

鑄鐵の黒鉛組織に及ぼす瓦斯及び熔解温度の影響

附 鑄鐵の炭素定量に就いて

(日本鐵鋼協會 第6回講演大會講演)

田 中 清 治

EFFECTS OF GASES AND MELTING TEMPERATURES UPON GRAPHITE STRUCTURE OF CAST IRON. APPENDIX, ON THE DETERMINATION OF TOTAL CARBON OF CAST IRON.

by Seiji Tanaka.

SYNOPSIS:— Swedish pig iron (3.60% C, 2.30% Si) was heated in the hydrogen stream to 1250°C & kept at this temperature about 20mins., then replaced the hydrogen with CO by means of a vacuum pump and allowed to cool. By this method, very fine graphite structure was obtained. The same structure was also obtained by Solidifying the melt in vacuum, to eliminate the effect of hydrogen, instead of replacing the hydrogen with CO. The sample was heated at temperatures up to 1500°C and Studied also the effects of melting temperature upon the graphite structure of cast iron.

In the case of the sample purified by melting in the hydrogen stream, the effect of melting temperatures was not remarkable, especially in the case of the Synthetic cast iron from electrolytic iron and Sugar carbon.

From these facts, the author gave some discussion on these problems.

目 次

- 第 1 節 緒 言
- 第 2 節 瓦斯の影響
- 第 3 節 實驗結果並に考察
- 第 4 節 熔解温度の影響
- 第 5 節 實驗結果並に考察
- 第 6 節 結 論

附 鑄鐵の炭素定量法に就いて

第 1 節 緒 言

本研究を述ぶるに當り先づ之に關する主なる文献を擧げる。

熔融鑄鐵中に吸收されて居る瓦斯の成分及び量に關し Piwowarsky¹⁾ の研究に依れば次表の如し。

(鑄鐵 3.25% C 1.90% Si 0.038% P 0.03% S)

| | CO ₂ % | N ₂ % | H ₂ % | CO% | CH ₄ % | Vol cc./100gm |
|--------|-------------------|------------------|------------------|-------|-------------------|---------------|
| 1580°C | 21.44 | 12.04 | 23.00 | 23.42 | 10.07 | 21.44 |
| 1340°C | 16.93 | 20.00 | 32.38 | 28.91 | 9.85 | 5.36 |

(耐酸鑄鐵 0.29% C 16.34% Si 0.27% Mn.)

| | | | | | | |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 1530°C | 12.16 | 8.10 | 45.10 | 6.48 | 23.25 | 6.67 |
| 1400°C | 11.95 | 27.24 | 41.30 | 10.70 | 8.81 | 8.52 |

之に依れば窒素は割合に少なく水素及メタンの割合に多きを知り得る。岩瀬氏の研究に依れば水素及び窒素の熔融鑄鐵の溶解度は温度上昇と共に増加し、一酸化炭素は急激に減少する。又鋼塊氣胞中の瓦斯の成分に就き Muller 氏¹⁾ に依れば次の如し。

| | H ₂ % | N ₂ % | CO% |
|-------------|------------------|------------------|-----|
| ベセマー軌條鋼 | 90.3 | 9.7 | — |
| 同上 (滿俺鐵附加前) | 88.8 | 10.5 | 0.7 |
| 同上 (滿俺鐵附加後) | 77.0 | 23.0 | — |

低炭素の場合は一酸化炭素は極めて少なく大部

¹⁾ Piwowarsky, St. u. Ei. 1927 S. 698~702

¹⁾ Oberhoffer—Das technische Eisen 1924 S. 155.

分は水素なるを知る、鑄鐵の場合は炭素多き故に炭酸瓦斯及び一酸化炭素の含有大なると共に水素も亦大なり。

固體鐵中に吸収され居る瓦斯に關し Oberhoffer 及び Piwowarsky 氏¹⁾の研究に依れば水素は最も多く一酸化炭素及窒素は極めて少ない。

鑄鐵中の酸素に關し Johnson 氏²⁾³⁾は酸素を多量に含有せる鑄鐵は強靱にして且冷剛作用を有し、又極めて強靱な木炭銑鐵は水素法に依つて酸素を定量せるに 0.04~0.10% の酸素を有し、普通木炭銑は 0.015~0.025% の酸素を有すと、Shaw⁴⁾氏は骸炭銑、木炭銑、冷風銑、熱風銑等の性質の差異は酸素に起因すと云つて居る。Oberhoffer 及び Piwowarsky 氏⁵⁾等は水素法にて骸炭銑鐵中の酸素を定量せるに平均 0.022% 又木炭銑鐵は平均 0.032% なる結果を得た。又木炭銑に於ては珪素含有量大なる程酸素量の大なる結果を得た、そこで臭素法に依つて珪酸量を定量せるに珪素含有大なる物程珪酸量の大なるを見た。Eckmann Jordan 及び Jominy 氏⁶⁾等も同様の事を述べ木炭熔鑄爐では温度低き故に珪酸が還元されない爲めであらうと云つて居る。Oberhoffer 氏等は熔銑爐鑄鐵に就ても同様な關係のある事と述べて居る。

鑄鐵の黒鉛化に及ぼす瓦斯の影響に就ては澤村氏⁷⁾の研究がある。氏は鑄鐵を種々の瓦斯中に

加熱して黒鉛化を比較して居る。

次に鑄鐵の熔解温度の影響に就ても多くの文献がある。Hailstone¹⁾ 及び Northcott 氏²⁾は何れも高温熔解に依つて黒鉛量を減じ鑄鐵の機械的性質を改善するを述べ、本多村上兩氏³⁾は、此現象は、高温に熔解する程瓦斯發生量を減ずるためなりとして居る。Piwowarsky⁴⁾は瑞典木炭銑鐵を黒鉛坩堝又はマグネシア坩堝に入れタンマン電氣爐にて 1,800°C 或はそれ以上まで加熱して黒鉛含有量を試験した、其結果に依ると、1,500°C 迄は次第に黒鉛量を減じ、それ以上では増加する事を見た、又珪素含有瑞典銑鐵では 1,400°C 迄は次第に黒鉛を減じ、それ以上では増加するを見た、氏は此現象を $3Fe + C \rightleftharpoons Fe_3C$ なる反應の實熱量の變化に依つて説明して居る、又氏は黒鉛組織は高温に加熱する程微細化するを認め且冷却の際に過冷の現象を伴ふ事を實驗した。此現象は加熱する程黒鉛核は熔解する爲めなりと説明して居る。Sauerwald 及び Bardenheuer⁵⁾等も同様である。Bardenheuer 及び Zeyen⁶⁾兩氏は珪素含有瑞典銑鐵及熔銑爐鑄鐵に就きタンマン爐にて大氣中に熔解し各温度に加熱したる後 1,200°C に冷却し、同温度にて銅鑄型に鑄込んだ。此實驗では黒鉛の逆轉は見出されなかつた、次に眞空爐及びタンマン爐にて熔解し各温度に加熱したる後徐冷した。眞空爐の實驗では

1) Oberhoffer u Piwowarsky, St. u Ei. 1922 S. 801

2) Johnson, Trans. Am. Inst. Min. Eng. 50 1915 p. 344-404

3) " Found. Trad. J. 21 (1919)

4) Shaw, Found. 49 (1921) p. 759

5) Oberhoffer u Piwowarsky, St. u Ei. 47, 1927. S. 524

6) Eckmann, Jordan & Jominy, Found. 54 (1926) p. 506

7) 澤村、水曜會誌第6卷第2號(昭和4年12月)

1) Hailstone, Carnegie Schol. Mem. Bd. 5. 1913 p. 51

2) Northcott Found. Trad. J. 1624 p. 515

3) 本多、村上 Scien. Rep. Tohoku. Univ. 1921

4) Piwowarsky St. u Ei. 1925 S. 1455

5) Bardenheuer, St. u Ei. 26 Mai 1927

6) Bardenheuer u Zeyen; St. u Ei. 48. 1928. S. 515; Giesz 15. 1928 S. 354

溫度上昇するに従ひ黒鉛は微細になり且其量が増す傾向を示した。又空氣中にて熔解せる場合より遙かに低温に於て黒鉛は微細になる事を見出した。1,200°C の時に已に黒鉛は微細になつた。空氣中にて熔解せる結果は區々であつた。又熔解した試料の外周には黒鉛は發達した、之は坩堝の外壁の作用なりとし、前述 Piwowsky の黒鉛の逆轉は 1,500°C 附近にて此影響大なる爲めなりと述べて居る。Klingenstein 氏¹⁾ は 1,400°C の他に 1,300°C に第 2 の逆轉のある事を認めた、氏は、溫度上昇と共に黒鉛核の減少すると共に、一方セメントタイトの解離に依つて黒鉛核を發生する、而して此の解離は溫度上昇と共に増す故に逆轉の現象が起ると云つて居る、又珪素を含有するものでは此解離反應は大なる故に珪素を含まざるものより低溫度に於て此現象が起るべしと説明して居る。其他 F. Meyer, Wedemeyer²⁾ 等も逆轉の現象を認めた。Hanemann 氏³⁾ の實驗では此象現は或時は起り或時は起らなかつた、之に對して彼は獨特の説を爲し逆轉の現象を認めて居ない。Kerpely 氏⁴⁾ は Piwowsky 氏と同様であるが高溫度に於て該生成物が溶液に作用する結果なりとした。谷村氏⁵⁾ 堀切氏⁶⁾ 齋藤氏⁷⁾ 等の有益なる研究報告がある。谷村氏に依れば冷却速度の大なる場合は熔解溫度の高い程白銑となり易いが冷却速度の徐々なる場合は、高炭素、高珪素鑄鐵では 熔解溫度の高い程黒鉛折出の割合

は多く、高炭素にして珪素餘り高からざるものは 1,400°C 迄は黒鉛を減じそれ以上では増加する。

尙其他多くの文献あれど要するに以上の範圍を出でぬ、瓦斯は如何なる状態にて鑄鐵中に吸収され居るか又之が黒鉛化に及ぼす機構等は勿論不明である。木炭銑・骸炭銑との性質の差異は何に起因するかは最も重要な問題であるが尙全く不明である、鑄鐵の熔解溫度の影響等に就ても、種々の假説に依つて之を説明するに止る現状である。著者は此困難なる問題に對し幾分にも新しい現象を發見し又一步にても開拓し得ば幸甚と思ひ本研究に着手した次第である。

第 2 節 鑄鐵の黒鉛組織に 及ぼす瓦斯の影響

鑄鐵を種々の瓦斯中に凝固せしめて其黒鉛組織は如何に變化するかを見た、又鑄鐵を豫め水素氣中に熔解して純粹にし又は眞空中に熔解して實驗を試みた。

實驗試料 瑞典銑鐵と珪素鐵とを電氣爐にて熔解し之を金型に鑄込み、15 乃至 20 瓦の大きに切斷して實驗に供した其の成分は次の如し。

3.60% C. 2.30% Si. 0.04% Mn.

0.015% S. 0.010% P.

又釜石骸炭銑（生子銑）は 15 乃至 20 瓦に切斷して實驗に供して其成分は次の如し。

3.58% C. 2.15% Si. 0.37% Mn.

0.075% S. 0.156% P.

實驗裝置 從來多くの文献に發表されたる研究方法は殆んど全く實地作業を實驗室的に小仕掛に爲したるに過ぎず、著者は此點に特に注意して裝置は充分氣密にし瓦斯等も充分に純粹に洗滌するに努めた。電氣爐はカーボランダムの加熱體を有

¹⁾ Klingenstein, Giesz. Zg. 1927 S. 335

²⁾ Wedemeyer, St. u. Ei. 29. April. 1926

³⁾ Hanemann St. u. Ei. 47 1927 S. 693

⁴⁾ Kerpely Giesz. Zg. 23 1926 S. 435

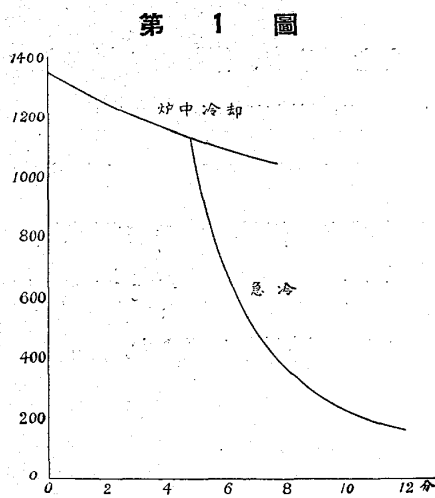
⁵⁾ 谷村 九州帝國大學工學彙報 第 1 卷 第 3 號、鐵と鋼第 13 年第 11 號

⁶⁾ 堀切 大阪工業試驗所報告 第 7 回 第 5 號、第 16 號

⁷⁾ 齋藤 鐵と鋼 第 15 年第 8 號 662 頁

するもので 1,500°C 迄は容易に加熱し得る、試料は磁製ポートに採り之を石英管又は磁製管中に入れて加熱す。一酸化炭素瓦斯は蟻酸と濃硫酸とより製し、窒素瓦斯はポンプより取り、先づ赤熱銅に通じ更にパイロガロール液中を通じ、濃硫酸及び五酸化磷にて乾燥した、パイロガロール液は水素瓦斯中にて作り僅かに褐色の透明な状態にて使用した。真空ポンプとしてゲーデ廻轉式ポンプ又は水銀蒸氣ポンプを使用した、ゲーデ廻轉式ポンプは水銀柱 3mm 迄、水銀蒸氣ポンプは $\frac{1}{100}$ mm 迄容易に爲し得る。

實驗 試料を磁性管又は石英管中に入れ中の空氣を充分排除する様にして目的の瓦斯を通じ、任意の温度迄加熱す、加熱速度は 1,250°C 迄に約



40 分にした、冷却の際は電流を切つて自然冷却せしむ、又急冷を要する時は電氣爐をずらして石英管を空氣中に露出して冷却せしめた、その冷却状態は第 1 圖に示す如くである。

A. 瑞典鉄鐵

實驗 No.1 瑞典鉄鐵を窒素瓦斯中に加熱し 1,250°C に 10 分間保持したる後自然冷却せしむ、此顯微鏡組織は寫眞 Fig. 1 に示す如く黒鉛はよく發達して居る。

實驗 No.2 窒素氣流中に加熱し 1,250°C に達せる時直に真空ポンプに依り一酸化炭素に置換し

同温度に 10 分保持したる後自然冷却す。試料は美麗なる銀白色を呈し其破面も亦銀白色を呈し黒鉛結晶は著しく發達して居る、寫眞 Fig. 2 は其顯微鏡組織である、黒鉛は長き棒状を呈す、此の美麗なる色彩は種々の瓦斯の下に種々の状態の下に實驗を試みたが此以外には得られなかつた。

實驗 No.3 水素氣流中に加熱熔解し 1,250°C に 15 分間保持したる後真空ポンプにて水素瓦斯を一酸化炭素に置換して冷却した。

此試料の破面は全く黒色にて黒鉛結晶の光澤は全く無く一樣な組織を呈し、極めて細き、金屬光澤を有する線にて網状を爲す、柔軟なれど頗る靱性に富みタガネに依つて切斷し難し、其顯微鏡組織は Fig. 3 に見る如く網の目にあたる所は極めて微細なる所謂共晶黒鉛より成り、肉眼にて網の絲に相當する部は黒鉛稍發達して居る、寫眞 Fig. 4 はピクリン酸にて腐蝕せるものにて、殆んどフェライトにして、パーライトは僅かに網の絲の所に存在するのみ、分析の結果

全炭素 3.57% 黒鉛炭素 3.39%

化合炭素 0.18%

實驗 No.4 前同様水素氣流中に加熱し 1,250°C に 15 分保持したる後真空ポンプを用ひて窒素に換置して冷却す、試料の破面を見るに内部は稍黒色なれど周邊は黒鉛發達し其結晶光澤を認め、網状組織を呈せず、又試料は切斷容易なり。

實驗 No.5 水素氣中に加熱し 1,250°C に 15 分間保持したる後一酸化炭素 80% 窒素 20% の混合瓦斯にて置換して冷却せしむ。破面は網状組織を呈すれども網の目は細く、網の絲の部は黒鉛發達して居る。更に窒素の割合を増し窒素を 50% と爲したるに網の目は更に細く網の絲の部は廣

くなつた、更に窒素の割合を増せば最早肉眼にて網狀組織を呈せざるに至る。然れど顯微鏡下にては尙微細黒鉛を認め得る。

實驗 No.6 前同様水素中に加熱し炭酸瓦斯にて置換したるに破面は網狀組織を呈せず黒鉛結晶の輝きを見る、然れども甚だ強靱にして切斷し難い點は注意すべき事である。

實驗 No.7 前同様水素氣流中に加熱溶解し 1,250°C に 15 分間保持したる後ゲーデポンプにて眞空にして冷却す、此程度の眞空度にては水素の影響を除去する事能はず鑄鐵は化合炭素を増し黒鉛は細長く發達せるを見る、次に水銀蒸氣ポンプにて眞空にした、此試料は實驗 No.3 の場合と全く同様に網狀微細黒鉛組織を有する其顯微鏡組織は寫眞 Fig. 5 である。

實驗 No.8 窒素氣流中に加熱し 1,250°C に 15 分間保持したる後水銀蒸氣ポンプの眞空中に冷却凝固せしめた破面は黒鉛發達し微細なる黒鉛組織を呈せず。

實驗 No.9 水銀蒸氣ポンプの眞空中に加熱溶解す、此場合は磁製管は使用されず、石英管を使用した、1,250°C に 40 分保持した、當初は瓦斯の發生を見たが次第に減少した、破面は黑色にして、強靱にして切斷困難なり、されど尙黒鉛の結晶を僅かに認め得る、次に 1 時間眞空中に加熱した、此場合は全く微細黒鉛のみにして肉眼にて網狀組織は見られず其顯微鏡組織は寫眞 Fig. 6 である。

實驗 No.10 水素中に溶解し 1,250°C に 15 分保持したる後一酸化炭素にて置換したる後極めて徐々に冷却す、その冷却速度は 1,160°C より 1,100°C 迄冷却するに 20 分を要した、その顯微

鏡組織は寫眞 Fig. 7 である、黑色微細の黒鉛は別に發達を示さざれど網の絲の部は黒鉛發達し且パーライト組織を呈す、此事實は黒鉛發達上注目すべき事と思惟す。

實驗 No.11 水素中に溶解し 1,250°C に 15 分保持したる後一酸化炭素に置換して冷却し 1,050°C より水中に急冷す、此試料は硬く且強靱にして大なるハンマーにて漸く破壊するを得た破面は全く焼入高炭素鋼の如き組織を有し、黒鉛は極めて微細な點狀として存在し、セメントタイトの如きは少しも無く、網の絲にあたる部はマルテンサイト組織を有して居る。

實驗 No.12 本試料に滿俺 0.04% を加へて眞空中に加熱し 1,250°C に 30 分保持したる後眞空中に冷却す、強靱にして破面は全く黑色にして何等黒鉛結晶の輝きを認めず、微細黒鉛組織を得た。寫眞 Fig. 10 は其の顯微鏡組織である。

實驗 No.13 本試料に磷 0.116% を附加して 1,250°C に 20 分眞空に保持したるに網狀微細黒鉛組織を得た、破斷の表面は奇麗にして、磷 0.06% 以下のものでは此組織は得られない然し網の絲は太い。

實驗 No.14 磷 0.13% のものは水素中に溶解し窒素にて置換して冷却するも網狀微細黒鉛組織を得た、然し此場合は網の絲の部は廣く發達して居る。

磷を加ふる時は甚だ網狀微細黒鉛組織を得易くなるか試料は脆弱になり破壊し安い。

B. 釜石 骸 炭 銹

實驗 No.15 水素中に加熱し 1,250°C に 40 分保持して一酸化炭素に置換して冷却す。網狀微細黒鉛組織は得られず。

実験 No. 16 水素気流中に加熱し 1,250°C に 2 時間加熱したる後一酸化炭素に置換し冷却す、水素は 1 時間 3 立の割合に通した、加熱管より出てたる瓦斯を醋酸カドミウム溶液中に通して硫化水素の量を測定した。

網状微細黒鉛組織は得られず。次に原試料との分析結果を比較すれば次の如くである、

| | S% | Mn% | P% |
|---------------------------|--------|-------|-------|
| 原試料 | 0.075 | 0.37 | 0.156 |
| H ₂ -2 時間加熱せる物 | 0.0170 | 0.345 | 0.16 |

硫化水素として逃げたる硫黄は 0.040% なり、又 MnS として揮發した硫黄 (実験 No. 18 参照) は満俺の減少量 (0.37-0.345) より計算すれば 0.015% である、試料中の残留硫黄分に合算すれば 0.072% となりて大體に原試料中の硫黄分と一致するを見る。

実験 No. 17 水素中に 1,250°C に 3 時間加熱して一酸化炭素に置換して冷却す。

試料は破壊し難い網状微細黒鉛組織を得た、其顯微鏡組織は寫眞 Fig. 8 である。

原試料との分析結果を比較すれば次の如し。

| | C% | S% | Mn% | P% |
|---------------------------|------|-------|-------|-------|
| 原試料 | 3.60 | 0.075 | 0.37 | 0.156 |
| H ₂ -3 時間加熱せる物 | 3.54 | 0.027 | 0.335 | 0.155 |

硫化水素となりたる硫黄は 0.054% MnS として揮發したるものは満俺の減量より計算すれば 0.020% となる依つて残留硫黄分を合併すれば 0.0767% となりて原試料の硫黄分 0.075 と全く一致した。かくの如きは偶然と思はるゝが注意すべき事と思惟す。

実験 No. 18 水銀蒸氣ポンプの真空中に 1,250°C に 1 時間保持したるに例の網状微細黒鉛組織を呈するを見た、(寫眞 Fig. 9) 石英管及び磁製ポートには黒色、褐色、黄色、赤色等の揮發

物の多量に附着せるを認めた、其附着物を採りて分析せるに硫黄及び満俺の存在するを確めた、試料を分析して原試料と比較すれば次表の如し、

| | C% | Mn% | P% | S% |
|-----------|------|------|-------|-------|
| 原試料 | 3.60 | 0.37 | 0.156 | 0.075 |
| 真空-3 時間加熱 | 3.61 | 0.27 | 0.158 | 0.019 |

本表より満俺及び硫黄は丁度 MnS の割合に失はれたる事は面白き事實である。

実験 No. 19 1,250°C にて真空中に 40 分保持したるに前同様の組織を得た、然るに 20 分保持したるものは此組織を呈せざるに至つた。

実験 No. 20 水素中に 1,250°C に 20 分加熱せる後此温度にて真空中に 15 分保持したるに前と同様の微細組織を得た、此に依つて水素にて豫め加熱せるものは真空中に依つて微細組織が得易くなる事が解る。

第 3 節 実験結果並に考察

窒素中にて加熱熔解せるものは皆黒鉛發達せるを見る、試料は脆弱にして破斷し易い。

水素中に加熱熔解し然る後一酸化炭素にて置換して冷却する時は極めて強靱なる破斷し難きものを得る、破面は網状微細黒鉛組織を呈し網の目に相當する所は極めて微細な所謂共晶黒鉛で、殆んどフェライトと黒鉛とよりなる、網の絲の部は黒鉛稍發達し化合炭素を幾分含有して居る、熔解温度高くなれば此部分は發達し化合炭素の量も大となる。一酸化炭素に窒素を混合すれば窒素の影響を受け窒素の割合増すと共に網の絲の部は發達し化合炭素を増す、而して窒素の割合 50% 以上になれば肉眼にて微細黒鉛組織を認め難きに至る。

以上の事實より窒素は黒鉛の發達を促し化合炭素を増し試料を脆弱ならしむる事が解る。

水素中に加熱溶解したる後、真空にし水素を除去すれば一酸化炭素にて置換したる時と同様な微細な組織を得る、然るに炭酸瓦斯を以て置換したるものは黒鉛發達して此組織を得られず、此等の事實より黒鉛の發達を促すものは鑄鐵中に含有され居る不純物（如何なるものが不明なれど酸化物、窒化物等）及び鑄鐵中に吸収され居る瓦斯の影響であることが解る。一酸化炭素は黒鉛の發達を促さず、且化合炭素の生成を促さない。然るに實驗 No. 2 に於ける如く不純なる鑄鐵に於ては一酸化炭素は直線狀の長き黒鉛を發生せしめ且、化合炭素を増さしむると共に美麗、銀白色を呈せしむるは面白き事實である。多くの文献に於て一酸化炭素は黒鉛の發達を促すことを認めて居るが之は本實驗に於けるが如く不純な鑄鐵の爲めであらう。

微細黒鉛組織は極めて徐々に冷却するも黒鉛の發達は極めて僅かである之に反して其周圍の網の絲に相當する部は黒鉛大に發達する。以上述べたる種々の事實より微細黒鉛組織は溶液より直接（或は間接にても）極めて瞬間的に黒鉛とフェライトと黒鉛に分離したものであらう又網の絲の部には不純物又は瓦斯等が偏析して黒鉛を發達せしめるのであらう。

燐又は滿俺を附加する時は微細黒鉛を得易くなるは一部脱酸作用に依るものであらう。

真空中に長く加熱溶解する時は滿俺及硫黄は MnS の割合に揮發する事實を見出した。

又釜石骸炭銑は水素中にて3時間以上加熱せざれば微細黒鉛を得られず、硫黄は 0.0027% にも低下し遙かに瑞典木炭よりも少くなつた、然るに真空中に加熱すれば極めて容易に微細化せしめる

事が出來、而して硫黄は 0.020% に低下したに過ぎない、此事實は、水素にては容易に除去する事の出來ない或る物を含有して居る事が想像出来る（實驗 NO. 18 参照）。

第4節 溶解温度の影響

試料を種々の氣流中にて 1,500°C 迄の温度に加熱して其黒鉛組織と其量を定量して溶解温度の影響を研究した。

實驗試料 前節の實際に使用せるものと同樣にして其成分を再記すれば、

C 3.60%, Si 2.30%, Mn 0.054%,
P 0.010%, S 0.015%

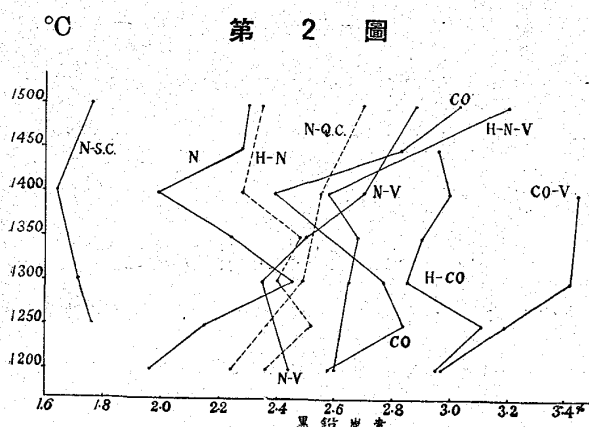
尙合成鑄鐵を以て實驗した、之は電解鐵と砂糖炭とより合成せるもので炭素 3.32% 其他の成分は痕跡である、試料は約 15 瓦の大きさに切斷して實驗に供した。

實驗裝置 之は前實驗の場合と同様である。

實驗方法 試料を磁製ポートに取り加熱管中に入れ任意の瓦斯中に加熱し、目的の温度に一定時間保持したる後電流を切り爐を自然冷却した。急冷の場合は電氣爐をずらして加熱管を空氣中に露出して冷却した。加熱温度及保持時間は次の如し、

| | |
|--------------|-------------|
| 1200°C...14分 | 1400°C...6分 |
| 1250°C...12分 | 1450°C...4分 |
| 1300°C...10分 | 1500°C...2分 |
| 1350°C...8分 | |

實驗 No. 21 (N-曲線) 試料を窒素氣流中に各温度に加熱して冷却す、其結果は第2圖 N-曲線である、曲線の逆轉は 1,300°C 及 1,400°C の2ヶ所にありて Klingenstein の結果と一致した、寫眞 Fig. 11 は 1,400°C、Fig. 12 は 1,500°C に加熱せるものである。1,500°C に加熱せるものは幾分黒鉛は微細になれる様なれど別段の變化な



し、1,300°C に加熱せるものは黒鉛量最大で且微細な黒鉛を含んで居る。

実験 No. 22 (H-N 曲線) 試料を豫め水素中に加熱熔解し1,250°C に約 15 分保持したる後窒素にて置換し約 800°C 迄冷却し再び温度を上げて各温度に加熱して冷却す其結果は第 2 圖 H-N 曲線である。

水素にて純粹にしたる試料では熔解温度の影響は殆んど表はれざるに至る、寫眞 Fig. 13 は 1,200°C に、Fig. 14 は 1,500°C に加熱したるものである、黒鉛は却つて低温度の方が細い傾向あり。

実験 No. 23 (N-V 曲線) 試料を窒素中にて各温度に加熱したる後冷却し、1,170°C に 5 分保持したる後水銀蒸気ポンプにて真空にしつゝ 5 分間此温度に保持したる後真空中に冷却す、其結果は第 2 圖 N-V 曲線である。

1,300°C 迄は變化なく、之より高温度になるに従ひ益々黒鉛量を増して居る、寫眞 Fig. 15 は 1,200°C に、Fig. 16 は 1,300°C に、Fig. 17 は 1,500°C に加熱せるものである、寫眞に依つて明かなる如く 1,300°C 迄は黒鉛の大きさ變化なく、1,500°C にては非常に微細化し、第 2 節に述べたる網状微細黒鉛組織である、然し網の絲の部は太

く發達して樹枝状結晶である。

実験 No. 24 (H-N-V 曲線) 試料を水素中に加熱し1,250°C に 15 分保持したる後、窒素瓦斯にて置換して800°C 迄冷却し再び温度をあげて各温度に加熱したる後冷却し、1,170°C に保持しつゝ水銀蒸気ポンプにて真空にし、約 5 分の後爐を冷却す、此結果は H-N-V 曲線である。1,400°C 迄は變化なくそれ以上の温度にて急に黒鉛炭素を増す寫眞 Fig. 18 は 1,200°C、Fig. 19 は 1,500°C に加熱せるものである。1,500°C のものは特に微細なる黒鉛組織を有して居る、此試料にも樹枝状結晶が發達して居る。

実験 No. 25 (CO 曲線) 試料を一酸化炭素瓦斯中にて各温度に加熱して冷却す、其の結果は CO 曲線である。

N 曲線と同様に熔解温度の影響は著しい、曲線の逆轉は 1,250°C 及 1,400°C の 2ヶ所にあり、特に 1,400°C のものは著しい、寫眞 Fig. 20 は 1,200°C に、Fig. 21 は 1,400°C に Fig. 22 は 1,500°C に加熱せるものである、1,250°C にて黒鉛は微細になり、1,400°C にて粗になり、1,500°C にて第 2 節に述べたる網状微細黒鉛組織をなして居る、顯微鏡寫眞にては微細黒鉛の内部は更に網状を爲して居る。

実験 No. 26 (H-CO 曲線) 試料を水素中に加熱したる後一酸化炭素に置換して各温度に加熱して冷却す、其結果は H-CO 曲線である。温度の影響は前曲線に比し著しく少ない、1,200°C 及び 1,250°C のものは網状微細黒鉛組織を示すか 1,300°C のものは網の絲の部分は發達し黒鉛も長くなつて居る、更に高温度になれば再び微細化する。寫眞 Fig. 23 は 1,450°C に加熱せるもので

ある。

實驗 No. 27 (CO-V 曲線) 試料を一酸化炭素中にて各温度に加熱したる後冷却し、1,170°C に保持しつゝ真空にし、5 分の後冷却す。此曲線は CO-V 曲線である。黒鉛炭素は皆多く、1,300°C に於て急に増加し殆んど全炭素は黒鉛化して居る、寫眞 Fig. 24 は 1,250°C に、Fig. 25 は 1,300°C に、Fig. 26 は 1,400°C に加熱せるものである、1,250°C に於けるものは黒鉛は長く發達して居る、1,300°C に於て始めて微細化する、1,400°C のものは特に微細である。

實驗 No. 28 (N-Q.C 曲線) 試料を窒素中にて各温度に加熱したる後冷却し、1,170°C に 5 分間保持したる後急に電氣爐をすらし加熱管を露出して急冷す、其結果は N-Q.C 曲線である。温度上昇と共に黒鉛量は次第に増して居る、寫眞 Fig. 27 は 1,300°C に、Fig. 28 は 1,500°C に加熱せるものである、黒鉛は高温度になる程微細化して居るが窒素中に加熱せる故に N-曲線の如く其影響著しからず。

實驗 No. 29 (N-S.C 曲線) 合成鑄鐵試料を窒素中に各温度に加熱し冷却す、其結果は N-S.C 曲線である、熔解温度の影響は殆んど表はれず、而して多くの文献では珪素を含有せざる鑄鐵の逆轉温度は 1,500°C なるに本實驗では 1,400°C である、寫眞 Fig. 29 は 1,250°C に、Fig. 30 は 1,500°C に加熱せるものである、此に依つて見る如く温度の影響は殆んどあらはれて居ない。

以上實驗結果を表示すれば次の如し。

| | | N | H-N | $\frac{H}{V}$ | N-V | CO | H-CO | CO-V | N-Q.C |
|------|------|------|------|---------------|------|------|------|------|-------|
| 1200 | 全炭素 | 3.59 | — | — | 3.58 | — | — | 3.58 | 3.58 |
| | 黒鉛炭素 | 1.96 | 2.36 | 2.60 | 2.44 | 2.60 | 2.95 | 2.97 | 2.24 |
| 1250 | 全炭素 | — | 3.53 | — | — | 3.58 | — | — | — |
| | 黒鉛炭素 | 2.15 | 2.52 | — | — | 2.84 | 3.11 | 3.19 | — |

| | | | | | | | | | |
|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| 1300 | 全炭素 | — | — | — | — | — | — | — | 3.59 |
| | 黒鉛炭素 | 2.45 | 2.40 | 2.65 | 2.35 | 2.77 | 2.85 | 3.42 | 2.48 |
| 1350 | 全炭素 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | 黒鉛炭素 | 2.24 | 2.47 | 2.68 | 2.49 | — | 2.90 | — | — |
| 1400 | 全炭素 | — | — | 3.49 | — | — | — | 3.58 | — |
| | 黒鉛炭素 | 1.99 | 2.27 | 2.58 | 2.70 | 2.39 | 3.00 | 3.45 | 2.55 |
| 1450 | 全炭素 | — | — | — | — | — | — | 3.42* | — |
| | 黒鉛炭素 | 2.28 | — | — | — | 2.88 | 2.96 | — | — |
| 1500 | 全炭素 | 3.57 | 3.57 | 3.46 | 3.54 | 3.57 | — | — | 3.57 |
| | 黒鉛炭素 | 2.30 | 2.35 | 3.20 | 2.88 | 3.03 | — | — | 2.70 |

* 特に少きは水素に加熱せるを再使用せる爲めなり

第 5 節 實驗結果並に考察

N 曲線及 CO 曲線の如くに試料をそのまま使用したる場合は熔解温度の影響は著しくあらはれる、之に反して試料を豫め水素氣中にて純粹にする時は H-N 曲線、H-CO 曲線及び合成鑄鐵即ち N-S.C 曲線の如く此影響は極めて少なくなる、又 CO-V 曲線、N-V 曲線、及び H-N-V 曲線では逆轉の現象は現はれない、而して N-V 曲線では 1,300°C 迄變化はないが、それ以上の温度では温度と共に黒鉛は増加して居る、CO-V 曲線では温度の上昇と共に増して居る。又 H-N-V 曲線では 1,400°C 迄は變りはないが、それ以上では急に黒鉛量は増加する。

此等の事實より逆轉の現象は鑄鐵中の不純物(酸化物、窒化物其他)に原因するものであらう、此等の不純物は水素に依り又は 1,400°C 以上の高温度に加熱する事に依つて分解するものであらう。

N 曲線、H-N 曲線等では 1,500°C に過熱するも微細な黒鉛の生じないのは全く窒素の影響である。

之に反して CO 曲線に於ては唯加熱したのみで 1,400°C 以上では極めて微細な黒鉛組織を得る、之は一酸化炭素は還元瓦斯なると共に黒鉛化を妨げざる爲めである。

H-N-V 曲線で 1,400°C 以上で黒鉛化が急に

進行するは此温度に於て始めて分解除去さるゝ物がある爲めであらう、恐らく酸化物であらう。水素による精製は不完全であつて尙分解せざる物の存在することは想像し得る。

N 曲線と $H-N$ 曲線は $1,500^{\circ}\text{C}$ に於て接近するは、此温度に於て不純物の分解する爲めであらう。前記 CO 曲線と同様に $CO-V$ 曲線では $1,300^{\circ}\text{C}$ 以下の試料は黒鉛は長く発達して居る、 $1,400^{\circ}\text{C}$ に於て始めて微細化する、然るに $H-CO$ 曲線に於ては $1,200^{\circ}\text{C}$ のものは已に微細化して居る、此等の事實より $CO-V$ 曲線では $1,300^{\circ}\text{C}$ 以下では不純物は除去され難い爲めであらう。

尙高温度に過熱せる試料には樹枝状結晶があらはれて之が網状組織の網の絲に相當する。

第 6 節 結 論

黒鉛組織に及ぼす瓦斯の影響並に溶解温度の影響に就て研究した結論として次の諸項を擧げることが出来る。

1. 窒素及水素瓦斯は鑄鐵の黒鉛化を妨げ黒鉛を長く発達させて化合炭素を増す。
2. 一酸化炭素瓦斯は黒鉛化を妨げず、然れども水素にて豫め純粹にせざる鑄鐵の場合は却つて黒鉛の発達を促し直線状の長き黒鉛を得る。然れども高温度に於ては黒鉛は微細化す、之れ不純物の分解する爲めなりと思惟す。
3. 鑄鐵を豫め水素氣流中に溶解して純粹にしたる後一酸化炭素にて置換するも、又は眞空中にて凝固せしむるも極めて強靱な網状微細黒鉛組織を得る、而して一酸化炭素に窒素を加ふる時は、窒素の割合増すと共に網の目は細くなり網の絲の部には黒鉛発達す。

4. 極めて徐冷するも此微細組織は発達せず網の絲の部のみ発達する。又高温度にて一酸化炭素に置換すれば此部は発達する。

5. 高温度溶解に依つても網状微細黒鉛組織を得るも、網の絲に相當する所は樹枝状結晶である。

6. 溶解温度に依る組織の變化は鑄鐵中の不純物及瓦斯の爲めである、鑄鐵本來の性質ではない。

7. 溶解温度の影響は瓦斯の影響に依つて異なる、從來多くの研究者は空氣中に於て實驗した、従つて窒素、一酸化炭素及び炭酸瓦斯の影響を考ふるを要す、文献中に、逆轉の現象を認めないのは窒素の影響特に酸化氣體の影響であらうと思惟する、尙試料中の不純物等にも起因する事は勿論である。

附 鑄鐵の炭素定量法に就いて

要旨、極めて徐冷された鑄鐵は黒鉛組織大に発達し大なる黒鉛片を含有す、かくの如き物の全炭素分を定量するに、商工省規格に従つて、試料を酸素氣流中に高温度に加熱するも炭素の燃焼不完全にして甚だ低い結果を得る、又酸化鉛の如き酸化劑を附加するも尙燃焼不完全なり、之れ大なる黒鉛片は充分燃焼する前に酸化鐵の爲めに被覆されて酸素の接觸を妨げらるゝ爲めである、而して固體炭素と酸化鐵との反應は極めて高温度に於てのみ盛んに起るものである。

かかる試料は第 2 節に述べたるが如くに黒鉛を微細化し、或は金型に鑄込み、白鉄組織となして定量するを要す。

大なる冷硬鑄鐵製壓延ロールの中心部は極めて徐冷せらるゝ結果黒鉛片は極めて大である、従つて此を普通の方法に定量する時は甚だ低い結果を

與へる、然れども豫め黒鉛を微細化して定量する時は冷硬部と同一の値を得ることを見出した。

尙炭素分析装置を改善して時間を短縮し且精確ならしめた。

炭素分析装置、商工省規格に依りたるものなれど真空ポンプを使用して發生せる炭酸瓦斯を完全に且速かに炭酸瓦斯吸収管に吸収せしむる事に務めた、炭酸瓦斯の置換を容易ならしむる點より燃燒管、洗滌装置及び U 字管等は能ふ限り容量の小なるものを使用することに注意した。

分析操作、試料はヤスリにて削り採つたもので 1mm 以下の大きさのものである、分析操作は普通の操作と差異なきも唯所要の溫度に所要の時間保持したる後真空ポンプにて瓦斯を酸素にて置換する點は異なる、即ち真空ポンプにて緩かに水銀壓力計 200mm 迄減壓した後酸素瓦斯を緩かに通じて常壓に達せしめ再び緩かに 200mm に減壓す、かくの如きことを 3 回繰返す事に依り充分に發生せる炭酸瓦斯を酸素に作りて置換し得る、此の操作に要する時間は 7 分乃至 8 分にて充分である。

分析試料、瑞典鉄鐵 (3.60% C, 2.30% Si 0.04% Mn 0.01% P 0.015% S)

No. 1 金型に鑄込みたるもの、白鉄組織

No. 2 窒素中に熔解凝固せるもの、(寫眞 Fig. 1)

No. 3 窒素に熔解し極めて徐冷せるもの其組織は寫眞 Fig. 31 である、黒鉛大に發達せり。

No. 4 窒素に熔解し急冷せるもの。

No. 5 水素中に熔解し真空中に凝固せしもの、(寫眞 Fig. 3)。

瑞典鉄鐵、(珪素含有せず)。

No. 6 金型に鑄込みにして白鉄組織。

No. 7 N 中に熔解極めて徐冷す。(寫眞 Fig. 32)

某工場製冷硬鑄鐵ロール。

No. 8 冷硬部にして白鉄組織。

No. 9 中心部より採れる試料 (寫眞 Fig. 33) にして黒鉛の大に發達せるを見る。

No. 10, No. 9 を水素中に熔解し真空中に凝固せしめたるもの。(寫眞 Fig. 34)

實驗結果、試料は全て 0.5000gm を採つた。

酸化鉛の白試験は 1gm に就き 0.0018gm

| 試料 | 定量結果 | 酸化鉛 | 加熱溫度 | 加熱時間 | 摘要 |
|--------|------|------|---------|------|-----------------------------------|
| No. 1 | 3.61 | 加へず | 1,100°C | 20分 | 金型鑄込、2.30% Si |
| No. 2 | 3.16 | " | " | " | N ₂ 中に熔解す |
| No. 3 | 2.98 | 1gm | " | " | 徐冷せるもの |
| No. 4 | 3.57 | 1gm | " | " | 急冷せるもの |
| No. 5 | 3.59 | 加へず | " | " | H ₂ 中に熔解し真空中に凝固せしむ |
| No. 6 | 3.74 | 加へず | " | " | 金型鑄込珪素含有せず |
| No. 7 | 3.32 | 1gm | " | " | 極めて徐冷せるもの |
| No. 8 | 2.97 | 1gm | " | " | 冷硬ロールの冷硬部 |
| No. 9 | 2.04 | 附加せず | 1,000 | 30 | 冷硬ロールの中心部 |
| 同上 | 2.30 | 1gm | 1,100 | " | 同上 |
| No. 10 | 2.90 | 1gm | " | " | 同上 H ₂ 中に熔解し真空中に凝固せしもの |

上表に示す如く徐冷したる試料は皆燃燒不完全なり特に No. 8 は著しい。

No. 8 試料に就き種々實驗を行つた、加熱溫度は 1,100° 乃至 1,300° 加熱時間は 15 分乃至 60 分迄種々變じて實驗した、其結果比較的低温で長く加熱せるものは稍大なる結果を示すも、高温のものに却つて低い結果を與へた。一度燃燒熔解せる熔融物を粉碎して鹽酸に溶解したるに黒鉛粉末の分離せるを確め、炭素燃燒不完全なる事が解つた。又此熔融物を碎き瑪璃の乳鉢にて充分に酸化鉛と混合し更に實驗したるに 2.70% の結果を得た、熔融物を粉碎する際に黒鉛粉末の損失せしものと思惟さる。

結論、極めて徐冷せるものは黒鉛大に發達し、炭素定量に當り黒鉛は酸化鐵の爲めに被覆されて

燃焼困難になるを以て、かくの如き試料は豫め黒鉛を微細化するを要す。金型鑄込の物、又は冷硬鑄鐵の如き白銑部は燃焼極めて容易なり。

大なる冷硬鑄鐵ロールの内外炭素量の著しく異なる現象ある如く聞くが、之は炭素の逆偏折等の現象では無く全く炭素定量法の不完全に歸すべきものと思惟す。

黒鉛を微細化すること無しに直接定量する方法の研究は最も重要な事である。

補記、炭素定量に関する二・三の事項。

空試験。商工省規格では 1,000° 乃至 1,100°C に保持し毎分約 100 cc の速度にて約 50 分間酸素を通したる時炭酸瓦斯吸収管の重量變化 0.0005 gm 以下となる迄繰返すのであるか、真空ポンプを使用して装置内の空気を速かに且完全に酸素にて置換する時は速かに此値に達せしむる事が出来

る。白試験の重なる重量増加の原因は酸素と空気との重量差に基くものなる故に完全に装置内の空気を酸素にて置換するを要す。

吸収管の栓は充分磨合せに注意し空気の漏洩なきものを使用するを要す、然らざれば吸収管内に空気が侵入して重量の變化を來す、尙温度と氣壓に就て注意すべきは勿論である。

普通の方法では發生せる炭酸瓦斯を短時間に完全に吸収管中に吸収せしむる事は困難である、假に 1cc の炭酸瓦斯が装置内に残留するならば約 0.0020gm の誤差を生ずる事になる、真空ポンプを使用すれば完全に且速かに炭酸瓦斯を置換吸収せしむることが出来る。

終りに臨み、御援助下された鈴木千代藏君、加賀美勝之助君、森田一男君に對して厚く感謝致します。

Fig. 1 ×100 (實驗 No. 1)

Fig. 2 ×100 (實驗 No. 2)

Fig. 3 ×100 (實驗 No. 3)

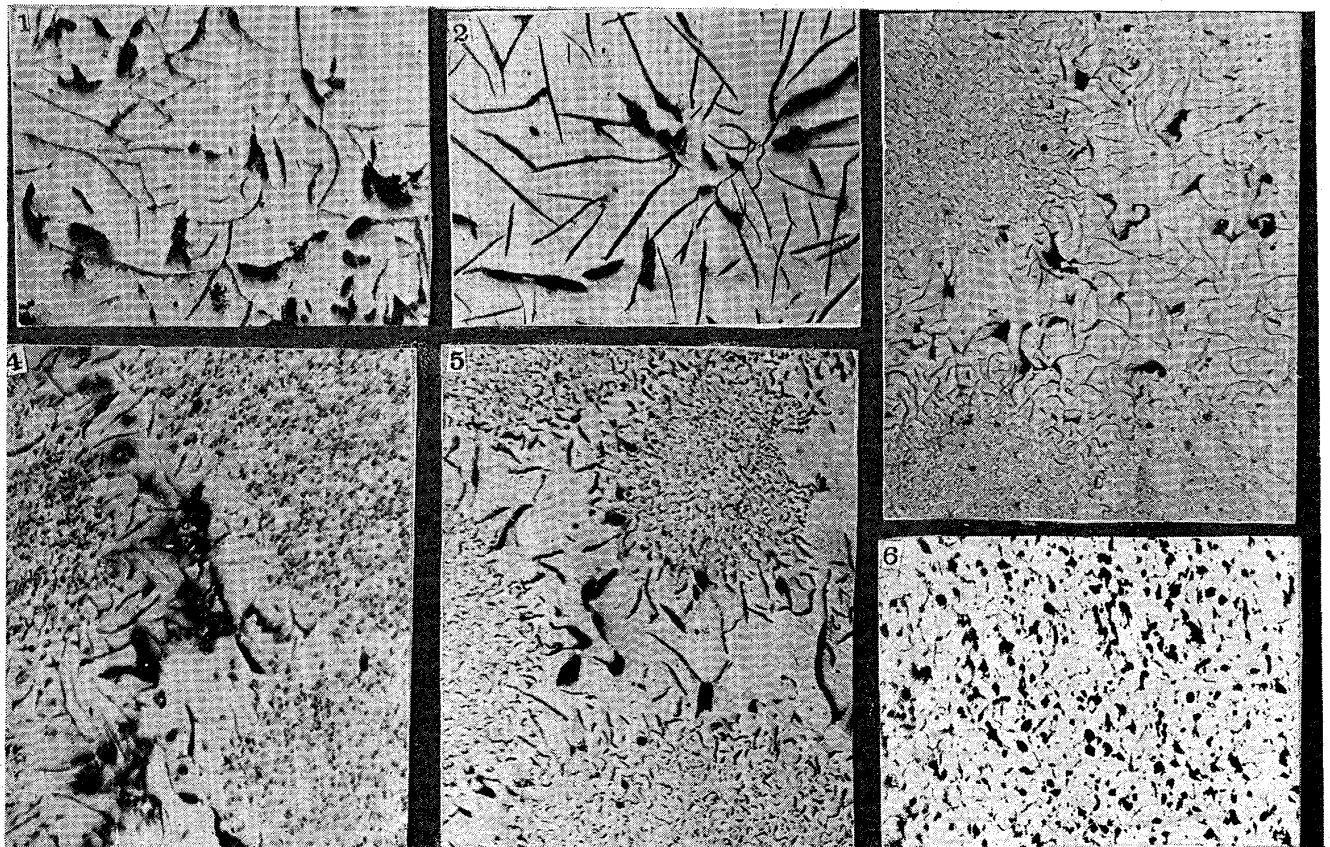


Fig. 4 ×100 (實驗 No. 3)

Fig. 5 ×100 (實驗 No. 7)

Fig. 6 ×100 (實驗 No. 9)

Fig. 7 ×100
(實驗 No. 10)

Fig. 8 ×100
(實驗 No. 17)

Fig. 9 ×100
(實驗 No. 18)

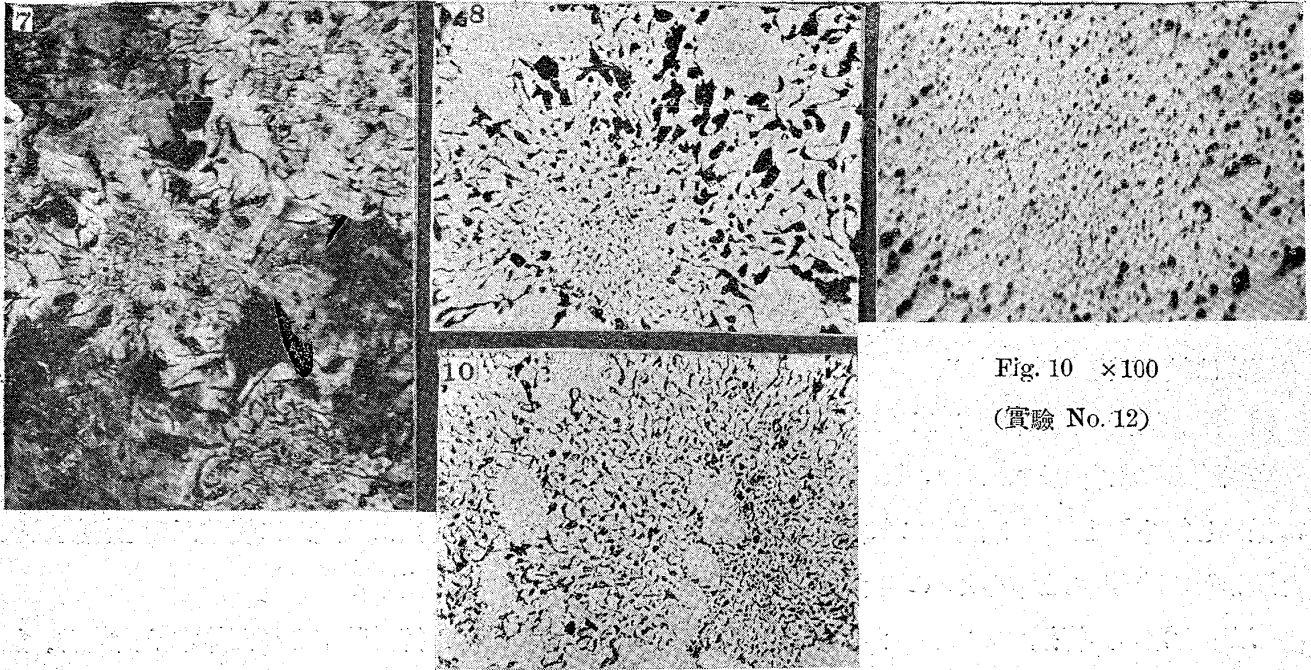


Fig. 10 ×100
(實驗 No. 12)

Fig. 11 ×100
N 曲線 1,400°C

Fig. 12 ×100
N 曲線 1,500°C

Fig. 13 ×100
H-N 曲線 1,200°C

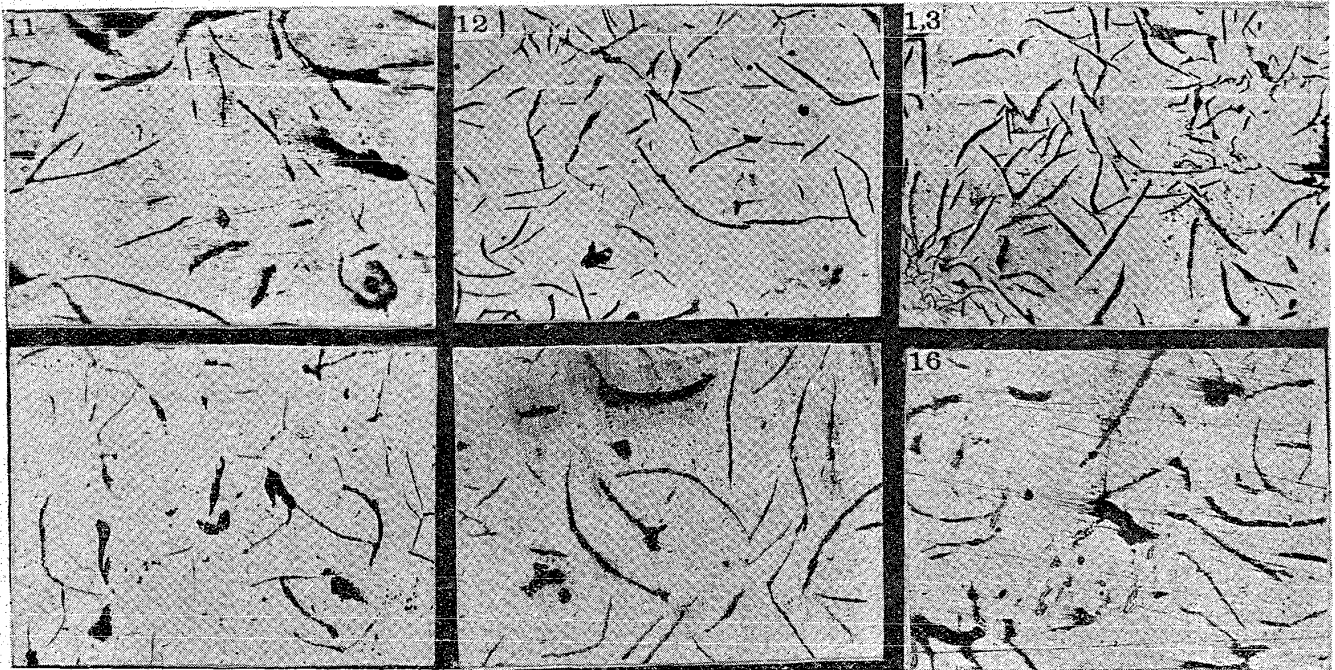


Fig. 14 ×100
H-N 曲線 1,500°C

Fig. 15 ×100
N-V 曲線 1,300°C

Fig. 16 ×100
N-V 曲線 1,300°C

Fig. 17 ×100
N-V 1,500°C

Fig. 18 ×100
H-N-V 1,200°C

Fig. 19 ×100
H-N-V 1,500°C

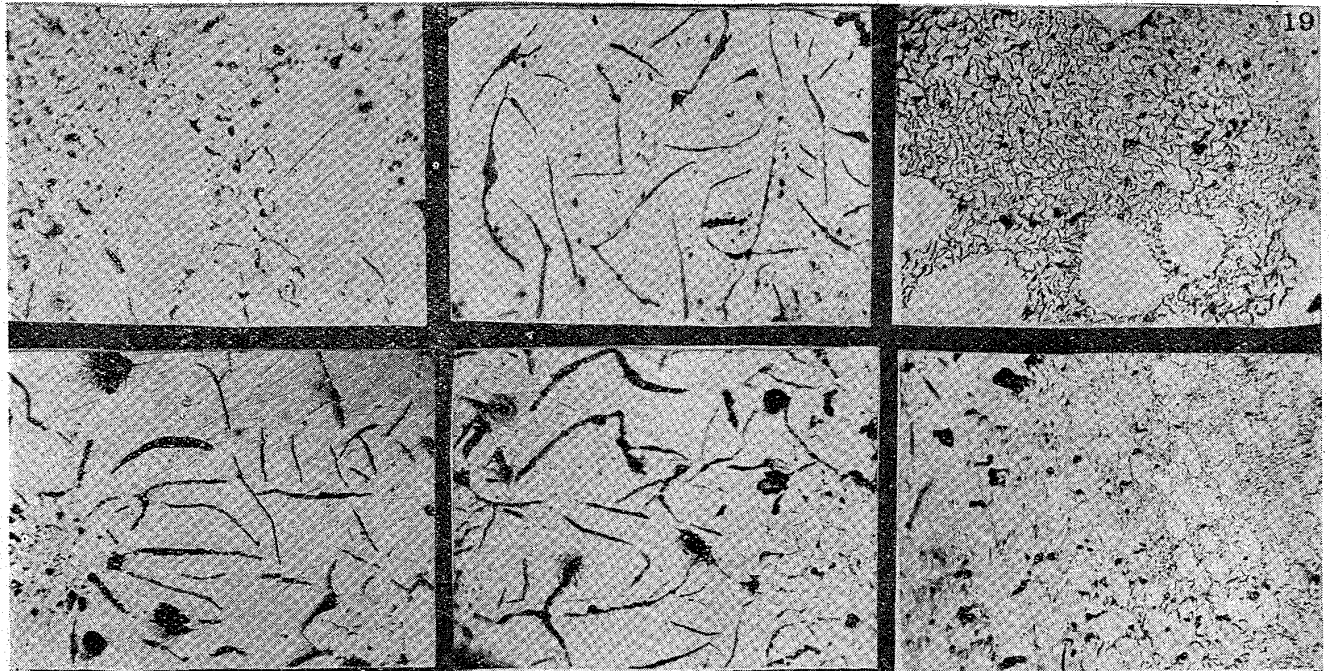


Fig. 20 ×100
CO. 1,200°C

Fig. 21 ×100
CO. 1,400°C

Fig. 22 ×100
CO. 1,500°C

Fig. 23 ×100
H-CO 1,450°C

Fig. 24 ×100
CO-V 1,250°C

Fig. 25 ×100
CO-V 1,300°C

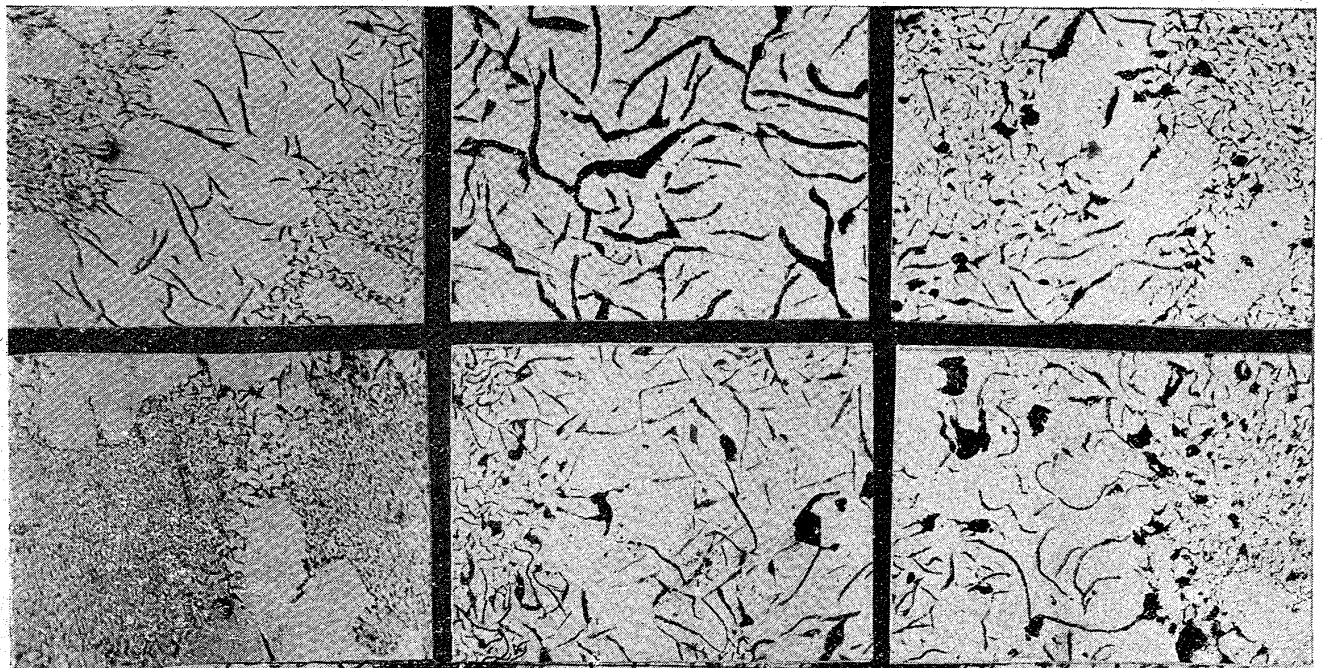


Fig. 26 ×100
CO-V 1,400°C

Fig. 27 ×100
N-Q.C. 1,300°C

Fig. 28 ×100
N-Q.C. 1,500°C

Fig. 29 $\times 100$
N-SC. 1,250°C

Fig. 30 $\times 100$
N-SC 1,500°C

Fig. 31 $\times 100$
瑞典銑 (徐冷)

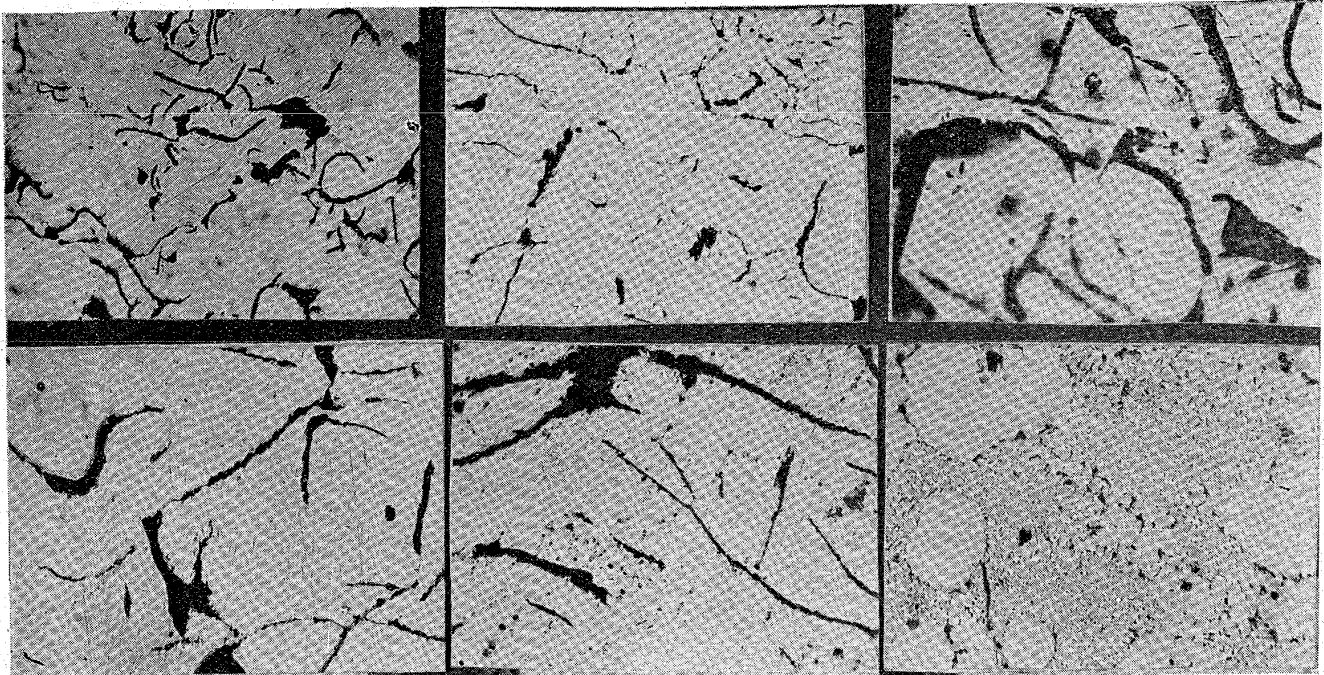


Fig. 32 $\times 100$
瑞典銑 (徐冷)

Fig. 33 $\times 100$
ロール中心部

Fig. 34 $\times 100$
ロール中心部黒鉛を微細化する