

鐵鑛の還元に伴ふ容積膨脹に就て

(日本鐵鋼協會第 20 回講演大會講演 昭和 13 年 10 月)

澤 村 宏*

ON THE VOLUME CHANGE OF IRON ORE DUE TO REDUCTION BY HYDROGEN OR CARBON MONOXIDE.

Hiroshi Sawamura.

SYNOPSIS:—The author found a new fact that iron ore expands due to the reduction by H_2 or CO . After having considered the various results of the present experiments, the author reached the conclusion that when iron ore is reduced by H_2 or CO , the reduction product H_2O or CO_2 accumulates in isolated cavities in the ore, their pressures increasing to overcome the breaking strength of the iron ore as the reduction proceeds.

緒 言

鐵鑛を CO , CH_4 等炭素を含有せるガス中で高温度に加熱すると此等のガスが鑛石の内部に浸入して分解し其生成物なる炭素の沈澱量が増大する爲に鑛石は破壊し、膨脹する事實は已に周知の現象である。然るに鐵鑛が還元されるに従ひ其容積が如何に變化するかと云ふ問題に就ては著者が調査せる範囲内では未だ精密なる研究が行はれて居ない様である。此問題は熔鑛爐内に於て起る鐵鑛の物理化學的變化を現在より一層明瞭ならしむる爲是非明にする必要があるを以て本研究を企てた次第である。

第 1 表

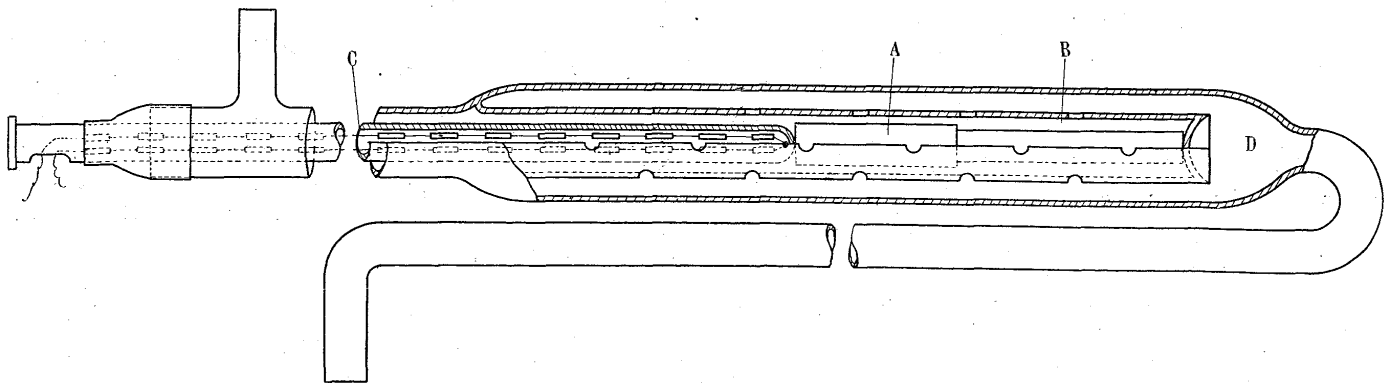
鑛石種類	成 分				不溶解物 (%)	焙燒損失 (400°C 1hr) (%)	見掛比重	氣孔率 (%)
	全 Fe (%)	$\frac{Fe^{2+}}{全 Fe} \times 100$ (%)	$\frac{Fe^{3+}}{全 Fe} \times 100$ (%)	Mn (%)				
股栗	55.5	0	100	0.72	3.6	9.3	2.50	45.8
載寧	55.6	0	100	0.70	8.0	8.8	2.38	47.8
南山	61.8	2	98	—	10.5	1.0	4.21	14.1
大栗子溝	67.9	6	94	—	—	—	—	—
象鼻山	61.4	6	94	0.32	4.8	1.5	4.09	13.7
大冶	55.8	13	87	0.23	18.3	0.6	3.97	12.2
大弧山	37.1	18	82	0.19	43.7	0.6	2.91	18.5
大凹山	60.4	18	82	0.12	8.9	0.4	4.44	4.7
釜石	57.5	31	69	0.04	17.2	-0.1	4.54	1.5
弓長嶺	53.2	32	68	0.16	24.5	0.01	4.64	1.7
本溪湖	68.4	33	67	0.29	2.7	-0.9	4.64	8.1
王家堡子	58.8	33	67	0.26	14.1	-0.5	3.78	5.7

實 驗 方 法

本研究に用いた鐵鑛試料の乾燥状態に於ける主要成分、及乾燥空氣々流中 450°C に於て 1 時間加熱せる試料の見掛比重及氣孔率を示すと第 1 表の如くである。

本研究は鐵鑛を種々のガス中で加熱しつつ其長さの變化を正確に測定する方法を基礎とし、必要に応じて其他種々の方法をこれと並用することとした。鐵鑛の熱膨脹測定には常に著者の研究室に於て用ひられて居るガス熱膨脹測定

第 1 圖 ガス熱膨脹計 B

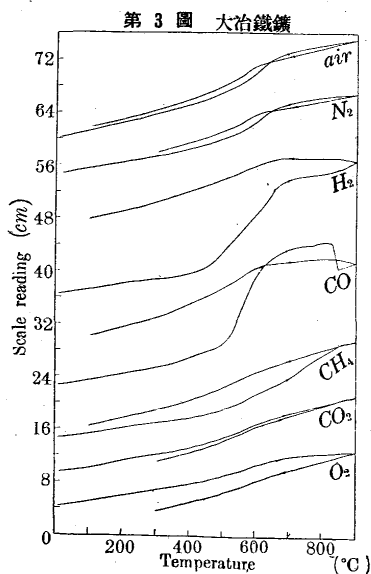
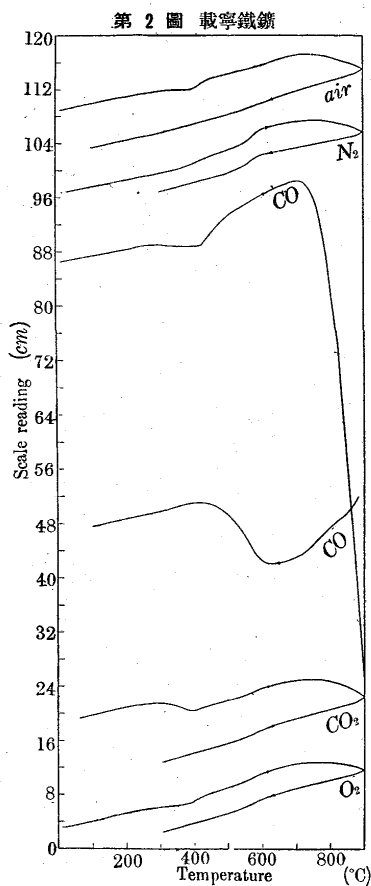


A:鐵鑛試料 B:石英管 C:小石英管(外徑 7mm) D:大石英管(内徑 11mm)

* 京都帝國大學工學部採鑛冶金學教室

計A¹⁾及これに多少の變形を加へたるガス熱膨脹計B(第1圖)を採用した。ガス熱膨脹計Bは必要に應じ試料をガス氣流中に置いた儘爐外に取り出しこれを急冷することが出来る様になって居る。

試料の加熱速度は常に $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ となし、熱膨脹計に通ずるガス通氣量は常に $1\text{ l}/\text{hr}$ であつた。ガス製作方法並に清淨方法は前實驗と同様であるから其説明を省略する。



熱膨脹計に使用する鐵鑛試料は直径 8 mm 、長さ 30 mm に仕上げたもので或は原鑛の儘、或は約 120°C にて乾燥せる状態、或は更に高温度にて焙焼せる状態に於て使用した。其他の實驗方法の詳細に就ては必要に應じて説明することとする。

種々のガスが鐵鑛の熱膨脹に及ぼす影響

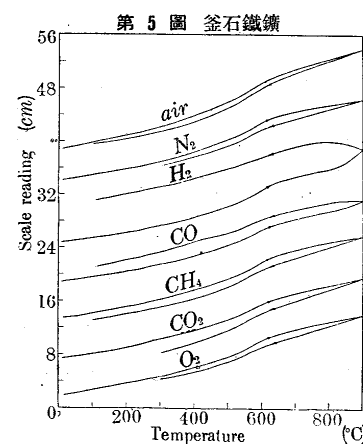
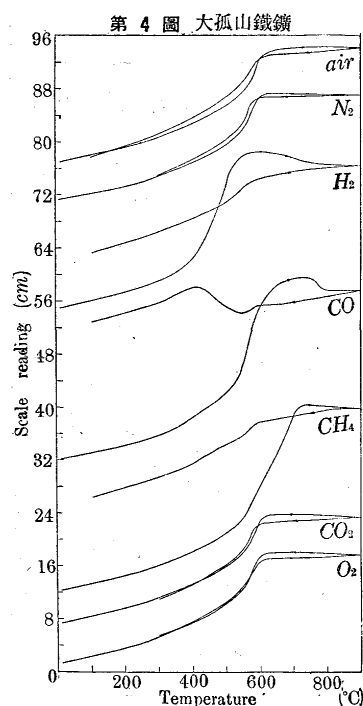
先づ載寧、大冶、大孤山、釜石及王家堡子の諸鐵鑛を原鑛の儘ガス熱膨脹計Aを用ひ O_2 、 N_2 、空氣、 H_2 、 CO 、 CO_2 及 CH_4 等の氣流中に於て 900°C 迄加熱せる後直ちに冷却し其間に起る長さの變化を測定した結果を述べて見やう。

實驗結果は第2~6圖の如くである。

載寧鐵鑛試料の加熱曲線(第2圖)を見るに何れの曲線に於ても約 250°C に始まり約 370°C に終る收縮が現

はれて居る。これは此鑛石が大部分褐鐵鑛より成り第1表の如く多量の結晶水を含有して居るので此結晶水が脱水した爲に起た收縮であることは次の熱天秤實驗結果に對照すれば自ら明である。

焙焼損失量 載寧鐵鑛より幾分大なる兼二浦鐵鑛原鑛塊 0.3 g を採り、これを本多式熱天秤により空氣中にて $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ なる一定速度にて加熱し其重量變化を測定したるに



第7圖に示す結果を得た。此曲線に現はれたる約 250°C より約 370°C の間に於ける重量の急激なる減少は明に結晶水の脱水に基因し而も此脱水が起る温度が前述の熱膨脹曲線上收縮が起る温度に略一致するのである。

熱膨脹曲線上約 700°C から始まる收縮の原因は明でないが、元來此鑛石は第1表の如く氣孔率甚大なるものであるから何等化學的作用を受けなくとも只高温度に加熱されるのみで鑛石粒子間の結合弛み熱膨脹計に裝置せる發條によつて試料に加へられる壓力に耐えずして壓縮されるものと考へられる。其結果が熱膨脹曲線上に於て

上述の收縮となつて現はれたのであると推察せられる。

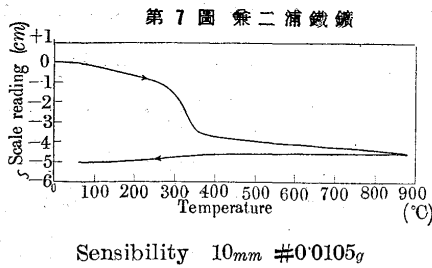
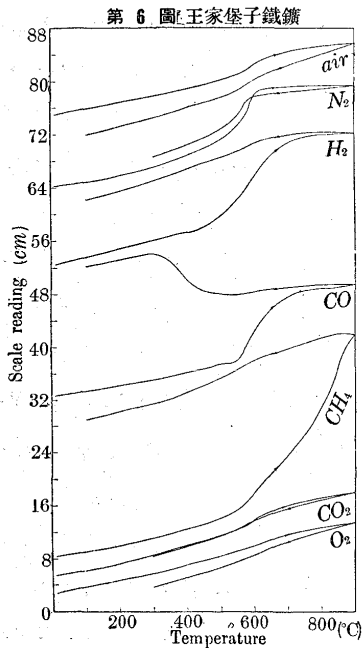
CO 氣流中で加熱せる試料の加熱曲線に於て高温度に於ける收縮が著しく現はれて居るのは CO が鑛石中に於て分解し鑛石内部に炭素が沈澱する爲、其他の原因から鑛石が破壊し熱膨脹計の發條による壓力に對する抵抗力が小となつた結果に外ならない。尙加熱曲線に於て約 400°C から始まる膨脹、冷却曲線に於て約 550°C から始まる急激なる膨脹は主として CO の分解によつて鑛石内に沈澱せる炭素

1) 鐵と鋼 22 (昭, 11--1936) 124, 第9圖

によるとより他考へられない。

大冶鐵鑛試料に就ての實驗結果(第3圖)を見るに O_2 , N_2 空氣及 CO_2 氣流中で行た實驗結果は何れも大同小異である。即ち加熱及冷却曲線に於て約 $570^\circ C$ 附近に於て起る可逆的容積變化以外には著しい變化は認められない。

此變化は鐵鑛が含有する珪酸によるのである。即ち鑛石内で β 石英 \rightleftharpoons α 石英なる變化が起たが爲である。約 $570^\circ C$ 附近に於ける容積變化が珪酸含有量小なる載寧鐵鑛の實驗結果には微に現はれ、珪酸含有量極めて大なる大



弧山鐵鑛の實驗結果(第4圖)に著しく現はれて居る事實は上の説明を證明する有力なる根據である。

次に H_2 , CO 及 CH_4 氣流中で加熱せる場合の曲線に於ては夫々約 $400^\circ C$, 約 $500^\circ C$, 約 $530^\circ C$ から異狀膨脹が現はれて居る。此種の膨脹が始まる溫度, 膨脹量, 膨脹速度等は試料の種類によって異なることは第3圖~第6圖を對比すれば明である。又斯様な異狀

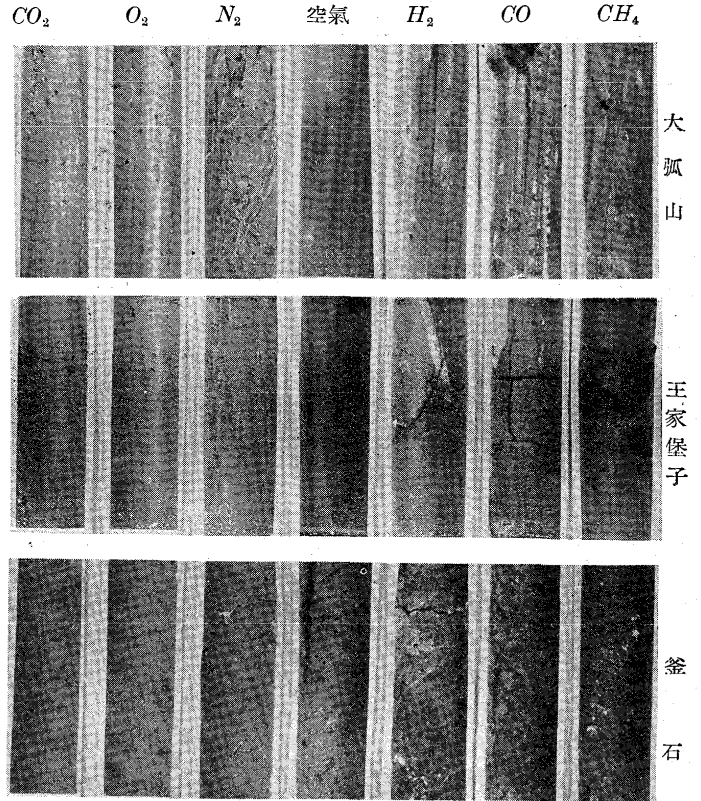
膨脹は鑛石の種類如何を問はず O_2 , N_2 , 空氣, CO_2 等中性或は酸化性ガス氣流中では起らない事實が示されて居る。

鑛石を CO , CH_4 等炭素を含有せるガス氣流中で加熱した場合にはガスの分解によって鑛石内部に沈澱せる炭素によって膨脹することが考へ得るのであるが H_2 氣流中で加熱した場合に起る異狀膨脹の原因は全く鐵鑛の還元にあると斷ずることが出来ると思ふ。故に鐵鑛を還元ガス中で加熱した場合に起る異狀膨脹の原因は2つありて其第1は鑛石内に沈澱せる炭素, 其第2は鐵鑛の還元其物にあると考へることが出来る。

尙寫眞 A は實驗後に於ける試料の外觀の例を示す。此

寫眞の如く H_2 , CO , CH_4 等の還元ガス中で加熱せる試料は殆んど全部大小の龜裂を生じて居るが O_2 , N_2 , 空氣 CO_2 等の中性或は酸化性ガス中で加熱せる試料の大部分

寫眞 A (×1)



には斯る龜裂が現はれない。

鐵鑛の H_2 による還元に伴ふ異狀膨脹

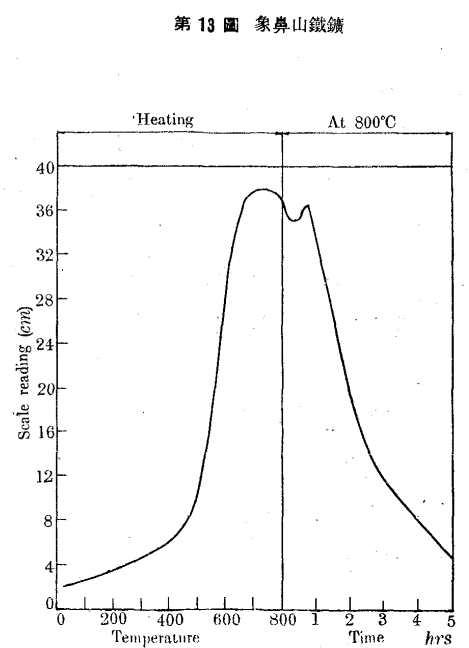
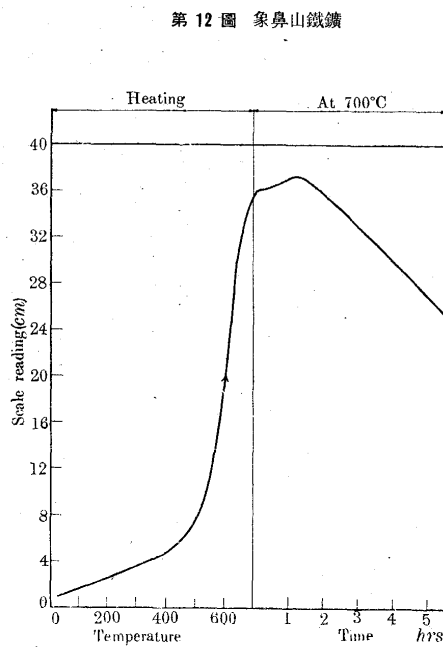
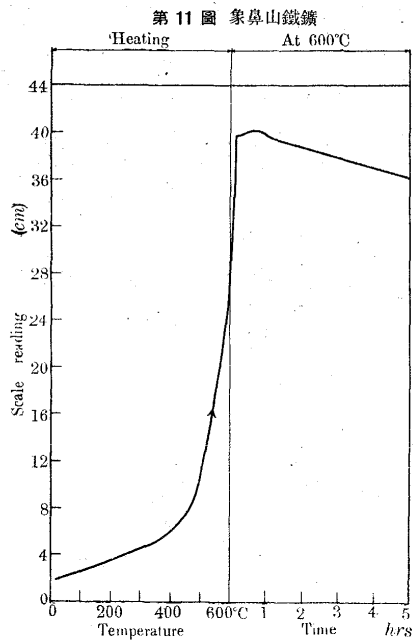
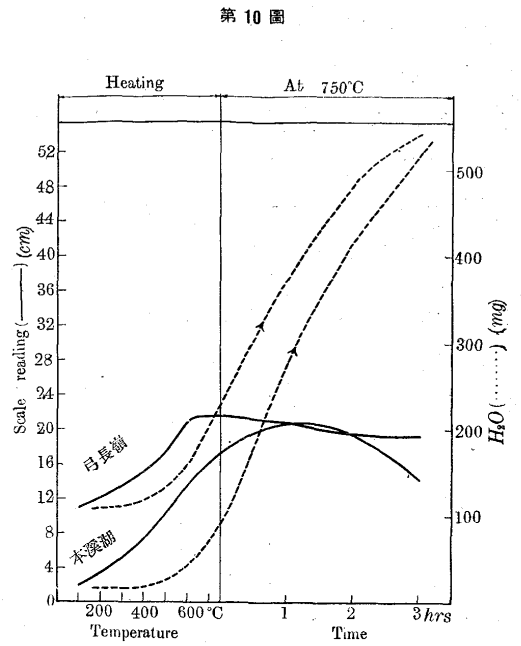
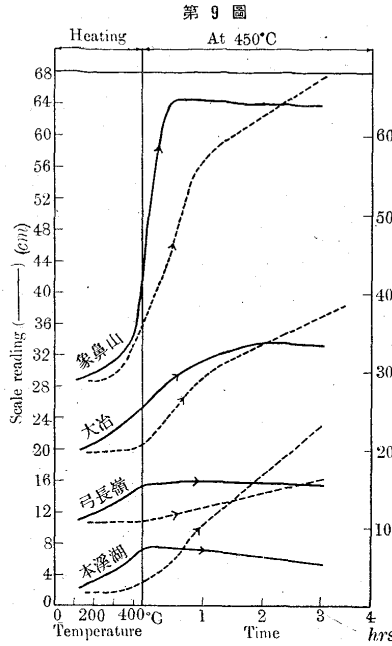
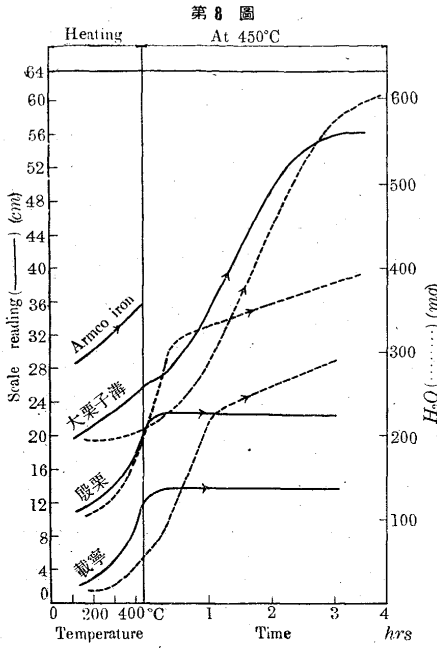
鑛石の種類と異狀膨脹との關係 Fe_2O_3 含有量を異にする鐵鑛試料7種即ち股栗, 載寧, 大栗子溝, 象鼻山, 大冶, 弓長嶺, 本溪湖の諸鐵鑛試料を選び豫め $500^\circ C$ にて1時間乾燥空氣氣流中にて加熱せる後熱膨脹計 A に装置し H_2 氣流中にて $450^\circ C$ 迄加熱し同溫度を一定に保持して試料

第2表

鐵種	鑛類	膨脹曲線より			還元曲線より		
		異狀膨脹開始溫度(°C)	450°C 保持の間現はれる最大膨脹速度(mm/min)	尺度上異狀膨脹量(mm)	還元開始溫度(°C)	450°C 保持の間に現はれる最大還元速度(mg H ₂ O/min)	450°C 保持の間に一定となる還元速度(mg H ₂ O/min)
股栗	載寧	190	3.4	55	200	4.2	0.4
大栗子溝	象鼻山	180	3.4	70	200	3.4	0.6
大冶	弓長嶺	350	2.7	304	320	2.9	0.2
本溪湖		220	11.0	309	200	4.7	0.9
		380	1.2	89	380	1.6	0.6
		380	—	4	400	0.3	0.3
		380	—	5	400	1.7	1.1

の膨脹を測定したるに第8圖及第9圖に示す結果を得た。

此圖から知られる様に各試料の異狀膨脹は何れも已に



450°C 以下の温度にて現はれ 450°C に於て更に引き續き膨脹したる後停止するに至る。但し膨脹曲線の形状は試料の種類によつて大に異なる。これを數值的に現はさんが爲に異狀膨脹が始まる温度、450°C 保持の間に現はれる尺度上最大膨脹速度、尺度上異狀膨脹量を各曲線に就て求むると第 2 表の如くである。

還元温度と異狀膨脹との關係 弓長嶺及本溪湖鐵鑛試料を上と同様の方法にて 750°C に於て還元せる場合の實驗結果は第 10 圖及第 3 表の如くである。此實驗結果により 450°C を一定に保持した場合には微量の膨脹を示した本

第 3 表

鐵種	鑛類	膨脹曲線より			還元曲線より	
		異狀膨脹開始温度 (°C)	750°C 保持の間上最大膨脹速度 (mm/min)	尺度上異狀膨脹量 (mm)	還元開始温度 (°C)	750°C 保持の間最大還元速度 (mg H ₂ O/mn)
弓長嶺		380	—	35	380	2.6
本溪湖		390	0.9	75	400	3.2

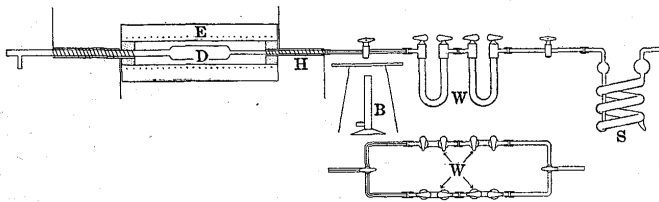
溪湖鐵鑛も 750°C に於ては可成り膨脹することが知られる。又鐵鑛を高温度に還元する時は異狀膨脹を起したる後收縮する事實が認められる。

次に象鼻山鐵鑛を夫々 600, 700°C 及 800°C に於て還元せる實驗結果は第 11 圖、第 12 圖及第 13 圖の如く

である。此等の曲線を 450°C に於て還元せる實驗結果(第9圖)に對照すれば明なる如く異狀膨脹後に起る收縮は還元溫度高き程其速度大である。尙異狀膨脹量は還元溫度の高低如何に關せず餘り變らないことが知られる。

鐵鑛の還元速度と異狀膨脹との關係 上記の實驗を行ふに當り熱膨脹計の後に第14圖に示す装置を直結して試料

第 14 圖



E: Electric furnace D: Dilatometer
H: Electric heater B: Bunsen burner
W: Weighing tubes (P_2O_5) S: Winkler washing coil

の膨脹を測定すると同時に試料が還元されて生ずる水分量を10分間毎に測定して試料の還元速度と異狀膨脹との關係を調べた。第14圖に於てWは水分吸収の爲に置きたる P_2O_5 秤量管、Sは装置内を外氣と遮斷する爲に置きたるWinkler氏螺旋洗滌器で濃硫酸を入れてある。又Hは電熱用ニクロム線、Bはガスバーナーで共に水分を熱膨脹計より P_2O_5 秤量管に至る間に水滴として附着せしめない爲に置きたる加熱装置である。

還元實驗中熱膨脹計より出でたる水分量と加熱溫度、加熱時間並に異狀膨脹との關係を示すと第8圖、第9圖及第10圖の如くである。圖に於て實線が膨脹曲線、點線が還元曲線を示して居る。

先づ 450°C に於て還元せる場合の還元曲線を見るに何れの試料に於ても還元は已に 450°C に達する前に起ることが知られる。今空試驗値を考慮に入れ秤量管の重量が増加し始むる時の溫度を試料の還元開始溫度としてこれを各試料に就て求むると第2表の如くである。尙還元速度は 450°C に達する前或は 450°C に達して後極大となり漸減して遂に略一定となる。但しこれは此實驗の範圍内のことであつて加熱時間を更に延長する時は還元速度は時間と共に減少するに至るであらう。極大還元速度及略一定となつた場合の還元速度を各試料に就て求めると第2表の如くである。

弓長嶺及本溪湖鐵鑛試料に就て 750°C に行つた實驗結果(第10圖)から上と同様の關係を求めると第3表の如くである。

今各試料の膨脹曲線と還元曲線とを對照すると次の事實が認められる。

- (1) 異狀膨脹開始溫度と還元開始溫度とが略一致する。
- (2) 還元速度は異狀膨脹速度に至大の關係を有する。即ち一般に試料の溫度が還元溫度に達して後還元速度が大なる間異狀膨脹速度大であるが還元速度小となり遂に一定となるに従ひ異狀膨脹速度次第に小となり遂に膨脹は停止するに至る。但し此實驗結果では試料の還元速度が一定となる時期が異狀膨脹が停止する時期より少しく遅れて現はれて居る。

還元され易き象鼻山鐵鑛試料の最大膨脹速度は極めて大であるが此鐵鑛よりも還元され難き大栗子溝、大冶等鐵鑛試料の最大膨脹速度は前者より遙に小である。但し鑛石の還元速度大なる時これに應じて其異狀膨脹速度が大であるとは限らない。第2表の如く殷栗及載寧2鐵鑛は象鼻山鐵鑛よりは稍還元され難きも其等の最大膨脹速度は彼よりも著しく小である。又弓長嶺及本溪湖2鐵鑛は第3表の如く可成り大なる速度を以て還元される場合に於ても其膨脹速度は極めて小である。

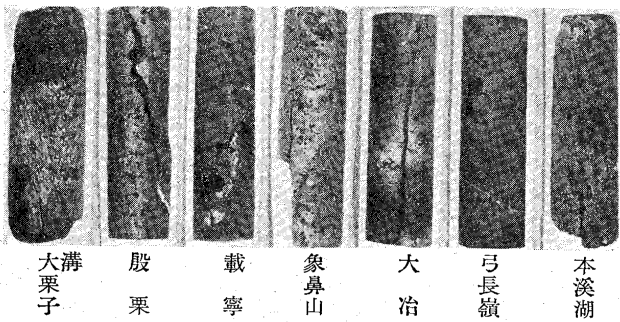
(3) 鑛石の還元性は異狀膨脹量に關係があるが此關係は鑛石の種類によつて異なり一概に言へない。象鼻山鐵鑛は極めて還元され易く異狀膨脹量も大であるが大栗子溝鐵鑛は象鼻山鐵鑛より還元され難いが其異狀膨脹量は彼に匹敵する。又殷栗、載寧2鐵鑛は大栗子溝鐵鑛より還元され易いが其異狀膨脹量は彼より遙に小である。弓長嶺鐵鑛は還元され難く其異狀膨脹量も亦極めて小である。本溪湖鐵鑛の還元性は大冶鐵鑛と略同じであるが其異狀膨脹量は彼より遙に小である。

(4) 一般に赤鐵鑛の異狀膨脹量は主として其 Fe_2O_3 含有量に支配せられ此量が大なる程大である。又其最大膨脹速度は還元され易き鑛石程大である。磁鐵鑛は可成り大なる速度を以て還元される場合に於ても其異狀膨脹速度及異狀膨脹量は共に小である。褐鐵鑛は一般に還元溫度に加熱せられる迄に成生せられる Fe_2O_3 含有量が大であり且つ極めて還元され易いに拘らず其異狀膨脹量は同量の Fe_2O_3 を含む赤鐵鑛に比べて遙に小である。

南山、大凹山、王家堡子等の諸鐵鑛に就ても實驗を行つたが上と同様の結果が得られた。

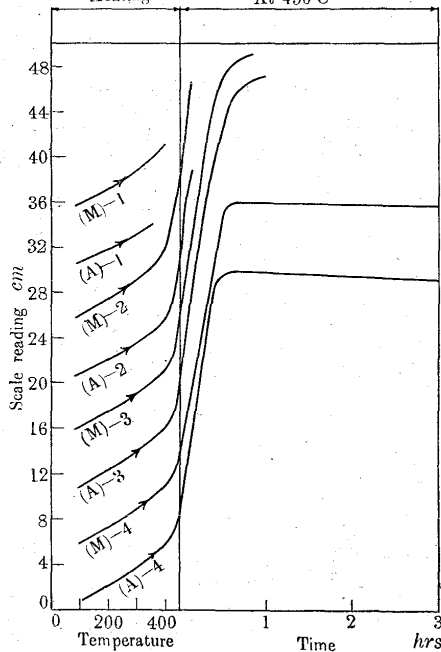
尙寫眞Bは第8圖及第9圖に示す實驗に使用した試料の實驗後に於ける外觀であつて何れも大小の龜裂が生じて居る状態を示したのである。

寫眞 B (×1)



鐵鑛の組織並に鐵成分の變化と異狀膨脹との關係 鐵鑛の還元に伴ふ異狀膨脹が其組織並に 2 價鐵, 3 價鐵及金屬鐵含有量の變化と如何なる關係にあるかに就て調べる爲先

第 15 圖 象鼻山鐵鑛 Heating At 450°C



づ實驗を容易ならしむる目的で異狀膨脹量最も大なる象鼻山鐵鑛を試料に選んだ。これを先づ約 120°C に於て乾燥し熱膨脹計 B に装置し H_2 氣流中にて加熱し其熱膨脹を測定し 450°C に迄加熱する間及 450°C を一定に保持せる間に試料が適當なる膨脹を示した時加熱爐を熱膨脹計より外し試料を H_2 氣流中に置きたる儘空氣中にて急冷したる後にこれを檢鏡及分析に供した。試料を熱膨脹計内で急冷せる時の溫度或は時間を圖示すると第 15 圖の如くである。即ち試料は夫々圖中膨脹曲線の終點に於て急冷され (M) は檢鏡に (A) は分析に用ひられたのである。檢鏡試料はこれをベークライト中に埋めて研磨し研磨面を濃鹽酸を以て

腐蝕した。

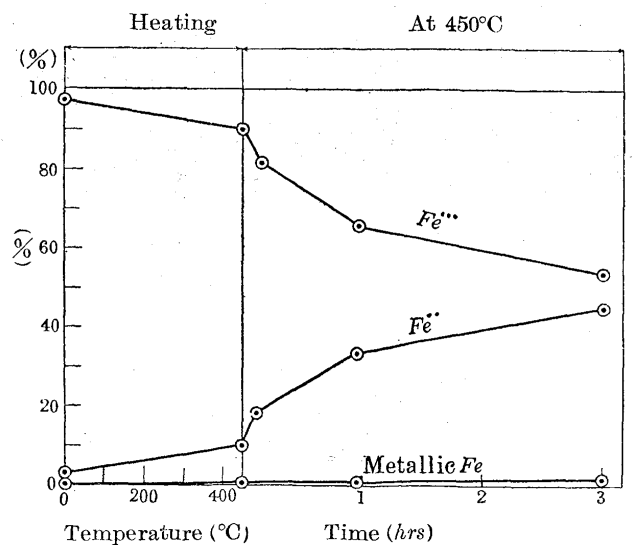
寫眞 C-1 は原鑛の組織である。基質は Fe_2O_3 で其内に多少の Fe_3O_4 が混入して居ることを示して居る。6 は異狀膨脹が停止せる瞬間に急冷されたる試料 (M)-3 の組織である。此試料に於ては已に大部分の Fe_2O_3 は還元されて消失し僅に其微量が點存せることを示して居る。2~5 は異狀膨脹の途中にある試料 (M)-2 の組織である。 Fe_2O_3 が還元され Fe_3O_4 の量が増加せる状態が判るのである。7 は異狀膨脹終了後尙約 2 時間 30 分間 450°C に保持された試料 (M)-4 の組織である。此試料に於ては Fe_2O_3 も金屬鐵と共に全く認むることが出来なかつた。

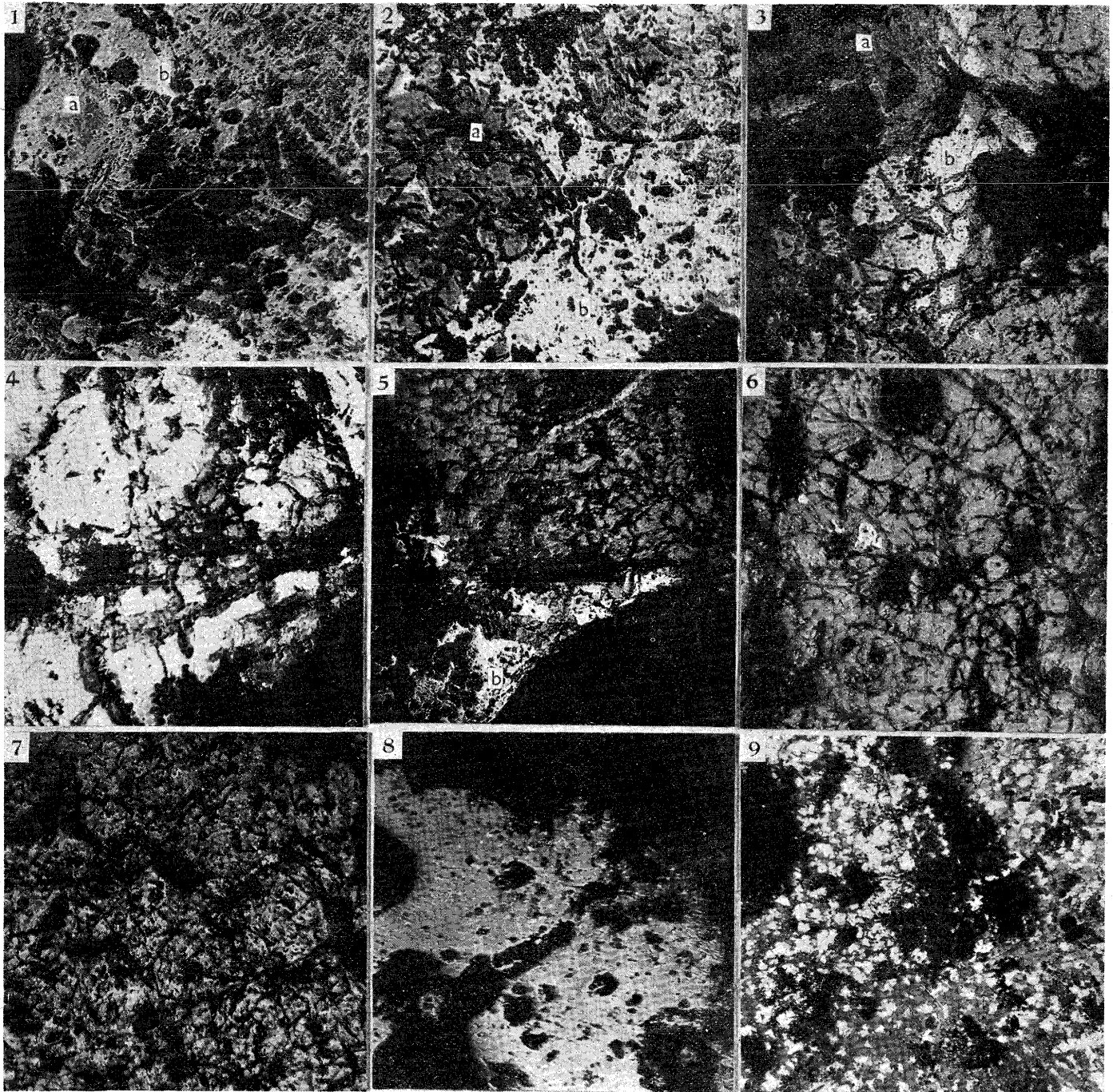
次に還元試料 (A)-1~(A)-4 の分析結果は第 4 表の如

第 4 表

試料番號	鐵含有量				鐵含有量割合			還元溫度 (°C)
	全鐵 A (%)	Fe^{2+} B (%)	Fe^{3+} C (%)	金屬鐵 D (%)	$\frac{B}{A} \cdot 100$ (%)	$\frac{C}{A} \cdot 100$ (%)	$\frac{D}{A} \cdot 100$ (%)	
(A)	62.5	1.6	60.9	0	2.5	97.5	0	450
(A)~1	67.8	6.6	61.1	0.2	9.8	90.1	0.2	
(A)~2	68.1	12.2	55.3	0.5	18.0	81.3	0.7	
(A)~3	69.1	23.3	45.3	0.5	33.6	65.6	0.8	
(A)~4	69.7	31.3	37.5	1.0	44.9	53.7	1.4	
(a)~1	67.8	17.2	50.0	0.6	25.4	73.7	0.8	800
(a)~2	70.9	31.9	38.3	0.7	44.9	54.0	1.0	
(a)~3	76.2	60.7	0	16.0	79.1	0	20.9	
(a)~4	79.0	54.2	0	25.3	68.2	0	31.8	

第 16 圖



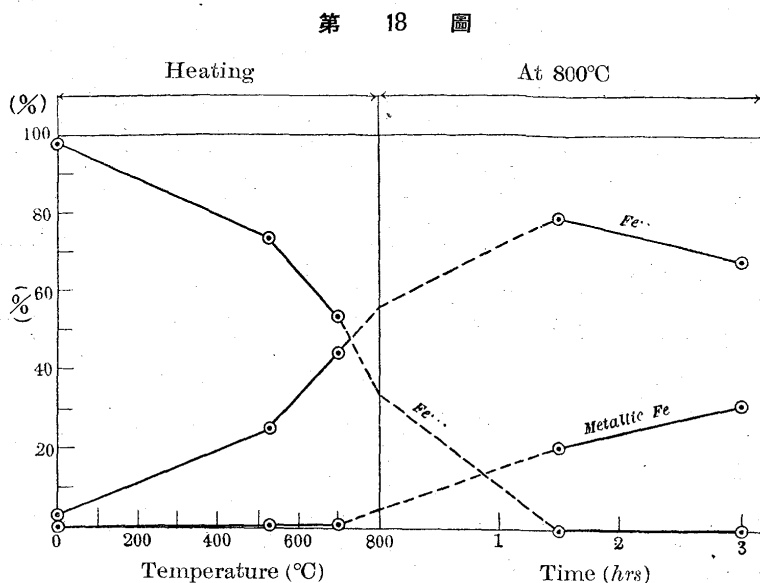
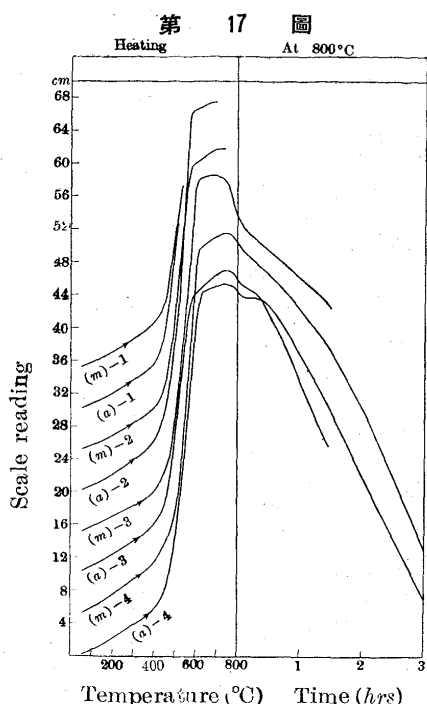
寫眞 C ($\times 250$)a: Fe_3O_4 b: Fe_2O_3

くである。各試料に就て2價鐵、3價鐵及金屬鐵の全鐵量に對する割合を求むると第4表及第16圖の如くなる。此等の圖表から知られる様に3價鐵は試料の異狀膨脹が終る頃迄に急激に減少し、後漸減の傾向にある。即ち分析結果は大略檢鏡結果に一致する。

上と同様の實驗を象鼻山鐵鑛試料を $800^{\circ}C$ に於て還元して行た。檢鏡並に分析試料の急冷位置を膨脹曲線によつて示すと第17圖の如くである。圖中(m)は檢鏡試料、(a)

は分析試料を現はして居る。

試料(m)-1及(m)-2は夫々試料(M)-2及(M)-3に類似の組織を示し何等特異點が認められなかつたのであるが試料(m)-3及(m)-4には $450^{\circ}C$ に於て還元せる試料には認むることが出来なかつた白點が現はれて居ることを知た。而して此白點は試料(m)-3に於ては寫眞C-8の如く微細で其量も亦小であるが試料(m)-4に於ては寫眞C-9の如く其大きさで其量が甚多い。且つ何れの試料に



上と同様の實驗を尙其他數種の鐵鑛に就て行たのであるが同様の結果が得られたので其説明は省略する。

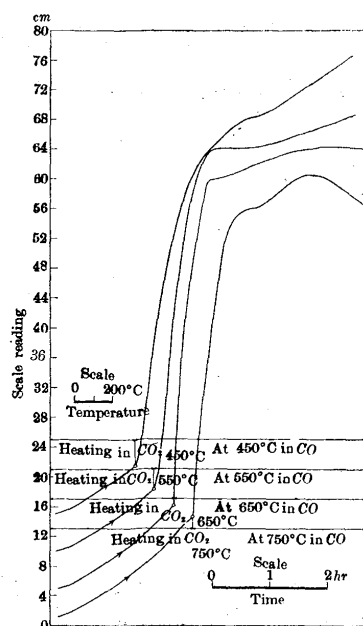
鐵鑛の CO による還元に伴ふ異狀膨脹

前述の如く鐵鑛を CO 氣流中に於て加熱する時は第 2 ~ 6 圖に示した如く異狀的膨脹を起すのであるが此場合異狀膨脹の原因が果して還元其物にあるか又鐵鑛内で CO の分解によつて生じたる炭素にあるかを決定することは甚困難である。

著者は以下述べる實驗方法により鐵鑛は CO によつて還元される場合に於ても H_2 によつて還元される場合と同様に異狀膨脹を起すことを定性的に推定することが出来た。

象鼻山鐵鑛試料を約 $120^\circ C$ に乾燥せる後熱膨脹計 A に裝置し還元溫度に達せしむる迄は CO_2 氣流中に於て加熱し試料の溫度が還元溫度となるや否や熱膨脹計への CO_2 の送入を斷ち、約 2l の CO を以て急速に熱膨脹計内に存在する CO_2 を置換し、次で 1l/hr なる割合を以て CO を通じつゝ試料を加熱し其膨脹を測定した。

第 19 圖 象鼻山鐵鑛



於ても此白點は試料の内部よりも外部に多く現はれて居ることを知た。

分析結果は第 4 表及第 18 圖の如く大略の傾向は $450^\circ C$ に於て還元した場合と同様であるが只これにあつては金屬鐵の割合が還元時間と共に著しく大となつて居ることを知るのである。

試料 (m)-3 及 (m)-4 に現はれて居る白點は硫酸銅水溶液に浸せば銅色に着色せられる點及上記分析結果から金屬鐵なること明である。還元によつて金屬鐵が生ずる時生成の初めは極めて小なる超顯微鏡的の微粒子であつて分析結果には現はれるも顯微鏡下には認むることが出来ないが金屬鐵生成量大となり、還元時間長く特に還元溫度高き時は金屬鐵微粒子が互に凝集して顯微鏡的大さとなり遂には肉眼的大さに迄發達するものと考へられる。

高溫度に於て還元を行ふ場合には常に試料は異狀膨脹の後時間と共に著しく收縮することは前述の如くであるが、高温還元は多量の金屬鐵成生を伴ふ事實に鑑みて此收縮は金屬鐵成生に關係あるものと推察せられる。

尙寫真 C-2 其他によつて知られる如く還元によつて生じたる Fe_3O_4 内に多數の龜裂が生じてるのを認めることが出来る。斯る龜裂は原鑛の組織中には殆んど存在して居ないのであつて明に Fe_2O_3 の還元に伴て生じたるものが判るのである。斯る龜裂に H_2 或は H_2 を多量含有する還元性ガスが浸入してこれから Fe_2O_3 の還元が進行する状態は寫真 C-2~4 等に明瞭に示されて居る。

實驗結果は第 19 圖の如くである。

即ち試料は還元温度に於て CO に接するや否や極めて大なる速度を以て膨脹する。特に 650°C に於ける尺度上最大膨脹速度は 31mm/min に達し此温度より低温度並に高温度に於て還元した場合よりも大であることを知る。又 450°C に於て加熱された試料は其急激なる膨脹は約 2 時間にして終了し其後は徐々に膨脹し 550°C 及 650°C に於て加熱された試料は其急激なる膨脹は 1 時間以内に於て殆んど停止し其後は餘り膨脹しない。750°C に於て加熱された試料は異狀膨脹を起したる後收縮して居る。而して急激なる異狀膨脹量は何れの試料に於ても略同じい。

今斯る急激なる異狀膨脹の原因を考察するに若しこれが鑛石内に於て CO の分解によつて生じたる炭素によるとすれば

(1) CO の分解速度は 650°C 或は 750°C に於けるよりも 450°C に於て遙に大であるから試料の異狀膨脹速度は 650°C 或は 750°C に於て加熱された場合よりも 450°C に於て加熱された場合に於て大でなければならぬ。

(2) 異狀膨脹は連続的に起るべき筈である。

然るに實驗の事實は何れも上の豫想とは全く反對である且つ急激なる異狀膨脹量は何れの場合にも略同じである點等から見て此急激なる異狀膨脹の原因は鑛石の CO による還元其物にあると推定せられるのである。

還元温度が高い程試料の異狀膨脹速度が大なるは還元温度が高い程還元速度が大なるが爲である。但し 650°C 及 750°C に於て還元したる試料の異狀膨脹速度が殆んど同じいのは還元温度が高くなるに従ひ還元速度益々大となり低酸素酸化鐵或は金屬鐵への還元が盛んに行はれる様になるからである。これに關しては後で更に理論的に説明しようと思ふ。

尙前と全く同一の實驗方法により試料の異狀膨脹に伴ふ組織の變化を精細に調査せるに H₂ によつて還元を行つた場合と全く同様の結果が得られた。即ち試料に Fe₂O₃ が殘留せる間は急激なる異狀膨脹が起り Fe₂O₃ の消失と共に急激なる異狀膨脹が停止すること、Fe₂O₃ の還元によつて生じたる Fe₃O₄ の部分に幾多の微細なる龜裂を生じて居ること等の事實が確められたのである。即ち急激なる異狀膨脹は主として Fe₂O₃ の還元によつて起るものであつて従つて試料の Fe₂O₃ 含有量は略同じであるから還元温度の高低により膨脹速度は異なるのであるが Fe₂O₃ の還元によ

つて起る異狀膨脹量は常に略同じであることと推察せられる。

尙南山、大冶及大凹山 3 赤鐵鑛試料に就ても上と全く同様の方法によりこれを 650°C に加熱し還元を行つた場合の實驗結果は第 20 圖の如くである。上述の 3 鐵鑛及象鼻山鐵鑛の Fe₂O₃ 含有量を見るに第 1 表の如く其最大なるものは南山鐵鑛でこれに次で象鼻山、大冶及大凹山の諸鐵鑛

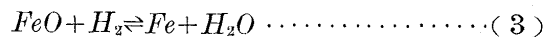
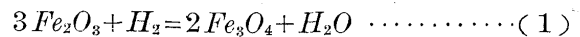
の順序となつて居る。此等の試料の急激なる異狀膨脹量も亦南山鐵鑛に於て最大に現はれ、象鼻山及大凹山鐵鑛の順序に小となつて居る。大冶鐵鑛は徐々に膨脹し其最大膨脹量は本實驗の範圍内では不明である。

CO の分解によつて生ずる炭素による膨脹も必ず起るべきである。第 19 圖及第 20 圖に於て急激なる異狀膨脹の後に示されて居る緩慢なる膨脹は恐らく主として此原因によるのであらう。

鐵鑛の還元に伴ふ異狀膨脹の原因

先づ鐵鑛が H₂ による還元に伴ひ膨脹する原因を考察したいと思ふ。

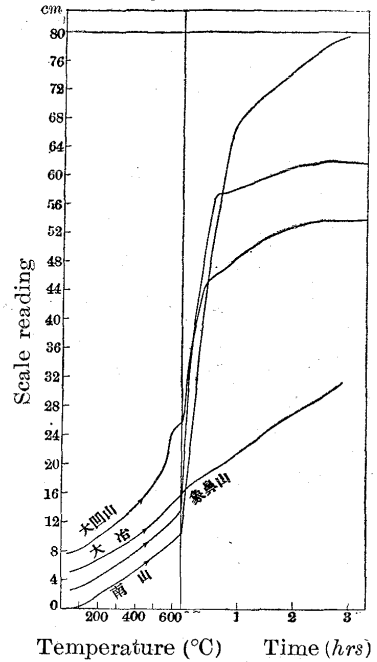
酸化鐵が H₂ による還元反應は次の數式にて表はされる



第 1 に各種酸化鐵の比容積のみを基礎として各種酸化鐵が上式に従つて還元された場合に起る容積變化が問題となるこれを求むると次の如くである。

これが計算に必要な各種酸化鐵の比容積はこれを直接比重の測定によつて求むることは極めて困難である。著者は幸各種酸化鐵の原子配列の状態が正確に知られて居るのでこれに基き計算によつて求むることとした。其結果は第

第 20 圖 Heating At 650°C in CO in CO₂

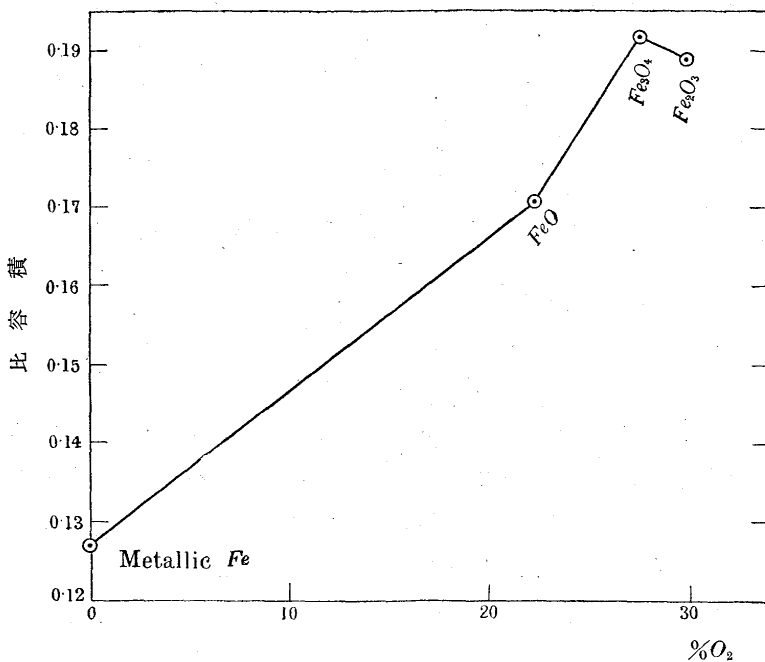


5 表及第21圖の如くである。これは略 J. Reschka¹⁾ の

第 5 表

	<i>FeO</i>	<i>Fe₃O₄</i>	<i>Fe₂O₃</i>
Lattice form	cubic	cubic	rhombohedral
Lattice constant (Å)	4.33	8.37	5.41, 5.5°17'
Type of lattice	<i>NaCl</i>	<i>MgAl₂O₄</i> (Spinel)	<i>Al₂O₃</i>
No. of molecule in unit cell	4	8	2
Specific gravity	5.83 ₇	5.20 ₆	5.28 ₅
Specific volume	0.17 ₁	0.19 ₂	0.18 ₃

第 21 圖



結果と一致して居る。*Fe₃O₄* 及 *Fe₂O₃* の比容積は *FeO* より遙に大であるが *Fe₃O₄* の比容積は *Fe₂O₃* より稍大なることが知られる。

上の數値を用ひ各種酸化鐵が (1)-(4) 式に従ひ還元された場合に起る容積變化を計算によつて求むると第6表の如くなる。

第 6 表

反 應 式	容積變化率(%)
(1) $3Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O$	-1.96 ₇
(2) $Fe_3O_4 + H_2 \rightarrow 3FeO + H_2O$	-16.92 ₆
(3) $FeO + H_2 \rightarrow Fe + H_2O$	-42.31 ₄
(4) $Fe_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Fe + 3H_2O$	-53.02 ₁
(5) $Fe_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Fe + 4H_2O$	-52.07 ₃

これによると酸化鐵の H_2 による還元は何れの場合に於ても容積の收縮を伴ふ。殊に金屬鐵に還元される場合には收縮の程度極めて著しいことが知られるのである。

但しこれは第5表に求めた各種酸化鐵の比容積が温度によつて變化しないものとして計算した結果である。又實際還元が行はれる場合には還元によつて生じたる酸化鐵が直

ちに均一なるものとなることなく特に還元は局部的に進行するのであるから第6表に示した收縮が直ちに鑛石其物に現はれて來ることはないのであるが第6表によつて還元に伴ふ容積變化の傾向を知ることが出来るのである。

還元に伴ふ異狀膨脹の原因は上の計算結果によつて説明することは出来ないのであるが鐵鑛を高温度に還元した場合に金屬鐵に還元されるが爲に鑛石が收縮すると云ふ前述

實驗の結果はこれによつてよく了解出来るのである。

第2に還元が發熱を伴へば還元と同時に鑛石内部でガスが急激に膨脹しこれが鐵鑛の異狀膨脹の原因になることも考へられるのであるが事實は(1)-(4)式は何れも吸熱を伴ふからこれも問題にならない。

然るに H_2 によつて還元された試料の内外を觀察すると前述の如く常に其外部に大なる龜裂が現はれ又其内部にも微細なる龜裂が無數に生じて居ることを認むることが出来るのであつて結局還元に伴ふ異狀膨脹の原因は此龜裂の生成にあると云ふ結論に到達した譯である。

鐵鑛を H_2 によつて還元した場合に龜裂を生ずる現象は已に Wienert²⁾ 及 Joseph³⁾ が認めて居る。特に Wienert は赤鐵鑛を 540, 650°C 及 875°C に於て還元し 875°C に於て還元した鑛石に於てのみ其内部に微細な龜裂が成生せることを認め其原因を次の如く説明して居る。

H_2 が酸化鐵空間格子内に擴散して進入し其内部に於て酸化鐵を還元して H_2O が生ずる。然るに H_2O 分子の大きさは H_2 分子より遙に大であるが故に酸化鐵空間格子内の擴散は甚困難である。故に還元の進行に伴ひ酸化鐵空間格子内に於ける H_2O 分壓が増大し遂に鑛石が此分壓に耐えざるに至て龜裂が成生する。

此說に従へば鐵鑛の H_2 還元による異狀膨脹速度及其量は還元速度大なる程大なるべき筈であるが事實は褐鐵鑛の實驗結果の示す如く必ずしもそうではない。且つ還元の機構を餘りに微に入り考察することは現在の研究結果からは困難であると考へられるので著者は次の如き簡單なる説明を與へ満足することとした。

¹⁾ Mitt. Forsch. V. S. W. 3 (1932/33) 1

²⁾ Arch. Eisenhüttenwes., 7 (1933) 275

³⁾ A. I. M. E.; Iron Steel Div., (1936) 82

先づ考へ得べき次の假定を設くることとする。

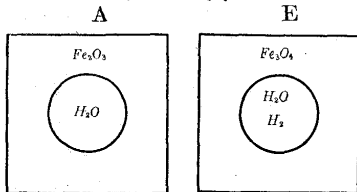
(1) 鐵鑛は其内部に外部と連絡なき、同時に互に相通ぜざる獨立せる無数の氣孔が存在する。

(2) 加熱されたる酸化鐵を H_2 は擴散し易いが H_2O は H_2 より遙に擴散し難い。

(3) 實驗範圍の溫度に於ては酸化鐵に對する H_2O 溶解度は高壓下に於ても極めて小である。而して還元により酸化鐵空間格子内に其溶解度以上生じたる H_2O は何等かの機構(擴散?)により龜裂を生ずることなく空間格子外に逃れることが出来る。

今第 22 圖-A を Fe_2O_3 内に於ける一獨立氣孔とし Fe_2O_3 が(1)式に従て還元される場合を考へて見ると酸化

第 22 圖



鐵空間格子内を擴散し氣孔内に來りたる H_2 がありとすればこれは氣孔周圍の Fe_2O_3 に作用して H_2O を生

ず。又同時に氣孔の周圍附近の酸化鐵空間格子内に溶解度以上成生せる H_2O は空間格子外に逃れるのであるが其一部は當然氣孔内に集ることとなる。而して Fe_2O_3 の還元は不可逆反應であるから氣孔内のガスはすべて H_2O のみより成ると考へて差支ない。 Fe_2O_3 に對する H_2O の溶解壓力は極めて大であり且つ H_2O は H_2 に比べて Fe_2O_3 空間格子内を擴散し難いのであるから還元の進行と共に氣孔内に蓄積する H_2O の量と共に其壓力益々大となり遂に鑛石を破壊するに至るのである。

第 21 圖-B を Fe_3O_4 内に於ける一獨立氣孔とし Fe_3O_4 が(2)式に従て還元される場合を考へて見ると Fe_2O_3 が還元される場合と多少趣を異にする。此場合には氣孔内に集積せるガスは H_2O 及 H_2 より成り其成分は還元溫度に於ける平衡成分に近い筈である。 H_2O 量の増大により H_2O 量が平衡成分の H_2O 量以上となれば氣孔内の H_2O は其周邊に存在する FeO に作用し反應は右から左方に進行し氣孔内のガス成分は平衡成分に近づかんとする。然るに氣孔内に生じたる H_2 は殊に分壓が大なる程氣孔から擴散により逃れ去り易くなるのであるから結局此場合には H_2O が氣孔の内に集積する速度が Fe_2O_3 を還元する場合と同じであつても氣孔内總壓力の増大する速度は Fe_2O_3 を還元する場合程大とならないことになる FeO が還元される場合も全く同様である。

斯様に考ふれば Fe_2O_3 の還元に伴ふ異狀膨脹速度が大

で Fe_3O_4 , FeO の還元に伴ふ異狀膨脹速度或は異狀膨脹量が小なることがよく了解出来るのである。

又異狀膨脹速度及量は鑛石内に存在する獨立氣孔の數、大きさ、分布狀態等に關係すべき筈である。殷栗、截寧の褐鐵鑛が其 Fe_2O_3 含有量が象鼻山鐵鑛より大にして還元され易きに拘らず其異狀膨脹量彼より遙に小なるは此等の鑛石の氣孔率甚大なる點から推察せられる様に獨立氣孔の數が小なるによるのであらう又赤鐵鑛にしても第 9 圖の如く實驗結果が著しく異なるはこれが爲であると考へられる。

次に鐵鑛が CO による還元に伴ひ膨脹する原因も亦 H_2 による還元の場合と略同様に考へられるので其詳細なる説明は省略する。

本研究結果と一二の實地問題

一般に褐鐵鑛及赤鐵鑛は磁鐵鑛より還元され易い性質を帯て居る様に考へられて居る。其一原因は一般に褐鐵鑛及赤鐵鑛の氣孔率が磁鐵鑛より小なる點にあるのであるが Fe_2O_3 が還元に伴ひ其内部に微細なる龜裂を生じ還元ガスが鑛石の内部に容易に侵入することが出来る様になる點も亦重要な原因の一であると信ずる。 CO による鐵鑛の還元性は鐵鑛内部に浸入せる CO の分解によって生ずる炭素に基因する龜裂の成生にも亦大に關係する。 Fe_2O_3 の還元に伴ふ龜裂の成生は鑛石内部への CO の浸入を容易ならしめるから従て炭素沈澱による龜裂を促進することとなる。還元、還元其物に伴ふ龜裂の生成及炭素沈澱による龜裂の生成が互に原因となり結果となつて Fe_2O_3 を含む鐵鑛の還元が益々容易となるのである。

鐵鑛内に含有せられる Fe_2O_3 が其還元性を良好ならしむる上に斯くの如き効果がありとすれば磁鐵鑛なれば豫め人工的に其 Fe_2O_3 含有量を大ならしむる方法を講じ、燒結鑛を製造する場合には原料配合成分の Fe_2O_3 を成る可く大ならしめ燒結中其 Fe_2O_3 含有量を低下せしめない様な方法を探れば熔鑛爐内に於ける還元性を良好ならしむる上に効果あるものと推察せられる。

又赤鐵鑛の還元焙燒後鑛石が破碎され易くなる事實は一般に認められ其原因は鑛石を成す各種物質の熱膨脹係數の差異特に珪酸の約 $570^{\circ}C$ に於て起る變態に基因する様に考へられて居る。勿論此等は其原因の一として無視することが出来ないのであるが著者の本研究の結果によつて Fe_2O_3 の還元其物に伴ふ龜裂の生成が其主要なる原因なる

ことが知られるのである。

總 括

本研究によって得られたる主なる結果を總括すれば次の如くである。

(1) 鐵鑄は CO 或は H_2 による還元其物の作用の結果膨脹するものである。而して鐵鑄の還元に伴ふ膨脹はこれが含有する Fe_2O_3 が還元される場合に特に著しく起るものである。

(2) 鐵鑄の還元に伴ふ膨脹の原因に就き種々の方面より考究したる結果著者は鐵鑄内部に存在する獨立氣孔内に還元成生ガスなる CO_2 或は H_2O が蓄積し氣孔内ガス總壓力の増大の爲鐵鑄内部に微細なる龜裂を生ずる爲であると説明した。

(3) 鐵鑄の還元により金屬鐵が成生する場合は還元溫度が比較的 niski 時は鐵鑄の容積は殆んど變化しないのであるが還元溫度比較的高い時は還元によって生じたる金屬鐵微粒子が互に凝集する結果鐵鑄は收縮する事實を認めた。

(4) 本研究の結果に基き一二の實地問題に就て論じた。

本研究の結果から前研究¹⁾の結果を訂正する必要を生じたのであるがこれは後日に譲りたいと思ふ。

尙本研究は日本學術振興會の援助金によって遂行せられたるものである。又實驗は特に山本次郎及川津重男兩氏の助力に負ふ所頗る大である。茲に日本學術振興會並に上記助手各位に對し深厚なる感謝の意を表する次第である。

¹⁾ 鐵と鋼 22 (昭 11) 121 水曜會誌 9 (昭 13) 279

急 速 可 鍛 鑄 鐵 と 其 應 用

(日本鐵鋼協會第 20 回講演大會講演 昭和 13 年 10 月)

谷 村 澁*

QUICK MALLEABLE CAST IRON AND ITS APPLICATION.

Hiromu Tanimura.

SYNOPSIS:—Quick malleable cast irons, containing 1.2–2.5% of silicon, were investigated.

In irons of a high silicon content, the time required for the first stage of graphitization is very short. Generally it was less than one hour. The limit of carbon and silicon contents, in which cast iron can be converted perfectly white, was investigated at several cooling rates.

Test pieces for the mechanical tests were taken from centrifugally cast cylinders, which were cast in a metal mould and annealed for the first stage of graphitization.

The lower the carbon and silicon contents are, the higher the tensile strength of quick malleable cast iron. A strength of 60 kg/mm^2 was obtained. The impact resistance of quick malleable cast iron depends on the silicon content and the structure of the temper carbon. Irons of a low silicon content show the better impact resistance.

Rings of quick malleable cast iron were tested for compression. Some of them can yield to 1/3 of the original ring diameter before they break.

The author suggests the application of quick malleable cast iron to centrifugally cast iron pipes.

I 緒 言

鑄鐵の材質進歩の跡を辿て見るに先づ炭素と珪素の量を減じてパーライト質鑄物とする事により抗張力、硬度、耐摩耗性等を向上し現在これが廣く用ひられて居る。然るに此材質は形に大小の差こそあれ片狀黑鉛を有するが故に其抗張力は高くとも $30 \sim 35 \text{ kg/mm}^2$ の程度に止て居る。

ニツケルや其他の特殊元素を加ふれば強さが助長さるるが

* 九州帝國大學

未だ格段の増加を示して居らぬ。一方炭素量を充分低くして其代りに黑鉛化能力を補ふべく稍多量の珪素を加へて鼠組織となる様にすれば黑鉛が微細化し遂に共晶黑鉛(寫真第 3 参照)と稱する組織も現はれ抗張力が 40 kg/mm^2 近くに達する。エンメル法による高級鑄鐵や電氣爐等により炭素を充分低くした鑄鐵に其例を見る。然るに此材質は抗張力が大きい割合には硬度は必ずしも高からず耐摩耗性も餘り良からず且案外脆い事を著者は經驗して居る。著者は此種材質の脆い原因を低炭素鑄鐵に出る顯著な樹狀組織乃至