

技術論文

高合金白鑄鉄のDestabilization熱処理

Destabilization Heat Treatment of High Alloyed White Cast Iron



CPC技術開発室

李平

Ping Li

CPC技術開発室

坂本眞一

Shin-ichi Sakamoto

CPC技術開発室長

斉藤弘道

Hirofumi Saito

久留米工業高等専門学校助教授

笹栗信也

Nobuya Sasaguri

久留米工業高等専門学校教授

松原安宏

Yasuhiro Matsubara

要旨

高合金白鑄鉄は、非平衡凝固により合金元素が基地中に過飽和固溶する傾向があり、その結果Ms点が著しく低下して鑄放し基地がオーステナイト主体となる場合が多い。Destabilization heat treatmentは、このオーステナイトを平衡変態温度(Ae)以上の高温域に加熱保持することにより過飽和分の元素を二次炭化物として析出させ、オーステナイトを不安定状態にし、続く冷却でマルテンサイト変態を起こさせる熱処理である。Destabilization過程は、先ず、オーステナイト中マイクロ偏析が高い部分から微細炭化物の析出が始まり、全域に広がるが、ある時間を超えると析出炭化物は凝集、粗大化し、見かけ上析出量が減少する。同一鑄鉄の、Ms点は炭化物の析出量に比例して上昇し、析出量が減少しても変わらずほぼ一定となる。CrおよびC量の異なる種々の鑄鉄間でも、Destabilization条件が同じならば、Ms点は鑄鉄の%Cr/%C値に比例して上昇することがわかった。

Synopsis:

A high alloyed white cast iron has generally austenitic matrix in as-cast condition due to the super saturation of alloying element by unequilibrated solidification. So-called "Destabilization heat treatment" is the treatment, which makes the austenite unstable by holding at an elevated temperature over Ae point, and fine secondary carbides precipitates in the matrix increases throughout the matrix during holding. As the holding time is more prolonged, precipitated carbide amount decreases due to the coarsening. Ms temperature appears above the room temperature because of a decrease in alloy concentrations in the matrix. It was found that Ms temperature goes up as the volume fraction of precipitated carbides increases under the same destabilization conditions and increases in proportion to the %Cr/%C value of the cast iron.

1 緒言

鋳物の採掘、粉碎、搬送、混合、焼成、成形等の作業工程に用いられる各種装置に発生する部材の摩耗はアブレーション摩耗(Abrasion wear)と呼ばれている。アブレーション摩耗が起こる状況には、メタル/メタル接触、メタル/X/メタル接触、さらには一方的なメタル/X接触があり、Xは金属以外の物質、すなわちアブレッシブ物質で、鋳石、岩石、石炭などの鋳物質を始め、

セメントクリンカーおよび高炉スラグなどの半製品、さらに珪砂などのセラミックスがこれに相当する。これらアブレッシブ物質が部材と接触する場合、物質の動き、物質および部材に加わる応力などによって摩耗現象が異なるので、米国などでは摩耗形態に従って、次の3つに分類している¹⁾。

- (1) えぐり摩耗(Gouging abrasion)
- (2) 粉碎摩耗(Grinding abrasion or High stress abrasion)

(3) エロージョン (Scratching abrasion or Low stress abrasion)

耐アブレーション摩耗材料としては、低合金系鋳鋼、高Mn系鋳鋼、低Cr系および高Cr系鋳鉄が使用されてきたが、近年多成分系で高硬度の特殊炭化物を多種類晶出させた多合金系白鋳鉄^{2)~6)}が開発され、特に鉄鋼圧延ロールを中心に使用が拡大され、さらに、セメント工業の分野にも応用され始めている。装置の大型化と高速化が進んだ今日、耐アブレーション摩耗性から言えば、高Cr系鋳鉄が主流をなしているが、多合金系白鋳鉄は、摩耗状況にあった部材に適用すれば著しく高性能な耐摩耗材料となることが将来期待されている。

高Cr系および多合金系白鋳鉄の耐摩耗性は、ミクロ組織すなわち晶出炭化物の種類と形態および基地組織に大きく依存し、前者に関してはすでに多くの研究報告がなされている^{7)~10)}。一方、基地組織の改善に関しては、合金の非平衡固溶に起因して基地の変態挙動が複雑であり、熱処理方法も鋼のように一律には考え難く、高い技術とノウハウを要する。

そこで本研究では、合金白鋳鉄の中で高Cr系白鋳鉄をとり挙げ、鑄放し状態で存在する多量のオーステナイト (γ) を分解してマルテンサイト変態を可能にする Destabilization heat treatment について調査した。

2 Destabilization heat treatment

この用語はMaratray (当時 Climax Molybdenum Co) によって、使い始められた¹¹⁾もので、日本語では“不安定化処理”とか“不安定化熱処理”と訳されているが、これは内容のわかりにくい言葉である。高Cr鋳鉄や多合金白鋳鉄など合金元素を多種多量に含有する鋳鉄の基地には、それらの合金元素が固溶してマルテンサイト変態温度 (M_s および M_f 点) が降下し、 M_s 点が室温以下に下がれば基地はすべて γ となり、 M_s 点が室温以上にあっても M_f 点が室温以下であれば、やはり未変態の γ が基地中に残存する。高Cr系白鋳鉄では、Cr量が20%以上になれば、またそれ以下のCr量でもNi、Mn、Moなどの第三合金元素が添加されると、鑄造組織の基地中にはC、Crその他の合金元素が過飽和に固溶され、大部分 γ 基地となる。ここで鑄放し状態の γ 基地は stable (安定相) なのか、metastable or unstable (準安定相) なのかという問題が起こる。例えば18-8ステンレス鋼

や高Mn鋼などは、室温で γ 組織であり熱処理により高温 γ 状態から急冷してもマルテンサイト変態は起こらず γ 相のままであることはよく知られている。この場合は、基地に固溶する合金元素により平衡状態図的に基地が室温でも γ 単一相になっており、この γ は stable である。しかし、合金白鋳鉄のみならず鑄造合金は、非平衡凝固するのが普通で、そのために各元素が基地に平衡量以上すなわち過飽和に固溶され、 M_s 、 M_f 点は下降して基地は γ となる。この場合の γ はポテンシャルが高く、unstable となる要素をもっている。それ故に、この unstable γ については、 γ を高温に加熱保持することにより、過飽和分の合金元素を炭化物として析出させ、その温度での平衡状態にすることができる。その結果、 γ 基地の合金濃度が減少するため、それに伴って M_s 点は室温以上に上昇し、続く冷却でマルテンサイト変態が起こる。以上の挙動により、凝固時に室温で γ 組織を有している基地を高温で分解し、次のマルテンサイト変態が起こるような不安定状態の γ とすることが“Destabilization heat treatment”である。

3 実験方法

Cr量が15~32%の範囲で、%Cr/%C値を5.0から15.0の範囲に変化させた亜共晶および共晶組成の高Cr鋳鉄を溶製し、15mm ϕ \times 80mmの実体部を有するCO₂鋳型に鑄造した。その丸棒試料から、6mm ϕ \times 40mmの試験片を作製した。Destabilizationに伴う炭化物の析出挙動は熱膨張試験機により調査した。実験装置の概略をFig.1に示す。Destabilization過程における γ の変態挙動

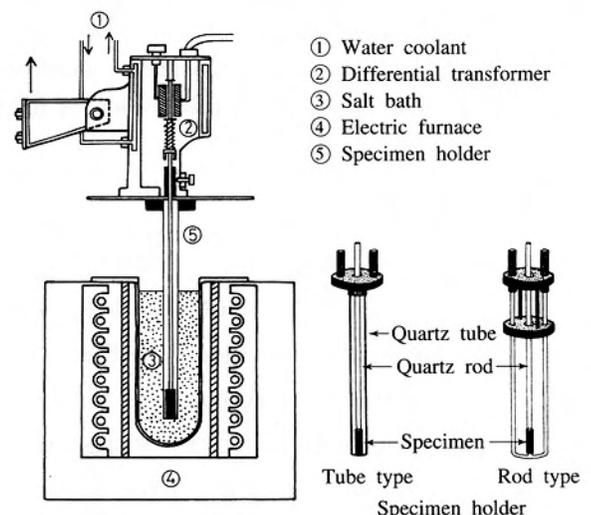


Fig.1 Experimental apparatus and specimen holder

は寸法変化を伴う。そこで、試料ホルダーにセットした試験片を900°C~1100°Cの高温域で一定温度に保持された塩浴中に挿入し、差動トランスで検出し、チャート紙上に記録させた寸法変化-保持時間曲線の形から析出の開始時間 (Ps) および終了時間 (Pf) を求めた。また、等温保持に伴う炭化物の析出状態を調査するため、試験片をPs-Pf間の種々の時間で塩浴外に取り出し、強制空冷により冷却して、析出反応を止めた試料を作製した。析出量の測定は試料のSEM写真を撮り、画像処理装置を用いて行った。なお、Ms点は、炭化物の析出状態を調査する試料を作るときに、0.3mm ϕ のCA熱電対を試験片にスポット溶接し、冷却する時のX (温度) - Y (寸法変化) 曲線から求めた。

4 実験結果および考察

4.1 二次炭化物の析出曲線

試験片をセットした試料ホルダーをある一定温度に加熱保持された塩浴中に挿入し、保持したときの試験片の寸法変化の一例をFig.2に示す。各保持温度とも、まず試料が加

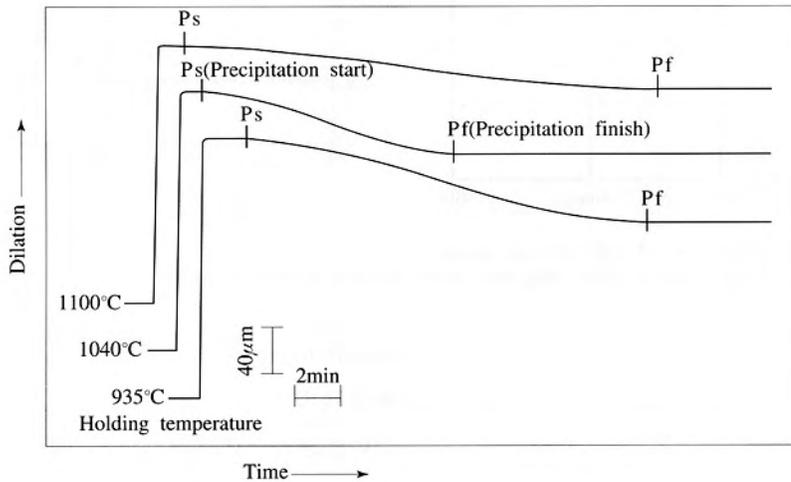


Fig.2 An example of expansion vs time curves

熱されるため急速な膨張が起こり、保持温度に達すると寸法変化は一時的に停止する。その後収縮し始め、ある時間経て収縮が止り再び一定となる。この収縮が、過飽和に固溶した元素が炭化物となって析出する反応であり、パーライト変態のように安定な γ が変態点で $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ に分解する反応は膨張を伴うが、過飽和 γ が加熱によって平衡状態になろうと炭化物を析出する場合は収縮を伴う。この収縮量すなわち二次炭化物の析出量は保持温度によって異なり、

高温ほど少ない。これは温度が高くなるほど γ 中の合金元素の固溶限が増大し、基地の平衡合金濃度が高くなるためである。それ故に、図に示した曲線の収縮が開始する時間と停止する時間をそれぞれ炭化物の析出開始 (Ps) および終了 (Pf) とすることができ、PsおよびPfと種々の保持温度との関係を求めれば、炭化物の析出曲線が得られる。20% Crおよび25% Crで亜共晶および共晶組成の鑄鉄の炭化物析出曲線を代表的にFig.3に示す。図から明らかなように、析出曲線は γ の限界温度 (Ae) 以上、鋼で言えば安定 γ 域にあるから合金鑄鉄に携わった経験者でないと理解し難いところである。しかし、Fig.4に示すように、高合金鋼である熱間ダイス鋼 (SKD) および高速度工具鋼 (SKH) などのS曲線図中には、Ae以上の高温域に破線で曲線が示されている場合がある。これらはいずれも炭化物の析出開始線を示したものと推定され、鋼でも化学成分によっては高温 γ 域で二次炭化物の析出が起こることを示唆している¹²⁾。高Cr系白鑄鉄に関しては、炭化物の析出開始線 (Ps) のみであるが、Maratrayらがすでにその存在を多くの高Cr鑄鉄で示している¹³⁾。著者らの研究結果では、炭化物の析出曲線は曲率半

径の大きいC曲線となり、同じCr量ならC量が変わってもノーズ温度にほとんど差異はないが、共晶鑄鉄の方が亜共晶鑄鉄より析出開始時間が早く、終了時間が遅れることが特徴である。高Cr系白鑄鉄についてのMaratrayらの結果の一例をFig.5に示すが、析出開始曲線の形状は類似している。また炭化物の析出時間 (Ps-Pf) はCr量によって変化し、25% Cr鑄鉄の方が長いことがFig.3から明らかである。

以上述べたことから、鑄放し組織中の γ を効率的に

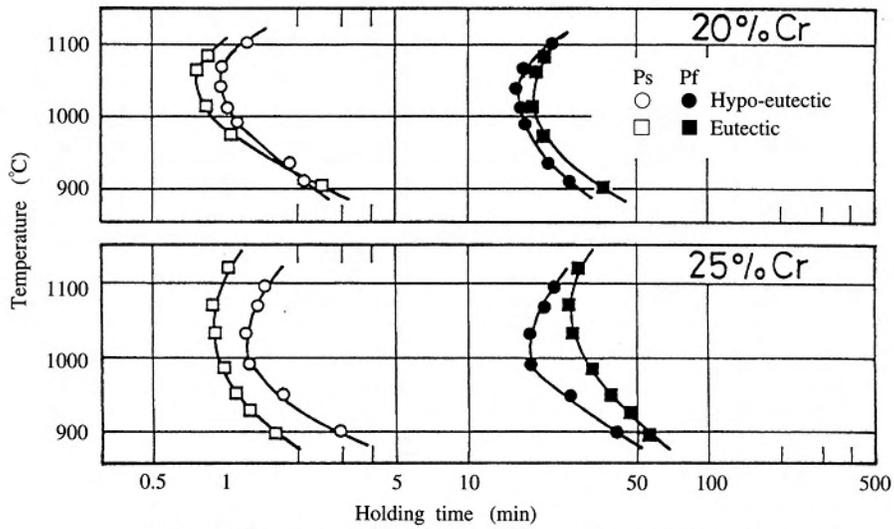


Fig.3 Precipitation curves of secondary carbide in hypo-eutectic and eutectic high chromium white cast irons during destabilization. (Ps:Precipitation start, Pf:Precipitation finish)

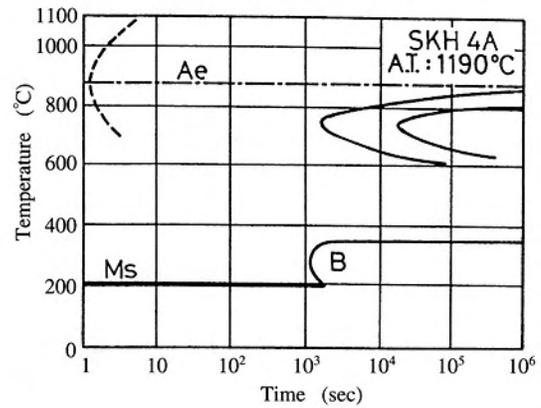
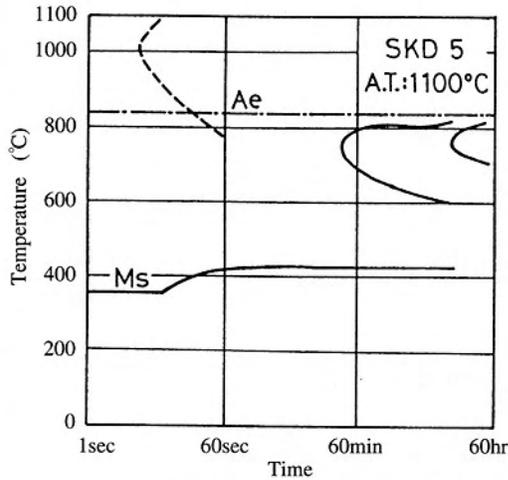


Fig.4 TTT curves of high alloyed steels.

Broken lines in both diagrams show the precipitation start of secondary carbide (Ps).

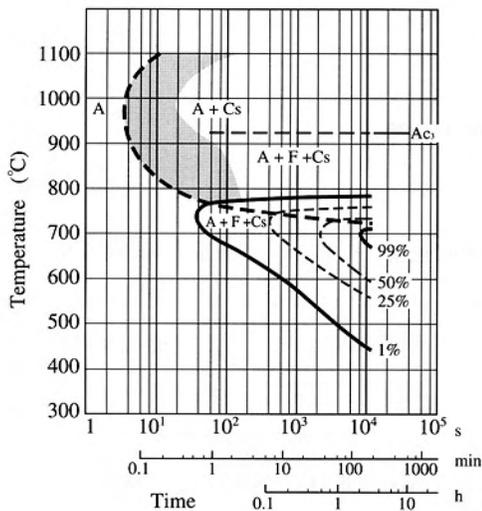


Fig.5 An example of TTT curve of 25% Cr cast iron. Broken lines in diagram show the precipitation start of secondary carbide (Ps).

Destabilizationするためには、C曲線のノーズ付近の温度を利用することが肝要である。なお、各Cr系鋳鉄について求めた炭化物析出曲線のノーズ温度はTable 1に示すようになり、これらの温度は各Cr系鋳鉄の焼入れ温度として採用されることが望ましい。

Table 1 Nose temperatures of carbide precipitation curves of high chromium white cast irons with different chromium levels.

15%Cr	1040°C
20%Cr	1040°C
25%Cr	1040°C
32%Cr	980°C

4.2 Destabilization過程における二次炭化物の析出挙動
各種高Cr鋳鉄をTable 1に示した温度に保持し、

Destabilizationの進行に伴う二次炭化物の析出過程を調査した。その一例として、鑄放し基地の大部分が γ である20%Cr亜共晶鑄鉄を1040°Cに保持し、種々の保持時間における炭化物の析出状態をSEM観察した結果をFig.6に示す。二次炭化物はCr系の $(FeCr)_{23}C_6(M_{23}C_6)$ であり、先ず共晶 γ と初晶 γ の周囲に微細に析出する。とくに初晶基地での析出は保持時間の増加とともに外周から中心部へ広がり、その量も増大する。しかし、ある時間を超えると、共晶炭化物近く析出した二次炭化物は共晶炭化物へ拡散移動して共晶炭化物近傍の析出炭化物は著しく減少する。また、大部分の炭化物は凝集、粗大化(Coarsening)し、粒数も減少して見掛上析出炭化物が基地へ再溶解したようにも思える。しかし、これは後に述べる保持時間とMs点の関係から、再溶解は起っていないことが確認される。

って、本合金の非平衡凝固時に起こる初晶 γ 中の偏析元素はCおよびCrである。とくに、初晶 γ 中のCr濃度は、通常中心部(C_{Cr}^c)の方が、平衡濃度(C_{Cr}^e)より低い。したがって、偏析係数 $K(C_{Cr}^c/C_{Cr}^e)$ は、1より小さく、周囲のCr濃度の方が中心より高く、冷却速度が極めて小さい場合に限って、中心部のCr濃度の方が高いことがある。したがって、初晶 γ 内ではマイクロ偏析に起因した中心と外周間に生じるCrおよびCの濃度勾配を解消するために両元素の拡散より優先的にクロム炭化物の形成が外周部から起こるのである。当然のことながら、逆のマイクロ偏析が起これば、初晶中心部から二次炭化物は析出し始める。いずれの場合も、析出と固溶元素の拡散が同時に起こり初晶 γ 内の合金濃度は均一化されている。そこで、鑄鉄が析出終了時間(Pf)より長く保持されると、凝固時のmetastable状態は解消されて

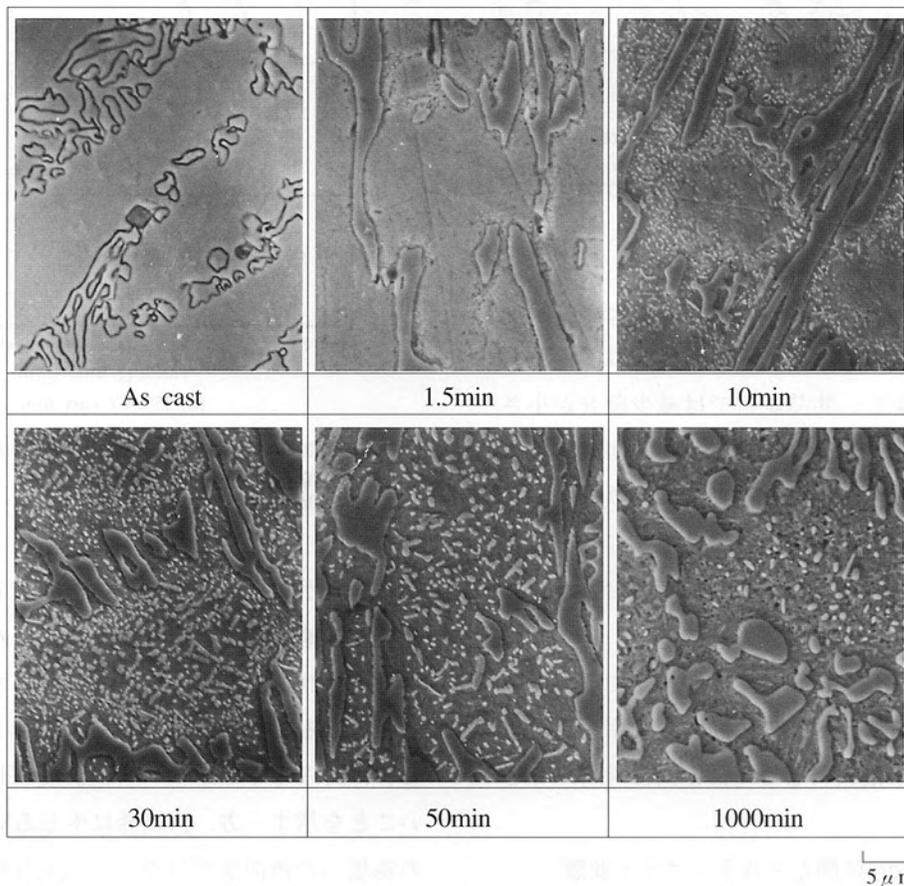


Fig.6 Progress of secondary carbide precipitation during destabilization associated with holding time at 1040°C

ところで、本亜共晶鑄鉄の場合、二次炭化物が初晶 γ の周囲から析出し始める理由は以下のようなのである。本高Cr鑄鉄はMo、Ni、Vなどの第三合金元素を含有していないので、Fe-Cr-C三元合金と考えてよい。したが

その後の冷却では均質な焼入れが行われる。

4.3 Destabilization過程における析出炭化物の定量化

Destabilization過程に伴う二次炭化物の析出量を測定すると同時にMs点を測定するためCA熱電対を溶接し

た試験片をTable 1の温度に一定時間保持した後冷却する実験を行った。各試料について、SEM写真を5視野以上撮影し、画像処理装置を用いて析出炭化物の面積率を測定した。代表例として、25%Cr系鋳鉄における炭化物の析出割合(Vc)と保持時間の関係をFig.7に示す。

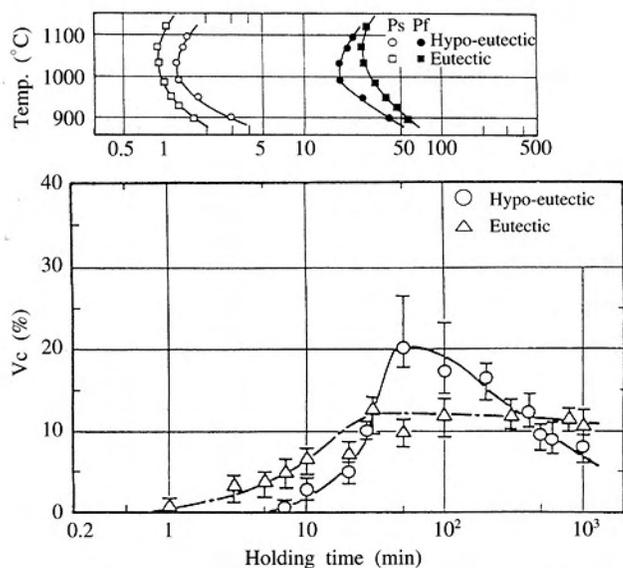


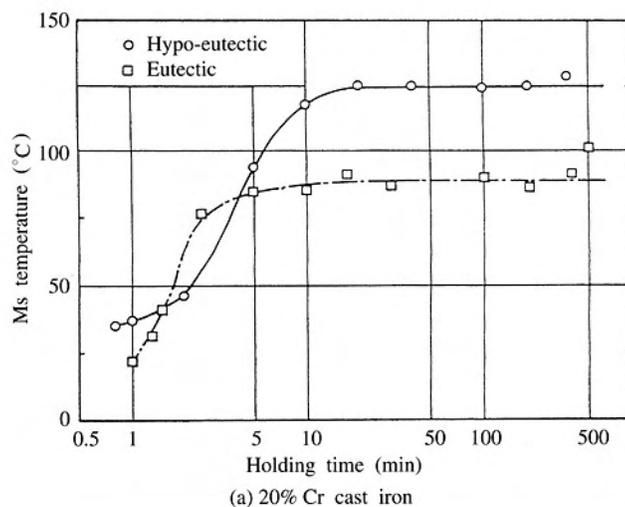
Fig.7 Relationship between volume fraction of precipitated carbide (Vc) and holding time of 25mass% chromium white cast iron. (Destabilization temp. : 1040°C)

亜共晶および共晶鋳鉄ともVcは時間の経過とともに増大するが、ある時間で最大値に達し、それ以降は亜共晶試料で大きく減少し、共晶試料では減少割合が小さい傾向を示し、これらの挙動はCr系鋳鉄で類似している。Vcの最大値は15%Crの亜共晶および共晶鋳鉄でそれぞれ約19%および12%、20%Cr鋳鉄で24%および11%、25%Cr鋳鉄ではFig.7から明らかなように20%および13%となり、Cr量による差異は小さい。

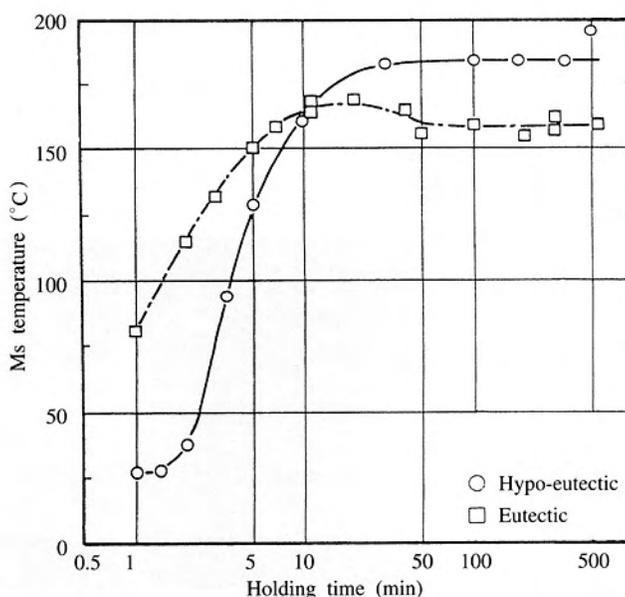
Fig.7中上部に炭化物のPs-Pf曲線を並べて示したので明らかなように、PsとPf時間とVcの変化率を比較することにより、Vcが最大になる時間がPfに対応すると考えられる。

4.4 Destabilization 時間とマルテンサイト変態

4.3項で述べた試料の作成時に測定したマルテンサイト変態点(Ms点)を保持時間で整理し、20%Cr系および25%Cr系鋳鉄を代表例としてFig.8(a)および(b)に示す。ある程度炭化物の析出が起こるとMs点は室温以上に現れ、その変化はFig.7に示したVc曲線のPs-Pf間の挙動と酷似しており、二次炭化物の析出がMs点と密接に関係して



(a) 20% Cr cast iron



(b) 25% Cr cast iron

Fig.8 Relationship between Ms temperature and holding time of high chromium white cast iron. (Destabilization temp. : 1040°C)

いることが明らかである。Ps-Pf間では、炭化物の析出により基地の合金濃度が減少したためMs点が上昇したと考えられる。ここでPf以降についてみると、Vcは減少しているにもかかわらず、Ms点はほぼ一定である。これはPf以降では基地の合金濃度にほとんど変化がないことを示す一方、Pf以降に生じるVcの減少は炭化物の基地への再溶解ではなく二次炭化物同士の併合か周囲の共晶炭化物への合体が起こることを示している。したがって、PfではDestabilizationがほぼ完了していると考えられ、一定になったMs点はその鋳鉄の1040°C γ 化時の平衡マルテンサイト開始温度と考えてよい。

4.5 二次炭化物の析出とマルテンサイト変態

γ のMs点は γ 中の合金濃度によって決まってくるこ

とが知られており、低合金鋼系ではMs点と合金%との関係を示す実験式が古くから報告されている。高合金や多合金系白鑄鉄でも基地の合金濃度を精度よく測定できれば両者の関係式を求めることが可能である。しかし、これらの基地はFig.6の写真为例にとってみても明らかなように、Destabilization途中あるいは終了後の基地中には微細な二次炭化物が析出しているの、その粒子間の基地のCや合金の濃度を正確に測定することは不可能であり、それ故に便利な関係式を求めることもできない。そこで、著者らは析出炭化物の量が基地のCとCrの減少量に比例すると考え、間接的ではあるがMs点とVcの関係を同一Destabilization温度(1040°C)で求めた15%Cr、20%Crおよび25%Cr系鑄鉄について整理し、Fig.9(a)、(b)、(c)に示す。両者の関係はほぼ直線となり、Ms点はγのDestabilizationが完了した時点の二次炭化物の析出量と直接関係していることが明らかである。一方、Ps-Pf間のDestabilization途中のVcとその時点のMs点との関係も同様であることは言うまでもない。

以上論じてきたことは高Cr鑄鉄のMs点はDestabilization過程におけるその時点の基地の合金濃度と直接結びついていることを実験的に証明したことになる。本系鑄鉄のように、第三合金元素を含有しないFe-Cr-C系合金では鑄放し時に形成されたγの

DestabilizationはいずれのCr系鑄鉄でも1時間以内の比較的短時間で完了する。そこで、Fe-Cr-C系三元合金における基地の平衡Cr濃度は%Cr/%Cの関数として次式(1)によって与えられることから、本実験に使用したDestabilization温度が同じ全ての高Cr鑄鉄について、%Cr/%C値とMs点の関係を求め、その結果をFig.10に示す。

$$\%Cr \text{ in matrix} = 1.95 \times (\%Cr/\%C) - 2.47 \dots\dots\dots (1)$$

Ms点は図中(a)に示すように%Cr/%C値と比例し、次式(2)で与えられた。

$$Ms(^{\circ}C) = 21.41 \times (\%Cr/\%C) - 23.45 \dots\dots\dots (2)$$

また、同じ化学成分の鑄鉄でもDestabilization条件、特に保持温度により、各元素のγへの固溶限が異なるので、式(2)も変わることが考えられる。

そこで、Maratrayらの報告の中でDestabilization温度を1000°Cとして得られた鑄鉄のMs点を採用し、%Cr/%C値との関係で整理して図中に破線(b)で示した。そ

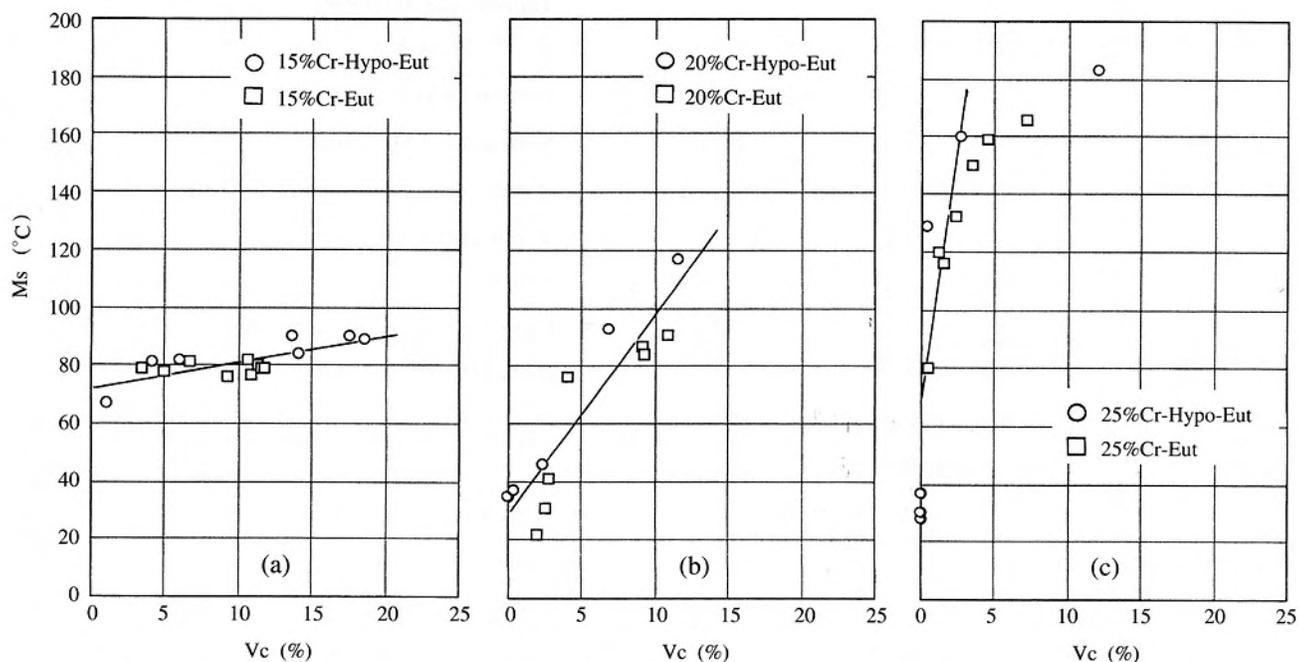


Fig.9 Relationship between Ms temperature and volume fraction of secondary carbide (Vc)

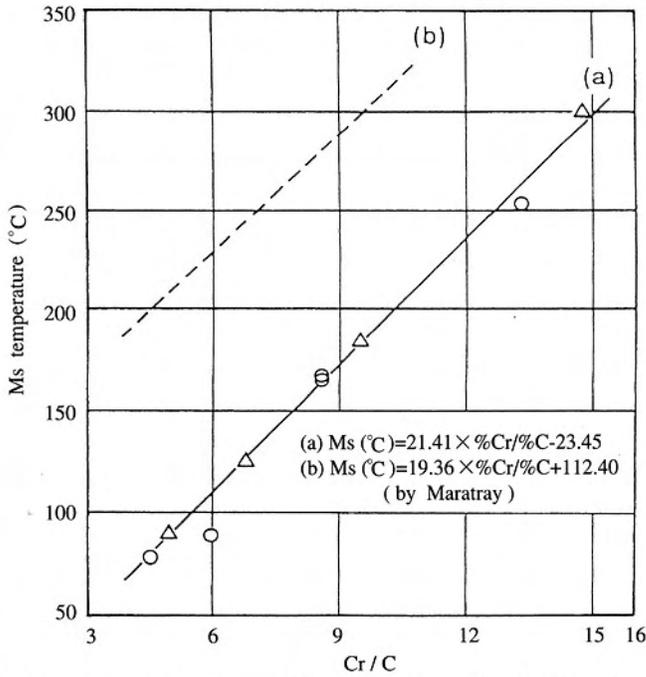


Fig.10 Relationship between Ms temperature and %Cr/%C value.
Destabilization : (a) 1040°C× 60min (b) 1000°C× 20min.

の結果、両者の関係も同様に比例し、次の式(3)で与えられ、比例定数もほぼ等しいことがわかった。

$$Ms(°C) = 19.36 \times (\%Cr/\%C) + 112.40 \dots\dots\dots (3)$$

5 結言

高Cr系白鑄鉄は非平衡凝固に起因して鑄放し基地がオーステナイト(γ)になりやすいので、γを高温でDestabilizationして、焼入れ硬化することが行われている。本研究ではDestabilization過程で起こる基地の変態挙動を調査することにより、Destabilization heat treatmentのメカニズムについて明らかにした。得られた結果は次のように要約できる。

- (1) オーステナイト基地をAe以上の高温で加熱保持することにより、γ中に過飽和に固溶した合金元素(Fe-Cr-C合金の場合はCとCr)は二次炭化物として析出し、合金濃度が減少する。
- (2) 二次炭化物の析出開始(Ps)および終了(Pf)はC曲線となり、Ps-Pf間では二次炭化物の析出量(Vc)が漸次増加するが、Pf以降では炭化物のCoarseningが起

てVcは減少する。

(3) 二次炭化物が析出し始めると、Ms点が室温以上で現れはじめ、Vcの増加とともに上昇し、Pf以降はほぼ一定となる。これは、二次炭化物の析出と基地の合金濃度の減少が密接に関係していることを示すばかりでなくPfより長時間保持によりVcが減少する理由が析出炭化物の基地への再溶解ではないことも示している。

(4) Ms点はVcと比例して高くなるが、その度合は鑄鉄のCrおよびC量によって異なる。そこで、高Cr系白鑄鉄の基地に含有する平衡Cr濃度を表すパラメータ(%Cr/%C値)との関係を求めた結果、Destabilization条件が一定ならば、Ms点は同パラメータによって一律に整理され、%Cr/%C値の増加に比例して上昇することが明らかになった。

参考文献

- 1) H.S. Avery : Hand book of Mechanical Wear, (1961)
- 2) 松原安宏, 笹栗信也, 本田義興, 武 宏強, 橋本光生 : 鑄物, 66(1994), 815
- 3) 武 宏強, 橋本光生, 笹栗信也, 松原安宏 : 鑄物, 67(1995), 49
- 4) Y.Matsubara, N.Sasaguri, H. Wu, M. Hashimoto: AFS Transactions 104(1996)
- 5) 武 宏強, 橋本光生, 笹栗信也, 松原安宏 : 鑄造工学, 68(1996), 637
- 6) N.Sasaguri, Y.Matsubara and M.Hashimoto : Proceeding of 4th Asian Foundry Congress(1996), 241
- 7) Y.Matsubara, K.Ogi and K.Matsuda : AFS Transactions, 89(1981), 183
- 8) K.Ogi, Y.Matsubara and K.Matsuda : AFS Transactions, 89(1981), 197
- 9) 山口 薫, 松原安宏 : 鑄物, 62(1990), 43
- 10) 松原安宏, 笹栗信也 : 鑄造工学, 68(1996), 1099
- 11) F.Maratray : AFS Transaction, 79(1971), 121
- 12) 日特技報, 10, No. 2 (1975)
- 13) F.Maratray and R. Usseglio-Nanot : ATLAS(Transformation) Characteristics of Chromium and Chromium-Molybdenum White Cast Irons.