

電氣爐に於ける白銑及び鼠銑の生成 因子並に黒鉛化の機構に関する研究

(日本鐵鋼協會第五回講演大會講演)

向 山 幹 夫

M. Mukaiyama. Formation of the white and gray pig iron in the electric furnace reduction of the magnetic sand and the mechanism of the Graphitization of the pig iron in the process.

Synopsis.

The pig iron can be divided into two groups, white and gray pig iron.

The former is not only poor in the Silicon and free carbon (graphite) contents, in general, but the carbon content remains in the combined form of cementite Fe_3C with iron.

The fracture is quite lustrous, white, and break, It is very hard and brittle. The latter is quite softer and stronger than the white pig and used for the castings. It is remarkably rich in Silicon and graphite and the colour of the fracture is gray.

The writer's experiments in the Electric reduction of the magnetic sand have shown the existence of the critical temperatures for the formation of both kinds of iron, white and gray. The temperature ranges are 1,450-1,500°C at the formation or the smelting zone. The deviations of the temperatures are chiefly due to the slag compositions. The gray iron can never be made under nor the white iron above the temperatures. Referring to these facts, he suggests of the principle of the production of the low silicon, and high carbon pig iron in the blast furnace process.

The writer made the explanation of the mechanism of the graphitization of the pig iron during its formation in the furnace. He says that the reduction of the silicon above the critical temperature diminishes the solubility of the cementite in iron and consequently cementite decomposes into iron and colloidal graphite. The distribution of the graphite is quite uniform throughout the molten iron. The state of the graphite after cooling is totally depending upon the composition, temperature of the melt, and the rate of cooling. The effects of the quantity of Si and Mn in the iron are also shown micrographically.

目 次

1. 概 要
2. 緒 言
3. 實 験

- (イ) 實驗の方法
- (ロ) 試料の成分
- (ハ) 熔融還元の状態
- (ニ) 鑛 滓
- (ホ) 生成鉄の黒鉛化の機構

4. 實驗の結果

- (イ) Trisilicate slag system に依る實驗
- (ロ) Bisilicate slag system に依る實驗

- (ハ) Sesquisilicate slag system に依る實驗
- (ニ) Siglo silicate slag system に依る實驗
- (ホ) Subsilicate slag system に依る實驗
- (ヘ) Eutectic slag system に依る實驗
- (ト) Eutectic slag に依る溫度と熔銑の爐内に保有せらるゝ時間の關係
- (チ) 白銑の黒鉛化に及ぼす珪素の影響
- (リ) 低珪素及び高珪素銑に於ける滿俺の黒鉛化に及ぼす影響

5. 結論、附記及び参考文献

1. 概 要

銑鐵をその外觀から大別すると、白銑と鼠銑との2種となる。前者は珪素、滿俺等の含量少なく、後者は殊に珪素に富み黒鉛を析出して居る。之等の者は、其の有する表面特長のみならず、その性質も相違するので、その使用される分野は著しく差別される。依て銑鐵を製造するに當つては、その製品を白銑とするか、鼠銑とするかは、重要な問題である。

銑鐵内に於ける黒鉛の生成とその機構に就ては既に幾多の學者に依て、研究が行はれ、解説が試みられて居るが、鐵鑛から還元生成される場合には、如何なる機構をとるか、又其の生成に最も必要な因子はなにであるかに就ては、未だ遺憾ながら明確なる説明がない。

熔鑛爐、電氣爐等から湯出後、特別なる處理を施さざる限り、爐前に於ける自然冷却では、其の断面折口の外觀に殆んど變化を認められない。依つて是等兩種の銑鐵は、爐内に於ける生成因子に支配されるものである。

電氣爐で熔融製鍊を行ふときは、その還元は、普通の鎔鑛爐と稍異り、瓦斯に依て還元される事少なく、主として熔融體から還元分離する。

而してこの場合には、鑛滓成分と爐内の温度とに重大なる關係を有するものとさるも、その關係は未だ闡明されない。(1. 2).

依て著者は、茲に、如何なる鑛滓成分を以つて如何なる還元温度とすれば、白、鼠兩種の銑鐵を製造し得べきか、特にユーテクトック鑛滓を以てすれば、如何様に變化するかを検出した。

その結果、白銑又は鼠銑の製造には、爐内の熔融温度、則ち還元温度(熔融帶の温度)が最も重

要なる因子である事を実證し、兩者の間に臨界温度のある事を示し且つ之より生成銑鐵の黒鉛化に關する機構を明かにした。

2. 緒 言

輓近砂鐵又は含チタン鐵鑛を、電氣爐に依つて熔融製鍊せむとするもの多い。(3.4.5.6.7.8.9)

然し、その鑛滓成分及び熔解の方式に依つて、その操作に、尠からず難易の差がある。又白銑は比較的製造し易く、鼠銑は困難なりとされて居る。(1.2.3.4).

而して、製鍊に際して、この2種の者を區別して製造する事及び、電氣爐内に於ける生成銑鐵の黒鉛化の機構に就ては、何等の發表がない。

一般は鼠銑の製造には、高温度を必要とし、鑛滓成分の影響大なりとされて居る。故に燃料としては木炭よりも高熱を發しやすい骸炭をより適當なりとして居る。(10)

電氣製鐵作業では、爐内に於ける電導度及還元度の影響から骸炭を還元劑とする事を嫌ふ。瑞典に於ける大規模作業も専ら木炭を還元劑とするものである。

然しこの場合にも適當に爐況を調節すれば、普通鎔鑛爐の如く、兩種の銑鐵が生成し得べきである。

銑鐵内で黒鉛の發生する事、従つて白銑を黒鉛化する事に就て、從來行はれた、研究を大別すると大體次の二説となる。則ち黒鉛は常に溶液から直接一次的に生成すると云ふ説と、凝固に際して cementite が分離して二次的に生成すると云ふのである。此の爲めに前者に就ては多く一次的の黒鉛核の生成、後者に就ては一酸化炭素其他に依る接觸作用が主張されて居る。

直接溶液から黒鉛が発生する所謂一次的發生現象に就ては一般に二重平衡圖を以て説明して居る。二重平衡圖はベネヂツク(11)が1906年に發表しヘイン(12)がこれに賛して居る、この直接生成説でゴーレンス、ルーエル等(13)は不純分の極めて少ない白銑をとり、これをその凝固點の附近で、僅かに溫度を上下して、安定系の共晶溫度は、準安定系の夫れよりも高い事を實驗的に示して居る。西村教授(21, 22)はこの二重平衡圖の理論的考察を行ひセメントイトが溶液となれば、黒鉛を分離し $Fe_3C \rightleftharpoons$ 溶液鐵 + 黒鉛 となる事を説いて居る。珪素はこの際これを含む α 固溶體として析出し黒鉛核の生成を促すものとして居る。

ハンソン(41, 42)は $Fe-C$ 系に於て二重平衡圖を少し變形して、 $Fe_3C \rightleftharpoons Fe + C$ が可逆的に進行する如く反應した状態圖を出して、之に珪素が加はるときの三元系を導いて居つて、これでも黒鉛化に関する説明をして居る。

ピー、ゴーレン(14)バウエンハウエル(15)ピオワルスキー(16)等の研究がありヴェスト(43)も之と同じ主旨で説明した。我國では俵教授、淺原博士(18)、田中氏(20)、谷村博士(19)等の研究が發表されて居る。俵教授及び淺原博士は熔融した鐵炭素合金に於て、炭素はセメントイトとして存在する事は一般に承認される。然しセメントイトは化合物であるから、熔融状態に於ては、少量ながら鐵と炭素と游離して居るであらうから、游離の炭素原子は狀況が都合よければ、黒鉛化の核となつて働く。熔融系から解離した炭素を析出する事は、平衡を得るために更らに熔融セメントイトの解離を促進する事になり、この方法が繰返されて、黒鉛の結晶が發達するのであると説明して居る。

谷村、田中兩氏は生成した銑鐵をとつて、之を再熔融し其の處理に依つて、之が實驗的證明をなし、黒鉛は一次的に生成するものとされた。又再熔融に依つては、その溫度の高い程白銑化するが、多少でも酸素が熔融體中に存在すれば其の溫度低下を起し、又白銑化する傾向が大であるとして居る。何れにしても黒鉛は一次的に生成するものと考へて居る。

黒鉛の生成が凝固の際に於けるセメントイトの二次的分解によると云ふ説は本多教授、村上教授(23)濱住教授(17)等によつて唱へられ、これは一酸化炭素の媒觸作用によると説明して居る。

フィッシャー(27)齋藤教授、澤村助教授(24)はやはりこの二次生成されるとする。澤村氏は片狀の黒鉛は(44)セメントイトの分解生成物で、結節状のものはオーステナイトから析出されたものである。又パーライト黒鉛は熔融體から出た小結晶セメントイトの分解生成物であるとされた。同時に種々の瓦斯の影響を検出されたが、夫れによると、水素・アンモニア・水蒸氣は黒鉛化を妨げ、窒素・酸化炭素等も又影響があるものとして居る。

加瀬博士(40)は凝固の際の電氣抵抗の變化其他から之を研究し凝固の際セメントイトの分解に依つて生ずる事を發表されてゐる。

黒鉛化に及ぼす珪素、滿俺等の不純分の影響に就ては前記の谷村博士(19)澤村博士(24)シエベナー(29)ホワイト(26)等に依つてある程度迄種々に解説されてゐるが、之等に就ても殆んどすべての場合、一旦製造された銑鐵をば、再熔融して處理した、結果から研究した結論である。則ちこれらの大多數は原料中の珪素、炭素、滿俺等がいつれも減少する傾向の場合に就て論じたものである。

著者の研究は主として砂鐵鑛を含チタン鑛滓を以て熔融製鍊する場合に就て論ずるものである。熔融鉄鐵の湯出に就て見るに、その冷却する速度には大なる關係なしに、白鉄又は鼠鉄となるもので、爐の火床内に溜つた融熔鉄の性質に依て二種に分れる。この熔融生成では、再熔解とは却つて反對に、熔鉄中に含まるべき珪素、炭素等は、通常の鉄鐵含量の範囲内にては、時と共に増加する。

又熔融體から還元されて分離するものなるが故に、多量に有する鑛滓と溫度との關係を閑却する事は出来ない。

依つて電氣爐に於て製鉄を行ふ場合、之等兩種鉄鐵を如何にして製造すべきか、又その決定的因子は果して何であるかを求むる事は、製鍊作業上最も重大且つ必要なる事項である。

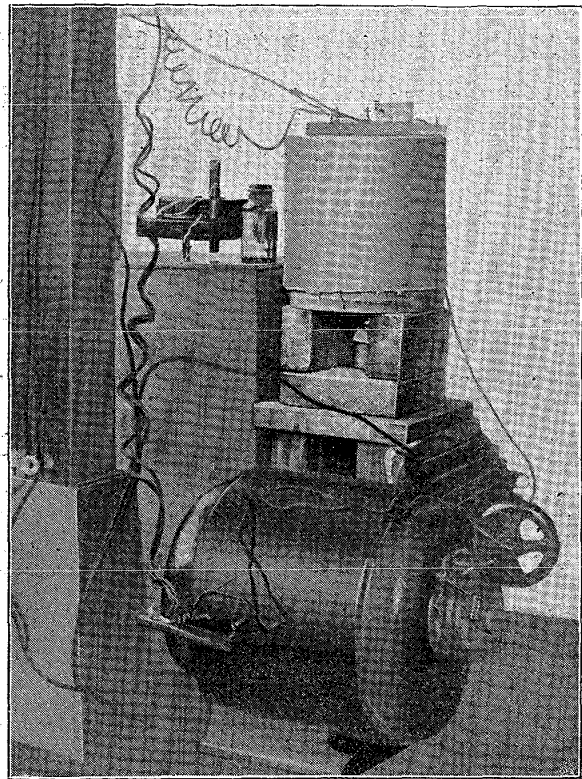
故に著者は本研究に於て、砂鐵の熔融製鐵と相似の状態、種々なる鑛滓成分で鉄鐵を作り、其の最も重要な因子が生成溫度である事を決定し黒鉛化に及ぼす珪素、滿俺の影響から黒鉛化に關する解釋をした。これらの大要は電氣化學會誌第41—42號に記述したもので其後黒鉛化の機構に關して更らに實驗を進めて本編を稿した。

3. 實 驗

(1) 實驗の方法 實驗をして出來得る限り、實際の操作に近からしめるために第1圖の如き装置をとつた。次に述べる試料をとり、よく混同し攪拌したものを炭素坩堝内に入れて、爐内に裝入した。所定溫度に各1時間宛保有した後、直ちに爐から取出して、別に設けた淺い、冷い藁灰中に放置して自然に、冷却させた。試料の爐内に於ける時間を、略均一ならしめむが爲めに、豫め爐の溫度を所要溫度近傍迄、上昇させて置いた。

爐は白金及ニクロム抵抗線を熱源とする二重

第1圖 實驗用電氣爐



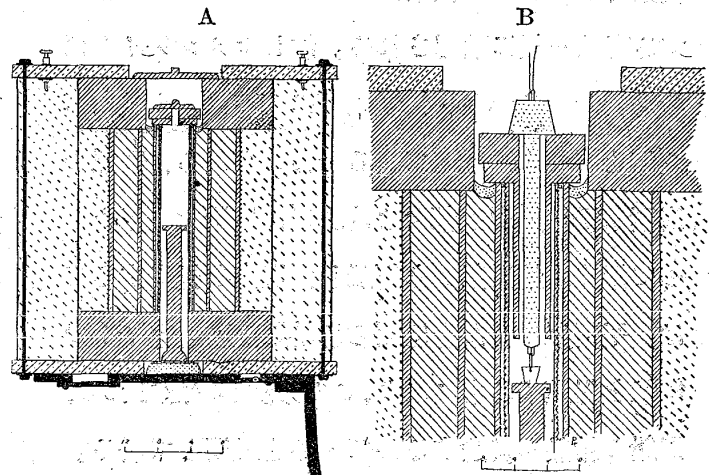
式抵抗爐で種々工夫の結果 1,550°C 迄は充分に利用する事が出来るものである。

電流及溫度は第1圖に示された様に誘導調整機 (Induction regulator) 及び抵抗に依つて充分細密なる調節が出来る。

第2圖は其の内部構造を示したものである。

第2圖 電氣爐構造圖

AB共に縮尺にしてAは全體を、Bは坩堝及電極の位置を示す内部は S. M. 管に白金線を巻き外部に更にニクロム線の抵抗體を附し保熱に便す



第 1 表 原料成分表

名 稱	鐵	珪 酸	石 灰	苦 土	磷 酸	チタニア	硫 黃	滿 俺	礬 土
砂 鐵 鑛	60.55	0.39	0.03	0.02	0.105	10.96	0.07	0.57	1.02
珪 石	二酸化鐵 1.35	97.70	0.01	0.02	0.007	—	0.006	0.08	0.48
石 灰 石	0.35	2.81	49.68	0.23	0.006	—	—	0.07	6.05
滿 俺 鐵	10.60	珪 素 5.44	固定炭素 4.947	—	—	—	—	79.02	—
珪 素 鐵	0.90	珪 素 98.79	0.13	珪 酸 0.20	—	—	—	—	—
木 炭	水 分 5.76	揮發分 14.87	灰 分 2.87	固定炭素 77.40	—	—	—	—	—

(ロ) 試料の成分 砂鐵試料は久慈産眞砂を選鑛したもので、珪石、石灰石、及松木炭は第 1 表に示す如き成分をとつた。

滿俺鑛石及び磷灰石としては、メルク製の二酸化マンガン及び磷酸石灰、珪素及滿俺の原料は市場にあるもので 95% 及 80% 標準品である。還元試験ではこれらの原料をとり鑛石量を一定にして鐵分に對應する木炭量を定めその量も一定した。

珪素及び滿俺量の變化の試験には次の成分の白銑をとつた。

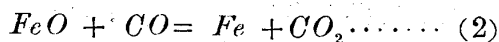
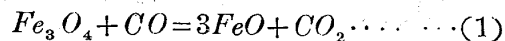
結合炭素 3.930	全炭素 4.082	珪素 0.482	滿俺 0.432	磷 痕跡	硫黃 0.006	チタン 0.293
---------------	--------------	-------------	-------------	---------	-------------	--------------

これをマグネシアで裏付し焼成した、炭素坩堝に入れて第 1 圖に示した電氣爐で加熱熔解し、熔解後爐内で所定温度に 10 分間放置し、爐より取出して其儘空中で放冷させた。

(ハ) 熔解還元の状態 鐵鑛の還元は一般に瓦斯によつて是れを行ふ、其の最も著しい例は鉛鑛爐に於ける還元で、海綿鐵を作る場合も、瓦斯に依る方が經濟的であり、還元作用も迅速に充分に行はれると信ぜられて居る。(30)

則ち前者に於ては、専ら骸炭の燃焼によつて生ずる還元瓦斯 CO によつて、酸化鐵を還元させる。この生成物はまづ海綿狀となり、粒狀となり(熔

解して) 下方に垂下して熔槽に到達する。



この熔槽に到達する間に炭素の熱塊に接觸し、その通過すべき距離も相當に長いので、充分に吸炭し炭化されて熔槽(火床)に達する時には銑鐵となるのである。

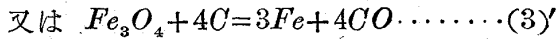
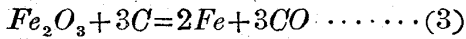
この場合鉛鑛爐に於ては鑛滓も、又同様の道程を辿るのが普通であるので、その内に含まれる酸化鐵は落下の際、或は瓦斯により或は炭素自體によつて還元されて熔槽に達する時は僅少なる價となり鑛滓は殆んど酸化鐵を含まぬものとなる。

珪素などの還元はこの時迄に起るもので、道程(Path)の温度がこの還元温度に達しないならば、假令ソリューションアクション(Solution action)があつても珪素は僅少量しか還元しない筈である。

電氣爐では冷装入と熔融高熱部との道程が鉛鑛爐に比較すれば甚だ短少である。それ故に熔解帯の温度が吸炭の強さ(intensity of carbon absorption)が相當の價になる温度に達しないと、吸炭速度が大變遅くなり、又其の量が少なくなる譯である。

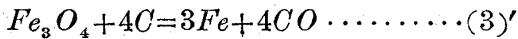
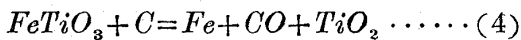
装入物はまづ熔融する。主としてその熔融帯に於て還元の反應が進行する。上方で普通の爐の様

に瓦斯によつて還元される事はほんの一部分にすぎない。固體と液體とが接觸する、この熔融帶 (smelting zone) 内では直接還元が行はれる。(30)



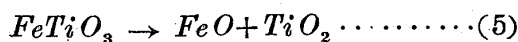
この直接還元に於て、鐵は如何なる状態に變化し銑鐵となるかと云ふと、全く鎔鑛爐の場合と同様であることが、後に述るところに依つて明かにされた。

砂鐵では特に酸化チタンを多量に含有するのであるが、これは、井上博士、梅津氏(31. 32)等により又著者に依つて行はれた機械選別の研究から、磁鐵鑛又は赤鐵鑛とイルメナイト ($FeTiO_3$) との混晶又は固溶體である事が明かにされたので、

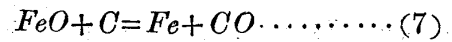


と各別々に反應が進行するものと考へる事が出来る。もつとも(4)式の TiO_2 は装入した炭素の量と加熱温度とに依つては勿論還元し得べきものである。然し鐵の還元される温度では左程著しくない事を岩瀬博士(33. 34)によつて實證されて居り。又著者自身の研究によつても同様の事實が認められた。

この還元速度には大なる差異あり、 TiO_2 の夫は海綿鐵の製造試験に於ても極めて遅々たるもので適當なる鑛滓用熔劑を入れる時は、先づ一酸化鐵はチタン酸と分離する。



但しこの場合に於て TiO_2 と親和力の大きい熔劑によつて TiO_2 は悉く鑛滓化されて、 FeO を分離し、その還元に便する。則ち



となり茲に還元作用が進行するのである。

これを充分有效ならしめるためには(6)式に示した様な TiO_2 吸収效果の最も大きい鑛滓成分を、擇むでこれに相當する熔劑を添加しなくてはならない。

著者が自ら創始した、ユーテクトック鑛滓ではこの機構で化學變化が行はれるものである。(特許 50985)

斯くて砂鐵の製鍊には、容易にチタン酸と結合しやすい鑛滓を選択するに非んば、幾分チタン酸が還元するを免れないのである。

(二) 鑛滓 一般に熔解製鍊に使用する鑛滓を分類すると第2表左端に示した様に、トリシリケート鑛滓からサブシリケート鑛滓迄に至る5種になる。(35)、著者は砂鐵製鍊のために硅酸、礬土、石灰、苦土及チタニアの五元共晶に近い成分のユーテクトック鑛滓(Eutectic slag)(特許 50985號)を作つたが、これもこの範囲に入るべきもので、バイシリケートより稍酸性度の強いものである。

黒鉛化試験のために第2表に示す鑛滓を作つた。

第2表 鑛滓種別表

(鑛滓種別の酸/鹽基の比は鹽基を全部石灰と假定して計算したものである。)

鑛滓名稱	分子式	硅酸量	石灰量	硅酸と石灰の比
1. トリシリケート系	$3SiO_2 : 2RO$	180	112.14	1.605
2. バイシリケート系	$SiO_2 : RO$	60	56.07	1.069
3. セスキシリケート系	$3SiO_2 : 4RO$	180	224.28	0.801
4. シグロシリケート系	$SiO_2 : 2RO$	60	212.14	0.535
5. サブシリケート系	$SiO_2 : 3RO$	60	168.20	0.357
6. ユーテクトック鑛滓系	$4SiO_2 : 3RO$	240	168.20	1.427

第2表の如き比價を有するもので、普通鑄鑪では礬土を酸根とし3及4に類する鑄滓を使用して居る。茲では礬土及チタニウム (TiO_2) は中性なものとして1と2との間に位する6を實驗的に良好なる鑄滓とするものである。それでこの計算に對應する様に前記の試料を秤量し混合したが、この時生成する各種鑄滓成分は大體第3表の示す計算となる。

第3表 装入比及鑄滓豫定成分表

A. 装入比表

鑄滓種別	礬石 (瓦)	木炭 (瓦)	珪石	滿俺鑄	石灰石	燐灰石
1.(トリ)	11.0	2.80	3.85	0.20	4.90	0.10
2.(バイ)	11.0	2.80	3.26	0.20	6.10	0.10
3.(セス)	11.0	2.80	2.80	0.20	7.00	0.10
4.(シク)	11.0	2.80	2.25	0.20	8.10	0.10
5.(サブ)	11.0	2.80	1.65	0.20	9.30	0.10
6.(ユウ)	11.0	2.80	3.76	0.20	5.10	0.10

B. 鑄滓成分豫定表

番號	珪酸	石灰	苦土	滿俺 (%)	チタニウム	燐酸 (100%)	礬土
1	46.46	29.10	0.25	1.75	14.38	0.67	7.12
2	39.44	35.88	0.21	1.15	14.20	0.66	7.80
3	34.22	40.50	0.22	1.14	14.05	0.65	8.11
4	28.30	45.45	0.28	0.97	13.56	0.64	8.63
5	21.40	52.60	0.30	0.95	13.75	0.63	9.05
6	46.20	30.13	0.25	1.09	14.35	0.67	7.41

この計算では、一酸化鐵を除き、又磷の還元はないものと假定したのであるが、實際に前者は必ず鑄滓中に數%入り、後者はその大部分が還元されて鐵中に移行する。

木炭中の灰分はその量が僅少であるから、計算から除外した。此等の鑄滓は、その組成が異なるに従つて、熔融溫度が變化するので、其熔融體内に起る反應も之に對應するものであると考へなくてはならない。

(ホ) 生成銑鐵の黒鉛化の機構 銑鐵を製造するにあつて、その鑄滓の組成が黒鉛化に幾分影響するを免れない。實驗の結果は次に述る通り各種の鑄滓を通じて、1,400°C内外から炭素の吸収が旺盛となり珪素、滿俺等も又多量に還元される。然しその生成溫度が1,450—1,500°Cを超さないと

餘り著しく黒鉛化の現象が起らない。これ以上の溫度で鑄鐵を再熔解すると田中、谷村(孰れも前出)諸氏の場合の如く著しく珪素等が酸化されて、白銑化の傾向を大ならしめるであらうが、これは又著者の後に述べる實驗及び黒鉛化の機構より寔に當然の現象である。

今、還元生成の場合を見ると、すでに廣く知られた通り黒鉛化の現象を助くる珪素の還元は、これらの溫度になつて始めて著しく現はれ、同時に磷(38)滿俺、硫黄等(20, 21) は其の割合に還元量が増加しない。チタニウムも又略同様な道程を辿るのである。

さて還元生成にあつては、先づ海綿鐵が生じついで吸炭して火床に達して熔融した銑鐵となるのであるが、この狀況はミカヘル(46)に依つても又後に述べる著者の實驗に依つても明かである。

この場合吸収された炭素は、當初はみな Fe_3C (セメントイト)として熔解して居るものとされて居る。

このものは高溫度に於ては依教授の説(前出)の如く或は $Fe_3C \rightleftharpoons Fe + C$ と解離するとも考へられるが、この考へでは核の生成が何に基くか明瞭にされてゐない。西村教授の説明の如くα固溶體が分出する際黒鉛が折出するとしても、炭素の多い銑鐵では、その場合黒鉛がどう云ふ形をとるか云ふ事は説明されて居ない。

著者は黒鉛化の進行に常に主として珪素が作用すると共に滿俺が妨止作用を營む點より次章の實驗を行ひ、その結果、還元生成に於ては黒鉛化の現象は次の如く行はれるものと考へる。

即ち生成した銑鐵はその初めに於ては、炭素をセメントイトとして熔解し溶液に作つて居るが、

これに珪素が還元して漸次その量を増加すればこれがためにセメンタイトの溶解度(solubility)が珪素の α 固溶體の生成に基いて減少するので、セメンタイトは其の儘では溶液中に止まる事が出来なくなり溶液外に晶出されなくてはならない。

高温度でいづれも熔融體であるために、結晶として分離する事が、不可能であるから勢ひ、セメンタイトは鐵と炭素とに分解し炭素は膠狀溶液(Colloidal solution)として液中に均一に分布する。この場合珪素の増加に従つて析出される炭素は益々増加し、且つ漸次凝集するものでこれが凝固にあつては著しく凝集して或は結節狀の或は片狀の黒鉛をなすのである。この凝固後の黒鉛の狀態は熔銑の温度、成分及び冷却の速度に關係するもので、その適當なる場合に或は共晶黒鉛となり粒狀黒鉛となるのである。この黒鉛の析出を特に著しからしめるには一定量以上の珪素を必要とするものである。

次に滿俺の黒鉛化を遲滯せしめるは、滿俺の炭化物が生じこれがセメンタイト複炭化物を生成しその溶解度が増大する。従つて珪素による溶解度の減少が減少するものである、故にこの場合には炭素の分離が少なく黒鉛化が遅れるのがある。

ニッケル、燐、クロム等に就ても、又同様な説明が應用され得る。硫黄に就いては又別な理由が存在しやうがこれらを通じてまづ上の解説を應用しうる程度の量しか存在しないので以上述べたる所に依つて生成銑鐵の黒鉛化の現象が明かに説明され、この考へに従へば、二重平衡圖を假りて説明する必要がなくなる。この場合に黒鉛核はセメンタイトの溶液内に於ける分解に依つて生じ結果に於ては黒鉛が溶液から一次的に發生する事とな

る、凝固中の黒鉛化はかくして生成された黒鉛核が中心となり生長するのである。又生成した銑鐵を黒鉛化するためには、常に珪素の一定量の存在を便なりとするので、この原素の還元が著しくなる温度が熔解帶で生成されなくては、鼠銑を製造する事が出来ない。若しこの温度に到達しないと常に白銑のみが得られる事となり、兩種銑鐵の製造に關する變移程度の存在が説明出来る。この變移温度(白銑→鼠銑)の存在は、熔解帶の温度が湯出後の冷却速度に比して遙かに重大なる意味を有するものである。

これを著者は銑鐵製造に關する臨界温度と名付けた。この臨界温度の存在を確めるために(6)の鑛滓に就て1,450°C以下で、その温度(還元温度)にて爐内に放置する時間を、種々變更して黒鉛化の狀況を検したが、これが黒鉛化は著しくなく殆んど認められない。

之に依つて見ると電氣爐に於て、白銑を製造するは勿論、普通鑛石を鑛鑛爐で處理する場合でも高炭素低珪素銑又は白銑を製造する場合には、この臨界温度を超へてはならないのである。

それで鑛鑛爐作業ではこれが爲めに同一送風量で

- (1) 衝風の單位面積に對する風壓を低下する事
- (2) 衝風の温度を低下せしめる事
- (3) 骸炭裝入比を減少する事(heavy charge とし鑛石量を増加するも可)

を必要とするものである。然し(3)は heavy charge としても鐵の損失を惹き起しやすから、(1)又は(2)をとらねばならんが、これが爲めには從來の者より幾分鑛滓成分を調節する方が便利である。八幡製鐵所に於ける最近の例は誠にこれを

成分を有するが故に、この者では(イ)よりもやゝ温度を細かく割つて、各温度に於ける組織及び成分の變化を検出した。

砂鐵を使用すれば低温度にては餘り、よく熔解しないがやはり(イ)と同様温度の上昇につれて、鋼→白鉄→鼠鉄の順序で移行する事を示して居る。

第6表 砂鐵熔解還元状態表

番 號	温 度	熔解の状態	寫眞番號	銑鐵の破面
A-2	1,300°C	鐵は還元せらるゝも鐵はよく熔解せず	(1)	海绵狀鐵
B-2	1,350"	幾分海绵狀を脱するも完全に分離せず	(2)	同 上
C-2	1,400"	よく熔解して分離す	(3)	白 銑
C-2-2	1,420"	同 上	(4)	白 銑
C-2-3	1,440"	同 上	(5)	白 銑
D-2	1,450"	同 上	(6)	稍モツト鼠鉄
D-2-2	1,460"	同 上	(7)	同 上
D-2-3	1,480"	同 上	(8)	稍鼠鉄
E-2	1,500"	同 上	(9)	鼠 銑
E-2-2	1,520"	同 上	(10)	同 上

此の際得たる成分の關係は第7表の如くである。

第7表 銑鐵及び鑛滓成分表

A. 銑鐵成分表

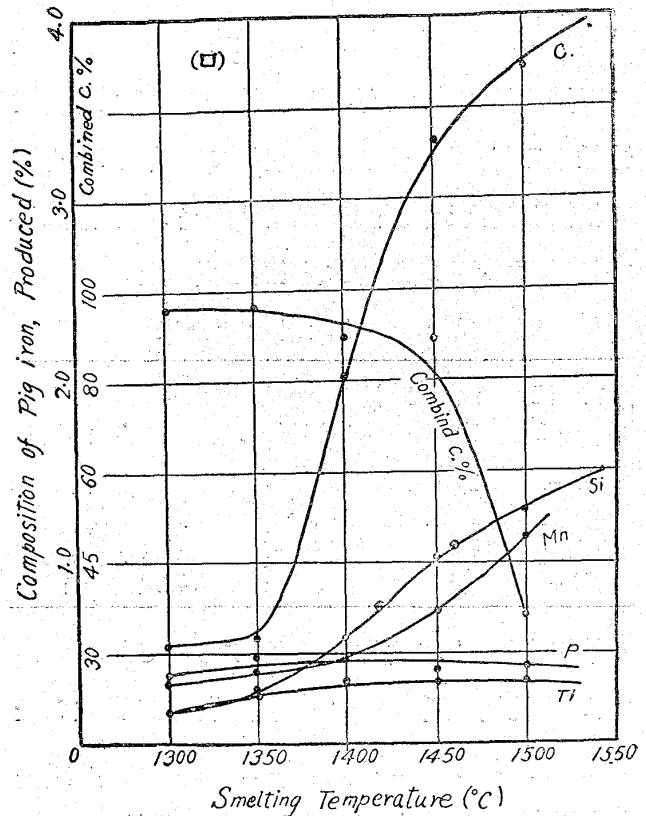
番號	珪素	磷	チタン	滿俺	硫黄	全炭素	結合炭素	同%
A-2	0.194	0.377	0.169	0.344	0.028	0.556	0.536	96.45
B-2	0.285	0.467	0.270	0.382	0.019	0.584	0.561	96.30
C-2	0.588	0.431	0.344	0.468	0.018	2.023	1.815	89.75
C-2-2	0.610	0.314	0.340	0.456	0.010	3.286	3.188	96.50
C-2-3	—	0.330	0.338	0.492	痕跡	3.450	3.266	94.80
D-2	1.017	0.404	0.349	0.726	"	3.203	2.961	89.70
D-2-2	1.032	0.390	0.326	0.798	"	3.886	3.122	82.80
D-2-3	1.088	0.390	0.370	0.899	"	3.900	2.438	67.75
E-2	1.294	0.401	0.470	1.108	"	3.736	0.824	22.00
E-2-2	1.320	—	0.400	1.063	"	4.213	0.509	12.05

B. 鑛滓成分表

番 號	珪酸	一酸化滿	一酸化俺	石灰	苦土	チタニア	礬土
A-2	41.82	1.55	7.07	34.78	0.47	11.50	3.19
B-2	38.98	1.79	4.99	35.37	0.18	13.70	3.15
C-2	38.76	2.85	3.74	32.50	0.20	10.95	6.29
D-2	42.38	1.28	3.33	35.24	0.18	11.75	3.30
E-2	44.30	1.78	2.50	32.45	0.54	13.15	4.48
平均	41.25	1.85	4.34	34.10	0.36	12.02	4.03
標準成分	39.44	1.15	—	35.88	0.21	14.20	7.80

第5圖は之が組織圖を第6圖はこの狀況を曲線で示したものである。第5圖に於ては(1)は銑よりも寧ろ鋼と稱すべきもので、鑛滓との分離完全

第6圖 バイシリケート系鑛滓による還元銑鐵成分の變化圖表



ならず、その内に鑛滓粒が残留して居る。(2)も同様であるが初晶の界に共晶が認められる。(3)は白銑となり(6)は僅少なからずで、黒鉛の成分が認められる。(9)に至れば完全に黒鉛となつて居る。この鑛滓は(イ)に比較すれば、少しく鼠鉄化する事が遅れるが、前と同様温度及び珪素の還元量に關係するところ大なるを示して居る。

(ハ) セスキシリケート系鑛滓に依る實驗 この鑛滓に依れば(ロ)よりは遙かに難熔性となる。

この種の鑛滓は略鎔鑛爐鑛滓と相近似の鹽基度及び成分を有するものであるが、砂鐵鑛を取扱ふ場合にはかなり高温度でないと、鑛滓と鐵分との

分離が完全に行はれ難い。而してこの分離がよく

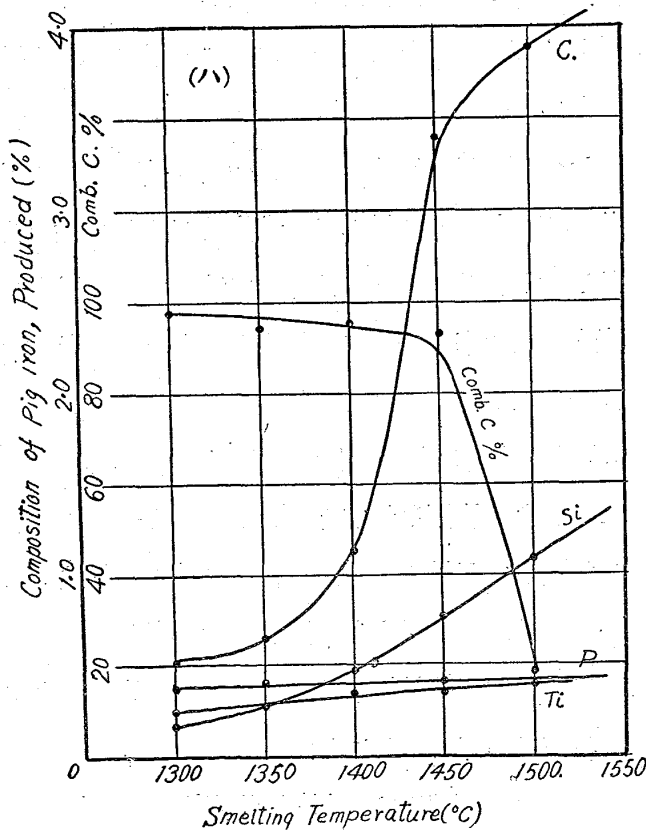
第8表 砂鐵熔解状態表

番 號	温 度	熔解の状態	寫眞番號	銑鐵破面
A-3	1,300°C	鑛滓よく熔解せず鐵との分離不完全なり	(1)	海綿状
B-3	1,350"	同じく難溶性にて鐵との分離不完全なり	(2)	同上
C-3	1,400"	同上なるもやよく分離す	(3)	一部白銑化す
C-3-2	1,420"	同上	(4)	白銑
C-3-3	1,440"	鑛滓と鐵とよく分離す	(5)	同上
D-3	1,450"	同上	(6)	同上
D-3-2	1,460"	同上	(7)	一部黝銑
D-3-3	1,480"	同上	(8)	黝銑
E-3	1,500"	同上	(9)	鼠銑

行はれる程鼠銑組織に近づいて行くのである。第7圖はその組織圖で第8圖は成分の變化を圖示したものである。

第7圖に於て(1)は鋼で三元共晶も少なく(2)は界の共晶が稍増加するも、尙ほ銑鐵の組織をと

第8圖 セスキシリケート系鑛滓による還元銑鐵成分の變化圖表



らない。(3)は鐵の初晶にセメントイトを主とする共晶が現はれて居るが、未だ鋼に近いものである。(6)は白銑組織を示し稍テムパー炭素が見え(9)は悉く完全に黒鉛化しその間のは黝銑となつて白銑から鼠銑への移行の狀況を示して居る。

この際生成せる銑鐵及び鑛滓の成分は第9表の通りである。

第9表 銑鐵及び鑛滓成分表

A. 銑鐵成分表

番 號	珪素	磷	チタン	滿俺	硫黄	全炭素	結合炭素	同%
A-3	0.174	0.350	0.230	0.460	0.019	0.502	0.493	97.70
B-3	0.276	0.404	0.285	0.458	0.019	0.628	0.602	94.30
C-3	0.474	0.458	0.342	0.573	痕跡	1.127	1.077	95.20
C-3-2	0.488	—	0.274	0.532	—	2.072	1.972	95.25
C-3-3	0.598	—	0.320	0.745	—	3.363	3.305	98.25
D-3	0.751	0.424	0.350	0.726	—	3.391	3.147	92.75
D-3-2	0.751	—	—	0.784	—	3.863	2.702	69.70
D-3-3	0.960	—	—	0.934	—	4.004	1.281	32.00
E-3	1.081	0.401	0.399	1.242	—	3.872	0.725	18.85

B. 鑛滓成分表

番 號	珪酸	一酸化滿俺	一酸化鐵	石灰	苦土	チタニア	礬土
A-3	33.90	0.61	5.57	39.89	0.36	14.25	5.93
B-3	29.90	1.45	4.49	37.53	0.29	14.35	5.16
C-3	33.08	1.91	2.91	39.84	0.22	13.65	6.12
D-3	31.12	1.34	2.41	39.49	0.18	12.70	5.30
E-3	38.30	1.42	2.50	39.08	0.27	13.15	6.43
平均	33.28	1.34	3.61	39.20	0.26	13.60	5.82
標準成分	34.22	1.14	—	40.50	0.22	14.05	8.11

鹽基度の増加に従つて炭素の吸収される割合はやゝ増すもので、之に関する平岡氏(39)の説には大いに異論あるも、その事實は確かに認められるもので、いづれこれに就て論及する機会があるであらうから今日はこれに止める。この實例は(ハ)及び(ニ)を比較すれば甚だ明瞭である。

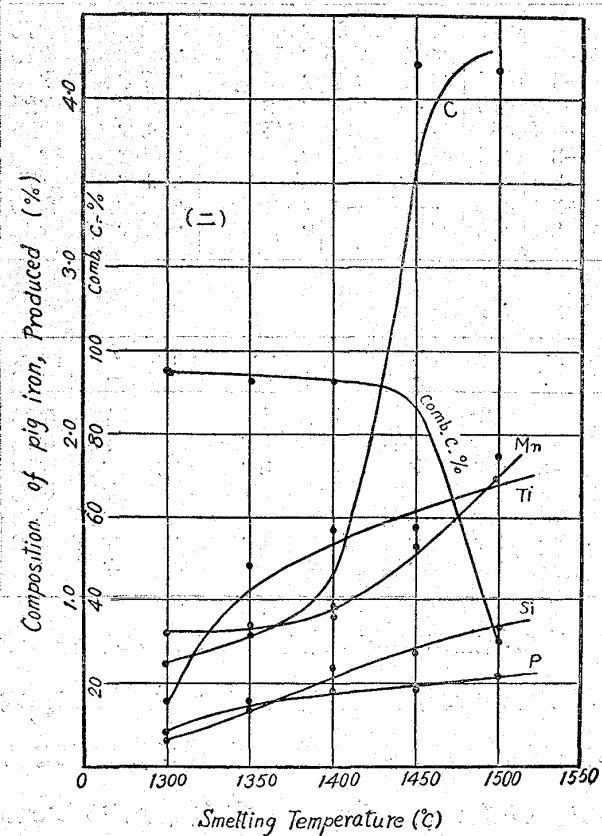
(ニ) シグロシリケート系鑛滓に依る實驗 この鑛滓による熔解状態は(ハ)より遙かに悪い。第10表はこれによる熔解状態を示したものである。

第 10 表 砂鐵熔解狀態表

番 號	溫 度	熔解の狀態	寫眞番號	銑鐵破面
A-4	1300°C	よく鑛滓は熔解せず還元鐵を生じて鐵の分離困難なり	(1)	海綿鐵
B-4	1350 "	同上	(2)	"
C-4	1400 "	同上	(3)	"
D-4	1450 "	熔解し分離進む	(4)	白 銑
E-4	1500 "	よく熔解して分離す	(5)	鼠 銑

第 9 圖はこの鑛滓による組織圖を第 10 圖は其の成分變化曲線である。第 9 圖に於ては、(1)は鋼

第 10 圖 シグロシリケート系鑛滓による還元銑鐵成分の變化圖表



に近い組織で (2)もこれに似て居る。(3)は初晶として炭化物を生じ共晶レデプライトが表はれて居る。(4)はやゝ黒鉛化進行し。(5)は完全に鼠銑となつて居る。

この種の鑛滓ではチタン及マンガンが非常に多く還元し珪素は比較的少ない。第 11 表はこの

銑鐵及び鑛滓の成分を示す。

第 11 表 銑鐵及び鑛滓成分表

A. 銑鐵成分表

番 號	珪素	磷	チタン	滿 俺	硫黄	全炭素	結合炭素	同上の%
A-4	0.162	0.243	0.399	0.802	0.030	0.633	0.603	95.45
B-4	0.295	0.404	1.230	0.826	0.008	0.862	0.792	92.00
C-4	0.597	0.458	1.419	0.898	痕跡	0.965	0.874	91.70
D-4	0.684	0.458	1.405	1.318	"	4.240	3.762	89.00
E-4	0.880	0.539	1.866	1.728	"	4.172	1.287	30.70

B. 鑛滓成分表

番 號	珪素	一酸化滿 俺	一酸化鐵	石灰	苦土	チタニア	礬土
A-4	28.08	1.07	6.32	44.85	0.36	13.15	5.42
B-4	26.56	1.13	5.49	44.97	0.25	14.40	5.98
C-4	28.00	1.97	3.33	45.34	0.22	12.00	5.36
D-4	28.14	1.36	3.82	45.18	0.38	12.80	5.88
E-4	30.60	1.61	3.82	46.27	0.86	12.70	5.05
平均	28.28	1.83	4.55	45.40	0.42	12.60	5.54
標準成分	28.30	0.95	—	45.45	0.28	13.97	8.65

(ホ) サブシリケート系鑛滓に依る實驗 この種の鑛滓で砂鐵を熔解する場合には、熔解溫度が著しく上昇し、その溫度を 1,500°C とするも、尙ほ充分なる熔解を見ず、鐵との分離なく、鑛滓はこれ以下の溫度では焼結だにもしない。それでこの種の如く鹽基度大なるものは實際に使用する事は出来ない。

以上の結果を通覽するに、一般に鑛石成分に鹽基分が増加するに従ふて、滿俺及びチタンは還元量を増し、珪素及び磷は却つて減少する。同時に炭素の吸収率が増加する傾向が大きい。珪素の還元が少ないものは之より他のものでも 1,450—1,500°C 迄はみな黒鉛化の現象が起らない。而してこれらの範圍を超すとどれもこれも一樣に黒鉛を析出して鼠銑となるから、この銑鐵の製造には全く生成溫度が重大なる因子である事が分る。

又黒鉛は生成銑鐵では溶液から一次的に派生する事が多い事を明かにした。

(ヘ) ユーテクトック鑛滓に依る實驗 砂鐵の電

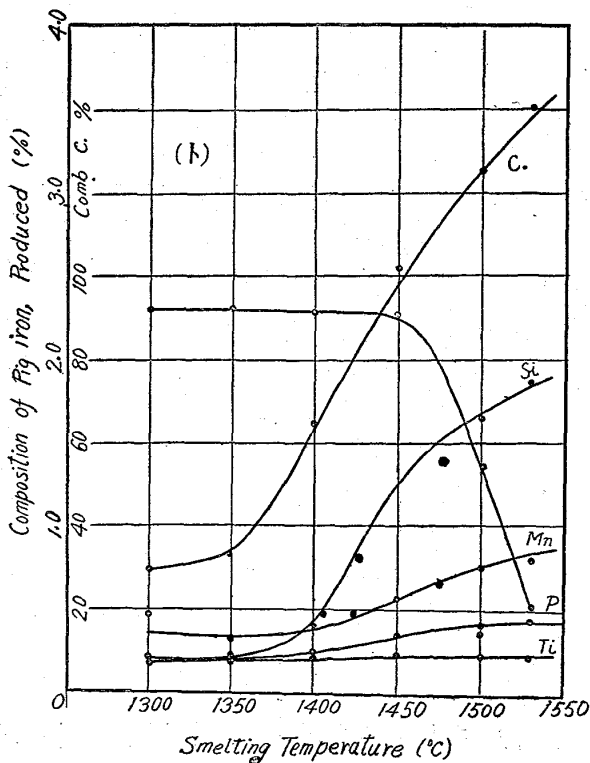
氣爐製鍊にもつとも適當なりとするユーテクチック鑛滓で如何様なる變化をするかを検出したが、大體前述の諸例と異りはない。この鑛滓はやゝ酸性度が大きいもので、チタンの還元は極めて少ない。この還元試験の狀況を次に述べる。

第 12 表 砂鐵熔解狀態表

番 號	温 度	熔解の狀態	寫眞 番 號	銑鐵破面
A-6	1,300°C	一部海綿鐵狀となる	(1)	海綿鐵
B-6	1,350"	略完全に鐵と分離す	(2)	白銑狀
C-6	1,400"	同上	(3)	白銑
C-6-2	1,420"	よく熔解し鐵と分離す	(4)	"
C-6-3	1,440"	同上	(5)	"
D-6	1,450"	"	(6)	黝銑
D-6-2	1,460"	"	(7)	"
D-6-3	1,480"	"	(8)	黝鼠銑
E-6	1,500"	"	(9)	"
F-6	1,530"	"	(10)	鼠銑

この鑛滓は特許によればトリシリケートとバイシリケートとの中間に位して居るが、これでも又前の種々の例と同様な結果になつて居る。

第 12 圖 ユーテクチック鑛滓による還元銑鐵成分の變化圖表



第 11 圖はこの鑛滓による銑鐵の組織圖で、第 12 圖は第 13 表の化學成分の變化を圖示したものである。

第 11 圖に於て(1)(2)は略鋼に近いもので(2)はセメントイトが出初め(3)は一層増加して白銑となつて居る。これから黝銑となり鼠銑となる順序は全く生成溫度にのみ關係するものである事がこの試験の結果からよく分明する。

第 13 表 銑鐵及び鑛滓成分表

A. 銑鐵成分表

番 號	珪素	磷	チタン	滿 倦	硫黃	全炭素	結合炭素	同%
A-6	0.163	0.204	0.175	0.49	0.008	0.725	0.678	92.10
B-6	0.180	0.218	0.202	0.31	0.011	0.827	0.750	91.50
C-6	0.393	0.243	0.212	0.40	0.008	1.625	1.480	91.35
C-6-2	0.443	0.267	0.156	0.44	痕跡	2.738	2.507	91.75
C-6-3	0.676	0.262	0.159	0.41	"	2.491	2.289	89.45
D-6	0.531	0.439	0.224	0.57	"	2.557	2.333	91.20
D-6-2	0.732	0.492	0.119	0.60	"	3.054	2.742	90.75
D-6-3	1.318	0.528	0.273	0.70	"	3.186	2.140	67.10
E-6	1.666	0.439	0.228	0.76	"	3.142	1.713	54.60
F-6	1.820	0.450	0.230	0.80	"	3.518	0.750	21.40

B. 鑛滓成分表

番 號	珪酸	一酸化滿 倦	一酸化鐵	石灰	苦土	チタニア	礬土
A-6	40.86	1.87	3.66	31.27	0.25	14.00	5.44
B-6	42.26	0.77	4.16	28.56	0.22	15.50	4.82
C-6	39.36	0.74	2.91	29.58	0.18	13.90	4.37
D-6	43.20	1.08	4.99	28.93	0.56	13.00	6.56
E-6	45.60	0.99	2.91	30.96	0.27	15.95	3.31
F-6	45.61	0.96	4.69	29.92	0.30	12.36	6.53
平均	42.80	1.06	3.88	29.90	0.30	14.13	5.17
標準成分	46.20	1.09	—	30.13	0.25	14.35	7.41

以上各種の鑛滓成分で得た結果を通覽すれば、いづれも 1,450—1,500°C を限界として、急速に黒鉛化が進行して居る。大容量(250k.w.)の砂鐵熔解爐で、この理論を應用して爐内の溫度を調節し製鍊を行ふたが、其の結果に依れば爐より湯出後の熔銑の冷却速度を通常の様に砂鑛型で得さしめた場合、こゝでは白銑が黒鉛化する事も鼠銑が全部白銑化する事も認められなかつた。勿論成分の相違があつて外面がやゝ多くチルする事もあつ

たが、これは僅少なものに過ぎない。従つて少なくとも還元生成作業では黒鉛は溶液から直接に生成され一次的に析出するものである。

(ト) ユーテクトック鑛滓に於ける温度と熔銑の爐内に於ける時間の關係 扱て前述の各種鑛滓に依て、砂鐵を電氣爐で取扱ふ場合、その製品を鼠銑とするか白銑とするかは、全く熔解還元時に於ける温度に關係する事を認めた。1,450°C~1,500°C 以下の温度で熔銑を生成鑛滓と共に、其儘爐内に放置した場合、時間が経過しても黒鉛化の程度に變化があるかどうかを検出する事は、この臨界温度の存在を確證するために必要である。依つてこゝではその一例として、砂鐵製鍊用ユーテクトック鑛滓で之を試み次に述べる結果を得た。その還元温度を 1,350°C, 1,400°C, 1,450°C の三つとした。第 13 圖、第 14 圖、第 15 圖はこの組織を示したものであるがいづれも、この種の鑛滓では爐内に放置する時間を變化させても、つねに白銑である事を示して居る。第 16 圖はこの變化を曲線で示したものである。

第 14 表 銑鐵及鑛滓變化表

A. 銑鐵成分表

(1) 1,350°C の場合

番 號	時間分	珪素	磷	滿俺	チタン	全炭素	結合炭素
X-1	30	0.177	0.205	0.172	0.173	0.577	0.568
X-2	60	0.180	0.302	0.288	0.204	0.824	0.751
X-3	90	0.200	0.350	0.381	0.222	1.133	1.033
X-4	120	0.278	0.380	0.333	0.262	1.906	1.663

(2) 1,400°C の場合

番 號	時間分	珪素	磷	滿俺	チタン	全炭素	結合炭素
Y-1	30	0.188	0.226	0.380	0.806	0.773	0.760
Y-2	60	0.399	0.346	0.396	0.240	2.057	1.963
Y-3	90	0.602	0.400	0.390	0.256	2.577	2.433
Y-4	120	0.736	0.400	0.400	0.277	2.770	2.632

(3) 1,450°C の場合

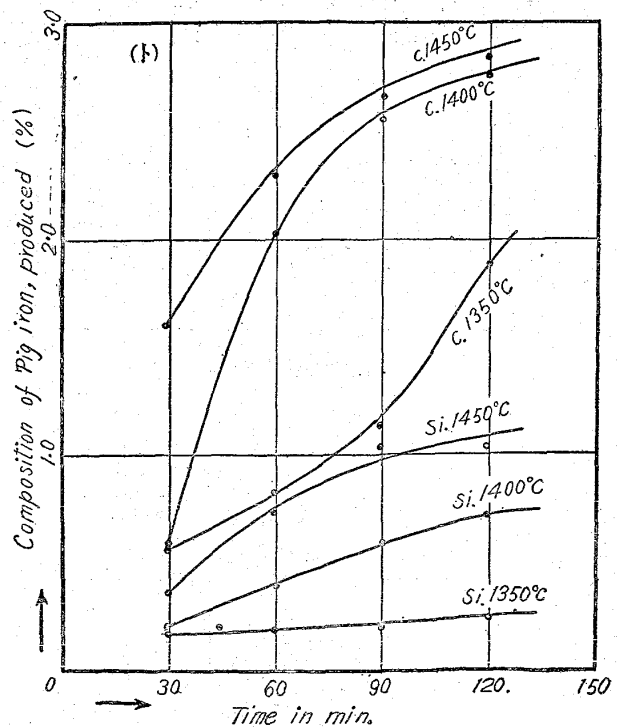
番 號	時間分	珪素	磷	滿俺	チタン	全炭素	結合炭素
Z-5	30	0.342	0.350	0.286	0.171	1.602	1.583
Z-6	60	0.833	0.362	0.401	0.228	2.363	2.220
Z-7	90	1.051	0.407	0.482	0.233	2.772	2.560
Z-8	120	1.022	0.407	0.522	0.243	2.828	2.631

B. 鑛滓成分表

番 號	珪酸	一酸化滿俺	一酸化鐵	石灰	苦土	チタニア	礬土
X-1	44.82	2.05	4.63	30.12	0.17	13.15	4.11
X-2	43.44	1.08	4.16	29.65	0.23	14.50	4.46
X-3	46.13	1.87	4.03	29.23	0.24	14.55	3.31
X-4	42.60	1.87	3.23	28.65	0.21	13.83	7.46
平均	44.22	1.72	4.01	29.41	0.21	14.01	4.48
Y-1	45.14	1.95	3.55	27.76	0.26	13.88	5.12
Y-2	44.64	1.98	3.64	30.14	0.14	13.50	7.68
Y-3	47.20	1.65	3.23	27.62	0.25	13.70	3.46
Y-4	47.94	1.43	2.53	28.90	0.28	13.23	5.11
平均	46.23	1.77	3.26	28.61	0.23	13.60	5.36
Z-1	44.48	1.29	4.81	29.98	0.30	14.13	5.41
Z-2	47.26	1.04	2.42	29.28	0.19	13.68	6.68
Z-3	48.44	1.86	2.16	28.36	0.20	14.38	6.06
Z-4	46.64	1.70	2.01	29.80	0.28	11.15	6.07
平均	46.96	1.48	2.89	29.36	0.24	13.34	6.06

かくの如くで、この生成鑛滓は略ユーテクトック鑛滓としての標準の範圍に止められた。珪素は

第 16 圖 ユーテクトック鑛滓を以て一定温度にて時間を變更せる場合の銑鐵成分變化圖



温度に依り差異あるも時間の影響は炭素程著しく

ないのである。

(チ) 白銑の黒鉛に及ぼす珪素の影響 黒鉛の析出は珪素の一定量が存在すれば容易にこれを行ふ事が出来るのでこの事實はすでに汎く認められた事項である。今これに溶解率の影響を加味すれば同一成分の銑鐵で、その炭素量の分配割合と珪素の量との關係を闡明に示さなくてはならない。則ち或る量に比例して分離せらるべき黒鉛の量を得らるべきである。

依つて著者は珪素 98% の珪素鐵を 1,450°C 及 1,350°C に於て低珪素白銑に添加融解し、その溫度に各 10 分間放置したものを空中に取り出し、その儘冷却した。

これによれば珪素量の僅少なる裡は勿論、白銑は其儘の狀況を保持し、少しも黝銑化も鼠銑化もしない。

珪素が一定量以上添加されると漸次其の黒鉛析出量を増加しよく第 2 章の(ホ)に述べた著者の考へ方を表明して居る。次の第 15 表はその分布の狀況を來したものである。

第 15 表 一定溫度に於ける珪素量と黒鉛析出量との關係表

(1) 1350°C の場合

番號	珪素	滿 俺	全炭素	結合炭素	同%	寫眞番號
イ-1	0.479	0.238	4.070	3.850	94.40	(1)
イ-2	0.502	0.249	4.050	3.460	85.50	(2)
イ-3	0.577	0.258	4.003	3.018	75.20	(3)
イ-4	0.643	0.264	4.054	3.020	74.40	(4)
イ-5	0.761	0.266	4.041	2.839	70.30	(5)
イ-6	0.854	0.258	4.009	2.555	61.50	(6)

(2) 1,450°C の場合

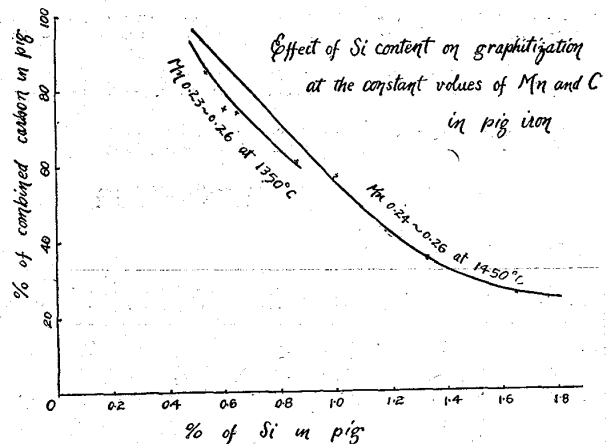
番號	珪素	滿 俺	全炭素	結合炭素	同%	寫眞番號
ロ-1	0.473	0.241	4.022	3.940	97.80	(1)
ロ-2	0.784	0.251	3.886	2.921	74.80	(2)
ロ-3	1.008	0.258	4.045	2.375	58.75	(3)
ロ-4	1.181	0.226	4.036	1.765	43.70	(4)
ロ-5	1.317	0.226	3.877	1.422	36.65	(5)
ロ-6	1.652	0.258	3.850	1.050	27.15	(6)

その内(イ-1)及(ロ-1)は前記の白銑を其溫度に於て、單に熔解したものである。この場合は(リ)の試験と同様炭素の影響をさけるために、炭素坩堝の内側にマグネシアの裏付けを施した坩堝を使用した。

第 17 圖は 1,350°C の場合を第 18 圖は 1,450°C の場合を顯微鏡下で検出した狀況である。これらの關係を曲線で示したものは第 19 圖であつて、これによれば珪素が 1.0% 内外迄は白銑の黒鉛化は著しく起きない事が分る。又同時に珪素の含量の増加に従つて炭素又はセメントイトの溶解する力が減少する。

此の事實と同様珪素の影響についてはモルデン

第 19 圖 珪素量の影響圖表



ク(48)が略同様の結果を示して居るか熔解溫度は一定して居ない。

(リ) 低珪素銑及び高珪素銑に於ける滿俺の黒鉛化に及ぼす影響 一般に滿俺は黒鉛化を遅らしめるものとされる。これはマンガンのカーバイドを生じセメントイトとダブルカーバイドを成すを以つて珪素によるセメントイトの溶解度の減少を妨げる結果となるのである。従つて滿俺の量は同一量の珪素及炭素含量に對して、その黒鉛の析出に大なる關係を有する事になる。今この滿俺の銑鐵内に

存在する量の關係を検出するために 80% のフェロマンガンを(チ)と同様な試料に加へてこの變化を検出した。この場合珪素量の少ないものは銑鐵へ直ちに滿俺鐵を加へ、高珪素銑に對する試験にはフェロマンガんと共に前記の珪素鐵の一定量を加へて熔解した。その温度は 1,400°C とし熔融後爐内に 10 分間止めて取出し、空中で自然冷却を行ふたものである。

この試験の結果によれば低珪素銑鐵にては、マンガンの量を増加するも、少しも黒鉛化しない。則ちかゝるものにあつては試料に存在する程度の滿俺量で充分に銑鐵を白銑の儘に止める事が出来る。

これに反して高珪素銑では滿俺量が一定量に達しても依然として黒鉛化して居る。而してその變化の割合は第 16 表の如くなりよくこれによつて黒鉛化を阻止して居る事を示して居る。

第 16 表 黒鉛化に及ぼす滿俺量表

(1) 低珪素銑の成分表

番號	珪素	滿俺	全炭素	結合炭素	同%	寫眞番號
ハ-1	0.475	0.441	4.022	3.940	97.75	(1)
ハ-2	0.479	0.543	4.063	4.009	98.80	(2)
ハ-3	0.438	0.735	4.072	4.030	98.80	(3)
ハ-4	0.488	0.904	4.095	4.000	97.75	(4)
ハ-5	0.478	0.987	4.072	3.940	96.60	(5)

(2) 高珪素銑成分表

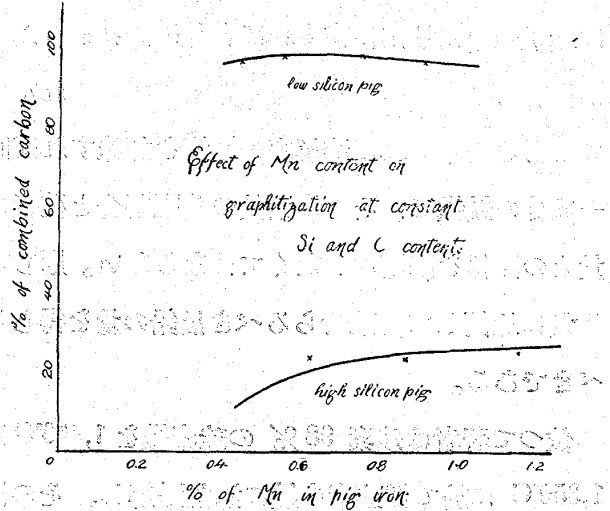
ニ-1	1.755	0.472	4.048	0.505	12.35	(1)
ニ-2	1.718	0.633	4.063	0.965	23.70	(2)
ニ-3	1.742	0.756	3.963	0.831	21.00	(3)
ニ-4	1.731	0.864	3.995	0.928	23.20	(4)
ニ-5	1.756	1.150	4.036	0.971	24.10	(5)

この組織圖は低珪素銑に對しては第 20 圖で高珪素銑に對するものは第 21 圖である。第 22 圖はこの成分の變化を示す曲線圖である。

以上の如くで、珪素の溶解度に及ぼす影響によつて黒鉛は析出され、滿俺は却つて、その有する化學的性質のために黒鉛化を妨げるのである。

すでに述べた所に依つて銑鐵中の主成分たる珪

第 22 圖 黒鉛化に及ぼす滿俺量



素、滿俺の影響はまづ明かにされたものである。

5. 結 論

以上述べた各種の試験を通覽して電氣爐に依つて銑鐵を製造する場合には元より銑鑛爐に依つて製造を行ふ場合にも次の如き事となる。

1. 白銑から鼠銑に移行する時生成温度に限界があつて、この近くから珪素の還元と炭素の吸収が著しく増加する。之を變移臨界温度と名付ける。
2. 兩種銑鐵の製造では(還元熔融する時)その鑛滓成分は餘り重要な因子ではない。
3. 熔融體から還元させる場合には炭素による直接還元が出来る。砂鐵の如きものでは、まづチタン酸が熔劑と安定なる化合物を作り、一酸化鐵を分離し、之が炭素に依つて還元される。
4. 黒鉛の析出は珪素によるセメントタイトの溶解度の減少に基くもので一次的に析出される。
5. 鹽基度の増加に依つて炭素の吸収を増加し得る。
6. 黒鉛化に及ぼす珪素及滿俺の影響を検出した

7. 再熔融と異り其儘湯出する時は、熔融温度の
高い程黒鉛化しやすい。
8. 黒鉛化に関する説明を提唱した。

附 記

本試験に就ては常に御指導を賜りたる東京工業
大學理學博士加藤與五郎先生、並に三菱製鐵會社
取締役工學博士河村 驍氏に深厚なる謝意を表し
ます。尙ほ實驗に従事せる三菱鑛業研究所堀内義
雄谷内敏男兩氏に謝意を表すものである。以上

参 考 文 献

1. 門多 道別 臺灣總督府工業試驗報告砂鐵電氣製
鍊(大正 11 年 9 月)
2. 長谷川熊彦 製鐵所研究報告第 6 卷第 1 號
(砂鐵研究報告) 137—141 頁
3. 門多 道別 臺灣總督府工業試驗報告砂鐵電氣製
鍊(大正 11 年 9 月)
4. 長谷川熊彦 製鐵所研究報告第 6 卷第 1 號
(砂鐵研究報告) 137—141 頁
5. G. Gin, On the electrical reduction of Titaniferrous iron ore Tr. Am. Electro-chem. Soc. XI. p. 291, 1907.
6. W. Borchert, Über das reduzierende Verschmelzen Oxidischer Erz in Elektrische Ofen. St. u. Eis. XXI s. 706 1911.
7. W. M. Godwin, A method of smelting titaniferrous iron ores The Hon. Adv. con. for, sci. and Ind. Research report No. 8. Ottawa 1921.
8. A. Stansfield, Smelting of titaniferrous ores of iron. Proc. part. Iv Emp. Min. & Met. Congress. Sec. C. Canada 1929.
9. A. Lodyguine, Some results of experiments with the reduction of titaniferrous iron ores. Tr. Am. Electro-chem. Soc. VII. p. 157 1905
10. 岸 一太 實用鐵冶金學 159 頁
11. Benedicks, Metallurgie B. 3. s. 393. 425, 466, 1907.
12. Heine, St. u. Eis. XXVII s. 1624 1907
13. F. Gorens & R. Ruer Ferrum B. 14 s. 161. 1917
14. P. Gorens, Wege und ziele zur Verwendung Von Gutoeisen. st. u. Eis. B. 45. s. 137 1925
15. P. Bardenheuer & C. Ebbefeld, Betrag zur Analyse des Schwindungs-Vorganges von weitzen und grauen Gutseisen. st. u. Eis. B. 45 s. 825, 1,022. 1925
16. Piowarsky, Bemerkenswerte Erscheinungen über die graphit-bildung in grau erstarrten Roheisensorten st. u. Eis. B. 45. s. 457. 1925
17. 濱住松二郎 東北大學理科報告第 13 卷第 2 號 133 頁
18. 俵 國 一 鐵と鋼第 13 年第 5 號 351 頁
淺原理研彙報 第 2 輯 第 4 號 420 頁
19. 谷 村 熙 鑄鐵に及ぼす溶解温度の影響 鐵と鋼第 13 年 第 11 號 889 頁
20. 田中 清治 銑鐵に於ける黒鉛發生論に関する實驗 鐵と鋼 第 15 年 10 號 843 頁
21. 西村 秀雄 銑鐵に於ける黒鉛成生の原因に就て 水曜會誌 第 5 卷 10 號 763 頁
22. " " " "
23. 本多光太郎、村上武次郎 東北大學紀要 第 1 卷 273 頁
24. 齋藤大吉、澤村宏 白銑黒鉛化に関する新現象と其黒心可鍛鑄物へ應用に就て 鐵と鋼第 12 年 12 號 1006 頁
25. 澤村 宏 白銑の黒鉛化に及ぼす種々の瓦斯の影響 鐵と鋼 第 14 年 19 號 741 頁
" 第 11 年 12 號 891 頁
26. A. E. White, The influence of temperature and composition on graphitization Tr. Am. Foundrymen's Ass. Vol. 30 p. 413. 1922.
27. E. J. C. Fischer, The relation of temperature on the form and the charactor of graphite particles. before Am. Foundrymen's Ass. June 1922.
28. J. E. Hurst, The formation of graphite in the cast iron. Found. tr. j. vol. 31. p. 326 1925
29. P. Chevenard & A. Portevin, Influence de C et Si a la graphitization de fer blanc. Comp. rund p. 1283 1926.
30. B. Osann, Lehrbuch der Eisenhüttenkunde. B. 1 s. 445
31. 梅津七藏、前田六郎 砂鐵鑄の顯微鏡的試驗 鐵と鋼第 14 年第 4 號 297 頁
32. 井上克巳、梅津七藏 砂鐵鑄の顯微鏡的試驗 鐵と鋼第 8 年第 8 號 233 頁
33. 岩瀬 慶三 砂鐵に関する研究、金屬の研究 第 7 卷第 1 號 1 頁
34. 北川、谷山 砂鐵及海綿鐵に関する二三の實驗 鐵と鋼第 14 年第 4 號 269 頁
35. B. Osann, Lehrbush der Eisenhüttenkunde B.1 s.535.
36. " " " " s. 541
37. W. Mathesius, Die physikalische chemische Grundlagen des Eisenhüttenwesens s. 192.
38. O. V. Keil & W. R. Mische, Der Einflutz der Phosphor auf die Graphitbildung st. u. Eis. B. 49 s. 1041 1929.
39. 平岡 正哉 スラッグが鐵の浸炭作用に及ぼす機構概論 鐵と鋼 第 15 年第 12 號 1210 頁
40. 加瀬 勉 鑄鐵凝固の際に於ける黒鉛の生成に就て 金屬の研究 第 7 卷 8 號 397 頁
41. D. Hanson, Foundry trade journal. Vol. 36 p. 277 1927.
42. " " " " 37 p. 7. 1928
43. F. Wüst, Metallurgie. 3. 1,906
44. H. Sawamura. Mem. College of Eng. of Kyoto. Imp. Univ. p. 589. 1926
45. K. Iwase, 金屬の研究 昭和 5 年 第 7 卷 1. 4, 6, 7 號
46. A. Michel. Der einflutz des Hochofenganges der ges amt Kohlenstoffgehalt des Roheisens. St. u. Eis s. 696. 47. j. Nr. 17.
47. 平川 良彦 低硅素銑製造の概要 採鑛冶金月報 第 8 卷 第 9 號 249 頁
48. Moldenke, Iron trade review Vol. 44. p. 540, 776. 1910.

Fig 3. (1-5) Microstructures of Iron with bisilicate slag.
 × =120 Etched with I soltn except (1)with 5% HNO_3 in Alcohl.

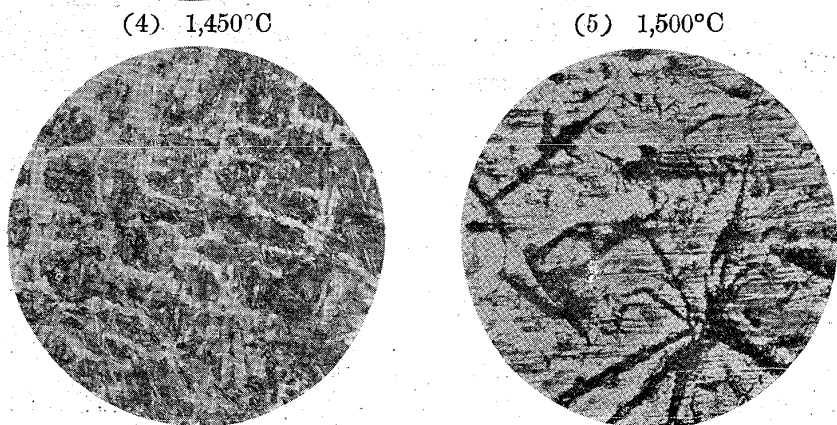
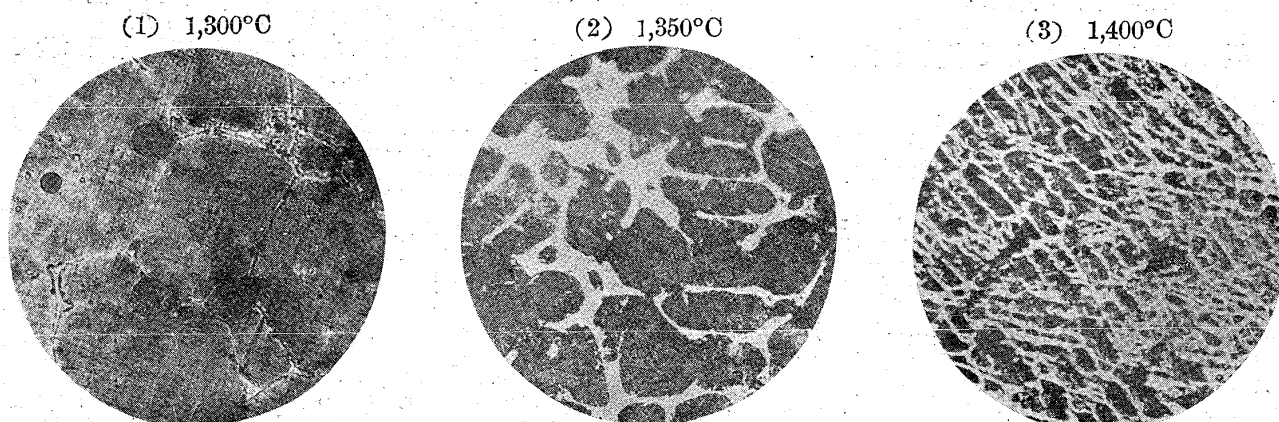
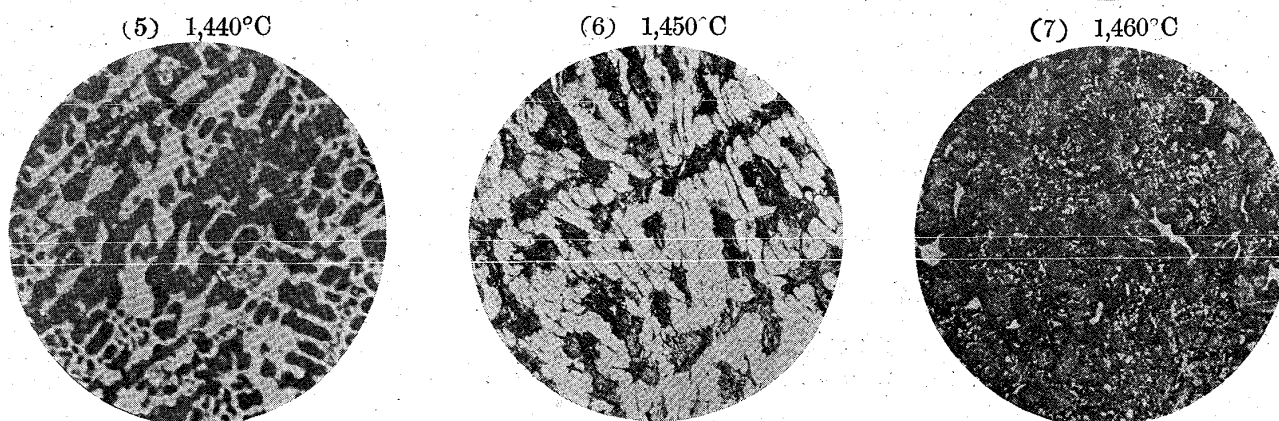
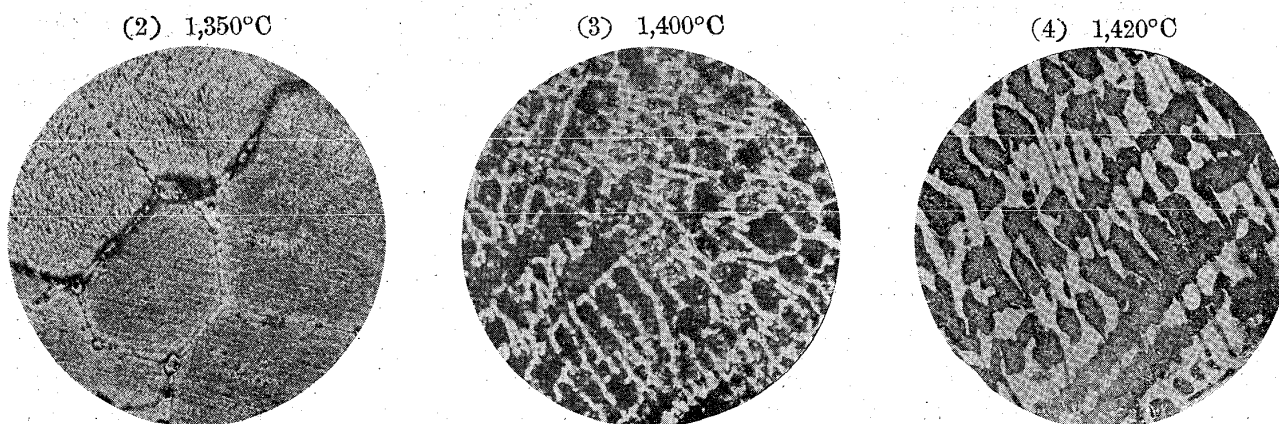
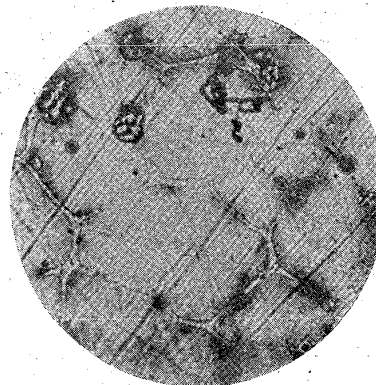
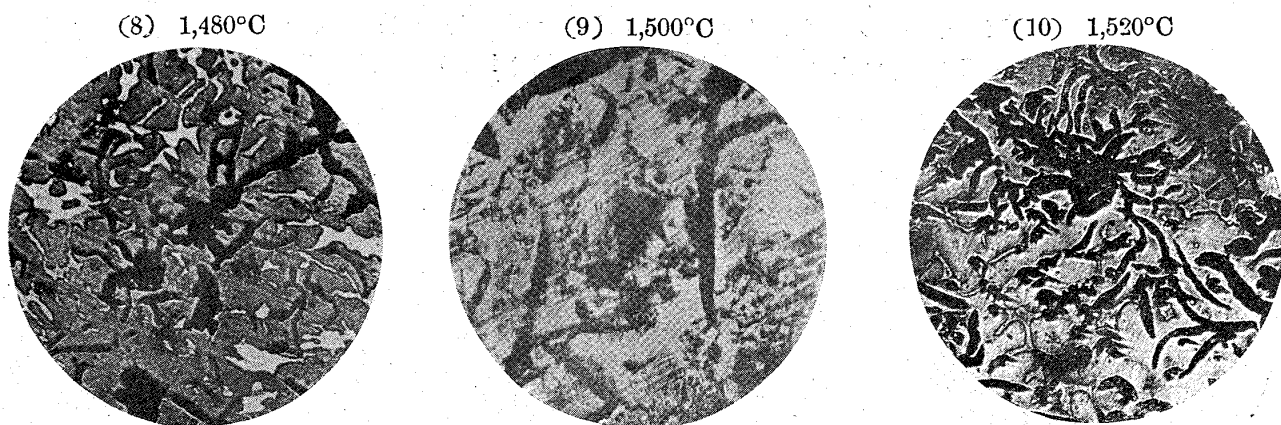


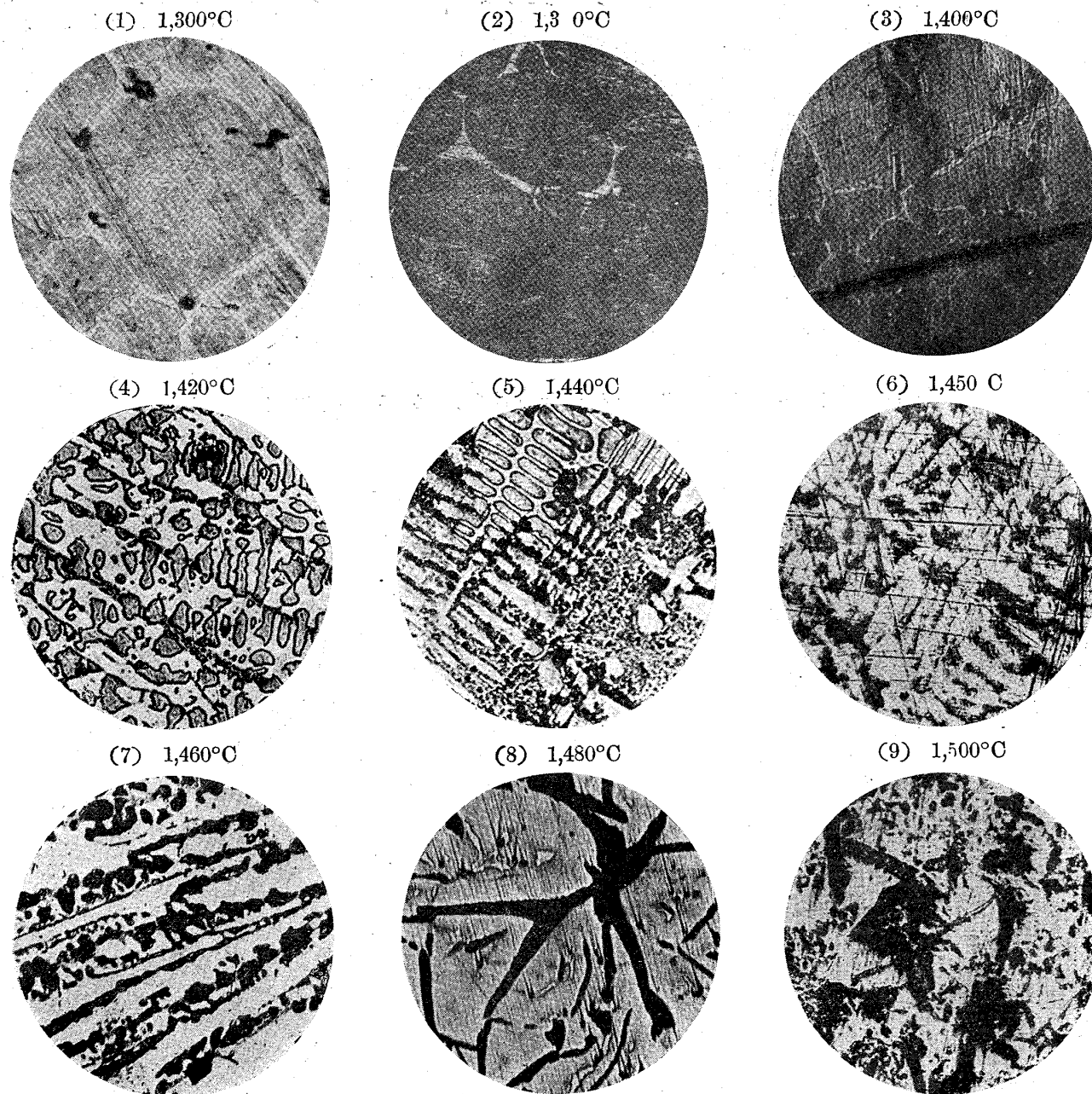
Fig. 5. (1-10) Microstructures of Iron with bisilicate slag.
 (1) 1,300°C





× =120. Etched with Iron soltn except (I) with 5% HNO_3 in Alcohol

Fig. 7. (1—9) Microstructures of iron with sesquisilicate slag.



× =120. Etched with Iodine Soltn. except (I) with 5% HNO_3 in Alcohol

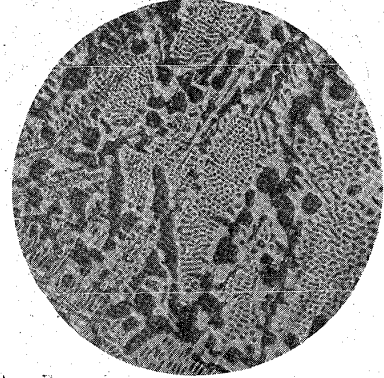
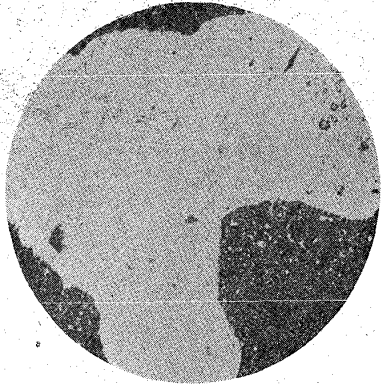
Fig. 9. (1-5) Microstructures of iron with siglosilicate slag.

× = 120. Etched with Iodine soltn. except (1) with 5% HNO_3 in Alcoh.

(1) 1,300°C

(2) 1,350°C

(3) 1,400°C



(4) 1,450°C

(5) 1,500°C

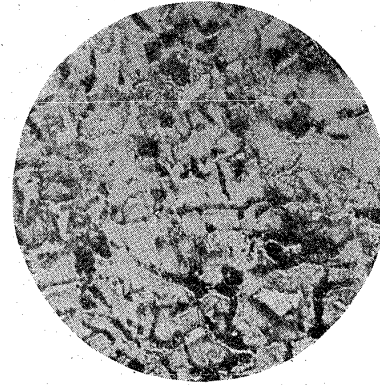
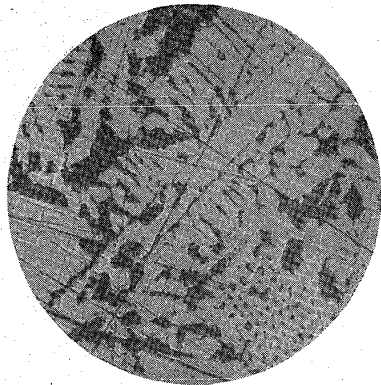


Fig. 11. (1-10) Microstructures of iron with eutectic slag.

(1) 1,300°C

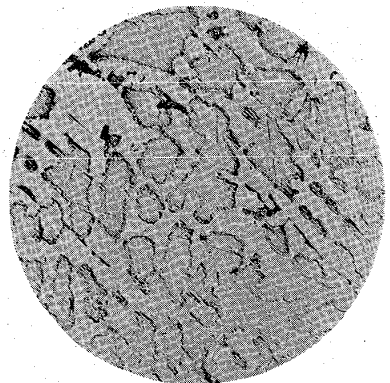
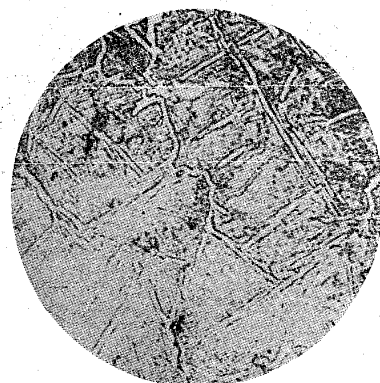


× = 120. Etched with Iodine soltn. except (1) with 5% HNO_3 in Alcoh.

(2) 1,350°C

(3) 1,400°C

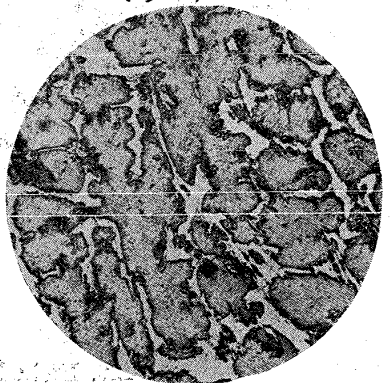
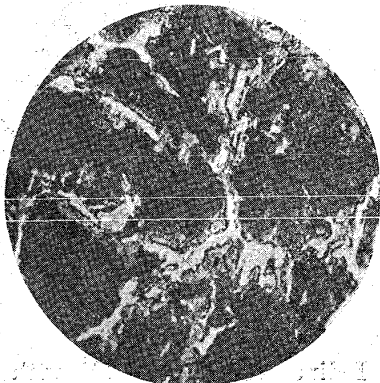
(4) 1,420°C



(5) 1,440°C

(6) 1,450°C

(7) 1,460°C



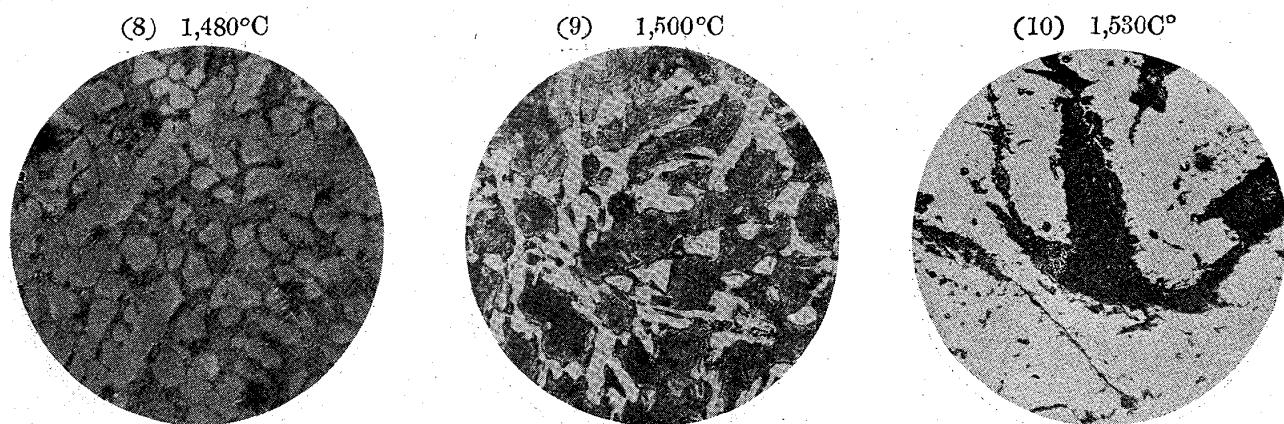


Fig. 13. (1—4) Microstructures of iron with eutectic slag for different length of time of reduction at 1,350 °C × =120. Etched with Iodine sol.

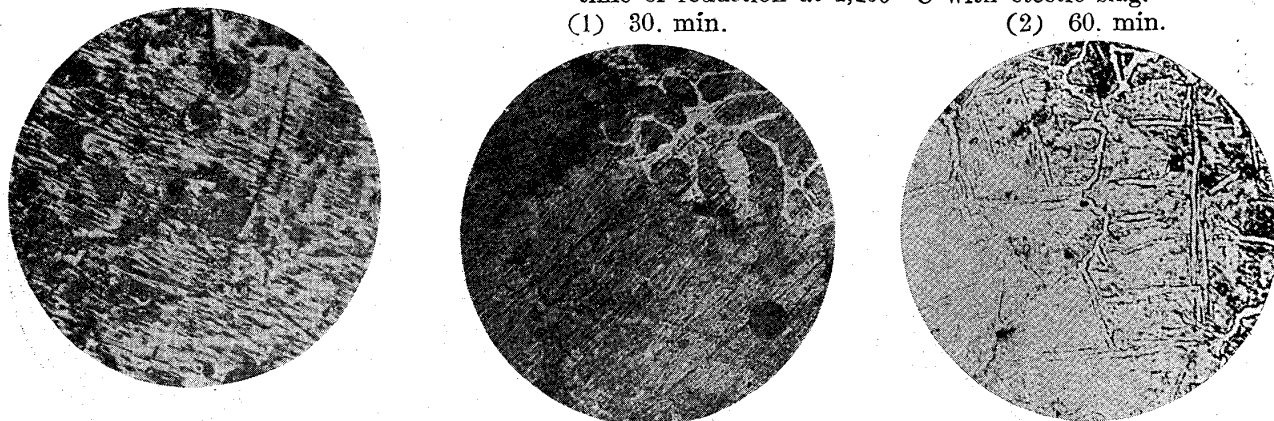
(1) 30. min. (2) 60. min. (3) 90. min.



(4) 120. min.

Fig. 14. (1—4) Microstructures of iron for different length of time of reduction at 1,400 °C with eutectic slag.

(1) 30. min. (2) 60. min.

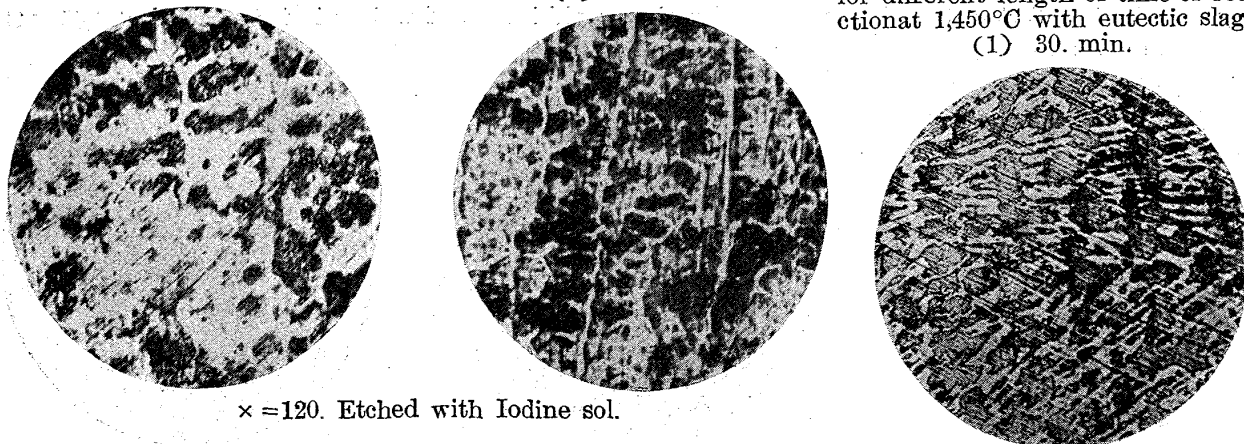


(3) 90. min.

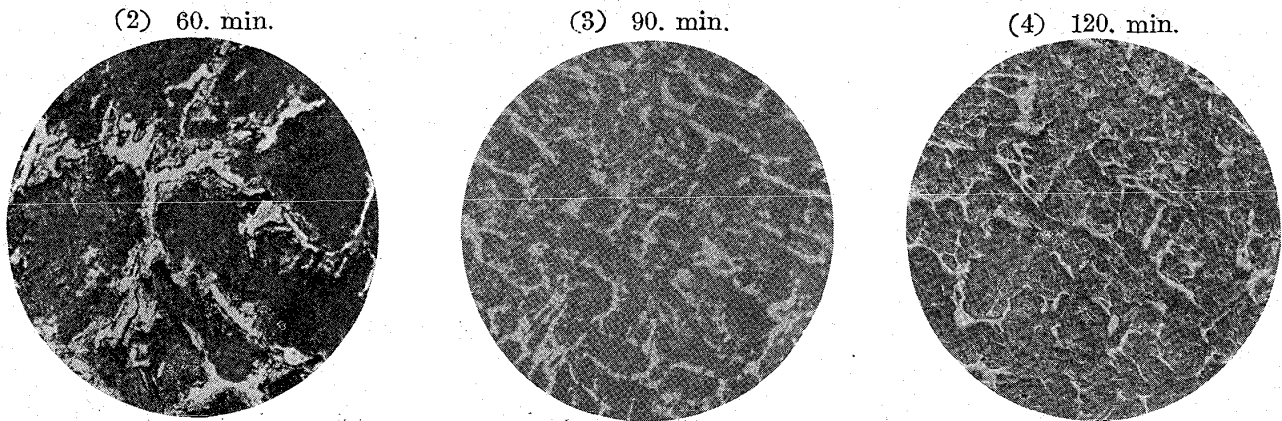
(4) 120. min.

Fig. (1—4) 15. Microstructures of iron for different length of time of reduction at 1,450°C with eutectic slag.

(1) 30. min.



× =120. Etched with Iodine sol.



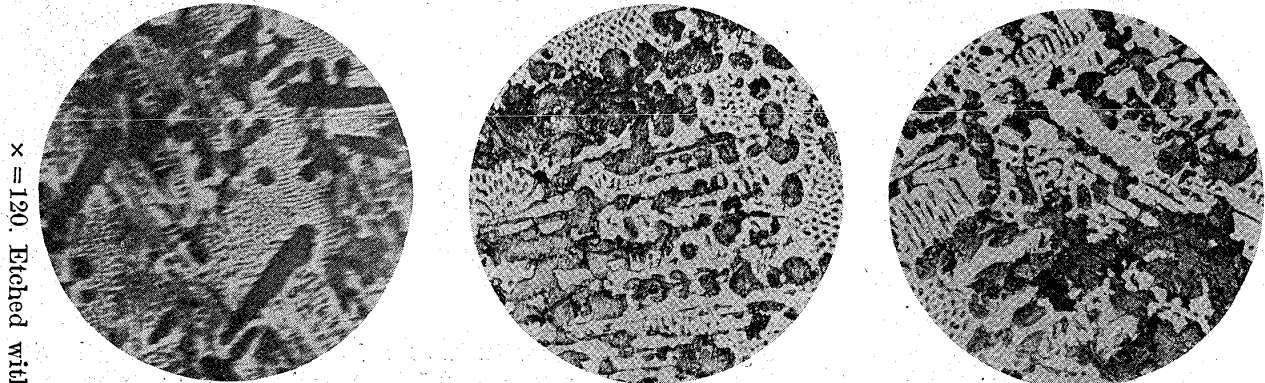
× = 120. Etched with Iodine sol.

Fig. 17. (1-6) Effect of Silicon content on the graphitization of white pig iron, melted at 1,350 °C

(1) Si: 0.479

(2) Si: 0.502

(3) Si: 0.577



× = 120. Etched with Picric acid in alcohol.

(4) Si: 0.643

(5) Si: 0.761

(6) Si: 0.854

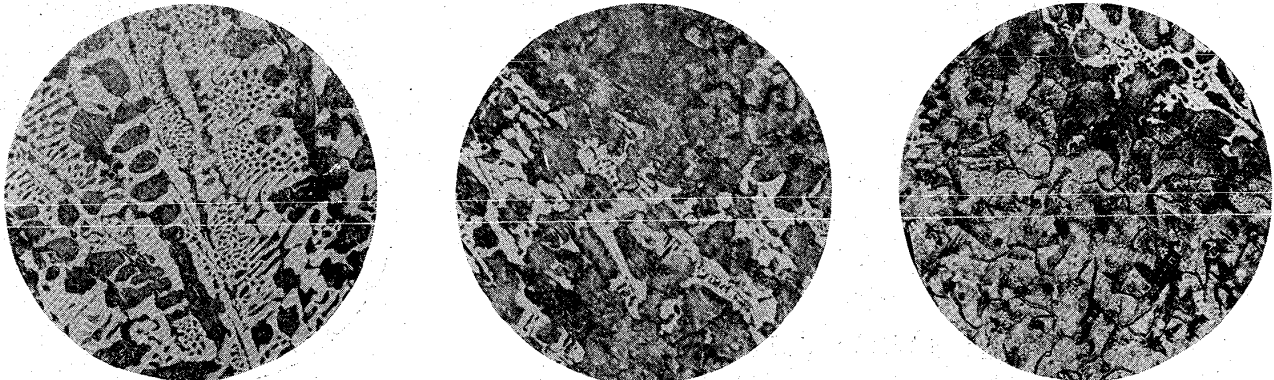


Fig. 18. (1-6) Effect of the Silicon content on the graphitization of white pig iron melted at 1,450 °C

(1) Si: 0.473

(2) Si: 0.784

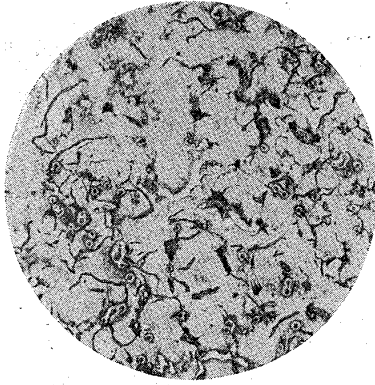
(3) Si: 1.008



(4) Si: 1.081



(5) Si: 1.317



(6) Si: 1.652

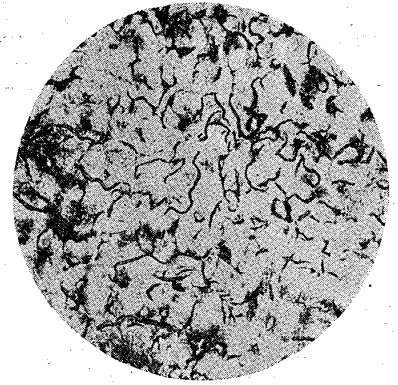
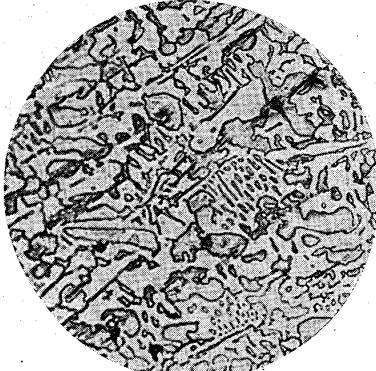
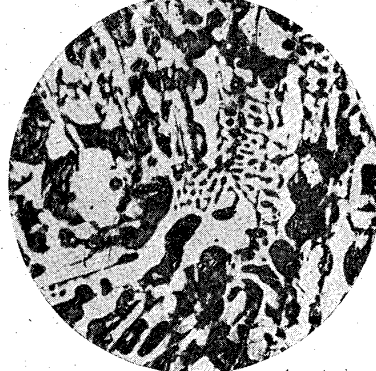


Fig. 20. (1-5) Effect of Mangan content on the graphitization of low Silicon white pig iron melted at 1,400 °C
 (1) Si:0.475 Mn:0.441 (2) Si:0.479 Mn:0.543 (3) Si:0.488 Mn:0.735

x = 120. Etched with Picric acid in alcohol



(4) Si:0.488 Mn:0.904



(5) Si:0.487 Mn:0.987

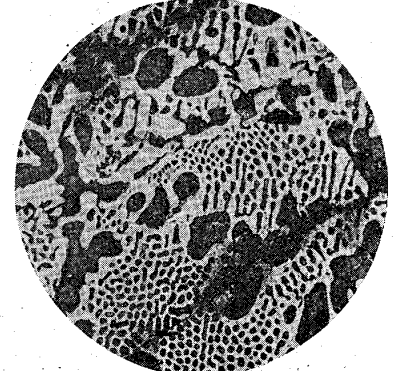
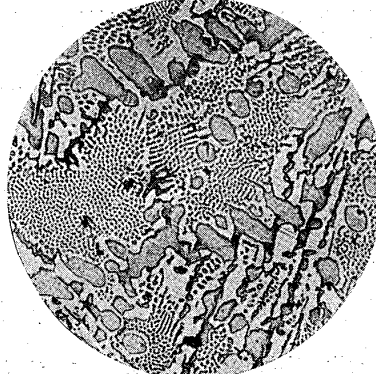


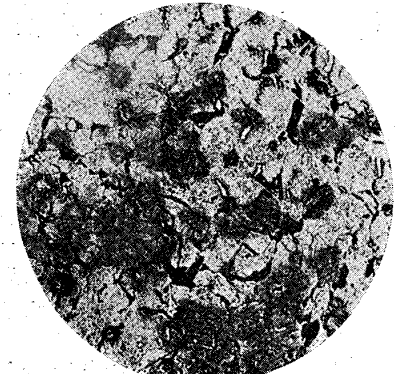
Fig. 21. (1-5) Effect of Mangan content on the graphitization of white pig iron (high silicon) melted at 1,400 °C
 (1) Si:1.755 Mn:0.472



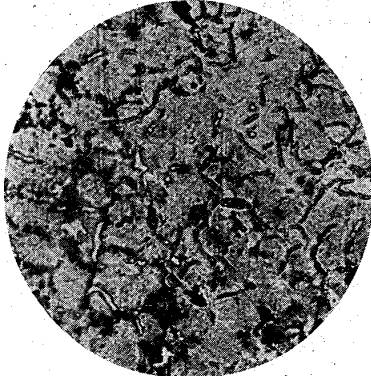
(2) Si:1.718 Mn:0.633



(3) Si:1.742 Mn:0.756



(4) Si:1.731 Mn:0.864



(5) Si:1.756 Mn:1.150

x = 120. Etched with Picric acid in alcohol

