

能率を大に揚げることになりますから技術家の一層の努力を望むのであります。然し工場技術者の努力を望むと共に工場監督の任にある人々に一言御願も致したいと思ひますことは是等の人々が研究の必要を充分了解せられ現在の能率は多少犠牲にしても將來の大發展のために研究の必要を高調し研究者を激勵することあります。技術者と雖も人間である以上いくら研究に熱心であつても監督が之に冷澹であつては研究は永續しないのであります。

製造工場は幾多の部分より成立し其各部の秩序ある運轉によつて時々刻々製品が出来て行くことは恰も時計の如くであります、時計はスプリング中に蓄積されたポテンシヤル、エネルギーが歯車より歯車に移つて之を動かし其運動は更に時針、分針、秒針に傳はります、又歯車の運動はゼンマイによつて調整されて時計の完全なる役目、針の等速度の進行を見るのであります、然し機械の一部分にでも故障があれば正確なる針の進行を見ることは出来ません。工場に於ても同様上は重役より支配人、技術者、職工に至るまでの精神上及技術上の調和が取れて始めて工場の完全なる運轉即ち善良なる製品が出来るのでありますから全工場員の協同一致が極めて必要であります。一部分の故障は全體の故障で工場能率を著しく低下します。

我々は皆様と共に一致協力して本邦工業の促進の爲めに努力したいと切望して止まないのであります。

白銅の黒鉛化に及ぼす種々の瓦斯の影響

(昭和2年11月日本鐵鋼協會第三回講演大會講演)

澤 村 宏

Synopsis.

The influence of various gases on the graphitization in white cast iron. The author carried out the present investigation by devising a dilatometer of new type in which a specimen of white cast iron can be annealed in a voluntary atmosphere, and found the following important new facts:—

- (1) In the atmosphere of carbon dioxide, the graphitization in the first stage of white cast iron completes in a far shorter time than in that of other gases.
- (2) Nitrogen is not indifferent to the graphitization in white cast iron.
- (3) Hydrogen, ammonia and methane strongly retards the graphitization in white cast iron.

目 次

| | |
|---------------------------|-----------------------------|
| 緒 言 | 第四章 白銅の第一段黒鉛化に及ぼす或種の混合瓦斯の影響 |
| 第一章 研究の方法 | 第五章 白銅の第一段黒鉛化に及ぼす窒素氣流速度の影響 |
| 第二章 試料及其製作方法が實驗の結果に及ぼす影響 | 總 括 |
| 第三章 白銅の第一段黒鉛化に及ぼす種々の瓦斯の影響 | 文 獻 |

緒 言

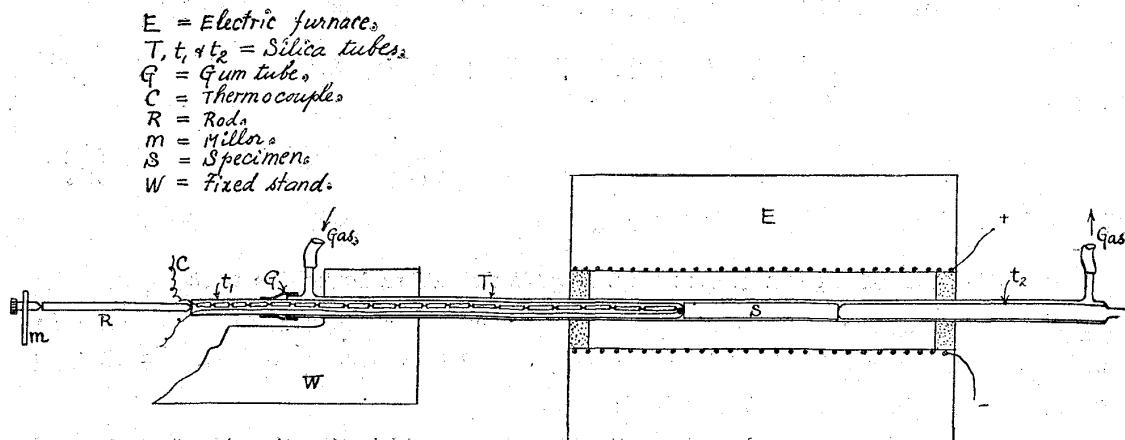
熔融状態に於ける鑄鐵の内には種々の瓦斯が可成り多量に含有せられて居る。例へば Wüser u. Piwowarsky (1) によると C=3.36%, Si=1.36%, P=0.029%, S=0.018% なる成分の鑄鐵が凝固する際發生した全瓦斯量は鑄鐵 100 瓦に就き 6.93 c.c. で其成分は容積百分率で、CO₂=5.51%, N₂=25.20%, H₂=39.60%, CO=20.42%, CH₄=9.24% (尤も此内メセンは水素から二次的に成生せられたものであると兩氏は説明して居る)。本多、村上兩博士 (2) は此等の瓦斯が純鑄鐵の黒鉛化に及ぼす影響を研究せられて水素及窒素は鑄鐵の黒鉛化に關係なく一酸化炭素及炭酸瓦斯が之を著しく促進する事實を認められた。最近 Hayes and Scott (3) 及 Hayes and Evans (4) は 5 気圧の下に於ける一酸化炭素と炭酸瓦斯との混合瓦斯が高溫度に於て白銑の黒鉛化を促進する事實を顯微鏡試験によつて確めた。

著者は本研究に於て 1 気圧の下に於ける種々の瓦斯氣流中に於て白銑を焼鈍して其黒鉛化に此等の瓦斯が如何に影響を及ぼすかを正確に定量的に定めんと企てたのである。

第一章 研究の方法

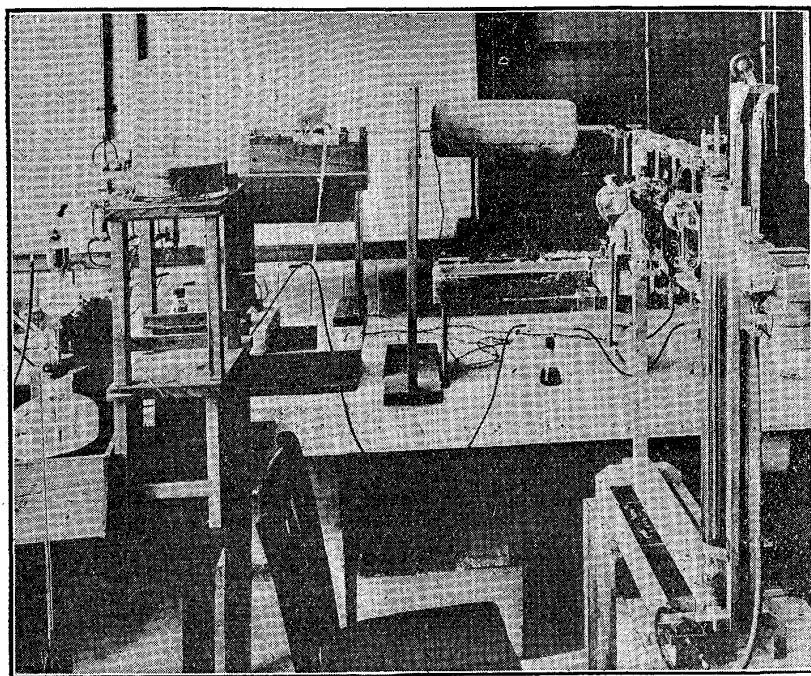
本研究に於ては前研究 (5) に於けると同様に白銑の黒鉛化の過程を最も正確に測り得る最良の方法として熱膨脹測定器を用ひた。但し本研究に於ては第 1 圖に示す様な特種の測定器を考案して用ひた。

第 1 圖



圖に於て大なる石英管 (内徑約 9 mm) T の兩端には瓦斯の入口及出口を備へて居る。其一端には先端を閉ぢたる小なる石英管(外徑約 7.5 mm) t₂ を圖に示す如く融着してある。測定する場合には試料 S を T の内に裝入し之を t₂ に對し t₂ と同じ大きさの矢張り先端を閉ぢたる石英管 t₁ で押へる。次に T と t₁ とを弱いゴム管 G で連絡し T を固定臺 W に取り付けて後電氣爐内で加熱すると試料の膨脹は t₁ 及傳導棒 R を経て鏡 M に傳はり其傾きを望遠鏡で測定する事は本多式熱膨脹計の場合と全く同様である。斯して任意の瓦斯を T の内に通しつつ試料を其氣流中で熱し其熱膨脹を測定する事が出来る。第 2 圖は其外觀を示す。

第 2 圖



此測定器を以てする實驗方法は全く前研究に於けると同じい。即ち試料の熱處理方法は次の如くである。

室温 → 第一段黒鉛化溫度(黒鉛化完了迄保持) → 室温
 (毎分 10°C なる加熱速度) (爐中冷却或は空中冷却)
 本研究に用ひたる種々の瓦斯は主として L. Vanino 氏著 “Präparative Chemie” 及 L. Moser 氏著 “Die Reindarstellung von Gasen” を參照し其製作に當り充分なる注意を以て純粹にした。併し瓦斯の遮斷液として水を用ひたる場合には水中に含有せられたる空氣の爲めに不純物として微量の窒素を含有したのは止むを得なかつた。

尙化學分析或は顯微鏡試験によつて熱膨脹試験の結果を補足した事は勿論である。

第二章 試料及其製作方法が實驗の結果に及ぼす影響

試料の製作には第 1 表に示す原料を用ひた。

第 1 表

| 原 料 種 類 | 成 分 (%) | | | | | | 摘 要 |
|------------|---------|-------|------|-------|-------|-------|----------|
| | C | Si | Mn | P | S | Cu | |
| 白 銅 (I) | 4.01 | 0.005 | 痕跡 | 0.008 | 0.008 | 0.061 | 兼二浦製鐵所製 |
| 白 銅 (II) | 2.80 | 1.000 | 0.35 | 0.182 | 0.075 | 0.132 | 某可鍛鑄物工場製 |
| アームコ鐵 | 0.016 | 0.030 | 0.04 | 0.003 | 0.011 | 0.035 | |
| 金 屬 硅 素 | — | 98 以上 | — | — | — | — | |

以上の原料を適當に調合せるもの約 2,700 瓦をクリップル爐内で黒鉛坩堝を用ひて熔融し之を直徑 10mm 長さ 200mm の生砂型 10 數本に成る可く早く鑄込みこれを直徑 7.5 mm 長さ 80mm の丸棒

に仕上げ膨脹試験の試料として用ひた。其成分は第2表に示す。

第2表

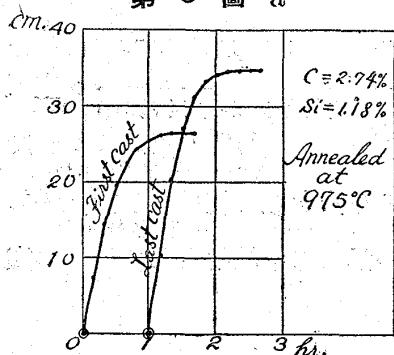
| 試 料 番 號 | 成 分 (%) | | | | | |
|------------------|---------|------|-------|-------|-------|-------|
| | C | Si | Mn | P | S | Cu |
| A | 2.48 | 1.02 | 0.019 | 0.009 | 0.013 | 0.051 |
| B | 2.74 | 1.18 | 0.320 | 0.165 | 0.076 | 0.151 |
| C | 2.75 | 0.95 | 0.310 | 0.173 | 0.075 | 0.126 |
| D | 2.74 | 1.19 | 0.330 | 0.171 | 0.075 | 0.130 |

已に述べた様に試料を鑄造するに當り成る可く迅速に行つたのであるが熔銑約2,700瓦を全部鑄込む爲めに約1分間を要した。從て最初に鑄込むだ試験棒と最後に鑄込むだ試験棒とは幾分鑄込溫度が違ふ怖がある。一方に於て近來の研究の結果(6)によれば熔銑の過熱度が鑄造された白銑の黒鉛化の難易に關係がある様である。鑄込溫度が白銑の黒鉛化に對する影響に就ては未だ明瞭に知られて居ないのであるが兎に角本研究の豫備實驗として本研究に用ひた試料を製作するに當り其鑄込溫度の差が試料の黒鉛化に如何なる程度に影響を及ぼすかを確むる事が必要となつた。

故に著者は試料Bに就き、又別に試料の製作と同一方法によつて次の成分の白銑試料Eを鑄造

$$C=2.47\%, Si=0.95\%, Mn=0.02\%, P=0.006\%, S=0.013, Cu=0.051\%$$

第3圖 a

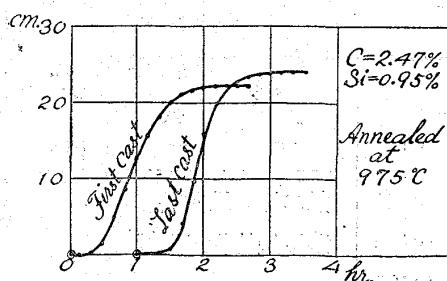


し其最初に鑄込むだ試験棒と最後に鑄込むだ試験棒とを975°Cに保持して此等の第一段黒鉛化完了時間を成る可く同一の條件の下で測定した。即ちこれが測定に當つては常に測定器の瓦斯入口及出口を開きて外氣の出入を自由ならしめ且つ其位置を一定に保つた。

此等の試験棒の第一段黒鉛化進行の狀態を示すと第3圖(a及b)に示す如くなる。圖に於て横軸は黒鉛化時間、縦軸は黒鉛化せる遊離セメンタイトの量に相當する試料の延びを表はしてある。

此等の測定の結果から各試験の第一段黒鉛化完了時間を求めるると第3表に示す如くなる

第3圖 b

第3表

| 實 驗 番 號 | 試 料 種 類 | | 第一段黒鉛化完了時間 (時間 分) | |
|------------------|------------------|-----------|-------------------------|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | B | 最初に鑄込めるもの | 1 | 30 |
| 2 | B | 最後に " " | 1 | 30 |
| 3 | E | 最初に " " | 2 | 20 |
| 4 | E | 最後に " " | 2 | 20 |

以上は單に定性的實驗にすぎないがこの實驗の結果によつて本研究に用ひた試料の第一段黒鉛化完了時間は殆んど其製作方法の影響を受けない事が推察された。

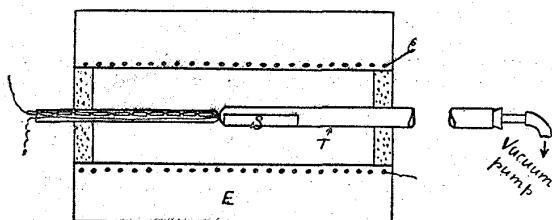
第三章 白銅の第一段黒鉛化に及ぼす種々の瓦斯の影響

第一節 試料 A に就ての實驗（一定溫度に加熱せる純^{*}白銅の黒鉛化に及ぼす種々の瓦斯の影響）。

1. 實驗方法、此實驗は白銅の黒鉛化に及ぼす種々の瓦斯の影響を概括的に確むる爲めに行つたもので特に純粹な試料として試料 A. を選んだ。先づ鑄造の儘の試料は之を 975°C に保ち次に焼入れ試料 (7) を 935°C に保ち膨脹測定器内に常に毎分約 5.2 c.c. なる一定量の瓦斯を送りつつ試料の熱膨脹を測定した。焼入れ試料の製作に當つては常に豫め 930°C 近加熱せる爐内に試料を入れ其溫度が同溫度に達するや否や直ちに爐外に取出し約 14°C の水中に投入した。又實驗を始める前には常に瓦斯を多量空費して全實驗装置内の空間を目的の瓦斯で置換するの注意を拂つた。

2. 真空に於ける實驗、白銅の黒鉛化に及ぼす種々の瓦斯の影響に比較する爲めに試料を真空中で焼鈍して其第一段黒鉛化完了時間求めた。これが爲めに第 4 圖に示す裝置で實驗を行つた。即ち試

第 4 圖



E = Electric furnace,
T = Silica tube,
S = Specimen.

料 S を石英管 T 内に入れ其内をゲーデ式油唧筒及水銀唧筒を使用して普通の水銀壓力計では零耗を示す程度に真空となしたる後之を 975°C に於て一定時間焼鈍して後空氣冷却し之を検鏡して遊離セメントイトの有無を調べた。尙焼鈍による酸化の程度を確める爲めに焼鈍前後に於ける試料の重量を比較し又一實驗に於ては焼鈍の前後に於ける全炭素量をも比較した。第 4 表は此實驗の結果を示すものである。

第 4 表

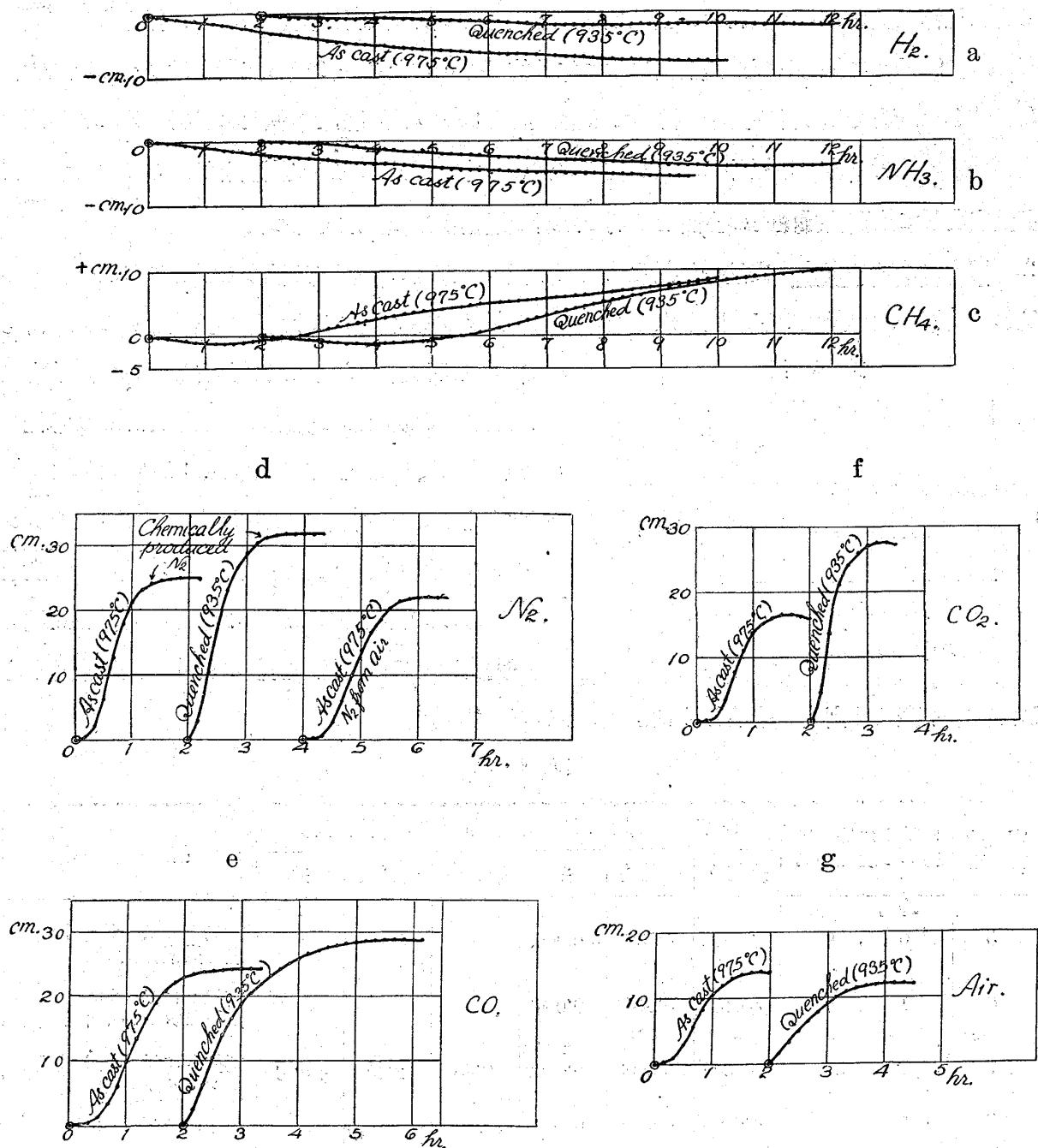
| 實驗番號 | 975°C に於て保持せる燒鈍時間 | 試料の重量(克) | | | 試料の炭素量(%) | | | 摘要 |
|------|-------------------|----------|---------|---------|-----------|------|-------|--------------------------|
| | | 燒鈍前 | 燒鈍後 | 差 | 燒鈍前 | 燒鈍後 | 差 | |
| 5 | 時間 分 0 0 | 4.5328 | 4.5320 | -0.0008 | | | | 寫真 1 に示す如く小量の燒鈍炭素を生ず |
| 6 | 1 0 | 5.0157 | 5.0154 | -0.0003 | | | | 寫真 2 に示す如く小量の遊離セメントイト残留す |
| 7 | 1 30 | 33.8395 | 33.8393 | -0.0002 | 2.48 | 2.49 | +0.01 | 寫真 3 に示す如く遊離セメントイト全く残留せず |
| 8 | 2 0 | 4.6200 | 4.6170 | -0.0030 | | | | 同上 |

上の實驗の結果から本試料の真空中に於ける第一段黒鉛化完了時間は 975°C に於て 1 時間 30 分なる事が知られた。

3. 水素の影響、實驗の結果は第 5 圖 a 及第 5 表に示す如くである。

* Si 以外に微量の不純物を含む意である。

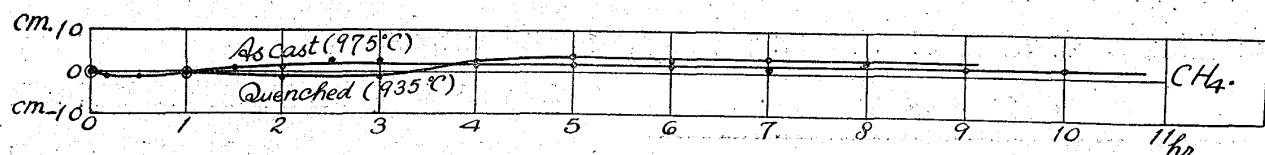
第5圖



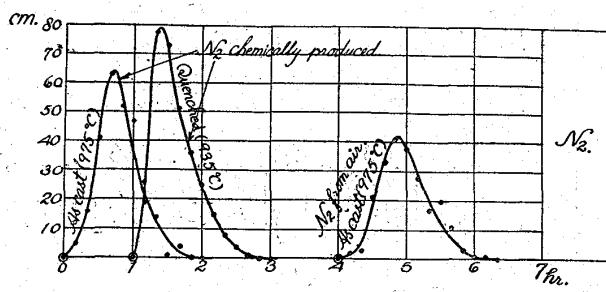
第 5 表

| 實驗 番 號 | 測定器内に於ける 雰圍氣の種類 | 燒鈍前に於 ける試料の 狀態 | 燒鈍溫度 (°C) | 試料の炭素量 (%) | | | 第一段黒鉛 化完了時間 (時間 分) | 摘要 |
|--------------|------------------------------|----------------------|--------------|------------|------|-------|--------------------------|----------|
| | | | | 燒鈍前 | 燒鈍後 | 差 | | |
| 8' | 真空 | 鑄造の儘 | 975 | 2.48 | 2.49 | +0.01 | 1 30 | |
| 9 | H ₂ | 鑄造の儘 | 975 | 2.48 | 2.17 | -0.31 | 10 + α | 寫真 4 參照 |
| 10 | H ₂ | 燒入れ狀態 | 935 | — | — | — | 10 + α | 寫真 5 參照 |
| 11 | NH ₃ | 鑄造の儘 | 975 | 2.48 | 2.29 | -0.19 | 9 + α | 寫真 6 參照 |
| 12 | NH ₃ | 燒入れ狀態 | 935 | — | — | — | 10 + α | 寫真 7 參照 |
| 13 | CH ₄ | 鑄造の儘 | 975 | 2.48 | 2.32 | -0.16 | 10 + α | 寫真 8 參照 |
| 14 | CH ₄ | 燒入れ狀態 | 935 | — | — | — | 10 + α | 寫真 9 參照 |
| 15 | N ₂ | 鑄造の儘 | 975 | 2.48 | 2.39 | -0.09 | 1 50 | 寫真 10 參照 |
| 16 | N ₂ | 燒入れ狀態 | 935 | — | — | — | 1 50 | |
| 17 | 化學的に製造せるもの N ₂ | 鑄造の儘 | 975 | — | — | — | 2 0 | |
| 18 | 化學的に製造せるもの N ₂ | 燒入れ狀態 | 935 | — | — | — | | |
| 19 | 空氣からとりたるもの O ₂ | 鑄造の儘 | 975 | — | — | — | 2 + α | 寫真 11 參照 |
| 20' | O ₂ | 燒入れ狀態 | 975 | — | — | — | 3 10 | 寫真 12 參照 |
| 21 | CO | 鑄造の儘 | 975 | 2.48 | 2.37 | -0.11 | 4 0 | 寫真 13 參照 |
| 22 | CO | 燒入れ狀態 | 935 | — | — | — | | |
| 23 | CO ₂ | 鑄造の儘 | 975 | 2.48 | 2.04 | -0.44 | 1 30 | |
| 24 | CO ₂ | 燒入れ狀態 | 935 | — | — | — | 1 10 | |
| 25 | 空氣 | 鑄造の儘 | 975 | 2.48 | 2.06 | -0.42 | 1 50 | |
| 26 | 空氣 | 燒入れ狀態 | 935 | — | — | — | 2 10 | |

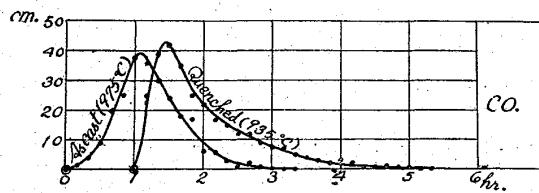
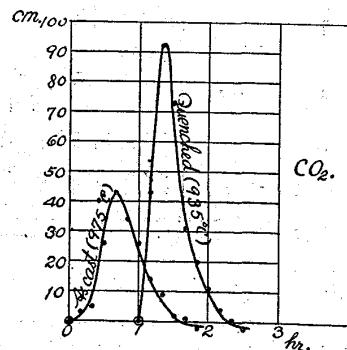
第 6 圖 a



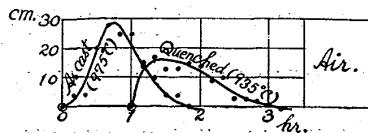
b



d



e



即ち試料は 10 時間燒鈍するも少しも黒鉛化しないのみならず却て收縮する。此收縮が何に原因す

るかは未だ不明である。燒鈍試料の組織を検するに何れも其表面は脱炭されて居るが中心部に於ては寫眞 4 (本論文に掲げた顯微鏡寫眞はすべて鑄造の儘の試料を燒鈍したるもの組織を示す) に示す如く炭素は殆んど全部化合状態に於て在存して居る。鐵或は鋼に對する水素の脱炭作用に就ては古來賛否兩様の説が唱へられたのであるが現今では一般に脱炭作用が認められて居る様である (8)。本實驗に於ても顯微鏡試験によつて此事實が認められたのは上に述べた通りであるが尙燒鈍前後に於ける全炭素量を比較すると第 5 表に示す如く水素の脱炭作用は寧ろ可成り大である結果を示して居る。

4. アムモニアの影響 實驗の結果は第 5 圖—b 並に第 5 表に示してある。即ち其結果は水素の場合と殆んど同様である。檢鏡の結果も略同じく試料の周邊は幾分脱炭せられ中央部は寫眞 5 に示す如く遊離セメンタイトは其儘殘留して居る。

5. メセンの影響 實驗の結果は第 5 圖—c 並に第 5 表に示す如く極めて徐々に黒鉛化するのであるが 10 時間燒鈍するも尙多量の遊離セメンタイトが殘留する事は寫眞 6 に見るが如くである。尙燒鈍試料の上には多量の遊離炭素が真黒く堆積して居た。これはメセンの分解によつて生じた炭素である。又本實驗の結果によるとセメンは白銑に對し幾分脱炭作用を及ぼす様である。

6. 窒素の影響 先づ亞硝酸曹達及鹽化アムモニアから化學的に造つた窒素を用ひて實驗を行ひ次に空氣から得た壓搾窒素を用ひた。其結果は第 5 圖—d 並に第 5 表に示す如くである。即ち何れの場合でも同じく窒素氣中では白銑の黒鉛化は極めて容易に進行する。燒鈍試料の組織は寫眞 7 に示す。

窒素の鐵及鋼に對する脱炭作用に就ては水素の場合と同じく賛否兩様の説 (9) があるが本實驗に於ては檢鏡並に分析の結果試料は燒鈍により幾分脱炭されたる事を認めた。

第 6 表

| 實驗番號 | 975°C に於て保持せる燒鈍時間 (時間 分) | | 摘要 |
|------|-----------------------------|----|---|
| 18 | 1 | 0 | 多量の遊離セメンタイト殘留す |
| 19 | 1 | 30 | 寫眞 8 に見る如く稍多量の遊離セメンタイト殘留す |
| 20 | 2 | 0 | 寫眞 9, 10 に示す如く微量の遊離セメンタイト殘留す (但し中央部) |

7. 酸素の影響

此實驗に於ては燒鈍中に生ずる酸化鐵が膨脹測定器を破損する事を怖れて別に此測定器と同様の裝置により同様の方法を以て 975°C に於て一定時間燒鈍して後其顯微鏡組織により第一段黒鉛化完了時間を決定した。其結果は第 6 表に示す如くである。此結果から此試料の第一段黒鉛化完了時間を 2 時間餘と決定した。

8. 一酸化炭素の影響 實驗の結果は第 5 圖—e 及第 5 表に示す如くである。燒鈍試料の表面は小量の炭素で掩はれて居た。寫眞 11 は燒鈍試料の組織を示す。即ち試料の黒鉛化は一酸化炭素氣流中では真空或は窒素氣流中に於けるよりも遙に徐々に進行する。

9. 炭酸瓦斯の影響 實驗の結果は第 5 圖—f 並に第 5 表に示す如くである。此瓦斯内に於て試料は極めて容易に黒鉛化する。此瓦斯は酸化性を有し爲めに試料は可成りの程度に酸化され且脱炭される事は檢鏡及分析の結果知られる。寫眞 12 は試料の内部の組織を示す。

11. 空氣の影響 實驗の結果は第5圖—g並に第5表に示す。即ち試料の黒鉛化は空氣氣流中に於ては極めて容易に進行する。燒鈍試料は何れも可成の程度に酸化且つ脱炭されて居た。寫眞13は燒鈍試料の中央部の組織である。

12. 結論 第5圖は前述の如く試料の黒鉛化時間と黒鉛化せるセメントタイトの全量に相當する試料の延びとの關係を表はすのであるが今黒鉛化時間と10分間に黒鉛化せるセメントタイトの量に相當する試料の延びとの間の關係を表はすと第6圖(a—e)となる。第5表は以上の結果を總括したものである。今真空中に於ける試料の第一段黒鉛化完了時間を標準として瓦斯内で燒鈍した場合を比較して見ると水素、アムモニア、メセン等は試料の黒鉛化を著しく阻害し、一酸化炭素及酸素は少しく阻害し、窒素、炭酸瓦斯及空氣は試料の黒鉛化に影響がない。次に真空中を除きて種々の瓦斯内に於ける第一段黒鉛化完了時間を比較すると炭酸瓦斯中に於ては最も短く空氣、窒素、酸素、一酸化炭素の順序となりメセン、アムモニア及水素の内に於ては最も長い。

尙第一段黒鉛化を完了せる試料の黒鉛化曲線(第5圖及第6圖)を比較すると第5圖に於ては曲線の高さ第6圖に於ては曲線と横軸が包む面積が用ひた瓦斯の種類によつて異なるを知る。即ち一酸化炭素或は窒素の如き還元性或は中性の瓦斯の内で燒鈍した場合が高さ最も高く面積最も大であるが炭酸瓦斯或は空氣の如き酸化性瓦斯の内で燒鈍すると低く且つ小となるのである。黒鉛化曲線の高さ或は之が包む面積は黒鉛化に與つたセメントタイトの量に相當するものであるが故に上の結果は多分試料を炭酸瓦斯、空氣等の内で燒鈍すると其内に含まれたる遊離セメントタイトの一部は黒鉛化する前に已に酸化される事を示して居る。

最後に試料内に生じたる燒戻炭素の形狀、大きさ及分布状態に關しては用ひた瓦斯の種類による何等の特異點も見出されなかつた。

何故に白銅の黒鉛化が之を包む雰圍氣の種類によつて上に述べたるが如く種々異なるかと云ふ問題は隨分六ヶ敷著者は淺學にして未だ之を解決するに充分なる根據を有して居ない。之は他日に譲り今は只實驗の結果を擧げたるに過ぎない。

第二節 試料Bに就ての實驗 (種々の溫度に加熱せる不純白銅の黒鉛化に及ぼす種々の瓦斯の影響)

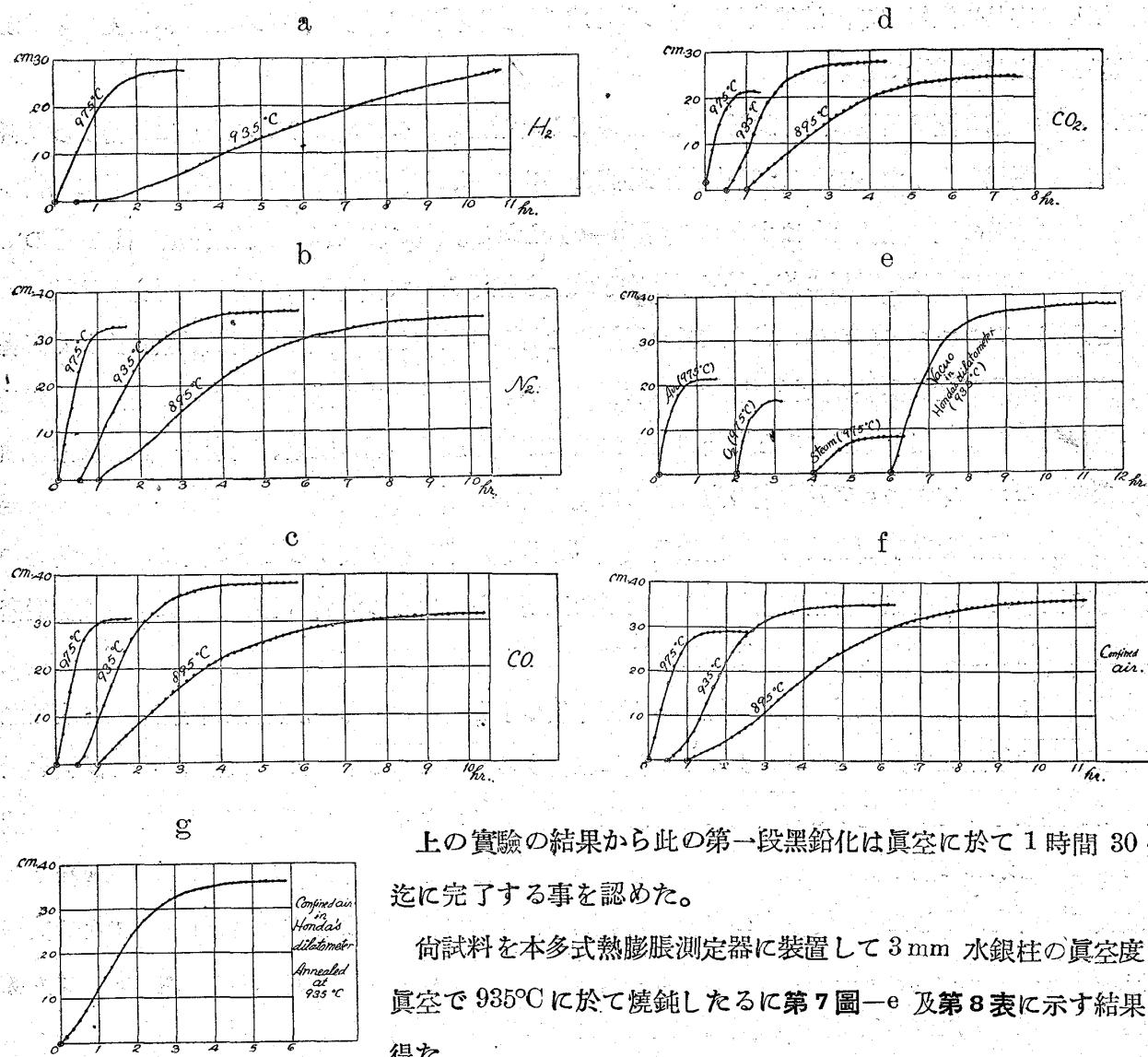
第7表

| 實驗番號 | 975°Cに於て保持せる燒鈍時間 (時間 分) | | 摘要 |
|------|----------------------------|----|--------------------|
| 27 | 0 | 30 | 可成り多量の遊離セメントタイト殘留す |
| 28 | 1 | 0 | 微量の遊離セメントタイト殘留す |
| 29 | 1 | 30 | 遊離セメントタイト全然存在せず |

1. 實驗方法 此實驗の目的は現今黒心可鍛鑄物の製造に用ひられて居る様な多量の不純物を含有して居る白銅の種々の溫度に於ける黒鉛化に種々の瓦斯が如何なる影響を及ぼすかを知るにある。それで試料として試料Bを探つた。實驗方法は前の實驗方法と全く同一である。

2. 真空中に於ける實驗 前實驗と全く同一方法によつて本實驗を行つた。其結果は第7表に示す。

第7圖



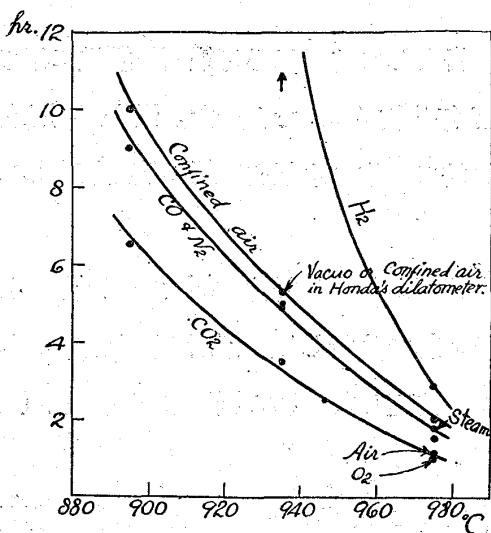
上の実験の結果から此の第一段黒鉛化は真空中に於て 1 時間 30 分迄に完了する事を認めた。

尙試料を本多式熱膨脹測定器に装置して 3 mm 水銀柱の真空度の真空中で 935°C に於て焼鈍したるに第7圖-e 及第8表に示す結果を得た。

第8表

| 實驗番號 | 測定器内に於ける 霧围氣の種類 | 燒鈍溫度 (°C) | 第一段黒鉛化 完了時間 (時間 分) | 實驗番號 | 測定器内に於ける 霧围氣の種類 | 燒鈍溫度 (°C) | 第一段黒鉛化 完了時間 (時間 分) |
|------|----------------------|--------------|--------------------------|------|---------------------------|--------------|--------------------------|
| 29' | 真 空 (但し石英管内) | 975 | 1 + α | 39 | CO_2 | 975 | 1 0 |
| 30 | 真 空 (但本多式熱膨脹測定器内) | 935 | 5 20 | 40 | CO_2 | 935 | 3 30 |
| 31 | H_2 | 975 | 2 50 | 41 | CO_2 | 895 | 6 30 |
| 32 | H_2 | 935 | 10 + α | 42 | O_2 | 975 | 1 0 |
| 33 | N_2 | 975 | 1 30 | 43 | 空 気 | 975 | 1 10 |
| 34 | N_2 | 935 | 5 0 | 44 | 水 蒸 氣 | 975 | 1 50 |
| 35 | N_2 | 895 | 9 0 | 45 | 本測定器内に閉じ込め られたる空氣 | 975 | 2 0 |
| 36 | CO | 975 | 1 30 | 46 | 同 上 | 935 | 5 20 |
| 37 | CO | 935 | 4 50 | 47 | 同 上 | 895 | 10 0 |
| 38 | CO | 895 | 9 0 | 48 | 本多式熱膨脹測定器内に 閉じ込められたる空氣 | 935 | 5 20 |

第8圖

 $C=2.74\%$, $Si=1.18\%$ 

2. 水素の影響 試料の温度を 975°C 及 935°C に保ちて焼鈍した。實驗の結果は第7圖-a, 第8表及第8圖に示す。

3. 窒素の影響 實驗の結果は第7圖-b, 第8表及第8圖に示す。

4. 一酸化炭素の影響 實驗の結果は第7圖-c, 第8表及第8圖に示す。

5. 炭酸瓦斯の影響 實驗の結果は第7圖-d, 第8表及第8圖に示す。

6. 酸素、空氣及水蒸氣の影響 何れも單に参考の爲め 975°C に於て其影響を測定したにすぎない。此内水蒸氣は蒸氣發生器から膨脹測定器内に蒸氣を導き入れたので通じた蒸氣の量は正確に測定出来なかつた。實驗の結果は第7圖-e, 第8表に示す。黒鉛化曲線の高さの低きは前述の如く此等の瓦斯の脱炭性に因るものである。

7. 本研究に使用せる熱膨脹測定器内に閉ぢ込められたる空氣の影響 膨脹測定器の瓦斯出口を閉ぢ入口にゴム管を連結して其先端を濃硫酸の内に浸し測定器内の空氣を外界と遮断して實驗を行つた。其結果は第7圖-f, 第8表及第8圖に示す。

8. 本多式熱膨脹測定器内に閉ぢ込められたる空氣の影響 著者が前研究(10)に於ける實驗に於ては常に本多式熱膨脹測定器の蓋を密閉し其内部と外氣とを遮断して焼鈍したのである。故に本研究の結果を前研究の結果に結び付ける目的で此實驗を行つた。實驗の結果は第7圖-g, 第8表及第8圖に示す。

9. 結論 以上の實驗の結果から試料Bに就ても又試料Aに於けると略同様の結果が得られた事を知る。尙本研究に於ては種々の温度に於ける試料の第一段黒鉛化完了時間に及ぼす炭酸瓦斯、窒素、一酸化炭素及水素の影響の相對的關係を明にし且つ本研究の結果を前研究(10)の結果に結び付けたのである。即ち試料の第一段黒鉛化は各温度に於て炭酸瓦斯内で最も短時間内に完了せられ、窒素及一酸化炭素内では前研究方法(10)によつて得られたと略同様の結果が得られ、或はこれより少しく短時間内に完了せられる傾向がある。水素内では試料の黒鉛化は阻害せられる。此水素の影響は温度が低い程著しくなる傾向が認められる。又試料Bに於ては試料Aに於ける程著しく表れない。

第四章 白銅の第一段黒鉛化に及ぼす或種混合瓦斯の影響

第一節 炭酸瓦斯を含む混合瓦斯の影響

1. 實驗方法 今迄の實驗の結果により白銅の第一段黒鉛化は炭酸瓦斯内に於ては割合短時間内に完了せられる事を確めた。本實驗に於ては炭酸瓦斯に白銅の黒鉛化に有害なる作用を及ぼさないと認

めたる一酸化炭素及窒素を配合して此等の混合瓦斯が白銑の黒鉛化に及ぼす影響、並に白銑に對する脱炭作用を調べた。

出來得るなれば本研究を實地問題に結び付ける爲めに實驗試料として普通黒心可鍛鑄物製造に用ひられて居る白銑の成分を有する試料 C を用ひた。瓦斯通氣量は毎分約 4 c.c. であつた。混合瓦斯は何れも水に極めて溶け易い炭酸瓦斯を含有して居るので本實驗に於ては常に水銀を瓦斯の遮斷液として使用して、用ひた瓦斯の成分が常に一定なる様に注意した。

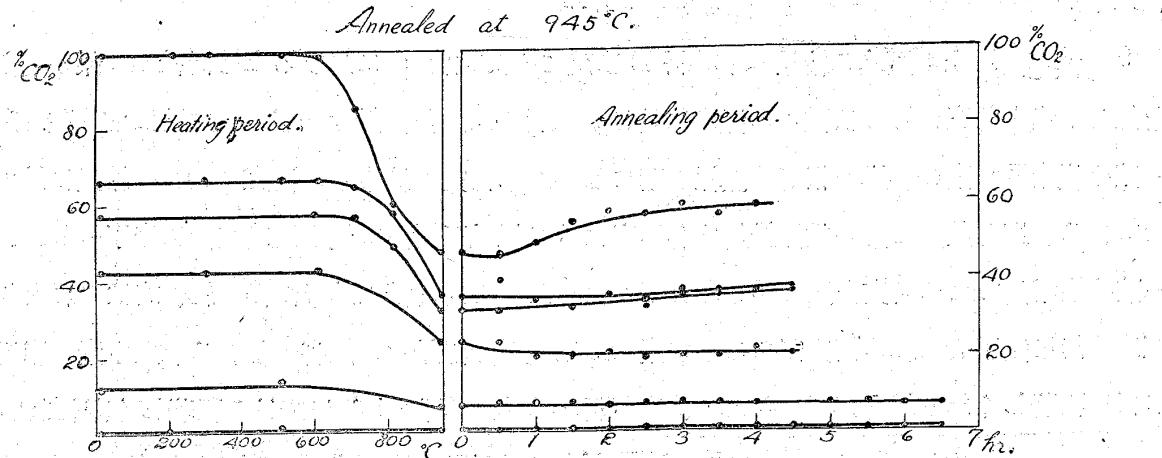
實驗前には用ひる瓦斯を分析し、實驗の途中に於ては膨脹測定器から出る排出瓦斯を一定の時間毎に捕集して其内の炭酸瓦斯時に之と共に酸素及一酸化炭素の量に就て分析し混合瓦斯の酸化作用の進行状態を窺ひ、其結果を焼鈍試料の脱炭度並に顯微鏡組織と對比研究した。第 2 圖は本實驗の裝置を示す。

本實驗を遂行するに先ち豫備實驗として試料を一酸化炭素中に於て 975°C, 945°C 及 915°C に保持して其第一段黒鉛化完了時間を測定したるに第 9 表に示す如き結果を得た。

第 9 表

| 實驗番號 | 使用せる瓦斯の成分(容積百分率) | | 燒鈍溫度(°C) | 第一段黒鉛化完了時間(時間分) | 試料の炭素量(%) | | | 實驗番號 | 使用せる瓦斯の成分(容積百分率) | | 燒鈍溫度(°C) | 第一段黒鉛化完了時間(時間分) | 試料の炭素量(%) | | |
|------|------------------|-----|----------|-----------------|-----------|------|-------|------|------------------|----|----------|-----------------|-----------|------|-------|
| | CO ₂ | CO | | | 燒鈍前 | 燒鈍後 | 差 | | CO ₂ | CO | | | 燒鈍前 | 燒鈍後 | 差 |
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| 49 | 0 | 160 | 975 | 3 30 | 2.75 | — | — | 53 | 42 | 58 | 945 | 4 10 | 2.75 | 2.48 | -0.27 |
| 50 | 0 | 100 | 945 | 6 0 | 2.75 | 2.69 | -0.06 | 54 | 57 | 43 | 945 | 4 10 | 2.75 | 2.42 | -0.33 |
| 51 | 0 | 100 | 915 | 11 0 | 2.75 | — | — | 55 | 66 | 34 | 945 | 4 30 | 2.75 | 2.37 | -0.38 |
| 52 | 12 | 88 | 945 | 5 0 | 2.75 | 2.62 | -0.13 | 56 | 100 | 0 | 945 | 3 30 | 2.75 | 2.24 | -0.51 |

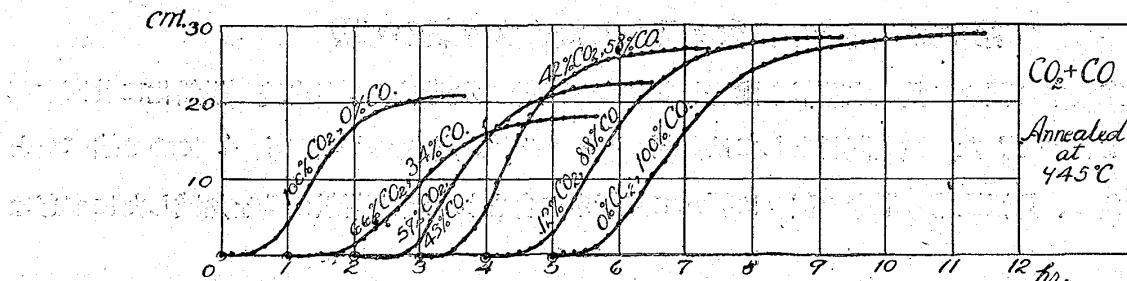
第 9 圖



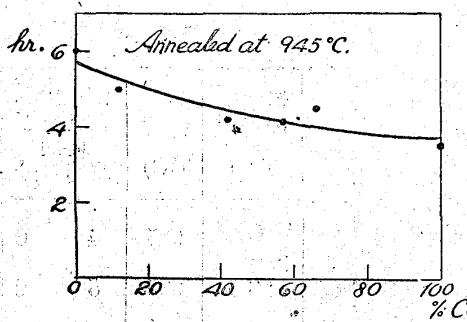
又加熱期及 945°C を保持せる焼鈍期に於ける排出瓦斯の成分の變化は第 9 圖に示す如くである。圖に於て横軸は溫度或は燒鈍時間を表はし縦軸は排出瓦斯中の炭酸瓦斯の量を表はす。即ち一酸化炭素中に於て白銑を焼鈍すれば排出瓦斯の成分は實驗中殆んど變化がない事を示す。

2. 炭酸瓦斯及一酸化炭素よりなる混合瓦斯の影響 本實驗の結果は第 10 圖、第 9 表及第 11 圖に示す。

第 10 圖



第 11 圖



即ち炭酸瓦斯の量が増加するに従て試料の第一段黒鉛化完了時間は漸次短縮せられる。實驗中に於ける排出瓦斯の成分の變化は第 9 圖に示す。即ち排出瓦斯の成分は何れも 600°C迄は變化がないが同溫度を越すに及び炭酸瓦斯の量は俄に減じ其代りに一酸化炭素の量が増加する。而して 945°Cに達すると炭酸瓦斯の量は初めの含有量の約 2 分の 1 に減する。燒鈍期に於ては炭酸瓦斯の含有量は時間の経過と共に殆んど變化しない。只炭酸瓦斯の含有量が大なる混合瓦斯を使用した場合には燒鈍時間の経過と共に排出瓦斯中の炭酸瓦斯量は漸次増加する傾向が認められる。排氣瓦斯中に於ける炭酸瓦斯含有量の減少は即ち混合瓦斯が試料に對して酸化作用を及ぼした結果で從つて第 9 圖は炭酸瓦斯含有量を異にした混合瓦斯が試料に對する酸化作用の過程を示すものと考へられる。此圖で知られる様に混合瓦斯の炭酸瓦斯含有量が多い程試料に對し強烈なる酸化作用を及ぼす。試料の酸化は試料の脱炭を伴ふ。試料の脱炭度と混合瓦斯との關係は第 9 表に示してある。

3. 炭酸瓦斯 20% 及窒素 80% よりなる混合瓦斯の影響 本實驗の結果は第 10 表に示す。

第 10 表

| 實驗番號 | 使用せる瓦斯の成分(容積百分率) | | | 第一段黒鉛化完了時間(時間分) | 試料の炭素量(%) | | |
|------|------------------|----------------|-----|-----------------|-----------|------|------|
| | CO ₂ | N ₂ | 水蒸氣 | | 燒鈍前 | 燒鈍後 | 差 |
| 57 | 20 | 80 | 0 | 5 0 | 2.75 | 2.52 | 0.23 |
| 58 | 20 | 殘部 | 存在す | 6 20 | 2.75 | 2.36 | 0.39 |

此結果は炭酸瓦斯 20%、一酸化炭素 80% よりなる混合瓦斯を使用した場合と略同じである。(第 11 圖参照)

4. 水蒸氣を含む前記混合瓦斯(炭酸瓦斯 20%、窒素残部)の影響 炭酸瓦斯 20%、窒素 80% よりなる混合瓦斯を恒温槽内で 21°C を保ち且つ豫め炭酸瓦斯を以つて飽和せしめたる水中を通過せし

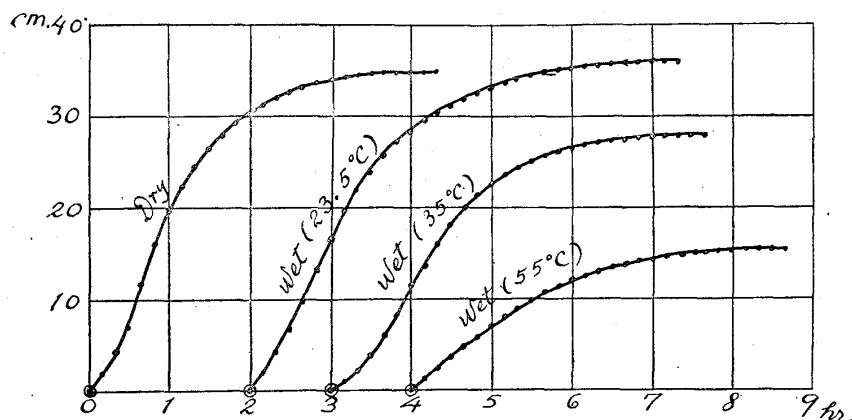
めたる後膨脹測定器に送つて實驗した。此瓦斯は略 21°C に於ける蒸氣壓に近い蒸氣壓を有して居る筈である。實驗の結果は第 10 表に示す。即ち斯る混合瓦斯中に含有せられたる水蒸氣は試料の黒鉛化を阻害する傾向が認められた。

第二節 窒素中に含有せられたる水蒸氣の影響

此實驗は窒素中に種々の量の水蒸氣を配合し此混合瓦斯殊に水蒸氣の量が白銑の黒鉛化に及ぼす影響を調べる目的とした。實驗試料としては試料 D を用ひた。實驗方法は前節、4. に於て述べたと全く同一である、只恒温槽の溫度を種々に變へて瓦斯中に含まれたる水蒸氣の量を加減したにすぎない。

實驗結果は第 12 圖及第 11 表に示す。

第 12 表



第 11 表

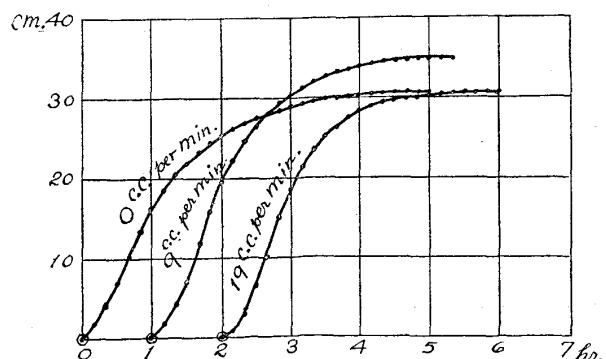
| 實驗番號 | 恒温槽の溫度 (°C) | 燒鈍溫度 (°C) | 第一段黒鉛化完了時間 (時間 分) |
|------|-------------|-----------|-------------------|
| 59 | 乾燥瓦斯を用ひ | 935 | 4 0 |
| 60 | 23.5 | 935 | 5 0 |
| 61 | 35.0 | 935 | 4 20 |
| 62 | 55.0 | 935 | 4 20 |

以上實驗の結果によると此の實驗範圍に於ては窒素中の水蒸氣の量は試料の脱炭度には可成りの程度に影響を及ぼすも其第一段黒鉛化完了時間には餘り著しき影響を及ぼさない。只水蒸氣含有量比較的小なる瓦斯が試料の黒鉛化に最も有害なる作用を及ぼす様である。

第五章 白銑の黒鉛化に及ぼす窒素氣流速度の影響

瓦斯が白銑の黒鉛化に關係あるものとすれば膨脹測定器内に通じたる其瓦斯の量が白銑の黒鉛化に影響を及ぼす事と考へられる。今は之に關する一實驗として膨脹測定器内に通ずる窒素の量を種々變へて試料 D の燒鈍實驗を行つた。實驗の結果は第 13 圖及第 12 表に示す。

第 13 表



第 12 表

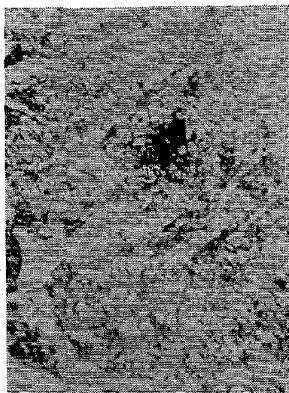
| 實驗番號 | 瓦斯每分通氣量 (c.c.) | 燒溫度 (°C) | 第一段黒鉛化完了時間 (時間 分) |
|------|----------------|----------|-------------------|
| 63 | 0 | 935 | 4 30 |
| 64 | 9 | 935 | 4 0 |
| 65 | 19 | 935 | 3 30 |

顯微鏡寫眞説明

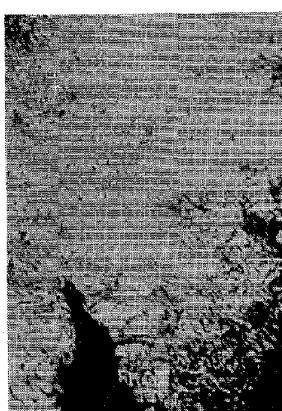
| | |
|--------|--|
| 寫真番號 1 | 試料 A を真空中にて 975°C 迄加熱し直ちに空氣冷却せるもの (實驗 5) |
| " 2 | 試料 A を真空中にて 975°C を1時間保持したる後空氣冷却せるもの (實驗 6) |
| " 3 | 試料 A を真空中にて 975°C を1時間30分保持したる後空氣冷却せるもの (實驗 7) |
| " 4 | 試料 A を水素中にて 975°C を10時間餘保持せるもの (實驗 9) |
| " 5 | 試料 A をアムモニア中にて 975°C を9時間餘保持せるもの (實驗 11) |
| " 6 | 試料 A をメセン中にて 975°C を10時間餘保持せるもの (實驗 13) |
| " 7 | 試料 A を窒素中にて 975°C を1時間50分餘保持せるもの (實驗 15) |
| " 8 | 試料 A を酸素中にて 975°C を1時間30分保持せるもの (實驗 19) |
| " 9 | 試料 A を酸素中にて 975°C を2時間保持せるもの (實驗 20) |
| " 10 | 同 上 |
| " 11 | 試料 A を一酸化炭素中にて 975°C を3時間10分餘保持せるもの (實驗 21) |
| " 12 | 試料 A を碳酸瓦斯中にて 975°C を1時間30分餘保持せるもの (實驗 23) |
| " 13 | 試料 A を空氣中にて 975°C を1時間50分餘保持せるもの (實驗 25) |

• 何れも硝酸のアルコール溶液で腐蝕す。

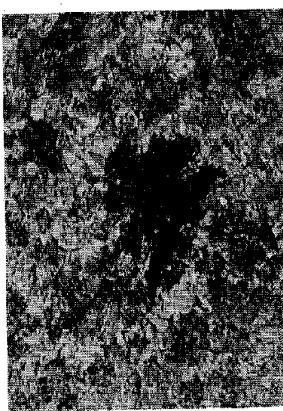
• 何れも鑄造の鑄の試料を焼鍛せるものゝ組織である。



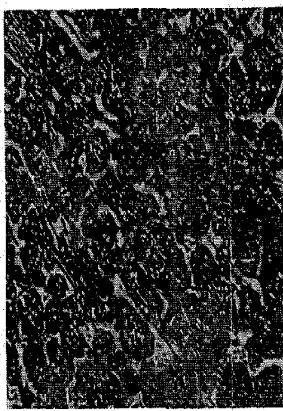
1 ×600



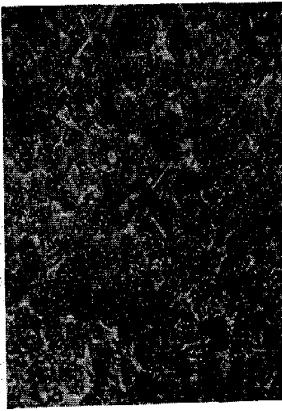
2 ×600



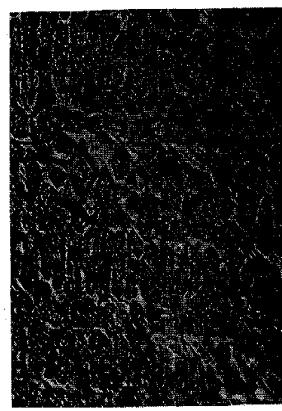
3 ×300



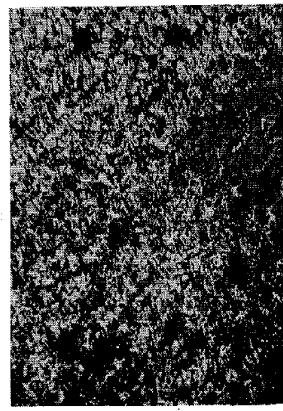
4 ×100



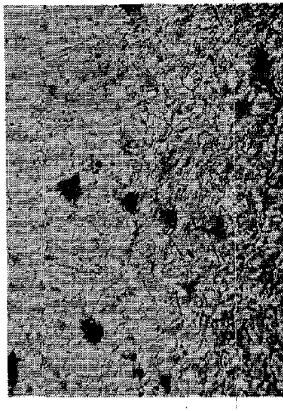
5 ×100



6 ×100



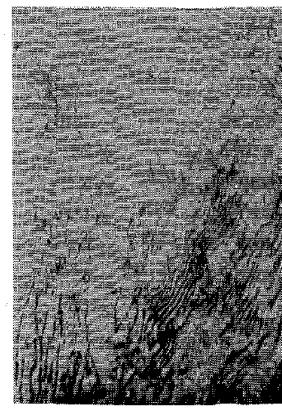
7 ×100



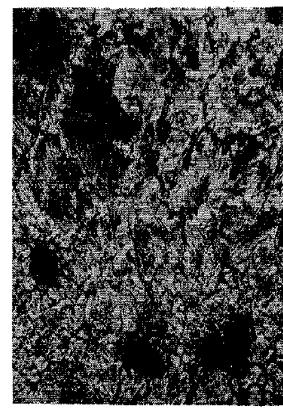
8 ×100



9 ×100



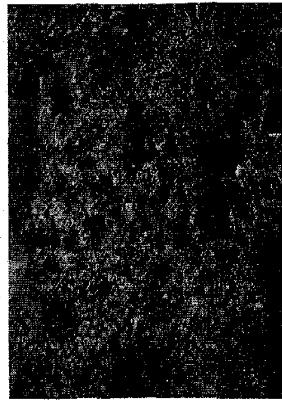
10 ×600



11 ×100



12 ×100



13 ×100

上の実験の結果によると窒素の通気量は実験の結果に著しき影響を及ぼさないのであるが窒素の通気量が増加するに従ひ試料の第一段黒鉛化完了時間は漸次短縮される傾向が認められる。

總括

以上實験の結果を總括すると次の如くなる。

- (1) 任意の瓦斯氣流中で白銅を加熱し其熱膨脹を測定し得る測定器を考案して本研究を行つた。
- (2) 硅素以外に純粹なる成分よりなる白銅を種々の瓦斯雰圍氣で一定の溫度に於て燒鈍して其第一段黒鉛化完了時間を測定し之に及ぼす種々の瓦斯の影響を總括的に確めた。
- (3) 普通可鍛鑄物製造に用ひられる白銅の成分を有する試料を種々の瓦斯氣流中で種々の溫度に於て燒鈍し其第一段黒鉛化完了時間に及ぼす種々の瓦斯の影響と燒鈍溫度との關係を求めた。
- (4) 白銅を炭酸瓦斯内で燒鈍すれば其第一段黒鉛化は一酸化炭素或は窒素内に於けるよりも遙に短時間内に完了する。
- (5) 窒素は白銅の黒鉛化に無關係でない。
- (6) 水素、アムモニア及メセンは白銅の黒鉛化を著しく阻害する。
- (7) 炭酸瓦斯に一酸化炭素或は窒素を配合し斯して得たる混合瓦斯が白銅の黒鉛化に及ぼす影響を測定した。
- (8) 瓦斯中に含まれたる水蒸氣が白銅の黒鉛化に及ぼす影響を二、三、測定した。
- (9) 窒素氣流の量が白銅の黒鉛化に及ぼす影響を測定した。

文獻

- | | |
|--|--|
| (1) St. u. E.; 47, (1927), 698. | (7) 齋藤、澤村: 前出論文参照. |
| (2) 東北大學理科紀要; 10, (1921), 273. | (8) Johnson & Seth: J. Iron & Steel Inst.; (1926), No. II., 295. |
| (3) J. Amm. Foundrymen's Assn.; 33, (1926), 574. | Schenck: Z. anorg. Chem.; 164, (1927), 145. 等 |
| (4) Trans. Amm. Soc. St. Treat. 11, (1927), 691. | (9) Johnson & Seth: 前出論文参照. |
| (5) 齋藤、澤村: 鐵と鋼; 12, (1926), 1006 等 | (10) 齋藤、澤村: 前出. |
| (6) Piwowarsky: St. u. E.; 45, (1925), 2001. 菊田博士: 金屬の研究; 3, (1926), 199. | |

本研究は京都帝大教授齋藤大吉博士の御指導の下で遂行せられたもので同博士の御厚情に對し深大なる感謝の意を表す。