

昭和 16 年 12 月 25 日 發行

論 說

粒 狀 銑 鐵 の 粒 鐵 化 に 關 する 研 究

(日本鐵鋼協會第 25 回講演大會講演 昭 16. 4)

井 上 克 巳\*・森 永 典 男\*\*

ON THE MANUFACTURE OF LUPPE IRON FOR SPECIAL STEELS FROM PIG IRON GRAINS

Katsumi Inoue, Kōgakuhakushi & Norio Morinaga

SYNOPSIS:—Experiments were carried on the decarbonization of pig iron grains for making the low-carbon pure iron as substitute for steel scraps or Luppe. Various factors which influence the process, such as gas composition, temperature, grain size, time of contact, catalysers, etc. were studied.

I. 緒 論

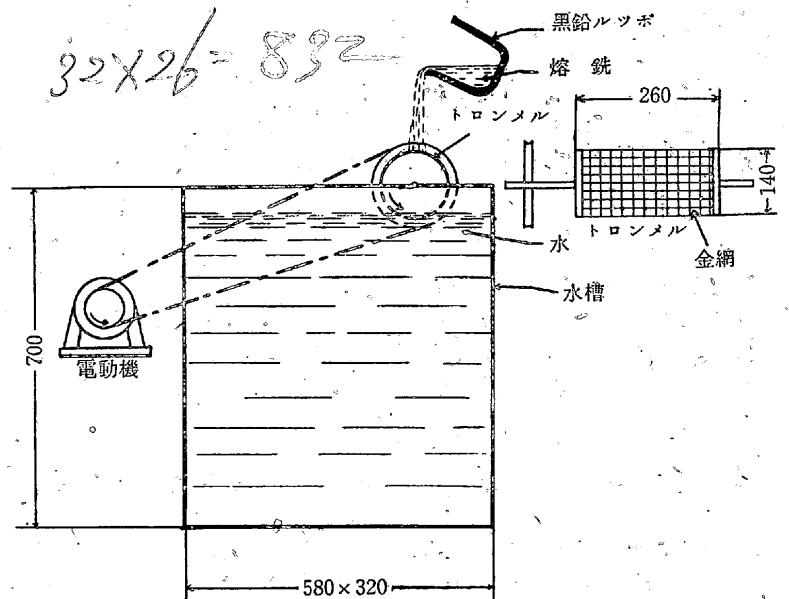
粒狀銑鐵を  $CO-CO_2$  混合ガスに依つて、固體のまま脱炭し低炭素粒鐵を得て特殊鋼原鐵とする方法が現在瑞典の Högfors, Fagersta で行はれてゐる。所謂 Rennerfelt-Kalling<sup>1)</sup> 法と稱せらるゝものである。該法は長さ 4m 内徑 1m を有する回轉爐に粒銑を装入して高爐ガス又は油を燃焼して爐内最高溫度を  $1,000^{\circ}C$  内外に保ち、少量の過剩空氣を加へて爐内を酸化雰囲気として脱炭を行ひ 6~7 t/day の粒鐵を製造するものである。銑鐵に對し短時間に且連續的に脱炭を行ふものとしてはベセマー法があるが、今固體のまま脱炭を行ひ得るとすれば操業溫度が低く、鐵の酸化消失僅少なる事及び  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$  の如き有害成分が鐵中に含有せらるゝ事なく、且低溫度の爲に修理費が僅少である等の利益が認めらる。従つて磷及び硫黃の微量なる銑鐵に本法を適用する時は、低炭素の製鋼原鐵が低廉なる費用にて得られ高級特殊鋼製造の原料として理想的である。近時熔銑を電氣爐に於て酸化脱炭を行ふ事も一部に於て行はれて居るやうであるが長時間を要し電力消費量も僅少でない。即ち經濟的に得策でないと思ふ事を耳にする。

吾人は茲に粒狀銑鐵の炭素量を固體のまま脱炭しこれを特殊鋼用原鐵に供せんとする上記 Renner-

felt-Kalling<sup>1)</sup> 法に就いて基礎的實驗を行つた。即ち先づ  $C$  3.87%,  $Si$  0.80%,  $Mn$  1.80%,  $P$  0.515%,  $S$  0.059%,  $Cu$  0.128% を有する白銑鐵より各種大きさの粒狀銑を製造し、この各に對し  $1,000^{\circ}C$  に於て  $CO-CO_2$  混合ガスを接觸せしめその脱炭状態を粒の大きさ、時間、ガス壓、接觸劑等に由り研究した。

II. 試 料 の 製 造

粒狀銑の脱炭を行ふに當りて最初粒狀銑の製造を各方面から検討すべきであるが、本實驗は實驗用試料を製造する意



第 1 圖 試料製造裝置單位 mm.

味に於てその一端を行つたに過ぎない。装置は第1圖に示す。

木製の水槽中で回轉してゐるトロンメルの上に熔銑を流下し遠心力を應用して粒狀銑鐵を飛ばし、それが水中に入りて粒狀銑となるものである。トロンメルは1分目の金網を以て作り使用不可能になれば取替へるやうにした。以上の装置を以てクリプトル電氣爐に依り熔融したる白銑より粒狀銑を製造した。約40kgの篩分けと重量百分率を示すと第1表の如くなる。

第 1 表

粒狀銑の直徑 mm	重量百分率 %	粒狀銑の直徑 mm	重量百分率 %
1.6以下	2.0	5.3~6.5	5.5
1.6~2.5	12.0	6.5~7.5	4.0
2.5~3.3	29.0	7.5以上	0.5
3.3~4.5	27.0	損 失	8.0
4.5~5.3	12.0		

これを見ると製造損失が著しく大となれるも、これはクリプトル電氣爐で再熔融する場合鐵滓となる量と金網を使用せる關係上これに喰付く損失量に基くものである。これが損失を少なくする事は工業的に見て重大な意義を有することゝ實驗装置及び方法の改良等によりその目的を達し得る事は勿論であると思考せられる。吾人の場合に於けるトロンメルの回轉は200rev/mn, 熔銑溫度1,400~1,500°Cである。瑞典のFagersta)で行はれて居るものは300rev/mnで回轉せる直徑575mmの木製トロンメルに熔銑と水(時には水蒸氣)を同時に振り掛けて200kg/mnの粒銑を得てゐる。

實驗に供した粒銑試料は 1.6~2.5mm, 2.5~3.3mm,

4.5~5.3mm, 6.5~7.5mm の4種を使用し、外に破碎した銑鐵が脱炭上粒狀銑と如何なる關係状態にあるかを見んために雲伯銑を破碎し篩分せるものを使用した。これら試料の粒の大きさと化學成分を示すと第2表の如くである。

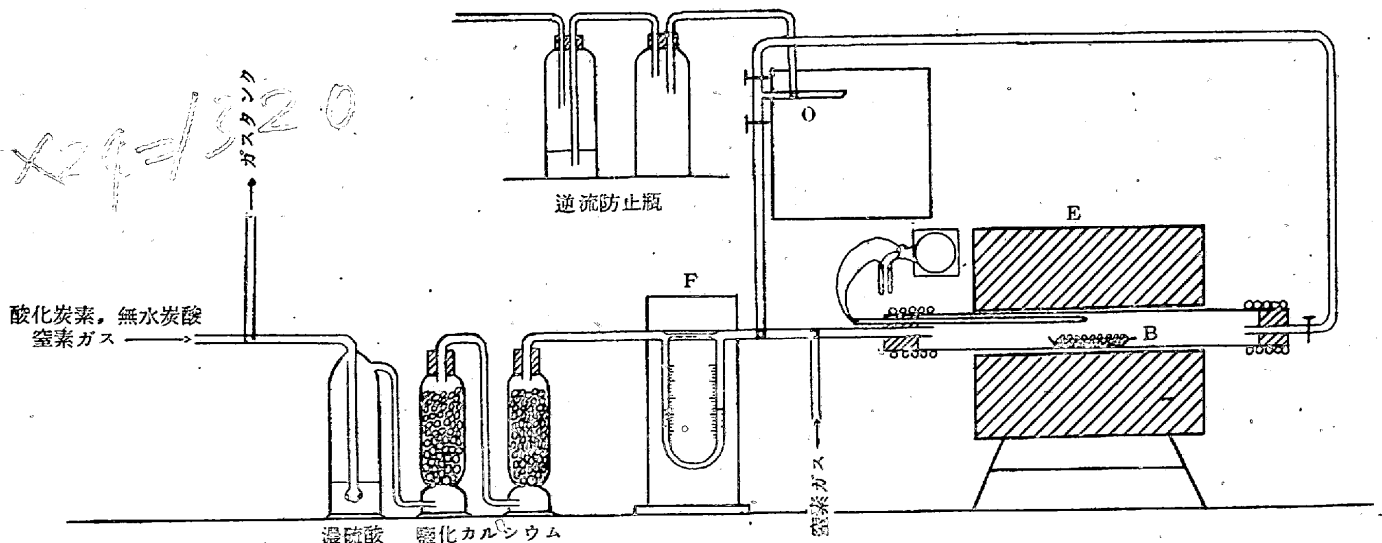
第 2 表

試料 番號	試料 名稱	粒の大き さ mm	化學成分(%)					
			C	Si	Mn	P	S	Cu
A 1	2 耗粒狀銑	1.6~2.5	3.68	0.50	1.65	0.509	0.040	0.126
A 2	3 耗粒狀銑	2.5~3.3	"	"	"	"	"	"
A 3	5 耗粒狀銑	4.5~5.3	"	"	"	"	"	"
A 4	7 耗粒狀銑	6.5~7.5	"	"	"	"	"	"
B 1	1.5 耗碎銑	0.8~1.6	3.69	0.13	0.46	0.670	0.042	tr.
B 2	4.5 耗碎銑	4.0~4.9	"	"	"	"	"	"

粒銑はその粒が小さければ小さい程炭素量は小となる傾向にあるが、その差は僅であつたためにその平均値を採ることとした。其他の成分には粒の大きさの變化に連れ差異は認められなかつた。

### III. 實驗装置及び方法

第2圖は實驗装置の略圖を示す。白金抵抗電氣爐の中央15cmの間で溫度差 ±5°C を示し、これに内徑2cm, 長さ50cmの磁性管を入れ、その兩端は實驗中常に冷却水管によつて冷却し、磁性管の一端はガスタンク並に窒素ガス瓶に連り、他端は試料と反應の終つたガスが(O)なるオルザットガス分析装置中の三叉活栓を通りて水を入れた逆流防止装置に連絡せしめ室外に放出するやうにした。各連絡部は充分注意してガスの脱出及び空氣の侵入せざるやうにし、爐中央に試料を置き且その試料の附近の溫度は圖の如く石英管を導入し、これに白金-白金ロデウムの熱電對を入れ



第 2 圖 實驗装置

E: 白金抵抗電氣爐 B: 磁性ポート O: オルザット瓦斯分析装置 F: 流量計

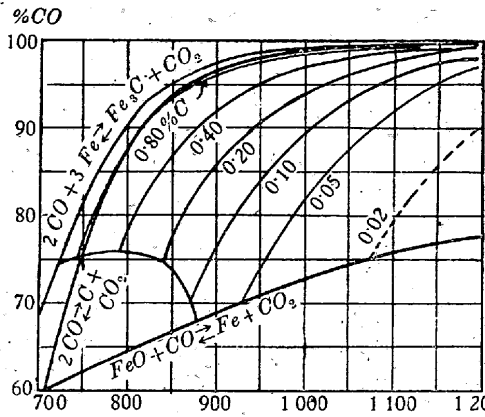
測定するやうにした。一酸化炭素は濃硫酸に蟻酸を滴下せしめ、無水炭酸は大理石に鹽酸(1:1)を作用せしめて發生させ、窒素は市販のものを使用した。三者とも能く洗滌してガスタンクに適當の割合に導き、この混合ガスを他の油タンクに移入して混合せしめたる後再び元のガスタンクに戻して充分能くガスを混合するやうにした。ガスタンク

内にはこの混合ガス吸収を防ぐため液體パラフィン<sup>3</sup>を3cmの高さに浮かした。このガス成分を分析して適當な割合となし、これを濃硫酸及び鹽化カルシウム塔を通過せしめ、次に流量計を通して爐内に導く如くした。ガス通過量はガスタンクと水タンクの連絡部にあるホフマン式コックを以て調節した。試料は長さ150mm、幅16mm、高さ9mmのポートに約5g入れ、加熱溫度200°Cに至り爐の中央に挿入し、溫度上昇時の酸化を避けるために燃焼管内に窒素ガスを通じて内部の空氣を驅除し窒素ガスを充して溫度を上昇し溫度上昇時間は1,000°C迄1.5hとした。脱炭の終了後は電氣爐の回路を切り再び窒素ガスを通じて試料を常溫迄冷却せる後炭素を分析する。脱炭用ガスは各實驗毎に脱炭前後2回分析してその平均値を採ることにしたが前後の分析差は殆ど變化なく一定であり、反應終了後の廢氣ガスは圖に示す如くオルザット分析装置に導き、各15mm毎にガス分析をなすことにした。

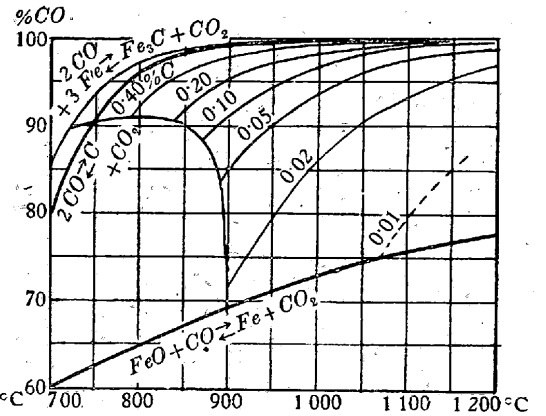
この廢氣ガス分析の狀況、即ち始めはCO<sub>2</sub>が減少してCOが増加し、その後時間につれてCO<sub>2</sub>が増加して來て脱炭前のガス分析値に近づき來る狀況により、又取り出した試料の色調及び破面に依り、脱炭の程度を知る事が出来る。即ち廢氣ガス分析の狀況はよく實驗結果と一致し、脱炭粒鉄は殆ど總て銀白色を呈し一部酸化されても黒くなる程度である。

#### IV. 脱炭機構

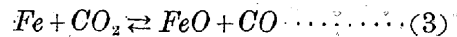
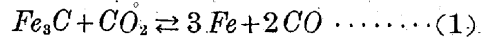
本法の主眼とする處は鐵そのものを酸化することなく炭素のみを酸化せしむる事が必要條件である。これを満足せしむるガス組成はFe-C-O系平衡圖より明かにされる譯でその反應としては次式が擧げられる。



第3圖 Fe-C-O<sub>2</sub> 平衡圖 [CO] + [CO<sub>2</sub>] = 1 atm



第4圖 Fe-C-O<sub>2</sub> 平衡圖 [CO] + [CO<sub>2</sub>] = 0.25 atm  
(第3圖及び第4圖: Kalling u. Rennerfelt: Stahl u. Eisen 59 (1939) 10:7)



即ち(1)及び(2)式の左邊より右邊への反應を迅速に進行せしめ、且鐵の酸化を惹起せしめざるCO<sub>2</sub>とCOとの割合は(3)の平衡線上にあることが知られる。而して上式の可逆反應の平衡圖は1 atmと0.25 atmの許に於ては夫々第3圖及び第4圖の如くなつてゐる。

即ちこれに依ればBoudouard氏の2CO ⇌ C + CO<sub>2</sub>平衡線よりCO%が多くなると脱炭を伴はずして寧ろ滲炭となり、この平衡線よりCO%が少くなり即ちCO<sub>2</sub>%が漸次増加するに従つて脱炭が行はれ、FeO + CO ⇌ Fe + CO<sub>2</sub>平衡線上にCO<sub>2</sub>とCOの割合が一致すると脱炭速度が最大となり、該平衡線よりCO<sub>2</sub>%が多くなつて來ると脱炭以外に鐵の酸化が惹起されて來ることが知られる。従つて本法施行上最も有利な條件即ち脱炭して鐵を酸化せしめざるガス成分はFeO + CO ⇌ Fe + CO<sub>2</sub>の平衡線上にあることを知る。この事は内藤逸策氏<sup>3)</sup>の實驗に依つても明かである。従つて例へば1,000°Cに於てはCO<sub>2</sub>約30%、CO約70%がこの條件を満足せしめるものである。

之等の根據に依り、本實驗に於てはFeO + CO ⇌ Fe + CO<sub>2</sub>平衡線上のガス成分を使用するやうに努めた。

鉄鐵のCO-CO<sub>2</sub>ガスによる脱炭の機構に就いては内藤逸策氏<sup>3)</sup>の研究がある。

鉄鐵の脱炭機構としては、外部よりガスが侵入して炭素と結合して再び外部に脱出するものと、内部の炭素が表面に擴散して表面でガスと結合するものと2者が考へられるが、水素ガスの如き容易に鐵鋼内に侵入し得るものは別としてCO<sub>2</sub>-CO混合ガスに依る脱炭に際しては炭素が内

部より擴散して來て表面に於てガスと反應するものであるといふ事は極めて合理的な事であつて内藤氏はこれを數學的に證明して居る。即ち銑鐵中の炭素が脱炭せらるゝ場合セメントイト又は遊離炭素はその周囲のオーステナイト内に溶出し、オーステナイト内に於ては炭素は濃き方より淡き方に擴散せられ、表面に於ける雰囲気によつて酸化せられるものである。

### V. 脱炭實驗結果

#### 1. 使用ガス量の影響

最大脱炭速度は炭素の擴散により決定されるのは勿論であるがその他に表面近くに於ける  $C+CO_2 \rightarrow 2CO$  なる反應の進み方と既に形成せられた  $CO$  が運び去られて新しく  $CO_2$  と置き換へられる速さに由るのである。従つて  $CO-CO_2$  混合ガスの適當な速さがある譯である。依つて 2mm 及び 3mm の 2種の粒銑試料を 1,000°C に於てガス流速を種々變化せしめて 1h 脱炭した結果は第 3 表であり、脱炭後炭素量とガス流速の關係は第 5 圖に示した。

この結果よりして試料約 5g を使用せる場合ガス流速 100cc/mn が最大の脱炭量を示し、これより流速が大とな

第 3 表 使用ガス流速(單位時のガス量)の影響

實驗 番號	ガス流速 cc/mn	粒の大き さ mm	ガス成分(%)			炭素量(%)		脱炭率
			CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	脱炭前	脱炭後	
A1-1	50	1.6~2.5	28.8	0.6	70.6	3.68	1.35	63.3
A1-2	100	"	29.6	0.6	69.8	"	1.28	65.2
A1-3	150	"	28.3	0.6	71.1	"	1.33	63.8
A1-4	200	"	29.0	0.5	70.5	"	1.47	60.0
A2-1	50	2.5~3.3	27.3	0.6	72.1	"	1.64	55.4
A2-2	100	"	28.7	0.2	71.1	"	1.41	61.6
A2-3	150	"	28.6	0.4	71.2	"	1.60	56.5
A2-4	200	"	29.6	0.4	70.4	"	1.86	49.4

あることは勿論であると共に、工業的に同轉爐による脱炭の場合如何なる流速を使用し得べきかは本實驗では定め得られないことも勿論である。唯豫備實驗として一定のガス流速を求め置くに過ぎない。

#### 2. 温度の影響

$CO_2-CO$  ガスに依る銑鐵の脱炭機構に就いて、銑鐵内部の炭素の擴散と表面に於ける  $C+CO_2 \rightarrow 2CO$  の反應に由るものであると考へれば、高温になればなる程炭素の擴散が能く進行すると同時に、オーステナイトの炭素溶解度が増加するを以て脱炭作用の進捗することは勿論である。

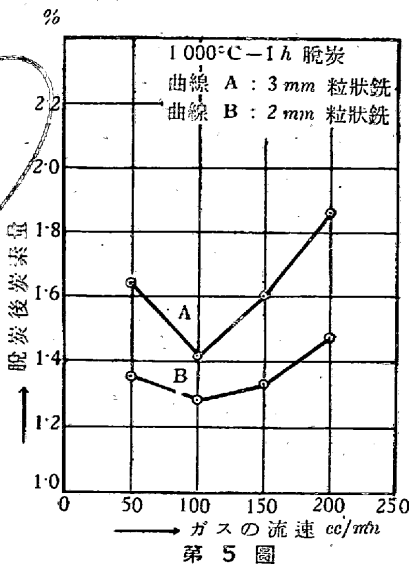
こゝに於て温度の相違に依り如何に脱炭が進行するものなるやの實驗を試みた。尙脱炭に好都合なガス成分は  $Fe-C-O$  平衡より明かなる如く温度に依つて異なるべきであるが、こゝではガス成分は一定にして温度の影響を調べた。

2mm 及び 3mm 粒狀銑に就いて 2h 脱炭した結果は第 4 表、第 6 圖の如くである。

これに依れば低温の場合には脱炭不良にして高温に至るに従ひ昂上するに至ることは豫想通りである。2mm 粒銑のものは 950°C 以上では大體に於て脱炭は同程度を示すも 3mm 粒狀銑に於ては 950°C は 1,000°C に比べて脱

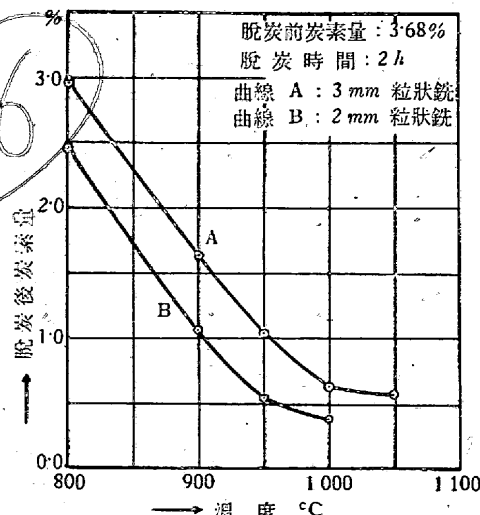
第 4 表 温度の影響

實驗 番號	温 度 °C	粒の大き さ mm	ガス成分(%)			炭素量(%)		脱炭率
			CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	脱炭前	脱炭後	
A1-5	800	1.6~2.5	26.9	0.5	72.6	3.68	2.46	33.1
A1-6	900	"	26.8	0.7	72.5	"	1.05	71.4
A1-7	950	"	26.1	0.2	73.7	"	0.54	85.3
A1-8	1,000	"	28.6	0.5	70.9	"	0.39	89.4
A2-5	800	2.5~3.3	26.6	0.6	72.8	"	2.94	20.1
A2-6	900	"	28.0	0.2	71.8	"	1.64	55.4
A2-7	950	"	27.2	0.3	72.5	"	1.04	71.7
A2-8	1,000	"	26.9	0.5	72.6	"	0.64	82.6
A2-9	1,050	"	29.9	0.6	69.5	"	0.58	84.2



るも小となるも脱炭量が減少する事が判つた。而して 100 cc/mn は流量計のガス量-水柱の異なる曲線から水柱の差は 62mm なることが判る。依つて以後の實驗に於てはガス流速は 100 cc/mn と定め

た。但このガス量は本實驗装置固有の値で



第 6 圖 脱炭後炭素量と温度との關係

炭は相當に悪く 1,000°C 以上になつて同程度の脱炭となる。かく考ふれば粒が大となれば脱炭は相當に高温でも行はれ難くなることが察せらる。従つて實際に同

轉爐にて脱炭を行ふ場合大粒を使用すれば温度は1,000°C以上に保つことが必要であると同時に、此際細粒も混在するを以て装入物が爐壁に附着し易くなり爐壁の損傷も多くなること、想像せらる。吾人の實驗に於ては全て1,000°Cを以て脱炭を行ふことにした。

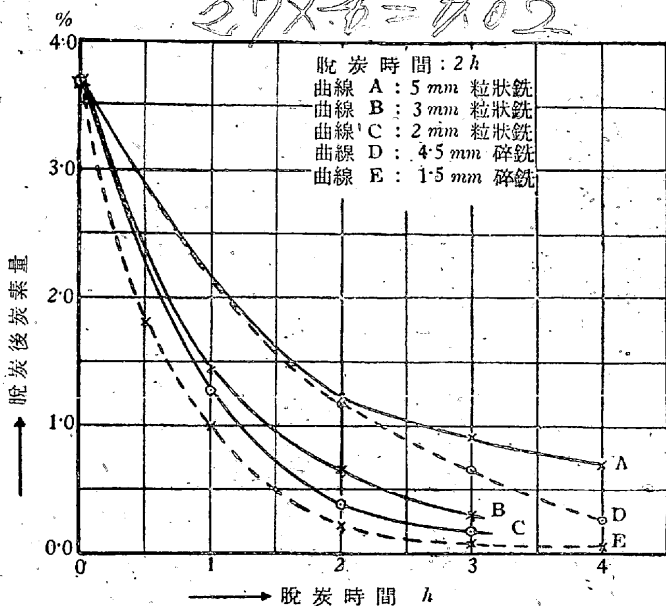
3. 時間と粒度の影響

ガスの接觸時間が長きに從ひ、又粒が小なるに伴ひ脱炭は進行することは容易に首肯せられる。理論的には粒度の半径の2乗に比例してそれだけ脱炭時間は長くなる。従つて粒の大きさにより如何なる時間で如何なる程度迄脱炭可能なるやを調べる事は甚だ興味ある事であると共に、工業的見地から考へると粒の大なる程有利なる事は明白である

本實驗に於ては2, 3及び5mmの粒鉄1.5及び4.5

第5表 時間と粒度の影響

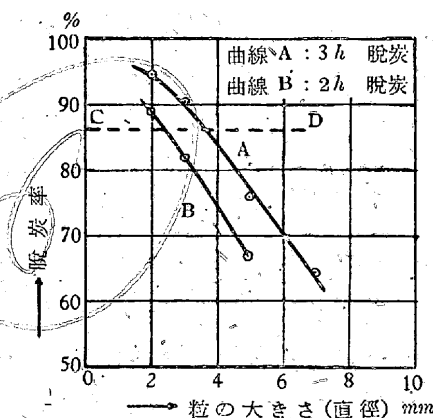
實驗 番號	試料 名稱	粒の大き さ mm	時間 h	ガス成分(%)			炭素量(%)		脱炭率
				CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	脱炭前	脱炭後	
A1-2	粒状鉄	1.6~2.5	1	29.6	0.6	69.8	3.68	1.28	65.2
A1-8	"	"	2	28.6	0.5	70.9	"	0.39	89.4
A1-9	"	"	3	26.7	0.6	72.7	"	0.18	95.1
A2-2	"	2.5~3.3	1	27.3	0.2	72.5	"	1.41	61.6
A2-8	"	"	2	26.9	0.5	72.6	"	0.64	82.6
A2-10	"	"	3	27.9	0.6	71.5	"	0.34	90.7
A3-1	"	4.5~5.3	2	28.0	0.5	71.5	"	1.21	67.1
A3-2	"	"	3	28.4	0.3	71.3	"	0.89	75.8
A3-3	"	"	4	28.3	0.3	71.4	"	0.71	80.7
A4-1	"	6.5~7.5	3	29.0	0.4	70.6	"	1.35	63.3
B1-1	碎鉄	0.8~1.6	0.5	29.1	0.4	70.5	3.69	1.80	51.2
B1-2	"	"	1	26.7	0.7	72.6	"	0.98	73.4
B1-3	"	"	2	27.5	0.5	72.0	"	0.19	94.8
B1-4	"	"	3	26.3	0.6	73.1	"	0.08	97.8
B1-5	"	"	4	26.6	0.7	72.7	"	0.05	98.6
B2-1	"	4.0~4.9	2	29.1	0.2	70.7	"	1.20	67.4
B2-2	"	"	3	30.3	0.2	69.5	"	0.67	81.8
B2-3	"	"	4	28.2	0.2	71.6	"	0.29	92.1



第7圖 時間と粒度との影響

mm 碎鉄の5種の試料に就いて他の條件は同一に保ち脱炭時間を種々に變化せしめて脱炭に及ぼす時間と併せて粒度の影響を試みた結果は第5表第7圖の如くである。

第7圖の實線は粒状鉄の場合であり、破線は破碎した碎鉄の場合である。これに依れば炭素量は時間と共に對數曲線的に減少し、始めの内は非常な勢で脱炭してゐるが各粒度とも2h以上になると脱炭量は減少して來る。唯4.5mm碎鉄になると2h以上でも相當の脱炭を示してゐる。これは試料が碎いたものであり、試料自身の表面状態又内部割れのため長時間迄脱炭し易いからである。



第8圖 粒の大きさと脱炭率の關係

2h並に3h脱炭の場合の粒状鉄に就いて粒の大きさと脱炭率を取つて見ると第8圖の如くなる。破線CDはC0.5%迄脱炭する場合の脱炭率を示す。

この關係に依ると2h脱炭の場合は炭素量0.5%迄脱炭するには2mmと3mm粒の大きさの間にあり、3h脱炭の場合は3mmと4mm間の粒の大きさとなり、大粒のものは脱炭するにしても長時間を要することになる。然しこれは粒がその大きさのみ存在する場合の事であつて此等の粒を混合した場合には混合割合により相當の大きさ迄使用が出来ることと思はれる。破碎せる試料は粒状鉄に比し脱炭し易き事は第7圖より明かである。

瑞典のHögfors<sup>1)</sup>に於ける回轉爐に依る操作を見るに10mm迄は使用可能であり特に低炭素迄脱炭するに5mm迄が限度であると述べ實際に使用してゐる粒は4~2mm, 2~1mmが大部分を示してゐる。1例を示すと第6表の如くである。之等の事實は吾人の基礎實驗に依つても明かとなつた。

第6表 Högforsに於ける篩分けの實際

	4mm (%)	4~2mm (%)	2~1mm (%)	1~0.5mm (%)	0.5~0.2mm (%)	0.2mm以下 (%)
イ.	0.5	41.0	37.5	8.0	11.5	1.5
ロ.	0.5	12.0	30.5	16.5	32.0	8.5
ハ.	2.0	49.5	39.0	5.5	3.5	0.5
ニ.	0.5	22.0	35.0	12.5	22.5	7.5

4. ガス壓力の影響

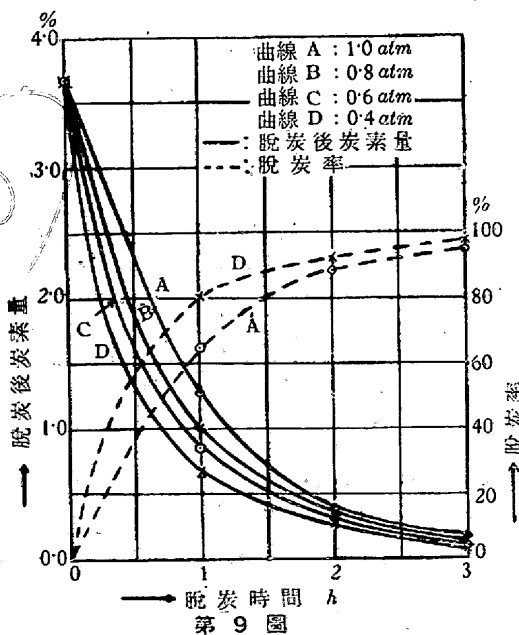
(3) 式に示される  $FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2$  の反應はガス

壓力の影響を受けざるも (2) 式の  $C+CO_2 \rightleftharpoons 2CO$  はガス壓力の影響を蒙るものである。第3圖は 1atm の場合の Fe-C-O<sub>2</sub> 平衡であるが第4圖は 0.25atm の場合である。此等2圖を比較するに CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスの分壓が小となる場合には炭素の等量線が左方即ち低温度の方に移るものであることが示されて居る。即ち 1,000°C に於ては 1atm の時炭素量約 0.04% 迄低下するに過ぎざるも、低壓 0.25atm に於ては炭素約 0.02% 迄低下し得ることが示されて居る。依つて吾人は CO<sub>2</sub>, CO の割合を一定に保つ事としてこれに他の氣體例へば N<sub>2</sub> 等の如く脱炭に直接何等影響を有せざるガスを混入して CO, CO<sub>2</sub> 混合ガスの分壓を低値に保ち脱炭を進行せしむる事とした。

本實驗に於ては 2mm 粒狀鉄に就いて窒素ガスを 20%, 40%, 60% 混入せしめて脱炭を行つた結果は第7表であり、これを窒素ガスの存在しない場合と比較すれば第9圖の如くなる。

第7表 ガス壓力の影響(2mm 粒狀鉄の場合)

實驗 番號	時間 h	窒素ガス 濃度 (%)	ガス成分(%)				炭素量		脱炭率
			CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>	脱炭前	脱炭後	
AI-10	1	20	23.9	0.7	54.4	21.0	3.68	1.00	72.8
AI-11	2	"	22.8	0.6	55.6	21.0	"	0.33	91.0
AI-12	3	"	22.3	0.5	56.4	21.8	"	0.13	96.4
AI-13	1	40	17.8	0.3	43.5	38.4	"	0.84	77.1
AI-14	2	"	16.9	0.2	40.9	42.0	"	0.32	91.3
AI-15	3	"	16.3	0.2	40.5	43.0	"	0.12	96.7
AI-16	1	60	12.9	0.2	27.8	59.1	"	0.67	81.7
AI-17	2	"	11.9	0.3	26.7	60.9	"	0.29	92.1
AI-18	3	"	12.8	0.5	28.9	58.8	"	0.10	97.5

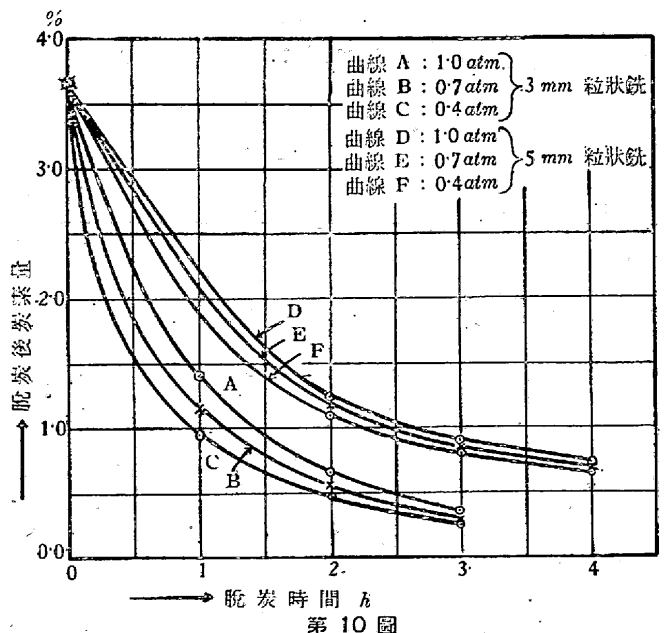


この實驗に依つて CO, CO<sub>2</sub> 混合ガスの分壓を小ならしめたる場合は脱炭後試料の炭素量は減少し明かに脱炭を促

進せしめてゐることを認めるのである。尚 1h 脱炭操作に於て壓力の影響著しく CO<sub>2</sub>-CO 混合ガスが 1atm に於て 65.2% の脱炭率を示すに過ぎざるも 0.4atm に於ては 81.7% の脱炭率を示すに至る事が知られ更に 2h, 3h の脱炭操作に於てもガス壓力が低値となるに従ひ脱炭を促進する事が確められる。但長時間後のものは短時間に於けるものに比しその影響が僅少である。蓋し若し脱炭機構なるものが鉄中の炭素の移動と雰囲気による酸化であるとせばその場合の CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスの分壓は酸化を促進するに影響あるものにして従つて炭素の移動が第二次的に促進されるのである。尚炭素も鉄中の内部迄脱炭が進行しない状態が移動し易いことは勿論である。然し炭素が酸化されるためには充分の炭素が存在すべきである。吾人の實驗結果よりするも、1h の脱炭に於て分壓の影響が大なる事實は酸化反應に與る炭素が充分であり 2h, 3h となるにつれて不十分になり分壓の影響が少なくなつて來るのではないか

第8表 ガス壓力の影響

實驗 番號	時間 h	窒素ガス 濃度 (%)	粒の大小 mm	ガス成分(%)				炭素量(%)		脱炭率
				CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>	脱炭前	脱炭後	
A2-11	1	30	2.5~3.3	20.8	0.7	49.4	29.2	3.63	1.16	68.4
A2-12	2	"	"	20.8	0.7	49.8	28.7	"	0.56	84.7
A2-13	3	"	"	20.0	0.6	47.3	32.1	"	0.32	91.3
A2-14	1	60	"	11.5	0.7	28.1	59.7	"	0.97	73.6
A2-15	2	"	"	11.7	0.9	29.0	58.4	"	0.49	86.6
A2-16	3	"	"	12.5	0.6	29.4	58.5	"	0.29	92.1
A3-4	2	30	4.5~5.3	20.7	0.8	48.1	30.4	"	1.18	67.9
A3-5	3	"	"	20.2	0.6	46.6	32.5	"	0.86	76.6
A3-6	4	"	"	20.7	0.8	46.8	32.7	"	0.69	81.2
A3-7	2	60	"	12.9	0.6	29.0	57.5	"	1.12	69.5
A3-8	3	"	"	12.6	0.8	28.3	58.3	"	0.82	77.7
A3-9	4	"	"	11.5	0.4	29.0	59.1	"	0.64	82.6



24x26 #2

と考ふるものである。これは第7圖に示す如く2h以上になると脱炭が減少して来る事實からも肯定され得る處である。3, 5mm 粒状鉄に就いて實驗した結果は第8表, 第10圖の如くである。

上表の結果より見るに 3mm及び5mm 試料に於ては 2mm の場合と殆ど同一の傾向にあるが、粒の大きくなるに従ひガス壓力の影響は著しくなくなる事が認められる。即ち粒が大となれば脱炭が進捗し難くなるを以てそれだけガス壓力の影響も小となつて来ることから容易に首肯せられ得る處である。

以上の實驗結果より窒素ガスを以て  $CO_2-CO$  混合ガス壓力を低下せしめたる場合は粒状鉄に對する脱炭が促進され得ることを示す譯で茲に於て  $CO_2$  12%,  $CO$  28%,  $N_2$  60% の如き成分を有する高爐ガスが脱炭ガスとして實際上使用し得る事を推察し得るのである。

5. 接觸劑の影響

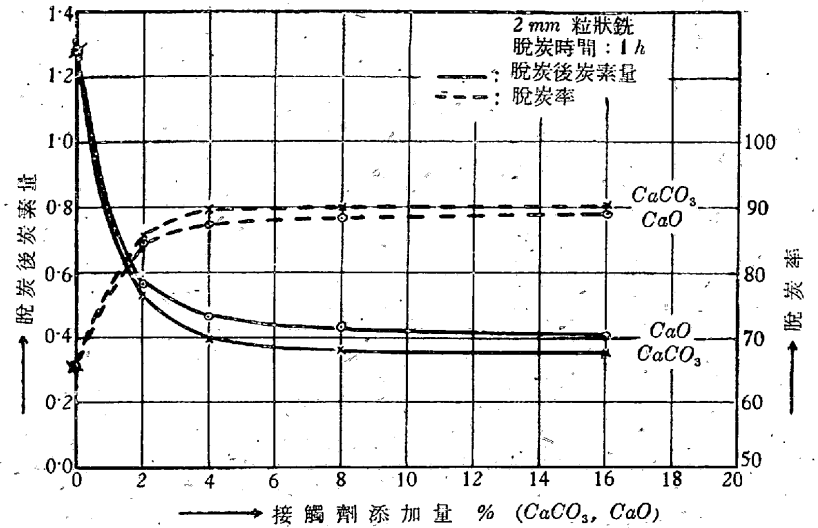
$Fe-C-O_2$  系反應即ち滲炭-還元-脱炭に於ては接觸劑が共通性を有するといふ岩瀬慶三氏<sup>1)</sup>の論文がある。これに依ると軟鋼を滲炭せしむる場合、滲炭促進劑として有效である處のアルカリ又はアルカリ土金屬の炭酸鹽、鹽化物、

第9表 炭酸カルシウム及び酸化カルシウムの影響 (2粒状鉄, 1h 脱炭)

實驗 番號	$CaCO_3$ (%)	$CaO$ (%)	ガス成分(%)			炭素量(%)		脱炭率 (%)
			$CO_2$	$O_2$	$CO$	脱炭前	脱炭後	
A1-2	—	0	29.6	0.6	69.8	3.68	1.28	65.2
A1-19	—	2	29.3	0.4	70.3	—	0.56	84.7
A1-20	—	4	29.4	0.4	70.2	—	0.46	87.5
A1-21	—	8	29.2	0.4	70.4	—	0.43	88.3
A1-22	—	16	29.1	0.4	70.5	—	0.40	89.1
A1-23	2	—	27.8	0.2	72.0	—	0.53	85.5
A1-24	4	—	28.0	0.2	71.8	—	0.39	89.4
A1-25	8	—	27.6	0.2	72.2	—	0.36	90.2
A1-26	16	—	28.2	0.2	71.6	—	0.35	90.4

鹽化物は逆に脱炭にも同様に作用し、脱炭速度を速くならしめるであらうと云ふことは豫想され得る處である。工業的にも粒状鉄の脱炭を接觸的に促進せしめることは重要な事である。本實驗に使用せる接觸劑は多量に廉價に得られ製鐵上無難と思はれる酸化カルシウムと炭酸カルシウムを選んだ。此等實驗を行ふに當りては接觸劑と試料とは互に良く接觸せしむる爲に、粉状にせる接觸劑を必要量先づボートの中に置き、その上に粒状鉄鐵を装入して實驗することにした。今 2mm 粒状鉄に對し  $CaO$  と  $CaCO_3$  を使用し 1h 脱炭せる結果は第9表, 第11圖に示した。

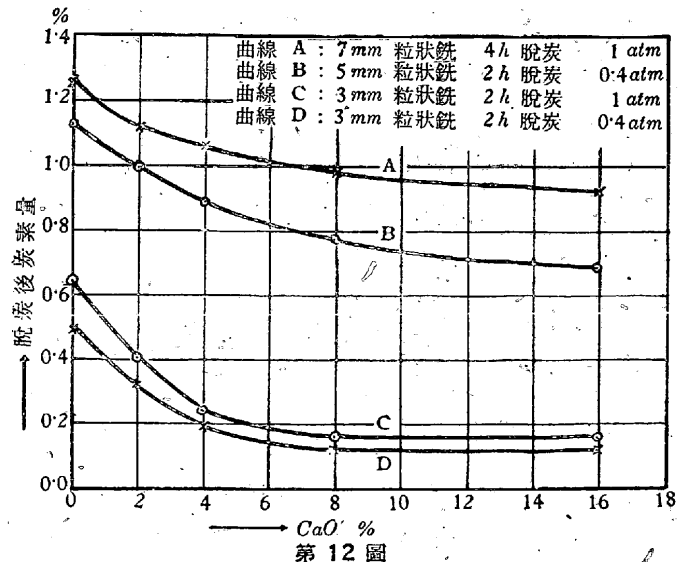
之等の結果  $CaO$  と  $CaCO_3$  とは何れも脱炭作用を促進せしむるに有効にしてその効果は大なる事が知られる。例

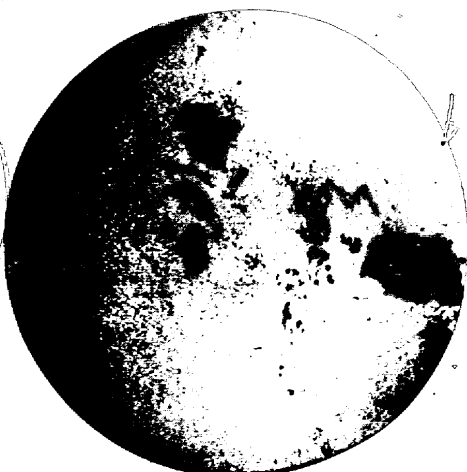


へば  $CaO$  及び  $CaCO_3$  を僅か 2% 添加する事に依り 65% 程度の脱炭率を約 85% 迄上昇せしめ得る。従つてそれだけ脱炭時間を短縮するに効果がある譯である。 $CaO$  と  $CaCO_3$

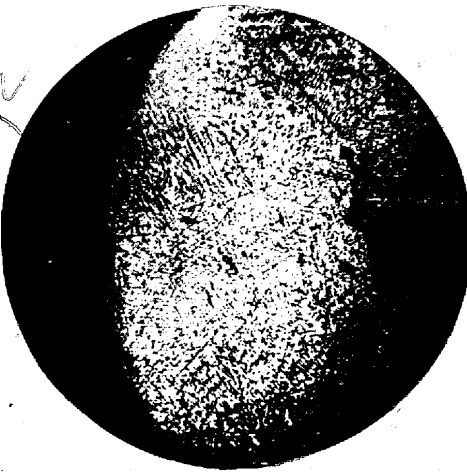
第10表

實驗 番號	時間 h	粒の大き さ mm	$CaO$ (%)	ガス成分(%)				炭素量(%)		脱炭率 (%)
				$CO_2$	$O_2$	$CO$	$N_2$	脱炭前	脱炭後	
A2-17	2	2.5~3.3	2	28.5	0.9	70.6	—	3.68	0.40	89.1
A2-18	"	"	4	26.9	0.5	72.6	—	"	0.24	93.4
A2-19	"	"	8	29.0	0.3	70.7	—	"	0.16	95.6
A2-20	"	"	16	28.6	0.5	70.9	—	"	0.16	95.6
A2-21	"	"	2	11.9	0.7	29.9	57.5	"	0.32	91.3
A2-22	"	"	4	11.8	0.5	27.6	59.9	"	0.19	94.8
A2-23	"	"	8	11.5	0.5	27.0	61.0	"	0.13	96.4
A2-24	"	"	16	11.1	0.7	27.6	60.6	"	0.12	96.7
A3-10	"	4.5~5.3	2	12.5	0.5	28.0	58.3	"	0.99	73.0
A3-11	"	"	4	12.1	0.5	27.9	59.5	"	0.88	76.0
A3-12	"	"	8	11.1	0.7	28.1	60.1	"	0.73	80.1
A3-13	"	"	16	11.3	0.6	29.3	58.8	"	0.68	81.5
A4-2	4	6.5~7.5	0	27.3	0.6	72.1	—	"	1.26	65.7
A4-3	"	"	2	27.5	0.4	72.1	—	"	1.11	69.8
A4-4	"	"	4	28.7	0.6	70.7	—	"	1.06	71.1
A4-5	"	"	8	28.8	0.4	70.8	—	"	0.98	73.3
A4-6	"	"	16	27.8	0.6	71.6	—	"	0.92	75.0

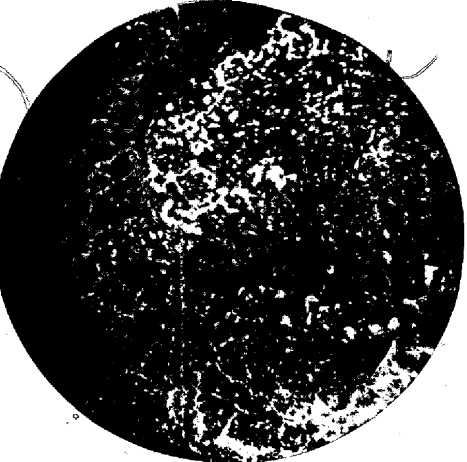




寫眞 1. 脱炭前 (×25)



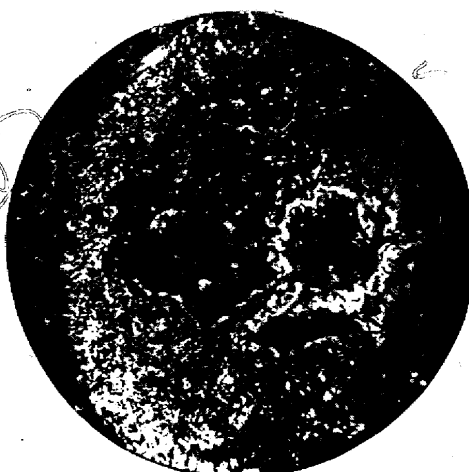
寫眞 2. 脱炭前 (×25)



寫眞 3. 1h 脱炭 (×25)



寫眞 4. 1/2h 脱炭 (×25)



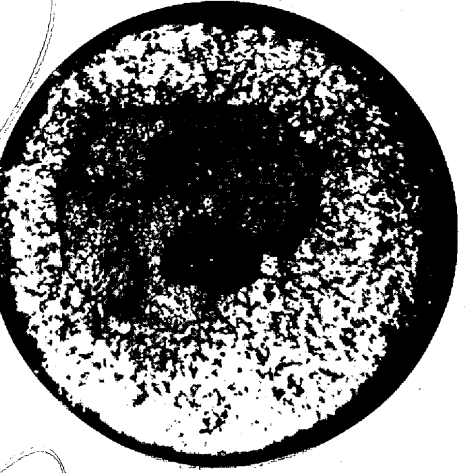
寫眞 5. 2h 脱炭, 内部  
よりも脱炭進行す (×25)



寫眞 6. 2h 脱炭, 内部  
から脱炭されず (×25)



寫眞 7. 3h 脱炭, 内部  
からも脱炭進行 (×25)



寫眞 8. 2 耗粒状鉄を 8h 脱炭 (×25)



は大體に於て曲線の形、脱炭量、その他に於て酷似して居り何れを使用するも大差なきやうである。而して又接觸劑を加へて脱炭する事は唯脱炭速度を促進するのみならず脱炭後試料の外見を著しく良好にし、一層見事なる銀白色を呈せしめる。次に 3, 5 及び 7mm 粒状銑に對し施行せる場合の結果は第 10 表、第 12 圖である。

これらの曲線を見るも粒の大なるに従つて効果が稍々低下するも接觸劑の影響は大なる事が認めらる。

次に  $CaO$  の量に就て考察するに 2mm 程度の細粒に於ては僅か 2% 添加する事に依つても充分脱炭され 2% 以上加ふるも大なる効果を認めず。3mm に於ては 2h 脱炭せる場合  $CaO$  添加は 6% 程度迄良好にして脱炭率は  $CaO$  6% に於て約 12% の増加を示してゐる。然るに 5mm 粒大に對しては  $CaO$  8% 迄效力を發揮し 10% の脱炭率増加を示し、7mm に至りては  $CaO$  10% 迄有効に働きそれ以上添加するも效力著しからず脱炭率で 8% の増加を示す。かくの脱炭程度より見るに粒の大なる程  $CaO$  の効力は減少し、加ふべき  $CaO$  の量は細粒の場合は 2~3%, 大粒では 8~10% 程度となり、これより  $CaO$  使用量の限界が明かとなる。

かくの如く實際に接觸劑の添加によつて脱炭率が促進せしめらるゝを以て、相當に大なる粒迄使用し得べき事は勿論、脱炭時間も短縮し得らるゝ事が本實驗の結果より明かとなつた譯である。

## VI. 顯微鏡寫眞

第 1 圖に示す装置に依り粒状銑鐵を製造せしものに就てその断面を検査するに何れの粒銑にも内部に空虚孔を有する事を認めるが、これは主として粒状銑の凝固過程に於て生ずる收縮に因るものである。尙之等の空虚孔は外部と聯絡し相通する場合が多く、更に粒状銑中にはガスに依る氣孔即ち巢も亦多少點在する。従つて之等の空虚孔等が脱炭に好影響を與へる譯であるが寫眞 1 は 3 粒銑に就て脱炭前の寫眞で空虚孔の存在と氣泡の點在せるを示したもので、寫眞 2 は硝酸 4% アルコール溶液で腐蝕せるもの即ち白銑組織の生成を示した。寫眞 3, 4 は脱炭操作を 1h 行へるものにして寫眞 3 を見るに外周及び空虚孔の周邊よりも脱炭の進行せるを示し、殊に共析組織が空虚孔の周邊より粒の外周に迄及べる事は空虚孔が外部と互に相關聯して通じて居る事を示すものである。寫眞に見る如く 1h 脱炭に於ては短時間のため亞共析組織は現出せず。寫眞 5, 6 は

2h の脱炭操作を行へるものでこの場合亞共析組織が現出する。寫眞 5 に於ては空虚孔が外部と相通せる狀況をよく認知し得べく、共析組織は廣範圍に涉り現在する。

寫眞 6 に於ては外部及び内部空虚孔の周圍は前同様亞共析組織であり中部は共析組織を示して居る。寫眞 7 及び 8 は 3h の脱炭を施行せるものにして充分の時間を與へし關係上全部亞共析組織に變化せるものである。空虚孔の周邊が部分的に脱炭され脱炭の不同を生ぜるは不純物に因る偏析に依るものと考へらる。

## VII. 結 言

以上の實驗結果を綜合するに、粒銑の製造に於ては第 1 表の示す如く損失が 8% と相當大なる數値を示せるも、これトロンメルとして金網を使用せる結果であり、従つてトロンメルの代りに熱傳導不良の物質例へば木製のトロンメルを用ひ水冷を十分にすれば満足すべき結果が得られるものと思はれる。尙粒状銑鐵の内部を中空状態に保ち得たとせば次の脱炭操作に於ては相當の粒大迄能率的に進捗せしめ得る事は勿論である。斯の如き中空状態の粒状銑鐵は銑鐵成分或はトロンメルの回轉速度、熔銑溫度を適當に保つ事により得らるゝに非ずやと豫想され得る處である。

5mm 以下混在の試料に在りては 3h 以内の操作に依り製鋼原鐵として充分の試料が得られ 7mm 程度のものにして 6~7h を與ふれば難事ではない。殊に接觸劑として  $CaO$  或は  $CaCO_3$  を 8~10% 程度加ふるものとせば各粒に對し脱炭後の炭素量を 0.5% 以下に低下せしむる事は可能であり 3mm 以下で約 1h, 7mm 程度のもので約 0.5h の脱炭時間の短縮が可能である。従つてそれだけ粒の大なるもの迄使用し得る事が明かである。

爐内溫度として高溫度を得策とするも實際上小粒も混在するを以て本文中に説明せる如き理由に依り 1,000°C を適當とし、特に大粒迄使用する場合に於ては 1,050°C が適當と思はれる。

脱炭用ガスとして高爐ガスを多少モディファイして使用し得らるゝ事は本方法の大きな利點である。

本方法の特徴は固體精鍊を行ふといふ事であつて、有害成分が鋼中に侵入する恐れなく、比較的低温のために酸化消失が極めて少く、爐内耐火劑の侵蝕も少なく従つて修理費も安價に歩留りも亦良好なりと云ふ點である。尙製出品としては成分の履歴が明かであり、彼のルッペの如きに比し鐵滓の附着を伴ふ事なく常に同一成分の低炭素原鐵を供

給する事が出来る譯である。

本方法の工業的施行に對しては、如何にしてこれの溫度を保持するか且  $CO$ ・ $CO_2$  混合ガス成分を理想近くに維持するかの二點にあるものと考へらる。

本實驗に於ては脱炭に及ぼす銑鐵成分の影響はこゝでは記述し得なかつたが殊に現在含ニッケル・クロム鑛石より得らるゝニッケル・クロム銑鐵を本方法にて脱炭して粒鐵を得らるゝに於ては、ニッケル資源に乏しき本邦に於てはニッケル・クロム鋼用製鋼原鐵を供給する上に於て多大の貢獻をなし得るものと信ずる。後日第二報として報告せん

事を期して居る。

#### 參考文獻

- 1) Bo Kalling u. Ivar Rennerfelt: Stahl u. Ei. **59** (1939) 1077.  
Bo Kalling u. Ivar Rennerfelt: Foundry Trade Journal **61**(1939) 231.
- 2) 内藤逸策: 鐵と鋼 **19** (昭. 8) 980.
- 3) 内藤逸策: 鐵と鋼 **20** (昭. 9) 657.  
内藤逸策: 鐵と鋼 **22** (昭. 11) 19.  
内藤逸策: 鐵と鋼 **24** (昭. 13) 1001.  
日本金屬學會誌 **5** (昭. 16) 1 號.
- 4) 岩瀬慶三: 金屬の研究 **11** (1934) 117.

## 鑄鐵の共晶黒鉛組織の發生に就て

田中清治\*

### OCCURRENCE OF THE FINE EUTECTIC GRAPHITE STRUCTURE IN CAST IRON

Seizi Tanaka, Kōgakuhakusi.

**SYNOPSIS:**—The fine eutectic graphite structure occurs in the pure cast iron solution without other inclusions. Such a kind of solution is not sensitive to nitrogen which promotes the separation of large graphite flakes, so that the latter would not appear even in case the solution comes in contact with nitrogen. The cast iron specimen which has been solidified into a fine eutectic structure and specially treated, does not show the same structure again, when remelted in the similar manner as before. However, the fine eutectic graphite structure may be recovered, when such a specimen is melted and the solution is oxidized by passing  $CO_2$  or  $O_2$  through it, or when the solution is overheated to  $1350^\circ C$  in the hydrogen atmosphere. Seeing from these facts, it is presumed that the remelted solution contains very minute particles of the non-dissolved graphite suspended in the solution—the so-called graphite nuclei—which are, according to the author's experiment, stable against heat and does not dissolve in the solution at temperatures up to  $1400^\circ C$ ; and that in the presence of  $CO_2$ ,  $O_2$  or  $H_2$  with the solution, they would disappear by being oxidized to  $CO_2$  or changing into hydrocarbons, and, on cooling, the fine graphite structure would be separated.

### I. 緒 論

不純物の少ない清淨なる瑞典銑鐵では共晶黒鉛組織は極めて發生し易く、窒素中に於ても  $1,400^\circ C$  以上の高温に加熱すれば發生する。然しこの場合に珪素は3%にもなると窒素の影響を受け易くなりて發生し難くなる。又水素中に加熱溶解した後水素を一酸化炭素にて置換して冷却しても又水素を真空ポンプにて充分排除して冷却しても發生する。然るにコークス銑鐵では以上の方法ではその發生困難である。然し真空中にて溶解する時は容易に微細なる共晶黒鉛組織が發生する。真空溶解中に硫黄、マンガン等は揮發減少するを認め且非金屬介在物等も分解されるものと考へられる。以上の事實から共晶黒鉛組織の發生は鑄鐵の

清淨なること即ち非金屬介在物等の極めて少ない事が必要なる條件なるを知る。然るに上述の方法により一旦共晶黒鉛組織になれるものを再び同一條件の下に再溶解したるに前の如く微細なる組織は得られず黒鉛の成長するを認め且この溶液に窒素を通ずる時はその影響を受け易く黒鉛著しく成長するを認めた。

本論文はこの理論を明かにする爲めに行つた實驗結果である。

### II. 實 験

實驗裝置は前報告に記載せるものと同様にて試料は10g程度の大きさにて磁製ポートの中に入れ磁製加熱管中にて目的のガス雰囲気中にて  $1,450^\circ C$ 迄の溫度にて溶解し、爐中冷却しその組織を見た。實驗は先づ瑞典白銑鐵にて行

\* 東京帝國大學工學部冶金學科