

鑄鉄の熱膨張曲線に関する理論的解析*

長岡金吾**・萩原 巖**

Theoretical Analysis on the Dilatometer Curves of Cast Iron

Kingo NAGAOKA and Iwao HAGIWARA

Synopsis:

Since the dilatometer curves indicate the irreversible increase and unusual changes in dimension, thermal behaviors of cast iron can not be understood merely by thermal expansion and phase transformation. However, the behaviors can clearly be explained by taking the migration of carbon in cast iron as a factor of analysis, in addition to the other factors. Formerly, a new mechanism of growth in cast iron was suggested by the present author by regarding the migration of carbon as the main source of growth. The present investigation is intended to analyse the dilatometer curves based on the same concept of argument.

In cast iron the graphite is distributed separately in the continuous matrix. In this model of structure, the matrix must expand with the increase of carbon and contraction of graphite must simultaneously accompany, so far as the solubility of carbon in the matrix increases. In such process, as contraction of inner graphite would not restrict the expansion of outer matrix, the total volume should at least nominally change and some porosity must exist within the graphite. These relations and changes in volume can easily be explained by performing some calculations.

Under the process of cooling, precipitation of graphite is seen and the dilatometer curves usually show a nature of irreversibility. This change means a redistribution of graphite. These phenomena can also be explained by some calculations based on migration of graphite carbon. In conclusion, a thermal cycle of growth in cast iron includes two steps: the porosity formation followed by dissolving and the redistribution of graphite caused by precipitation. And after this cycle porosity remains irreversibly. By applying the concept obtained in this manner concerning the growth in austenite region, one can well understand the nature of the sawteeth-like curve and the change of thermal expansion during the cyclic heating. Further, the growth in critical range can also be explained theoretically. Because, carbon migrates from graphite to matrix when the ferritic matrix transforms to austenite, and under the process of cooling carbon also migrates following the reverse process in heating, so far as the austenite changes into ferrite by graphitization in the critical range. Usually ferrous metals contract in the critical range of heating and expand in cooling, but in cast iron the ferritic matrix transforms into austenite without contraction, and austenite does not expand in the following process of cooling in its transformation into ferrite by direct graphitization. These changes can properly be explained in the same mathematical formulation, because the dilatometer curves of cast iron in critical range also indicate nominal changes.

As a result of the present investigation, it is recognized that the porosity formation by carbon migration is an essential phenomenon in the growth of cast iron. Therefore, a consideration on this problem was performed from a viewpoint of physical metallurgy to conclude that carbon may migrate by a flow of vacancies and porosity may take place at the diffusion zone supersaturated with vacancies within the graphite crystal, but a flow of vacancies scarcely occurs in the process of precipitation. Graphite must precipitate at the surface and porosity must remain within the graphite. Irreversibility in the diffusion mechanism of graphite carbon is an important metallurgical problem in the growth of cast iron.

(Received 16 August 1966)

1. 緒 言

鑄鉄を繰返し加熱した場合の熱膨張曲線には鋼の熱膨張曲線についての知識では説明し難い挙動があらわれる。変態域における曲線形状の異よう性、加熱の繰返し

により変化する熱膨張率、さらに生長として知られる不可逆変化などいずれも興味深い課題である。これまでに

* 昭和35年10月本会講演大会にて発表
昭和41年8月16日受付

** 北海道大学工学部 工博

生長に関する多くの研究において熱膨張曲線の解析が試みられた。しかし、その理解は現在なお統一されていない。曲線解析に最も関係の深い生長現象の理論的解明が満足し得る段階に到達していない¹²⁾ のがその主な理由であろう。

鑄鉄の生長はすでに半世紀にわたり多くの人によつて研究された問題である。CARPENTER によつて唱えられた酸化説⁸⁾ は有力な生長理論として古くから知られているけれども、近年における高度の真空中における鑄鉄の生長現象の研究⁴⁾⁵⁾ は、この説を否定する¹⁾。また、鑄鉄の加熱にともなうセメントタイトの黒鉛化膨張に注目する黒鉛化説は生長理論においてもつとも常識的なり扱ひの根拠になつてはいるが、実際に観測される数十パーセントに達する大きな生長量を鑄鉄中に含まれる有限量のセメントタイトの黒鉛化膨張として説明することはできない。これらの酸化および黒鉛化など原因の明らかな不可逆膨張を基礎とする生長理論の不備を補なうものとして亀裂説が提唱された。菊田の A₁ 変態不可逆膨張説⁶⁾ はこの系列の理論を代表するものである。しかし、亀裂の確認、その発生と膨張の関係についての直接的証明がない¹⁾ ところから、亀裂の発生機構にはこの他にも種々の学説⁷⁾ があつて、定説というべきものが得られていない。

さらに実際の現象としての生長に対する理論的取扱ひは一段と複雑であつて、酸化説を否定するとしても、酸化雰囲気中では真空中よりも著しい生長がおこるという一般的事実を無視することはできない。また、黒鉛化傾向の大きな鑄鉄は一般に生長しやすいくとも適切な説明が与えられなければならない。このように問題が複雑であるために鑄鉄一般の生長現象には酸化説、黒鉛化説および亀裂説などを折衷する議論が展開されてきた⁹⁾¹⁰⁾。しかし、このような折衷論は必ずしも体系化された理論とは言い難い。その弱点はとくに亀裂説の内容が明確さを欠くことにあると思われる。

長岡は鑄鉄の生長に関する実験的研究¹¹⁾¹²⁾ により、従前の諸説とは異なつた生長機構を發表した¹³⁾。この説では加熱した鑄鉄の黒鉛と基質のあいだにおこる炭素移動によつて、鑄鉄の内部に porosity が発生し、この繰返しによつて見掛の体積が増加する現象が鑄鉄一般の生長であると主張した。すなわち、黒鉛の溶出した痕に porosity が発生し、これに黒鉛析出における再分布がともなつて不可逆膨張のサイクルが完成する。この生長熱サイクルの後段である黒鉛の再分布については顕微鏡組織の種々相を観察して報告した¹³⁾。

従来の亀裂説では亀裂発生の原因は変態における不均一な体積変化の進行、吸蔵ガスの膨張¹⁴⁾ あるいは熱応

力⁷⁾ であるとする。これらの説の亀裂の発生はいずれも応力による内部破壊である。これに対して長岡の生長機構は炭素の拡散現象に注目するものであつて、黒鉛の溶出痕に porosity が残留する。両者は生長が内部に空隙を発生して見掛の体積増加となる現象であるとする点で共通性をもつけれども機構的には全く別な考え方にたつといえる。

加熱した鑄鉄中に生ずる空隙が内部の応力による亀裂であるか、あるいは長岡の主張するとき黒鉛の溶出による porosity であるにしろ、それが発生し増大してゆく過程を直接観測することは至難である。たとえ冷却後の鑄鉄の中に、あるいは加熱中の試料表面に亀裂、空隙を見出したとしても、全体としてその発生と発達過程の問題を論ずるには直接役立つまい。したがつて、亀裂発生論の議論の主要部分はこれまでも熱膨張曲線の解析に依存する場合が多かつた。A₁ 変態不可逆膨張説を唱えた菊田は熱膨張曲線の加熱変態と冷却変態における収縮量と膨張量を比較し、加熱における変態収縮の減少は $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態における体積変化の不均一な進行による亀裂の発生を示すと述べた⁶⁾。この説を支持する学者は内外に多く¹⁾、これに関連して巨大な黒鉛の存在が基質の加熱変態による収縮を妨げて亀裂を生ぜしめるが、冷却変態の膨張には黒鉛の存在が抵抗にならないという説明が与えられている¹⁵⁾。

さらに、鑄鉄の熱膨張曲線における不可逆変化は変態点以上の温度に加熱し冷却した場合にも認められる。これはオーステナイト域の生長¹²⁾ である。一般の鑄鉄では冷却曲線の傾斜が加熱の場合よりも緩かであつてその差が不可逆膨張になる。このような熱膨張曲線の形状は亀裂説単独では説明し難い。もつとも有力なのは沢村による酸化物の楔作用説¹⁰⁾ である。既存の亀裂に沿つて生成されたかさ張つた酸化物が冷却に際して楔としてはたつき亀裂を拡大するというのであるが、この折衷説は本質的に酸化雰囲気中の生長以外にはあてはまらない。しかし、実際の生長の多くの場合に認められる酸化による生長促進作用の説明には甚だ有効である。このほか、前述のように熱応力⁷⁾ あるいはガス¹⁴⁾ による不可逆膨張説があつてオーステナイト域の生長にも適用し得るがガス分析法についての困難もあつて一般性あるいは実証性に乏しく、熱膨張曲線に対する議論の対象にはなし難い。これに対して、本論文は前述の長岡の生長機構に基づいて鑄鉄の熱膨張曲線を解析し、変態域ならびにオーステナイト域における曲線の形状と不可逆変化を統一的に説明するとともに、これによつて porosity 発生の一必然性を間接的に立証しようとするものである。

2. 炭素移動による鑄鉄の体積変化

鑄鉄を変態以上の温度に加熱し冷却した場合には熱膨張、変態による体積変化のほかに、析出相の量的変化にともなう体積変化がおこる。このような現象は合金の一般の問題であつて、通常、その体積変化は可逆的である¹⁰⁾。しかし、著者は黒鉛の析出した鼠鑄鉄の場合には黒鉛の溶解、析出による容積変化の可逆性は本質的に検討しなければならない問題であると考えて、本論文において加熱冷却における黒鉛炭素の挙動にとくに注目し、これにともなつて鑄鉄の体積に不可逆的变化がおこる可能性について考察した。これはとりもなおさず鑄鉄の生長であるけれども、これまでの生長に関する多くの研究において生長に含めて対象とした酸化物生成および炭化物の黒鉛化による不可逆膨張はともに生長に含めない。これらは議論の必要に応じてその原因にしたがつて酸化膨張および黒鉛化膨張と表現して区別した。

鼠鑄鉄の平衡状態図において、変態点以上の温度におけるオーステナイト中の平衡炭素濃度は黒鉛系 E'S' 線で示される。この E'S' 線の温度軸に対する傾きは温度差に応じて黒鉛と基質の間で移動する炭素量をあらわす。Fig. 1 は珪素量の異なる鑄鉄についての TIMMINS の実験結果¹⁷⁾であるが、オーステナイトの炭素固溶限をあらわす線は珪素量が変わつても、ほぼ平行である。これに似た実験結果がいくつか報告されている¹⁸⁾¹⁹⁾。鑄鉄の材質に大きな影響を与える珪素量が変われば E'S' 線は移動するけれども、その傾斜には大きな差がないようである。これらによればオーステナイト域の温度差100°C に対して炭素濃度で 0.2~0.3% の変化が生ずることにな

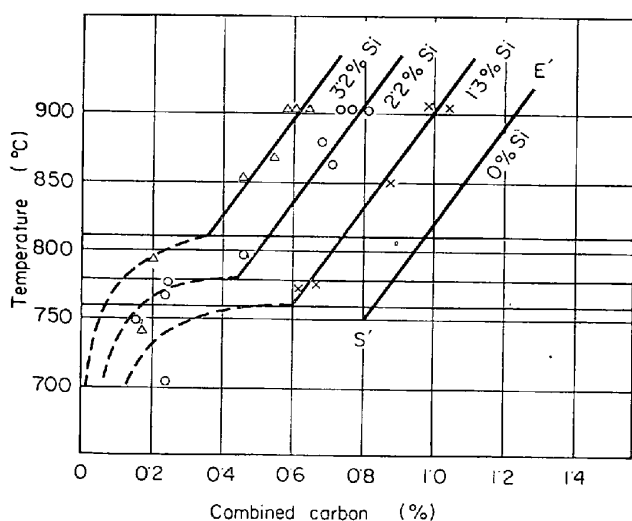


Fig. 1. Equilibrium diagram of cast iron and effect of silicon content. (TIMMINS)

る。また、変態点を越えて加熱する場合についてみると、変態点直上における鼠鑄鉄の基質は平衡状態においてつねに共析点 S' (Fig. 1) であらわされる炭素濃度のオーステナイトである。一方、変態点以下における基質は一般にパーライトとフェライトの混合組織であつて、基質の平均炭素量はいわゆる黒鉛化の程度によつて変化する。したがつて変態にともなう炭素移動量は完全なパーライト・オーステナイト変態の場合の零から基質がすべてフェライトである場合のフェライトオーステナイト変態にともなう共析炭素量までの範囲で変化する。なお鑄鉄の共析炭素量は Fig. 1 に示されるように含有する珪素量によつて著しく変化する。

変態点以下の温度範囲におけるフェライトと黒鉛の間の微量の炭素移動を無視すれば鑄鉄の加熱冷却にともなう炭素移動は、オーステナイト域における温度変化と変態域における黒鉛化に対応する現象として進行する。移動量は前者においては温度差に比例し、後者では黒鉛化の程度によつて変化する。これらのオーステナイト域と変態域とにおける炭素移動では、基質が異なるばかりでなく、黒鉛化の過程もまた同一でない。長岡は鑄鉄の生長に関してオーステナイト域と変態域における生長現象の共通点と相違点について報告した¹⁸⁾が、共通性はそれらがともに炭素移動による現象であることにもとづき、相違の原因はその黒鉛析出過程の機構的な違いにあることを指摘した。

炭素移動による鑄鉄の体積変化は黒鉛と基質のそれぞれの変化に分けて考えることができる。黒鉛が溶け出す場合には析出黒鉛の占める体積が減少する一方、基質は炭素を固溶して体積を増大する。熱膨張曲線にはこのほかに温度変化があれば熱膨張、変態が起これば相変化による体積変化が加わる。逆に基質から黒鉛が析出する場合には炭素移動によつて黒鉛の増加と基質体積の減少がおこる。

熱膨張曲線の表わす体積変化が、つねに黒鉛と基質の体積を加算したものを表わすならば加熱冷却による変化は可逆的でなければならない。しかし実際の熱膨張曲線には一般に容易に不可逆膨張があらわれる。

黒鉛と基質それぞれの自由な体積変化がそのまま加算されたものが鑄鉄全体の体積変化としてあらわれる場合を絶対値的变化とすれば、このような変化は、たとえば Fig. 2-a のごとく、基質と黒鉛が積層状の構造をもつ場合に観測されるであろう。しかし、実際の鑄鉄の構造は基質と黒鉛の混合組織であるが、連続した基質の中に遊離した黒鉛がちりばめられた状態にあり、黒鉛は相互に隔絶されて基質中に散在する。片状黒鉛鑄鉄は Fig. 2

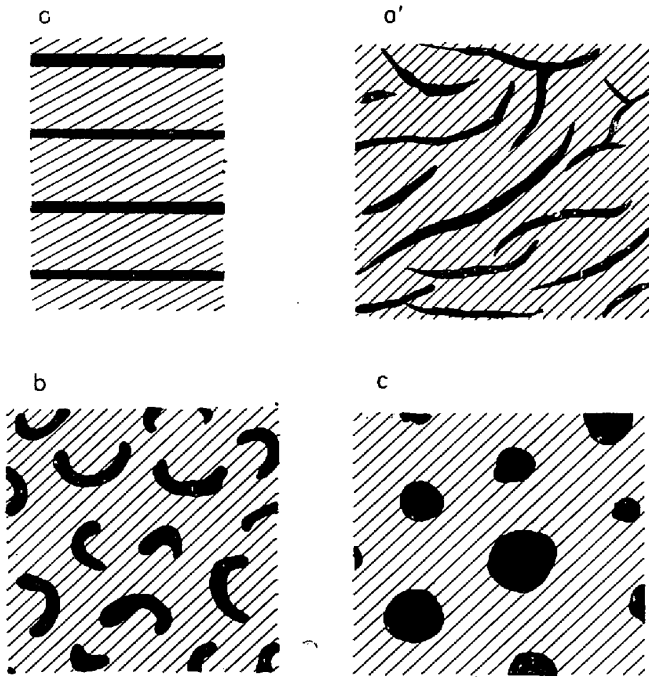


Fig. 2. Some models of microstructure in grey cast iron.

- a の積層構造に近いけれども、黒鉛の析出が減じ均一に分布するものでは Fig. 2-b のごとく基質の連続性が大になる。さらに球状黒鉛鉄または黒心可鍛鉄の構造は Fig. 2-c のごとく、基質は連続性を保ち、黒鉛相互は完全に隔絶された状態で分布する。実際の鉄が Fig. 2-b および -c のごとき構造であるとすれば炭素移動による絶対的な挙動をその熱膨張曲線にあらわすためには内部に存在する黒鉛の体積変化に対して、外側の基質が完全に追従して変化し、基質と黒鉛の境界が分離しないという条件が必要である。これは Fig. 2-a のごとき基質が不連続である積層状構造の場合には満足されるけれども、基質が連続体である Fig. 2-b および Fig. 2-c のごとき構造の場合にはなお検討を要すると思われる。

基質が連続体であつてその中に析出する黒鉛との間に境界面で結合力 (cohesion) が全く無いとするならば、単に熱膨張による体積変化を考えても、黒鉛の熱膨張係数は金属基質のそれよりも小であるから、相互に拘束しないために黒鉛と基質の間に空隙が生ずることになる。すなわち、黒鉛の体積変化は観測される鉄全体の変化に無関係である。このような状態の体積変化は見掛けの膨張であつて、基質の中に黒鉛に等しい空孔を含むものの変化に等しい。一方、基質と黒鉛の間に cohesion が作用し、基質の膨張を拘束すれば体積変化は絶対的になるけれども、この場合には熱膨張のほか力学的な現象すなわち、塑性流動が付加される。

同じことは炭素移動による基質の膨張と黒鉛の体積減少がおこる黒鉛溶出の場合についても考え得るであろう。鉄が絶対的な体積変化をするためには、黒鉛の溶出による体積減少に対して、その外廓を形成する基質の膨張がこれを補ない、境界が内側に向つて移動し、黒鉛の体積変化に追従する必要がある。これは、第一には黒鉛と基質の境界において炭素移動がおこりながら完全な cohesion が維持され、基質が塑性流動するならば可能なことであろう。しかし一概にこのように断定することはむづかしいと思われる。また境界において cohesion が完全であるとしても黒鉛の強度が低く、内部崩壊がおこることも予想されるので絶対的な変化については問題が残る。第二には炭素移動による黒鉛と基質それぞれについての体積変化の量的関係と、基質の膨張がおこる過程が問題になるであろう。炭素の拡散は黒鉛と基質の境界において内側から進行するので基質の膨張はまず黒鉛の周辺でおこるが、その外側にある炭素量の低い基質がその膨張を拘束するために、基質の膨張は黒鉛のある内側の方に向うにちがいない。したがつて、黒鉛溶出による体積減と、これを補う基質の膨張の相対的体積変化が検討されなければならない。

もし、以上の諸点を考慮してもなお、炭素移動をともなう鉄の体積変化が絶対的な変化でなく見掛けの膨張であるとするならばその内部に porosity が発生することになる。基質と黒鉛の熱膨張係数に差があることによる見掛けの体積変化であれば porosity が発生しても温度が下がれば消失するから可逆的である。しかし、物質移動である拡散をともなう黒鉛溶出によつて見掛けの膨張がおこるならばそれは必ずしも可逆的とはいえないであろう。拡散によつて生じた porosity は温度が下つても消失せずに残留することがあり得よう。著者らは、生長現象は porosity の発生を第一の段階、その残留を第二の段階として進行すると考える。炭素移動による見掛けの膨張は生長サイクルの前段であつて、加熱による黒鉛の溶出がその原因である。このような関係を証明しようとするのが本論文における熱膨張曲線の問題である。

3. オーステナイト域における不可逆膨張

炭素移動による鉄の体積変化に対する前章に述べた概念をオーステナイト域における加熱冷却の場合について検討してみる。オーステナイト域の加熱冷却による鉄の生長はこれまでの鉄の生長に関する研究において見過された分野である。長岡はさきに変態を含めこの温度範囲における生長現象に注目し、実験による種々の挙動¹²⁾を黒鉛再分布による生長機構によつて説明した。

変態を含まないオーステナイト域では加熱冷却にともなう変化は単純である。炭素移動のみが温度の変化に応じておこる。したがってその際の炭素移動量が温度差に正比例するものとして体積計算を行なうことができる。

3.1 加熱による体積変化

鑄鉄の化学組成は百分率で表わされるので、便宜上その総重量を100とし、オーステナイト域の温度Tにおいてその組織中に析出する黒鉛の重量をGとして計算する。また、この温度で基質のオーステナイト中に溶けこんでいる炭素量をmとすればG+mはこの鑄鉄の含有炭素量である。温度Tからさらに温度がΔT上昇した場合に、新たに炭素Δmが黒鉛から基質へ溶けこんで平衡に達したとする。温度Tにおける鑄鉄の体積をV_T、T+ΔTにおける体積をV_{T+ΔT}とすれば、温度ΔTの上昇による体積変化ΔVは次式のようにあらわすことができる。

$$\begin{aligned} \Delta V &= V_{T+\Delta T} - V_T = \frac{100 - G + \Delta m}{\rho_m''} \\ &+ \frac{G - \Delta m}{\rho_g'} - \frac{100 - G}{\rho_m} - \frac{G}{\rho_g} \\ &= (100 - G) \left(\frac{1}{\rho_m''} - \frac{1}{\rho_m} \right) + G \left(\frac{1}{\rho_g'} - \frac{1}{\rho_g} \right) \\ &+ \Delta m \left(\frac{1}{\rho_m''} - \frac{1}{\rho_g'} \right) \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

ρ_m, ρ_m'' は基質であるオーステナイト, ρ_g, ρ_g' は黒鉛の温度Tと T+ΔTにおけるそれぞれの比重である。温度 T+ΔT における基質の比重を ρ_m'' としたのは基質の比重は熱膨張のほかには含有炭素量の増加によつて変化するので炭素移動のおこらない場合の温度 T+ΔT における基質の比重 ρ_m' と区別するためである。これらの関係は Fig. 3 に示した。炭素量の異なるオーステナイトの比重は格子常数, 比重の測定によれば炭素量が増加するほど小になるので ρ_m'' < ρ_m' である。

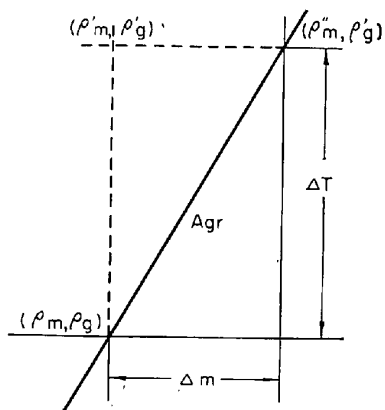


Fig. 3. Relation between temperature and specific weight of graphite and metallic matrix.

式(1)を炭素移動の無い場合について仮定したオーステナイトの比重 ρ_m' を用いて書き改めると式(2)のごとくである。

$$\begin{aligned} \Delta V &= (100 - G) \left(\frac{1}{\rho_m'} - \frac{1}{\rho_m} \right) + G \left(\frac{1}{\rho_g'} - \frac{1}{\rho_g} \right) \\ &+ (100 - G) \left(\frac{1}{\rho_m''} - \frac{1}{\rho_m'} \right) + \frac{\Delta m}{\rho_m''} - \frac{\Delta m}{\rho_g'} \dots\dots (2) \end{aligned}$$

この式の第1, 2項が炭素移動の無い場合の鑄鉄の体積変化で単なる熱膨張の場合に相当する。第3項は基質が含有炭素量を増したための膨張である。第4項 Δm/ρ_m'' は基質の質量増加による体積変化, 第5項 Δm/ρ_g' は質量減による黒鉛体積の減少である。第3項以下が炭素移動による全影響をあらわすが、結果は基質の膨張と黒鉛体積の減少が示されている。一方、第1, 2項による熱膨張はともに体積増加を表わしている。

黒鉛の体積は温度 ΔT の上昇によつて G(1/ρ_g' - 1/ρ_g) - Δm/ρ_g' の変化を生ずる。これを黒鉛の熱膨張係数を α とし、また炭素移動量は温度差に正比例するとし Δm = kΔT とあらわして書き改めると次式のごとくになる。k は比例常数である。

$$\begin{aligned} G \left(\frac{1}{\rho_g'} - \frac{1}{\rho_g} \right) - \frac{\Delta m}{\rho_g'} &= \frac{1}{\rho_g} \\ [(G - \Delta m)\alpha \cdot \Delta T - \Delta m] &= \frac{\Delta T}{\rho_g} [(G - \Delta m)\alpha - k] \end{aligned} \dots\dots\dots (3)$$

黒鉛の体膨張係数 α は ×10⁻⁶ の桁の数であらわされる。また、比例の常数 k は 100°C の温度差に対するオーステナイトの炭素の固溶度の変化を 0.2% 程度にとれば ×10⁻³ の桁の数字になる。黒鉛の鑄鉄中に析出する重量比は 2~3% であるから式(3)の値は結局負になる。すなわち、黒鉛の体積は温度 ΔT の上昇にともない、その溶出によつて減少する。

炭素が黒鉛からオーステナイトへ移動することによつて、基質は膨張し黒鉛体積は減少する。この関係は温度上昇による熱膨張を加えても変わらないことが示された。式(1), (2)は体積変化の絶対的関係をあらわしているが、これから基質と黒鉛のそれぞれの変化も知ることができる。

次に前章で考察した構造関係による見掛けの体積変化について検討する。最も簡単な条件として黒鉛と基質の間には cohesion が少しも作用せずに炭素移動がおこる場合を考え、その際の体積変化を計算する。基質の膨張がその内部にあつて収縮(体積減少というべきであるが)する黒鉛の存在によつて拘束されないから、炭素移動が進行する経過を無視して基質が均等に炭素を溶かしこむ

とすれば基質の見掛けの体積変化はその内部に存在する黒鉛を空孔に置き換えた状態の porous な基質の体積変化と同一であると考えることができる。この場合に黒鉛は炭素の給源ではあるが体積変化についてはその系外にある。

炭素移動がおこる以前の鑄鉄の重量を 100 とし、析出黒鉛量を G とすれば基質の実体積は $(100 - G) / \rho_m$ である。しかし見掛けの体積変化の基準になる体積は鑄鉄全体の体積に相当する $[G \cdot \rho_m / \rho_g + (100 - G)] \cdot 1 / \rho_m$ である。 ρ_m, ρ_g は基質と黒鉛それぞれの比重である。オーステナイト域で加熱した場合の見掛けの体積変化は式(1)の黒鉛の項を除き基質の重量の $(100 - G)$ を $[G \cdot \rho_m / \rho_g + (100 - G)]$ で置き換えることによつて求めることができる。炭素量 Δm の移動による見掛けの体積増加 $[\Delta V]$ は次のようになる。

$$[\Delta V] = [V_{T+\Delta T}] - [V_T]$$

$$= \left[G \cdot \frac{\rho_m}{\rho_g} + (100 - G) \right] \left(\frac{1}{\rho_m''} - \frac{1}{\rho_m} \right) + \left(1 + \frac{G}{100 - G} \cdot \frac{\rho_m}{\rho_g} \right) \cdot \frac{\Delta m}{\rho_m''} \dots\dots\dots (4)$$

$[V_{T+\Delta T}]$, $[V_T]$ は温度 $T + \Delta T$ と温度 T における見掛けの体積である。なお、この計算における炭素の移動量は実際の基質に対する移動量に対して $\{1 + G \cdot \rho_m / (100 - G) \cdot \rho_g\}$ の割合で大きいものとした。式(4)を整理すると次のごとくになる。

$$[\Delta V] = (100 - G) \left(\frac{1}{\rho_m''} - \frac{1}{\rho_m} \right) + \frac{\Delta m}{\rho_m''} + G \cdot \frac{\rho_m}{\rho_g} \left(\frac{1}{\rho_m''} - \frac{1}{\rho_m} \right) + \frac{\rho_m}{\rho_g} \cdot \frac{G}{100 - G} \cdot \frac{\Delta m}{\rho_m''} \dots\dots\dots (5)$$

式(5)の第1・2項は基質の絶対的体積変化をあらわし、第3・4項が見掛けの体積増加分で鑄鉄中における黒鉛分布の構造と、炭素移動による影響を表わしている。

式(1)と式(5)で表わされる絶対的体積変化と見掛けの体積変化の差が、 ΔT の温度上昇にともなう炭素移動によつて生ずる porosity に相当する。 Δm は炭素移動量である。

$$[\Delta V] - \Delta V = G \cdot \frac{\rho_m}{\rho_g} \left(\frac{1}{\rho_m''} - \frac{1}{\rho_m} \right) - G \left(\frac{1}{\rho_g'} - \frac{1}{\rho_g} \right) + \frac{\rho_m}{\rho_g} \cdot \frac{G}{100 - G} \cdot \frac{\Delta m}{\rho_m''} + \frac{\Delta m}{\rho_m'} \dots\dots\dots (6)$$

第3項以下は正であるから第1項と第2項の値を比較すると $\rho_m / \rho_g > 1$ でありまた、 $(1 / \rho_m'' - 1 / \rho_m) > (1 / \rho_m' - 1 / \rho_m)$ であつて、 $(1 / \rho_m'' - 1 / \rho_m)$ と $(1 / \rho_g' - 1 / \rho_g)$

の関係は黒鉛の熱膨張率が基質よりも小であることから、第1・2項の差は正になる。したがつて式(6)の値は常に正の値であつて、porosity の発生をあらわすことになる。この porosity には熱膨張による1・2項と炭素移動による3・4項とが含まれるが、前者はつねに可逆的である。

次に上述のような体積変化の計算において炭素移動の経過を考慮してみよう。すなわち炭素移動による基質の膨張が黒鉛に接した内部から順序におこり、炭素の低いその外側の基質が膨張を拘束するとしての検討である。この計算には種々の拘束条件の扱い方が考えられるが極限としては、黒鉛体積の減少と炭素移動による基質体積の絶対的増加を比較すれば十分であろう。さきの式(2)から黒鉛の体積減 ΔV_g は次式であらわされる。

$$\Delta V_g = \frac{\Delta m}{\rho_g'} - G \left(\frac{1}{\rho_g'} - \frac{1}{\rho_g} \right) \dots\dots\dots (7)$$

また基質の膨張 ΔV_m は式(8)で表わすことができる。この式には拘束をうけない熱膨張は含んでいない。

$$\Delta V_m = (100 - G) \left(\frac{1}{\rho_m''} - \frac{1}{\rho_m} \right) + \frac{\Delta m}{\rho_m''} \dots\dots (8)$$

黒鉛の熱膨張係数を α , $\Delta m = k \Delta T$ とすれば式(7)は次のように書き換えることができる。

$$\Delta V_g = \frac{k \Delta T}{\rho_g} (1 + \alpha \Delta T) - \frac{G}{\rho_g} \alpha \Delta T = \frac{\Delta T}{\rho_g} \{ k - \alpha (G - k \Delta T) \} \dots\dots\dots (9)$$

また基質の膨張係数を β とし、さらに同じ温度におけるオーステナイトの比容積はこれに含まれる炭素量によつて直線的に変化する²⁰⁾²¹⁾ことから $1 / \rho_m'' - 1 / \rho_m = K \Delta m$ とすれば式(8)は次のごとくにあらわされる。 K は比例の常数である。

$$\Delta V_m = (100 - G) K \Delta m + \Delta m \times \{ (1 + \beta \Delta T) / \rho_m + K \Delta m \} = \Delta m \{ (100 - G + \Delta m) K + (1 + \beta \Delta T) / \rho_m \} = k \cdot \Delta T \{ (100 - G + \Delta m) K + (1 + \beta \Delta T) / \rho_m \} \dots\dots\dots (10)$$

式(9)と(10)から $\Delta V_m / \Delta T$ と $\Delta V_g / \Delta T$ の差を求めると基質の炭素移動による膨張が完全に拘束された場合の porosity の発生が検討し得る。

すなわち式(11)は拘束条件として見掛けの体積増加を零にする場合に、中に残る porosity である。

$$\frac{\Delta V_m}{\Delta T} - \frac{\Delta V_g}{\Delta T} = \left(\frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_g} \right) \cdot k + (100 - G + \Delta m) k \cdot K + \frac{k \Delta T}{\rho_m} \cdot \beta + \frac{(G - k \Delta T)}{\rho_g} \cdot \alpha$$

.....(11)

式(11)の第1項は負であり第2項以下は正になるので数値的な検討が必要である。この式の値が負になれば porosity が生ずる。

基質、黒鉛の比重 ρ_m, ρ_g , 熱膨張係数 α, β はほぼ確定的な値が与えられている。また k は状態図によつて推定することができる。G, Δm もまた与えうる値である。しかし、 $(1/\rho_m'' - 1/\rho_m') = K \Delta m$ とおいた K の値の決定は若干の検討が必要である。まずオーステナイトの格子常数の炭素量による変化により計算すれば次のようになる。

基質中の炭素量が m の場合の格子常数を A' , $m + \Delta m$ の場合の格子常数を A'' とすれば $(1/\rho_m'' - 1/\rho_m') = N(A''^{13} - A'^{13})/nM$ である。 N はアボガドロ数, n は単位胞原子数, M は原子量である。炭素移動による M の変化は無視することができる。ESSER-MÜLLERによればオーステナイトの格子常数は温度のいかにかわかわらず炭素含有量1%の増加に対して 0.032 \AA の割合で大きくなる²¹⁾。オーステナイトの格子常数として NUSBAUM²²⁾ が黒鉛と平衡する 850°C の場合に与えた値 3.614 \AA をとり、原子量を $M = 55.5$ として計算すれば $K = 3.4 \times 10^{-3}$ になる。しかし、この計算はオーステナイトが置換型固溶体であると仮定した場合である。侵入型である場合の比容積の計算は確率的な方法によらなければならないが²³⁾、WEBER-RUTTEN の研究²⁴⁾によればオーステナイトの比容積の変化は侵入型固溶体としての計算に一致し、その炭素量による変化の割合は置換型として計算した場合の約1/5である。鑄鉄の比容積を基質をとりだして実測することはむずかしく、その正確値についての立入った議論はできない。

式(11)において、 $\rho_m = 7.65, \rho_g = 2.2, k = 2 \times 10^{-3}, \alpha = 6 \times 10^{-6}, \beta = 90 \times 10^{-6}, (G - \Delta m) = 3$ の値をとつて porosity の容積を計算すれば次のごとき結果が得られる。 ΔV_p は porosity の容積である。

$$\frac{\Delta V_p}{\Delta T} = \frac{\Delta V_m}{\Delta T} - \frac{\Delta V_g}{\Delta T} = 1.94 \times 10^{-1} \cdot K - 6.40 \times 10^{-4}$$

.....(12)

この式において K の値が大よそ 3.3×10^{-3} より大であれば $\Delta V_p/\Delta T$ は正になり porosity が生じないが、この値よりも小であれば基質の膨張が外側に対して完全に拘束されて見掛けの変化が零に保たれた場合にも porosity が発生する。一方、基質を炭素鋼と見なし $0.8 \sim 1.2\%$ の炭素量の鋼の 900°C と 1000°C の間における熱膨張係数から求めた比容積から計算した値は $K = 1.1 \times 10^{-3}$ であり、置換型として計算した値より小さい。したがつて

鑄鉄には炭素移動をとまなう加熱によつてその中に porosity が発生する。

3.2 オーステナイト域における冷却

オーステナイト域における冷却の場合の体積変化には温度降下にしたがつて黒鉛を析出するための基質の収縮がともなう。一方黒鉛は新たに析出する黒鉛を加えて増加する。全体の体積の絶対値的变化は加熱の場合と符号は逆になるが式(1)の関係に一致する。

加熱において鑄鉄の体積変化が絶対値的であるならば冷却においても同じ割合の変化をたどつて逆向きに体積が変化するから可逆的である。Fig. 4の①の場合の変化がこれに相当する。実際の鑄鉄がどの程度の porosity を発生する見掛けの体積変化であるかという問題は別として基質が見掛けの加熱膨張になつた場合には、外にあらわれる体積変化の割合は絶対値的变化の場合より大になり、その中に porosity が発生する。見掛けの加熱膨張をした鑄鉄が冷却する場合には Fig. 4の②のごとく可逆的に変化する場合と、不可逆的な③の場合とが考えられる。可逆的な変化では加熱の際に生じた porosity が冷却中に消失しなければならぬ。このためには冷却中に析出する黒鉛がすべて porosity を埋め尽すようにその内部に析出するか、基質中における黒鉛の析出膨張によつて porosity が完全に押しつぶされる。あるいは基質の塑性流動によつて porosity が消失することが必要である。高温における porosity の塑性流動による消失は焼結合金などでおこる現象であつて、高温における porosity の安定性の問題である。したがつて黒鉛の析出あるいは冷却はその条件にならない。また、黒鉛の冷却における再析出

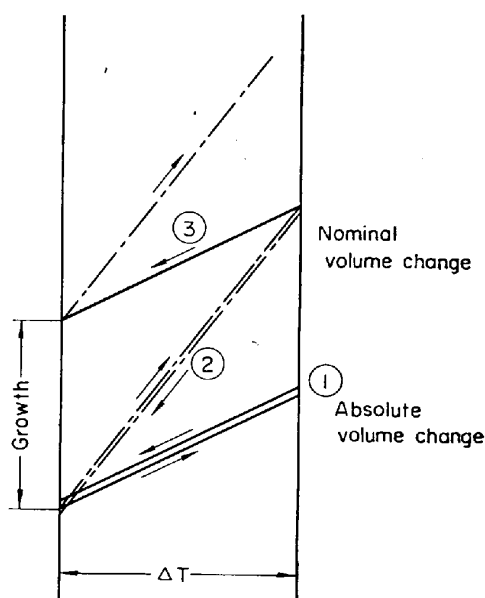


Fig. 4. Irreversible change of volume in cast iron through heating and cooling.

には基質中の新たな位置における析出が観察される¹³⁾。これは加熱冷却による黒鉛の再分布である。このような再分布は析出黒鉛が porosity の位置にこれを充填するように析出するとは限らないことを実証するものである。したがって冷却における可逆性は porosity の押しつぶしの完全であるかどうかにかかっているが、もし porosity が残留すれば加熱曲線と冷却曲線は一致せず不可逆膨張になる。Fig. 4の③はこれをあらわす曲線であつて鑄鉄の黒鉛再分布による生長機構にしたがうと考える。これはオーステナイト域の生長に対応する基本の熱膨張曲線である。

3.3 オーステナイト域の熱膨張曲線と生長

オーステナイト域で鑄鉄を加熱冷却すれば生長するがその熱膨張曲線は Fig. 5 の例に示すように鋸歯状になり次第に生長する。この曲線は炭素量 3.6%、珪素量 3.47%の片状黒鉛鑄鉄を静止空气中で 800°Cと 950°Cの間で加熱冷却を繰り返した場合に得られたもので、かなり著しい生長傾向をもつ鑄鉄の例である。試験片は直径 9 mm、長さ 75 mm の機械仕上を施した丸棒である。1サイクルごとの平均生長率は約 0.25% であり、最大値は第1回の加熱サイクルによる 0.35% である。

さきあげた式 (6) は加熱において鑄鉄が見掛けの膨張をした場合に生ずる porosity の最大をあらわすので

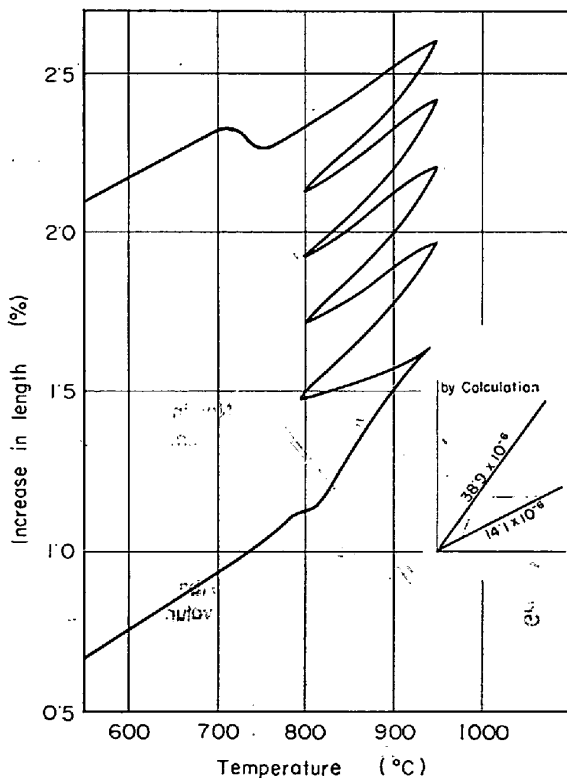


Fig. 5. Dilatometer curve of a cast iron by cyclic heating in austenite region.

この式の 3・4 項は黒鉛の溶出による porosity の発生とその残留が生長現象であると考えられる場合の生長量の極限になる。さきに式 (12) の計算に用いたのと同じ数値により式 (6) から炭素移動による porosity を温度差 150°C に対して求めた結果はおおよそ体積で 1.1% であつた。これを線生長に換算すると 0.37% に相当する。これを限界値と考えると Fig. 6 の生長はかなり著しいけれども限界値を越えていない。黒鉛化膨張、および酸化膨張の生じない場合の炭素移動による生長の最大がどの程度になるかについての実測が一つの問題になるが、著しい生長によつて 30% を越える鑄鉄の生長もサイクル毎の生長率にすれば以上によつて求めた限界以下の値のようである。

次に熱膨張曲線の傾斜の最小値は絶対的体積変化の場合の $\Delta V/\Delta T$ 、最大は完全な見掛けの体積変化 $[\Delta V]/\Delta T$ から式 (1) および式 (4) によつて求めることができる。数値を入れて計算した結果によれば線熱膨張率は 14.1×10^{-6} から 38.9×10^{-6} の範囲で変化しうる。この計算においては基質のオーステナイトの熱膨張係数に高炭素鋼の数値として 25×10^{-6} を用いた。

したがって鑄鉄の膨張率あるいは収縮率は基質の膨張係数より小さくもまた大きくもなり得る。これは炭素移動による体積変化であるからにほかならない。Fig. 5 における加熱膨張率の平均値は 32.8×10^{-6} 、収縮率は 20.7×10^{-6} である。なお、1 回目の加熱においては膨張が 38.7×10^{-6} 、収縮が 10.8×10^{-6} であつたがこれらは黒鉛化膨張が加つたものと考えれば十分理解しうるところである。

3.4 遊離セメントタイトの介在する場合

ある種の鑄鉄においてはその組織中に遊離セメントタイトが存在する。すなわち白鉄、斑鉄および硬質の鑄鉄においてはパーライト中のセメントタイト以外に 1 次、2 次のセメントタイトが析出する。このような鑄鉄を加熱冷却するならば、セメントタイトは黒鉛と同じくオーステナイトとの間の炭素移動の給源になる。この事実は加熱冷却によつてセメントタイトの再分布がおこる¹³⁾ことから窺われる。セメントタイトが炭素の給源になる場合の体積変化を黒鉛の場合と比較してみる。

鑄鉄中にセメントタイトと黒鉛がともに析出している状態において、そのいずれが炭素移動の主な給源になるか判らないが、セメントタイトの影響は考察することができる。この目的には熱膨張の影響を省略し、一定温度でセメントタイトが消失すると仮定すればよいであろう。セメントタイトから炭素が溶け出すとセメントタイトが消失して新たにオーステナイトの基質が生ずる。セメントタイト重

量と其中に含まれる炭素重量の比を一定値 θ とし、既に存在する基質へセメントイトから移動する炭素量を Δm とすれば体積変化 V_c は次式であらわされる。

$$\Delta V_c = \frac{(\theta - 1)(\Delta m + \Delta m') + \Delta m'}{\rho_m} + \frac{\Delta m - \theta(\Delta m + \Delta m')}{\rho_{cm}} = \theta(\Delta m + \Delta m') \left(\frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_{cm}} \right) \dots\dots\dots (13)$$

ρ_m, ρ_{cm} は基質とセメントイトの比重、 $\Delta m'$ はセメントイトの消失にともなつて新たに生じた基質内に含まれる炭素量である。

同じように熱膨張を無視して黒鉛溶出による体積変化 ΔV_g を求めると次式のごとくである。

$$\Delta V_g = \Delta m \left(\frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_g} \right) \dots\dots\dots (14)$$

式(13)、式(14)ともに基質と炭素給源の比容積の差に比例した体積変化がおこることをあらわしている。黒鉛が炭素の給源になる場合には $1/\rho_g > 1/\rho_m$ でありその差はきわめて大きい。これに比べると $1/\rho_m$ と $1/\rho_{cm}$ の差はわずかであつて、おおよそ黒鉛の場合の $\times 10^{-2}$ の桁以下の値になる。 θ は $\times 10$ の桁であるから見掛けの膨張による不可逆膨張の可能性は小さいといえよう。また、セメントイトと黒鉛の基質に対する cohesion の大きさもおそらく異なるであろうし、セメントイトの消失したあと、その位置に新たに基質が生ずる機構などを考えると、セメントイトが炭素の給源になる場合には炭素移動があつても、黒鉛を給源とする場合のように見掛けの膨張とはならず、したがつて生長がおこり難いものと思われる。

セメントイトと基質の比容積の差が小さいことは、熱膨張曲線に炭素移動の影響があらわれず、その熱膨張率

は基質自体の熱膨張率に近くなることを意味する。実測による結果は Fig. 6 に示した。Fig. 6-a は炭素量 3.15% 珪素量 1.47% でクロムを 0.5% 程度含む鑄鉄で黒鉛のほかに遊離セメントイトを含む組織をもつ場合のオーステナイト域の加熱冷却曲線である。Fig. 6-b は炭素量 3.09%, 珪素量 1.4% で黒鉛のみを析出する鑄鉄である。前者の平均熱膨張率は 26.0×10^{-6} 、後者は 32.0×10^{-6} である。含クロム鑄鉄のごとくセメントイトを含む鑄鉄は生長量が小であるが、またオーステナイト域の熱膨張率が小さい特色がある。

4. 変態域の熱膨張曲線

変態を含む加熱サイクルによる不可逆膨張は鑄鉄の生長現象においてとくに重要な問題であつて、亀裂の発生としてこれを説明する A_1 変態不可逆膨張説はもつとも有力な理論として知られている。この学説における亀裂の発生は変態にともなう体積変化の不均一な進行によるものであつて、熱膨張曲線の加熱冷却の形状の変化から亀裂の発生を議論する。すなわち、鑄鉄の熱膨張曲線の一般的形状は Fig. 7のごとくである¹⁰⁾が、この曲線において加熱変態の収縮 bc よりも冷却変態の膨張 ef が大きくあらわれるのは、変態収縮が阻止されて亀裂が発生するためであると説明する。熱膨張曲線の同じ現象をここでは前章においてオーステナイト域の不可逆膨張を説明したと同じ立場から炭素移動による体積変化として解析しようと思う。

4.1 加熱変態による体積変化

変態域の加熱冷却においては組織が変化するめたの体積変化と炭素移動による体積変化が重畳する。実際の変態はある温度範囲をもつて進行するが A_1 変態は温度差を必要としないと考えてよいから、変態が一定温度において進行すると仮定して体積変化を計算した。

加熱 A_1 変態が完了した状態の基質を共析成分のオーステナイトとし、その炭素含有率を $C_e(\%)$ であらわす。変態以下の温度における鑄鉄の基質はパーライトとフェライトの混合組織であるが、パーライトの炭素量は一定の共析量 C_e 、フェライトの炭素量は零と考えることができる。したがつて基質の平均炭素量を $m(\%)$ とすれば m はフェライトの多寡によつて変化する。

加熱 A_1 変態が完了した状態の基質を共析成分のオーステナイトとし、その炭素含有率を $C_e(\%)$ であらわす。変態以下の温度における鑄鉄の基質はパーライトとフェライトの混合組織であるが、パーライトの炭素量は一定の共析量 C_e 、フェライトの炭素量は零と考えることができる。したがつて基質の平均炭素量を $m(\%)$ とすれば m はフェライトの多寡によつて変化する。

鑄鉄の重量を 100 とし、変態点直下において存在する黒鉛量を G とすれば基質

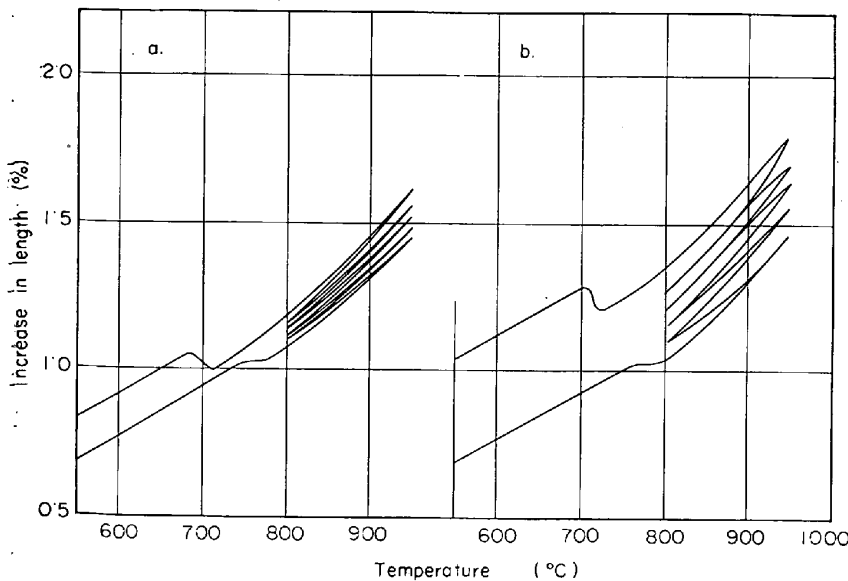


Fig. 6. Effect of chromium on dilatometer curve of grey cast iron.

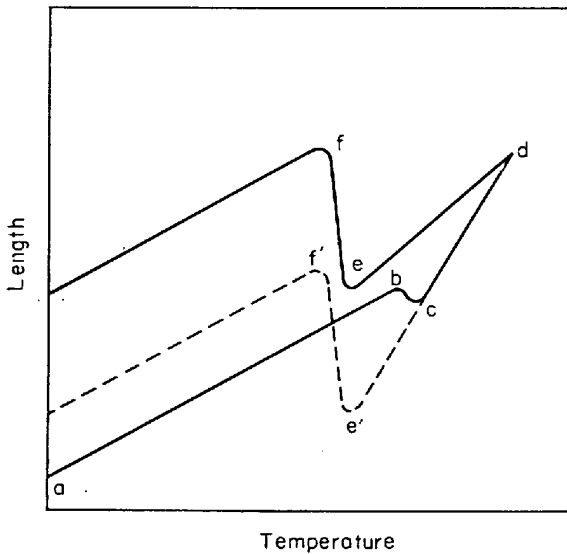


Fig. 7. Irreversible change on dilatometer curve of grey cast iron.

中に含まれる炭素の重量は $(100 - G) \cdot m / 100$ である。この炭素は全部がパーライト中に含まれるから、パーライト、フェライトそれぞれの重量は次のごとくになる。

$$\begin{aligned} \text{パーライト} & (100 - G) \cdot \frac{m}{C_e} \\ \text{フェライト} & (100 - G) \cdot \left(1 - \frac{m}{C_e}\right) \end{aligned}$$

変態点以上の温度では基質が共析成分になり、結果としてその平均炭素量は高くなる。この場合の移動炭素量を Δm とすれば変態にともなう体積変化 ΔV は次式であらわされる。

$$\begin{aligned} \Delta V &= [(100 - G) + \Delta m] \cdot \frac{1}{\rho_g} + (G - \Delta m) \cdot \\ & \frac{1}{\rho_g} - (100 - G) \cdot \frac{m}{C_e} \cdot \frac{1}{\rho_p} \\ & - (100 - G) \left(1 - \frac{m}{C_e}\right) \cdot \frac{1}{\rho_\alpha} - \frac{G}{\rho_g} \\ & = (100 - G) \left[\left(\frac{1}{\rho_r} - \frac{1}{\rho_\alpha}\right) + \frac{m}{C_e} \left(\frac{1}{\rho_\alpha} - \frac{1}{\rho_p}\right) \right] + \frac{\Delta m}{\rho_r} - \frac{\Delta m}{\rho_g} \dots\dots\dots (15) \end{aligned}$$

$\rho_r, \rho_\alpha, \rho_p$ および ρ_g は同じ変態温度におけるオーステナイト、フェライト、パーライトおよび黒鉛の比重である。 Δm はフェライトが共析成分のオーステナイトになるに必要な炭素量と考えてよいためから次のようにあらわすことができる。

$$\begin{aligned} \Delta m &= (100 - G) \left(1 - \frac{m}{C_e}\right) \cdot \frac{C_e}{100 - C_e} \\ &= \frac{(100 - G)}{(100 - C_e)} (C_e - m) \dots\dots\dots (16) \end{aligned}$$

式 (16) の関係から式 (15) のなかの m を Δm におきかえると次式が得られる。

$$\begin{aligned} \Delta V &= (100 - G) \left(\frac{1}{\rho_r} - \frac{1}{\rho_p}\right) + \Delta m \cdot \\ & \left[\frac{1}{\rho_r} + \frac{100 - C_e}{C_e} \left(\frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_\alpha}\right) \right] - \frac{\Delta m}{\rho_g} \dots\dots\dots (17) \end{aligned}$$

式 (17) の第 1 項は基準になる体積変化で基質がパーライトのみの場合にオーステナイト化する際の体積変化にあたり炭素移動をとらなわない。第 2 項はフェライトがパーライトに変化することによる体積変化と、加炭による質量増加を含む基質の体積変化である。最後の項は黒鉛の体積減少をあらわしている。

式 (17) において基質の体積変化は第 1・2 項であらわされる。パーライトのオーステナイト化は変態収縮であるから第 1 項は負である。第 2 項はパーライトの比容がフェライトの比容より大であるから正の値になる。すなわち炭素移動は基質の変態収縮を減少する。これから炭素移動によつて基質の収縮がなくなることも起り得る。その場合に相当する移動炭素量を Δm_0 とすれば、その値は次式によつてあたえられる。

$$\begin{aligned} \Delta m_0 &= \frac{- (100 - G) \left(\frac{1}{\rho_r} - \frac{1}{\rho_p}\right)}{\frac{1}{\rho_r} + \frac{100 - C_e}{C_e} \left(\frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_\alpha}\right)} \dots\dots\dots (18) \end{aligned}$$

基質の重量は $(100 - G)$ であるから移動炭素量の百分率は $100 \cdot \Delta m_0 / (100 - G)$ であらわされる。パーライト、オーステナイト変態による体積変化は 0.3% 程度の収縮となり、 $(1/\rho_r - 1/\rho_p) / 1/\rho_r$ がこれに相当する。したがつて (18) 式による基質が収縮しないようになる移動炭素量は 0.3% 以下になる。これは実際の加熱変態において容易におこると考え得る移動量である。

炭素移動によつて基質が膨張するが、その最大値は炭素移動量が共析炭素量 C_e に一致する場合であつて、フェライトのみの基質がオーステナイト化する場合である。しかし、鑄鉄の共析炭素量は珪素含有量によつて変化するので変態の挙動は含有珪素量によつて著しい影響をうける。

オーステナイト域加熱においては炭素移動によつて基質が膨張し、黒鉛体積が減少して見掛けの体積変化がおこり porosity の発生を考慮することができた。変態をこえて加熱する場合にもある量以上の炭素が移動すれば基質が膨張し、黒鉛は減少するからオーステナイト域の加熱と同じ条件になる。それはフェライトの存在する基質がオーステナイト化する場合である。フェライトとパーライトの混合組織である基質の平均比重を ρ_m として炭

素移動 Δm に対する porosity の発生を求めると次のごとくである。

$$[\Delta V] - \Delta V = G \frac{\rho_m}{\rho_g} \left[\left(\frac{1}{\rho_r} - \frac{1}{\rho_p} \right) + \frac{\Delta m}{(100-G)} \left\{ \frac{1}{\rho_r} + \frac{100-C_e}{C_e} \left(\frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_\alpha} \right) \right\} \right] + \frac{\Delta m}{\rho_g} \quad (19)$$

式 (19) において $(1/\rho_r - 1/\rho_p)$ は負であるから量的な関係の詳細な検討が必要であるが、(18) 式で与えられた基質が膨張する最小の移動炭素量 Δm_0 に対しては、porosity $\Delta m_0/\rho_g$ が生ずる。したがって Δm_0 より少ない移動量で porosity が発生しはじめる。この値を Δm_p とすれば式 (2) によつて与えられる。

$$\Delta m_p = \frac{-G \cdot \rho_m \left(\frac{1}{\rho_r} - \frac{1}{\rho_p} \right)}{100-G \left\{ \frac{1}{\rho_r} + \frac{100-C_e}{C_e} \left(\frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_\alpha} \right) \right\} + 1} = \frac{\left\{ \frac{1}{\rho_r} + \frac{100-C_e}{C_e} \left(\frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_\alpha} \right) \right\}}{\left\{ \frac{1}{\rho_r} + \frac{100-C_e}{C_e} \left(\frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_\alpha} \right) \right\} + \frac{100-G}{G \rho_m}} \cdot \Delta m_0 \quad (20)$$

すなわち、黒鉛と基質のあいだに cohesion が無く、わずかの炭素移動がおこれば加熱変態によつて porosity が発生する。しかし、炭素移動量が Δm_p より小さい場合には porosity は発生しない。炭素移動量が零になるパーライトからオーステナイトへの変態においても porosity は発生しない。porosity が発生しなければ不可逆膨張にならないから生長はおこらない。しかし、このような場合にはむしろ基質の体積収縮を黒鉛が妨害することが考えられる。黒鉛の抵抗によつて亀裂が発生する機構は菊田博士の A₁ 変態不可逆膨張説であるが、その説によればフェライトを含む場合に亀裂が発生し、パーライトの安定な場合には亀裂が発生しないために生長が抑制されると考えている。これは著者の考え方と正反対である。著者の理論によればパーライトの少ない場合は加熱変態の収縮が生じないから、応力関係による亀裂の発生は起り得ない。

4.2 冷却変態による体積変化

加熱変態の体積計算においては、パーライトとフェライトの混合組織がオーステナイト化する途中の経過を無視したために詳細な議論は省略した。冷却変態については実際に即し、オーステナイトからまず直接変態によつてフェライトが析出し、次いで残りのオーステナイトがパーライトに変化する経過を考えることにした。さらにパーライトは第2段の黒鉛化によつて分解するが、これ

は別に考察した。加熱変態の場合の詳細な経過はこの場合の逆になると考えてよいであろう。

オーステナイト状態における基質の重量を $(100-G+\Delta m)$ 、黒鉛の重量を $(G-\Delta m)$ とする。これが冷却変態によつて Δm の炭素が黒鉛として析出し、黒鉛 G とフェライトとパーライトの混合した基質 $(100-G)$ とに変化する。パーライト変態では炭素移動がおこらないから、炭素移動量 Δm からフェライト、パーライトの重量がきまる。 C_e はオーステナイト中の炭素含有率である。

$$\begin{aligned} \text{フェライト} & 100 \frac{\Delta m}{C_e} - \Delta m = \frac{100-C_e}{C_e} \cdot \Delta m \\ \text{パーライト} & (100-G) - \frac{100-C_e}{C_e} \cdot \Delta m \end{aligned}$$

したがつて、最初におこる直接変態によるフェライト生成にともなう体積変化を ΔV_1 とすればこれを次式のごとくにあらわすことができる。

$$\begin{aligned} \Delta V_1 &= \frac{G}{\rho_g} + \frac{\Delta m}{\rho_\alpha} \cdot \frac{100-C_e}{C_e} + \frac{100-G}{\rho_r} - \frac{\Delta m}{\rho_r} \\ & \cdot \frac{100-C_e}{C_e} - \frac{G-\Delta m}{\rho_g} - \frac{(100-G)+\Delta m}{\rho_r} \\ &= \left\{ \frac{1}{\rho_g} - \frac{1}{\rho_r} + \frac{100-C_e}{C_e} \left(\frac{1}{\rho_\alpha} - \frac{1}{\rho_r} \right) \right\} \cdot \Delta m \quad (21) \end{aligned}$$

式 (21) は黒鉛の体積増加、基質の質量減および相変化による体積変化がすべて移動炭素量に比例することをあらわしている。この移動炭素量は黒鉛化の程度によつて変化する。

次の段階で残りのオーステナイトがパーライトに変化するが、これには炭素移動がおこらない。この場合の体積変化を ΔV_2 とすれば次式が得られる。

$$\Delta V_2 = \left\{ (100-G) - \Delta m \frac{(100-C_e)}{C_e} \right\} \left(\frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_r} \right) \quad (22)$$

この式には炭素移動量 Δm が入っているが、これは前段のフェライト生成の場合の炭素移動量であつてパーライト変態に対しては常数である。

冷却変態による体積変化はまず ΔV_1 がおこり次に ΔV_2 がおこる。直接変態でオーステナイトが全部フェライト化する場合に Δm はオーステナイト中の全炭素量 $\Delta m = (100-G) \cdot C_e / (100-C_e)$ であり $\Delta V_2 = 0$ となる。 ΔV_1 は完全黒鉛化の膨張に相当する。また直接変態がおこらずパーライト変態のみがおこる場合には $\Delta m = 0$ で $\Delta V_1 = 0$ となり ΔV_2 はパーライト変態の膨張になる。

式 (22) において $(1/\rho_p - 1/\rho_r) > 0$ であるから ΔV_2 はつねに膨張である。しかし式 (21) の直接変態においては $(1/\rho_g - 1/\rho_r) > 0$ であるけれども $(1/\rho_\alpha - 1/\rho_r)$

の値については検討する必要がある。すなわち純鉄の冷却変態においてはオーステナイト・フェライト変態は膨張になるけれども、鑄鉄の場合には共析成分のオーステナイトが炭素をほとんど含まないフェライトに変化する。オーステナイトの比容積は含有炭素量とともに大になるので $(1/\rho_\alpha - 1/\rho_\gamma)$ が正であるとは限らない。

冷却変態による全体の体積変化は次式のようにあらわされる。

$$\Delta V_1 + \Delta V_2 = (100 - G) \left(\frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_r} \right) + \Delta m \left\{ \frac{1}{\rho_g} - \frac{1}{\rho_r} + \left(\frac{1}{\rho_\alpha} - \frac{1}{\rho_\beta} \right) \frac{100 - C_e}{C_e} \right\} \dots (23)$$

この式の第1項はパーライト変態による膨張である。第2項において Δm の炭素移動すなわち黒鉛化によつて黒鉛の体積は膨張する。また炭素移動によつて基質の体積が変化するが、それは第2項の黒鉛以外の部分であらわされる。オーステナイトの質量減と相変化による $(1/\rho_\alpha - 1/\rho_\beta)$ であらわされる収縮である。すなわち、冷却変態において炭素移動がおこるならば基質体積の収縮がおこる。炭素移動をともなう変態はオーステナイト、フェライト直接変態である。これは加熱変態においてフェライトからオーステナイトに変化する場合の膨張と逆の関係にある。また、直接変態による体積変化は移動量によつてその符号が変化することもない。さきの $(1/\rho_\alpha - 1/\rho_\beta)$ の変化を直接議論することはむずかしいが、炭素移動による質量変化を併せて考えるならば直接変態によつて基質は収縮することが明らかになる。2段の変態ではまず収縮がおこり次でパーライト変態により膨張する。

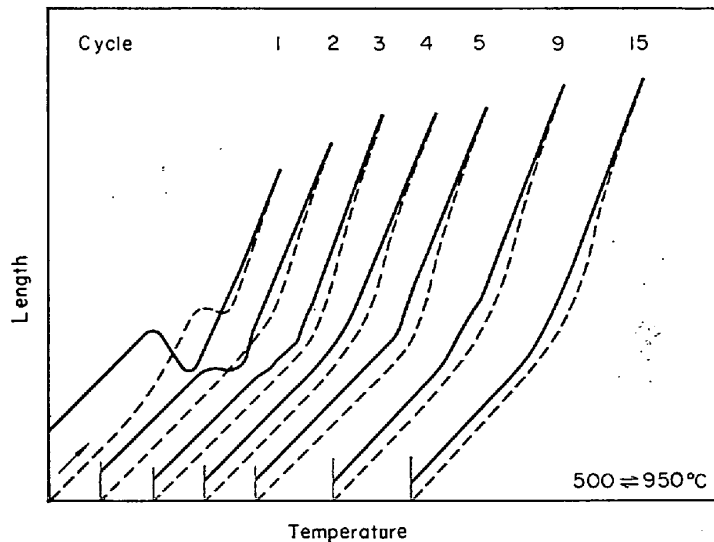


Fig. 8. Dilatometer curves of nodular graphite cast iron by cyclic heating.

4.3 第2段の黒鉛化による体積変化

冷却変態で生じたパーライトが変態点以下の温度で黒鉛化する場合には、炭素移動がおこる。黒鉛化炭素量を Δg とすれば体積変化 ΔV_3 は次のようにあらわされる。

$$\Delta V_3 = \Delta g \left\{ \frac{1}{\rho_g} - \frac{1}{\rho_\alpha} + \frac{100}{C_e} \left(\frac{1}{\rho_\alpha} - \frac{1}{\rho_\beta} \right) \right\} \dots (24)$$

式は黒鉛化膨張と基質の質量減および相変化による収縮をあらわしている。なお、加熱に際しておこる変態点以下の温度における黒鉛化にもこの式が適用しうる。

4.4 変態による不可逆膨張

変態における体積変化も以上の考察によればオーステナイト域における体積変化と同じである。炭素移動による体積変化のほかに変態においては相変態による体積変化を、オーステナイト域では熱膨張が加わるが、不可逆膨張の原因になるのはいずれも炭素移動である。炭素移動によつて porosity が発生し、それが残留すれば不可逆膨張であるが、これらは見掛けの体積変化であり、熱膨張曲線の基礎となる関係は前述のように式によつて考察することができた。ここでは実際の熱膨張曲線について検討し不可逆膨張すなわち変態による生長の機構を明らかにすることを試みよう。

球状黒鉛鑄鉄とこれを再溶解して得た片状黒鉛鑄鉄の真空中における熱膨張曲線の例を Fig. 8 および Fig. 9 に示した。試料の化学成分は Table 1 のごとくで、球状黒鉛鑄鉄はマグネシウム処理によるものである。

球状黒鉛鑄鉄、片状黒鉛鑄鉄ともに第1回の加熱において明瞭な変態収縮があらわれるが、加熱回数が増すとそれが認められなくなる。加熱冷却を繰返した場合にこのように変態収縮が消失する傾向は一般の鑄鉄に認められる現象である。一方、冷却においては第1回にはともに明瞭な変態膨張があらわれるが、球状黒鉛鑄鉄ではそれが数回の加熱によつて消失する¹¹⁾。しかし、片状黒鉛鑄鉄では、膨張があとまで残る。

加熱による変態収縮の消失は同じ鑄鉄についての実験による熱膨張曲線 Fig. 10 から、その挙動が明らかになる。球状黒鉛鑄鉄をあらかじめ 750°C に加熱し変態点以下の温度でパーライトを完全に分解してフェライトと黒鉛の組織とした。これを 750°C まで加熱し冷却した場合の熱膨張曲線は直線である。次に加熱温度をあげて 800°C に加熱し保持した後に冷却した。この加熱曲線は単純であるが冷却曲線には明らかに変態膨張があらわれた。このように加熱において変態が認められずに、冷却において変態のあらわれる熱膨張曲線は HESSELWOOD²⁵⁾ が実験において異ような現象として指摘している。冷却

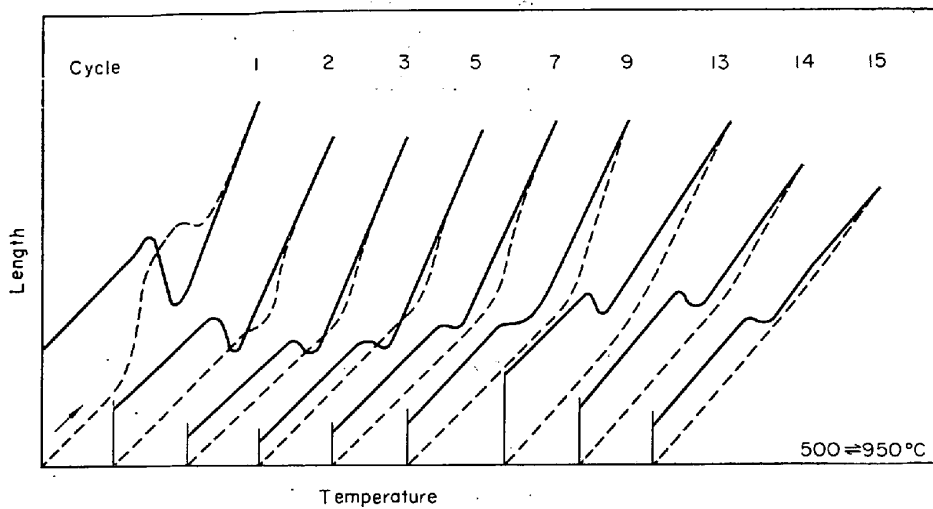


Fig. 9. Dilatometer curves of flake graphite cast iron by cyclic heating.

Table 1. Chemical compositions.

%	Nodular iron	Flake graphite iron
C	3.36	3.01
Si	3.03	3.03
Mn	0.60	0.60
P	0.027	0.027
S	0.008	0.012
Mg	0.014	—

800°Cに加熱した場合にはFig. 11のごとく保持中に著しい収縮が生じた. 同じフェライト, オーステナイト変態であるにもかかわらず球状黒鉛鑄鉄の場合と対照的である. また, 鋼や鑄鉄の変態収縮量に比べると収縮量がきわめて大きい. これは, 変態のほかに黒鉛の溶出にともなう黒鉛の収縮が熱膨張曲線にあらわれたもので, 球状黒鉛鑄鉄に比べると絶対的の体積変化の傾向が大きいものといえる. 球状黒鉛鑄鉄が見掛けの体積変化の傾向の大きなことは Fig. 9 と

の熱膨張曲線において全膨張量を比較しても明らかである. この違いは鑄鉄の Fig. 2 のごとき構造モデルによつて理解することができる.

球状黒鉛鑄鉄の冷却曲線における変態膨張の消失は興味深い問題であつて, マグネシウム処理鑄鉄について長岡が報告したほか, カルシウム処理の球状黒鉛鑄鉄についての草川²⁶⁾の報告がある. これを解析するために冷却速度の影響を実験した結果は Fig. 12 に示すごとくである. 炉内で数回加熱冷却して変態収縮と膨張がともに認められなくなつた後炉冷すれば冷却の変態膨張があらわれないが, 空冷すれば膨張があらわれた. 冷却後の組織がフェライトになる場合には変態が消失するが, これはさきの計算と一致する. ただしこれは数回の加熱であらかじめ porosity が生じ, 体積変化が見掛けの収縮であり, かつ直接変態によりフェライト化する場合の変化で

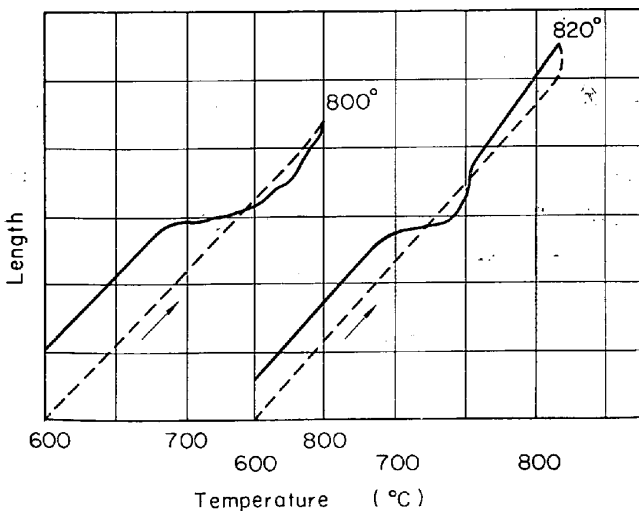


Fig. 10. Linear change of nodular graphite cast iron at 800°C and 820°C.

曲線に変態が認められることから逆に加熱においても変態が進行したことが窺われる. しかし変態収縮がともなわれない. 加熱温度を 820°C に高めると膨張が生ずる. これらは, あらかじめ基質をフェライト化したものであつて, それがオーステナイト化する場合に膨張するのは炭素移動をとまなう見掛けの体積変化である.

一方, 片状黒鉛鑄鉄を 750°C でフェライト化した後

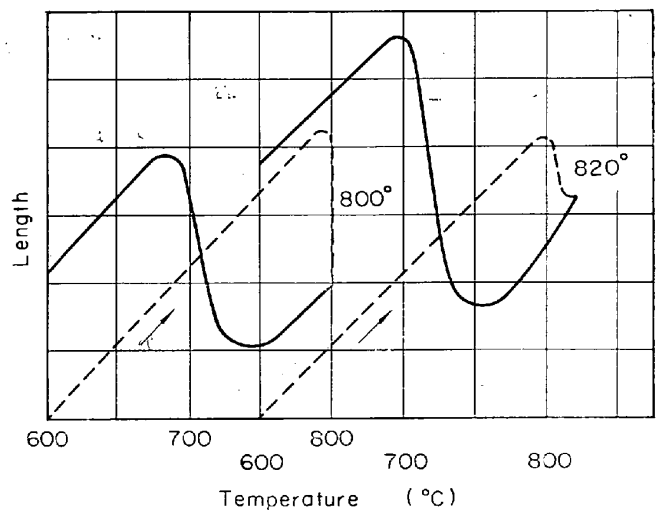


Fig. 11. Linear change of flake graphite cast iron at 800°C and 820°C.

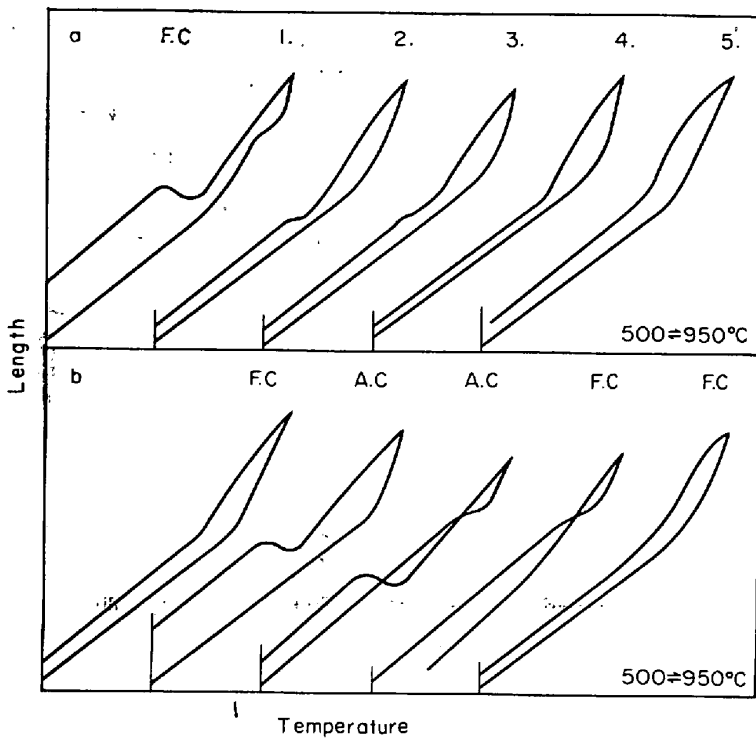


Fig. 12. Effect of cooling rate on the dilatometer curve of nodular graphite cast iron.

ある。

以上の熱膨張曲線とその変化から変態における熱膨張曲線もまた、黒鉛と基質の間の炭素移動をとまなう見掛けの体積変化であることがわかる。したがって加熱においては黒鉛の溶出によつて porosity が発生する。また、冷却による黒鉛の再分布は実証されている¹³⁾から生長機構が完成する。

5. Porosity 発生 of 金属学的考察

鑄鉄の熱膨張曲線の形状に関する以上のごとき考察によつて、それが黒鉛の溶出による porosity の発生を含む見掛けの体積変化をあらわすこと、および加熱冷却によつて porosity が残留する不可逆変化が鑄鉄の生長であることが明らかになつた。しかしながら、この議論には炭素移動による黒鉛部分における porosity の発生機構および黒鉛と基質のあいだに作用する cohesion についての本質的な検討が省略されている。これらの問題は緒言においても触れたようにきわめて重要であるが、簡単な実験あるいは観察によつて直接証明することがむずかしい。そのためにこの論文では直接的方法を避けて熱膨張曲線を解析して、porosity の発生と不完全な cohesion を間接的に推論したのである。その結果、あらためて見掛けの体積変化と不可逆膨張に含まれる porosity の発生が鑄鉄の生長の本質に関するもつとも重要な現象であると

認識されるにいたつた。したがつてこの論文の最後に炭素移動による porosity の発生について若干の金属学的考察を加えておく必要があると思われる。

金属内の拡散現象である炭素の移動によつて起る porosity の発生に連想されるのは Kirkendall 効果である。しかし、Kirkendall 効果による porosity の発生は濃度の不連続な置換型固溶体内の拡散において、二種元素の拡散恒数に差がある場合に起る現象であつて、侵入型固溶体であるオーステナイト中の炭素の拡散による porosity の発生は、これと別に考えなければならない現象である。すなわち、Kirkendall 効果による porosity は置換型固溶体内の空格子点の流れによつて生ずる²⁷⁾が、オーステナイトの場合のように鉄原子によつて構成された rigid frame に近い空間格子の間を主として一方的に炭素原子が移動する侵入型固溶体にあつては、拡散のために空格子点の流れが起こる必要が少ないから、このために基質のオーステナイト中に porosity が生ずることはないであろう。

したがつて、この論文においては見掛けの体積変化の原因をなす porosity は析出黒鉛の側に生ずると考えたのであるが、黒鉛内部に porosity が発生する機構はなお検討されるべき問題である。すなわち、黒鉛の基質に接する部分に porosity が発生し、基質と黒鉛の間に cohesion が無いと考えるならば見掛けの体積変化の計算が容易であるが、その場合には黒鉛と基質の間に空隙が生じて黒鉛から基質への炭素の供給が中断されることになりかねない。たとえ空隙内の気相を介して炭素が移動するとしても、溶出抵抗の増大、したがつて炭素の拡散速度の低下がおこることになる。しかし、繰返し加熱により鑄鉄が生長し続ける過程に対しては、かなり速かな炭素の溶出を考える必要があるように思われる。したがつて、黒鉛と基質が界面で接触したままで黒鉛からの炭素の溶出を続けつつ porosity が発生する機構を考える必要がある。

黒鉛結晶の表面から炭素原子がぬけ出して基質に溶け込むならば、その跡は不完全な格子となり、空格子点が生ずる。炭素が黒鉛の結晶表面に含まれる転位などの格子欠陥を起点として離脱するならば空格子点の発生はとくに容易であろう。この空格子点は隣接する炭素原子とその位置を交換するならば空格子点は次の原子層に移ることができるので黒鉛結晶内では空格子点拡散による炭素の移動が起る。すなわち、炭素の溶出によつて生じた

表面の空格子点は黒鉛の内部に運び込まれ、表面においては内部から送り出された炭素によつて、黒鉛と基質がつねに接触する。一方、空格子点の流れ込んだ内部の拡散層において空格子が過飽和になれば空孔が析出して porosity がつくられる。

以上のように考えるならば炭素の移動による黒鉛の内部における porosity の発生機構と、黒鉛と基質間の cohesion の問題に一応の解決を与えることができる。また、黒鉛の溶出によつてその内部に生ずる porosity の大きさは、炭素原子の大きさに対応する黒鉛結晶内の空格子点の容積と、溶出した炭素原子数によつて与えられると考えることができる。これに対して、炭素の溶解による基質の体積増加は侵入型固溶体における格子間溶質炭素濃度の増加によるに過ぎない。炭素移動による黒鉛と基質のそれぞれの体積変化における著しい差異はまた、炭素移動による porosity の発生に関する重要な問題であるように思われる。

冷却段階の黒鉛の析出において、溶出過程と全く逆の過程による基質、黒鉛間の炭素移動が起り得るならば鑄鉄の生長現象は起らないが、溶出の機構として考えた空格子拡散から容易に、つぎのような過程による不可逆変化が導かれる。すなわち、炭素の溶出によつて黒鉛の表面に生じた空格子点は隣接する炭素原子と直ちに入れ代つて内部に移動し、表面は元の状態に戻つて黒鉛と基質がつねに接触すると考えた。しかし、析出においては、まず黒鉛の表面に基質からの炭素が吸着されるであろうが、それに隣接して空格子点が存在するとは限らないから、表面の炭素が空格子点と入れ替る機会は溶出の場合よりもはるかに少ない。また、このような空格子点の消費によつて起る空格子点濃度の勾配が小さいに違いないから、析出炭素が porosity を充填するとき空格子点拡散による炭素の移動速度は、溶出の場合よりも遅くなると思われる。それゆえに析出炭素は黒鉛の表面に突出するごとく沈殿することになるであろう。この場合に既存の黒鉛は析出の核として作用する。また析出によつて起る体積の増加は黒鉛内部の porosity を圧潰するようにも作用するであろうが、むしろその大部分はより直接的である基質の体積減の充足に加えて高温クリープなどによつて消費されるであろう。また、黒鉛との界面付近の基質中に存在する転位、結晶粒界は黒鉛析出の場として役立ち、さらに高温における基質の塑性流動はかさばつた黒鉛の沈殿を可能にするであろう。したがつて、黒鉛内部からの空格子点の供給をうけなくとも、また、黒鉛内部の porosity を完全に圧潰消滅させなくとも、黒鉛の析出

は可能であると思われる。これは黒鉛表面付近における再分布であるが、黒鉛から遠い位置の過飽和炭素はオーステナイト中の新たな位置に析出することも可能である。黒鉛の再分布は顕微鏡組織に観察することができ¹³⁾。再分布して析出した黒鉛には porosity は含まれない。その体積に相当する porosity が、溶出源となつた既存の黒鉛の内部に残ることができよう。

以上が金属学的問題として考察した鑄鉄の生長機構であるが、前章までの解析において残した重要な問題に触れるならば、それは熱膨張の影響である。金属学的考察によつて、基質と黒鉛が接触した状態で炭素の移動が起り得ると考えた。この場合に porosity は黒鉛の内部に生ずるのである。しかし、基質と黒鉛の熱膨張率が異なるからオーステナイト域の加熱においては炭素移動による体積変化のほかに熱膨張の影響を考慮しなければならない。さきの解析においては、可逆的变化である熱膨張は無視することもできたが、生長機構として黒鉛と基質間の接触状態での炭素移動が重要になると、加熱において炭素の移動によつて界面の接触が保たれるとしても熱膨張率の差による離間が起るならば炭素の移動は阻止されるかもしれない。基質の熱膨張率は黒鉛のそれよりもかなり大きいと考えてよいから、その可能性があるといえよう。これに対してまず考えられるのは炭素の溶解による基質の膨張が、その過程で外側にある未拡散の基質により拘束されることである。この拘束によつて膨張する基質は黒鉛の方向に流れ、熱膨張の差によつて生ずる界面の離間を補なうことが考えられる。これには拘束の程度が問題になるが、基質の体積熱膨張率を 90×10^{-6} 、黒鉛の熱膨張率を 6×10^{-6} として、さきの解析に用いた式を応用し、計算例の数字によつて求めた結果によれば、炭素の溶け込みによる基質の膨張の 20% 程度が内方に流れることによつて離間が生じない。したがつて、この程度の軽い拘束条件が満足されるならば、基質と黒鉛の間の炭素移動は界面で接触したままで起こることになる。なお冷却における熱膨張の問題は重要でないから省いてよいであろう。

鑄鉄の熱膨張曲線の解析からただちに金属学的結論に導くことは適當でないが、敢て鑄鉄の生長機構の本質に立ち入ることを試みた。このような概念には詳細に検討さるべき問題が多く含まれている。しかし、この論文はその主眼を熱膨張曲線に対する現象的立場からの解析においたものであるから、金属学的問題としては考え方の大筋を提示するにとどめ、より精細な議論は改めて別な角度から進めることにする。

6. 結 言

鑄鉄の熱膨張曲線にあらわれる不可逆変化および種々の特性を炭素移動による体積変化として計算した。これは長岡がさきに発表した黒鉛再分布による生長機構の理論的解析である。要旨は次のごとくである。

(1) 鑄鉄を構造的にモデル化し、炭素が黒鉛から基質へ移動する場合の体積変化を計算したが、基質の膨張と黒鉛の減少により、黒鉛の溶出痕に porosity が発生する可能性のあることが明らかになった。

(2) オーステナイト域の熱膨張は炭素移動による見掛けの体積変化であるために、熱膨張率はある範囲で変化しうる。これから熱膨張曲線のオーステナイト域の鋸歯状変化と不可逆膨張が説明しうる。

(3) 変態域の加熱において炭素移動がおこれば porosity が発生し、変態収縮は消失することを示した。冷却においてオーステナイトからフェライトが析出する直接変態がおこれば基質は収縮する。すでに加熱において内部に porosity が生じているならば、黒鉛の膨張にもかかわらず変態膨張もあらわれない。これによつて、生長球状黒鉛鑄鉄の熱膨張曲線に見られる特異性である変態点の消失が説明し得る。

この理論にしたがつて、加熱変態収縮はフェライト鑄鉄においてもつとも少なく、パーライト鑄鉄で著しくなるなどのことが実験によつても立証することができた。

(4) 実際の鑄鉄の熱膨張曲線にあらわれる諸特性はいずれもそれが炭素移動をともなう見掛けの体積変化であると考えることによつてよく説明しうる。

(5) この研究によつて炭素移動による porosity の発生が本質的な現象と認識されたので、金属学的に考察し、黒鉛内の空格子点拡散による炭素の移動によつて porosity が発生する機構を考えた。これによつて黒鉛析出過程を検討したが、さらに不可逆性についても理解し得た。

文 献

- 1) J. W. GRANT: Foundry Trade J., (1953), p. 281
- 2) 岩瀬: 日本金属学会誌, 21 (1957) 4 A, p. 74
- 3) H.C.H. CARPENTER: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 1 (1911), p. 191
- 4) P. ROCQUETTE and M. OLETTE: Fondrie (1951) July, p. 2565
- 5) 大平, 渡辺: 鑄物, 34 (1962) 9 別, p. 4
- 6) 菊田: 東北理科報告, 11 (1922) April. 1 p. 17
- 7) BENEDICKS and H. LÖFQUIST: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), (1927), p. 603
- 8) J. E. HURST: Foundry Trade J., (1926), p. 137
- 9) E. PIWOWARSKY: 高級鑄鉄(邦訳)(1941), p. 417 [コロナ]
- 10) 沢村: 鉄と鋼, 23 (1938), p. 863
- 11) 長岡: 鉄と鋼, 39 (1953), p. 1250
- 12) 長岡: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 773
- 13) 長岡: 鑄物, 34 (1960), p. 380
- 14) 大河内, 佐藤: 東大工紀要, 13 (1920) 3, p. 2
- 15) 金属便覧(日本金属学会), (1952), p. 626[丸善]
- 16) 川崎: 金属材料の熱処理(1960), p. 33 [誠文]
- 17) A. A. TIMMINS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), (1940), p. 123
- 18) 青木: 日本金属学会誌, 13 (1949) 11, p. 17
- 19) E. PIWOWARSKY and E. SCHÖNCHEN: Arch. Eisenhüttenw., 5 (1931-32) 2, p. 1
- 20) 本多, 西山: 東北大理科報告, 21 (1932), p. 299
- 21) ESSER-MÜLLER: Arch. Eisenhüttenw., 7(1933), p. 265
- 22) NUSBAUM, SCHWARZ: Trans. Amer. Soc. Metals, 27 (1937), p. 344
- 23) 沢村: 鑄鉄の研究 I (1950), p. 33[国民科学]
- 24) WEBER-RUTTEN: Kais-Wilh Inst. Eisenforsch., 6 (1925), p. 1
- 25) H. C. HESELWOOD and F. B. PICKERING: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), (1951), p. 277
- 26) 草川: 鉄と鋼, 41 (1955), p. 111
- 27) R. W. BALLUFFI: Acta Met., 2(1954), p. 194