Table 1 Relations Bet. Activits of FeS in Molten Iron and PbS in Molten Lead.

Temp. (T)	K_1	K_2	$K = K_2/K_1 = (\%FeS)/(\%PbS)$
1823	1.544×10^{-3}	9.458×10^{-4}	0.613
1873	1.797×10^{-3}	1.078×10^{-3}	0.600
1923	2.075×10^{-3}	1.221×10^{-3}	0.588

以上の結果からかゝる含鉛鋼は製鋼の際熔融状態に於て鐵相、鉛相に溶解せる硫黄の活動度が如何なる比率をなすか

を知ることが出来る。

■. 總 括

Chipman の熔融鐵中の硫化鐵の水素による還元平衡式と本研究室に於ける熔融鉛中の硫化鉛の水素による還元平衡式を組合せて含鉛鋼中に含まれる鉛中の硫化鉛の活動度に對し、鐵中の硫化鐵のそれは 1600° に於て 60% になることを熱力學的に確めた。

可 鍛 鑄 鐵 の 研 究 (第2報)

白鑄鐵の黒鉛化に及ぼす焼鈍時の加熱速度の影響*

岡 本 正 三** 鳥 取 友 治 郎**

Masazō Okamoto and Tomojiro Tottori: Research on the Malleable Cast Iron (2nd report) Effects of the heating rate in annealing white cast iron on its graphitization.

It was pointed out that the heating rate in annealing white cast iron, Whose composition is of malleable cast iron (2.6%C, 0.87%Si, 0.55%Mn, 0.145%P, 0.069%S), influences its graphitization phenomena remarkably, and the reason of which was discussed. The faster the heating rate to the annealing temperature is, the larger both the primary and the secondary graphitization velocity becomes. This effect can be observed in cast iron both in cast state and in quenched one; in the former case, the effect is strongly observed and in the latter weakly. When the subsequent annealing treatment is constant, slow heating to the temperature results in less graphitization amount than by rapid heating. Accordingly, less graphitization amount may be observed even when the total heating time is longer, which is caused by slow heating. Furthermore, it must be noted that rapid heating of the white cast iron results in the production of smaller and numerous graphite particles.

The above phenomenon is similar to the recrystallisation phenomenon of plastically worked metals by heating, although the two phenomena are quite different in their natures. The quenching degree of the white cast iron may be considered to correspond to the working degree, and the graphite particle size to the recrystallized grain size. The recrystallized grain size of worked metals becomes large as the heating rate is small, and vice versa. In the similar way, the graphite particle size produced by annealing the white cast iron becomes large when the heating rate is small and small when it is large. But, the higher the graphitizing temperature of the white cast iron is, the coarser the graphite particle size becomes, which is caused by the growth of cementite before graphitization begins, and it is dissimilar in this point to that the recrystallized grain size becomes finer as the recrystallizing temperature rises.

The above phenomenon leads to the following conclusion on the practice of malleable cast iron making; the so-called short annealing cycle of 15~20 hrs. not only makes the temperature reach rapidly the annealing one, but also causes the rapid heating rate itself in the cycle to

** 東京工業大學金屬工學科

* 本研究は昭和23年春の東京講演大會に於て発表したものである。

accelerate the graphitization velocity. Furthermore, rapid heating increases the graphite nucleus number, hence fine graphite particles of uniform distribution lead to improve the toughness of castings.

(Received June, 8, 1948)

I. 緒 言

焼鈍による白鑄鐵の黒鉛化は黒鉛核の發生に始まり、隣接するオーステナイト或はフェライトよりの黒鉛の析出によるその核の成長及びこれと同時に起るセメンタイトのオーステナイト中へ或はフェライト中への溶解消失を繰返して完成される。この場合、黒鉛核の發生の數及びその成長速度が温度の函数であるべきことは容易に推測せられる。従つて白鑄鐵を焼鈍する際の加熱速度の大小が黒鉛化速度に影響し、黒鉛粒の數や大きさに變化あるべきを思はせる。然るに従來白鑄鐵の黒鉛化に及ぼす焼鈍時の加熱速度の影響について明らかにした報告を知らない。よつて、著者は實驗的にこの點を明らかにした。以下の記述で、黒鉛化現象が加熱速度によつて著しい影響を受けることを指摘したい。

II. 試料及び實驗方法

容量 4 吨のキューボラー反射爐連續熔解で得られる黒心可鍛鑄鐵用の熔湯より金型試料をとり、これを主として用いた。その化學組成は 2.60% C, 0.87% Si, 0.55% Mn, 0.145% P, 0.069% S の如きもので、鑄込のまゝでは Rc 硬度 42 であつた。測定方法は Ni-Cr (90-10) を中性体とした示差熱膨脹測定、檢鏡及び硬度試験である。加熱速度を著しく大きくするには所要の温度に加熱されてゐる鉛浴中に試料を浸漬する方法をとつた。

III. 實驗 結果

上記の白鑄鐵を Fig. 1 に示す如き徐熱、急熱の 2 種類の加熱を行つて焼鈍中の黒鉛化現象を示差熱膨脹計で求め

Fig. 1 Slow or Rapid Heating-Annealing of the Cast Specimen.

て見ると Fig. 2 の如くなる。即ち、徐熱試料も急熱試料も 700° を迎へる頃 Ac_1 變態による收縮を見、その變態が終ると少しあて膨脹する。徐熱試料の方が急熱試料より曲線が

上に來るのは前者が、加熱時間が長いために、黒鉛化が後者よりも進んでゐるからである。徐熱試料は 700° で 3 時間一定に保つたがスケール上に試料の伸びは少しも認められ

Fig. 2 Differential Dilatometric Curves in Annealing of the White Cast Iron.

— rapid heating — slow heating

なかつた。Fig. 2 中 *印は 700°-3 時間の處であつて 同圖中右下にこの間伸びの變化が認められぬことを示した。次に 900° に保つて急熱試料は急速に膨脹するが、徐熱試料は緩やかに膨脹してその間に甚だしい相違が認められる。兩曲線の tangent を黒鉛化速度と看做して、これを時間に對して描くと、Fig. 3 の如く、急熱試料は早くより速度大きく約 40 分で速度は最大となり、爾後緩やかに減少する。他

Fig. 3 Graphitization Velocity and the Time Relation When Kept Constant at 900°C. (cast specimens)

方徐熱試料の黒鉛化速度は甚だ小さく、約 2 時間後に最大速度となり、爾後速度を漸減する。急熱試料の最大速度は徐熱試料のその約 2 倍である。又徐熱試料の黒鉛化速度の變化は緩かである。次に冷却中の伸びの變化を見るに、急熱試料の方が伸びが大であつて、冷却中の黒鉛化も急熱試料が大であることを知る。而も加熱の總時間數は急熱試料の方が少い(又 Fig. 1 で焼鈍のサイクルが含む面積も急熱試料の方が小さい)。檢鏡及び硬度測定の結果は上述の正しい事を示した。即ち、Fig. 2 の熱膨脹曲線の 1 (900° に達した直後油冷)、2 (900° で 2 時間經過後油冷)、3 (900° で 6 時間後油冷)及び 4 (徐熱焼鈍後及び急熱焼鈍後)の状態を檢鏡及び硬度測定によつてしらべるに、1 のものは急熱

したものでは鑄造試料と組織的に殆ど異なるところなく、黒鉛粒は認められないで $M+F+Fe_3C$ より成り $Rc\ 65$ を示す。一方徐熱したものは粒子が粗大となり鑄造組織が幾分崩れて来るが、やはり $M+F+Fe_3C$ より成り黒鉛粒は認められない。硬度も $Rc\ 65$ で變らぬが、黒鉛核が既に超顯微鏡的に出現してゐることは熱膨脹曲線から推測される。2時間後油冷したものをみるに、急熱試料は $Rc\ 62\sim 5$ で黒鉛粒を少量認める外セメントタイトの粒化成長をみる。徐熱試料は $Rc\ 64$ で殆ど黒鉛粒を認めない。明らかに、急熱試料の黒鉛化速度が徐熱試料よりも大きいことが看取される。1及び2の状態の檢鏡結果から注目される事實は黒鉛化が進行する以前に鑄造した試料の内部のオーステナイト中でセメントタイトの成長が起ると同時に次第にそれが圓味をもつて來ることである。900°-6時間後油冷したのを見るに、急熱試料は $Rc\ 60$ で小さい黒鉛粒が多数見られ、地はマルテンサイトで、尙セメントタイトを残存してゐる。徐熱試料は $Rc\ 62$ で黒鉛粒は少く且大きく幾分片状のところもあり、残存するセメントタイトも大きい。以上の如く、急熱試料は黒鉛化速度大きく、小さい黒鉛を数多く生じる。又急熱試料は4.5時間、徐熱試料は7時間では γ 延びが停止するが何れも尙遊離セメントタイトを残存してゐて、セメントタイトの分解速度が單に小となることを示してゐる。Photo. 1 及び Photo. 2 は熱膨脹試験を経た4の状態の試料の顯微鏡組織で、前者は $Rc\ 9$ 、黒鉛小さく且数多く、パーライト少くフェライト多くセ

Photo. 1 Annealing with Rapid Heating, Etched 5% Picral.

メントタイトが少い。之に對して後者は $Rc\ 11$ で黒鉛粒大きく且少数で、パーライト、セメントタイトが多い。又前者の黒鉛粒数は後者の約3倍に及んでゐる。

Fig. 4 は鉛浴を使用した急速加熱焼鈍と徐加熱焼鈍で、最高加熱温度に達して後の焼鈍は全く同一である。これ等2種類の熱処理を行つた上記組成の白鑄鐵及び2.5% C-1.0% Si-Feなる純度高き白鑄鐵の硬度は何れも急熱試料の方が低く、先の結果を再確認せしめた。檢鏡結果も低硬度のものは黒鉛化の進行度が大きく且遊離セメントタイトが少なかつた。

Photo. 2 Annealing with Slow Heating, Etched 5% Picral.

Fig. 4 Slow or Rapid Heating-Annealing of Cast Specimens.

焼入試料の黒鉛化現象と加熱速度

Fig. 5 に示す徐熱、急熱の焼鈍處理を850°油冷試料に施

Fig. 5 Slow or Rapid Heating-Annealing of the Quenched Specimen.

して示差熱膨脹曲線を求めたものが Fig. 6 である。即ち、徐熱試料は約300°~450°で、又急熱試料は450°~550°で、何れも膨脹と收縮とが現はれる。之等の變化が残留オーステナイト及びマルテンサイトの分解であること云ふまでもない。徐熱試料は700°に3時間保持したがこゝで少しく伸びが認められた。Ac₁變態は徐熱、急熱共に大体760°に現はれ、900°に一定に保つと黒鉛化速度は徐熱試料は最初より可成り大きいが急熱試料は最初は小さく、後次第に速度を増し約30分後には最大速度を示して、その値は徐熱試料の

Fig. 6 Differential Dilatometric Curves in Annealing of the White Cast Iron Previously Quenched into Oil from 850°-15min.

— rapid heating --- slow heating

最大速度以上となる。Fig. 7 がそれで900°-3時間後は急熱試料も徐熱試料も共に殆ど伸びが停止するに至る。900°-3時間保持後の冷却ではやはり急熱試料の伸びが徐熱試料

Fig. 7 Graphitization Velocity and the Time Relation When Kept Constant at 900°. (Quenched specimens)

— rapid heating
--- slow heating

のそれより少しく大である。概して、豫め焼入してある試料ではこの程度の加熱速度の相違では單に鑄込んだまゝのものに比べて、黒鉛化速度の加熱速度による相違が遙かに小さい。組織と硬度とをしらべるに、Fig. 6 に示した 1 の状態、即ち900°に達した直後油冷したものでは、徐熱試料はRc65.5で黒鉛の微小粒の析出を認めるが、急熱試料はRc 65.8で未だ黒鉛の微粒を認め得ない。次に 2 の状態、即ち 20分経過後油冷せるものでは、徐熱試料がRc 65で黒鉛の量を増加してゐるに對し、急熱試料はRc 65.5で漸く黒鉛の微粒が認められるがその量は尙少い。このことは Fig. 6 の熱膨脹曲線の結果とよく一致する。次に、3なる1時間保持後油冷の状態では徐熱試料でRc 63, 急熱試料でRc 63.5, 何れも黒鉛粒が大きくなつてゐる。以上の黒鉛化後の焼入れに於て黒鉛が微粒であると地質がトルースタイトとなり易いが、黒鉛が少しく成長するとトルースタイトは減少して

その代りにオーステナイトとマルテンサイトが鮮明に現はれる。云ふ迄もなく硬度の低下は黒鉛化の進行度の大なることのみに依るものではない。4 なる3時間保持後油冷せる状態では、徐熱のものRc 60, 急熱のものも同じくRc 60, 前者は黒鉛粒少く且大きくトルースタイトは認められないが、後者は黒鉛粒数多く且小さく又トルースタイトが存在するのは黒鉛微粒の存在を推測せしめる。而して徐熱, 急熱兩試料共に點々として遊離セメントタイトの残存を認めしめる。5 の状態、即ち Fig. 5 の熱処理を終つた試料を検鏡と硬度測定をするに、徐熱試料はRc 10.5, 急熱試料はRc 9.5, 黒鉛粒は徐熱試料で大きく且少い。又徐熱試料は黒鉛, フェライト, パーライト及び微粒の遊離セメントタイトより成るが、急熱試料には遊離セメントタイトは殆ど発見出来ない。以上の如く黒鉛化程度は徐熱試料の方が急熱試料よりも小さい。

IV. 結果の考察

黒鉛化速度にはセメントタイト粒子の大小が著しい影響を及ぼす。徐熱試料は黒鉛化の進行に先立つてセメントタイトの成長を起し、従つて後の黒鉛化を遲滞せしめる。焼入試料は加熱に際して低温度で黒鉛核の發生を認める。核發生は加熱速度が小さい程早くより起り、前記實驗では700°に保つ間に可成のセメントタイトの分解が起つてゐる。従つて900°に達した直後は黒鉛化速度は相當大きい。之に對して急熱試料は900°まで殆ど黒鉛核を生ぜず、セメントタイトも成長せずこの温度となり、900°で初めは黒鉛核少く従つて黒鉛化速度も小さいが、間もなく多數の黒鉛核を生じて大なる黒鉛化速度を示すに至る。

鑄造試料で加熱速度の影響が大で、焼入たものにそれが少であるのは前者が後者に比べてセメントタイト粒子が大きく内部エネルギーも少いから、焼鈍温度に達するまで、本實驗の範圍の急熱、徐熱では殆ど黒鉛核の發生を見ず、而もセメントタイト粒子は徐熱試料が急熱試料よりも粗大化するからであらう。セメントタイト粒の大小は焼鈍による黒鉛核發生の數に作用し、従つて黒鉛化速度に作用すると考へられる。

加熱速度が黒鉛粒子の大きさと數とに及ぼす影響は、ある意味で加熱速度が加工材の再結晶粒子の大きさに及ぼす影響と類似してゐる。勿論、黒鉛化現象は加工材の再結晶現象とは全く性格を異にし、更に複雑であることは云ふまでもないが兩者に二三の類似點が認められる。即ち、加工度を急冷度に、再結晶粒度を黒鉛粒度に、對比させると次の如くなる。加工の場合は加工度が大であると再結晶粒が小さく且數多くて、加熱速度による變化が認め難く、又加工度が小であると再結晶粒子が大きく且少數で加熱速度による變化が大きく現はれる。更に同一の加工度ならば再結晶温度が高い程再結晶粒子は小となる⁽¹⁾。黒鉛化現象の場合は前述の如く、急冷度が大であると焼鈍黒鉛粒の數が多く且

大きさが小さくなり加熱速度による變化が認め難く、又鑄込のまゝの如く急冷度の小さいときには、焼鈍黒鉛化の数が比較的少く且大きさが大となり加熱速度によるその變化が大きく現はれる。即ち徐熱の方從つて黒鉛粒の起り始める温度の低い方が、急熱の方よりも黒鉛粒が大きくて少くなる。焼鈍温度に早く達する方が粒子が小さくなることは、再結晶粒子の大きさが再結晶温度が高いとき小さくなるのと似て興味がある。

V. 總 括

2.6%C, 0.87%Si, 0.55%Mn, 0.145%P, 0.069%Sなる化學組成をもつ現用可鍛鑄鐵用白鉄を焼鈍して黒鉛化する場合の加熱速度は黒鉛化現象に著しく影響することを實驗的に指摘しその結果に就て考察した。鑄込のまゝの白鑄鐵も或は焼入した白鑄鐵も焼鈍温度への加熱速度が早い程一次及び二次の黒鉛化速度が何れも早くなる。徐熱すれば後の焼鈍處理が同一でも、從つて總加熱時間は急熱の場合よりも長時間であつても却つて黒鉛化量は少くなることがある。更に注目すべきことは急熱試料に於ては黒鉛粒子が小さく且數多くなることである。焼入白鉄の焼鈍時加熱速度の影響は鑄造のまゝの白鉄の焼鈍時加熱速度の影響よりも小さくなる。之等の現象は加工材の再結晶現象(全く別個の現

象ではあるが)と二三の點に於て類似する。即ち、白鉄の急冷度を加工度に、黒鉛粒度を再結晶粒度に對比することが出来る。加工材の再結晶粒子の大きさは加熱速度が小であると大になり、加熱速度が大であると小になる。鑄鐵の焼鈍による黒鉛粒子の大きさも加熱速度が小であると大になり、加熱速度が大であると小になる。一定の焼鈍温度ではセメントタイト粒子が微細であるほど黒鉛化は速やかに行け且その粒子は微細となる。

この現象は可鍛鑄鐵製造の實際作業上注目すべきことで、所謂15~20時間の短時間焼鈍は單に白鉄を早く焼鈍温度に到達せしめるばかりでなく、加熱速度を大ならしめること自体が既に黒鉛化速度を大ならしめることに貢獻する。又加熱速度を大ならしめることは黒鉛化前のセメントタイト粒成長を阻止するから黒鉛化後は黒鉛粒を數多く且小さく出現せしめて材質を一層粘靱ならしめるであらう。過度の急熱は鑄物に割れを發生させる恐れがあるが、白鉄を熱の絶縁性の大きな充填物に埋めて2日にも及ぶ加熱で漸く焼鈍温度に達せしめることは、かゝる低速度の加熱自体が黒鉛化時間の延長と黒鉛粒の粗大化に作用するから成るべく避けねばならないことである。

雜 報

ニ ュ ー ス

學術會議會員選舉は投票用紙の配布までいよいよ旬日を余すところとなつた。科學・文化史上畫期的なことだけに立候補者も多數にのぼり遂鹿戦は早くもしのぎを削つてゐる。

本會推薦候補者は會告の通りであるが、本會現役員、前役員の中からも數氏が立候補しており、現理事の全國區立候補者では茅誠司君、増本量君、(第4部)小平勇君、黒田正夫君(第5部)の四氏が立候補した。黒田君は次のスローガンを本會に寄せ各位の支授を懇請した。1.科學と技術の密接な提携 2.民間研究の振興 3.公平な科學行政 4.學協會の緊密な連絡 5.雪永の處理による國力の増進