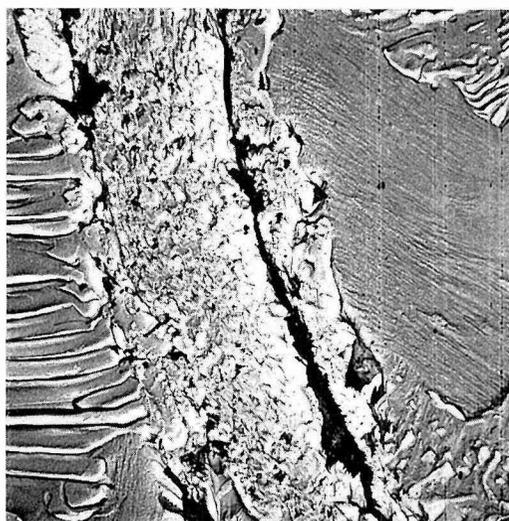


Photo. 3. FC 25 1回加熱 (×3000)

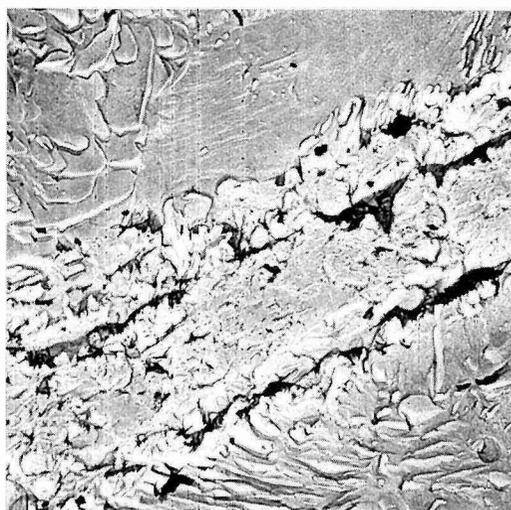


Photo. 4. FC 25 3回加熱 (×3000)

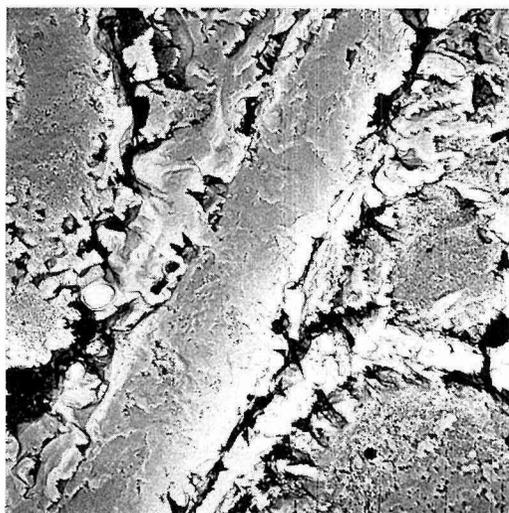


Photo. 5. FC 25 900°C 4時間保持 (×3000)

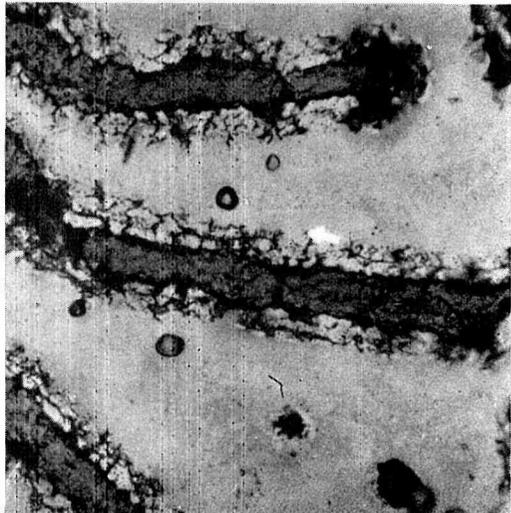


Photo. 6. FC 25 30回加熱 (×160)

とはできないが、酸化膨張をこの場合の不可逆膨張の全量に結びつけて考えることもできないように思われる。なぜならば、高温酸化による膨張であれば 900°C 保持中の膨張が認められるはずであるが、むしろ Fig. 6 の熱膨張曲線に明らかなように、オーステナイト域の冷却曲線の傾斜の変化が著しい不可逆膨張を示している。これらは鑄鉄の生長の本質的現象であって、加熱冷却中の黒鉛の溶解・析出のサイクルにおいて発生する不可逆膨張と考える著者らの理論によって理解することができる。

3.2 黒鉛の再分布

すでに報告した²⁾ように生長した鑄鉄の組織にみられる黒鉛の再分布は、マトリックス中の独立した粒状黒鉛あるいは既存黒鉛周辺の羽毛状突起の形態をとる。いずれも加熱冷却中に起こる黒鉛の溶解析出履歴による変化である。独立した位置の再分布黒鉛はそれを取りまくフェライト組織などから光学的に容易に観察しうるが、既存黒鉛周辺の組織変化は既存の黒鉛と色調を異にするなどのためにこれをただちに黒鉛と判断することはむずかしい。すなわち、Photo. 6 は鑄鉄 FC 25 を 900°C まで 30 サイクル加熱冷却した後の光学顕微鏡組織であるが、観察される黒鉛周辺の羽毛状突起がいわゆる亀裂であるか、あるいは再分布黒鉛であるかをこれだけから判定することはできない。これを電子顕微鏡で観察した結果が Photo. 7, 8, 9, 10 である。加熱回数の増大とともに黒鉛周辺の突起は顕著になり、光学系で亀裂の発生とも考えられた変化が電子顕微鏡によれば、その部分が充実した組織であって析出黒鉛の断片であることが明瞭である。

片状黒鉛輪郭の羽毛状の変化が再加熱に関係のあることは Atlas Metallograph の写真に示されている。また Gran³⁾も Photo. 6 とほぼ同じ写真を掲げ真空中で生長した鑄鉄に新組織があらわれると報告した。Heselerwood⁴⁾は生長にともなう二次黒鉛の沈澱を認め、松山⁵⁾は X 線回折により黒鉛表面に黒鉛結晶の堆積を確めた。著者の一人はさきに、このような黒鉛周辺の変化が繰返し加熱による黒鉛の再分布であって鑄鉄の生長に対応する金属組織学的変化であると考えた¹⁾が、電子顕微鏡による直接的観察によってこれが裏付けられた。著者らは、さらに独立した位置の黒鉛析出と、既存の輪郭の羽毛状の変化がともに炭素移動による再分布であると考えている。溶け出した黒鉛の冷却における再析出において、側方に発達するのは、黒鉛表面における炭素移動の不均一性の結果であろう。すなわち、オーステナイト結晶粒界が炭素移動のおもな通路になることが観察されているから、再分布が羽毛状を呈するのは、黒鉛析出の本質的傾向に従うものと思われる。黒鉛の再分布によって、炭素の移動距離は短縮される。

Photo. 11 の左下の粒状の組織は鑄鉄 FC 30 を 30 回加熱冷却を繰返した後に出現した粒状黒鉛である。これは炭素の溶解析出をともなう繰返し加熱のあいだに、炭素に過飽和のオーステナイトから黒鉛が新たな核をそのなかに作って粒状に析出したものである。このような粒状黒鉛は既存の黒鉛から遠い位置に遊離黒鉛として析出するものと考えられる。この析出黒鉛がひとたび析出した後はその後の繰返し加熱によりこれにも Photo. 12 のように羽毛状の突

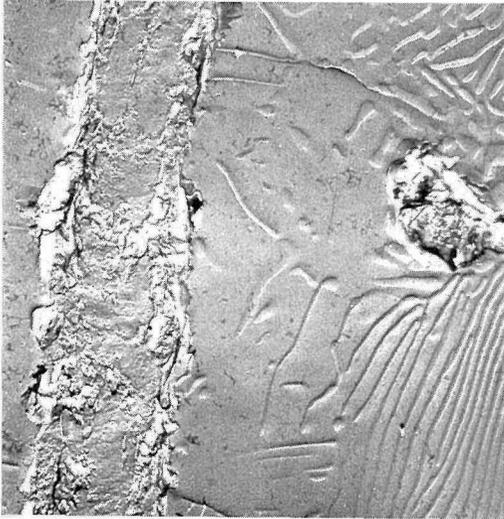


Photo. 7. FC 30 5回加熱 (×3000)

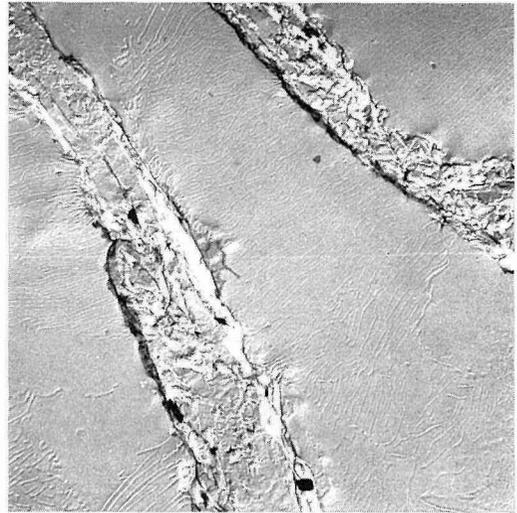


Photo. 8. FC 30 10回加熱 (×3000)

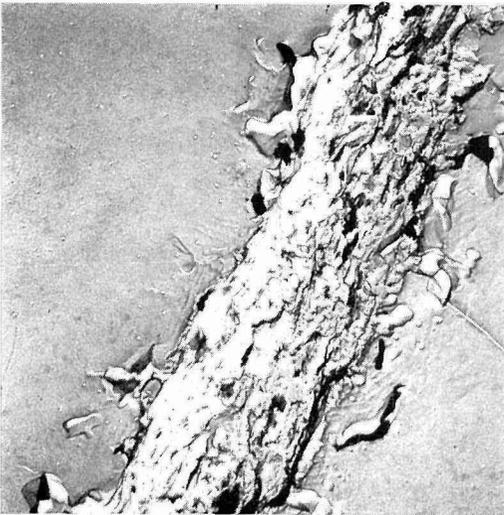


Photo. 9. FC 30 20回加熱 (×3000)

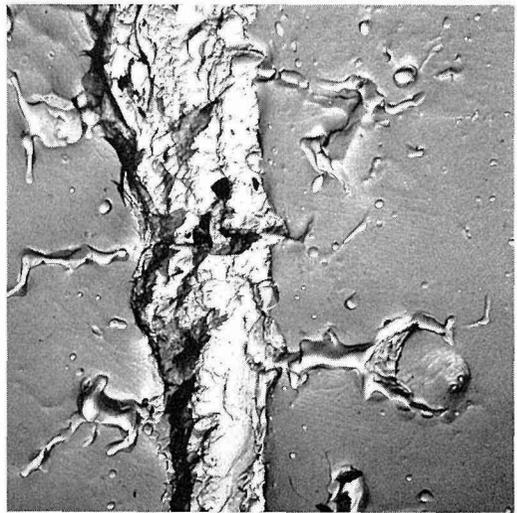


Photo. 10. FC 30 30回加熱 (×3000)

起が生ずる。このような変化は既存の黒鉛の変化とまったく同様であって、観察によれば加熱回数が少ない間には認められず遅れて進行する。

3.3 セメントタイトの再分布

黒鉛の再分布が炭素移動による変化であるのと同じ理由によって、セメントタイトの再分布も起こる。鑄鉄中にセメントタイトが存在している場合には、それが繰返し加熱によって溶解と析出が繰返される結果、分散した粒状のセメントタイトに変化する。これは少量のクロムを含むねずみ鑄鉄の場合に特に顕著である。Photo. 13はその典型的な例で、クロムを0.55%含むクロム鑄鉄を繰返し加熱した後の組織である。950°Cまで15回加熱冷却した後のセメントタイト

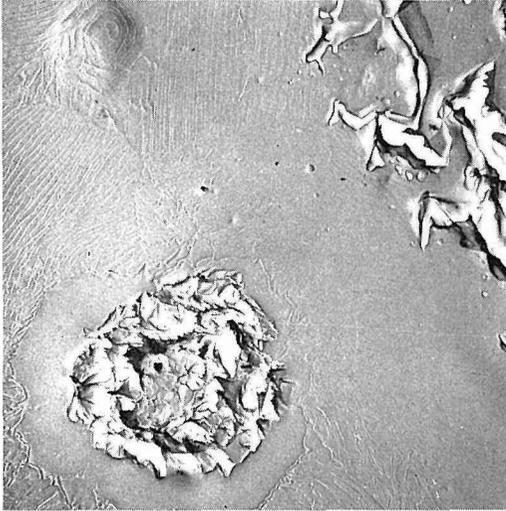


Photo. 11. FC 30 片状黒鉛鑄鉄に発生した粒状黒鉛 (×3000)



Photo. 12. FC 30 粒状黒鉛周辺の羽毛状突起 (×4000)

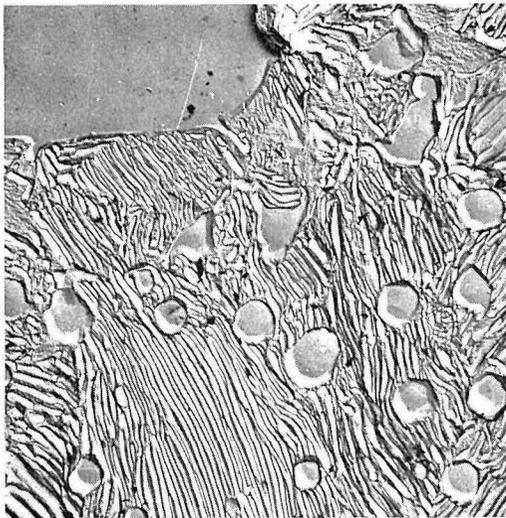


Photo. 13. クロム鑄鉄 15回加熱セメンタイトの再分布 (×3000)

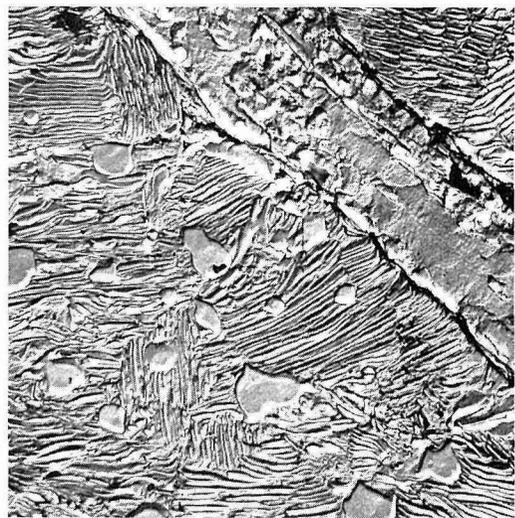


Photo. 14. クロム鑄鉄 10回加熱セメンタイトの再分布(黒鉛から) (×3000)

周辺に粒状のセメンタイトが散在している。これはクロムの添加によってセメンタイトが安定になるため、炭素移動源としての黒鉛の溶解析出に代ってセメンタイトの溶解析出が起こるためと考えられる。このようなセメンタイトの再分布が起こっても、セメンタイトと基質との間に比重量に大差がないから porosity の発生による生長を生じない⁶⁾。セメンタイトの分散は加熱回数とともに著しくなる。一方、このようなセメンタイトの再分布はクロムを含まない鑄鉄においてもしばしば見られる。これらは明らかにオーステナイト域の炭素移動による変化である。これから逆に黒鉛の再分布が既存の黒鉛の周辺においても生ずるであろうことが類推で

きる。またセメンタイトの再分布は移動炭素源が黒鉛である場合にも生ずる。Photo. 14はその例で、10回の加熱冷却後、黒鉛から溶け出した炭素が冷却においてセメンタイトとして析出したものと認められる。黒鉛化傾向の低い硬質の鑄鉄にはこのような変化が現われる。このような場合には黒鉛の再分布である黒鉛周辺の羽毛状突起はほとんどみられない。つまりセメンタイトの再分布による炭素移動の場合には不可逆膨張、すなわち、生長は起こらない。黒鉛を炭素源としてセメンタイトが再分布する場合には黒鉛の溶出により porosity が発生するであろうが、セメンタイトの析出により基質は不可逆的な膨張が起こらないからそれだけでは生長にはならない。しかし再分布したセメンタイトはその後の加熱中に分解してその位置で黒鉛化することがあり、この場合には基質を不可逆的に膨張させる。この現象は部分的には黒鉛化膨張であるが、前段の基質中への黒鉛の溶出を加えた熱サイクルは明らかに生長現象である。化学成分・冷却速度・保持時間によってはこの形式の生長と黒鉛の再分布が起こる。独立した位置に粒状黒鉛の形態をとる黒鉛の再分布はこのような原因による場合もあろう。

3・4 黒鉛自体の様相の変化

黒鉛の再分布は著者らの生長理論の第2段階の変化であって、第1段の変化として黒鉛の溶出による porosity の発生を予想して

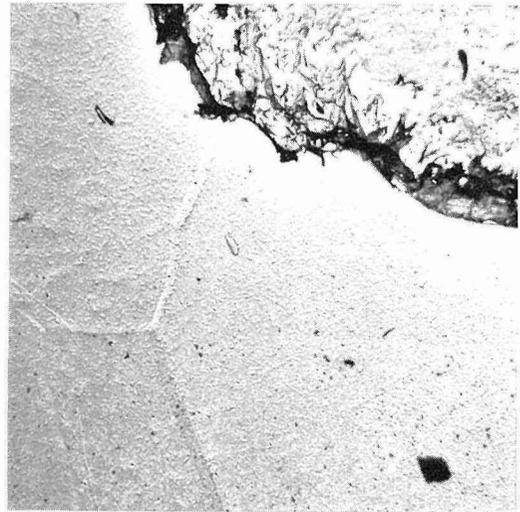


Photo. 15. 黒鉛鋼の焼鈍組織 (×3000)

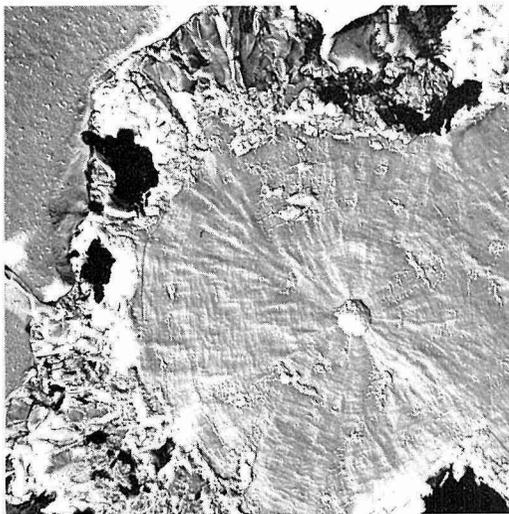


Photo. 16. 繰返し加熱による黒鉛鋼の変化 (900°C 5回加熱) (×3000)

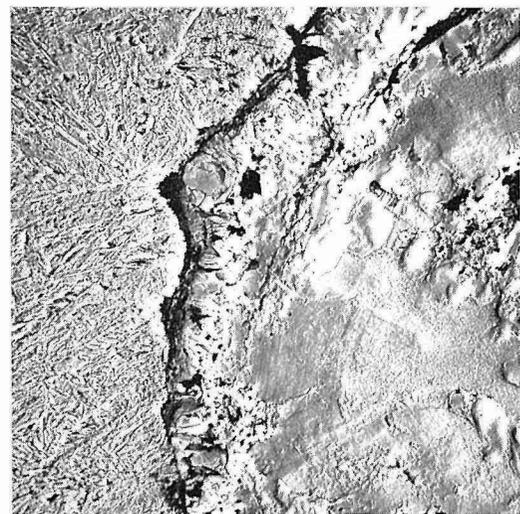


Photo. 17. 黒鉛鋼の焼入れ組織 (900°C から塩水中) (×3000)

いる。この porosity の生成は黒鉛内部の変化であって、光学的にはほとんど観察し得ない。もちろん電子顕微鏡によっても研磨後、レプリカを作成する過程が加わるために porosity の観察は一層困難となるはずである。Photo. 15 は黒鉛鋼の焼鈍状態のものであるが、これを加熱冷却5回繰返した後には Photo. 16 のように黒鉛の表面に近い部分が内部に比べると明らかに porous であるように変化したと認められる。しかも内外層の間に境界が存在する。同じような変化はさきに示した写真について検討すると、片状黒鉛の場合にも起こると考えられる。

以上のような黒鉛に生ずる porosity の発生を明らかにする目的でさらに黒鉛鋼について実験を行なった。あらかじめ sub-critical graphitization によって基質を完全にフェライト化した後、加熱温度を上げて黒鉛をオーテナイト中に溶解させ、その温度から塩水中に焼入れた。Photo. 17 はその例で高温で炭素の移動が行なわれたために球状黒鉛の周辺にさきの例と同じような乱れと境界が生じている。この黒鉛内組織の乱れた部分は基質へ炭素が供給された痕跡と考えられ、その結果、一方の基質はマルテンサイトになっている。このような黒鉛の溶出による porosity の発生は加熱温度とともに顕著になり、黒鉛のすべてがオーテナイト中に溶け込むはずの温度から焼入れた場合にも黒鉛の痕跡が認められる。

4. 結 論

加熱により生長した鑄鉄の金属組織を電子顕微鏡によって観察し、その黒鉛組織の変化をさきに著者の一人が発表した加熱冷却における不可逆的炭素移動に注目する生長理論に従って考察した。結論は次のごとくである。

- 1) さきに行なった光学的観察によって、繰返し加熱した鑄鉄の金属組織に認められた諸変化の詳細を、電解研磨・レプリカ法による電子顕微鏡により観察し、有意義な知見を得た。
- 2) 黒鉛の周囲に板状の酸化物が生成するが、その程度と生長の間に直接の関係がない。
- 3) 生長鑄鉄の黒鉛の周辺に認められる羽毛状の突起は、充実した組織であって、黒鉛から基質中に伸びた再分布微細黒鉛片である。したがって、亀裂・酸化物ではない。
- 4) 再分布黒鉛の他の形態である基質中の独立した位置の粒状小黒鉛にも、その後の加熱冷却によって、輪廓に羽毛状の変化が起こる。
- 5) 黒鉛と同様にセメンタイトも加熱冷却によって再分布し、微細な粒状セメンタイトに変化する。また、既存の片状黒鉛が移動炭素源となってその近傍に粒状セメンタイトの析出する場合がある。
- 6) 黒鉛の再分布は鑄鉄の生長の原因になるが、セメンタイトの再分布は生長をもたらさない。
- 7) 加熱冷却を繰返した黒鉛鋼の球状黒鉛の表面に近い部分は内部よりも porous のように見える。この部分は炭素の溶出した痕と考えることができる。
- 8) 生長鑄鉄の電子顕微鏡組織にみられる諸変化は、不可逆的炭素移動によって説明する

ことができる。したがって著者らの提唱した生長理論は従来の諸説よりも金属組織学的実証において長ずるといえる。

引用文献

- 1) 長岡金吾：鉄と鋼, 50 (1964), 5, p. 773.
- 2) 長岡金吾：鑄物, 34 (1960), 5, p. 380.
- 3) Grant, J. W.: Foundry Trade Journ. Sept. 3 (1953), p. 281.
- 4) Heselwood, H. C.: Journ. Iron & Steel Inst. (1951), July, p. 227.
- 5) 松山英太郎：日本金属学会誌, 18 (1954), 4, p. 208.
- 6) 長岡金吾・萩原巖：鉄と鋼, 53 (1967), 2, p. 131.