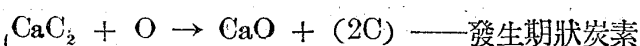
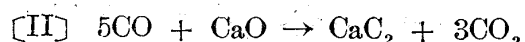
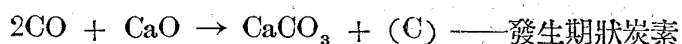
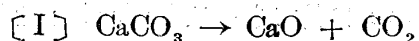


講演後記

緒言

平岡正哉

筆者は第2章 III 節に於て Cupola Slag が鐵の滲炭に對して重大なる影響を與ふる事實を認め、その作用を basic slag の所謂接觸作用に歸し Cupola 爐内に於ては



の如き反應が成立し Basic slag の存在に於て爐内の炭素(骸炭)或は瓦斯(CO)より發生期狀の炭素を遊離し、滲炭を進捗せしむるものであると考へた。

然し講演に際しては、鐵の滲炭作用を爐の過熱熔解操業と一緒に論じたる關係上、滲炭作用に關して餘り立ち入りたる論述は却つて全體の理論を煩雜ならしむる恐れがあつたので止めた。

然し第3節に述べたる現象は余の滲炭の理論に對して最も重大なる根據となるものであり、又講演に際して、齋藤先生よりも御注意があつたので、再び茲に余の經驗及び實驗の要點を繰り返してその見解を明かにせんとする。

I 爐内に於ける鐵の滲炭現象に對する講演要領

余は講演に於て鐵の熔解後の滲炭作用として2つの主なる作用を認めて居る。

1. 其の1つは固體炭素と molten metal との直接反應であつて鐵の炭素溶解度は一般の反應と同様に hearth temperature の上昇に従つて増大し、又 hearth 内の保持時間と共に進行すべきであることは少しも疑ひのないことである。然し余の經驗は爐内に於ける實際の滲炭作用の全部をこの作用に歸すことは出来なかつた。その例として

- i) 高爐の構造及び操業方法の變遷によつて hearth temperature の低いと思はれる様な場合にもよく滲炭作用が進行する事實
- ii) 單に hearth temperature から言へば Cupola 内よりも遙かに高温度にあるべき電氣爐の hearth 内に於ては滲炭作用が遙かに困難なる事實
- iii) 及び Cupola にて熔解したる molten metal を一層高温度にある電氣爐に移すと却つて炭素量を減少する等の事實によりて説明した。

2. 依つて余は第2の作用として爐内に於ける Reducing atmosphere の影響を考へたのであつて、第1章 III 節に述べたる余の Semi steel melting に於ける多くの經驗はこの現象の存在を立證すべき事實と考へる。

然しこの時の變化が如何なる順序をとるかと言ふところが問題なのであつて勿論 鐵と瓦斯との間に直接 $2\text{CO} + 3\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$ の如き反應が成立し得るものなることを否定すべき何等の根據がない。

然し余の經驗によると、この反應のみでは尙説明することの出來ぬ多くの現象があるのである。

その例として

- (i) 電氣爐で合成鉄鐵を作る場合 Graphite 或は Coke によつて加炭せしめようとしても Blow hole が出來て滲炭は或る程度以上仲々進行せぬが同一 atmosphere に於ても一旦 Basic slag を作つて置くと容易に滲炭が進行し clear な Metal が得られる事實。
- (ii) 又 Cupola melting に於て同一 atmosphere & temperature に於ても Slag の Basicity の變化のみによりて炭素含有量を著しく變化し得ると言ふ操業上の事實。
- (iii) 又 Crucible melting に於てさへも Slag の Basicity の増加によつて Slag 中の鐵が還元し得る事實等を述べた。又後述する實驗 I 乃至 V の如きは一層この現象を明かにする事實である。依つて余は是等の原因を説明するため第 3 の原因として Basic slag 或は CaO の Catalytic action を考へたのであつて、Slag の Basicity が増加すると Slag 間に於て $\text{CaO} \rightleftharpoons \text{CaC}_2$ 或は $\text{CaO} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$ の如き平衡反應が active に進行するためこの作用によつて炭素或は瓦斯中の炭素が容易に原子状態をとり滲炭作用を favour するものであると考へたのである。余のこれより詳述せんとする所はこの Slag が鐵の滲炭作用に及ぼす機構に就いてある。

II Slag が鐵の滲炭作用に及ぼす機構概論

所でこの第 3 の理論に對する一般的の非難は次の如きものであると考へる。

即ち假令事實上 Slag の effect が考へられるとしても Slag 中に於て CaO は結局無變化であり、 CaCO_3 或は CaC_2 の如き物質が Slag 中に於て存在して居ると言ふ證據が明かでない。

故に $\text{CaO} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$ 或は $\text{CaO} \rightleftharpoons \text{CaC}_2$ の如き化學反應を考へるのは無理であつて、斯かることが許されるとなると一般にどんな反應でも考へてよいことになる。

故に滲炭作用は固體炭素と鐵との直接反應と考へて置くことが一番穩當であると言ふのである。

この非難は誠に尤もであつて一般に、化學式は化學平衡状態に於て存在すべき物質間の平衡關係を取り扱つたものであるから、平衡状態に於て CaCO_3 及び CaC_2 が認められないならば上式は化學反應式として不合理である。然し余は後述するが如き現象によつて Slag 中に於て CaCO_3 及び CaC_2 の存在を認めて居るのである。

又余がこの反應式を用ひたのは CaO の接觸作用、即ち鐵炭素が化學平衡に達するまでの原子反應の機構を示すためであつて、CaO は外見上無變化の様であつても、原子化學的には明かに反應に與つて居る筈であるので、その反應の順序を示すため假に化學式を用ひたのである。故に余の理論によつて重大なのは CaO の接觸作用の事實とこの作用による原子狀炭素の存在であつて反應式その

ものには餘り重大きを置いて居らないのである。

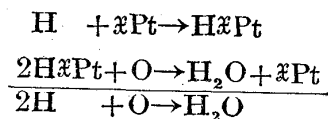
詳言すると元來接觸作用なる名稱はある物質が外見上何等の化學反應を生ぜずして他の物質間の化學反應を促進せしめたる時に名づけられたるものである。

然しこの作用も原子的に考ふれば立派な反應であるから觸媒が働いた場合にこの存在を無視しては實際の變化の機構を示すことは出来ない筈である。

例へば一例を擧げると

今分子狀の水素と酸素とを赤熱せる白金の存在に於て接觸せしむる時は容易に反應して水を生ずるが白金は外見上無變化であるため、之を白金の接觸作用と言ふ。然し金屬の存在に於て、水素と酸素とが化學反應を促進されると言ふことは原子的に考ふれば、先づ金屬の表面に水素原子が原子として宿ることに基因するのであつて、この原子狀の水素が活潑であるため直ちに酸素と結合して水となるものであると考へられるのである。而してこの場合、分子狀の水素を分解して金屬の表面に宿らせる力は何であるかと言ふと、之は金屬原子と水素分子中の箇々の原子との間に働く引力によるものなのである。

故にその實際の變化を假りに分子化學式を借りて現はすものとすれば



の如きものであると考へられる。

即ちこの場合白金が外見上無變化であると言ふことは上段の變化に比して下段の變化が急速なるため、白金と水素との反應生成物が認められなかつただけであつた事實は白金も明かに反應に與つて居つたと考ふべきである。唯だ從來この種の反應が無視されて居たのは吾々が勝手に接觸作用なる名稱によつてこの種の作用に對する無効を蔽ふて仕舞つて居たからである。

Slag の場合も同様であつて、Slag の存在に於て鐵の滲炭作用が進行すると言ふことは Slag の存在が、瓦斯或は炭素と何等かの反應を生じて原子狀炭素の移動を容易ならしめたるものであると考ふべきで、假令 Slag が外見上無變化であるからと言つてその作用を neglect して仕舞ふべきものではない。

依つてこの時の變化が如何なる順序をとつて進行するかと言ふことが最後の問題となるのである。然しこの問題を論ずる前に先づ次の實驗に就いて述べて置くことが必要である。

III 鐵の滲炭に對する Slag の影響の實驗

實 驗 I

最初の實驗は各 3kg の mild steel punch scrap を夫々黒鉛のみ、或は黒鉛と Cupola slag、又は黒鉛、Cupola slag 及び石灰石、或は生石灰等と共に Graphite crucible 中にて熔解し、熔解後 1 時

間加熱したる後鑄型中に Cast し Steel の滲炭状態を調べたるものである。

詳細は Table I で明らかであるが、之れによると

- i 鐵と炭素との直接接觸によつては滲炭困難で又製品は酸化物を含み、Gas による blow hole が多い。
- ii 然し Cupola slag を加へたるものに於ては稍々滲炭作用が進行して blow hole を含まぬ。
- iii 又 Cupola slag 及び CaCO₃ の兩者を加へたるものに於ては滲炭作用と共に還元作用が行はれ Crucible wall 中の硅酸が硅素として還元するため鐵は完全なる Cast iron となつて居ることが認められた。

Table I

Test Mark		804(A)	(B)	(C)	(D)
試料の配合	Mild Steel Punch Scrap	3kg	3kg	3kg	3kg
	Graphite	100gr	100gr	100gr	100gr
	Cupola Slag	—	500gr	500gr	500gr
	Limestone(CaCO ₃)	—	—	100gr	—
	Lime (CaO)	—	—	—	60gr
熔試料後分析	T. C	2.00%	2.47	3.15	1.96
	P	0.032	0.030	0.036	0.038
	S	0.050	0.051	0.045	0.045
	Cu	0.053	0.051	0.057	0.053
	Mn	0.480	0.310	0.480	0.300
	Si	0.284	0.327	0.710	0.255
其他	熔解後の状態	Blow Hole 及び酸化物を含み尚ほ Steel の状態を呈す。	Blow Hole なし酸化物の折出少なし。白銹の状態を呈す。	Blow Hole 及び酸化物を含まず、風銹の状態を呈す。	Blow Hole 及び酸化物を含み尚ほ Steel の状態を呈す。
	熔解温度 熔解時間	1,540°C 熔融後1時間	1,550°C 同左	1,540°C 同上	1,540°C 同上
試料 Cupola Slag の分析	{ Al ₂ O ₃ 1.831 Fe ₂ O ₃ 1.54 FeO 2.35 MnO 1.97 CaO 27.23 MgO 2.41 S 0.36 SiO ₂ 47.26 P ₂ O ₅ tr CO ₂ tr				

これは明かに Basic slag の存在か炭素の滲炭或は還元作用を促進せしめたるものと考へられる。但しこの實驗に於て最も注意すべき現象は CaCO₃ と CaO との作用の相違であつて、CaCO₃ を加へたる場合には滲炭作用のみならず硅素の還元まで行われて居るのに CaO の場合には Graphite のみの場合と同様滲炭作用が微弱で又 Gas hole が多かつた。

之は驚くべき事實であつて従來考へられて居る様に 800°C 以上に於ては CaCO₃ では全部分解して CO₂ を放出し結局 CaO となつて居るものとすれば Slag 中に於ける CaO と CaCO₃ との作用は同一でなければならぬ。然し事實は甚だしい相違となつたのである。

實驗 II

依つてこの現象を確めるため、第2回の實驗を行つた。この場合の試料は第1回の場合の C; D と全く同様であるが、唯だ CaO の量を増して 100gr とし、又熔融後の加熱時間を2時間としたのである。然るにこの場合 A. B. と同 Crucible wall は Slag line より甚だしく侵蝕され Crucible を取り

出す場合 Slag が over flow したので Slag の分析は出来なかつた。凡て Crucible 侵蝕の状態は寫眞の如くである。

而して實驗の結果は Table の如くで A は T.C 3.55, Si 0.752 を含み完全に Cast iron となつて居るのに B は T.C 2.04, Si 0.729 を含み尙ほ鋼の状態を呈して居た。即ちやはり CaO と CaCO₃ とに於て作用に甚しい差のあることが解つたのである。

但し、兩者の場合共に硅素量を増加して居るのは注意すべきことであつて、之れは明かに Crucible wall の硅酸が炭素によつて還元されたものであるが、CaO 及び CaCO₃ は共にこの還元作用を促進する働きを有することが解る。

		Table II		實 驗 III	
試料	Test Mark	807(A)	807(B)	この硅素還元の事實を確め	
	M.S. Punch Scrap	3kg	3kg	るため 3 度次の如き實驗を行	
	Graphite	100gr	100gr	つた。これは前回と全く同様	
	Limestone(CaCO ₃)	100gr	—	の配合に銀砂を加へて熔解し	
	Lime (CaO)	—	100gr	たるもので、又同時に Steel に	
熔試料後分析	Cupola Slag	500gr	500gr	黒鉛及び銀砂の 2 者を加へた	
	T.C	3.550	2.04	るもの及び黒鉛、銀砂、Slag	
	P	0.033	0.044	の 3 者を加へたるものを熔解	
	S	0.053	0.063	して、これ等相互間の硅素還	
	Cu	0.053	0.060	元の程度を比較したのであ	
	Mn	0.450	0.420	る、Table III はその結果で	
	Si	0.752	0.729	あるが銀砂のみもの及び銀砂と slag の二者を加へたるものに比して CaO 及び CaCO ₃ の存在が	
試料の状態		Blow Hole 及び酸化物を含まず、完全なる Cast Iron の状態を呈す。尙 Slag 中より凝固と同時に多量の黒鉛を析出せり。	Blow Hole を含み、Steel の状態を呈す。		
熔 解 温 度		1,550°C	1,545°C		

		Table III			
試料配合	Test Mark	HH819(A)	" (B)	" (C)	" (D)
	M.S. Punch Scrap	3kg	3kg	3kg	3kg
	Graphite	100gr	100gr	100gr	100gr
	銀 砂	100gr	100gr	100gr	100gr
	Cupola Slag	500"	500"	500"	—
熔試料析	Limestone	100"	—	—	—
	Lime	—	100	—	—
	T.C	3.34	2.97	2.03	2.04
	P	0.047	0.051	0.053	0.037
	S	0.045	0.048	0.053	0.054
	Cu	0.055	0.078	0.064	0.051
	Mn	0.350	0.390	0.410	0.480
Si	0.980	0.686	0.326	0.237	
状 態		Blow Hole 及び酸化物を含まず、完全なる Softci となる、Crucible 破れて Slag の分析を行はず、但し Slag 中よりは凝固と同時に多量の黒鉛を析出せり	白銑状態を呈し尙多くの Blow Hole を含む Crucible 破れて Slag 採取出来ず。	Blow Hole を含まず。Steel 状態を呈す。	Blow Hole 及び酸化物を含み Steel 状態を呈す
熔 解 温 度		1,555°C	1,570°C	1,540°C	1,570°C
時 間		熔融後 1 時間	同 左	同 上	同 上

尙上例實驗に於ては、㊸及び㊹の場合が特に熔融温度が高かつたのであるが、その結果㊹の場合は前2回の實驗に比して滲炭作用が遙かに大きくなつた。

依つて之れは熔融温度の上昇によつて CaO の働きが増大したためであると考へ、その影響を確めるため、再び㊹の配合のもののみを 1,600°C に熔融した。その結果は次表の如く尙一層滲炭及び還元作用が増大して居つた。

Mark	T.C	P	S	Cu	Mn	Si
HH 880	3.06	0.037	0.046	0.054	0.45	0.714

但し孰れの場合に於ても CaCO₃ の方が CaO に比して滲炭及び還元作用を促進する働きが大なることが明かとなつた。依つて余はその理由として次の如き反應を考へて Slag の存在による滲炭作用の機構を説明したのである。

IV Slag が滲炭作用を促進する機構に就て

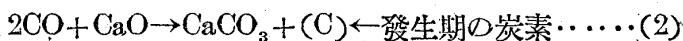
今 Crucible 中に加へられたる CaCO₃ は結局ある温度に於て分解し $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \dots (1)$ なる反應によつて大部分 CaO として slag 中に入れるものと考へられる。

然し上式は勿論平衡反應であるから $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}$ なる反應と共に $\text{CaO} \rightarrow \text{CaCO}_3$ なる反應も存在すべきである。

故に今 CaCO₃ の分解によつて Slag 中に於ける CaO の Concentration を増加すれば又同時に Slag 内に於て $\text{CaO} \rightarrow \text{CaCO}_3$ なる反作用も増加すべきであつて、その時の温度氣壓に對して一定の Concentration に達するまでは常に $\text{CaO} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$ なる反應が繰り返へざるべきである。

而もこの時の反作用は常に必らずしも $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ なる變化をとらずして、爐内の Reducing atmosphere の存在に於て $2\text{CO} + \text{CaO} \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{C} \dots (2)$ なる反應の存在が考へられるのである。

故に結局 Slag 中に於ては lime は外見上無變化の如く思われるが事實は瓦斯の存在に於て常に



なる反應が成立し $\text{CaO} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$ なる平衡反應を繰り返して居るのであつて、その結果として CO 瓦斯中より炭素を發生期の状態で遊離し、この遊離されたる炭素が活潑なるため容易に鐵の滲炭或は硅素、鐵の還元が行はれるのであると考へられるのである。

以上が余の滲炭作用に及ぼす機構であるが、上例 CaO と CaCO₃ とに於て滲炭作用を著しく相違するの、實に最初に CO₂ 瓦斯を含むと否とに depend するのであると考へるのであつて CaCO₃ に於ては $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CaO}$ なる變化によつて生じたる CO₂ が直ちに Crucible wall 或は附加炭素と作用して $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ となり續いて $2\text{CO} + \text{CaO} \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{C}$ なる變化を生ずることが出来るが CaO として加へられるものはこの反應を生ずべき瓦斯の存在少なきため反應が遅れるのであると

考へる。

又余は講演に於て、鐵と炭素との直接反應による加炭は困難であつて電氣爐操業に於ても直接木炭或は骸炭によつて Steel に加炭しようとするに瓦斯を發生して blow hole を含み完全なる銑鐵を作り難いことを述べたが、上述實驗に於ても同様鐵と Graphite のみを熔解したる場合に於ては滲炭の進行困難なる上多くの瓦斯を發生して blow hole を生ずることを認みて居る。

即ち以上の現象は少くとも固體炭素は滲炭に際しては共存する酸化物或は atmosphere によつて容易に瓦斯化し得るものなることを示すものであつて、筆者が CaO と CaCO₃ との滲炭作用の相違を CO₂ の存在すると否とに歸し CO₂ の存在は炭素を容易に瓦斯化せしむるものなりと述べたる余の假説に對して有利である。

尙ほ筆者は講演に際して既述實例によりて爐内に於ける滲炭作用の大部分を瓦斯と鐵との直接滲炭作用と考ふることに不合理なることを述べたが上述實驗に於ても同様の事實が認められるのである。

即ち上述實驗に於ても考へ様によつては CaCO₃ の存在が滲炭作用を促進する理由を、先づ CaCO₃ が直接炭素と作用して $\text{CaCO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{CaO} + 2\text{CO} \dots (3)$ なる變化によつて CO 瓦斯を作り、この發生したる CO 瓦斯が直接鐵と作用して $2\text{CO} + [3\text{Fe}] \rightleftharpoons [\text{Fe}_3\text{C}] + \text{CO}_2$ なる變化によつて、滲炭作用を favour するためなりとも考へられる。

然し余はこれを否定するのであつて、若し CaCO₃ の滲炭速度増加の原因が

$\text{CaCO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{CaO} + 2\text{CO}$ なる reaction によるものとする、100gr の CaCO₃ の存在によつて促進さるべき滲炭量は 3kg の鐵に對しては僅かに $12/3,000 = 0.4\%$ に過ぎず實際の滲炭作用を説明せぬ。

又この説によると CaO は瓦斯を發生せざるにより、滲炭には無關係となるが、實際には CaO も滲炭及び還元を促進する働きが大きいのである。

故に以上の實驗は凡て固體炭素或は瓦斯と鐵との直接反應としては實際の場合に於ける全體の滲炭作用を説明出來ないのである。

再言すると、鐵の滲炭現象を平衡理論によつて鐵と固體炭素或は瓦斯との間の直接反應に歸し



の如き化學式によつて示すことは勿論差し支へないと考へる。

但し以上は單に平衡状態に於ける鐵と炭素或は瓦斯との間の關係を示して居るのに過ぎないのであつて、この平衡状態に達するまでの實際の變化は固體炭素或は瓦斯の直接反應ではなくして、原子狀炭素の直接擴散によつて行はれるものであると言ふ點に余の理論の重大點があるのであり、又 CaCO₃ の存在が滲炭作用を促進する作用は CaCO₃ が容易に炭素を瓦斯化し續いて原子狀炭素を遊離せしめ得ると言ふ點にあると考へるのである。

V. Slag 中に於ける CaCO₃ の存在に就て

但し以上の理論が成立するためには Slag 中に於ける CaCO₃ の存在を立證することが必要であるが、余は次の如き事實よりしてこの事實を認めて居る。

即ちTable IV は當所に於ける Cupola Slag 分析の數例であるが Slag 中に於ける CaO の含有量が 30% 以上のものに於ては殆んど例外なく常に CO₂ 瓦斯を含んで居る。

然し從來一般には高爐操業に於ても、Slag 中の CO₂ は定量して居らないし當所でも近年までは CO₂ を定量して居らなかつたので余も長い間 Slag 中に於ける CO₂ 存在の事實に對しては疑問を有して居たのである。

然し當所に於ける Slag 分析の順序は先づ試料たるべき Slag を粉碎し水洗ひ及び Magnet によつて Slag 中の Metallic iron を取り去り、然る後 HCl にて treat するのであつて、この場合發生したる Gas を Soda lime 中に吸収させたものが CO₂ として示されて居るのである。

Table IV Cupola Slag の分析

Mark	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	CaS	Na ₂ O		CO ₂
											K ₂ O	CO ₂	
HH163	49.20	1.58	1.28	15.65	5.92	24.54	1.41	tr	—	0.39	0.16	tr	
214	44.92	3.81	0.51	15.92	4.15	28.88	0.78	0.04	0.77	—	0.46	tr	
216	44.74	3.06	0.44	17.94	4.17	27.53	1.18	0.02	0.81	—	0.36	tr	
217	44.62	4.68	2.41	16.08	4.75	25.79	0.93	0.08	0.39	—	0.40	tr	
218	44.44	4.31	0.49	16.78	3.92	28.26	1.09	0.06	0.55	—	0.32	tr	
311	45.02	4.60	1.94	13.60	3.74	29.45	1.27	tr	—	0.33	0.13	tr	
312	48.32	4.45	1.75	12.34	3.72	28.02	1.19	tr	—	0.30	0.23	Nil	
313	48.78	4.50	1.98	11.28	4.08	27.42	1.23	0.02	—	0.35	0.32	Nil	
314	49.10	4.45	1.79	11.28	4.07	27.59	1.16	0.01	—	0.28	0.17	Nil	
199	45.40	1.95	2.40	11.96	2.54	32.70	0.86	—	0.69	—	0.85	0.59	
200	43.12	2.23	0.56	18.86	1.04	32.02	1.17	0.03	0.45	—	0.42	0.18	
201	41.88	3.02	2.41	19.02	0.76	30.28	1.51	0.05	0.59	—	0.45	0.28	
202	42.40	3.16	1.26	18.62	0.73	31.06	1.78	0.05	0.70	—	0.39	0.23	
203	42.34	4.45	0.55	16.46	2.47	31.34	1.25	0.07	0.55	—	0.50	0.13	
264	44.72	2.65	1.20	9.80	1.71	39.40	0.31	0.013	0.621	—	0.31	0.48	
265	44.78	2.23	1.48	8.84	1.51	41.80	0.50	0.03	0.44	—	0.48	0.76	

故にこのものは powdered Slag 中に solution の状態で含有されて居たものでなければならぬ。従つてこれ等 CO₂ はその一番自然な型なる Carbonate の状態で存在して居るものと考へて差し支へないと考へられる。

而して之れが常に 30% 以上のものに存在し 30% 以下のものに於ては殆んど含有されなかつたと云ふ事實は Slag の basicity の増加によつて Slag 中に CaO ⇌ CaCO₃ なる平衡が成立し、CaCO₃ の Concentration を増加するものなることが考へられる。

又この事實を確めるため、電氣爐製鋼操業による、Slag を驗したるに、同様 Refining Stage に於ける Slag 中には常に CO₂ が存在して居ることが發見された。Table V はその一例である。

而して電氣爐に於ては常に生石灰 (CaO) として裝入されたるものであるが、之れが爐内の高溫度によつてよく上述の平衡を行ひ CaCO₃ を生成するものなることが認められるのである。

Table V

電氣爐製鋼操業に於ける Finishing Slag

Mark	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	CaS	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O		CO ₂
										K ₂ O	CO ₂	
R ₁	11.36	2.01	0.80	2.20	0.86	63.31	0.32	12.08	0.05	0.35	1.87	
R ₂	15.34	1.29	0.81	1.74	0.71	64.37	0.45	14.02	0.02	0.30	1.99	
R ₃	16.36	1.01	1.52	1.56	0.50	61.34	0.30	15.98	tr	0.28	1.76	
R ₄	17.50	0.86	1.10	2.08	0.73	60.22	0.47	15.76	0.03	0.28	2.08	

R ₅	18.54	1.08	0.76	2.34	0.61	57.64	0.31	16.36	0.02	0.42	2.38
R ₆	18.52	1.87	0.94	2.66	0.65	54.72	0.31	17.53	0.02	0.43	2.67
R ₇	19.68	1.78	1.35	1.96	0.71	52.48	0.28	19.05	tr	0.31	2.76
R ₈	21.10	1.98	1.18	1.82	0.78	51.19	0.21	19.94	tr	0.37	1.82
R ₉	23.70	1.80	1.40	2.92	0.61	45.98	0.23	22.40	0.01	0.22	1.18
R ₁₀	24.14	1.87	1.70	2.80	0.63	44.43	0.22	23.08	tr	0.34	0.71

又 Table VI 中の㉔と㉕は八幡製鐵所第五高爐に於ける昭和4年1月7日の Slag にして㉔は同所内で數ヶ月間雨曝しとなつたものを拾つて來たもので共に1月30日の分析であるが、皆 CO₂ を含有して居る。

凡て以上の事實は Slag 中に於て CO₂ が solution の状態即ち CaCO₃ の状態で存在するものなることを證するものであると考へられる。

尙ほ以上の分析中に於ける CO₂ の量は $\text{CaO} \rightleftharpoons 2\text{CaCO}_3$ なる平衡反應を示すには餘りに少ない。

然しこれは凝固後の状態であつて molten state に於ける Slag とはその性質を異にして居るし、

又 Slag が凝固と共に多量の CO Gass を發生することは衆知の事實である。

Table VI

Mark	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	SO ₃	CaS	P ₂ O ₅	CO ₂	Na ₂ O K ₂ O
833(A)	34.72	0.89	1.29	14.36	2.45	39.82	3.36	—	3.36	tr	0.25	0.12
" (B)	31.64	0.56	0.74	10.34	1.95	47.92	2.91	0.50	3.51	tr	0.44	0.21
" (C)	30.06	0.61	0.66	18.36	2.34	41.66	2.96	0.44	2.79	tr	0.23	0.19

尙ほ實驗 II III 及び後述實驗 IV に於て滲炭作用の強大なりし、IIA IIIA 及び IV ㉔ ㉕ に於ては Slag が凝固すると共に Slag 中より多量炭素が遊離して來たがこの現象も

$\text{CaO} + 2\text{CO} \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{C}$ なる反應の存在を説明するに有利である。何となればこれ等の場合初めに Graphite として配合中に加へられたる炭素量は 3.3% に過ぎないのであるから分析結果より見てこれは全部既に鐵中に吸收されて居る筈である。

故に molten slag 中に吸收されて居た炭素は當然 Crucible wall より來たものに違ひないのであるが、これが molten slag 中に含まれて居たと言ふ事實は Slag が molten state に於て炭素をよく吸收する性質を有することを示すものである。

換言すれば瓦斯及び Slag の存在に於ては炭素は容易に分離して原子狀となり、得るものであつて、或は CaO 中に宿つて CaCO₃ となり或は瓦斯狀となつて $2\text{CO} + \text{CaO} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{C}$ なる平衡を保ち得ることを示すものにして、これが凝固によつて Slag の catalytic action を減少するため、これ等の炭素が遊離黒鉛として析出したるものであると考へられるのである。

尙ほ以上の滲炭現象は固體鐵の滲炭に際しても全く同様に考へられるのであつて、從來鐵又鋼の滲炭に際して滲炭劑として炭素のみを使用するよりも之れに Carbonate を混じて使用する方が滲炭速度が遙かに大きいと言ふことが認められて居るのであるが、先年高橋源助博士はこの滲炭の現象を研究し、實驗的に炭酸鹽の分解或は結合によつて生ずる CO 瓦斯が直接鐵と反應して滲炭すると言ふ從來の學說の不合理なることを説明し、又實驗的に炭酸鹽が接觸作用によつて容易に CO 瓦斯を分解する働きを有することを立證し、普通大氣中にては $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ として分解して仕舞の様な温度に於ても CO 氣流中にては重量を減ぜず却つて幾分重量を増加する等の事實よりして

$2CO + CaO \rightarrow CaCO_3 + C$ なる反應の成立することを立證して、炭酸鹽が滲炭速度を増加する主要原因は Reducing atmosphere の存在に於て



なる reaction を生ずるためであつて、炭酸鹽は外觀上無變化であるが、この反應の結果として CO が分解されて CO_2 と C となり、これによつて生じたる原子狀の炭素が容易に鐵に作用して Austenite 又は Fe_3C となるためであると考へられた。(金屬の研究第4卷第5號)

即ち以上の結果は筆者の結論と全く同一機構であり。又これによると鐵は固體たると液狀たるとを問はず全く同一機構によつて滲炭されるものなることが解る。

以上論述したる所は總て Slag 中に於て $CaO \rightleftharpoons CaCO_3$ なる反應が成立するものなりと云ふ筆者の理論に對して有利であつて、又筆者は實際の Cupola 及び Blast Furnace 内に於て Reducing atmosphere の存在に於ける Slag の加炭作用は主として上述の Reaction によつて進行するものなりと考へて居るのである。

又當所に於ては最近上述の理論を利用して電氣爐による合成鉄鐵の製造に際して CaO の代りに $CaCO_3$ を用ひて炭素の附加及び硅素の附加を經濟的に成功したのである。

VI CaC_2 の滲炭作用に就て

然し又筆者は後述の如き理由により Slag 中に於て同時に $CaC_2 \rightleftharpoons CaO$ の如き反應も成立し、又滲炭作用を favour し得るものなることを實驗的に確めたのである。

實驗 IV 乃至 V が夫れである。即ち實驗 IVA は Slag 中に於ける CaC_2 の存在が鐵の滲炭に及ぼす影響を知る目的で行つたる實驗で、實驗 II 及び III に於ける CaO 及び $CaCO_3$ の代りに CaC_2 を用ひたのである。又この場合附加炭素量を一定するため 100gram の CaC_2 に對して

$$100 \text{ gr} \left(1 - \frac{24}{40+24} \right) = 62 \text{ gram} \text{ の Graphite を加へたのである。}$$

又實驗 IVB は CaC_2 の代りに螢石 (CaF_2) を用ひたるものであつて當所使用の螢石は次の如き成分を有し $CaCO_3$ を含有して居る故に上述實驗及び理論が眞ならばこのものも亦鐵の滲炭及び還元を favour する作用の有すべきである。故にこの事實を確めるため CaC_2 の實驗と同時にやつたものである。

Table VII

Test Mark	HH 823A	823B
Mild Steel Punch Scrap	3kg	3kg
Graphite	62gr	100gr
Carbide	100gr	—
Slag	500gr	500gr
螢石	—	100gr
T.C	4.16	4.19
P	0.046	0.049
S	0.016	0.059
Cu	0.039	0.053
Mn	0.45	0.32
Si	1.645	1.22
熔解溫度	1,540°C	1,540°C

その結果は Table VII によつて明らかであるが兩者の場合 Steel は完全に滲炭されて炭素含有量は夫々 4.16 及び 4.19 に昇り又 Crucible 中の硅酸は還元されて、鐵中に入りその量も夫々 1.645 % 及び 1.22% に昇り完全なる Soft Cast Iron になつて居る。又この場合は Crucible 熔融時間 1 時間にて甚だしく侵蝕され Slag を流出して仕舞つたのでその成分を知ることが出来なかつた。

以て CaC_2 及び CaF_2 の滲炭及び還元に對する接觸作用の甚だしいのが解る。

Table VIII 供試螢石の成分

CaF ₂	CaCO ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO
59.09	20.20	15.20	2.89	1.53	0.71

實驗 V は以上の實驗を繰り返したるものである。但しこの場合は Crucible の破損を恐れて熔融後の保持時間を 30 分に短縮した。その結果は

Table IX であるが、この場合に於ても T.C の量は共に 4 % に達して居る。

尙この場合には熔融時間不足のため CaC₂ は尙ほ全部 Slag 中に melt せずに残存して居た。然しそれにも拘らず炭素の含有量が 3.97% に高まつて來て居ることは注意すべき點であつて、元來全部

Table IX

Test Mark	HH 828 A	HH 828 B
Mild Steel Punch Scrap	3kg	3kg
Graphite	62gr	100gr
Slag	500gr	500gr
Carbide	100gr	—
螢石	—	100gr
T.C	3.97	4.07
P	0.066	0.047
S	0.026	0.041
Cu	0.089	0.062
Mn	0.39	0.40
Si	0.916	0.872
熔 解 温 度	1,540°C	1,555°C

の CaC₂ が Slag 中に熔解し、その有する炭素の全部を鐵に與へたとしても装入物中の炭素量は 3.3% に過ぎないのであるから、この事實よりしても CaC₂ は分解し CaC₂+O→CaO+2C なる變化によつて發生期炭素を生ずるのみならず Graphite Crucible 中の炭素或は瓦斯に active に働いて、このものより原子狀炭素を遊離せしめる働きを有することが解る。

即ちその時の變化は



の如きものであつて Slag 中に於て CaO ⇌ CaC₂ なる變化を繰り返すことによつて炭素或は瓦斯中より原子狀炭素を遊離せしめ滲炭及び還元の仕事を促進するのであると考へられる。

實 驗 VI

若し以上の考へが眞ならば CaC₂ の接觸作用に對してはその量は必ずしも多きを要せざる筈である。故にこの事實を確めるために行つたのが實驗 VI であつて CaC₂ の量は僅かに 10 gram に止め

Table IX

HH 880 A	配 合	
T.C	3.61	Mild Steel Punch Scrap 3kg
P	0.042	Graphite 97gr
S	0.031	Carbide 10gr
Cu	0.067	CaO 50gr
Mn	0.44	Slag 500gr
Si	0.749	熔 融 時 間 1 時間
		熔 融 温 度 1,555°C

その代りに相當量の CaO 及び Graphite を用ひたのである。その詳細は Table IX の如くであるが、この結果は炭素含有量 3.61、硅素量 0.749% に及び CaC₂ の Catalytic action の極めて強きことが明かとなつた。

尙以上の實驗に於て常に Crucible wall が侵されて Slag を取ることが出来なかつた。依つて實驗 VII に於ては Crucible の内壁を alundam に lining し又銀砂を加へて I 乃至 IV の實驗を繰り返したのである。その詳細は Table XI の如くであつた。この場合に於ても夫々 Carbide、螢石、CaCO₃ 及び CaO の存在は Cupola slag のものに比して滲炭及び還元的作用が遙かに強きことが明らかである。

但し以上の場合に於ては凡て滲炭量は 3% に達して居らぬ。然しこれは滲炭に用ひらるべき炭素の

source がないためであつて、又装入物中に加へたる炭素の一部は硅素の還元用ひられ、この際生ずる瓦斯が放散して仕舞つたため滲炭量を減じたのであると考へる。

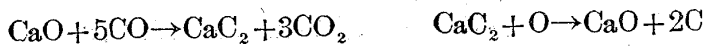
孰れにしても以上の實驗によつて CaO 及び CaCO₃ が炭素を分解して原子状とする働きは一層確められ、又 CaC₂ の存在はこれ等に対して尙一層著しき働きを有することが認められる。

但し操業の關係上 Cupola 操業に於ては勿論電氣爐操業に於ても molten slag 中に於ける CaC₂ の存在を分析によつて立證すべき方法がないのである。然し余は Cupola より tap したる molten slag に水を掛ける時 CaC₂ 特有の臭を出すことによつて従前から Cupola slag 中に於ける CaC₂ の存在を信じて居るのである。

Table XI

Test Mark	829A	" B	" C	" D	" E
Mild Steel Punch Scrap	3kg	3kg	3kg	3kg	3kg
Graphite	62gr	100gr	100gr	100gr	100gr
Cupola Slag	500	500	500	500	500
銀 砂	100	100	100	100	100
Carbide	100	—	—	—	—
螢 石	—	100	—	—	—
石 灰 石 (CaCO ₃)	—	—	100	—	—
生 石 灰 (CaO)	—	—	—	100	—
T.C	2.63	2.50	2.66	2.39	2.02
P	0.047	0.043	0.049	0.050	0.038
S	0.026	0.041	0.051	0.051	0.045
Cu	0.062	0.050	0.070	0.062	0.047
Mn	0.50	0.36	0.35	0.34	0.35
Si	0.954	0.873	0.905	0.618	0.287
試料の配合					
試料の成分					
試料の状態	Blow Hole 及び酸化物を含まず。白銑の状態を呈す。	同 左	同 左	Blow Hole 及び酸化物を含み鋼の状態を呈す	Blow Hole なし。鋼の状態を呈す。
熔 融 温 度	1,540°C	1,545°C	1,550°C	1,555°C	1,550°C

即ち以上の如き實驗及び理由によつて、筆者は Slag 中に於ても



の如き反應が成立し炭素の滲炭を favour するものなることを信ずるものである。

以上が余の滲炭に對する Slag の働きを示したる機構であるが、終りに臨み終始この實驗に便宜を與へられたる緒方主任、この實驗を助けられたる時津義雄氏、並びに濱田元一氏困難なる分析を助けられたる實驗場の諸氏及びこの報告の發表を許可されたる當造船所の上司に對して深甚の謝意を表する次第なり。

座 長 平岡氏の御講演に對して何か御質問はありませんか。

山 田 君 平岡氏の説に自分は賛成します。平岡氏は内科的診察をせしものと思ふ、自分は外科的に診察せんと試みた事を述べたい、其れは炭素の入る事であるが炭素が Cupola の何れの部分に於て入るかを調べたのであります。即ち all scrap charge で Cupola に穴を明けて匙を入れて Sample を取り出した時 Melting Zone に於て一番甚しい Combustion Zone に於ては少い、Troyer や Bed に於ても入るものと思ふ即ち加炭は 2 箇所 に於て生ぜるものと考へらる又 Total Carbon が 3~3.2 の時、2.8 の時、2.8 の時の三者は Si を一定とする時機械的試験に山（優秀點）が有る様であります、山の附近で成分が大體そろふ様であります。

百 合 君 Lanz 法と Emmel 法との優劣に於て前者がより良いとの事であつたが肉の厚さに依つて Lanz は型を餘熱する事が必要と思ふが何れの厚さ迄が Lanz 法其れ以下は Emmel 法と云ふ其の區別は如何。

平 岡 君 自分の處では Liner だけ Lanz 法でやつてゐる。2' 厚さで 1½ Ton 位の Casting に主として用ひてゐる Packing ring には Emmel 式は不適當であるらしい、最近 Emmel 式で作つた Packing ring は折れたので又 Lanz 法に歸つた、硬度に就ては Emmel の方が出るが但し Brittle である故 Lanz でやる。

百 合 君 Lanz に於て特に必要なる注意は如何ですか。

平 岡 君 Lanz の方が困難であるが大體に於て Steel Casting と同様の注意が必要であります、大抵の場合に riser 及押湯を用ひます。

百 合 君 Steel Scrap が極限されて居るから町から買つた場合錆びたものが多いが使はれた御經驗如何、2 %位錆を有つて居るものを使つたら如何でせうか。

平 岡 君 少しは influence があるが操業法を spoil する程ではない。

百 々 君 Lanz と云ひ Emmel と云ひ今や Special Cast Iron も進み實に結構な事である、但し私の遺憾とする處は何れも外國の模倣に適ぎない。私は此の會合に於てより以上の謂ゆる Super Lanz といふか、即ち地質が Pearlite で黒鉛が球狀（グロブュラー）の如きものを作る方法を日本人の名に依りて創作し度いと平岡氏並に我國全體の同業者各位に對して希望する次第であります。

井 口 君 Lanz 法は Si が低いが之れは Pearlite 中の Cementite (Fe_3C) が Stable と思はれる此の點に就ては御研究は如何ですか。

平 岡 君 此の研究は未だやつて居りません、私も想像するに Fe_3C も Stable だと思ひます。

井 口 君 Slag の成分は神戸は悪く長崎はよいと考へる神戸に於て Al_2O_3 は 外國に比して高い様に思ふ之は 12 %以下にしては如何、又 CaO の量は外國では 30 %以上であるが S を取去るが

爲め必要なる CaO の量の limit に就ての御考は如何。

平岡君 骸炭中の S は 60 % 以上は volatilize off される残部の S に對して CaO を用ゆるのであるが Cupola では其量が制限せられる、餘り CaO を多くするとふくれ易いのである、自分の所では骸炭に對し 30 % の石灰石を使用して居る。

山田君 Test piece で 20 ton/ρ" 位あるが Mn は幾何ですか。

平岡君 0.5 % 位です。

山田君 Lanz 法では鑄物の薄い部分が白銑化すると思ふが如何ですか。

平岡君 1/2" 以下は白くなります。

山田君 Sulzer の Two Cycle の Liner には薄い處もあるが白くはなりませんか、長崎も神戸も私の處も皆同じものをやつて居るのですが何かそこに祕訣でもありませんか。

平岡君 別に故障ありません。

山田君 百々氏の先程の御説に賛成致します、地金の改善は 1. 成分、2. 操業に依つて行はれるが更に Special Element の Chrome Vanadium 等を入れると Cementite が Stable になる傾向がある Super heating に耐ゆる鑄鐵については全炭素が 2.8 % 位がよさそうであるが之れだけでは 25 ton/ρ" が Limit らしく更により良くするには Super heat melting が必要である自分の内で電氣爐で過熱した時に 33 ton/ρ" のものを得た経験がある。更に Graphite に就ては其の形狀を Spot とし Matrix は Pearlite にしたものが良いと思ふ。

山口君 用途の事に就てですが左様に Cast iron が進歩したならば Steel や Malleable Cast iron の域を迄侵しはしないか。

平岡君 Lanz 式の Cast Iron は用途が狭いと思ふ Emmel 法が用途の範圍が廣いと思ふ。

山口君 Emmel 式はどう云ふ所に用ひられるか。

平岡君 Emmel 法にあつては Mould の Moisture に對して感度が強いから Green Sand Mould に對してはいけないと思ふ。

濱部君 Diesel Engine の Liner には Stress が大きい其の地金の Shock test Britleness や durability の abrasion に對しては研究した事はありますか。

平岡君 ありません。

佐々木君 硬度は Abrasion には無關係と思ひます、Relative hardness が必要と思ひます。

百合君 自分の處で偶然に行つて居る其れは Emmel 式地金で Mn 0.7 Si 1 % 以下 T.C 3:1 ~ 3:2 % のものに就て行つた所に據ると Shock test 等には優秀である Si が増せば Shock test には弱くなる。

濱部君 Liner には Stress が大きくしかも Room Temp でなく High Temp にさらされ此の

Temp で Repeat される故其れに對する優秀なる材料が必要と思ふ、其れが Super Lantz が必要なる所以であるが此の點に對する御見解如何。

佐々木君 溫度と tensile strength との關係は何れの Cast iron も同じ只 high grade cast iron は level が高くなる何れにしても 400°C 迄は大丈夫又 Stability の問題は 400°C 迄には平岡氏の材料は大丈夫と考へる Stability が Common Cast iron では 70 日で 1% 位 Growth を起すも平岡氏の地金は其れ迄は無變化である其の後は後日にならなければ分かりませんが今後何日かで Growth を起すものと考へますけれども其は後日をまたなければ分かりません。

濱部君 Gas Turbine 等では 400°C では満足出來ずより Higher Temp に耐ゆる材料あれば Higher Efficiency engine の出來る時代あり。

山田君 Gas Turbine に於て Cast iron に對して要求される溫度は何度位ですか。

濱部君 Combustion Temp は 1,300-1,400°C 位であるが Air 等の Film の影響を受けて Wall の Temp は實際は 900°C 位で結構である機械的性質は Common Cast iron 位で充分である。

堀切君 High Temp では Low Carbon High Si の地金が良いのであると考へてゐます CO に依つて C の入ると云ふのは平岡氏の御實驗とは反對であります。

齋藤(大)君 平岡氏に質問しますが Cupola の如き Low Temp の Operation に於て Slag 中に CaC_2 が出來るや否や聊か疑はしいと思ふ。

平岡君 2 式 ($3\text{C} + \text{CaO} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$) の式で出來ると思ふ……(此の時兩氏の論争あり)。

齋藤(大)君 此式は正しいが此化學作用が熔銑爐中に起るとは考へられない。

座長 次に百々氏の御講演を願ひます。

1. 熔銑爐の骸炭比に就て
 2. 熔銑爐用送風機の選擇に就て
- } 百々初男君

熔 銑 爐 の 骸 炭 比 に 就 て

昭和 3 年 12 月 29 日 (講述)

三菱神戸造船所、鑄造課長 百々初男

鑄鐵熔解爐に、主として、熔銑爐 (キューボラ) が用ゐられる重大なる理由は、地金と燃料、即ち、骸炭との直接接觸 (ダイレクト、コンタクト) の爲めに、爐として、比較的熱効率 (サーマル、エフィシエンシー) が高いといふ事である。

さればといふて、吾人は、爐の構造なり、骸炭の素質なりを従來の儘に、放棄して、安心しては居られない。