

爐作業の終期に於て鉚塊中に盛に和鋼が生成せらるゝ時期にありては、既に爐底部に鐵塊の堆積せるものがある。砂鐵粒が爐内にて還元し加炭せらるゝや、其各粒の受くべき作用決して一樣でない、梅津博士はスポンジ鐵を研究せるに當り相隣れる鑛石粒より生成せりと思ふべき鐵粒の炭素量を検査せしに、屢々著しき相違あるを認めたのである。之は粒の有する組織、殊に裂開面の方向の相違等に依り、同一狀況の下に作用せらるゝも、強ち同一生成品を生ぜざるものと考えらる。斯く同一場所に來りし砂鐵粒か或るものは先づ充分に炭素を含有し得たりとせんか、其もの先づ鎔融し爐底に降下することになる。爐底には既に結晶の核となるべき鐵塊存在せるを以て、之に接觸して二相に分たれ固體は炭素を含むこと少なき鋼となり鉚を生長せしめ、母液は銑となつて更に爐底に降下し滞留することゝなるのであつて普通の鐵と炭素二元合金の狀態圖に見るが如くである。夫で爐底の溫度が一定せる期間は又同一溫度の存在する區域内に於て、同一成分の炭素を有すべきものを生ずることになる。即ち換言すれば爐内を降下する各砂鐵粒は還元せられて、與炭せらるゝ程度はまちまちなりとするも、生成せらるべき鋼の炭素量は一定するのである。斯く觀じ來れば磷分が鋼に少なく、銑に集る事實も、又爐内生成の鑛滓が鋼に來らざる事實の證明も首肯出来るのである。

以上述べたるものは、既に存在せる爐底の鐵塊は一種の炭素及び磷分の濾過作用を爲すものと認知するものであつて、左程純良ならざる原料砂鐵より極めて優良なる鋼を製造することに成り、和鋼製造法に於て始めて企圖すべきものにして、他の方法にては到底爲し得ざる反應なりと考へらる。

今日、の鎔鑛爐の作業の如き爐底の溫度極めて高き場合、爐底に鐵塊の堆積すること間々ありて、其炭素含有量の低きものを認むることあり、是れ同様な現象に基くものと認める。

IV. 結 論

和鋼を製造すべき古來の製鍊法は、木炭の缺乏、鐵分の損失、勞力の著しく多きこと等到底經濟上之を施行するに困難なるものである。之を近代の學理を應用して比較的廉價に製造せんとせば、之が使用者たる刀匠と協力し研究せねばならぬも次の點を考慮に入れるべきものとする。

1. 砂鐵を過剰なる高溫度に曝露せしめず、之を還元すべきこと、バーデン鋼は其質大概ね良好にして、現時の鎔鑛爐又は平爐、電氣爐等にて鎔融せしものに望まれざる性能を有するは、一般に認められたる事實である。

2. 生成鑛滓を殆んど含蓄せず且つ含有炭素量略ぼ一定すべきこと、又不純物を含むこと極めて少なきこと。

以上の如きは極めて純良なる砂鐵を更に選別して、豫め不純物を除去する必要があるべく、之を適當なる方法に依り例令ばスポンジ鐵製造法の如きものに依り還元し相當なる炭素を附加するにありと考える。

終りに種々の助力をして呉れた工學士前田六郎氏に感謝の意を表します。

白 銑 鑄 鐵 の 脱 炭 に 就 て (第 1 報)

脱炭と爐内瓦斯の關係

(日本鐵鋼協會 第 11 回講演大會講演)

内 藤 逸 策 *

THE DECARBURISATION OF THE WHITE CAST IRON.

(The first report)

I. Naito.

SYNOPSIS:—In the production of the white heart malleable cast iron, in practice, close pack the white cast iron in a furnace with some iron oxide, and anneal for a long time at a high tempera-

* 加鑄物株式會社冶金研究所

ture. To study the mechanism of the decarburisation of the cast iron, two different phenomena; the action of the gases in the furnace and the migration of the carbon in the cast iron; should be demonstrated. This first report is the study of the action of the gases in the furnace, and the phenomenon about the migration of carbon may be published on the second report.

The decarburisation of the cast iron in the furnace be taken place on the meaning of the oxidation of the carbon in the cast iron and the reduction of the iron oxide by the intermediating action of the carbon monoxide and the carbon dioxide.

The writer has studied the action of the mixed gases of the carbon monoxide and the carbon dioxide on the decarburisation in their many different rates of composition, and further studied the change of the components of the gases in furnace during the annealing. And by these experimental results, the writer confirmed the action of the gases in the furnace to be explained by the chemical equilibrium of the iron-carbon-oxygen.

緒 論

白鉄鑄鐵を脱炭する必要は主として白心可鍛鑄鐵を製造する時にあるのであつて、工業的には白鉄鑄物を酸化鐵と共に爐内に密閉し、長時間之れを 900°C 乃至 $1,000^{\circ}\text{C}$ の高温に保持するのである。此の間如何なる作用變化によつて白鉄鑄鐵内に炭化物として存在する炭素が脱出するか、本研究は此等の理論を知る爲に行つたものである。

此の問題に就ては古く Wüst¹⁾ の研究あり其れに次で Hatfield,²⁾ Zingg³⁾ 又近くは Schwartz⁴⁾ 並に菊田博士⁵⁾ 等の研究があるが、何れも其の一部の研究であつて一貫した研究はなほ行はれて居ない。鐵鋼の脱炭なる問題は其の性質上二つの研究が必要である。其の一つは脱炭を起させる瓦斯の研究であり、他は脱炭を起す物體自身に就ての研究である。

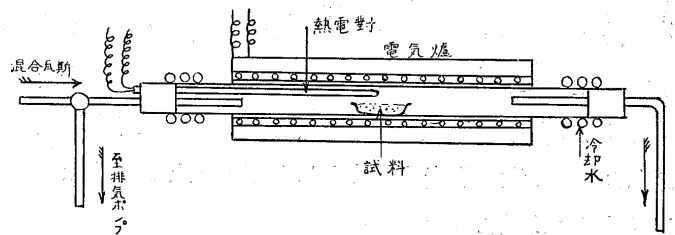
本文に於ては先づ脱炭を起させる瓦斯に就ての研究のみを説明し、脱炭を起す物體自身の研究に就ては第2報として後日發表することにする。

I. 脱炭に對する瓦斯の成分の影響

普通工業的に白鉄鑄鐵を脱炭するには、酸化鐵と共に加熱するので、其の間鑄鐵内の炭素は酸化され、酸化鐵は還元されて脱炭が進行して行くのであつて CO , CO_2 なる瓦斯が其の作用の仲介物となるのである。よつて先づ此の CO , CO_2 の兩瓦斯の混合割合が脱炭鑄鐵の脱炭状態に大なる關係あることは勿論であるので、今 CO , CO_2 の種々

の混合割合のものを作つて、之れを白鉄鑄鐵に高温で作用させて見た。第1圖は實驗の作用室の略圖であつて、中央 10 cm の間で温度差 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ の電氣爐内に、直径 2.4 cm 長さ 60 cm の磁器管を入れ、其の兩端は實驗中常に冷却水管によつて冷却し、磁器管の一端は瓦斯混合容器と排氣ポンプに連り、他端は油を入れた防逆装置に結び空氣の逆入を防ぐ様にした。各連結部は充分注意して瓦斯の脱出や空氣

第 1 圖



の侵入のない様にし、其の中央に試料を置き、且つ其の試料の附近の温度は圖の如く一端を閉じた石英管を挿入し、之れに白金-白金ロヂウム熱電對を入れて測定することにした。試料の成分は下の如くで、之れを施盤により油其の他の物質の附着せぬ様、又酸化せざる様注意して細い

C	Si	Mn	S	P
2.77,	1.14,	0.23	0.047	0.166

削り粉を作り、且つ其の粉を碎いて篩にかけ 1 cm 當り 7 目のものを通り、12 目のものを通らないもののみを集め、之れを長さ 70 mm 幅 8 mm の素焼のボートの底に 2 gr づつ入れて實驗を行つたのである。 CO 瓦斯は濃硫酸に蟻酸を滴下して作り CO_2 瓦斯は大理石に稀硫酸を入れて發生させ、兩者共によく洗滌し之れを大なる混合瓶内に導き混合させ、其の成分を一度分析して混合割合を定め、之れを濃硫酸中を通し鹽化カルシウムの層を通過させ前記の爐内の作用室に導いたのである。

實驗の操作は此の混合瓦斯製造後作用室内を一度排氣ポンプで排氣し水銀柱 1 mm 以下の真空とし、之れに混合瓦斯を通じ、電流を通して温度を上げたのである。此の加熱

1) Wüst; Stahl und Eisen 1903. & Hatfield "Cast Iron in the Light of Recent Research".

2) Hatfield; "Cast Iron in the Light of Recent Research".

3) Zigg; Oberhoffer "Das technische Eisen."

4) Schwartz; Transaction of the American Foundrymen's Association 1928

5) 菊田; 本誌 昭和五年

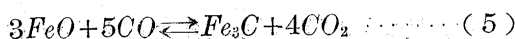
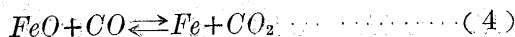
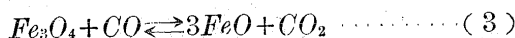
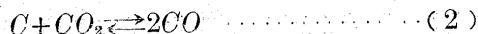
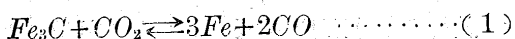
に要する時間は約 50 分で各回殆ど同様に温度を上げる様にした。かくして保持温度は 950°C 通過瓦斯量は 1 時間當り 2 l 乃至 3 l とし、各回とも 2 時間其の状態を保つた後電流を切り、瓦斯流を止め、再び排氣ポンプによつて内部の瓦斯を排出して爐を冷却させた。燒の冷却後試料を取り出し 2 gr を 2 分し 2 回炭素分析を行つて試料内に残つて居る炭素量を求めた、第 1 表は其の結果であつて、瓦斯の混合割合は CO_2 0% から 50% まで行ひ、實驗後の炭素量は 2 回の平均値を求めた。(2 回の差異は極く僅であつた) 又此の結果を圖に示すと第 2 圖の如くなる。

第 1 表

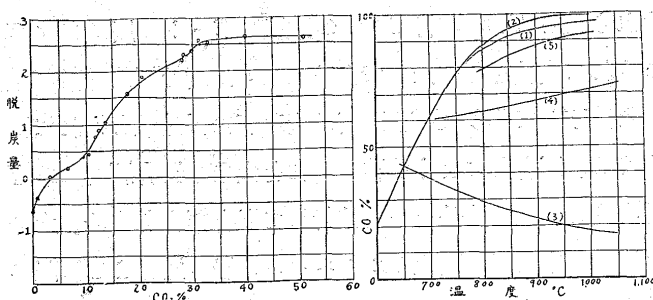
No	瓦斯 CO_2 %	實驗後の 炭素量	炭素量 の變化	No	瓦斯 CO_2 %	實驗後の 炭素量	炭素量 の變化
1	0	3.42	+0.65	10	18.0	1.23	-1.55
2	1.0	3.14	+0.37	11	20.3	0.91	-1.86
3	3.3	2.74	-0.03	12	28.3	0.61	-2.16
4	6.9	2.54	-0.23	13	28.5	0.48	-2.29
5	9.5	2.40	-0.37	14	30.5	0.55	-2.22
6	10.5	2.39	-0.38	15	31.5	0.15	-2.62
7	11.9	1.97	-0.80	16	33.4	0.24	-2.53
8	12.6	1.84	-0.93	17	40.0	0.15	-2.62
9	13.9	1.69	-1.08	18	51.2	0.17	-2.60

これによつて見るに CO_2 3% 附近以下では逆に炭素量を増加し、3% 乃至 10% の間は割合に緩に 10% 乃至 30% の間は急激に炭素量を減少し 30% 以上では大なる相違を起して居ない。

此等の結果を考察するには是非 $Fe-C-O_2$ の化學平衡の問題によらねばならない。今此の三元素の間に起る化學反應を見るに次の式が擧げられてゐる。



第 2 圖



而して此等の式の平衡は 1 氣壓の許に於ては第 3 圖の如くなつてゐる。今此の第 3 圖を第 2 圖の結果に對比して見るに (1) 線以上では加炭となつて脱炭は起らない、又 (5)

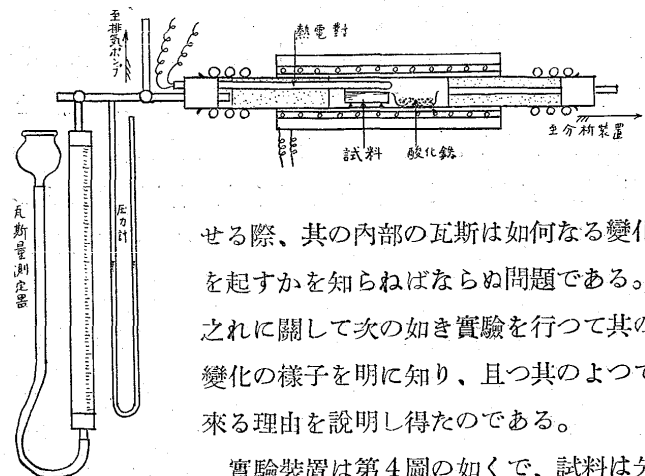
線と (4) 線の間で始めて脱炭が強く起て來ることになり (4) 線以下では脱炭以外に鐵の酸化を起すことが知られるのである。

以上の實驗から 950°C に於て脱炭する際には瓦斯を CO_2 約 30% とすれば脱炭力も強く且つ鐵を酸化することもなく最も好都合であることが認められるのである。

II. 爐内瓦斯の變化

實際白銑鑄鐵を酸化鐵と共に密閉して加熱し脱炭を行は

第 4 圖



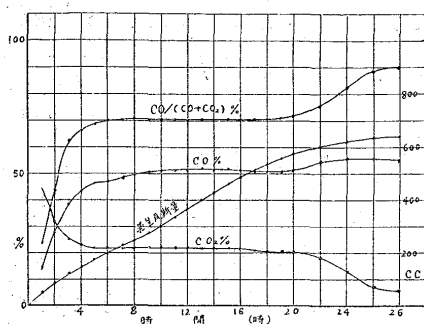
せる際、其の内部の瓦斯は如何なる變化を起すかを知らねばならぬ問題である。之れに關して次の如き實驗を行つて其の變化の様子を明に知り、且つ其のよつて來る理由を説明し得たのである。

實驗裝置は第 4 圖の如くで、試料は先づ前の實驗と同様な白銑鑄鐵を長さ 40 mm 直徑 14 mm の圓筒形を削り表面は總てグラインダーで仕上げたものを取り之れを二線の尖端で爐内に支へ、其れに隣接して酸化鐵を入れた素燒ポートを並置した。此等の試料を入れた磁器管の一端は排氣ポンプと瓦斯量測定器に連り、他端は瓦斯分析裝置に連つてゐる。又磁器管の兩端は冷却管を巻いて水冷し且つ此の低温の部分は内部に磁器製の棒を入れて低温部の影響を少くした。爐内の温度は圖の如く中央部まで一端を閉じた石英管を入れ、之れに熱電對を挿入して測定し得る如くした。瓦斯量測定器は水銀を滿した目盛附圓管を用ひ、其の水銀量を常に内部壓 1 氣壓なる如く調節することにより読み取り得る式のものである。又瓦斯分析裝置は Orsat 式の小型なるものを作つて用ひた。

操作は先づ一度爐内の空氣を排出し、之れに濃硫酸と鹽化カルシウムを通じてよく乾燥させた空氣を導入し、水分の影響を除く様に直ちに爐に電流を通じて温度を上げ、處要の温度に到達した時より其の發生瓦斯量を測定し、且つ約 1 時間ごとに爐内の瓦斯を分析裝置に取り CO と CO_2 の分析を行つた。此の實驗は發生瓦斯量が殆ど零になるまで行ふ必要があるので一晝夜以上徹夜して行つたのである

かくして求めた瓦斯の發生狀態並に瓦斯の成分の變遷の一例は第5圖の如くである。茲に以上の如くして分析した瓦斯中には CO CO_2 以外に N_2 及び少量の他の瓦斯も共存して居るので CO と CO_2 との分壓の和が1氣壓とはならない。よつて今便宜の爲圖には $CO/(CO+CO_2)$ を以て示すこととした。第5圖は赤鐵鑄 2.7 を入れ温度 $950^\circ C$ で行つたもので、爐内の瓦斯は最初は CO_2 が多いが約6時間で $CO/(CO+CO_2)$ は一定となつてしまふ。此の一定狀態は十數時間繼續し其の後次第に増加し再び一定となる。瓦斯の發生は $CO/(CO+CO_2)$ の一定の間はほぼ一様に發生して居るが $(CO/CO+CO_2)$ が第二の増加を始めると瓦斯の發生は極く少くなり遂には零となつてしまふ。

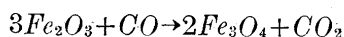
第 5 圖



間で $CO/(CO+CO_2)$ は一定となつてしまふ。此の一定狀態は十數時間繼續し其の後次第に増加し再び一定となる。瓦斯の發生は $CO/(CO+CO_2)$ の一定の間はほぼ一様に發生して居るが $(CO/CO+CO_2)$ が第二の増加を始めると瓦斯の發生は極く少くなり遂には零となつてしまふ。

以上の如き爐内瓦斯成分の變遷を考へるには、再び $Fe-C-O_2$ の平衡問題に歸らねばならぬ。

今松原氏の説によつて Fe_2O_3 の還元狀態を見るに作用は先づ



なる變化から始り CO は總て CO_2 となり Fe_3O_4 は Fe_2O_3 に固溶體として含まれるが、酸素の含量が 28% 附近になると瓦斯の組成が變化し FeO なる物質が出來、之れが Fe_3O_4 と Fe_2O_3 との固溶體內に溶け込み、遂に飽和すれば獨立の一つの固體相となる。而して一方在來の固溶體は此時殆んど Fe_2O_3 を失つて遂には FeO を以て飽和した Fe_3O_4 になる。茲に FeO と Fe_3O_4 とには相互の溶解度に制限があるので二種の固溶體が相對立して存在することとなり相律によりかかる狀態にあつては之れと平衡にある瓦斯の組成は一定温度に於ては一定となるべきである。此の點が丁度前の平衡圖の(3)に相當することになるのである。次に Fe_3O_4 が減少して FeO 内に Fe_3O_4 の固溶したものとみとると CO が急に増加することになり、其の次には Fe があらはれて來る。而して遂には Fe を以て飽和した FeO と FeO を飽和した Fe とが相對立することになり、再び周圍の瓦斯の組成は一定してしまふ。之れが前圖の(4)に相當するのである。而して還元がなほ進み

FeO を飽和した Fe のみとなると、周圍瓦斯の平衡は破れ CO が増加して行くこととなり、其の爲 Fe 内の FeO が次第に減少し、前圖の(5)線に當ると滲炭で起ることになる。

以上の説に従つて第5圖の結果を見るに $950^\circ C$ に於て $C 0.70\%$ 附近に於ける長時間の瓦斯の平衡は全く第3圖の(4)に相當するものであつて Fe を以て飽和した FeO と FeO を以て飽和した Fe とが共存する爲に起るものであることが認められるのである。第5圖の結果は $CO/(CO+CO_2)$ で示してあるが、此の平衡は(4)式より知り得る如く壓力の影響を受けないものであるから其のまゝ1氣壓に於ける $CO\%$ と見ることが出来る。第3圖(3)に於て起る平衡は此の實驗には明に認めることが出来なかつたが、其れは此の平衡が割合短時間に終るのと、實驗の最初に起るので試料よりの炭素の供給が速である爲短時間内に通過してしまふ爲と、且つ爐内の温度を上昇させてゐる内に既に其の作用を起してゐる理由によるものと思はれる(5)式の加炭は壓力により變化すべきであるが、其の變化は僅小である。此の實驗に於ては(5)式の位置は實驗の最終になるので其れを明にすることは出来ないが、大體其の存在を認めることは出来る。

以上の如くして酸化鐵の還元行程に於ける變化から、爐内瓦斯の變遷を説明し得たが、次にかかる瓦斯並に酸化鐵の變化が、脱炭される試料に對し如何なる變化を起して行くかを見るに、其れも $Fe-C-O_2$ の平衡問題から直ちに知ることが出来る。即ち今の場合 $950^\circ C$ で内部瓦斯が $C 0.70\%$ に達するまでは試料の表面は脱炭と同時に酸化され $C 0.70\%$ となるや酸化は起きず脱炭のみ起ることになり $C 0.70\%$ を越せば、今度は爐内の酸化鐵と共に表面の酸化鐵も還元され、脱炭は次第に少くなつてしまふのである。よつて今便宜の爲試料の變化を大別して三期に分つことが出来る。第一期は CO 瓦斯が平衡に達するまで、此の時は脱炭と同時に強く酸化が起るので、之れを酸化期と稱ふことにする。次は CO 瓦斯が平衡を保つ間で、此の間には多少の還元はあるが脱炭が主と考へられるので脱炭期と稱ふ、第三期は CO 瓦斯が平衡を越えてからで、脱炭は弱くなり還元が強く起るので還元期と稱ふこととした。なほ其の次に加炭期が來るであらふが、其れは本研究の範圍外であるので還元期以後の狀態に就ては總て考察を行はないことにした。

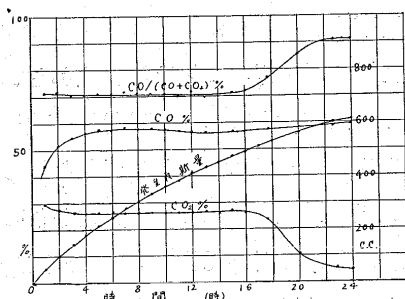
III. 爐内瓦斯の變化に對する種々の影響

前節に於て爐内瓦斯の變化の一般を考察したが、なほ此等の理論を確める爲、次の如く種々爐内の條件を變へて同一の實驗を數十回繰返へして見た。

(a)酸化鐵の性質による相違：一前實驗は化學用の Fe_2O_3 を用いたのであるが普通の工業上使用される赤鐵礦を微粉にして使用した結果も殆ど同様となつた。次に銅を空氣中で加熱して作つたスケールを用ひて行つた實驗の結果は第6圖の如くである。之れに使用したスケールは $Fe\ 74.02\%$ $C\ 0.13\%$ で大部分 FeO に相當するものと見ることの出来るものであつて、之れを細粉にして $2gr$ 使用した。溫度は前同様 $950^\circ C$ とした。今此の結果を前の場合に比較して見るに、酸化期が著しく短くなつて居り且つ脱炭期が多少短縮された以外には殆ど變化を生じてゐない、かゝる結果は前述の理論より當然肯定されることである。

前の赤鐵礦使用の際には、酸化期が長い爲試料の表面には一度厚い酸化鐵が出来、次に其れが還元されるので海綿狀の還元鐵 (FeO を固溶する) で包まれて居たが、此のスケール使用の場合には全くかゝることなく、表面は僅に

第 6 圖



全く光澤を失はず銀白色を呈したのも出来たのである。

(6) 酸化鐵の量並に其の粒の大小による影響：一同一の脱炭試料に就て、酸化鐵の量を $1gr\ 2gr\ 3gr\ 4gr$ と増加して行くと、酸化期、脱炭期共に其れにつれて延長される (之れは必ずしも酸化鐵の量に比例しない、其の理由は試料よりの脱炭度が時間と共に異り、其の爲に瓦斯に對する炭素の供給が一樣でないことによるのである) 然し瓦斯の組成は之れによつて何等の影響を受けなかつた。

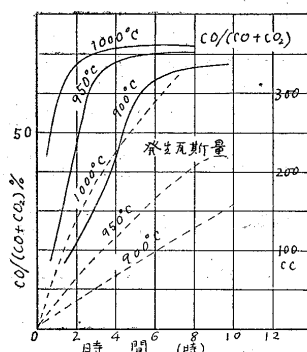
次に赤鐵礦粉を篩にかけ次の如き粒の大きさ異つたものを作つた。

1 吋當り (1) 100 目以上、 (2) 100 目と 35 目の間、 (3) 35 目と 17 目の間 (4) 17 目と 10 目の間、此等のものを $2gr$ づつ使用したが、瓦斯の發生並に變化

に對して大なる影響は認められなかつた。一般に酸化鐵の還元は其の粒子の大小によつて影響されるのであるが、かゝる脱炭の際には何れにせよ炭素の供給が充分に行はれないので、粒子の大小は以上の如き範圍のものでは問題とすべき程の影響を示さなかつた (多少粒子の大なるものは酸化期が長くなり、發生瓦斯量も最初の内は減少してゐた)。

(c) 溫度の影響：一脱炭試驗は前と同様にし、赤鐵礦 $2gr$ を用ひて、溫度を $1,000^\circ C, 950^\circ C, 900^\circ C$ と變へて同一の實驗を行つて見た、其の結果は第7圖の如くで、溫度上昇と共に酸化期は短縮され、又 $CO/(CO+CO_2)\%$ は

第 7 圖



$1,000^\circ C$ の時約 72% , $950^\circ C$ の時 70% , $900^\circ C$ の時 67% となりほゞ前の平衡圖によつて示されて居る價に一致した結果となつた。又發生瓦斯量は溫度の上昇と共に急に増加して居る、脱炭に對する溫度の影響に就ては既に菊田氏の研究が

あり、且つ試料との關係に於て第2報に於ても詳論するが、此の實驗に於てもよく其の變化を知ることが出来る。

IV. 結 論

以上により、白鉄鑄鐵を酸化鐵と共に加熱する際、其の爐内に起る瓦斯の組成が變化並に之れが被脱炭物に對する影響を明にすることが出来た。そして此等の現象を $Fe-C-O_2$ 間の平衡法則によりよく説明し得たのである。

緒論にも述べた如く脱炭の問題を充分研究するにはなほ材質の内部考察を行はねばならないのであるが、其れは追つて發表する第2報に譲り、先づ脱炭と爐内瓦斯の關係として次の如き事項を結論として擧げて筆を擱く。

1. 脱炭進行中爐内には酸化、脱炭、還元の三期の變化が起き、此等の變化は $Fe-C-O_2$ の平衡法則によつて支配される。
2. 脱炭に最も適當な瓦斯組成は、 $Fe-C-O_2$ の平衡圖に於ける $FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2$ の平衡線上にあること。並に實際作業に於ては酸化鐵の共存により自然に瓦斯は其の平衡組成を保つことを確め得たのである。

終りに臨み本研究を指導された菊田博士に感謝の意を表すると共に、本文の公表を許されし戸畑鑄物株式會社に對し深謝する次第である。