

銑鐵の性質に関する研究 (第2報)

田 中 清 治*
吉 田 高 明*

A STUDY ON PIG IRON (SECOND REPORT).

Seiji Tanaka, and Komai Yoshida.

SYNOPSIS:— 1) Inverse chill of pig iron (Umgekehrter Hartguss). Some years ago, the author investigated the inverse chill of pig iron and published the result. He found that iron oxide in the sample greatly favours the inverse chill and explained the phenomena by the double equilibrium diagram of iron and carbon.

He studied since the effect of cooling rate and nature of pig iron on the inverse chill, and found the following facts.

Some pig iron is very liable to inverse chill, but when it is melted in the reducing atmosphere, it becomes not to show the phenomena unless it is cooled more rapidly.

The inverse Chill can be produced at will by adjusting the cooling velocity and the crystallizing velocity of the graphite eutectic of the sample, the latter varies with the composition and is greatly retarded by iron oxide content.

2) Sparks of molten pig iron When the molten Swedish white pig iron was cooled in air, sparks were shot up in the air from the surface of the molten metal during a certain temperature range and until solidification occurred. When hydrogen or nitrogen was blown on to the top surface of the molten metal, these sparks ceased. Silicon or manganese addition prevented the sparks from being emitted, whilst blowing air accentuated the sparks. From the above facts, it was suggested that, these sparks are not due to gases absorbed by the metal during melting at higher temperatures, but to the oxygen in the air reacting with carbon in the metal.

3) Effervescence of molten pig iron The Swedish white pig iron was melted in a quartz tube containing hydrogen, and keeping the temperature of the molten iron at about 1250°C, the gas was evacuated from the tube by a vacuum pump. During the evacuation it was observed that the molten pig iron vigorously effervesces. When the gas was almost evacuated the effervescence ceased. Hydrogen was then put in the tube and again evacuated. This operation was repeated until the effervescence became not to occur any more. In some pig iron, the operation had been many times repeated before the effervescence came to an end, but in some pig it did not appear from the first time. From these facts, it is suggested that the effervescence is not due to the hydrogen absorbed by the metal, but to an iron oxide in the molten iron.

第1節 銑鐵の逆硬化現象

1) 緒論 銑鐵鑄物に於て往々外側は黒鉛組織にて内部に白銑組織があらはれることがある。この現象を銑鐵の逆硬化 (Inverse Chill) と稱へて居る

以前はこの現象は偏析によるものと考へられて居た。然し分析の結果何等この事實を認めることが出来ぬ

Schmid¹⁾ 氏はこの現象を珪素に歸した。珪素含有量大なる銑鐵は外側は急冷されても黒鉛化が起り得る。又内側は已に凝固せる外殼の爲めに内部の黒鉛化に伴ふ膨脹が阻止されて黒鉛化が起らず白銑組織となると説明した。然し著者²⁾ の實驗では珪素の無い純粹の銑鐵では却て起り易く珪素の爲めでないことは明かであり又冷却速度を大にする

と外側の黒鉛層は極めて薄い皮膜となることも著者は認めたる事實で従てこの薄い黒鉛層の皮膜は内部の黒鉛化に伴ふ膨脹を阻止し得るとは考へられない

Pfoltzgraf³⁾ 氏は熔銑中に或る吸熱反應が起りこの爲めに急に温度低下する爲めなりと述べて居る

Osann⁴⁾ 氏はこの現象は酸化せる材料を熔解する時又は爐熱の低い時に起り易く特に最初に抽出せる熔銑に起り易いことより熔銑中の酸化鐵がその原因なりと述べた。酸化鐵はこの現象の發生を促すことは著者⁵⁾ も實驗的に認めたる

Nielsen⁶⁾ 及び Bardenheuer⁷⁾ 氏等は熔銑中に酸化鐵及び硫黃が多い爲めに白銑組織となり外側の黒鉛組織發生に就ては鑄型に塗布せる黒鉛その他のものが黒鉛核

* 東京帝國大學

¹⁾ Schmid, Gies. Zg. 1919 S. 51

²⁾ ⁵⁾ 田中鐵と鋼 第15年 第10號

³⁾ Pfoltzgraf, Gies. Zg. 1919 S. 56

⁴⁾ Osann, St. u. Ei. 1912 S. 346

⁶⁾ Nielsen, Gies. Zg. 1918 S. 299

⁷⁾ Bardenheuer, St. u. Ei. 1921 S. 719, 569

として作用し又は熔銑中の酸化鐵を還元する爲めなりとし又は一旦白銑として凝固せる後これ等の物質が黒鉛化を促し燒鈍炭素を發生せしめるものと説明した これ等の説は何れも甚だ不自然なる點がある

澤村教授⁸⁾によれば鑄物の表面は凝固の際にガス逃遁容易なれども内部は困難にしてガスの含有大なるセメンタイトが結晶する かくの如きセメンタイトは安定で黒鉛化は困難で内部は白銑組織となる

Girardet⁹⁾氏は熔銑中に白銑鐵と鼠銑鐵とが均一に混合せざる場合あるを假定し かくの如き熔銑を鑄型に鑄込む時は熔融點の高い鼠銑鐵は先に外側に凝固し熔融點の低い白銑鐵の液體はその内側に押しやられて凝固すると説明した 然し兩種の銑鐵が熔銑中に存在するとは考へられない

Kain¹⁰⁾氏は高周波電氣爐にて熔銑せる熔銑を 1/4" 乃至 3/4" の厚さの鑄物に鑄造せる時にこの現象が現はれた 此によれば逆硬化は熔銑の成分に無關係であつた この現象には或る限界溫度があつてこの限界溫度以下では現はれない この溫度は 1,480°C であつた 又乾燥型に現はれ生型には現はれなかつた

佐藤及び錦織兩博士¹¹⁾は鐵-炭素二重平衡狀態圖に従ひ黒鉛共晶溫度に於て共晶黒鉛を外側に結晶し 殘液はガス及びセメンタイトに濃厚になりセメンタイト共晶溫度に於てレーデビュライトとして結晶すると説明された

著者¹²⁾も佐藤 錦織兩博士の如く鐵-炭素二重平衡圖に依て説明し 且冷却の際にセメンタイト共晶點の等溫線が試料内部に移行する速度が内部に於て急に大となり一層内部の白銑化を促進する點を述べた

著者は又前記 Osann 氏の如く試料中の酸化鐵は逆硬化の發生を促進するを認め 熔銑溫度は 1,350°C 以上に於て最も起り易く それ以下では冷却速度を一層大とするを要した この溫度は前記 Kain 氏の限界溫度に當るものであらう 珪素の多い試料は冷却速度を大にし且酸化鐵の量を増すやうに熔銑して逆硬化を發生せしめ得た 低炭素のものは極めて起り易く熔銑溫度も低くして發生した

2) 實驗 その後著者は尙この現象を研究し 酸化鐵

及び冷却速度の影響並に銑鐵の性質等に就て研究した

實驗裝置は前報告と同様にて試料を窒素ガス中に熔銑して爐中冷却した 窒素中に酸素を種々の割合に混合して實驗し又冷却速度は電氣爐の保溫材を加減して 1,200°C より 1,050°C 迄冷却するに要する時間を 3.5 分より 6.5 分迄の間に加減して實驗を試みた

試料は瑞典白銑鐵を黒鉛坩堝にて熔銑し之を金型にて徑 7mm の棒狀に鑄造し 之を約 6g に切斷して使用した その成分は次の如くである

	C	Si	Mn	S	P
%	3.65	0.20	0.04	0.01	0.01

熔銑溫度は全て 1,400°C とし 冷却速度 3.5 分(1,200~1,050°C) の時は窒素中の酸素量は 0.5% の時に試料の中心に極めて小なる白銑部を得た 酸素量を増加するに従てその大きさを増し 4% の時は可なり大なる白銑部を得た 爐の冷却速度 4.5 分の時は酸素 1.5% の時に極めて小なる白銑部を發生し 冷却速度 6.5 分の時は酸素量を 5% 迄増加しても何等發生しなかつた 加熱管中を通ずるガスを増すことはその酸素量を増すと同一の効果を有する

以上の如く冷却速度及び酸素含有量は大なる影響を有することが解る

試料の種類により 逆硬化の現はれ易いものと現はれ難いものとある 又同一成分の試料でもその熔銑方法の如何により發生し易くもなり又發生し難くもなる

瑞典白銑鐵そのままのものは極めて逆硬化が起り易い 試料は錆又はスケール等の無い銀白色の部分を使用した 一旦熔銑して逆硬化を呈せるものは再び前と同じ條件の元に熔銑してもこの現象は現はれない 又は現はれても極めて小なる白銑部を得るに過ぎない

試料の熔製にあたり充分酸化を防ぐやうに注意して熔銑すると起り難いものになる 熔銑してそのまま爐中に冷却して作た試料は金型又は砂型に鑄造せるものに比し遙かに起り難い 金型に鑄造せる試料は砂型鑄造のものに比し起り難い 特に水素中に熔銑し真空中に冷却せしめた試料は極めて起り難い 以上の事實から酸化鐵は如何にこの現象に關係あるかを推測することが出来る

再熔銑して逆硬化の起り難くなつた試料に小なる深き穴を穿ちこの中に酸化鐵を固く充填して熔銑し逆硬化の發生如何を試験したが何等發生しなかつた

又逆硬化の容易に起るべき試料を 先づ酸素の無い窒素

8) 澤村 水曜會誌 昭和 6 年 212 頁

9) Girardet, Found. Trad. Jour. Nov. 19 1931

10) Kain, Found. Trad. Jour. Oct. 12 1933

11) 佐藤 綿織鐵と鋼 第 21 年 第 11 號

12) 田中 鐵と鋼 第 15 年 第 10 號

中に加熱し 1,150°C 即ち熔解後酸素を含む窒素を通じて試験したが何等逆硬化は起らなかった

試料の大きさも関係を有し 15g 大の試料では酸素を充分除去した窒素中に熔解せる場合でも極めて小なる白銑部がその中心に発生した この場合は熔解温度は 1,450°C より 1,250°C の間のものに皆同様に発生した

如何に処理せる試料でも酸素の多い窒素中で熔解すると全部白銑鐵となる 然るに凝固直前に真空にして凝固せしめる時は逆硬化が起り 内部の白銑部は高温で長く真空に保つ程小さくなる

以上は極めて小なる試料にて爲せる実験であるが稍大なる試料に就て実験した 約 150g の試料をマグネシヤのタンマン管中でクリプトル電氣爐にて熔解し タンマン管を爐より取り出し冷却速度を幾分加減して逆硬化を発生せしめ得た 試料は直径約 25mm で内部は稍モットル状を呈せる白銑組織で外側には極めて微細な黒鉛を生じた

3 実験に対する考察及逆硬化理論 以上実験結果から酸素は逆硬化に關係を有することは明かである 瑞典白銑鐵そのまゝのものは最も発生し易いのはその中に比較的多量の酸化鐵が存在する爲めと考へられる この酸化鐵は鐵中に極めて緻密に混在し又は鐵中に固溶體として存在するもので一部は鑛石より還元製造の際に還元されずに残存せるもの 一部は熔銑を爐より抽出して鑄造の際に酸化されて生じたものであらう 前述の如く爐中冷却されたものは逆硬化が起り難く 鑄造せる試料は起り易いのは鑄造の際に酸化される爲めと考へられる

瑞典白銑鐵を窒素中で熔解する時はその中の酸化鐵は除去されて逆硬化が起り難いものになる 酸素を含む窒素中で熔解する時は酸化鐵は比較的除去されない爲めに発生する酸素量の多い窒素中で熔解する時は却て酸化鐵を増し逆硬化を起す 更に一層酸素量を増す時は全部白銑鐵となる

酸素の多い窒素中に熔解して全部白銑として凝固すべきものも凝固前に真空にする時は黒鉛を発生し内部に白銑部を発生して逆硬化を示す これは真空の際に溶解せる酸化鐵が一部除される爲めである

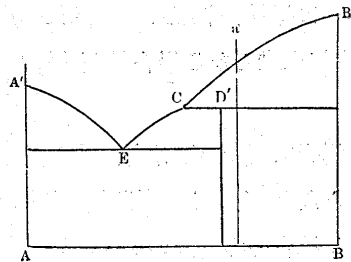
逆硬化現象も白銑化現象も本質的には何等差異は無い 唯白銑化の程度の問題である 実験的にはガスの酸化作用を制限し冷却速度を加減すれば容易に発生せしめ得る

この現象は著者は已に前報告に述べたるが如く鐵-炭素二重平衡状態圖による時は極めて自然に説明することが出

来る 熔銑を冷却してその温度が黒鉛共晶温度に達すると先づ外側に共晶黒鉛が結晶し始め 理論的にはこの變化が繼續する限り温度が一定に保たるべき筈であるが實際には冷却速度大なる爲めにこの變化が完結せざる間に温度は低下し 殘液は稍低温度のセメントイト共晶温度に達しレデビュライトとして凝固する かくの如く黒鉛層の凝固と白銑部の凝固とは不連続の爲めにその境界は畫然となるのである

この凝固の有様は丁度第 1 圖に於ける a 成分の合金の凝固の有様に似て居る 即ちこの合金は充分徐冷すれば包晶反應によつて凝固すれども冷却速度大なる時は包晶反應を完結せざる内に温度は低下してこの反應に與らなかつた

第 1 圖



固の有様に似て居る 即ちこの合金は充分徐冷すれば包晶反應によつて凝固すれども冷却速度大なる時は包晶反應を完結せざる内に温度は低下してこの反應に與らなかつた

殘液は共晶温度に達して共晶として凝固する 而して冷却速度が大なる程包晶反應は減少し共晶の量を増す

黒鉛發生速度は充分大なる時又は冷却速度が充分小なる時は黒鉛層の發生は黒鉛の共晶温度に於て完結して全部黒鉛組織となるべきである

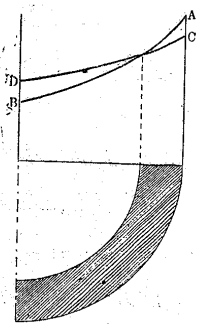
この黒鉛發生速度は純粹の 鐵-炭素銑鐵に於ては可なり大なるもので著者は¹³⁾前報告にて述べたるが如く銑鐵を水素中に熔解して真空中に冷却する時その速度は可なり大なる時でも白銑組織とならない 窒素 水素 一酸化炭素等のガスの存在では黒鉛發生速度は小となる 窒素及水素等は可なり急冷しても表面に極めて薄い黒鉛層の皮膜を生ずるも 一酸化炭素の場合は同じ冷却速度の場合にこの黒鉛皮膜は生じない 酸化鐵はこの黒鉛發生速度を小にしたために共晶黒鉛の晶出未だ完結せざる間に温度低下し殘液は白銑組織として凝固するのである

第 2 乃至第 4 圖は黒鉛發生速度と冷却速度の關係により種々の場合を生ずることを説明せる圖である 縦軸には速度を採り横軸には試料の中心からの距離を採た AB 線は黒鉛發生速度にして 一般に外側は大で 内部程ガス及び酸化鐵等の濃度を増す爲めに内部の方に減するものと考へられる CD 線は冷却速度で 之は外側は大で内部の方向小となるも 凝固熱其他の爲めに種々に變するものと考へられる

第 2 圖は砂型鑄込の如き場合で外側に於て 冷却速度は

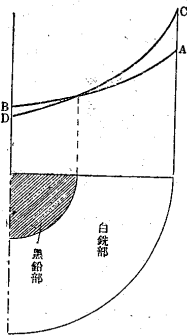
第2圖

AB 黒鉛發生速度

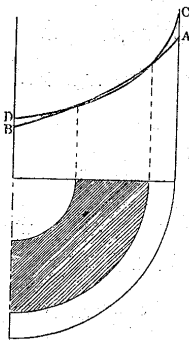


第3圖

CD 冷却速度



第4圖

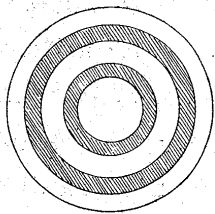


黒鉛發生速度より小なる爲めに黒鉛組織となり 内部は冷却速度の方が大となりて 白鉄組織となる場合 即ち逆硬化の場合である

第3圖は金型鑄込の如き場合で外側は 冷却速度が黒鉛發生速度より大で白鉄組織となり 内部は黒鉛發生速度の方が大にして黒鉛組織となる場合即ち普通のチルの場合を示してゐる

第4圖は外側は白鉄組織でその内側は黒鉛組織となり更にその内部は白鉄組織となる場合を示した 著者は實驗中に偶然かくの如きものを得た 著者はまた更に一層複雑なる 第5圖に示すやうに白鉄組織と黒鉛組織とが交互に5

第5圖



層よりなるものを得た 3層のもの5層のもの何れも金型に鑄込せる徑7mmの棒の湯口部の直下にて比較的冷却速度の小なる部分に現はれた現象である 銑鐵は珪素の少ない瑞典銑鐵である 何れの場合も最外側

と中心部とは白鉄組織である この場合も上述の理論によつて説明し得る 唯冷却速度曲線は前圖の如く連続的のものでなく 白鉄組織の凝固熱等の影響を受け不連続に變化すると假定する 著者は前報告¹⁴⁾に於て述べたやうに熔銑を急冷凝固せしめる際に白鉄組織として凝固する場合は明瞭なる發光を伴ふを認めた 然るに黒鉛組織として凝固する場合は發光を認められなかつた 即ち白鉄として凝固する際は多量の凝固熱を發するものと思はれる

4 結論 逆硬化現象は冷却速度を自由に變じ得るならば如何なる銑鐵にでも起るものである 又冷却速度に制限のある場合は銑鐵の成分 酸化鐵及びガス等により黒鉛發生速度を變じて發生せしめることが出来る

實地に於ては砂型鑄物の如く冷却速度の餘り大ならざる

場合に起り 普通ならば全部黒鉛組織となるべきものが酸化鐵等の爲めに内部は白鉄組織となつたもので 白鉄組織として凝固した後に外側だけか黒鉛化したものでは無い 従て外側の冷却速度の大なる金型鑄込の場合は起り難い

試料により或るものは逆硬化は起り易く 或るものは起り難い これはその中の酸化鐵によるもので而かもこの酸化鐵は鐵中に極めて緻密に介在し又は固溶體として存在せるものであらう この酸化鐵は酸素の少ない窒素中に加熱溶解する時除去されて逆硬化が起り難くなる

第2節 熔銑の酸化に就て

珪素の少ない銑鐵をタンマン管に入れてクリプトル電氣爐にて溶解し これを爐より取り出し放冷せしめる時凝固點以上少し高い溫度附近より盛に火花を發生する 然し長いタンマン管を使用しその中の熔銑が空氣に觸れることが少ないやうにすると ガス及び火花は發生しない この場合でも中に空氣を吹き込む時は盛に發生する 又高溫度で火花の發生しない時でも空氣を吹き込む時は火花を發生する 又熔銑の表面に水素又は窒素を吹きつけながら凝固せしめる時は何等火花を發生することは無い

凝固せるものを再び溶解して前と同様に爐外にて放冷せしめると再び火花を發生する このことを何度繰返すも同様である

珪素 2.0% を加へた瑞典銑鐵では凝固の際にガス及び火花を發生することは極めて少ない 然し空氣を表面に吹きつける時は盛に火花を發生する マンガンを追加しても同様である

以上の事實からこの火花の發生は空氣中の酸素による熔銑表面に於ける酸化に基くものと推察される 決して溶解中に吸收されたガスが溫度低下と共に熔銑より放出される爲めでは無い

この現象は次の如く説明し得る 空氣中の酸素は熔銑の表面に觸れて先づ酸化鐵を生じ次にこれは炭素と反應して一酸化炭素を發生する この後の反應は高溫度に於てはその反應速度甚だ大なる爲めに この反應は熔銑の極めて表面の層に於て起り その結果發生せる一酸化炭素は自由に逃遁し得る爲めに何等火花を發生することは無い 然るに低溫度に於ては この反應速度は小なる爲めに酸化鐵は熔銑の表面より内部に擴散したる後に炭素と反應し その結果發生せる一酸化炭素は熔銑の内部より逃遁するに際し火

13) 14) 田中 鐵と鋼 第22年 第7號

花を發生するものと考へられる

高温度に於ても空氣を吹きつける時は多量の酸化鐵を發生し爲めに酸化鐵の幾分は熔銑の内部に擴散するにより火花を發するようになる 珪素又はマンガンの多い銑鐵は空氣の爲めに酸化されることは少ない爲めに火花を發生することは無いが空氣を吹きつける時は多量の酸化鐵を生じ火花を發する

熔銑鑄物の場合に鑄型の水分又は空氣が熔銑の表面に觸れて熔銑の炭素と反應して一酸化炭素又は水素を發生し鑄物の肌に氣胞を生ずる原因と爲る

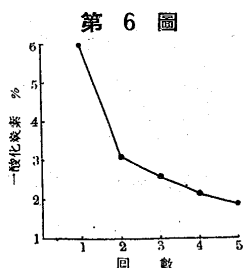
Norburg 及び Morgan¹⁵⁾ の兩氏は著者と略同様の實驗結果を發表して居る

第3節 熔銑の沸騰に就て

一端を閉ぢたる石英加熱管中に約 10gr の瑞典銑鐵(珪素 0.1%) を入れ他端はガラスの帽子を磨合せにしてキット接合劑にて接合しガラスを透して管中の試料を覗き得る様にし管中に水素を通して 1,250°C に加熱して熔解しこの温度に數分保持したる後真空ポンプにて減壓しながら中の試料を覗きたるに盛に熔銑の沸騰するを認めた管内の水素が殆んど全部排除されると沸騰が已むそこで再び水素を管内に入れて減壓すれば再び沸騰を起すかくの如きことを數回繰返す内に最早沸騰を起さざるに至る

沸騰の程度は試料によつて大差あるを認めた 瑞典銑鐵をクリプトル電氣爐にて酸化せざる様に注意して熔解して金型に鑄込みたる試料では何等沸騰を起さない然るに熔解中多少酸化せるものでは沸騰を起す特に砂型に鑄込みたるものは減壓を數回繰返すも尙沸騰を終らない然るに加熱温度を 1,300°C にしこの温度に 10 分保持したる後 1,250°C に低下しこの温度にて前の如くに減壓したるに沸騰は殆んど起らなかつた

以上の事實から沸騰の現象は單に吸收された水素が減壓に依て熔銑より發散する爲めでは無く試料中の酸化鐵の



爲めなることが推察し得る 沸騰の時に發生するガスを水銀ポンプにて集めヘンベルガス分析装置にて分析せる結果一酸化炭素の發生を確めた 第6圖は縦軸に一酸化炭素% 横軸に沸

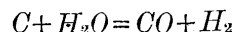
騰回數を示す 試料は珪素 0.6% の瑞典銑鐵にて砂型に鑄込みたるもので約 10g を採た 第1回沸騰には一酸化炭素は最も多く以下急に減少する

一酸化炭素は試料より發する外に他の原因よりも來る故に圖はこの補正を爲したる結果である

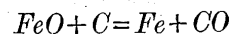
沸騰の際に發生するガスの成分に就ては次の事實より一酸化炭素と水素との混合なることが推測し得る 炭素の多い鋼の酸素を水素還元法により定量する時試料中の酸素の大部分は一酸化炭素及び炭酸ガスとなり直接水となる部分は極めて少ない 著者の實驗結果ではその酸素の 90% 以上は一酸化炭素及び炭酸ガスとなり直接水として測定されるのは 10% 以下に過ぎなかつた この事實は試料の酸化物は水素の爲めに還元されて水を生じこれが炭素と反應して所謂水ガス反應により主として一酸化炭素及水素を發生するものと考へられる

以上は試料を水素中にて加熱せる場合であるが次に窒素中にて實驗を試みた 窒素中では沸騰は起らない特に酸化物の多い試料では多少起るもその程度は水素の場合に比し極めて低い 又試料を窒素中にて 1,250 乃至 1,350°C の各温度に加熱したる後爐中冷却して凝固せしめた後に窒素を水素にて置換して再び 1,250°C に加熱して減壓したるに何等沸騰を起さなかつた 即ち窒素中にて一旦熔解すると水素中に熔解しても沸騰を起さないようになる この事實は窒素中に熔解中その酸化鐵は炭素の爲めに還元され發生せるガスは凝固の際に殆んど全部發散されるものと考へられる 第1節にて述べた逆硬化現象が試料を一旦窒素中で熔解すると起り難くなる事實と相符合する

沸騰は水素中にて起るも窒素中にて起らない 水素は酸化鐵に反應して前述の如く水ガス反應により主として一酸化炭素と水素とを發生する 而してこの反應は減壓により著しく促進され且次の反應式で解るやうに多量のガスを發生する爲めに沸騰を起す



窒素中に熔解する場合は酸化鐵は炭素の爲めに還元され一酸化炭素を發生するが この反應はその速度小なる爲めと發生するガス量も少ない爲めに減壓によつても沸騰を起さない



Troost 及び Hautefeuille¹⁶⁾ 兩氏は珪素の少ない銑

¹⁵⁾ Norbury, Morgan, Iron & Steel Inst. 1936 II.

¹⁶⁾ Troost, Hautefeuille, St. ū. Ei. 1882 S. 592

鐵を水素中に溶解し、水素を減壓する時沸騰を起すことを認め、珪素の多い鉄鐵では沸騰を認めなかつた。此等は沸騰は吸収された水素が減壓によって熔鉄から發散する爲めなりとした。然るに Müller¹⁷⁾氏は珪素は水素に対する鐵の溶解度を増す爲めであるとした。この説は今尙一部のみに信ぜられて居り、圖書中にも屢々見られる。

前述の如く沸騰は鉄鐵中の酸化鐵のためで、これが存在する間は沸騰を起すが、これが或る量にまで減ずれば沸騰は起らなくなるので水素の爲めでないことは明かである。Troost氏等の説は多分實驗の不完全の爲めに誤謬に陥たものであらう。

第4節 結 論

1) 珪素の極めて少ない鉄鐵を窒素中に溶解して爐中冷却すると逆硬化の現象が起る。窒素中に酸素を附加する時は起り易くなり徐冷によつても起るやうになる。

2) 同一成分の試料でもその熔成の方法及狀況により或るものはよく發生し、或るものは發生し難くなる。酸化を防ぐ様に注意して溶解して爐中冷却せるものは起り難い。金型又は砂型に鑄込みたるものは起り易い。特に砂型に鑄込みたるものは起り易い。これは試料中の酸化鐵の爲めと考へられる。この酸化鐵は鐵中に極めて緻密に或は固溶體として存在するものと考へる。

3) この現象は鐵-炭素二重平衡圖によつて説明し得る。即ち冷却に際し外測に共晶黒鉛を結晶し、冷却速度が充分小ならば全部共晶黒鉛として凝固を終るべきであるが、冷却速度大なる時は共晶黒鉛の晶出終結せざる間に溫度低下し、殘液はセメントイト共晶溫度に於てレーデビュライトとして凝固する。

4) この現象は實驗的には冷却速度と共晶黒鉛發生速度とを加減して容易に得られる。酸化鐵の存在はこの發生速度を小にしてこの現象を起り易くする。

5) 實地に於ては砂型鑄物の如く冷却速度の餘り大ならざる場合に起り、普通ならば全部黒鉛組織となるべきものが酸化鐵等の爲めに内部が白鉄組織となつたもので、白鉄組織として凝固した後、外側だけ黒鉛化したものでは無い。

6) 珪素の少ない鉄鐵を溶解し、その熔鉄を空氣中に放置して冷却せしめる時、凝固點より少し高い溫度より火花を發生する。これは熔解中、高溫度に吸収されたガスの逃遁する爲めでは無く、熔鉄の表面に於ける酸化の結果發生する一酸化炭素の爲めである。高溫度に於ては酸化は極めて表面に於て起り、發生せるガスは自由に逃遁し得る爲めに火花を發生しない。低溫度に於ては反應速度小なる爲め、表面に於て發生せる酸化鐵は内部に擴散し、從て内部に於て發生せる一酸化炭素は、その逃遁の際に火花を發生する。珪素又はマンガンの多い鉄鐵ではこの現象の起らないのは、これ等は熔鉄の酸化を防ぐ爲めである。

7) 水素中で鉄鐵を溶解し、水素を減壓すると沸騰を起す。これは熔鉄中の酸化鐵によるもので、吸収された水素の爲めではない。沸騰の際に發するガスは主として一酸化炭素と水素との混合と推察される。酸化鐵が水素の爲めに還元され、その結果發生せる水は炭素と反應し、所謂水ガス反應が起るものと考へる。減壓によりこの反應は促進されて沸騰が起る。沸騰の際發するガス中に一酸化炭素の存在を確めた。この現象は窒素中では殆んど起らない。

8) Troost及びHautefeuille氏等はこの現象を減壓により水素の發散する爲めとなし、又珪素の多い鉄鐵は水素を吸収すること少ない爲めに沸騰は起らないと述べて居る。又Müller氏は珪素が鉄鐵の水素に対する溶解度を増すと述べて居る。これ等の説は何れも實驗の不完全に基づく誤りであらう。

終りに、實驗を援助された本橋重治君に厚く感謝の意を表す。

本研究に對し研究費補助された財團法人啓明會に對し深く感謝の意を表す。

¹⁷⁾ Müller, Hautefeuille, St. u. Ei 1882 S. 592