

白 銑 鐵 の 脱 炭 に 就 て (第 3 報)

(日本鐵鋼協會第 14 回講演大會講演)

内 藤 逸 策*

ON THE DECARBURIZATION OF WHITE CAST IRON.

(The third report)

By Itusaku Naito.

SYNOPSIS:—It is known already that when steel or cast iron was decarburized at the temperature as 800°C., there appears fine ferrite layer on its peripheral zone, but little is known why such a layer appears.

The writer treated this problem based on carbon diffusion in ferrite as in austenite, and explained the mechanism of the decarburization at such a low temperature by mathematical method.

On the other hand the writer observed the influence of chemical compositions on the thickness of ferrite layer, and found the influence of chemical compositions are very sensuous.

I. 緒 言

第 2 報に於ては 950°C に於ける白銑鐵の脱炭に就て述べたが、此處には其れに引續き行つた 900°C 以下の溫度に於ける白銑鐵の脱炭に就て論ずることとする。白銑鐵を 950°C の如き高溫に保持しつゝ脱炭を行ふ時には試料の内部はオーステナイトとセメンタイトとの混合状態にあり

脱炭効果は主として此のオーステナイト内の炭素の擴散によつて内部に進行するものと考へられたのであるが、

900°C 以下の溫度で脱炭する時には表面附近の脱炭部にはフェライトが析出して來ることになるので、遂には脱炭効果は此のフェライトを通して行はれることになり其の脱炭状態が全く前者と異なることになる。本研究にあつてはかかる際の脱炭機構を明にする爲先づ普通の炭素鋼を酸化鐵と同封加熱することにより脱炭を行はせ、次いで可鍛鑄鐵製造の際取扱はれる如き白銑鐵に就て同様實驗を行ひ、此等の實驗結果に理論的に炭素の擴散の法則から誘導された數式を當嵌め脱炭の進行を定量的に論じたのである。

II. 實驗と其の結果

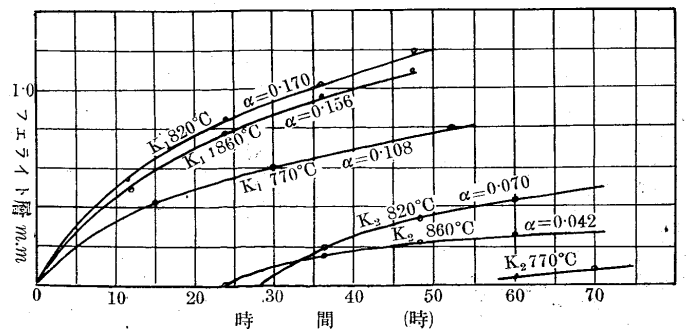
(a) 炭素鋼の脱炭 實驗の試料としては次の如き炭素量の異つた二種の鋼に就て行つた。

	C	Si	Mn	S	P
K ₁	0.21	0.11	0.45	0.017	0.028
K ₂	0.82	0.20	0.43	trace	0.030

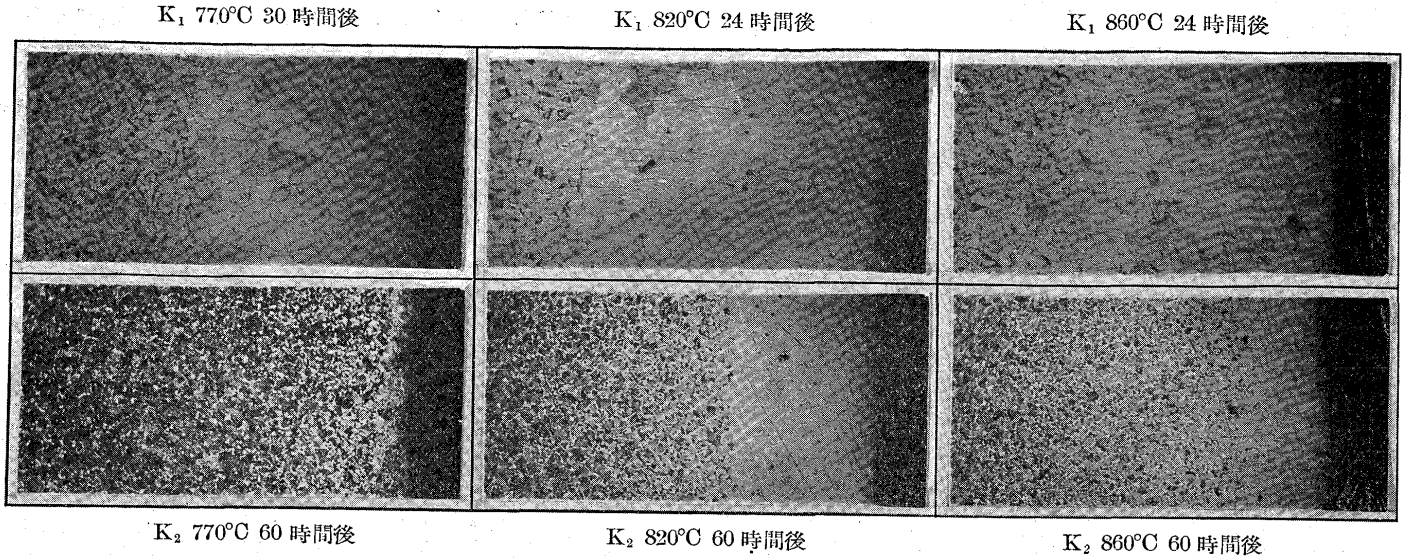
* 國產工業株式會社冶金研究所

實驗方法は此等の丸棒から直徑 14mm 長さ 30mm の圓筒形試料を削り出し、其の表面はグラインダーで仕上げた。かかる試料を約 10gr の酸化鐵(スケールに約 30% の赤鐵鑄粉を加ふ。)と共に鐵製圓筒内に詰め 770°C 820°C 860°C の各溫度に數 10 時間保ち、約 12 時間毎に一本づゝ試料を同筒ごと取り出し空冷を行ひ、顯微鏡によつて脱炭部の炭素分布を調べた。其の結果は寫真 1 乃至 3 に二、三の例を示した如くかかる溫度に於て脱炭したものは表面から次第にフェライトの層が發達して來てゐる。又第 1 圖は其のフェライトの層の厚さの時間的發達の様子を示したもので、炭素量の少い K₁ にあつては脱炭後直ちに大體時間と拋物線的關係を以つてフェライト層を發達してゐるが、炭素量の多い K₂ にあつては最初の間はフェライト層發達せず數 10 時間後になつて K₁ と同様大體拋物線的關係を以つてフェライト層が發達してゐる。(770°C の時にはフェライト層の析出極く少く 72 時間の脱炭でもなほ其の發達状態を知ることが出來なかつた)。此等の關係から見る

第 1 圖 鋼のフェライト層の發達状態



寫眞1 炭素鋼の脱炭部 (約 60 倍 硝酸 2% アルコール溶液腐蝕)



に高炭素鋼にあつては其の表面近くが其の温度によつて定つた一定炭素量以下とならなければフェライト層を析出し得ず、其の爲にフェライト層析出前に相當長時間の脱炭を必要とするものと認められるのである。又此處に明かなる如く 820°C で脱炭を行つたものが最も廣いフェライト層を發達させてゐる。

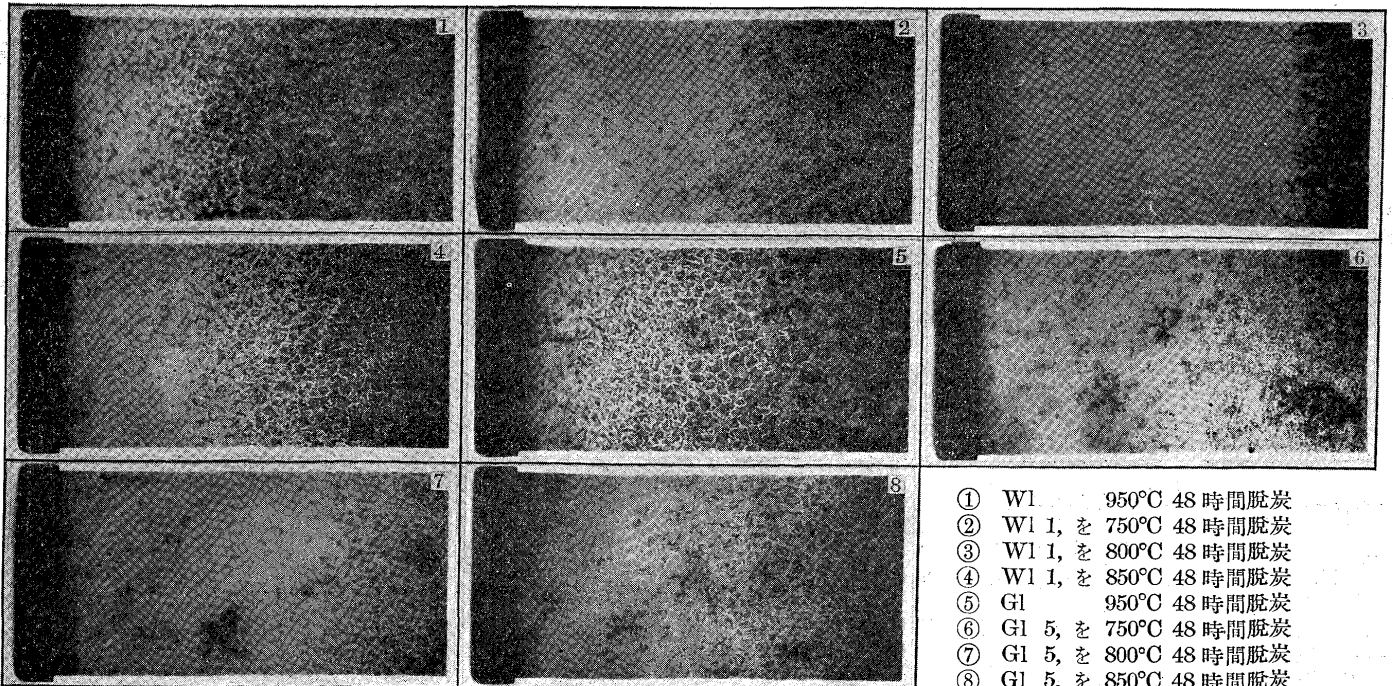
(b) 白銑鐵の脱炭 次に白銑鐵に就て 900°C 以下の温度に於ける脱炭を行ひ其のフェライト層の發達に就て調べることにした。試料はタンマン爐で熔解した次の如き成分の白銑鐵で W1 の方は黒鉛化を防止する爲少量の Cr を添加した。

	C	Si	Mn	S	P	Cr
W1	2.42	1.08	0.22	0.031	0.148	0.32
G1	2.51	1.02	0.21	0.031	0.156	0

然しかゝる炭素量の多いものを最初から 900°C 以下の温度で脱炭したのでは實驗に長時間を要するので、此處では先づ最初 950°C の如き高温で 48 時間脱炭し相當の脱炭部を作つて後之れを 900°C 以下の温度で再び脱炭を行ふことにした。試料の大きさは直徑 14mm 長さ 30mm で其の脱炭方法は前の場合と全く同様に行つた。

先づ温度の影響を見る爲 750°C, 800°C, 850°C と各温度で 48 時間脱炭し其の脱炭部の様子を顯微鏡によつて

寫眞2 白銑鐵の脱炭部 (約 48 倍 2% 硝酸腐蝕)



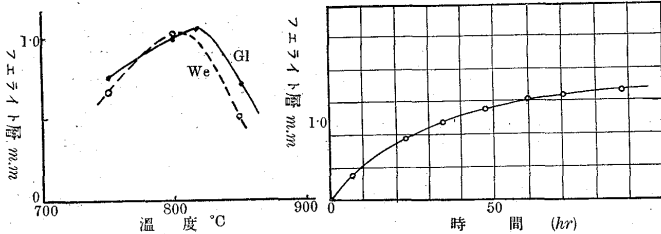
- ① W1 950°C 48 時間脱炭
- ② W1 1, を 750°C 48 時間脱炭
- ③ W1 1, を 800°C 48 時間脱炭
- ④ W1 1, を 850°C 48 時間脱炭
- ⑤ G1 950°C 48 時間脱炭
- ⑥ G1 5, を 750°C 48 時間脱炭
- ⑦ G1 5, を 800°C 48 時間脱炭
- ⑧ G1 5, を 850°C 48 時間脱炭

調べた。其の結果は寫眞第2圖の如くでよく其の周圍からフェライト層が発達してゐる。又フェライト層の厚さと温度との關係は第2圖の如くで大體 800°C 乃至 820°C の附近でフェライト層の厚さが最大に達してゐる。

次に GI の試料を取り同一方法によつて7時間、24時間、36時間、48時間、60時間、72時間と脱炭を行はせ其のフェライト層の發達状態を見たものは第3圖の如くで大體鋼の場合と同様な變化を示してゐる。なほかゝる方法による脱炭に於ては脱炭は主として高温脱炭に於て出來た脱炭部にのみ起るので黒鉛化の影響は殆ど認められなかつた。

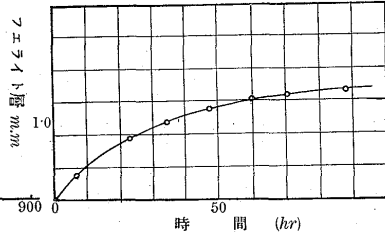
第 2 圖

フェライト層の厚さと温度との關係



第 3 圖

フェライト層の厚さと時間との關係

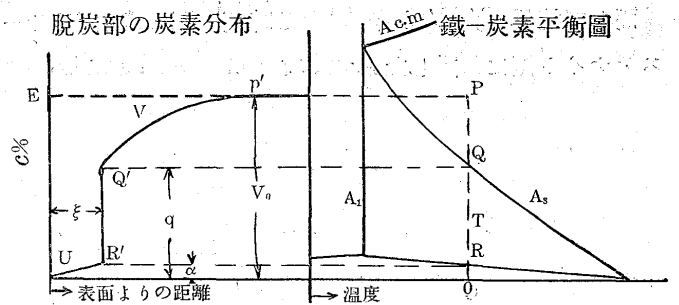


III. 低温に於ける脱炭理論

普通亞共析鋼は 900°C 以下にあつてはオーステナイトからフェライトが析出し一相をなして存在するので、第2報で述べた如き 900°C 以上の高温にあつてフェライトが存在しない場合とは問題が異つて來るのである。古く Stead¹⁾ は鋼を 850°C 以下の温度で石灰石中で長時間熱する時に其の周圍から層狀結晶 (columnar grain) のフェライトが発達することを認めて居り、又 C. R. Austin²⁾ も鋼を 850°C 以下の温度で水素により脱炭する時に同様のフェライトが周圍から析出することを認めてゐる。而して其のフェライトのみの部分とパーライトを混する部分とは常に明瞭な境界を作つてゐる。かゝる現象に就ては幾多の學者³⁾ によつて其の生成原因が考究されてゐるが、炭素脱出の機構と共に此の層狀結晶を生ずる機構もなほ明にされてゐない。Austin は 850°C 以下の温度では内部の高炭素の部分からの炭素の擴散は極く僅である處へ水素が表面から侵入して脱炭を起し層狀結晶のフェライト層を作るものと考へ此のフェライト層を水素の侵入範圍と認めて種々の説明を行つてゐる。 H_2 の容易に鐵鋼内を通過し得ること

とは高橋氏⁴⁾ の實驗に於てもよく認められてゐることで、Austin の實驗の如く H_2 で脱炭を行ふ際には其の侵入脱出により脱炭の起べきことも考へ得るが、かゝる瓦斯の侵入を考へず C の擴散説によつても此の地鉄層の生成を説明し得るのであり CO_2 の如き容易に鐵鋼内を通過し得ざる瓦斯による脱炭の際には主として此の炭素の擴散によつてフェライト層が生成されるものと考へねばならない。今第4圖の如く鐵-炭素平衡圖に照して鋼の脱炭状態を見るに T なる脱炭温度に於て脱炭前の炭素量を其の線上の

第 4 圖



P とすれば、脱炭後の炭素分布は上圖の如くなるのが知られるのである。上圖に於て EP' は最初の炭素分布で今鋼の場合を例に取れば之れは一樣であるが、脱炭を起し表面の C を減じて來れば遂には表面にフェライトを析出し、此のフェライトを介してオーステナイトの C が表面に擴散する状態となる。フェライトにも僅であるが C が固溶し得るので其の炭素濃度に差を生ずればフェライト内にも C の擴散は當然考へ得るのである。又 A_3 線上にあるオーステナイトは其れと接觸するフェライトの炭素濃度が其の飽和點以下となれば之れに C を與へ γ 鐵 \rightarrow α 鐵なる變化を起しオーステナイトは次第に減少しフェライト層が次第に發達することになる。従つて今結晶の方向、結晶粒の境界等により炭素の擴散が影響されないものと見れば、最初全部オーステナイトであつた鋼が脱炭される際には先づオーステナイトとしての炭素擴散により表面の炭素量を減じ、フェライトを析出し、次いでフェライト内の炭素擴散によりフェライト層を次第に増し炭素分布は $OR'Q'P'$ の如くなるのである。

次に以上の如きオーステナイトとフェライトとの炭素擴散を數式によつて示し、フェライト層の發達状態を理論的に考究することにする。

第4圖に於て $Q'R'$ 面が表面から ξ なる距離にまで進

1) 2) 3) C. R. Austin Journal of I & St. Inst. 1922 No. 1. p. 93.

4) 金屬の研究 第6卷 p. 186. 1929

行した時を取り v_0 を鋼の最初の炭素濃度 v をオーステナイトの炭素濃度 q を其の温度に於ける A_3 點に相當する炭素濃度即ちオーステナイトとしての最小炭素固溶量、又 u をフェライトの炭素濃度 σ をフェライトの最大炭素固溶量とする。而して k 並に h を夫々オーステナイト並にフェライトの炭素擴散率とすれば次の如き方程式が作られる。

フェライト間にあつては

$$\partial u / \partial t = h \cdot \partial^2 u / \partial x^2 \dots\dots\dots(1)$$

オーステナイト間にあつては

$$\partial v / \partial t = k \cdot \partial^2 v / \partial x^2 \dots\dots\dots(2)$$

而して境界 $Q'R'$ が今 δt なる時間の間に $\delta \xi$ だけオーステナイト側に移動したとすれば

$$h(\partial u / \partial x)_\xi - k(\partial v / \partial x)_\xi = (q - \sigma) \partial \xi / \partial t \dots\dots(3)$$

又境界條件として次の如き式を満足せねばならない。

$$\left. \begin{aligned} x=0 \text{ に於て } u=0 \\ x=\xi \text{ に於て } u=\sigma \quad v=q \\ x=\infty \text{ に於て } v=v_0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(4)$$

以上の如き式を Neuman⁵⁾ の方向によつて解けば

$$\begin{aligned} u &= A_1 + B_1 \Phi \{x/2\sqrt{ht}\} \\ v &= A_2 + B_2 \Phi \{x/2\sqrt{kt}\} \end{aligned}$$

となる。但し A_1, A_2, B_1, B_2 は常數、 $\Phi \{ \}$ は誤差函數を示すものである。次に此等の各常數を定めるに

$$\left. \begin{aligned} x=0 \text{ に於て } u=0 \text{ なる爲には } A_1=0 \\ x=\xi \text{ に於て } u=\sigma \quad v=q \text{ なる爲には} \\ \xi = \alpha \sqrt{t} \dots\dots\dots(5) \end{aligned} \right\}$$

α は常數で後に定まるものである。

従つて

$$\begin{aligned} B_1 &= \sigma / \Phi \{ \alpha / 2\sqrt{h} \} \\ A_2 + B_2 \Phi \{ \alpha / 2\sqrt{k} \} &= q \\ A_2 + B_2 &= v_0 \end{aligned}$$

よつて

$$\begin{aligned} B_2 &= (v_0 - q) / (1 - \Phi \{ \alpha / 2\sqrt{k} \}) \\ A_2 &= [q - v_0 \Phi \{ \alpha / 2\sqrt{k} \}] / (1 - \Phi \{ \alpha / 2\sqrt{k} \}) \end{aligned}$$

故に

$$\left. \begin{aligned} u &= \sigma \frac{\Phi \{x/2\sqrt{ht}\}}{\Phi \{ \alpha / 2\sqrt{h} \}} \\ v &= \frac{q - v_0 \Phi \{ \alpha / 2\sqrt{k} \}}{1 - \Phi \{ \alpha / 2\sqrt{k} \}} + \frac{v_0 - q}{1 - \Phi \{ \alpha / 2\sqrt{k} \}} \Phi \{x/2\sqrt{kt}\} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(5)$$

而して此等の結果を (3) 式に入れれば

$$\frac{h \sigma}{\sqrt{(\pi h) \Phi \{ \alpha / 2\sqrt{h} \}} e^{-\alpha^2/4h}} - \frac{k(v_0 - q)}{\sqrt{(\pi k) (1 - \Phi \{ \alpha / 2\sqrt{k} \})} e^{-\alpha^2/4k}} = \alpha/2 \cdot (q - \sigma) \dots\dots\dots(6)$$

此の関係から α を定めることが出来る。

但し (6) 式は $v_0 > q$ の時の式であつて今 $v_0 = q$ の場合を考へれば

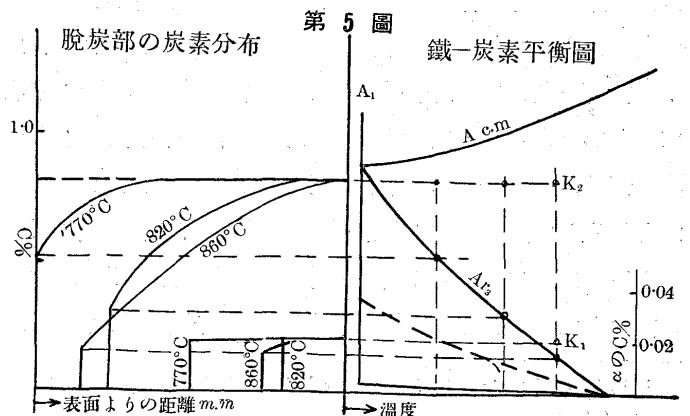
$$\frac{h \sigma}{\sqrt{(\pi h) \Phi \{ \alpha / 2\sqrt{h} \}} e^{-\alpha^2/4h}} = (q - \sigma) \alpha / 2 \dots\dots\dots(7)$$

となる。又 $v_0 < q$ の時を考へると此場合にも (6) 式を其のまゝ使用することは出来ない。此の場合は鋼の最初の炭素量が或る温度で其の A_{r3} に相當する炭素量より少い時であるからフェライト層はオーステナイトとフェライトの混合組織と境することになる。かゝる場合オーステナイトからフェライトに對し C が容易に移動し得れば、オーステナイトと混在するフェライトは常に飽和固溶炭素量を有することになるので、其の混在部内には C の擴散はないものと考へられる。従つて (7) 式と同様

$$\frac{h \sigma}{\sqrt{(\pi h) \Phi \{ \alpha / 2\sqrt{h} \}} e^{-\alpha^2/4h}} = (v_0 - \sigma) \alpha / 2 \dots\dots\dots(8)$$

と見ることが出来る。

次にかくして求めた數式に前節で實測した値を入れて見る。實測に於てフェライト層の厚さが時間とほぼ拋物線的關係にあることは (5) 式によつて説明された處であつて先づ之れから α を求めることが出来、逆に之れを (6) 式並に (8) 式に入れればオーステナイト並にフェライト内の C の擴散率を求めることが出来る。但し此等の實際計算には鐵—炭素平衡圖から必要な各係數を求めねばならない。今第5圖の如き脱炭部の炭素分布に對應する鐵—炭素平衡圖と第1圖の實測値から計算を行ひ次の如き計算に必要な各係數を求める。



⁵⁾ 小平吉男 物理數學 第2卷, P. 640

	α_1	α_2	$\sigma\%$	$q\%$
860°C	0.156	0.045	0.004	0.15
820°C	0.170	0.070	0.012	0.30
770°C	0.108	—	0.022	0.53

但し此處に試料の外周が完全に炭素量 0 に保れ居るや否やはフェライトの含炭量と CO , CO_2 の雰囲気との關係が明かでないので明かに知ることは出来ないが、脱炭に際し容易にフェライト層を發達し得る事實より見るに極く微小の炭素量となつてゐることは容易に推定出来る。而して此處には σ の價も推定であるので若し雰囲気に接する部分が多少にても炭素を含有し居るものとするも σ は飽和固溶量と其の最外周の炭素量との差を取ることにすれば理論的取扱には何等支障はないのである。又 q はオーステナイトからフェライトに変化する場合であるから Ar_3 の方によることにした。

先づ α_1 並に σ を(8)式に入れ h 即ちフェライト内の炭素擴散率を求め、次いで h , σ , α_2 並に q 等を(6)式に入れ k 即ちオーステナイト内の炭素擴散率を求めた。但し此等の數式は其のまゝ解くことが出来ないので計算は總て圖解法に従つたものであつて其の價も極く近似的のものである。

溫度	k	h	($mm\% hr$)
860°C	0.0148	0.610	
820°C	0.00415	0.245	
770°C	—	0.050	

かくして求めた k 並に h に就て見るに k は第2報に於て計算した Johansson 等の實驗結果から推定された 800°C 乃至 900°C の間の k の價に近似である。(Johansson 等の實驗は脱炭時間僅に 6 時間であつて、なほフェライト層析出せず脱炭はオーステナイトのみを介して起きたものである。) 又此の計算によるに h の價は同溫度の k の價に比較して 40 倍乃至 60 倍の大なるものとなつてゐる。然も以上の計算は試料の最外周の炭素量を 0 と見てゐるので h としては之れが最小の値と看做されるのである。かく h の大なる理由は(3)式に見る如くフェライト層が發達する爲にはオーステナイト中の大なる炭素濃度差によつて生ずる擴散炭素量より常に大なる炭素擴散を極く僅な炭素固溶量によつて起さねばならない爲に數理的に當然 h は大なる價とならねばならないこととなる。而してフェライト内の炭素固溶状態を見るに Benedick⁶⁾によればマルテンサイトと

同様な状態にあるものと考へられてゐるのでオーステナイトの如く C を安定状態に固溶し得るものに比較して其の擴散率が當然遙に大となるべきことが容易に推定し得るのである。

最後にフェライト層の發達に對する溫度の影響であるが h は溫度により大いに増加するのであるが其れと同時に k も増加し且つ σ が減少するのでフェライト層は 800°C 乃至 820°C の附近で其の發達が極大となり、其の後は溫度の上昇により減少し 900°C 以上となれば當然劃然たる析出は無くなるべきである。

以上は主として脱炭によるフェライト層の析出機構を鋼の場合に就て論じたのであるが、前節の實驗の如く白銑鐵を先づ 900°C 以上の溫度で脱炭したものを再び 900°C 以下の溫度で脱炭する場合には、全く上述の鋼の際と同様に考へることが出来るのである。たゞかゝる際には最初の炭素分布が鋼の場合の如く一定でないので之れを定量的に示すことは不可能である。

IV. フェライト層の發達に對する成分の影響

950°C で白銑鐵を脱炭する際、脱炭量に對する成分の影響に就ては第2報に論じた如く珪素以外の成分は大なる影響を生じなかつたが、此度の場合の如く 900°C 以下の溫度で脱炭する際には成分はフェライト層の發達状態に對し頗る明かな影響を及ぼしてゐる。其の實驗方法並に結果は次の如くである。

實驗は普通工業的に含有される成分即ち C , Si , Mn , P , S , Ni 及び Cr 等に就て行つたのであるが、珪素の影響は大であるので試料は先づ次の如き炭素量ほど等しく珪素量の異つた二種の原材を作り、之れに高炭素銑、フェロシリコン、フェロマンガ、磷鐵、硫化鐵、フェロクロム、ニッケル等を配分し次の如き各成分の異つたものを鑄造した。但し此處に増減を目的とした成分以外のものは大體 2% 以内の相違にすることが出来たので以下増減目的成分以外のものは記述を省略することにした。

かゝる成分の白銑棒を直径 14mm 長さ 30mm の圓壘形に仕上げ表面をグラインダーを用ひて磨いた試料を酸化鐵と共に前の實驗同様に詰め先づ 980°C の高温で 60 時間脱炭し充分高温脱炭層を作り次に之れを 820°C に於て 60 時間脱炭しフェライト層の厚さを顯微鏡によつて調べたのである。其の結果は第6圖に一括して示した如くで C の

⁶⁾ Benedick 前掲 Austin の論文 p. 146

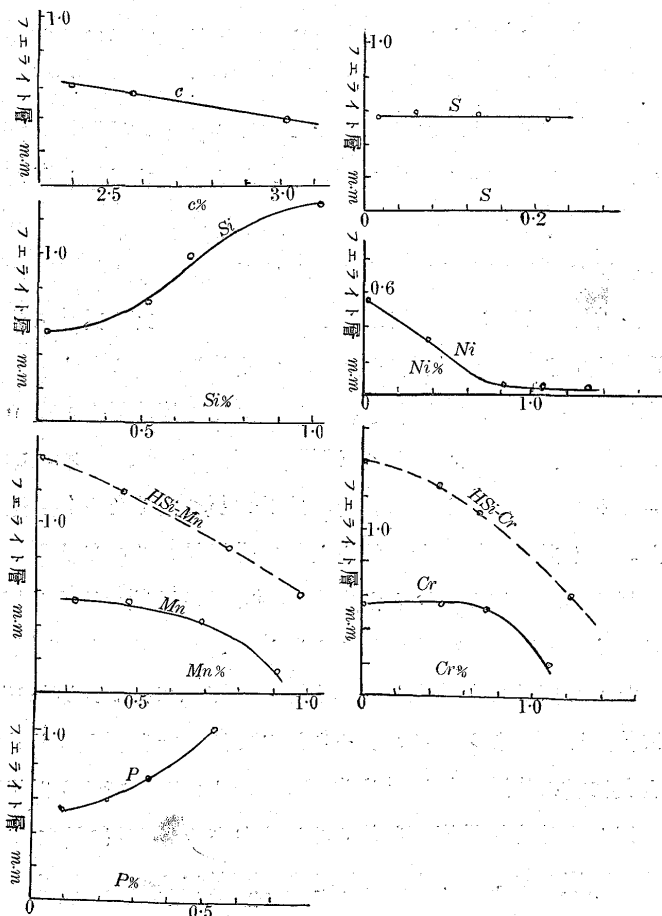
	C	Si	Mn	P	S
LSi	2.40	0.19	0.31	0.082	0.010
HSi	2.45	1.06	0.22	0.162	0.035
符號	増減目的成分				
LSi C	C	2.40	2.58	3.02	
LSi Si	Si	0.53	0.64	1.04	
LSi Mn	Mn	0.48	0.69	0.90	
LSi P	P	0.214	0.344	0.514	
LSi S	S	0.061	0.134	0.218	
LSi Ni	Ni	0.39	0.81	1.35	
LSi Cr	Cr	0.47	0.71	1.06	
HSi Mn	Mn	0.47	0.78	0.98	
HSi Cr	Cr	0.45	0.68	1.22	

増加は比例的にフェライト層を減じ *Si*, *P* は共に大いにフェライト層を増大し *Mn*, *Ni*, *Cr* は共に之を減少して居り *Si* が最もフェライト層を増し *Ni* が最も之を減じてゐる。又 *Si* は殆んどフェライト層の厚さに對して影響を及してゐない。

以上の各成分の影響を見るに前節のフェライト層成生關係式 (6) の σ 即ちフェライトの最大炭素固溶量が成分の影響として大なるものとなつてゐることが考へられるのである。

Si, *P* の如く鐵—炭素平衡圖の炭素 O 點に於ける A_3 點

第 6 圖



を大に上昇するものは其れに従つて幾何學的に 820°C 附近の σ が増加することは容易に推定され、又之の反對作用を有する *Ni Mn Cr* 等は 820°C 附近の σ を減じ *S* の如き平衡關係に大なる影響を及さないものは又 σ にも變化なく、之等が (6) 式の關係によつてフェライト層の厚薄に影響し來るものと考へられるのである。

V. 結 論

以上の研究を結論として此處に一括するに次の如くである。

(1) 炭素鋼並に白鉄鑄鐵を 900°C 以下の温度で酸化鐵により脱炭する際に其の周圍より發達するフェライト層の厚さを觀測するに、フェライト層の厚さは時間と大體拋物線的關係を以て増加し、又 800°C 乃至 820°C 附近に於て其の發達度が最も速かなることを認め得た。

(2) かゝる脱炭によるフェライト層の發達をオーステナイトのみの場合と同様フェライト内の炭素擴散によるものとし、其の脱炭状態を理論的に論じ、フェライト層發達の機構を明にした。

(3) かゝる考へる時はフェライト内の *C* の擴散率はオーステナイト内の其れに比較して頗る大なるものとなることが理論的に論じ得られるのである。

(4) *C*, *Si*, *Mn*, *P*, *S*, *Ni*, *Cr* 等のフェライト層發達状態に對する影響を實測するに *C* の増加は比例的にフェライト層を減じ *Si*, *P* 等の増加は大いにフェライト層を増大し *Ni*, *Mn*, *Cr* 等は反對に之を減少し、又 *S* は殆ど影響ないことを知り得た。

(5) かゝる成分の影響を完全に理論的に論ずることは出來ないが、此等の成分が鐵—炭素平衡圖に及ぶ影響と對比して見るに、比等成分はフェライトの炭素固溶量に先づ影響を與へ、其れがフェライト層の發達状態に大なる影響としてあらはれるものと推定されるのである。

最後に本研究は第 2 報の其れに引續き戸畑鑄物株式會社冶金研究に於て行はれたものであつて、終始御指導に預りし所長菊田博士並に種々有益なる御助言を戴きし岩瀬教授に對し感謝の意を呈すると同時に、本論文の公表を許可されし戸畑鑄物株式會社に對し多謝する次第である。