

フェライト質片状黒鉛鑄鉄の熱膨張式について*

三 亀 秀 人**, 桑 野 正 司***

On the Equation of Thermal Expansion of Ferritic Flaky Graphite Cast Iron

Hideto Miki and Masashi KUWANO

Abstract

Gray cast iron, subjected to repeated heating at higher temperature in vacuum, shows a tendency to increase in volume.

According to the suggestion recently made by K. Nagaoka, I. Hagiwara and M. Sōma, an essential condition of this growth is the generation of the porosities which are generated in the graphite crystals in cast iron, accumulating some of the vacancy which is generated when carbon atoms on their surface are dissolved into the matrix iron in the process of heating. But the presence of porosities is yet to be proved hereafter, and no one has ever ascertained the temperature of the generation of the porosities and the quantity of the porosities.

Therefore, to ascertain these points, the total volume of the vacant space in terms of quantity of the carbon dissolved into iron was calculated, and finally the amount of thermal expansion of cast iron according to the degree of the retaining of vacant space was calculated.

And then it was compared with experimental thermal expansion. Thus it has been recognized that flaky graphite cast iron, a most popular cast iron, expands almost as calculated. And generally a few parts of the vacant space diffuse out of cast iron, and the rest remains in it.

1. ま え が き

鑄鉄を A₁ 点を上下して繰り返し加熱，冷却すると次第に膨張する。この現象は半世紀以前から鑄鉄の成長として知られ，その原因としてセメンタイトの黒鉛化のほかに成分元素の酸化⁽¹⁾や，吸収ガスの膨張⁽²⁾または A₁ 変態応力⁽³⁾などによる亀裂，また酸化物の楔作用⁽⁴⁾による亀裂の発達などが挙げられている。しかし最近長岡ら⁽⁵⁾は亀裂による成長の代りに，炭素移動に伴い生成する porosity による成長を提唱した。これは鑄鉄を加熱すると黒鉛表面の炭素原子が基質の鉄の中に溶け込み，その跡の空孔は隣接した黒鉛内部の炭素原子と置換して内部に拡散する。そして黒鉛内部で過飽和になった空孔

は集合して porosity を形成する。そして冷却に際して基質より析出する黒鉛は，必ずしも加熱前に存在していた場所に析出しない。従って一部の porosity は埋められずに残って成長を引き起こすというものである。しかしまだ，porosity の確認や，その生成及び消滅の定量的な関係は明らかにされていない。従って，著者等はこれ等の点を明らかにするため，フェライト質鑄鉄を加熱した場合の空孔残留率と熱膨張率の関係を推定しようと計った。そこで先づ最も広く用いられている片状黒鉛鑄鉄について，長岡らの考えを考慮して熱膨張式を試作した。そして，これを実測した熱膨張率と比較したところ，ほぼ両者の一致が認められた。このことから，長岡らの考えはほぼ妥当であり，従って今後，試作式により各温度における信頼できる空孔の残留率又は消滅率が計量でき，これにより鑄鉄の特異な熱膨張の本質の解明が期待される。

* 1973年10月 日本金属学会秋期大会に発表

** 宇部工業高等専門学校工業化学科

*** 宇部工業高等専門学校機械工学科

2. 試 料

50mmφ の丸棒に鋳造した片状黒鉛鑄鉄を、中心をとおして四等分し、5 mmφ×10mm の丸棒に機械仕上げしたのち、真空中で900°Cに急熱(80°C/min)し、次に750°Cまで徐冷し、各温度に4 hr 保持して全セメンタイトを完全に黒鉛化して試片とした。試片の化学成分を Table 1 に、また顕微鏡組織を Fig. 1 に示す。写真からセメンタイトは完全に黒鉛化していることがわかる。

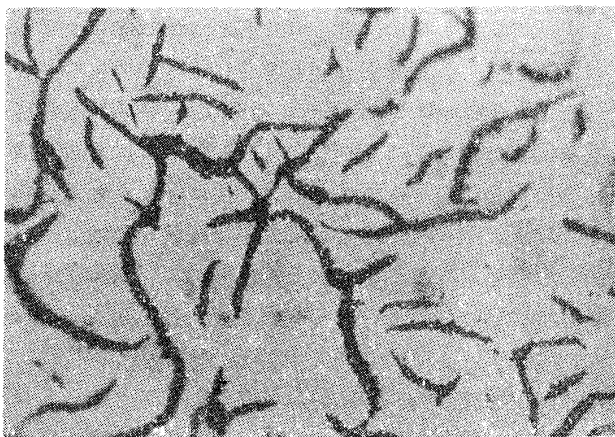
Table 1 Chemical composition of the specimen (wt%)

	C	Si	Mn	P	S
FC	3.18	2.66	0.22	0.007	0.006

FC : Flaky graphite cast iron



pre-graphitization



after graphitization

Fig. 1 Microstructure of Specimen

3. 試料の熱膨張率の計算

t°Cのフェライト質試片を加熱して炭素を飽和した t°Cのオーステナイト質鑄鉄にしたときの熱膨張率を、この間の変化の過程を次のようにモデル化して、各過程の膨張率を合計して求めた。

1. フェライト質鑄鉄を t₀ °Cから t°Cに加熱
2. t°Cで α 鉄の γ 鉄への変態 (A₃変態)
3. t°Cで γ 鉄の炭素の飽和
4. 第3項の変化により減量した黒鉛の跡を基質の鉄原子が埋める。

上記各過程の膨張率は近似的に次のようにして求めた。

3・1 フェライト質鑄鉄の熱膨張率

フェライト質鑄鉄を Ac₁ 点以下の真空中で繰り返し加熱したとき、成長を認めた報告は見ない。従って Ac₁ 点以下では可逆的に膨張、収縮するものとみなし、その熱膨張率 l_{α} は650~750°C間で実測して求め、計算にはこの値を900°Cまで外挿して使用した。試片のこの実測値は0.00146%/deg. であった。

3・2 A₃ 変態による鑄鉄の膨張率

鑄鉄の基質が α 鉄から γ 鉄に変態することによる鑄鉄の膨張百分率 l_{tr} は格子定数から次式(1)により求めた。ただし α 鉄中の炭素は無視した。

$$l_{tr} = K_{\alpha} \times l_{tr}^{\circ} \quad (1)$$

$$l_{tr}^{\circ} = \{(a_{\gamma}^3/4 - a_{\alpha}^3/2)/(a_{\alpha}^3/2)\} \times 100/3$$

$$K_{\alpha} = \frac{(100-G)/(\rho_{\alpha} \times \rho_{\beta}/\rho_1)}{(100-G)/(\rho_{\alpha} \times \rho_{\beta}/\rho_1) + G/\rho_g}$$

l_{tr}° : α 鉄の A₃ 変態による膨張百分率

K_{α} : 鑄鉄中の α 鉄の体積占有率

a_{α} , a_{γ} : α 鉄, γ 鉄の t°Cにおける格子定数⁽⁶⁾

G : 鑄鉄の黒鉛含有百分率, 3.18%

ρ_{α} : t°Cの α 鉄の密度, 格子定数⁽⁶⁾より求めた

ρ_1 : 純鉄の20°Cの密度, 7.86g・cm⁻³⁽⁷⁾

ρ_2 : Si 2.66%を含む鉄の密度, 7.716g・cm⁻³⁽⁷⁾

ρ_g : 黒鉛の密度, 温度に関係なく2.25g・cm⁻³⁽⁷⁾⁽⁸⁾

3・3 γ 鉄が炭素を飽和することによる鑄鉄の膨張率

炭素を含まない γ 鉄が, t°Cで炭素を飽和することによる鑄鉄の膨張百分率 l_s は次式(2)により求めた。

$$l_s = \Delta C \times l_s^{\circ} \quad (2)$$

$$l_s^{\circ} = (3.2/a_{\gamma}) \times K_{\gamma}$$

$$K_r = \frac{(100-G)/(\rho_r \times \rho_2/\rho_1)}{(100-G)/(\rho_r \times \rho_2/\rho_1) + G/\rho_g}$$

ΔC : ケイ素を含む r 鉄の $t^\circ\text{C}$ における炭素飽和含有率, これについてはいくつかの発表⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾がある。試料に相当する値を Fig. 2⁽⁶⁾ に示す。

l_s° : 基質に炭素が 1% 増加した場合の鑄鉄の膨張百分率で Esser—Müller⁽⁶⁾ によれば炭素 0.1% 増加するごとに r 鉄の格子定数は温度に関係なく 0.0032\AA の割合で大きくなる。

K_r : 鑄鉄中の r 鉄の体積占有率

ρ_r : $t^\circ\text{C}$ の r 鉄の密度, 格子定数⁽⁶⁾より求めた

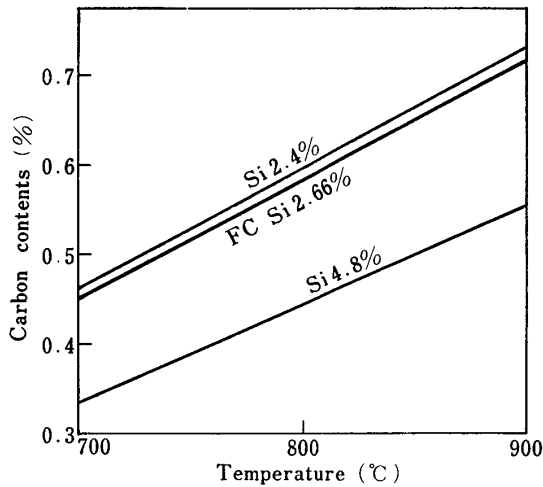


Fig. 2 Solubility of carbon in the matrix of cast iron including silicon

3.4 基質に炭素が固溶することによる黒鉛の減量に伴う鑄鉄の収縮率

黒鉛表面の炭素原子が基質の鉄の中に溶けると, それだけ黒鉛が減少する。いま $t^\circ\text{C}$ で基質の炭素が ΔC % 増加したとき, 黒鉛の減少による鑄鉄の収縮百分率 l_g は次式 (3) により求めた。

$$l_g = \frac{\Delta C \times (100-G)/\rho_g}{(100-G)/(\rho_r \times \rho_2/\rho_1) + G/\rho_g} \times \frac{1}{3} \quad (3)$$

このような収縮は黒鉛表面の炭素原子の溶け出た跡の空孔が全部基質に移動して外に出るか, または転位に吸収される等して消滅する場合におこり (このような収縮を伴う空孔の消滅を以下単に空孔の消滅と略記する), 空孔が何らかの形で鑄鉄内に残留すれば収縮は起こらない。いま全生成空孔の v 分率が残留し, $(1-v)$ 分率が消滅した場合の鑄鉄の収縮百分率 l_{gv} は

$$l_{gv} = (1-v) \times l_g \quad (4)$$

ただし $0 \leq v \leq 1$

ここで v を空孔係数と呼ぶことにする。

以上のことから, $t_0^\circ\text{C}$ で長さ L の試片を真空中で $t_0^\circ\text{C}$ から $t^\circ\text{C}$ に加熱するときの膨張百分率 l は近似的に次式 (5) となる。

$$l = \left[L \times \left\{ 1 + (t-t_0) \frac{l_\alpha}{100} \right\} \left(1 + \frac{l_{tr}}{100} \right) \left(1 + \frac{l_s - l_{gv}}{100} \right) - L \right] \times 100/L$$

$$= (t-t_0) \times l_\alpha + l_{tr} + l_s - l_{gv} \quad (5)$$

(5)式に上述の数値を入れ, $t_0 = 700^\circ\text{C}$ として整理すると, $l_\alpha = 0.00146$ の場合 (6) 式が得られる。

$$l = -0.561 + 0.458v + (0.00199 + 0.00132v) \times (t-700) \quad (6)$$

v を一定にしたとき (6) 式の l と t の関係を Fig. 3 に細線で示す。これ等の線は空孔係数 v で Ac_1 変態を終えた後, 引き続き空孔係数 v で変化するオーステナイト質試片の熱膨張曲線 l である。そして一点鎖線で示した α 線はフェライト質試片の熱膨張曲線で, 従って試料が Ac_1 変態を起こすと膨張曲線は α 線から l 線に移る。その際空孔係数の大小により収縮する場合も膨張する場合もあり得ることが図面からわかる。また (3) 式の l_g は $t^\circ\text{C}$ における $v=0$ と $v=1$ の l 線間の長さに対応し, 例えば, 750°C では $l_g = A_0A_1$ で非常に大きい。又各 l 線の傾斜は与えられた v に対するオーステナイト質試片の熱膨張係数を示し, これはオーステナイト域の空孔係数を v_a と特記して次式 (7) で表わされる

$$dl/dt = 0.00199 + 0.00132 v_a \quad (7)$$

4. 実験方法

試片の酸化による生長を防ぐため, 10^{-1}mm Hg 程度の真空に保った熱膨張計 (島津 TMA-30) でピロガロールのアルカリ性溶液と濃硫酸で洗浄したアルゴンガスを約 50ml/hr の速度で通じつつ, 700°C における試片の長さに対する各温度の伸び率を, 伸縮が止まるまでその温度に保持して測定した。試験後も試片は金属光沢を保っていた。温度の測定には CA 熱電対を用い, これを試片に近接して, しかも炉の輻射熱を直接に受けない場所に固定した。この温度補正には, 試片と同形の Al, Ag+Cu 共晶合金, 及び Ag の 3 種類の標準片を作り, これ等を試片と同じ位置に設置し, 1°C/min の速度で加熱してその融解が始まり長さが急に減じる温度を比較して行った。

5. 実験結果と考察

5.1 繰り返し徐熱，徐冷した場合の伸び率

試片を下記の行程で10回繰り返し加熱，冷却した。

室温 $\xrightarrow{*}$ 700 °C $\xrightarrow{*}$ 750 °C $\xrightarrow{**}$ 850 °C $\xrightarrow{**}$ 900 °C

※：加熱，冷却速度 2 °C/min

*：各温度で伸縮が止まるまで 1 hr 以上保持

第1回目の加熱，冷却曲線を Fig. 3・a に示す。図より Ac_1 変態は 810°C あたりより起こり始め，850°C に保持中に完了していることがわかる。850°C と 900°C に保持中に収縮するのは加熱中に生成した空孔の一部が消滅するためと思われる。各回の 850°C と 900°C の最大伸び率を Fig. 4・a, b に示す。第4回目の伸び率が最大で，これは $\nu = 1$ の場合の伸び率に近似している。そして更に加熱速度や保持温度を変えて最大伸び率を求めたが，いずれも本実験値に近似していた。これ等の事実から前記試作式の最大伸び率 ($\nu = 1$ の場合) はほぼ満足な値を示していると認められる。

次に冷却に際しては (6) 式の ν は析出黒鉛のうち空隙を埋めて膨張に関与しない分率を示し， $(1 - \nu)$ が膨張に関与する分率を示している。

さて Fig. 3・a の冷却曲線を見ると，800°C あたりまでオーステナイト質鉄のまま過冷され，800°C あたりから Ar_1 変態が起こり始め，750°C に保持中に C 点まで大きく伸びて完了している。いま 750°C までオーステナイト質のまま過冷された場合の Ar_1 変態の伸び率を推定すると，オーステナイト冷却曲線を延長して BC と推定される。各回の 750°C におけるこの Ar_1 変態の伸び

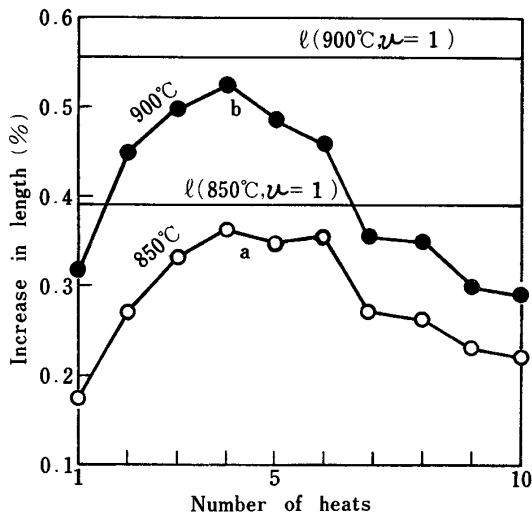


Fig. 4 Relation between the maximum elongation and the number of heatings to 850°C and 900°C

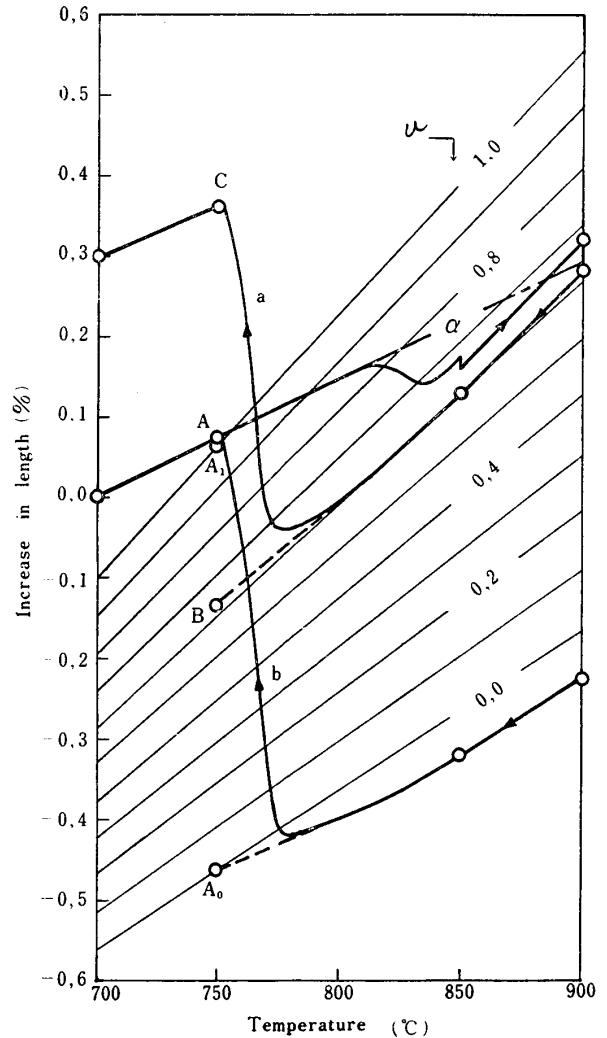


Fig. 3 Dilatometer curves of the specimen
a : during the first cycle of heating and cooling
b : during graphitization from 900°C to 750°C

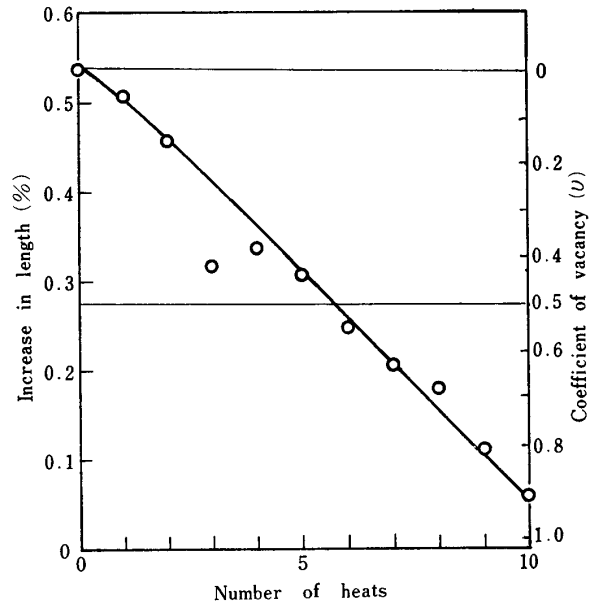


Fig. 5 Increase in length during Ar_1 transformation at 750°C

率を Fig. 5 に示す。初回の伸び率は A_0A 値に近似し、以後は繰り返し加熱、冷却するに従ってこの伸び率は減じている。もし鑄鉄中に全く空隙がなければ冷却に際して析出する全黒鉛に相当する伸び率である A_0A 間の伸び率を示すはずで、もし鑄鉄中にいくらか空隙があれば、析出黒鉛の一部はその空隙の一部を埋め Ar_1 変態の伸びは A_0A より小さくなるはずである。このことから、最初 A_0A に近い伸び率を示し、これが次第に減少しているのは、最初は空隙が少ないが繰り返し加熱、冷却されるに従って次第に空隙が試片中に蓄積されていることを示している。

5・2 黒鉛化処理過程における冷却曲線

鑄造されたままの試片を 900°C に急熱し鑄鉄中のセメントイトを完全に分解又は基質に溶解した後、徐冷した場合の冷却曲線を Fig. 3・b に示す。即ち b 図と a 図は引き続いた一連の膨張曲線である。 900°C から 850°C までのオーステナイト質試片の冷却曲線は、少し収縮し過ぎてはいるが $v=0$ の冷却曲線にほぼ近似し、平行している。また 750°C における Ar_1 変態伸び率もほぼ A_0A に一致している。この値を Fig. 5 に 0 回目の伸び率として記入した。本処理でも試片を 900°C まで加熱しているので、オーステナイトに多量の炭素が溶け込んでいるが、その炭素源は大部分セメントイト中の炭素で充当されているので黒鉛中の炭素はあまり溶け込んでいない。従って空孔は殆んど発生せず、鑄鉄中の空隙は無視される。このことからこの冷却曲線はほぼ $v=0$ の場合の曲線であると推定される。そしてこれが $v=0$ の試作式に近似していることは、試作式の最小の伸び率 ($v=0$ の場合) はほぼ満足な値を示していると認められる。

6. む す び

長岡らの説を取り入れ、フェライト質鑄鉄の熱膨張式を試作して実験値と比較した。その結果、多少の誤差は

あるが式の示す最大と最小の伸び率はほぼ事実と一致した。これ等のことから次のことが判明した。

- (1) 長岡らの説は妥当である。
- (2) フェライト質鑄鉄に対する試作熱膨張式はほぼ妥当である。

今後は他種の鑄鉄についても試作式を作り、更に試作式により各温度での空孔残留率及び消滅率を計測して鑄鉄の特異な熱膨張の本質を解明したい。

謝 辞

本研究を行うにあたり、ご懇切なご指導を賜りました九州大学工学部 松田公扶教授ならびに試料作製にご協力をいただきました北川鉄工株式会社 河村嘉洋氏に厚く御礼を申し上げます。

参 考 文 献

- 1) H. C. H Carpenter : J. Iron and Steel Inst. 1 (1911) 196
- 2) 大河内・佐藤 : 東大工紀要, 13 (1920) 3, p. 2
- 3) 菊田 : 東北大理科報告, 11 (1922), April, 17
- 4) 沢村 : 鉄と鋼, 23 (1938), 863
- 5) 長岡, 萩原 : 鉄と鋼, 53 (1967), 131
- 6) 日本金属学会 : 金属便覧, 丸善 (1971), 666
- 7) 日本鑄物工業会 : 鑄鉄の材質, コロナ社 (1962), 128
- 8) 日本鑄物工業会 : 鑄鉄の材質, コロナ社 (1962), 5
- 9) 日本化学会 : 化学便覧, 丸善 (1966), 44
- 10) 日本金属学会 : 金属便覧, 丸善 (1960), 615
- 11) H. Jaß, H. Hanemann : Die Giesserei, 25 (1938), 293
- 12) H. Esser, G. Müller : Arch. Eisenhüttenw. 7 (1933), 765

(昭和54年9月8日受理)