

鑄鐵に及ぼすガスの影響

(昭和 23 年 4 月本會講演大會講演)

前川 静 彌*

THE EFFECTS OF GASES ON CAST IRON

Shizuya Maekawa

Synopsis: — The author investigated the effect of gases (CO, CO₂, N₂, H₂ etc.) on cast iron. The results obtained are as follows: —

- (1) Keeping at 900°C, N₂ hinders graphitization, but quickens it at the cooling stage.
- (2) The previous history and treatment affect graphitization characteristic periodically.
- (3) Gases which quicken the solution of graphite hinder its precipitation, and those hinder the solution quicken its precipitation.

〔I〕 緒 言

Fe-C 系合金に於ける黒鉛生成の問題は種々の観点から考へられるであらうが、筆者は熔銑に及ぼすガスの影響に就て実験を行ふ傍ら、パーライト鑄鐵及び白

銑の組織に對して H₂, N₂, CO, CO₂ 等のガスが高温に於て如何なる影響を與へるかに就て実験を行ひ、一、二の興味ある現象に就て述べる。

〔II〕 實驗準備

試料調製並に實驗條件を第 1 表に示す。

第 1 表 實 驗 準 備

區 分		摘 要									
試 料	使用 爐 型	50kg 高周波電氣爐, 乾燥砂型(長さ 150mm, 徑 15mm)									
	試料 大小	長さ 15mm, 徑 10mm									
作 業	使用材料		C	Si	Mn	P	S				
		本 溪 湖 鉄 鐵	3.37	1.46	0.78	0.031	0.032				
		海 綿 鉄	0.04	0.02	0.05	0.004	0.022				
		金屬 シリコン	—	99.56	—	—	—				
業	試料成分	試料番號	處 理	T.C	G.C	Si	Mn	P	S	N ₂	FeO
		0 (白 銑)	急 冷	3.20	—	1.99	0.62	0.168	0.025	—	—
		1 パーライト	—	"	2.67	"	"	"	"	0.0042	0.042
		2 鑄 鐵	O ₂ 2l	"	2.71	"	"	"	"	0.0078	0.046
3	O ₂ 7l	"	2.83	"	"	"	"	0.0031	0.076		
實 驗 裝 置	水素還元法による鐵鋼中の酸素分析裝置改修										
ガスの作業	H ₂ H ₂ (含 O ₂) N ₂ CO CO ₂	30% KOH 溶液電解 H ₂ 18l 中に O ₂ 5.58cc 混入 酸素ガス製造時に出る N ₂ 洗滌 硫酸を Conc. H ₂ SO ₄ と共に約 60°C に加熱分解 無水炭酸ソーダと H ₂ SO ₄ との作用									
實 驗 條 件	最高溫度 加熱速度 冷却速度 ガス流量	900°C 平均 20°C/min 平均 30°C/min 40cc/min									

* 日本製鋼所室蘭製作所研究部

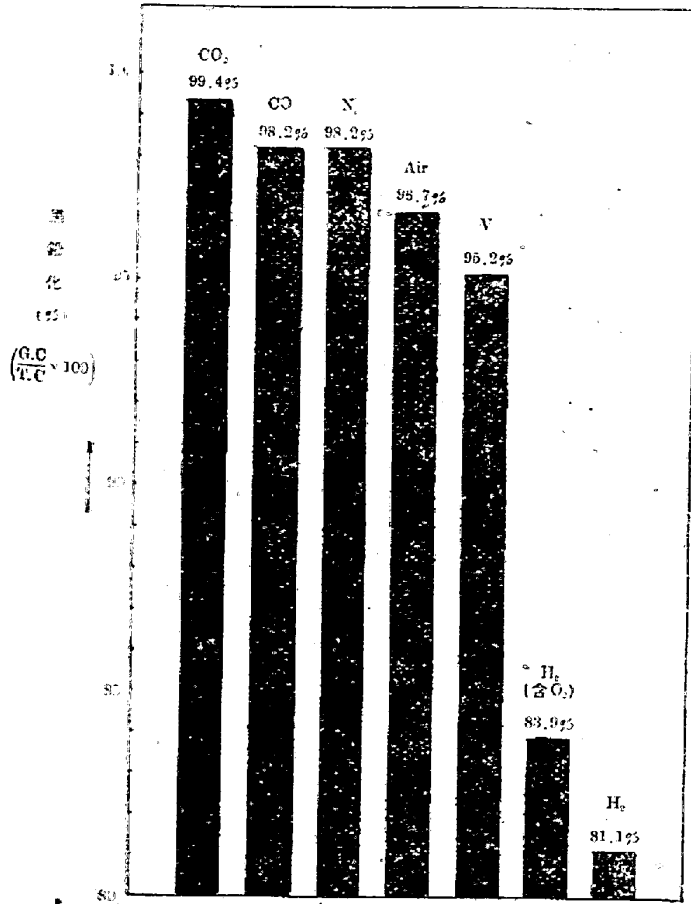
(III) 実験結果

(1) 豫備実験

真空中で 900°C に 1, 3 及び 5 時間保ち水中へ急冷した結果、總てマルテンサイトの地に片状及び筋状黒鉛が出てゐる。即ち 900°C に於てはオーステナイトと黒鉛とからなるものである。一方 1000°C に保持して急冷すると完全なマルテンサイトとなつて黒鉛を全然析出しない。

又金型に急冷して白鉄としたものを種々のガス中にて同一條件で処理した場合、ガスの種類によつて黒鉛化の程度が異り第 1 圖に示す如くその順位は次の如くである。

第 1 圖



CO₂ → CO → N₂ → Air → V → H₂ (含 O₂) → H₂ →

黒鉛化程度小

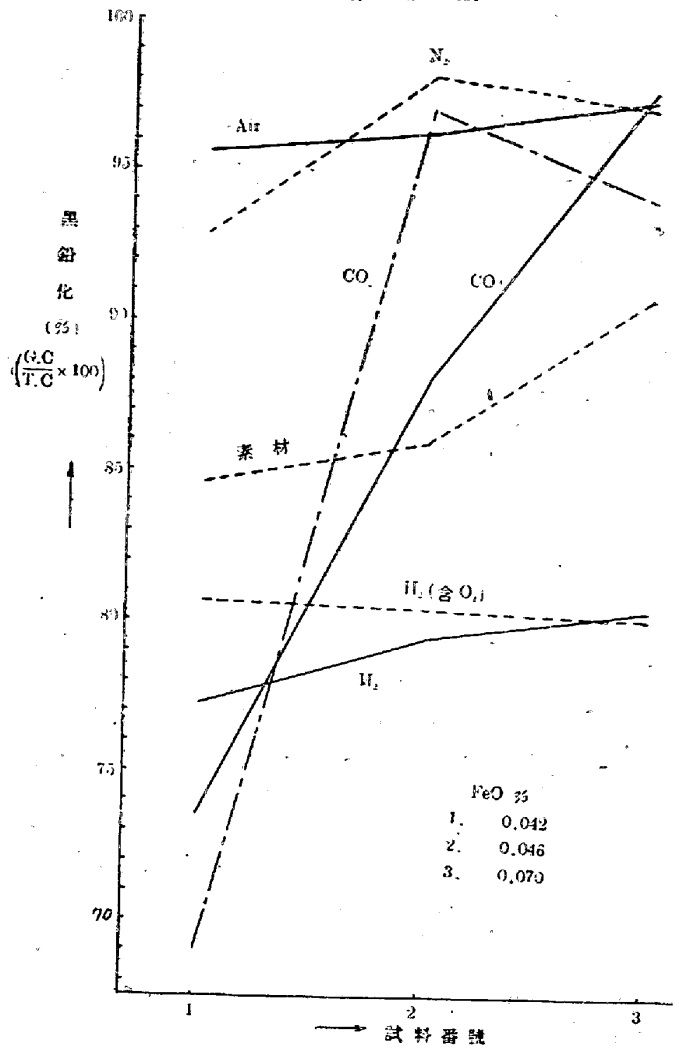
これは既に澤村博士によつて明らかにされてゐる事實である。

(2) FeO 量の異なる試料に及ぼすガスの影響

FeO 量の異なる 1, 2 及び 3 の試料を各ガス中で 900°C に 4 時間加熱後爐冷した結果を第 2 圖に示す。

空気及び N₂ 中では黒鉛化は促進され、初めの試料で黒鉛化の進行してゐたものは空気中で処理すると黒鉛化は若干増加する。然し N₂ 中では一般に増加はす

第 2 圖



るが不規則である。

O₂ を含む H₂ 中で処理すれば黒鉛化の程度は極めて低く、初めの試料の黒鉛化程度には無關係である。

H₂ 中で処理した場合も同様黒鉛化の程度は極めて低いが、初めの試料の黒鉛化が大なるもの程その割合は大である。

CO 中で処理すれば初めの試料の黒鉛化の大なるもの程急激に黒鉛化は進むが、FeO 量の一番少ないものの黒鉛化は低い。CO₂ 中で処理した場合も略々同様であるが多少の不規則性を示す。

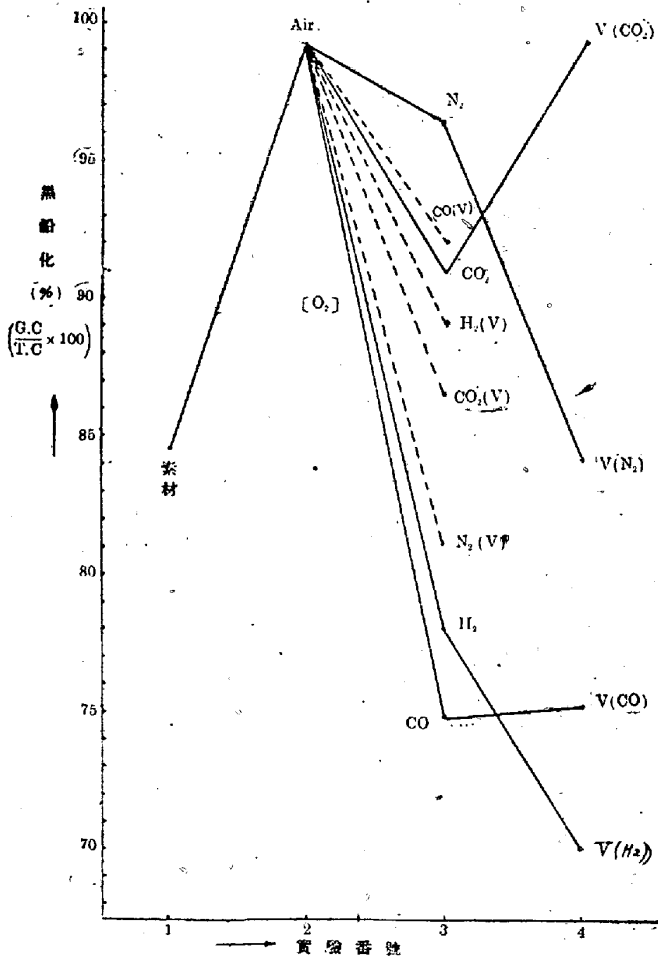
結局 CO 及び CO₂ の如く特に不規則な變化をなすものを除き試料中 FeO 量の差による甚だしい相異は認められなかつた。

然し空気及び N₂ は黒鉛化を促進し N₂ 及び O₂ を含む H₂ は黒鉛化を妨害することは實驗結果より明らかで、その差が非常に大である。これ等のガスは黒鉛化に影響を有することは確かで、解離して原子状態で影響するものと化合物を作ることによつて間接的に影響することが考へられる。

(3) 黒心可鍛鑄鐵に及ぼすガスの影響

試料を 900°C で 5 時間加熱後爐冷したもの（組織はフェライトと焼鈍炭素とよりなる）を各ガス雰囲気中で処理した結果を第 3 圖に示す。即ち加熱から冷却迄同一雰囲気で行つた場合の黒鉛化程度の順次は次の如くである。

第 3 圖



$N_2 \rightarrow CO_2 \rightarrow H_2 \rightarrow CO \rightarrow$ 黒鉛化程度小

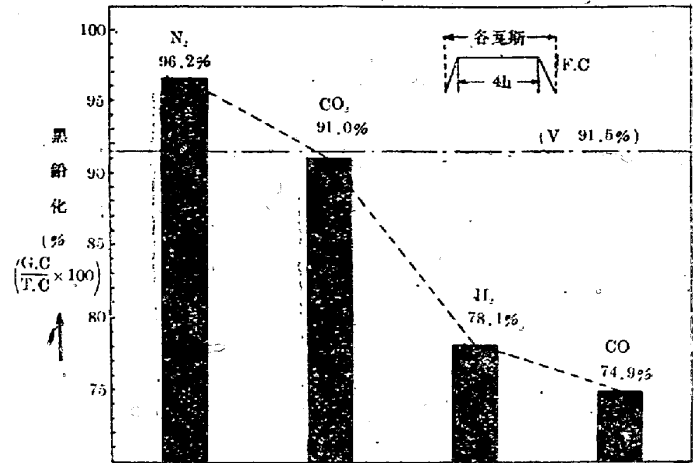
又冷却時に真空とした場合の黒鉛化程度は次の如くである。

$CO \rightarrow H_2 \rightarrow CO_2 \rightarrow N_2 \rightarrow$ 黒鉛化程度小

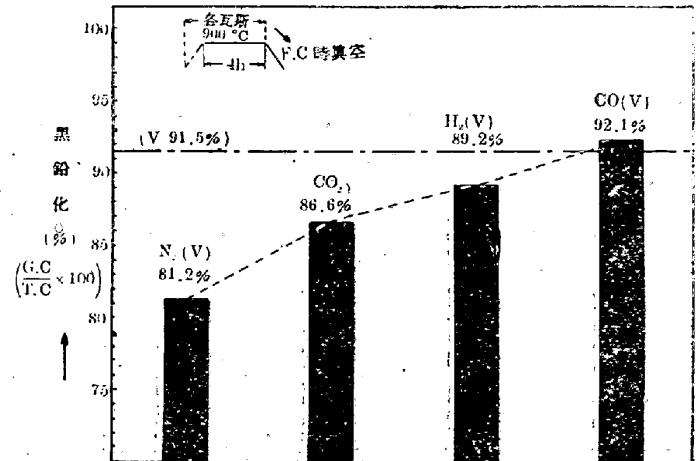
即ち冷却時に於ける処理方法によつてガスの黒鉛化に及ぼす影響は全く逆となる。この関係を第 4 圖に示す。

この様に逆な結果を得たことは次の如く考へられる。先づ真空中で同一処理を行へば黒鉛化は 91.5% である。これを標準として考へると (a) 圖に於ては N_2 は黒鉛化を促進し、 CO_2 は影響なく H_2 及び CO は黒鉛化を阻害してゐる。又 (b) 圖に於ては CO のみが影響なく H_2 、 CO_2 及び N_2 は黒鉛化を妨害する。

第 4 圖 (a)



第 4 圖 (b)



結局 a 及び b 圖の相異點は冷却時に於て b は真空處理を行つたものに過ぎない。従つて 900°C に於ける黒鉛化の程度は a 圖も b 圖も同一と考へてよい筈である。つまり冷却時の雰囲気氣が黒鉛化に極めて影響を及ぼすことが判る。

初めに述べた如く 900°C に於てはオーステナイトと黒鉛とからなり、又次に述べる黒鉛化に週期的増減のあることより 900°C に保持してゐる場合と、冷却時に於けるガスの影響とが考へられる。

今上の結果から a 圖に於て CO の影響が最小値で 900°C に於ては 75% の黒鉛化を示すから、a 圖の場合 CO 處理に較べて H_2 、 CO_2 、 N_2 共に黒鉛化を促進する譯であるが、真空中で冷却した場合黒鉛化程度は 91.5%、これに較べると N_2 は黒鉛化を促進し、 CO_2 、 H_2 、 CO は共に妨害することとなる。

次に b 圖の場合にも同様に真空處理に比較して何れも黒鉛化を阻害することとなる。

結局ガス雰囲気氣が固體鑄鐵に影響するのは最高温度に保持してゐる場合と冷却する場合との二つが考へら

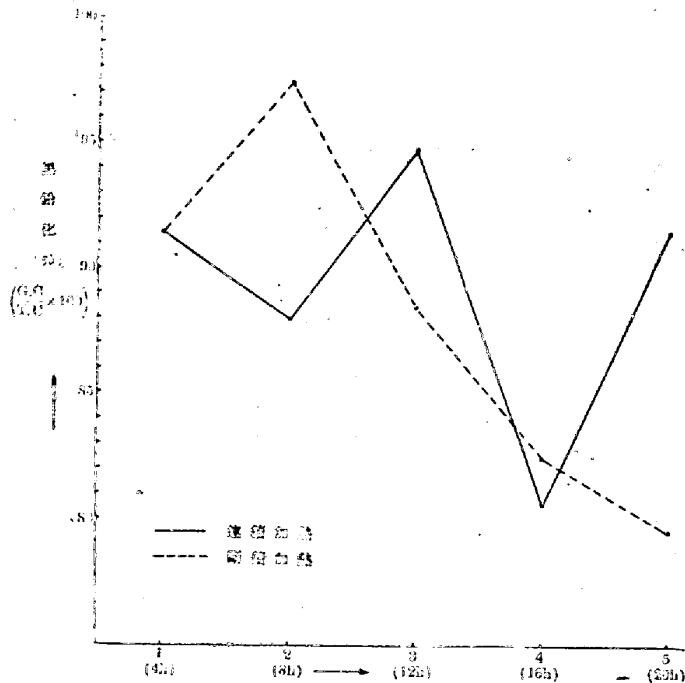
れ、これを各ガスに就て云へば保持してある場合に於ては CO を除く H_2 、 CO_2 及び N_2 は黒鉛化を妨害し、冷却時に於ては N_2 は黒鉛化を非常に促進し CO は影響なく H_2 及び CO は妨害する。

(4) 黒鉛化の週期性

次に第 3 圖に於て各ガスで処理したものを更に真空中で加熱冷却した場合、初めに N_2 及び H_2 で処理したものは黒鉛化の程度は低下し、 CO_2 の履歴を有するものは黒鉛化が促進し CO の場合も若干促進してゐる。

この現象を確認する爲に真空中に於て $900^\circ C$ で保持時間を 4, 8, 12, 16 及び 20 時間と變化し、加熱後同一冷却条件を以て処理した場合と又同じく $900^\circ C$ で保持時間を 4 時間に一定として、同一試料に就て繰返し行つた場合に就て實驗を行つた。即ち第 5 圖に於て連続加熱は $900^\circ C$ に 4 時間保つて爐冷したものを横軸 (1) とし、別に $900^\circ C$ に 8 h 保つたものを横軸 (2) とし断熱加熱は $900^\circ C$ に 4 時間保つたものを一旦爐冷し、これを横軸 (1) 更にこれを 4 時間保つて爐冷したものを横軸 (2) としたものである。

第 5 圖



従來の経験ではパーライト鑄鐵を處理するとフェライトとなるが、加熱時間によつて外側がパーライトとなることが屢々ある。即ちパーライトが一旦フェライトとなり、これが再びパーライトとなることが認められた。その點を黒鉛の量的關係から明らかにする爲にこの實驗を行つた處、圖の如く曲線 (1) は黒鉛化の増加と減少の繰返を示し、曲線 (2) は一旦増加したものが

が處理回数を増す毎に漸次減少する。

即ち黒鉛化は週期的に變化するもので保持時間を増加すると大體 8 時間前後の週期の幅をもち、處理回数を變化すると大體 40 時間前後の幅を有することが判る。即ち同一雰圍氣に於ても黒鉛化の週期的増減が認められる譯である。

[IV] 黒鉛の擴散に及ぼすガスの影響

以上の實驗結果から次のことが考へられる。

鑄鐵の組織は $900^\circ C$ に於てはオーステナイトと黒鉛になる。即ち C の一部はオーステナイト中に固溶するが、これを冷却すると逆にオーステナイトから黒鉛を析出する。この場合ガスは黒鉛の固溶析出に對して影響するもので、固溶を妨害するものと析出を妨害するものとがあつて、前者の場合ガスは析出を促進し後者の場合ガスは固溶を促進する。従つて真空の場合を標準とすれば CO, H_2 , CO_2 , N_2 の順に固溶を妨害する程度は大となり、CO, H_2 , CO_2 , N_2 の順に析出を促進する程度は大となる。

この點から各種ガスの鑄鐵中に於ける存在状態をも推察されるが、この存在状態に就ては何れ別の機會に報告する積りである。

[V] 結 論

以上述べたことを總括すると

(1) CO 及び CO_2 は試料成分の僅かな差でも非常に敏感に黒鉛化に影響するが、大體 CO_2 が最も著しく黒鉛化を促進し N_2 がこれに次ぎ CO, H_2 は阻止する。

(2) 真空中に於て加熱する場合保持時間の變化及び繰返回数によつて、黒鉛化は週期的に増減し前者は一般に後者よりその幅は小である。

(3) 一般に黒鉛の固溶を促進するものは析出を妨害し、又逆に固溶を阻害するものは析出を促進する。

(4) 最高温度に於ける保持条件と冷却時に於けるガスの影響は全く逆である。黒鉛化に及ぼすガスの影響を論ずる場合には、最高温度に於る保持条件(固溶)及び冷却時に於る条件(析出)を明瞭にする必要がある。

(5) N_2 及び H_2 は相反的な性質を示し、CO 及び CO_2 は非常に不規則であつて確實な影響は捉み難い。

終りに本研究の發表を許可せられたる株式会社日本製鋼所に敬意を表すると共に御懇篤なる御指導を賜つた室蘭製作所々長兼研究部長小林佐三郎博士に感謝する。尙本實驗遂行に當り終始熱心に協力せられたる研究部小松文彦及び山口鐵司兩社員の勞を多とする。

(昭. 23. 6 月寄稿)