

## 鑄鐵の生長に就て

(日本鐵鋼協會第12回講演會講演)

菊田多利男

## ON THE GROWTH OF THE CAST IRON DURING REPEATED HEATINGS AND COOLINGS.

By Tario Kikuta.

*SYNOPSIS*.—The growth of gray cast iron during repeated heatings and coolings has been studied by many investigators and three different theories were maintained as follows:

(1) The permanent elongation is produced by the expansion of the occluded gases in the metal at high temperatures; that is, the gases in minute cavities expand at high temperatures and make the content of the cavities permanently larger, thus giving a great porosity and apparent growth to the metal.

(2) The growth of gray cast iron is principally shown to be the result of the oxidations of carbon, silicon as well as iron.

(3) The growth of gray cast iron during the first heating through 700°C to 800°C is partly attributable to the decomposition of cementite and the next continuous growth during heating and cooling through the  $A_1$  range is the effect of the differential expansion at different microportions of the same casting, numerous fissures or cavities being thus formed in the region of graphite flakes; and in an oxidising atmosphere, the growth is accelerated by oxides formed and filling the fissures or cavities during  $A_1$  transformation, thus the effect of oxidation on the growth of cast iron is indirect.

In this investigation, the effects of some elements as carbon, silicon, manganese, phosphorus, tin and chromium upon the growth of gray cast iron repeatedly heated were studied and also the growth on black heart malleable cast iron was observed. From these results of the experiments, the author was discussed the above three theories on the growth of cast iron and given some complements to his previous theory explained in the above term (3)

## I. 緒言

鼠銑鑄鐵を鐵の  $A_1$  變態點を越して加熱冷却をなすと次第にその體積を増加して行くものであることはよく知られた事實である、この現象を鑄鐵の生長と稱し古くよりその厚因及びその防止法を種々研究せられたのであるがその理論の首肯せらるゝものは未だない様で多少の不明の點を残して居る。

鑄鐵の生長は主として鑄物を  $A_1$  點を通過して加熱冷却した時に生ずるものであるが、ある種の鑄鐵は  $A_1$  點以下 400°~500° の溫度範圍を加熱冷却する時にも極く僅かながら生長がある、本論に於ては後者の場合は考外にし主として前者の場合のみについて考究して見たいと思ふ。

鑄鐵の生長に關する研究としては古來可なりに多く、その主なるものをあげて見ると

(1) A. E. Outerbridge; Trans. of the American Institute of Mining and metallurgical engineers, 1905. Vol. XXXV, p. 223.

氏は鑄鐵の生長は高溫度に於て金屬中に含まれて居る

瓦斯の膨脹に依るものであると説明して居る。

(2) H. F. Rugan and H. C. H. Carpenter; Journ. of the Iron and Steel Institute, 1909. No. II p. 29~125.

兩氏は可なり擴汎に亘つて研究をなした結果、薄片狀黒鉛に沿ふて鐵及び珪素の酸化物が生ずる爲めに鑄鐵の生長を來すものであると結論して居る、其の後二ヶ年經て

(3) H. C. H. Carpenter; Journ. of the Iron and Steel Institute No. 1, 1911. p. 196.

前論文を補足した。

(4) 大河内博士と佐藤學士; Journ. of the College of Engineering (Tokio) 1920 Vol. X, p. 53.

兩氏は熱膨脹測定装置を用ひ眞空中に於ても此の生長なる現象が起ることを認め一部 Outerbridge の説を復活した、而して 600°~700° に於て起る生長を cementite の黒鉛化に依るものと説明した。

(5) T. Kikuta; Science Reports of the Tohoku Imperial University, 1922, Vol. XI, No. I, p. 1.

著者は熱膨脹測定装置を用ひて鑄鐵を  $A_1$  點以上の高温まで繰返し加熱冷却をなしてその時に起る膨脹の状況を驗べ其他比重の測定をなす等種々研究した結果、第一回目の加熱に於て  $600^\circ \sim 750^\circ$  にて起る生長は大河内先生と佐藤氏との説明と同様 Cementite の黒鉛化によるもの、それ以上  $A_1$  點以上の温度まで繰返し加熱冷却した時に生ずる生長を  $A_1$  點に於ける不可逆膨脹收縮に依るものとし、酸化はこの作用を促進せしむる第二次的の作用に過ぎないと説明した。

その後なほ種々の學者に依り之れが研究を試みられたのであるが Carpenter の酸化説と著者の  $A_1$  點に於ける不可逆膨脹説と對立し何れの説が正しきや未だ確定して居らぬ。Carpenter の酸化説を支持して居るものが多く、著者の説を主張して居るのは C. Benedicks 及び Löfguist<sup>1)</sup> 位のものである J. H. Andrew and H. Hyman,<sup>2)</sup> J. H. Andrew and R. Higgins,<sup>3)</sup> C. E. Pearson,<sup>4)</sup> R. R. Kennedy and G. J. Oswald,<sup>5)</sup> P. Oberhoffer and E. Piwowarsky,<sup>6)</sup> E. Morgan,<sup>7)</sup> W. Schwinning and H. Flossner,<sup>8)</sup> K. Sipp and F. Roll,<sup>9)</sup> P. Bardenheuer,<sup>10)</sup> W. E. Remmers,<sup>11)</sup> A. L. Norhury and F. Morgan<sup>12)</sup> 等の諸氏は多少は著者の説明に傾いて居る者もあるが大體に於て Carpenter の酸化説を肯定して居る様である。

著者は最近鑄鐵の生長に對する各種元素の影響を研究し

それに従来より研究して居つた Cementite の黒鉛化現象を加味し、前に著者が主張した説に補正を加へ大方の御批判を仰ぎ度く茲に所論を披瀝する次第である。

此の研究の結果として自然鑄鐵の生長のなし難き鼠銑鑄鐵即ち耐熱鑄物の成生にも關聯して來るものであるから、此の方面の工業に幾分の参考となるものと思ひ、鑄鐵の生長に對する數種元素の影響をも併せ説述した。

## II. 鑄鐵の生長に對する各種元素の影響

鑄鐵の生長に關する研究は前章にも掲げた様に可なり多くあるので、普通の化學成分の鼠銑鑄鐵については殆んど實驗し盡されたと云ふも過言でない、唯その説明の仕方即ち理論の立て方が各研究者により違ふのみである、而して此の鑄鐵の生長に對する元素の影響についても二三の研究報文があるが夫々特殊の場合について考究せられたものである、此の方面の研究として擧げらるゝものは O. Bauer und K. Sipp,<sup>13)</sup> 及び E. Piwowarsky und W. Freytay<sup>14)</sup> 位のもので比較的少い。

著者は高温に繰返し加熱冷却をなした場合に生長の少ない鑄鐵を見出す目的で下記六種の元素を普通鑄鐵に配合して生長の量を測定した、即ち C, Si, Mn, P, Sn, Cr の6種を種々の分量鑄鐵に含有せしめて  $900^\circ\text{C}$  まで繰返し加熱冷却をなした時の生長の現象を觀測した。

本實驗に使用した試料の作成に用ゐた材料の化學成分を擧げると第1表の如し。

第 1 表

種 別	C(%)	Si(%)	Mn(%)	S(%)	P(%)	Al(%)	Cr(%)
鼠 鑄 鐵	3.51	2.32	0.59	0.046	0.240	—	—
鞍 山 銑 鐵	3.44	3.86	0.16	0.005	0.134	—	—
兼 二 浦 白 銑	3.97	0.04	0.07	0.057	0.020	—	—
マレーブル白銑	2.86	0.90	0.24	—	0.118	—	—
燐 鐵	—	—	—	—	23.56	—	—
珪 素 鐵	—	77.96	—	—	—	—	—
フェロクロム	8.22	2.93	0.41	trace	—	0.58	62.29
フェロマンガ	5.50	2.71	76.36	—	—	—	—

以上の諸材料を種々に配合して後節の如き化學成分の試料を作つた、配合せられた材料は 1 kg 容量のタンマン式電氣抵抗爐にて熔解し乾砂型に鑄造して徑 20mm 長さ約 200mm の丸棒を作り、その中央部より 50~60mm の長さの試料を作り Dilatometer にて  $900^\circ$  まで繰返し加熱

- 1) C. Benedicks and H. Löfguist; Journal of the Iron and Steel Institute, 1927 No. 1, Vol. CXV, p. 603.
- 2) J. H. Andrew and H. Hyman; Journ. of the Iron and Steel Institute, 1924, No. 1, p. 451.
- 3) J. H. Andrew and R. Higgins; Journ. of the Iron and Steel Institute, 1925 No. II, p. 167.
- 4) C. E. Pearson; Iron and Steel Institute; Carnegie Scholarship Memoirs, 1926, Vol. XV, p. 281.
- 5) R. R. Kennedy and G. J. Oswald; Transactions of the American Foundrymen's Association, 1926; Stahl und Eisen, 1927, Vol. 47, p. 140.
- 6) P. Oberhoffer and E. Piwowarsky; Stahl Eisen, 1925, Vol. 45, p. 1173.
- 7) E. Morgan, Bulletin of the British Cast Iron Research Association 1928, No. 20, pp. 7-17.
- 8) W. Schwinning and H. Flossner; Stahl und Eisen, 1927, Vol. 47, pp. 1075-1079.
- 9) K. Sipp and F. Roll; Giesserei Zeitung, 1927, Vol. 24, pp. 229-244 280-284; Foundry Trade Journal, 1927, Vol. 36, pp. 114-116.
- 10) P. Bardenheuer; Stahl und Eisen, 1930, Vol. 50 pp. 71-76.
- 11) W. E. Remmers; American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1930 Technical Publication No. 337.
- 12) A. L. Norhury and F. Morgan; Journal of the Iron and Steel Institute, 1931 No. 1, pp. 413-434.

- 13) O. Bauer and K. Sipp; Die Giesserei, 1928, Vol. 15, pp. 1018-1026 u. pp. 1047-1065.
- 14) E. Piwowarsky and W. Freytay; Die Giesserei, 1928, Vol. 15, pp. 1193-1200.
- 15) O. Bauer and K. Sipp; Die Giesserei, 1930, Vol. 17, pp. 989-995.

冷却をなして生長の模様を觀測した。

(I) 鑄鐵の生長に對する炭素の影響 鑄鐵の生長に關する理論は後述することゝして先づ觀測の結果を述べて行く、作成した試料の化學成分及び繰返し加熱冷却に依る生長の量は第2表の如くなる。

第 2 表

試料番號	C	Si	Mn	S	P	第1回目 加熱冷却 による生 長量	第2回 以後3 回分の 生長量	全生 長量
	%	%	%	%	%	%	%	%
No. 1	2.77	1.94	0.17	0.028	0.121	0.358	0.385	0.743
No. 2	2.82	1.75	0.25	0.024	0.115	0.439	0.311	0.750
No. 3	2.84	2.05	0.21	0.023	0.127	0.385	0.351	0.736
No. 4	3.06	1.80	0.28	0.023	0.265	0.318	0.331	0.649
No. 5	3.10	1.75	0.34	0.025	0.403	0.358	0.318	0.676

第1回目の加熱冷却に依る生長と第2回以後の夫れとを表示してあるがこれは第1回目の加熱にては、Pearlitic cementite の黒鉛化による生長があるため特に分割表示したのである。

化學成分を見ると C 量の差はそう大でない故 C の影響を明かに認める事が出来ない、寧ろ Si 及び P の含有量に依り影響されたものが多い様だ、例へば No.2 は生長量多い、特に第1回目の生長量が多い、これ珪素量多い爲め鑄造のまゝに於ての Cementite の含有量多くそれが第1回の加熱に於て黒鉛化したためである、觀測結果の例を示すと第1 (試料 No.2) 及び2圖 (試料 No.4) の如し。

(II) 鑄鐵の生長に對する珪素の影響 化學成分及び生長の量を表示すれば第3表の如し。

第 3 表

試料番號	C	Si	Mn	S	P	第1回 目生長 量	第2回以 後3回分 生長量	全生 長量
	%	%	%	%	%	%	%	%
No. 6	2.92	1.26	0.30	0.020	0.056	0.338	0.473	0.811
No. 7	2.95	1.60	0.37	0.026	0.216	0.351	0.270	0.621
No. 2	2.82	1.75	0.25	0.024	0.115	0.439	0.311	0.750
No. 3	2.84	2.05	0.21	0.023	0.127	0.385	0.351	0.736
No. 8	2.84	3.01	0.56	0.025	0.139	0.351	0.560	0.911
No. 9	2.91	3.33	0.37	0.028	0.125	0.419	0.628	1.047

觀測の結果を一二の曲線にて例證すれば第3 (試料 No.7) 及び4圖 (試料 No.9) の如くなる。

表中 No. 6 は Si 量少なきに拘らず生長の量相當大である、これは No. 6 の分析に於て Si 量少ないと同時に S 及び P の含有量も少く且つ加熱の最高温度 950°C となつて居り他のものより 50°C だけ高くなつて居る、一方 Si 量少なき時は  $A_{c1}$  點が比較的低い温度にあるため、 $A_{c1}$  を通過して加熱された後  $A_{r1}$  點まで降下さるゝまでの時間長く従つて第2次的ではあるが酸化さるゝ量も大となつ

て居る、これ等の理由より No. 6 の生長量の大きなることは首肯さるゝことと思ふ。其の他の試料は Si 量の増加と共に第二回以後の生長が大となつて居る。

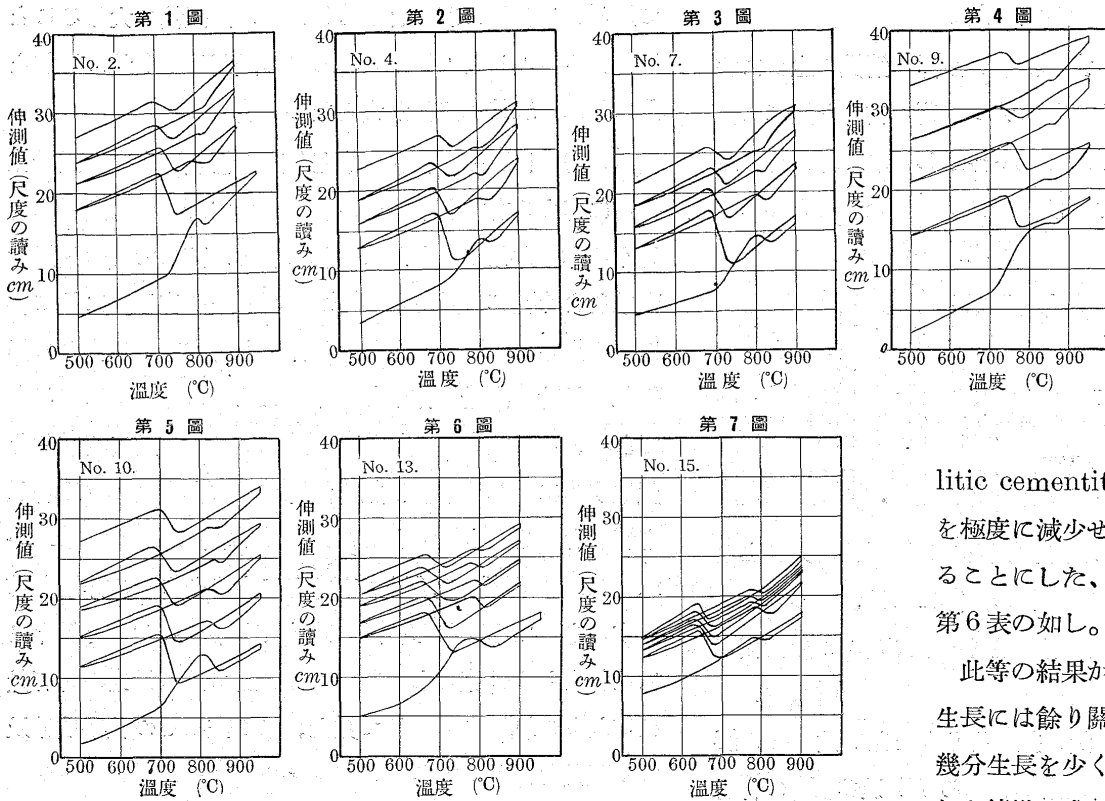
(III) 鑄鐵の生長に對する滿俺の影響 白鉄の黒鉛化作用に對する各種化學成分の影響に於て Mn は黒鉛化を妨ぐる作用をなすことが知られて居る、而してその黒鉛化現象をよく驗べて見ると、Mn は黒鉛化の完了期に於て特にその黒鉛化を至難ならしむる作用を有する、これ S の黒鉛化開始時に黒鉛化作用を妨ぐるとはその趣を異にする處である、それ故 S の増加が鼠鉄鑄物成生時に於て白鉄化を促進するに反し Mn は相當量含有しても白鉄化には著しき影響を呈せぬものである、又一方に於て Pearlitic cementite の黒鉛化に對しては S にまさりてその作用を妨害するものであるから後説の理論より鑄鐵の生長を妨ぐるには望ましき元素である此の意味に於て此の元素の含有量は可なり範圍まで高めて見た、第4表はその化學成分及び生長量を表示してある。

第 4 表

試料番號	C	Si	Mn	S	P	Sn	第1回 目生長 量	第2回以 降3回分 生長量	全生 長量
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
No.10	3.40	2.02	0.47	0.041	0.190	0.260	0.318	0.365	0.683
No.11	3.35	2.43	0.65	0.042	0.270	0.079	0.308	0.315	0.623
No.12	3.30	2.34	0.66	0.051	0.268	0.395	0.318	0.270	0.588
No.13	3.34	2.24	1.19	0.037	0.254	0.142	0.322	0.203	0.525
No.14	3.35	2.43	1.49	0.039	0.244	0.152	0.237	0.101	0.338
No.15	3.40	2.27	1.70	0.037	0.260	0.194	0.162	0.0676	0.230
No.16	3.34	2.24	2.14	0.034	0.262	0.227	0.122	0.115	0.237

觀測の結果を二三圖示すれば第5 (試料 No.10) 第6 (試料 No.13) 及第7圖 (試料 No.15) の如くなる。

上表及び各圖を對照して考慮すれば鑄鐵の生長に對する Mn の影響は判然と認知することが出来る、Mn の含有量増加と共に生長の量は少くなる、卷尾の顯微鏡寫眞は此の關係を一層明瞭にして居る、即ち  $A_{r1}$  點に於て Pearlitic cementite が分解し難きときは生長は少ないのである、けれども若しも Mn の量餘り多いときは鑄造のまゝに於て遊離 Cementite を残留することゝなり、次ぎの繰返の加熱冷却に於て漸次に黒鉛化するものであるからそのために生長の量が多くなる傾向がある No.16 が No.15 よりも第2回以後に於ける生長量が僅かに大となるは此の理によるものである、従つて餘りに Mn 含有量を増加せしむることも考へもので、炭素及び Si 量が表示の如き範圍のものにては 2% 以下に止めた方がよいのである。



も上述黒心可鍛鑄鐵に於ては炭素及び Si 量比較的少く、Sn の黒鉛化に對する影響も顯著に現はるゝものであるが C 及び Si の含有量多き銑鑄物の場合には黒心可鍛鑄鐵の場合と同様果して Pearlitic cementite の黒鉛化を妨げ生長を極度に減少せしむるものか、研究することにした、研究結果を表示すれば第6表の如し。

此等の結果から見ると Sn は鑄鐵の生長には餘り關係がなく、唯 No.25 が幾分生長を少くする傾向になつて居る即ち鑄鐵の生長を防止するためには

第6表

(IV) 鑄鐵の生長に對する磷の影響 P は白銑の黒鉛化に對しては寧ろ助ける方向に働くのであるから、鑄鐵の生長には望まじからぬ元素である、けれども此の元素の含有は鑄鐵の熔湯の流動性を良好にし、又一時熱傳導性をよくするものと考へられた事もあつたので一應鑄鐵の生長に對する P の影響を實驗して見たのである、實驗の結果は表示の如く餘り大なる影響を呈して居らぬ故此處では單にその結果を表示する事に留め圖示は省略する。

第 5 表

試料番號	C	Si	Mn	S	P	第1回 目の生 長量	第2回以 後3回分 生長量	全生長 量
No.11	3.35	2.43	0.65	0.042	0.270	0.308	0.315	0.623
No.17	3.27	2.29	0.68	0.051	0.510	0.277	0.264	0.541
No.18	3.30	2.36	0.77	0.040	1.002	0.324	0.236	0.560
No.19	3.25	2.21	0.71	0.043	1.384	0.223	0.169	0.392
No.20	3.28	2.66	0.73	0.047	1.764	0.264	0.250	0.514
No.21	3.26	2.22	0.70	0.051	2.456	0.236	0.216	0.452

(V) 鑄鐵の生長に對する錫の影響 Sn は白銑の黒鉛化作用に對し、高溫度に於ては餘り大なる影響なく僅かながらその作用を助くるものであるが Ar<sub>1</sub> 點以下に於ける Pearlitic cementite の黒鉛化に對しては著るしく妨害するもので、黒心可鍛鑄鐵の製造工業に於ては非常にその含入を嫌ふものである。それ故 Pearlitic cementite の黒鉛化が鑄鐵の生長の如何を支配するものに於ては Sn の含入は生長を減少せしむるものであると思考される、けれど

第 6 表

試料番號	C	Si	Mn	S	P	Sn	第1回 目の生 長量	第2回 目以後 3回分 生長量	全生長 量
No.11	3.35	2.43	0.65	0.042	0.270	0.079	0.308	0.315	0.623
No.22	3.29	2.38	0.57	0.050	0.264	0.492	0.358	0.291	0.649
No.23	3.35	2.41	0.58	0.054	0.266	0.554	0.358	0.333	0.696
No.24	3.38	2.33	0.58	0.054	0.266	0.672	0.324	0.351	0.675
No.25	3.30	2.36	0.58	0.036	0.256	0.850	0.243	0.264	0.507

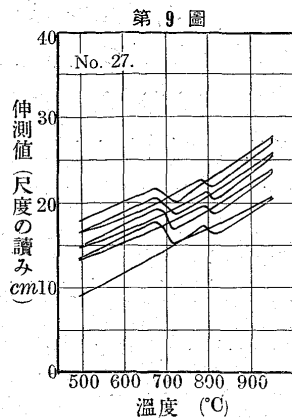
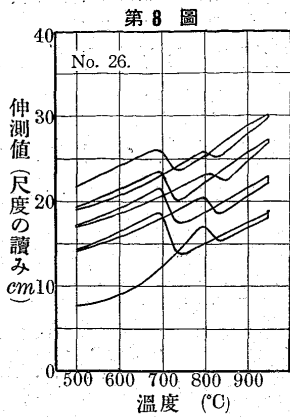
Sn は餘り效果がない事が明かとなつた、觀測の結果を圖示することは省略した。

(VI) 鑄鐵の生長に對するクロムの影響 Cr は白銑の黒鉛化を妨ぐるものなることはよく知られた事實で、諸元素中その影響するところ最も大なるものである、それ故高溫度にて使用せらるゝ鑄鐵にはその生長を防ぐ目的で Cr を約 0.6% 含入せしめてその目的を幾分達して居る、試料の化學成分と觀測の結果を掲げると第7表の如くなる

第 7 表

試料番號	C	Si	Mn	S	P	Cr	第1回 目の生 長量	第2回 目以後 3回分 生長量	全生長 量
No.26	3.42	2.33	0.46	0.050	0.260	0.21	0.230	0.210	0.440
No.27	3.40	2.02	0.46	0.044	0.112	0.43	0.155	0.149	0.304
No.28	3.41	2.21	0.48	0.046	0.244	0.60	0.0338	0.0135	0.047
No.29	3.34	2.16	0.46	0.051	0.230	0.85	0.0405	0.0237	0.064
No.30	3.36	2.12	0.51	0.047	0.220	1.04	0.0237	0.0135	0.037
No.31	3.36	2.14	0.49	0.050	0.186	1.51	0.0203	0.0135	0.034

觀測の結果を二三圖示して見ると、第8乃至10圖の如くなる。



此等の結果より  $Cr$  の影響は極めて顯著であつて  $Cr$  の含有量 0.6% 位も入れば生長量は約  $\frac{1}{10}$  に低下してふ、No.29 の試料がその生長量僅かに多くなつたのは多少の遊離状 Cementite があつてそれが高温 900°C にて黒鉛化したものと思はる、以上の結果より見ると第7表に示した如き炭素及び珪素の含有量に於てはクロムの量 0.8% も入れば殆んど生長のせぬ鑄物が得らるゝ理である、但し此處に注意することは此の試験は加熱冷却を實驗用小型電気爐で行はれたものであるがその冷却速度は實際上の大型の鑄物の場合に比し比較的速かなるものである、それ故此の冷却速度を緩かにして加熱冷却が行はるゝものとすれば多少の Pearlitic cementite の黒鉛化を促して幾分の生長はあること、想像される。

(VII) 耐熱鑄鐵 此の耐熱鑄鐵と云ふのは高温度に於て酸化も生長もせぬ眞の耐熱性の鑄物と云ふ意味ではなく酸化は相當するが生長のなし難き鑄物と云ふ意味のものである。

前節までにて各種元素の生長に對する影響が知られたのであるが生長を妨ぐる元素として最も有效なるものは  $Cr$  でその次が  $Mn$  である、それで此の二つのものを同時に含有せしめたならその作用が加り合つて鑄鐵の生長を一層少なからしむるものと想像される、よつて次表の如き數種

の試料を作つて試験して見ると凡て第 11~12 圖の如き殆んど生長のないものが得らるゝ事が知られた、それで表にはその生長量の揭示は省略した。

第 8 表

試験番號	C %	Si %	Mn %	S %	P %	Cr %
No.32	3.24	2.38	1.46	0.035	0.330	0.65
No.33	3.34	2.34	1.44	0.035	0.300	0.86
No.34	3.42	2.38	1.46	0.047	0.300	1.04
No.35	3.39	2.36	1.84	0.046	0.284	0.65
No.36	3.40	2.27	1.90	0.039	0.304	0.86

卷尾に熱處理前と熱處理後の顯微鏡寫眞を掲出してあるこれより見ると生長をなすものは熱處理前に於て Pearlite を現出するも熱處理後は殆んど消失してふ、生長をなし難きものは熱處理後と雖も Pearlite を多く残留す。

### III. 黒心可鍛鑄鐵の生長

黒心可鍛鑄鐵も亦高温まで繰返し加熱冷却をなすときは生長をなすものなることは、該工業に於て白鉄の焼鈍に使用せらるゝポット（これは黒心可鍛鑄鐵を作る白鉄と同じ熔湯により作らるゝもの）が幾回も使用せらるゝ時は次第に膨脹する事實により知らるゝものである、これは既に「金屬の研究」第3卷第4號に發表した事であるが生長の理論を説明するに参考となること故此處にその概略を説明して置く。

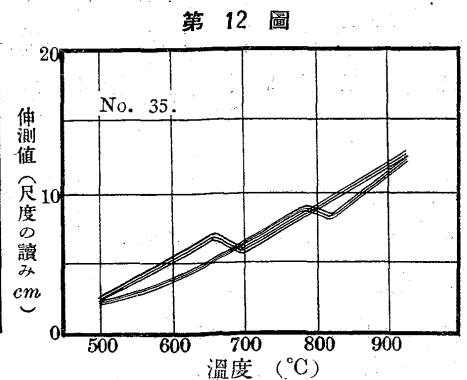
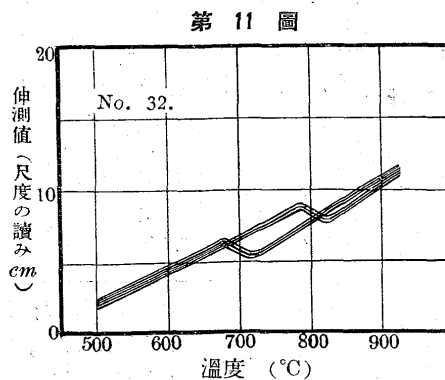
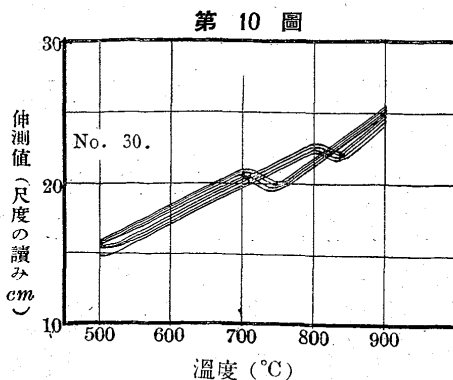
最初順序として完全に焼鈍した黒心可鍛鑄鐵を加熱して  $A_{c1}$  點に達し、尙ほ温度を高むる時に地鐵中に散在して居る炭素粒より  $C$  が鐵中に擴散する状況を見よう、此の試験に使用した試料の化學成分は第9表の如し。

第 9 表

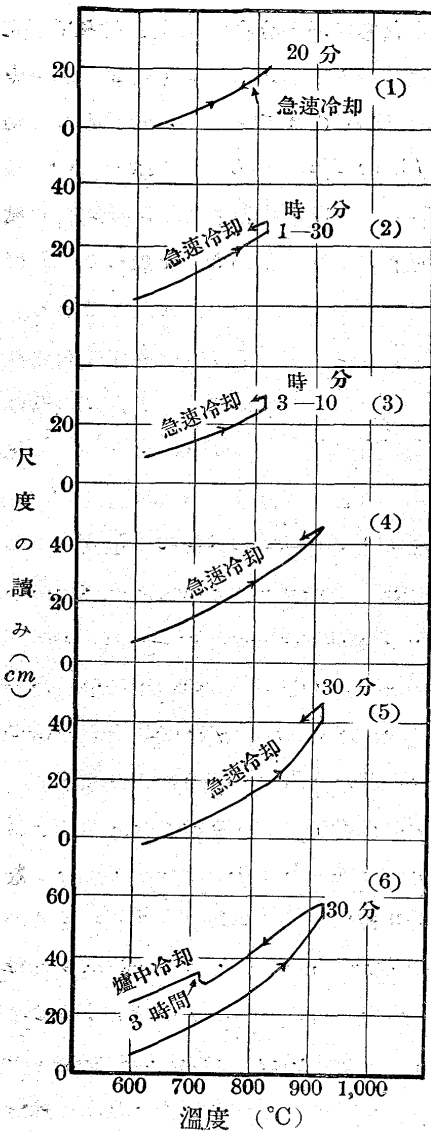
試験番號	C %	Si %	Mn %	S %	P %
No. M 9	2.56	1.47	0.27	—	—
M10	2.72	1.29	0.17	0.034	0.096
M11	2.26	1.11	0.24	0.044	0.111

此等試料の寸法は前の鼠鉄鑄物に比し細く 7mm の直径のものである。

試料 No.M.9 の白鉄試料を完全に焼鈍した後、これを



第 13 圖



石英管中に入れて 820° 及び 920°C にて長短種々の時間保持した上、急に加熱爐を取り去つて石英管に入れたまゝ急冷して、顯微鏡試験をなして擴散の様様を検した、此の時の熱處理にて得られた曲線を顯微鏡寫眞と比較のために掲げて見ると第 13 圖曲線 1~6 の如くなる、圖は横軸に加熱溫度、縦軸に試料の延びに比例する尺度の讀みを探つてある、此等の顯微鏡組織を示すと寫眞 19~24 の如くなる、是等の曲線及び顯微鏡寫眞より判斷すると  $A_{c1}$  點以上の

は  $Si$  量可なり多いのであるから鐵炭素系狀態圖に於ける  $A_{cm}$  線即ち  $C$  の溶解線は炭素量の少なき方向に移動して居るものと考へなければならぬ、それより上の  $C$  の飽和量は 0.9% よりは少ないのである、加熱の溫度高まりて 920° に達すれば此の擴散の速度も早く、920° には 30 分もその溫度に保持すれば大體飽和状態となる。

黒心可鍛鑄鐵を  $A_1$  點を界として加熱冷却をなした時の觀測結果を圖示すれば第 14 及び第 15 圖の如くなる。此の時試験された試料は No.M.10 であつた、第 14 圖は加熱後の冷却速度速かである爲め初め第 1 回目に於て 920°C に保持して居る間に  $C$  の擴散による膨脹ある外第 2 回よりは大なる生長もないのであるが第 15 圖に示した緩かな加熱及び冷却によつては生長が著るしく起つて居ることが認知せらるゝのである、此の時の試料は No.M.11 である而してその加熱及び冷却の速度は下記の如く行ふた、即ち

第 1 回目の熱處理 700°C ← 2 時間 → 925°C 30 分間保持す ← 2 時間 20 分 → 700°C 5 時間保持す。

第 2 回目の熱處理 710°C ← 2 時間 → 925°C 30 分間保持す ← 2 時 30 分 → 710°C 8 時間保持す。

第 3 回目の熱處理 710°C ← 2 時間 → 925°C 30 分保持す ← 2 時 30 分 → 710°C 6 時間保持す

上記の如き緩かな加熱及び冷却を繰り返したので、加熱に於て其他は充分に  $C$  により飽和され、 $A_{r1}$  點以下に於て Pearlitic cementite は完全に黒鉛化されるのであるから後説する生長の理論により充分に生長をなし得たのである。

#### IV. 鑄鐵の生長に関する理論

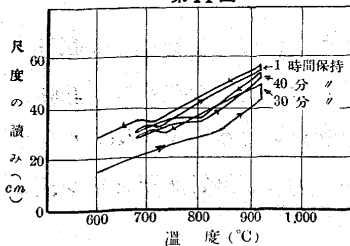
前章まで述べて來た觀測の結果及び著者の前研究<sup>16)</sup>の結果其他を綜合し、それと從來の學者の研究結果とを参照し種々論議して見よう。

Outerbridge<sup>17)</sup> 氏により最初唱導せられ、大河内博士及び<sup>18)</sup> 佐藤學士により支持せられ最近又 Pearson<sup>19)</sup> 氏により復活せられた鑄鐵中に含まれて居る瓦斯が高溫度にて膨脹する爲めであるとの説は著者の前研究よりも明かなる

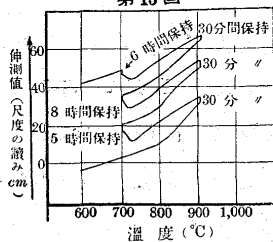
<sup>16)</sup> T. Kikuta; Science Reports of the Tohoku Imperial University, 1922. Vol. XI, No. I, p. 1.

<sup>17)</sup> <sup>18)</sup> <sup>19)</sup> 前掲

第 14 圖



第 15 圖



如く、最初の1回位は此の影響あるかも知れぬが、それは合理的の説ではない様であるから茲に改めて論ずることはやめる。

第1回目の加熱に於て鐵の  $A_1$  變態點まで達せぬ中に起る生長は cementite (鼠銑鑄鐵の場合には主として Pearlitic cementite) の黒鉛化によるものなることは東西の學者の一致せる説で此の點については何等論及の餘地がない。

次に鑄鐵の生長の主なる原因としての酸化説は、Rugan 及び Carpenter に依り發表せられてより共鳴者が多く、多少の疑義を有しつつも敢然進んで研究する事をせず殆んどこれで説明せられて居る現況である、けれども著者の経験より此の説にては到底説明出來難き事實が次ぎ次ぎと生じたのである、次にその實例を擧げて見よう。

(1) 真空中に於て鑄鐵を高温度まで繰返し加熱冷却する時は相當量生長をなすこと。鑄鐵中に分布する graphite flake に沿ふて鐵の酸化が起り鐵よりも此容積の大なる酸化鐵の發生によりて生長するものなれば、若し真空中にて此の鑄鐵を熱すれば殆ど酸化せぬのであるから graphite flake に沿ふて酸化鐵の發生もなく生長はなし難き筈なるに事實はこれにして加熱冷却の回を累ぬる毎に生長し行く。

(2) Cr 及び Mn を含有する鑄鐵にて graphite flake が基地一面に存在し破面鼠銑鑄鐵と同様なるものに於て、これを高温度まで空氣中にて繰返し加熱冷却するも殆んど生長せぬものがある事、普通鑄鐵の如く graphite flake に沿ふて空氣が入り込み、Cr 量も 1% 以下で酸化を防ぐ程含有して居らぬのであるから graphite flake に沿ふて酸化もし酸化鐵の成生もある筈であるに拘らず生長量は極く僅かである、これ又酸化説のよく説明し能はぬ事實である。

(3) 黒心可鍛鑄鐵を高温度まで緩かに加熱冷却を繰返す時はやはり次第に生長をなすこと、黒心可鍛鑄鐵はその顯微鏡寫眞を見ても容易に知らるゝ如く、普通の鼠銑鑄物の組織と異り graphite は flake 状ではなく略球状になつて基地 ferrite 中に分布せられて居る、従つて相互の黒鉛球の間には何等の連絡がなく各黒鉛球は各獨立に割據の狀に於てある、従つてこれを空氣中にて加熱冷却しても外より内部に向つて空氣の浸入なく内部には到底酸化も起り得ぬ状態である、けれども前述の如く此の繰返し加熱冷却に依れば次第にその體積を増し生長し行くのである、これ又酸

化説の能く説明し能はぬ所である。

以上の如く酸化説のみには此の鑄鐵の生長なる現象を充分説明する事は出來ないのであるから、著者は前に本多博士御指導の下に再び此の問題の探究をやつたのである、初め本多先生には此の鑄鐵の生長の原因として鐵の  $A_1$  及び  $A_2$  變態に於ける長さの變化に對する不可逆變化に依るものではないかと豫想された、此の考へを以つてすれば生長の凡ての狀況は能く説明することが出來たのである。即ち、高温度に於て炭素が鐵の中に溶け込む速度は黒鉛粒の大きさに因るもので、その粒が小なれば小なる程其の溶け込む速度が大きい鼠銑鑄鐵に於ては Silico-ferrite の地の中に graphite flake が種々の形をとりて存在する外、尚ほ幾分の共析晶の層及び極く微細の黒鉛粒が散在してゐる、故に今  $A_1$  變態點を通つて加熱をなす時は此の共析晶の Cementite 及び微細な黒鉛粒は容易に Silico-ferrite の中に溶け込むだらうが薄片の黒鉛は其の鐵の中に熔け込むこと少ないであらう、茲に於て  $A_2$  變態點以上より冷却をなす時は  $A_1$  範圍に於ける膨脹は場所により相違し、黒鉛の薄片のある部分は他の部分より膨脹の程度が少い其の結果前部分は後部分より強大なる張力を受くることゝなるから黒鉛の薄片の弱き線に沿ふて罅隙を生ずるに至るのである、斯くして此の黒鉛の薄片の存在する所に幾多の罅隙及び窩穴が形成せられる、従つて  $A_1$  點を冷却する際に起る膨脹は不可逆となり、且つ鑄鐵は加熱の時の收縮よりも著しく大となるのである、而して今形成せられたる罅隙及び窩穴は高温度に於て永久的に定着するため多孔性が加熱及び冷却を繰返す毎に進行し、その結果として鼠銑鐵は次第に生長して行くのである。

此の理論に基づけば真空中にて加熱及び冷却を繰返しても鑄鐵は次第に生長して行くものであるが、空氣中にては一度出來た黒鉛の薄片に沿ふて生じた罅隙及び窩穴が酸化鐵にて充され次回の加熱に於て  $A_2$  點にて起る收縮が少くなるため結局生長の量を増す結果となる、従つて此の鐵の酸化なる問題は第2次的影響で直接に鑄鐵の生長に預るものでないと云ふ事が知らるゝのである。

然るに Pearson<sup>4)</sup> の研究によれば、空氣中又は真空中にて高温まで繰返し加熱冷却をなす時に生長をなす鑄鐵を水素中にて同様の實驗をなす時はその生長量が極く少ないと云ふことを發表し、酸化説と包含瓦斯膨脹説とを復活したのである。



著者の前説は此の水素中に於ける研究結果を明瞭に説明し能はぬ缺點があつた。これより先き著者は白鉄の黒鉛化と云ふ問題につき長年研究に従事して居つた關係上、上述の著者の鑄鐵の生長に對する  $A_1$  點に於ける不可逆膨脹説の不備を補足せんと思ひ前述の如く種々研究する所があつた。此の新説明によれば Pearson の水素中に於ける實驗結果にも撞著することなく頗る明瞭に説明がつくのである。

從來海外の諸國にて行はれた鑄鐵の生長の研究に於ては試料を爐中にて加熱冷却をなし熱處理前後の長さ又は體積の變化を以つて生長の量を算出するを普通とし、著者の如く Dilatometer を用ゐてその生長の實狀を觀測して行きその結果により生長の原因を探究したものは少ないのである。従つて以前の諸研究は多少皮相的觀察になつた傾向がある。

著者の鑄鐵の生長の原因としては前説の如く  $A_1$  變態點に於ける不可逆膨脹に期するのであるが、その説明をもう少し内容に立ち入つて基地中に於ける graphite flake 又は graphite 球よりの  $C$  の擴散及び  $Ar_1$  點以下に於て生ずる黒鉛化による膨脹をも併せ考慮せんとするものである。

先づ第1圖の曲線を例にとりて説明して見ると、第一回の加熱曲線に於て  $720^\circ\text{C}$  より  $790^\circ\text{C}$  の間に於ける異狀膨脹は Pearlitic cementite の黒鉛化によるものである。なほ加熱して  $810^\circ\text{C}$  に達すると  $Ac_1$  變態が起り始めるのであるが、その變態生起の様子は共析鋼に於て pearlite が Martensite を經て Austenite に變化するのとは多少趣きを異にして居る。何んとなれば  $790^\circ\text{C}$  までには既に Pearlite cementite が黒鉛化して了つたのであるから、温度高まりて  $820^\circ\text{C}$  にて將に  $Ac_1$  變態を起さんとして地鐵には Pearlite が消失して了つたのであるから Pearlite  $\rightarrow$  Austenite なる變化は起り得ないのである。  $790^\circ\text{C}$  までに黒鉛化して生じた黒鉛は  $820^\circ\text{C}$  まで温度高まる時間の短少なるため未だ graphite flake に併合されずに基地中に極微粒として散在して居ると考へらるゝのであるから、此の  $C$  が先づ  $\alpha$  鐵の原子格子中に浸入し間もなく  $\alpha$  鐵はその原子配列を變へて  $\gamma$  鐵となり  $Ac_1$  變態が構成されるのである。此の際收縮が伴ふのであるがその量は Pearlite から Austenite に變態する時よりも少ない筈である。その理由は第13圖よりも知らるゝ如く黒鉛粒より  $C$  が地鐵中 ( $\alpha$  鐵でも  $\gamma$  鐵でも) に熔け込み擴散して行

く時は鐵は膨脹をなすものである、一方  $\alpha$  鐵から  $\gamma$  鐵に變態する時は收縮をなすこの膨脹收縮の差だけ收縮するため Peartite より Austenite に一樣に變態する時よりは少く收縮するものである、而して又此の收縮量は黒鉛粒又は黒鉛の薄片より  $C$  が單位時間内に擴散する量によりても又影響さるゝものである、例へば可鍛鑄鐵にて黒鉛は球狀であるから鐵との接觸面積は鼠銑鑄鐵の場合よりも少ない、従つて單位時間の擴散量は可鍛鑄鐵の方が少ない、そのために黒心可鍛鑄鐵を加熱して  $Ac_1$  點に達し變態が起つてもそれによりての收縮は極く少い、即ち此の場合には  $Ac_1$  變態は鋼の場合の如く急速に起ることが出來ず黒鉛粒の近くより起り長い時間の中に次第に此の粒より遠き部分に及ぶのである、鼠銑鑄鐵にても第1回目の加熱にては  $C$  は割合に速かに地鐵中に熔け込み得るが此の加熱冷却の回数を累ねるに従つて  $Ac_1$  點に於ける收縮量は少くなるこれは  $C$  が次第に燃えて消失し graphite flake と地鐵間の間隔が出來たりその間に酸化鐵が出來て炭素の地鐵中に熔け込む速度を緩かにする爲めと思ふ。

$Ac_1$  點を通過してなほ加熱を進めると地鐵中に固溶さるゝ炭素量は次第にその量を増しつゝ  $900^\circ\text{C}$  に達してその温度に 10 分位保持する間に尚ほ幾分の膨脹があるこれは未だ飽和まで達せぬ炭素量の固溶のためと思はる。

かくして次ぎに冷却して  $Ar_1$  に達すると此點に於ては地鐵は  $C$  を十分に飽和して居る Austenite であるから此處に全體に亘つて同時に  $Ar_1$  變態が起り Austenite  $\rightarrow$  Martensite  $\rightarrow$  Pearlite なる變態が起る、それ従つて、膨脹が起るのである、けれども此の場合にはその膨脹は鋼の場合に於ると殆んど同じ程度に起る理でそれだけでも  $Ac_1$  の收縮量よりも大となる傾向にある。此處に發生した Pearlite はその鑄鐵の  $Si$  及び  $C$  含有量可なり多い時は  $Ar_1$  變態に連續して黒鉛化が起りそのために更に膨脹が起るのである、此の Pearlitic cementite の黒鉛化により生ずる膨脹は  $Ac_1$  點に於て收縮となつて元復することとはなく少くとも此の量に相當するだけは永久に生長として残留するものである。以上の如き  $Ac_1$  點及  $Ar_1$  點に於ける收縮膨脹量の差により鑄鐵の生長は眞空中にても起り得るものである。

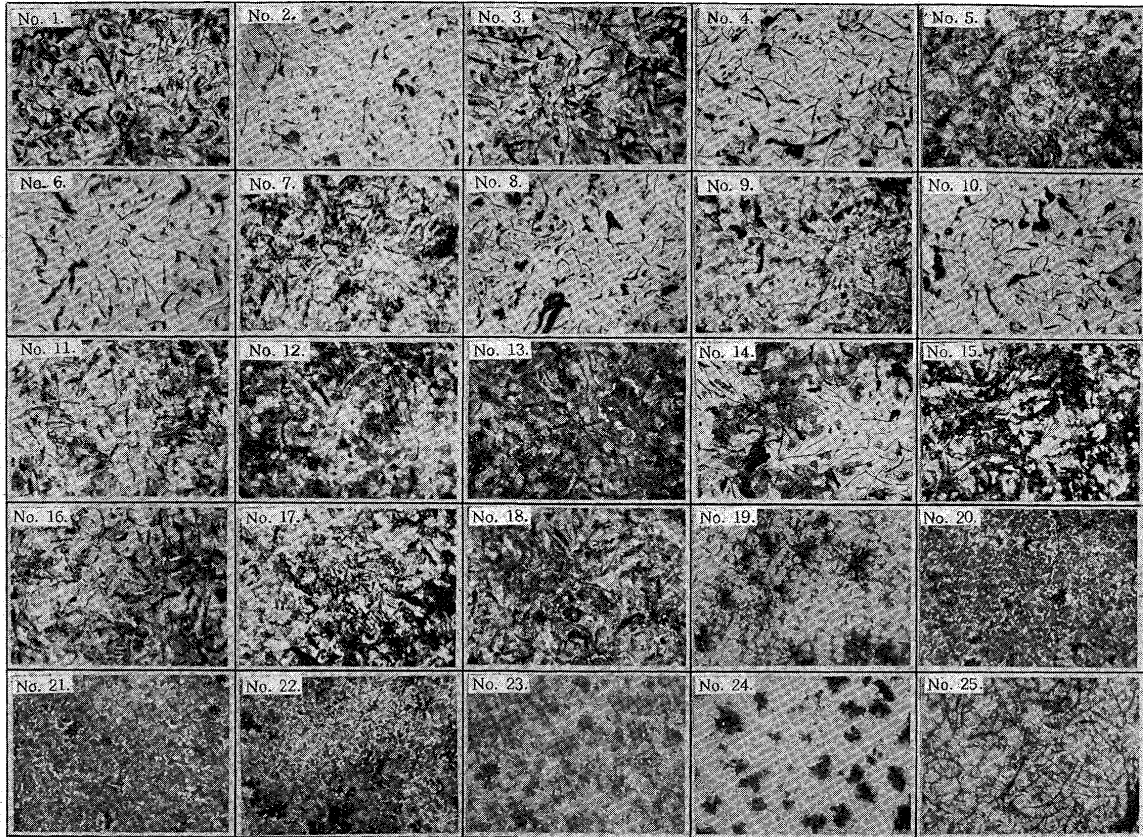
澤村博士の<sup>20)</sup> 研究によれば  $H_2$  は白鉄の黒鉛化を妨ぐることに頗る大なるものであると、而して著者の經驗によれば

<sup>20)</sup> 澤村博士、水曜會誌、第六卷第二號



水素は白鉄の free cementite の黒鉛化を妨ぐるのみならず  $Ar_1$  點以下に於ける Pearlitic cementite の黒鉛化を殆んど不能ならしむる程度に黒鉛化に對して著るしき妨害をなすものである、此の點に注目すれば Pearson 氏が水素氣流中にて鑄鐵を高温度まで繰返し加熱冷却をなしても殆

んど生長をなさぬと云ふ結果は以上の事實より説明がつく事と思ふ、即ち水素中には  $Ar_1$  點にて生じた Pearlite は黒鉛化を受くることなくそのまま常温まで持ち來され、それを再び加熱して  $Ac_1$  點に達する途中に於ては何等黒鉛化が起らず  $Ac_1$  點に達せんとする時の組織は Pearlite



寫眞 No. 1 試料 No. 2 整處理前 (實驗前)  
 // 3 // No. 4 //

寫眞 No. 2 試料 No. 2 熱處理後 (實驗後)  
 // 4 // No. 4 //

注意 之等の顯微鏡寫眞は凡て 5%ピクリン酸アルコール溶液にて腐蝕せるもので、前記高温に繰返し加熱に依り生長を有すものは熱處理後パーライトを認めず。

寫眞 No. 5 試料 No. 7 熱處理前  
 // No. 7 // No. 9 //  
 // No. 9 // No. 10 //  
 // No. 11 // No. 14 //  
 // No. 13 // No. 23 //  
 // No. 15 // No. 30 //  
 // No. 17 // No. 35 //

寫眞 No. 6 試料 No. 7 熱處理後  
 // No. 8 // No. 9 //  
 // No. 10 // No. 10 //  
 // No. 12 // No. 14 //  
 // No. 14 // No. 26 //  
 // No. 16 // No. 30 //  
 // No. 18 // No. 35 //

// No. 19 // No. M.9 初め完全なりし黒心可鍛鑄鐵を第 13 圖曲線 1 の如く  $820^{\circ}C$  にし 20 分間保持し、急速冷却せるものである。

// No. 20 // M 9 初め完全なりし黒心可鍛鑄鐵を  $820^{\circ}C$  1 時間 30 分加熱し後急速冷却せるもの

寫眞 No. 21 試料 No. M.9 同上  $820^{\circ}C$  にて 6 時間 10 分保持後前同  
 // No. 23 試料 前同  $920^{\circ}C$  30 分加熱後急冷  
 // No. 25 試料鼠銑鑄鐵

寫眞 No. 22 試料 No. M.9 前同  $920^{\circ}C$  に加熱し直ちに急冷  
 // No. 24 試料 前同  $920^{\circ}C$  にて 30 分加熱し後爐中冷却  $Ar_1$  點にて 3 時間保持、之れでは第 2 段黒鉛化完成しパーライトを認めざ黒心可鍛鑄鐵の組織となつて居る。

鼠銑鑄鐵を一度焼鈍してパーライト組織を分解せしめた後  $Ac_1$  點に 20 分位保持したも圖より明かなる如く薄片狀黒鉛に沿ふてパーライトが輻射狀に擴散して居るを示す、寫眞 No. 19 と對照すれば興味ある組織なることを首肯さる。

の地鉄中に graphite flake が散布されて居る状態にて  $Ac_1$  變態は試料全體積に亘つて同時に起り鋼の場合と殆んど差なく變態が進行するのであるから  $Ac_1$  點に於ける收縮も鋼と同程度に起る理である、 $Ac_1$  點以上の温度より冷却して  $Ar_1$  點に達すれば  $Ar_1$  變態が起り Austinite から Pearlite に變りそれに相應して膨脹すれども Pearlite は黒鉛化をなすこと能はず依然舊状を持続するのであるからその時の膨脹量は  $Ac_1$  に於ける收縮量に略同じとなる従つて  $H_2$  中には鑄鐵は生長をなさぬものであると云ふ事が首肯せらるゝのである。

又 Cr とか Mn を含む鑄鐵は此等元素の黒鉛化防止作用のため  $Ar_1$  點にて發生した pearlite は黒鉛化することなくそのまま常温まで持ち來さるゝため、次の加熱に於て  $Ac_1$  にての收縮は鋼と同様に起り結局生長をなさぬものである。つまり  $Ar_1$  點に於て發生した pearlite の黒鉛化の可否が鑄鐵の生長を支配する結果となる。巻尾の顯微鏡寫眞と前掲温度對延びの曲線を對照考察すればその間の理由が判然することゝ思考せらるゝのである。

黒心可鍛鑄鐵を高温度まで加熱冷却をなすとき急速にそれをなせば  $Ar_1$  點以下にての pearlitic cementite の黒鉛化はなし難く生長の量も少ないが極く緩かに  $Ar_1$  點を冷却すれば pearlitic cementite は黒鉛化してしまふ故其の時は相當に生長をなすことも以上の理論より良く説明することが出来るものである。

又 Si の如く黒鉛化を助くる元素を多く含むものは生長の量も多い傾向にある、一般に白鉄を黒鉛化する時はそれに應じて膨脹をなすものであるが同じ C 量を黒鉛化する

ときにでも黒鉛化の速かに起るもの程此の膨脹率が大きく、これより考ふれば Si 量の多いものは pearlitic cementite の黒鉛化も速かであるによる膨脹量も大となるものである、これが Si 含有量大なる鑄鐵程生長量大であると云ふ主なる理由である。

以上の事項を要約すれば

- (1) Dilatometer にて試料を高温度まで加熱冷却をなした時の生長の量を測定した。
  - (2) 鑄鐵の生長に對する、C, Si, Mn, P, Sn 及び Cr の諸元素の影響を見た。
  - (3) C 及び Si は鑄鐵の生長を高め P 及び Sn はその影響殆んどなく Mn 及び Cr はその作用を妨ぐることが確められた。
  - (4) Mn 及び Cr を適當量普通鑄鐵に含有せしめ生長の少ない鑄鐵を作り試験して見た。
  - (5) 黒心可鍛鑄鐵について C の擴散の状況及び生長の様態を検した。
  - (6) 鑄鐵の生長に對する従來の學說を一通り批判した後實驗の結果を例證して著者の舊說に對し補正を加へた。
  - (7) 種々の實驗結果より鑄鐵の生長は  $Ac_1$  及び  $Ar_1$  點に於ける變態の状況の差と  $Ar_1$  點に於ける pearlitic cementite の黒鉛化に關するもので、特に後者に關係するものであると結論した、即ち pearlitic cementite の黒鉛化せぬものは生長も極く少ない事が明瞭になつた。
- 終りに臨み本研究の發表を許せられた戸畑鑄物株式會社村上市長並びに矢野常務取締役に對し深謝す。

## 酸性平爐に依るニッケル合金鋼の精鍊<sup>1)</sup>

(日本鐵鋼協會第 12 回講演大會講演)

藤原 唯 義<sup>2)</sup>

### REFINING NICKEL ALLOY STEELS IN ACID OPEN HEARTH FURNACE.

T. Fujiwara D. Sc.

**SYNOPSIS:**—This paper deals mostly with an action of oxygen during the refining of steel. For determination of oxygen in steel, Herty's aluminium method was adopted. Complete analyses of both steel and slag were made in each stage from melt down to tap in studying the bath condition. A definite conclusion was made from the results obtained.

FeO content of the slag which may be indicated by the color charts tells fairly well the nature of the heat. Appearance of steel samples taken from the bath at the final stage of the refining indicates fairly well the kind of heat obtained.

The bath condition can be estimated by the type of carbon curve obtained by plotting the carbon content of the bath at each stage, especially at the time of the lime addition.

Silicates in steel are extremely harmful to steel and should therefore, be removed first at the boiling stage. The formation of silicates in the bath may be prevented by working the heat in such a manner that the silicon will not be reduced. This may be done by the use of lime stone during the working of the heat.

Silicates formed at the final stage of melting may be removed according to the well known Stokes' principle.

本實驗は著者が室蘭日本製鋼所在職中英人技師コスモ、ジョンス氏指導の下に行ひたるものである。

<sup>2)</sup> 日本ニッケル情報局技師。