

# 京都大学・鑄造学の100年の歴史

川 野 豊

A 100 Year Reserch on Cast Iron in Kyoto University  
by Yutaka KAWANO

謹呈

糸

藤

春

喜

博

士

殿

一九九〇年九月

川野豊

水曜会誌 第22巻 第10号 別刷  
平成10年12月発行

Reprinted from Suiyōkai-Shi  
Vol. 22 No. 10 December 1998  
Department of Mineral Science and Technology  
Department of Metallurgy  
Department of Metal Science and Technology  
Kyoto University  
Japan

## 京都大学・鑄造学の100年の歴史

## A 100 Year Research on Cast Iron in Kyoto University

京都大学名誉教授 川野 豊

by Yutaka KAWANO

金属材料学，中でも鑄造学は衰微の一途を辿っている。

その原因の一つは，長期間，スーパーな金属材料の発明がない上に，速度論的なこの学問の理論が久しく熱力学の段階に留まっているためではないかと考える。

我々は鑄造学の量子学力に基づいた実用化を試みて久しいが，最近いくつかの合金を開発したこと，それに加えて先覚達が合金の計算による予告という，画期的な発見したことにより，金属材料学が一步前進したと思われるので紹介する。

## 1. 鑄造学の“夜明け前”・鑄造学の研究に量子力学を導入した動機

京大・鑄造学研究室は1899年に創設され，今年で99年目になる。制度上では1992年，井ノ山講師の定年と同時に廃止された。しかし川野，井ノ山ら多数が，なお研究を継続し，来年は創設100周年を大々的に行う予定である。研究テーマは100年，一貫して鑄鉄である。初代・斎藤教授は，鋼の圧延ロール鑄鉄材の寿命について研究した。その寿命が使用した原料銑に左右されることから，当時は原料銑の“遺伝性”といわれていた。二代目沢村教授はその原因をNを含む原料銑の不純物元素と推定し，それを3代目森田教授，川野，井ノ山講師と引き継いだ。(1910～1968年)

この研究は表面的にはあるが，この時点でほぼ終了した。

この研究の副産物として：① 鑄鉄中のガス元素・O, Nをふくむ35元素の微量分析法(井ノ山)

② 含Ti, SH鑄鉄の発見(沢村)

③ 共晶状黒鉛鑄鉄の熱処理による粒状黒鉛鑄鉄の開発(川野)。

④ 金属および合金の流動性を支配する過冷却現象，過冷説(森田)。等があり，主として鉄—黒鉛系において，理論ならびに実用両面で，いささか鑄鉄界に貢献した。しかし鑄造学のような速度論的なものが，熱力学のような静力学的なものに留まっているのは，これ以上の進展は不可解ではないかと考えた。

そこで次のような発展過程をへて動力学の量子力学に近接した。

(1) 高純度白銑の黒鉛化に及ぼす29元素の影響(1954～1973年)。

この研究と井ノ山の“鑄鉄中の窒素の挙動”<sup>1)</sup>とは，研究室の一貫した銑鉄の遺伝性の研究の集大成である。

最初の系統的な研究は沢村によってなされた。この研究は当時，分析可能な不純物を構成する諸元素，0.3 wt%以上についてで，白銑(セメントタイト)の黒鉛化におよぼす諸元素の影響を扱った<sup>2)</sup>。川野，井ノ山，倉井は分析方法を開発しながら，不純物0.3 wt%以下の材料について行った<sup>3)</sup>。なお当時の分析方法は主としてJES(日本標準規格)法であったが，それはほとんどが鋼中の元素に対してであり，われわれの鑄鉄(高C, 高Si)には適用できなかった。そこで著者は5元素，井ノ山講師は10数元素の分析法を開発しながら研究を

Si, Cが黒鉛化を促進するのはSiはFe-C結合のCと置換しFe-Si結合となりFe-C結合より結合力が大巾に低下すること, Cは全体としてCが濃化し, 自由なCより(黒鉛)を生成, つまり黒鉛化を促進する。

③ パーライト促進元素群, IV b族 Sn, PbおよびV b族 As, Sb, Biはいずれも, セメントタイトの安定化作用はそれ程大きくない。しかしパーライトの安定性がきわめて強い。その理由はそれらの元素がパーライト中のセメントタイトを安定化させるのでなく, オーステナイトに偏析し, フェライトへ変態時C原子の移動を妨げ, 黒鉛化, つまりフェライト化を妨害する<sup>8)</sup>。

④ 両性元素群: III a族 B, Alは少量で黒鉛化を促進するが, ある濃度より多くなると, それ自体の影響をあらわす。たとえばBはごく微量(0.005 wt%)まで黒鉛化を可成り促進し, それ以上のBで大きく黒鉛化を妨げるのは, Bは微量で黒鉛化をきびしく妨害するN<sub>s</sub>を除去する効果があらわれるが, この実験(図2 a, b)では0.005 wt% B以上で, セメントタイトのBの強い安定化(Bは三角柱中のCと置換する。Fe-B結合はFe-C結合より強い。)作用があらわれる。

一方, AlはOと強く結合し, セメントタイトの安定化作用を中和し, 黒鉛化を強力に促進するが, 1 wt% Al以上では強く黒鉛化を妨げる<sup>9)</sup>。つまり両元素とも本来黒鉛化阻害元素であるが, 少量での黒鉛化促進作用はBはNの, AlはOの除去能力によるものと考える。

#### (4) 球状黒鉛鑄鉄の黒鉛球状化理論: 気泡説(1970年~現在)

著者は1970年当時のドクターコースの学生らと, 当時黒鉛球状化の定説であった核説を裏付けするために実験を繰返していたが, どうしても実証できなかった。そのとき“ハッ”と気がついたことは, 当時の鑄鉄の理論家は世界的にみてもほとんどが鑄造専門家で, 金属結晶学者が見られなかったことである。そこで早速その道の専門家で“X線小角散乱法”の日本での権威とされる河野修助教授(前記)に我々との共同の研究を依頼し快諾を得た。しかしその直後, 病に倒れ山本悟と代わることを依頼し急逝した。山本はオーバードクター三人, 張, 李, 明智と文献の精細な調査や追跡実験を行ない, 3年後に今までの球状化理論は金属結晶学的にも, 正しいとはいえないという結論に達した。そして黒鉛の晶出成長の様相を説明し易い気泡説を提唱した。われわれは直ちに張以下10名内外の研究班を組織(久保田鉄工・本田順太郎博士らも参加)し, 徹底的に調査, 実験し公表した<sup>10,11)</sup>。その直後より, とくにアメリカ(Trans. AFS)等の気泡説に反対する論文が多く発表されたが, それらは自説を援護するだけで科学性が殆んどないものであった。それゆえその後次第に減少して行った。一方, 糸藤は球状黒鉛周辺部に薄いMgの偏析層を発見し, Mg気化層に黒鉛結晶が晶出することを実証した<sup>12)</sup>。

遂にドイツの著名な鑄物雑誌Gießereiは2頁に亘って糸藤の気泡説の論文を紹介した<sup>13)</sup>。

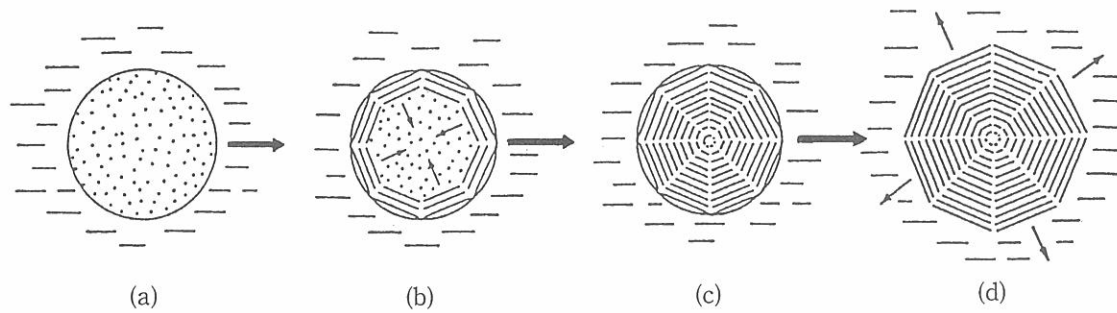
このように気泡説は黒鉛球状化理論として市民権を得てきている。

なお, 前述Gießereiに記載された球状黒鉛とCV黒鉛形成のモデル図を図6に示す。この学説は平衡論から離れ, 速度論に近接した理論である。

#### (5) 鑄鉄の接種<sup>14)</sup>理論の現体勢に対して新たに提案した脱窒説<sup>14,15)</sup>

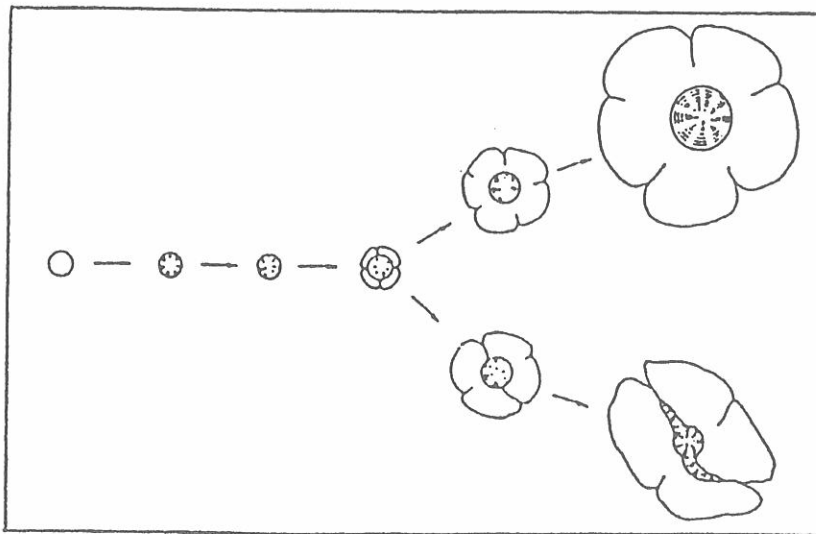
従来, 鑄鉄の接種理論が殆んど黒鉛核説で占められている中で, 井ノ山は溶銑中の溶解窒素(N<sub>s</sub>)の分析法を創案した。この手法により, 接種が溶湯中のN<sub>s</sub>を減少させることを見出した。接種により溶銑中のN<sub>s</sub>を減少させ, 強力にセメントタイトを安定させるN<sub>s</sub>を除くことが,

注) 球状黒鉛や低Si片状黒鉛のチル化(セメントタイト晶出)を防ぐため, 主にFe-Si(粒状)で溶湯を処理する。



球状黒鉛生成過程モデル図（求心成長）。

(a) Mg 気泡, (b) 液-気界面黒鉛晶出求心成長, (c) 球状黒鉛成長, (d) ついで遠心的成長



CV 黒鉛及び球状黒鉛の成長過程

図6 気泡説による球状並びにCD 黒鉛形成：糸藤, Gießerei 83 (1996) Nr 11, 31<sup>13)</sup>

接種効果であることを証明した。この事実は従来の核説に対する速度論からの反論である。

(6) 高合金白鑄鉄の, V による炭化物 ( $VmCn$ ) の球状化法の発見 (1988~現在)<sup>6)</sup>

3.5 wt% C, 8 wt% Ni, 18 wt% Cr, 8~12 wt% V の合金に非常に珍しい球状炭化物を発見した(図7)。As Cast で  $H_{RC}$  (硬度) 40~45 (切削可能), 衝專値 (シャルピ, ノッチナシ) は 15 J と非球状炭化物晶出試料の 2.5 倍であり, 耐食性はステンレス 304 以上で, 耐磨耗性は磨耗比 2~3 (SS: 100) と非常に優良である<sup>16)</sup>。現在, 中国電力の酸性石炭滓搬送管に用いられているが, 従来の 25 Cr 管等よりはるかに寿命が長く, 業界で好評である<sup>17)</sup>。この球状炭化物は Ni および V に吸着した水素が, 加熱により水素の溶解度を減じ, 水素気泡が発生し, その界面に  $VmCn$  炭化物が晶出し球状化したものと考えられる。(特開)

(7) 工業用純 Al 鑄塊にあわられた, 球状 Fe・Si 化合物晶出<sup>18)</sup>

99% Al 溶湯の  $H_2$  気泡中に球状の  $\alpha-AlFeSi$  の晶出物がみられる(図8)。これらの実験事実は球状黒鉛鑄鉄における気泡説の正当性を実証するものである。

2. 金属材料学 (鑄造材料学) の夜明け：量子力学を金属材料学に導入<sup>19)</sup> (1975~現在)

山本は Fe, Cu, Al の 3 種の基礎金属に他金属を合金させ量子力学の拡張 Hückel

注) 小林芳久 (倉敷芸術大学・故福井謙一の直弟子) 日本有数のコンピューター力を持つ。

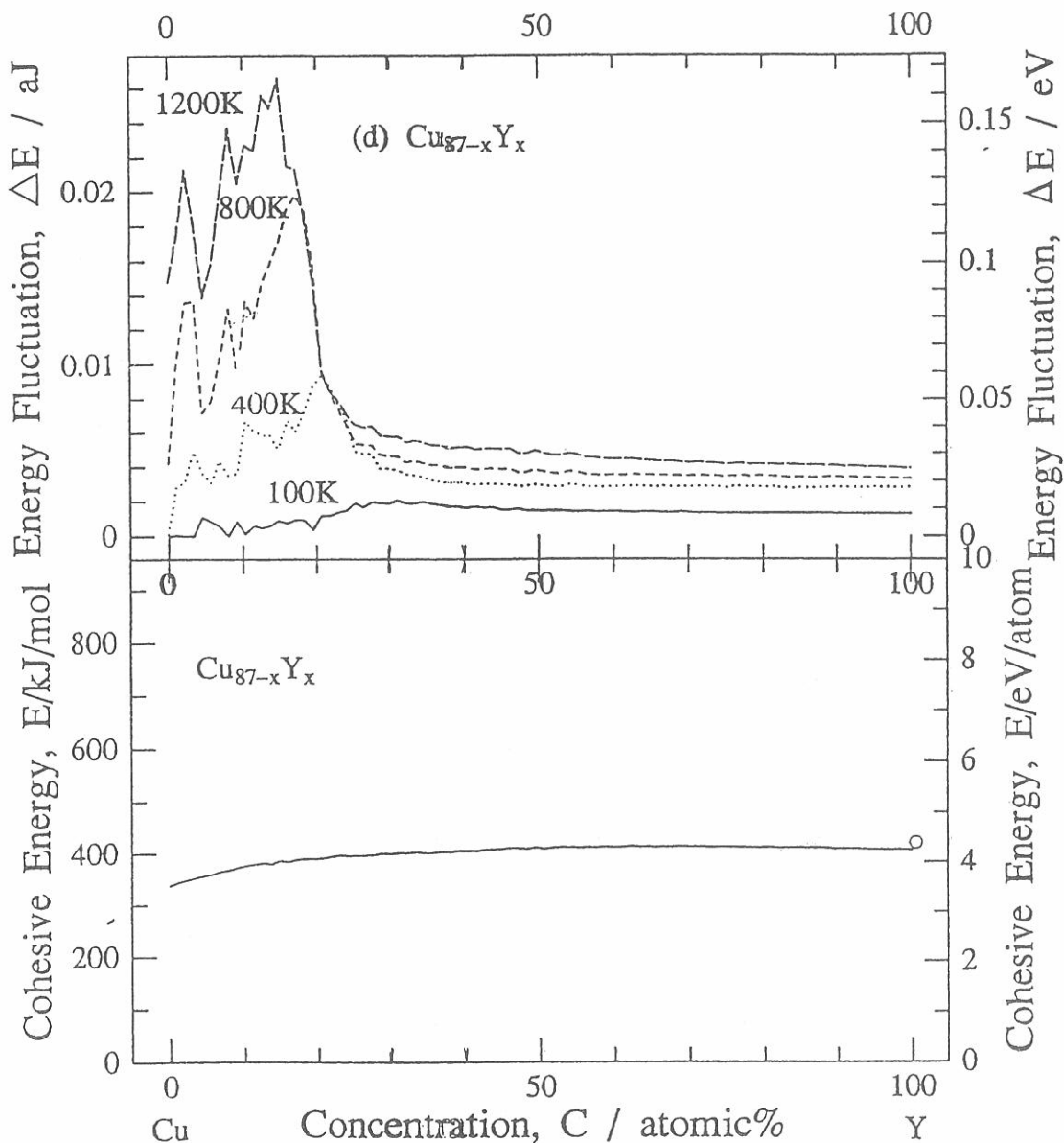


図14 Cu-Y系合金の結合エネルギーとゆらぎの変化

- 3) Y. Kawano, N. Inoyama, K. Kurai: 40 th Inter, National Foundry Congr. (1973) No 8
- 4) 河野 修: 昭和 29 年特別研究論文 (1955)
- 5) 井ノ山, 山本, 川野: 反応論よりみた鑄鉄 (1992) 246: 新日本鑄鍛造
- 6) 川野, 西内, 山本, 米田: 第 2 回日中鑄造技術合作交流會論文集 (1995) 100
- 7) 山本 悟: 新しい反応論の試み (昭和堂) (1978) 206
- 8) 食井, 川野, 山本: 鑄物 45 (1973) 498
- 9) 井ノ山, 川瀬, 川野: 鑄物 62 (1992) 510
- 10) 張, 山本, 川野他: 球状黒鉛鑄鉄 (1983) 76: アグネ
- 11) S. Yamamoto, B. Chang, Y. Kawano 他: Metal Science 9 (1975) 360
- 12) 糸藤, 春喜他: 鑄物, 67 (1995) No 11, 767
- 13) D. Wolters, M. A. D. Ruhr: Gießerei 83 (1996) Nr 11, 31