

# 鑄鉄の黒鉛組織に及ぼすガスの影響 (第2報)

— Fe-C (飽和) 系の組織に及ぼす水素の影響 —

Effect of Gasses on Graphites Distributed in Cast Iron (2nd Report)

— Effect of Hydrogen on Graphites of Fe-C (Saturated) System —

添野 浩\* 岡村 隆\*\*  
Hiroshi Soeno Takashi Okamura

## 内 容 梗 概

本研究は、Fe-C (飽和) 系の黒鉛組織に及ぼす水素の影響を検討するために、真空熔解した Fe-C (飽和) 系、およびなんら脱ガス処理を行わない Fe-C (飽和) 系をもとにし、これを水素中で熔解した。

その結果、処理時間によつて、前者は小さく、後者は大きく組織変化が現われたが、実験範囲内で得た最終的組織は、いずれも真空熔解組織の一つであることを確認することができた。

これから水素は黒鉛組織になんら影響を及ぼさないのではないかと考えられ、また白銹化傾向、マトリックスのフェライト化傾向に対しても、主として影響するものは酸素であつて水素はほとんど直接的影響がないことがわかつた。

## 〔I〕 緒 言

鑄鉄の組織に及ぼす水素の影響については、従来幾多の研究があるが、田中氏<sup>(1)</sup>は黒鉛化を妨げ、黒鉛を長く発達させて化合炭素を増し、また A<sub>1</sub> 点附近の黒鉛化速度を小にし、したがつてフェライトの析出を妨げることを報告している。

宮下氏<sup>(2)</sup>も黒鉛片をのばし、また白銹化しやすいとしている。真殿<sup>(3)</sup>本間<sup>(4)</sup>両氏は、黒鉛組織に対して、酸素を媒介とした間接的作用のみで、水素自体の直接的影響はないだろうと述べている。

吉田氏<sup>(5)</sup>も田中氏と同様な影響を認めているが、沢村氏<sup>(6)</sup>は黒鉛組織の微細化を認めている。

Boyles氏<sup>(7)</sup>は水素圧の増加にしたがつて、最大の黒鉛片に到達するまで粗大化が起り、それからさらに水素圧を増すと黒鉛片は小さくなるとして、これを水素の白銹化作用と結びつけて説明している。

Norbury, Morgan両氏<sup>(8)</sup>は、熔湯中に水素を吹き込み、その粗大化作用を認めている。

Schneble, Ohio, Chipman氏ら<sup>(9)</sup>は、水素が鑄鉄の高温熔解組織の発生を妨げ、黒鉛片を粗大にし、またフェライトの発生を阻止すると報告している。

筆者は水素の影響を検討するには、特に処理試料の酸素量の変動に注意しなければならないので、なるべく対象を単純化して理想的に真空熔解したものが望ましいと考えた。

この研究に使用した試料の一つは、真空熔解した Fe-C (飽和) 系を用いたが、処理時間の経過に伴ない、組織的变化があつた。しかしその変化は水素の直接的作用によるものではないことが推定できた。ほかに脱ガスを行

わない Fe-C (飽和) 系を用いたが、これは処理時間の経過に伴ない、ほかのガス量の変動に基因すると考えられる大きい組織変化があつた。

しかしながら両者とも、実験範囲内での最終的組織は水素処理前の試料をさらに脱ガスした状態の組織であることを第1報<sup>(10)</sup>の結果から確認することができた。この点から水素の影響について種々考察を行つてみた。

## 〔II〕 実 験 方 法

水素中で熔解して組織変化の状態を検討した材料は、異なる2種の熔製法で作られた Fe-C (飽和) 系でそれぞれ V および NV と略称する。いずれも電解鉄に C を飽和吸収させたもので、電解鉄、Cともに第1報第1表のものと同一である。

### (1) 供試材料Vの熔製法

Vは真空熔解したもので、その熔製装置は第1報第1、2図と同一で、加熱炉は第3図の W- 炉のみ用いた。熔製要領は第1報の方法とほぼ同様である。すなわち電解鉄 5g を装置内に装入し (第1報第1図参照)、黒鉛坩堝の空焼きを 1,550°C で行い、その後 1,350°C に下げ、電磁石を用いて電解鉄を坩堝中に投入する。投入後ただちに保持時間の測定をはじめ、30分間その温度に保つて後電流を断つて常温まで冷却した。したがつて、この試料の冷却速度は第1報第3表で与えられる。真空度の変化は、電解鉄の投入が終つて1分後から12~13分までは 10<sup>-4</sup>mmHg 程度に保たれ、その後は 10<sup>-5</sup>mmHg 程度になる。最後の 5~7 分の間はほぼ (5~6) × 10<sup>-5</sup>mmHg に一定する。このように第1報第2表の G-233, -234 に比較して良好なる真空熔解が行われたが、その組織はそれらとほとんど区別することができない。組織をこのようにあらかじめ二、三例について確認しておいた後は常温に冷却した試料は一々組織を検討することなく、

\* 日立製作所日立研究所

\*\* 日立製作所川崎工場清水分工場

ただちに水素を装置内に導き、再溶解にかかった。

### (2) 供試材料 NV の熔製法

NV は電解鉄 500g と、C 粉末(日立化工株式会社製 PD-2) の多量を高アルミナ質製タンマン坩堝に入れ、これを比較的 CO に富む雰囲気にしたエレマ炉で、 $1,300^{\circ}\text{C}$  で熔製した。装入後熔け落ちるまで約 20 分その後 30 分保つて空中放冷した。この試料の冷却速度は不明であるが、組織は多量のセメントイトを混じた微細共晶黒鉛+粗片状黒鉛の混合組織である。これから毎回 5g を切りだして水素中の再溶解試料とした。なお C は約 4.41 % である。

### (3) 水素中の再溶解法

水素の精製回路が真空熔解装置(第 1 報第 2 図参照)に接続している。この精製回路を第 1 図に示す。回路中のコックおよびすり合わせは、高真空にも耐え、かつ洩れの少ないものを用いた。水素の発生は、 $\text{Zn} + \text{dil. H}_2\text{SO}_4$  を竹原式発生器中で行う。最初この精製回路は真空にし、それから徐々に水素を満たした。水素の発生薬交換後の発生器中の空気は、コック①を開き②を閉じ、精製回路には無関係に、十分水素で置換することができる。したがって一旦精製回路が精製された水素で満たされれば、実験のたびごとにコック②から真空装置までの回路を真空にする必要はない。

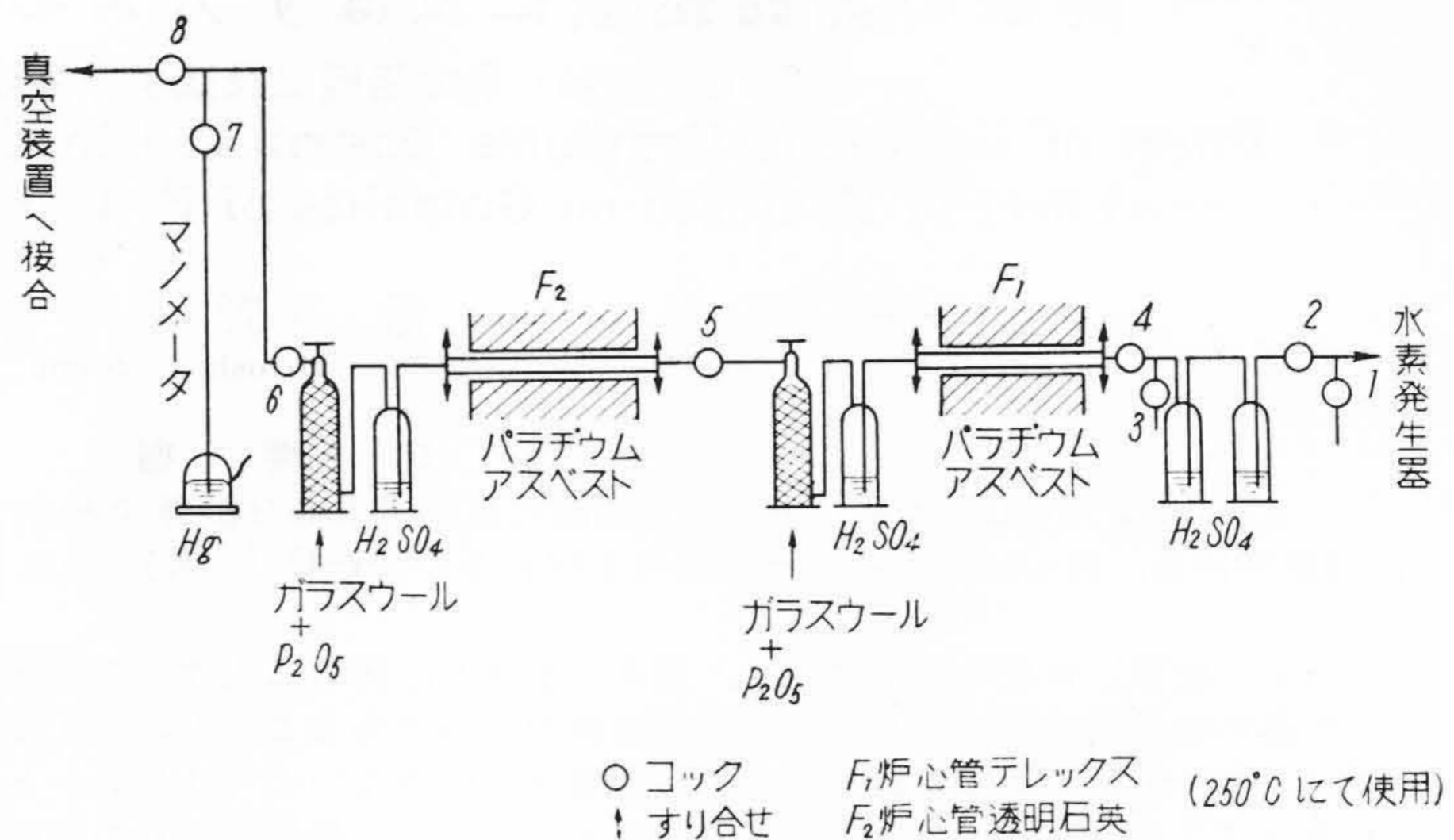
V を再溶解するには、真空熔解完了後常温まで冷却したコルベンの中へ水素を導入するが、この際コック⑥を調節し、水素が十分精製されるように、きわめて徐々に回路を通過するようにした。

NV を用いる場合も坩堝は黒鉛坩堝にした。試料 5g を装置内に装入し、外気から遮断して、電磁石によつて坩堝内に装入できるようにした。水素中の再溶解にかゝる前に、坩堝の空焼き ( $1,550^{\circ}\text{C}$ ,  $(2\sim 3) \times 10^{-4}\text{mmHg}$ ) を行う。これが終われば常温まで冷却し、試料を電磁石で坩堝中に装入し、水素を導入する。

再溶解に際して、コルベン部下方の太い部分を鉄製容器に入れ、これに水を流して冷却し、上部のやゝ細い部分にビニル管を巻き、内部にやはり水を流して冷却しコルベン部の過熱を避けた。

### (4) 溶解の諸条件

溶解温度は  $1,300^{\circ}\text{C}$  の一定値とし、コルベン内に導かれた水素圧(導入圧と称す)は、485mmHg および大気圧の 2 種をとつた。再溶解にかかる前に第 1 図のコック



第 1 図 水 素 の 精 製 回 路

⑥を閉じる。

導入圧 485mmHg の場合、炉を加熱あるいは冷却する場合、一定の容積内に閉じ込められた水素の圧力は増加しあるいは減少する。このありさまを第 2 図に示す。図からわかるように、 $1,300^{\circ}\text{C}$  の熔湯は約 700mmHg の水素圧下にある。このような圧力変化は、第 1 図に示したマンメータにより測定した。導入圧が大気圧の場合には、加熱の際には外部へ水素を放出し、冷却の際には精製回路から水素を導入して、常に圧力を一定にした。試料の冷却は、導入圧のいかんを問わず一定で第 2 図に示してあるが、 $1,300\sim 1,100^{\circ}\text{C}$  までは真空熔解の場合に一致するが、それ以下の温度では異なっている。両者の比較のために第 1 表をあげる。

## [III] 実 験 結 果

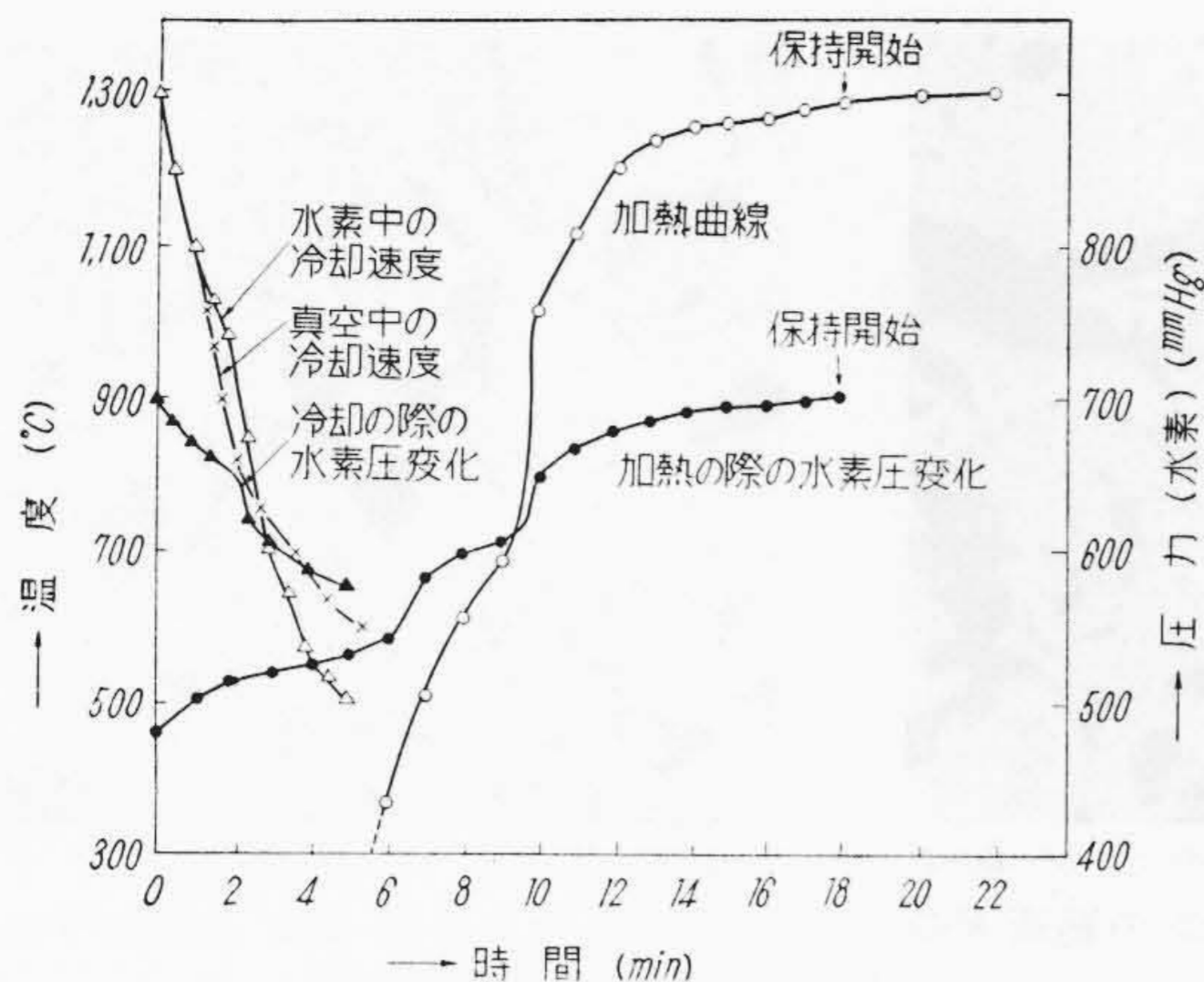
### (1) V- 試料の水素中溶解結果

V- 試料を第 2 表のように溶解し、これらと原料の V 自身の組織を比較した。第 1 表でわかるように、両者の凝固点附近の冷却速度は同一であるから、主としてそれに支配される黒鉛組織の比較には支障ないが、 $\text{Ar}_1$  附近の冷却速度は異なっている。マトリックス中のフェライト析出量は、 $\text{Ar}_1$  附近の冷却速度によるゆえ<sup>(11)(12)</sup>、この点注意しなければならない。

組織は常に試料の中央縦断面を検討したが、真空熔解試料の組織分布(第 1 報第 5 図)に対応させて、検鏡面

第 1 表 真空中および水素中の冷却速度

	凝固点附近の冷速 $1,200^{\circ}\text{C}\sim 1,100^{\circ}\text{C}$ の平均冷速	$\text{Ar}_1$ 点附近の冷速 $750^{\circ}\text{C}\sim 650^{\circ}\text{C}$ の平均冷速
真 空 中	約 $330^{\circ}\text{C}/\text{min}$	約 $67^{\circ}\text{C}/\text{min}$
水 素 中	"	約 $142^{\circ}\text{C}/\text{min}$

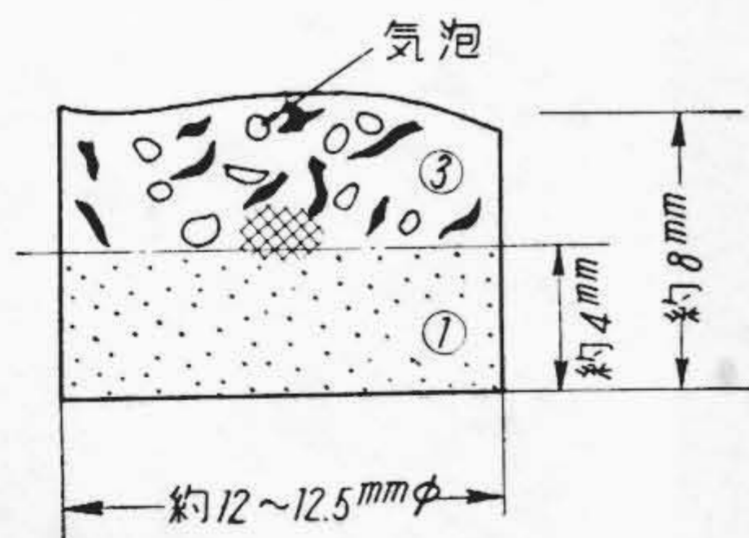


第2図 試料の加熱, 冷却曲線および水素圧の変化

第2表 Vを用いた水素中再溶解試料

水素導入圧		485 mmHg
No.	溶 解 時 間	
G-250	3 分	
G-242	20 分	
G-244	45 分	
G-245	30 分ずつ 2回	
G-246	30 分ずつ 4回	

表中G-245, 246はH<sub>2</sub>中30分溶解1回完了後, 常温まで冷却してH<sub>2</sub>を排気更新して2回目の溶解を行うという操作の連続回数である。



第3図 黒鉛組織分布図

の黒鉛組織を第3図のようにわけた。各試料とも, 真空溶解した場合のように, 各範囲で著しい組織上の差があらわれる訳ではないが, 範囲③には, 大きい初晶黒鉛が介在することと, 多数の気泡巣が存在することが範囲①に比較して異なる。

組織的には, G-250とG-242 (Aと略称), G-244 (Bと略称), G-245とG-246 (Cと略称)の3種類にわけることができる。これらの検討結果を要約すれば, 次のようになる。

(a) 範囲①は, Aでは第4図のように, 細長く糸状にのびた黒鉛片と, くずれた球状黒鉛からなっている。これをVの相当する部分の組織(第1報第7図, あるいは第6図の球状黒鉛)と比較すれば, かなりの差異

が認められる。

しかしBはVの組織に接近し, Cでは全く同一である。(b) 範囲③は, Aでは第5図に示すように, 大型初晶黒鉛の間を比較的細かい黒鉛組織が占めている。Vの相当する組織(第1報第10図)と比較すれば大型初晶黒鉛の間を占める組織が全般的に微細化し, 粗大部の混入量が少ない。第3図の斜線部は粗大組織である(第6図)。

Bでは斜線部が消失し, Cに至ると単に斜線部が消失したばかりでなく, 大型初晶黒鉛の形状が異なり, その間を占める微細黒鉛部も大部分範囲①とほぼ同様微細粒状(+微細芋虫状)黒鉛からなる。

(c) 初晶黒鉛の形状をA, B, Cについて検討してみると, A, Bは塊状のものに加えて, 大体片状に類するもの(第5図参照)が大部分であるが, Cでは第7図からわかるように, いわゆる自由晶的なものと, 塊状的なものからなっている。

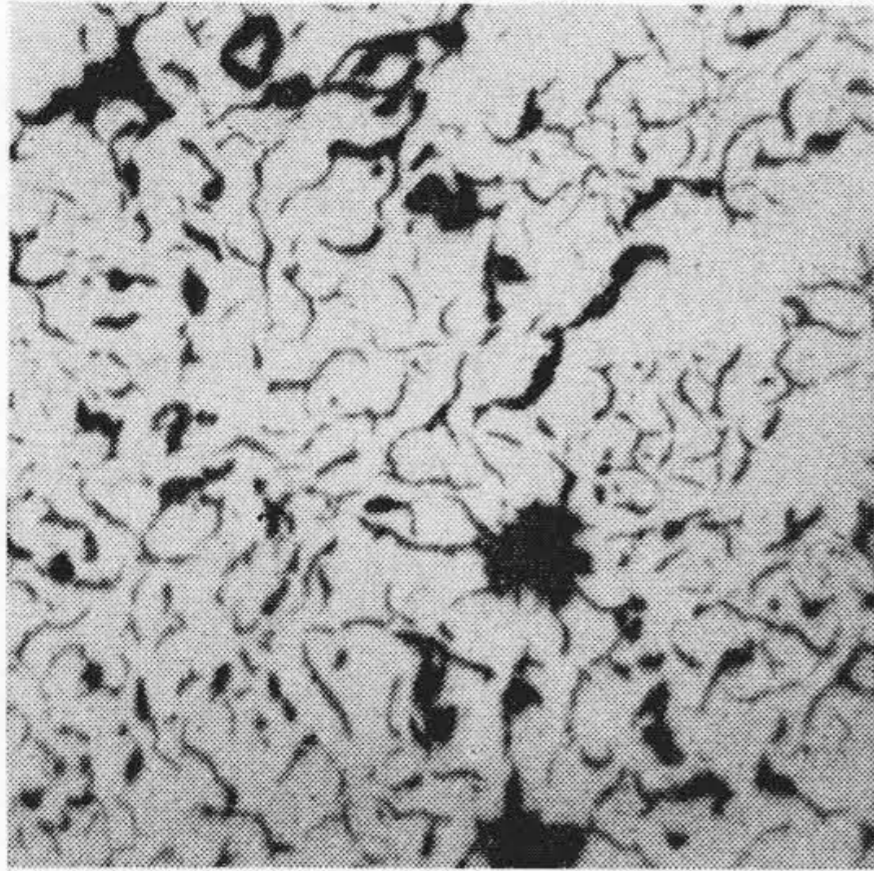
(d) Cの範囲③のうちに, 微小白鉄部が2個存在した。

(e) マトリックス中のフェライト量を検鏡したところ, A, Bは原試料たるVとほぼ同量と思われ, 差を認めにくい, Cは著しく増加していて, その量は, 大体第1報第6表のG-265とほぼ同量と思われる。さきに述べたように, Vと比較して, 水素中の再溶解試料は, Ar<sub>1</sub>点附近の冷却速度が約2倍に相当する(第1表参照)にもかかわらず, このようなフェライト量の増加は非常に興味ある事実である。

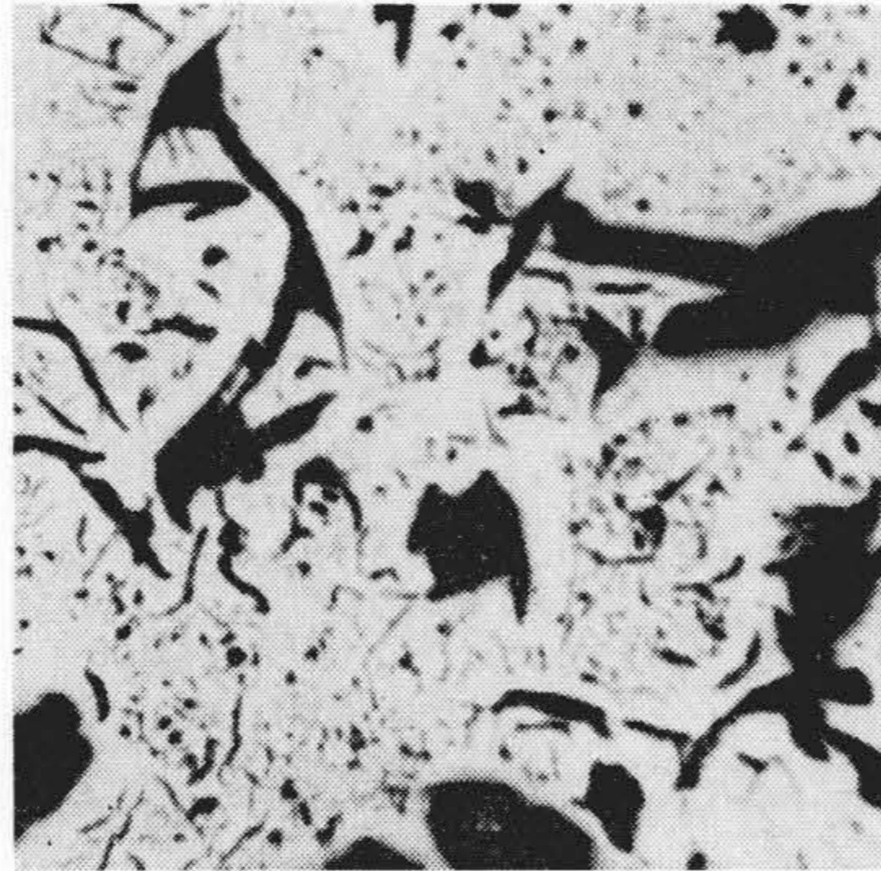
なお原試料Vの範囲②に相当する組織範囲は, 水素中再溶解試料の場合には存在していない。

(2) NV- 試料の再溶解結果 (溶解条件第3表参照)

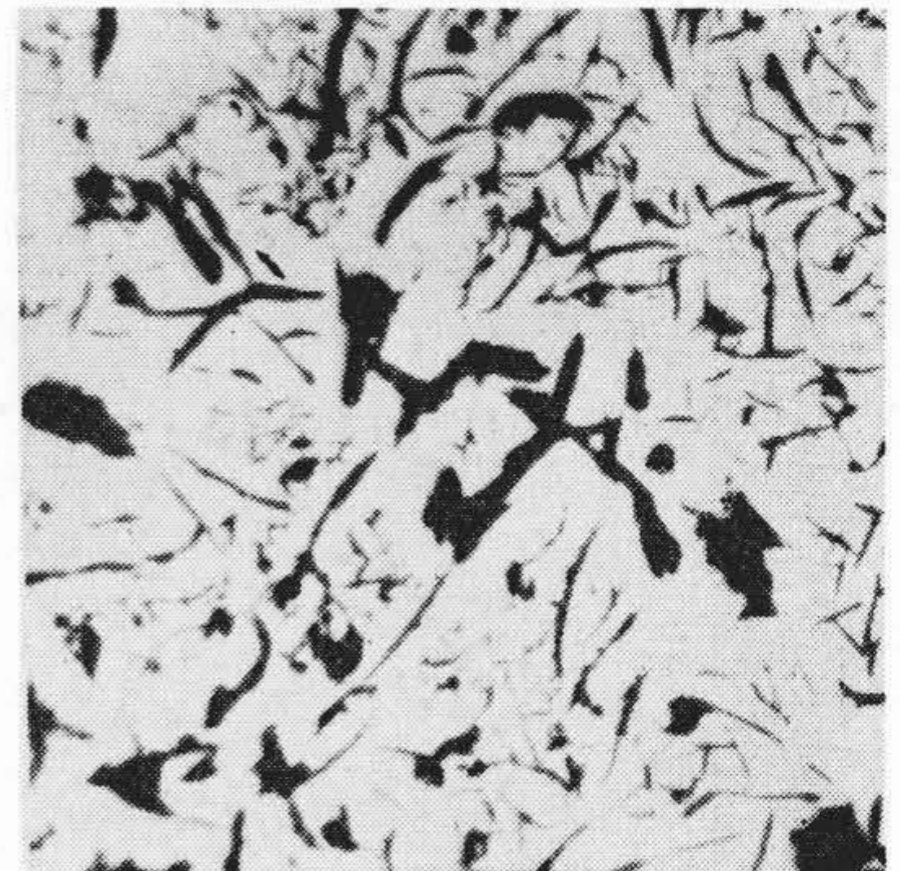
組織の変化状況をそれぞれ第4表および第5表に示す。第4表の結果は処理時間を長くすることにより, 最初粗大であつた黒鉛組織がしだいに微細化し, 不完全な球状黒鉛も現れはじめるが, 結局真空溶解組織と同一組織が得られることを示している。水素の導入圧を常圧にした場合, 処理時間の短い間は, 第4表に比較して異なっているが, やや長くなると, 区別しにくい組織になることがわかる。さらに処理時間を長くすると, 真空溶解組織になることも予想される。G-278の組織を述べると, 範囲①は第9図(a)および(b)に示すように, 微細な粒状黒鉛, あるいは球状黒鉛からなり, 範囲③の大型初晶黒鉛は第10図のように, 大部分塊状(塊状が結節状に長く連なつたものもあるが)で, その間を主として第9図(a)および(b)のような組織が占めている。この組織状況は, 第1報第6表記載のものによく似ているので, 高度の脱ガス組織に一致するものと判定することができる。



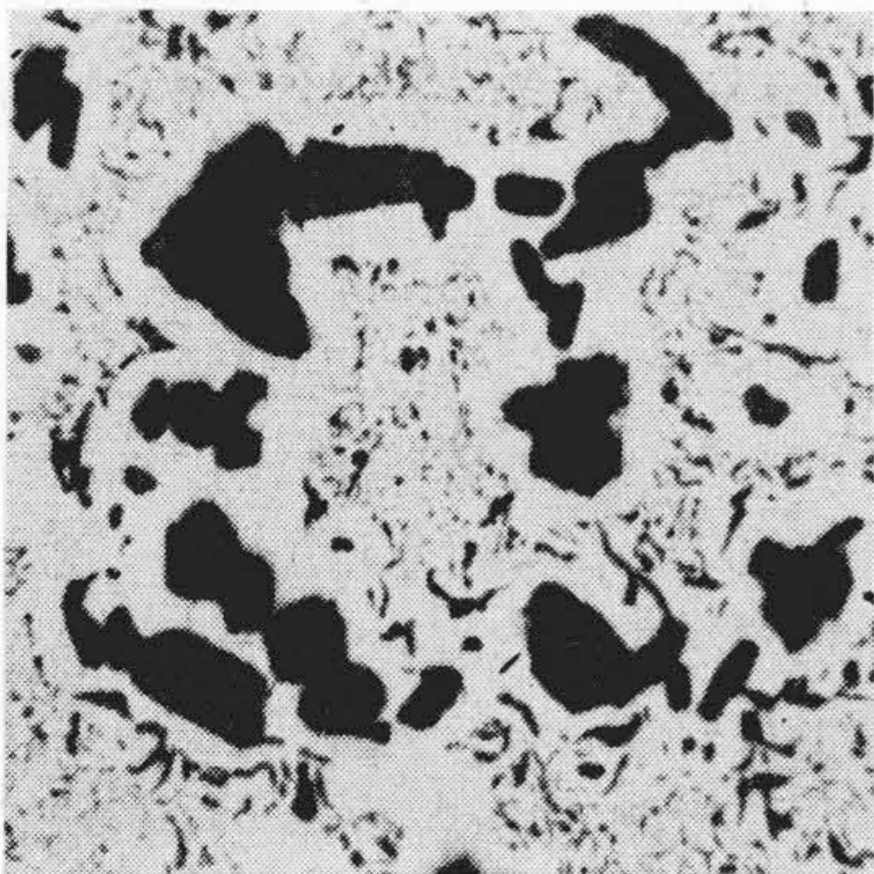
第4図 ×300 エッチングせず  
G-250およびG-242の範囲①の黒鉛組織



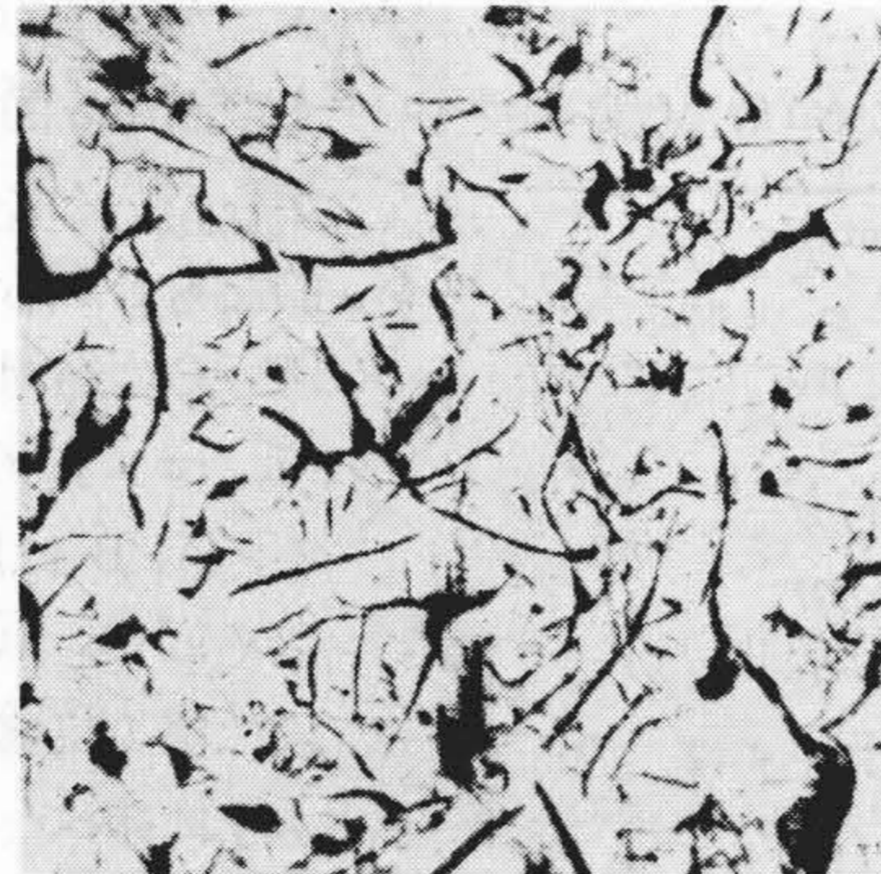
第5図 ×100 エッチングせず  
G-250 および G-242 の範囲③の黒鉛組織



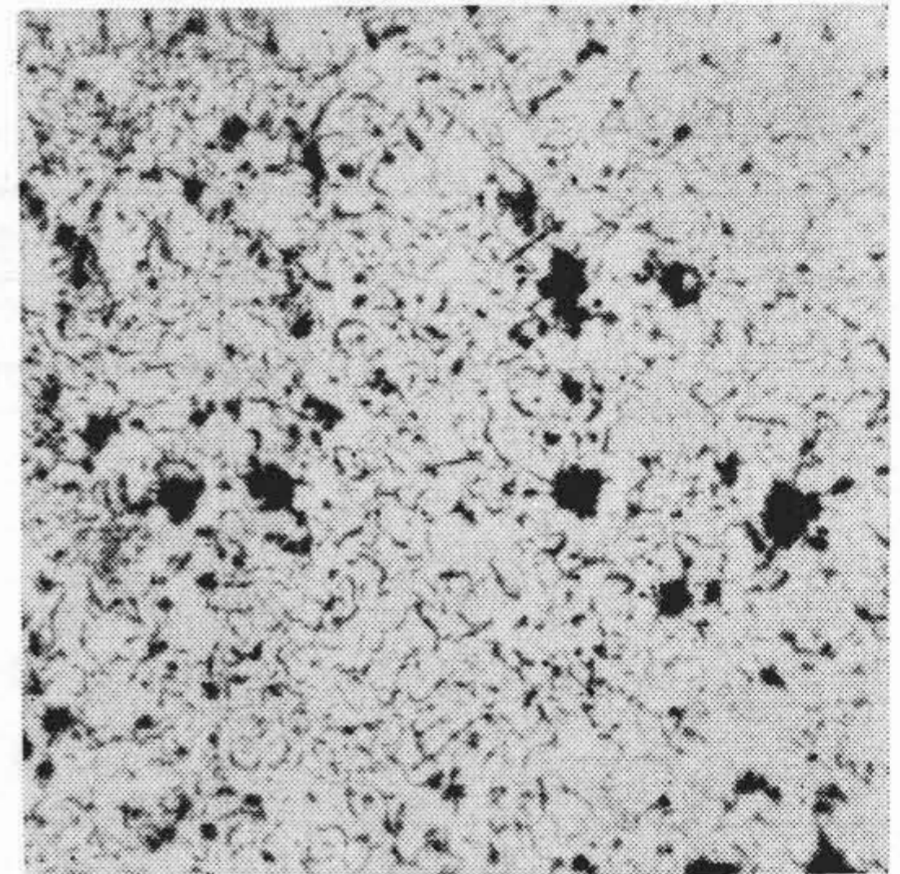
第6図 ×100 エッチングせず  
G-250 および G-242 の範囲③斜線部の粗大黒鉛組織



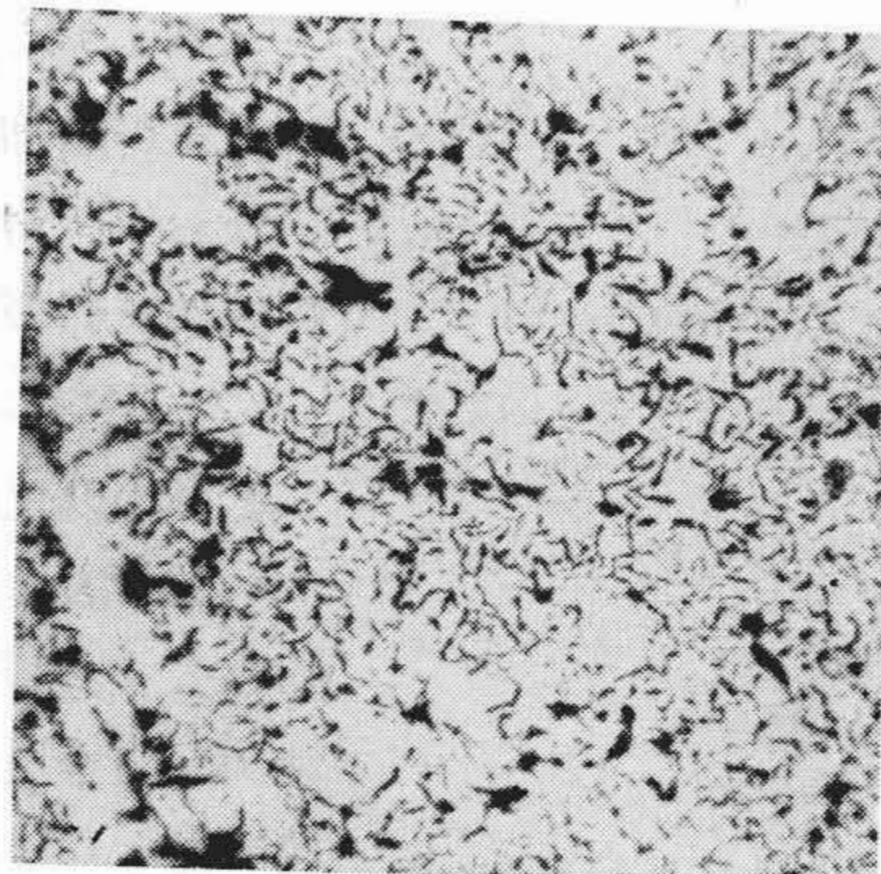
第7図 ×100 エッチングせず  
G-245 および G-246 の範囲③の黒鉛組織



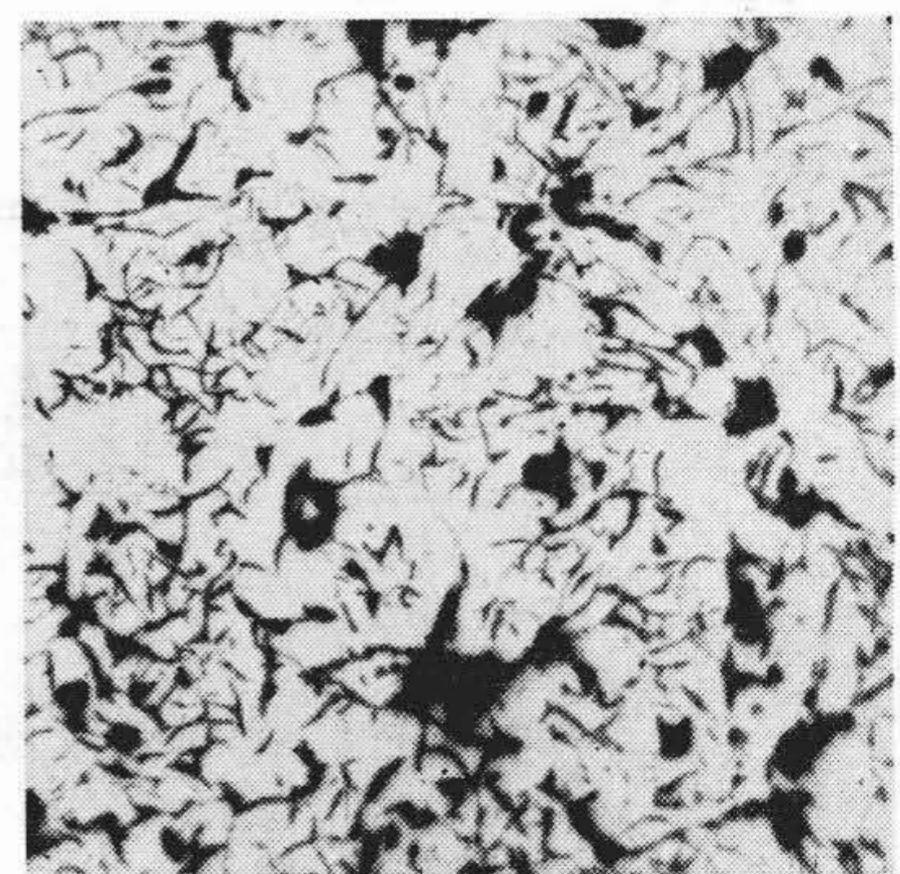
(a)



(b)



(c)



(d)

第8図 ×120 エッチングせず NV の水素中再熔解による黒鉛組織の変化

マトリックスを顕鏡してみると、G-278 以外の試料は、フェライトの析出が認められなかつたが、G-278 は範囲①より範囲③に比較的多くフェライトの析出を認めた。その量を正確に求めることは困難であつたが、顕微鏡でその量を定性的に判定すると範囲①のフェライト量は、ほぼ第2表の45分以内の水素処理試料と同量と思われ、範囲③はほぼ G-245, G-246 のフェライト量に匹敵するとみられた。

#### 〔IV〕 考察および結言

以上の実験により、各試料の水素処理時間に伴う組織変化を観察し、

- (a) 微細黒鉛組織部の特色
- (b) 球状黒鉛の有無
- (c) 大型初晶黒鉛の形状変化
- (d) フェライト析出量

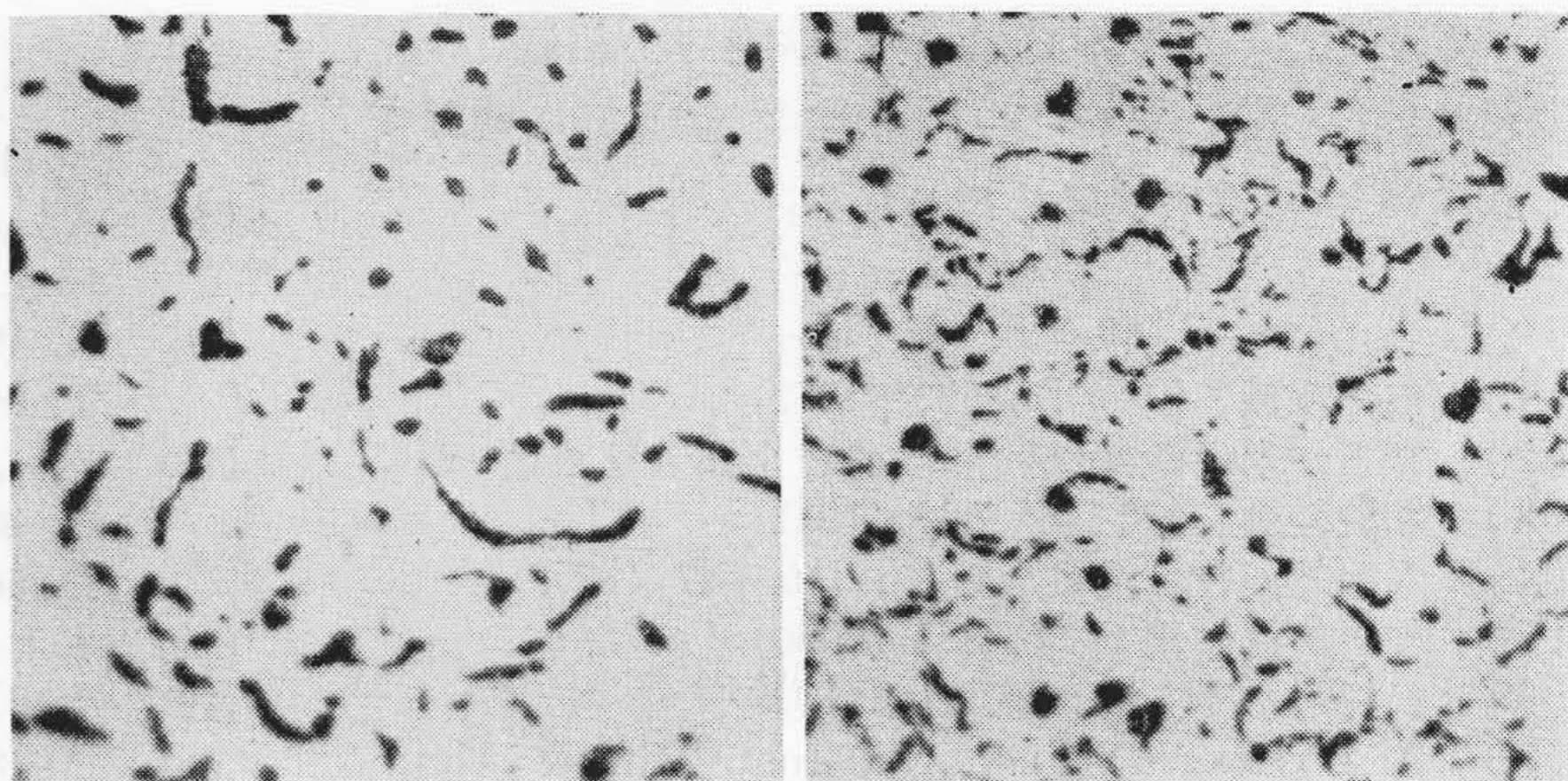
#### (e) 白銑組織の有無

などの諸点に着目し、全般的組織状況を検討した結果、実験範囲内におけるV試料再熔解の最終組織は、高度の脱ガス組織とみなすべき第1報第6表の G-265 にほぼ一致すること、また NV 試料を用いた場合も最終的組織はやはり真空熔解組織に一致することを確認できた。すなわち処理時間にしたがって、

黒鉛組織の全般的様相がきわめて真空度の高い条件で熔製したものと同様になること。

第3表 NV を用いた水素中再熔解試料

水素導入圧	485 mmHg	水素導入圧	常 圧
No.	熔解時間	No.	熔解時間
G-248	5 分	G-259	5 分
G-251	10 分	G-258	10 分
G-247	30 分	G-257	20 分
G-252	30分づゝ2回	G-256	30 分
G-249	"		
G-278	45分づゝ6回		



(a) (b)

第9図 ×300 エッチングせず G-278 の微細粒状黒鉛+球状黒鉛

第4表 水素中熔解による組織変化 (H<sub>2</sub> 導入圧,

No.	組 織
G-248	粗片状黒鉛セメントタイト (a) 図参照
G-251	ほぼ 白鉄組織
G-247	範囲①, (b), (c) 図の組織を等量に混合。 範囲②, 代表組織 (c) 図 斜線部 (d) 図
G-249	範囲①, 代表組織 (b) 図
G-252	範囲③, 代表組織 (c) 図 斜線部 (d) 図 ただし (b) 図の組織もとどこころに混入
G-278	高真空熔解組織に類似

第8図 (a)~(d) 参照

第5表 水素中熔解による組織変化 (H<sub>2</sub> 導入圧, 常圧)

No.	組 織
G-259	粗片状黒鉛。セメントタイトなし。(d) 図参照。
G-258	G-259 よりやや細かい片状黒鉛。 セメントタイトなし。
G-257 G-256	G-249 G-252

第8図 (a)~(d) 参照

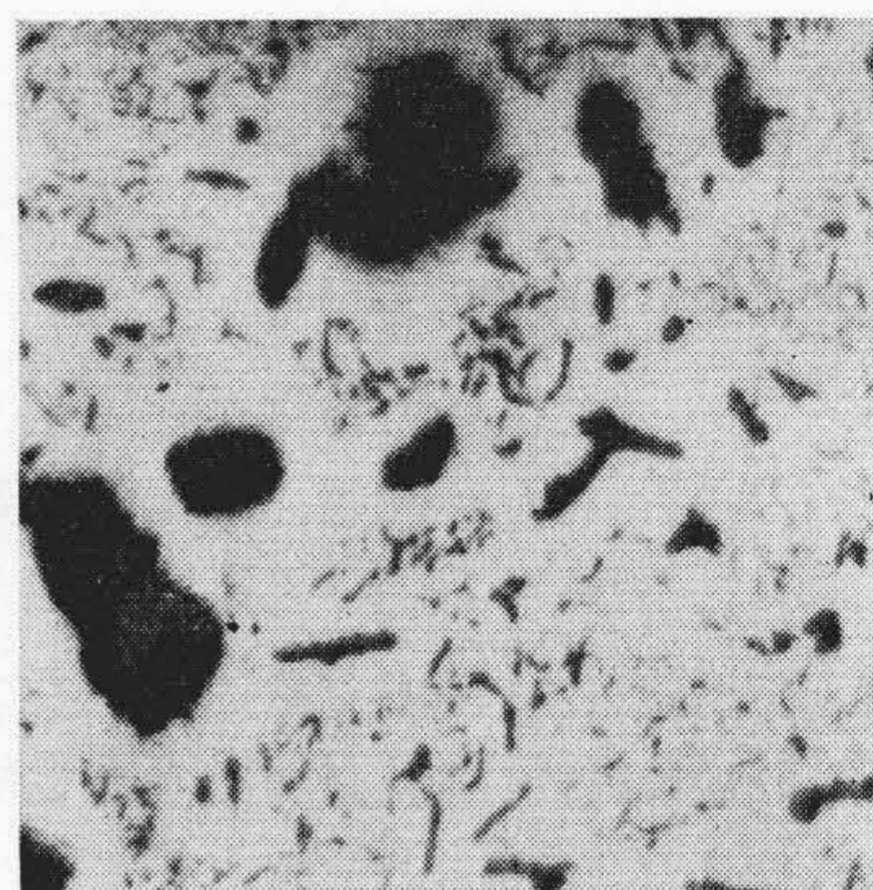
マトリックスのフェライト化傾向が増加すること。

白鉄化傾向が増加すること。

の諸点をあげることができる。したがってこれらの結果から水素の作用は、試料の脱ガス度をより良好ならしめる方向に促進すること。

したがって水素処理に伴う組織変化の原因は、水素の直接的作用によるものではなく、ほかのガス成分を媒介とする間接的作用であることがわかる。

この実験において、試料に起る変化を調べるには、熔湯-黒鉛坩堝、あるいは熔湯-水素間の相互作用に主眼を置かなければならないが、その変化を結果的にみると i) 酸素量の減少と ii) 水素量の増加が主なもので、ほかに iii) 窒素量の減少も一応考えることができるが、結局ガス量の変化がその主なものと思われる。このような複雑な変化を除外し、単に水素の熔解だけを考慮すれ



第10図 ×120 エッチングせず G-278 の範囲③の黒鉛組織

ばよいような試料であることが望ましいが、そのためには徹底的な真空熔解が必要である。しかしこれはすでに第1報の結果からもあきらかなように、非常に困難である。ともかく V あるいは NV のいずれに対しても、水素処理の短い段階で得られた組織は、熔湯がそれによつて受けた変化のある段階に対応するもので、同一処理時間でも、原試料のガス含有量、あるいは水素圧などに支配されて、その変化程度が異なるため、個々の場合で異なつた組織になつた。しかし水素の作用はいずれに対しても同一方向に作用するから、処理時間が長くなるにしたがい、たがいに類似した組織になつたと解釈することができる。V といえども含有ガス量が零とは考えられず、特に微量の酸素成分の残存する可能性は大きい。水素処理の延長にともなつて起るもつとも可能性ある変化は上記 i), (ii) で、特に i) は炭素と水素がその役割を果す訳で、炭素の還元作用も相当重くみなければならない。したがって水素処理にともなう組織変化の直接的原因としては、酸素量の減少をもつとも可能性あるものと考えなければならないと思う。

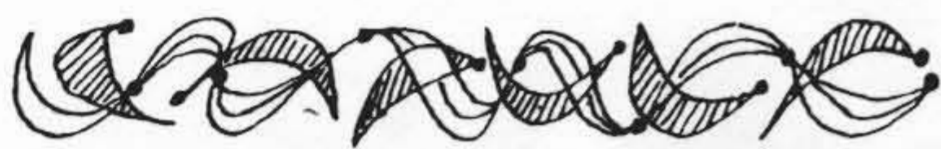
最後に複雑な成分系に対してまで、この考え方を適用できるか否かまだ確認していないが、従来の研究結果の不一致は、水素を作用させることによつて起る変化をあ

まり考慮せず、単にその変化程度に対応する組織だけを問題にして、ただちに終極的な水素の直接作用と解釈する点に大きい原因があると思われる。

参 考 文 献

(1) 田中, 鉄と鋼: 18, 690 (1932)  
 (2) 宮下, 木炭銑鉄の研究: 日立金属若松工場(1944)  
 (3) 真殿, 鉄と鋼: 27, 832 (1941)  
 (4) 本間外, 日本金属学会誌: 16, 547 (1952)  
 (5) 吉田, 鉄と鋼: 36, 337 (1950)  
 (6) 沢村, 水曜会誌: 6, 212 (1929)  
 (7) A. Boyles: Trans. Am. Inst. Min. & Met. Eng., 125, 141 (1937)

135, 376 (1939)  
 : Trans. Am. Foundrymen's Ass.: 46, 297 (1938)  
 (8) A. L. Norbury & E. Morgan: J. Iron & Steel Inst., II, 327 (1936)  
 (9) A. Wm. Schneble. D. Ohio, & J. Chipman: Trans. Am. Foundrymen's Ass. 52, 113 (1944)  
 (10) 添野, 岡村: 鑄鉄の黒鉛組織におよぼすガスの影響 第1報, 日立評論 別冊16号金属特集号第2集 (1956) P. 65  
 (11) 青木: 最新鑄鉄の組織, 日本金属学会 (1948)  
 (12) 岩瀬: 鑄鉄黒鉛化問題の検討, 日本金属学会 (1948)



新 案 の 紹 介



实用新案第 449408 号

和田正脩・小林長平・市川義三

蓄 電 器 放 電 式 X 線 装 置

この考案は蓄電器放電式X線装置にランプによる充放電表示装置を設けて取扱の便を計つたものである。

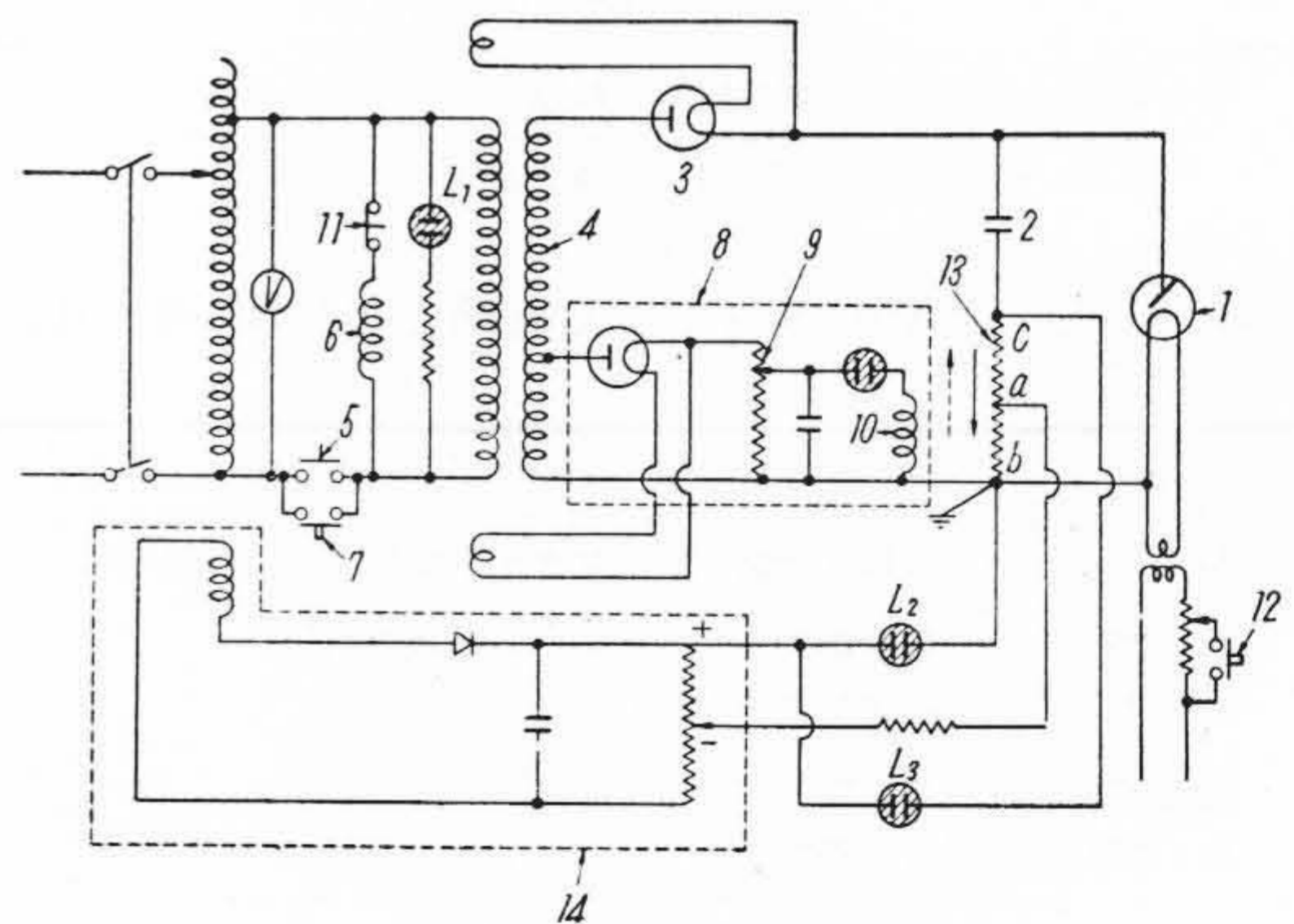
図中1はX線管, 2は高圧蓄電器, 3はケノトロン整流管, 4は高圧変圧器, 5は充電用開閉器, 6はその操作コイル, 7は始動用押ボタン, 8は自動充電装置で, その調整抵抗9を希望する電圧に合せ押ボタン7を押せば, 開閉器5が閉じて蓄電器2の充電が行われ, 希望する電圧に達したとき継電器10が働いて接点11を開き, これにより開閉器5が開いて充電を停止する。

放電は押ボタン12を押しX線管フィラメントをフラッシュすることによつて行われる。

L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> は表示用ネオンランプで, L<sub>1</sub> は高圧変圧器一次側に接続され, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> はそれぞれ蓄電器2の充放電回路に挿入された抵抗13と直流電源14との間に図示のように接続されている。

直流電源14の電圧をランプ L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> の放電開始電圧と放電停止電圧の中間に調整しておく, 押ボタン7を押し充電を開始すると同時にランプ L<sub>1</sub> が点灯し, ついで蓄電器充電電流により抵抗13内に実線矢印方向の電圧降下を生ずるため, その a-b 間電圧と直流電源14の電圧の和によつてランプ L<sub>2</sub> が点灯し, 充電開始を表示する。

このときランプ L<sub>3</sub> には直流電源14の電圧と抵抗13の c-a 間電圧の差が加わるため, ランプ L<sub>3</sub> は点灯しな



い。

充電終了により開閉器5が開くと, ランプ L<sub>1</sub> が消灯し, ランプ L<sub>2</sub> だけが点灯して充電終了を表示する。

蓄電器の放電時には抵抗13内に点線矢印方向の電圧降下を生じランプ L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> に加わる電圧の方向が反対になるため, 今度はランプ L<sub>3</sub> が点灯し, ランプ L<sub>2</sub> は消灯する。

これによつて放電中または放電終了の状態にあることが表示される。

この装置によれば蓄電器の充放電状態がランプの点滅によつて判然と表示されるから, 取扱に便利で誤操作を防ぐことができる。 (坂本)