



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	片状黒鉛鑄鉄の恒温熱膨張に及ぼすチタンの影響
Author(s)	相馬, 詢; Sohma, Makoto; 金内, 忠彦 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 147, 1-9
Issue Date	1989-07-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42197
Type	departmental bulletin paper
File Information	147_1-10.pdf



片状黒鉛鑄鉄の恒温熱膨張に及ぼすチタンの影響

相馬 詢 金内 忠彦*

(平成元年3月31日受理)

Effect of Ti on the Isothermal Expansion of Flake Graphite Cast Iron

Makoto SOHMA and Tadahiko KANAUCHI

(Received March 31, 1989)

Abstract

The flake graphite cast iron with coarse graphites (FC) and the 0.4% Ti alloyed iron with fine and eutectic graphites (FCTi) were repeatedly heated in the austenite with various oxygen concentrations to investigate the effect of Ti on the isothermal expansion. The results obtained were summarized as follows:

- 1) The growth of both irons increased with oxygen concentrations, but the growth of FCTi lowered to 1/2 that of FC by simple cyclic heatings and 2/3 by isothermal heatings.
- 2) The lowering of growth by adding Ti was due to the decrease in the migrating distance of carbon and the amount of the carburizing atmosphere produced on account of the inhibition of the penetration of the oxidizing atmosphere into the interior owing to finer graphites.
- 3) The growth of both irons increased with the width of the pearlite ring rather than the weight change.
- 4) Ti had the effects to improve the mechanical properties and to lower the growth by changing coarse graphite to finer. But the carbon potential in the colonies of eutectic graphites was higher in the dilute oxygen concentrations below 10%, so the growth was promoted due to the increase in the amount of migrating carbon during the isothermal heating and the slow cooling. That is, it became clear that Ti had the double effects of lowering and promoting growth.

1. 緒 言

片状黒鉛鑄鉄及び球状黒鉛鑄鉄共に、黒鉛を微細化すると、耐熱性(耐生長性)が向上する、と言われている¹⁾。これは、酸化性雰囲気への侵入抑制による²⁾が、雰囲気への侵入がない球状黒鉛鑄鉄の場合には、適用できない。又、片状黒鉛鑄鉄についても、理論的に不備な酸化説³⁾の立場からであるので、説得性に欠けている。そこで、著者の一人は、球状黒鉛鑄鉄については、黒鉛不可

逆移動説⁴⁾の立場から、加熱と冷却の間における、黒鉛の溶解と再析出の際の炭素の拡散距離に関係があるとした⁵⁾。又、片状黒鉛鑄鉄については、前報⁶⁾において、FC 10 級の片状黒鉛鑄鉄にチタン(Ti)を添加して、黒鉛片を微細化した含 Ti 片状黒鉛鑄鉄について、種々の酸素濃度雰囲気中で、オーステナイト域の生長実験を行った。その結果、含 Ti 片状黒鉛鑄鉄は、Ti を含まない鑄鉄に比較して、平均 40% も生長が抑制され、耐熱性が向上することが分った。そして、その理由を黒鉛不可逆移動説⁴⁾と自己浸炭現象機構説⁷⁾の立場から検討した結果、Ti の黒鉛片微細化による炭素移動距離の減少、及び、外部酸化性雰囲気侵入の抑制による自己浸炭性雰囲気生成量の減少、とした。しかし、前報においては、単純な繰返し加熱による生長条件についてであって、工業的に重要な恒温加熱される場合、冷却速度が極めて遅い場合等については、検討されていない。このような場合には雰囲気への侵入、内部で生成した浸炭性雰囲気の系外逸脱が粗い場合より抑制され、生長傾向に影響を与えると考えられる。これは、鑄鉄の耐熱的使用に対して重要な問題で、高温での加熱条件によって、自己浸炭現象機構説の立場から、材質を選択しなければならないことを示唆しているが、従来、これに関する研究は見当たらない。そこで、本研究では、前報⁶⁾と同じ鑄鉄について、オーステナイト域で単純な繰返し加熱と、最高温度で恒温加熱を含む熱サイクルについて、生長実験を行った。そして、恒温加熱熱膨張に及ぼす黒鉛片の大きさについて、主に、自己浸炭現象機構説⁷⁾を中心に検討した。

2. 実験方法

実験に用いた試料は、前報⁶⁾と同じく片状黒鉛鑄鉄溶湯から鑄造した FC 10 級の片状黒鉛鑄鉄 (FC) と、同一溶湯にフェロチタン (Ti 50%) を添加して、黒鉛片を微細化した含 Ti 片状黒鉛鑄鉄 (FCTi) の二種類である。その化学組成と性質を表 1 に示したが、Ti をわずか 0.4% 添加すると、引張強さは、約 70% 近く、又、ブリネル硬さは、50% 増大した。顕微鏡組織は、図 1 に示

表 1 鑄鉄の化学組成と性質

化学組成, %							
	T.C	Si	Mn	P	S	添加Ti	分析Ti
片状黒鉛鑄鉄	3.73	1.92	0.48	0.063	0.043	—	—
含Ti片状黒鉛鑄鉄	"	"	"	"	"	0.4	0.04

性質			
	引張強さ (kgf/mm ²)	ブリネル硬さ	比重
片状黒鉛鑄鉄	11.0	110	7.03
含Ti片状黒鉛鑄鉄	19.0	160	7.00

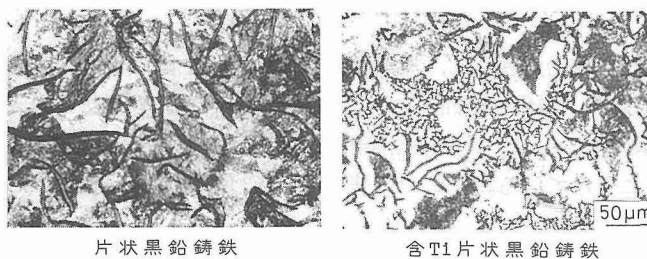


図 1 鑄鉄の顕微鏡組織

した通り、FCは、長くのびたA型の黒鉛、少量のフェライトそしてパーライトからなっているが、Tiを添加した場合には、黒鉛片は、細く短くなると共に、基質の各所に共晶状黒鉛コロニーが生じた。又、基質のフェライトが増大した。

生長実験は、950°Cと800°Cの間を、加熱冷却速度10°C/minで、単純に5回繰返す場合と、950°Cで30min恒温加熱を含む熱サイクルについて行った。これらの熱サイクルを、それぞれ保持なし加熱と、保持あり加熱、と呼ぶことにする。一方、加熱雰囲気は、空気を原料として酸素ポンプ⁸⁾で製造した種々の酸素濃度、すなわち、0、2、4、6、8及び20.6%の空気中、縦型熱膨張計(理学電気製)の石英管内に、おおよそ50cc/minの割合で送り込んだ。そして実験後、熱膨張曲線の解折、組織観察等を行って、Tiによる黒鉛形状変化と、恒温加熱熱膨張との関係について、考察した。

3. 実験結果

図2は、酸素濃度0%の場合の熱膨張曲線で、FCは、保持あり加熱初めの恒温加熱中に、わずかな収縮が生じるが、両熱サイクル共に、加熱に従って、類似の鋸歯状の曲線を描き、5回加熱

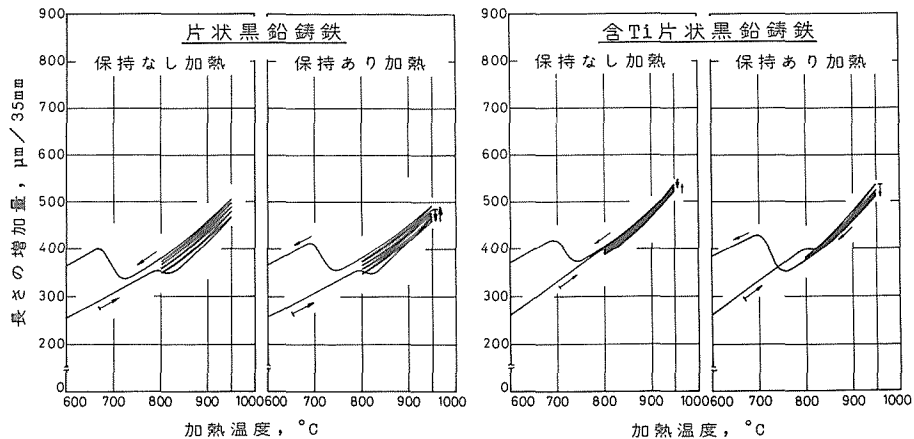


図2 熱膨張曲線(雰囲気酸素濃度0%)

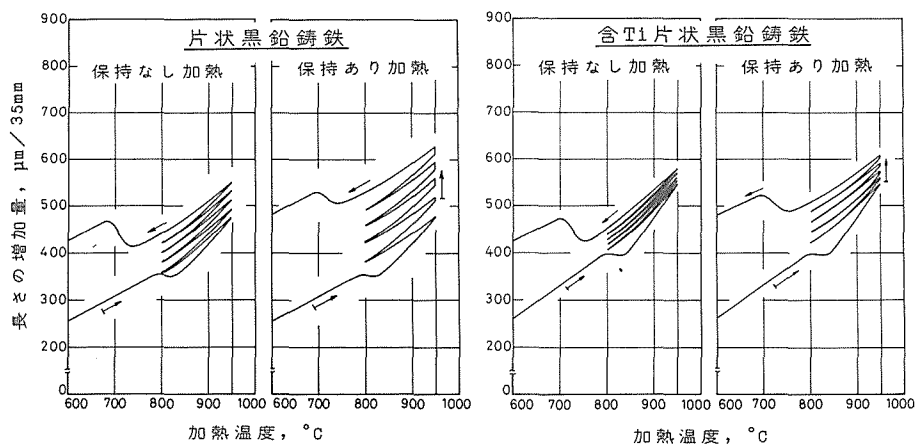


図3 熱膨張曲線(雰囲気酸素濃度4%)

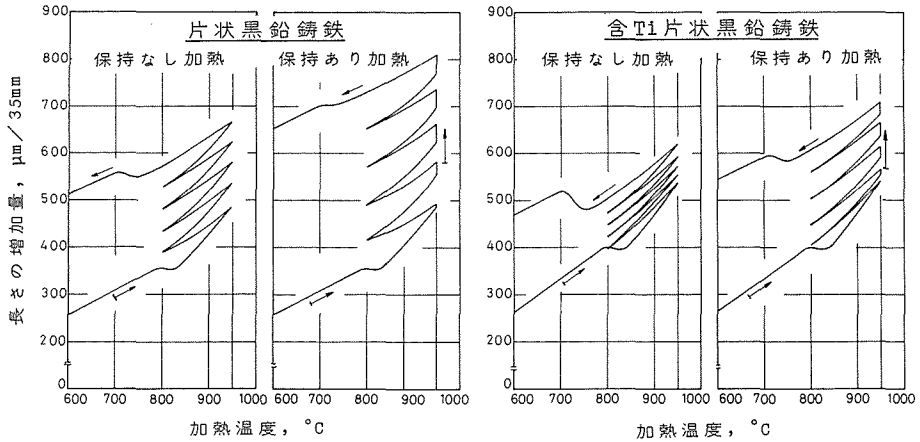


図4 熱膨張曲線(雰囲気酸素濃度20.6%)

後における生長量(800°C)もほぼ等しかった。一方、FCTiは、両熱サイクル共に、加熱初期の950°Cで、わずかに収縮した。さらに、保持なし加熱の5回加熱後の試料長さ(800°C)は、加熱初めより収縮した。一方、保持あり加熱においては、膨張したが、わずかで、FCのおおよそ1/5であった。

図3は雰囲気酸素濃度4%の場合で、FCの保持なし加熱の曲線は、粗い鋸歯状に変化して、0%酸素より著しい生長増大が生じた。又、保持あり加熱の場合には、加熱2回以上で、恒温加熱中に膨張が生じて、しかも、加熱と共に、増大する傾向を示した。一方、FCTiの場合にも、生長増大傾向が生じたが、両熱サイクル共に、FCのおおよそ半分であった。

図4は、空气中で加熱した場合で、FCの鋸歯が更に粗くなり、毎回の生長が著しくなった。又、恒温加熱中の膨張も、加熱初期から生じ、加熱と共に、著しい増大傾向を示した。一方、FCTiにおいても類似した曲線形状になったが、生長量及び膨張量は、やはり、FCのおおよそ半分であった。

図5は、980°C恒温加熱中の膨張量を、時間に対して示した曲線で、雰囲気酸素濃度0%では、両鑄鉄共に、加熱初めは、僅かに収縮した。その後は、膨張傾向に転じたが、5回加熱後の膨張

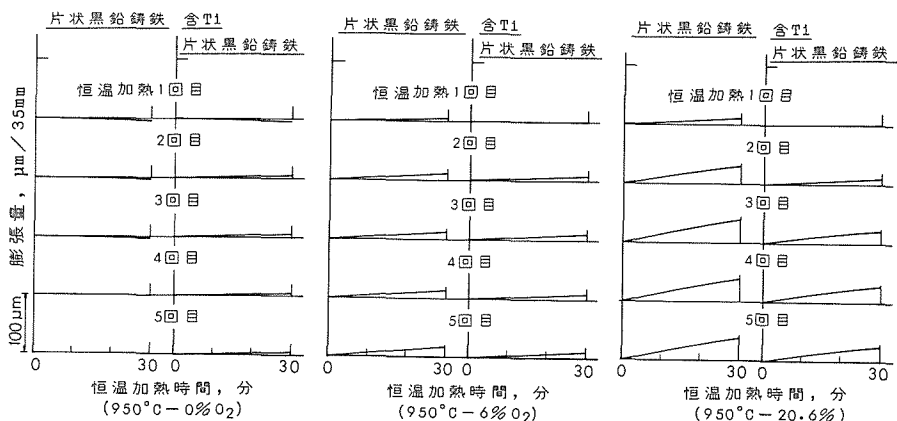


図5 保持加熱中の膨張量

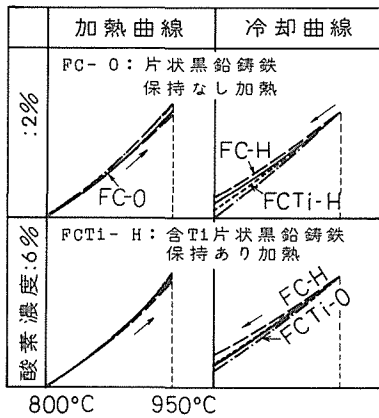


図 6 熱膨張曲線の比較 (加熱 5 回目)

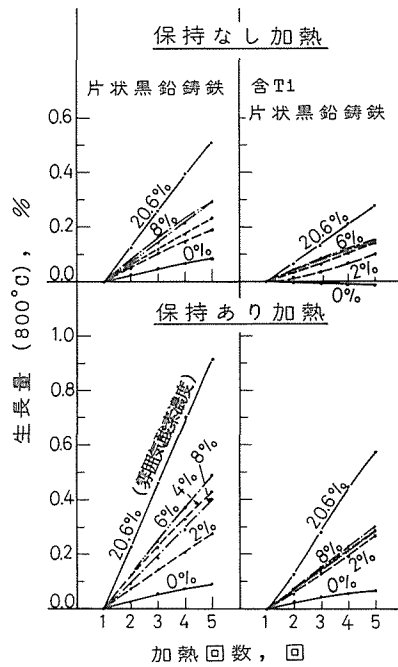


図 7 生長曲線

量は、微量であった。これに対して、両鑄鉄共に、酸素濃度に従って、恒温加熱中の膨張が増大した。6%の場合には、両鑄鉄とも、加熱によって、膨張がほぼ連続的に増大したが、Tiの膨張抑制効果が、認められる。空気中の場合は、両鑄鉄の膨張がさらに顕著になり、FCTiでも加熱終段では、FCの約70%に達した。

図 6 は、加熱曲線と冷却曲線の傾きを比較したグラフである。酸素濃度が増大しても、両鑄鉄の加熱曲線の傾きは、ほぼ等しかった。これに対して、冷却曲線の傾きは、両鑄鉄共に、穏やかになったが、FCの方がより緩やかで、800°Cにおいて、加熱曲線との差が大になって、生長が増大した。

図 7 は、熱膨張曲線の 800°C で測定した生長曲線で、両熱サイクル共に、加熱及び酸素濃度に

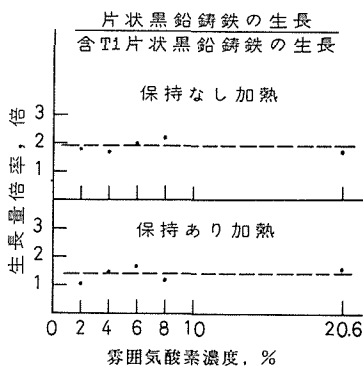


図 8 両鑄鉄の生長量の比較 (5回加熱後)

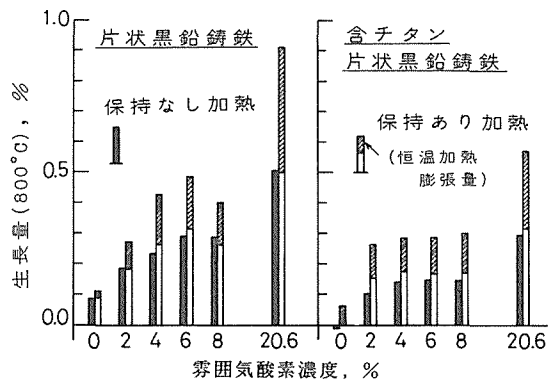


図 9 加熱 5 回後の生長量

従って、生長が増大したが、両鑄鉄の生長傾向には、差異が生じた。すなわち、FCでは、酸素濃度6~8%の保持なし加熱の生長が、ほぼ等しく、保持あり加熱では、6%酸素の生長が大であった。これに対して、FCTiは、増加割合が、わずかであるが、酸素濃度と共に、ほぼ連続的に増大した。又、一般的傾向として、両熱サイクル共に、FCの生長が大きく、又、保持あり加熱による生長が、著しく大であるのが認められる。これを明らかにしたのが図8で、両熱サイクルの生長量(5回加熱後)を比較した結果である。保持なし加熱の場合、FCの生長は、FCTiより大で、最低倍率は、酸素濃度4%の1.8倍、最高は8%の2.2倍であったが、全雰囲気酸素濃度の平均は、2倍であった。すなわち、Tiの添加によって、FCの生長は、おおよそ半分に抑制される、と言える。一方、保持あり加熱の場合、全酸素濃度で、FCTiの生長は、平均してFCの2/3であった。

図9は、加熱5回後の生長を示したグラフである。両鑄鉄共に、前述のように、雰囲気酸素濃度と共に増大したが、FCの雰囲気酸素濃度6~8%における特異な生長傾向⁹⁾が、図7よりも明瞭に認められる。さらに注目すべきことは、保持あり生長量から恒温加熱中の膨張量を差引いた値と、保持なし加熱による生長量を比較した値が、両鑄鉄において異なる傾向を示したことである。すなわち、FCにおいて、0%酸素を除き、各雰囲気における両値の比は、ほぼ1に等しい。このことは、保持あり加熱による生長は、保持なし加熱による生長に、950℃恒温加熱中の膨張量を、単に加算した事を示す。しかし、FCTiにおいては、保持あり加熱生長量から、恒温加熱膨張量を差引いた値と、保持なし加熱による生長量との差が、FCの場合より大きく、平均して20%も差が生じた。

図10の下段は、保持あり加熱生長量に対する950℃-30min恒温加熱膨張量を、百分率で示した結果である。空気中では、両鑄鉄の割合がほぼ等しく、45%位であるが、酸素濃度8%以下では、FCTiのほうが大であるのが注目される。特に、0%においては、生長量の90%以上が、恒温加熱中の膨張によることが、理解される。又、2%酸素において、FCTiの占める割合は、FCの1.3倍、4%酸素ではほぼ等しく、6%酸素で、再び増大して、1.2倍、そして、8%酸素では、1.5倍にも達した。

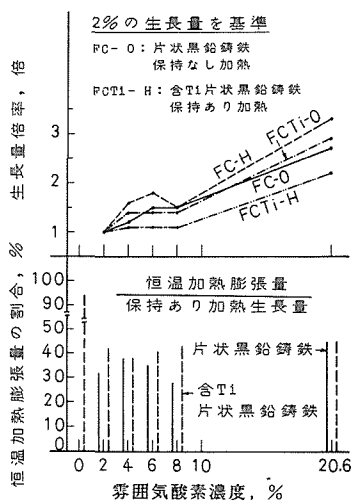


図10 生長量と恒温加熱膨張量の比較

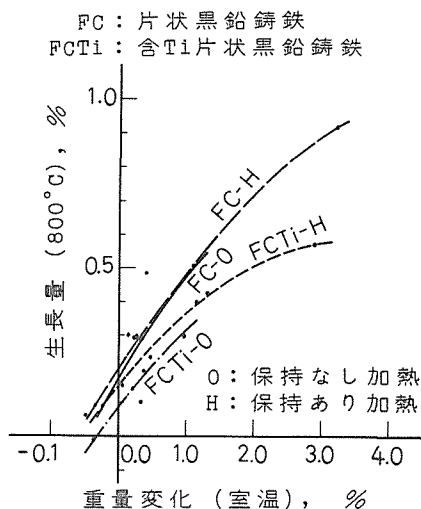


図11 生長量と重量変化の関係

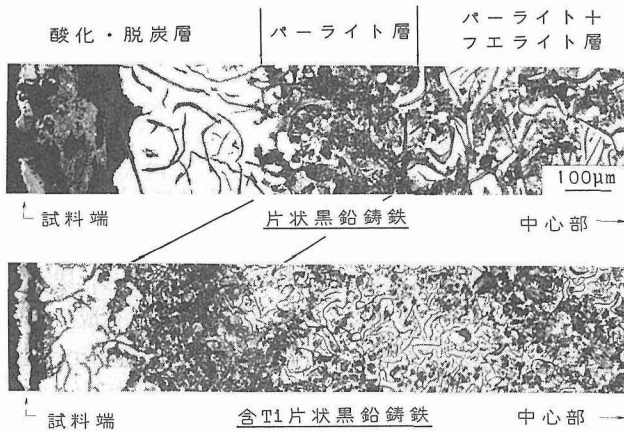


図 12 生長鑄鉄の顕微鏡組織
(保持あり加熱, 雰囲気酸素濃度 4%)

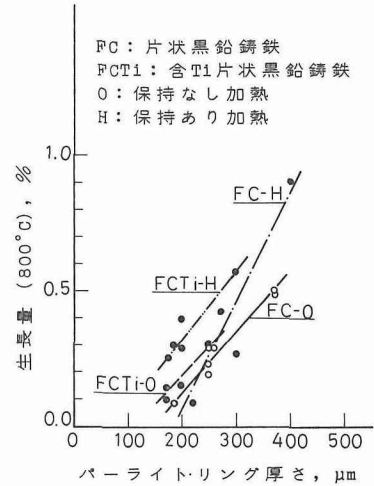


図 13 生長量とパーライト・リング厚さ

図 10 の上段は、各々の鑄鉄の 2%酸素の生長量を基準にして、各酸素濃度の生長量を倍率で示したグラフである。各酸素濃度で 950°C 保持あり加熱による FC の生長 (FC-H) が最大で、又、8%酸素で、一旦減少するが、その後は、再び、酸素濃度と共に増大した。しかし、Ti の添加により、最大で 60%程、平均して 40%の生長抑制が生じた。特に、8%酸素以上の高酸素濃度域で、酸素濃度と共に、Ti による生長抑制効果が増大した、と言える。一方、保持なし加熱の場合には、両鑄鉄の生長増加傾向は、ほぼ等しく、又、保持あり加熱の生長曲線のほぼ中間に位置して、Ti の効果がないように見える。しかし、これは、あくまでも、各鑄鉄の 2%酸素の生長を基準にした増加傾向を示していて、Ti の生長抑制効果の消失を、意味してはいない。

図 11 は、室温で測定した重量変化と、生長量 (800°C) との関係を示している。いずれの場合も、重量増に従って、生長が増大したが、両者の間には、必ずしも正の関係が認められない。すなわち、FC の保持なし加熱と、保持あり加熱の生長傾向は、それぞれ重量変化が、0.5%、2.0%以上で減少した。FCTi は、やはり 1.0%以上で減少した。一方、重量変化が、1.0%位までは、生長と重量変化はほぼ直線関係であるが、重量増が 1.0%以下では、いずれの場合も、試料表面にわずかな変質が生じるのみで、内部には、酸化の影響が認められなかった。従って、図 11 は、重量減でも生長が生ずることも含めて、生長は、必ずしも雰囲気による酸化ではないこと¹¹⁾を、FCTi の場合にも適用できることを示している、と考えられる。

図 12 は、雰囲気酸素濃度 4%、保持あり加熱の場合の両鑄鉄の光学顕微鏡組織で、試料の端から中心部に向かって、連続的組織変化を示している。

両鑄鉄共に、試料の端から内部に向かって、基質の組織が酸化・脱炭層、パーライト層、そしてパーライト+フェライトの層の 3 層に区分できる。そして、酸素濃度と共に、中心部を除く各層厚が増大したが、各層厚は、FCTi の方が少なかった。しかし FCTi の第 3 層の各所にある共晶状黒鉛コロニー、および、近傍の基質が、ち密なパーライトに変化しているのが注目される。

図 13 は、生長実験後の顕微鏡組織において、パーライト・リング厚さを測定して、生長との関係を示したグラフである。一般的傾向としてパーライト・リング厚さに比例して、生長が増大することが明らかで、先の図 11 に示した重量変化と生長の関係とは異なり、両者は正の関係にある。

すなわち、保持なし加熱において、両鑄鉄はパーライト・リング厚さに比例して増大すると共に生長傾向がほぼ等しい。一方、保持あり加熱の場合、FCの生長は大であるが、パーライト・リング厚さも大きく、両者は比例した。しかし、Tiを添加すると、生長曲線の傾きが緩やかになり、生長抑制傾向が生じた。

4. 考 察

FC 10級の片状黒鉛鑄鉄に、Tiを0.4%添加すると、黒鉛片は細かくなると共に、共晶状の黒鉛コロニーが各所に生じた。そして、生長は、保持なし加熱の場合、FCの1/2、保持あり加熱の場合には、1/3程減少した。この原因は、黒鉛片の微細化により、黒鉛間距離が減少して、炭素の移動距離が減少したことと、生長は、重量変化よりもむしろ、酸化・脱炭層の内側に生成されるパーライト層厚さに比例するから、自己浸炭性雰囲気生成機構⁷⁾に支配された、と理解できる。すなわち、Tiの添加により、前述のように黒鉛片が細かくなるので、外部雰囲気の侵入が、抑制される。すなわち、酸素の侵入が抑制されて、浸炭性雰囲気の生成が減少する。そして、炭素の移動量が少なくなると、生長が低下した、と考えられる。しかし、本実験において、注目されることは、保持あり加熱生長量に対する恒温加熱膨張量の割合が、10%酸素以下の低酸素濃度域で、黒鉛片が大きなFCより大で、しかも酸素濃度と共に、増大したことである。特に、顕著であったのは、雰囲気酸素濃度8%の場合で、FCの割合は、30%であったのに対して、FCTiの場合には、45%で、FCの1.5倍に達した。さらに、FCの保持あり加熱生長量から、恒温加熱膨張量を差引いた値は、保持なし生長量にほぼ等しいが、FCTiの場合には、平均25%も大である、のが注目される。これらの事実は、FCTiの生長は、恒温加熱中、及び冷却中に促進された、ことを意味するが、主因は、黒鉛の微細化により、外部雰囲気の侵入、内部で生成した雰囲気の濃度、及び、逸脱が、影響を受けたためであろう。すなわち、FCTiは、黒鉛が細かいので、酸素侵入量が少なく、従って、浸炭性雰囲気の生成量も少なく、前述のように生長が抑制される。しかし、一方、共晶状黒鉛コロニーの基質のパーライトが、ち密になるように、浸炭性雰囲気のカーボン・ポテンシャルは、酸素が侵入しにくく、酸素濃度が低い程、又、恒温加熱時間が長い程高くなる¹²⁾。又、特に、この様なコロニーに生成された浸炭性雰囲気は、外部への逸脱がしにくいので、恒温加熱、あるいは、緩慢な冷却中に、コロニーから炭素の基質への溶け込みが、比較的多くなる。すなわち、炭素移動量が増大して、膨張あるいは生長傾向が大になった、と考えられる。

従って、Tiは、鑄鉄の黒鉛片を微細化して、機械的性質の増大、炭素移動距離の減少によって耐生長性の向上に有効である、一方、低酸素濃度雰囲気中では、共晶状微細黒鉛コロニーに生成した浸炭性雰囲気のカーボンポテンシャルが、比較的高いので、特に、恒温加熱中、あるいは、冷却速度が極めて遅い場合、炭素の移動が促進されて、生長を増大させる間接作用のあることが、判明した。すなわちTiは、生長の促進と抑制の二重作用を有していると共に、特に、高温酸化性雰囲気中における、鑄鉄の使用に際しては、自己浸炭現象機構説の立場から、黒鉛の大きさに注目して、材質を選択しなければならないことが理解できた。

5. 結 論

FC 10級の片状黒鉛鑄鉄 (FC) と、それにTiを0.4%添加した、含Ti片状黒鉛鑄鉄 (FCTi) について、雰囲気の酸素濃度を種々に変えたオーステナイト域で、生長実験を行って、特に、恒温加熱熱膨張に及ぼすTiの影響について調べた。得られた結果をまとめると次のようになる。

- 1) 両鑄鉄の生長は酸素濃度と共に増大したが、FCTiの生長は、単純な繰返し加熱で、FCのおおよそ1/2、恒温加熱を含む繰返し加熱の場合には、2/3に抑制された。
- 2) Ti添加による生長抑制は、黒鉛片の微細化によって、炭素移動距離の減少と、酸化性雰囲気への侵入が抑制されて、浸炭性雰囲気での炭素生成量が、減少するためである。
- 3) 両鑄鉄の生長は、重量変化よりむしろ、パーライト・リング厚さに対応して、増大した。
- 4) Tiは、黒鉛を微細化して、機械的性質を向上させ、生長を抑制する効果があるが、10%以下の低酸素濃度域において、共晶状微細黒鉛コロニーのカーボンポテンシャルが、比較的高いので、恒温加熱、及び、冷却中に、炭素の移動量が増大して、生長傾向が増大する。すなわち、Tiは、生長抑制と促進の二重作用があることが分った。

文 献

- 1) 齊藤：鑄鉄工学（丸善），（1965），92.
- 2) 大平，谷村：新制金属講座（新版材料篇）鑄鉄，（日本金属学会），（1963），73.
- 3) H. F. Ragan, H. C. H. Carpenter: Journ. of the Iron & Steel Inst., No. II(1909), 29.
- 4) K. Nagaoka: AFS Cast Metals Research Journal, (1969), 9, 145.
- 5) 相馬：鑄物, 59(1987), 5, 284.
- 6) 相馬, 山田, 高木：鑄物, 61(1989), 8, 501 (決定).
- 7) 相馬, 大内：北大工学部研究報告, 第135号, (1987), 5月, 33.
- 8) 相馬, 長岡：鑄物56 (1984), 5, 269.
- 9) K. Nagaoka, M. Souma: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 34 (1984), 361.
- 10) 長岡：鑄物の耐熱性（第8回日本鑄物協会シンポジウム）(1975), 1.
- 11) 相馬：北大工学部研究報告, 第141号, (1988), 7月, 73.
- 12) 内田：ガス熱処理（1961）（日刊工業新聞社），114.