



Title	鑄鉄の生長に及ぼす雰囲気酸素の作用
Author(s)	相馬, 詢; Sohma, Makoto
Citation	北海道大學工學部研究報告, 141, 73-80
Issue Date	1988-07-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42118
Type	departmental bulletin paper
File Information	141_73-80.pdf



鑄鉄の生長に及ぼす雰囲気酸素の作用

相 馬 詢

(昭和63年 3月31日受理)

The Action of Oxygen in The Atmosphere on The Growth of Cast Iron

Makoto SOHMA

(Received March 31, 1988)

Abstract

Formerly the present author proposed that the oxygen in atmosphere not only oxidized the matrix of cast iron but also produced the carburizing atmosphere in the interior, or inhibited the diffusion of carbon and increased the growth in the austenitic region. In this paper the dilatometric test of flake graphite cast iron in various oxygen concentrations was performed in order to investigate the above suggestion.

The results obtained were summarized as follows.

- 1) The growth of cast iron increased with oxygen concentrations in the atmosphere by both cyclic and isothermal heatings, although the growth by the isothermal was greater by 60% on the average than that of the cyclic.
- 2) The tendency of growth in lower oxygen concentrations (up to 6%O₂) was greater than in higher concentrations where the oxidization became severe.
- 3) The growth phenomena in all oxygen concentrations were found to be explained unifiedly by the mechanism of selfcarburizing phenomenon.
- 4) It was also found that the remarkable growth tendency in dilute oxygen concentrations (up to about 2%O₂) was due to the inhibiting action of oxygen on the diffusion of carbon to add to the above mechanism.

1. 結 言

鑄鉄の生長特性を支配する多くの要因の中で雰囲気の影響は特に注目される。^{1~3)}なかでも空気のような酸化性雰囲気によって鑄鉄の生長が促進される現象に対しては酸化説⁴⁾が有力な理論として知られている。しかし著者が片状黒鉛鑄鉄の生長に及ぼす酸素の影響を独創的な方法で詳細に調べた結果、酸化の程度と生長傾向が必ずしも対応しないことを明らかにした。⁵⁾さらに低酸素濃度域における著しい生長増大傾向、さらに球状黒鉛鑄鉄も希薄酸素の影響を受け生長が増大する事実を見い出して理論的に検討した。⁶⁾すなわち、雰囲気酸素濃度4~6%で加熱した片状黒鉛

鑄鉄の生長は空気中のおよそ50%にも達した結果の詳細な検討により酸素の生長促進機構として自己浸炭現象機構説を提唱した。⁵⁾この理論は種々の実験により確かめられ⁷⁾あらゆる生長現象へ統一的に適用できる可能性が極めて高いと認められた。⁸⁾一方、雰囲気の影響が内部に浸透しにくい球状黒鉛鑄鉄が希薄酸素により生長が促進される事実に対しては、片状黒鉛鑄鉄の場合にも共通するが、オーステナイト域において酸素が炭素移動を阻害して黒鉛再分布が増大するためであると理解した。⁶⁾

本研究では生長に及ぼす雰囲気酸素の影響、すなわち酸化のみならず自己浸炭現象及び炭素移動阻害作用を総合的に考察すると共に、これらの理論によって複雑な生長現象が統一的に理解できることをさらに確かめた。この目的には空気中の酸素濃度を種々に変えた雰囲気中で片状黒鉛鑄鉄をオーステナイト域で単純な繰り返し加熱に加えて工業的に重要な恒温保持加熱する熱膨張試験を行った。そして得られた生長現象を上記の理論的立場から検討して鑄鉄の耐熱性向上に資することを目指した。

2. 実験方法

表1 片状黒鉛鑄鉄の化学組成, %

T.C	G.C	C.C	Si	Mn	P	S
3.92	3.08	0.84	1.23	0.52	0.047	0.033



図1 片状黒鉛鑄鉄の顕微鏡組織

実験に用いた鑄鉄は低周波炉で溶解し、 $\phi 30 \times 250$ (mm) の砂型に鑄込んだ片状黒鉛鑄鉄で、FC10級に相当する。表1に化学組成を、又、図1に鑄造のままの素材中心部における顕微鏡組織を示した。組織は図に示すように長く伸びたA型の黒鉛とパーライト基質からなっている。生長試験片は $\phi 5 \times 35$ (mm) の丸棒で、素材中心部から機械加工により採取した。

生長試験は前報⁵⁾と同じ縦型熱膨張試験装置(理学電機製)により、二種類の熱サイクルで行った。⁶⁾すなわち一つはオーステナイト域で950℃と800℃の間を単純に5回加熱・冷却した。他の一つは950℃で30分保持加熱を含む熱サイクルで、前者を繰り返し加熱、後者を保持加熱とする。オーステナイト域加熱雰囲気は空気中の酸素濃度を0, 2, 4, 6, 8, 10及び20.6%の7種に変えて行った。これに対して実験の始めと終りは酸素濃度0%で行った。酸素濃度の調節にはやはり前報⁵⁻⁶⁾と同じジルコニア素子酸素ポンプ式制御装置(東レ社製, SEP114)を用いた。事前に水分、二酸化炭素等を除去した空気を酸素ポンプに導き所定の酸素濃度の雰囲気を製造した後熱膨張試験装置の石英管内におおよそ50cc/minの割合で送り込んだ。尚、酸素ポンプ指示0%の雰囲気中にはおおよそ0.005%の酸素を含むことが計器に記録された。

3. 実験結果

3.1 生長曲線

図2は熱膨張曲線の800℃で測定した生長量を加熱回数に対して示した生長曲線である。

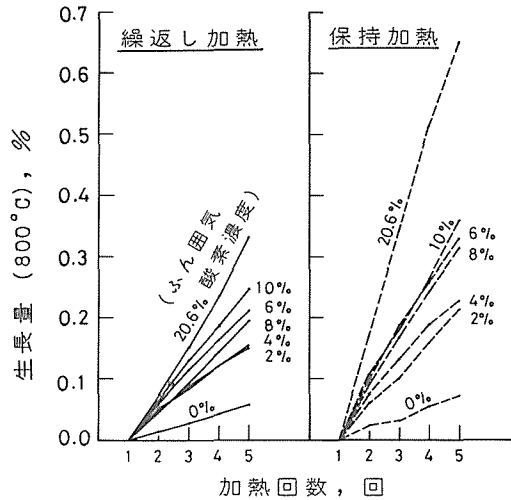


図2 片状黒鉛鑄鉄の生長曲線

繰返し加熱の熱サイクルによって、いずれの雰囲気中においても加熱と共に、又、6%酸素の生長が8%より大であるが、酸素濃度と共に生長が増大した。しかしその増大傾向は低酸素濃度域程大であった。すなわち0%酸素の生長に対して2%酸素による生長促進が著しく、5回加熱後には0%酸素の約3倍に達すると共に、20.6%酸素の約50%にも達した。これに対して6%以上では生長増大傾向が減少し、10%酸素においては0%酸素の約4倍、20.6%では約6倍であった。

恒温保持繰返し加熱、すなわち保持加熱においても繰返し加熱に類似した傾向で生長が増大したが、平均して繰返し加熱の場合より60%程生長が大である。さらに4%酸素と6%酸素の生長差が大きく、又、2~4%酸素と6~10%酸素のそれぞれの濃度域における生長が近似しているのが注目される。

図3は加熱5回後の生長量と室温における重量変化を酸素濃度に対して示したグラフである。

繰返し加熱による生長傾向は酸素濃度と共に減少するが、著しい生長促進が生じた4%酸素迄、生長の一時的減少を含む8%酸素迄、そして再度生長が増大する10%以上20.6%酸素迄の三域に区分される。保持加熱においても類似した傾向が明瞭に認められた。

重量の変化は両熱サイクル共に0%酸素雰囲気中では脱炭による重量減が生じた⁹⁾が、2~8%ではわずかに増加した。10%以上では保持加熱による増加が著しく、20.6%では繰返し加熱の約6倍にも達した。

図4は図3をまとめたグラフで、生長と重量変化との関係を示してある。

重量の増加と共にオーステナイト域の生長が増大する傾向が認められる。しかし保持加熱に

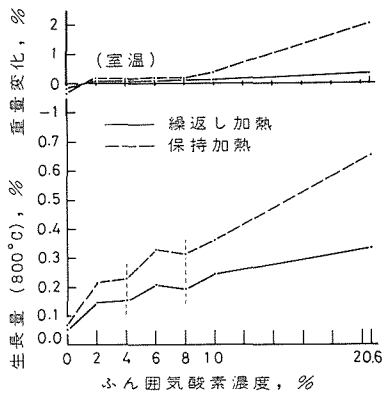


図3 5回加熱後の生長量と重量変化

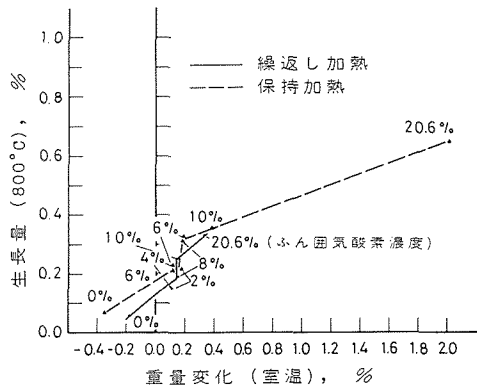


図4 生長量と重量変化との関係

において酸素濃度10%以上の重量増大に対する生長傾向は10%酸素以下の場合より小さい。従って生長は単純に内部酸化によると結論づけるべきではなく、生長促進が顕著な低酸素濃度域における酸素の酸化以外の作用を解明することが重要であることを示唆していると考えられる。

3.2 熱膨張曲線

図5、6及び7は酸素濃度0%、6%及び20.6%における両熱サイクルの熱膨張曲線である。

酸素濃度0%の繰返し加熱における1回目の冷却曲線は加熱曲線を下回ったが、その後は単純なこ切歯状を描きながらわずかに生長した。保持加熱においては1回目の恒温保持加熱中(950°C)に大きく収縮したが、加熱と共に収縮量が減少し、5回目には一たんわずかに収縮した

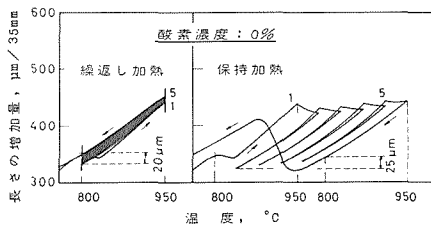


図5 酸素濃度0%の熱膨張曲線

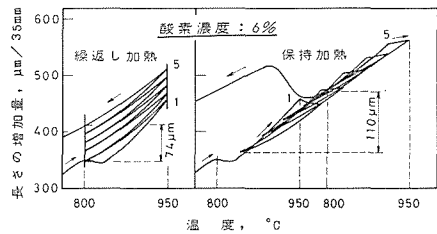


図6 酸素濃度6%の熱膨張曲線

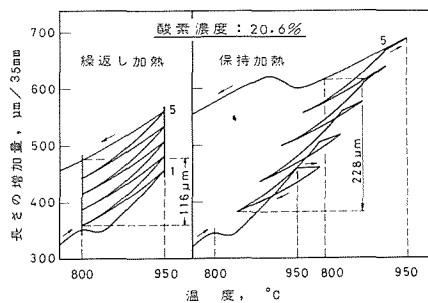


図7 酸素濃度20.6%の熱膨張曲線

後膨張した結果、950℃における加熱前後の試料の長さはほぼ等しかった。又、5回加熱後の800℃における膨張量は図に示す通り、繰り返し加熱の場合にはほぼ等しい。これに対して酸素濃度が増すと繰り返し加熱と冷却曲線の傾きの差が増大し、粗いのこ切歯状の曲線に変化した。一方、保持加熱の場合にも両曲線の傾きの差が増大すると共に、10%酸素迄はいずれの雰囲気中においても恒温保持加熱1回目には収縮現象が生じたが、その後は膨張傾向に転じると共に酸素濃度に従ってその度合が大きくなった。

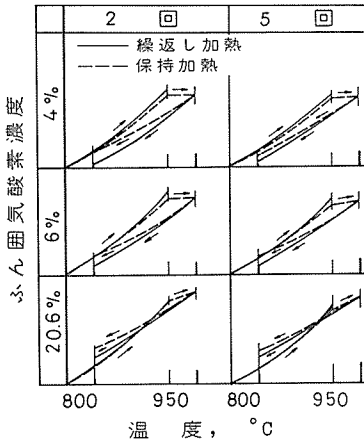


図8 熱サイクルによる熱膨張曲線の比較

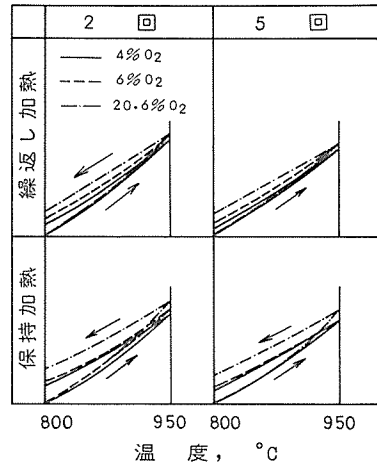


図9 酸素濃度による熱膨張曲線の比較

図8は酸素濃度4%、6%及び20.6%の場合の加熱・冷却曲線を比較したグラフであるが、恒温保持加熱後の冷却曲線の傾きの比較を容易にするために、保持なしの場合（繰り返し加熱）の冷却曲線を移行させて表示した。又、図9は各加熱サイクルの酸素濃度による曲線の傾きを比較したグラフである。

繰り返し加熱において加熱曲線の傾きは酸素濃度と共に大きく、又、冷却曲線が緩かになる結果、両曲線の傾きの差が増大した。保持加熱の増も同様な傾向で、両曲線の差がさらに増大したが、加熱曲線の傾きは繰り返し加熱より小さい。しかし酸素濃度と共にその差が減少した。

保持加熱の加熱2回以降における加熱曲線が繰り返し加熱の曲線を下回ったが、これは加熱1回目の恒温保持加熱中の収縮現象に関係があると考えられる。

一般に恒温加熱を受けると鑄鉄は収縮と膨張現象が生じるが、その原因については今だ明らかでない。森田¹⁰⁾は収縮に対して黒鉛の溶出による体積変化を、又、膨張については酸化を指摘している。本研究における収縮は同様な機構によると考えられる。しかし、次第に収縮が減少し、膨張傾向に転じたのは、鑄鉄内部のポーラス化と共に活発化する自己浸炭現象により基質への炭素溶解が増大した結果であることが熱膨張曲線の変化及び後述の顕微鏡組織変化から考えられる。

3.3 顕微鏡組織観察

図10と11は雰囲気無酸素濃度4%と20.6%中で加熱した鑄鉄の組織を試料外周部から中心部にわたって観察した結果である。

雰囲気酸素濃度4%において、両熱サイクル共に試料外周部から中心部に向って基質組織は酸化、脱炭、パーライトそしてパーライト+フェライトの四層に区分されるが、熱サイクルによ

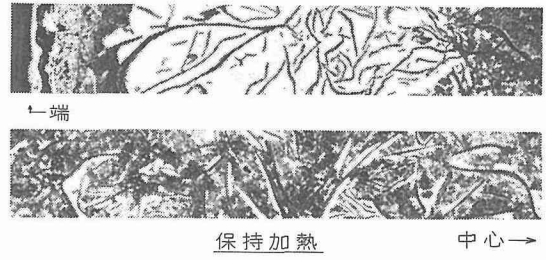
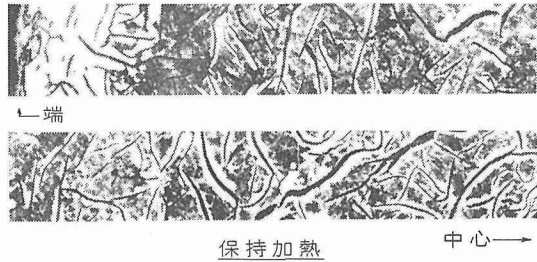
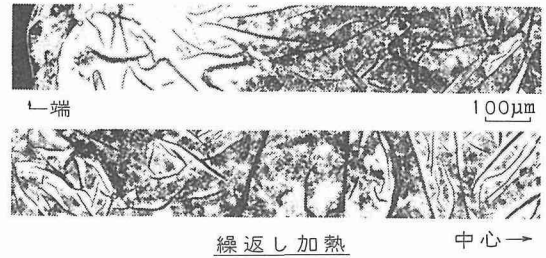
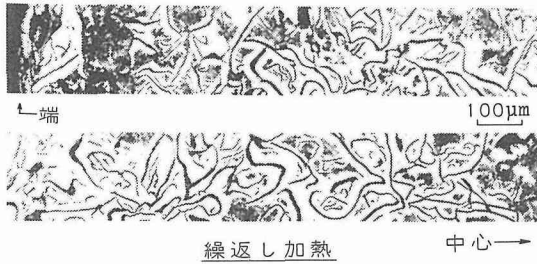


図10 顕微鏡組織変化 (酸素濃度：4%)

図11 顕微鏡組織変化 (酸素濃度：20.6%)

て各層に大きな相違が見られた。すなわち、繰返し加熱においては第三層のパーライトが薄く、内部の層は主にフェライトからなっている。これに対して保持加熱の場合には変質層（酸化と脱炭層）厚さが増大すると共にパーライト層さも増大し、しかも緻密になった。さらに内部の基質組織のパーライトも増大して、面積率はおおよそ50%になった。

雰囲気酸素濃度20.6%においては酸素の影響が大であるので変質層は4%酸素のおおよそ3倍にも達したが、パーライト層の発達及び内部パーライトの増大が著しい。尚、いずれの酸素濃度雰囲気中においても酸化・脱炭現象は試料外周部のみで、内部にはその形跡が光学顕微鏡観察では認められなかった。

3.4 保持加熱による生長促進傾向

図12は両熱サイクルで5回加熱した後の生長量を比較したグラフであるが、生長量及び膨張量共に熱膨張曲線上で測定した結果である。

図において注目されることは保持加熱の生長量から恒温保持加熱中の膨張量を差引いた値と繰

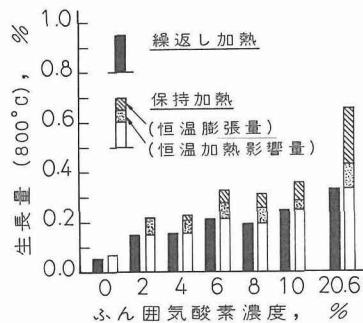


図12 生長量の比較 (5回加熱後)

り返し加熱による生長量との比は2%酸素の1.5から20.6%の1.3までの間で変化した。もし保持加熱による著しい生長の増大が恒温保持加熱中の膨張に依存し、恒温保持加熱中の膨張が繰り返し加熱による生長に対して加算的に生長を増加させるならば両者の比はほぼ1に近くなると考えられる。しかし本実験においては最小で30%もの差があった。その原因の一つとして酸化の影響が考えられる。しかし内部酸化が認められなかった事、さらに比の値が酸素濃度と共に減少したことから主因は恒温保持加熱中の自己浸炭現象の影響が冷却段階にまで生じたためと考えられる。すなわち恒温保持加熱中の膨張は自己浸炭現象によりオーステナイトへの炭素の溶解が進む結果であり、さらにこの現象が冷却曲線の傾きが次第に緩慢になったことから理解されるように冷却段階にまで及んで単純な加算にならなかったと考えられる。図中においてこの影響、すなわち増大分を恒温加熱影響量として区分して示した。一方、酸素濃度と共に比が減少、すなわち恒温加熱影響量が減少したのは酸化の影響が大になり変質層が増大する結果、内部への酸素の侵入が抑制され、浸炭性雰囲気生成が減少したためであろう。そしてこの現象が又、雰囲気酸素の増大による生長増大傾向の低下をも説明していると理解できる。

4. 考 察

自己浸炭現象は前報⁷⁾に示したように鑄鉄の外周部より内側で酸化性雰囲気の影響が低下した領域における黒鉛が侵入した雰囲気中の酸素と反応して、黒鉛片の空隙部に生成された浸炭性ガスから炭素が溶解して生長が促進される現象で、黒鉛不可逆移動説¹¹⁾に立脚した理論である。

本研究において片状黒鉛鑄鉄の生長は酸素濃度と共に増大したが、その傾向は低濃度域程大きく、酸化の影響の増大と共に減少した。このような生長現象は著者が始めて見出したもので、酸化の影響が少ない低濃度域では自己浸炭現象の発達が組織変化に明瞭に認められた。さらに2%酸素による著しい生長促進は酸素の炭素移動阻害作用⁶⁾も加わったと考えられる。一方、高濃度域においては酸化・脱炭が激しく変質層厚さが増大したが、その内側におけるパーライトの発達が著しく、しかも生長と対応して酸化とは直接結びつかない傾向であったことから生長の中心的機構は自己浸炭現象によるものと理解した。

長岡は鑄鉄の生長機構に関して黒鉛不可逆移動説¹¹⁾を提唱する一方、種々の実験により実証し^{12~14)}、あらゆる生長現象に対する統一的理論としての基礎を固めた。そして著者はその理論的立場から生長に及ぼす雰囲気の影響として空気中の酸素の生長促進作用の解明を試みた。その結果、オーステナイト域における繰り返し加熱のみならず恒温保持加熱を加えた熱サイクルによる著しい生長現象にも酸化説によらず説明できる新たな理論、すなわち自己浸炭現象機構説と炭素移動阻害説⁶⁾を提唱した。本研究はこれらの理論の妥当性を確かめると共に鑄鉄の耐熱性向上に資する有益な知見であることを他の研究¹⁵⁾と共に明らかにした。

5. 結 論

著者は種々の実験によって鑄鉄の生長に対して雰囲気中の酸素は基質や黒鉛を酸化するのみならず鑄鉄内部に浸炭性雰囲気を生成、あるいは炭素の移動を阻害して生長を促進させると指摘した。そして鑄鉄の生長理論に関して新たに自己浸炭現象機構説と炭素移動阻害説を提唱した。本研究ではこれらの理論を総合的に検討する目的で種々の酸素濃度雰囲気中で片状黒鉛鑄鉄のオー

ステナイト域熱膨張試験を行なって、鑄鉄の耐熱性向上に資することを旨とした。得られた結果をまとめると次の通りになる。

- 1) 片状黒鉛鑄鉄の生長は繰り返し加熱及び保持加熱共に酸素濃度に従って増大したが、後者による生長は前者より平均して60%大であった。しかし内部酸化は認められなかった。
- 2) 生長増大傾向は両熱サイクル共に低酸素濃度域(0~6%O₂)で大きく、酸化の影響が大になる高濃度域ではむしろ減少した。
- 3) 低及び高酸素濃度域の生長と恒温保持加熱中の膨張現象は黒鉛不可逆移動説に立脚した自己浸炭現象機構説に基づいて統一的に説明できた。
- 4) 酸素の影響が微弱な場合(おおよそ2%O₂迄)は酸素による炭素の移動阻害作用も加わり生長を促進させた。
- 5) 鑄鉄の生長に及ぼす雰囲気中の酸素は酸化のみならず鑄鉄内部に自己浸炭性雰囲気を生成すると共に炭素移動を阻害して生長現象を支配すること明らかにしたが、これは鑄鉄耐熱性向上に対する有益な指標である。

文 献

- 1) H. F. Rugean, H. C. H. Carpenter: Journ. of the Iron & Steel Inst., No. II (1909), 29.
- 2) C. E. Pearson: Carnegie Scholarship Memoirs of I. & S. Inst., (1926), 15, 281.
- 3) H. Sawamura: Tōhoku Univ. Science Report, Seri. 1 (1936), 896.
- 4) H. C. H. Carpenter: Journal of the Iron and Steel Institute, (1911), No. I, 213.
- 5) 相馬, 長岡: 鑄物, 56 (1984), 5, 15.
- 6) 相馬: 鑄物, 59 (1987), 5, 284.
- 7) 相馬, 大内: 北大工研究報告, 第135号 (1987), 5月, 33.
- 8) K. Nagaoka, M. Souma: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (Elsevier), 34 (1985), 355.
- 9) 大平, 渡辺: 鑄物, 40 (1968), 1, 12.
- 10) 長岡, 相馬: 金属材料の耐食性向上に関する研究(昭和52年度文部省特定研究報告書), (北大工学部), (1978), 30.
- 11) K. Nagaoka: AFS Cast Metals Research Journal, (1964), 9, 145.
- 12) 長岡, 相馬: 鑄物, 49 (1977), 12, 742.
- 13) 相馬, 長岡: 鑄物, 54 (1982), 12, 795.
- 14) 相馬, 長岡: 鑄物, 55 (1983), 9, 546.
- 15) 相馬: 東海大学札幌教養部彙報, 第7号 (1987), 6月, 29.