

銑鐵の黒鉛化に及ぼすガスの影響

(昭和 22 年 10 月本會講演大會講演)

吉 田 道 一*

STUDY ON THE EFFECT OF VARIOUS GASES
UPON GRAPHITIZATION OF PIG IRON

Michikazu Yoshida

Synopsis: -

A small piece of Swedish pig iron was melted down at 1250°C in the Porcelain tube passing through the purified hydrogen gas. Keeping the temperature at constant, the tube was evacuated and then hydrogen was refilled. The procedure was repeated from 1 to 40 times. With an increase of the times of repetition, graphite flakes grew up longer in length and the content increased. When repeated to a certain extent, graphite flakes became shorter in length and the content decreased. At last, graphite disappeared and the long fine cementite crystals appeared. After the pig iron was melted and purified with this procedure, the hydrogen was replaced respectively by CO, CO₂, O₂ and N₂ and allowed to cool. All of CO, CO₂ and O₂ gave rise to the fine eutectic graphite structure and in the cases of the first two the combined carbon was little formed but in the last the secondary cementite existed in pearlite. N₂ gave rise to the straight graphite flakes and the ground mass was wholly pearlitic. When CO coexisted with H₂ or N₂, or with both of them it promoted the further growth of graphite flakes and N₂ in this case made the graphite flakes straight also.

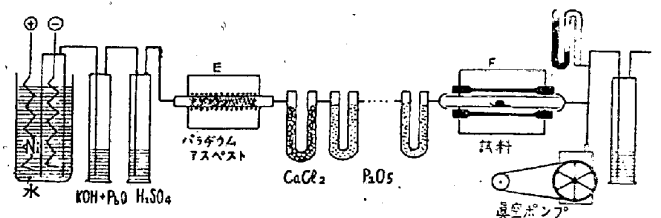
I. 緒 言

銑鐵が凝固する場合の黒鉛の發生理論に關しては古くから多くの研究が發表され説明が加へられて來た。Piwowarsky 及び Hanemann の黒鉛核説、Allison の硫化物介在説、Keil の珪酸鹽介在物説、Norbury 及び Morgan の含有ガスの影響、其の他黒鉛化速度と冷却速度、熔解溫度其の他種々なる説が擧げられてゐる。田中教授は酸化介在物、黒鉛核、瓦斯の影響等に就て廣範な研究を發表した。著者はこれに關連し銑鐵の黒鉛化に及ぼすガスの影響に就て検討を加へた。即ち銑鐵を出来るだけ清淨にしてガスの影響を見た。

II. 實 驗

試料、スウェーデン銑鐵を碎き表面の銹、スケール等を除去しエーテルで洗ひ試料とした。化學成分は 3.83% C 0.10% Si 0.006% S 0.01% P 0.07% Mn である。

實驗裝置及び實驗法 實驗裝置の概要は第 1 圖の如くである。電氣爐 F はシリット抵抗爐である。試料 10g をボートに入れ内徑 25mm の磁製管中に熔解し



第 1 圖 實驗裝置

た、管の兩端は硬質硝子製キャップを擦合せとし實驗中に試料を観察することが出来るようにした。水素は KOH 水溶液を電解しガス瓶に捕集し KOH+PbO 溶液濃硫酸を通し CO₂, SH₂ 及び有機物等を除去しパラヂウム・アスベストを充填した電氣爐 E に依り O₂ を除き CaCl₂, P₂O₅ を通して乾燥して用いた。CO は蟻酸と濃硫酸から製し CO₂ は大理石と鹽酸で、窒素は空氣を赤熱せる銅網を通して採取し洗滌、乾燥して用いた。又酸素は KOH 水溶液を電解して作った。最初に真空ポンプを用ひ磁製管中の空氣を除き水素を以て置換した。試料を 150~200°C に保ち真空ポンプにより發生する濕分を除き乾燥せる水素にて充し以後は水素を僅かに通し乍ら

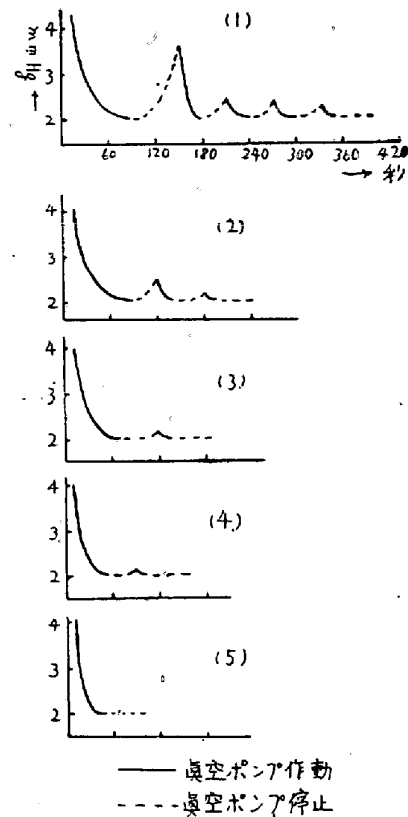
* 東京大學第一工學部冶金學實驗室

50分 で 1250°C に達せしめ 10 分間保持した後磁製管を真空にし次に水素を入れこの清浄操作を 20 分毎に繰返した。CO CO₂ 及び N₂ の影響を見る場合は水素を十分排除して夫々のガスを入れて少しくガスを通しながら爐冷した。

III. 實驗結果

1) 真空度と時間曲線. 温度を 1250°C に保ちて減圧しながら試料を見ると 100~120mm Hg の時に烈しく沸騰するを認めた. 次に又水素を入れて直ちに減圧する. そこで又水素を入れ直に減圧する. かくの如く連続 5 回の操作に於ける壓力の變化を示すと第 2 圖(1)の如くである. 同圖に於て點線は真空ポンプを停止した時に壓力の上昇を示した. 5 回目には壓力の上昇は無く 2mm Hg を保つようになる. 20 分經過後第 2 回目の清浄操作を行ふと, この場合の壓力の變化は同圖(2)の如くである. これでは 3 回目の減圧操作で 2mm Hg の一定壓力に達した. 更に 20 分後第 3 回目の清浄操作を行ふと同圖(3)の曲線の如く減圧操作 2 回目で 2mmHg の真空度に達した. 第 5 回目の清浄處理では唯一回の減圧操作で 2mmHg の真空度に達した. 同圖(5)はその曲線である. 最初に烈しく沸騰したのは試料中に含まれるガス及び酸化物の還元によるガスの放出によると考へる. 又 2mmHg の真空度に達する時間も第 1 圖から順

が炭素に反應し所謂水ガス反應によることは田中教授¹⁾により認められた.



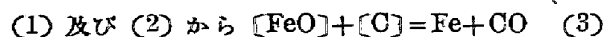
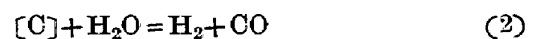
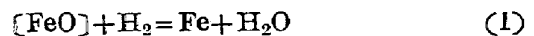
第 2 圖 真空度—時間曲線

第 1 表

實驗番號	温度	清浄處理の回数	雰囲気	7m ² 中の黒鉛の總面積	硬度 Vickers	C %
No. 1	1250°C	0	H ₂	245mm ²	185	3.82
No. 2	"	2	"	247	192	3.73
No. 3	"	5	"	410	190	3.70
No. 4	"	10	"	284	199	3.67
No. 5	"	13	"	235	197	3.66
No. 6	"	15(10+5)	"	241	190	3.67
No. 7	"	40(20+20)	"	167	329	3.66
No. 8	"	No. 7 を少しく酸化して溶解す	"	150	322	3.65
No. 9	"	40	"	0	391	
No. 10	"	15	CO			
No. 11	"	15	CO ₂			
No. 12	"	15	O ₂			
No. 13	"	15	N ₂			

次に短くなり第 5 圖以後は一定である.

清浄操作は 40 回迄行つて見た. 炭素分析値は第 1 表に示した. 炭素量の減少は當初の清浄操作に於て著しいがその後は殆んど減少しない. 當初の脱炭は試料中の酸化物主として酸化鐵が水素によつて還元されて生ずる水分

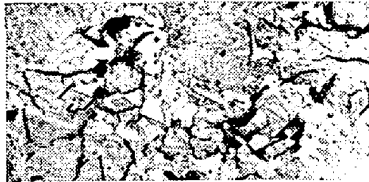


即ち水素は炭素の脱炭反應の觸媒の如く作用する. 従つて試料が十分脱炭されると脱炭反應が起り難くなる

と解される。又この事實は乾燥された水素は脱炭を起さない事實と一致する。

2) 黒鉛化に及ぼすガスの影響 各試料中の黒鉛量を見る爲めに顯微鏡寫眞($\times 250$)に就て 7cm^2 中に現はれた黒鉛の面積を測定し第1表に示した。

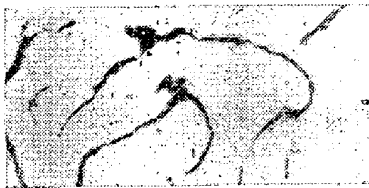
i) 水素の影響. 顯微鏡寫眞1は試料 No.1¹で 1250°C



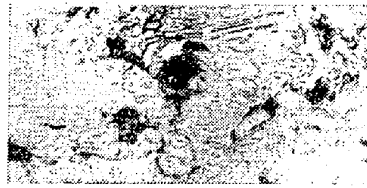
1



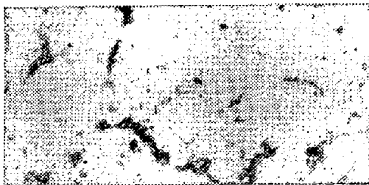
2



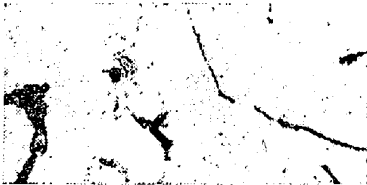
3



4



5



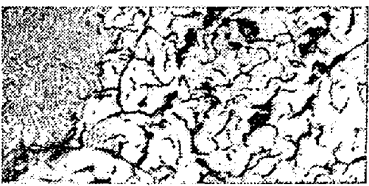
6



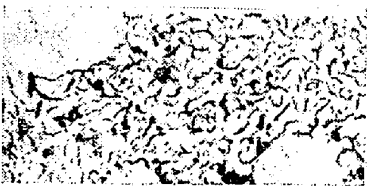
7



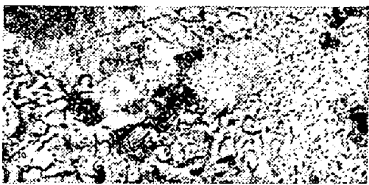
9



10



11



12



13

に水素中で熔解し 10 分保持して爐冷した組織を示す。寫眞2は試料 No.2 で清淨操作を 2 回行つた組織で含有ガスや酸化物が一部除去され黒鉛は稍小さくなり線状を呈す。而して黒鉛量は若干増加した。寫眞3は試料 No.3 で清淨操作 5 回行つたもので黒鉛は長く發達し且その量は著しく増加した。寫眞4は試料 No.4 で清淨操作 10 回行つたもので黒鉛は短くなり、黒鉛量は減少した。寫眞5は 13 回行つたもので黒鉛は更に減少した。寫眞6

は清淨操作 10 回の後、水素中で常溫迄冷却し再び 1250°C に加熱して 5 回行ひ合計 15 回行つた組織である。黒鉛は No.5 より幾分増加し No.4 より少ない。寫眞7は No.7 で清淨操作 20 回行ひ水素中で常溫に冷却し再び加熱して更に 20 回を行ひ合計 40 回行つたもので黒鉛は細かくその量は著しく減少した。寫眞9は試料 No.9 で連続 40 回行つたもので黒鉛は全く認められない。而して長い帯狀のセメンタイトの結晶がよく發達せるを見る。以上の實驗から清淨操作と共に黒鉛の大き及び量が變化することがわかる。最初黒鉛は漸増し、大ききも増すが或る限度以上に回数を重ねると黒鉛量は減少し且細かになつて來る。遂に黒鉛は全く認められなくなり、セメンタイトの結晶がよく發達するようになる。

ii) CO の影響. 前と同様に 1250°C で 15 回清淨操作を行つた後水素を CO で置換して冷却凝固せしめた。寫眞10はこの組織で黒鉛は微細な共晶黒鉛である。

iii) CO_2 の影響. 前と同様に 15 回清淨操作を行つた後水素を CO_2 で置換して爐冷した。寫眞11はその組織である。CO の場合と同様に共晶黒鉛が發生する。而してその組織は CO の場合よりも微細である。

iv) 酸素の影響. 前と同様に 15 回清淨操作を行つた後水素を排除し少量の酸素を附加した。この時火花を發生して燃焼するを認めた。黒鉛組織は寫眞12の如く共晶黒鉛組織で微細であるが CO の場合と異り地はパーライト組織で化合炭素量が大である。

v) 窒素の影響. 前と同様に處理した後窒素中で爐冷した。寫眞13はこの組織で黒鉛は直線狀に發達し化合炭素が多い。

IV. 綜 括

不純物の極めて少ないスウェーデン銑鐵を 1250°C で水素中熔解して 20 分毎に清淨操作を 40 回迄行つて黒鉛組織の變化を見た。又同様に清淨操作を行つた後水素を CO CO_2 O_2 及び N_2 で夫々置換してこれ等のガスの影

響を見た。

1) 清淨操作の回数と共に黒鉛量及び大きさが變化し或回数以上になると黒鉛量は急に減じ遂に認められなくなりセメントイトの大なる結晶があらはれる。

この事實は次の如く考へられる。黒鉛量及び大きさに影響するものは第1に熔融銑鐵中に介在する硫化物、酸化鐵等の介在物で之は黒鉛結晶を大きく發達させる。第2は黒鉛化を阻害する酸化鐵や硫黃等の存在、第3は水素ガスの影響である。水素は黒鉛を細長く發達せしめ化合物炭素を増すものである。最初清淨操作によつて介在物等が減るので黒鉛は細かになり尙酸化鐵が存在してゐるので水素の影響は現はれない。尙清淨操作を続けると酸化鐵等は除去されて水素の影響は現はれ黒鉛は長く發達する。更に清淨にすると介在物がいよいよ減少して黒鉛核作用が減じて黒鉛量も大きさも減少し或限度に達すると黒鉛は全く認められなくなる。黒鉛量は最初酸化鐵や硫黃等が減ずるに従つて増加するが清淨度が進むと共に水素の影響が著しくなり且黒鉛核が少なくなる爲めに黒鉛量は減じ遂に全く認められなくなり、而してセメントイトの大なる結晶が發達する。

2) 最初減壓すると沸騰が烈しく起る。これは酸化鐵が炭素の爲めに還元されて發生するガスの放出による。この沸騰現象は窒素中に熔解した場合は起り難い。この

現象は前述の如く水素は觸媒的に炭素の脱炭反應を促進させるためである。

3) 試料の炭素量は當初の清淨操作に於て著しく減ずるがその後が殆んど減少しない、之も前述の如く試料中の酸化鐵が水素のために還元されて生ずる水分が炭素に反應し所謂水ガス反應によるもので酸化鐵が除かれると脱炭反應が起らなくなる。従つて乾燥せる水素は脱炭反應が起り難いことと一致する。

4) CO CO_2 及び O_2 は何れも微細な共晶黒鉛を發生せしめる。而して O_2 は化合物炭素を増し地鐵に初析セメントイトが現はれる。 CO_2 及び O_2 は CO よりも共晶黒鉛を發生せしめる作用は強い、之は CO_2 及 O_2 は炭素と反應して CO を發生して窒素及び水素を追い出し又熔銑中の微細な黒鉛核を酸化除去するためと考へられる²⁾

5) 窒素は黒鉛を直線的に長く發達せしめ且化合物炭素を増す。

本研究は東京大學第一工學部鐵冶金學實驗室に於て田中教授の御指導の下に行はれたもので同教授に對し感謝の意を表す。又實驗に協力された高木甲子雄氏に感謝の意を表す。
(昭和 24 年 8 月寄稿)

1) 田中教授、鐵と鋼第 23 年第 9 號

2) 田中教授、鐵と鋼第 27 年第 12 號

鑄鐵電氣爐熔解に於けるオアリングの効果に就いて

(昭和 24 年 4 月本會講演大會講演)

成 瀬 亘*

ON THE OREING EFFECTS IN MELTING REACTION OF ELECTRIC CAST IRON

Wataru Naruse

Synopsis :

The author applied oreing in melting cast iron in an electric furnace with silicious lining to lower a certain extent hydrogen and silicon contents in the bath, so as to get sound castings free from blow holes and of the better mechanical properties. When oreing had been executed in presence of acid slag containing carbon just after melt down, decarbonization and other undesirable influence of oxygen were not only perceived, but increasing tendency of carbon content due to violent reaction between slag and molten iron during boiling period.

To get a satisfactory result by oreing operation it was necessary to keep following conditions correctly for prevention of excessive oxidation; that is, high silicon (>2%), low heat, and suitable degree of oreing, followed by reducing reaction.