

冷却に依つて起るものであつて其の溫度範圍は  $A_{r1}$  點から  $500^{\circ}\text{C}$  附近に及んでゐる、夫故此の事をも考に入れる場合には焼鈍後は少くとも  $500^{\circ}\text{C}$  まで爐中で緩冷却することが必要である。次に一度急冷脆性を起した鋼材を恢復するには更に完全焼鈍をやり直すか、又は之を  $A_{c1}$  點直下まで再加熱し緩冷却すればよいのである。更に一言したいのは、低炭素鋼はその衝撃抵抗即ち靱性の方面から見た

場合、完全焼鈍の状態は望ましくないので、是非とも焼入焼戻の状態とすべきである。此の際焼入に依つてマルテンサイト組織は往々得られなくともそれは問題ではないのである。

終りに望み、本稿を草するに當り、急冷脆性の原因に就て工學博士山田良之助氏より有益なる御助言を載いたことを厚く御禮申上げる次第である。

## 鐵-炭素系合金に於ける共晶黒鉛の發生に就て

(日本鐵鋼協會第 14 回講演大會講演)

佐藤 知雄\*  
錦 織 清 治\*\*

ON THE FORMATION OF THE GRAPHITE EUTECTIC IN THE IRON CARBON ALLOY.

By Tomo-o Sato and Seiji Nishigori

**SYNOPSIS:**—The pure white pig iron was melted in a high vacuum furnace which was specially devised using tungsten wire as heating element, and thermal analysis was carried out. The eutectic reaction in the pure iron-carbon system takes place in two steps which differs as  $7-10^{\circ}$ . This phenomenon well agrees with Ruer and Goerens' result, and the change which takes place at the higher temperature, in cooling is due to the formation of the austenite-graphite eutectic, and that of the lower temperature, to the austenite-cementite eutectic, so called ledeburite. In the specimens subjected to the analysis, two kinds of eutectics above mentioned were well observed under microscope. Therefore, the authors pointed out the correctness of the double diagram of the iron-carbon system. The mechanisms of formation of various forms of graphite, mottled iron and "Umgekehrter Hartguss" were discussed on the basis of the results obtained in the present investigation. By assuming a fact that the degree of dissociation of  $\text{Fe}_3\text{C}$  in molten pig iron decreases as the amounts of some impurities or dissolved gasses increases or the heating temperature rises, the readiness of formation of the graphite eutectic in the pig iron melted in vacuum was well elucidated.

### I. 緒 言

鐵-炭素系合金に於ける黒鉛の發生は、理論的にも又工業的にも極めて重要な現象であつて、從來幾多の研究が行はれた。相則に準據して言へば二元系である本系の合金に黒鉛、セメンタイト及び  $\alpha$ -鐵 (又は  $\gamma$ -鐵) の 3 相が凝固後總ての溫度に於て共存するといふことは矛盾である。

此の矛盾を説明するものとして鐵-炭素系に於ては鐵と黒鉛及び鐵とセメンタイトの 2 種類の異相平衡が成立する

ものと考へる所の所謂複平衡論がある。複平衡論では鐵-セメンタイト系は準安定平衡で、セメンタイトが完全に分解して鐵と黒鉛のみより成る組織が鐵-炭素系に於ける最終平衡組織とする。而して總ての現象を二重平衡状態圖を以て説明するのである複平衡論に對し單平衡論では鐵-炭素系の平衡關係を鐵-セメンタイト系平衡状態圖のみで説明し、黒鉛の成生は瓦斯の存在に依りセメンタイトが分解するものであるとする。

複平衡論の最も有力なる根據は Ruer 及 Goerens<sup>1)</sup>の實驗結果にある。即ち彼等は純窒素氣中に於て、電解鐵と

\* 東北帝國大學工學部金屬工學科教室

\*\* 大同電氣製鋼所研究部

<sup>1)</sup> Ruer u. Goerens: *Ferrum*, **14** (1917), 161.

純炭素より合成した 2.5% C を含む白鉄につき、熱分析を行つて共晶温度が二段に現はるゝことを確認した。それは黒鉛共晶とセメント共晶 (Ledeburite) とが現はれるためであつて、前者の平均温度を 1,152°C、後者の平均温度を 1,145°C と報告したのである。

鑄鐵の黒鉛化に對して瓦斯の影響の著しい事は既に本多及村上兩博士<sup>2)</sup>等によつて報告され Piwowarsky,<sup>3)</sup> Bardenheuer 及 Zeyen<sup>4)</sup> は鑄鐵を真空中に於て鑄融するとき黒鉛が微細化する事實を認め、齋藤博士<sup>5)</sup> は水素又は窒素瓦斯中に於て鑄融せるものも亦同様に微細黒鉛を發生すると報告した。其後澤村博士<sup>6)</sup> は鑄鐵の黒鉛化に及ぼす瓦斯の影響を研究し、次の如き結論を得た。即ち鑄鐵が真空中に於て鑄融されざる限り凝固に際して生成せるセメントは瓦斯を含有して居る。而して瓦斯を含有せるセメントは、之を含有せぬセメントに比し其安定度が著しく大である。特に水素は其傾向が著大で  $CO_2$ 、 $CO$  及  $Ni$  は之に次ぐ。

田中助教授<sup>7)</sup>の研究に依れば窒素及水素は鑄鐵の黒鉛化を阻止する方向に作用し  $CO$  は然らざる結果となつた。又鑄融温度の高低による組織の差異は、鑄鐵中の不純物及び瓦斯の影響に依るものであつて、鑄鐵本來の性質ではない。

以上の如く黒鉛の發生に及ぼす瓦斯の影響が極めて著しい事は、從來の研究者の總てが認むる所である。従つて前記の Ruer 及 Goerens<sup>1)</sup>の實驗は嚴密に純鐵-炭素系に於ける平衡を論ずるためには、是等の瓦斯による影響を除外せる真空中に於て行はなければならぬ。

更に黒鉛の形狀及其状態が鑄鐵の性質に著しい影響のあることも既によく研究された事實で、微細共晶黒鉛の組織をもつ鑄鐵は最良の機械的性質を有する。近來鑄鐵の性質改善は主として此黒鉛の微細化に依て行はれ、此組織の鑄鐵は  $30 \text{ kg/mm}^2$  以上の抗張力を有するものも稀ではない。斯の如き共晶黒鉛の組織を有する鑄鐵を工業的に製造するには、鑄融を過熱する方法と比較的低温度に長時間保持する方法とが提示されて居る。即ち前者は Piwowarsky の提唱する所であり、後者は Hannemann の提唱する方法

である。

Piwowarsky は鑄融を種々なる高温度に過熱し、凝固後其黒鉛量を定量したるに、加熱温度 1,500°C 迄は黒鉛量を漸次減少するが、同温度を超すと再び増加することを確めた。故に彼はセメント生成熱が 1,500°C を境として吸収から發熱に變化するといふ假定を設けて此現象を説明した。而して共晶黒鉛は専ら 1,500°C 以上に過熱した試料に現はれ、此場合は凝固に際して著しい過冷の起ることを確めたのである。以上の現象は其後多くの研究者に依つて確證せられたが、田中助教授は更に此現象に及ぼす種々なるガスの影響を實驗し、過熱温度による黒鉛量の逆轉、換言すれば共晶黒鉛の發生は過熱に依て不純物例へば酸化物又は窒化物が分解することに起因するとの見解を報告した。

Hannemann は鑄融の過熱に因る黒鉛量の増減並に共晶黒鉛の發生を専ら黒鉛核の作用に基くものと説明した。即ち鑄融の過熱温度が上昇すると共に黒鉛核を減じ 1,500°C 以上に過熱せる場合は凝固に際し著しく過冷し、而も共晶黒鉛を發生する。而して共晶黒鉛は細微に分布する故其表面積は著しく大きく、従て固體に於ける黒鉛化が一層著しく促進され、結局黒鉛量を増加するものであると説明した。故に彼の所論に従へば共晶黒鉛を得るには鑄融を過熱することは必要なく可からざる條件ではなく、比較的低温度に於ても長時間保持し、黒鉛の残留微粒子を溶解せしむればよい。

以上の如く Piwowarsky によるも Hannemann に依るも、共晶黒鉛の發生する直接原因は鑄融が正常共晶温度以下に過冷せられ、黒鉛結晶の核数が著しく多くなつた點で凝固することにある。

著者等は數年前より是等の説を再検討せんと企て、先づ高度真空中に於て熱分析を行ひ、更に種々なるガスの共晶黒鉛發生に及ぼす影響を系統的に實驗する計畫を樹てた。然るに之等の實驗を精密に行ふことは甚だ困難が多く、未だ豫期せる所の半にも達せざる有様であるが、共晶黒鉛の發生、斑鑄鐵の生成等に關し、獨自の見解を有するに依り是等を先づ報告することとした。

## II. 高度真空中に於ける熱分析

第 1 圖は本研究に於て用ひた装置の略圖である。圖に於て A は硬質ガラス製容器で其上端 B に於て高度真空を

2) 本多及村上：東北帝大理科報告 10 (1921), 273.

3) Piwowarsky : Stahl u. Eisen, 47 (1927), 307.

4) Bardenheuer u. Zeyen : Mitt.-K.-W.-Inst., 10 (1928).

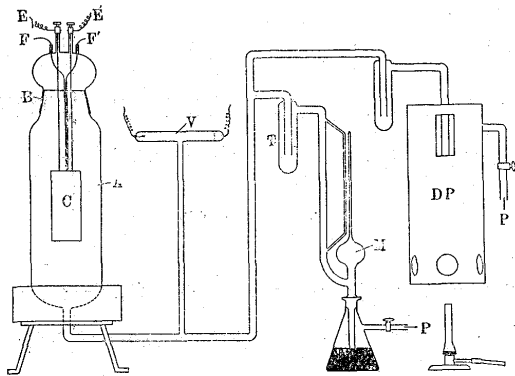
5) 齋藤：鐵と鋼、15 (1929), 662.

6) 澤村：水曜會誌、6 (1929), 212.

7) 田中：鐵と鋼、18 (1932), 690.

保ち得る様、同じガラスで造つた帽子が丁寧に摺合せてある。

第 1 圖

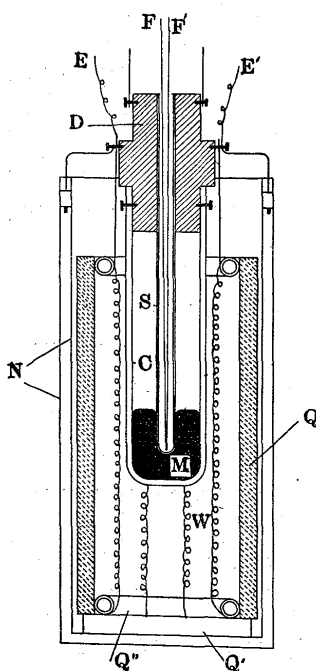


此帽子を経て EE' 及 FF' の如く 4 本の導線が容器内から外部に導き出される。EE' は

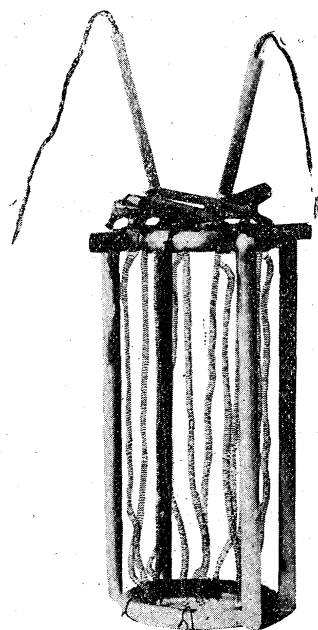
爐の加熱用電流の導線であり、同時に 爐 C を釣り下げる柱を支へる。又 FF' は熱電對の兩端に接続され、容器内の溫度を外部で測定することが出来る様にしてある。E E' 及 FF' は共に DeKhotinsky Cement を以て氣密に封じてある。容器 A は圖の如く木製の臺で支へられ、下部に附けたガス排除口は途中のトラップ T を經て真空計 M に連なり A の内部の眞空度を充分精密に測定し得る様にしてある。V は感應コイルに連結し此中に於て眞空放電を行はせて眞空度の大略の見當をつける装置である。D. P は島津製作所製造の石英製 2 段水銀擴散ポンプで P なる管は 2 本共センコ式補助眞空ポンプに連結されてゐる。

第 2 圖は C の内部を示したものである。最外側の N は約 0.2 mm のニッケル板で作つた二重壁の圓筒で、内部か

第 2 圖



第 3 圖



らの輻射熱を反射し外部に熱の逸散するのを防ぐ。Q は石英製圓筒で同様の役目をする。Q' は石英管を横たへた枕で此上に爐體を置く。Q' は石英管で作つた籠形の爐體で之に直徑約 0.3 mm のタングステン線を螺旋狀に捲いた加熱體を張る。第 3 圖は此爐體の寫眞である。第 2 圖に於て C は試料を熔融する坩堝で石英製又は磁製のものを用ひた D はアームコ鐵製の帽子で坩堝 C 及ニッケル製保護箱 N は之に螺子で取付けられ、又熱電對の保護管 S は此物の中心を貫いて固定される。EE' は導線で此爐全體は硝子容器の帽子 B から A の中へ釣り下げられて居る。

試料の熔融は次の如くして行つた。粒狀乃至粉狀の白銑鐵約 10 gr をとり、之を坩堝 C に入れ第 2 圖に示す様に取付け、之を硝子容器 A の中に装置したる後内部を眞空とする。眞空計 V にて測定し充分眞空度が保證せられたらば爐に電流を通じて加熱する。800°C 以下の溫度に於てはトラップ T を液體窒素にて冷却すれば、水銀柱 10<sup>-4</sup> mm 程度の高度眞空には容易に達するが、溫度が 1,100°C を越すと急にガスを放出し眞空度は水銀柱 10<sup>-2</sup> mm 程度になる。更に 1,200°C 附近迄加熱して試料の白銑鐵が熔融すれば、著しく多量のガスを放出して容器内は一時水銀柱 1 mm 程度の眞空度となる。是を 1,300°C に於て約 8 時間保つたが眞空度は 10<sup>-2</sup> mm 以下とすることは出来なかつた。此理由としては種々の事柄が考へられるが、熔融鐵中の炭素と坩堝材料との作用に依て CO 又は CO<sub>2</sub> ガスを發生することが最大の原因であらう。

斯くの如くして眞空中にて熔融した試料に就いて、爐の電流を切つた場合及び若干の電流を残して緩徐冷却をなした場合に於て熱分析を行つて冷却曲線を求めた。

實驗に供した試料は次の如き組成の純白銑鐵であつた。

A. 3.54% C    B. 4.05% C    C. 4.85% C

以上 3 種の中 A 及 C は電解鐵とガス炭素とをクリプトル爐にて熔融合成し、鐵鑄型に鑄造して得た完全なる白銑鐵、B は兼二浦製鐵所製純白銑鐵で含有不純物は次の如く極めて微量であつた。

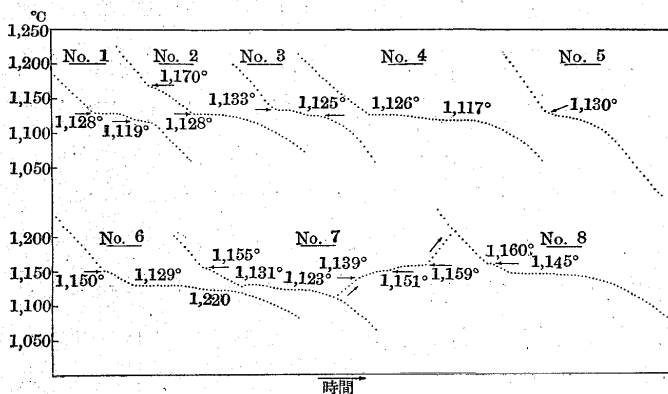
Si 0.002%, Mn 0.03%, P 0.006%, S 0.007%

之等の試料は實驗に供する前、顯微鏡組織を検して黒鉛の存在せざることを確めたる後使用した。

第 4 圖は熱分析に依て得た冷却或は加熱曲線である。No.1 は試料 A を爐中冷却せる場合の冷却曲線 No.2 は爐に 10 amp の電流を通じて緩徐冷却を行つた場合の同

様の曲線である。No.1 に於てはオーステナイトの初晶出に相當する折點が曲線上に明かに現はれてゐないが No.2 に於ては明瞭に現はれてゐる。共晶温度は稍々過冷して双方共 1,128°C に現はれてゐる。No.1 の曲線に於ては共晶變化が Ruer 及 Goerens の實驗結果の如く約 8°C の温度差で 2 段に現はれて居るのは特記すべきことである。No.2 に於ては殆ど之が認められないのは緩徐冷却のため後の變化が著しく現はれなかつたものと見るべきである

第 4 圖



次に曲線 No.3 及 No.4 は試料 C に就て得た冷却曲線で、前者は爐中冷却、後者は 10 amp の電流を爐に通じた緩徐冷却の場合である。試料 C は過共晶組成であるが共晶點に近い故に冷却曲線上に現はれる共晶變化は著大であつて、而も双方共明かに二段變化が現はれて居る。温度は前者が 1,133°C と 1,125°C 後者は 1,126°C と 1,117°C で No.1 の曲線と大體同様の傾向である。

曲線 Nos.5 及 6 は試料 B に就ての冷却曲線で No.5 にはオーステナイトの初晶出に相當する變化は認め難いが No.6 に於ては 1,150°C に明瞭に現はれて居る。即ち前者は冷却速度が速かつたため、過冷して共晶變化の發熱と區別し難くなつたものと思はれる。共晶變化は之等も亦二段に現はれてゐる。

曲線 No.7 は試料 B に就て得たる冷却並に加熱曲線であるが、冷却曲線は 8 amp の電流を爐に通じて緩徐冷却したる場合、加熱曲線は其後爐に 19 amp の電流を通じて加熱せる場合に得たるものである。加熱曲線上に於ても、不明瞭ではあるが共晶變化が二段に見られる。

曲線 No.8 は試料 B を 1,250°C 迄 14 分間で加熱し同温度に 10 分間保持したる後、緩徐冷却をなして得たる冷却曲線であるが、特に注意すべきは共晶變化が二段に現はれてゐないことである。且つ初晶並に共晶温度が、鑄解

後充分ガスを除去して高度真空とした Nos.1~7 の場合に比し約 10°C 高い。即ち充分にガスを除いた試料ではガスを除かない試料に比し過冷の度が稍々著しいことが知られる。

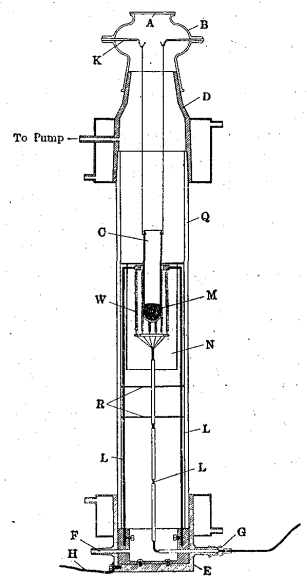
是等熱分析曲線上に現はれた諸變化點に就ては、顯微鏡組織と共に一括して後章に於て詳論することとする。

### III. 顯微鏡組織

(1) 試料の調製 前章に於て述べた如く高度真空中に於て熱分析を行つた試料に就て、冷却後顯微鏡組織を検した。

猶第 1 圖に於て示した如き装置によると其操作が著しく面倒で、多數の試料を調製するには不便である。且つ容器中に種々のガスを通し低壓下に於けるガスの影響を研究せんとする計畫に對して、ガラス容器は到底使用することが出来ない。故に著者等は爐の部分に第 5 圖に示す如く改良し、且つ真空實驗の際發生するガスを迅速に排除して短時間にて高度の真空を得るためにパイレックス硝子製の 2 段水銀擴散ポンプ 4 個を並行

第 5 圖



に連結したる上、補助ポンプとして 470 l/m の容量をもつセッコ式真空ポンプを使用し、之を 1 馬力の電動機で廻轉した。圖に於て Q は石英管で外径 8 cm, 肉厚約 6 mm, 長さ約 60 cm であつて、此上下兩端に圖に示す様な眞鍮製の帽子 D 及 E を石英管と摺り合せた上 DeKhotinsky Cement で氣密に取付けた。猶此部分を水冷式にして温度が上昇してセメントが軟化することを防いだ。上部の帽子 D には更に硝子製の小帽子 B を充分良く摺合せて氣密に取付け得る様にした。B の上部には平面硝子 A を DeKhotinsky Cement で密着せしめ、此部分から北辰光學高温計を用ひて内部の鑄融試料 M の温度を測定した。此高温計は豫め同じ環境で同じ試料を鑄融し、白金-白金・ロヂウム熱電對高温計と對比して充分良く補正して用ひた。

硝子製帽子 B には圖に示す如く K なる軟鋼製の釣手を

DeKhotinsky Cement で固着し、坩堝 C は之より釣下げる。W は 0.2 mm のタングステン線を螺旋状に捲いた加熱體で、大體の構造は第 2 圖のものと似てゐる。但し電流は導線 H より入り、アーム = 鐵製の支柱 L を經てタングステン線を加熱し、導線 L' を經て外部に出る。G は硝子製で導線 L' を氣密を保つて外に出す。又導線には磁製細管を被せて E と電氣的に絶縁する。F はガスを導入する口であるが、真空實驗の際は硝子製の帽子を氣密に固着して此口を封じて置いた。

此装置を用ひ真空中に於て最高加熱溫度及それに保つ時間を變じて試料を調製し、それ等と黒鉛化との關係を顯微鏡的に研究した。

(2) 顯微鏡組織 寫眞 No.1 は試料 A を緩徐冷却せるもの、即ち熱分析曲線 No.2 を求めた試料の外周部に現はれた組織で、白色樹狀に晶出した初晶オーステナイトと黒鉛共晶より成る。寫眞 No.2 は同一試料の内部の所々に現はれた組織で No.1 に於ける如き黒鉛共晶が一部分を占め、寫眞の中央部に近づくに従て黒鉛の形狀は大きく、中心部に粗大なセメントイトが存在してゐる。形から推斷すればセメントイトの附近に存在する片狀の黒鉛はセメントイトの分解に依て生じたものと判定するのが至當であらう。又之と No.1 の全面及び No.2 の左上部及其附近に現はれてゐる共晶中の黒鉛とは自ら其成因が異なるものと考へられる。

以上の如く高度真空中に於て鑄解凝固せしめた純鐵-炭素合金の組織には、2 種の異なる共晶組織が共存した。即ち外周部には初期に凝固したと考ふべき黒鉛共晶が現はれ中央部には後期に凝固したとみるべきセメントイト共晶即ちレデブライトとそれの分解に依て生じた稍々粗大な黒鉛共晶組織が現はれた。此レデブライトの部分は低倍率の顯微鏡で觀察すると常に多數の黒鉛共晶團 (Eutectic colonies) の境界を埋めてゐる事實から、此部分が後期に結晶したものであることは確かである。以上の事柄は熱分析曲線に現はれた 2 段の共晶變化を證明することになつて、Ruer 及 Goerens の實驗結果と一致することになる。

寫眞 No.3 は同一試片をピクリン酸の 5% アルコール溶液で腐蝕した組織で、初晶オーステナイト粒はパーライト組織であるが、オーステナイト粒の周圍並に微細黒鉛共晶部には地鐵が析出してゐる。此組織は凝固後冷却中に黒鉛化の進行したことを示すもので、オーステナイト中の含

炭素量がパーライト共析組成より低くなつたことを示すものである。故に此現象も亦複平衡論を根據付けるものと言ひ得る。

寫眞 No.4 は試料 B を爐中冷却しつゝ熱分析を行つた試片、即ち冷却曲線 No.5 に相當するもの、外周に現はれた組織であつて、寫眞 No.1 の組織と同様に初晶オーステナイトの樹狀晶と微細黒鉛共晶組織とが見られる。

寫眞 No.5 は同一試片の稍々内部に現はれた組織で共晶團と共晶團との境界部、即ち共晶の後期に凝固したと思はれる部分に於ては黒鉛が粗大となり、且つ是等の黒鉛に連つてセメントイト粒が残つてゐる。此試片に於てもレデブライトの存在したことは明かで、熱分析に於ける冷却曲線上 2 段の共晶變化が現はれたことと組織とが一致する。

寫眞 Nos. 6 及 7 は第 5 圖に示した装置を用ひて、試料 B を高度真空中で 1,200°C に加熱鑄解した後、直ちに爐の電流を斷ち其儘凝固せしめた試料の顯微鏡組織である。試片の周圍は總て初晶オーステナイトと黒鉛共晶より成り、内部にはレデブライトが現はれてゐる。No. 6 は試片の下端を示すもので、周圍の黒鉛共晶部からレデブライトに變ずる境界部分に於て黒鉛は稍々粗大となつて居る。No.7 は境界部の擴大組織で、之に依て見れば明かなる如く、黒鉛共晶部に於ては基質は地鐵であるが(共晶晶出の時はオーステナイト)、レデブライトでは基質はセメントイトであることが知られる。

即ち黒鉛共晶とレデブライトとは其形狀が著しく異なる従て寫眞 Nos.1 及 4 に示した如き微細黒鉛共晶はレデブライトの黒鉛化に依て發生したのではなく、融體から直接に發生したものと考へられる。又既述せる如く試片の外周部に於て共晶黒鉛が發生して居るのは、凝固が先づ試料の周圍より始まり、二重平衡圖から明らかに知られる如く共晶溫度の高い黒鉛共晶が先づ結晶するからである。而して次第に黒鉛共晶が凝固すれば、内部の融體には含有されて居るガス並に他の不純物が濃縮されて、レデブライトの發生に好條件となり、寫眞に示す組織の如くレデブライトが發生し、セメントイトの或物は黒鉛化して粗大な黒鉛となつたものであらう。

寫眞 No.8 は試料 C を第 5 圖に示す装置を用ひて、真空鑄融したる後直ちに爐中冷却した試片の組織で、粗大黒鉛の部分には何れも大なるセメントイト塊が残つて居る。從來此種の粗大な黒鉛は黒鉛核の作用に依て長大に發達し

たものと考へられて居た。若し核作用に依るとすれば結晶凝固は是等の核を中心として發達すべきである。然るに此組織を見るに何れも此種の粗大な黒鉛は後期に結晶したと思はるゝ部分に存在し、且つ之と相隣接してセメントイト塊の存在する事實から、此セメントイトの附近に存在する粗大な黒鉛は結晶速度の極めて大であると考へられる所のセメントイトが晶出したる後、分解して生じたものと考へられ黒鉛共晶團の外周部に存在するものは、黒鉛共晶の後期に晶出して發達したものと考へられる。以上の事柄は寫眞 Nos. 9, 10 及 11 に於ても同様に言ひ得る。

寫眞 No. 9 は試料 B を 1,250°C 迄 14 分にて加熱し同温度に 10 分間保持したる後緩徐冷却を行つた試片、即ち熱分析曲線 No. 8 に相當するものゝ組織で、黒鉛共晶團の境界に存在する黒鉛の形状は可なり長大である。而して粗大な黒鉛の部分にのみセメントイト塊の存在する事は前述の諸試片と同様である。

寫眞 Nos. 10 及 11 は試料 C を緩徐冷却に依て熱分析を行つた試片、即ち熱分析曲線 No. 4 に相當するものの中心部に現はれた組織であるが、若干脱炭してゐる。No. 10 は 60 倍、No. 11 は 120 倍(掲載の寫眞は 0.654 に縮小)に擴大した組織である。粗大黒鉛部と微細共晶黒鉛部との境界は、寫眞に見る如く可なり明瞭であるのは、成因を異にする 2 種の共晶が存在するに因るもので、著者等の見解を支持するものと言ひ得やう。

寫眞 Nos. 12 及 13 は寫眞 Nos. 10 及 11 の試片と同一試片の外周部に現はれた組織で、片状黒鉛の形が上に述べた諸試片中の粗大黒鉛とは異なる。著者等は此黒鉛を初晶黒鉛と考へるもので、初晶オーステナイトの樹状晶が其附近に現はれて居て、亜共晶合金の如く思はれるが、中心部には寫眞 Nos. 12 及 13 に見る如き樹状オーステナイトの晶出は見られない。即ち寫眞 Nos. 12 及 13 の組織は 2 種の初晶が相前後して晶出したものであつて、此事はアルミニウム-珪素其他種々の共晶合金に於て屢々見られる現象で、初晶黒鉛が外周部に於て晶出したる後、融體が共晶温度以下に過冷しオーステナイトを初晶出したものと見るべきである。此初晶黒鉛の附近にのみ初晶オーステナイトが存在するのは此爲めである。

## VI. 黒鉛の形状に就て

黒鉛の形状と其分布状態が鑄鐵の性質に著しい影響を有

することは早く石川博士及濱住博士に依て報告され、最も優秀なる機械的性質を與へる組織を石川博士<sup>8)</sup>は菊目組織と稱し、濱住博士<sup>9)</sup>は渦状黒鉛と命名せることは廣く知られた事である。其後世界各國に於て鑄鐵の機械的性質の改善が企てられ、最近數年間に於ける發達は實に著しいものがある。今其發達の跡を物理冶金學的の見地から考察するに、凡そ二方面から進んで居る。

其の一は特殊元素を鑄鐵に合金することに依て優秀な性質を得ることで *Mn*, *Ni*, *Cr*, *Mo*, *V*, 或は *Ti* 等が一種類又は二種類以上合金されて居る。

其の二は黒鉛の形状及分布状態を改善することで、特殊元素を合金して優良な鑄鐵が得られるのも、主として是等合金元素の添加に依て黒鉛の分布状態が改善せられるためであるとも言へる。故に鑄鐵の機械的性質の改善は一に黒鉛の分布状態を改善することに在りと言ふも過言ではない

既に前章に於て述べた如く鑄鐵に現はれる黒鉛の形状には其成因を異にすると思はるゝ數種のものがある。其の中或種のもは鑄鐵の機械的性質を低下せしめ、或種のもは向上せしめるのである。是等種々の形状をもつ黒鉛の成因に就て、著者等は次の如き見解を有して居る。

(i) 過共晶黒鉛即ち所謂 Kish Graphite は片状且つ長大で、状態圖から説明すれば銻銑の温度降下により過飽和の黒鉛が其初晶線に従て晶出したものである。寫眞 No. 12 及 13 に於て之が見られる。

(ii) 普通の灰銻鑄物に現はれる長大な黒鉛は、著者等の見解に従へば或物はセメントイトの分解に依て生じたものであり、又或物は不純物の核作用に依て長大に發達した共晶黒鉛である。本研究に於て共晶團の境界部に生じた粗大な黒鉛は此種のものであることは、既に顯微鏡組織の上より説明した所である。(寫眞 Nos. 1, 5, 6, 7, 8, 9)

(iii) 第三は微細共晶黒鉛であつて、寫眞 Nos. 1 及 4 等に示したものが此種のものである。即ち微細な組織で、(ii) のものとは異なり直接融體より晶出したものと考へられる。

此共晶黒鉛が眞空銻解せるもの、又は銻銑を過熱せるものに於て容易に發生する理由に就て著者等は次の如き見解を有するものである。

Piwowarsky 及 Wüster<sup>10)</sup> の測定に依れば銻銑のガ

<sup>8)</sup> 石川：機械學會誌、22 (1919), No 57, 39.

<sup>9)</sup> 濱住；東北帝大理科報告、13 (1924), 133.

<sup>10)</sup> Biwowarsky u. Wüster: Stahl u. Eisen, 47 (1927), 698.

ス含有量は其過熱溫度によつて次表の如く變化する。

銻銑過熱溫度 (°C)	含有ガス容積 (cc/100gr)	ガスの成分(容積%)				
		CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
1,270	4.89	8.22	19.00	63.85	2.85	6.08
1,300	4.50	14.90	23.42	36.20	15.33	9.36
1,400	5.56	19.25	15.40	25.63	31.53	8.20
1,500	4.70	16.09	9.70	38.72	27.20	8.25
1,600	4.02	12.11	8.46	41.10	32.10	6.20

即ち含有ガスの總量は銻銑の溫度が高くなれば減少する結果となる殊に水素及窒素の含有量は其傾向が著しい。而して眞空銻融せる鑄鐵のガス含有量は極端に少量であることは言ふまでもない。

一方銻銑中に存在する  $Fe_3C$  は大部分鐵原子と炭素原子とに解離して居ると考へられる。而して其解離度は銻銑の溫度に依り又含有不純物の種類及其溶解量に依て左右されることも亦考へ得る所である。例へば黒鉛の發生を容易ならしめる  $Si, Ni$  等は  $Fe_3C$  の解離度を増し  $Cr, S$  等の如きものは解離度を減ずるものと想像される。又  $H_2, N_2, CO, CO_2$  等のガスも亦此解離度を著しく減ずるもので、之等のガスを多量に含有せる銻銑中に於ては  $Fe_3C$  分子は解離すること少く、凝固に際してセメントイトが晶出し易いと考へられる。所が銻銑を高溫度に過熱し、或は含有ガスを除去するときは此解離は著しく進行して  $Fe_3C$  分子として溶解する量を減じ、凝固に際して黒鉛共晶が晶出し、レデブライト組織は發生し難いのであらう。

本多及村上兩博士<sup>2)</sup>の實驗に於ては  $CO_2$  又は空氣中に於て銻融せる鑄鐵がむしろ黒鉛化し易い結果となつたのは試料中の酸化物が核作用をなしたためであらう。

(iv) 菊目組織或は渦狀黒鉛は銻銑から直接黒鉛共晶が結晶したものであるが、徐冷されたため初晶オーステナイトの周邊に凝集し、初晶の形に従て彎曲したものだと思はれる。

以上は何れも假定に基いて説明したものであるが、鑄鐵に現はれる所の黒鉛に關する從來の所説に一步を進めたものであると著者等は信ずる。

### V. 斑鑄鐵と鑄鐵の逆硬化 (Umgekehrter Hartguss) に就て

複平衡論に依れば斑鑄鐵の成因は専ら黒鉛の核作用に依て説明されてゐる。即ち黒鉛核の存在する部分は黒鉛の發生が容易で灰色となるが、黒鉛核の存在せぬ部分に於ては同一の冷却速度ではレデブライトが結晶し白銻鐵となる。澤村博士<sup>6)</sup>の所説によれば主として鑄鐵が水素を含む

場合に此の如き組織になる。又砂型鑄物に於て屢々逆硬化の現象を見る。之は鑄鐵の表面部分が軟質の灰銻組織となり、中心部は硬質の白銻組織を生ずる現象で、普通のチルの現象と反對である。Bardenheuer<sup>11)</sup>は此の如き鑄鐵は本來普通に凝固せしむれば全部が白銻となるべき条件のものであつたのが、銻銑に接する鑄型の表面が核作用をなし、此作用に依て表面部のみが灰銻となり、中心部は白銻となるものと説明して居る。澤村博士によれば、灰銻となる部分は必ずしも鑄型に接する部分のみではなく、空氣又は或種のガスに接する自由表面にも存在する事實から、逆硬化鑄鐵の成因は主として含有ガスの影響であると説明した。即ち表面に於ては凝固によつてガスの溶解度が減少すれば、ガスは比較的自由に放散され得るが、内部に於ては既に表面層が凝固せるためガスの放散は自由でない。従て中心部は表皮部より多量のガスを含有した儘凝固すると考へられる。而してガスを多量に含有せる銻銑よりは、ガスを多量に含有せるセメントイトが晶出し、斯の如きセメントイトは安定であつて黒鉛化し難いものと説明した。

著者等の實驗によるも試料を同一冷却速度にて凝固せしめた場合、銻融後長時間眞空に保つたもの程黒鉛共晶が多く晶出した。眞空に保つた時間の短いものに於ては外周部のみ灰銻となり、中心部は白銻となつた。此白銻部の外形を検するに寫眞 No. 14 に示す如く、先づ黒鉛共晶部が結晶しレデブライトの部分が後に凝固したと考へられる。著者等は是等の實驗結果より斑鑄鐵並に逆硬化鑄鐵の成因を次の如く説明する。

前節に於て既に述べた如く、銻銑中の  $Fe_3C$  は種々の條件に依て其解離度を異にする。又熱分析結果並に顯微鏡組織より知られた如く、黒鉛共晶溫度はセメントイト共晶の溫度より數度高い。従て銻銑中より先づ黒鉛共晶が晶出し、殘液は含有ガス並に  $Fe_3C$  分子に就て濃厚となり、セメントイトの晶出には好條件となつて稍々低溫度に至り、レデブライトを晶出するものと考へられる。結晶は先づ表面より起るに由て此部分に黒鉛共晶が晶出して灰銻となり内部は後期に凝固するに由てセメントイトが晶出して白銻となるものと考へられる。斑鑄鐵の成因も同様に考へられる。若し初晶黒鉛が晶出する組成のもの、或又黒鉛核の多量に存在する銻銑に於ては黒鉛核の作用も併せ考ふる必要がある。

<sup>11)</sup> Bardenheuer: Stahl u. Eisen, 41 (1921), 570.

著者等は真空銻融の場合が、ガスの存在する場合よりも一層容易に鑄鐵の黒鉛化を促進するといふ結果は澤村博士及其他二三の研究者と一致した所である。唯澤村博士はガスを含有する銻銑からはガスを含有したセメントイトが晶出し、之が黒鉛化し難いとする單平衡論的の考へに對し著者等は熱分析結果に依り共晶が2段に起る事實より、銻銑中に於ける  $Fe_3C$  分子の解離度がガス其他の不純物の含有に依て著しく影響され、其のために黒鉛として晶出する場合と、セメントイトとして晶出する場合のあることを確信するもので、複平衡論的の考へである。

此處に注意すべきは單平衡論に従へば鐵-炭素系に於てはセメントイトは安定相であるが、之が黒鉛化するの第三の不純物の存在に依るものとしてゐるが、馬場及福山兩氏<sup>12)</sup>の最近の實驗に依れば不純物としてガスを含有するセメントイトはむしろ安定であつて、真空中に於て銻融した純鐵-炭素系合金に現はれるセメントイトの方が不安定で容易に黒鉛化するといふ事實である。故に上述の如きガスに依るセメントイトの分解説を否定する結果となつてゐる

著者等は黒鉛共晶の晶出の機構に關しては、澤村博士と見解を異にするものであるが、ガスを含有せぬ純鐵-炭素系合金はガスを含有するものに比し、黒鉛化が一層よく進行するといふ事は澤村博士並に著者等の實驗結果が之を證明する。

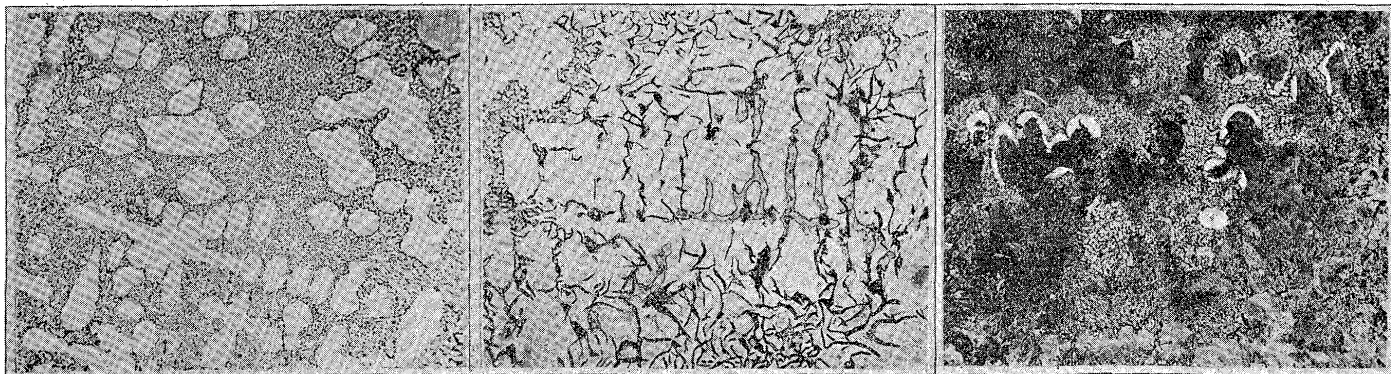
<sup>12)</sup> 馬場及福山：水曜會誌、8 (1935)、729.

(寫眞は記入倍率のものを寸法にて 0.654 に縮小のものなり)

No.1 試料 A(3.54% C) 外周部 ×100

No.2 同一試片 中心部 ×100

No.3 同一試片 ピクリン酸腐蝕 ×100



## VI. 總 括

1) 純白鉄鐵を高度真空中に於て銻融し Ruer 及 Goerens の黒鉛共晶とセメントイト共晶の晶出に關する實驗結果を再検討した。

2) 高度真空中に於て熱分析を行ひたる結果、純鐵-炭素系合金に於ける共晶反應は2段に現はれることを認めた。而して兩變化の溫度差は  $7\sim 10^{\circ}C$  であつて Ruer 及 Goerens の實驗結果とよく一致した。

3) 是等の試料の顯微鏡組織にも明らかに2種の異なる共晶組織が認められた。

4) 因て著者等は鐵-炭素系の平衡圖としては、二重平衡狀態圖が正當なることを説明した。

5) 各種の形狀の黒鉛、斑鑄鐵及鑄鐵に起る逆硬化 (Umgekehrter Hartguss) に就て著者等の實驗結果を基礎として其發生機構を論じた。即ち銻銑中に於ける  $Fe_3C$  の解離度は或種の不純物又はガスを含有して著しく減少すると假定することに依て、真空銻融せる鑄鐵には容易に黒鉛共晶の發生する事實を説明することが出來た。

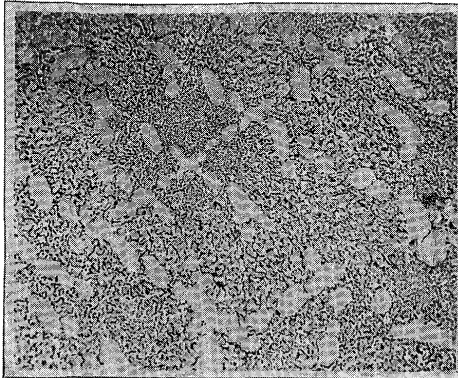
本研究遂行に就ては村上武次郎博士の御懇篤なる御指導を受けた。又濱住松二郎博士の御指導に預る所も尠くない記して厚く感謝の意を表す。

直接實驗に携つた工學士菊池敏治君及松橋徳次郎君の勞を多し感謝の意を表す。又實際上助力をされたる清水二郎及長谷川太郎兩君に感謝す。

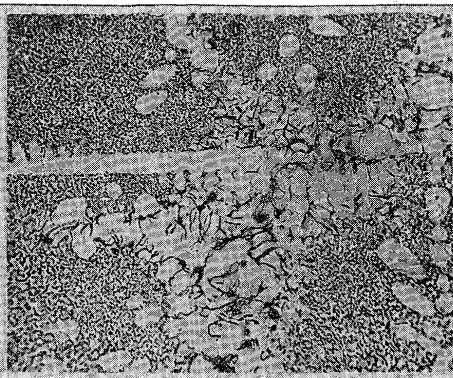
猶本研究は文部省自然科學研究費補助並に財團法人服部報公會研究費補助に依て遂行した。併せて謝意を表す。



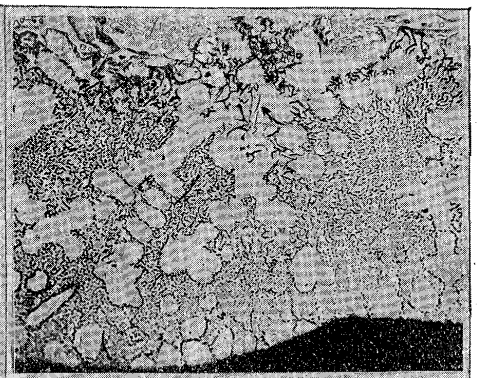
No.4 試料 B(4.05% C)外周部 ×100



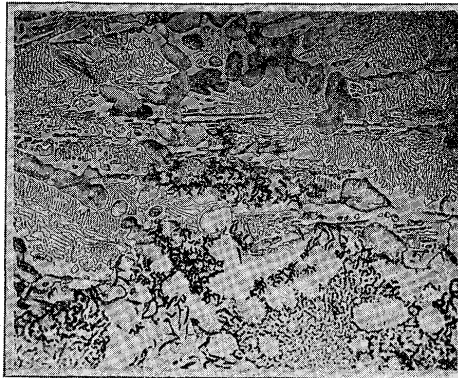
No.5 同一試片中心部 ×100



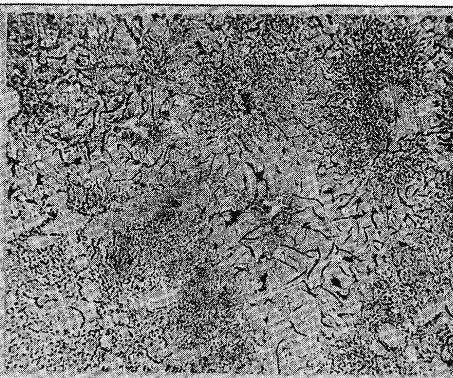
No.6 試料 B 外周部(下端)より中心部へ移る部分 ×100



No.7 同一試片外周部と中心部の境界 ×250



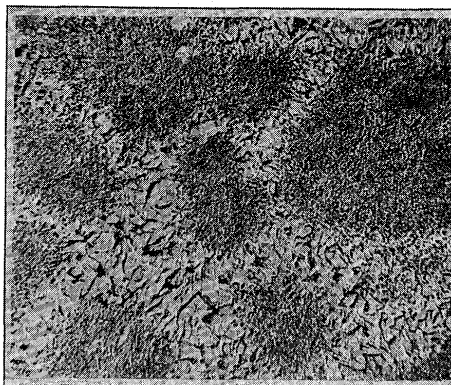
No.8 試料 C (4.85% C) 脱炭 ×100



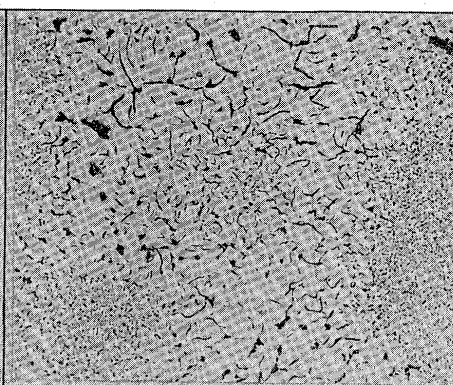
No.9 試料 B ×100



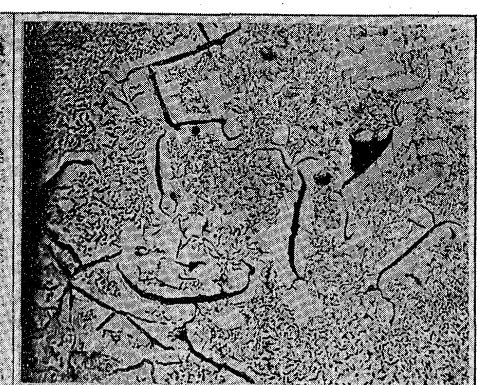
No.10 試料 C ×60



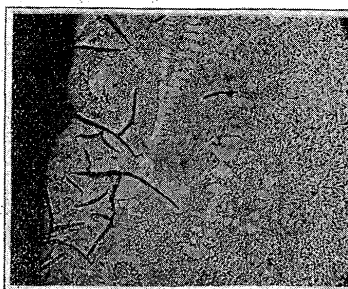
No.11 同一試片 ×120



No.12 試料 C 外周部 ×120



No.13 同一試片外周部 ×60/2



No.14 試片全面の肉眼組織スケッチ ×5/2

