

までに文献に報告された主なるものと比較すると Table 2 に示すような結果になる。文献に見られるものは多く断片的で、系統立つたものは極めて少く、Mn-S 平衡曲線を比較し得るものも少い。しかも成分的にも C が飽和から遠く離れていたり、Si や P などを含んでいたりして条件も異なり、厳密には比較にならないが、それらのうち W. Oelsen<sup>6)</sup> のものは最も新しくかつ詳しいようである。しかし原文が得られないので詳細は不明であるが引用された文献を通して比較すると著者等の値はこれとかなりよく一致している。Wentrup<sup>4)</sup> の値もかなり近いけれども、それらの多くは C が飽和していないし、あるいは Si, P などを含んでいて条件がやや異なっている。H. Schenck<sup>3)</sup> のものは 1400°C の平衡曲線のみ求められているが、相当に著者等の値とはかけ離れている。これもまた C 濃度が広く散らばっており、他の成分についてもあきらかでない。

Fig. 3 は Mn-S 平衡時における C 飽和濃度、すなわち溶解度を示す。熔鉄中への C の溶解度は S によつて減

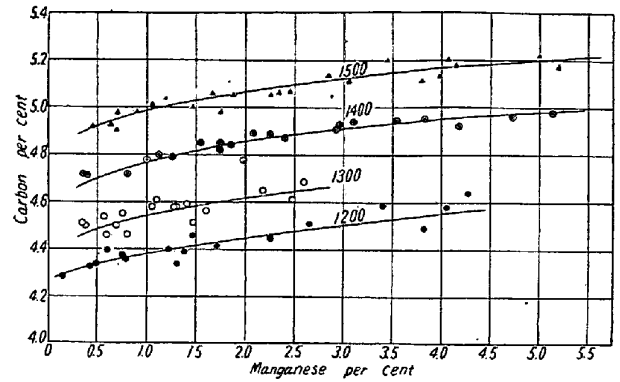


Fig. 3. Carbon solubility in liquid iron at Mn-S equilibrium.

じMnによつて増加することはよく知られているところであるが、MnとSが互に平衡にある場合 (Fig. 2 に示すごとく)、Cの溶解度は両者の影響が加算されて抛物線的にMnとともに増大し次第にFe-C-Mn系のC溶解度線 (後述 Fig. 8) に接近する。

(昭和31年9月寄稿)

## チルドロール用木炭銑の研究 (II)\*

(熱 的 性 質)

大 谷 孝 吉\*\*

### STUDY ON THE CHARCOAL PIG IRON FOR CHILLED IRON ROLLS (II)

(Thermal Properties)

Kōkichi Otani

#### Synopsis:

On account of the special features of charcoal pig iron that was described in the previous report (Tetsu-to-Hagané, Vol. 43, No 4, 1957, p. 444), it is used for producing chilled iron roll. Heretofore such special features have been considered to be owing to the gas contents, and so scarcely investigated with reference to the thermal factors.

Because the author considered that it had reference to the thermal factors, the following experiments which had been hardly tested were carried out:

- 1) Determination of the heating and the cooling curves in thermal analysis:
- 2) Determination of the anomalous specific heat value:
- 3) Determination of  $A_1$  transformation temperature:
- 4) Determination of thermal conductivities for various pig irons:
- 5) Determination of specific heat for the boron-treated cast iron:

From the above experiments concerning these factors (the anomalous specific heat, thermal radiation thermal conductivity), there were found distinct difference between the charcoal pig iron and the other pig irons.

\* 昭和30年10月、本会講演大会にて発表 \*\* 大谷重工業 K.K. 羽田工場

## I. 緒 言

著者は第1報において、チルドロール用原料鉄としての木炭鉄の特性について、チルがよく入り、モットル部が短かく、収縮が少なく、中心層に逆チル現象が見られず、湯持ちがよい、などの特徴あることを述べた。これらの特性の本質と思われる点は凝固の過程において、冷却速度が緩慢であることが挙げられる。すなわち、保熱の状態が比較的長く継続するため、遊離セメントが黒鉛とパーライトあるいはフェライトによく分離するものと解される。また、黒鉛の充分なる発達にはモットル部が短かいことで、中心層に逆チル現象が見られないことと同義であるといえよう。熱分析の結果によれば凝固温度および  $A_1$  変態点における停滞時間が比較的長いことと緩慢なる冷却の二事実が見られた。すなわち各種の鉄鉄をシリコニット炉で熱分析実験を行つたところ、木炭鉄、高炉鉄、電気鉄および再生鉄の間に冷却の際の停滞時間にわずかながらの相異が見られた。この相異が著しくなかつた理由は高温溶解のため、その特性が十分に現われなかつたものと解される。さらにこの熱分析において加熱曲線の  $A_1$  点の停滞時間に相異が見られたのでこの本質的な解明を試みた。また、木炭鉄の特性は冷却の場合よりも加熱の際に検討する方がよいと考え、C. Sykes<sup>1)</sup> の実験方法を採用し真空加熱によつて異常比熱の測定を行つた。この実験により木炭鉄、高炉鉄、電気鉄の  $A_1$  変態点の異常比熱は夫々 27 cal/g, 17 cal/g, 13 cal/g, となり、木炭鉄は最大値を示した。

さらに  $A_1$  変態温度を測定した。  $A_1$  変態温度はむしろ Si 量により変化するが、木炭鉄の変態温度は電気鉄のそれに比して低い。

さらに各種鉄鉄の熱伝導率の比較実験を行つた。木炭鉄の熱伝導率は他の鉄鉄のそれに比して低い。これは木炭鉄が他の鉄鉄より保熱状態が良好な理由とみられる。

従来、多くの論者は木炭鉄の特性をガス含有量によつてのみ解決せんとしたが著者はこれまでほとんど顧みられなかつた熱的因子、

- (1) 熱容量 (異常比熱, 熱分析の測定)
- (2) 熱輻射 ( $A_1$  変態温度の測定)
- (3) 熱伝導率 (各種鉄鉄の熱伝導率の比較測定)

についての測定を行い、その結果について検討してみた。何れも木炭鉄の特性を解明するに有力な因子であるように思われた。

## II. 熱的因子の実験方法およびその実験結果

### (1) 熱分析による冷却曲線の測定

Photo. 1 に示す如き 4.5KW シリコニット電気炉で試料 500 g を粒度を一定に碎き完全溶解する。溶解後はそのまま炉中冷却を行い、その時の冷却曲線を測定記録する。この実験において、同一試料を溶解して夫々冷却曲線を測定した所何れも全く一致した曲線を示した。

実験の総合結果を Table 1 に示す。

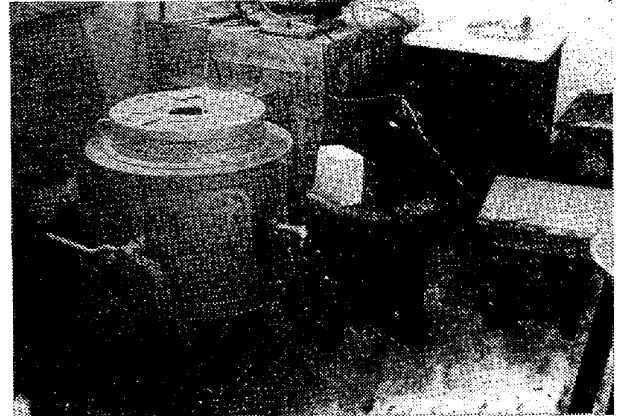


Photo. 1. Experimental apparatus 4.5 KW Siliconit furnace for thermal analysis.

この結果をみると、木炭鉄の  $A_1$  変態点の停滞時間は他の鉄鉄と比較して 12.5mn, 13.5mn を示し幾分長い時間である。これは僅か 500 g の試料で現われたものであるが、10 t におよぶチルドロールの中心部ではかなり長い時間の停滞があるものと思われる。 $A_1$  変態点の停滞時間の長いことは冷却過程をそれだけ長くし、緩慢な冷却が行われるものと解される。次に硼素を添加するとチルド鉄の  $A_1$  変態点の停滞時間は短くなつてきている。また Ni, Cr, Mo 含有の合金チルド鉄の  $A_1$  変態点の停滞時間はほとんど曲線に現はれてこない。さらに硼素添加物量を増加させた場合も停滞はみられない。各種鉄鉄の熱分析による冷却曲線は Fig. 1~Fig. 11 に示すごとくである。(図省略)

次に優れた特性を持つている木炭鉄も再溶解、あるいは高温溶解によつて特性の失われることはひろく経験されているが、この点について実験を行つた。すなわち帝國木炭鉄 1-m<sub>1</sub> について Fig. 5 と同じ条件下で加熱、および冷却を行ない、これをさらに再溶解して再び熱分析を行つた。Tabl 2, Fig. 12 はその結果を示す。

この再溶解の加熱における熱分析の結果についてみれば、第1回目に比べて第2, 第3回目は  $A_1$  変態点の停滞時間が2分縮少されている。冷却の場合は第1回目が第2回目よりむしろ短い停滞時間を示しているのは第1回目の高温溶解のためにすでに優れた特性が失われたものと考えられる。この実験より推定される一事實は、

Table 1. Experimental results of various pig irons upon thermal Analysis.

Symbol	Kinds of pig irons	Chemical composition (%)										Arrest time interval mn		No. of Fig. for curves	Kinds of Tamman tube	
		C	Si	Mn	P	S	Ti	Cu	Ni	Cr	Mo	at solidus pt.	at A <sub>1</sub> pt.			
1-g <sub>1</sub>	Teikoku charcoal (grey)	4.25	0.78	0.35	0.025	0.022	0.15	Tr.					10	12.5	Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3 Fig. 4	Tokai tube " "
2-g <sub>1</sub>	Iwata charcoal (grey)	3.56	0.90	0.25	0.17	0.019	0.17	Tr.				8	12.5			
3-g <sub>1</sub>	Kamaishi coke (grey)	3.95	2.36	0.33	0.15	0.03	0.10	Tr.				10.5	10.			
d-1	Non-boron cast iron	3.10	0.39	0.27	0.59	0.051	0.09	0.14				2.5	10.7			
d-2	Boron cast iron (B 0.013%)	3.19	0.35	0.27	0.62	0.053	0.09	0.14				2.5	6.5			
1-m <sub>1</sub>	Teikoku charcoal (mottled)	3.50	0.20	0.17	0.29	0.05	0.20	Tr.				4.6	13.5	Fig. 5 Fig. 6 Fig. 7 Fig. 8 Fig. 9 Fig. 10	Maru- moto tube	
2-m	Iwata charcoal (mottled)	3.94	0.26	0.15	0.19	0.02	0.15	0.015				6.5	13.5			
3-g <sub>1</sub>	Kamaishi coke (grey)	3.95	2.36	0.33	0.15	0.03	0.10	Tr.				11.5	9.0			
4-g	Hirohata coke (grey)	3.54	2.48	0.69	0.23	0.05	0.11	0.010				12.5	10.5			
5-w <sub>1</sub>	Nisso electric (white)	4.04	0.08	0.78	0.23	0.04	0.07	0.020				10.0	9.2			
6-w <sub>1</sub>	Koshuha electric (white)	4.33	0.24	0.28	0.29	0.07	0.09	0.018				10.0	9.2			
												8.	8			
												9.	7			
												10.5	10.0			
												11.0	6.5			
I a	Non-boron cast iron											6.5	0	Fig. 11	Maru- moto tube	
2 a	Boron cast iron (0.004%)											6.5	0			
3 a	Boron cast iron (0.008%)	3.70	0.28	0.35	0.64	0.115			3.21	0.96	0.16	6.5	0			
4 a	Boron cast iron (0.012%)											6.5	0			
5 a	Boron cast iron (0.017%)											6.5	0			

Table 2. Experimental results in the heating and the cooling of the remelted sample (1-m<sub>1</sub>)

	In the heating		In the cooling	
	A <sub>1</sub> point	Solidified point	Solidified point	A <sub>1</sub> point
I	14 mn	17 mn	7 mn	11 mn
II	12 "	17 "	8 "	16 "
III	12 "	8 "	5 "	13 "

チルドロールの溶製には反射炉が一番よい成績を示すのは高温溶解になることが少ないためと思われる。

(2) 異常比熱の測定

a) 実験方法

Photo. 2, および Fig. 14 は比熱測定装置で、従来<sup>2)</sup> 3) 4) 5) とは異つて C. Sykes の方法を都立大学佐藤隆夫博士の改良されたものである。その原理は試料 S (重量 58 g) とニッケル容器とが温度差のない状態に置き、試料の温

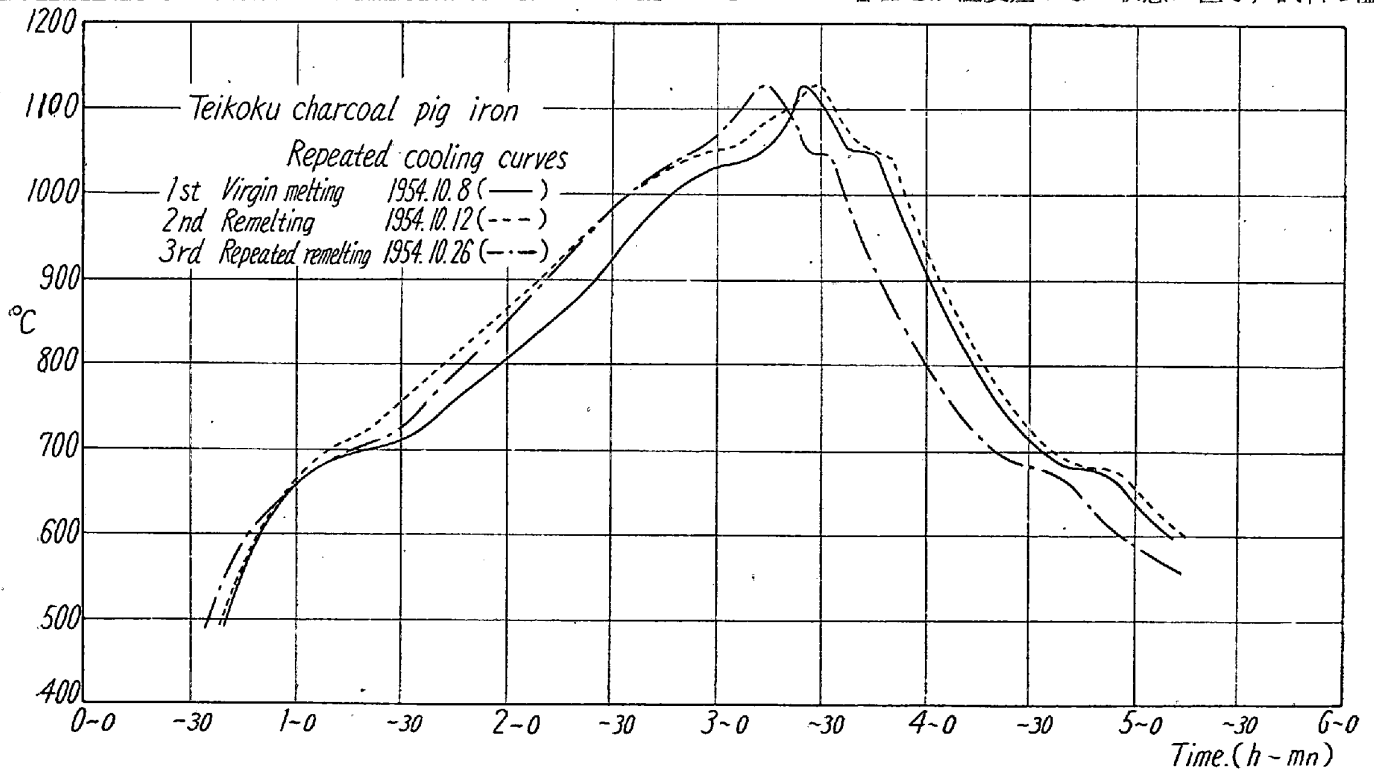
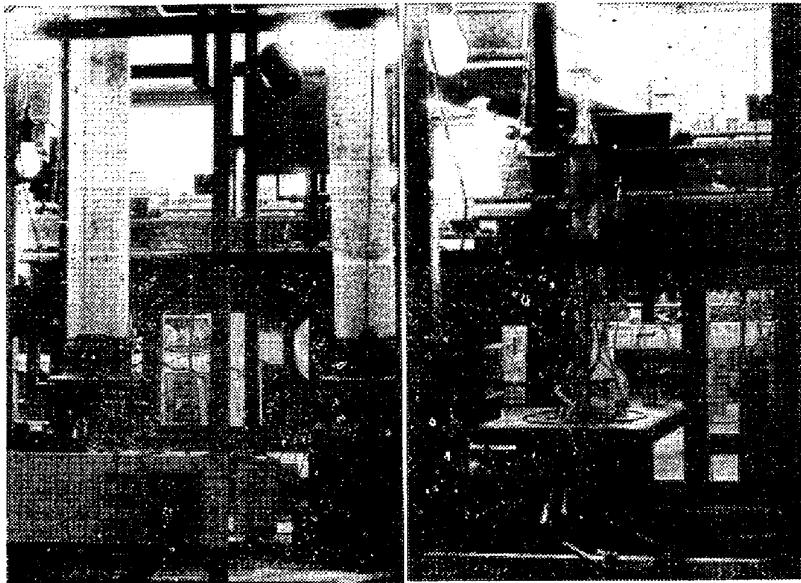
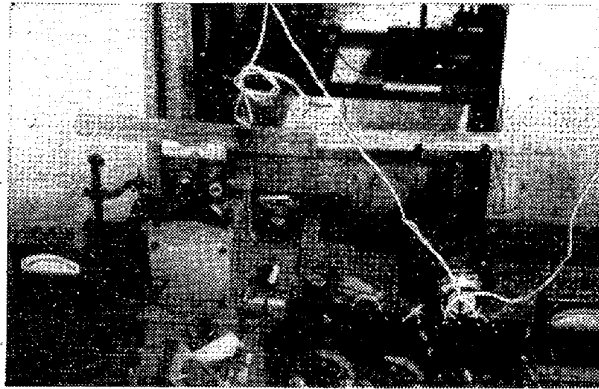


Fig. 12. The thermal analysis curves for Teikoku charcoal pig iron (1-m<sub>1</sub>) by repeated melting.



A. External appearance B. Internal apparatus



C. Parts of measuring apparatus

Photo. 2. Experimental apparatus for measuring of the specific heat (A, B & C)

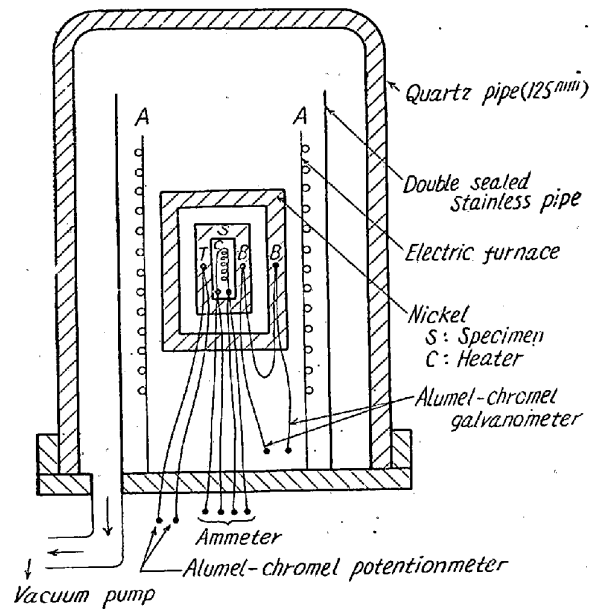


Fig. 14. C. Sykes\* specific heat measuring apparatus improved by Takao Sato\*\*

\* C. Sykes and F.W. Jones: Inst. of Metals vol. 59 (1936), p. 257

\*\* Takao Sato: Department of Physics, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University.

点を中心とする山の鋭さもみ逃さない所であらう。

本研究においては、かような変態機構の本質的考察には立入らないで、むしろ実際問題としてどのような材料が溶解するまでどれだけの熱量を供給せねばならないか、あるいは溶解した材料が室温まで冷却される速度はなにによつて決定されるかと言う点を考察したのである。

各種鉄鉄の比熱および  $A_1$  変態でピークの比熱を示す温度の実験結果を示せば Table 3 および Fig. 15~ Fig. 23 (図省略) のごとくである。

$A_1$  変態点の異比熱をみるに木炭鉄 1-m<sub>2</sub>, 2-g<sub>3</sub>, 1-g はそれぞれ 28.62 cal/g, 26.29 cal/g, 21.89 cal/g の値を示し他の鉄鉄より大である。さらに含硼素鑄鉄と硼素を含まざる鑄鉄の異常比熱を比較した所、硼素処理前は 16.11 cal/g に対し添加処理後は約 1/3 の 5.09 cal/g に減じている。これ等は熱分析では現われなかつた処であるが、この C. Sykes の実験方法で確認されたわけである。

### 3) $A_1$ 変態温度

Fe-C-Si 三元系の  $A_1$  変態点、すなわち比熱曲線に

度を $1^{\circ}\text{C}$  高めるに必要な熱量をヒーターCから供給するようにする。しかる時ヒーターCから供給された熱量がそのまま比熱として示される。この時の温度上昇の規準を $2^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ の割合とし、Aによつて温度を上昇させて行く時、試料Sとニッケル容器に入れてある示差熱電対B,  $B_1$  が常に零を示すごとくに、すなわち温度差がないように調節して比熱を測定する。

### b) 実験測定結果

着者の採用した測定方法の精度は、測定の結果にそのまま現れて来ている。  $A_1$  点附近でみられた異常比熱の形状は試料により夫々異なり極めて興味ある結果を示した。もちろんこれ等の興味ある形状はいかなる理由に基づくかと言うことは、今後の研究にまたねばならないが、  $A_1$  変態機構の考察に重要な示唆を与えるものと思う。

さらに注目すべきことは異常比熱の温度範囲が極めて広く、材料によつては約  $300^{\circ}\text{C}$  に亘ることである。  $A_1$

Table 3. Specific heat and peak point of it at A<sub>1</sub> transformation point in various pig irons.

Symbol of sample	Specific heat (cal/g)		Peak point of specific heat at A <sub>1</sub> transformation	Chemical composition %						No. of Figure	
	450~830°C	anomalous part		C	Si	Mn	P	S	Ti		Cu
1—m <sub>2</sub>	118.99	28.62	728°C	3.44	0.30	0.16	0.26	0.05	0.015	Tr.	Fig. 15
2—g <sub>3</sub>	99.63	26.29	722"	4.00	0.51	0.35	0.13	0.02	0.17	0.015	Fig. 16
3—g <sub>2</sub>	65.57	17.82	792"	3.90	2.82	0.68	0.20	0.03	0.10	Tr.	Fig. 17
4—g	107.13	16.15	784"	3.54	2.48	0.69	0.23	0.05	0.11	0.010	Fig. 18
5—w <sub>2</sub>	107.68	11.05	740"	4.00	0.07	0.75	0.22	0.04	0.07	0.020	Fig. 19
6—w <sub>2</sub>	102.63	20.05	730"	4.42	0.05	0.50	0.35	0.04	0.09	0.018	Fig. 20
8—w	85.02	8.93	745"	4.60	0.65	0.19	0.025	0.020	0.02	0.016	Fig. 21
D-1(B 0%)	94.68	16.11	732"	3.10	0.39	0.27	0.59	0.051	0.09	0.14	Fig. 22
D-2(B 0.013%)	85.66	5.09	734"	3.19	0.35	0.27	0.62	0.053	0.09	0.14	Fig. 23

現われる A<sub>1</sub> 変態点のピークの位置は、炭素量を一定とすれば Si 量によつて左右されるものである。E. Scheil<sup>7)</sup> がそれ以前の Krüz & Poboril, Wüst-Petersen, Gontermann, Gümlich, のデータを集計した結果によつても、Si% が 0~3% に変化するにつれて (A<sub>1</sub> は) 720°C より 80°C に上昇している。

著者が実験的にえた C=3.5~4.0% の各種鉄鉄の A<sub>1</sub> 点と Si 量との関係を Fig. 24 に示した。一般的傾向としては、Si 量の量大に伴つて A<sub>1</sub> 点は 720°C より 790°C に漸次増大し、E. Scheil の纏めた結果とよく一致している。但し Si 量の低い所で電気鉄と木炭鉄を比較すると、木炭鉄の A<sub>1</sub> 点は電気鉄のそれより低い値を示している。このことは熱輻射の点から言つて木炭鉄が熱損失が少ない結果となる。

4) 熱伝導率の測定

次に木炭鉄はじめ各種鉄鉄の相対的熱伝導率の測定を行つた。17mm φ × 70mm の試料を 140mm φ × 20mm の銅板上に立て銅板を 522°C の温度に上昇せしめて、試料の両端間の温度差を測定した。実験装置ならびに実験結果をそれぞれ Fig. 25 および Table 4 に示す。

この結果、木炭鉄の熱伝導率は他の鉄鉄に較べて低い値を示すことが分つた。これは木炭鉄が湯持ちのよい理由の一つと考えられる。また、木炭鉄の破面が他の鉄鉄のそれより粗鬆であることは熱伝導率の低いことと関連がある様に思われる。

III. 結 論

チルドロール用鉄として木炭鉄を配合するのは、チルがよく入り、モットル部が短かく、中心層に逆チルはみれらず、湯持ち、湯流れがよい：等の特性があるからで

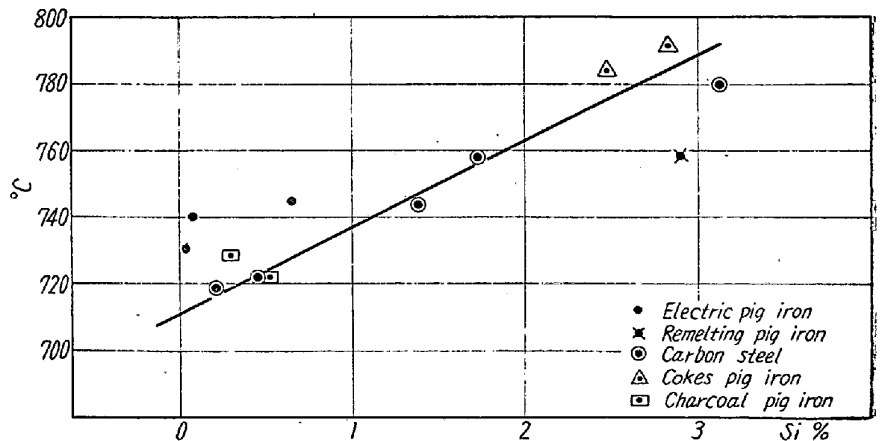


Fig. 24. The relation between A<sub>1</sub> transformation point and Si content in various pig irons and steel.

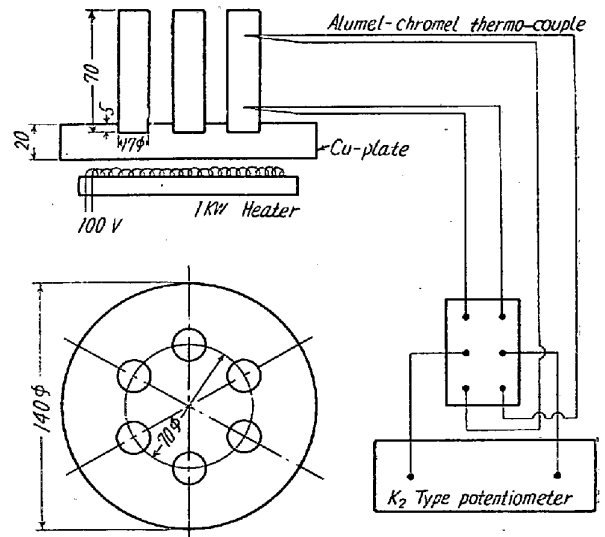


Fig. 25. Comparative measurement of thermal conductivity.

ある。

これ等の原因は、従来ガス含有量の相異によるものとされていた為に、熱的性質に対する考察が少なかつた。著者はこの特性を解明するために次の実験を行つた。

1) 冷却および加熱曲線の測定

熱分析において A<sub>1</sub> 点の停滞時間は他の鉄鉄に較べて

Table 4. Experimental results of thermal conductivity.

Symbol of sample	Kind of pig irons	Chemical composition %							Temperatur difference on both ends of sample
		C	Si	Mn	P	S	Ti	Cu	
1—g <sub>1</sub>	Teikoku charcoal (grey)	4.25	0.78	0.35	0.025	0.022	0.15	Tr	49.0°C
2—g <sub>2</sub>	Iwate charcoal (grey)	3.56	0.90	0.25	0.17	0.019	0.17	Tr	43.0°
3—g <sub>1</sub>	Kamaishi coke (grey)	3.95	2.36	0.33	0.15	0.03	0.10	Tr	37.8°C
4—g	Hirohata coke (grey)	3.54	2.48	0.69	0.23	0.05	0.11	0.010	31.0°

木炭鉄は長い時間を示した。然るに木炭鉄を再溶解すると、この A<sub>1</sub> 点の停滞時間の長い事実はほとんど認められなくなる。また、処女地金の場合でも、加熱曲線では明かに認められた長い停滞時間が冷却曲線の際にはほとんど認められなくなってしまう。これらはいずれも高温溶解の為に、木炭鉄本来の特性を失うものと考えられる。

2) 異常比熱の測定

真空加熱による C. Sykes の方法により比熱を測定した。この実験により A<sub>1</sub> 点の異常比熱は木炭鉄が 27 cal/g、高炉鉄が 17 cal/g 電気鉄が 13 cal/g となり木炭鉄は最大の値を示した。この異常比熱は冷却速度を緩慢にする直接原因のごとく思われる。また、H. Esser<sup>3)</sup> 等の指摘することく A<sub>1</sub> 点の比熱曲線の形状が黒鉛を含む場合の方がセメントイトとして存在する場合よりゆるやかであることが実験的に明らかになった。

3) A<sub>1</sub> 変態温度の測定

比熱測定に際し、各種鉄鉄の比熱の A<sub>1</sub> 変態点に現われるピークの温度を測定した。その結果 E. Scheil の指摘したごとく Si% の増加により A<sub>1</sub> 点の上昇が認められた。但し変態点で放射される熱量が同一と仮定した場合に木炭鉄の A<sub>1</sub> 点は電気鉄のそれに比し低い温度にあるので熱輻射の損失が少ないものと考えられる。このことは保熱のよい条件となる。

4) 各種鉄鉄の相対的熱伝導率の測定

木炭鉄の熱伝導率は他の鉄鉄に比べて低いことが分つた。このことは木炭鉄の保温状態がよいこと、また、破面が粗鬆であることと関連する様に思われる。

5) 含硼素鑄鉄の比熱の測定

含硼素鑄鉄と硼素を含まざる鑄鉄の熱分析結果では相

異が認められなかつたが、異常比熱を比較した場合明かな相異を示した。このことは含硼素鑄鉄が冷却速度が早いことの証明にもなるであろう。

以上の熱的因子の実験により、こゝに木炭鉄を他の鉄鉄の相異をみ出すことができた。今回の実験範囲では、何れも凝固過程において、A<sub>1</sub> 変態点における異常比熱が大で、A<sub>1</sub> 変態温度が低く、熱伝導率が低いので当然緩慢な冷却が行われるわけである。これらの現象の結果として遊離セメントイトは分解して黒鉛とパーライトまたはフェライト組織になるであろう。このことは木炭鉄を使用した場合、完全なチル層以外は緩慢な冷却が行われ、木炭鉄の特性たるチルがよく入り、モットル部が短かく、中心層に逆チルがみられず、湯持ち、湯流れがよい等の理由の説明となると考えられる。

(昭和 31 年 8 月寄稿)

文 献

- 1) C. Sykes & F. W. Jones: J. Inst. Met., 1936, vol. 59, p. 257
- 2) H. Esser u. W. Rungardt: Arch. Eisenhüttenw. 1938, B. 8, S. 37
- 3) H. Esser u. E. F. Baerlechen: Arch. Eisenhüttenw. 1940/41, B. 14, S. 617
- 4) P. Oberhoffer u. A. Meuthen: Metallurgie 1908, B. 5, S. 173
- 5) S. Umino: Sci. Rep. Tōhoku Univ., 1927, vol. 16, p. 775
- 6) E. Schröder: Stahl u. Eisen, 1933, B. 53, S. 873
- 7) E. Scheil: Stahl u. Eisen, 1930, B 50, S.S. 1725~1727