

鑄鐵の黒鉛化に就て

(大正十四年十月十七日日本鐵鋼協會第十週年紀念大會講演)

澤 村 宏

目 次

緒 言

- I. 白銑の黒鉛化開始温度と種々の元素との關係
- II. 白銑の黒鉛化速度
 - A. 白銑の黒鉛化速度と温度との關係
 - B. 白銑の黒鉛化速度と種々の元素との關係
- III. 鑄鐵の黒鉛化度
- IV. 珪素を含有せる白銑の冷却速度が其黒鉛化に及ぼす影響
- V. 遊離セメントタイトの安定度
 - A. 試料の製作
 - B. 加熱實驗の方法
 - C. 實驗の結果
- VI. 黒鉛と燒炭素との關係
 - A. 黒鉛と燒炭素との本質的關係

- B. 形態上より觀たる黒鉛と燒炭素との關係
- C. 片狀燒炭素と團狀燒炭素との成生の條件
- D. 黒鉛又燒炭素の高温度に於ける變形作用
- VII. 鑄鐵に於ける黒鉛化の機構
 - A. 機構概論
 - B. 黒鉛成生に及ぼす諸元素の影響に關する説明
 - C. 鑄鐵の冷却速度が黒鉛化に及ぼす影響に關する説明

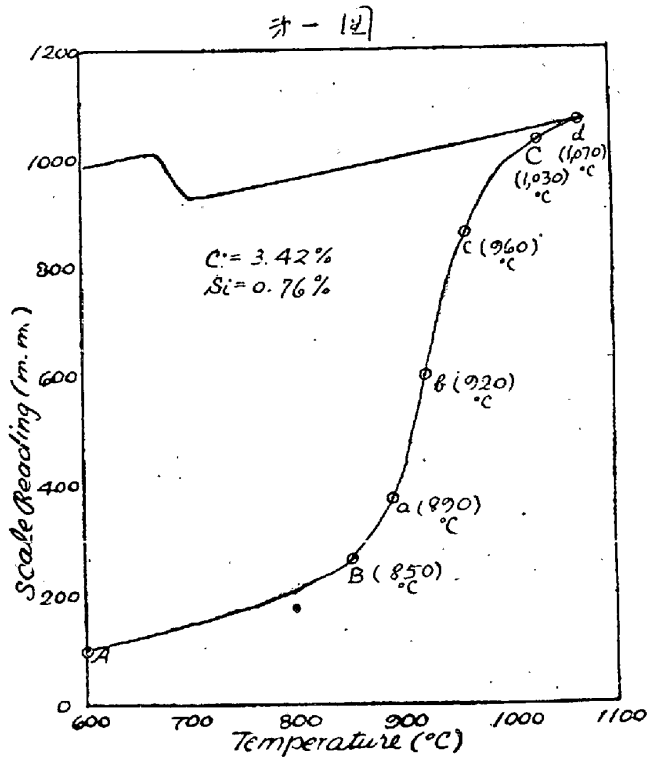
VIII. 總 括
文 献

緒 言

鑄鐵に於ける黒鉛生成の機構は鐵冶金學上の難問題の一にして古來幾多の學者によりて論議せらるれど未だ其學說一致せず。即ち

Wüst, P. Goerens, Gutowsky⁽¹⁾ 等は黒鉛は鑄鐵が一度凝固せる後セメントタイトの直接分解によりて二次的に成生せらると説き近年本多、村上兩博士も又同説を主張せらる。Hatfield, Sauveur⁽²⁾等の諸學者も此説を信ず。尙本多、村上兩博士はセメントタイト分解の機構を鑄鐵内に於ける一酸化炭素瓦斯の接觸作用に歸せらる。

之に反して Benedicks⁽³⁾ は所謂二重曲線説 (double diagram theory) を提唱して黒鉛は一次的に溶液或はオーステナイトより析出せらると説明せるが Heyn⁽⁴⁾ 之に賛同し Rueru, Iljin⁽⁵⁾ は炭素と平衡を保つオーステナイトの炭素量を求め Schwarty 及其學徒⁽⁶⁾ は安定凝共晶温度に及ぼす珪素の影響を研究し Ruei 及其學徒⁽⁷⁾ は純鐵炭素系に於ける安定凝共晶温度は不安定凝共晶温度 721°C より 12°C 高く又レーデブアライトの凝固温度は 1,146°C なるに反しオーステナイトと黒鉛との共晶温度は 1,153°C なる事を決定せり。俵博士、淺原氏も此説を主張せられ尙 Tammaun, 村上⁽⁸⁾等の諸學者も又此説を信ぜらる。殊に俵博士、淺原氏は黒鉛析出の機構を次の如く説明せらる。



熔鐵中に於て炭素は大部分セメントとして溶解せるもセメントの一部は理論上解離せるものと考へ得べし。而して鑄鐵の溫度が共晶溫度となればセメントの解離によりて生じたる炭素原子が黒鉛成生の核となりて溶液より析出せらるれば溶液内の平衡は破れて溶液内のセメントの解離は益々進行し斯して生じたる炭素原子は前述の核を中心として析出せられ黒鉛成生せらる。

著者は約4年以前より白鉄の黒鉛化に関する研究を繼續し其結果の大半は己に水曜會誌上⁽¹⁵⁾に發表せるが本論に於ては今迄得たる實驗の結果に基づきて一般鑄鐵の黒鉛化の機構を推論せんとす。

I. 白鉄の黒鉛化開始溫度と種々の元素との關係

嘗て大河内博士、佐藤氏、菊田氏は本多博士改⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾造シユブナル熱膨脹測定器によりて鑄鐵の成長に就て研究せられしが著者は之を本問題の研究に利用して白鉄の黒鉛化の過程を極めて明確に知る事を得たり。次に實驗の大要を述べん。

先づ實驗材料として炭素及珪素量を異にする第一表に示す二種の白鉄を採り之に種々の元素を加へ成可く廣き範圍に亘りて實驗せん目的を以て熔鉄を鑄鐵製鑄型に鑄込みて直徑 5m.m. 長さ 70m.m. の試料を造り之を真空中に於て一定の速度(毎分 5°C)を以て約 1,070°C 迄加熱しつつ其膨脹を測定せり。

第二圖

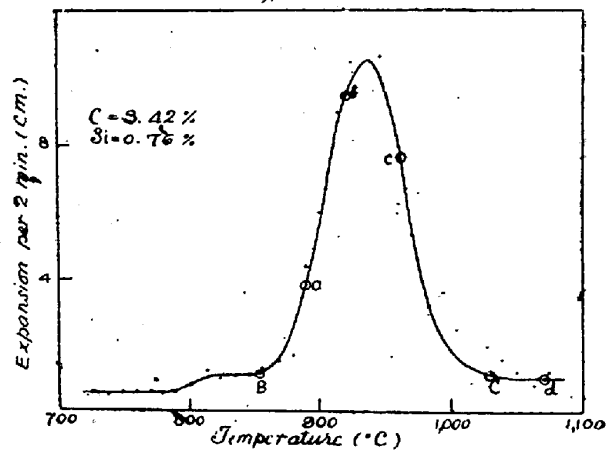


Table 1.

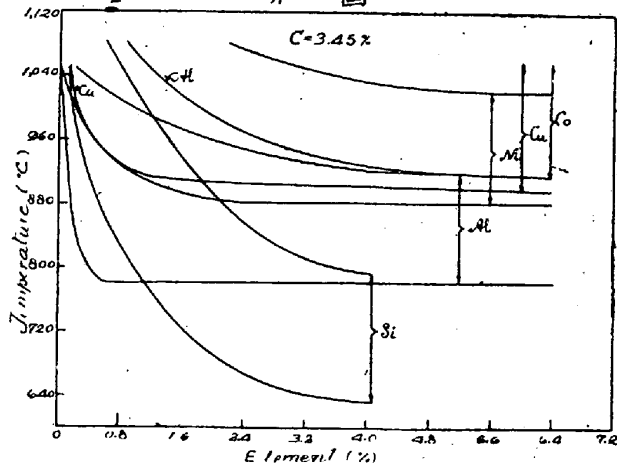
Starting Material	Composition (%)		
	C	Si	Other impurities
White Cast Iron No. 1.	3.45	0.15	Verysmals
" " " No. 2.	2.50	0.80	ditto

其結果を述ぶるに先ち此新實驗方法によりて黒鉛化の過程が如何に正確に表はさるかを一例を以て示さんとす。

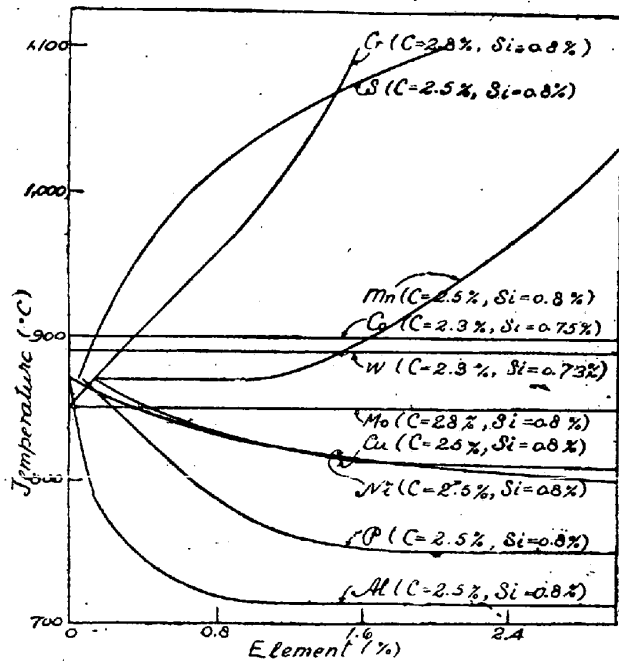
第一圖及第二圖は (C=3.42%, Si=0.76%, 他の不純物=微量) なる成分を有する白鉄の熱膨脹曲

線を示す。兩圖に於て横軸に溫度、縦軸に第一圖に於ては尺度を読み第二圖に於ては2分間の膨脹量を採れり。此等の曲線より或不可逆的膨脹が B (850°C) に於て始まり C (1,030°C) に於て終る事を極めて明瞭に知る。而して BC間の不可逆的膨脹は他の實驗方法によりて全く黒鉛化に基因し従て B は黒鉛化開始溫度 C は黒鉛化終了溫度たる事を確むる事を得たり。

第三圖

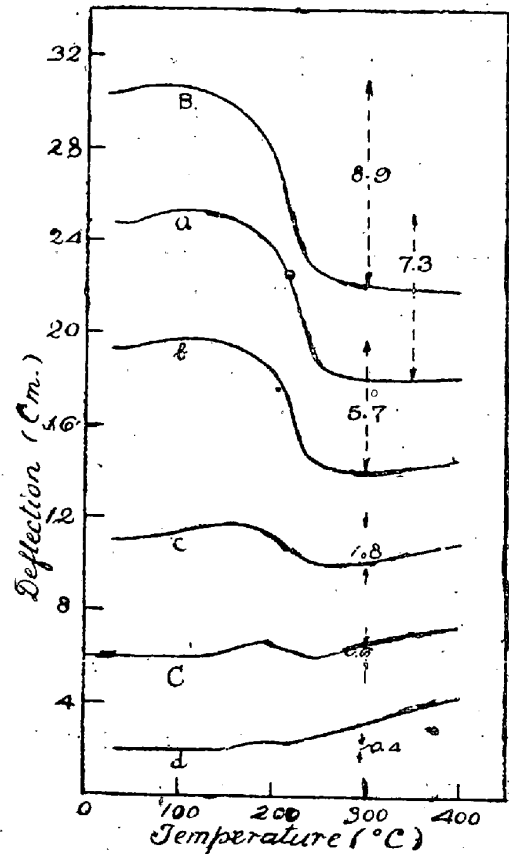


第四圖



斯る方法に依りて求めたる各種白鉄の黒鉛化開始溫度 (若し求めらるならば黒鉛化終了溫度) と種々の元素との關係は 第三圖及第四圖に示す如し第三圖は第一種白鉄第四圖は第二種白鉄の黒鉛化開始溫度に及ぼす種々の元素の影響を示すものなり。(此他チタニウム、バナデウム、金、白金

第五圖



の影響をも調査せるが試料の成分不揃なると研究不充分なる故に此を圖上に表はさず)

以上實驗の結果より次の事實を知る事を得たり。

1. 白鉄の黒鉛化開始溫度を低下せしむる元素は次の如し。

Si, Al, Ti, Ni, P, Cu, Co, Au, Pt.

白鉄の黒鉛化開始溫度に關係なきか或は之を上昇せしむる元素は次の如し。

Cr, S, Mn, V, Mo, W.

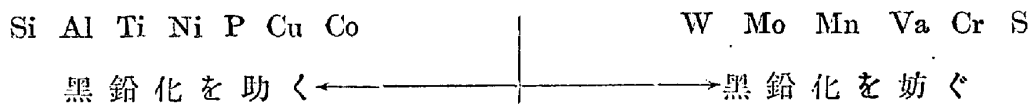
2. 以上種々の元素を其空間格子の型式によりて分類すれば第二表に示す如し。

Table 2.

Type of Lattice	Substance	Type of Lattice	Substance
Face Centered	Al Ni Co Cu Au Pt	Hexagonal	Ti
Cubic		Closed Packed	Co
		Body Centered	Cr
		Cubic	Va
			W
			Mo
Tetrahedral Cubic	Si		

此表によれば白鉄の黒鉛化を助くる元素は γ 鐵の空間格子なる面央格子に屬するもの多く又白鉄の黒鉛化に關係なきか之を妨ぐる元素は體央格子に屬す。

3. 同量の元素が白鉄の黒鉛化開始溫度に及ぼす影響の程度に應じて元素を配例すれば大略次の如し。



4. 珪素、アルミニウム、チタニウム、或は燐（但し此場合には同時に珪素約 0.8% 含有せり）を多量含有せる白鉄は Ac_1 以下の溫度にて黒鉛化を開始し或は Ac_1 に達する迄に已に全部黒鉛化する。之に依つて見れば白鉄内のセメントイトは白鉄の成分によりて安定となり又不安定となり得べきものにして又オーステナイトに無關係に分解する事を得るなり。

5. 白鉄の黒鉛化開始溫度の降下作用には元素の種類に應じ異なる一定の限界存在す。

II 白鉄の黒鉛化速度

(I) に述べたる實驗に於て黒鉛化せし試料は何れも一樣に第二圖に示す如き黒鉛化曲線を表せり。圖に於て縦値は黒鉛化期に於ける黒鉛化物質の量の變化は相當す。著者は第二圖に相當する實驗試料を各 12 瓦づつ採りて前と同一の條件の下に於て圖中 B, a, b, c, C, d の各點に相當する溫度迄加熱したる後直ちに水中に急冷し之等の試料中に残留せるセメントイトの量を磁氣分析法によりて比較的に求めたり。其結果は第五圖及第三表に示す如し。

Table 3.

Specimen No.	Quenching Temp. (°C)	Position of Quench. Temp. on Fig. 1.	Ao (cm.)	Relative Quantity of Cementite
B	850	B	8.9	1.00
a	890	a	7.3	0.82
b	920	b	5.7	0.64
c	960	c	1.8	5.20
C	1,030	C	0.6(?)	0.06
d	1,070	d	0.4(?)	0.04

即ちセメントイトの量は温度の上昇と共に或種の曲線を描きて減少するなり。以上の結果を合せ考ふれば白鉄の黒鉛化速度と温度との間には何等かの関係存在するが如く推察せらる。著者は先づ此等相互の関係を數學的に求めんと企てたり。

A. 白鉄の黒鉛化速度と温度との關係

白鉄内に於て黒鉛化に與れる物質をセメントイトのみとして之を一定の速度にて加熱して黒鉛化せしむ。今

m = 黒鉛化期の或瞬間に於ける試料中のセメントイトの全量

v = 黒鉛化速度 (單位時間内に單位量のセメントイトに就て黒鉛化するセメントイトの量)

w = 黒鉛化期に於けるセメントイト量の變化

t = 時間

T = 温度

とすれば

$$t = kT$$

$$k = \text{constant.}$$

又

$$-\frac{dm}{dt} = w$$

然るに

$$w = mv$$

$$\therefore -\int \frac{dm}{m} = \int v dt$$

$$\therefore -\log m = \int v dt + k'$$

$$k' = \text{integral constant}$$

今

$$v = at^n \dots \dots \dots (1)$$

と假定すれば (但し a, n は共に正數)

$$-\log m = a \frac{1}{n+1} t^{n+1} + k'$$

然るに

$t=0$ なる場合即ち黒鉛化が正に始まらんとする瞬間には $m=1$ なる故に $k'=0$ なり故に

$$-\log m = a \frac{1}{n+1} t^{n+1}$$

$$\therefore m = e^{-\frac{a}{n+1}t^{n+1}} \dots \dots \dots (2)$$

$$w = at^{\cdot}l^{-\frac{a}{n+1}t^{n+1}} \dots \dots \dots (3)$$

若し (2) (3) 式の内何れかが實驗より得たる曲線に一致せば (1) 式は成立する事となるべし。

今 (2) (3) 式によりて示さるる曲線の形狀を調査するに兩式の漸近線は t 軸にして又極大點及曲變點の位置は次の如し。

Position of the max. point of the curve $f(w.t)$

$$t = \left(\frac{n}{a}\right)^{\frac{1}{n+1}} \dots \dots \dots (4)$$

$$w = a^{\frac{1}{n+1}} \cdot n^{\frac{n}{n+1}} \cdot l^{\frac{n}{n+1}} \dots \dots \dots (5)$$

Position of the inflexion point of the curve $f(m.t)$

$$t = \left(\frac{n}{a}\right)^{\frac{1}{n+1}} \dots \dots \dots (6)$$

$$m = l^{\frac{n}{n+1}} \dots \dots \dots (7)$$

Position of the inflexion points of the curve $f(w.t)$

$$t = \left(\frac{3n \pm \sqrt{5n^2 + 4n}}{2a}\right)^{\frac{1}{n+1}} \dots \dots \dots (8)$$

$$w = a^{\frac{1}{n+1}} \cdot n^{\frac{n}{n+1}} \cdot \left(\frac{3 \pm \sqrt{5 + \frac{4}{n}}}{2}\right)^{\frac{n}{n+1}} \cdot l^{\frac{n}{n+1}} \cdot \frac{3 \pm \sqrt{5 + \frac{4}{n}}}{2} \dots \dots \dots (9)$$

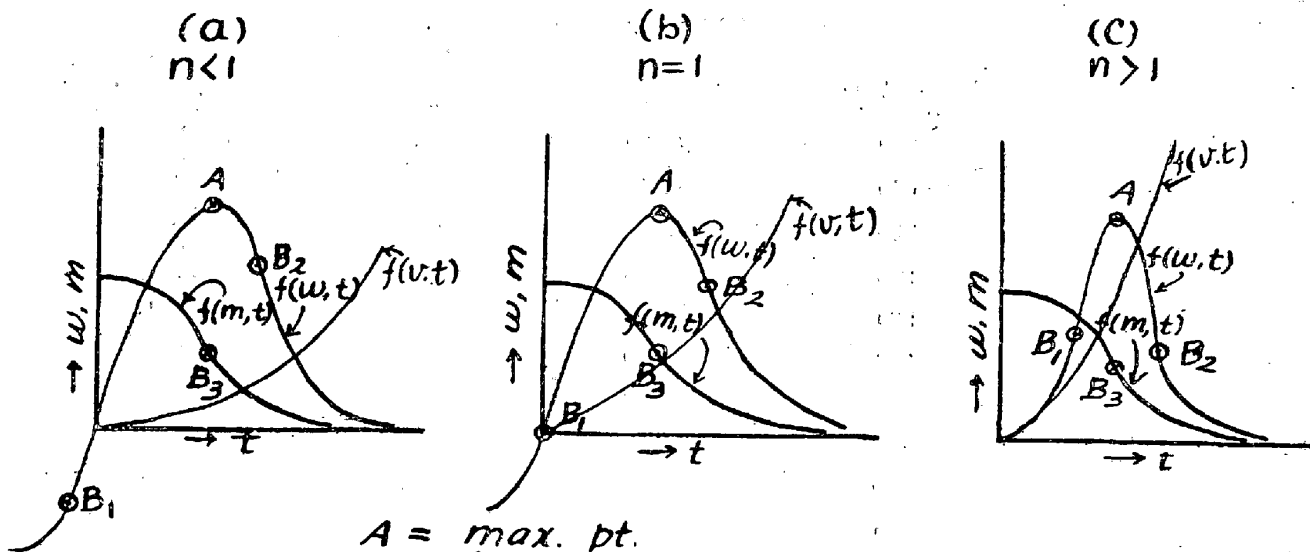
これより (1) (2) (3) 3 曲線の群を n の値に應じ第六圖に示す如く 3 つの系に分ち事を得。然るに實驗上に現はれたる白鉄の黒鉛化曲線 (第二圖参照) は第一象限内に於て常に 1 個の極大點と 2 個の曲變點とを有するが故に若し (1) 式が成立するとせば第六圖 (C) の場合に相當すべきなり。即ち n は 1 より大ならざるべからず。

次に第六圖Cに於て A_1, B_1, B_2 の位置を夫々 $(w_1, t_1), (w_2, t_2), (w_3, t_3)$ とし $\alpha_1 = \frac{w_2}{w_1}, \alpha_2 = \frac{w_3}{w_1}$;

$\beta_1 = \frac{t_2}{t_1}, \beta_2 = \frac{t_3}{t_1}$ の値を求むれば次式の如し。

$$\alpha_1 = l^{-\frac{n}{n+1} \left(\frac{3 - \sqrt{5 + \frac{4}{n}} - 1}{2}\right)^{\frac{n}{n+1}}} \left(\frac{3 - \sqrt{5 + \frac{4}{n}}}{2}\right)^{\frac{n}{n+1}} \dots \dots \dots (10)$$

第六圖



A = max. pt.
B = inflex. pts.

$$\alpha_2 = l \frac{n}{n+1} \left(\frac{3 + \sqrt{5 + \frac{4}{n}} - 1}{2} \right) \left(\frac{3 + \sqrt{5 + \frac{4}{n}}}{2} \right)^{\frac{n}{n+1}} \dots \dots \dots (11)$$

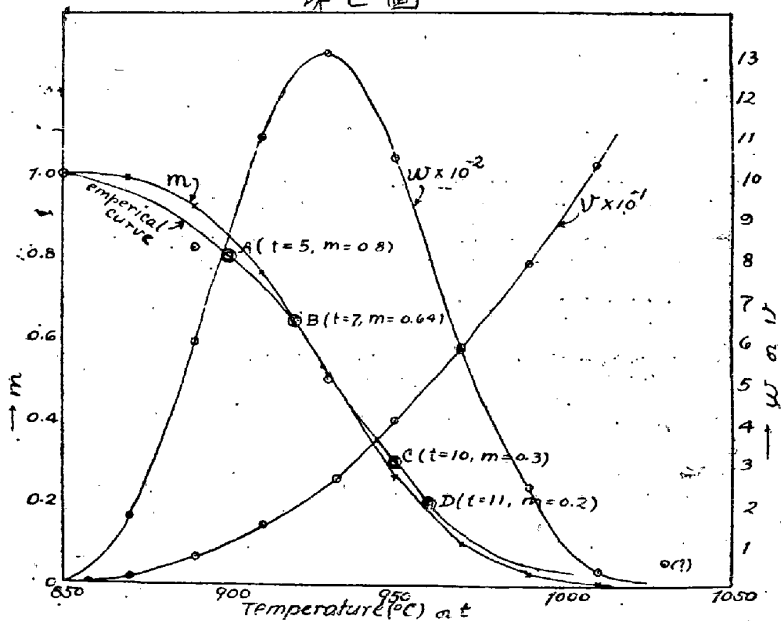
$$\beta_1 = \left(\frac{3 - \sqrt{5 + \frac{4}{n}}}{2} \right)^{\frac{1}{n+1}} \dots \dots \dots (12)$$

$$\beta_2 = \left(\frac{3 + \sqrt{5 + \frac{4}{n}}}{2} \right)^{\frac{1}{n+1}} \dots \dots \dots (13)$$

以上の式より $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$ は何れも a に無関係なるを知る。即ち n が一定なれば(4)(5)式より a が大なる程 t_{max} は小となり w_{max} は大となりて $f(w,t)$ 曲線の中狭くなり高さ高くなりて其形状變化すれども $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$ の値は一定なり。

次に m と t との関係を表はす實驗的曲線を造り之が(2)式と一致すれば(1)式は成立すべし。先づ第三表に示す、條件より同試料の黒鉛化前に於けるセメントイトの量を1として同試料の黒鉛化期に於けるセメントイトの量を求め(第三表

第七圖



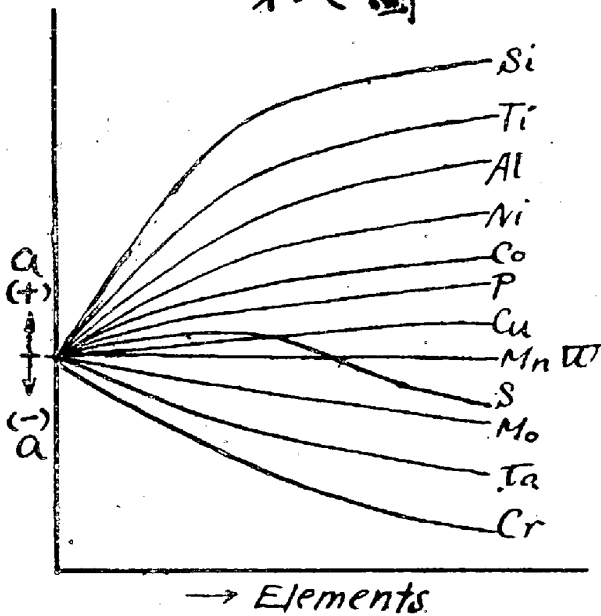
参照) 之と溫度(單位 10°C) 即ち時間(單位二分)との關係を示せば第七圖となる。

今 $n=2$ $a=4^{-3}$ として (1) (2) (3) 式より各温度に相當する v, m, w の値を算出すれば第四表に示す如し。

Table 4.

t	Temperature (°C)	v	m	w
0	850	0.000	1.00	0.000
2	870	0.016	0.99	0.016
4	890	0.064	0.92	0.059
6	910	0.144	0.76	0.109
8	930	0.256	0.51	0.130
10	950	0.400	0.26	0.104
12	970	0.576	0.10	0.058
14	990	0.784	0.03	0.024
16	1,010	1.024	4.28×10^{-3}	0.004
30	1,150	3.600	—	—

第八圖



此等の關係を第七圖上に圖示して實驗曲線(第二圖、第七圖参照)と比較するに兩者殆んど一致す。従つて第二圖に示す白鉄の黒鉛化速度と時間即ち温度との關係は

$$v = 4^{-3} t^2 = 4^{-3} T^2$$

(但し t の單位は 2 min (T の單位は 10°C) と表はして大差なし。

従て一般に白鉄の黒鉛化速度と時間或は温度との關係は

$$v = at^n \text{ or } v = a'T^n \quad (n > 1) \dots (14)$$

なる式にて表はす事を得べし。

B. 白鉄の黒鉛化速度と種々の元素との關係

(I) に述べたる實驗に於て何れの白鉄の黒鉛化曲線に於ても大體に於て $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$ は餘り變化なしと認め得るを以て (14) 式に於て $n = \text{Constant}$ とせば a 或は a' は前述の理由により黒鉛化曲線の高さを求める事によりて比較的推知する事を得べし。著者は (I) に述べたる實驗の結果より各種元素が a or a' に及ぼす影響を想像するに第八圖を以て表はす事を得べし。即ち一般に白鉄の黒鉛化開始温度を低下せしむる元素は a を大ならしめ反對に黒鉛化開始温度を上昇せしむる元素は之を小ならしむ。但し硫黄は或程度迄寧ろ a を大ならしむ傾向あるが如し。

III 一般鑄鐵の黒鉛化の難易

鑄鐵の黒鉛化の難易は其黒鉛化度 $\left(\frac{\text{化合炭素}}{\text{全炭素量}} \times 100 \right)$ を以て計る事を得べし。而して白鉄の黒

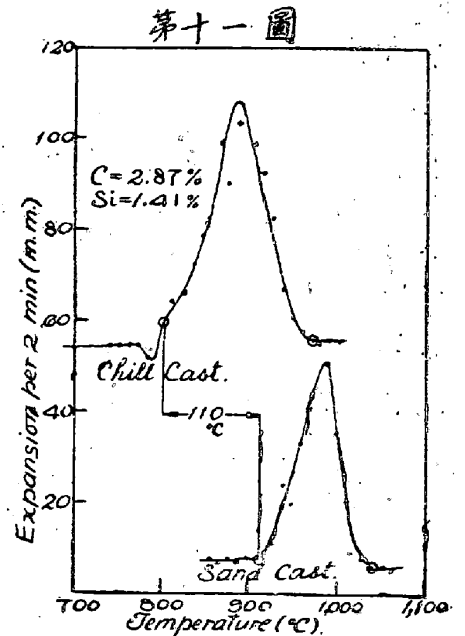
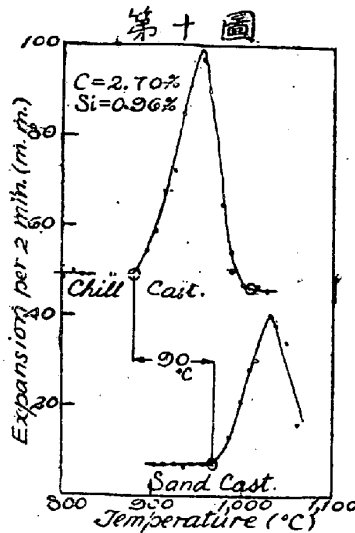
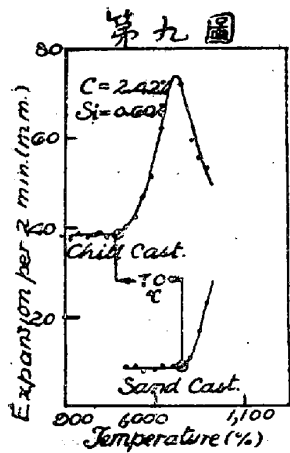
鉛化度は種々の条件によりて支配さるべきも同一の条件の下に取扱はるれば結局主に次の二条件によりて決定せらるべし。

(1) 黒鉛化開始温度

(2) a, n の値

次に鑄鐵が凝固する場合の黒鉛化現象を考察するに其機構は後述する如く白鉄の黒鉛化の機構と全く同じ。故に此場合に於ても又黒鉛化速度と時間、或は温度との間には白鉄の黒鉛化の場合と全く同様の関係が成立するものと假定し之を表はす式を次式とすれば

$$\left. \begin{aligned} v &= a(b-t)^n \\ \text{or } v &= a'(b'-T)^n \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (15)$$



これは鑄鐵の凝固温度に於ける黒鉛化速度は ab^n なるが任意の時間 t に於ては $a(b-t)^n$ となり b 時間の後に於ては最初黒鉛化せざる事を示す。 b は即ち鑄鐵の温度が其凝固温度より鑄鐵内のセメントイトの黒鉛化開始温度迄降下するに要する時間なり。然らば前の場合と全く同様にして次の関係が成立す。

$$m = e \frac{a}{n+1} (b-t)^{n+1} - \frac{ab^{n+1}}{n+1} \dots \dots \dots (16)$$

これ鑄鐵の凝固後任意の時間に於けるセメントイトの量を示す式なり。

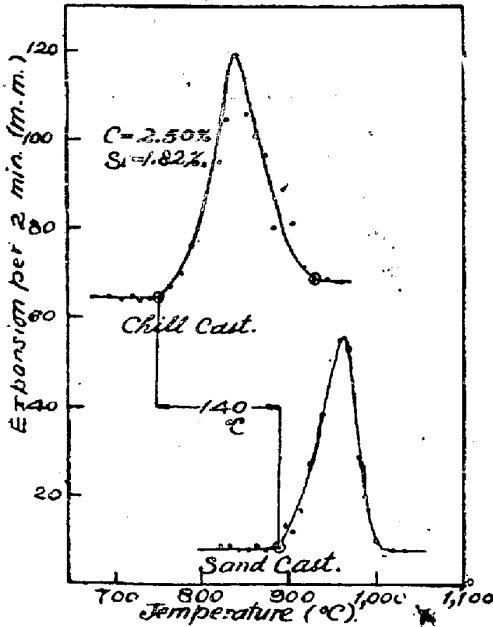
m は $t=b$ なる場合に極小値を有す。其値は次の如し。

$$m_{min} = e \frac{1}{n+1} ab^{n+1} \dots \dots \dots (17)$$

或は

$$m_{min.} = l \frac{Vb}{n+1} \dots \dots \dots (18)$$

第十二圖



此所に $V=ab^n$ にして凝固温度に於ける黒鉛化速度を表す。
 故に $m_{min.}$ は n, V, b によりて定まる。今白鉄の場合と同じく一般に n を一定と假定すれば $m_{min.}$ は (Vb) に關係す。而して V 及 b は鑄鐵の成分及冷却速度によりて變化す。同量の $M_{min.}$ を得るには V を大にして b を小にするも又 V を小にして b を大にするも結果は同じきが故に同量の $m_{min.}$ を得るに當り其成分或は冷却速度を調製して黒鉛化の過程を種々に變ぜしむる事を得。

IV 珪素を含有せる白鉄の冷却速度が其黒鉛化に及ぼす影響

珪素含有量を異にする鑄鐵數種を夫々同時に一つは室温の鑄鐵型に他を砂型に鑄込みて直径 5m.m. 長さ 70m.m. なる試料を造り之を (I) に述べたると同様の方法によりて其熱膨脹を測定すると同時に各試料の黒鉛化前後に於ける比重並に長さの變化を求めたるに其結果は第九圖乃至第十二圖及第五表に示す如し。

Table 5.

Specimen No.	Composition (%)		Heating Temperature (°C)	Begining Temp. of Graphitization (°C) (Diff.)	End Temp of Graphitization (°C) (Diff.)	Specific Gravity		Length	
	C	Si				Deferse dere to Graphitization (%) (Diff.)	Increase dere to Grappitization (%) (Diff.)		
Q-1	a	2.42 0.90	1.070	960	—	3.90	1.20	1.20	0.87
	b			1,030				2.70	0.43
Q-2	a	2.70 0.96	ditto	880	1.010	5.16	1.05	1.78	0.53
	b			970				4.11	
Q-3	a	2.87 1.41	ditto	800	970	5.31	0.89	2.10	0.78
	b			910				1.060	
Q-4	a	2.50 1.82	ditto	750	930	5.41	0.64	1.87	0.37
	b			890				1.010	

備考 {a: Chill Cast Specimen
 {b: sand Cast Specimen.}

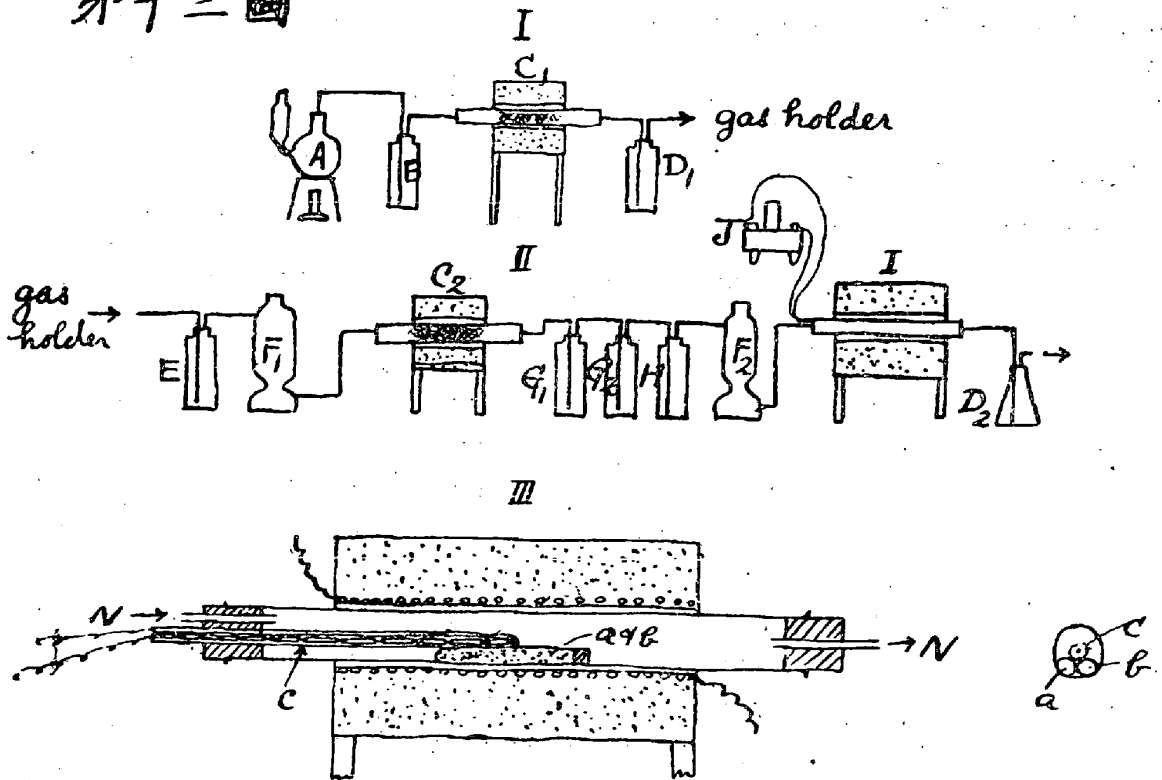
以上の結果によれば金型試料は何れも砂型試料よりも遙に低温度にて黒鉛化を始むる事を知る。而して兩種試料の黒鉛化開始温度の差は珪素量が増加すると共に増加す。著者は更に種々の温度に加熱せる金型に鑄鐵を鑄込み種々の冷却速度を以て凝固せる白鉄を造りて其黒鉛化状態を調査し又鑄鐵を砂型に鑄込み其冷却の途中に於て共晶温度と A_{r1} との中間の種々の温度より水中に急冷し白鉄の共晶温度以下の冷却速度と黒鉛化との關係を研究したる結果上述の現象は主として凝固期に於ける冷却

速度に基因する事を確めたり。尙第九圖乃至第十二圖に示す黒鉛化曲線の形狀は同種の白鉄に於ては剛冷せるものとし緩冷せるものも殆んど同一なるが故に其等の共晶溫度に於ける黒鉛化速度を考ふれば珪素を含有せる鑄鐵に就ては凝固期に於ける冷却速度が大なる程鑄鐵の共晶溫度に於ける黒鉛化速度大なりと云ふ事を得べし。又試料の軟過前後に於ける比重並に長さの變化を見るに全黒鉛化を終了せる場合に於ても剛冷試料の變化が常に緩冷試料の變化より甚しく大なり。これ白鉄内のセメントイトが直接分解せし結果に他ならず。黒鉛化の機構に就ては後に詳述する所あるべし。

V. 遊離セメントイトの安定度

高溫度に於ける遊離セメントイトの安定度に就ては Sauter⁽²⁰⁾ 本多、村上⁽²¹⁾ Tammaun u. Ewig, Ruer⁽²²⁾ ⁽²³⁾ 諸氏の研究あれども其結果は著しく異れり。又此等諸學者の研究は鋼又は純白鉄より得たるセメントイトの安定度に就て論じたるものにてセメントイトを含む材料の成分とセメントイトの安定度との關係は未だ詳ならず。余はこの關係を明にせんが爲めに本研究を企て未だ其途中にあるも今迄得られたる二三の結果に就て述べんとす。

第十三圖



- A = Gas Generator. B = Washing Solution.
- C = Heated Copper Gauge. D = Conc. SO_4H_2 .
- E = $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_4$ solⁿ. F = Cl_2Ca Tower.
- G = SO_4Fe solⁿ. H = Alkaline Solⁿ of Pyrogallol.
- I = Heating Furn. J = Galv.
- a & b = silica tubes holding sample
- C = protecting Tube

A. 試料の製作

實驗原料として山陰白鉄を撰び之を電氣爐中にて熔融し必要に應じて之に適當なる鐵合金を加へたる後其約半分を鑄鐵鑄型 (溫度 20°C - 100°C) に鑄込みて直徑 5 m.m. の棒を作り残部を 7 m.m. × 50 m.m. × 80 m.m. なる寸法を有する生砂型に鑄込み冷却速度を異にする二種の白鉄を作りたり。其成分は第六表に示す如し。

Table 6.

Specimen No.	Composition (%)					
	C	Si	Mn	S	P	Cu
I (A, B)	3.23	0.18	0.13	0.18	0.13	0.15
II (A, B)	3.41	0.51	0.13	0.17	0.14	0.15
III (A, B)	3.28	0.21	0.14	0.71	0.13	0.15

備考: (1) A は金型試料 B は砂型試料を示す。
(2) 硫黄は重量法にて定量せり。

次に此等の材料を約 $\frac{1}{2}$ m.m. - 1 m.m. の大きさに碎き其約 100 瓦づゝを取りて Libner の装置を用ひ水素氣中に於て約 $\frac{1}{2}$ N. ClH を以て溶解せり。十數日を経て試料より最早水素を發生せざるに至りて之を水、アルコール、エーテルの順序にて洗ひ最後に溶解器の水套に 100°C に近き熱水を通じ水素氣中に於て之を乾燥せり。斯して得たるセメントイトは 1 m.m. 以下の黑色粒なれども極めて海綿質にして軽く指頭にて壓すれば容易に粉末となる。由て以下述ぶる實驗に於ては總て乳鉢にて粉碎せるものを試料として用ひ尙此際 B 試料は特に入念に粉末にせり。其分析を示せば第七表の如し。

Table 7.

Sample No.	Composition (%)						
	T. C	G. C	Si	Mn	S	P	Cu
I' - A	6.26	Trace	0.24	0.25	0.073	0.156	0.49
I' - B	6.23	ditto	0.43	0.18	0.055	0.151	0.49
II' - A	6.47	ditto	—	—	—	—	—
II' - B	6.49	ditto	—	—	—	—	—
III' - A	6.03	ditto	—	—	0.219	—	—
III' - B	6.37	ditto	—	—	0.158	—	—

備考: (1) A は金型試料 B は砂型試料を示す。
(2) 硫黄は重量法にて完量せり。

著者は此他尙 P, Mn, Cu 等を稍多量含有せる白鉄よりセメントイトを遊離したるが一般に剛冷試料は緩冷試料よりも溶解し難く又剛冷試料より得たるセメントイトの量は常に緩冷試料より得るセメントイトの量よりも多き事實を認めたり。

B. 加熱實驗の方法

第十三圖は加熱實驗裝置の全部を示す。先づ一端を閉じたる 2 個の石英管 (直徑 9 m.m. 長さ 60

m.m.) A, B 内に同種の試料に就き A, B を別々に 4 瓦づつ入れ焙燃石綿を以て栓を施したる後 = ツケル線にて並行に縛りて電氣爐の中央に置き窒素氣中にて毎分 10°C なる一定速度を以て加熱せり。而して爐内の温度が 1,100°C に昇るや否や石英管を入れたる磁性管を電氣爐より取り出し窒素を通じつつ空氣冷却せり。試料の温度が室温に下るを待ちて磁性管外に取り出して分析に供せり。本實驗に使用せる窒素は鹽化アムモニヤに亞硝酸曹達を加へて化學的に發生せしめ之を第十三圖 I に示す如く洗滌液の赤熱銅網、濃硫酸の順序に通じ瓦斯中の NO 並に O₂ を大略除き更に之を使用前 II に示す如き順序にて不純物を除きて後使用せり。

C. 實驗の結果

上述の如き方法によりて所置せる試料の全炭素量及燒炭素量を求めたるに其結果は第八表に示す如し。

Table 8

Sample No.	Original	Treated			Real G. C. (%) A-D = E	Graphitization Degree (%) $\frac{E}{A} \times 100$	Theoretical Max. Graphitization Degree (%) $\frac{A-1.24}{A} \times 100$
	T. C. (%) A	T. C. (%) B	G. C. (%) C	O. C. (%) D			
I' - A	6.26	5.96	0.42	5.54	0.72	11.50	—
I' - B	6.23	6.15	0.36	5.79	0.44	7.04	—
II' - A	6.47	5.85	4.30	1.55	4.92	76.04	80.83
II' - B	6.49	6.05	4.36	1.57	4.92	75.81	80.89
III' - A	6.03	5.82	1.02	4.80	1.23	20.40	—
III' - B	6.37	6.27	0.71	5.56	0.81	12.71	—

備考：(1) 上表に於て A は金型 B は砂型試料を示す。

(2) 加熱による全炭素量の減少は燒炭素の酸化によるものと假定せり。

(3) Ruer u. Gjijn (Met. 1911, 97) によれば 1,100°C に於ける γ 鐵の炭素に對する溶解度は 1.24 % なり

此結果によれば白鉄の珪素量が僅かに 0.36 % の差によりて之が含有するセメントタイトの黒鉛化度に 67% 内外の差を生ず。試料 III' か I' に比して比較的不安定なるは恐らく III の珪素量が I のそれに比して稍大なるによるべし。又白鉄の黒鉛化に及ぼす硫黄の影響 [(I), (II-B) 参照] より考ふれば白鉄内の或程度の硫黄量は高温度に於けるセメントタイトの分解速度を寧ろ大ならしむるものと推察せらる。

尙余の實驗の結果より想像すれば純白鉄より得たるセメントタイトは可成安定なるべく Tammaun u. Ewig⁽²⁵⁾ が述ぶるが如く 500°C の如き低温度に於て 5 時間の短時間加熱を繼續するも到底全部のセメントタイトを分解せしむる事能はず。

又本實驗の試料に就ては冷却速度の大なる白鉄より得たるセメントタイトは冷却速度小なる白鉄より得たるセメントタイトより常に安定度小なり。此現象はセメントタイトの結晶の大きさによりて説明し難かるべし。何となれば B 試料は此邊を考慮して A 試料に比して特に入念に粉碎したればなり。

要するに本實驗によりて次の事實を確むる事を得たり。

- (1) 白鉄の成分は之が含有するセメンタイトの安定度に影響す。
- (2) 白鉄の冷却速度は之が含有せるセメンタイトの安定度に影響す。而して珪素を含有せる白鉄にありては其冷却速度大なる程セメンタイトの安定度小なり。此事實はセメンタイト結晶の大きさによりて説明し難し。

以上の現象の原因に就ては未だ之を斷定し得ずと雖も遊離セメンタイト中には常に多量の不純物を含有せる點より考慮して此等の不純物がセメンタイトの安定度に關係あるが如し。鐵、炭素及其他の元素より成る三元系の平衡圖は屢々セメンタイトと他物質との固溶體の存在を示す。其他已知の事實に鑑みてセメンタイトは其中に種々の元素を固溶體として含有する事を得べしとの想像は決して無謀の空想に非ざるべし。此假説の下に於て上述の現象は簡単に説明せらる。

VI. 黒鉛と燒戻炭素との關係

從來の慣例に依れば鑄鐵が凝固する際生ずる炭素を黒鉛 (graphite) と稱し白鉄の軟過によりて生ずる炭素を燒戻炭 (Temper Carbon) と名付く。

A. 黒鉛と燒戻炭素との本質的關係

黒鉛と燒戻炭素とは從來前者は結晶質後者は非結晶質物質にして異なる同質異性體と考へられたりし⁽²⁶⁾も近來研究によれば兩者は本質的に全く同一なる事明となれり。

B. 形態上より觀たる黒鉛と燒戻炭素との關係

一般に黒鉛は常に片狀、燒戻炭素は團狀をなすものと信ぜらる。然れども事實は決して然らず。團狀黒鉛も又成生せらる。Photogr. 1 及 2 は或種の鑄鐵の砂型に鑄造せる儘の組織にして此中に表はるる團狀黒鉛は可鍛鑄物に表はるる團狀燒戻炭素 (Photogr 3 参照) と全く同一の形狀なり。又燒戻炭素も必ずしも團狀ならずして片狀のものも成生せらる。Photogr. 4 は (C=3.43%, Si=2.84% 他の不純物=微量) なる成分を有する白鉄を 1000°C にて黒鉛化せしめたるものにして燒戻炭素の形狀は片狀黒鉛と何等撰ぶ所なし。斯の如く黒鉛と燒戻炭素とは形態上よりも確然たる區別をつくる事能はず。尙一部の論者は片狀黒鉛は熔體內に完全に發達せる大なる黒鉛の結晶なりと想象するも Wever⁽²⁷⁾の研究によれば片狀黒鉛の結晶の大きさは燒戻炭素を構成せる黒鉛結晶の大きさと大差なきなり。即ち黒鉛は燒戻炭素と全く同様に微細なる黒鉛結晶の雜然たる集合體なり。

C. 片狀燒戻炭素と團狀燒戻炭素との成生の條件

著者は (I) に述べたる實驗に於て軟過試料の顯微鏡的組織を研究し、且つ次の白鉄試料を種々の溫度に加熱して種々の黒鉛化速度の下で黒鉛化せしめて生じたる燒戻炭素の形狀を調査して次の結論を得たり。

Table 9

Sample No.	Composition				
	C	Si	Co	Al	Other impurities
1	3.45	0.15	—	—	very small
2	3.45	1.74	—	—	do.
3	3.42	2.84	—	—	do.
4	2.86	0.82	—	—	do.
5	3.39	0.13	4.60	—	do.
6	3.44	0.14	—	1.83	do.

備考：すべて剛冷試料なり。

- (1) Ac_1 以下の温度にて焼戻炭素が生成せらるる時は其形状は一つにセメンタイトの形状に關係す。而してレーデブアライト、セメンタイト或は一次的に晶出せるセメンタイトが直接分解すれば必ず片狀焼戻炭素が生成せらる。Photogr. 5 は試料の鑄造の儘の組織を示し Photogr. 6 は同試料を 730°C に於て4時間を要して黒鉛化せしめたるものの組織を示す。兩圖を比較すれば原鑄鐵中のセメンタイトの形状が焼戻炭素の形状に關係ある事が容易に推知せらる。
- (2) Ac_1 以上の温度に於ては黒鉛化速度の大きさの如何によりて焼戻炭素の形状は或は團狀となる。而して多くの場合徐々に黒鉛化すれば原鑄鐵中のセメンタイトの形状に全く關係なく團狀の焼戻炭素を生ずれども急速に黒鉛化せしむれば片狀焼戻炭素を生成す、而して其形状は原鑄鐵中のセメンタイトの形状に關係す。尙此等兩種焼戻炭素生成の條件は鑄鐵の成分によりて一様ならず。假へばSi, Al, Ni等を含有せる白鉄を或る速度を以つて黒鉛化せしめ片狀焼戻炭素が生成せられたる場合に於てもCo, Cu等を含有せる白鉄を之と同一の速度を以て黒鉛化せしむるとも團狀焼戻炭素を生ずる場合あり。

D. 高温度に於ける黒鉛及焼戻炭素の形状の變化

片狀黒鉛のみを含有し殆んど化合炭素を含まざる鑄鐵 (Si=3.83%), 珪素を含有せる白鉄の軟過によりて造りたる片狀焼戻炭素を含有せる試料及びコバルトを含有せる白鉄の軟過によりて造りたる團狀焼戻炭素を含有せる試料を空氣を遮斷して $1,000^{\circ}\text{C}$ - $1,100^{\circ}\text{C}$ の高温度にて50時間加熱し加熱前後に於ける黒鉛及焼戻炭素の形状を比較せるに片狀黒鉛或は焼戻炭素の形状に著しき變化を認むる事を得ず。

VII 鑄鐵に於ける黒鉛化の機構

A. 黒鉛化機構概論

白鉄内のセメンタイトは白鉄の成分如何によりて其安定度等しからず。[(I)及(V)参照] 而して不安定なる時は Ac_1 以下の低温度にてオーステナイトに無關係に容易に分解す [(I) 参照]。故に一般に鑄鐵内のセメンタイトは A_1 以上の温度に於ても單獨に分解し得るものなり。即ち焼戻炭素は二次的に生成せらるる場合あり。尙之を他方面より證明すべし。

- (1) (IV) に於て述べたるが如く珪素を含有せる同一成分の鑄鐵を一つは金型に他を砂型に鑄込みて白鉄を造り兩者を同一の條件の下で全黒鉛化せしむれば金型試料に生じたる焼戻炭素量は砂型試料内に生じたる焼戻炭素量よりも多し。これ鑄鐵の凝固速度の差によりてセメントタイトの量に多少を生じ (VII-B 参照) 而も之等のセメントタイトの一部或は全部が直接分解せし結果に他ならず。而して分解によつて生じたる炭素とオーステナイトとは左程急速に平衡状態に達し得ざるが故に不平衡状態の儘にて室温迄冷却したるなり。若し此際直接黒鉛化の機構によりて焼戻炭素が生成せられたりとせば何れの試料に於ても焼戻炭素量は同一ならざるべからず。何となれば黒鉛化を終りたる時は即ち焼戻炭素とオーステナイトと平衡状態に達したる時にして而も一定温度に於て同一成分の鑄鐵にありては炭素と平衡状態を保つオーステナイトの炭素含有量は一定なればなり。
- (2) 今第十表に示す成分を有する剛冷白鉄を毎分 5°C の速度を以て其黒鉛終了温度迄加熱せる後水中に急冷し軟過試料に残留せる化合炭素量を求めたるに其結果は第十表に示す如し。

Table 10.

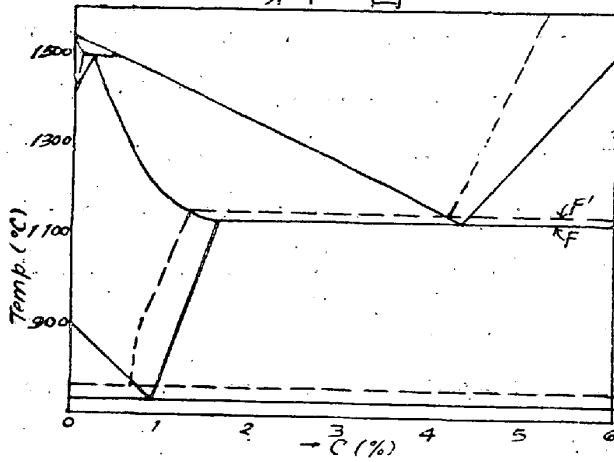
Specimen No.	Composition (%)			Quenching Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	C. C. in Annealed Specimen (%)
	C	Si	Other impurities very small		
1	3.48	1.34		1,000	0.30
2	3.43	1.26	ditto	1,000	0.24
3	3.46	1.59	ditto	950	0.21
4	3.41	1.71	ditto	950	0.08
5	3.45	2.00	ditto	900	0.01
6	3.41	2.45	ditto	860	0.06
7	3.42	2.72	ditto	840	0.02
8	3.42	3.73	ditto	800	0.01

以上の結果は Schwarty⁽²⁷⁾ によりて求められたる安定凝共晶の炭素含有量より遙に少き事を示せり。これ明に以上の試料は主として二次的黒鉛化の機構によりて生成せられたる事を示す。若し一次的に生成せられたりとせば安定凝共晶温度より遙に高温度なる黒鉛化終了温度に於て炭素と平衡を保つ可きオーステナイトの炭素含有量は安定凝共晶の炭素含有量より大ならざるべからず。然るに事實はこれと正反對の結果を示せばなり。

白鉄内にありてレーデブアライト、セメントタイト或は一次晶出セメントタイトが直接分解すれば片狀焼戻炭素を生ず (VI-C)。而して團狀焼戻炭素も又セメントタイトの直接分解によりて生ずるものと假定せば高温度に於ける炭素粒の集團作用を認めざるべからず。然れども (VI-D) に於て述べたるが如く高温度に於て炭素粒の集團作用は少くとも非常に困難なり。其他已知の事實を合せ考ふれば團狀焼戻炭素の成生は到底二次的黒鉛化の機構に據りて説明し難し。茲に於て著者は片狀焼戻炭素と團狀焼戻炭素とは全く其成因を異にするものにして前者はセメントタイトの直接分解後者は、Howe⁽²⁸⁾ の説く如くオーステナイトに對するセメントタイトと炭素の溶解度の差違によりてオーステナイトよりの直

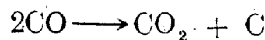
接分離によりて成生せられたるものと推斷す。斯くして種々の黒鉛化現象を簡単に説明する事を得るなり。而も斯く推斷するも平衡状態に達する迄の機構の事なれば理論上何等差支なかるべし。

第十四圖



即ち白鉄を加熱する場合に於て若し黒鉛化が Ac_1 以下の温度にて起れば、燒炭炭素は總てセメントタイトの直接分解作用（以後分解黒鉛化と云ふ）によりて生じ片状を呈すれども Ac_1 以上の温度に起る時は一般に分解黒鉛化とオーステナイトよりの直接分離による黒鉛化作用（以後分離黒鉛化と云ふ）とに同時に進行し得るものなり。而して分離黒鉛化は炭素核によりて促進さる。Schwartz⁽²⁹⁾ はセメントタイトと平衡を保つ鐵、

炭素固溶體をオーステナイト、炭素と平衡を保つ固溶體をポイデナイトと名付けオーステナイトの一點が偶然ポイデナイトに變ずる事によりて分離せる炭素が核となると説き又村上博士が最近黒鉛の成生の機構を説明せられたる場合と同じく地金内に含有されたる CO 瓦斯が凝固の際に起る收縮壓の爲めに

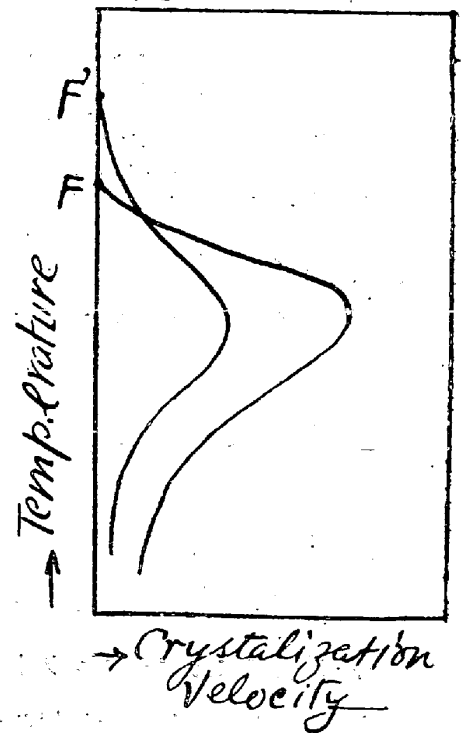


なる作用を起し斯くて生じたる炭素が核となる場合も考へ得べし。然れども著者は分離黒鉛化の核は多くの場合セメントタイトの直接分解によりて生じたる炭素なりと信ず。何となれば前述の如く白鉄の成分はセメントタイトの安定度に關係し分離黒鉛化の難易はセメントタイトの安定度に平行して變化すればなり。即ちセメントタイトを安定ならしむる元素を含む白鉄の分離黒鉛化は核の成生困難なるが故に進行し難くセメントタイトを不安定ならしむる元素を含む白鉄は核を生じ易きが故に其分離黒鉛化は比較的低温にてても容易に進行すべし。

斯くの如く Ac_1 以上に於ては先づ分解黒鉛化が始まり之に續いて直ちに分離黒鉛化が進行するものなるが結局生じたる燒炭炭素の形状は二種黒鉛化速度の相互關係によりて定まるべし。即ち主として分解黒鉛化によりて生じたりとせば片状となり又主として分離黒鉛化によりて生じたりとせば團状となる。

而して兩種黒鉛化が同様の程度に進行すれば半ば片状の團状燒炭炭素を生ずべし Photogr. 3. は之を示す。

第十五圖



兩種黑鉛化速度の相互關係は白鉄の成分溫度等によりて異なるべし。例へばコバルト銅等の元素は分離黑鉛化を容易ならしめ、硅素、アルミニウム、ニッケル等は分解黑鉛化を容易ならしむ。

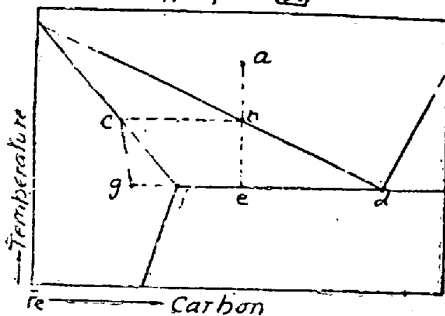
以上は燒炭素成生の機構に就て述べたるが黑鉛成生の機構もこれと全く同一なるべし。

今第十四圖を鐵炭素間の二重平衡圖とし第十五圖を Tammaun の説に基く黑鉛及セメントタイトの溫度結晶速度曲線とす今鑄鐵が熔體より冷却してF'に達し更に過冷する時は黑鉛を熔體より分離し得べし。溫度更にF以下に下れば熔體より同時に黑鉛とセメントタイトとを晶出し得べし。斯る高溫度に於てはセメントタイトは不安定なるが故に或速度を以て分解を始むべし。又吾人の經驗によれば F' F 間に於ける炭素の分離は極めて困難にしてFに達しセメントタイトが分離せられ次に分解黑鉛化が始まるに及んで始めて分解黑鉛化によりて生じたる炭素を核として分離黑鉛化が進行するものなり。而して黑鉛が主として分解黑鉛化に依りて生ずれば片狀となり主として分離黑鉛化によりて生ずれば團狀となる。普通鑄鐵内の黑鉛が片狀を呈せるは F 以下に於て黑鉛の結晶速度よりもセメントタイトの結晶速度が著しく大なると同時に分解黑鉛化速度が分離黑鉛化速度より著しく大なるに由る。然れども適當なる方法を講ずれば分離黑鉛化速度を分解黑鉛化速度より著しく大ならしめて結局團狀黑鉛を生ぜしめる事を得る筈なり。Photogr. 1 及 2 に示す如き組織は斯る豫想の下に實驗して得たるものなり。

B. 黑鉛成生に及ぼす諸元素の影響に関する説明

鑄鐵の黑鉛成生に及ぼす種々の元素の影響を考察するに著者は其原因をセメントタイト自身の安定度に歸すべし。即ち鑄鐵の黑鉛化を助くる元素はセメントタイトを不安定ならしめ之を妨ぐる元素は之を安定ならしむる事實に就ては已述の如し (I), (V)。鑄鐵の成分如何によりてセメントタイトの安定度が異なる原因に就ては未だ之を斷定し得ずと雖もセメントタイト内に種々の元素が固溶體として溶解するが爲めに其元素の種類並に其量に應じてセメントタイトの安定度異なるものと假定すれば種々の現象を簡單に説明する事を得。今其一二の例に就て述ぶべし。

第十六圖

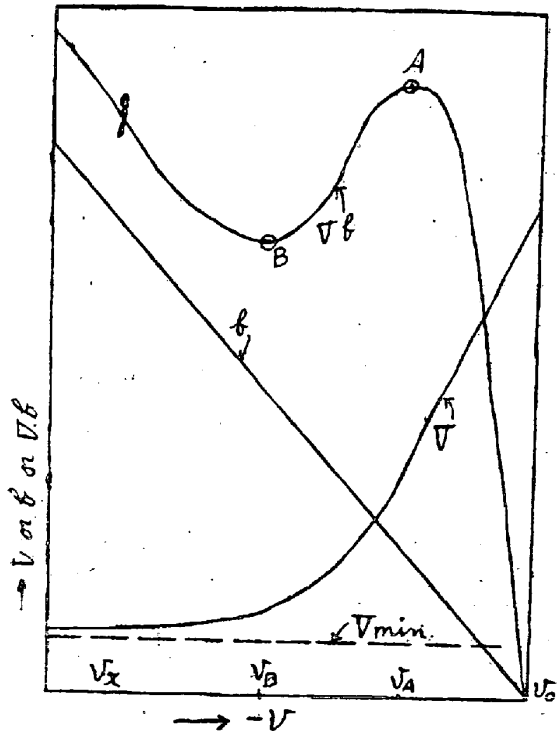


(1) 鑄鐵内に他元素を加ふれば同元素に對するセメントタイトの含有量は鑄鐵内の元素量の増加に従ひて増加するものと考へらるべし。然れども元素の種類によりてはセメントタイトに對する溶解度に對する一定の限度あるべし。従つて鑄鐵の黑鉛化に對する或元素の影響に一定の限度あるべきなり實際に於て白鉄の黑鉛化に及ぼす或種の元素の影響に一定の限度が存在する事實は第三圖の示す如し。

(2) 鑄鐵の成分によりてセメントタイトの元素含有量異るとせば其冷却速度は理論上セメントタイトの元素含有量に影響し従て鑄鐵の黑鉛化に影響すべし。第十六圖を鐵セメントタイトの平衡圖として今 a なる成分の鑄鐵を徐々に冷却せしむれば b に於てオーステナイトを析出し始め溫度が b より e に降るに従ひて析出されたるオーステナイトの平均炭素量は ef 線に沿ひて變化すべし。然るに凝固速度大なる場

合には v 以下に於て析出するオーステナイトの平均成分は ef の代りに eg に沿ひて變化し結局 e に於ては緩冷の場合に比して炭素含有量比較的小なる比較的小量のオーステナイトと比較的多量の共晶或は共晶セメントイトを生ずべし。(V)参照)。純粹なる鐵炭素系の場合なれば共晶の成分は冷却速度に關係なきも之に第三の元素が加はれば共晶の量の變化と共に其成分も變化す。従て冷却速度によつて鑄鐵の黒鉛化状態を異にすべきなり。斯る現象の實行に就て (I V) (V) に於て已に述べたり。

第十七圖



C. 鑄鐵の冷却速度が黒鉛化に及ぼす影響に關する説明

鑄鐵の黒鉛化は其凝固期に於ける冷却速度と凝固後の冷却速度との共同影響を受くる事大なり。次に之を前述の理論によりて説明せんとす。

今 V を v なる一定の冷却速度の下に凝固せる鑄鐵(硅素を含む)の凝固温度に於ける黒鉛化速度とし尙該鑄鐵には凝固後に於ても v なる一定の冷却速度を以て冷却するものと假定すれば V は v の大なる程大なり。(IV)。之に反し凝固温度より該鑄鐵内のセメントイトの黒鉛化開始温度迄冷却するに要する時間 b は V の大なる程小なり。今若し前述の如く鑄鐵の黒鉛化に於て次式

$$m_{min} = l - \frac{Vb}{k}$$

$$k = \text{constant}$$

((III) (IV) 参照)

が成立するものと假定せば鑄鐵内の黒鉛量は (Vb) に關係す。今十七圖を冷却速度 v と b 及 V との關係を表はす曲線と假定す。即ち b は v に對し殆んど直線的に變化す。 V と v との關係は明ならざるも恐らく圖に示す如く變化すべし。即ちセメントインの安定度に一定の限度あるが故に V には V_{min} 存在す。而して V は v の減少と共に V_{min} に漸近線的に近寄るべし。故に (Vb) と v との關係を表はす曲線は圖に示す如くなる。即ち v_A に於て一つの極大點 A と v_B に於て一つの極小點 B を生ず換言すれば鑄鐵内の黒鉛量は冷却速度が減少するに従ひ最初は増加すれども v_A に於て極大量に達したる後漸次減少す。更に冷却速度小となれば v_B に於て極少量に達して後再び漸時増加す。一般に鑄鐵の黒鉛化度は冷却速度小なる程大なりと信ぜられるれど之は冷却速度が v_B より小なる特別の場合にして v の値如何によりて全く反對の現象を呈し得るなり。

假へば同一の鑄鐵(但し硅素を含有せるもの)の各部の冷却速度を $v_x - v_5$ の間に變化せしむれば鑄

鐵の各部に於ける黒鉛量は其部分に於ける v の値に應じて變化すべし即ち極大量と極少量とを生ずべし。

次に斯る現象の適例として de L'avaud 式遠心鑄造法製鑄鐵管を採りて上述の關係を更に組織學的に論ぜんとす。

Photogr. 7 は同鑄鐵管の破面を示す。金型に接觸せし部分 (a) は白色を呈し次の層 (b) は黑色を呈し冷却速度最も小なる部分 (c) (d) は灰色を呈せり。

今其成分を示せば第十一表の如し。

Table 11.

	Outer Parts (a)+(b)	Inner Parts (c)+(d)			
T. C	3.75	3.79	Mn	0.29	0.29
G. C	3.45	3.15	P	0.160	0.130
C. C	0.30	0.64	S	0.075	0.071
Si	2.43	2.46	Cu	0.160	0.170

次に各部に於ける組織を示せば Photogr. 8, 9, 10, 11 及 12 に示す如し。即ち冷却速度最も大なる部分 (a) に於ては炭素は大部分セメントイトの形となり、又冷却速度最も小なる部分 (b) は黒鉛並にフェライトよりなり微量のパーライトを含む。而して冷却速度其中間にして稍大なる部分 (b) に於ては殆んど總ての炭素は黒鉛として存在すれども稍小なる部分 (c) に於ては基質は全部パーライトよりなり少量の遊離セメントイトすら含む。Photogr. 9 は (a) と (b) との中間の組織を示す。第十一表に見るが如く各部分に於ける成分に大差なきが故に各部に於ける上述の如き化合炭素の分布状態は全く各部分に於ける冷却速度の差異による。即ち (a) に於ては v 大なるが故に V 大なれども v 極めて大なるが爲めにセメントイトは分解する余猶なくして炭素の大部分は化合状態にて残留す。(b) に於ては v は相當大なるが故に V 可成り大なると v は (a) に於ける程大ならざるが爲めに黒鉛化は急速に進行してセメントイトは完全に分解したるなり。即ち此部分に於ける v は第十七圖に於ける v_A に相當す。尙此の部分に於て冷却速度大なるに不抱化合炭素量極めて少きは前述の如く凝固速度大なるが爲めに平衡状態の場合に比して炭素量少き少量のオーステナイトと多量の共晶セメントイトを晶出し而もセメントイトが Aa_1 大部分分解黒鉛化せる結果生じたる黒鉛がに達する迄にオーステナイト内に容易に吸収せられざりしに由る。これに反して v が可成り小なる部分 (c) に於ては vV 共に可成り小なるが爲めに黒鉛化は徐々に進行し其結果不安定平衡が Ar_1 に達する迄繼續さるる事となり結局 Photogr.

11 に示す如き組織を呈するに至る即ち此部分に於ける v は第十七圖に於ける v_B に相當す。又冷却速度最も小なる部分 (d) に於ては V は (c) に於けると大差なきも v 著しく小なるが爲めにセメントイトの大部分は直接分解したる結果 Ar_1 に至り多量のフェライトを析出せるなり。即ち此部分に於ける v は第十七圖に於ける v_z に相當す。

Photogr. 10 に示す如き組織は所謂共晶黒鉛と稱し或論者は黒鉛が微細なるとフェライトとよく一様に混合せるにより共晶として熔體より一次的に生じたるものと論ずも決して然らず。主として一旦分離されたるセメンタイトの分解によりて生じたるは其組織によりても證明せらる(Photogr. 9参照)之と同一成分の鑄鐵を肉厚金型に鑄込みて白鉄となし之を軟過すれば之と全く同一の組織を得るなり。

(Photogr. 4 参照) 黒鉛の微細なるは急速の下に於て凝固せる結果過冷熔體よりセメンタイトが微細なる結晶として晶出せるが爲めなるべし。

VIII 總 括

- (1) 黒鉛は二種の異なる機構によりて成生せらる。一はセメンタイトの直接分解にして他は熔體又はオーステナイトよりの炭素の直接分離之なり。而して多くの場合分離黒鉛化は分解黒鉛化によりて生じたる炭素を核として進行するものと推斷せらる。従て分解黒鉛化は常に分離黒鉛化を伴ふ。
- (2) 分解黒鉛化によりて生じたる焼戻炭素は常に片狀を呈し分離黒鉛化によりて生じたる焼戻炭素は團狀を呈す。故に白鉄の軟過に於て分解黒鉛化速度が分離黒鉛化速度より大なる時に主として片狀焼戻炭素成生せられ分離黒鉛化速度が分解黒鉛化速度に比して大なる時は主として團狀焼戻炭素を生ず。黒鉛成生の機構も全く之と同一なるべし。即ち分解黒鉛化によりて成生せられたる片狀黒鉛は一つの大なる結晶に非ずして焼戻炭素と同じく微細なる黒鉛結晶の雜然たる集合體なるべし。而して黒鉛の成生が分離黒鉛化の機構によりて成生せらるる時は團狀黒鉛を生ず。
- (3) 普通鑄鐵内の黒鉛は片狀を呈するが故に普通鑄鐵の黒鉛は主として分解黒鉛化の機構によりて成生せられしものなり。
- (4) 鑄鐵の黒鉛化が其成分によりて影響を受くるは鑄鐵の成分によりてセメンタイトの安定度が異なる而してセメンタイトは鑄鐵内にありて恐らく其成分に應じて種々の元素を固溶體として含有するが爲めに其含有する元素の種類並に量によりて安定度を異にするものと推察せらる。
- (5) 鑄鐵内に於けるセメンタイトが他元素を含有し得るものなればセメンタイト内の元素量は鑄鐵の冷却速度によりて異なる。これ鑄鐵の冷却速度が其黒鉛化に影響を及ぼす所以なりと推斷せらる。
- (6) 一定の加熱度を以て白鉄を黒鉛化せしむる場合に其黒鉛化速度と溫度との關係は次式を以て表はす事を得。

$$v = a'T^n$$

此所に v は黒鉛化速度 T は溫度を表はす。而し $a'n$ は白鉄の成分即ち(4)に述べたる推察にして誤なしと假定すればセメンタイト内に含有せられたる元素の種類並に其量及白鉄の冷却速度によりて定まる定數なり。

- (7) 白鉄の黒鉛化の難易は其黒鉛化開始溫度と a, n の値によりて支配さる。

鑄鐵が冷却する際に於ける黒鉛化速度と時間或は溫度との關係が白鉄の場合と全く同様に表はし得るものと假定すれば鑄鐵の冷却速度一定なる時は其黒鉛化度は共晶溫度に於ける黒鉛化速度と同溫度とセメンタイトの黒鉛化開始溫度との溫度差との相乗積によりて定まる。又鑄鐵の成分一定なる

時は其黒鉛化度は共晶溫度に於ける黒鉛化速度と同溫度よりセメントイトの黒鉛化開始溫度迄冷却するに要する時間との相乗積に關係し鑄鐵の冷却速度小なるものが必ずしも黒鉛化度大ならざるなり。本研究は當教室齊藤教授の御指導の結果になるものにして同先生の御厚志に對し深く感謝するものなり。

文 献

- (1) Wüst: Met. 3 (1906) 1. do 6 (1909) 512
- (2) P. Goereus, Met. 3 (1906) 175
- (3) P. Goereus u Gutowsky: Met. 5 (1908) 137
- (4) 本多、村上兩博士 sci Rep. Tohoku Univ. 10 (1921) 273
- (5) Hatfield: Cast iron in the light of recent research (1918) 15
- (6) Sauveur: The metallography and heat treatment of iron and steel (1916) 434
- (7) Benedicks: Met. 3 (1906) 393.425.466
- (8) Heyn: St. E. 27 (1907) 1624
- (9) Ruer u Ijlin: Met. 8 (1911) 97
- (10) Schwartz: Trans. Am. Inst. Min. Met. Engg. 68 (1923) 916
- (11) Ruer u. F. Goerens: Fer. 1916/17 161
Ruer u. Biren: Geitsch. an. chem. 113 (1920) 98
- (12) 俵博士、淺原氏 J. Collengg. Tokyo Univ. 9 (1918) 197
- (13) Tamman: Lehrbuch d. Metallographik (1921) 236
- (14) 村上博士、金屬の研究第二卷第六號頁 623
- (15) 澤村氏、水曜會誌第四卷第五號、第六號、第七號、第八號、第九號、
- (16) 大河内博士、佐藤氏 J. Coll. engg. Tokyo. Univ. 10 (1920) 63
- (17) 菊田氏 Sci. Rep. Tohoku Univ. 11 (1922) 1
- (18) 本多博士 Sci. Rep. 6 (1917) 203
- (19) 本多博士 Sci. Rep. 5 (1916) 285
- (20) Saniter: J. Ir. St. Inst. (1897) II. 115
- (21) 本多、村上兩博士 J. Ir. St. Inst. (1918) II. 375
- (22) Tamman u. Ewig: St. E. 42 (1922) 772
- (23) Ruer: Z. an. chem. 117 (1921) 249
- (24) Libner: St. E. 45 (1925) 22
- (25) Tamman u. Ewig: Loc. cit.
- (26) 五百旗頭氏: Sci. Rep. Tohoku Univ. 9 (1920) 275
Wever: Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. E. Forsch. 4 (1922) 81
Northcott: J. Ir. Steel Inst. (1923) I. 491
Libner u. Horney: St. E. 45 (1925) 1297
- (27) Wever: Loc. cit.
- (28) Schwartz: Trans. Am. Inst. Min. Met. Engg. 68 (1923) 916
" do 69 (1923) 791
- (29) Howe: The metallography of iron and steel (1916) 224
- (30) Schwartz: Loc. cit.
- (31) 村上博士、金屬の研究第二卷第六號頁 627

(十一年十二號) 鑄鐵の黒鉛化に就て (附圖)
 (腐蝕液 2% 硝酸アルコール溶液)

Photogr. 1 × 80



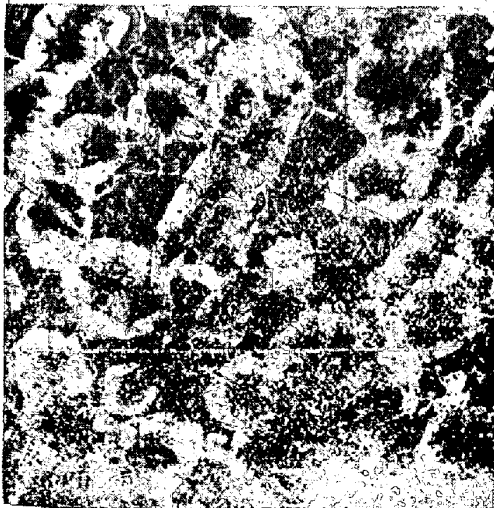
砂型に鑄込みたる儘の組織にして
 flaky graphite と nodular graphite とを示す。
 matrix は pearlite なり。

Photogr. 2 × 300



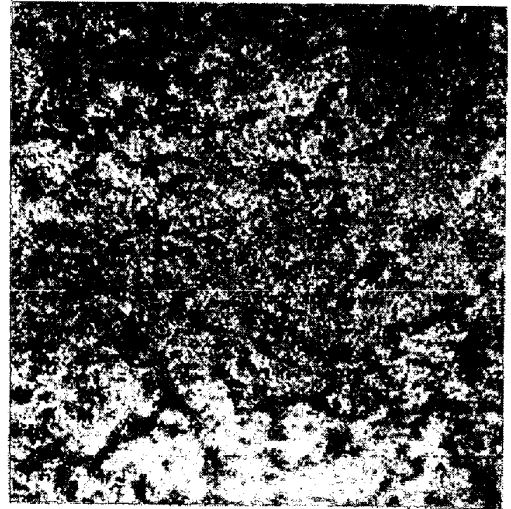
同 上

Photogr. 3 × 150



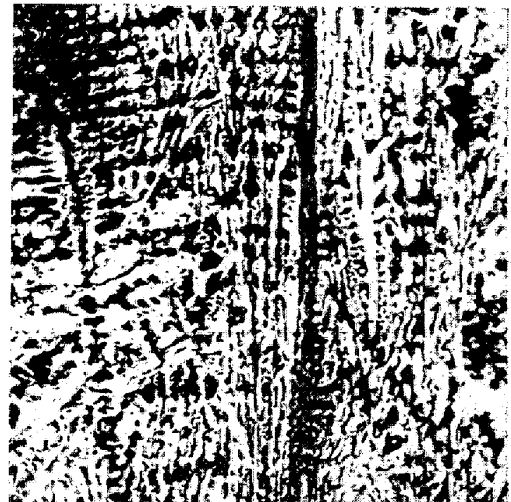
成分 ; C=3.28% Co=7.46% 其他の不純物=微量
 毎分 5°C の速度にて 1,070°C 迄加熱したる後
 爐中冷却せるものにして半ば flaky なる nodular
 temper Carbon を示す。

Photogr. 4 × 750



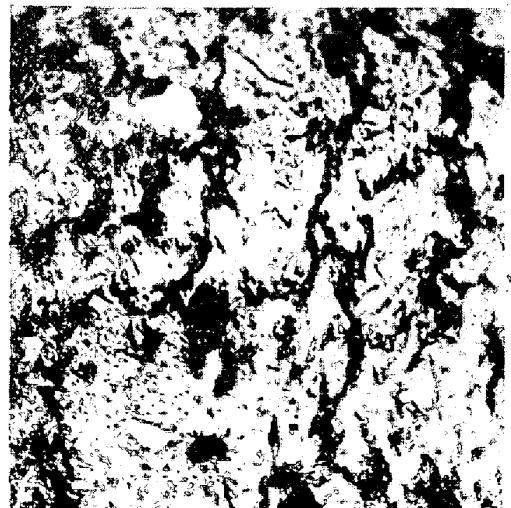
成分 ; C=3.43%, Si=2.84% 其他の不純物=微量
 1,000°C にて黒鉛化せしめたるものにして flaky
 temper Carbon を示す。

Photogr. 5 × 300



成分 ; C=3.45% Si=1.74% 其他の不純物=微量
 金型に鑄込みたる儘の組織

Photogr. 6 × 750



同上試料を Ac₁ 以下の溫度 (730 °C) に於て 4
 時間を要して黒鉛化せしめたるものにして flaky
 temper Carbon を示す。

Photogr. 7 約質大



de Lavaud process にて造りたる鑄鐵管の破面を示す。

Photogr. 10 × 600



同上 (b) 部の組織にして所謂 Eutectic graphite を示す。殆んど Cementite を含まず。

Photogr. 8 × 600



同上 (a) 部の組織にして Cementite の結晶を示す。

Photogr. 11 × 600



同上 (c) 部の組織にして flaky graphite 及 pearlite を示す。

Photogr. 9 × 600



同上 (a) (b) の中間の組織にして Cementite が直接分解して flaky graphite となれる中間の組織を示す。多少の free Cementite あり。

Photogr. 12 × 600



同上最も冷却速度小なる部分 (d) の組織にして flaky graphite. 及び ferrite よりなり pearlite を殆んど含まず。