

可成り大きな炭化物が点在し、WO₂ は粒界に沿つて炭化物の析出が認められる。WO₃ は細かい炭化物が一様に析出している。W+Mo の組織は前述の Mo の影響に於いて述べた組織と比較すれば、WO₁ は O₄, WO₂ は O₂, WO₃ は O₁ と類似の組織を示し W より Mo の方が炭化物に大きな影響を与える事が判る。

以上の実験結果より適当な (W+Mo) 量を決定するに再加熱硬度は試料により大差なく、時効硬度は WO₁ を除けば可成り安定して居り、前述の W 及び Mo の影響の結果も勘案して (W+Mo) は (3+5)~(5+3)% が適当と思考する。

V. 結 言

上述の結果を要約すると次の通りである。

- (1) Ni-Cr-Co 系耐熱鋼の時効に及ぼす W, Mo. 及び W+Mo の影響を調べた。
- (2) 溶体化処理, 時効温度及び時効時間の硬度に及ぼす影響並に顕微鏡組織を観測した。
- (3) W, Mo 及び W+Mo の最も適当と思考される組成を次の如く提案した。

W 3.0~5.0%, Mo 3.0~5.0%, (W+Mo) (3.0+5.0)~(5.0+3.0) (昭 29—1月寄稿)

文 献

小柴, 九重: ガスタービン用耐熱鋼の研究第3報
鐵と鋼, 第39年第5号 (1954) p.505

白心可鍛鑄鐵の脱炭特異層生成に関する研究 (I)

(ミルスケールによる脱炭の場合)

(昭和 27 年 11 月本会講演大会にて講演)

茨 木 正 雄*・島 野 宏*

STUDIES ON FORMATION OF THE DISTINCTIVE LAYER OF WHITE-HEART MALLEABLE CAST IRON (I)

Masao Ibaragi and Hiroshi Shimano

Synopsis:

The characteristic structure of white-heart malleable castings in their distinctive outer layer was described. It was compared with the microstructure of the peeled one on which was studied by J.C.W. Humfrey and others in England. By microscopic examination, sulphur print and chemical analysis, it was recognized that such a sulphide penetration as in the case of the peeled layer did not exist in this layer but on the contrary desulphurization occurred.

Under various conditions, white castings were decarburized with mill-scales and tested by a microscope, and it was manifest that the time or the temperature of decarburizing process did not give any influence on the depth of the distinctive layer, but the pearlite band which existed in this layer/metal interface changed considerably. In consideration of the furnace atmosphere the mechanism of formation of this layer was described.

I. 緒 言

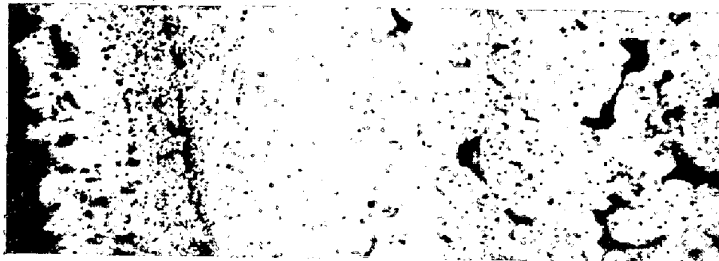
我々は多年にわたり白心可鍛鑄鐵の組織を観察しているが、夫等の鑄物の外層に特異な組織が存在していることを認めている。即ち鑄物の表面から 0.2mm 内外の深さの部分に亘つて塊状或は微粒子状の炭化物が集中析出し粒界酸化を起し、パーライトの析出しているものも

ある。これらのパーライトが特異層と内部フェライト層との境界部で帯状を形成している場合も多々認められた。

写真1は代表的特異組織を有する白心可鍛鑄物の顕微鏡写真で、写真2はその試料の特異組織中のパーライト

* 大阪大學産業科學研究所

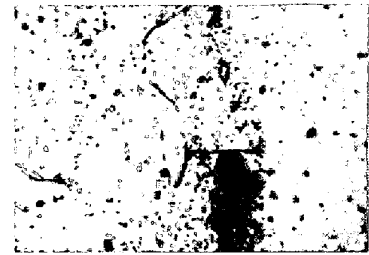
←特異層→
パーライトバンド



寫眞1 脱炭特異層を有する白心可鍛鑄鐵の顯微鏡組織
(5% picric acid sol. 腐蝕)

×128 (1/2 縮寫)

←端 パーライト バンド 中心→



寫眞2 寫眞1 と同一試料で
パーライトバンドを更に
高倍率で撮影したもの
×400 (1/2 縮寫)

バンドの部分を高倍率で撮影したものである。

英国に於て Humfrey¹⁾ 及び教氏^{2)~5)} の人々が白心可鍛鑄鐵の Peeling と稱して、夫等の鑄物に生ずる表面欠陥について研究を行い詳細に報告している。

彼等の所謂 Peel 層というのは、その顯微鏡組織上の様相が我々の認めた特異層によく類似した点もあるが、鉄の硫化物の集中層があつて、或る場合には内部のフェライトと Peel 層の境界部で鉄の硫化物の膜を形成して外力が加えられるとその層が鑄物から剝離する事が一つの特徴である。而してこれらの Peel 層は表面からの深さが数 mm に及ぶ事がある。

Peel 層生成の主因は白銑を鉍石で包み脱炭した場合に之等の鉍石中に含有される硫黄分が多いために、脱炭雰囲気中の SO₂ 含量が高くなつて、鉄の硫化を生じ Peel 現象を起すと考えられている。

彼等の Peel 生成の機構に関する一考察を述べると、雰囲気中の SO₂ ガスによつて、先づ硫化鉄が生成されこの化合物に対して酸化性である雰囲気によつて、FeO も一部生成される。同様にして Si 及び Mn も酸化され、これらの oxide は silicate を形成する。FeS はこれらの FeO 或は iron silicate 等と共晶を構成し、これらの共晶物は高い可鍛化温度では熔融し可動性を増し内部へ容易に侵透すると考えられる。この様にして硫黄は脱炭の進行と共に鑄物の内部へ移動し、Peel 層を形成すると考えられる。

我々の認めた組織は 0.2mm 内外の非常に浅い場合であつて、Peel 層とは同一現象であるとは考えられないので、之等の脱炭特異層の生成機構を探究するために実験を進める事にしたい。

II. 顯微鏡組織試験

多数の白心可鍛鑄物の顯微鏡組織試験を行い、これらの何れの試料にも脱炭特異層の存在する事を認めた。然

し乍らこれらの特異層は夫々の試料について顯微鏡組織の様相に多少差違が認められ、組織の上から次の三つの型に大別する事が出来る。

- 1) 粗粒塊及び微粒子状のものが集中析出し、その部分が粒界酸化を起しているもの。
- 2) パーライトが特異層と内部フェライト層との境界部で带状を形成して析出し、他の点は 1) と同様のもの。
- 3) この特異層一帯にパーライトが集中析出しているもの。

この様に脱炭特異層の顯微鏡組織に差異があるのは多分夫々の脱炭処理に於ける条件が異なるためであろう。

特異層中の粗粒塊或は微粒子状の析出物は珪素、マンガ及び鉄の Oxide 或は Silicate 類であると思われる。我々の場合は Peel の如き硫化物の集中層を確認する事が出来なかつた。

III. 脱炭処理後の白心鑄物試料の C と S の分布状態

白心可鍛鑄物の表面の特異層中にパーライトが存在している事は顯微鏡組織試験によつて確認されたが、硫化物の集中層は認める事が出来なかつた。そこで鑄物の表面から中心部へかけての C と S の分布状態を知るために次の様な実験を行つた。

3種類の直径 20mm×長 250mm の白銑の試験棒を鑄造し、ミルスケールで包み脱炭処理を行つた。之等の白銑試料の化学成分は第1表の如くである。

第1表 テストピースの化学成分

試料番號	C%	Si%	Mn%	P%	S%
1	2.96	0.817	0.363	0.108	0.205
2	2.95	0.817	0.363	0.098	0.190
3	3.03	0.836	0.363	0.098	0.190

脱炭条件及び脱炭後の顕微鏡組織試験結果は第2表の通りである。

第2表 脱炭処理後の顕微鏡組織

実験 No.	時間	温度	特異層の深さ	特異層中の析出物その他
1	24hrs	1080°C	0.15mm ~0.20mm	塊状及微粒子
2	24hrs×2* =48hrs	1080°C	0.30mm ~0.35mm	状の酸化物, 粒界酸化, パ
3	24hrs×3* =72hrs	1080°C	0.35mm ~0.40mm	ーライトバン
4	24hrs×4* =96hrs	1080°C	0.40mm ~0.45mm	ド

* 数字は24時間毎に新しいミルスケールを添加して脱炭を繰り返した回数を示す。

脱炭を繰り返す毎に新しいミルスケールが使用された。この表から明かな様に脱炭回数の多い程特異層が深くなる事が認められた。ここで注意すべきことは新ミルスケールを加えないで単に時間を伸ばしただけでは脱炭層は深くないことである。これらの顕微鏡写真を写真3~6に示す。

化学分析用試料として実験2に使用された3種類(第1表における1~3)の試験棒を採用した。これらの試験棒は殆んど同様な顕微鏡組織を呈し、特異層の深さも殆んど差異がなかった。

切込深さ0.35mm 宛表面の旋削を行い、各回毎に分析試料を採取して、CとSを定量した。その結果は第3表の如くである。

この表から明かな様に表面から0.35mmの部分で脱炭している事が分るが炭素の分布については、パーライトバンドの存在にも拘らず分布状態の異状は認められない。これはパーライトバンドの巾がせまく、従つて0.35mmの切込みではその影響が分析結果に現われなかつたものと思われる。

第3表 試験棒のC及びSの分析結果

試験棒 No.	分析元素	表面からの距離 mm					
		0.35	0.70	1.05	1.40	1.75	2.10
4(1)	S%	0.093	0.159	0.158	0.189	0.189	0.204
5(2)		0.071	0.138	0.153	0.171	0.171	0.188
6(3)		0.084	0.141	0.150	0.171	0.171	0.187
4(1)	C%	0.109	0.240	0.295	0.368	0.521	0.825
5(2)		0.128	0.192	0.414	0.414	0.521	0.835
6(3)		0.122	0.207	0.377	0.377	0.484	0.789

() 内の数字は白銑 No. を示す。

←特異層→
パーライトバンド

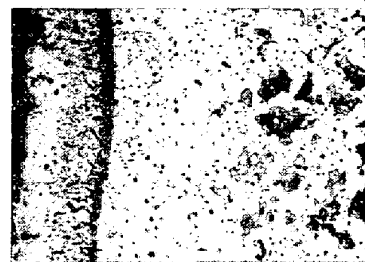


写真3 1080°C, 24hrs 脱炭した試料の特異組織 (白銑 No. 1) ×128 (1/2 縮寫)

←特異層→
パーライトバンド

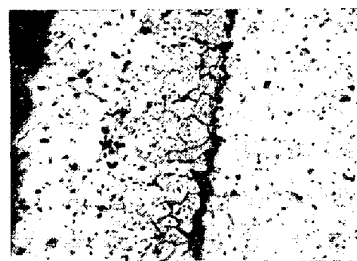


写真4 1080°C, 24hrs×2=48hrs 脱炭した試料の特異組織 (白銑 No. 1) ×128 (1/2 縮寫)

←特異層→
パーライトバンド

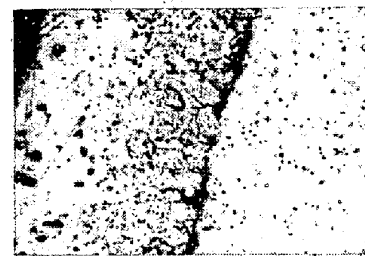


写真5 1080°C, 24hrs×3=72hrs 脱炭した試料の特異組織 (白銑 No. 1) ×128 (1/2 縮寫)

←特異層→
パーライトバンド

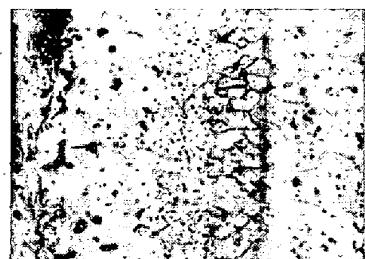


写真6 1080°C, 24hrs×4=96hrs 脱炭した試料の特異組織 (白銑 No. 1) ×128 (1/2 縮寫)

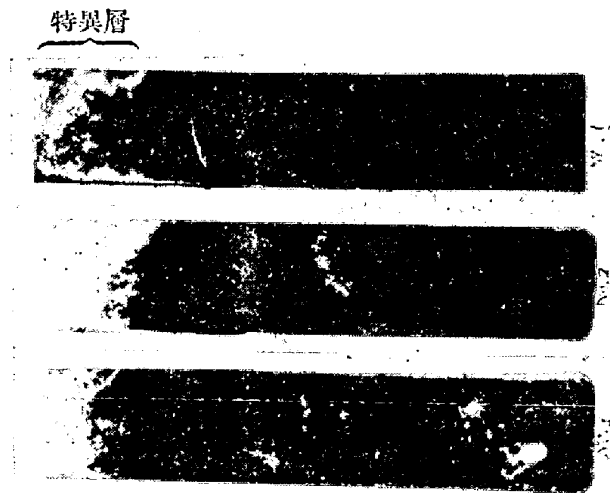
(何れも 5% picric acid alcohol. sol. 腐蝕)

IV. サルファープリントによる實驗

我々はⅢの化学分析實驗結果から特異層の部分が脱炭している事を知つたが、夫等の値は0.35mmの部分の平均値を示すものであつて、局部的の温度差が分らない。そこで更に細い分布状態を調べるためにサルファープリントを試みた。

顕微鏡試料の断面をそのまま使用したのでは特異層の部分が極めて浅いから異状を認める事が困難であつた。そこで6×17×75mmの短冊型の白銑試料を脱炭(1080°C 24hrs ミルスケール使用)し、檢鏡によつて特異層の存在を確認した後試料の表面を斜に研削して全長に於いて1mmの勾配を持たせて、サルファープリント用の面とした。その結果特異層の部分が約10mmの巾を持つ様になつた。この實驗に使用した白銑試料の分析結果は次の通りである。

Total C	Si	Mn	P	S
3.07%	0.761%	0.321%	0.094%	0.128%



寫真7 サルファープリント

写真7はこれらの代表的サルファープリントである。この様に何れの試料共に特異組織の部分が略一様に薄くプリントされている。従つて特異層には硫化物の集中層は存在せ寧ろ一様に脱炭しているものと考えられる。

V. 脱炭温度及び時間の影響

Ⅲに於ける實驗によつて、特異層の深さは新しい、mill-scaleを加えて、脱炭処理を繰り返す事によつて増加する事が認められた。そこで脱炭温度がこれらの特異層の生成にどの様な影響を及ぼすかを確めるために次の實驗を行つた。

厚さ3mm、巾6mm、長さ60mmの板状白銑試料4枚をミルスケールと共に鋼製チューブに入れ、電気炉に挿入し950°Cで20時間加熱した。更に1000及び

1050°Cで夫々20時間同様な方法で脱炭処理を行つた。之等の試料の化学成分は次の通りである。

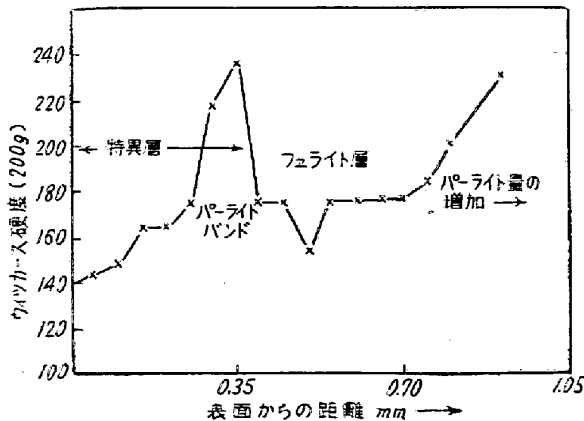
Total C%	Si%	Mn%	P%	S%
3.18	0.607	0.236	0.135	0.08

脱炭処理後各試料について顕微鏡試験を行つたがこの特異層の深さは何れの試料についても殆んど差違がなく950°C~1050°Cの温度範囲では脱炭温度はこの組織の深さに殆んど影響しないのではないかと考えられる。然し乍らパーライトバンドには可成りの変化があつて、温度が高い程特異層とフェライト層境界部のパーライトバンドの巾が狭く、パーライトが量的に減少している。特に1050°Cで脱炭したものは、パーライトバンドに代つて極く細いセメンタイトが少し認められるに過ぎない。次に脱炭後の冷却条件がこの特異組織に及ぼす影響について調べた。即ち1つの試料は1000°Cで20時間脱炭後直に炉から取り出して空冷し、他は同条件で脱炭後炉中で700°C迄4時間冷却した。之等の試料について顕微鏡組織観察を行つた結果、徐冷試料のパーライトバンドが巾が空冷したものより広くて明かにパーライトの析出が多い。

同様な方法で脱炭時間が特異組織に及ぼす影響について試験を行つた。脱炭は950°Cで20時間及び40時間行つた。40時間脱炭したものはその脱炭がより多く進んでいるのにも拘はらず特異層の深さは殆んど同じでこの事から特異層の深さは新scaleを添加して繰り返すことなく単に脱炭時間を長くしただけでは殆んど影響されないのではないかと思われる。

VI. 微小硬度計による硬度分布試験

脱炭試料の特異組織附近の硬度分布を調べるために微小硬度計による硬度測定を行つた。試料は写真4の顕微鏡試料を使つた。荷重は200gであつて測定結果は第1図に示す。

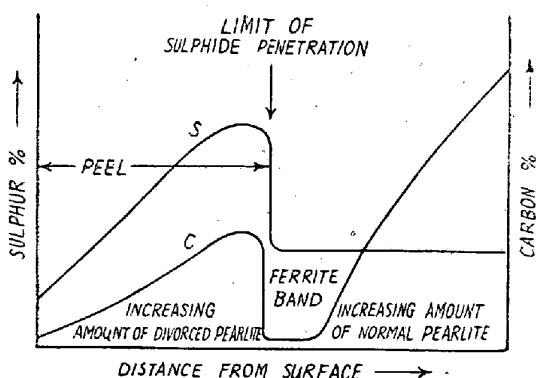


第1圖 特異層附近の硬度分布圖 (寫真5と同一試料)

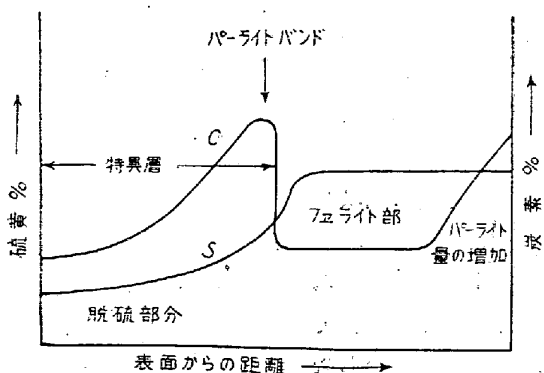
VII. 結果と考察

顕微鏡試験, サルファープリント及び化学分析試験結果によつて, これらの特異層中に硫化物の集中析出層の存在しない事が確認された. Peel の場合は Peel 層中に硫化物の集中析出している事が一つの特徴であつて, 脱炭剤として使用される鉱石中の硫黄含有量が高い場合に生ずると考えられて居る. 然し乍ら我が国では脱炭剤として一般にミルスケールが使用され, そのS含有量も0.1%以下に過ぎない様な場合にミルスケールからのSが鑄物の内部に浸透するとは考えられない. 反対に脱炭雰囲気によつて, 鑄物の表面層の部分が脱硫されるために, 特異層の部分の硫黄含有量が低くなるのであらうと思われる.

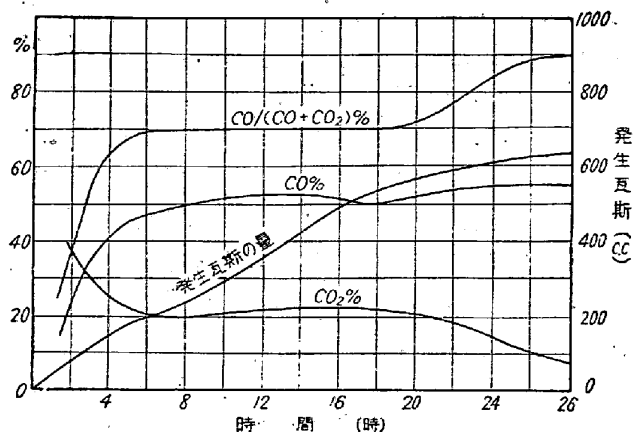
第2図は Bernstein⁵⁾ が金相学的研究に基づいて, 画いた市販白心可鍛鑄物の Peel 層に於けるCとSの想像的分布状態図である. 我々の研究している特異層部分に於いては, これまでの実験結果に基づいて考えると多分第3図の如き分布状態図が画かれると思う. 何れも脱炭後徐冷した場合である.



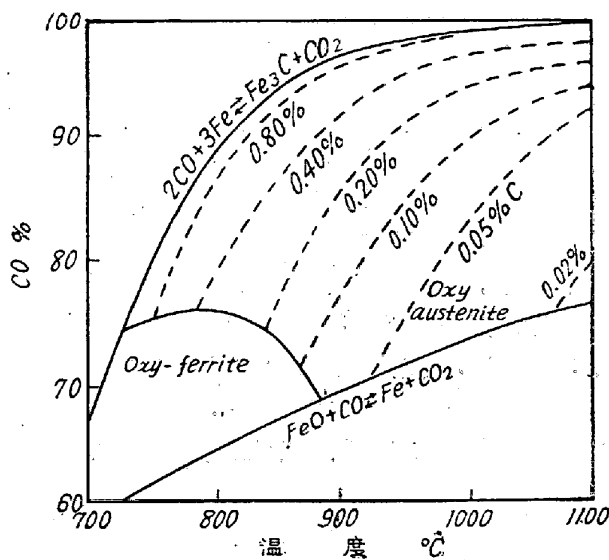
第2図 Peel層を有する市販白心可鍛鑄鐵の硫黄及び炭素の分布想像圖 (Bernstein)



第3図 特異層を有する白心可鍛鑄鐵の硫黄及炭素の分布想像圖



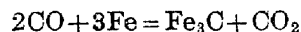
第4圖 脱炭中に發生した瓦斯分析結果 at 950°C (菊田博士)



第5圖 鐵—炭素—酸素平衡状態圖, $CO+CO_2=1 \text{ atm.}$ (Johansson and R. Von Geth)

何故この特異層中にパーライトが存在するかという事について考察して見たい. 第4図は菊田博士⁶⁾によると白心可鍛鑄鐵の脱炭処理による發生瓦斯分析結果で, 之によれば脱炭の初期に於いては雰囲気中の CO_2 含有量が高いが脱炭が進み脱炭後期になると雰囲気中の CO が次第に高濃度になり 25 時間後には $CO/(CO+CO_2)\%$ は90%に達する.

第5図は Johansson⁷⁾ による Fe-C-O 平衡状態図でオーステナイトの炭素含有量と $CO/(CO+CO_2)\%$ との關係を示している. 之によれば $CO/(CO+CO_2)\%$ が $800^\circ C$ に於いて 90% になれば,



の反応が起る事を示している.

之等のデータによつて特異層の生成機構について考えると脱炭の初期に於いて炉内雰囲気は CO_2 rich で酸化性であつて, その結果鑄物の最外層が酸化されると同

時に脱炭する。脱炭が進んで脱炭後期に CO が次第に rich となり、冷却されると $2\text{CO} + 3\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$ の変化の方向が逆転し、脱炭雰囲気は滲炭性となり、これらの酸化層が一部還元されることが考えられる。同時に一部の CO ガスは多孔性の酸化層を透過して内部フェライトとの境界部に達しこの部分を滲炭して冷却中にパーライトバンドが生成されるのであろう。

実験Ⅲの場合の様に脱炭を繰り返すと特異層が深くなつたが、唯単に温度を高くした場合即ち $950^\circ \sim 1050^\circ\text{C}$ の範囲で温度を変化して脱炭処理をしても特異層の深さには影響しなかつた。又他の条件を同じくして脱炭時間を増加してもその深さには影響がなかつた。只脱炭温度によつてパーライトの形が変化するが、これらには必ずしも因果関係があるとは断じられない。恐らく脱炭終期のガス相濃度の影響でないかとも考えるが未だ明かでない。

これらの実験結果から、脱炭雰囲気中の CO/CO₂ Ratio が脱炭特異層の深さを決定する重要な因子であらうと考えられる。即ち CO₂ Ratio が高い程鑄物の表面がよく酸化され、酸化層が深くなり、この酸化層が脱炭処理の過程に於ける脱炭雰囲気の変化例えば CO/CO₂ Ratio が CO rich となつた場合に徐冷されると、その酸化層全体が脱炭特異組織を形成する。この様にして酸化層の深さが脱炭特異層の深さを決定するものと考えられる。

尙この特異層中のパーライトに就いては、本報告では単に出現の可能性を論じたに止まり、その実験的根拠に

就いては紙面の関係で第2報に譲る。

VIII. 結 論

1) この脱炭特異層には Peel の場合の如き硫化物の集中層は現われない。

2) 特異層中に存在する異相は Fe, Si, Mn の Oxide 及び Silicate でパーライト或はセメントイトも存在する。

3) 脱炭剤の硫黄含有量の低い場合にも此の脱炭層は形成される。而して Peel の場合の様な高 S 含有量は必要でない。普通の脱炭処理で生成されるものである。

4) この特異層が生成されるのは脱炭処理中に雰囲気中の CO₂ rich ガスによつて鑄物の表面層が酸化され、脱炭処理の後期に雰囲気が CO rich となつて、冷却の途次滲炭されたものであろう。

5) 脱炭温度及時間は直接この層の深さには影響しない様である。(昭29. 5月寄稿)

文 献

- 1) J. C. W. Humfrey; J. Iron & Steel Inst., 1, 158 (1948)
- 2) A. Preece & K. J. Irvine; J. Iron & Steel Inst., 3, 158 (1948)
- 3) J. S. Bowden; " 9, 158 (1948)
- 4) G. R. Webster; " 15, 158 (1948)
- 5) J. Bernstein; " 20, 158 (1948)
- 6) 菊田多利男; 鑄物本質論 153 (1943)
- 7) Johansson; J. Iron & Steel Inst., 23, 161 (1946)

抄録 1039 頁よりつゞく

A, b, e_0 は一定の法則にもとづいて次の如くに添加合金元素の量と共に変化する。

a) 変数 A は合金元素の増加と共に指数函数的に減少する。

b) 変数 b は合金元素の添加量の増加と共に直接的に増加する。

c) 変数 e_0 は合金元素の添加量の増加と共に直接的に減少する。

3) 以上のデータよりクリープの変数と他の材料の変数との相関関係の可能性をたしかめたが、この関係を決定づけるには更に実験データを集めなければならない。(上野 学)。