鑄鐵と酸素の研究, 炭化物生成金属元素の白鉄化機構について**

本間正雄* 橋本雍彦*

Masao Homma and Yasuhiko Hashimoto: Research on the Relation of Cast Iron and Oxygen, On the Mechanism of White Cast Ironization of Carbide Forming Metallic Elements. In the behaviour to the cast iron structure, carbide forming metallic element M is very analogous to oxygen in respect of promoting white cast ironization, although the amount of each element is very different.

This behaviour was examined from various standpoints. As the mechanism of white cast ironization of oxygen is explained by the existence and quantity of Fe-O-C-Fe cluster, so it is clarified that Fe-M-C cluster exists in liquid cast iron and by this cluster the mechanism of white cast ironization of M is explained analogously.

The experimental proof that oxygen and M behave to cast iron structure in the same manner is given by the experiments of reducing oxygen in cast iron melt.

(Received October 3, 1951)

I. 緒 言

鑄鐵熔湯が凝固するとき白鉄組織になるのは次の3通りである。すなわち(1)熔湯が過冷却する場合で、これには物理的には冷却速度の速い場合、化学的には吾々の研究によれば熔湯中の溶解酸素が少くなるほど過冷却度をまして遂には白鉄になる、あるいはMg, Znなどの金属元素の添加により過冷却される場合もある。(2)熔湯中に非金属元素の酸素, Sの含量の増加するにつれ白鉄化傾向は大になる。(3)Cr, (Mn), W, Moなどの炭化物生成金属元素の含有量がますにつれて熔鉄は白鉄化傾向を増加する。前報⁽¹⁾にて(2)の場合を詳論した。本報では(3)についてその白鉄化機構を考えようとするものである。炭化物生成金属元素(以下Mの略記號で表す)はFe₃Cを安定化する、複炭化物をつくる、あるいはFe₃Cの内の数ヶのFe原子をM原子で置換するなどの性質があり従つて熔湯の凝固の際に黒鉛の晶出を阻害してレーデブライトを晶出し白鉄化すると考えられ、この考え方に一應納得させられるの

で今日までにその白鉄化機構を特に對照としての研究はほとんどないようである。眞殿⁽²⁾は酸素の白鉄化機構を黒鉛の吸着作用により解釋した論文でMの白鉄化機構にも觸れて次のように考えた。略述するとMの溶解量がますとFe₃Cは安定な状態へ移行しその結果Fe₃Cの共晶温度を安定なる黒鉛系の共晶温度に近づけ必要な過冷却温度差が縮少し熔鉄は僅かな過冷却でも白鉄化し易くなると説明した。同時に酸素の白鉄化作用を黒鉛の吸着作用で説明したと同様に熔鉄中のCrなどの金属元素は晶出する黒鉛の活性なる周辺に吸着され黒鉛の成長發展を阻止して白鉄化すると述べている。吾々は酸素, S, Mの鑄鐵に對する舉動の類似性から酸素の白鉄化機構と同様にMのそれを考え、また相違點にふれたのが本論文である。

II. Mと酸素との舉動の類似性について

Cr, Mnなどの炭化物生成金属元素が白鉄の黒鉛化焼鈍處理で黒鉛化を阻害した熔湯の凝固の際に白鉄化傾向を與えることは周知の事實である。酸素もその微量で熔湯を白鉄化するのに強い作用を有し、固態においては白鉄の黒

* 東北大學金属材料研究所

** 一部は1951年4月本會東京大會に發表(†)本誌について發表。

(1) 本誌, B-16(1952), No. 2.

(2) 眞殿, 鐵と鋼, 27(1941), 832.

鉛化を妨げるものとされている⁽³⁾。たとえば粗片状黒鉛と地鉄よりなる組織の 1 in 直徑の鼠鉄鐵に對して Cr 元素の添加は Table 1⁽⁴⁾の如き組織變化を示す。この變化過

Table 1

Cr %	Structure
0	Coarse Graphite & Ferrite
0.30	Less Ferrite & finer Graphite & Pearlite
0.60	Fine Graphite & Pearlite
1.00	Fine Graphite & Pearlite & small Carbide
3.00	Graphite disappears
5.00	Much massive Carbide

程は吾々により指摘⁽⁵⁾された酸素の増加による組織變化、すなわち粗片状黒鉛組織→小片状(ばら状)黒鉛組織→共晶黒鉛組織→逆チル組織→白鉄 Wo の變化とよく類似する。たゞしこゝで注意して置きたいことはこれらの元素の白鉄化傾向により熔鉄が鼠鉄組織から白鉄組織になる際の間状態の組織は酸素の場合は逆チル組織になるが、炭化物生成金属元素ではモットル組織であるということである。S の場合も S のみでは逆チルは生じない、酸素の共存が必要である。これについては後述の論文で觸れたい。逆チルの場合は試片の縁部と心殻部における微量の酸素の偏析によるのであるが S, M の場合は偏析による僅かの固容量の差ではその影響があらわれないからである。次に Mn の場合の實驗例を示す。Table 2 記載のように酸素の多いため

Table 2

Composit on%	C	Si	Mn	P	S
Specimen					
Alloy	4.21	0.21	0.035	0.121	0.042

に非常に逆チルし易い合金に Mn を漸次添加してゆく(冷却速度は爐外冷却で 1,400~500° 間 9 min) Mn 0.1% 添加すると逆チルの程度が幾分少くなり、Mn 0.2% 添加で逆チルは縁部の一部分のみに生じ内部にはモットル組織があらわれ、Mn 0.3% 添加で逆チルは全く無くなりモットル組織のみになる、Mn 0.5% 添加では完全な白鉄組織になる。この實驗例は Mn の添加に従い酸素が除去されるにつれ逆チルの傾向が漸減し Mn 0.3% 添加で酸素量が少くなり逆チルの傾向が全くなくなると同時に Mn の白鉄化作用の増加とともに白鉄組織の一步前の組織としてモットル組織になつたものである⁽⁶⁾。酸素と M の類似性は

工業用鑄鐵にてはキューボラ鑄鐵に比し酸素量の多い電氣爐鑄鐵は酸素の白鉄化傾向により一般に黒鉛がより小形である。このことは酸素量の適當な範圍にてはこの點で抗張力の増加に寄與することになる⁽⁷⁾、また高級鑄鐵にありては低炭素にすると同時に Mn 量をましてその黒鉛成長を阻止して黒鉛形を小にすることを目標にしているものもある。

量的關係において相當があるが O, S, Cr, (Mn), Mo, W は白鉄化作用がありこれらの元素は何れも週期率表の第 6 族に屬することは興味のあることである。このことは熔鉄にて炭素に對しある共通の舉動を類推出來る。たとえば前報⁽⁸⁾の如く Fe, C とある特殊の配列をする cluster を作るという共通性質が首肯出來ることである。さらに熔鉄と白鉄化する傾向の強さにおいても週期率表の順にすなわち O, S, Cr, (Mn), Mo, W の順に變化する。眞鍮⁽⁹⁾は白鉄化の強さは S は O の 1/10, Cr は O の 1/100 であるとしている。田中⁽¹⁰⁾は Cr 1%, Mn 4%, W 4% はそれぞれ何れも 1,200° の熔解温度の前後において臨界温度がありこれより低い熔解温度にては白鉄に凝固するがこれより高い温度にては鼠鉄組織になると、これはわれわれは熔解温度の上昇するにつれて溶解酸素が少なくなるために起る變化で酸素の影響のないときには M の白鉄化作用の弱いことを示すものと考える。われわれの研究によれば C 3.1~3.3%, Si 1.3%, Mn 0.1~0.2% の化學成分で普通酸素量鑄鐵に對する S の影響は S 0.04% ぞ S 0.02% で白鉄と鼠鉄の變化をすることを確めた。O, S, M の白鉄化の舉動は O, S, M の相互の含有量の明らかな關係において追求されなければならないことであるが、これらの元素の重量による白鉄化傾向の比較では原子量が影響することは別として CO, (CrFe)₃C などの安定な化合物の存在することより推測して準結晶構造の cluster も C 原子 1 個に對して O は 1 原子、M は數ヶ原子で cluster を構成するものゝように豫想は出來るが、これはなお將來の研究をまたねばならない。何れにせよこのことが元素により白鉄化傾向をそれぞれに異にする根據の一をなすものと考えることが出來る。炭化物生成金属元素間にあつてもその組織變化の傾向には種々の差異⁽⁹⁾があつて白鉄の分解(黒鉛化)を阻害する傾向は W, Mo, V, Cr の順に強くなり、チルの深さをます傾向は W, Mo, Mn, Cr, V の順に強くなり、凝固に際し白鉄にする傾向において W, Mn, Mo, Cr, V とその傾向をまし、パーライト分解を阻害する傾向は W, Mn, Mo と強くなる。

III. 炭化物生成金属元素の白鉄化機構

われわれは先に酸素の白鉄化機構を明らかにするの

(7) Oberhoffer, Stahl und Eisen, 47 (1927), 521;

佐藤, 鐵と鋼, 35 (1949), No. 11, 5.

(8) 田中, 鐵と鋼, 25 (1939), No. 8, 630.

(†) 本誌ついで發表。

(9) 谷村, 1951 年 4 月日本金屬學會第 6 分科會發表。

(3) 澤村, 水曜會誌, 6 (1929), No. 2; 木下, 鐵と鋼, 37 (1951), No. 8, 13; R. Heine, Foundry, 77 (1947), 84, 239.

(4) Symposium on Cast Iron Chicago & Philadelphia, (1933), P 35-37 (5) 本誌 B-15 (1951), No. 6 および No. 12

(6) A. Boyles, T. Amer. Inst. Min. Metall., 125 (1937), 141; 135 (1939), 376; W. Williams, J. Iron Steel Inst., 164 (1950), 407.

Fe-C-O-Fe cluster の存在を考えたが⁽¹⁾、炭化物生成金属元素 M の白鉄化機構を考える場合も Fe-C-M cluster を考え得るならその白鉄化機構を酸素の場合と全く類似のものとしてよいことになる。Fe-C-M cluster の存在する理由、その性質、白鉄化機構は次のようである。

(1) Cr, W の如き強い炭化物生成金属元素は Fe-C 合金にてその量が多い場合は固態にて $(\text{FeCr})_4\text{C}$, $(\text{FeCr})_7\text{C}_3$ あるいは $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$, $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$ の如き複炭化物の存在が確認されてること、このような複炭化物が固態において存在することは融点直上の準結晶構造を豫想するとき當然 Fe-C-Cr, Fe-C-W のような cluster の存在があるものと考えられる。炭化物生成金属元素 M の非常に稀薄な溶液にてはこのような特殊の配列はないとしても白鉄化傾向を與え得る程度に M 量が増加した場合熔湯中に當然この cluster が存在するものと考え得る。Mn は Cr, W などに比して白鉄化傾向も弱くかつ固態において $3\text{Fe}_3\text{C} \cdot \text{Mn}_3\text{C}$, $2\text{Fe}_3\text{C} \cdot \text{Mn}_3\text{C}$ あるいは $(\text{FeMn})_3\text{C}$ のような複炭化物を認められているが⁽¹⁰⁾ Mn の白鉄化傾向を與える程度の量において Fe-Mn-C の cluster の熔湯中における存在には疑いがない。たゞしこの cluster に対する考え方であるが熔鉄中に Fe, M, C 間に分子が存在するということではなくて、Fe, M, C 原子がある特殊な配列をなして相互に比較的に強い bonding をなして存在しているのが cluster であつてこの cluster をなしている M, C 原子は遊離状態にある M, C 原子に比し化学的に不活性であり反應し難く、物理的にも安定な状態にあると考えることが出来る。

(2) 炭化物を生成する傾向の強い元素 M の相當量存在する鑄鐵熔湯にありては平均濃度以上に M と C との集合偏析があるものと考えることが出来る。このことは Fe-O-C-Fe の cluster の存在を豫想したとき⁽¹⁾と同様であつて齋藤の研究⁽¹¹⁾によると Fe-Cr, Fe-Mn 合金に N_2 ガスが吸収される時 N 原子は Fe に比し Cr, Mn とより親和力を有することにより平均濃度以上に N 原子と Cr, Mn 原子は集合偏析する。このことは N 原子の代りに C 原子が溶質になつた場合も同様のことが考えられ、M と C は平均濃度以上に局部的に集合偏析して存在する。このことは Fe-M-C の特殊の配列を有する cluster の存在を首肯することが出来る。

(3) Mn の C の活動係数におよぼす影響から Mn と C の間の挙動を考えてみると Smith⁽¹²⁾ は 1,000° において γ 鐵中の C の活動係数におよぼす Mn の影響として Mn 量の増加につれ炭素の活動度の減少すること、これに反して Si の増加は C の活動度を増加することを理論的に求めた、以上のことは Mn の活動度が C の存在により減少することにもなり遊離状態にある C, Mn が減少し Mn と

C との親和力から兩者において分子ではないが特殊の結合状態を考えることが出来る、この γ における挙動はそのまゝ熔湯の準結晶構造に適用して考えることが出来るから Fe-Mn-C の cluster の存在を認めうることゝ思う。Si の場合は上のことから Mn とは逆の立場にあり Fe-Si-C cluster のようなものは考えられない、別の立場から W. Owen⁽¹³⁾ は Fe-Si-C 合金にて粉末 X 線法で Si 1~3% まで Si は炭化物に固溶しないことを確めている。

(4) Fe-M-C cluster と Fe-C-O-Fe cluster の構造を比較するとき M が固態においてたとえば $(\text{FeCr})_4\text{C}$ のような分子を作ることや、O と C との関係に比して C に對して M は Fe と同様に金属原子として挙動することが考えられるから Fe-O-C-Fe cluster にては C 原子 1 個に對して O 原子 1 個を考え得ることに對して Fe-C-M cluster にては C 原子 1 個に對しては M 原子數個が隣接結合してゐるものと考えの方が妥當である、すなわち Fig. 1 に示すように定性的に比較構造を考えることが出来る。

○ Fe atom ● C atom ○ O atom ○ Mn atom

Fig. 1 Fe-C-O-Fe and Fe-C-M Cluster

(5) この Fe-M-C cluster は少量以内（白鉄化傾向を示す範囲にて）では Fe-O-C-Fe cluster と同様にオーステナイトとして晶出するものであり、固態にては M はオーステナイト格子の一點を占めるものと考えることが出来る。このことは熔湯が Fe-黒鉛共晶點の桿杆關係で晶出できないで Fe-Fe₃C 共晶點に至つて始めて晶出する酸素の場合の白鉄化経過と全く同様に考え得ることである。M が大過剰の場合には強い炭化物生成の傾向を示し、從つて C' 凝固點にて黒鉛の晶出もさらに阻害される傾向となり熔湯から直接に M のある炭化物の晶出も考えられますまゝ白鉄化傾向を増大する。以上の如く普通鑄鐵の成分として鑄鐵中に常に存在する Mn の白鉄化傾向は Fe-Mn-C cluster の存在によるものと解釋出来る。すなわち Mn の有無により次の過程を経てそれぞれ白鉄、鼠鐵組織になる、なお熔鉄にて C 原子は遊離 C 原子、Fe₃C のような特殊の配列をなす（Fe-C 群としてあらわした）C 原子、Mn と Fe-Mn-C 群をなしている C 原子とよりなり、Mn 原子は Fe-Mn-C cluster をなす Mn 原子以外のものは遊離状態であると想像される。

(i) Mn のほとんどない Fe-C 合金

(10) Arnold, Read, J. Iron Steel Inst., 1 (1910), 169;
R. Brick, Structure & Properties of Alloys,
IIEd. p. 322.

(11) 齋藤, 本誌, B-14 (1950), No. 4, No. 5.

(12) Smith, J. Amer. Chem. Soc., 70 (1948), 2724.

(13) W. Owen, J. Iron Steel Inst., 167 (1951), 117.

(ii) Mn の多量にある Fe-C 合金

遊離 C 原子 } (i) のように C' で } E'/F' の桿杆関係
Fe-C 群 } 晶出せんとする } の示す E' までの γ
 } オーステナイトと } 以上に γ が過剰に
Fe-Mn-C 群 } して晶出せんとする } なるために

(C' 點を通過して Fe-Fe₃C }
共晶點 C 點に到つて) } { E' までの γ と残りは
 } { Fe₃C として晶出する
 } { (E-E' までの γ , さらに
 } { C の多いときは残りは
 } { (Fe₃C として晶出する
 }
 } 白鉄組織として凝固する

Mn が熔鉄を白鉄化する度合は E, E' のからきに相當する炭素量と Fe-Mn-C cluster の量により決定される。すなわち (E-E') の炭素量と Fe-Mn-C cluster の炭素量の等しいときの含有 Mn 量を理論白鉄化量とすること出来る。これより Mn 量の少いほど白鉄化傾向は弱がまり、多いほどますます強い白鉄化傾向を示す。冷却速度は過冷度に影響することにより以上の現象にも影響を與えることはいうまでもない。たとえば冷却速度の大なるほど少い Mn 量で白鉄化傾向を示すことなどである。

以上の事柄は cluster の比較的の安定度から論じたもので cluster 自體もその量や他の條件の變ることにより變化して舉動するものである。このことは鑄鐵が熔解条件により非常に變化しやすい性質のものであることとあわせ考えれば諒解出来ることである。

IV. 酸素と炭化物生成金属元素の組織變化の類似性の實驗的證明

酸素あるいは炭化物生成金属元素 M を増加してゆけば鑄鐵は白鉄化作用を示すことはいうまでもないことなので本實驗例にては酸素減少の場合 Mn が酸素の存在するのと同様の舉動を示すことの實驗結果を提供する。Table 3

Table 3 Chemical Composition of Specimens

Nos. of Specimen	C	Si	Mn	P	S
1	3.49	1.98	0.003	0.005	0.012
2	3.60	2.03	0.005	0.005	0.008
3	3.68	2.09	0.15	0.010	0.010

の化学成分を有する 3 種類の試料を適當なる還元性熔滓により酸素を除いてゆく、今すべての試料の初期組織は普通程度の酸素量を含有する粗片状黒鉛組織のものである。これを還元性熔滓で酸素を徐々に除いてゆくと次のような組織變化をする。

Specimen No. 1 粗片状黒鉛組織(1)→細片状黒鉛(ばら状黒鉛)組織(2)→共晶状黒鉛組織(3)→過熱(Piwowsky)組織(4)→過冷白鉄組織 Ws(5)

Specimen No. 2 同上(1)→同上(2)→同上(3)→同上(4)→同上(5)

Specimen No. 3 同上(1)→ 同上(2)→ 同上(3)

すなわち Specimen No. 1, 2 は脱酸されて過冷白鉄組織 Ws にまでなるが Specimen No. 3 では共晶状黒鉛組織(3)で止まりそれ以上の組織變化はしない。この實驗の内容は酸素を除かれた程度においては 3 者とも同様である。3 者における化学成分の相違は C, Si, P, S では同一、Mn のみ Specimen No. 1, 2 では 0.003, 0.005 % で少く Specimen No. 3 では 0.15 % の多量であるということである。

以上の實驗は(この實驗に使用した程度の還元力を持つ熔滓では)Mn はある程度多くなると酸素を除いても Ws にならないことを示す。換言すれば酸素減少過程における組織變化に對して Mn のある量以上の存在は酸素が除かれないと同様の影響を與えること、すなわち Mn のある量は酸素の存在するのと同一の舉動をするということが出来る。粗片状黒鉛組織より脱酸により過冷白鉄組織 Ws になることは酸素の除かれることにより熔湯は漸次過冷され

Photo. 1 Structure of White Cast Iron Ws (《O₂》)Photo. 2 Structure of White Cast Iron Wo (《O₂》)

C' 共晶點凝固せるものが凝固點降下とともに黒鉛結晶の微細化を伴いながら遂に C 共晶點で凝固した結果である。このことは Photo. 1 に示すように Ws のレーデブライトが過冷された針状組織を示すことから首肯出来る(これに對して酸素の増加による白鉄組織 Wo Photo. 2 のレーデブライトは粒状のオーステナイトの集りで兩者において明瞭な相違がある)。

Mn の存在は酸素が除かれたにもかかわらず酸素の存在すると同様に過冷を妨害しこの實驗例の 0.15 % Mn 量では共晶状黒鉛組織の段階までにしか過冷現象を進行させない。酸素と Mn の白鉄化機構の同一であることの實驗的證明として O₂, Mn のそれぞれの増加とともに鑄鐵が白鉄化するの周知の事實であるので、この増加の場合には觸れないで O₂ が減少してゆく場合存在する Mn がどのような舉動を示すか換言すれば O₂ が實際上除かれても Mn の存在のために除かれないと同様の作用をするものであること、すなわち Mn は O₂ と同一の組織變化の舉動をするものであることの實驗的證明を提供したものである。ただし Mn と O₂ に關するこれらのことは熔鉄の凝固の場合のことで固態の鋼、鑄鐵においては全く別の事柄である。なお従来は化学成分は同一であるが他の因子(非金属、

介在物、ガス)の異なるために鑄鐵が異つて挙動するという多くの實驗例が示されてるが、本實驗例は酸素量變化は同じで化學成分の場合 Mn 量だけを異にするために鑄鐵の挙動を異にするという興味ある場合である (N₂ 量はこの實驗例では何れの組織にありても 0.008~0.009% で N₂ は變化しないものと考えることが出来る。また H₂ 量も變化するような實驗條件はない)。

V. 結 言

炭化物生成金屬元素は鑄鐵組織に對する挙動においてその量には大なる相異があるが白銑化傾向を與えるというこ

とに關しては極めて酸素と類似している。この點について種々の角度から検討した。酸素の白銑化機構を Fe-O-C cluster の存在およびその量を E-E' の C 量との關係から考えたと同様に炭化物生成金屬元素の白銑化機構を Fe-M-C cluster の存在を溶液中に肯定出来ることから全く同様に取扱ふことの出来ることを示した。酸素と Mn は凝固點において組織變化に同様に挙動することを鑄鐵熔湯から酸素を還元する實驗により證明した。

御指導を賜つた岩瀬慶三教授に感謝致します。

本論文に記載した實驗の一部分は交部省科學研究費の援助によるもので此處に感謝の意を表する。