

# 鑄鉄の黒鉛組織におよぼすガスの影響 (第1報)

—Fe-C (飽和) 系の真空熔解組織—

Effect of Gases on Graphites Distributed in Cast Iron (1st Report)  
Study of Structure of Fe-C (Saturated) System Melted in Vacuum

添 野 浩\* 岡 村 隆\*\*

## 内 容 梗 概

鑄鉄の黒鉛組織におよぼすガス成分、特に水素、窒素、酸素の影響を検討するために、ガス含有量のきわめて少ない Fe-C 系を熔製し、この系にそれらのガスを熔解せしめ、組織上に与える影響を調べることにした。それで、第一段階として、特に除去困難な酸素成分をも比較的容易に除去できるよう、電解鉄を黒鉛坩堝中で真空熔解して Fe-C (飽和) 系を作り、これらの組織を検討した。そして、試料中の黒鉛組織やマトリックス中のフェライト発生量、あるいはレデブライト組織や球状黒鉛組織などと真空度との関係を吟味し、極度に良く脱ガスされた試料の凝固組織は、レデブライト組織や球状黒鉛組織と密接な関係があることを指摘した。

## 〔I〕 緒 言

従来鑄鉄の黒鉛組織に対して、H, N, O などのガス成分が重要な影響をもつと考えられ、多数の研究が発表されてきた。最近 O-成分が特に影響するであろうとの見解が一般に支持され、その組織的な研究<sup>(1)~(2)</sup>も発表されている。しかしまだかならずしも黒鉛組織の問題は解決されたのではなく、今後の研究にまつべき点が多い。

そこで著者らは、この問題を研究するに当り、真空熔解した Fe-C 系をもとにして、これに H, N, O などのガス成分を溶解させ、その組織上に与える影響を調べるため、第一段階として Fe-C (飽和) 系の真空熔解組織を検討した。

鑄鉄の真空熔解の研究<sup>(2)~(9)</sup>は幾多行われているがこの際もつとも抽出困難なガス成分は O-成分であると思われる<sup>(2)</sup>。しかし本実験のように、電解鉄を黒鉛坩堝中で真空熔解する場合は、化学成分も比較的簡単であるから、O-成分の抽出も容易であり、比較的良く脱ガスされた試料がえられるものと思う。

## 〔II〕 実 験 方 法

### (1) 試 料

以下の実験はすべて真空中で黒鉛坩堝に電解鉄を入れ、Fe-C (飽和) 系を熔製するが、この黒鉛坩堝と電解鉄の純度を第1表に示す。特に注記しないかぎり毎回 5g の電鉄解を熔解した。

### (2) 真空熔解装置

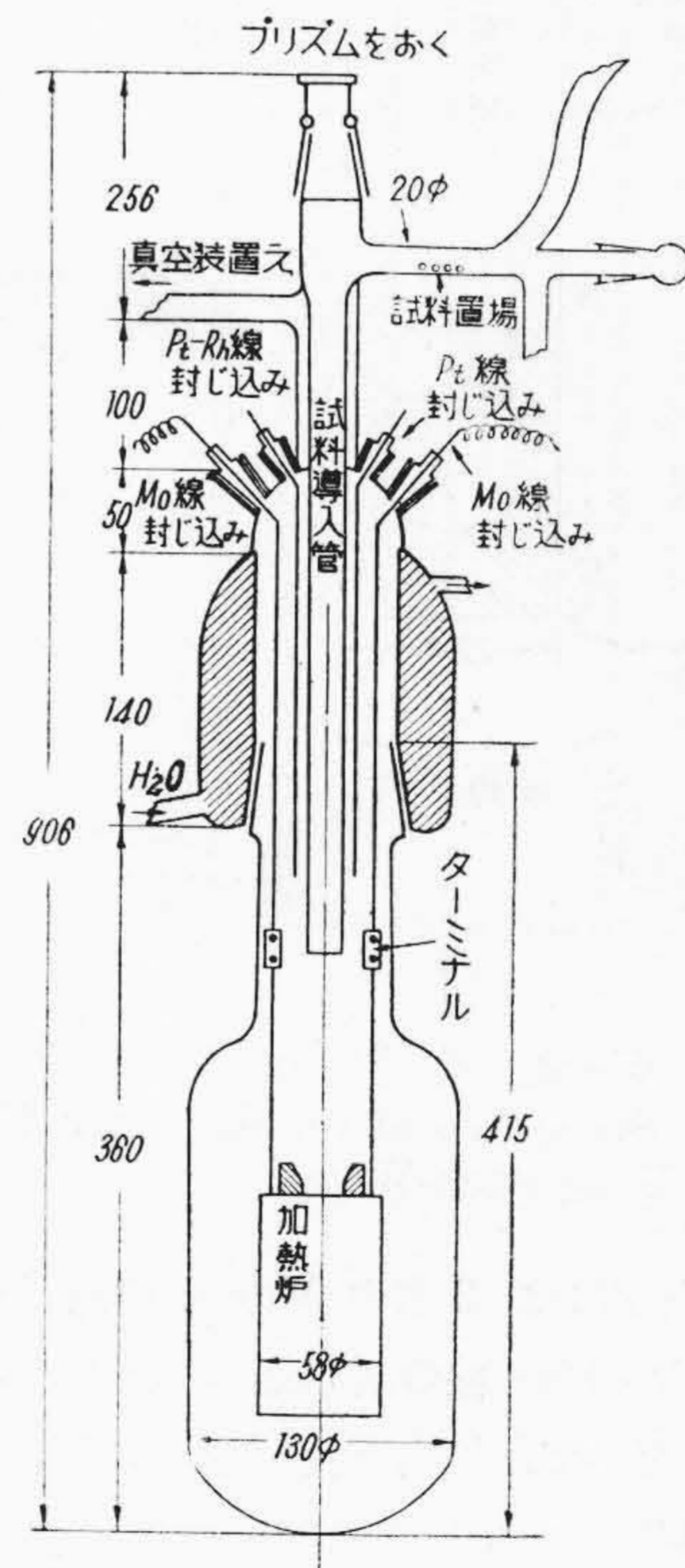
使用した真空熔解装置の加熱炉収容部分の詳細を第1図に示し、排気系統を第2図に示す。装置は全部テレックス硝子製で、コルベン内部の加熱炉は W-線を発熱体とするものと(以下 W-炉と略称)、カーボンスパイ

\* 日立製作所日立研究所

\*\* 日立製作所川崎工場清水分工場

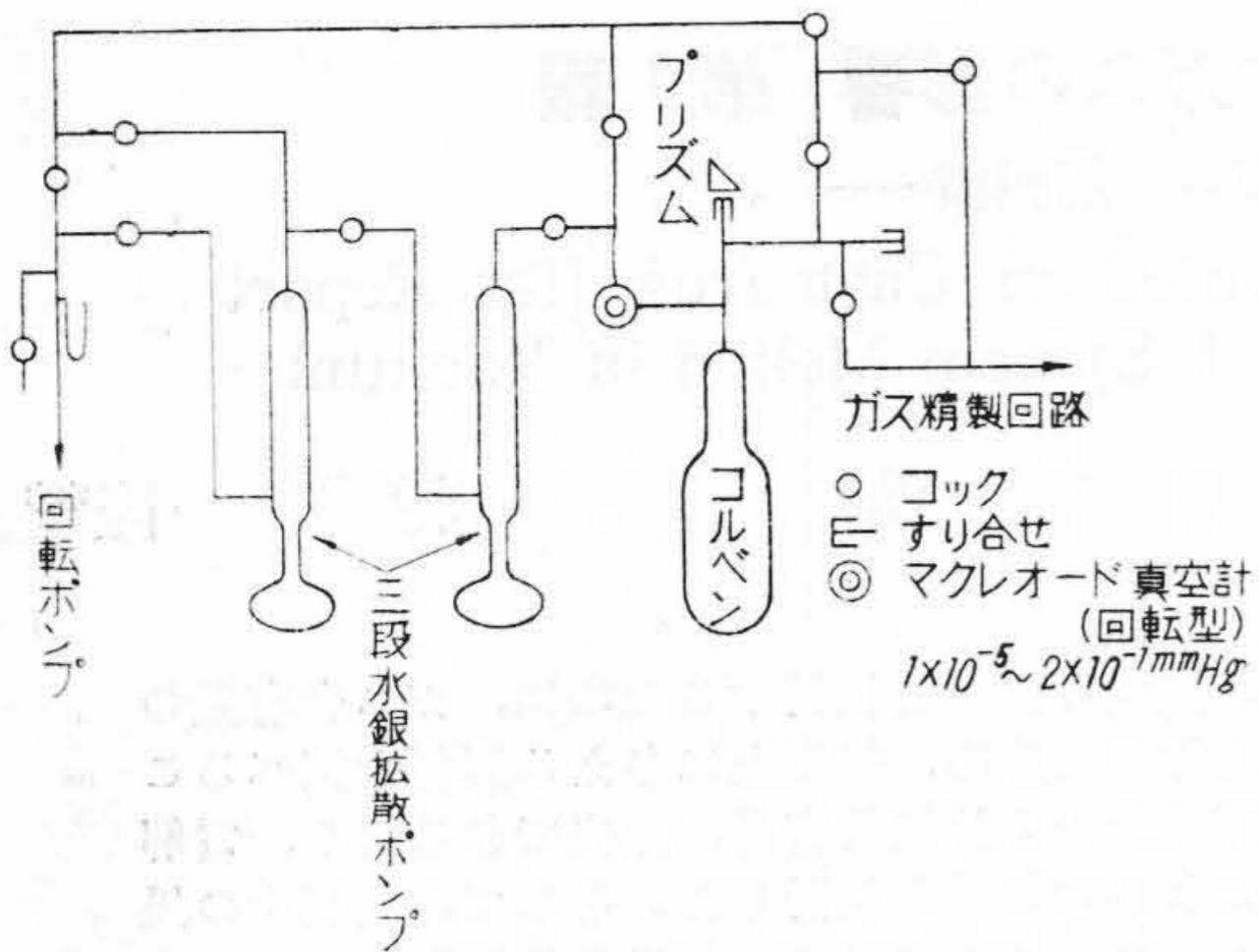
第1表 材料の純度 (%)  
Table 1. Purities of Materials

黒鉛坩堝 (日立化工製PD-2)	99.95			
	Si	Mn	P	S
電 解 鉄	0.022	0.019	0.0032	0.0021

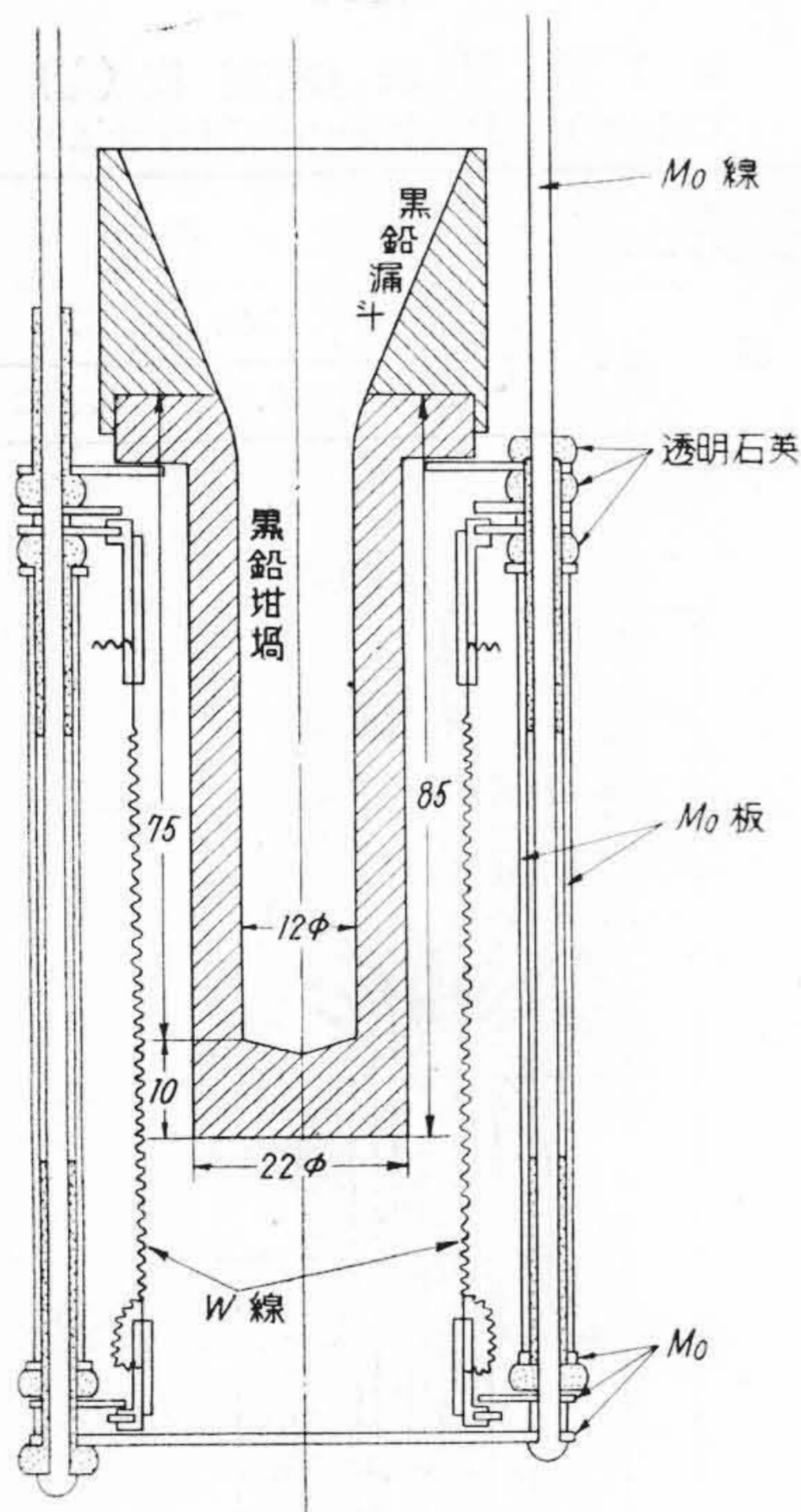


第1図 加熱炉体設置部  
Fig. 1. Details of the Furnace

ラルを発熱体とするものと(以下 C-炉と略称)の2種を用いたが、それぞれの構造を第3図および第4図に示す。



第2図 真空排気系統図  
Fig. 2. Diagram of Pumping System

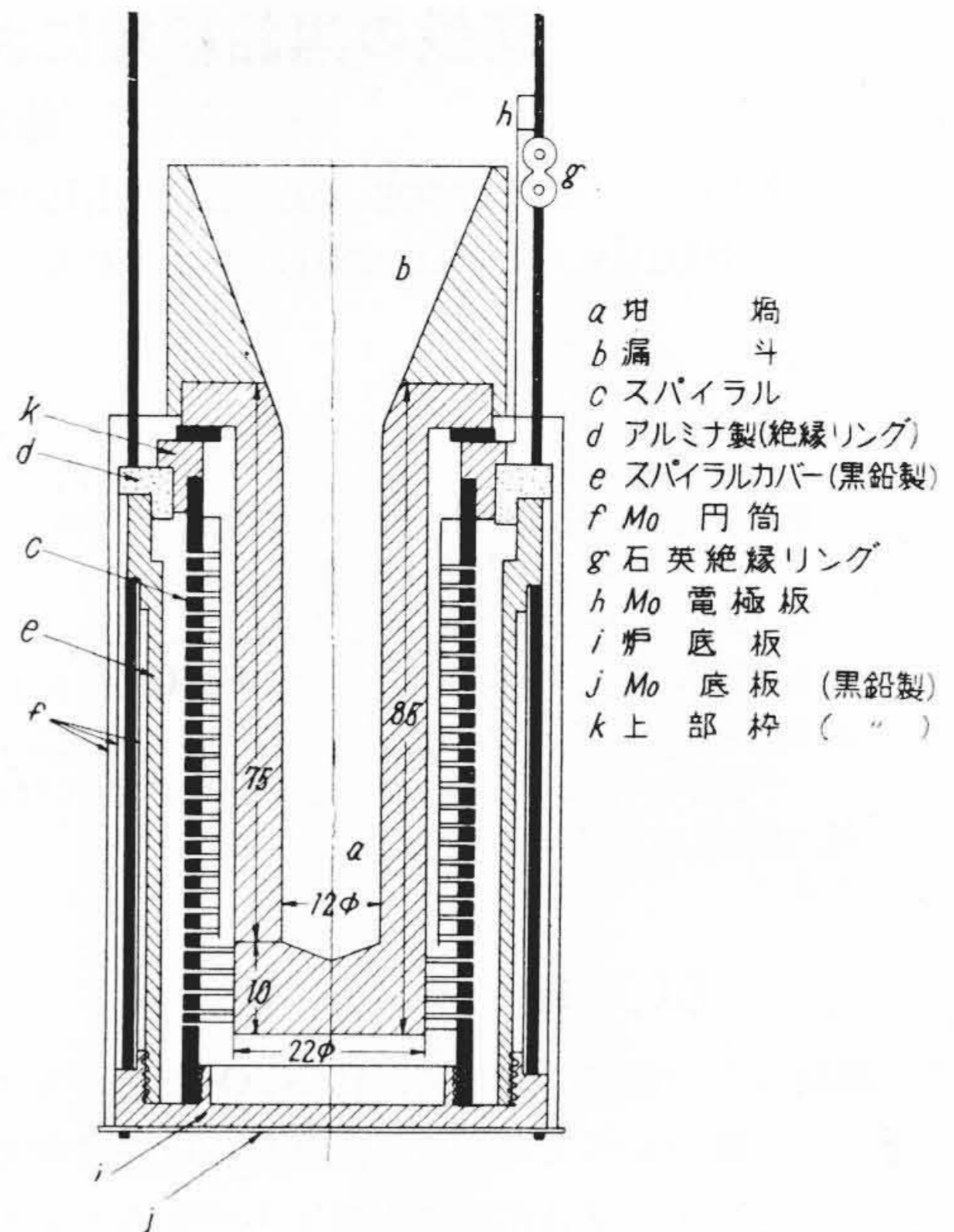


第3図 W-線抵抗加熱炉の構造  
Fig. 3. Structure of the Resistant Furnace with Tungsten-Wire

コルベン上部には、2本の Mo-線の封じ込みの他に、Pt-線と、Pt・Ph-線の封じ込みがあつて、(第1図参照)、これを用いて、炉内電流を断つた際の黒鉛坩堝中(試料を熔解しないで)の冷却速度を測定しておき、試料の冷却速度とみなした。

(3) W-炉を用いた実験

この場合の実験は、まず黒鉛坩堝の空焼きを 1,500°C-90分、到達真空度  $2\sim 3 \times 10^{-4}$  mm Hg の程度まで行つた後、一旦常温迄冷却してから、真空を破つて直ちに電解鉄を黒鉛坩堝中に装入し、ふたたび常温で  $1 \times 10^{-5}$  mm



第4図 カーボンスパイラル抵抗加熱炉の構造  
Fig. 4. Structure of the Resistant Furnace with Carbon-Spiral

第2表 試料の真空熔解条件 (W-炉)  
Table 2. Conditions of Vacuum-Melting of Specimens (W-Fc.)

No.	熔解温度	保持時間	常温→熔解温度迄の所要時間	真空度
G-239	1,250°C	30 min	11.5 min	$8 \times 10^{-5}$ mm Hg
G-236	1,350	10	12.5	$7 \times 10^{-4}$
G-235	"	15	"	$3.5 \times 10^{-4}$
G-234	"	30	"	$1 \times 10^{-4}$
G-233	"	60	"	"
G-237	1,450	30	15	$2 \times 10^{-4}$
G-240	"	60	"	"
G-241	1,550	30	17.5	$1.5 \times 10^{-3}$
G-238*	"	30 (2回)	"	$2 \times 10^{-4}$

\* G-238は、1,450°C-17 minの真空熔解の後、常温迄冷却、さらに1,550°C-30 minづゝ2回真空熔解を行つた。

Hg以下の真空にし、電流を調節しながら一定の加熱曲線に沿つて升温せしめる。熔解温度に至れば、直ちに保持時間の測定を初め、必要時間保つた後、電流を断つて常温迄冷却した。かくしてえた試料を第2表に示す。

また試料の冷却速度を第3表に示す。

なお真空度の変化は常温から約 1,150°C 附近までは、 $10^{-3}$  mm Hg の程度に保たれるが、1,150°C 附近に至ると、加炭の結果試料は熔解し、真空度は2~3分間急に悪くなる。熔解温度に保持後2~5分すると大分良好になつて、大体第2表に記入の真空度と同じ程度になる。

第3表 試料の冷却速度 (W-炉)  
Table 3. Cooling Rates of Specimens (W-Fc.)

凝固点附近の冷速	Ar <sub>1</sub> 点附近の冷速
1,200°C~1,100°Cの平均冷速	750°C~650°Cの平均冷速
約 330°C/min	約 670°C/min

第4表 試料の真空熔解条件 (C-炉)  
Table 4. Conditions of Vacuum-Melting of Specimens (C-Fc.)

No.	熔解温度	保持時間	真空度	空焼き条件
G-271	1,300°C	120 min	4×10 <sup>-5</sup> mmHg以下	1,500°C 8×10 <sup>-5</sup> mmHg
G-272	1,400	"	"	" 2.5×10 <sup>-5</sup>
G-273	1,500	"	"	1,700 2×10 <sup>-4</sup>
G-270	1,600	"	"	1,800 "
G-279*	"	"	1.5×10 <sup>-4</sup>	1,650 4×10 <sup>-4</sup>
G-269	1,700	"	5×10 <sup>-5</sup>	1,820 2×10 <sup>-4</sup>
G-276	"	"	(2~3)×10 <sup>-5</sup>	1,800 3.5×10 <sup>-4</sup>
G-268	1,800	"	5×10 <sup>-4</sup>	1,820 5×10 <sup>-4</sup>

\* この試料のみ電解鉄 30 g を熔解した。

その後は保持時間のまずにしたがい、徐々に真空度は良くなるが、20~30分以後はほとんど変化がないようになる。第2表に記入した真空度は、保持時間の終期附近の値を示した。

(4) C-炉を用いた実験

上記のW-炉は、高真空度下で、高温かつ長時間の真空熔解を行うには不便な点があつた。それは1,500°C以上の高温をうるに、約30 A以上の電流を流さなければならぬが、このように大きい電流を流すと、Mo導線に発生する熱のために、その封じ込みの部分破損しやすくなること、およびW-線が空焼き中、あるいは真空熔解中にきれてしまうことが多く、操作上大変不便であつた。この点第4図の構造をもつC-炉は、1,800°Cの高温をうるに約11 A (122 V)位ですむので、封じ込みの部分破損も少く、また発熱体の耐久性もよいため非常に好都合であつた。

黒鉛坩堝の空焼きも高温かつ長時間行つた後(第4表参照)空焼き温度から一旦1,250°Cに下げ、こゝで電解鉄(第1図参照)を電磁石によつて坩堝中に(真空状態のまま)投入する。このとき試料の熔解に伴い真空度は急に悪化するが、試料投入後3~4分経過すると、10<sup>-5</sup> mmHgの程度になるから、こゝで電圧を上げ、約5~8分で熔解温度に至らしめる。こゝに到達してから30分は最初やゝ真空度の悪化した状態(大体10<sup>-5</sup> mmHg程度)がしだいに良くなる段階で、さらにその後約90分間はほぼ一定の真空度を保つようになる。この値を第4表に記入した。

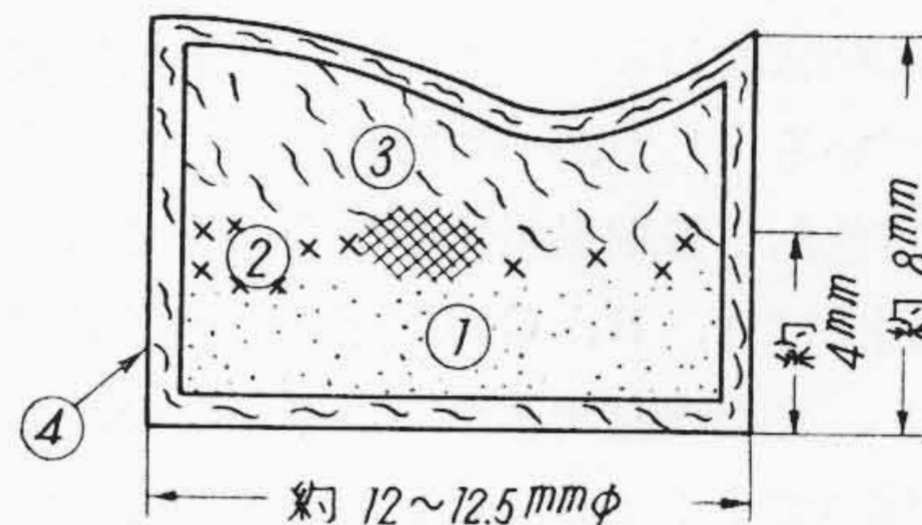
試料の冷却は熔解終了後一時電流を断つて1,250°C迄冷却し、こゝに10分間保持(この際マクレオード真空

第5表 試料の冷却速度 (C-炉)  
Table 5. Cooling Rates of Specimens (C-Fc.)

凝固点附近の冷速	Ar <sub>1</sub> 点附近の冷速
1,200°C~1,100°Cの平均冷速	750°C~650°Cの平均冷速
約 67°C/min	約 19°C/min

第6表 試料の真空熔解条件 (W-Fc, C-Fc 併用)  
Table 6. Conditions of Vacuum-Melting of Specimens (W-Fc Following C-Fc.)

No.	熔解温度	保持時間	真空度	空焼き条件
G-265	1,600°C	120 min	(2~3)×10 <sup>-5</sup> mmHg	1,700°C 8×10 <sup>-5</sup> mmHg
G-274A	1,700	"	(3~4)×10 <sup>-4</sup>	" (3~4)×10 <sup>-4</sup>
G-274B	"	"	"	" "
第二段真空熔解				
G-265	1,550°C	60 min	(1~2)×10 <sup>-4</sup> mmHg	同一組織
G-274A	"	120	(4~5)×10 <sup>-5</sup>	
G-274B	"	"	"	



第5図 黒鉛組織分布図  
Fig. 5. Distribution Diagram of Graphites

計の読みは0で1×10<sup>-5</sup> mmHg以下の真空である)してふたゝび電流を断つて冷却した。

実験した試料を第4表に、また冷却速度を第5表に示す。

(5) C-炉とW-炉を併用した実験

C-炉は、高真空で高温かつ長時間の真空熔解に便利であつたが、凝固点附近の冷却速度がW-炉に比較して小さいので、C-炉による真空熔解試料(第1段真空熔解と呼ぶ)を一旦常温迄冷却し、真空を破つて、コルベン内部のC-炉をW-炉に換え、黒鉛坩堝とともに試料をこれに移し、ふたゝびW-炉による第2段の真空熔解を行い、凝固点附近の冷却速度を大きくした場合の組織を検討した。このような試料を第6表に示す。

第二段階の真空熔解温度に到るに約15分を要するが、この間の真空度は10<sup>-3</sup> mmHg程度に保たれる。1,550°Cに保つてから30分後には、第6表に記入した真空度附近にほぼ一定する。

[III] 実験結果

(1) W-炉による試料の検討結果

試料の組織は、常に中央縦断面について検討したが、

これを第5図のように区分するのが便利である。

またこの範囲の黒鉛組織の特徴を第7表に示す。

各試料とも溶解温度においては、その温度での飽和に近いCをもっているため、冷却に際して初晶黒鉛を晶出し、これが浮き上ってくるため、試料の上半分に多量の大きい初晶黒鉛が介在するものと思われる。

第2表の試料は G-235 の逆チル組織を除き、ほかは全部鼠銑組織である。組織的にみて

1,350°C—10分 (Aと略称する)

1,250°C—30分; 1,350°C—30分, 60分 (同一組織, Bと略称する)

1,450°C—30分, 60分; 1,550°C—30分, 30分2回 (同一組織, Cと略称する)

の3種類に分けることができる。これらの検討結果を要約すればつぎのようになる。

- (a) 範囲①, ②, ④に主として存在する微細黒鉛部を高倍率で検鏡すると、大部分の黒鉛片は粒状的であるが、中に粒状的からやゝ太く伸びた芋虫状的なものも混在している。したがって微細黒鉛なる部分は、このような特色ある微細黒鉛片の集合部分である。
- (b) 範囲①はA, B, Cの順序に微細黒鉛部がさらに微細化し、また介在する小球状黒鉛の形がより完全な球形に整ってくる。B, C間の差に比較して、A, BあるいはA, C間の差は大きい。
- (c) 範囲②はAでは存在不明瞭であるが、B, Cの順序に(b)と同様、微細黒鉛部の微細化傾向がみられる。大型準球状黒鉛は第8図に示すように、一つの塊状黒鉛片を中心として小さい数本の片状黒鉛が伸びているが、B, Cの順序にこの伸びた小さい片状黒鉛が縮小して球状に近いものが多い。また第8図にも若干その存在が認められるが、純然たる片状黒鉛の混入量はやはりBCの順序に少いようである。
- (d) 範囲③はA, B, C間の差がいちじるしい。すなわ

第7表 各範囲の組織の説明  
Table 7. Details of Graphites Distributed in Each Range

範囲	組織	写真
範囲①	微細黒鉛+小球状黒鉛	6, 7 図
範囲②	微細黒鉛+大型準球状黒鉛+小球状黒鉛	8 図
範囲③	大型の片状, 塊状, 板状, の黒鉛を多量に含み且しばしば粗大組織を混入する	9, 10, 11 図
範囲④	棒状の大型黒鉛+微細黒鉛+小球状黒鉛	12 図

ちAにおいては全領域が第9図のように粗大であるが、Bでは第10図のように微細黒鉛の混入量が増加してくる。しかし第5図に示した斜線部は第9図のように粗大である。Cでは大きい初晶黒鉛自体の形状が第11図のように異り、その間の組織は全般的にこまかくなってくる。また斜線部は消失する。

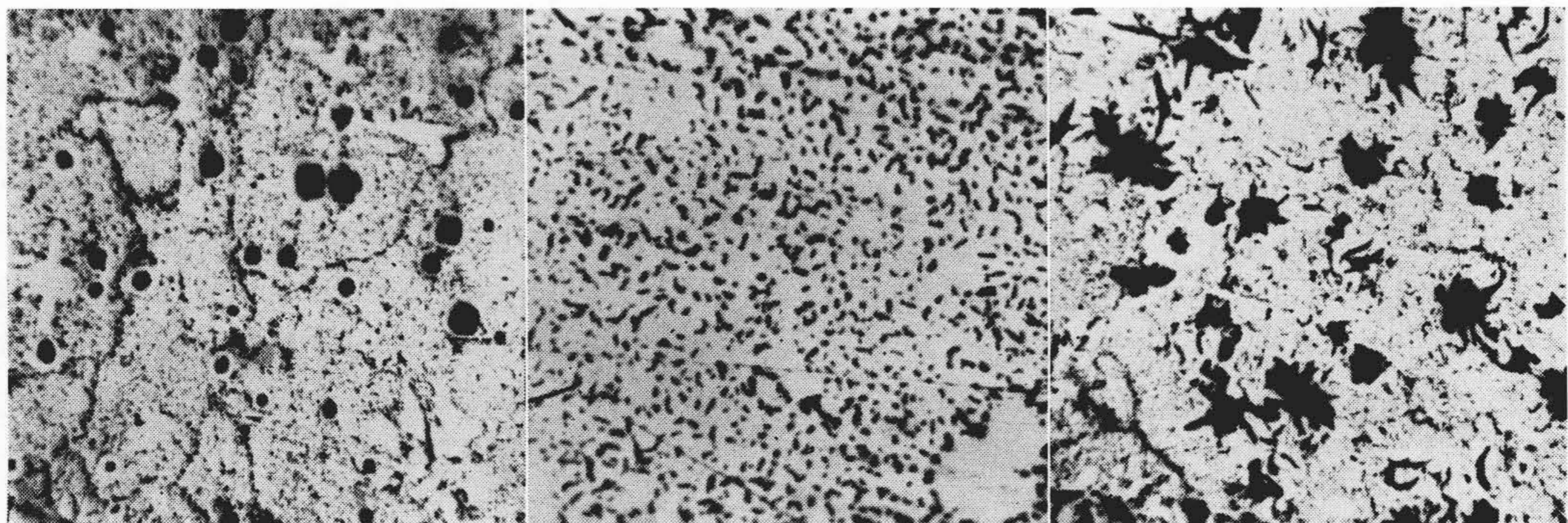
(e) C中の大型初晶黒鉛の形状を、試料の広い領域にわたって検討してみると、第13図(a)のような多角形状のものが多い。もつともその角部が不鮮明なものもあるが、黒鉛の自由晶は六角板状(第13図(c))であるから、第13図(a)のようなものは自由晶的と呼ぶことができると思う。なおこの外に、第13図(b)に示す塊状的なものも少数ながら存在する点がC類の大型初晶黒鉛の特徴である。

(f) マトリックスはほとんどパーライトで、僅かばかりのフェライトが第6図の一連の黒い線に沿って析出している。

(2) C-炉による試料の検討結果

C-279を除いた第4表の各試料は溶解温度による差がほとんど認められない。以下検討結果の要点を列記すれば(第5図参照)

(a) 範囲①, ④はW-炉の結果と大差ない。たゞ凝固点附近の冷却速度がこの炉ではおそいので、W-炉の



第6図 範囲①の黒鉛組織 ×100 (エッチングせず)

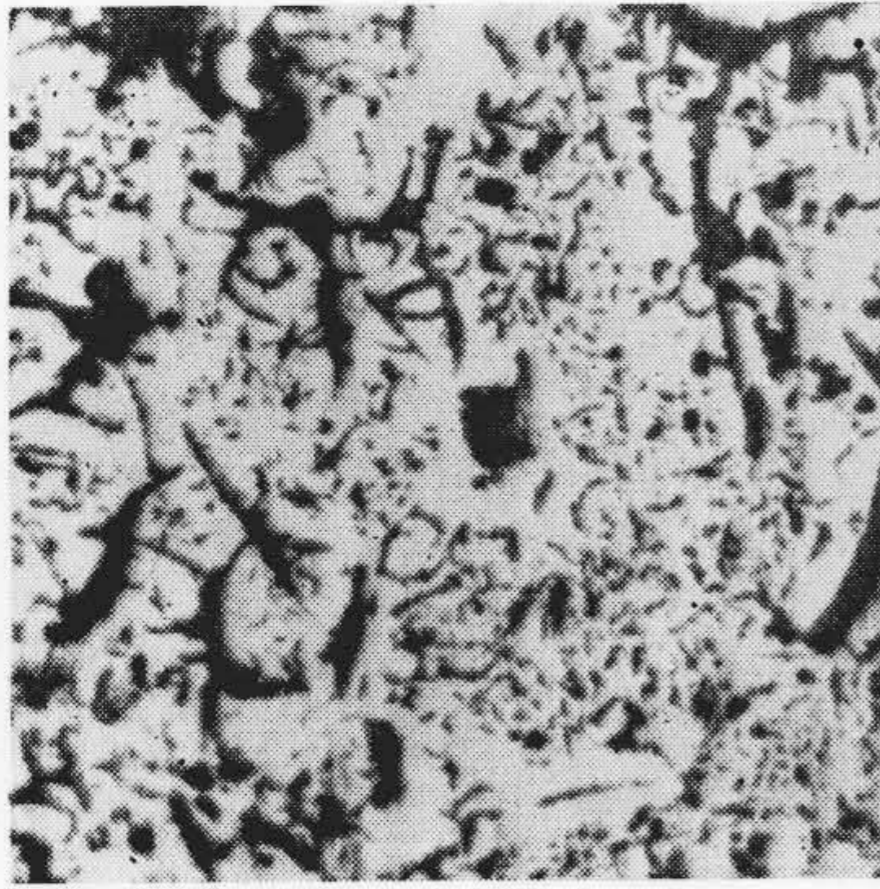
第7図 範囲①の粒状黒鉛 ×300 (エッチングせず)

第8図 範囲②の黒鉛組織 ×100 (エッチングせず)

Fig. 6. Graphites in Range ①

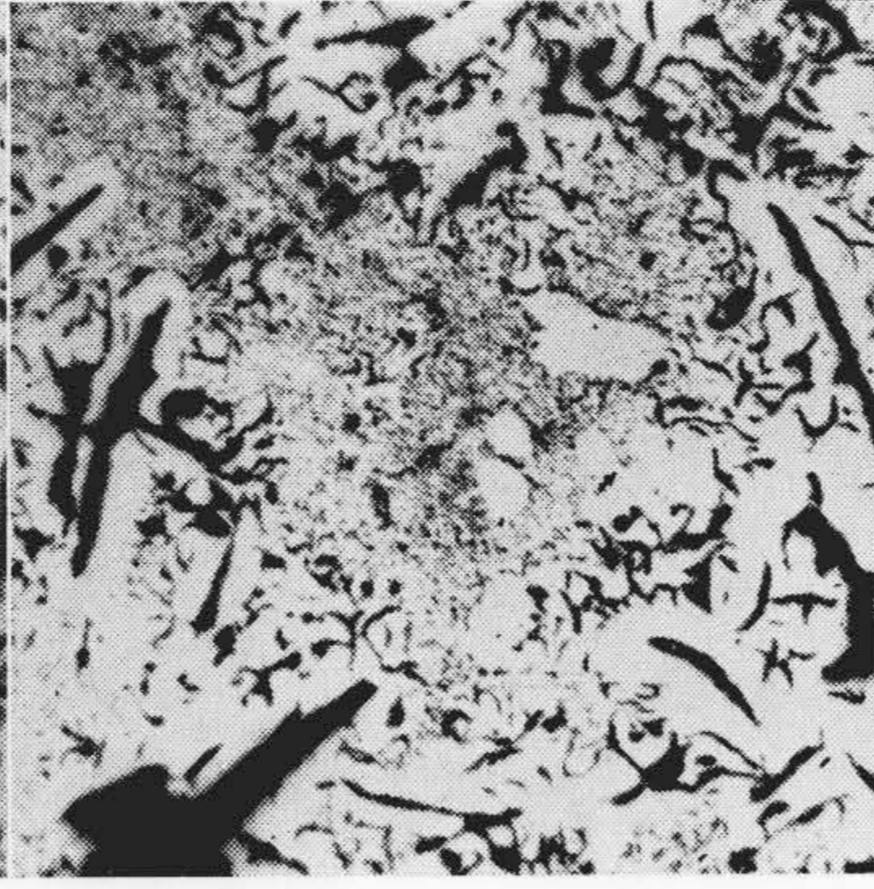
Fig. 7. Granular Graphites in Range ①

Fig. 8. Graphites in Range ②



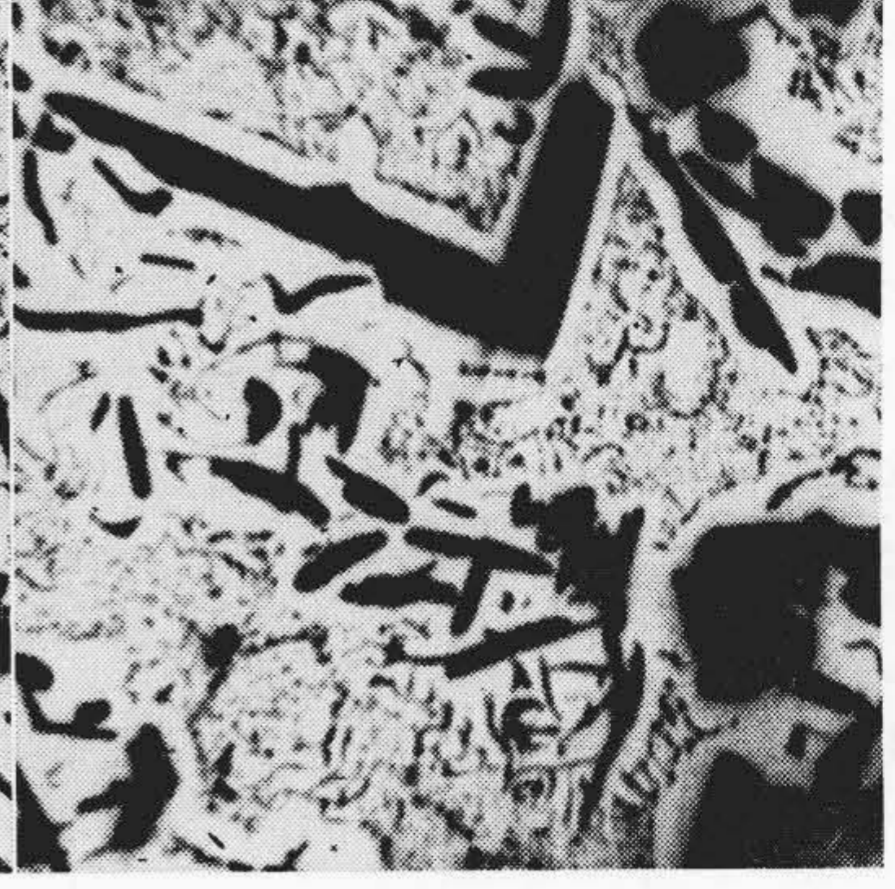
第9図 範囲③の黒鉛組織  
×100 (エッチングせず)

Fig. 9. Graphites in Range ③



第10図 範囲③の黒鉛組織  
×100 (エッチングせず)

Fig. 10. Graphites in Range ③



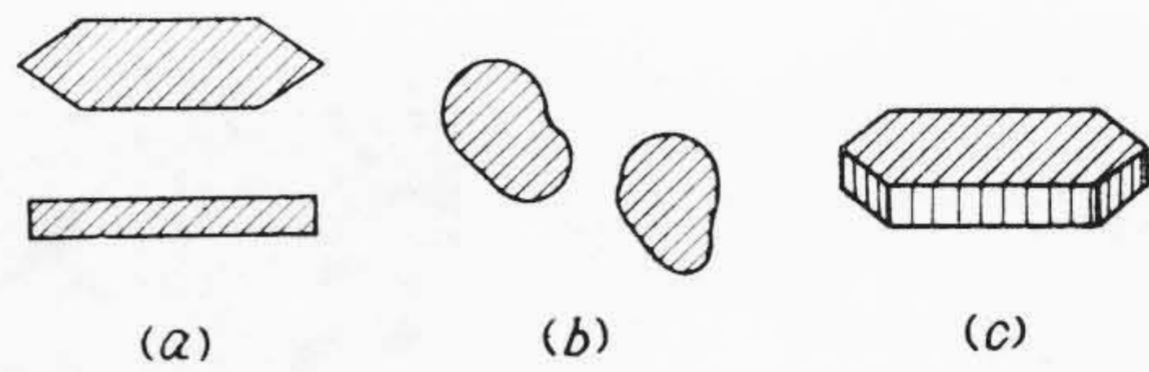
第11図 範囲③の黒鉛組織  
×100 (エッチングせず)

Fig. 11. Graphites in Range ③

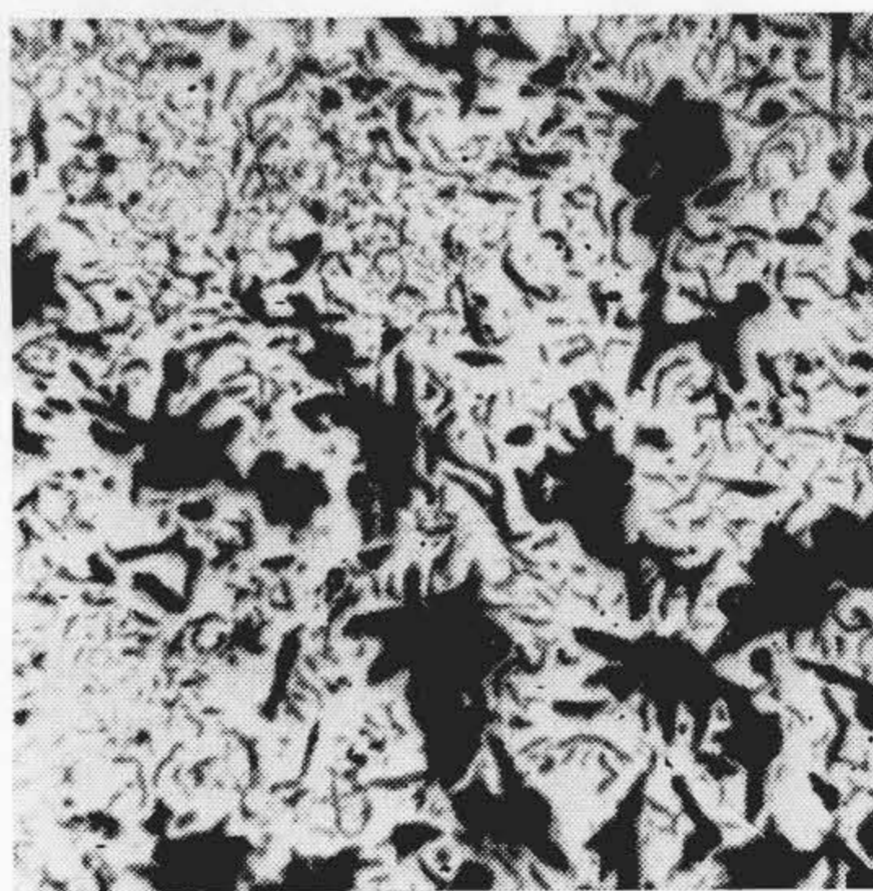


第12図 範囲④の黒鉛組織  
×100 (エッチングせず)

Fig. 12. Graphite in Range ④

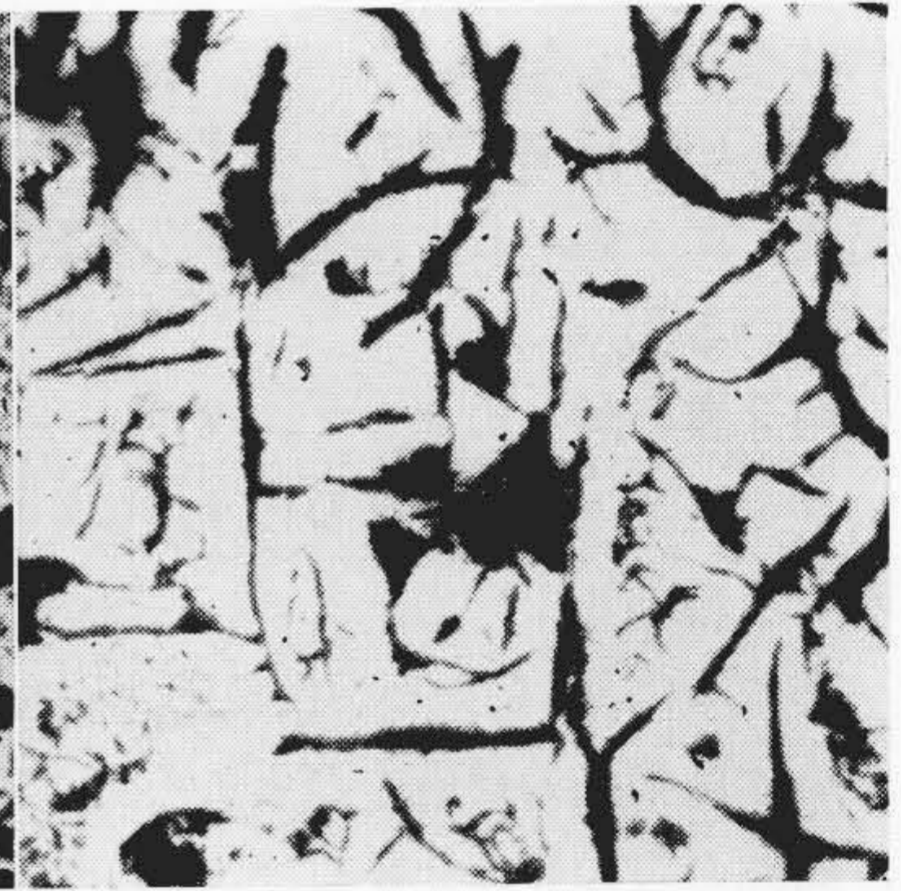


第13図 良く脱ガスされた試料の初晶黒鉛の形態  
Fig. 13. Forms of Primary Graphites in Specimens  
after Effective Vacuum Melting



第14図 4表各試料の範囲②の大型準球状黒鉛および粗大部の黒鉛組織  
×100 (エッチングせず)

Fig. 14. Big Quasi-Spherical and Coarser Graphites in Each Specimen of Table 4



第15図 G-279中の片状黒鉛組織  
×100 (エッチングせず)

Fig. 15. Flake Graphites in G-279

結果に比較して全般的にやゝ大きい粒状黒鉛片からなっている。

(b) 範囲②, ③は大型の黒鉛片が介在している部分で, その間の大部分を, 範囲①とほぼ同様な組織が占めている。しかし部分的にはやゝ粗い個所も存在しているが, その量の熔解温度による差は不明瞭である。

(c) C-炉による範囲②の大型の黒鉛片は W-炉による第8図に示したものとやゝ異なっている。冷却速度の関係と思われるが, この範囲②の大型黒鉛片と, (b) で述べたやゝ粗い部分を同時に示すため第14図をあげる。

(d) 範囲③にある大型黒鉛はほとんど全部がいわゆる, 自由晶的で, 稀に第13図(b)の塊状黒鉛が存在する。

(e) マトリックスは微細黒鉛部は全範囲にわたりフェライト化しているが, 範囲②, ③にある大きい黒鉛片の周囲や, やゝ粗い部分にはパーライトが発生しやすい。

熔解温度による組織上の差として認められるのは 1,300°C~1,500°C 位までは, ②+③の領域が約 30% 位占めているが, 1,600°C 以上からこの領域がしだいに下にのび 1,800°C の試料では約 60% 位を占め, そのため範囲①が狭くなつておもにこの範囲に分布している球状黒鉛がやゝ少くなっている。

以上のような試料と G-274 (約 16.5 mmφ, 高さ約 18 mm) とを比較すると, この試料では範囲①に相当する部分が試料の下半分の一部を占めている。そしてつともフェライトが析出しやすいこの部分においても, なお多量のパーライトがみられる。これ以外の領域はとこ

るどころに微細部を混じた粗大組織で、マトリックスは全部パーライトである。この点から G-279 はほかに較べて脱ガス不十分と考えられる。そのおもなる原因は熔解量が多かつたためと思われる。特に興味をひくのは自由晶的な初晶黒鉛は皆無で片状である点で、これを示すために第15図をあげる。

### (3) C-炉→W-炉の併用による試料の検討結果

第6表の試料で G-265 を D; G-274 A, B を E と略称すると、これらの試料が第2表のものに比していちじるしく異なる点はずいぶんある。

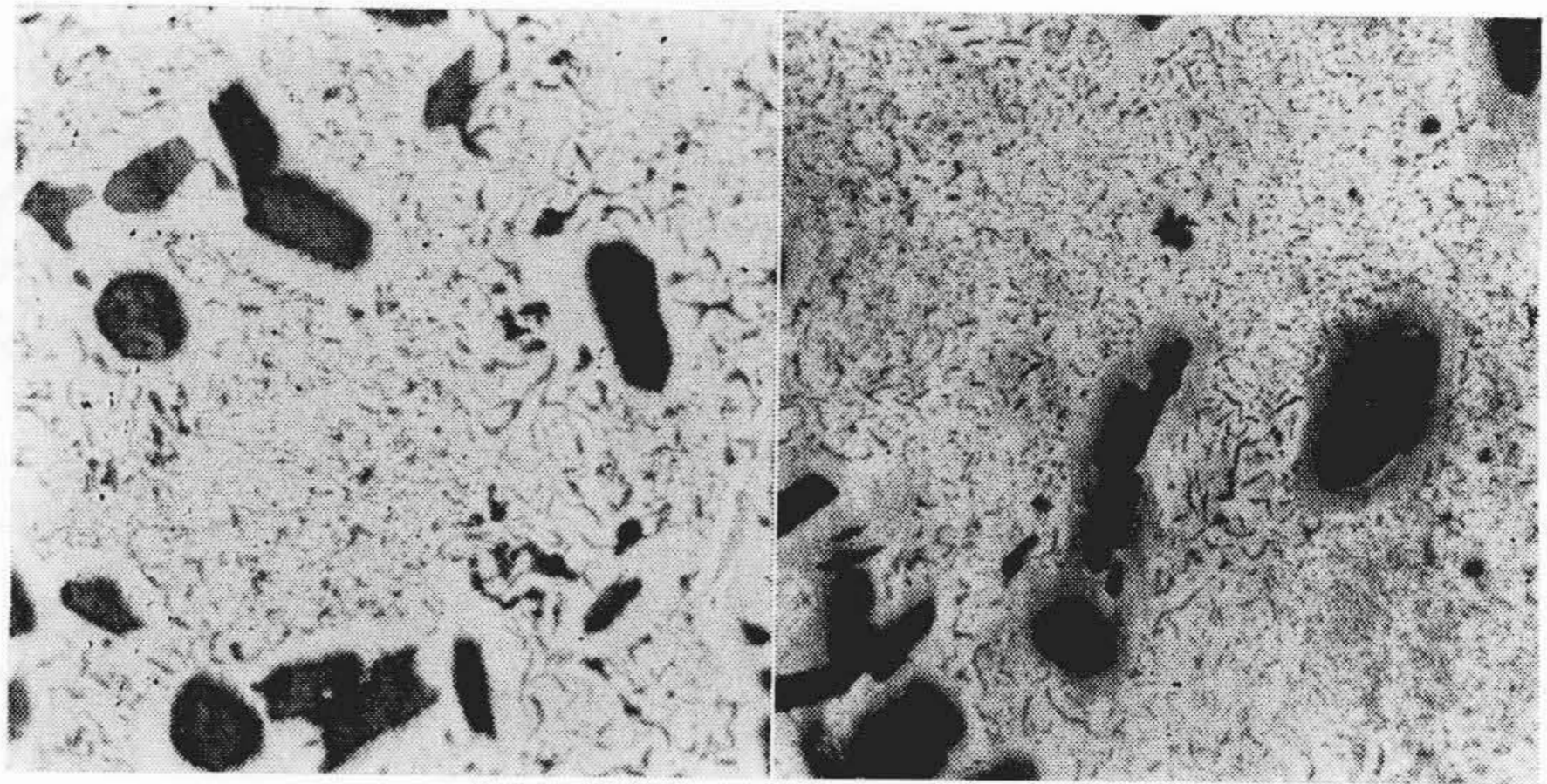
- (a) 範囲③の大型黒鉛間を占める組織がいちじるしく微細化している。第16図および第17図にこれを示す。DよりEが微細である。
- (b) この範囲に介在している大型黒鉛はいわゆる自由晶的か、または塊状的で、片状はまつたくない。
- (c) 小さい白銑部が混入しやすい。Eには範囲①に2個、Eには全範囲に多数混在している。
- (d) 第2表の試料に比して、マトリックスのフェライト量がC, Dの順序にいちじるしく増加している。
- (e) 特にEは、混在する小白銑部の周縁、あるいは微細黒鉛組織中のところどころに、周囲の黒鉛片に比較しやゝ凝集した粒状黒鉛の集団が介在していて、高倍率でみると、Mgによる球状黒鉛鑄鉄の、球状化不完全個所に現われる部分によく似た個所が存在していた。このような個所を示すために第18図および第19図をあげる。

以上により第3表に示した冷却速度で、第2表よりさらに効果的真空熔解を行つた試料をえて、その組織を検討することができた。

### 〔IV〕 考察ならびに結言

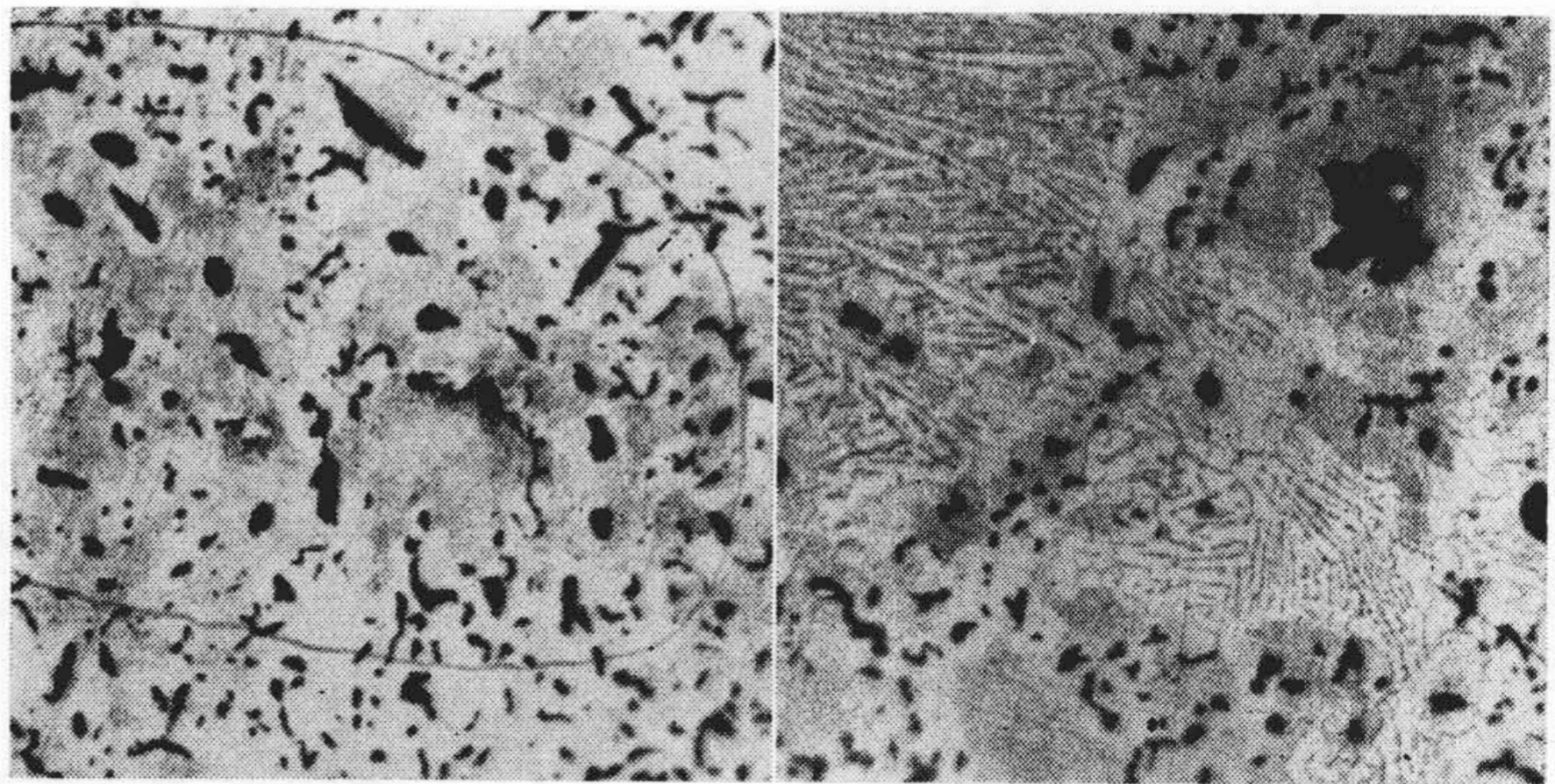
以上の実験により、真空熔解した Fe-C (飽和) 系の組織的特質の一部をあきらかにすることができた。すなわち、

- (a) 微細黒鉛組織部の特色。
- (b) 介在する大型初晶黒鉛の形状変化。
- すなわち、脱ガス不十分な場合は片状であるが、効果的に脱ガスされた試料では、いわゆる自由晶的かある



第16図 G-265 の範囲③の黒鉛組織 ×100 (エッチングせず)  
Fig. 16. Graphites in Range ③ of G-265

第17図 G-274 A, B の範囲③の黒鉛組織 ×100 エッチング液 (ピクリン酸アルコール)  
Fig. 17. Graphites in Range ③ of G-274 A & B



第18図 G-274 A, B 中の凝集粒状黒鉛組織 ×200 エッチング液 (ピクリン酸アルコール)  
Fig. 18. Coagulated Granular Graphites in G-274 A & B

第19図 G-274 A, B のレデブライイト周縁の凝集粒状黒鉛組織 ×200 エッチング液 (ピクリン酸アルコール)  
Fig. 19. Coagulated Granular Graphites Around Ledeburitic Structure of G-274 A & B

いは塊状的である。この点は特に第4表の G-279 とほかの試料、特に G-270 との比較によつて一層あきらかにされると思う。

- (c) 塊状的初晶黒鉛の発生傾向は凝固点附近の冷却速度が早い方が強いと思われる。それは第2, 第6表の試料の方が第4表の試料よりもその介在量が多いからである。
- (d) 範囲③に混在しやすい粗大組織部はさらに高い真空熔解によつて微細化せしめることができるようである。
- (e) マトリックス中のフェライト量、および白銑化傾向の増加。

などの諸点をあげることができる。同一程度に脱ガスされた試料でも、凝固点附近の冷却速度のいかんによつて、その凝固組織がことなると思われるので、第4表の試料に比較して第6表の試料の脱ガスの程度が進んだものと

も考えられない。しかしながら脱ガスをきわめて良く行った試料の組織は白銑組織や、球状黒鉛組織と密接な関係があると思われる。

また第2表の試料は、高温で熔解したものの方が組織的により脱ガスされたものに似てくる点から、真空度の低下にもかかわらず熔解温度を高めた方が、より脱ガスされることがわかる。

電解鉄中の不純物の揮発ということも一応考慮しなければならないと思うが、黒鉛組織の変化はかゝる微量不純物の揮発ということのみによるとは考えられない。それは第2報であきらかにするが、 $H_2$  中の溶解によつてもあらかじめ真空熔解した Fe-C (飽和) はさらに高い脱ガス組織になり、またなんら脱ガスしない Fe-C (飽和) 系もやはり同様に、真空熔解組織になる点があるからである。以上の実験から非常に除去しにくいガス成分

が組織に影響していることが推測できるが、特に O-成分はそのようなものとして注目しなければならないと思われる。

参 考 文 献

- (1) 本間外：日本金属学会誌 16 111 169 260 265 486 547 607 666 (1952), 17 371 375 (1953), 18 489 (1954)
- (2) 本間外：同誌 17 20 (1953)
- (3) 田中：鉄と鋼 22 488 (1936), 25 625 (1939)
- (4) 宮下：木炭銑鉄の研究 日立若松工場 (1944)
- (5) A. Boyles: The Structure of Cast Iron, P. 89 (1944)
- (6) 五十嵐外：日本金属学会誌 B-14 28 (1950)
- (7) W. S. Owen & B. G. Street: J. Iron & Steel Inst. 171 273 (1952)
- (8) 斎藤外：金属材料およびその加工法 (鑄鉄篇) P. 35 (1953)
- (8) 岡本外：日本金属学会誌 19 397 521 (1955)

日本金属学会写真展で最優秀賞を受く

Hitachi Engineers Awarded Highest Prize for Their Achievement in Metal Photography

日立製作所中央研究所，岩田篤，長崎博男，平野光明，中泉文生，各研究員合作により，昭和31年春季日本金属学会写真展に展示した「珪素鉄結晶の熱腐蝕像」は同学会における斯界専門家の審査の結果最優秀賞を受けた。金属の結晶組織の研究は近時転位論の導入により細密に塑性変形の機構が究明されてきているが，今回提出した写真はその実験的な証明資料として貴重なものである。資料は 6.8% 珪素鉄で  $10^{-5}$  mm Hg 真空中において  $1,200^{\circ}C$  で2時間の熱処理を行ったもので，写真(1)は光学顕微鏡により撮影したもので，美しい縞模様は転位の存在を暗示するものであつて，結晶が階段状に昇華して行つた痕跡をあらわしている。写真(2)はこの loop の部分を日立電子顕微鏡でさらに拡大したものである。撮影面は {100} で中心部の loop を底として凹部をなして，ここから，いわば結晶生長の逆とも考えられる階段状の昇華が行われている。

またこれら条痕にはさらに細かい微細構造が認められる。なお本写真は同学会の推薦により，アメリカ金属学会 (A.S.M.) 写真展に提出されることになつている。



(1)  $\times 1,200 \times \frac{1}{4}$



(2)  $\times 10,000 \times \frac{1}{4}$