鼠鑄鐵に生ずるパーライト-セメンタイト の黒鉛化に及ぼす水素の影響

澤 村 宏* 増 山 勤**

Hiroshi Sawamura and Tutomu Masuyama: Influence of Hydrogen on the Graphitization of the Pearlite-Cementite in Gray Cast Iron.

It is generally recognized that the abnormal expansion at Ar_1 transformation of gray cast iron is due to the graphitization of the pearlite-cementite. In the following experiments, the present authors tried to confirm quantitatively the effect of hydrogen to retard the graphitization of the pearlite-cementite in cast iron by using the above-mentioned fact.

Gray cast iron specimens, 8 mm in diameter, and 80 mm in length, were prepared from the gray cast iron castings of the size, 30mm $\times$ 30mm $\times$ 130mm, which were made by casting the melt with varied percent of silicon in green sand mould. In order to measure the expansion at their Ar_1 transformation, the dilatometric experiments were carried out. Soon after they were heated in air and in hydrogen, respectively, up to the temperature 50° above their Ac_1 point, they were cooled. The heating and cooling rate were $10^\circ/\text{min}$, and the rate of flow of the purified hydrogen in the dilatometer was 50 cc per minute. The microstructure of the specimens was also studied.

At the present stage of experiment, the effect of hydrogen to retard the graphitization of the pearlite-cementite was found to be very strong and almost corresponded, in degree, to the effect of 2.5~3.0 pct. silicon in favour of the graphitization in question. It was also found that Ar_1 transformation temperature of the specimens was almost independent of the atmospheres in which they were heated.

(Received November 7, 1961)

I. 結 言

水素が鑄鐵の黒鉛化を妨げる作用が大なることは已に一般に認められている事実である⁽¹⁾。しかしその作用の程度は未だ定量的に知られていない。鼠鑄鐵の Ar_1 變態に伴う異状膨脹はこの變態が進行する間にオーステナイトから析出するセメンタイトの黒鉛化に基因することが知られている⁽²⁾。著者は本研究によつてこの現象を利用して鑄鐵の黒鉛化を妨ぐる水素の作用の程度をその黒鉛化を助ける珪素の作用に對比して明示することを試みた。

II. 試料及び實驗方法

Table 1 Composition of Raw Material and Specimens.

Composition		T. C %	Si %	Mn %	P %	S %
Raw materials and specimens						
Swedish pig		4.44	1.03	0.311	0.071	0.014
Specimen	No. 1	3.78	0.83	0.284	0.043	0.012
	" 2	3.71	1.08	0.312	0.052	0.020
	" 3	4.00	1.99	0.266	0.049	0.022
	" 4	3.74	2.22	0.295	0.057	0.016
	" 5	3.62	3.35	0.310	0.043	0.008
	" 6	4.01	3.62	0.305	0.056	0.012
	" 7	3.44	4.07	0.231	0.054	0.008
	" 8	3.15	5.75	0.233	0.054	0.009
	" 9	3.18	6.45	0.185	0.054	0.009

* 京都大學教授 ** 川崎製鐵株式會社

(1) 澤村鑄, 鐵の研究, 2 (1950), 31; 3 (1950), 26, 43 参照。

(2) Benedicks Löfguist, J. Iron Steel Inst., (1927) I 603; 澤村, 山本, 水曜會誌, 9 (1936), 31.

Table 1 に示す成分の瑞典鉄を黒鉛ルツボに入れクリプトル爐で熔融し金屬珪素を種々の量添加した後生砂型を用いて 30 mm $\times$ 30 mm $\times$ 130 mm なる寸法の鼠鑄鐵鑄物を鑄造し, 1 個の鑄物から直徑 8 mm, 長さ 80 mm の熱膨脹計試片を 4 個製作した。試片の成分は Table 1, その顯微鏡組織の見取圖は Fig. 1 の如くである。

次に同一成分の試片のうち 1 個は加熱中に自由に外氣が觸れることが出来る状態でその熱膨脹を測定し, 他の 1 個はガス熱膨脹計⁽³⁾を用い水素氣流中で加熱測定を行った。いづれの場合でも試片の Ac_1 點以上迄 50° 加熱した後直ちに冷却した。加熱冷却速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ であつた。水素は市販の容器から出た水素を清淨化したものを用い, その流量は終始 50 cc/min であつた。本實驗を通じ試片を置く石英管を變える他同一裝置を用い, 試片の單位熱膨脹量を示される尺度上の變化が一定になるように注意を拂つたことはいふ迄もない。

III. 實驗結果

熱膨脹計測定の結果は Fig. 2 および Fig. 3, 加熱後の試片の組織見取圖は Fig. 1 の如くである。今 Fig. 2 および Fig. 3 から試片の Ar_1 變態に伴う尺度上の膨脹量とその珪素含有量との關係を求めると Fig. 4 となる。

元來試片の Ar_1 變態に伴う膨脹量はオーステナイト→パーライトなる變化に伴う膨脹 (以下 A 種膨脹と假稱する) とパーライトセメンタイトの黒鉛化による膨脹 (以下 B 種膨脹と假稱する) との和であるが, A 種膨脹は本實驗に用いた試片の成分範囲内ではこれにオーステナイトの

(3) 澤村, 鑄鐵の研究, 3 (1950), 12.

成分並びにそれに接觸する雰囲気(著しい影響を與えるとは考えられないのでこれは Fig. 4 上に省略直線 AB で示されるであろう。従つて圖中直線 AB 以上の膨脹量が B

Specimen No.	As Cast	After Heated in Air	After Heated in Hydrogen
1		A	A
2		A	A
3		A	A
4		A	A
5		B	A
6		B	B
7		B	B
8		B	B
9		B	B

A: Graphite+Ferrite+Pearlite
 B: Graphite+Ferrite
 C: Graphite+Pearlite

Fig. 1

種膨脹に相等しい。これに試片の珪素含有量のみならず試片に接觸する雰囲気が大なる影響を與えることは圖に見る如くである。

今 B 種膨脹を支配する因子について考えうるにその最も重要なものは Ar_1 變態が始まる直前のオーステナイトの炭素含有量である。佐藤博士⁽¹⁾の研究に従えば Fe-C-Si 系合金では珪素が 0% から 6% に増加するに従つて共析成分のオーステナイトの炭素は 0.8% から次第に減少して約 0.4% になる。従つて試片を、所要温度迄加熱

したとき γ 鐵中に炭素が擴散してオーステナイトの炭素がその成分に應じてその共析成分の炭素含有量より大となつておれば、また Ar_1 變態の際 γ 鐵から分離するセメンタイトが全部黒鉛化するとすれば B 種膨脹は珪素含有量の最も小なる試片において最も大で試片の珪素含有量が増加するに従い次第に小とならなければならない。しかるに實驗の結果はこの豫想に反している。その第一の原因は試片を所要温度に加熱した場合にオーステナイトの炭素含有量が必ずしもその共析成分の炭素含有量より大となつていないことが考えられることである。Fig. 1 から知られるように珪素を 3.62% 以上含む 4 試料の加熱前の組織の基質は全部フェライトであるからかかる試料をその Ac_1 點* 以上加熱すると黒鉛炭素が γ 鐵に擴散することになるが γ 鐵に固溶せる珪素含有量が大きくなるほど擴散が困難となり⁽²⁾、試片 9 の如く珪素含有量の高いものでは本實驗の加熱條件の下では 990° にまで加熱しても黒鉛炭素が γ 鐵に全々擴散しない。これは Fig. 2 および Fig. 3 に見るように變態温度以外においてこの試片の加熱冷却曲線がほとんど一致している點から知られる。この試片の熱膨脹曲線に示される變態點は實は A_3 變態點であるのである。試片 8 においてはその Ac_1 點から所要温度に加熱されるまでに黒鉛炭素が γ 鐵に極めて少量擴散したことはその B 種膨脹が微量であることで判る。その第二の原因は珪素がセメンタイトの黒鉛化におよぼす影響である。Fig. 1 において外氣に接觸して加熱した試片の組織に見るように珪素含有量の低い試片では基質が全部パーライトであるが、珪素含有量が増加するにつれてパーライト量が減少し珪素を 3.62% 以上含む試片では全部フェライトになりパーライトは存在しない。すなわち珪素含有量の低い試片をその Ac_1 點以上 50° まで加熱すると γ 鐵中に炭素が多量擴散してオーステナイトの炭素含有量は、共析成分のオーステナイトの炭素含有量以上となり、 Ar_1 變態の際共析成分のオーステナイトからパーライトが生ずるが試片の珪素含有量が低いのためにパーライト-セメンタイトの黒鉛化が十分行われず、従つて Ar_1 變態に伴う異狀膨脹が著しく現われない。

その第三の原因は、試料に接觸する雰囲気(著しい影響を與えるとは考えられないのでこれは Fig. 4 上に省略直線 AB で示されるであろう。従つて圖中直線 AB 以上の膨脹量が B

その第三の原因は、試料に接觸する雰囲気(著しい影響を與えるとは考えられないのでこれは Fig. 4 上に省略直線 AB で示されるであろう。従つて圖中直線 AB 以上の膨脹量が B

その第三の原因は、試料に接觸する雰囲気(著しい影響を與えるとは考えられないのでこれは Fig. 4 上に省略直線 AB で示されるであろう。従つて圖中直線 AB 以上の膨脹量が B

* 多分(フェライト黒鉛炭素)オーステナイトなる變化が始まる温度であろう。

(2) 石澤、鋼の滲炭と窒化、(1934)、40 参照。

(1) 佐藤、東北帝大理科報告、9 (1929)、515。

Fig. 2 In Air.

Fig. 3 In Hydrogen.

つて、かゝる試片に B 種膨脹が現われなかつたのは明らかに水素の影響である。Fig. 4 によると本実験に使用した試片の成分範囲の鼠鑄鐵のパーライト-セメンタイトの黒鉛化に對して水素がこれを妨げる力は珪素 2.5~3% がこれを助ける力に匹敵し、この含有量より低い珪素の黒鉛化を助ける力よりはるかに大であるといえる。なお Fig. 2 および Fig. 3 から試片の珪素含有量とその A_{c1} 點との關係を求めると、Table 2 の如くである。

但し Fig. 1 における加熱前の組織から知られるように

Fig. 4

試片 1~4 に現われた Ac_1 點は パーライト→オーステナイトの變化が始まる溫度であり、試片 5~8 に現われた Ac_1

Table 2 Ac_1 (or Ac_3) Point.

Specimen No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Si %	0.83	1.08	1.99	2.22	3.35	3.62	4.00	5.75	6.46
In air	783	773	793	798	856	868	870	965 (Ac_3)	985 (Ac_3)
In hydrogen	778	778	786	795	845	862	881	968 (Ac_3)	990 (Ac_3)

點は (フェライト+黒鉛炭素)→オーステナイトの變化が始まる溫度であると考えられる。いづれにしても從來知られているように、鼠鑄鐵の Ac_1 點は他の成分が同一であればその珪素含有量が増加するにつれて上昇することが示

されている。また鼠鑄鐵を空氣中で加熱するものあるいは水素中で加熱するものその Ac_1 變態はほぼ同一溫度において始まることが知られる。

IV. 總 括

(1) 鼠鑄鐵を空氣中あるいは水素氣流中で加熱し、 Ar_1 變態に伴う熱膨脹を測定してそのパーライト-セメンタイトの黒鉛化を妨げる水素の作用が珪素 2.5~3.0% がその黒鉛化を助ける作用に匹敵するほど強力であることを確めた。

(2) 鼠鑄鐵の Ac_1 變態はそれを空氣中で加熱してもまた水素中で加熱してもほぼ同一溫度で始まることを示した。