

# 鑄鐵内に於ける炭素の擴散に就て

(日本鐵鋼協會第 17 回講演大會講演 昭和 12 年 4 月)

内 藤 逸 策\*

## ON THE DIFFUSION OF CARBON IN CAST IRON.

Itusaku Naito.

**SYNOPSIS:**—In cast iron, the migration of surplus carbon occurs at an elevated temperature, and it seems that the structural change of cast iron in heat treatment is due to this migration of carbon.

The author observed the migration of carbon from the temper carbon in black-heart malleable cast iron, as a simple example, by means of the electric resistance measured at an elevated temperature and microscopic method. After the theoretical treatment of these experimental results, he confirmed that the diffusion of carbon as observed in the case of the carburization of steel occurs in cast iron.

### 1. 緒 言

鑄鐵の熱處理による組織の變化を考ふる際、常に化合炭素の遊離析出並に遊離黒鉛の再固溶による化合炭素化等の現象が起き之れが鑄鐵の組織變化の主原因となつてゐる。

本研究はかゝる鑄鐵内の炭素移動は鑄鐵内に於ける固溶炭素の擴散によるものとの考により之が説明を行はんとしたのである。實驗は取扱の簡単な黒心可鍛鑄鐵を採り其熱間電氣抵抗の變化と顯微鏡的觀察とにより、遊離黒鉛の周圍に於るオーステナイトの發達状態を實測し、之れを基として理論的に炭素の擴散を論じたのである。同一の考は逆に焼鈍黒鉛の遊離即鑄鐵の黒鉛化にも行ひ得べく、なほ一般の鑄鐵の場合にも應用し得るものと考へられるのである。

### 2. 遊離黒鉛の周圍に於る炭素の擴散

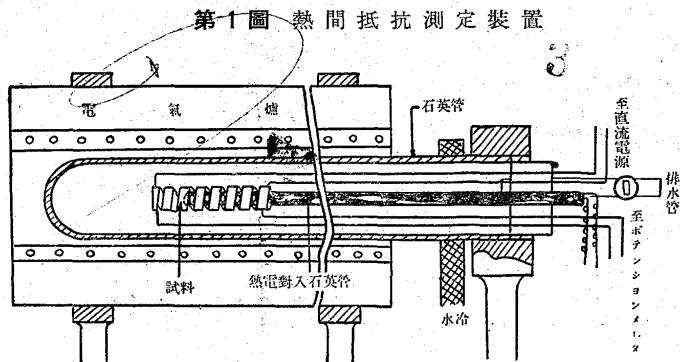
實驗は組織の最も簡単な黒心可鍛鑄鐵に就て行て見た。

其の方法としては顯微鏡による直接觀測と電氣抵抗の變化による間接測定との兩者を採た。

鋼の溫度による電氣抵抗の變化に就は既に古く本多<sup>1)</sup>博士と清水氏との研究があり、其によると  $A_1$  變態點に於て急激に電氣抵抗が増加して居る。今完全に黒鉛化を起し塊狀の遊離黒鉛とフェライトのみになつて居る黒心可鍛鑄鐵

を  $A_1$  變態以上の溫度に保持し、遊離黒鉛から炭素がフェライト内に擴散しオーステナイトを生成して行く現象は丁度  $A_1$  變態の空間的進行と見られるのであつて、其電氣抵抗は當然増加すべきであり、又之により組織の變化の進行状態を繼續的に觀測することが出来る。

實驗裝置は第 1 圖の如くで、試料はなるべく全長を長く



する爲之を螺旋狀に旋盤で切り其の兩端から  $1A_p$  の電流を通し、試料の二點の電位差をポテンションメーターによつて觀測した。爐内は最初は酸化脱炭を防止する目的で排氣ポンプを用ひて減壓したが、減壓せずとも充分密閉して行ふ時には殆ど酸化も脱炭も起らないことを確め得たので其後は排氣を行はずに實驗を行た。

之に用ひた可鍛鑄鐵の成分は次の如くで其顯微鏡組織は第 4 圖の如くである。

C	Si	Mn	P	S
2.56	1.14	0.23	0.160	0.042

實驗の方法は圖の如く大石英管の内部に圖の如く熱電對

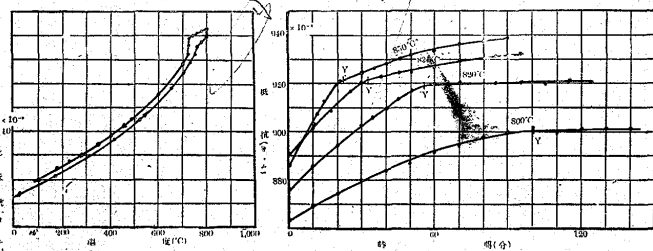
\* 特殊鑄物株式會社

<sup>1)</sup> Honda & Shimizu; Science Report. T. I. V. VI. 1917. p. 219.

並に電位差測定用電線を接続した試料を入れ、一方電気爐は其時の測定温度より約 50~100°C 高温に加熱し置き之に石英管を挿入し可成速に一定温度に試料を上昇せしめる様にした。處定温度の保持は特に注意して手により一定に保ち約 5~10 分間毎に抵抗を測定した。先づ希望の實驗を行ふ前に、前記成分の可鍛鑄鐵の温度上昇による比抵抗の變化を見るに第 2 圖の如くであつて、昇温中には明かな A<sub>1</sub> 變態による抵抗の變化を示さず。

之れを 800°C に保持し居る間に組織の變化により抵抗

第 2 圖 温度と電気抵抗の關係 第 3 圖 時間と電気抵抗の關係

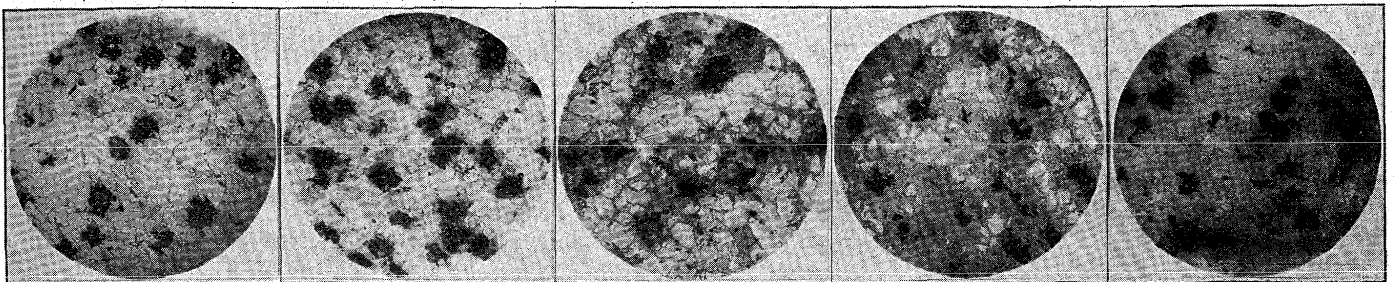


増加し、次いで冷却の際には明に A<sub>1</sub> 變態點に於て大なる抵抗の減少を示して居る。

次いで目的の實驗に移り保持温度を種々變へ其間の抵抗の増加を測定し、之と時間との關係を示すに第 3 圖の如くなつた。之れによつて見るに各温度の場合とも最初はほぼ直線に近い状態で抵抗を増加してゐるが、或る時間後に於てやゝ急に曲線が曲り、それ以後は抵抗の増加率を減少し次第に水平線に近づいてゐる。而して此等の變化は温度の高い場合程速である。

顯微鏡による直接觀測は同一の試料から一回轉の螺旋を切り出し、之を同一の電気爐内で各温度に種々の時間保持し、其温度から水中に投入して急冷し内部のオーステナイトの發達状態を顯微鏡によつて檢べた。今一例として 830°C の場合を示すと寫眞、第 4~8 圖の如くで、黒鉛を中心として次第にオーステナイト(寫眞ではマルテンサイト)が發達してゐる。此處に此等の組織から第 3 圖の Y と記

第 4 圖 加熱前 ×70 第 5 圖 7分後 ×70 第 6 圖 20分後 ×70 第 7 圖 35分後 ×70 第 8 圖 50分後 ×70



(約 1/2 に縮寫す)

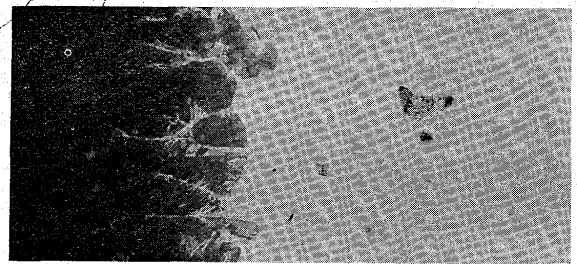
57 x 11 = 6.27

載した急曲點の前後の状態を觀察するに各黒鉛から發達して來たオーステナイトが此點の附近で互に連絡し、今までフェライトがオーステナイトを包圍したのが、逆にオーステナイトが残留せるフェライトを包圍する状態に移り變ることが認められる。

### 3. 燒鈍黒鉛より炭素擴散の説明

前節に於て行つた實驗の如き遊離黒鉛よりの炭素の溶出は A<sub>1</sub> 變態を伴ふ一種の滲炭と見なされるものであつて、以下炭素擴散說によつて此の現象を數理的に説明し、且かくして求め得た炭素擴散率を他の實驗から求め得た値に比較し、鑄鐵内の炭素擴散状態を定量的に見るに以下説明の如くなる。第 4~8 圖の寫眞に見る如く燒鈍黒鉛の周圍に發達するオーステナイトは燒鈍黒鉛に同心的に發達するもの以外に結晶粒の境界に沿て走るもの等あるが、かゝる不規則的發達の原因に就ては Schwarz<sup>2)</sup> & Junge は珪素の分布が可鍛鑄鐵の白鈍時の不規則分布を其まゝ保持し居ることによると説明して居る。今アームコ鐵を水素で充分脱炭した極く不純物の微少な鐵に 820°C で木炭粉に炭酸バリウムを加へた滲炭劑で滲炭したものを見るに寫眞第 9 圖の如く殆ど與炭面に平行してオーステナイトが發達して居ることが認められる。よつて今イデアルケースとして燒鈍黒鉛を球と見且つオーステナイトが其の周圍に同心

第 9 圖 純鐵に 820°C で滲炭せるもの ×170



的に發達するものと考へて次の理論を進めた。

第 10 圖の如く、黒鉛の半径を、a 之に接觸するオース

<sup>2)</sup> Schwartz & Junge; Trans. Am. Found. Ass. XLII 1934 p. 94.

テナイトの炭素固溶量を  $W$ 、又其オーステナイトの最小炭素固溶量（状態圖の  $A_3$  線）を  $q$ 、フェライトの最大炭素固溶量を  $\sigma$  とする。今  $r$  なる半径にまでオーステナイトが發達したとし、次の瞬間  $\delta t$  の間になほ  $\delta r$  だけオーステナイトの半径が増大したとする。かくすれば  $\delta t$  の時間に  $\delta r$  の間にオーステナイトの擴散によって入り来る炭素量は

$$4\pi r^2 k (\partial v_a / \partial r)_r \delta t$$

$\delta r$  の間からフェライト内の擴散によってフェライト内に出る炭素量は

$$4\pi r^2 h (\partial v_a / \partial r)_r \delta t$$

而して此の兩者の差が  $4\pi r^2 \delta r$  なる球殻内に含有されて  $\delta r$  なる範圍を炭素量  $q$  なるオーステナイトとしたとする即ち  $\delta r$  だけオーステナイトの範圍が増大したとすれば

$$k (\partial v_a / \partial r)_r \delta t - h (\partial v_a / \partial r)_r \delta t = (q - \sigma) \delta r \dots (1)$$

茲に  $k \dots$  オーステナイト内の炭素擴散率

$h \dots \propto$  鐵内の炭素擴散率

$v_a \dots$  オーステナイト内の炭素濃度

$v \dots \propto$  鐵内の炭素濃度

勿論此の際にはオーステナイトとフェライトとの境界に於てオーステナイトの炭素固溶量が多少にても其最小炭素固溶量より増加すれば容易に其だけの炭素をフェライトに與へオーステナイトの範圍を増大するものとしたのである。今簡単に焼鈍黒鉛の周圍のオーステナイトの炭素濃度は常に定常状態に保れるものと假定し、且フェライト内の固溶炭素の勾配をないものと見れば次の如く(1)式を解くことが出来る。

$$(\partial v_a / \partial r) = 0$$

又半径の方向にのみ擴散が進む場合の炭素分布の變化は一般に

$$\partial v_a / \partial t = k/r \cdot \partial^2 (r v_a) / \partial r^2 \dots (2)$$

之の定常状態を取れば

$$k/r \cdot d^2 (r v_a) / dr^2 = 0$$

之を解けば  $v_a = A + B/r$

次に  $r = a$  に於て  $v_a = W$  (黒鉛に接するオーステナイトの飽和炭素量)

$r = r_a$  に於て  $v_a = q$  なる條件を入れて  $B$  を定めれば

$$W = A + B/a \quad q = A + B/r_a$$

$$\therefore B = a r_a (W - q) / (r - a)$$

故に  $(\partial v / \partial r)_{r_a} = a(W - q) / r_a (r_a - a) \dots (3)$

之れを(1)式に入れて整理すれば

$$(q - \sigma) \delta r = k_a (W - q) / r_a (r_a - a) \delta t \dots (4)$$

よつて

$$t = \int r_a (r_a - a) (q - \sigma) / k_a (W - q) dr_a = (q - \sigma) / k_a (W - q) \cdot (r_a^3 / 3 - a r_a^2 / 2 + c) \dots (5)$$

而して  $t = 0$  に於て  $r_a = a$  なる最初の條件を入れて

$$c = a^3 / \sigma$$

故に  $t = (q - \sigma) / k_a (W - q) \cdot (r_a^3 / 3 - a r_a^2 / 2 + a^3 / 6) \dots (6)$

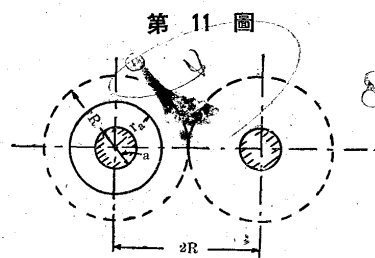
之れが球状の焼鈍黒鉛からオーステナイトがフェライト内に滲出して行く時の其半径と時間との關係を示すものである。

次に以上の如くして求め得た數式に夫々必要な値を入れて實際に近似計算を行つて見た。

$(q - \sigma) / (W - q)$  は鐵炭素平衡圖によつて定まる温度のみの函數であつて、今之を  $P$  とすれば(6)式から

$$k = P/t \{ (r_a^3 / 3 - a r_a^2 / 2 + a^3 / 6) / a \} \dots (7)$$

となり焼鈍黒鉛の周圍に發生したオーステナイトの厚さを知れば  $k$  が求められる。第3圖の實驗結果に就て見るに、



第11圖

$Y$  なる點は各焼鈍黒鉛から發生してきたオーステナイトが互に連絡してフェライトの部分を含む状態に達した點であつて、第11圖の如く  $r_a$  が  $R$  即ち二つの黒鉛間の距離の半分に達した状態にあるものと考へられるのである。よつて  $t$  を  $r_a$  が  $R$  に達するまでの時間として第3圖の  $0$  より  $Y$  點までの時間を取ることが出来る。

次に實驗に用ひた材質に就て  $a$  及び  $R$  の價を顯微鏡によつて其平均値を求めた。黒鉛の分布の如きものは勿論一定でなく同一の試料のものにも大小種々の大きさのものが遠近種々の間隔にあるが、約  $10 \text{ mm}^2$  の全面に就て觀測した値は大體次の如くであつた。

次に實驗に用ひた材質に就て  $a$  及び  $R$  の價を顯微鏡によつて其平均値を求めた。黒鉛の分布の如きものは勿論一定でなく同一の試料のものにも大小種々の大きさのものが遠近種々の間隔にあるが、約  $10 \text{ mm}^2$  の全面に就て觀測した値は大體次の如くであつた。

$$a = 0.04 \text{ mm (但し } 0.015 \text{ mm 以下のものは省略す)}$$

$R=0.115\text{mm}$  (但し  $0.025\text{mm}$  以下のものは省略す)  
 而して之に状態圖から求められる次の如き値を入れ (7)

式を解いて  $k$  を求めた。

温度 t(分)	W	q	p	k(mm%min)	k(mm%hr)	
80°C	100	0.70	0.47	2.00	$1.270 \times 10^{-4}$	$7.6 \times 10^{-3}$
820	55	0.73	0.40	1.18	$1.370 \times 10^{-4}$	$8.2 \times 10^{-3}$
835	32	0.75	0.32	0.77	$1.520 \times 10^{-4}$	$9.1 \times 10^{-3}$
850	21	0.77	0.28	0.57	$1.730 \times 10^{-4}$	$10.4 \times 10^{-3}$

但し此の際 W は此の材質に就て測定した第 14 圖から求め q は  $\alpha \rightarrow \gamma$  の變化であるので  $Ac_3$  の方を取ることにした。

今以上の結果を著者が鋼の脱炭<sup>3)</sup>の研究に於て求めた炭素の擴散率に比較して見るに、其材質並に測定方法により多少の相違はあるが大體兩者が近似の値であることが認められるのである。次表は脱炭の實驗より求めた  $k$  の値である。

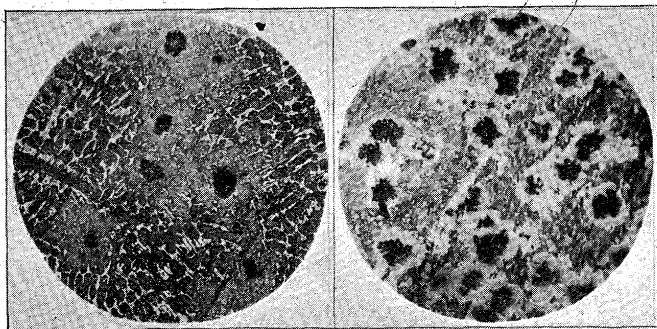
温度 °C	k (mm% hr)	測定方法
830	$5.0 \times 10^{-3}$	Johansson の實驗より
820	$4.5 \times 10^{-3}$	鋼の脱炭より計算
820	$8.0 \times 10^{-3}$	純鐵の滲炭より計算
850	$10.0 \times 10^{-3}$	Johansson の實驗より
860	$14.8 \times 10^{-3}$	鋼の脱炭より計算

#### 4. 結 論

以上の如く黒心可鍛鑄鐵の燒鈍黒鉛の周圍の炭素擴散の状態を観察するに、全く鋼の滲炭脱炭と同一原理の許に生じ居ることが認められるのである。なほ黒心可鍛鑄鐵製造の際のセメントの黒鉛化現象を見るも第 12 圖並に第

第 12 圖

910°C, 6 時間燒鈍, 800°C より水中冷却 ×70. 2% 硝酸腐蝕



第 13 圖

920°C にて充分燒鈍したるものを 710°C に 5 時間保持爐中冷却, ×70, 4% ピクリン酸腐蝕

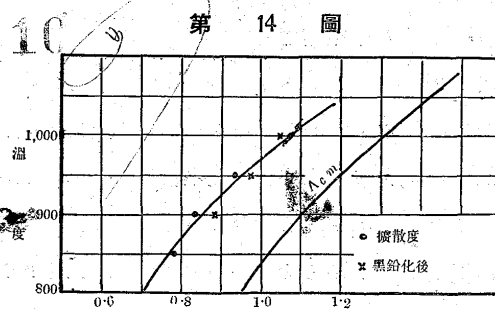
13 圖の寫眞の如く遊離炭素は常に何等かの核を中心とし又は既成黒鉛粒を中心として之にオーステナイト内又はフェライト内を擴散して次第に集合し行くことは明であつて、此處にも本研究に述べたと同様な炭素の擴散が認められるのである。

終りに本研究は舊國産工業株式會社冶金研究所に於て行はれたものであつて、御指導に與りし菊田博士に感謝の意を表する次第である。

(附記) 黒鉛と接觸するオーステナイトの炭素飽和量

鑄鐵の如く幾多の不純物を含有するものにあつて、オーステナイトの炭素飽和量を一般の鐵炭素平衡圖の  $Ac_m$  線に取ることは出來ない。よつて茲では本文の W を決定する爲本研究に於て使用した可鍛鑄鐵に就て次の如き測定を行た。

實驗は二系のものに就て 850, 900, 950, 1,000°C の各温度に於て行た。材質は同時に鑄造した前記の白銑を取り、一方は此等の温度で充分燒鈍し充分遊離セメントの分離したる後なほ十數時間其温度に保持し後急冷したもつたから分析試料を採り、他は之を一度完全な黒心可鍛鑄鐵とし全部の炭化物を遊離黒鉛としたものを再び上記の各温度に十數時間保持し急冷して試料を採た。かゝる二系のもつた理由は、前者はセメントと接觸し平衡にあつたもつたから黒鉛と接觸の平衡に導いたもつたであつて、若しオーステナイトの含炭量が平衡になほ達せずとすれば、其は炭素量が平衡より大なることになる。又後者はフェライト間に黒鉛



ば、其は炭素量が平衡より大なることになる。又後者はフェライト間に黒鉛

を擴散せしめたのであるから、なほ平衡に達せずとすれば其は炭素量が平衡より小なることになるのである。分析は注意して化合炭素量を求めたのである。第 14 圖は同一處理を行た試料から、二回分析を行ひ其の平均値を求めたものである。

3) 著者「鐵と鋼」昭和 11 年, p. 17 並に昭和 9 年 p. 657