

## 鑄鉄の黒鉛化におよぼす焼鈍雰囲気の影響\*

長崎久弥\*\*・小室登\*\*\*

## Effect of Annealing Atmosphere on Graphitization in Cast Iron.

Kyuya NAGASAKI and Noboru KOMURO

## Synopsis:

From the viewpoint of protective atmosphere for heat treatment, the effects of annealing atmospheres on the primary and secondary graphitization in making black heart malleable cast iron were studied. Namely, the relations between the graphitizing process of cementite in ledeburite or pearlite structures and the annealing atmospheres were investigated by observing the graphitizing behaviour of several single atmospheres such as Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub>, as well as some practical furnace atmospheres which contain hydrogen as a component such as the mixed gas of N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> system, the charcoal gas generated by blowing wet air and the exothermic gas produced through partial burning of propane. Results obtained are as follows.

When heated in the elemental gas which contains hydrogen such as H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O or CH<sub>4</sub>, atomic hydrogen penetrated quickly into the cast iron. In these atmospheres, the number of graphite particles formed was decreased and simultaneously the diffusion of carbon in austenite or ferrite matrix was lowered because the meta-stable cementite in Fe-C system was stabilized remarkably with dissolved hydrogen. In consequence, primary graphitizing was retarded and secondary graphitizing almost stopped. In the other annealing atmospheres the penetration into the cast iron was so sluggish that the difference from that in the argon atmosphere was not recognized.

In every annealing atmosphere except hydrogen, the "bull's eyes" structure was formed by the furnace being cooled after primary graphitization was completed. However, it was found that free ferrite phase was not precipitated in the hydrogen atmosphere. It was observed that the degree of super cooling and the dilatic value at A<sub>1</sub> transformation became lower than in the other atmospheres.

When heated in various practical furnace atmospheres, both primary and secondary graphitization were disturbed rapidly with rising hydrogen and water vapor contents. The particular preventive tendency of dissolved hydrogen was very remarkable at the secondary graphitizing stage.

(Received 17 June 1964)

## 1. 緒 言

白鉄を焼鈍する際の遊離セメンタイトの黒鉛化現象は H<sub>2</sub> および NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> のような水素化合物の雰囲気中においてすこぶる抑制され、また真空中を基準とすれば N<sub>2</sub> および CO も微弱ながら同様の傾向があるといわれる<sup>1)2)</sup>。このように白鉄の黒鉛化は焼鈍雰囲気、とくに含有水素成分と密接な関係のあることが指摘されている<sup>3)</sup>。しかし可鍛化の1次焼鈍とこれに続く2次焼鈍、すなわち共晶セメンタイトおよび共析セメンタイトの黒鉛化に対する各種雰囲気の影響、ならびに焼鈍雰囲気中の水素含有量の影響は明確にされていない。

著者らは黒鉛化焼鈍における保護雰囲気の見点から白鉄の1次および2次黒鉛化におよぼす Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> および H<sub>2</sub>O などの各単純雰囲気、ならびに

2, 3の含水素混合雰囲気の影響を観察し、セメンタイトの黒鉛化過程と焼鈍雰囲気の関係について考察した。

## 2. 試 料

白鉄試料の化学組成は Table 1 に示す。試料は10×

Table 1. Chemical composition of white pig iron. (%)

C	Si	Mn	P	S	Cr
2.51	1.12	0.38	0.103	0.055	0.03

\* 昭和37年4月本会講演大会にて発表  
昭和39年6月17日受付

\*\* 東京工業大学 理博

\*\*\* 東京工業大学

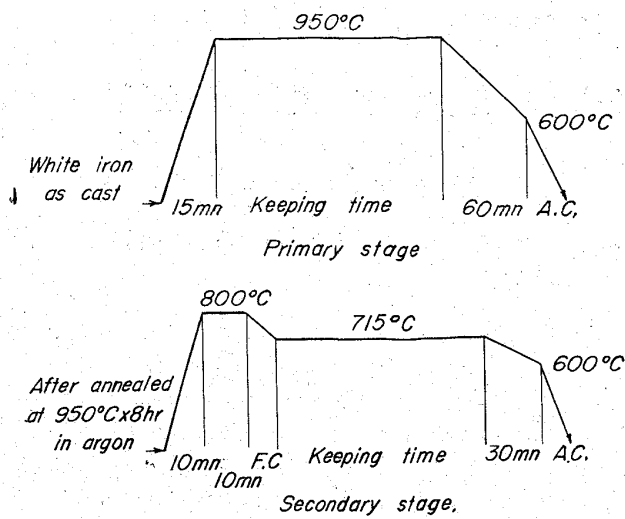


Fig. 1. Annealing cycle of graphitization for primary and secondary stage.

10mmの角柱に砂型鑄造後、長さ 20mm に切断し全面をエメリー砂紙 O2 で研磨した。なお膨張計用試片は 6mm径の丸棒に鑄造後 5mm φ × 55mm l に研削して用いた。

### 3. 実験方法

1次および2次焼鈍を分離して焼鈍状態において初晶オーステナイトと共存する遊離状の共晶セメンタイトおよび1次焼鈍の完了により生成せる初析黒鉛、遊離フェライトと共存するパーライト状の共析セメンタイトの黒鉛化に対する焼鈍雰囲気の影響を別個に観察することとした。Fig. 1は1次および2次黒鉛化の焼鈍過程を図示したものである。すなわち1次黒鉛化は鑄造状態の白鉄を約 15min にて焼鈍温度 950°±5°C に上昇し、所定時間保持後 600°C まで約 60min を要して炉冷、以後室温まで空冷した。2次黒鉛化は白鉄をあらかじめ Ar 気流中で 950°C × 8hr 1次焼鈍し、同一条件で遊離セメンタイトの黒鉛化を完了しブルアイ組織とした試料を室温から約 10min にて 800°C に上昇し、ここに 10min 間保持、一たん基地組織をオーステナイト化してから2次黒鉛化温度 715°±3°C に炉冷し所定時間保持後 600°C まで約 30min で炉冷し以下同じく空冷した。

焼鈍雰囲気は Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO のほか CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> の各単純雰囲気およびこれらの含水素混合雰囲気をを用い、あらかじめつぎのような精製処理を施した。Ar, N<sub>2</sub> は脱湿後脱酸、H<sub>2</sub> は微量 O<sub>2</sub> を H<sub>2</sub>O に変換後脱湿、CO<sub>2</sub> は液化炭酸を脱湿、CH<sub>4</sub> は天然ガス中の O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> をピロガロール苛性液で洗浄除去後脱湿した。いずれも脱湿は活性アルミナー P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 乾燥筒、脱酸は加

熱 Cu 網および 150°C の金属 Na 炉にて行なつた。また CO は精製 CO<sub>2</sub> を 1000°C の木炭粒層 (BaCO<sub>3</sub> 5%混合) に通じて発生、H<sub>2</sub>O は精製 Ar を 30°C の水槽に通し、約 4% 含有させたものを用いた。ガス流速はいずれも 100cc/min 一定に保持し、内径 30mm の石英管内で焼鈍処理した。焼鈍後はまず酸化脱炭あるいは浸炭など雰囲気との化学的反応性にもとづく重量変化を秤量した。ついで断面を無腐食あるいは腐食して黒鉛粒の形成状態および黒鉛化組織を検鏡し、また表面変質層を削除後、ロックウエル HRB 硬度、18~22°C における比重を測定した。別に内径 20mm の石英管内に設置した膨張計を用いて黒鉛化過程および変態曲線を観測した。

黒鉛化量は組織変化をもつて表示するのが理論的であるが定量が困難であるので通常はセメンタイトの黒鉛化に基因する硬度 H, 比重 ρ, あるいは膨張量 l などの変化をもつて測定される。したがって近似的に t 時間焼鈍後における黒鉛化率 Gt を示せばつぎのようになる。

$$Gt(\%) = 100(H_0 - H_t) / H_0 - H_\infty \dots\dots\dots (1)$$

$$Gt(\%) = 100(\rho_0 - \rho_t) / \rho_0 - \rho_\infty \dots\dots\dots (2)$$

$$Gt(\%) = 100(l_t - l_0) / l_\infty - l_0 \dots\dots\dots (3)$$

### 4. 実験結果

#### 4.1 単純雰囲気

950°C における1次黒鉛化の速度過程におよぼす Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO など各単純雰囲気の影響を Fig. 2 および

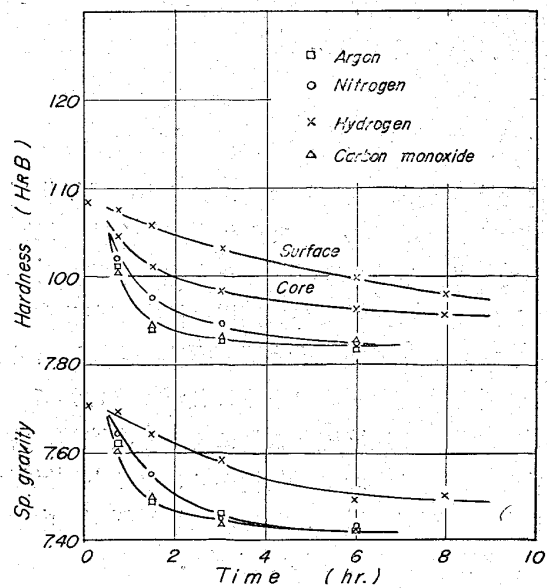


Fig. 2. Effects of various annealing atmospheres on the graphitizing rate of primary stage at 950°C.

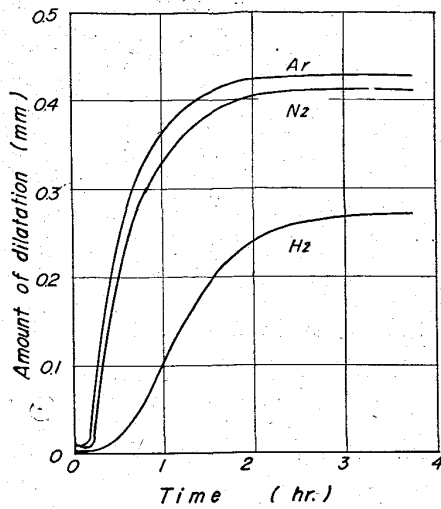


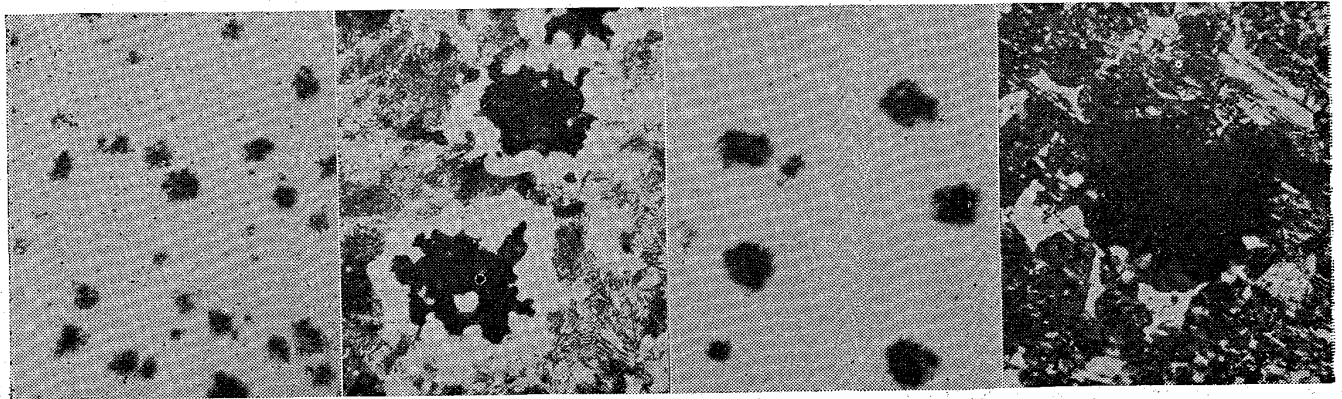
Fig. 3. Graphitizing sequence of primary stage in some annealing atmospheres at 950°C.

Fig. 3 に示す。これによれば 1 次黒鉛化は Ar および CO 中焼鈍においてもつとも速く、N<sub>2</sub> 中ではこれらより多少遅れる程度で大差ないが H<sub>2</sub> 中では黒鉛化が著しく抑制される。1 次黒鉛化はまず黒鉛の核発生がありついでこれを基点にして核生長を起し遊離セメントライトが崩壊すると同時に黒鉛粒が発達する過程をとる。Ar, N<sub>2</sub> 中ではこの核発生に要する誘導期は比較的短く、核発生の完了後急速に黒鉛粒が発達する。これに対して H<sub>2</sub> 中では誘導期に相当する時間が長く黒鉛核の発生と成長が平行して起る。また Ar, N<sub>2</sub> および CO 中では白鉄全体が一様に黒鉛化するが H<sub>2</sub> 中では表皮部と内部の黒鉛化速度が著しく異なり、内部では比較的徐々ではあるが黒鉛化するのに反し、表皮部のセメントライトはすこぶる安定であつて黒鉛粒が発達し難い。この黒鉛化の困難な表皮層の厚さは内部との境界が明確に区画しがたいが大体 Table 2 に表示するように焼鈍時間の経過とともにすみやかに減少する。H<sub>2</sub> 中における 1 次黒鉛化はこのよう

Table 2. Relation between thickness of surface layer of difficult primary graphitizing and holding time at 950° in pure hydrogen.

Time (hr)	1.5	3.0	6.0	8.0
Thickness (mm)	3.0	1.1	0.6	0.5

に内外で進行速度が著しく異なるので当然硬度差を生ずる。したがつてまた比重、膨張量は全体の平均値にほかならない。Photo. 1 は Ar および H<sub>2</sub> 中で 950°C × 3 hr, 1 次焼鈍せる状態の黒鉛粒および黒鉛化組織を示す。H<sub>2</sub> 以外の雰囲気中では Photo. 1 (a) 左のように形成せる黒鉛粒は割合に数多く細いが H<sub>2</sub> 中では Photo. 1 (b) 左のように粒数が少なく粗大である。ここで注目をひくのはいずれの場合にも基地に多粒の黒鉛微粒子が分散しており軽く腐食すると大部分が粒界に位置するのが認められることである。また Ar, N<sub>2</sub> および CO 中などでは Photo. 1 (a) 右のように通常の 1 次黒鉛化ののちに徐冷した際に出現するブルアイ組織を呈し黒鉛化により遊離セメントライトが消失するとともに黒鉛粒が成長し同時にその周囲の遊離フェライトが増加する。しかし H<sub>2</sub> 中では Photo. 1 (b) のようにセメントライトが消失しがたく、黒鉛化が進んでも黒鉛粒が成長するのみで遊離フェライトは形成しない。念のために Ar 中で 1 次黒鉛化を完了せる標準ブルアイ組織のものを 850°C から 5°C/min で炉冷せる場合に Ar 中のときは Photo. 2 (a) に示すようになるのと異なり H<sub>2</sub> 中では Photo. 2 (b) に示すように遊離フェライト相は全く認められない。また Ar 中で加熱後、炉冷し Ar<sub>1</sub> 変態の約 50°C 上の温度で H<sub>2</sub> 気流と切換えてもフェライトは生成しないが反対に H<sub>2</sub> から Ar 気流に切換えると初めから Ar 中に置いたと同様にフェライトを遊離する。



×100 (no etch)                      ×400 (picral)                      ×100 (no etch)                      ×400 (picral) (1/2)  
 (a) Annealed in Ar                      (b) Annealed in H<sub>2</sub>

Photo. 1. Microstructure of cast iron primarily annealed at 950°C × 3hr in argon and hydrogen.

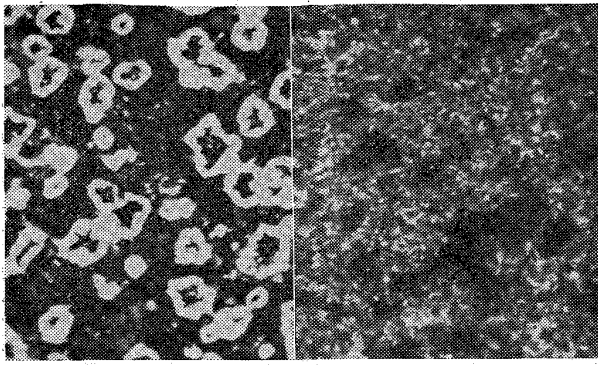


Photo. 2. Microstructure of cast iron cooled by 5°C/min from 850°C in argon and hydrogen after preliminarily annealed at 950°C ×8hr in argon (picral).

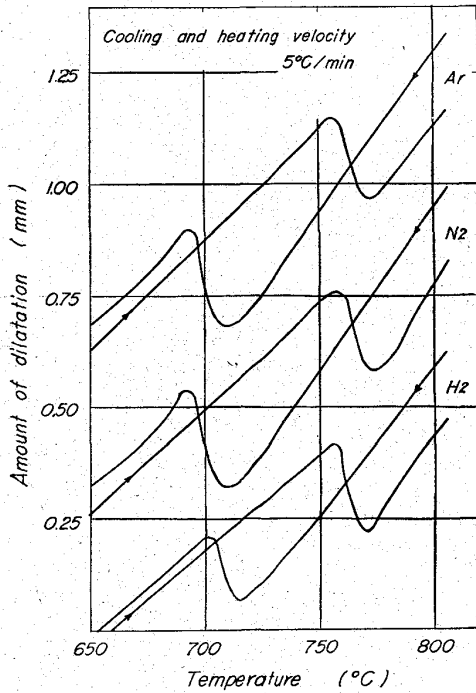


Fig. 4. Dilatic curve of A<sub>1</sub> transformation point in some atmospheres preliminarily annealed for 8hr at 950°C in argon.

しかし後述の H<sub>2</sub> 中における 2 次黒鉛化の組織が示すように Ar<sub>1</sub> 直下に長時間保持する。すなわちこの区間の冷却が非常に緩慢であれば H<sub>2</sub> 中でも遊離フェライトを析出してブルアイ組織となる。もちろん H<sub>2</sub> 以外の雰囲気中でも徐冷するほど、また鑄造組織の細いほどフェライトの形成傾向は著しい。Fig. 4 は 1 次黒鉛化を完了せる後、Ar, N<sub>2</sub> および H<sub>2</sub> 中で膨張計により測定せる冷却および加熱の際の A<sub>1</sub> 変態曲線である。この結果によればフェライトの析出の起らない H<sub>2</sub> 中では Ar, N<sub>2</sub> 中と比べて冷却時の Ar<sub>1</sub> 過冷度および変態に伴う膨張量が

少なく<sup>4)</sup> また加熱時にはオーステナイトへの変態過程が鋭く起るのが認められる。H<sub>2</sub> 中の 1 次焼鈍における黒鉛粒の形成状態および黒鉛化組織の特質は鑄鉄に対してセメンタイトの安定化元素 Mn, あるいは S を固溶せしめた白鉄によく類似する<sup>5)</sup>。以上のように H<sub>2</sub> 焼鈍雰囲気は 1 次黒鉛化を抑制する作用が顕著であり黒鉛粒の形成数を減少するとともに遊離セメンタイトの黒鉛化を緩慢にする。

Fig. 5 および Fig. 6 は 715°C における 2 次黒鉛化速度過程におよぼす Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> および CO 焼鈍雰囲気の影響である。2 次黒鉛化は初析黒鉛の表面に黒鉛を析出する過程をとるため核発生の誘導期は存在しない。ま

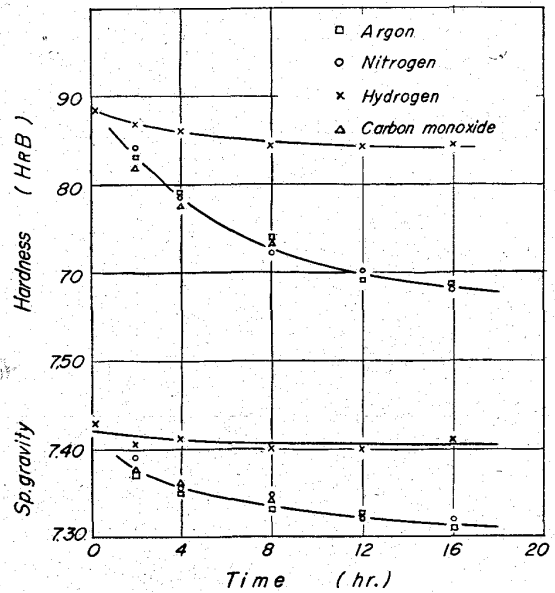


Fig. 5. Effects of various annealing atmospheres on the graphitizing rate of secondary stage at 715°C.

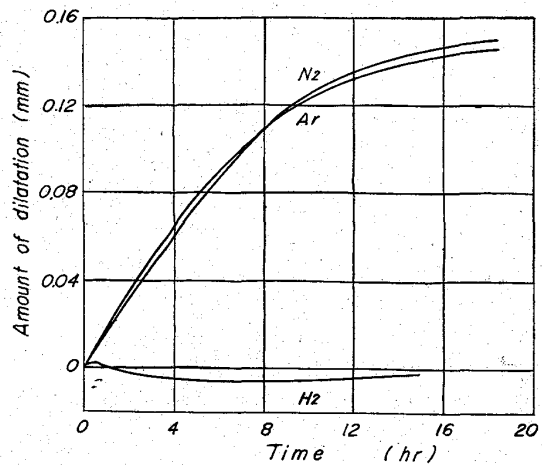
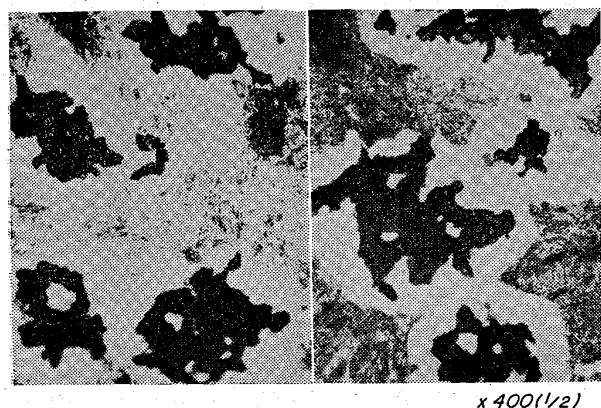


Fig. 6. Graphitizing sequence of secondary stage in some annealing atmospheres at 715°C.



(a) Annealed in N<sub>2</sub> (b) Annealed in H<sub>2</sub>

Photo. 3. Microstructure of cast iron secondarily annealed at 715°C×4hr in nitrogen and hydrogen (picral)

た1次黒鉛化に比較すれば速度ははるかに遅い。2次黒鉛化の進行は Ar, N<sub>2</sub> および CO 中では差異がないが H<sub>2</sub> 中ではこれらに比較して非常に困難であり、ほとんど停止するといつてもさしつかえない。しかし1次黒鉛化の場合のような表皮部と内部における黒鉛化の差異は認められない。Ar, N<sub>2</sub> および CO 中焼鈍の黒鉛化組織は Photo. 3 (a) のように黒鉛化の進行にしたがいブルアイ組織の層状パーライトが周囲から消失すると同時に残部は球状パーライトに変化する。一方黒鉛粒周囲のフェライト相がしだいに増加し、ついにはパーライトが全く消滅して2次焼鈍が完了しフェライト基地に黒鉛粒の散在する黒心可鍛鑄鉄組織となる。しかし H<sub>2</sub> 中焼鈍では Photo. 3 (b) に示すようにブルアイ組織を形成するが以後は時間の経過とともにわずかにパーライトが球状化するのみで共存する黒鉛粒、パーライト、フェライトの比率、形状などこれらの分布状態はほとんど変化しない。上記のように2次黒鉛化は H<sub>2</sub> 雰囲気中で1次黒鉛化よりも一層顕著に阻止され共析セメンタイトの黒鉛化は非常に困難となる。

Table 3 は1次黒鉛化 950°C×3hr, 2次黒鉛化 715

Table 3. Effects of various annealing atmospheres on the graphitizing degree and weight change caused by chemical reactivity of the atmospheres.

Annealing atmospheres	Primary stage 950°C×3hr			Secondary stage 715°C×4hr		
	Sp. gravity	Hardness R <sub>B</sub>	Wt. (mg/cm <sup>2</sup> )	Sp. gravity	Hardness R <sub>B</sub>	Wt. (mg/cm <sup>2</sup> )
Argon	7.45	93.1	-0.16	7.35	78.9	-0.12
Nitrogen	7.44	94.7	-0.13	7.35	78.5	-0.10
Hydrogen	7.58	98.3†	-0.72	7.41	85.9	-0.02
Carbon monoxide	7.43	93.0	+0.31	7.36	77.5	-2.3 S
Carbon dioxide	7.44	92.8	-5.3 O	7.34	78.4	+2.0 O
Water vapor †	7.45	93.5	-5.0 O	7.38	81.0	+1.9 O
Methane	7.56	95.8	+2.7 S	7.37	80.0	+0.3

† 4% in argon, †† Core, O: Oxidizing, S: Sooting

°C×4 hr 焼鈍後の黒鉛化の進行程度および酸化, 脱炭あるいは浸炭などの表面反応性にもとづく重量変化におよぼす各単純雰囲気の影響を一括比較したものである。この結果によれば1次黒鉛化は H<sub>2</sub> のほか CH<sub>4</sub> 中においても阻止される H<sub>2</sub>O は Ar 中にわずか4%と含有量が低いので他の純粋ガスと比較するのは適当でない。また2次黒鉛化は H<sub>2</sub> のほか CH<sub>4</sub> および 4% H<sub>2</sub>O 中でも顕著に阻害される。CO<sub>2</sub> 中では1次, 2次黒鉛化とも影響なく Ar 中焼鈍に準ずる。

つぎに上記黒鉛化焼鈍における各雰囲気の影響についてふれる。これは黒鉛化焼鈍の際の表面酸化脱炭の防止を目的とする雰囲気調節と関係する。950°C の1次焼鈍では不活性ガス Ar, N<sub>2</sub> は残留する微量不純物の量によりわずかに脱炭の傾向がある。H<sub>2</sub>, CO および CH<sub>4</sub> はこの温度でいずれも強い還元性であるが同時に H<sub>2</sub> は弱い脱炭作用, CO および CH<sub>4</sub> は浸炭作用を示す。この際, CO は温度とともに安定となるので煤の生成は少ないが CH<sub>4</sub> は反対に不安定となり鉄表面で活発に熱分解を起すので煤の発生が著しく浸炭量も多い。また CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 中では著しく酸化脱炭を呈するが脱炭量がまざるために差引き重量は減少する。715°C の2次焼鈍における反応性はもちろん A<sub>1</sub> 直下であるため1次焼鈍に比して激減し, Ar, N<sub>2</sub> はほとんど不活性であり H<sub>2</sub> の脱炭性も至つて微弱である。しかし CO はこの温度で非常に不安定であり, 鑄鉄表面において接触的に分解して多量の煤を析出する。これを除去すると分解反応に伴つて生成せる炭化鉄の一部が煤とともに脱落しかなりの重量減をきたす。また CH<sub>4</sub> はこの温度では比較的安定であり熱分解しがたいので煤はほとんど析着しない。CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O は2次焼鈍温度では緩慢な酸化作用が主であり, 脱炭の傾向は小さい。膨張計による黒鉛化の連続的測定は黒鉛化過程を知るには適当であるが顕著な表面反応を伴う雰囲気中では定量性に欠ける。

#### 4.2 含水素混合雰囲気

単純雰囲気の結果によれば Ar を基準として N<sub>2</sub>, CO および CO<sub>2</sub> などは N<sub>2</sub> が 1 次をわずかに阻害する程度でほとんど黒鉛化に影響をおよぼさないが H<sub>2</sub> および CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O など水素原子を包含する気体はいずれも 1 次および 2 次黒鉛化を明らかに抑制する。そこで黒心可鍛鉄の焼鈍と関係深い保護雰囲気 1) N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 系混合ガス, 2) 湿潤空気をもつて発生せる N<sub>2</sub>-CO-H<sub>2</sub> 系木炭ガスおよび 3) N<sub>2</sub>-CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系に層する発熱型変成ガスの H<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O 含有量と黒鉛化の関係を調べた。いずれも 1 次黒鉛化は 950°C × 3 hr, 2 次黒鉛化は 715°C × 4 hr の焼鈍状態で比較した。一定焼鈍時間における黒鉛化量は黒鉛化完了までの焼鈍時間より具体的でないが実測が簡単であるうえ較差が明りようである。

Fig. 7 は N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 系混合雰囲気組成と黒鉛化程度との関係を表わす。この結果によれば H<sub>2</sub> 量の増加とともに 1 次, 2 次いずれの黒鉛化も急激に阻止されるが 1 次よりも 2 次に対する抑制効果の方が顕著である。なお 1 次黒鉛化は H<sub>2</sub> の増加とともに黒鉛の粒数が減少し, 同時に表皮部の安定セメタイト層の厚さが増大して内部との黒鉛化の差異が著しくなる。平均比重が硬度変化の傾向と異なつて大体直線的であるのはこのような黒鉛化の不均一性によるものである。黒鉛粒の形成状態および黒鉛化組織は H<sub>2</sub> の増加にしたがつて前述の単純 H<sub>2</sub> 中焼鈍の特徴が表われ H<sub>2</sub> 約 25% 以上では大体これと同じとなる。また 2 次黒鉛化は H<sub>2</sub> 約 10% 以上においては純

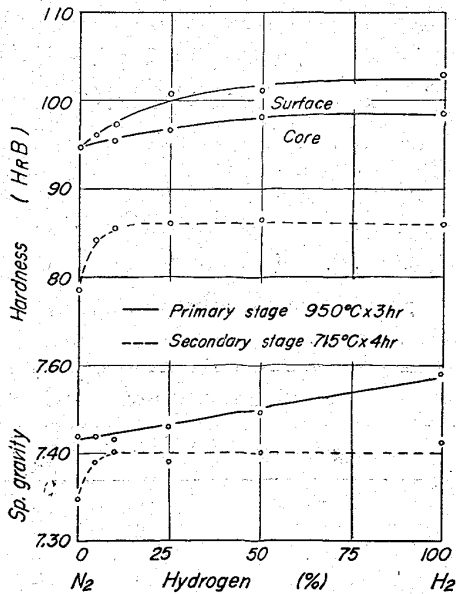


Fig. 7. Effect of hydrogen in annealing atmospheres of N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> system on the graphitizing degree.

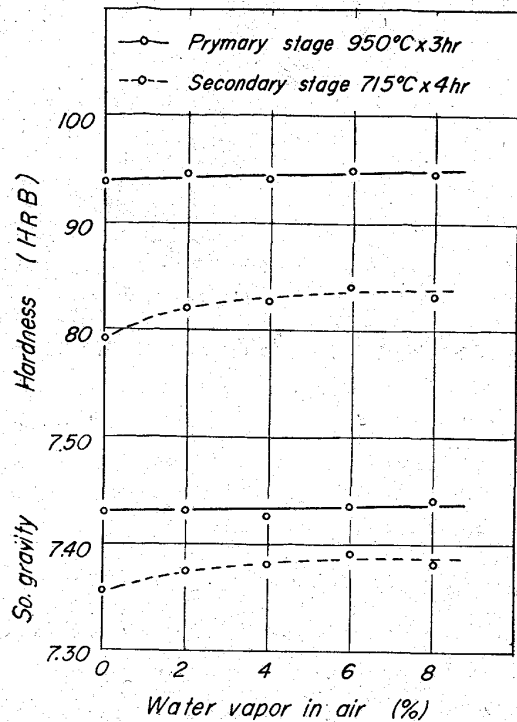


Fig. 8. Effect of water vapor in air blown in charcoal to produce gas on the graphitized degree.

H<sub>2</sub> とほとんど変りない。脱酸, 脱湿せるこの系雰囲気中の 1 次および 2 次焼鈍時における脱炭性は全般に微弱である。

Fig. 8 は 1000°C の白熱木炭層に空気を送つて発生した木炭ガスの空気中湿分が黒鉛化におよぼす影響を示す。図のように空気湿分の増加とともに 1 次黒鉛化は影響が少ないが 2 次黒鉛化は急激に妨害される。乾燥空気を用いて高温において発生した木炭ガスの組成は CO 約 34%, N<sub>2</sub> 残からなり, 湿分 H<sub>2</sub>O が共存すれば CO, H<sub>2</sub> に分解し, 空気湿分に比例して木炭ガス中の H<sub>2</sub> が増加する。しかし 1 次, 2 次焼鈍温度においてはその平衡状態に向つて逆反応が進み, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O を生成する。この雰囲気は大体 1 次焼鈍においては弱脱炭性であり, 2 次焼鈍の際には中性に近い。通常の可鍛化焼鈍において白銑を密封加熱する際に白銑炭素と周囲の空気が反応して平衡に達した時の形成雰囲気はこの系の木炭ガスに相当するから空気湿分はとくに 2 次黒鉛化に有害であることが明らかである。この場合には表面脱炭は避けられないが乾燥木炭を同封すると脱炭防止に有効である。

Fig. 9 は 1000°C において変成し, 18°C で凝縮水分を分離したプロパンの発熱型雰囲気中の空気混合比と黒鉛化の関係である。この変成ガス中の水素成分は混合比の上昇とともに大体直線的に減少し, 完全燃焼比の 23.8

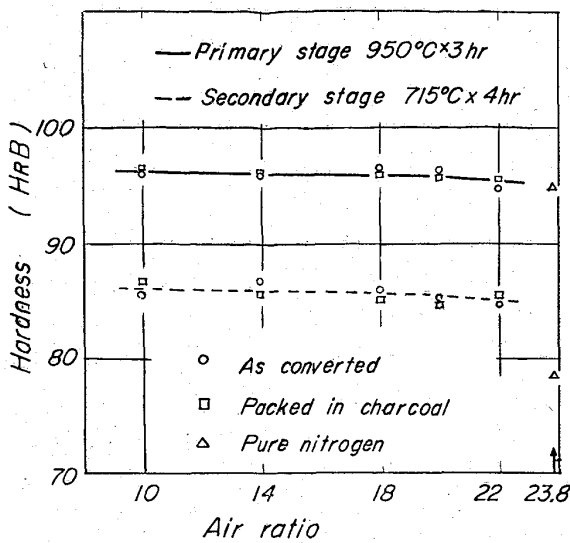


Fig. 9. Effect of ratio of air to propane for producing exothermic atmospheres on the graphitized degree.

で H<sub>2</sub> が消滅するが、つねに飽和水蒸気約 2% を含む。1 次、2 次黒鉛化の程度は空気比 10~22 の範囲で著しく変化しない。しかし純 N<sub>2</sub> と比較すると 1 次の阻止は僅少であるが 2 次は顕著であることがわかる。したがってこれは雰囲気中に存在する H<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O の影響とみられる。この雰囲気は 1 次、2 次焼鈍温度において強脱炭性であり、さらに空気比約 14 以上では酸化性になる<sup>6)</sup>。この際、木炭粉で包むと CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O が CO、H<sub>2</sub> に還元され酸化脱炭の緩和に役立つが黒鉛化の程度にはほとんど影響がない。

### 5. 考 察

鑄鉄の 1 次および 2 次焼鈍におけるセメンタイトの黒鉛化現象は Fe<sub>3</sub>C の直接分解によるものではなく、Fe-Fe<sub>3</sub>C 系準安定相が Fe-黒鉛系安定相に平衡移行する際に炭素移動を誘発する複雑な変化である<sup>8)9)</sup>。A<sub>1</sub> 以上の 1 次黒鉛化においてはまず黒鉛核の発生が行なわれる。すなわち共晶組織レデュブライトの遊離セメンタイトとオーステナイト粒界において結晶格子の錯乱、不純物の偏析など著しい環境変化に起因して局部的に準安定状態が崩壊する。その結果、比較的活発な粒界拡散を起して炭素が凝集し黒鉛の微小核を形成する。これが 1 次黒鉛化に特有の誘導期にほかならない。

実際に黒鉛の微小核は両者の粒界に出現する確率が高く、熔銑が同一でも凝固過程が急速で鑄造組織が微細であるほど初析黒鉛の粒数が多い<sup>5)</sup>。白銑の焼入、または A<sub>1</sub> 以下の予熱はこの核生成を刺激し微小核の形成を促進するのに効果があるという。さて黒鉛微小核が形成さ

ればこれに接する準安定系オーステナイトは黒鉛に対し過飽和であり、核体の周囲に黒鉛を析出する。一方黒鉛を分離せる安定系のオーステナイトは Fe<sub>3</sub>C に対して不飽和となりこれを溶解する。この結果、Fe<sub>3</sub>C と黒鉛粒に接するオーステナイトの間に炭素の濃度勾配を生じ拡散が起る。このように Fe<sub>3</sub>C の溶解、炭素の拡散、黒鉛の析出の 3 過程を繰返すことにより Fe<sub>3</sub>C 粒が消失すると同時に黒鉛粒が成長し黒鉛化が進行する。A<sub>1</sub> 以下の 2 次黒鉛化では初析黒鉛と共析セメンタイトの間に介在する遊離フェライトを媒体として上記と同様の機構で炭素が移動し、Fe<sub>3</sub>C がフェライトに溶解すると同時に既存黒鉛粒の表面に黒鉛が析出する。したがって黒鉛核の発生に要する誘導期は存在しないがこの区間を除く定常状態における両黒鉛化の基本的過程に変わりはない。

上述の 1 次および 2 次黒鉛化の機構から明らかのように定常状態における黒鉛化率  $Gt$  は黒鉛粒数  $N_G$  と時間  $t$  における炭素移動量  $m$  に比例する。ただしこの炭素の移動速度  $V_m$  は Fe<sub>3</sub>C の溶解速度  $V_{cm}$  および黒鉛の析出速度  $V_{Gr}$  より著しく小さいゆえ炭素拡散が黒鉛化速度の律速段階となる。ここで  $N_G$  および  $m$  はいずれも準安定系セメンタイトの相対的安定度に支配される。すなわちこの安定度が高ければ全体に安定系黒鉛への平衡移行が渋滞する結果、まず過渡的に出現せる黒鉛核総数  $N_0$  の中で優勢的に黒鉛粒に成長しうる条件を備えた有効核の時間的発生率  $P$  が減退する。

$$N_G = PN_0 \dots\dots\dots (4)$$

また同時に両系の飽和固溶体濃度差  $C_0 = A_{cm} - A_{Gr}$ 、ならびに平衡移行度  $\phi$  が低下する。

$$C = \phi (A_{cm} - A_{Gs}) \dots\dots\dots (5)$$

しかるに時間  $t$  における炭素の拡散量  $m$  は次式に依存するから拡散濃度差  $C$  が縮少すれば濃度勾配  $dC/dS$  の低下にしたがって  $m$  が減少する。

$$dm = Da(dC/dS)dt \dots\dots\dots (6)$$

なお  $N_G$  が減少すれば拡散距離  $S$  が増大するため  $m$  の減少は加速的となる。また炭素拡散の進展により Fe<sub>3</sub>C が消失するまで  $C$  は一定で  $S$  が増し、以後  $S$  は一定となり  $C$  が低下し、 $dC/dS$  は  $\max \rightarrow 0$  に減少する。以上は拡散表面積を一定としたが Fe<sub>3</sub>C の溶解表面積  $a_{cm}$  および黒鉛の析出表面積  $a_{Gr}$  は 1 次黒鉛化においてそれぞれ  $a_{cm}$  は  $a_{cm \cdot \max} \rightarrow 0$ 、 $a_{Gr}$  は  $0 \rightarrow a_{Gr \cdot \max}$  に変化するので炭素拡散を支配する有効表面積  $a$  は  $0 \rightarrow \max \rightarrow 0$  と極大を生ずる。すなわち誘導期においては  $a$  は  $a_{cm} = 0$  であるゆえに理論的に濃度差  $C$  にもとづく拡散は起らない。しかし局部的炭素集合により黒鉛の微小核を形成すれば  $a_{Gr}$  はある有限値に達するので正常の拡

散が始まる。反対に黒鉛化末期では  $a_1$  は  $a_{3m} \rightarrow 0$ , 同時に  $dC/dS \rightarrow 0$  に接近するので拡散は激減する。このため 1 次黒鉛化の過程は S 字型を描く。

また黒鉛粒  $N_G$  が減少すれば前述の通り  $dC/dS$  の低下が  $m$  を決定するが同時に  $a = a_{3r}$  の縮小も相乗的に拡散量を減ずる。2 次黒鉛化では既存の初析黒鉛粒の表面が核作用を営むものと考えられるから  $N_G$  は一定であり,  $a_{3r}$  は  $a_{3r-pri} \rightarrow a_{3r-max}$ ,  $a_{3m}$  は  $a_{3m-max} \rightarrow 0$  に変化する。しかるに  $a_{3r}$  はほとんど一定であるから  $a$  は  $max \rightarrow 0$  と減少し,  $t$  の経過による  $dC/dS$  の低下と重つて黒鉛化過程は指数型になる。セメンタイトが非常に安定であり  $C$  を誘発しなければもちろん  $a$  に無関係に炭素拡散, すなわち黒鉛化を生じないのはいうまでもない。なお拡散常数  $D$  は温度と平衡相により支配され, 濃度依存性, 微量の第 3 元素による変化は考慮を要するほど著しくない。第 3 元素の存在はむしろセメンタイトの安定度に決定的影響を与える。鉄を各種の雰囲気中で加熱保持するとガス分子は界面的に吸着解離, あるいは化学的に反応分解の過程を経て  $H$ ,  $N$  および  $O$  原子が内部へ浸透溶解する。しかるにこれらの微量溶解ガスはいずれもセメンタイトの安定度を増大する傾向があり<sup>10)~12)</sup>, その程度は本来の安定化作用の強弱のほか溶解量, 浸透性などの因子に左右される。固体鉄の各ガスの溶解量は非常に少なく大体において鉄鋼に対するそれに準ずる<sup>13)</sup>。またこれらは介入型固溶体を構成するから鉄格子に対するガスの原子半径が小さいほど浸透性が大きいことが実証されており<sup>14)</sup>,  $H$  は著しく迅速に浸透飽和するが  $N$ ,  $O$  は比較的遅く, 拡散溶解がはるかに緩慢である。以上の諸考察を総合すれば  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$  はもちろんこれらを含む焼鈍雰囲気中では溶解水素の作用により黒鉛化が抑制され, これに反して  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  中などではほとんど影響のないことが了解できる。不活性ガス  $Ar$  は鉄に不溶であるから真空中と同様に直接黒鉛化に影響を与えることなく, むしろ脱ガス作用が期待される。 $N_2$  中の 1 次黒鉛化がわずかに遅れるのは高温における窒素の緩慢な溶解に起因することはもちろん比較対象の  $Ar$  中では原白鉄の脱  $N$  効果を示し影響が強調されるためと思われる。

$H_2$  は 1 atm において 3.2%  $C$  の鉄に 950°C で 6 ppm, 700°C で 2 ppm 程度が溶解飽和する<sup>15)</sup>。いま気相の水素分圧と溶解ガス量の間 Sieverts 法則が成立つとすれば 1 次黒鉛化は約 3 ppm, 2 次黒鉛化は 0.5 ppm 以下の水素溶解により顕著に黒鉛化が減退することとなり  $H_2$  のセメンタイト安定化作用は非常に強いことが推察できる。 $H_2$  中 1 次黒鉛化における内外の差異は

水素の浸透性と溶解水素による黒鉛化遅延の相互関係により過渡的に出現するものである。2 次黒鉛化は拡散濃度差  $C$ , 拡散常数  $D$  が小であるため本質的に緩慢であり, さらに溶解水素による黒鉛化阻止が顕著であるからこのような不均一は生じないのは当然である。

1 次黒鉛化後  $Ar_1$  を炉冷すると  $H_2$  以外の  $Ar$ ,  $N_2$ ,  $CO$  などの雰囲気中ではいずれも初析黒鉛粒を遊離フェライトが包囲するパーライト基地のブルアイ組織を呈するが,  $H_2$  中では初析黒鉛粒とパーライト基地のみからなり遊離フェライトの析出は全く認められない。通常炉冷程度の冷却速度では準安定系の束縛が強いのでオーステナイトから黒鉛系の安定組織, すなわち初析黒鉛+黒鉛共析晶は得られない。したがって後者を安定系の正常組織とすれば前者は異常組織に相当し, この組織変化はまた明らかに溶解水素の作用にほかならない。ブルアイ組織の生因は過共析鋼の異常組織のそれと類似し<sup>16)</sup> 複平衡論に過冷概念を導入せるいわゆる横式  $Ar_3$  変態の中断に基因する。換言すれば初析黒鉛の周囲にある安定系に支配される過冷オーステナイトの境界からフェライト核を生成し, これが成長する過程を経て析出せる過飽和フェライトがさらに初析黒鉛の表面に黒鉛を析出する固相反応, すなわち横式  $Ar_3$  変態が冷却途中で準安定系の過冷  $Ar_1$  にかかり未反応オーステナイトがパーライト変態を起す結果である。したがって, この反応における遊離フェライト析出の難易は準安定系の安定度のほか冷却速度および結晶粒度などと密接に関係する。すなわちセメンタイトの安定度が低く両系におけるオーステナイト, フェライトの炭素飽和濃度差ならびに共析温度差が大きいほどフェライトの析出が容易である。また変態区間の冷却がおそく十分に反応時間を与えるほど, 黒鉛粒度が微細であり, 核発生の機会に恵まれ反応表面積の大きいほど析出しやすいことはいうまでもない。前述のように溶解水素はこの安定度を著しく高めるため, 炉冷程度では横式  $Ar_3$  変態のような複雑な相変化を径過しないで初析黒鉛固相の準安定系を保つ過冷オーステナイトが正規の  $Ar_1$  共析変態のみを起し正常組織を形成するわけである。 $Ar$ ,  $N_2$  などと  $H_2$  中における変態曲線の特徴から間接的にこの間の事情を推測することができる。

## 6. 結 言

熱処理における保護雰囲気の見点から黒心可鍛鉄製造の 1 次および 2 次黒鉛化におよぼす焼鈍雰囲気の影響について研究した。すなわち  $Ar$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  および  $CH_4$  など各単純雰囲気および 2, 3 の含水素混合雰囲気の中黒鉛化に対する挙動を観察し, 1 次お



よび2次焼鈍におけるセメントタイトの黒鉛化過程と焼鈍雰囲気の関係について考察した。結果を下記に要約する。

$H_2$  および  $CH_4$ ,  $H_2O$  のような水素原子の結合せる単純雰囲気中では水素が鑄鉄内部に比較的急速に浸透溶解して準安定系のセメントタイトを著しく安定化する。その結果として黒鉛粒の生成数を減少し、同時に炭素拡散を困難とするため共晶セメントタイトの1次黒鉛化を抑制する。また共析セメントタイトの2次黒鉛化を著しく阻止し、ほとんど停止する。他の雰囲気は浸透性が緩慢であるため  $Ar$  と比較して  $N_2$  が1次黒鉛化をわずかに阻止する程度で大きな差異はない。

1次黒鉛化完了後、 $H_2$  以外の雰囲気中で炉冷するとブルアイ組織を呈するが  $H_2$  中では溶解水素の作用によつて初析黒鉛に接して遊離フェライトを析出しないこの際、 $Ar_1$  変態における過冷度および膨張量が減少する。

$N_2$ - $H_2$  系ガス、木炭ガス、プロパンの発熱型ガスなどいずれの含水素混合雰囲気中においても  $H_2$  および  $H_2O$  の増加とともに黒鉛化が急速に減退し純  $H_2$  と同程度となる。この傾向はとくに2次黒鉛化において顕著である。

## 文 献

- 1) 沢村: 鉄と鋼, 14 (1928), p. 741
- 2) 沢村: 水曜会誌, 6 (1931), p. 212
- 3) H. A. SCHWARTZ: A.S.M. Metals Hand Book. (1948), p. 520
- 4) 沢村, 山本: 水曜会誌, 9 (1936), p. 31
- 5) 菊田: 鉄と鋼, 13 (1927), p. 41
- 6) 長崎, 小室: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 982
- 7) 長崎, 小室: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1569
- 8) 岩瀬: 金属便覧, 日本金属学会, (1952), p. 617
- 9) 長崎: 日本金属学会誌, 13 (1949) 7, p. 15
- 10) H. MORRIGH: Foundry Trade J. 99 (1955), p. 723, 99 (1955), p. 765, 100 (1956), p. 13,
- 11) J. DAWSON, L. SMITH: B. BACH: Am. Foundmen. 26 (1924), p. 43
- 12) Girshovich-Landa: Trans. Am. Fou Asso., 45 (1937), p. 417
- 13) 今井: 金属便覧, 日本金属学会,
- 14) 下川: 鋼におよぼす水素の影響, 日本金属学会 (1956), p. 6
- 15) B. G. DAVIES, T. EVANS: Proceedings of the Institute of British Foundmen, (1954) p. 212
- 16) 本間: 日本金属学会誌, 8 (1944), p. 319