

鐵 と 鋼 第十五年 第十號

昭和四年十月二十五日發行

論 說

鑄鐵の黒鉛發生論に關する實驗

田 中 清 治

AN EXPERIMENT ON THE GRAPHITIZATION THEORY by SEIJI TANAKA
KOGAKUSHI.

A small piece of Swedish white pig iron, 3.6% C, kept in a porcelain boat, was heated in a silica tube of an electric resistance furnace above about 1,400°C during 10 or 20 mins in the current of the purified nitrogen gas, and allowed to cool in the furnace.

The melt was taken out from the furnace and broken. It was found that the fracture consists of two parts. the outer black ring and the central white part. The boundary line of these two is quite sharp.

The lower the contents of carbon and other elements, which promote the graphitization, of the sample, the higher the melting temperature, the larger became the central white part.,

Of course, the rate of cooling of the melt had the marked effect on the size of the central white part.

The author carried out also the same experiment with a sample containing 2.8% C, 2.0% Si and the other elements very small, and obtained the same fracture, regulating the cooling rate of the melt and oxygen content of the current of nitrogen.

From above facts, the following results may be reduced.

1. Some graphite separates out in any case primarily from liquid, although its amount may be very small in some case, as the stable system of the equilibrium diagram of Iron-Carbon system.
2. The separation of the primary graphite is greatly hindered by the oxidizing atmosphere or oxides in the melt.
3. Any cast iron can be converted into white when heated above a certain high temperature but the temperature is greatly depressed by the weakly oxidizing atmosphere.

I 概 要

不純物の極めて少ない鑄鐵を純粹な窒素瓦斯中にて約 1,400°C の高溫度に加熱熔解したる後冷却すると外側は共晶黒鉛組織にて内部は白鉄組織を有するものを得る此事實は鐵-炭素系二重平衡圖に依

りて容易に説明される。従つて該説の實驗的證明である。

II 緒 言

鑄鐵の黒鉛に關する研究は内外共に其數甚だ多く之に關する新らしい現象事實が発見されて黒鉛發生の理論も段々明瞭になつて來た。

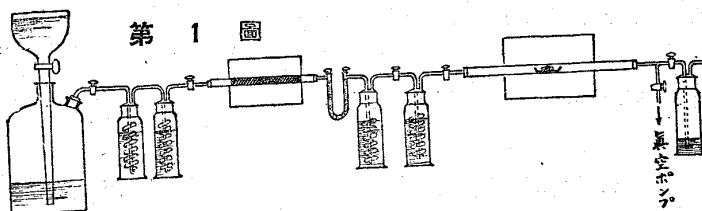
從來黒鉛發生の理論に一次的に熔液より直接發生すると云ふ説と二次的に凝固セメントイトの分解に依ると云ふものと二説あるは述べる迄もない。

1906年 Benedicks⁽¹⁾が二重平衡圖を發表し Howe⁽²⁾は此説を確め次で R. Ruer⁽³⁾及 F. Goerens 二氏が不純物の極めて少い鑄鐵を其凝固點附近に於て僅かに溫度を上下して其熔融凝固を繰返す内に共晶溫度が $1,145^{\circ}\text{C}$ より $1,152^{\circ}\text{C}$ に變移し其破面は白鉄組織より黒鉛組織に變る事を発見して黒鉛が一次的に熔液より發生することを明かにした。其後 P. Goerens⁽⁴⁾, Bardenheuer⁽⁵⁾, Piwowarsky⁽⁶⁾, Klingenstein⁽⁷⁾ Meyer⁽⁸⁾等の實驗あり我國に於ては俵教授及淺原博士⁽⁹⁾の黒鉛化説、最近堀切氏及谷村氏等の研究あつて該説は漸く一般に認められる様になつた。

著者が此處に述べんとする事は黒鉛化の一現象であつて黒鉛が直接熔液より發生することの實驗的證明である。從來發表された數多の黒鉛化に關する實驗を見るに酸素及び他の化學作用を有する瓦斯を防ぐ點に於て又は容器等の點に於て實驗上面白からざる點があるので著者は特に此點に注意して本實驗を行つて見たのである。

III 實 驗

實驗方法及裝置 約 4 瓦程の鑄鐵の小なる試料を磁製皿に取り之を第 1 圖に示す裝置の電氣爐の磁製管中に入れ其中の空氣を真空ポンプにて充分に吸ひ取り窒素瓦斯を通じ $1,400^{\circ}\text{C}$ 迄の高温に 10 分乃至 20 分間保持し爐内冷却の後試料を取り出し其破面を檢査した。磁製管は長さ 600mm 内徑 20 mm のものを使用した。窒素瓦斯はポンプより取り之を洗滌し特に酸素の除去に注意した。



試 料

實驗試料として次の 3 種を選んだ。

瑞典白鉄鐵 炭素 3.60%

硅素 0.10% 滿俺 0.10%。

低炭素鑄鐵。炭素 2.56%。此は瑞典白鉄鐵に電解鐵を加へて熔製した。

硅素含有鑄鐵。炭素 2.80%、硅素 2.05%。此は瑞典白鉄鐵に電解鐵と金屬硅素を加へて熔製した。

此等の試料は皆金型に鑄込んで徑 6mm 長さ 100mm の棒狀にし之を約 20mm の長さに切斷して實驗に使用した。

A 瑞典白鉄鐵に就ての實驗

實驗 No. 1 試料を $1,410^{\circ}\text{C}$ に 20 分間保持して爐内冷却す ($1,200^{\circ}\text{C}$ より $1,050^{\circ}\text{C}$ 迄冷却するに 5 分間を要す。以下特別の場合を除き皆同様なり)。

此試料の破面を見ると寫眞第 1、第 2 及第 3 圖に見る如く外側は黒鉛組織にして内部は白鉄組織である、此兩組織の境界線は甚だ劃然として居る。又試料の表面は黒色にして光澤強く指端を觸る時は滑かにして且つ黒く染むを以て黒鉛なること明かである。黒鉛組織は尙試料の内部にも發生して黒き球狀の斑點を生じ白鉄部は此等の黒鉛組織にて圍まれたる形を取る。特に寫眞第 2 圖に於て黒鉛の斑點は全く白鉄部の中に存在して居る。

實驗 No. 2 $1,350^{\circ}\text{C}$ に 10 分間保持して爐内冷却す、此試料は全部黒鉛組織にして内部に白鉄が生じない。

實驗 No. 3 窒素瓦斯中に微量の酸素の存在する様にして $1,410^{\circ}\text{C}$ に 20 分間保持して爐内冷却す。寫眞第 4 圖に見る如く白鉄部は大となる。且内部に黒鉛斑點を發生しない。従つて白鉄部は試料の外形と相似形を爲す。寫眞第 5 圖は試料の上部には外側黒鉛は發達せず。

實驗 No. 4 更に酸素を増して實驗したるに黒鉛は發生せず、全く白鉄組織となる。

實驗 No. 5 $1,350^{\circ}\text{C}$ に 10 分間保持して冷却速度を大にした。冷却速度を大にするには爐體を移動して磁製管を空氣中に露出する様にした。第 6 圖に見る如く内部に多くの黒鉛斑點が發生し白鉄部は小さく且形も複雑である。

實驗 No. 6 前と同様 $1,350^{\circ}\text{C}$ に 10 分間保持し冷却速度を前より幾分大にした。黒鉛は極めて薄く表面に發達し内部は白鉄組織にて其中に極めて小なる黒鉛の斑點が多數發生した。寫眞第 7 圖は表面の黒鉛組織を擴大したるものである。

實驗結果 $1,410^{\circ}\text{C}$ に加熱して爐内冷却すると

1. 外側に黒鉛組織、内部に白鉄組織を有するものを得る。尙黒鉛の斑點は内部に發生して白鉄部は此等の黒鉛の間に介在する。
2. $1,350^{\circ}\text{C}$ に 20 分加熱したるものでは、もはや、此組織は得られない、然し冷却速度を大にすれば、此組織を得られる然し内部に多數の黒鉛斑點を發生する。
3. 酸素を少しく含有する窒素中に加熱すると内部黒鉛斑點は發生せず。白鉄部は大きく且其形は試料外形と相似形を爲す。

B 低炭素鑄鐵に就ての實驗

實驗 No. 7 $1,410^{\circ}\text{C}$ に 20 分間保持して爐内冷却す。此試料は炭素含有量は前者に比して遙かに少きが故に黒鉛化の速度も小にして外側黒鉛層の厚さも薄く且内部黒鉛斑點を發生せず、従つて白鉄部は大である。(寫眞第 8 圖参照) 此試料の黒鉛部は前試料の場合に比して色淡い。

實驗 No. 8 $1,300^{\circ}\text{C}$ に 20 分保持して爐内冷却す。加熱温度低きに關せず黒鉛層の厚さ及白鉄部の大きさは前と差異なし。

實驗 No. 9 1,250°C に 10 分間保持して爐内冷却す。全部黒鉛組織にして外側は色淡きも内部色濃厚である。

實驗 No. 10 1,410°C に 20 分間保持し黒鉛發生溫度附近の冷却速度を小にした(1,200°C より 1,050°C 迄冷却するに 10 分間を要す即ち普通の爐内冷却の場合の 2 倍の時間を要す) 此場合は黒鉛層は厚く白鉄部は小となつた(寫眞第 9 圖参照) 尙充分冷却速度を緩くすれば全部黒鉛組織となる。

實驗 No. 11 1,410°C に 20 分保持して冷却し黒鉛發生溫度以上數度の所に 40 分間保持し冷却せるも何等變化を認められず。

實驗結果

1. 炭素量少きを以て黒鉛化速度もおそく白鉄部は出來易く 1,300°C に 20 分保持せるものと 1,400°C に 20 分保持せるものと差異なく内部黒鉛の發生を見ず。1,250°C に 10 分保持して冷却せるものは全部黒鉛組織にして内部に黒鉛の斑點を發生す。
2. 黒鉛發生溫度附近を緩かに冷却すれば黒鉛層は厚くなり、充分緩かに冷却すれば全部黒鉛組織となる。
3. 一旦高溫熔解を受けたものは黒鉛發生溫度迄の冷却速度は何等影響なし。

C 珪素含有鑄鐵に就ての實驗

珪素 2.05% の時の共晶成分は炭素約 3.7% なるを以て本試料は遙かに共晶成分以下である。

實驗 No. 12 1,410°C に 20 分保持して爐體をずらして磁製管を露出して最大急冷を行つた。試料は全く黒鉛組織である。

實驗 No. 13 冷却速度は装置上前實驗以上大にすることが困難なる故に本實驗では窒素瓦斯中に少量の酸素を混入して黒鉛化の速度を小にして實驗した。即ち 1,410°C に 10 分間保持し磁製管を露出して急冷した。試料は酸化されたる模様は無く破面は白鉄組織であるが表面に極めて光澤ある黒鉛の薄層を發生した寫眞第 10 圖は外側の黒鉛層を擴大して示せるものである。尙内部白鉄中に多くの黒鉛の小班點を生ず。

實驗結果

1. 本試料は黒鉛化速度大にして本装置では如何に急冷するとも白鉄組織は得られない。それで窒素瓦斯中に少量の酸素を混入して白鉄化する事が出來た。
2. 本試料に於ても表面に極めて薄い黒鉛層が發生す、冷却速度を小にすれば此黒鉛層は厚くなるが内部にも黒鉛發生して全部黒鉛組織となる。

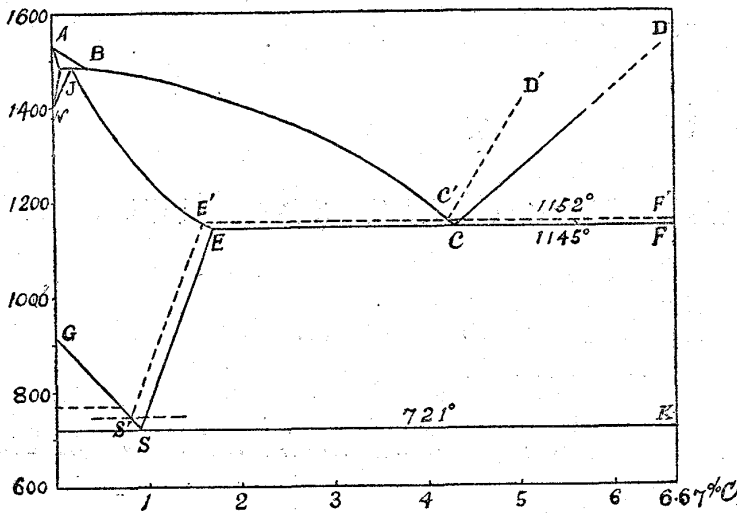
D 過共晶鑄鐵に就ての實驗

瑞典白鉄鐵を木炭製ポートに取つて 1,410°C に長く加熱した。黒鉛は一次的に試料の外側に發生し次に共晶黒鉛其内側に凝固する。此場合に就きては田熊氏⁽¹⁰⁾の面白き研究がある。内部共晶黒鉛の大きさは加熱溫度冷却速度、及び酸素含有量等に依つて變化する。寫眞第 11 圖は本試料の破面を示し寫眞第 12 圖は其顯微鏡寫眞で兩組織の境界部を示す。

IV 實驗結果に就ての考察

前述の如く不純物の極めて少ない鑄鐵を酸素を充分除去して高温度に保持して冷却すると黒鉛は外側に發生し内部に白鉄組織を有するものを得る。此組織を檢鏡すると寫眞第 13 圖の如く先づ初晶オーステナイトが結晶し次に共晶黒鉛組織が凝固せることが解る。内部は初晶オーステナイト及びレーデビュライト組織にして白鉄組織である。

第 2 圖



寫眞第 15 圖は寫眞第 1 圖の外側黒鉛組織を示し寫眞第 16 圖は低炭素鑄鐵にて冷却速度を充分小にして全部黒鉛となりたるものゝ組織である。共晶黒鉛は多少發達せるを見る。又試料内部に發生せる斑點も亦共晶黒鉛組織なる事は寫眞第 14 圖にて明かである。同圖は寫眞第 2 圖の白鉄部の中央にある斑點の顯微鏡寫眞である。尙内部黒鉛斑點は外側黒鉛よりも色濃厚である之は初晶オーステナイトの多少に依る。

此等の事實は鐵-炭素系二重平衡圖に依つて容易に説明し得る。

試料が次第に冷却して共晶黒鉛發生温度即ち 1,152°C に達すれば試料の外部は最も速く冷却するを以て先づ外周に共晶黒鉛を凝固し次第に試料の内部へ同心圓的に發達する。此共晶温度の等温面は次第に同心圓的に試料の内部へ移動する。此移動速度が或る深さに達すれば急に大となることは容易に想像し得る。此速度が黒鉛發達速度より大となる時は、もはや、黒鉛は發達せず、内部の溶液は不安定平衡状態となり 1,145°C の不變點に達して凝固して白鉄組織となる。若し冷却速度を小とすれば等温面の内部への移動速度は小となり黒鉛層は厚くなり、充分冷却速度を小とすれば全部黒鉛組織となる。

かくの如く兩共晶點の間に 7°C の温度差がある故に内外組織の境界線は劃然と表はれるのである。然らば黒鉛の、もはや、發達せざる外側黒鉛内側或は全く白鉄部の内部に共晶黒鉛の斑點を生ずるは如何なる理由かと云ふに之は簡単に次の如くに説明し得る。

試料が低温度にて加熱溶解された場合の如く溶解せざる黒鉛核の存在を想像し得る場合或は他の何等かの原因にて黒鉛發生速度が大にして黒鉛の共晶温度面の移動速度よりも大なる點の存在を想像し得べし。かくの如き點に於ては黒鉛は尙發達する。而してそれを中心として放射狀に發達する故に球狀の斑點となる。

内部黒鉛斑點は低炭素鑄鐵には發生し難く、又高温度に加熱されたるものゝ酸素や酸化物の存在す

る場合には發生し難い事は實驗にて明かである。此等の事は鑄鐵は高温度に加熱する程白銑化すると云ふ事實と一致する。

鑄鐵に及ぼす熔解温度の影響に就ては前記諸著者に依つて研究された。即ち鑄鐵は高温度熔解する程白銑化する。此現象は本實驗に於ても見ることが出来る。即ち高温度にて熔解されたる物程白銑部は大となるを見た。此處に注意すべきは微量の酸素に依つて著しく白銑化が促進される事である。換言すれば微量の酸素の爲めに白銑化温度が著しく降下することである。

V 結 論

著者は出来るだけ酸素並に化學作用を有する瓦斯の接觸を防ぎ且容器は黒鉛化に影響のない磁製皿を使用して實驗を行つた。その結果から次の結論を得る。

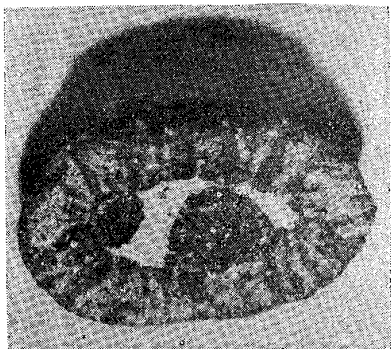
1. 各種の試料に就て外側に共晶黒鉛内部に白銑組織を有するものを得た此現象を鐵—炭素系二重平衡圖に依りて説明した。従つて該説の實驗的證明である。
2. 黒鉛は如何なる場合にても多少は液體より直接に發生するも酸素の存在は大にこの發達を阻止する。而して不安定平衡状態となつて白銑組織となる。
3. 鑄鐵を或高温度に熔解すると白銑化するが此温度は微量の酸素の存在に依りて大に低下する。

終に臨み御指導下された依教授に對し厚く感謝の意を表す。尙砂鐵研究室梅津七藏氏の御援助を感謝す。實驗に手傳はれた森田一男君の勞を謝す。(昭和 4 年 8 月 26 日)

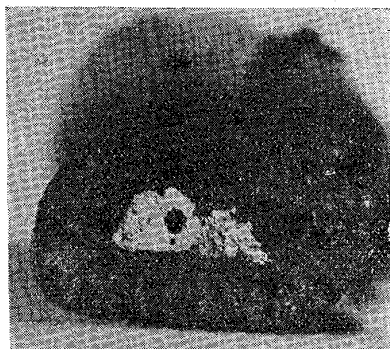
参 考 論 文

- | | |
|--|--|
| (1) Metallurgie 3 1906 S 393/5 425/41 466/76 | (6) St u E 45 1925 |
| (2) Metallurgie 6 1911 S 56/83 105/27 | (7) Giess Zeit. 1927 S 335/40 |
| (3) Ferrum 14 1916/17 | (8) St u E 47 1927 S 294/97 |
| (4) St u E 45 1925 S 137 | (9) Journal, Iron & Steel Inst. 1919 p.565 |
| (5) St u E 47 1927 | (10) 鐵と鋼第 11 年第 10 號 |

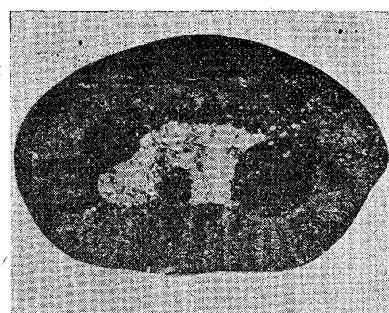
第 1 圖 ×3



第 2 圖 ×3



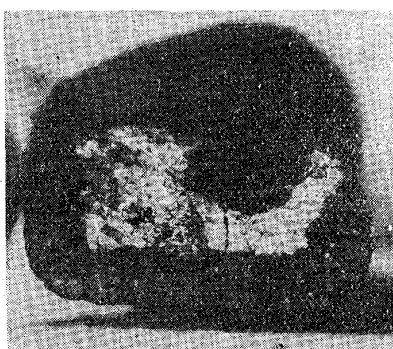
第 3 圖 ×3



第 4 圖 ×3



第 5 圖 ×3



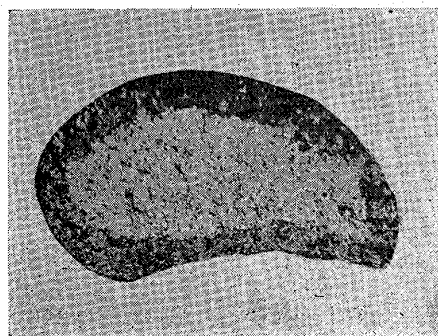
第 6 圖 ×3



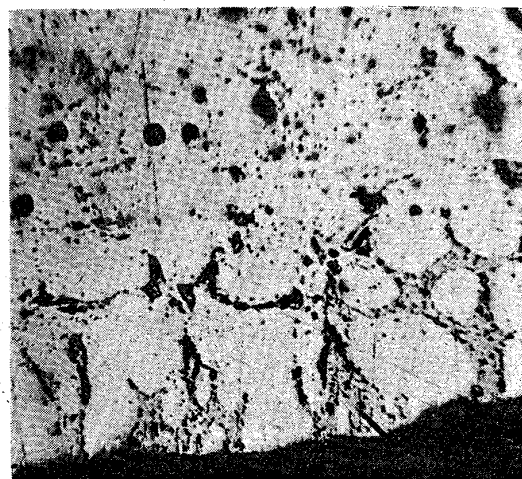
第 7 圖 ×60



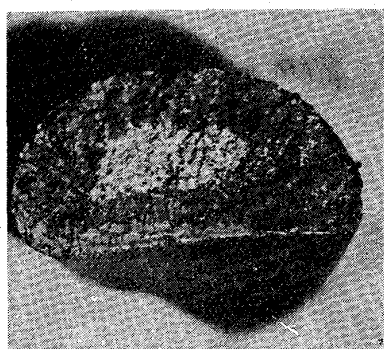
第 8 圖 ×3



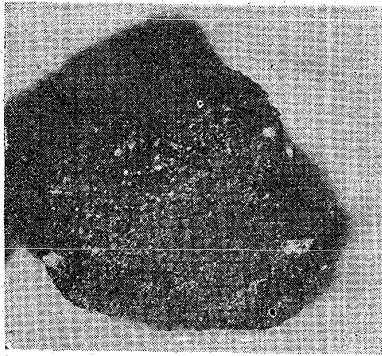
第 10 圖 ×60



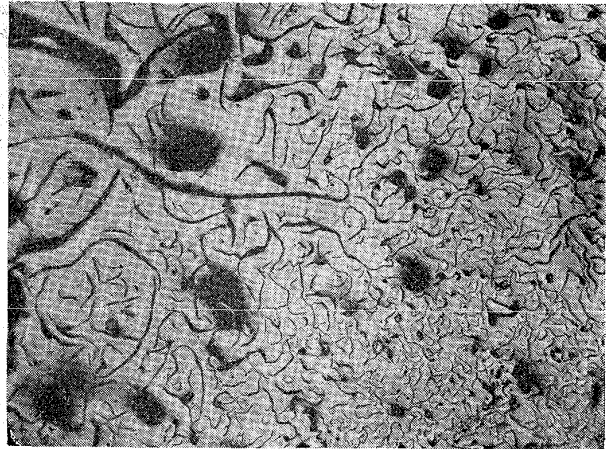
第 9 圖 ×3



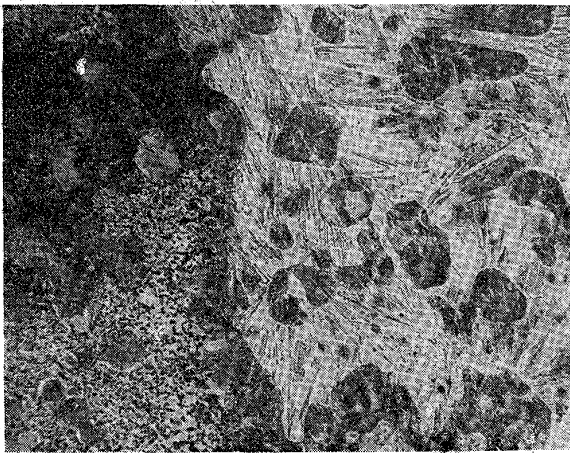
第 11 圖 ×3



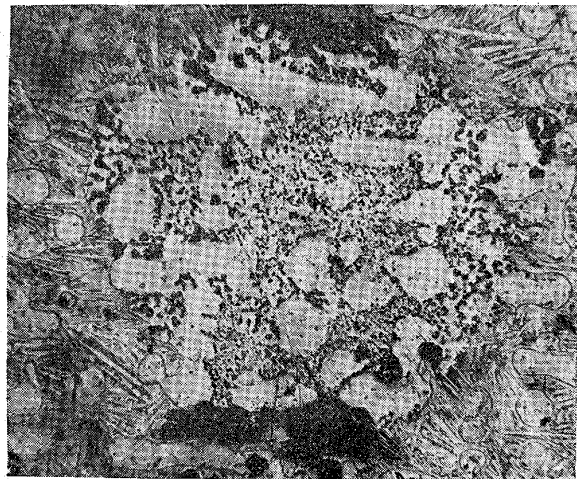
第 12 圖 ×60



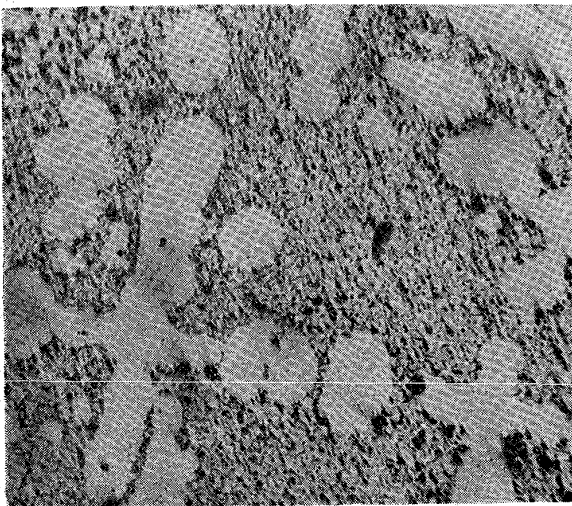
第 13 圖 ×60



第 14 圖 ×60



第 15 圖 ×100



第 16 圖 ×100

