

鐵と鋼 第二十五年第八號

昭和十四年八月二十五日發行

論 説

銑鐵の黒鉛化に及ぼす熔解溫度の影響

(日本鐵鋼協會第 21 回講演大會講演 昭和 14 年 4 月)

田中清治^{*}
吉田高明^{**}

EFFECT OF THE MELTING TEMPERATURE OF PIG IRON
UPON ITS GRAPHITIZATION

Seiji Tanaka.

SYNOPSIS:—Swedish white pig iron was first used as the sample. It was melted in the nitrogen atmosphere at every temperature up to 1,450°C, and the graphite content of the melt was observed. From numerous experimental results, the author introduced the following theory for explaining the variation of graphite content with respect to the melting temperature.

The reduction of oxides in the sample which hinder the graphitization by its carbon, will promote the graphitization. The carbonmonoxide thus evolved by the reduction will also directly promote the graphitization and by expelling such gases as N_2 or H_2 which hinder the graphitization from the melt, will indirectly promote it.

Some experiments were made to confirm this theory. The author carried out also the same experiment with samples of Swedish white iron adding each element. He found that a marked increase of graphite content of the melt at a temperature range of 1,400-1,450°C, occurred only in both the samples of Swedish white iron with and without addition of silicon.

In the case of the samples containing each element which forms a stable carbide or makes pearlite stable, the variation of graphite content with respect to the temperature is in a considerably less extent.

Each sample containing 1% Cr, 4% W and 4% Mr, showed a critical melting temperature of about 1,200°C, below which the melt became completely white but above which it became completely gray. The author confirmed these phenomena to be due to the chilling effect of oxygen.

I 銑鐵中の酸化物の還元と黒鉛化

黒鉛化に及ぼす熔解溫度の影響に關し著者は瑞典銑鐵及び純粹の鐵-炭素合成銑鐵を試料とし、之を窒素中にて熔解實驗し、多くの實驗結果から推察して次の如き結論を得た。¹⁾

銑鐵中の酸化物は黒鉛化を阻害するものであるから之が炭素によつて還元される時は、黒鉛化は進行すべく、この還元の結果發生する一酸化炭素は直接黒鉛化を促進し、又之は黒鉛化を阻害する水素及び窒素等を試料中より追ひ出し又は侵入を防ぎて間接的に黒鉛化を促す。

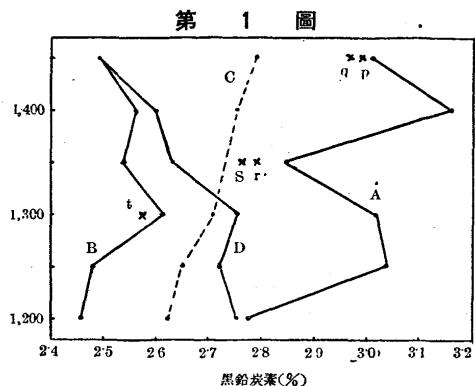
この酸化物の還元が黒鉛化を促すことに就て定性的では

あるがこの事實を確める爲めに次の實驗を行た。

實驗試料は瑞典白銑鐵で次の如き成分である。

3.65% C, 0.15% Si, 0.04% Mn, 0.008% P, 0.007% S

試料を窒素中にて各溫度に熔解し、その黒鉛量を定量した。實驗裝置は前報告¹⁾に掲げたるものと同様である。實



驗結果は第 1 圖に示す如くである。

A 線は試料をそのまま窒素中にて各溫度に加熱せる場合の黒鉛量を示し、B 線

* 東京帝國大學 ** 昭和製鋼所

¹⁾ 鐵と鋼 著者 第 22 年 第 7 號

は試料を一旦 $1,450^{\circ}\text{C}$ に加熱したる後 800°C 迄爐中冷却し、再び各溫度に加熱せる場合の黒鉛量を示す。

A 線の試料は皆黒鉛多く、表面は黒色にて光澤を有する $1,400^{\circ}\text{C}$ にて黒鉛量は最大となり $1,450^{\circ}\text{C}$ では少しく減少を示す。兩者は何れも破斷面真黒にて網状を呈し、著者の命名せる網状共晶黒鉛組織をなす。顯微鏡組織第1は $1,450^{\circ}\text{C}$ に加熱せるものの組織で微細なる共晶黒鉛組織を呈するを見る。

B 線では黒鉛は $1,250^{\circ}\text{C}$ 迄變化なく $1,300^{\circ}\text{C}$ にて少しく増し、それより $1,450^{\circ}\text{C}$ 迄は次第に減する。而して各試料は皆 A 線の場合に比し黒鉛は著しく少ない。尙各試料の表面は皆銀白色を呈し且全表面に極めて小なるピンホールの如き收縮孔を發生し、破斷面は黒鉛結晶著しく粗大である。顯微鏡組織第2は $1,450^{\circ}\text{C}$ に加熱せるものゝ組織で黒鉛は長く發達し共晶黒鉛は僅かにその痕跡を残すのみである。

以上の如く A・B 兩線の著しく異なるのは A 線に於ては試料中の酸化物は熔解中に還元され、その結果發生せる一酸化炭素は黒鉛化を促すと共に窒素の試料中への擴散を阻止して間接に亦黒鉛化を促すに反し、B 線に於ては $1,450^{\circ}\text{C}$ 迄の加熱により還元さるべき酸化物は殆んど全部還元され再加熱の際には最早還元さるべき酸化物は殆んど無く從て一酸化炭素の發生なく窒素の影響著しくなつた爲めである。

C 線は B 線の各試料を空氣中に數日間放置せる後更に窒素中に各溫度に加熱せる場合である。

黒鉛量は A, B 兩線の中間にて、表面の銀白色は消失し黒色にて光澤を有し、又ピンホールも全く無くなつた。この事實は B 線の試料を空氣中に放置する間に之が空氣を吸收し、又幾分酸化されて、加熱の際に一酸化炭素を發生しそれが黒鉛化を促す爲めである。

試料表面の銀白色に關し、著者³⁾は以前に瑞典銑鐵を先づ窒素中に熔解し、熔解直前に窒素を一酸化炭素にて置換して $1,250^{\circ}\text{C}$ に加熱し、然る後冷却する時は黒鉛は棒狀に長く發達し、微細黒鉛は無く表面銀白色を呈することを見出したが、B 線の場合も之と全く同様の組織にて、銀白色を呈するは表面に微細黒鉛なく地鐵の金屬光澤の爲めである。

表面のピンホール即ち收縮孔は共晶黒鉛又は微細黒鉛の發生なき時に生ずるもので、然らざる時は却て小隆起を生

する。この隆起は凝固の際に徐々に内部の液體が表面に押出されて生ずることを認めた。共晶黒鉛を多く生ずる時は黒鉛量も多く即ち黒鉛化は進行して容積の増加を來し、この爲めに未だ凝固せざる融液が表面に押し出されて隆起を生ずるのである。然し微細黒鉛の發生なく黒鉛量少なき時は收縮孔を生ずる。

D 線は試料を或る溫度に加熱せる後 800°C 迄爐中冷却し再び同溫度に加熱せる場合である。

黒鉛量は A, B 兩線の間にあって高溫になる程 B 線に近づく。而して $1,300^{\circ}\text{C}$ 以上の試料の表面は B 線の場合の如く銀白色を呈し且收縮孔を生じた。この事實は亦上述の理論より説明し得る。加熱溫度の低い試料では第1回の加熱にて酸化物の分解充分ならず第2回加熱の際にも幾分分解して一酸化炭素を發生して黒鉛化を促進するが $1,300^{\circ}\text{C}$ 以上のものでは第1回加熱の際に、この溫度にて還元し得べき酸化物の大部分は分解し第2回加熱の際に一酸化炭素の發生殆んど無いためである。

尙同圖中の p q r s t の諸點は次表に示す如くである。

	試 料				
	p	q	r	s	t
第1回加熱溫	$1,350^{\circ}\text{C}$	$1,300^{\circ}\text{C}$	$1,250^{\circ}\text{C}$	$1,300^{\circ}\text{C}$	$1,450^{\circ}\text{C}$
爐中冷却溫度	800	800	800	800	常溫
第2回加熱溫	1,450	1,450	1,350	1,350	1,300
組織	網狀共晶 黒鉛組織	同左	微細黒鉛	同左	黒鉛粗大 ピンホール在り
光澤	黑色光澤有	同左	同左	同左	銀白色
黒鉛量(%)	2.99%	2.97%	2.79%	2.77%	2.58%

上表中 p q r s は第2回加熱溫度は第1回よりも高溫なる場合にて何れも表面は黒色にて光澤あり且黒鉛量も多く、p, q は第2回加熱溫度は $1,450^{\circ}\text{C}$ にて網狀共晶黒鉛組織をなし、第1回加熱の影響は現はれない。顯微鏡組織第3は試料 p の組織にて微細なる共晶黒鉛組織なるを見る。

r 及び s は第2回加熱は $1,350^{\circ}\text{C}$ にて黒鉛量は D 線の場合よりも多く黒鉛も微細である。

以上の事實は第1回加熱にて分解されざる酸化物は第2回加熱に於て分解されて一酸化炭素を發生せる爲めと説明し得る。

t 試料は第1回加熱溫度は $1,450^{\circ}\text{C}$ 第2回加熱は $1,300^{\circ}\text{C}$ にて B 線の $1,300^{\circ}\text{C}$ の試料に相當するが唯第1回加熱後常溫迄爐中冷却せる點が異なるのみである。黒鉛量は少なく、表面は銀白色にしてピンホールを有し、黒鉛は長く發達し、共晶黒鉛は存在しない。第1回加熱後常溫迄冷却するも 800°C 迄冷却するも別に差異を生ぜざることが解る

上述の如く A 線と B 線の試料は同一試料を窒素中にて熔解せるにも拘らず甚だしく異なるを見る。この事實は從来窒素は黒鉛を微細にすると云ふ説と粗大にすると云ふ説とあって一致せざる所以を明瞭に説明してゐる。

窒素は黒鉛を微細化し又は餘り影響無しとする説は實驗不完全にて一酸化炭素の影響を見逃せる結果に基くものである。

最近 Norbury 及び Morgan³⁾ の兩氏は銑鐵を黒鉛坩堝にて熔解しその中に窒素を吹き込んで、その影響を實驗し、窒素は別に黒鉛組織に影響を與へず寧ろ黒鉛を微細にする傾向ありと述べてゐる。かくの如き實驗方法では一酸化炭素の影響が入り来て正しい結果は得られないのは當然である。

次に珪素を附加した瑞典銑鐵に就て同様の實驗を試みた試料の成分は次の如くである。

$3.58\% C$, $2.0\% Si$, $0.04\% Mn$, $0.008\% P$, $0.007\% S$
第2圖はその實驗結果である。

A 線は試料をそのまま窒素中にて各溫度に熔解せる場合で、B 線は先づ試料を $1,450^{\circ}C$ に加熱せる後 $800^{\circ}C$ 迄爐中冷却し再び各溫度に加熱した場合である。A 線に於ては黒鉛量多く、 $1,450^{\circ}C$ の熔解試料は破斷面は黒色にて網状を呈し、網状共晶黒鉛組織を成す。顯微鏡組織第4に見る如く極めて微細なる共晶黒鉛組織である。

B 線では低溫度に於ては黒鉛量は A 線の場合に比し少ないことは前實驗結果と同様であるが $1,450^{\circ}C$ に於ては黒鉛量は著しく増し、破斷面も眞黒にて網状共晶黒鉛組織をなす。又同圖の p 點は試料を 3 度 $1,450^{\circ}C$ に加熱せる場合である。即ち試料を $1,450^{\circ}C$ に加熱して $800^{\circ}C$ 迄爐中冷却し、再び $1,450^{\circ}C$ に加熱して $800^{\circ}C$ 迄爐中冷却し、更に $1,450^{\circ}C$ に加熱した場合である。黒鉛量は B 線の場合即ち $1,450^{\circ}C$ に 2 回加熱せる場合よりも少ないが、破斷面は眞黒にて網状を呈し、顯微鏡組織第5に示すが如く黒鉛は稍發達せるも微細な共晶黒鉛組織をなすを見る。

かくの如く珪素の多い試料では $1,450^{\circ}C$ に 3 回加熱するも尙黒鉛の增加を見るは一は加熱、冷却の間に珪素は多少酸化して珪酸を生ずることも考へられるが $1,450^{\circ}C$ に於ける加熱時間は爐の破損を恐れて僅か 1 分に止めたるを以て試料中の珪酸質の酸化物は充分に分解せず 2 回、3 回の加熱の際にも尙残存するものと考へる。尙加熱回数を重ねるに従ひ次第に黒鉛量を減じ、黒鉛組織も粗大になるものと考へらる。

以上の實驗結果は當初に述べた理論によつてよく説明し得る、從て又本理論の正當なるを證するものと考へる。

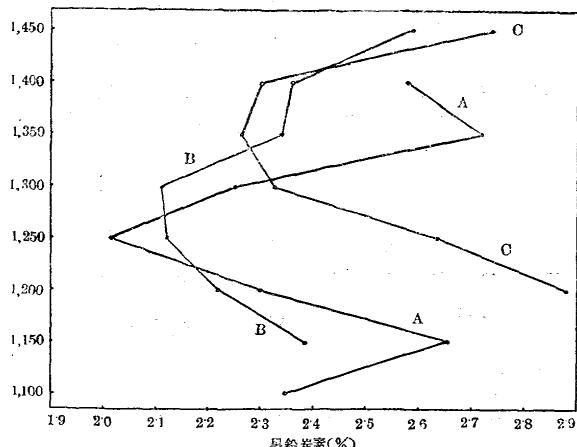
尙一酸化炭素は試料の内部より發生するものであるからその量は極めて少量にても充分その作用を及ぼすものと考へる。又一酸化炭素の發生は $1,200^{\circ}C$ の低溫に於ても起ることは前實驗結果から明かである。 $1,400^{\circ}C$ 以上にて特に黒鉛化の進行するのは高溫の爲めに大部分の酸化物が還元されて清淨化し、且一酸化炭素の發生旺盛なる爲めである。

II. 黒鉛曲線に於ける黒鉛量の逆轉溫度

前述の如く酸化物の還元起る時は黒鉛量は増加し、その衰へる時は減少する。從て黒鉛曲線に於ける黒鉛量の逆轉溫度は酸化物の種類及びその存在状態によつて異なるべく、同一成分の試料にてもその熔解及び鑄造條件により種々變すべきである。著者は以前に $2.15\% Si$ を附加せる瑞典銑鐵に就て種々の條件の元に實驗し⁴⁾ 黒鉛曲線に於ける黒鉛量の逆轉溫度は皆著しく變化するを見たが、尙次の如き實驗を試みた。

第3圖は試料 ($2.6\% Si$, $3.50\% C$ 瑞典銑鐵) を豫め水素中にて處理することにより黒鉛曲線の變化することを示す

第 3 圖



³⁾ Norbury, Morgan J. Iron & Steel Inst. 1936 Vol. II

⁴⁾ 著者 鐵と鋼 第 18 年 第 7 號

ものである。

C 線は試料を水素中にて加熱溶解し $1,200^{\circ}\text{C}$ に 10 分保持したる後真空ポンプにて水素を窒素にて置換して各温度に加熱せる場合である。試料はこの處理により清淨化されたる爲め $1,200^{\circ}\text{C}$ に於ける黒鉛量は甚だ多いが $1,200^{\circ}\text{C}$ 以上ではこの温度範囲に於て還元し得べき酸化物は始んど存在せざる爲めに一酸化炭素の發生なく、從て又窒素の影響を受け、且珪素は多少酸化して試料を不純にする爲めに黒鉛量は次第に減する。而して $1,350^{\circ}\text{C}$ に於て最小となりそれ以上では再び増加する。之は水素處理によつて除去されなかつた酸化物及び加熱中に生じた酸化物の還元によるもので、第 2 圖 B 線の場合と同様である。

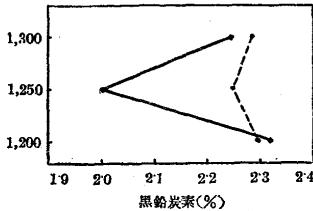
A 線は試料をそのまま窒素中にて加熱せる場合である。熔解直後即ち $1,150^{\circ}\text{C}$ では黒鉛量は甚だ多いが熔解前には却て少ない。この事實は試料中の酸化物は熔解の際に還元して一酸化炭素を發生する爲めである。温度上昇と共に酸化物は還元減少し黒鉛量は急に減じ $1,250^{\circ}\text{C}$ に於て最小となる。 $1,250^{\circ}\text{C}$ 以上では他の酸化物の還元が起りて再び黒鉛量を増し $1,350^{\circ}\text{C}$ にて最大となり、それ以上では少しく減ずる。

B 線では試料を $1,100^{\circ}\text{C}$ 迄水素中にて加熱し、水素を窒素にて置換して各温度に加熱せる場合である。水素中にて加熱せる爲めに還元され易い酸化物の量は減じて熔解直後に於ても黒鉛量は A 線の場合に比し甚だ少ない。温度上昇と共に黒鉛量は減じ $1,300^{\circ}\text{C}$ にて最小となり、それ以上では他の酸化物の還元が起り黒鉛量を増加する。

以上の如く同一試料にてもその酸化物の種類及び量が變するやうに處理すると黒鉛量の逆轉温度が變化し黒鉛曲線も亦變するを見る。

第 4 圖は第 3 圖の一部にて實線は試料を各温度に 10 分點線は 30 分加熱せる場合である。 $1,200$ 及 $1,300^{\circ}\text{C}$

第 4 圖



に於て殆んど變らないが $1,250^{\circ}\text{C}$ では可なり黒鉛量の變化するを見る。かくの如く黒鉛曲線は加熱時間に依ても變化するが温度の影響に比すれば甚だ少ないものである。

黒鉛量の逆轉温度は酸化物によるものであるから、酸化物を含有せざる清淨なる試料では熔解温度による黒鉛量の變化は起らぬ筈である。玉鋼と砂糖炭とより作た銑鐵を豫

め水素中にて溶解し、水素を窒素にて置換して各温度に加熱する時は溶解温度による黒鉛量の變化は殆んど無いことを實驗した⁵⁾。

以上要するに試料中の酸化物の種類、量及びその存在状態により黒鉛曲線に於ける黒鉛量の逆轉温度は異り、曲線の形は變化する。而して酸化物のない清淨な試料では溶解温度による黒鉛量の變化は起らない。

III. 黒鉛曲線に及ぼす各元素の影響

前節に於て述べた黒鉛曲線は瑞典白銑鐵及び之に珪素を附加した場合であるが次にこの黒鉛曲線に及ぼす各元素の影響を見た。

試料は瑞典白銑鐵(0.1% Si)に各元素を附加し、金型に鑄込んで徑 7 mm の棒とし之を 10 g 大に切斷して使用した。その成分は次の如くである。

<i>Si</i>	1.5%	<i>C</i>	3.62%	;	<i>Zr</i>	0.3%	<i>C</i>	3.67%
<i>Cu</i>	2.0	"	3.65	;	<i>W</i>	0.3	"	3.65
<i>Ni</i>	1.0	"	3.63	;	<i>Mn</i>	0.5	"	—
<i>Co</i>	1.0	"	3.58	;	<i>Al</i>	0.6	"	—
<i>Cr</i>	0.3	"	3.72	;	<i>Ti</i>	0.5	"	3.60
<i>V</i>	0.3	"	3.69	;	<i>P</i>	0.60	"	—
<i>Mo</i>	0.3	"	3.70	;	<i>S</i>	0.07	"	3.71
s.p. (瑞典白銑鐵) $3.70\% \text{ C}$								

瑞典白銑鐵及び珪素 1.5% のものは比較の爲めに附加した。

各試料を窒素中にて各温度に加熱しその黒鉛曲線を求めた。實驗結果は第 5 圖に示す如くである。

瑞典銑鐵(s.p.) 低溫度に於ては黒鉛量は少ないが $1,450^{\circ}\text{C}$ に於ては著しく増し、網状共晶黒鉛組織を呈する。同じ瑞典白銑鐵でも第 1 圖 A 線とは著しく異なるを見る。然し $1,450^{\circ}\text{C}$ に於ては何れも同様な組織となる。

本試料は熔成後數ヶ月經過したる後使用したるに反し、第 1 圖 A 線の場合は熔成後直に使用した且試料は徑 12 mm の金型に鑄造した。かくの如く試料の鑄造條件並て鑄造後の時間の経過に依り著しく異なるを見る。

珪素(1.5%) 硅素の場合も瑞典白銑鐵の如く同一成分の試料でも試料の熔成及び鑄造の状況により黒鉛曲線は種々變化することは前節に述べた如くである、然し $1,400^{\circ}\text{C}$ 以上に於ては皆黒鉛は著しく増し同一の組織となる。

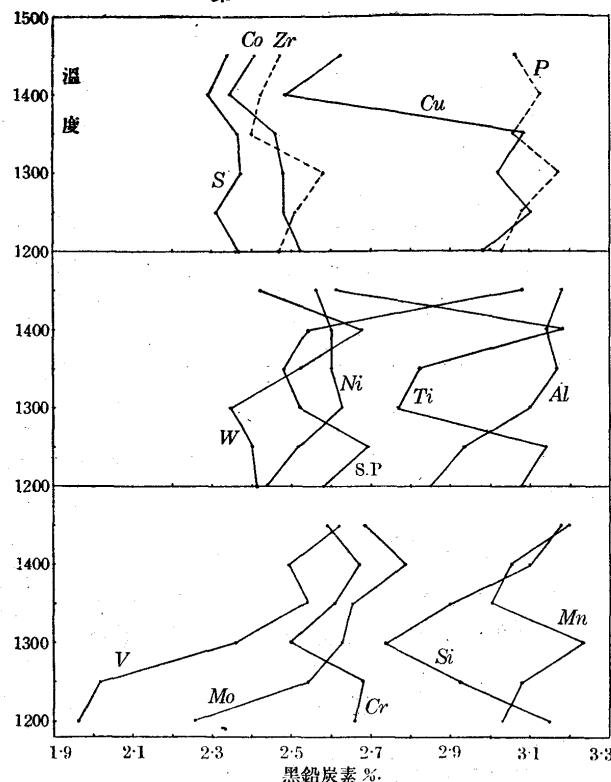
チタニウム(0.5%) Ti は黒鉛化を促進する元素で黒鉛曲線は硅素の場合に酷似し、黒鉛量多く、且熔解温度によるその變化も甚だしい $1,450^{\circ}\text{C}$ に於ける著しい黒鉛量

⁵⁾ 著者 鐵と鋼 第 22 年 第 7 號

の減少は前節にて述べた理論によつて説明し得る。

銅 (20%). 銅は黒鉛化を促す元素で $1,350^{\circ}\text{C}$ 迄は黒

第 5 圖



鉛量は甚だ多いが $1,400^{\circ}\text{C}$ 以上では急に減ずる。熔解試料の表面は極めて滑かにて黑色光澤あり流動性の極めて良好なるを思はしめる。 $1,400^{\circ}\text{C}$ 以上に於ける黒鉛の減少は Ti の場合と同様に一酸化炭素の發生少なく窒素の影響大なる爲めである。

燐 (0.6%). 黒鉛量は甚だ多く且熔解温度による黒鉛量の變化も甚だ少ない。各試料に於て皆ステダイトの存在を認める。ステダイト中のセメンタイトは殆んど全部黒鉛化してフェライトと Fe_3P となり二元共晶として存在する。

アルミニウム (0.5%). 低温の熔解試料は皆 Al_2O_3 の白粉にて覆はれ流動性は極めて不良なるを思はしめる。熔解温度の上昇と共に表面は滑かにて黑色光澤を有するやうになり流動性も良好になる。 Al は黒鉛化を促進する元素で黒鉛量は熔解温度と共に増加する。

Ni (10%) 及 Co (10%). パーライトを安定にするもので黒鉛量も少なく且熔解温度による黒鉛量の變化は甚だ少ない。

硫黄 (0.07%). S は白鉛化作用の最も強い元素で黒鉛量は最も少なく且熔解温度によるその變化も甚だ少ない。

Cr (0.3%). Cr は黒鉛化を阻止する元素であるがこの

程度の含有量では可なり黒鉛化は進行しレーデブライ特生じない。然しパラライトは Cr を固溶せるフェライトと θ 炭化物より成り安定で珪素の場合の如く $1,00^{\circ}\text{C}$ 以上に於てもフェライトに分解することはない。

$Cr 1\%$ 含有せる試料にて同様の実験を試みたるに $1,230^{\circ}\text{C}$ 以上で熔解せる試料は全く白鉛組織なるにそれ以下にて熔解せるものは全く黒鉛組織となる現象を見出した。この理論を明かにする爲めに次表の如き實験を行た。

試料番号	熔解温度	冷却状態及冷却後の處理	再加熱温度	組織
1	$1,200^{\circ}\text{C}$	常温迄爐中冷却	—	白鉛組織
2	$1,200$	同上、但し極めて徐冷す	—	同上
3	$1,250$	常温迄爐中冷却	—	黒鉛組織
4	$1,350$	同上	—	同上
5	$1,350$	冷却後爐より出し1日デシケーター中に保存す	$1,200^{\circ}\text{C}$	白鉛組織
6	$1,350$	爐中冷却しそのまゝ空氣に觸れぬ様にして10日放置す	$1,200$	黒鉛組織

上表の如く $1,200^{\circ}\text{C}$ 以下で熔解せるものは白鉛組織となる。この際特に徐冷しても矢張り白鉛組織である。然るに $1,250^{\circ}\text{C}$ 以上に熔解せるものは全く黒鉛組織となる。 $1,350^{\circ}\text{C}$ に熔解して、爐中冷却し、そのまゝ空氣に觸れぬ様にして爐中に1晝夜及び10日間放置した後 $1,200^{\circ}\text{C}$ に再加熱すると白鉛組織とならず全く黒鉛組織となる。然るに $1,350^{\circ}\text{C}$ に熔解した後爐中冷却し、爐より出し空氣に觸れしめると $1,200^{\circ}\text{C}$ の加熱では全く白鉛組織となる。

この實験結果からこの白鉛化現象は酸素の影響と考へられる。 $1,250^{\circ}\text{C}$ 以上では酸化物は還元分解して黒鉛化が進行し黒鉛組織となるものと考へる。同じ試料を幾度も繰返して使用せる内に白鉛化の臨界温度は $1,230^{\circ}\text{C}$ より $1,300^{\circ}\text{C}$ 迄に上昇した。これは脱炭の爲めに白鉛化作用が強くなつた爲めと考へられる。

タンクステン (0.3%). この程度の含有量ではレーデブライ特生ぜず。パラライトは W を固溶せるフェライトと θ の炭化物より成り、 Cr の場合よりも分解し易く顯微鏡組織第6に見る如く $1,450^{\circ}\text{C}$ に熔解せる試料では共晶黒鉛を生じその部分には可なりフェライトの存在するを見る。 W は炭化物を作る元素ではあるが白鉛化作用は弱く黒鉛化作用を有することは W を多く含む鋼に Schwarzbach の現象のある事實からも知られる。從て熔解温度による黒鉛量の変化は比較的大である。

W を次第に増し 4% を含有する試料は $Cr 1\%$ の場合と同様の白鉛化現象あるを見出した。この臨界温度は $1,170^{\circ}\text{C}$ でこの温度以上で熔解する時は全く黒鉛組織な

るもそれ以下では全く白銑鐵となる。この現象も Cr の場合と同様に酸素の影響なることを確めた。

マンガン (0.5%). Mn は炭化物を作り黒鉛化を阻止する元素であるがこの程度の含有量では却て著しく黒鉛化を助け黒鉛量は甚だ多い。これは Mn の脱酸作用の爲めと考へられる。

本試料を黒鉛坩堝にて熔成する際に約 1,500°C に加熱すると沸騰するが如き音響を發することを認めた。この音響は温度低下すると止む。湯面は少しも動搖するを認めない。この現象は Mn の極めて少ない瑞典銑鐵には起らないが之に Mn 0.2% を附加したものは發生する。又普通の鑄鐵は皆發するを認めた。Mn は揮發し易い金屬で高溫にて揮發する際に發するものと考へる。

かくの如く高溫度にて熔成された試料は Cr 1% 及び W 4% 試料と同様な白銑化現象あるを見出した。即ち 1,200°C 以上に熔解する時は全く鼠銑組織なるか、それ以下では全く白銑組織となる。この現象も酸化の影響にて餘り高溫度に加熱する時は Mn は揮發し、その際 Mn は酸化する爲めと考へられる。

Mn を次第に増し 4% に達すると亦同様の白銑化現象を呈するを見出した。白銑化の臨界温度は 1,200°C である。

V (0.3%) 及 Mo (0.3%). 低溫度にては何れも可なり多くのレーデブライトを生ずる。顯微鏡組織第 7 及び第 8 は夫々 V 及び Mo を含有する試料の組織で何れも 1,200°C に熔解せるものである。何れも炭化物はこれ等の元素を固溶せるセメンタイトと考へられ、その含有量は小なるにも拘らず可なり多くのレーデブライトを生ずる。熔解温度の高くなるに従ひレーデブライトは減じて黒鉛量は増す。この事實と酸化物の影響で高溫になるに従ひ酸化物は還元され黒鉛化は進行するのである。

以上の各黒鉛曲線を見るに黒鉛化を促す元素の曲線即ち Si, P, Al, Ti, Cu 等は黒鉛量は甚だ多い。Mn は炭化物を作る元素であるがこの程度の含有量では黒鉛化は著しく進行する。安定なる炭化物を作る元素及びパラライトを安定にする元素の曲線は黒鉛量は少なく且熔解温度による黒鉛量の變化も少ない。熔解温度による黒鉛量の變化の著しいものは S, P, Si, Cu, Ti 等の曲線である。前二者は 1,400°C 以上に於て黒鉛量は著しく增加するが後二者は 1,400°C 以上に於て却て減少する。かくの如く熔解温度により著しく黒鉛量の變化するものは、その炭化物及びパ-

ライトは不安定で酸化物及びガスの爲めに影響され易い。かくの試料は成分は同一でもその熔成及び鑄造状況の如何により又は鑄造後長く空中に放置すること等により黒鉛曲線は著しく變化するものである。

Cr 1%, Mn 4%, W 4% の各試料は夫々 1,230°C, 1,200°C 及び 1,170°C の白銑化の臨界温度があつて、その温度以上で熔解する時は全く鼠銑組織なるがそれ以下では全く白銑組織となる。又 Mn 0.5% のものでも試料熔成の際に沸騰するが如き音響を發する程高溫度に加熱して作った試料は矢張同様の白銑化現象がある。この現象は酸化物の白銑化促進作用の爲めで臨界温度以上ではこの酸化物は還元されて黒鉛化を促進し鼠銑組織となる。

Mo 及び V の場合に於ける低溫度の白銑化も酸化物の影響である。

Cr, W, Mn 等の含有量が多くなると炭化物は益々安定になり白銑化し易くなり、從て極めて少量の酸素にても白銑化するやうになり臨界温度の現象を呈するものと考へる

IV. 結論

1) 銑鐵中の酸化物の還元起る時は

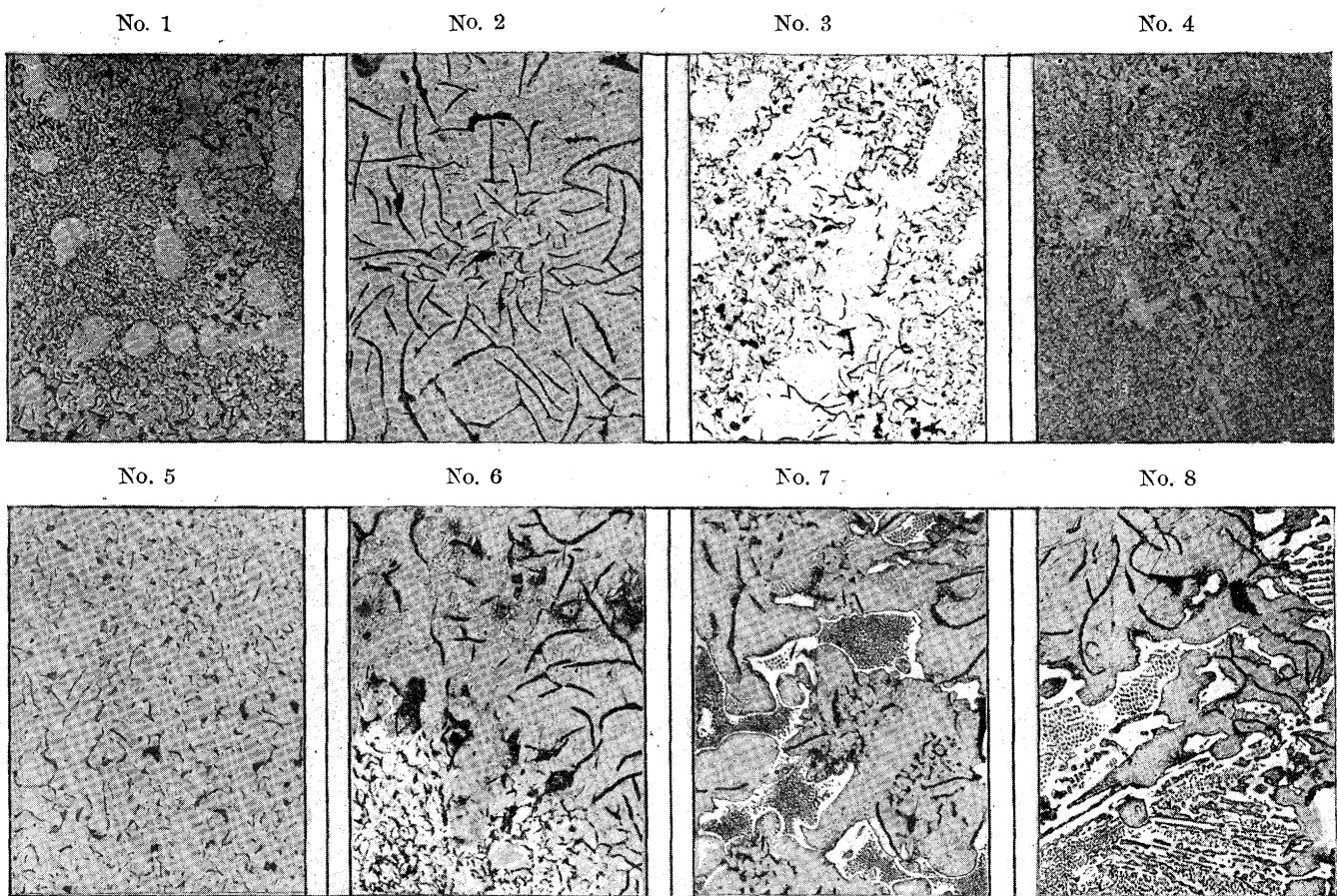
- 脱酸の結果黒鉛化は進行する。
- 還元の結果發生する一酸化炭素は直接黒鉛化を促す。
- この一酸化炭素は黒鉛化を害する窒素及び水素を追ひ出し又は銑鐵中への侵入を防ぎて間接的に黒鉛化を助ける。

2) 熔解温度による窒素量の變化⁶⁾は略黒鉛量と相反する事實は次の如く説明し得る。即ち一酸化炭素の發生は黒鉛量を増加し、一方この一酸化炭素は銑鐵内部に於ける窒素の分圧を減じて窒化物の生成を妨げ且分解を起して窒素量を減する。尙窒素の作用は高溫になる程旺盛になるが特に 1,400°C 以上に於て著しい。

3) 銑鐵中の酸化物の種類及びその存在状態によりその還元の起る温度は異なるべく、從て黒鉛曲線の形狀も異なる同一試料にても熔解条件の異なる時は黒鉛曲線も亦變化する。酸化物のない清淨な銑鐵では熔解温度による黒鉛量の變化は無い。

4) 瑞典銑鐵の如く純粹のものは高溫熔解により大部分の酸化物は分解して清淨となりて黒鉛化は進行し網状共晶

⁶⁾ 著者 鐵と鋼 第 22 年 第 7 號

第6圖 顯微鏡組織 ($\times 100$)

No. 1 瑞典白銑鐵 1,450°C に加熱せるもの。

No. 2 瑞典白銑鐵 1,450°C に加熱し 800°C 迄爐冷，再び 1,450°C に加熱す。

No. 3 第1圖 p (第1回加熱 1,350°C 第2回加熱 1,450°C)

No. 4 20% Si 瑞典銑鐵 1,450°C に加熱せるもの。

No. 5 第2圖 p (1,450°C に3回加熱す)

No. 6 0.3% W 1,450°C に加熱せるもの。

No. 7 0.3% V 1,200°C に加熱せるもの。

No. 8 0.3% Mo 1,200°C に加熱せるもの。

黒鉛組織となるもコークス銑鐵の如く不純なるものはこの組織は得られない。

5) 熔解温度により著しく黒鉛量の変化するものは瑞典銑鐵，之に別々に Si , Ti , Cu 等を加へたものである。而して 1,400°C 以上に於て著しく黒鉛を増すのは瑞典銑鐵と之に Si を附加した場合だけである。 Cu 及び Ti の場合は却て減少した。

熔解温度により黒鉛量の変化の著しいことは、炭化物及びペーライトは不安定で、酸化物及びガスの影響を受け易いからである。

6) 安定なる炭化物を作り又ペーライトを安定にする元素を含む銑鐵は黒鉛量は少なく且熔解温度によるその変化も少ない。

7) $Cr 1\%$, $Mn 4\%$, $W 4\%$ の各試料は夫々 1,230°C,

1,200°C 及び 1,170°C の白銑化の臨界温度があつてその温度以上で熔解する時は全く鼠銑組織となるもそれ以下では全く白銑組織となる。 $Mn 0.5\%$ のものでも試料熔成の際に餘り高溫に加熱せるものはこの白銑化現象を呈する。又 V 及び Mo も同様の現象を起す。この現象は酸化物の白銑化作用なることを確めた。

これ等の元素を多く含む銑鐵は炭化物は安定になつて白銑化し易くなり極めて少量の酸化物でも白銑化するやうになるのである。

8) 窒素は黒鉛を著しく粗大にする。窒素は黒鉛を微細化し又は餘り影響無しとする説は實驗不完全にて一酸化炭素の影響を見逃せる結果に基くものである。

最後に本橋重治君の御助力に對し感謝の意を表す。