

# 鑄鐵中の各種成分元素が黒鉛の析出に及ぼす影響及び機構 (特に酸素の影響に就て)

(日本鐵鋼協會第26回講演大會講演 昭16.10)

眞 殿 統\*

## THE INFLUENCE OF OXYGEN UPON THE CRYSTALLIZATION PROCESS OF GRAPHITE IN CAST IRON.

Osamu Madono

**SYNOPSIS:**—A new theoretical consideration was made on the effect of various gases upon the microstructure of cast iron. A well-known phenomenon such as inverse chilling or abnormal crystallization, which has been never made clear by the so-called nucleus theory, may now be explained by the idea that oxygen dissolved in the molten cast iron disturbs graphite in its crystallization. In this case the oxygen is so apt to be adsorbed on the surface of graphite that its checking effect on the crystallization is extremely conspicuous, even though the concentration of oxygen is very small, only up to 0.001~0.01%. For instance, the “heredity” of pig iron, the complicated effect of superheating, slag, or atmosphere, or other unexpected phenomena which are often experienced by foundrymen, may probably be accounted by the fact that the oxygen has marked effect upon the separation of graphite from molten iron.

The solubility of oxygen in the molten cast iron is controlled by the concentration of silicon, being inversely proportional to  $\sqrt{[\text{Si}]}$ . From this relation we can calculate an approximate value of oxygen solubility. It is, further, noted that addition of small amount of Al or Ti has only a little effect on the oxygen solubility. On the other hand, with increasing temperature, the deoxidizing action of silicon becomes gradually weaker and hence the oxygen solubility in cast iron is favoured with the rise of temperature. It is due to this fact that superheating results in refinement of graphitic microstructure. Here too, it should be noted that, as to the oxygen solubility, there exists a critical temperature above which the deoxidizing action of carbon becomes superior to that of silicon and the oxygen content begins again to decrease.

The oxygen content is, furthermore, governed by the composition of slag in such a way that the more acidic the slag, the smaller the oxygen concentration. In other words, cast iron molten under the strongly basic slag absorbs much oxygen and is liable to undergo abnormal crystallization. The “heredity” of pig iron is also attributed to the difference in oxygen content which results from the difference in the temperature and nature of slag in the blast furnace.

On the other hand hydrogen and nitrogen do not exert so much influence as oxygen, because, at the temperature of molten cast iron, they are hardly subjected to adsorption with graphite.

### I. 溶解酸素の影響

1. 序 言
2. 所謂黒鉛核説と熔融雰囲気の影響
3. 逆チル現象と酸素の影響
4. 黒鉛核説の缺陷
5. 異物吸着に依る結晶の成長阻害
6. 黒鉛に依る酸素の化学的吸着
7. 吸着酸素に依る黒鉛結晶の成長阻害
8. 熔鉄に於ける酸素の溶解度
9. 酸素の溶解度に及ぼす温度の影響

過熱に依る黒鉛組織の微細化と反曲温度

10. 酸素の溶解度に及ぼす雰囲気の影響
11. 酸素の溶解度に及ぼす熔滓の影響

鑄鐵の遺傳性と熔滓の性質が黒鉛組織に及ぼす影響

### II. 一般成分元素の影響

1. 水素及び窒素が黒鉛の析出に及ぼす影響
2. 高温に於ける黒鉛の吸着現象と化学反應
3. 硫黄の影響
4. Mn, Cr, Mo, W の影響
5. 珪素に依る黒鉛化促進作用
6. 一般元素の影響とその分類

總 括

### I. 溶解酸素の影響

#### 1. 序 言

鑄鐵中の黒鉛組織は鑄鐵の機械的性質に密接な關係を有する。黒鉛組織の形狀如何は鑄鐵の抗張力に影響する許りでなく耐磨耗性と云つた鑄鐵に課せられた新しい問題に於

\* 理化學研究所

てもその重要性が認められてゐる。更に鑄鐵の地肌特にパーライトのフェライト化現象に就いては黒鉛組織の粗密が微妙に關係し鑄鐵の地肌を改良するには必ずその黒鉛組織を改善せねばならない。

ところでこの黒鉛組織は鑄鐵の化學的組成、溶解方法、凝固速度等に依つて複雑に變化する許りでなく其等の既知なる條件以外に理由の判然としない原因に依つて黒鉛組織が著しく影響される事が一般に知られてゐる。例へば原料銑の産地、製造期日が異ると化學的組成を如何に同じくしても黒鉛組織が異つて出る如き現象は一種の異常性である。又木炭銑はコークス銑よりも凡ゆる點で好ましい鑄造原料とされてゐるがその理由は明かでない。言ひ換へると鑄鐵の黒鉛組織は原料銑の性質を受継ぎ原料銑はそれが製出される熔鑄爐の操業法に依つて異つた素質を與へられる。そこで一般にそのやうな現象を鑄鐵の遺傳性と云つてゐる。

鑄鐵の遺傳性が何に原因するかと云ふ點に就いては多くの研究があるがその結果判明した最も重要な事實は  $Si$ ,  $Mn$ ,  $P$ ,  $S$ ,  $Cu$  等はこれに直接關係しないと云ふ結論である。つまり遺傳性の主原因は之等の分析可能な諸成分に非ずして恐らくは其他の極く微量ではあるが必ず存在する  $O$ ,  $N$ ,  $H$  等のガス或は膠質状をなして熔銑中に懸濁せる酸化物等の微粒子に起因するものと考へられるのである。

更に鑄鐵の溶解方法の相異が黒鉛組織に及ぼす變化も著しい現象である。例へば溶解温度が異ると黒鉛の形狀が目立つて變化する。熔鑄の相違即ち溶解爐が鹽基性が酸性かに依つても可成り著しい變化が認められる。之等の現象もその理由は明かでなく種々な説明が行はれてはゐるが何れも疑問の點が多い。然しそのやうな説明の中で所謂黒鉛核の存在の多少が黒鉛組織の粗密を決定すると云ふ説は疑問を多く含むにも拘らず相當深く且廣く一般に信じられてゐる。

兎も角鑄鐵の黒鉛組織の異常發生に就いては今迄これを説明するに足る研究が皆無であつた。又鑄鐵中の  $Si$ ,  $Mn$ ,  $S$ ,  $P$  其他の成分が黒鉛組織に影響を及ぼす事が分つてゐてもその影響の原因に就いて説明した理論はないやうである。依つて夫等の事柄に就いて新しい著者の考へを述べ種々な現象を通じて成立つ或る法則に就いて説明したいと思ふ。

## 2. 所謂黒鉛核説と熔融雰囲気の影響

鑄鐵の黒鉛組織が原料銑の種類、溶解法の差異等に依つて著しく變化する現象を説明する爲に提出されたものに黒

鉛核説がある事は前に述べた如くである。一般に結晶が析出する際に結晶核の存在有無が結晶の發達に影響する事實は Tammann の有名な研究によつて廣く知られてゐる。而してこの結晶核の概念は金相學上に廣く應用せられ鑄鐵に限らず一般の金屬合金に於て凝固時の變化を説明する場合に常に引用せられて來たのである。従つて鑄鐵に於てもこの概念が先づ引用せられたのは自然な事と云へるが他方鑄鐵の黒鉛組織の複雑な變化振りを説明するにこのやうな單純な概念だけでは不充分なる事も亦當然であつた。

黒鉛核説に依れば熔銑中に結晶核となり得る微粒子が存在すれば黒鉛の析出が助けられ従つて黒鉛が良く伸びる。反對に若し結晶核が存在しないならば黒鉛の析出が遅れ勝ちとなり或る場合には白銑化する。例へば鑄鐵の溶解温度を高めると黒鉛組織が細くなるがこの現象は過熱に依り結晶核が消失した爲であると考へる。一般にコークス銑は不純物を多く含むから黒鉛組織が荒れ勝ちになる。これに對して木炭銑又はコークス銑でも冷風爐操業に依るものは不純物を含む事少く黒鉛組織が緻密になると云ふやうな事も黒鉛核説で一應説明出來さうである。故にこの黒鉛核説は鑄鐵の黒鉛組織を理解する上に於て或る程度役立つ事は認められる。但それは同説が正しいか否かと云ふ事とは別問題であり實際には唯同説でも説明出来る事柄があると云ふ程度に過ぎないものである事は注意を要する。

一方熔銑を過熱すれば黒鉛組織が細くなる現象は Piwo-warsky 等に依つて研究され其後多數の實驗が繰返されたがその結果は必ずしも一致しなかつた。即ち過熱しても黒鉛が必ずしも微細にならない場合が多く更に研究を繰返せる結果過熱の影響は過熱自身よりも寧ろその際の雰囲気、熔鑄の影響に依る事が分り熔銑中の溶解ガスの問題が漸く注目せられるやうになつた。而して多數の實驗を行ひ得られた結果を綜合吟味すれば益々黒鉛核説のみでは説明不充分或は矛盾する現象が見出されるやうになつたのである。以下そのやうな現象に就いて述べて見よう。

先づ黒鉛核説は熔銑中に結晶析出の際核となる微粒子の存在を考へてゐる。然らばそのやうな微粒子の正體は何かと云ふと一般に認められてゐるやうに酸化物特に珪酸鹽と考へられる。未溶解黒鉛が核となると云ふ説は實驗上既に否定せられ、又硫化物、燐化物等は熔銑の温度では猶熔融状態に在るから恐らく結晶核とはなり得ないであらう。實際に硫黄を多く含む鑄鐵は白銑化し易くなり硫化物が却つて黒鉛の析出を妨げる事からしても硫化物は結晶核たり得な

い事が明かである。燐も亦實驗上黒鉛組織に大した影響を與へぬ事が知られてゐる。畢竟鑄鐵の黒鉛組織に影響すると考へられるものは珪酸鹽の微粒子であると云ふ想像は間違ひでなからう。然し更に立入つて其等の珪酸鹽微粒子は如何様にして生成したのか或は鑄鐵を熔融する際に其等の微粒子が不溶解の儘熔銑中に懸濁して残ると云ふ假定が正しいか否かの問題になると従來の説は殆ど觸れず終ひである。故に肝要の點が究明されてゐない譯であるがその點をこゝで深く追求する事は避け度いと思ふ。

そこで前に戻り黒鉛核説は鑄鐵の黒鉛組織を説明するに足らないと云ふ事實を擧げて見よう。先づ鑄鐵の黒鉛組織が熔融時に接觸せる雰囲気の影響を著しく受ける事は多くの實驗に於て確められてゐる。特に水素の雰囲気中で熔融すれば黒鉛組織が寧ろ粗大になる現象は黒鉛核説では説明し難い。何となれば如何にしても水素雰囲気中で黒鉛核の

數が増すと云ふ考へは無理である。更に若し黒鉛核となるものが珪酸鹽の微粒子であるとすれば水素は寧ろ珪酸鹽を還元して黒鉛核を消失させる筈であり従つて黒鉛組織を微細化するものと豫想される。然るに銑鐵中で特に黒鉛組織の微細化し易いもの或はチルの傾向あるものを選んで熔

融しルツボの底から水素を吹込んで實驗せる結果は豫想とは反對に却つて黒鉛の粗大化を見たのである。結局珪酸鹽が黒鉛核となると云ふ豫想はこの實驗から疑問となる。

猶ほ溶解水素が黒鉛析出を促進するのではないかと云ふ事がこゝで考へられる。依つてこれを確める爲に一旦水素處理を施せる後爐内を真空にし溶解水素を殆ど完全に除去した實驗に於ても黒鉛粗大化の傾向は變らなかつた。

この事實からすれば黒鉛の粗大化を珪酸鹽の如き黒鉛核の存在の故に歸する事は疑はしく水素處理は黒鉛核を減少乃至は消失せしめるものと考へられるのに却つて黒鉛の成長を促すと云ふ反對の實驗結果は黒鉛核説では説明出來難い。尙水素處理が黒鉛を或る程度粗大化する現象は多くの他の研究<sup>1)</sup>により既に認められた事實であるが著者は繰返しこれを確め得た。

次に水素の影響と恰度對蹠的な影響を與へる酸素に就いて種々なる現象を綜合して見た。例へば鑄鐵を酸化性雰囲気内で熔融せる場合と還元性雰囲気の場合とを比較し或は還元性熔滓を作り酸化性熔滓を作つた場合と較べて見た。その結果酸素の溶解量を増す如き總ての方法は明かに黒鉛組織を微細にし或る場合には黒鉛の析出を阻止してチル或は白銑化の傾向を生ぜしめる。この事實は従來若干の研究により既に認められてゐた事であるが著者の實驗結果も同様にこの現象を一層良く裏書きした。特に鑄鐵特有の逆チル現象に對する酸素の影響は殆ど疑ひの餘地無き事實であつてこれに就いては後に詳細に述べる事にする。

そこで酸素量が増すと黒鉛組織が細くなり或は白銑化の傾向が高まる事實を再び黒鉛核説に依つて考へて見る。

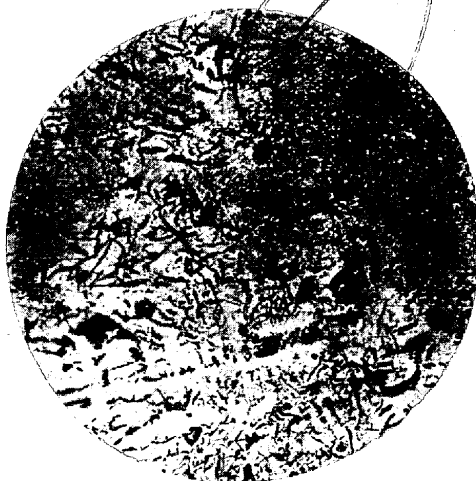
上述のやうに黒鉛核説に於ては核となる微粒子は珪酸鹽であると考へてゐる。故に酸化性の雰囲気に於ては珪酸鹽の微粒子が増加する事はあつても減少する筈はない。従つて酸化性雰囲気内で熔融する場合に若し黒鉛核説が正しいならば同鑄鐵の黒鉛組織は寧ろ粗大になる筈である。然るに實際には黒鉛核説の豫想とは反對に組織が微細になり白銑化の傾向を生ずるのである。即ちこの事實は明かに黒鉛核説を否定する。或は又後述の如く水素處理して逆チルの傾向を失した鑄鐵を酸化性雰囲気内で再熔融すれば再び黒鉛組織が微細になるのであるがそのやうな實驗結果は黒鉛核説では説明出來ない事である。

### 3. 逆チル現象と酸素の影響

鑄鐵鑄物に於て實際に最も困る事柄は所定配合の鑄鐵に於て猶必ずしも一定の黒鉛組織が得られない事である。即

寫眞 1

水素處理前の粗密異なる黒鉛組織



(×100)

寫眞 2

同熔銑を水素處理した後の粗大化せる組織



(×100)

ち分析値が良く一致せる各種の鑄鐵を同大の鑄型に流してさへ得られる鑄鐵の組織が非常に異なる事がある。先に述べたやうに爐内の雰囲気、熔滓或は熔融温度がこれに影響する許りでなく原料鉄から遺傳した性質によつても影響される。

更に不良鑄物の原因となる現象としては同一鑄物に於て極端に黒鉛組織の粗大なる部分と微細な部分とが出来る事が知られてゐる。然もそのやうな粗密は鑄物の表面或は肉厚の大小に従つて冷却速度が異なる爲に起る原因既知なるものと異なり反對に鑄物の外側が粗、内部が密になつたり同一断面内で著しい粗密不同が起きたりする爲に起る困難なのである。特に高級鑄鐵の鑄造に際して黒鉛の組織を調整せんとする場合このやうな原因不明の異常組織の發生は最も嫌忌され又恐れられるべきものである。然もそのやうな異常組織は殆ど總ての鑄鐵に於て見られるもので原料鉄の性質により又溶解法の差異によつて異常の程度は違ふが先づ普遍的である。組織異常の程度が極端に進んだものが所謂逆チル現象である。

逆チルとは鑄鐵鑄物の外側が鼠鉄になつてゐるのに内部に白鉄を生じる異常現象を云ふのである。即ち寫眞3に示す如く圓棒鑄物の外周が鼠鉄内部が白鉄化してゐる。その組織は通常のチル鑄物とは正反對であり冷却速度から云へば速く冷える筈の外周が鼠鉄となり緩冷せる中心部が白鉄化してゐるのは奇異である。而してこのやうな逆チル現象は古くから知られた事であつてそれ程珍しい現象ではない。依つて既に多くの學者の興味を引き種々研究されて來たのであるがその原因は猶不明である。唯 Osann 等の研究に依つて明か

にされた事は逆チル現象は熔鉄中の酸素と密接な關係があると云ふ事實である。この事實は最近田中<sup>2)</sup>博士等に依つて詳しく研究し再確認せられた。

逆チル現象が熔鉄中の溶解酸素に依ると云ふ



事は次のやうな實驗によつて證明された。即ち逆チルを起す鑄鐵を真空熔融して溶解ガス即ち  $CO$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  等を完全に除去すればそのやうな異常性が無くなる。又水素雰囲気内で同鑄鐵を熔融すれば逆チル性が消失するがこれを酸化性雰囲気内で再熔融すれば復た逆チル性が現れる。珪素、アルミニウム等を多く含む鑄鐵に於ては

酸素の溶解度が小さいから逆チルは起らず又逆チルを起し易い鑄鐵は  $Al$ ,  $Si$  を或る程度増加する事に依つてその發生を防止出来る。これに對し珪素が 1% 以下なる鑄鐵は逆チル性が著しく特に酸素に依つて飽和せられた熔鉄は鼠鉄の外周が薄く中心部が完全に白鉄化する。猶ほ之等の事實は從來の研究の結果を纏めたものであるが著者もこれを繰返して實驗し確める事が出来た。特に熔鉄中の酸素量を増す爲に  $Fe_2O_3$  を多く含む熔滓或は鹽基性の強い熔滓を作り豫想通りに逆チルを起さしめる事が出来たのは重要な結果と思ふ。

猶ほ田中博士等は酸素の他に窒素の影響をも同時に考へて居られるがこれに就いては問題があり著者が繰返せる實驗に於ては窒素の影響は見られなかつた。ところで後述の如く窒素は鑄鐵の黒鉛組織に殆ど影響を與へず又窒素が逆チルの直接の原因になるとの結論も出て來ないやうに思はれる。又從來の研究はそのやうに逆チル現象に對する酸素

の密接な關係を認めてはゐるが一方同現象の發生機構を説明する際にそれでは何故酸素が逆チルを起さしめるのかと云ふ根本的問題に觸れて居ない。猶ほ先に澤村博士、佐藤及び錦織兩博士等も逆チル現象に就て深い研究をされガスの影響を考慮して居られるのであるがガスが何故黒鉛の發生を邪魔するのかと云ふ事に就ては論じられてないやうに考へる。然し何れの實驗に於ても酸素が黒鉛の發生を邪魔する爲に逆チルが起ると云ふ事實は認められてゐる。

一方熔銑中の酸素を論ずる場合その確實な定量法が無い故を以てこのやうな酸素の影響説に猶ほ若干の疑問があるとする論者もある。然し前述のやうに逆チルは酸素を含む熔銑が凝固する際にのみ發生するもので水素處理或は眞空熔融すれば防がれる事、炭素、珪素量の比較的少き鑄鐵に於て起り易い事等を綜合して酸素の影響を結論する事は正しいと思ふ。而して熔銑に酸素を飽和させる事は容易な事であり同熔銑を適當な砂型に鑄込めば確實に逆チルが起る。即ち田中博士等が結論せる如く逆チル現象は如何なる組成の熔銑に於てもその冷却速度と酸素の溶解量とが適當であれば發生する。

畢竟逆チル現象は熔銑中の酸素に起因する。而して何故逆チルが起るかと云へばそれは溶解酸素が凝固時に於て黒鉛の析出及び成長を阻げるからである。即ち酸素は熔銑に白銑化の傾向を與へる。ところで鑄物が凝固する際には溶解酸素の偏析が起る。その爲に鑄物の外周が鼠銑化してゐるのに内部が白銑化する所謂逆チル現象が起る。逆チルが珪素、マンガン、硫黄其他の成分の偏析に依るものでない事は既に研究され證明されてゐるが上述の意味に於て酸素の偏析が起りそれが逆チルの原因となると考へる點には無理がないと思ふ。猶逆チルは酸素の偏析に依るのみならず冷却速度の差異にも影響されるがその點に就いては後に述べる。そこで更に我々は本現象に於て最も重要な事實であるところのそれでは何故に熔銑中の溶解酸素が黒鉛の析出を阻げ白銑化を促すのかと云ふ根本問題に立入らなければならぬ。そしてその問題は單なる逆チル現象に限らず鑄鐵の黒鉛組織に関する多くの問題に直接關係する。即ち熔銑中の酸素が黒鉛の析出を阻げる理由を明かにする事は既に述べた鑄鐵の黒鉛組織に関する多くの問題及び疑問を解く鍵となるのである。

#### 4. 黒鉛核説の缺陷

既に黒鉛核説は鑄鐵の黒鉛組織を説明するに足りぬと云ふ事を述べた。特に黒鉛組織に對する酸素、水素等の影響

を考へる場合に黒鉛核説が事實と相反する點を明かにした。一方に於て鑄鐵の黒鉛組織に對する酸素の影響を論じ酸素が黒鉛の析出を阻げ白銑化を起さしむる事實を説明した。而して熔銑中の溶解酸素が黒鉛の析出を邪魔する著しい例として所謂逆チル現象を挙げたのである。

このやうに黒鉛核説は實驗上の事實に依つて先づその不備が指摘せられるが更に同説を理論的に吟味して見れば一層その缺陷が明瞭になる。尤も一般に熔融體又は溶液から結晶が析出する場合に結晶核の存在がその析出を助ける事實は假説ではなく實驗的にも證明せられた事柄であつてここでそれを否定しようと云ふのでは勿論ない。言ひ換へると黒鉛核説自身が誤りだと云ふのではなく黒鉛核説の用法が不可なる事を次に説明しようと思ふのである。つまり熔銑から黒鉛が析出する現象を黒鉛核説のみで説明しようとした處に無理が出來上述のやうな矛盾を生じたのである。

こゝで説明を分り易くする爲に譬へを持つて來よう。例へば今畑に種子を蒔きそれが芽を出し葉を出して成長して行く過程を考へる。處でこの場合に畑に種子を蒔くと云ふ事が植物の發生に必須な先決條件である事は言ふ迄もない。然し乍ら畑に種子を蒔きさへすれば後は放置しても芽が出てどんどん成長して行くかと云ふにそのやうな譯に行かぬ事も分り切つた事である。即ち種子の育成して行く爲には土壤が肥えてゐる事が必要であり雨と肥料を要求する。更に成長を阻害する害蟲の驅除が肝要である。而して之等の條件が總べて具備されねば満足な植物の成長は望まれない。溶液中から結晶が析出する場合にも同様な事が云へる。

即ち結晶核の存在する事が結晶析出の最初の瞬間を助けると云ふ事に就ては疑問が無い。然し乍ら結晶核がありさへすれば常に結晶の成長が順調に行くとは限らない事も上述の例に照して諒解されよう。言ひ換へると熔銑中に珪酸鹽の微粒子の如き結晶核となり得る不純物が懸濁して居ればそれを核として黒鉛が析出し易い事は考へられる。然しそのやうな結晶核が存在するも若し同時に結晶核の成長を阻害する物質がそこにあるならばたとへ結晶核が更に成長せんとしても果さない場合が當然考へられる。而してそのやうな場合には結晶の析出に對して影響する因子として結晶核のみを考へる事は誤りであり、問題は寧ろ結晶の成長過程に在り結晶核の有無よりも結晶その後の成長が順調に行くか否かゞ大切な問題となる。つまり肥料、水分、或は害蟲の有無が重要な影響を及ぼすやうになる。依つて結晶

の成長を阻害するものは何かと云ふ事が次に説明を要求しよう。

### 5. 異物吸着に依る結晶の成長阻害

前節に於ては結晶の成長を支配する因子は結晶核の有無のみではなく、たとへ結晶核が多数存在するも若しその後には結晶の成長が阻害されるやうな悪条件があるならば結晶の成長が順調に行はれぬ事を述べた。そこで次にそれでは一體何が結晶の成長を最も阻害するかと云ふ事が問題になる。

一般に溶液から結晶が析出する場合に一寸考へると結晶の成長に最も影響しきるものは溶質分子の擴散速度であらう。即ち結晶が成長して行く爲には結晶周囲の溶質が結晶の表面迄擴散して行かねばならず、従つてその速度が結晶の成長の速さを支配するやうに想像される。然し實際にこれを研究せる結果は案外にこのやうな想像が誤つてゐた事が分つた。即ち實際には結晶の成長に對し溶質分子の擴散の影響は現れないのである。これを證明する事實としては溶液を攪拌しつゝ結晶を析出させる時攪拌の度合が結晶の成長速度に影響を及ぼさない事が擧げられる。猶ほ之等の問題に就ての詳しい説明は千谷博士の著書<sup>3)</sup>を参照され度い。

そこで實際に何が結晶の成長速度を定めるのかと云ふそれは結晶表面に於ける吸着現象である事が多くの研究によつて證明せられてゐる。上述の溶質分子の擴散が結晶の成長速度に殆ど影響しない理由は結局結晶の成長過程に於て溶質分子が結晶の表面へ運ばれて來る速度が同溶質分子が結晶格子を作つて行く速度に比して十分に速いと云ふ事實に歸し得られる。依つて結晶の成長速度は専ら後者により支配せられるのであるがそれ故に若し後者即ち結晶格子の作成を妨げるものがあればそれが直ちに結晶の成長速度に影響を及ぼす事を知る。而してそのやうな邪魔をする因子中最も著しいものが結晶表面に於ける異物の吸着現象である。即ち溶液中に若し結晶しつゝある結晶の表面に吸着され易い物質が存在するならばその吸着が結晶の成長を大いに害する事が頷かれよう。

千谷博士の著書に在るやうに Marc は  $K_2SO_4$  の結晶析出に際し溶液中に種々なる色素を加へて見た處硫酸加里の結晶を染める色素即ち結晶の表面に吸着され易いと思はれる色素は何れも結晶の析出速度を著しく減退せしめた。それに反し硫酸加里の結晶を着色せしめない色素は結晶の成長に對し殆ど影響を與へぬ事が知られ吸着が結晶の成長

速度に著しい影響を及ぼす事を證明したのである。その他砂糖のやうな有機物を溶液中から析出せしめる場合にも不純物が混在してゐると良い結晶が得られない事は一般に良く知られてゐる。例へば赤砂糖は良い結晶となり難く極く微量の色素が結晶の發達を妨げるから良い結晶を得る爲には骨炭のやうな吸着剤を用ひて充分脱色する必要がある。このやうに微量不純物が結晶の成長を妨げるのはそれが結晶の表面に吸着されるからであり被吸着性物質が溶液中に存在すれば結晶の成長は一般に著しく阻害される事が多くの實驗に依つて實證されるのである。

そこで再び熔銑中から黒鉛が析出する場合の事を考へる。而して先に述べた熔銑中の溶解酸素が黒鉛の析出を邪魔する現象を上述の結晶の成長速度がその表面に於ける異物の吸着に依つて著しく阻害される事實と結合させる。言ひ換へると黒鉛の析出を妨げる酸素の作用は酸素が黒鉛の表面に吸着され易い性質を有する故ではないかと云ふ事がこゝに於て推論されるのである。そしてこのやうな推論は殊更に吟味する迄もなく疑問の餘地もないやうにさへ思はれる。然しこの結論を一層確なものにする爲に次に黒鉛の表面に於ける酸素の吸着現象に就て實際に知られた事實を明かにしようと思ふ。

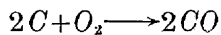
### 6. 黒鉛に依る酸素の化學的吸着

熔銑中の溶解酸素が黒鉛の析出を妨げる現象はそのやうな酸素が黒鉛の表面に著しく吸着される事實に依つて説明される。元來炭素は種々なる氣體を吸着する性質を有し就中獸炭、骨炭、活性炭等は著しい吸着性を示す事は周知の事柄である。然し今こゝで我々が問題にすべき現象はそのやうな常溫に於ける炭素の吸着性ではなく非常な高溫に於ける現象を取扱つてゐる。即ち熔銑中から黒鉛が析出するのは  $1,150^{\circ}C$  以上の高溫であるからそのやうな高溫に於ける黒鉛の吸着性のみが問題になる。ところでそのやうな高溫に於ては通常の吸着即ち分子引力に依る吸着は最早行はれなくなる。然し面白い事に炭素は高溫に於ても猶特殊な吸着現象を示しその點が注目を要するのである。而して黒鉛と酸素との間の吸着現象はそれが物理化學的意味に於て興味のある問題なる爲に以前より多くの學者によつて研究され種々重要な事柄が見出されてゐる。その最初の研究は Langmuir に依つて行はれ今日も猶多くの研究報告が發表されつゝある。

例へば Langmuir の實驗は黒鉛を  $1,000\sim 2,000^{\circ}C$  の高溫に加熱しこれに  $5 \times 10^{-10} atm$  程度の極く低壓の酸

素を接觸せしめる。さうすると兩者の間に酸化反應が起り  $CO$  及び  $CO_2$  が發生するのであるがその際の表面反應の機構を種々研究せる結果次のやうな事實が明かにされた。即ち酸素が黒鉛と反應する場合にはその第一過程として酸素が黒鉛の表面に吸着されるのである。而してその際酸素は既に原子状又はそれに近い状態に解離してゐるものと考へられ且炭素原子と酸素原子との結合は非常に強力であり殆ど化合状態に在る。そして吸着せられた酸素原子の一部はやがて活性化せられて再び脱離するがその場合には最早酸素としてではなく  $CO$  又は  $CO_2$  分子となつて離れる。又酸素の他に  $CO_2$  も同様に黒鉛の表面に吸着される事が知られた。

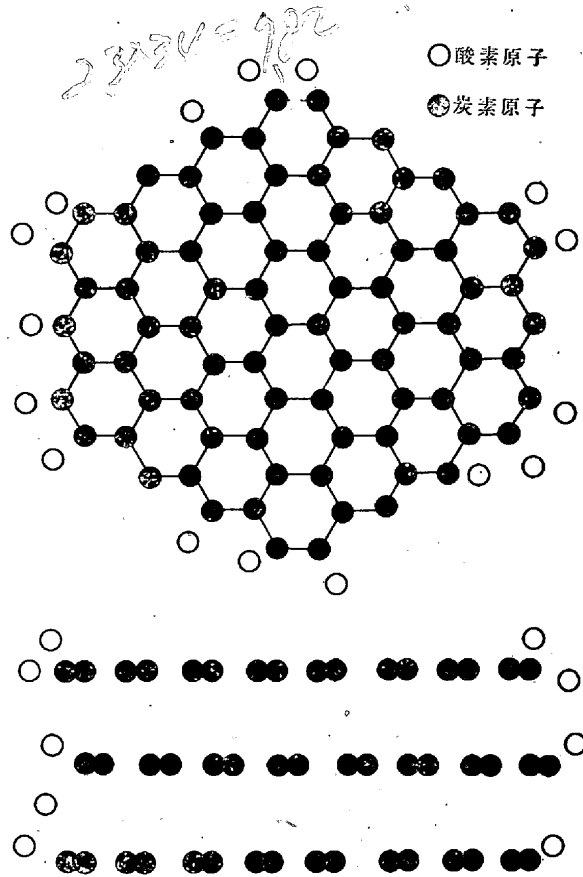
ところでこの場合反應の第一段過程である酸素原子の吸着は反應の速度を支配する重要な意味を有してゐる。と云ふのは吸着酸素原子の一部は  $CO$  又は  $CO_2$  となり脱離して行くが他の一部は脱離する程活性化せられず黒鉛の表面に留つてゐる。従つて黒鉛の表面はそのやうな吸着酸素で覆はれる事になり酸素との接觸が妨げられるから反應速度が鈍つて来る。猶この場合に酸素が非常に強く黒鉛の表面に吸着されてゐる事實の證明としてはそのやうな黒鉛を高度の真空中で  $1,500^\circ C$  迄加熱しても酸素が殆ど脱離せず更に  $2,000^\circ C$  迄加熱して初めて徐々に吸着酸素が  $CO$  となつて脱離する如き實驗に依つて與へられるのである。畢竟



なる反應は先づ最初に黒鉛の表面に酸素が吸着せられ第二段の過程としてそれが  $CO$  となつて離れて行く。然しその場合に若し温度が充分高くないならば第二段の  $CO$  の脱離作用、言ひ換へると吸着酸素の活性化が不充分であらう。故に黒鉛の表面は酸素に依つて飽和された状態になり反應は停頓する。言ひ換へるとこのやうな極低壓且比較的低温では黒鉛の酸化反應が後れ勝ちと云ふ事になる。

兎も角こゝで我々にとつて最も重要な事實として注目すべき事は黒鉛が高温に於てその表面に強く酸素を吸着すると云ふ事實である。

即ちそれ等の吸着酸素は真空中で  $1,500^\circ C$  に加熱しても容易に脱離しない。更に酸素の他に  $CO_2$  も同様に黒鉛の表面に吸着される事が知られてゐる。而してかやうな高温に於ける吸着現象は低温の吸着とは異なり既に化合反應に近いもので、吸着酸素は殆ど  $CO$  に近い性質を示したとへその上に炭素が析出して来るも最早作用を受けないも



第 1 圖

のと思はれる。依つてこれを化學的吸着又は賦活吸着と呼んでゐる。

猶このやうな黒鉛の吸着性に就てこゝでもう一つ説明を加へ度い事柄がある。それは上に黒鉛の表面に酸素が吸着されると述べたがそのやうな吸着が果して黒鉛の全表面に於て行はれるのか或は特に或る場所が強い吸着性を示しその箇所にてのみ吸着が起るのかと云ふ事がこゝで更に問題となる。ところでそのやうな問題に就ても既に多くの研究<sup>4)</sup>が行はれて居り次に述べるやうな興味のある事實が明かにされてゐる。即ち黒鉛の表面に於ける吸着は全表面ではなく或る活性な局部のみに於て行はれるのである。而してそのやうな強い吸着性を示すのは通常黒鉛の結晶の周縁、稜角をなす部分である。黒鉛の單結晶は一般に六角板状に發達する。その結晶格子は第1圖に描ける如く炭素原子が或る一つの基礎平面上に恰度蜂窩に似た六角の網目を作つて並んでゐる。而してそのやうな基礎平面が更に水平に重り合つて一つの結晶を形作る。

ところでかやうに一つの結晶格子を形作る炭素原子間には力の釣合が成立つてゐる筈であるがその場合各原子間の距離は圖示の如く六角形の一辺の長さが  $1.42 \text{ \AA}$  であり一方重り合つた各基礎面間の間隔は  $3.35 \text{ \AA}$  なる如く測定せ

られてゐる。更にこれを原子價力の釣合に就て考へると各原子は4價を有するがその中の3價は基礎平面内に於て隣接の原子同志で飽和される。而して猶残留せる唯1價の力が上下の基礎平面同志を結び付けてゐる。このやうな事實からして直ちに分る事は即ち黒鉛の結晶に於て基礎平面内の各炭素原子の結合力に比較して基礎平面間の結合力は遙かに弱いであらうと云ふ事である。實際に後者は前者の約6分の1の力しかない。従つて黒鉛の結晶は上下面に劈開し易く薄片となつて剝離し易い譯なのである。

更に一つの基礎平面に就て考へる。而して同平面内部の各原子の力の釣合に就ては上述のやうに或る飽和状態が成立つてゐる事が分る。然し唯周邊にある原子のみは内部の原子と異り第1圖に於て見られるやうに原子價力が餘つてゐる。即ち内部の原子は上述の如く1價の力しか餘してゐないのに対して周邊の原子は2價の力を餘してゐる。猶或る一つの黒鉛結晶を考へ、その表面をなす基礎平面を採るとするとその場合には内部原子の餘剩力はその一部が下方に在る平面を引張るのに使はれるから餘剩力は一層小さくなる。これに對し周邊の原子は同様に餘剩力の一部が使はれるが猶1價以上の力を餘してゐる。従つて若しこのやうな黒鉛の結晶に他の原子例へば酸素が吸着せられると云つたやうな場合には先づそのやうに原子價力を多く餘してゐる結晶の周縁に吸着せられるに違ひない。上下面にも多少の吸着力がありはするが周邊に比して遙かに弱い事が分る。

以上のやうな性質は黒鉛の結晶が成長して行く順序を考へる場合良く事實によつて裏書せられる。即ち黒鉛の結晶面に更に新しい炭素原子が加はり結晶が成長して行く過程に於ても恰度酸素が結晶の周縁に附着し易いやうに炭素原子は上下面よりも周縁に附着し易いに違ひない。従つて黒鉛は上下即ち厚さの方向よりも水平方向により著しく發達すべきであらう。而して實際に黒鉛は常に非常に薄い板狀に發達し豫想と良く一致する。

以上述べた事を纏めると黒鉛は  $1,000^{\circ}\text{C}$  以上の高温に於て酸素を強く吸着する。而して黒鉛の表面の中吸着力の特に強い部分は周邊であり上下面はその力が遙かに弱い。更に黒鉛の結晶成長の過程に於て全く同様な理由から結晶は水平方向により速かに發達する。そこで我々は次に等の事實を綜合して黒鉛の成長過程とそれに対する酸素の影響とを今一步立入つて論じようと思ふ。

#### 7. 吸着酸素に依る黒鉛結晶の成長阻害

前節に於て黒鉛がその結晶周縁に酸素を強く  $\text{CO}$  に近い状態で吸着する性質を有する事を述べた。ところでこの事實は我々が先に熔銑から黒鉛が析出する場合に熔銑中の溶解酸素がそのやうな析出を著しく妨げる現象を認め、その實驗結果より豫想した事實と良く一致する事を注意し度い。即ちその場合に溶解酸素が黒鉛の析出を妨げるのは同酸素が黒鉛の表面に吸着される故であらうと述べた事はここで良く裏書されるのである。就中黒鉛の結晶周縁が化學的に活性でありそこには酸素が吸着され易い許りでなく同じ場所に又炭素原子が附着しようとする。従つて黒鉛の結晶が成長せんとする際に若し酸素がそこに吸着されてゐるならばその成長は著しく邪魔されよう。

こゝで黒鉛の結晶周縁のみが特に強い吸着力を有する事はその特徴としてもう一つ著しい性質を現す。それは上述の事實に黒鉛の結晶が非常に薄い板狀をなすと云ふ事實を組合せて考へる時、結晶の周縁はその面積に比して極く僅かな酸素に依つても十分に飽和せられる事が分るからである。言ひ換へると非常に微量な酸素が吸着せられただけで黒鉛はその最も活性なる部分が失はれ従つて結晶の成長に際しては著しい阻害を受けるのである。

先に引用せる Langmuir の實驗は  $10^{-10} \sim 10^{-12} \text{atm}$  程度の極く低壓にて行はれたのであるがこゝで我々が熔銑中の溶解酸素(恐らくは  $\text{FeO}$  分子として存在してゐるものと思はれる。)を問題にする場合にもそのやうな酸素の量は勿論非常な微量である。依つてそれ程微量な酸素が果して黒鉛の析出を阻害するに足るであらうがとの疑問が湧くかも知れないがその問題は以上のやうな説明によつて解答されるのである。即ち熔銑中の溶解酸素の極めて僅かな濃度に於ても若し僅かでも時間の餘裕があるならば黒鉛の活性な周縁はやがて吸着酸素に依つて十分に覆はれるものと思はれる。

かやうに熔銑中から黒鉛が析出する場合に若し微量でも酸素がそこに存在してゐるならばそれが黒鉛の成長を妨げる事は分る。ところで微量と云つてもその微量に程度の差がある事は勿論である。故にそのやうな微量の程度が幾何程であれば黒鉛の析出が阻止されるかと云ふ事は實驗に依つて決定せねばならない。更に假に溶解酸素の濃度が或る一定値を採つてゐたとするも若し熔銑の冷却速度即ち黒鉛の析出速度が異ればその影響は當然違つて来る。何となればそれは黒鉛の周縁に酸素が吸着される場合にその吸着速度と黒鉛の析出速度との間の相對速度を考慮に入れねばな



らないからであり若し酸素の吸着速度に比して炭素原子の析出速度の方が遙かに大きいならば酸素に依つて黒鉛の成長が阻害される事は無い筈である。即ち黒鉛の新しい周囲が絶えず出来て行くのを追掛け乍ら邪魔する爲には酸素の吸着速度が或る程度の大きさを有する事が必要なのである

酸素の吸着速度が極く低壓に於ける實驗に於て酸素の氣壓に比例する事は Langmuir<sup>5)</sup> 等の實驗に依つて證明せられてゐる。而して熔銑中の溶解酸素を取扱ふ場合にもそのやうな實驗と全く同じ法則が適用されるとは勿論断定出来ない。然し黒鉛に吸着される酸素の速さがその熔銑中に於ける濃度に關係する事だけは確實である。即ち酸素の濃度が増せば吸着速度が大きくなり従つて熔銑の冷却速度を一定にせる場合に於てそれだけ黒鉛の析出を邪魔する度合

が大きい譯である。一方に於て若し或る酸素濃度に就て熔銑の冷却速度を種々變化せしむる場合を考へると冷却速度が遅い程酸素の吸着量が増して黒鉛の析出を邪魔する作用が強くなる事も諒解されよう。例へば逆チルを起し易い銑鐵に於てもその冷却速度が比較的速い場合には却つて逆チルが起らない事實が實驗に依つて確められる。又逆チルの場合インゴットの周囲が却つて鼠銑化するのは先に述べた如き酸素の偏析もあるであらうが、同時にその冷却速度が内部に比して速い爲とも考へられる。

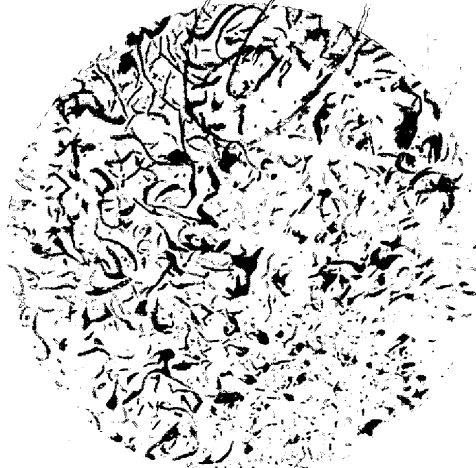
かやうに熔銑中の酸素が黒鉛の析出を阻害する作用の大小は酸素の吸着速度のみならず熔銑の冷却速度にも依存する。若し熔銑の冷却が比較的速ければ酸素は黒鉛の析出を阻害し得ない。勿論こゝで熔銑の冷却速度が増して正常の白銑化

が起る場合の事をも考慮せねばならないが、そのやうな正常な白銑化は酸素の影響に依るものではないから斷る迄も無いと思ふ。次に熔銑の冷却速度が漸次遅くなるにつれて酸素の影響が著しくなつて来る。つまり黒鉛の成長が阻害され組織は微細になる。而してその作用が最も著しい場合には逆に黒鉛の析出が全く阻止され熔銑は過冷を受けて白銑化する。即ちたとへ極微細な結晶核を生じたとしても酸素に邪魔せられて成長せず終るやうになる。實際に逆チル現象が細いインゴットでは起らず適當に太い場合に起り易いのは以上のやうな理由に依るものと考へられる。

猶最後に熔銑の冷却が一層遅くなつた場合の事を考へる。ところで實驗に依れば冷却速度が或る程度遅くなる場合に黒鉛の發達が逆に鈍つて来る現象が認められるが之は

C 3.85%, Si 1.58%, Mn 0.32% なる同一熔銑を種々なる太さの砂型丸棒に鑄込めたる試片の組織の不規則變化を示す

寫眞 6  
直徑 1.5cm



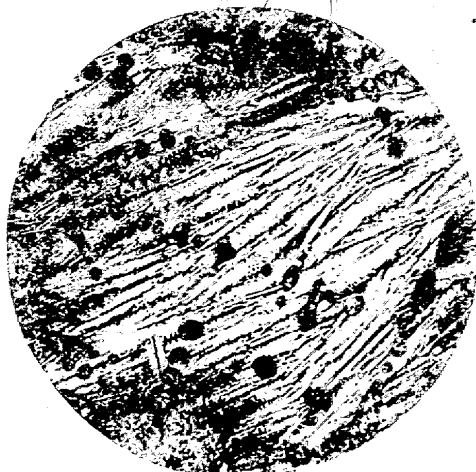
(x100)

寫眞 7  
直徑 2cm



(x100)

寫眞 8  
直徑 3.5cm, 逆チル發生中心部白銑化



(x100)

寫眞 9  
直徑 4.0cm



(x80)

酸素の影響に依るものであらうと結論した。而してその結論を推し進めれば冷却速度が遅くなる程酸素に依る妨害が著しくなり黒鉛の發達が阻害されるやうに想像される。然し実際には想像に反し冷却速度が或る程度以上に遅くなると黒鉛が再び大きく成長するやうになり溶解酸素の影響が現れないやうになる。この事實は一見して上述の酸素吸着説と矛盾するやうにも見える。然しこれに就ては次のやうな説明を與へる事に依つて大きな疑問が無く説明されるやうに思ふ。即ち黒鉛に吸着された酸素が析出して來る炭素原子に依つて置換される現象がこゝで考へられるのである。上述の如く吸着酸素は相當強固に黒鉛の周邊に結合されて居る。然し析出せんとする炭素原子は外から絶えずこれに攻撃を加へ酸素に依る吸着膜を破らうとする。而して或る程度の時間的餘裕があれば攻撃する多數の炭素原子の中で特にエネルギーを餘分に有するものが吸着酸素に正面衝突する可能性が多くなる。そこで衝突を受けた吸着酸素は活性化され再び黒鉛の周邊から脱離して行く。猶脱離する際に酸素原子は恐らくCOとなつて逃げるものと考へられるがそれは兎も角として酸素が脱離せる空所は直ちに炭素に依つて埋められ且その炭素を中心に多くの炭素原子が續いて析出する。

以上は分子運動説的に考へたのであるが他方に於て緩冷時には黒鉛表面の最活性部分のみでなく比較的活性ならざる上下面其他にも炭素原子が析出附着し得る。或はそのやうにして析出せる炭素から遊離せるエネルギーに依つて吸着酸素が活性化され自ら脱離して行く現象も考へられる。結局熔銑の冷却速度が相當遅くなれば吸着酸素に依る邪魔があつてもそれを排して黒鉛が成長し得るだけの餘裕が出来るのである。かやうにして熔銑から黒鉛が析出する一見單純なる現象も詳細に實驗すれば種々なる條件の差に依り様々に異つた變化を示す事になる。結論として之等の變化を箇條書きすれば以下の如くである。即ち酸素を溶解せる熔銑に於て冷却速度が變化する

1. 最急冷 黒鉛の析出なく白銑化
  2. 稍急冷 析出立遅れ氣味なるも黒鉛化
  3. 稍徐冷 溶解酸素の影響に依り黒鉛化阻害され屢白銑化又は逆チルを起す
  4. 徐冷 黒鉛の成長再び著し
8. 熔銑に於ける酸素の溶解度

今迄熔銑中の酸素が黒鉛の析出を邪魔する現象に就き説明を加へて來たが猶こゝでそのやうな酸素の溶解度に関し

定量的數値を示す事が必要であると思ふ。

然し先にも述べたやうに例へば逆チル現象に於て白銑化を促すものは熔銑中の酸素であると結論した際に定量的よりも定性的にそのやうな結論を出した事を特に指摘しその結論に疑問を持つのはいかゞかと思はれる。即ち定性的ではあつても種々なる既知實驗に依り熔銑中の酸素の作用を證據立てた點に就ては不足が無いと考へるのである。

實際に熔銑中の酸素を定量する事は相當困難な仕事である。Piwowsky<sup>6)</sup>は熔銑が凝固する際に發生する氣體を真空抽出しその容積を測り成分を分析した。その測定値は次の如くである。即ち 3.25% C; 1.90% Si; 0.038% P; 0.03% S なる鉄鐵にて就

熔融温度 °C	發生せる氣體の比容積 (常溫) cc 100g Fe	各氣體の容積百分率				
		CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
1,580	8.32	28.4	21.4	12.0	23.0	10.0
1,500	5.67	24.3	14.6	34.7	24.3	13.2
1,400	7.41	23.8	16.0	13.9	35.5	10.9
1,340	5.36	20.9	16.9	20.0	32.4	9.9

上表から熔銑中の FeO の濃度を換算して求めれば

熔融温度 °C	$\frac{[FeO]}{[Fe]} \times 100$ %	熔融温度 °C	$\frac{[FeO]}{[Fe]} \times 100$ %
1,580	0.0191	1,400	0.0133
1,500	0.0097	1,340	0.0094

尤もこゝに得られた實測値は熔銑に於ける FeO の飽和濃度を示すものではない。即ちそれ等の値は FeO の溶解度に就てその概略の見當を與へるに過ぎず、精確な實驗値は未だに求められてゐないやうである。猶この他に熔銑中の酸素濃度を測定せるものとして Eckman<sup>7)</sup>等の實驗値があるがその値は 0.014% (FeO) で Piwowsky の値と大略似てゐる。又最近 Buchaman<sup>8)</sup>は熔銑中にベル型の容器を突込み凝固時に發生するガスを採取して分析してゐるが矢張り CO の發生を認めてゐる。従つて熔銑中に酸素が溶解して居り凝固時にその一部が CO となつて出る事は確實である。而して CO の發生する如き狀況に於て熔銑中に在る黒鉛の表面に酸素が吸着されて居る事を想像するのは全く疑問の無い事と思ふ。

猶熔銑中の酸素濃度は共存する炭素、珪素、マンガ、アルミニウム等の増加と共に減少する。即ち之等は何れも脱酸劑であり而も鑄鐵中には之等の成分が可成り多量に含まれてゐる。その中で炭素に就ては熔鋼に於ける實測値から推して  $[C] \cdot [FeO] = kP_{CO}$  なる關係が熔銑にも適用されると考へても良ささうである。ところでこの平衡恒數は

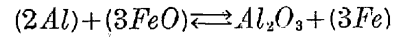
温度が降る程大きくなるのが特徴であり、言ひ換へると炭素濃度が一定なる場合には温度が低い程酸素の溶解度が增加する。一方  $Si$ ,  $Mn$ ,  $Al$  は何れも強い脱酸剤でありその作用に於ては炭素よりも優つてゐる。従つて若し熔銑中に之等の成分が相當量含有されてゐるならば酸素の溶解度は炭素よりも寧ろ之等の成分の濃度如何に依つて支配さるべきである。而して  $Si$ ,  $Mn$ ,  $Al$  に就ては例へば、

$$[Si] \cdot [FeO]^2 = k'$$

なる如き  $k'$  の値が炭素の場合とは反對に温度が降る程小さくなる。即ち温度が低くなる程脱酸効果が著しくなるから熔鋼の場合に比較して熔銑中の酸素溶解度の遙に低い事は考へられるのである。

然しこゝで注意し度い事は熔鋼に於ける脱酸曲線から知られる如く  $Si$  及び  $Mn$  は酸素濃度が高い場合にこそ著しい脱酸効果を擧げ得る。併し  $Si$ ,  $Mn$  では結局完全な脱酸は出来ず或る程度迄酸素濃度が低くなるとそれ以上に脱酸する事が出来なくなる。つまり上記の  $[FeO] = \sqrt{\frac{k'}{[Si]}}$  から知られる如く熔銑の如く既に相當量の  $Si$  を含有し従つて酸素濃度が非常に低いものに於てはそのやうに微量な酸素を更に減少せしめる事が困難になる。即ち熔鋼の場合の如き少量な  $Si$  を添加して著しい脱酸効果を期待する事が出来ず熔銑中の極微量な酸素を更に減らすには相當多量の  $Si$  を添加せねばならない。一方  $Mn$  に就ても同様な事が考へられる。 $Mn$  は元來  $Si$  の持つ脱酸作用を強める成分であるが  $Si$  の方が  $Mn$  よりも多量に含有されてゐる普通の鑄鐵に於ては脱酸作用に關する限り  $Mn$  の影響は無視しても差支へない。つまり熔銑中の酸素溶解度は通常  $Si$  の含有量のみによつて支配される事になりその酸素溶解度は次節に掲示せる熔鋼に於ける脱酸曲線から外挿して大體 0.001~0.01%  $FeO$  なる桁數に在るものと思はれる。而してそのやうな値は Piwowarsky 等の實測値と桁數に於て大略一致してゐる。

$Si$ ,  $Mn$  に比較すると  $Al$  の脱酸作用は一層強いとされてゐる。と云ふのは熔鋼を鎮靜する作用に於て  $Al$  は  $Si$  よりも優つてゐるからである。然し實際に  $Al$  に依つて脱酸され得べき最低酸素濃度を實測した信用するに足るものは未だにないから何程  $Al$  が優つてゐるかは不明である。尤も Herty<sup>9)</sup> 等の實測値があるにはあるが少し大き過ぎるらしく、それに依ると  $Si$  と  $Al$  とは脱酸能力に於て相似たものになる事の矛盾を Schenck<sup>10)</sup> が指摘してゐる。一方 Schenck は計算により



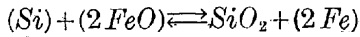
なる平衡の恒數を求め最低酸素濃度を出してゐるがその値は極めて低く 0.0001%  $Fe$  以下、即ち脱酸が殆ど完全に行はれる如き結果になつてゐる。然しこの値も亦信用を置くに足るものではなく計算に使用した數値に多分の誤差がある以上これを以て  $Al$  の脱酸作用を論ずる譯には行かない。そこでそのやうな不明箇所はさて置き熔銑に  $Al$  を添加せる場合に果して脱酸剤としての顯著な影響が現れるか否かを實驗して見る事にした。例へば逆チルを起し易い熔銑に 0.1~0.2% の  $Al$  を添加して見たのであるがその結果は逆チルの傾向を或る程度弱めただけで大した影響を認めなかつた。即ちこの結果からすれば熔銑に於ける  $Al$  の脱酸作用は期待に反し餘り著しくない事になる。

そこで前述の Buchaman はそのやうな點に就ても吟味してゐるのであるがその實驗に依つて確めた結果によると熔銑から凝固時に排出される  $CO$  の容積は同熔銑に 0.5% の  $Al$  を加へても別段減りもしない。即ち  $Al$  の脱酸効果は大して著しくない事を示し上述の著者の實驗結果に符合する。その他  $Ti$  に就ても同様な吟味が必要であらうが兎も角熔銑中の酸素濃度は既に極めて微量であり而もそのやうな微量を問題にしてゐる點に注意を要する。畢竟熔銑の脱酸なる問題は熔鋼の場合と異り少量の脱酸剤の使用に依つて解決出来ない性質のものであり  $Si$ ,  $Al$ ,  $Ti$  何れにしる相當多量に添加せねばその効果が現れない事をこゝに記憶し度い。

猶最後にもう一つ注意致し度い事は熔銑中にも可成りの酸素が溶解してゐる事が確かになると然らばそのやうな酸素は凝固の際にどうなるかと云ふ事である。その場合酸素が往々  $CO$  となつて熔銑中から逃出す事は Buchaman 等の實驗を参照しても確かに知られる。然し全部の酸素が  $CO$  になるとしたら鑄物は氣泡だらけになる筈であり實際には殆どガスの發生は見ないのであるから酸素は  $CO$  になるよりも寧ろ  $SiO_2$ ,  $Fe_2SiO_4$  なる珪酸鹽として析出し鑄鐵の體内に残留する方がずつと多いに違ひない。而して凝固時に析出するそのやうな珪酸鹽は極く微細なものであるからその鑄鐵を再熔融する際に容易く熔銑中に再溶解すべき事が考へられる。つまり熔銑中に一旦溶込んだ酸素は凝固、再熔融を繰返しても却々減量出来ず、それが原料鉄鐵又は鑄鐵の所謂遺傳性の原因となる事は後に復述べる事にする。

## 9. 酸素の溶解度に及ぼす温度の影響

前節に於て述べたやうに普通の熔銑中の酸素溶解度は同熔銑の Si 含有量に依存する。即ち



なる平衡に就て次の如き関係が得られる。

$$[Si] \cdot [FeO]^2 = k'$$

ところで前述の如くこの平衡恒数  $k'$  は温度の上昇と共に大きくなつて行く事が實驗的に知られてゐる。従つて結局酸素溶解量は温度と共に増す傾になる可きである。定量的研究を缺いてゐる故その増加割合を曲線に示し得ないのは残念であるが増加する事だけは確實な事である。

一方鑄鐵の黒鉛組織に及ぼす熔融温度の影響なる問題は Piwowarsky<sup>6)</sup> の研究以來無数の研究が行はれて居り、今日も猶興味を残してゐる。Piwowarsky は熔銑を 1,400°C 以上の高温に過熱すれば黒鉛組織が細くなる事を認めしたが、その後多數に行はれた研究に依るとそのやうな現象は必ずしも常に所期の如く現れるものではないとされてゐる。即ち過熱に依り必ず黒鉛組織が微細になるとは限らずまちまちの結果が得られてゐる。而して過熱に依り黒鉛組織が細くなる理由としては高温に於て珪酸鹽の如き黒鉛核となり得べき微粒子が還元消失する事實を豫想してゐる。然しそのやうな豫想さるべき理由のみを以ては熔銑を高温に過熱しても必ずしも黒鉛組織が微細にならぬ場合の多い事實を説明出来ない。或は過熱の影響が實際にはその單純の影響ではなく爐内の雰囲気、熔滓の性質が同時に影響してゐると云ふ實驗的事實も黒鉛核の消失なる説明では諒解し難い。依つてそれ等の種々なる場合の起る事實を良く説明する爲には自ら別な理由を見出さねばならない。

そこで我々は今迄に得た結論からしてこの事實も亦熔銑中の溶解酸素に依つて説明さるべき事を論じ得るのである。即ち上述の如く熔銑を過熱すれば酸素の溶解量が増す事實と酸素に依つて黒鉛の析出が邪魔される事實とを結合せしむれば Piwowarsky の實驗的結果は容易に且明瞭に説明出来る。且又黒鉛の組織が微細にならぬ場合のある事も同様に説明し得るもので例へば熔銑を  $H_2$ ,  $N_2$  の雰囲気内で熔融せる場合には黒鉛組織に變化を來さぬのが當然である。又次節に於て述べる如く熔滓の性質如何に依つて酸素の濃度が變化するから例へば酸性度の高い熔滓の下では過熱しても酸素の溶解量が大して増さず黒鉛組織の變化も顯著でない。その他熔銑の Si 含有量に依つても過熱の影響に差を生じる筈であり、Si%の極く高い熔銑では過熱の影響が少いものと考へられる。つまり普通の熔銑に於て

はそれを 1,500°C 位の高温に過熱すれば黒鉛組織が細くなる事が多いが條件に依つてはそのやうな變化を見ぬ場合も澤山にある道理なのである。

猶 Piwowarsky<sup>6)</sup> は同じく熔融温度の影響に就き或る温度迄は化合炭素が増加し黒鉛が微細になるがそのやうな臨界温度を越えて猶も過熱すれば今度は逆に黒鉛組織が粗大になる事を認めてゐる。而して Piwowarsky はその事實を説明する爲に自説を立てゝゐるがその説は誤りと思ふのでこゝには引用しない。ところでこの現象も亦熔銑中の酸素の溶解度の變化に依つて説明出来ると云ふ事は頗る面白い。即ちそのやうな反曲現象は熔銑中の酸素の溶解度曲線が或る温度で最高値を採る事實に依つて説明し得るのである。

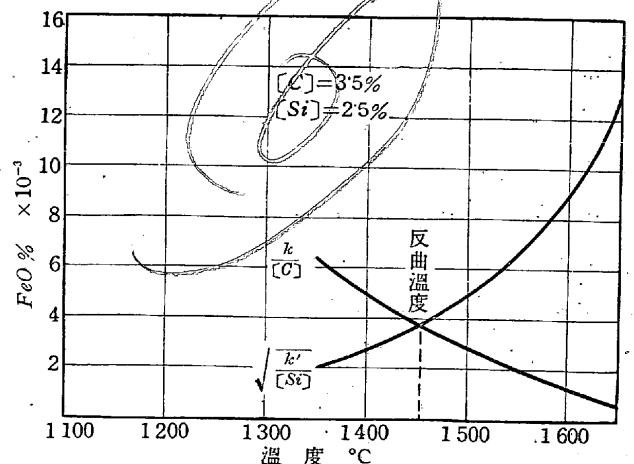
前述の如く熔銑中の酸素溶解度は通常 Si 含有量に依つて支配され、

$$[FeO]^2 \cdot [Si] = k' \quad (\% \text{ 單位})$$

なる関係にある。而して  $k'$  は温度の上昇と共に大きくなる函数で Schenck<sup>10)</sup> に依ると大體次の如く與へられる。

$$\log k' = -\frac{23450}{T} + 9.07$$

故に高温になる程  $[FeO]$  が増す可きである。ところがこの場合にも  $[FeO]$  が増加する一方と云ふのではなく或る温度に於て頂點に達する事が知られるのである。と云ふのはかやうな高温になると Si の脱酸作用が弱つて來ると恰度正反對に一方に於て炭素の脱酸作用が強まつて來るからである。即ち炭素の脱酸恒数は  $[FeO] \cdot [C] = k$  で與へられ實測値に依ると ( $P_{CO} = 1 \text{ atm}$  として)



第 2 圖 炭素及び珪素の脱酸曲線と反曲温度

温度 °C	1,512	1,595	1,650
k	0.0105	0.0060	0.0010... (Herty)
k'	$5.5 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-4}$	$5.1 \times 10^{-4}$ ... (Schenck)

猶この値は熔鋼に於て得られたものであり低温に於ける値を缺いてはるるが然し  $k$  が温度の上昇する程小さくなる函数である事は分る。而して比較的低温では

$$\frac{k}{[C]} > \sqrt{\frac{k'}{[Si]}}$$

なる爲に  $[Si]$  が  $[FeO]$  を決める事になり炭素は  $[FeO]$  に無関係となる。然し高温になればこの関係が逆になり  $k$  が小さく  $k'$  が大きくなって

$$\frac{k}{[C]} \leq \sqrt{\frac{k'}{[Si]}}$$

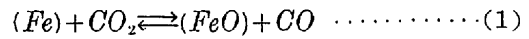
となる筈でその場合両邊が等しくなる温度が恰度反曲温度に相當する譯である。つまり或る温度以上では炭素の脱酸効果が著しくなり  $[FeO]$  が再び減少する。例へば  $[C] = 3.5\%$ ,  $[Si] = 2.5\%$  なる熔銑に就き  $1,512^\circ\text{C}$  に於て兩邊を比較すれば、左邊  $= \frac{0.0105}{3.5} = 0.003$ , 右邊  $= \sqrt{\frac{5.5}{2.5}} \times 10^{-5} = 0.0047$  即ち左邊 < 右邊となり  $1,512^\circ\text{C}$  に於ては既に炭素の脱酸作用の方が珪素よりも強い事が分る。従つて同温度に達する迄に  $[FeO]$  が増加から減少に轉ずる點がある譯である。即ち Piwowarsky がそのやうな組成の鑄鐵に就て黒鉛組織及び化合炭素の分析値の反曲現象から認められた  $1,500^\circ\text{C}$  附近なる實驗値はそのやうな温度に相當するものなる事がこゝで推論されるのである。(詳細別稿)

#### 10. 酸素の溶解度に及ぼす雰圍氣の影響

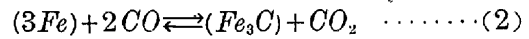
かやうに熔銑に於ける酸素の溶解度はその組成に依つて變化するから一概には云へないが  $C$  3.2%,  $Si$  1.9% なる熔銑に於て  $FeO$  0.02 mol/l 以下と考へて大差ないやうである。ところでこのやうな値は溶解度としてそれ程小さなものではなく例へば鑄鐵中の不純物と見做される硫黄量が通常 0.02~0.05 mol/l なる事を考へれば寧ろ案外に良く溶けると云へよう。尤もこの値は先述の Piwowarsky の實測値に依れるもので精確な値と斷言は出来ないが一方熔鋼に於ける酸素の溶解度から推して大體その程度であらうと云ふ事が豫想せられる。即ち多少の差異はあつても桁数は合つてゐるものと思はれる。又炭素、珪素の含有量の増減に従つて酸素の溶解度が大體反比例的に増減するのであるがその變化も普通鑄鐵の組成範囲ではそれ程極端な差異を生じない。

前節に於ては熔銑中の酸素の溶解度に影響を與へる因子として炭素、珪素等の成分及び温度に就て述べた。然し之等の因子と同様に重要に思はれる雰圍氣の影響に就ては故意に觸れなかつた。熔銑中に酸素が溶解する反應は平衡狀

態に於て次のやうに示される。



猶この場合熔銑中の炭素と氣相との間にも平衡が成立ち



依つて平衡恒數として

$$K_1 = \frac{P_{CO_2}}{[FeO] \cdot P_{CO}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$K_2 = \frac{P_{CO}^2}{[Fe_3C] \cdot P_{CO_2}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$K = K_1 \times K_2 = \frac{P_{CO}}{[FeO][Fe_3C]} \quad \dots\dots\dots (5)$$

次にこの反應系を相律的に考へる。相數は 2, 温度及び氣壓を一定とすればこの 3 成分系の自由度は 1 となる。故に若し任意成分の濃度を指定すれば他成分の濃度迄總て決つて了ふ。例へば炭素濃度を與へれば酸素濃度、氣相の組成が定まる。

然しこゝで若し氣壓が與へられてないとすれば事情が異つて來る。即ち自由度が 2 となり 1 濃度だけでは他が指定出来ない。言ひ換へると炭素濃度が與へられてゐても必ずしも  $[FeO]$  が決らず  $[FeO]$  は氣壓の變化に伴つて増減する。而してその變化割合は(5)式で表される。

例へば炭素濃度が一定でも氣壓が變化しその結果  $CO$  の分壓が半減すれば同時に  $[FeO]$  も半減する。

以上のやうな理由に依り熔銑中の酸素濃度は  $CO$  の分壓に比例し従つて雰圍氣の組成變化に伴つて増減する。そこで實際に爐内で鑄鐵を熔融する場合の事を考へると爐内のガスは勿論  $CO$ ,  $CO_2$  のみではなく  $N_2$  を多量に含む。故に  $CO$  の分壓が降下し酸素の溶解度が  $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{5}$  に減少する筈であり爐内の雰圍氣が鑄鐵の性質に及ぼす影響は可成り顯著なる事を知るのである。就中熔銑の表面に接觸せる部分の雰圍氣の組成は熔銑中の酸素量を支配するとの理由に依つて重要視さる可きものと思はれる。

#### 11. 酸素の溶解度に及ぼす熔滓の影響

熔銑中に於ける酸素の溶解度を支配するものとして雰圍氣の影響に就て述べたが或る場合には熔銑が直接氣相に接觸せずその表面が熔滓即ちノロを以て覆はれてゐる事がある。そのやうな場合には雰圍氣の代りに熔滓の性質が熔銑中の酸素量を支配する。而も實際にキューボラ、電氣爐等で操業する場合には熔滓を生成するのが普通であり熔滓の性質と鑄鐵の材質との間の関係はもつと研究を要する問題である。

然しこゝで問題を定量的に説明する事はこれに関する實驗が未だに殆ど行はれてゐない爲に不可能である。併し一方熔鋼と熔滓との間の平衡關係に就ては近時研究が盛であり特に兩者間の酸素の分配律に關しても相當の實驗値が求められてゐる。依つてそれ等の結論を演釋し熔銑と熔滓との間の酸素の分配律を定性的に説明する事は許されると思ふ。而してそのやうな結論の中最も重要なものは

1. 熔鋼又は熔銑中の酸素濃度は熔滓中の遊離せる  $FeO$  の濃度に比例する。
2. 熔滓中の遊離  $FeO$  の濃度は熔滓の鹽基性が強い程高く逆に酸性が強ければその濃度は著しく低くなる。
3. 従つて鹽基性熔滓は酸素濃度を高め酸性熔滓なれば酸素濃度が著しく低くなる。

こゝで熔滓中の遊離  $FeO$  と云ふのを説明する必要がある。熔滓の最も普通の成分は  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  及び  $FeO$  であるが今熔銑中の酸素濃度を問題にする場合にそれが熔滓中の  $FeO$  濃度に依つて支配される事は豫想される。然し熔滓中の  $FeO$  の全濃度が有効量となる譯ではなく所謂活動量がこゝで考へられる。活動量即ち遊離  $FeO$  の濃度であり全  $FeO$  の中  $CaO$  及び  $SiO_2$  と化合してゐない遊離部分の濃度がこれに相應する。即ち  $FeO$  は熔滓中に於て種々なる鹽分子として存在してゐるものと思はれ、例へば  $Ca(FeO)_2$ ,  $CaFeO_4$  或は珪酸鹽  $Fe_2SiO_4$ ,  $FeSiO_3$  なる如き分子を作る。而して遊離  $FeO$  の濃度は即ち之等諸鹽の熔滓中に於ける解離度の大小に比例する譯であり言ひ換へると鹽分子の安定、不安定に依つて遊離  $FeO$  の濃度が夫々減つたり増したりする。

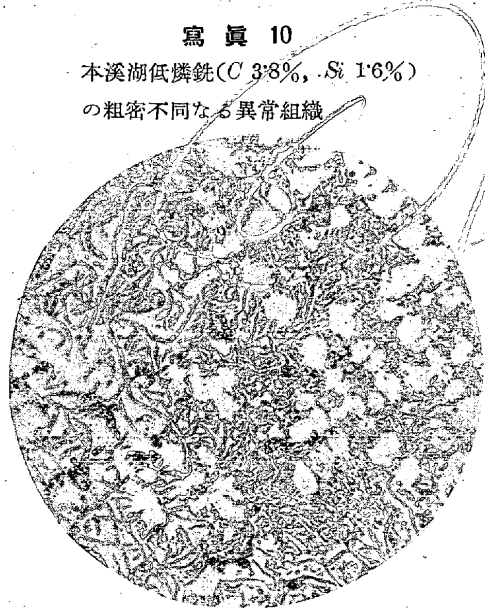
そこで珪酸鹽或は鐵酸鹽の解離度を考へる場合  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$  は鹽基性であるのに對し  $SiO_2$  は勿論強い酸性である。故に  $Fe_2SiO_4$ ,  $FeSiO_3$  なる珪酸鹽は結合力强く従つて解離度が小さい事は察知せられる。これに對し強鹽基性なる  $CaO$  と同じく鹽基性なる  $FeO$  との鹽である鐵酸鹽は一般に結合し弱く従つて解

離度も珪酸鹽に比して著しく高い事が同じく理解される。そのやうな理由に依り鹽基性熔滓と酸性熔滓とを比較すれば遊離  $FeO$  の濃度は鹽基性强き程高い譯である。従つて熔滓と平衡に在る熔銑中の酸素濃度は熔滓の珪酸分が増すと共に減少し逆に鹽基性が強まる程増して行く。

かやうにして熔滓の性質に就て從來の如く單に硫黄及び磷を除去する意味のみを考へて溶解酸素に對する注意を怠つてゐたのはいけない事が分る。尤も熔鋼に於ては熔滓の性質が詳細に研究されて居り  $FeO$  の濃度が重要視されてゐるが一方熔銑になると脱硫、脱磷以外にはそれが大して吟味されてゐない。而も實際にキューボラ、電氣爐操業に於て熔滓の性質如何が鑄鐵の既知成分以外のものに影響し黒鉛の組織にも密接な影響を及ぼす事實が經驗的には知られてゐる。然しその原因は猶不明の儘に放置されてゐたのである。

熔滓の性質が最も著しい影響を及ぼしてゐる實例として熔鑄爐内に於ける場合がある。序言に述べたやうに銑鐵が理由不明なる遺傳性を示す事實を追求して行けば結局その銑鐵が熔鑄爐内で熔製せられた時の状態の差異が遺傳性の原因である事は確かである。而して今我々はそのやうな遺傳性の主因を銑鐵中の酸素量の大小に求めた。畢竟銑鐵が示す性質の遺傳的差異は熔鑄爐内に於て熔融溫度に差があり熔滓の性質が變り従つて銑鐵中の酸素量が異なる爲であらうと云ふ事が言はれる。實際に高爐熔滓が酸性なる場合と鹽基性なる場合とでは銑鐵の組成が同一でも材質的に大なる差のある事が一般に知られてゐる。

寫眞 10  
本溪湖低磷銑(C 3.8%, Si 1.6%)  
の粗密異なる異常組織



(×80)

寫眞 11  
同、逆チルの發生



(×100)

而して鉄鐵の中で逆チル或は黒鉛組織の異常性を示し易いものが鹽基性鉄鐵でありこれに對し酸性鉄鐵がそのやうな傾向少なき事實は現場の經驗に於て立派に裏書されてゐる。その一例を擧げるならば市販の低磷鉄は脱磷の爲熔滓を相當強い鹽基性にする。故に本溪湖低磷鉄に限らず一般の低磷鉄は酸素量多きものと思はれるがそのやうな豫想は同鉄鐵が逆チルを起し異常黒鉛組織を呈し易い事實に依つて正しく證明せられるのである。一方磷、硫黄分が比較的多くその點で嫌はれる事はあつても酸素量の少ない酸性鉄鐵は均一な黒鉛組織を與へる點では好ましいものと思はれる。

その他キューボラ或は電氣爐に於て操業する場合にも熔滓の性質が重要な影響を及ぼす。この場合キューボラでは酸性が主、電氣爐では鹽基性が主のやうである。而して操業状態は各工場に依り異なるから一概には云へないが何れにしても熔滓の鹽基性が強過ぎ且熔融温度が高過ぎ時間が長過ぎる事は確かに好ましくない現象を發生せしめるものと思はれる。その著しい例證として擧げ得るものに平岡正也氏<sup>1)</sup>が行はれた興味のある實驗がある。それは鑄鐵を強鹽基性熔滓を作つて熔融すれば高炭素且中珪素の元來完全なる鼠銑化すべき鑄鐵にして猶立派に白銑化せしめる事が出來ると云ふのである。著者はそのやうな興味のある現象をお聞きし自らもこれを繰返して見た。

實驗は  $C$  3.5~4.0%,  $Si$  0~2% なる試料を螢石及び生石灰に少量の  $Fe_2O_3$  を混合せる強鹽基性熔滓の下で熔融した。試片は砂型で 2~4cm なる丸棒に鑄込んだ。その結果は平岡氏の實驗の如く試片が或る場合には白銑化し他

の場合には逆チルを起し完全な異常性を示したのである。その際  $C$ ,  $Si$ ,  $Mn$  等の含有量に殆ど變化なく又  $S$  の増加も認められない事が確められた。而も熔滓を稍酸性にすれば試片は鼠銑化し熔滓の影響は歴然としてゐた。結局この興味ある現象も我々が今結論しつゝある熔鉄に對する酸素の影響説を證明するものに他ならないと云へる。

畢竟熔鉄の黒鉛析出に對する熔滓の影響が大なることは既に多くの事實により認められてゐたのであるがその眞の理由は不明であつた。然し今我々が得た結論に依ればそれは熔滓の性質が熔鉄中の酸素量に著しい影響を與へるからであると云ふ事になる。而して我々が常に經驗してゐる鉄鐵の所謂遺傳性の差異はそれが熔製せられた際の高爐の温度及び熔滓の性質の差異に依るものでありそのやうな差異に依り鉄鐵中の酸素量に相違がある場合に起る現象なるを知る。且一旦溶解せる酸素は I-8 に於て述べたやうにその鉄鐵を再溶解する場合にも容易に除去し得ずその爲に遺傳性と稱されるに至つたものと結論されるのである。猶この場合酸素の溶解度が元來僅少な爲酸素が熔鉄中に溶込むのに相當の時間を要するものゝ一旦溶込んだ後はこれを除去する事が難しい。即ち適當な酸性熔滓を用ひるか非常な高温に過熱若しくは還元性雰囲気中で再熔する以外に良い方法なく、従つて一旦原料鉄鐵中に混入せる酸素は再溶解の際にも容易に逃さず而も熔鋼の如き脱酸剤の効果を擧げ得ない點に困難の原因がある事を銘記したい。

## II 一般成分元素の影響

### 1. 水素及び窒素が黒鉛の析出に及ぼす影響

寫眞 12

$C$  3.95%,  $Si$  0.72% なる試料を酸性熔滓の下で熔融せるものゝ粗大な片狀黒鉛組織



(×100)

寫眞 13

同一試料を強鹽基性熔滓の下で熔融して得た白銑組織。砂型丸棒直徑 3.5cm



(×100)

寫眞 14

同じくして逆チルを起せる試片の組織



(×100)

前章に於ては鑄鐵の異常現象を説明する目的で熔銑中の溶解酸素の重要な作用に就て専ら述べて來た。ところでそのやうな鑄鐵の異常性に關する限り分析可能な所謂鑄鐵の主要5成分  $C$ ,  $Si$ ,  $Mn$ ,  $S$  及び  $P$  がその本質的影響因子に非ざる事が既に知られてゐる。然し穿鑿すれば酸素以外に窒素及び水素が熔銑中に相當溶解する事實から兩者の影響が當然考へられる。而してこれに關する實驗は從來に於ても可成り多く行はれて居りその結果は大體一致してゐる。

例へば Norbury<sup>1)</sup> は熔銑の底から窒素或は水素を吹込みその黒鉛組織に對する影響を研究したがその結果として窒素は黒鉛組織に對し殆ど變化を與へなかつた。一方水素は既に前章に於て述べたやうに黒鉛組織を寧ろ粗大化する。而してこのやうな實驗結果は他者とも大體一致して居り著者も同様な結果を得てゐる。依つて水素は酸素と恰度對蹠的に熔銑から黒鉛が析出する際にそれを多少助けるものゝ如く見られる。ところでかやうに水素が黒鉛の析出を促進するやうに見えるのはそれが直接的に作用すると云ふよりも寧ろ水素が熔銑中の溶解酸素を還元して除去する爲にそのやうな効果を現すとした方が良いらしい。即ち實際に鑄鐵を水素雰囲気内で熔融すれば黒鉛組織が粗大になる場合があるがその場合續いて爐内を眞空にして一旦溶解せる水素を再び出来るだけ完全に除去する。ところがそのやうにして溶解水素を除去した後には於ても黒鉛粗大化の傾向は依然として残る事が實驗的に認められる。故にそのやうな結果からして水素に依る影響は水素が溶解酸素を除去する事實に依つて説明する方が正しいやうに思はれる。

一方窒素も熔銑中の酸素を置換する筈であるが水素の如く還元作用を呈しないから置換に時間を要する。従つて鑄鐵を窒素雰囲気内で熔融したり熔銑の底から窒素を吹込むにしても短時間であつたりすれば黒鉛組織に殆ど變化を與へないのであらう。そこで我々は更にこのやうな實驗結果を理論的に裏書する爲にこゝに於て得られた酸素の場合とは異つた事實即ち熔銑中の水素及び窒素は黒鉛の析出に直接的影響を及ぼさないと云ふ事實に就てその理由を説明しようと思ふ。

前章に於て我々は熔銑中の酸素が黒鉛の析出を邪魔するのは酸素が黒鉛の表面に吸着され易い性質を有する爲であると結論した。依つてそのやうな結論を敷衍して次の如き結論を導き出すのは無理ではないと思ふ。即ち一般に熔銑中に於て析出する黒鉛の表面に吸着され易い物質が溶解し

て居ればそのやうな物質は黒鉛の析出を邪魔する。一方被吸着性無き物質はそのやうな妨害作用を呈しない。言ひ換へると水素或は窒素の如く黒鉛の析出を邪魔せぬものはそれが黒鉛の表面に吸着される性質を有しない故と云へるのである。而して酸素以外にも若し黒鉛に依つて吸着され易い物質があればその者が黒鉛の析出を妨害するべき事が豫想される。畢竟ガスのみに限らず一般成分に就てそれが黒鉛の析出に對し正負何れの影響を與へるかと云ふ問題はそれ等の成分が熔銑中に溶質として存在する状態に於て黒鉛によつて吸着されるか若しくはされないかと云ふ事實に依り解答されるのである。

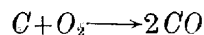
以上のやうな理由に依り黒鉛の表面に於ける吸着現象は熔銑から黒鉛が析出する過程に密接な關係を持つやうになる。以下我々はそのやうな關係を實驗的事實と對照し乍ら説明して行かうと思ふ。

## 2. 高温に於ける黒鉛の吸着現象と化學反應

低温に於ける一般炭素の吸着現象が高温に於けるそれと趣を異にする事に就ては先に簡単に觸れて置いた。

即ち低温に於ては吸着に與かる引力が主として微弱な分子引力であるのに對し高温に於ける吸着は化合の際の原子價に似た強力な化合力が原因となる。而してこのやうに高温に於て起る吸着は低温吸着と異り一旦吸着された後は非常に頑強に表面に執着しこれを脱離させる事が容易でない。而も無理にこれを脱離せしめようとすると屢吸着表面から相手の原子をちぎつて持去る事がある。例へば黒鉛の表面に吸着せられた酸素を無理に脱離せしめると  $CO$  となつて逃げる如きものである。そこでかやうに強力なる吸着を一般に化學的吸着又は賦活吸着と呼んでゐる。

かやうに化學的吸着現象はその性質上殆ど化學反應に近いもので言ひ換へると化學反應の第一過程とも云へる。即ち固體を含む反應に於てかやうな吸着現象が極めて重要な役割をなす事は納得される事柄であり例へば

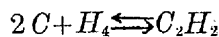
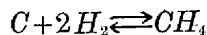
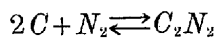


なる反應の第一過程として  $O_2$  或は  $CO_2$  の賦活吸着が行はれる事が良く研究されてゐる。一方に於てこのやうな賦活吸着が起る條件を吟味する場合その吸着の性質から推して吸着體と被吸着物質との間に可成り強い親和力即ち化合の可能性の存在が賦活吸着の必要條件となる事は同じく諒解せられる事柄であらう。言ひ換へると兩者の間に化合反應を起すに大體足る丈の親和力があつて初めてそのやうな



吸着が行はれるのである。而して普通の低温に於ける分子引力に依る吸着が低温なる程吸着量を増すのに對し、賦活吸着が一般に高温に於て起る事實は上述のやうな事實に原因する。

以下専ら黒鉛の場合に就て述べれば先づ  $Ar$ ,  $Ne$ ,  $He$  の如き完全な不活性氣體と黒鉛或は一般炭素との間に化合反應の起る可能性のない事からしてそれ等の不活性氣體は賦活吸着されないと云ふ事が豫想出来る。實際に低温に於て木炭等に吸着せられた  $Ar$ ,  $He$  等が真空加熱により容易に脱離する現象はこの豫想を裏書する。これに對し  $O_2$ ,  $CO_2$  は明かに黒鉛との間に親和力を有し従つてその表面に賦活吸着せられた酸素は前述の如く  $1,500^\circ C$  以上の高温にて真空加熱するも容易に脱離しない程強力なのである。そこで次に  $H_2$  或は  $N_2$  の場合が問題になる。この場合にも我々は凡ゆる温度範圍に就て考へる事は不必要であり結局熔銑から黒鉛が析出する温度即ち  $1,150^\circ C$  附近を取扱へば良い。依つてそのやうな温度に於て炭素に對する  $H_2$ ,  $N_2$  の反應性を吟味して見る。ところが次の如き反應中

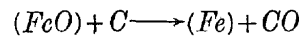


第一の  $C_2N_2$  生成の反應は實際には全く起らない事が知られてゐる。従つて問題にならない。一方  $H_2$  の場合には上記のやうな平衡が成立し得る。然しこれも實際には高温になる程平衡が著しく左方に偏する様になり  $1,150^\circ C$  附近では  $CH_4$  が殆ど解離してしまふ事實より考へれば  $H$  と  $C$  との間の親和力は酸素等に較べて遙かに小さいと云へる。故に上記の如き賦活吸着を考へる場合に  $N$  及び  $H$  は黒鉛に依つて吸着されたとしてもその結合力は弱く又その吸着速度も遅いに違ひない。

以上は氣體が黒鉛の表面に作用する場合を考へたのであるが我々が今問題にせんとするものはこれと多少異なる。即ち熔銑から析出する黒鉛の表面に於ける吸着現象は黒鉛と熔銑中の溶質分子との間の反應であり氣體を相手とする吸着とは當然異なる點を考慮せねばならない。例へば  $O_2$ ,  $CO_2$  が黒鉛に賦活吸着される事實から直ちに熔銑中の酸素と黒鉛との間に賦活吸着が起る事を論じた前章の説明には多少疑問の餘地があつたかも知れない。而して  $H_2$  及び  $N_2$  が黒鉛に依り賦活吸着されないと云ふ事實と一方熔銑中の水素及び窒素が黒鉛の析出を邪魔しないと云ふ先述の

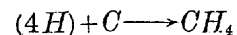
事實とが良く符合する故のみを以て兩現象をその儘結合して考へる事は正しくないかも知れない。然し乍ら黒鉛が氣體に對する場合と溶質に對する場合との間に密接な關係のある事は確かな事柄であり兩者を直接結合する事が大した誤りでない事は以下實例に就て吟味すれば諒解されるものと思はれる。

畢竟黒鉛が熔銑中の溶質分子との間に賦活吸着を起すか否かの問題は兩者の間の親和力の大小を改めて論ずる事に依つて解かれるべきものである。即ち酸素の場合には



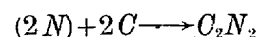
なる反應の可能性が問題になる。猶この式に於て  $(FeO)$  は溶解酸素、 $C$  は固體炭素を示す。ところでこの反應の可能性は充分豫想せられる許りでなく實際に熔銑が凝固する際往々  $CO$  を放出する事實に依て證明を與へられるのである。而て  $CO$  を放出しつつある状況に於ては熔銑中に浮遊せる黒鉛の表面にも絶えず氣體が觸れてゐる筈であるから黒鉛に  $CO_2$  又は  $O_2$  が作用して  $CO$  が生成する場合と全く同様に黒鉛の結晶周邊に溶質酸素が吸着される事は確である。猶その場合  $FeO$  分子はその儘吸着されるのではなく原子狀に遊離して賦活吸着されるものと思はれる。

次に熔銑中の水素に就て考へる。その場合水素は  $H_2$  分子の儘で熔銑中に存在せず原子狀に解離して溶解する事が Sievert 等の實驗に依つて知られてゐる。故に黒鉛と溶質水素との間に反應が考へられるとすれば



ところでこの反應に於て  $CH_4$  は  $1,150^\circ C$  附近になると炭素と水素とに殆ど解離してしまふ。従つて黒鉛に  $H_2$  が作用して  $CH_4$  の出来る反應が高温になるにつれて極端に收率悪化するのと同様に上記の溶質水素の反應も熔銑の温度では餘り進行しない事が知られる。故に熔銑中に於て黒鉛の周邊に溶質水素が吸着せられる程度も弱い譯である。而してこのやうな結論は熔銑に於ける黒鉛の析出に際し水素が邪魔立てをしないと云ふ實驗結果と良く符合する。猶水素は黒鉛析出の邪魔をしないと云ふのみでなく却つてその析出を促進する場合もあるがそれに就ては前述の如く水素に依る酸素の還元除去がその主原因となるのであらう。

更に窒素の場合に就ても同様な事が知られる。即ち



なる反應の可能性が無い事は直接これを實驗的に證明せるものがないにしろその他の  $C_2N_2$  生成反應の條件等を考慮してこのやうな反應が少くとも活潑には進行しやうにな

いと云ふ事が云はれると思ふ。故に窒素も亦黒鉛の析出に對し邪魔立てをしない理由が見出される。而して以上の諸考察の結論として熔銑中の水素及び窒素は黒鉛の析出に對し妨害作用を呈しないと云ふ實驗的事實が初めて完全に正しいものと云へるやうになるのである。

### 3. 黒鉛析出に及ぼす硫黄の影響

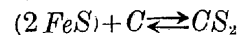
以上の説明を以て熔銑中の氣體が黒鉛の析出に及ぼす影響が諒解され、その結果所謂鑄鐵の異常性の原因も判明した事と思ふ。即ち鑄鐵の黒鉛組織に最も著しい影響を與へるものは酸素であり、これに對し水素及び窒素は酸素の溶解量を減少せしめる意味に於て間接的影響を與へるに過ぎないのである。

かやうにして鑄鐵に關し從來疑問とされてゐた氣體の影響が分ると共に我々はもう一步進んで氣體以外の諸成分が鑄鐵の黒鉛組織に及ぼす影響を同じく問題にしたいと思ふ。尤もそれ等の成分元素の及ぼす影響を現象として述べる事はこゝでは殆ど不必要であり例へば硫黄が黒鉛の析出を邪魔し屢白銑化を起さしめる事や珪素が黒鉛化を促進する事等は周知の事柄と云へよう。

然しそれ程周知の事實であり乍ら更に立入つてそのやうな現象の本質言ひ換へるとその根本原因を明かにする點になると一向顧られなかつたと云ふ事實も亦意外とされる事柄なのである。即ち從來硫黄が白銑化を起す原因或は珪素が黒鉛化を促す理由を正しく説明した研究は皆無であり、それは鑄鐵に於ける最も大きな問題の一つとして今日迄取残されてゐた有様である。そこで我々は先づ硫黄の影響なる問題を取上げて説明を加へようと思ふ。

硫黄は鑄鐵中の不純物として常に存在するもので色々な意味で嫌はれる成分である。嫌はれる理由としては湯流れを悪化し又偏析を起し易い事の他に硫黄量が増加すると黒鉛の析出が著しく阻害され屢白銑化を起す事等が挙げられる。就中硫黄に依る白銑化の傾向は最も顯著なる現象である。依つてその原因を明かにする必要がある譯であるがその爲には同じく白銑化の原因となる酸素の場合を比較對照せしめる事が得策であらう。即ち酸素はそれが黒鉛の周邊に強く吸着される性質に依り黒鉛の析出を著しく阻害する。そこで現在我々が硫黄に就て考へる場合若し硫黄が酸素と同様に黒鉛の表面に吸着される性質を有するならば問題の解答に便である。依つて更に黒鉛の表面に或る物質が吸着される際の條件を考へるに前節に於て論じたやうに高温に於ける所謂賦活吸着は同反應に與る物質間の親和力と密接な關係がある。言ひ換へると黒鉛に吸着され易い物質とは結局そのやうな高温に於て黒鉛と反應して化合物を作り易い物質と云ふ事になるのであり我々は先づそのやうな結論を酸素、水素或は窒素等に就て吟味したのである。そこで次に硫黄に就てそのやうな反應の可能性を吟味して見よう。

熔銑中に於て硫黄は全部  $FeS$  又は  $MnS$  なる硫化物となつてゐるものと考へられる。而して含有量少く且高温に於ては硫化物は完全に熔銑中に溶解してゐるが一方含有量が高まり或は温度が降下すると屢獨立液相として熔銑中から分離する。ところで  $FeS$  と炭素との間に起る反應としては二硫化炭素の生成反應が考へられる。



この反應の平衡恒数は

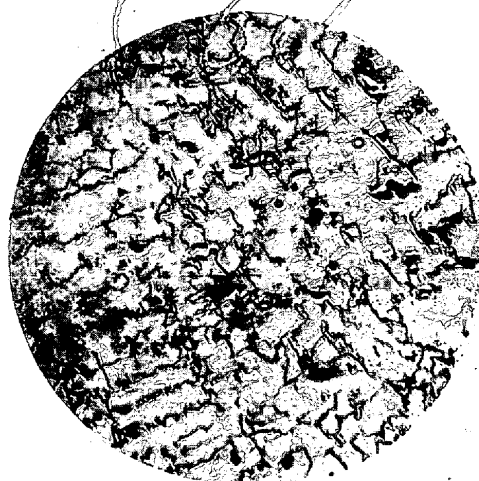
$$K = \frac{P_{CS_2}}{(FeS)^2}$$

即ち  $FeS$  の濃度及び  $CS_2$  の氣壓に依つて平衡が變化する。而して大氣壓の下で  $FeS$  と炭素との反應が進行する爲には  $CS_2$  の氣壓が大氣壓以上になる事が必要となる。但しそのやうな平衡を定量的に求めた研究は未だに無く正確な數値は分らないが少くとも熔銑中の  $FeS$  と炭素との間に相

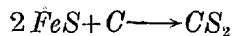
寫眞 15  
含硫白銑  
C 3.2%, Si 2.4%, S 0.27%



寫眞 16  
含硫鼠銑  
C 3.2%, Si 2.4%, S 0.18%



當強い親和力の働いてゐる事は考へられるのである。と云ふのは熔銑中に溶解せる  $FeS$  ではなく融體としてこの硫化鐵に就ては



なる反應が  $1,000^\circ C$  以上に於て容易に進行する事が知られて居り、一方上述の如く熔銑中の溶質  $FeS$  は屢獨立液相として分離し直接黒鉛に作用する場合も考へられる。従つて溶質  $FeS$  と炭素との間にも親和力がある事は確實である。尤も通常大氣壓の下に於ては  $FeS$  の濃度低く且温度高からざる爲  $CS_2$  の蒸氣壓が大氣壓以下なる事が普通であり従つて熔銑中から  $CS_2$  が發生する現象は見られない。併し現在の如く黒鉛の表面に於ける硫黃の吸着を問題にする場合にたとへそのやうに  $CS_2$  の發生がなくとも相當強い親和力が兩者間に存在すると云ふ事實に就ては疑問が無いと思ふ。

かやうにして溶質  $FeS$  と黒鉛との間に強い親和力が作用する事が分れば最早黒鉛の表面に硫黃が吸着される可能性なる問題は繰返し説明を要しないであらう。且硫黃が白銑化を促す理由も自ら明かになる事と思ふ。唯こゝで同様に黒鉛の析出を阻害する酸素と硫黃とを比較して見ると熔銑に於ける硫黃の影響は他成分に較べるならば顯著なるものゝ猶酸素に比すれば遙かにその作用が弱い事は記憶すべき事柄と思ふ。即ち熔銑中の酸素濃度は前述の如く大體  $0.01\%$  の桁數と思はれるのに対し硫黃濃度は  $0.1\%$  の桁數に於て兩者が略相似た白銑化の傾向を與へる事が實驗的に認められる。言ひ換へると酸素は硫黃の約 10 倍程度の強い影響を與へるものと考へられる。而してその理由としては黒鉛に依る吸着が酸素の場合に特に強い親和力を以て行はれる事が考へられるが實際に酸素と炭素との間の親和力は硫黃と炭素との間のそれに比して遙かに強いと云ふ事實が理論的にも察知せられる。畢竟酸素は硫黃よりも吸着され易く且賦活吸着の程度が強力なる爲それが黒鉛の析出を阻害する作用が強いものと結論されるのである。一方硫黃は酸素に比すれば弱いとは云ふものゝ他成分に較べれば一段と強い白銑化促進劑である事實も以上の説明に依つて諒解されるものと思ふ。

#### 4. $Mn, Cr, Mo, W$ 等の影響

以上の理論に依り酸素及び硫黃はそれぞれ  $CO, CS_2$  なる如き化合物を作る性質に依つて黒鉛の表面に賦活吸着されその結果黒鉛の析出を阻害する事が分つた。そこで兩者以外に白銑化を促す成分を求めると  $Mn, Cr, Mo, W$

等がその仲間に入る。4 者の中  $Cr$  は最もその作用が著しく  $Mo, W, Mn$  の順序になる様である。

ところで之等の元素が白銑化を促す原因として従來與へられてゐた説明に依ると之等は何れもそれ自身が安定な炭化物を作るのみならずそれが  $Fe_3C$  なる炭化物中に固溶すれば同固相の安定度を増す事實を注意してゐる。

實際に之等の元素が固相としてのセメンタイトを安定に近付けしむる性質を有する事は實驗的に證明される事柄であり白銑の黒鉛化を遅らせる顯著な影響に就ては既に多くの研究が行はれてゐる。而して固相としてのセメンタイトを安定に近付けしむる事が何故熔銑の白銑化を容易ならしめるかと云ふ問題に就ては次のやうな説明を與へる事が出来る。即ち一般に不安定相なるセメンタイトはその共晶温度が安定系なる黒鉛の共晶温度に比して多少低く従つてセメンタイトが析出する爲には熔銑の過冷が必要である。而して純粹の  $Fe_3C$  系に就てはそのやうな必要過冷温度差が大略  $10^\circ C$  以下であらうとされてゐる。一方セメンタイトに他の成分が固溶するとその安定度が變化する。殊に  $Cr$  等の固溶量が増加するとセメンタイトは不安定な状態から安定な状態へと移つて行くがそのやうな變化はその必然的結果として同セメンタイトの共晶温度を安定な黒鉛系の共晶温度に近付ける。言ひ換へると上述の必要過冷温度差が縮小し熔銑は僅かな過冷却に依つても白銑化し易くなる。

そこでかやうな説明は單に無難であると云ふ許りでなく、恐らく正しいものと思はれる。然しこゝで斷つて置きたい事はかやうな説明が一見して今迄述べて來た吸着説と矛盾しない迄も兩説の間の結付きに多少の疑問の餘地を残しはしないかと云ふ事である。然し乍らこのやうな疑問は次の如き吟味に依つて充分解決される事と思ふ。

先づ我々は  $Cr$  等に依る白銑化の影響を  $(Fe, Cr)_3C$  なる如き  $Fe_3C$  よりも不安定度の低いセメンタイトの生成なる事實に依つて説明した。一方  $O$  及び  $S$  の顯著な白銑化作用はそれが黒鉛の表面に吸着され易い性質を有する故に歸した。そこで何故に同じ白銑化の現象に就て兩者を區別したかと云ふと、それは  $O$  及び  $S$  と  $Cr$  等とを比較するとその白銑化の程度に著しい差異があるからである。言ひ換へると  $O$  及び  $S$  の影響は  $Cr$  等よりも遙かに大きく特に  $O$  は  $0.01\%$  以下の桁で既にその影響が現れる。而してそのやうな微量なる存在にして猶著しい影響を現す事實を説明するには如何にしても吸着なる現象を認める必要があつたのである。

これに對し  $Cr$  等を添加して大體同程度の影響を示させる爲には少くとも 1% 位を加へる必要があり、その場合には  $Cr$  等の吸着を考へるよりも寧ろセメントイトの安定接近に依つて説明した方が良いものと思はれるのである。特に白銑の黒鉛化に對する之等の成分の影響を研究せる結果が  $Cr$  等の添加による固相としてのセメントイトの安定接近を良く證明してゐる以上その點に就て疑問はあるまいと思はれる。

而も猶この場合に説明の仕方を多少變へて  $Cr$  等に依る白銑化作用を吸着説に依つて説明する事も出来るのである。と云ふのは  $Cr$  等が安定な炭化物を作る性質は言ひ換へると  $Cr$  等と炭素との間の親和力が強い事を示す。従つて  $O, S$  の場合と同様に熔銑中の  $Cr$  等の金属元素は析出する黒鉛の活性なる周邊に吸着される筈である。然し實際に  $(Fe, Cr)_3C$  なる如き炭化物が結局不安定なる事より察せられるやうに吸着  $Cr$  等の結合力は  $O, S$  に比して弱く、従つて黒鉛の析出を阻害する程度もずつと少ないものと考えられる。かやうに考へれば  $Cr$  等に依る白銑化の傾向を炭化物の安定接近に依つて説明するも又吸着説に依つて考へるも結局同じ事と云へる。而して前者がマクロ的なるに後者がミクロ的に説明してゐる點のみが異つてゐる事が知られるのである。

### 5. 珪素に依る黒鉛化促進作用

$Cr, Mo$  等が黒鉛の析出を阻害するのに對し  $Si$  はその析出を促進する性質が最も顯著である。 $Si$  の他に  $Ti$  も黒鉛の析出を助け又  $Cu, Ni$  も微弱乍ら同様な効果を示す。その他水素が黒鉛の析出を容易ならしめる事實も知られてゐるがこれは先述の如く恐らく水素の直接的作用に依るものではなく水素が熔銑中の酸素を還元除去する故であらう。

珪素、チタンのかやうな性質が何に原因するかと云ふ事は興味のある問題である。先づこの場合には今迄の場合と異り黒鉛の析出を促進するのであるから吸着なる現象は行はれないものと思はれる。尤も酸素が黒鉛の析出を阻害する事實と、珪素、チタンの脱酸作用とを結合させて後者が黒鉛の析出を促進する性質のその脱酸作用の故に歸する事はそれが原因の全部でないにしろ少くともその一部を占めるものとして正しい説と思ふ。又  $Si$  量が増加すれば共晶點が動き熔銑全量に對する共晶量が増す。共晶量が増せば熔銑の共晶溫度に保持される時間が長くなり従つて同溫度に於て析出すべき黒鉛の成長を助ける様になる。このやうな

事實も亦確かに珪素に依る黒鉛化促進作用に影響する事が知られる。然しこゝで注意したい事はかやうな事實は何れも原因の一部として確かに考へられる事柄ではあるが猶それを主原因となす事は間違ひであると云ふ事である。詳しい説明は略すが先づ脱酸の影響に就ては前章に於て既に述べた如く珪素の脱酸作用が比較的弱いと云ふ事實が指摘される。次に共晶量の増加に就ては  $Fe-Si-C$  状態圖の研究から知られる如くこれもその増加割合がそれ程大きくない。故に兩者共主原因とはなし得ないのである。

それでは何が主原因であるかと云ふ事になるがその満足な解答は猶得られない。然し  $Cr$  等がセメントイトに固溶してそれを安定な状態に近付けたのと恰度反對に  $Si$  はセメントイトをより不安定にすると云ふ事だけは云はれる。即ち白銑の黒鉛化に於て  $Si$  は固相としてのセメントイトの分解を著しく速めるのであるがそのやうな作用は  $Si$  がセメントイト中に固溶して  $Fe_3(C, Si)$  なる如き固相を作り且  $Fe_3(C, Si)$  は  $Fe_3C$  よりも不安定度が高いと考へる事に依つて説明出来る。更に  $Si$  の固溶せる  $Fe_3(C, Si)$  がより不安定なる事が熔銑の白銑化を防ぐ結果となると云ふ事も確かである。然し乍ら猶立入つて熔銑がかやうに白銑化し難くなる事實がその儘熔銑から黒鉛が析出する場合にその成長を助ける結果となり得るか否かを考へる時間問題が残る。言ひ換へると熔銑中の炭素が  $Fe_3(C, Si)$  なる結晶として析出し難い事が直ちに黒鉛の成長を促す結果となるとは限らないかも知れないのである。而してそのやうな問題を究明するには恐らく熔銑の分子構造論的知識が必要であらうがそのやうな知識は現在猶得られてゐない。

畢竟珪素に依る白銑化防止作用はそれ等の成分を固溶する事に依りセメントイトがより不安定になる事實に依つて説明出来る。然しその事實が更に熔銑から析出する黒鉛の成長促進に關係すると云ふ點に就ては融體の分子構造論的説明が必要と思はれ今日猶明かにし得ない部分を残してゐるのである。

### 6. 一般元素の影響とその分類

#### $O, S, Se$

以上述べて來た事を纏め且未だ言及しなかつた元素の影響をも合せ加へて結論を述べる事にする。先づ凡ゆる元素の中で黒鉛の析出を阻害する作用の最も強いものは酸素である。即ち酸素は炭素に對する親和力が最も強く従つて黒鉛の表面に賦活吸着されて同結晶の成長を阻害する事も最も著しい。次いで硫黄が全く同様な理由に依り熔銑の白銑

化を促す。又週期律表に於て  $O, S$  と同族に位する元素としてその他に  $Se$  があるが同元素の影響を研究せるものは少ないやうである。然し硫黄と同様に  $SeC_2$  なる如き炭化物を作るから  $Se$  も亦黒鉛の析出を邪魔する成分には違ひない。但し赤熱炭素の上に  $Se$  の蒸氣を送つても  $SeC_2$  は殆ど出来ない事が知られてゐるから  $Se$  の白銑化作用は硫黄よりも劣るものと考へられる。

要するに酸素及び硫黄は炭素に対する親和力強く従つて微量に存在しても顯著な白銑化作用を呈する點に於て最も特徴あるものである。

### $Cr, Mo, W$

之等の3者も週期律表の第VI族即ち酸素等と同族に属する。而して之等の元素も亦黒鉛の析出を阻害し白銑化を促す。何れも熔銑から析出する際に  $(Fe, Cr)_3C$  なる如き  $Fe_3C$  よりも安定に近い炭化物を作り易く、言ひ換へると白銑化を促し易いと云ふ事になる。

### $B, Mn$

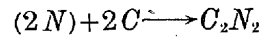
硼素及びマンガンは共に黒鉛の析出を阻害する。兩者共  $Cr$  等と同様に  $Fe_3C$  を安定化する元素であり特に  $B$  は白銑化作用に於て  $Cr$  に匹敵する。猶  $B$  は第III族に属するから  $Al$  に似てゐるさうであるが實際は反對で  $Al$  は寧ろ黒鉛の析出を助ける。又  $Mn$  は第VII族に属するが同亞族はハロゲンでありそれ等は熔銑を取扱ふ温度範圍では介入して來ない。

### $Ni, Cu, Al, Co$

之等4者の中で  $Ni$  は  $Ni_3C$  なる炭化物を作りはするがそれが頗る不安定な結晶で容易に分解して了ふ事實から知られる如く少くとも熔銑から析出する黒鉛の邪魔はしない筈である。事實として  $Ni$  は  $Si$  等に比して弱い乍ら黒鉛の析出を助ける。  $Cu$  は全く炭化物を作らない。即ち炭素に対する親和力なく今迄述べて來た理論上黒鉛の析出を邪魔しない事が知られる。實際に  $Cu$  は弱い黒鉛化劑の働きをなしこれも豫想と一致する。  $Co$  及び  $Al$  も弱い乍ら黒鉛の析出を助ける成分である。兩者共炭素に対する親和力が餘り強くなく熔銑中に相當量加へても安定若しくは安定に近い炭化物を析出せしめない點で  $Cr$  等と異なる。

### $N, P, As$

之等の同族元素は何れも熔銑中に於て炭化物を作らない。尤も窒素のみは  $(CN)_2$  なる炭化物が存在するから強ひて考へれば



なる反應が考へられなくはない。然しそのやうな反應の穿鑿をする迄もなく窒素は黒鉛の析出に對し殆ど影響しない事が知られてゐる。一方燐及び砒素は全く炭化物を作らないから兩者共黒鉛の析出を邪魔しない事が豫知出来るが實際に  $P, As$  は中性成分でその影響の微弱な事が實驗されてゐる。

### $H$

水素は熔銑の高温に於て炭化物を作りはするが吸着力弱く従つて酸素の如く黒鉛の析出を阻害しない。寧ろ反對に熔銑中の酸素を完全に還元除去する作用に依り間接的に黒鉛の成長を助ける働きをなす。

### $Si, Ti$

前述の如く珪素は黒鉛化劑として最も著しい作用を示す。一方チタンに就ては多數に行はれた實驗の結果が必ずしも一致してゐない。即ち多くの實驗に於て  $Ti$  は黒鉛の析出を助ける成分として認められてゐる。然し他方に於て  $Ti$  は黒鉛の組織を微細化すると云ふ事を述べた報告も多數にあり又  $Ti$  の含有量がずつと増加すると鑄鐵は白銑化すると記したのもあり一寸矛盾した結果のやうに思はれる。特に  $Ti$  の影響に就て興味のある現象は Norbury<sup>1)</sup> 氏等が発見した  $Ti$  及び  $CO_2$  處理に依る黒鉛組織の微細化なる現象である。依つて  $Ti$  に就ては更に詳しい説明が必要なのであるがそれは別稿に於て改めて述べる事にしてこゝでは觸れないでおく。唯  $Ti$  の場合にはその單獨の影響よりもそれが熔銑中の酸素の影響と重り合ふ處に複雑な現象を呈するものと思はれ、そのやうな考へ方から Norbury 氏等の實驗結果を見ると頗る面白いのである。

そこで結論的に云へば一般的に認められてゐる様に  $Ti$  は  $Si$  に次ぐ黒鉛化劑である。特に熔銑の白銑化を防ぐ作用が著しい。而して週期律表に於て  $Si$  と  $Ti$  とが同族なる事より考へても兩者の類似せる作用は納得出来るものである。

## 總 括

最後に今迄述べて來た多くの事柄を纏めて結論を述べる事にする。我々は先づ鑄鐵の黒鉛組織が原料銑の種類、熔融温度、熔滓の性質或は雰囲気の違いに依つて複雑に變化する事實に注目した。而して所謂珪酸鹽の微粒子が黒鉛核となり、そのやうな複雑な變化は黒鉛核の多寡に依るものであるとの説明に避け難い矛盾のある事を指摘し同説の誤謬

を明かにした。

次に逆チル現象、異常黒鉛組織の發生に熔銑中の溶解酸素が密接な關係を有つと云ふ確かな實驗的事實を基礎としてそのやうな酸素が黒鉛の析出を著しく邪魔する性質を見出した。而してそのやうな阻害作用は酸素が黒鉛の表面に賦活吸着され易い性質と符合するものであり言ひ換へると黒鉛の表面に強く吸着された酸素が黒鉛の析出を阻害する。逆チル、異常黒鉛組織の生成の原因はそのやうな酸素の吸着に基くものであり又原料銑の遺傳性、熔融溫度、熔滓或は雰圍氣の差異が黒鉛組織に及ぼす複雑な影響も同様にそのやうな溶解酸素の故に歸する事が出来る。

熔銑中の酸素濃度は大體 0.001~0.01%  $FeO$  であるがこの程度の微量でも賦活吸着なる現象を考へるならばそれが充分に黒鉛の析出を阻害するに足る事が理論的に結論される。

熔銑中の酸素の溶解度は比較的低温なる範圍に於て  $Si$  % に依つて支配され大體  $\sqrt{[Si]}$  に逆比例する。故に  $Si$  を増加しても酸素の溶解度は餘り減少しない。  $Al$ ,  $Ti$  に就ても同様で熔銑中の酸素は既に微量なるものを問題にしてゐる故に少量の脱酸劑の添加に依つて大なる効果を期待出来ない事は注意を要する。一方溫度が上昇すれば  $Si$  の脱酸作用が弱くなり酸素の溶解量が増して行く。

即ち熔銑を高温に過熱すれば黒鉛組織が微細になり又異常性を帯びる道理である。然し或る臨界溫度を越えると炭素の脱酸作用が著しくなり酸素の溶解量は再び減少し始める。この現象を黒鉛組織の反曲溫度と稱した。

熔滓が酸性且  $FeO$  の濃度小なれば酸素の溶解量は少ない。反對に鹽基性にして  $FeO$  を多く含有すれば熔銑中の酸素濃度が増加する。故に熔滓の鹽基性强き程鑄鐵が異常性を呈し易い事が知られる。又原料銑鐵が有つ遺傳性は高爐内の溫度、熔滓の性質に依り酸素の溶解量に差異を生じる爲なる事も分つた。猶一旦溶解せる酸素は凝固時にもその一部分が  $CO$  となつて逃げるのみで大部分が珪酸

鹽として析出し再熔融の際に復た熔銑中に溶込み遺傳的性質を示す事になる。

一方水素及び窒素は酸素の如き黒鉛組織に對する影響を示さない。その理由は兩者共熔銑の高温に於て黒鉛の表面に吸着される力が弱い事實に依つて理解出来る。

結局鑄鐵の黒鉛組織に影響を及ぼす氣體としては酸素が最も顯著であり水素はその還元作用に依り酸素を除去する意味に於てのみ効果を示すものと思はれる。

その他以上の説明に附隨して  $S$ ,  $Cr$ ,  $Mo$ ,  $Mn$  等の成分元素に依る白銑化の傾向、 $Si$  の黒鉛化作用に就ても一通り述べた。

畢竟我々は今迄現象としては熟知されてゐながらこれを説明するに足る理論の全く無かつた鑄鐵の黒鉛組織に關する重要な然し複雑な多くの事實を吸着酸素に依る黒鉛の析出阻害作用なる事實に依つて殆ど餘す處無く説明し得たのである。猶原料銑の問題、遺傳性、熔滓の性質、溫度の影響など個々の場合に就てもつと述べたい事があるが長くなる爲別稿に譲る事にした。又各種成分の影響に就て大體個別に述べて來た事柄がそれ等の成分が共存し合つた場合に於て可成り變つて來る可能性も考へられるがその點に就ても改めて説明する事にしたい。

最後に本論文に就き御鞭撻を賜つた飯高博士に厚く感謝致したい。

#### 文 獻

- 1) Norbury: Iron and St. Inst. 1936
- 2) 田中, 吉田: 鐵と鋼 12 (23), 857
- 3) 千谷: 一般物理化學
- 4) O. Ruff: Trans. Fara. Soc., 34 (1938), 1023
- 5) Langmuir: J. Am. Chem. Soc. 37 (1915), 1154
- 6) Piwowarsky: Hochwert. Grauguss S., 126, 79
- 7) Eckmann: Am. Found. Assoc. 1935
- 8) Buchaman: Foundry Trade J. 61 (1939), 443
- 9) Herty: vgl., Stahl u. Eisen 50 (1930), 1230
- 10) Schenck: Phys. Chem. Eisenhüt. Bd. I S. 211, Bd. II, S. 264
- 11) 平岡: 未發表