

鑄鉄の黒鉛化におよぼす原料の熱履歴の影響

Influence of Thermal History of Materials Upon the Graphitization of Cast Iron

宮下格之助* 吉田公隆** 齊田芳男**

内 容 梗 概

鑄鉄における黒鉛の種々の形状およびその多少は鑄鉄の機械的性質に大きな影響を持つため、その発生機構および原因について多くの研究者が永年努力研究し、これまでに多くの研究結果およびそれに立脚した諸説が発表されたが、その結論はまちまちで、まだその本質に触れたとみられるものがない。

著者はこのように各研究者によつて結論が異なるのは、各研究者が実験に使用した原料の熱履歴を考慮しなかつた結果と考え、過去における文献を参照して、各研究者が使用した原料を用いて同一条件にて熔解を行い、またそれらに種々の処理を行い、熔解後の組織を検査した結果、使用原料が過去において高温の履歴を有するものは片状黒鉛を生じやすく、低温熔解の履歴を有するものは共晶黒鉛を発生しやすいことをたしかめ、同時に共晶直前におこる Recalescence なる異常変化に着目して、この異常変化がおこるか否かにより、共晶黒鉛、片状黒鉛の発生がことなる事実をもたしかめえた。そしてこれらの原因を原料中に含まれる種々のガス、とりわけ窒素ガスに求めると、比較的容易に説明することができ、従来各研究者により比較的多く取りあげられてきた酸素、水素などのガスで説明するより、これらのガスが窒素ガスの作用を促進または減退せしめる補助効果を有するものとしてあわせ考えるとさらに効果的にこれらの現象を説明できることがわかつた。

〔I〕 緒 言

鑄鉄には片状、共晶状、渦状、塊状、球状などの各種の形態をなした黒鉛が存在し、その多少および黒鉛析出形態の差は機械的性質に対していちじるしい影響を持つものであるが、その発生機構および原因については数多くの研究者による永年の努力にもかかわらずまだ解明されていない。

また鑄鉄においては Heredity と称する遺伝性があり、一般には黒鉛の形態を左右する因子として大きく取上げられているが、その本来の性質すなわち Heredity 自体の分析解明は各種の説明がくわえられているのみで決定的な解決をうるにいたっていない。したがつてこれらの事実が鑄鉄の組織を改善すること、すなわち鑄鉄製造業者の思うがままに希望の黒鉛形態をえ、ひいてはその機械的性質を自由に調節することの大きな障害となつている。

ところで普通に銑鉄に認められる黒鉛組織は共晶状、片状の2者に大別でき、共晶黒鉛を発生しかつマトリックスのよく黒鉛化してフェライトの生じたものが最良とされている。この共晶黒鉛を生じやすい銑鉄は換言すれば銑鉄の凝固過程において共晶温度附近で黒鉛が大形の片状黒鉛に発達しがたい性質を有するものであり、普通鑄物に使用したさいもその凝固にあつて大形片状黒鉛が発達せず微細にして均一で、同時によく黒鉛化した組織のものがえられる。この事実は実験的のみならず実際作業においても周知の事実で、特に筆者のごとくチルド

ロールの製作に關与するものにとつてはきわめて関心のもたれる問題である。

したがつてこの共晶状および片状黒鉛の発生機構とその原因をあきらかにすることができれば、鑄鉄の組織改善に役立つばかりでなく、鑄鉄の材質向上といつた面でえきするところが多いであろう。

しかしこのような重大な問題ゆえ過去に非常に多くの実験結果とそれに立脚した諸説が発表されたが、まだ問題の本質に触れたとみられるものなく、未解決のままのこされている。筆者はこれらの論文をひろく参照して問題の本質について考察した結果、過去において行われた各種の実験がその考察の基礎となる実験材料に關して非常に多岐にわたり、したがつて実験後えられた結果も当然種々の結論を導きだす結果になつたと考えた。ゆえに本実験においてはこれらの各種原料を取上げ、これら銑鉄について同一処理を行つた結果銑鉄一般に共通な問題として黒鉛の発生機構を検討すべくまづ共晶黒鉛の発生についてその原因を探究したものである。

〔II〕 使用原料および実験方法

(1) 予備的考察

一般に共晶黒鉛と称せられるものにも詳細に検討すれば2種類に分類できることは周知の事実であつて、(a)冷風木炭銑を低温において熔解するか、あるいは普通鑄鉄を真空中にて熔解せる場合に生ずるもので、初晶オーステナイトをかこんで点状にちかい微細な黒鉛が数多く発生し普通はフェライトが同時にあらわれるものと、(b)再生銑、電気炉銑、普通の鑄鉄を酸化状態で熔解し低炭素となつたものないしテリリウムのごときものをく

* 日立金属工業株式会社若松工場 工博

** 日立金属工業株式会社若松工場

わえたさいにみられ、初晶オーステナイトの周囲にレーデブライトが生じこれが分解不十分なため微細な片状黒鉛に遊離セメンタイトをまじえたもので、低倍率顕微鏡の観察では(a)の組織と混同しやすいものである。

(a)のごとき組織を生じやすい銑鉄を使用した鑄物は通常の化学成分で黒鉛が微細かつ均一に分布することはもちろん、フェライトの発生をみるため抗張力はさほど大でないが柔軟でいわゆる強靱な組織になりやすい。後者(b)のごときものを使用すると黒鉛は微細になるが不均一であり、抗張力は比較的大きくても靱性にとぼしく脆い材質になりやすい。

しかし従来の共晶黒鉛の研究においては、これら(a)(b)両者を混同したものもあり、たとえこの差を認めてもその発生機構については多くの異説が発表されている。以下に共晶黒鉛の発生機構およびその原因として考えられているものを列挙し、内容について分類してみると、

- (i) 黒鉛核の存在 Piowowasky⁽¹⁾, Hanemann⁽²⁾
- (ii) 珪酸塩類の存在 Von Keil⁽³⁾, Diepschlag⁽⁴⁾
- (iii) ガスの存在 Boyle⁽⁵⁾, Hanemann⁽⁶⁾,
Schneble, Chipman⁽⁷⁾
- (iv) チタニウムの存在 Norbury, Morgan⁽⁸⁾,
沢村⁽⁹⁾
- (v) 特殊元素 (Te) の添加 Garber⁽¹⁰⁾

のごとくなる。

これらの説は、一般には純度の高い銑鉄を黒鉛核が存在せず過冷の生じやすい状態で熔解すれば共晶黒鉛を生じやすいことに大体一致し、高温で熔解するのを有利として認めているようである。また最近にいたつて沢村教授⁽⁹⁾は鉍滓にチタニウムの酸化物を添加し容易に共晶黒鉛をうると発表したが、筆者の一人は過去において各種銑鉄に関する共晶黒鉛発生の共通原因を見出さんとしてまず種々の銑鉄を空気中で熔解し原料別に共晶黒鉛発生の難易を比較研究した⁽¹¹⁾。この結果は冷風木炭銑、熱風木炭銑、骸炭銑、電気炉銑、再生銑の順にその発生が困難になることがあきらかとなつたが、これらの銑鉄に含まれる微量化学成分についても検討した結果それらにほとんど差異を認めえなかつた。さらに一度真空熔解を行つてもこれに再度ガスが添加されるような方法を講じると、使用した銑鉄の種類により共晶黒鉛あるいは片状黒鉛へと変化し、真空熔解で共晶黒鉛を析出するような状態になつても銑鉄の本質、換言すればその Heredity までも変化しえたのではないことがあきらかとなつた。

熔解温度についても調査したが、その影響⁽¹²⁾も使用した銑鉄でことなり、空気中で熔解した場合冷風木炭銑は低温熔解で容易に共晶黒鉛を発生するが、高温に熔解すると片状黒鉛になる。また低温熔解を行つた場合でも

赤血塩を加えると片状黒鉛を発生するが、硫黄を添加すると共晶状となる。骸炭銑は熔解温度に関係なく一般には片状黒鉛を生ずるが、チタニウムの酸化物をくわえて高温に保つと共晶状に変化し、チタニウム酸化物の添加が共晶黒鉛の発生に対して重要な影響を持つことがあきらかとなり、Norbury & Morgan, 沢村氏などと同様の結果をうることができた。

このごとく共晶黒鉛を発生せしめるには多数の方法が考えられるが、使用原料の履歴がもつとも大きな影響を有しており、材料が良好な場合きわめて容易に共晶黒鉛を発生せしめうることは前述のごとくである。しかし従来の研究でその大多数は使用した原料の履歴にあまり注意がはられず、おもなるものを取上げてみてもつぎのごとく多様の原料が使用されている。

- (i) スエーデン銑使用
Piowowasky⁽¹⁾, Hanemann⁽²⁾
Norbury & Morgan⁽⁸⁾, 田中⁽¹³⁾
- (ii) 普通骸炭銑
Boyle⁽⁵⁾, Schneble & Chipman⁽⁷⁾
Wedemeyer⁽¹⁴⁾, 青木⁽¹⁵⁾, 本間橋本⁽¹⁶⁾,
田中⁽¹³⁾
- (iii) 電解鉄加炭銑
Hanson⁽¹⁷⁾, Boyle⁽¹⁸⁾, Ruer & Goerens⁽¹⁹⁾,
佐藤⁽²⁰⁾
- (iv) アームコ, スエーデン鋼加炭銑
Boyle⁽¹⁵⁾, Hillard & Owen⁽²¹⁾

これらの原料はたとえ同様な化学成分を有するものでもその性質はいちじるしくことなつており、同一条件において熔解が行われたとしても種々の黒鉛を生ずることが考えられ、したがつて各種の処理後えられた結果もまた研究者ごとに相当の相違が生じたのは当然であろう。筆者は以上の理由にもとづいてこれら研究者が使用したと同様の原料をもちい、黒鉛発生の状況を調査検討することとした。

(2) 使用原料

前章においてのべたような考え方にしたがつて原料の熱履歴の相違による共晶黒鉛発生の難易をあきらかにするため、種々の原鉄を使用して種々の加炭方法を実施してほぼ同一の化学成分の銑鉄を製作した。

使用した原鉄および加炭製作した銑鉄の化学成分を第1表に示す。

これら実験に使用する銑鉄は原鉄の製造過程における熱履歴の相違より4種類に大別した。

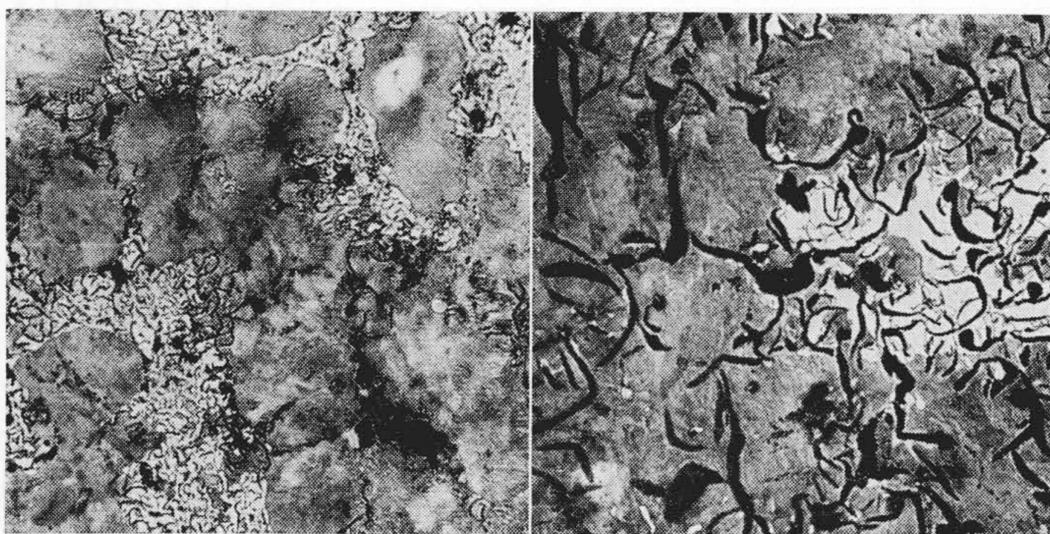
- (A) 既製の木炭銑および骸炭銑。
- (B) 磁鉄鉍, 含チタン磁鉄鉍および赤鉄鉍を 800~900°C にて木炭粉をくわえて低温還元を行い、これ

第1表 原鉄および加炭銑鉄の化学成分(%)
Table 1. Chemical Composition of Material Iron and Pig Iron Obtained by Carbonization

分類	原鉄の種類	原鉄化学成分(%)					銑鉄化学成分(%)				
		C	Si	Mn	P	S	C	Si	Mn	P	S
A	冷風木炭銑						4.03	0.31	0.32	0.18	0.013
	熱風木炭銑						3.38	0.25	0.18	0.19	0.022
	スエーデン木炭銑						4.08	0.12	0.15	0.09	0.015
	兼二浦白銑						3.98	0.12	0.15	0.22	0.023
B	磁鉄鉱還元鉄	1.39	0.15	0.10	0.28	0.021	3.75	0.15			
	含チタン磁鉄鉱還元鉄	1.62	0.08	0.06	0.38	0.037	3.88	0.25	0.13	0.38	0.026
	赤鉄鉱還元鉄	1.22	0.13				3.71				
C	玉鋼	1.38	0.12	0.02	0.047	0.008	4.09	0.09	0.01	0.03	0.001
	ルッペ	1.72	0.02	0.018	0.032	0.096	3.89	0.21			
	電解鉄	tr	0.07	0.02	0.021	0.003	4.08	0.38			
	アームコ鉄	0.11	0.07	0.06	0.020	0.030	3.92	0.12			
	スエーデン軟鋼	0.12	0.09	0.01	0.050	0.009	3.88	0.22			
D	弧光炉還元鉄	0.38			0.024	0.015	3.73	0.28	0.28	0.04	0.073
	弧光炉鋼屑洗粒鉄	0.09			0.004	0.020	4.08	0.16	0.32	0.01	0.026
	白銑脱炭鉄	0.12					3.96	0.21	0.33	0.02	0.065

第2表 試料の化学成分および黒鉛の形状
Table 2. Chemical Composition and Graphite Type of Specimens

試料番号	使用材料	化学成分(%)				黒鉛の形状
		C	Si	Mn	N	
No. 1255	冷風木炭銑	3.78	0.40	0.26	0.0008	共晶
No. 1252	熱風木炭銑	3.98	0.19	0.16	0.0021	共晶
No. 1253	スエーデン木炭銑	4.00	0.09	0.15	0.0045	片状
No. 1256	兼二浦白銑	3.69	0.12	0.20	0.0036	片状



第1図 冷風木炭銑の組織×70
Fig. 1. Microstructure of Charcoal Pig Iron ×70

第2図 兼二浦白銑の組織×70
Fig. 2. Microstructure of Kenjiho Coke Pig Iron ×70

によりえられた原鉄を黒鉛坩堝にて木炭粉をくわえて低温度に熔融加炭して銑鉄としたもの。

(C) 玉鋼, ルッペ, 電解鉄, アームコ鉄, スエーデ

ン軟鋼を(B)と同様な方法で加炭して製作せる銑鉄。

(D) 弧光炉で磁鉄鉱を還元してつくった原鉄, 普通鋼屑を弧光炉で洗った原鉄および木炭銑を弧光炉にて脱炭してつくった原鉄を各々黒鉛坩堝にて木炭粉を添加して熔融加炭してつくった銑鉄。

なおこれらの銑鉄はいずれも未熔融黒鉛核の影響を皆無ならしめるため金型に鑄造して白銑になるようにした。

〔III〕 実験結果

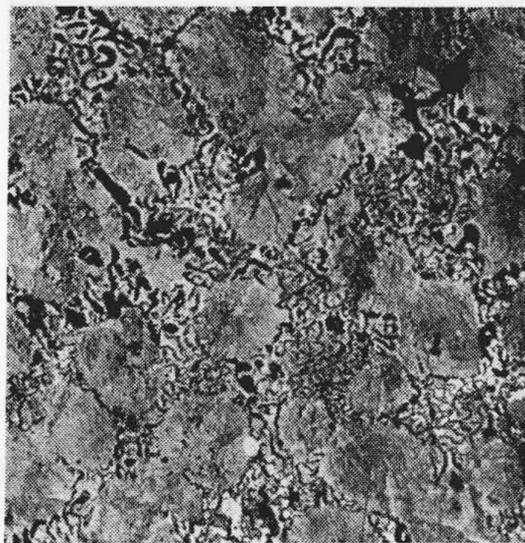
第1表に示す各種原料銑に少量の高珪素銑を加えた 50 g をエレマ炉で磁性管状坩堝を使用して 1350°C に溶解し, 20 min 間その温度に保持したのち炉内冷却を行った。このさいの冷却速度は平均 15°C/min で, 冷却後試料を切断検鏡してその組織の変化を調査した。以下に各分類ごとに実験結果をのべることにする。

(1) 分類-A

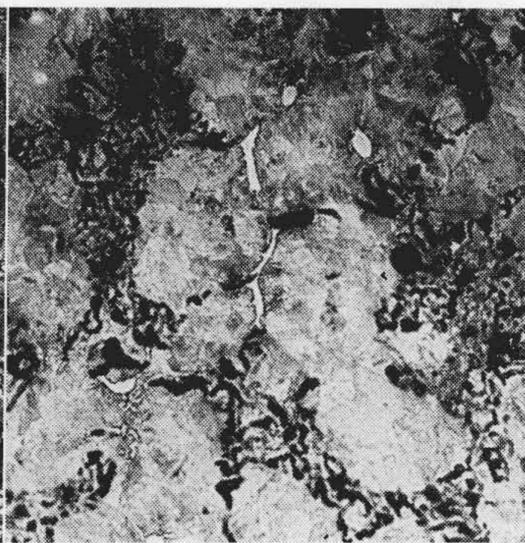
実験後の化学成分および黒鉛の形状を第2表に示す。また第1図, 第2図にえられた組織の顕著な差異を示すため冷風木炭銑および兼二浦白銑(骸炭銑)を使用した

第3表 試料の化学成分および黒鉛の形状
Table 3. Chemical composition and Graphite Type of Specimens

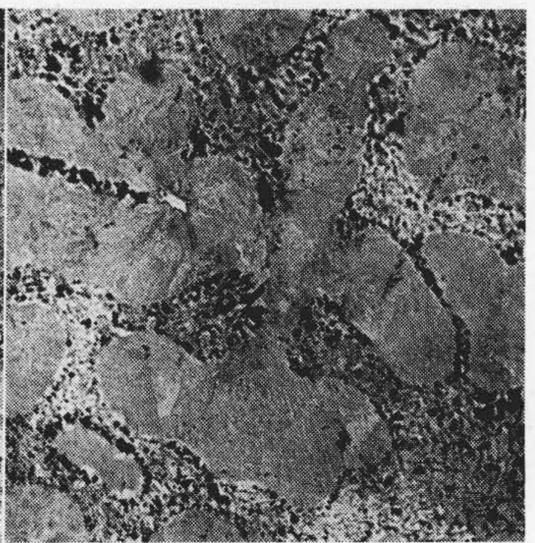
試料番号	使用材料	化 学 成 分 (%)						黒鉛の形状
		C	Si	Mn	P	S	N	
No. 2004	磁鉄鉱還元鉄加炭鉄	3.44	0.85	0.20	0.24	0.021	0.0025	共 晶
No. 2003	含チタン磁鉄鉱還元鉄加炭鉄	3.37	0.88	0.18	0.25	0.025	0.0030	共 晶
No. 2005	赤鉄鉱還元鉄加炭鉄	3.49	1.15	0.19	0.08	0.027	0.0034	共 晶



第3図 磁鉄鉱還元鉄加炭鉄の組織 ×70
Fig. 3. Microstructure of Pig Iron Obtained by Carbonization of Magnetite ×70



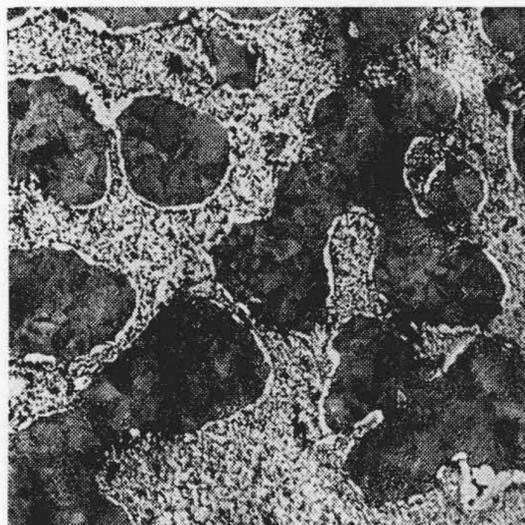
第4図 含チタン磁鉄鉱還元鉄加炭鉄の組織 ×70
Fig. 4. Microstructure of Pig Iron Obtained by Carbonization of Ti Containing Magnetite ×70



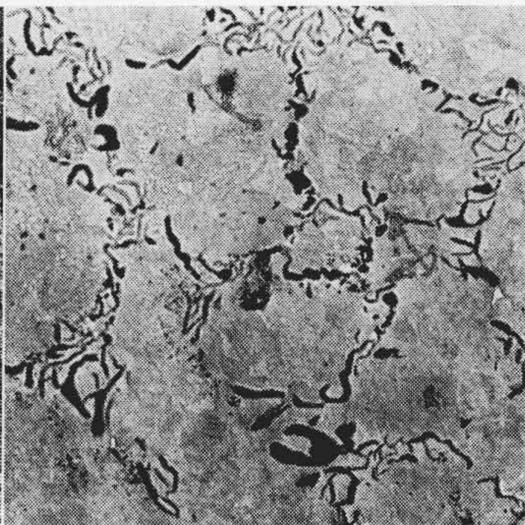
第5図 赤鉄鉱還元鉄加炭鉄の組織 ×70
Fig. 5. Microstructure of Pig Iron Obtained by Carbonization of Hematite ×70

第4表 試料の化学成分および黒鉛の形状
Table 4. Chemical Composition and Graphite Type of Specimens

試料番号	使用材料	化 学 成 分 (%)						黒鉛の形状
		C	Si	Mn	P	S	N	
No. 2002	玉鋼加炭鉄	3.34	1.00	0.17	0.09	0.016	0.0026	共 晶
No. 2006	ルッペ加炭鉄	3.34	1.00	0.30	0.09	0.047	0.0022	共 晶
No. 2012	電解鉄加炭鉄	3.47	1.16	0.16	0.09	0.019	0.0016	片 状
No. 2061	アームコ鉄加炭鉄	3.56	0.96	0.17	0.08	0.034	0.0052	片 状
No. 2052	スエーデン鋼加炭鉄	3.49	1.06	0.15	0.03	0.039	0.0039	片 状



第6図 玉鋼加炭鉄の組織 ×70
Fig. 6. Microstructure of Pig Iron Obtained by Carbonization of "Tamahagane" ×70



第7図 ルッペ加炭鉄の組織 ×70
Fig. 7. Microstructure of Pig Iron Obtained by Carbonization of "Luppe" ×70

試料の顕微鏡組織を示した。

この中冷風ならびに熱風木炭鉄を使用したものは第1図に示すごとき共晶黒鉛を生ずるが、スエーデン木炭鉄および兼二浦白鉄(骸炭鉄)は第2図のごとき片状黒鉛を生じた。使用したこれらの鉄鉄はいずれもほぼ同様の化学成分を有するものであるが、えられた結果はそれぞれ製造過程により相違を示し、すなわちその熱履歴における差異を明瞭に示していることがわかる。

(2) 分類-B

試料の化学成分および組織中に認めら



第8図 電解鉄加炭鉄の組織
×70
Fig. 8. Microstructure of Pig Iron Obtained by Carbonization of Electrolytic Iron ×70

第9図 アームコ鉄加炭鉄の組織
×70
Fig. 9. Microstructure of Pig Iron Obtained by Carbonization of Armco Iron ×70

第10図 スウェーデン鋼加炭鉄の組織
×70
Fig. 10. Microstructure of Pig Iron Obtained by Carbonization of Swedish Steel ×70

れた黒鉛の形状を第3表に示す。

なお第3図～第5図までは各試料の顕微鏡写真であるが、これよりあきらかなるごとく磁鉄鉱，含チタン磁鉄鉱および普通の赤鉄鉱を木炭で低温還元した原鉄に加炭してえられた鉄鉄を使用すると空気中において熔解しても微細なる共晶黒鉛を生ずる。

またこれらの試料の特長とするところはその原鉄の製造過程においてまったく高温の履歴を有しないことである。

(3) 分類—C

分類—Cとして取上げた原鉄の再熔解によりえられた試料の化学成分および黒鉛の形状を第4表に示す。

第5表 試料の化学成分および黒鉛の形状
Table 5. Chemical Composition and Graphite Type of Specimens

試料番号	使用材料	化 学 成 分 (%)						黒鉛の形状
		C	Si	Mn	P	S	N	
No. 2030	弧光炉還元鉄加炭鉄	3.34	1.15	0.24	0.08	0.039	0.0053	片 状
No. 2031	弧光炉鋼屑洗粒加炭鉄	3.32	1.55	0.24	0.06	0.035	0.0019	片 状
No. 2032	弧光炉白鉄脱炭鉄加炭鉄	3.42	1.33	0.23	0.04	0.019	0.0032	片 状



第11図 弧光炉還元鉄加炭鉄の組織
×70
Fig. 11. Microstructure of Pig Iron Obtained by Carbonization of Steel which is Refined in Electric Arc Furnace ×70

第12図 弧光炉鋼屑洗粒加炭鉄の組織
×70
Fig. 12. Microstructure of Pig Iron Obtained by Carbonization of Steel Scrap which is Washed in Electric Arc Furnace ×70

第13図 弧光炉白鉄脱炭鉄加炭鉄の組織
×70
Fig. 13. Microstructure of Pig Iron Obtained by Carbonization of Steel which is Decarbonized from White Iron in Electric Arc Furnace ×70

第6表 試料の処理方法化学成分および黒鉛の形状
Table 6. Treating Methods, Chemical Composition and Graphite Type of Specimens

試料番号	使用材料処理方法	化学成分 (%)						黒鉛の形状
		C	Si	Mn	P	S	N	
No. 2020	玉鋼高周波加炭鉄 50 g を 1350°C に 20 min 間保持後炉冷	3.34	1.21	0.22	0.12	0.012	0.0031	片状
No. 2026	玉鋼高周波加炭鉄 50 g を 1350°C に 20 min 間保持後炉冷	3.49	0.94	0.25	0.08	0.070	0.0033	片状
No. 2059	玉鋼アーク熔融後真空加炭鉄 50 g を 1350°C に 20 min 間保持炉冷	3.59	1.09	0.21	0.13	0.033	0.0042	片状
No. 2060	冷風木炭鉄をアーク熔融したもの 50 g を 1350°C に 20 min 間保持後炉冷	3.59	0.91	0.34	0.13	0.027	0.0038	片状

この結果を分類してみると、玉鋼は砂鉄を低温にて還元したものである分類-B の原鉄に近い性質を有するものであるが、これに加炭したものは第6図のごとく共晶黒鉛を生じ結果的にみても分類-B のうちに含まれるべきものとみられた。

ルッペは玉鋼と同様な製造法によりえられたものであるが、この製造法を工業的な規模で応用したものであるため原鉄の炭素量も玉鋼にくらべて高くなつており、ある程度的高温熔解の履歴を有するものである。したがつてこれに加炭せるものは第7図に示すように共晶黒鉛を生じていてもやゝ大形となり片状黒鉛の形状に近いものとなつている。

アームコ鉄、スエーデン軟鋼はあきらかに高温履歴を有する原鉄と考えられるが、これらに加炭してえられた試料は第9図、第10図のごとくもはや共晶黒鉛より片状黒鉛に近いものあるいはまったく片状黒鉛といったものを生じている。

電解鉄は以上のべた原鉄とは多少趣を異にするものであるが、原鉄製造過程中に電解操作が入るためこの影響を相当受けると考えられ、ために試料はまったくの片状黒鉛組織となつている。

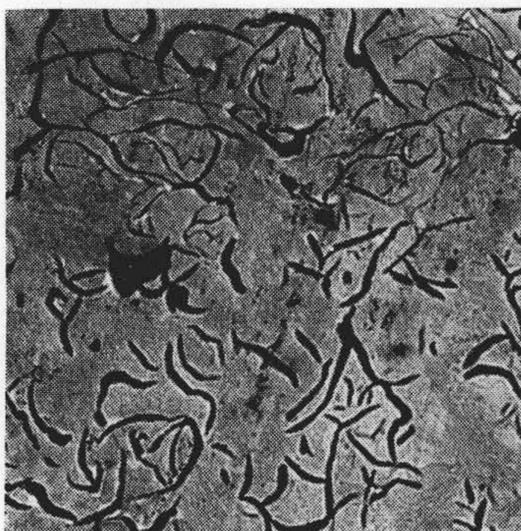
(4) 分類-D

第5表に化学成分および黒鉛の形状を示す。またその組織を第11図~第13図に示す。

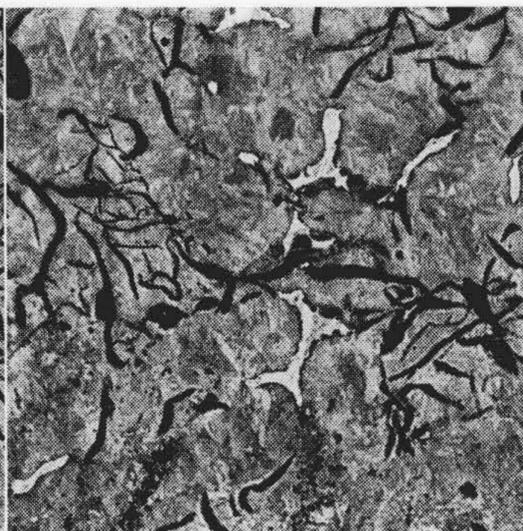
分類-Dにおいては原鉄をうるに使用した材料はおのおの異なるが、いずれも弧光炉により精製した原鉄を木炭粉によつて加炭したものであつて、砂鉄を木炭にて還元した原鉄、普通市販の鋼屑を洗つて不純物を除去した原鉄および冷風木炭鉄を脱炭して作つた原鉄などによ



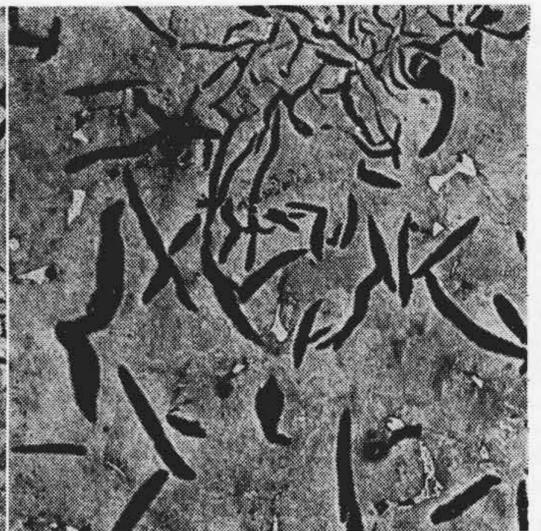
第14図 試料 No. 2020 の組織 ×70
Fig. 14. Microstructure of No. 2020 Specimen ×70



第15図 試料 No. 2026 の組織 ×70
Fig. 15. Microstructure of No. 2026 Specimen ×70



第16図 試料 No. 2059 の組織 ×70
Fig. 16. Microstructure of No. 2059 Specimen ×70



第17図 試料 No. 2060 の組織 ×70
Fig. 17. Microstructure of No. 2060 Specimen ×70

る実験である。しかしてこれらの材料は分類—A, B, C においてはいずれも比較的良好な共晶黒鉛発生状態を示したものであつたが、本分類では原鉄製造過程において高温履歴をうけているためすべてが片状黒鉛を発生した。

以上のごとく種々の履歴を異にする原鉄に加炭してつくつた鉄鉄の性質は、原鉄の履歴によりいちじるしく影響されることがあきらかになつた。

すなわち鉄鉱石を低温にて還元したもの、玉鋼およびルッペのごとき高温に触れる機会が少なかつたと見られるものは冷風木炭鉄と同様に共晶黒鉛を発生しやすいが、アームコ鉄、スエーデン軟鋼のごとき高温熔解の履歴を有するものは粗大なる片状黒鉛を生ずるものと考えられる。また分類—Dにおいてみられたごとく冷風木炭鉄のごとき黒鉛が共晶状に発生しやすいものを弧光炉において脱炭してつくつた原鉄に再度加炭してえられた鉄鉄は、その製造過程で弧光炉処理というような高温操作を経ているためその性質がいちじるしく変化して片状黒鉛を発生している。ただ電解鉄は上述のものとはことなつた原因のため片状黒鉛の発生をみるに至つたと思われる。

そこでつぎには上述の実験結果を参照してさらに結果の確認をはかるため、共晶黒鉛の発生しやすいとみられた玉鋼および冷風木炭鉄にわづかな処理すなわち高温熔融という処理を行つてその性質が変化するか否かを検討した。

その処理方法および結果を第6表に示す。

この結果は第14図～第17図を見ればあきらかなごとく、黒鉛坩堝により空气中熔解を行えば容易に共晶黒鉛を生じた玉鋼加炭鉄も高周波炉で加炭を行い、磁製坩堝で空气中熔解を行つた場合には片状黒鉛を発生する。また玉鋼を熔接機を使用してアークで熔融したものに真空中で加炭した原鉄を空气中で再熔解したときも片状黒鉛組織がえられた。さらに共晶黒鉛を生じやすい冷風木炭鉄でもアークで熔融し、空气中で再熔解すれば片状黒鉛となる。

このように低温履歴を経た原鉄の方が高温履歴のものよりも共晶黒鉛を生じやすく、共晶黒鉛を生じやすい鉄鉄も高温の履歴を経過させると片状黒鉛を発生するような性質のものに変化することがわかる。

(IV) 考 察

以上の実験結果から共晶黒鉛の発生には原料の履歴がきわめて大きな影響を持つことが判明した。すなわち鑄鉄はその製造過程において炉中で高温に長時間触れた経歴をもてば、使用時に片状黒鉛を生じ、低温にて製造

されたと考えられるものは共晶黒鉛を生ずる。

また鉄鉄の原料も試料製作時に使用した炉の種類により影響をうけ、坩堝炉で熔解加炭せるもので共晶黒鉛を生じたものも高周波炉で高温加炭せるものは片状黒鉛を生ずるといつた場合がおこる。

さらに冷風木炭鉄のごとき共晶黒鉛を生じやすい優良な鉄鉄も、アークでわずかに熔融する程度に加熱すればその性質が変化して片状黒鉛を発生するに至る。これら事実から考えて、高温熔解を行えば黒鉛核とか、介在物が消失し共晶黒鉛が生じやすくなるという考え方は上の現象は説明できず、ほかの原因によるものと考えうるし、また今迄のべてきたような実験結果からチタニウムを全く含まぬ鉄鉄でも共晶黒鉛を生じうるということがわかる。なお現在強調されているチタニウムを含む鉄滓による共晶黒鉛発生説も上記の現象を説明しえないので、筆者はこの原因をガス含有量の差によると考えた方が有利であるという結論に到達した。

最近 Morrogh & Williams⁽²²⁾両氏は鑄鉄の冷却曲線を測定して共晶直前において異常変化のあることを示し、これが片状黒鉛の発生に重大なる関係を有することを見出して“Recalescence”なる言葉を用いてこれを説明している。そしてこの異常変化を生ずる原因について、両氏は単に過共晶炭化物に近い性質を有する珪炭化物 (Sillico-Carbide) の発生によるものと考えたが、珪炭化物の発生原因についてはなんら触れていない。

筆者の1人は鑄鉄の冷却曲線について研究し⁽¹²⁾ Morrogh & Williams 両氏と同じく共晶温度の高低により共晶反応直前における異常変化、すなわち Recalescence なる現象を認めたが、この際この変化の少いものが共晶黒鉛を生じやすいことを確めた。

筆者は前述の原料鉄鉄に関する実験結果と、この冷却曲線中の異常変化の発生有無から異常変化の原因が鑄鉄中に含まれるガス、特にそのうちでも窒素の影響によることを考えその機構につきつぎのように考察してみた。

すなわちセメントイトあるいは黒鉛の形で熔湯中に熔解している炭素原子はガスの含有量により熔解度を減少すると考える。したがつてもしも鉄鉄中にガスが多量に存在する場合には熔湯の炭素原子の熔解度が減じ過飽和となり、なんらかの形で熔湯中より析出しようとすると考えられる。

ゆえに Morrogh 氏らのいう異常変化に相当する異常物が過飽和のため析出すると残余の熔湯中のガスはさらに濃厚となりますます残りの熔湯中の炭素原子を過飽和ならしめ、炭素原子はさらに異状物上に析出する傾向を強める。この際もし異状物がセメントイトに近似したものであれば過共晶炭化物に近いものでいちじるしく不安

定なものであり、その黒鉛化は急激に進行するであろうし、黒鉛様のものであればその後析出する過飽和炭素原子のためきわめて早い生長速度を持つであろう。したがって大形でよく発達した黒鉛組織、すなわち片状黒鉛組織を発生するに至る。

しかしてこの現象を説明するに用いたガスという表現は数多くの研究者により認められているように窒素、酸素、水素などを示すのであるが、最近に至り本間、橋本⁽²³⁾氏は詳細な酸素についての考察を行い、また国外においても酸素に共晶黒鉛発生の原因を求める論文が多い。これらの説は〔II〕—(1)において触れたように高温熔解により共晶黒鉛が発生しやすいことを熔湯の脱酸作用により説明しようとしている。しかし筆者の実験結果によると、予備考察中に述べた赤血塩添加による熔湯処理が共晶黒鉛を片状黒鉛に変化させた事実、ならびに高温熔解によつて共晶黒鉛が片状黒鉛になつた事実を説明するにはまだ不十分のようである。

また真殿氏⁽²⁴⁾は鑄鉄の黒鉛組織に対して酸素がもつとも効果いちじるしいと述べているが筆者は上記の実験結果を説明するに窒素がもつとも重要な因子になりうると考えた。しかしこの場合ほかのガス酸素、水素も無影響と考えるのではなく、窒素の効果に対して補助的な効果を有するものとみ、本間氏らの実験が同一窒素量の下でえられた酸素の影響であることからすれば筆者の考え方と矛盾するものではない。

したがって真空熔解により共晶黒鉛を生じやすくなるのは窒素の除去によるものでなく、真空熔解により比較的除去されやすい形のガスがのぞかれたと見られ、窒素自身の作用が緩和される。ゆえにセメントイトあるいは黒鉛の融液に対する熔解度が高まり上述の異常変化が生じがたくなる。しかしなお融液中には片状黒鉛を発生せしめるに十分な窒素が存在しているため真空熔解後再度空气中で熔解するか、あるいはほかの方法で融液中のガス量を増加せしめてやればただちに片状黒鉛の発生を見るに到るのであつて、銑鉄の Heredity までもが変化したのではない。これらの考え方にしたがつて上述の実験全般を検討すると窒素と共晶黒鉛の発生間にあきらかに密接な関連性を認めうる。ただし電解鉄のみは窒素により説明しがたいが、これは恐らくその製造過程できわめて多量に吸収されたと考えられる水素の影響によるものであろう。

著者の1人は共晶黒鉛を発生しやすい冷風木炭銑に赤血塩を加えるか、高温熔解、繰返熔解など窒素を吸収しやすい方法をとると片状黒鉛を発生し、骸炭銑、再生銑など本来は片状黒鉛を生じやすい銑鉄でもイルメナイトを加えて窒素を除去すると冷風木炭銑と同様の美しい共

晶黒鉛組織となることを、その冷却曲線の変化によつて認めた。またこの変化も上記の説明により十分解釈できる。

したがつて Norbury⁽⁸⁾氏の Ti-CO₂ 法によつて介在物の融点が低下し、ために片状黒鉛核が消失するという説、チタニウムを含む銑鉄が共晶を生じやすいこと、およびチタニウム炭化物の存在が必要でチタニウム窒化物の形でチタニウムを添加しても共晶黒鉛がえられないといった諸現象も、熔湯中の窒素含有量にもとづいて容易に説明できる。さらに沢村教授⁽⁹⁾はチタニウム炭化物が片状黒鉛の発達を防止すると述べた点は上述の実験中チタニウムをほとんど含まぬ銑鉄によつても共晶黒鉛が発生している点を考慮すれば、チタニウム炭化物により説明するよりチタニウムによる窒素含有量の低下が原因した結果と見る方が説明しやすい。

〔V〕 結 言

以上のごとく鑄鉄はその熱履歴によつていちじるしく性質を異にし、木炭銑ならびに低温で還元した原鉄を坩堝炉のごとく低温で加炭した合成銑のように、その製造過程中熱履歴を受けることが浅かつたものは共晶黒鉛を生じやすいが、高周波炉のごとき高温で加炭したものおよびアークで直接熔融したものなど高温履歴を有するものは片状黒鉛を生ずる。さらに骸炭銑、再生銑およびアームコ鉄、スエーデン軟鋼、弧光炉で精製した原鉄を坩堝炉で加炭したものは片状黒鉛を生ずる。

これらは含有する微量の化学成分の変化によると考えるよりは、熱履歴、すなわち鑄鉄中の窒素の主効果によるもので、窒素の低いものが共晶黒鉛を、高いものが片状黒鉛を発生すると考えた。

したがつて鑄鉄の黒鉛化の研究において使用する原料の履歴および試料の熔解方法については十分な注意をはらわぬかぎり種々の結果をうることになり、これにもとづいた説も多種多様の異説を生じうるものである。

参 考 文 献

- (1) Piwowarsky: Stahl u Eisen S. 1455 (1925)
- (2) Hanemann: Stahl u Eisen S. 693 (1927)
- (3) Von Keil: Arch für Eisenfütten 7 S. 579 (1933~34)
- (4) Diepschlag: Gießerei 16 S; 822 (1929); 18 S; 705 (1931); 21 S. 493 (1934)
- (5) Boyle: Trans A.F.A 43 P. 297 (1938)
- (6) Hanemann: Arch für Eisenhütten 12 S. 257 (1938)
- (7) Schneble, Chipman: Trans. A.F.A 52 P. 113 (1944)
- (8) Norbury, Morgan: J. of Iron & Steel Inst. No. II P. 327 (1936)
- (9) 沢村: 鉄と鋼 第38年 P. 150; 第39年 P. 984;

- 第40年 P. 622
- (10) Garber: J. of Iron & Steel Inst. December P. 291 (1955)
 - (11) 宮下: 鉄と鋼 第21年1号 P. 5; 第23年2号 P. 36
 - (12) 宮下: 日立評論 25巻10号
 - (13) 田中: 鉄と鋼 第22年 P. 492; 第23年 P. 861; 第25年 P. 626
 - (14) Wedemeyer: Stahl u Eisen S. 557 (1926)
 - (15) 青木: 日本金属学会誌 11 P. 16 (1947)
 - (16) 本間, 橋本: 日本金属学会誌 17 P. 375 (1953)
 - (17) Hanson: J. of Iron & Steel Inst. P. 129 (1927)
 - (18) Boyle: Trans. A.I.M.E. Iron & Steel Div. P. 141 (1937)
 - (19) Ruer, Goerens: Ferrum 14 S. 161 (1917)
 - (20) 佐藤: 鉄と鋼 第21年11号
 - (21) Hillard, Owen: J. of Iron & Steel Inst. P. 268 (1952)
 - (22) Morrogh, Williams: J. of Iron & Steel Inst. 155 P. 321 (1947)
 - (23) 本間, 橋本: 日本金属学会誌 16 P. 547 (1952); 16 P. 666 (1952)
 - (24) 真殿: 鉄と鋼 第27年11号 P. 8

Ni-Mo-V 鋼の高温における顕微鏡組織

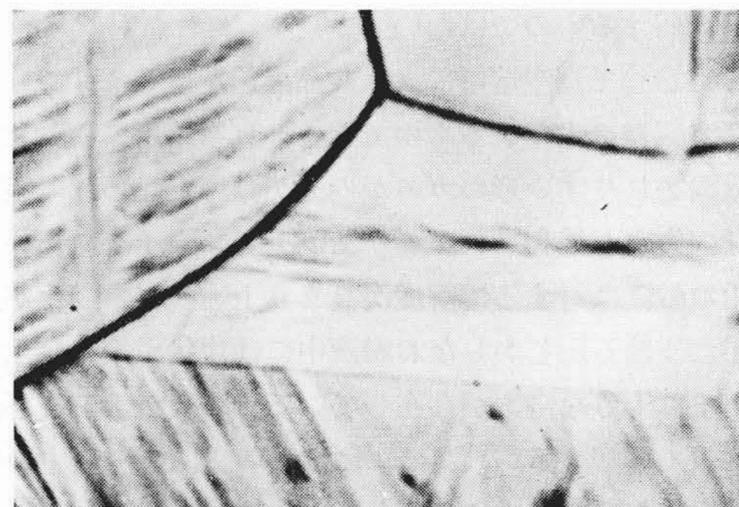
Microstructure of Ni-Mo-V Steel at High Temperatures

第1図~第5図は焼入温度900°Cから3°C/minの速度で等速冷却した場合のオーステナイト→α変態を高温顕微鏡(倍率×600)により撮影した組織を示す。すなわち第1図は427°Cまで冷却した場合で変態開始以前の組織であり、あきらかに双晶がみられる。第2図は405°Cの場合でわずかにベーナイトがあらわれはじめた組織、第3図は399°Cで中央部の結晶粒内にもベーナイトがあらわれはじめている。388°Cまで冷却すると(第4図)さらに双晶内にも一定方向をもつたベーナイトが発達す

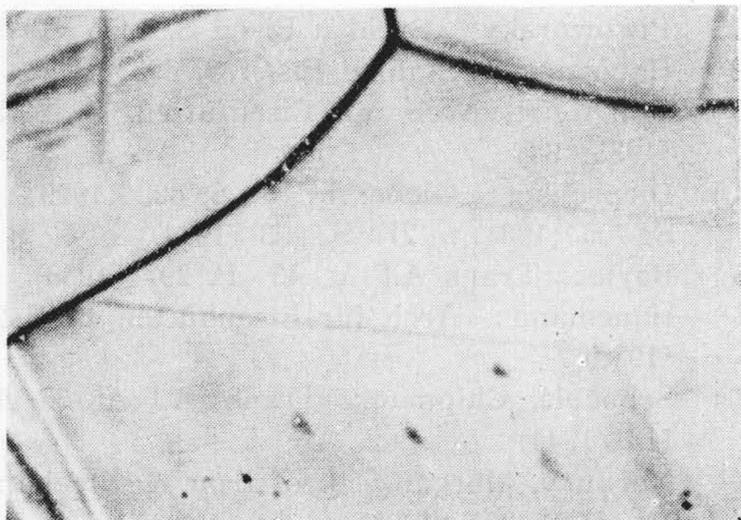
る。第5図は350°Cにおけるほぼ変態が完了した組織を示す。



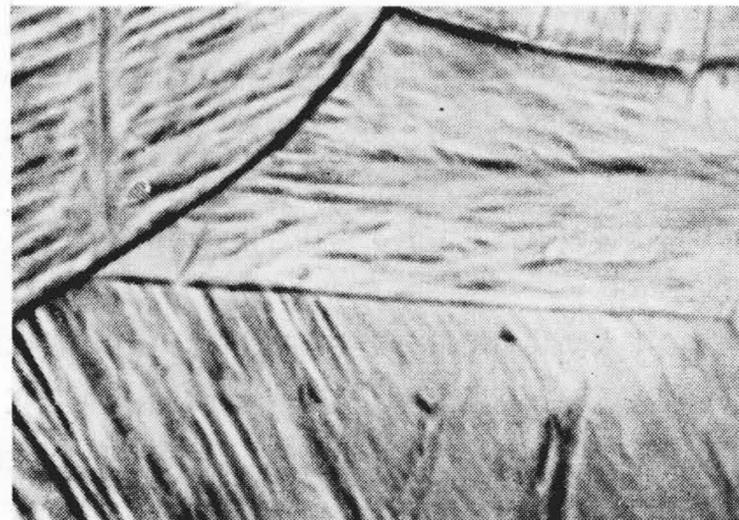
第1図 900°C → 427°C 600×2



第4図 900°C → 388°C 600×2



第2図 900°C → 405°C 600×2



第5図 900°C → 350°C 600×2