

UDC 669.131.2 : 669.112.245. : 548.0

論 文

白鉄の黒鉛化に及ぼす諸元素の影響とそれらの結晶構造との関連性*

沢 村 宏**

The Relation between the Influence of Various Elements upon the Graphitization of White Cast Iron and Their Crystal Structures

Hiroshi SAWAMURA

Synopsis:

Many elements have been used for present investigation on the problem in question and the following results have been confirmed:

1) All the elements having face centred cubic lattice favour the graphitization of white cast iron of Fe-C-J system (J is any element).

However the element, which favours the graphitization of white cast iron, is not limited to that having face centred cubic lattice.

2) The elements having close-packed hexagonal lattice resemble to those having face centred cubic lattice, and most of the elements belonging to this group favour the graphitization of white cast iron.

3) Most of the elements which hinder completely the graphitization of white cast iron are included in the elements having body centred cubic lattice.

1. 緒 言

著者は 50 年程前白鉄の黒鉛化に及ぼす Fe, C 以外の 15 元素の影響について研究を行なつてその結果を公表し、「鉄と鋼」誌上にはその一部として白鉄の黒鉛化に及ぼす諸元素の影響とそれら元素の結晶構造との関係についてつぎのように述べておいた。

「白鉄の黒鉛化を助くる元素は γ 鉄の空間格子なる面心格子（現在は面心立方格子）に属するもの多く又白鉄の黒鉛化に関係なきかこれを妨ぐる元素は体心格子（現在は体心立方格子）に属す」

もちろんこれは当時著者が行なつた狭い範囲内における実験結果にすぎない。

ところが現在（1974 年 8 月頃）では極めて多数の元素の結晶構造と白鉄の黒鉛化に及ぼす影響が知られているので、改めて元素の結晶構造とその白鉄の黒鉛化に及ぼす影響との関連性について検討を行なうことにした。

なお本文に入るに先だち本文に多く用いられる温度と空間格子をつぎの符号をもつて表わすことを定めてお

く。

1) 温度

室温 : RT

融点 : MT

2) 空間格子

面心立方 : FCC

稠密六方 : CPH

体心立方 : BCC

Rhombohedral : RH

Orthorhombic : OR

Tetragonal : TG

Diamond Cubic : DC

Hexagonal : HG

Cubic : CB

Monoclinic : MC

2. Fe-C-J (J は任意元素) 系白鉄の黒鉛化に及ぼす J の影響

前述のように近年多数の元素の Fe-C-J 系白鉄の黒鉛

* 昭和 49 年 11 月 13 日受付 (Received Nov. 13, 1974)

** 京都大学名誉教授 工博 (Kyoto University, Yoshidahon-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606)

Table 1.* Influence of various elements upon the graphitization of white cast iron.

Atomic number	Element	Effect on graphitization	Atomic number	Element	Effect on graphitization	Atomic number	Element	Effect on graphitization	Atomic number	Element	Effect on graphitization
1	H	×	27	Co	○	53	I	×	79	Au	○
2	He	⊗	28	Ni	○	54	Xe	⊗	80	Hg	①
3	Li	○	29	Cu	○	55	Cs	○	81	Tl	①
4	Be	①	30	Zn	○	56	Ba	○	82	Pb	①
5	B	①	31	Ga	①	57	La	○	83	Bi	×
6	C	○	32	Ge	①	58	Ce	①	84	Po	×
7	N	×	33	As	①	59	Pr	○	85	At	×
8	O	Unclear	34	Se	①	60	Nd	○	86	Rn	⊗
9	F	×	35	Br	×	61	Pm	○	87	Fr	○
10	Ne	⊗	36	Kr	⊗	62	Sm	○	88	Ra	○
11	Na	○	37	Rb	○	63	Eu	○	89	Ac	○
12	Mg	①	38	Sr	○	64	Gd	○	90	Th	○
13	Al	①	39	Y	○	65	Tb	○	91	Pa	①
14	Si	○	40	Zr	①	66	Dy	○	92	U	×
15	P	①	41	Nb	①	67	Ho	○	93	Np	×
16	S	×	42	Mo	×	68	Er	○	94	Pu	×
17	Cl	×	43	Tc	×	69	Tm	○	95	Am	—**
18	Ar	⊗	44	Ru	○	70	Yb	○	96	Cm	—
19	K	○	45	Rh	○	71	Lu	○	97	Bk	—
20	Ca	○	46	Pd	○	72	Hf	①	98	Cf	—
21	Sc	○	47	Ag	○	73	Ta	①	99	Es	—
22	Ti	①	48	Cd	①	74	W	×	100	Fm	—
23	V	×	49	In	①	75	Re	×	101	Md	—
24	Cr	×	50	Sn	①	76	Os	○	102	No	—
25	Mn	×	51	Sb	①	77	Ir	○	103	Lr	—
26	Fe	×	52	Te	×	78	Pt	○			

- : Favour graphitization.
 × : Retard graphitization.
 ① : Favour or retard graphitization.
 ⊗ : Independent of graphitization.
 * : From Table 2 in Literature 2).
 ** : Unknown.

化に及ぼす影響が明らかにされているのであるが、ここでは山本、川野、村上²⁾が GRIGOROVICH³⁾に倣つてこれを元素周期表中に示した表を採用することにした。いまこれを簡単な表に直して示すと Table 1 のとおりである。

この表において○印は元素が黒鉛化を促進する作用を有することを、×印は元素が黒鉛化を抑制する作用を有することを、①印はある条件の下では黒鉛化を促進し、また他のある条件の下では黒鉛化を抑制するような両方の作用を有することを、また⊗印は元素が黒鉛化に無関係であることを表わしている。ただし著者の意見によつて表中○の影響は不明りょうであり、S と Mn は黒鉛化を全面的に抑制すると訂正してある。

3. 固態元素の空間格子

以下 1 atm, RT において固態である諸元素のそれらの元素の MT までの温度範囲における空間格子を定めるに当り文献 4) によることにした。

4. 諸元素の空間格子による分類と白鉄の黒鉛化に及ぼす影響

前記の文献によつて固態諸元素の RT から MT まで

の範囲内における空間格子の型を定め、それらを型によつて分類すると同時にそれらの Fe-C-J 系白鉄の黒鉛化に及ぼす影響を Table 1 に基づいて示すとつぎのとおりとなる。

4.1 RT と MT との間に変態点を有しない諸元素

まず面心立方型元素群に属する諸元素とそれらの白鉄の黒鉛化に及ぼす影響を示すと Table 2 のとおりである。

つぎに稠密六方型元素群、あるいは体心立方型元素群に属する諸元素とそれらの白鉄の黒鉛化に及ぼす影響を示すと Table 3, あるいは Table 4 のとおりである。

上記 3 種元素群と異なる空間格子を有する元素群に属する諸元素とそれらの白鉄の黒鉛化に及ぼす影響を示すと Table 5 のとおりである。

4.2 RT と MT との間に変態点を有する諸元素

かような元素は多数存在するのであるが、それらの元素の変態内容と白鉄の黒鉛化に及ぼす影響を示すと Table 6 のとおりである。

ところが白鉄の黒鉛化に及ぼす任意元素の影響は普通白鉄を 800°C 内外の温度に加熱することによつて定めることができる。したがつて Fe-C-J 系白鉄の黒鉛化に

Table 2. The group of the elements having face centred cubic lattice and their influence upon the graphitization of white cast iron.

Atomic number	Element	Effect on graphitization
13	Al	①
28	Ni	○
29	Cu	○
38	Sr	○
45	Rh	○
46	Pd	○
47	Ag	○
77	Ir	○
78	Pt	○
79	Au	○
82	Pb	①
89	Ac	○

○ : Favour graphitization.

① : Favour or retard graphitization.

Table 3. The group of the elements having close-packed hexagonal and their influence upon the graphitization of white cast iron.

Atomic number	Element	Effect on graphitization
4	Be	①
12	Mg	①
30	Zn	①
43	Tc	×
44	Ru	○
48	Cd	①
75	Re	×
76	Os	○

○ : Favour graphitization.

× : Retard graphitization.

① : Favour or retard graphitization.

Table 4. The group of the elements having body centred cubic lattice and their influence upon the graphitization of white cast iron.

Atomic number	Element	Effect on graphitization
3	Li	○
11	Na	○
19	K	○
23	V	×
24	Cr	×
37	Rb	○
41	Nb	①
42	Mo	×
55	Cs	○
56	Ba	○
63	Eu	○
73	Ta	①
74	W	×

○ : Favour graphitization.

× : Retard graphitization.

① : Favour or retard graphitization.

及ぼす J の影響と J の 800°C 内外における結晶構造との間に密接な関係が存在することが推察されるわけである。そこでいまこの推察が当たっていると仮定してこの空

Table 5. The group of the elements having other space lattice and their influence upon the graphitization of white cast iron.

Atomic number	Element	Space lattice	Effect on graphitization
14	Si	DC (Diamond Cubic)	○
32	Ge		①
31	Ga	RH (Rhombohedral)	①
33	As		①
51	Sb		①
62	Sm		○
83	Bi		×
34	Se	HG (Hexagonal)	①
6	C		○
52	Te		×
53	I	OR (Orthohombic)	×
49	In	TG (Tetragonal)	①
50	Sn		①
91	Pa		①
84	Po	MC (Monoclinic)	×
15	P	Red CB(Cubic), White MC(Monoclinic)	①

○ : Favour graphitization.

× : Retard graphitization.

① : Favour or retard graphitization.

間格子を「推定空間格子」と仮称すれば Table 6 にあった諸元素のうち推定空間格子を推定することができる諸元素を選び、それらについて前と同様にそれらを同一推定空間格子型別元素群に分類すると同時にそれら諸元素の白鉄の黒鉛化に及ぼす影響を示すと Table 7 のとおりになる。

5. 面心立方、稠密六方、体心立方型別元素群（推定空間格子を含む）に属する元素の数と各元素群における黒鉛化に及ぼす影響別元素数

さて現在 (1974 年 8 月頃) その存在が知られている元素の数は Table 1 に示してあるように 103 であるが、そのうち B (元素番号 5), Pm (61), At (85), Fr (87), Ra (88) の 5 固態元素はそれらの白鉄の黒鉛化に及ぼす影響は知られているが、空間格子が未知であり, Am (95) はその空間格子は知られているが、白鉄の黒鉛化に及ぼす影響が決定されておらず, Cm (96), Bk (97), Cf (98), Es (99), Fm (100), Md (101), No (102), Lr (103) の 8 固態元素はそれらの空間格子と白鉄の黒鉛化に及ぼす影響が共に明らかにされておらず、また Hg (80) は液態元素であり, H (1), He (2), N (7), O (8), F (9), Ne (10),

Table 6. The types of transformation and the influence upon the graphitization of white cast iron of the elements having transformation point.

Atomic number	Element	Type of transformation	Effect on graphitization
16	S	RT $\leftarrow$ OR $\rightarrow$ 95°C $\leftarrow$ MC $\rightarrow$ MT(119°C)	×
20	Ca	RT $\leftarrow$ FCC $\rightarrow$ 464°C $\leftarrow$ BCC $\rightarrow$ MT(851°C)	○
21	Sc	RT $\leftarrow$ CPH $\rightarrow$ 1 335°C $\leftarrow$ BCC $\rightarrow$ MT(1 540°C)	○
22	Ti	RT $\leftarrow$ CPH $\rightarrow$ 882°C $\leftarrow$ BCC $\rightarrow$ MT(1 685°C)	①
25	Mn	RT $\leftarrow$ CB ₁ $\rightarrow$ 727°C $\leftarrow$ CB ₂ $\rightarrow$ 1 095°C $\leftarrow$ FCC $\rightarrow$ 1 133°C $\leftarrow$ BCC $\rightarrow$ MT(1 244°C)	×
26	Fe	RT $\leftarrow$ BCC $\rightarrow$ 909°C $\leftarrow$ FCC $\rightarrow$ 1 388°C $\leftarrow$ BCC $\rightarrow$ MT(1 539°C)	×
27	Co	RT $\leftarrow$ CPH $\rightarrow$ 447°C $\leftarrow$ FCC $\rightarrow$ MT(1 493°C)	○
39	Y	RT $\leftarrow$ CPH $\rightarrow$ 1 460°C $\leftarrow$ BCC $\rightarrow$ MT(1 495°C)	○
40	Zr	RT $\leftarrow$ CPH $\rightarrow$ 865°C $\leftarrow$ BCC $\rightarrow$ MT(1 850°C)	①
57	La	RT $\leftarrow$ CPH $\rightarrow$ 310°C $\leftarrow$ FCC $\rightarrow$ 868°C $\leftarrow$ BCC $\rightarrow$ MT(920°C)	○
58	Ce	RT $\leftarrow$ FCC $\rightarrow$ 730°C $\leftarrow$ BCC $\rightarrow$ MT(809°C)	①
59	Pr	RT $\leftarrow$ CPH $\rightarrow$ 798°C $\leftarrow$ BCC $\rightarrow$ MT(935°C)	○
60	Nd	RT $\leftarrow$ CPH $\rightarrow$ 868°C $\leftarrow$ BCC $\rightarrow$ MT(1 024°C)	○
64	Gd	RT $\leftarrow$ CPH $\rightarrow$ 1 262°C $\leftarrow$ BCC $\rightarrow$ MT(1 312°C)	○
65	Tb	RT $\leftarrow$ CPH $\rightarrow$ 1 310°C $\leftarrow$ BCC $\rightarrow$ MT(1 356°C)	○
66	Dy	RT $\leftarrow$ CPH $\rightarrow$ 950°C $\leftarrow$? $\rightarrow$ MT(1 407°C)	○
67	Ho	RT $\leftarrow$ CPH $\rightarrow$ 966°C $\leftarrow$? $\rightarrow$ MT(1 461°C)	○
68	Er	RT $\leftarrow$ CPH $\rightarrow$ 917°C $\leftarrow$? $\rightarrow$ MT(1 497°C)	○
69	Tm	RT $\leftarrow$ CPH $\rightarrow$ 1 004°C $\leftarrow$? $\rightarrow$ MT(1 545°C)	○
70	Yb	RT $\leftarrow$ FCC $\rightarrow$ 798°C $\leftarrow$ BCC $\rightarrow$ MT(824°C)	○
71	Lu	RT $\leftarrow$ CPH $\rightarrow$ 1 400°C $\leftarrow$? $\rightarrow$ MT(1 652°C)	○
72	Hf	RT $\leftarrow$ CPH $\rightarrow$ 1 950°C $\leftarrow$ BCC $\rightarrow$ MT(2 220°C)	①
81	Tl	RT $\leftarrow$ CPH $\rightarrow$ 230°C $\leftarrow$ BCC $\rightarrow$ MT(304°C)	①
90	Th	RT $\leftarrow$ FCC $\rightarrow$ 1 400°C $\leftarrow$ BCC $\rightarrow$ MT(1 695°C)	○
92	U	RT $\leftarrow$ OR $\rightarrow$ 662°C $\leftarrow$ TG $\rightarrow$ 775°C $\leftarrow$ BCC $\rightarrow$ MT(1 133°C)	×
93	Np	RT $\leftarrow$ OR $\rightarrow$ 280°C $\leftarrow$ TG $\rightarrow$ 577°C $\leftarrow$ BCC $\rightarrow$ MT(640°C)	×
94	Pu	RT $\leftarrow$ MC ₁ $\rightarrow$ 122°C $\leftarrow$ MC ₂ $\rightarrow$ 206°C $\leftarrow$ OR $\rightarrow$ 319°C $\leftarrow$ FCC $\rightarrow$ 451°C $\leftarrow$ TG $\rightarrow$ 485°C $\leftarrow$ BCC $\rightarrow$ MT(640°C)	×

RT : Room temperature, MT : Melting point, FCC : Face centered cubic, CPH : Close-packed hexagonal, BCC : Body centered cubic, OR : Orthorhombic, TG : Tetragonal, CB : Cubic, MC : Monoclinic.
 ○ : Favour graphitization, × : Retard graphitization, ① : Favour or retard graphitization.

Cl(17), Ar(18), Br(35), Kr(36), Xe(54), Rn(86) など 12 元素は気態であるので結局上記諸元素の他の 76 固態元素について前述の処理を行ない、面心立方、稠密六方、体心立方型別元素群に属する元素の数と各元素群における白鉄の黒鉛化に及ぼす影響別元素数を纏めた結果は Table 8 に示すとおりである。ただしこの表には変態点を有しない元素はもちろん、変態点を有する元素であつてもそのうち仮称推定空間格子を推定することができる元素も含まれている。Table 6 に示すように変態点を有する元素の数は 27 であるが、そのうち推定空間格子を推定することができた元素の数は Table 7 に示すように 22 であつて、推定することができなかった元素の数は 5 であつた。

この表によつて明らかなように本研究において取扱つた面心立方、稠密六方、体心立方型元素総数は面心立方型元素 16、稠密六方型元素 22、体心立方型元素 17、計 55 であるのであるが、まず変態点を有しない元素について述べると、面心立方型元素には白鉄の黒鉛化を全面的に抑制する元素は皆無であつて、①印の作用を持っている元素が 2 元素存在するのみである。

稠密六方型元素では 2 元素が白鉄の黒鉛化を全面的に抑制するが、その他の 6 元素はこれを促進する作用を持っている。ただしそのうち 4 元素は条件のいかんによつてはこれを抑制する。

体心立方型元素については白鉄の黒鉛化を全面的に抑制する元素が多くて 4 元素であり、その他の 9 元素は黒鉛化を促進する。ただしそのうち 2 元素は条件のいかんによつてはこれを抑制する。

つぎに変態点を有する元素についてはそのうちの多数の元素が前述のように推定空間格子の結晶構造を持つていと推定した点に問題があるのであるが、これは後から知られるように本研究の最終結果にはほとんど関係がないので、この取扱法が正しいと仮定して変態点を有しない元素とこれを有する元素を一緒にしてこの表を見るときは、面心立方型元素では合計 16 元素が全部白鉄の黒鉛化を促進する作用を有し、これを全面的に抑制する元素が皆無であることが明示されており、これは決して偶然なる現象であるとは考えられない。

白鉄の黒鉛化を全面的に抑制する元素は合計 22 の稠密六方型元素のうち 2 元素、合計 17 の体心立方型元素

のうち6元素であつて、この種の元素の数は元素の空間格子が面心立方から稠密六方、体心立方と変化するに従い順次多くなることが知られる。

Table 7. The group of the elements having the same estimated space lattice at 800°C among the elements given in Table 6, and their influence upon the graphitization of white cast iron.

Estimated space lattice at 800°C	Atomic number	Element	Effect on graphitization
FCC (Face Centered Cubic)	27	Co	○
	57	La	○
	70	Yb ?	○
	90	Th	○
CPH (Close-Packed Hexagonal)	21	Sc	○
	22	Ti	①
	39	Y	○
	40	Zr	①
	59	Pr ?	○
	60	Nd	○
	64	Gd	○
	65	Tb	○
	66	Dy	○
	67	Ho	○
	68	Er	○
	69	Tm	○
	71	Lu	○
	72	Hf	①
BCC (Body Centered Cubic)	20	Ca	○
	26	Fe	×
	58	Ce	①
	92	U	×

○ : Favour graphitization.

× : Retard graphitization.

① : Favour or retard graphitization.

Table 8. Classification of elements according to their type of space lattice and the influence upon the graphitization of white cast iron.

Space lattice		FCC (Face Centred Cubic)	CPH (Close-Packed Hexagonal)	BCC (Body Centered Cubic)
Number of elements	No transformation	12	8	13
	Accompanying transformation*	4**	14**	4
	Total	16	22	17
Number of elements with regard to the effect on graphitization	No transformation	○	2	7
		①	4	2
		×	2	4
	Accompanying transformation*	○	11	1
		①	3	1
		×	0	2
	Total	○	13	8
		①	7	3
		×	2	6

○ : Favour graphitization, × : Retard graphitization, ① : Favour or retard graphitization.

* Number of elements having estimated space lattice at 800°C.

** The element marked by ? in Table 7 is included.

なお面心立方、稠密六方、体心立方の結晶構造を持つ元素以外の固態元素の白鉄の黒鉛化に及ぼす影響については Table 5 に示すとおりであつて、いずれの結晶構造の元素群においても元素の数が極めて小であつて、問題の関連性については全く明らかでない。

6. 前記の関連性に関する説明

前記の関連性に関し的確なる理論的説明を与えることは困難であるが、これをつぎのように概説することができると考えられる。

元来ある元素の原子が一定の空間格子を組み立てるためには元素の空間格子の型に応じてその単独原子がある特定の性質を持っていることが必要である。

また同一空間格子型元素群に属する元素の単独原子のこの特定の性質は元素の種類が異なるとともにある限度内において異なつていゝと考えられる。

ところが面心立方型元素群に属している元素の原子の前述の特性はその元素が Fe-C-J 系白鉄のうちに第3元素として含有されるときはその黒鉛化を促進するように作用する力強い。

稠密六方型元素群に属している元素の原子も白鉄の黒鉛化に関する性質は面心立方型元素群に属する元素の原子とほぼ同様であるが、体心立方型元素群に属する元素が上記白鉄内に第3元素として存在するときはその原子の特性は元素の種類によつてかなり大きく異なつてゐるためにある元素は白鉄の黒鉛化を促進し、また他のある元素はこれを全面的に抑制する。

7. 結 言

本研究において現在利用することができるすべてのかなり多数の固態元素を対象として元素の空間格子とその白銑の黒鉛化に及ぼす影響との間につきのような重要な関連性が存在することを確めた。

1) 面心立方型の元素はすべて Fe-C-J 系白銑の黒鉛化を促進する。

ただし上記白銑の黒鉛化を促進する元素は面心立方型元素に限定されない。

2) 上記白銑の黒鉛化を全面的に抑制する元素は体心立方型元素群に最も多い。

3) 稠密六方型元素の多くは上記白銑の黒鉛化を促進する。

上記の関連性は本研究の範囲内において見出された事実であるが、これはかなり多数の元素に基づいて明らか

にされた事実であるので 1 法則とみなされることが推定される。

おわりに本研究を行なうに当り各種元素の空間格子に関する適切なる資料を提供して頂いた京都大学教授村上陽太郎、高村仁一両博士に対し深甚なる謝意を表する次第である。

文 献

- 1) 沢村: 鉄と鋼, 11 (1925), p. 891
沢村: Mem. Coll. Engng. Kyoto Imp. Univ., 4 (1925), p. 159
- 2) 山本, 川野, 村上: 日本金属学会会報, 11 (1972), p. 903
- 3) V. K. GRIGOROVICH: Russian Castings Production, 12 (1964), p. 557
- 4) K. LONSDALE: International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III, (1968); Physical and Chemical Tables