終りに臨み本調査に御協力を賜った当所製鋼部渡辺造塊掛長ならびに木下造塊掛長その他関係者に深く感謝の意を表する次第である。なおダクトイル鑄鉄鑄型は久保田鉄工株式会社および株式会社神戸鑄鉄所の製作にかかっているものであることを附記しておく。(昭和31年9月寄稿)

文 献

1) 日本鉄鋼協会鑄物部会鑄型研究委員会

2) 北島哲男, 河野忠信: 鉄と鋼, 40 (1954), 8, p. 14~21

3) Lismer and Pickering: Journal of the Iron and Steel Institute, March, 1952, p. 263~267

4) 北島哲男: 鉄と鋼, 40 (1954), 1, p. 12~24

チルドロール用木炭銑の研究 (I)*

(組織的特性とガス含有量)

大 谷 孝 吉**

STUDY ON THE CHARCOAL PIG IRON FOR CHILLED IRON ROLLS (I)

(The Structural Characteristics and the Gas Contents)

Kōkichi Otani

Synopsis:

It is said that the characteristics of charcoal pig iron is a better suitability for producing chilled iron rolls than the case of other pig irons, such as the coke pig iron, the electric pig iron, and the remelted pig iron.

In practice the following facts are the reason why the charcoal pig iron is used for manufacture of chilled iron rolls: its improvement of chilling effect, reduction of the mottle portion, least shrinkage difference between chill and gray iron, preferable graphitization in the gray iron core, slow cooling rate and increased fluidity of the molten iron.

Up to this time investigators have given no comment on these problems. The principal point of these characteristics presumably is a presence of numerous graphite particles in the core and a high heat content of the molten iron.

These characteristics have been considered to be caused by the nitrogen, the oxygen, the hydrogen, and the impurities. The author investigated experimentally these characteristics.

Three laboratories in Japan (Mechanical Laboratory of Japanese Government, Metal Research Institute of Tohoku University, Laboratory of Mitsubishi Kozai Co. Ltd.) carried out the gas analysis of the charcoal pig iron, the coke pig iron, the electric pig iron, and the remelted pig iron. It was found from this analysis little difference between those determination.

If the characteristics of charcoal pig iron have reference to the gas content, it is probably due to the state of the gas that has been indicated by Hiromu Tanimura¹⁾.

I. 結 言

チルドロール用銑鉄として木炭銑の賞用される理由は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生じ難く^{2), 3), 6), 7)}、湯持ちがよく、湯流れがよい等の特性によるといわれている。この木炭銑の性質が高炉銑、電気銑、再生銑よりもすぐれていることは広く知られた事実である^{4), 12), 13), 14)}。木炭銑はたしかにすぐれた特性を持っているがわれわれ技術者にとつてはその本質を解明する必要がある。しかしながら木炭銑を

原料としたチルドロール製造上によく現われている事実については従来明確なる解説が行われていなかったが、その理由の一つは木炭銑の試料熔解に当つて再熔解、高温熔解、あるいは長時間熔解により元来の特性が失われて捕捉しえないためである。また一つには実際チルドロール熔解と比較して試料が小さいため特性の発現量が小さくて現われ難いためである。著者は実際チルドロールに現われた事実を検討して木炭銑の特性と考えられる点、

* 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

をまず解説しその実例を示し従来と異なる新しい考えをのべた。さらに高炉鉄に比して熱容量が大であることが考えられるがこの点に関しては後報にのべることとする。

また、一方において、この特性の本質の解明の一助として他の鉄鉄との相異点の摘出が試みられていた。すなわちガスの含有量に相異点があるとして検討されている場合が頗る多かつた^{9), 6), 7), 8), 9), 10), 11)}。よつて著者は、窒素、酸素、水素等のガス含有量について検討を加えてみたが著者の実験結果においてはいちじるしい相異点が見出されなかつた。しかしなおガス説は重要な関連性があると考えられガスの含有量ではなくガスの吸蔵されている状態の相異点に原因をみるべきであると考えられる。このことについてはさらに後報においてのべる予定である。

II. 木炭鉄を配合した鉄のチル化の実験

チルがよく入つて、モットル部が短かいといわれている木炭鉄の特性を実例を挙げて考察してみよう。Photo 1 に示すごとく各種鉄鉄の破面を対照してみると、帝国

Photo 1. Presence of graphite particles in various pig irons (1), (2), (3) & (4)

木炭鉄および岩手木炭鉄は Si がそれぞれ0.28%, 0.26%で比較的低い値にも拘わらず中心部に黒鉛の析出が多くみられる。東北電化鉄は Si 0.42% の含有量にもかかわらず黒鉛の析出が少ない。大谷小型高炉再生鉄は Si 0.40% で幾分黒鉛が現れているが、木炭鉄の Si 0.42% に比較すれば遙かに少ない。そのデータは Table 1

Table 1. Presence of graphite particles in various pig irons.

Symbol	Kind of pig iron	Chemical composition					Presence of graphite particles
		C	Si	Mn	P	S	
(1)	Teikoku charcoal	3.90	0.28	0.18	0.060	0.014	much much a little medium
(2)	Iwate charcoal	3.12	0.26	0.12	0.100	0.028	
(3)	Tôhokudenka electric	3.85	0.42	0.30	0.100	0.036	
(4)	Ôtani coke remelted	3.41	0.40	0.37	0.103	0.060	

に示す。

さらに実際のチルドロールの破面についてみれば木炭鉄を豊富に使用したものはモットル部が短かい。このことは周知のことで、その実例は Photo. 2, Table 2 のごとくである。

Photo. 2. Comparison for depth of mottled zone in various chilled iron roll fractures.

Table 2 に示すごとく、木炭鉄配合のものと高炉鉄配合のものとはおなじチル深度に対してモットル部は 3mm と 8mm および 6mm と 8mm のごとく、明らかに木炭鉄配合のモットル部が短くなっている。一方チル深度をみると Si 量に応じて浅くなっている。

さらに、ロール製造の場合の採取試料より Si 量のほとんど同程度のものを比較すると、黒鉛の現われ方は Photo. 3 にみられるように木炭鉄配合のものは Si 量が

Photo. 3. Comparison for graphite particles and depth of clear chill in various chilled iron specimen.

Table 2. Comparison for depth of mottled zone in various chilled iron roll fractures.

Symbol	Pig iron % in charge		Chemical composition %						Depth in mm	
			C	Si	Mn	P	S	Mo	Clear chill	Mottled zone
F6344	Iwate charcoal	15.5	3.07	0.61	0.29	0.51	0.039	0.29	17	3
	Kamaishi coke	26.0								
	Chilled roll scrap	58.5								
F6460	Iwate charcoal	15.0	3.03	0.54	0.27	0.54	0.041	0.29	22	6
	Kamaishi coke	21.5								
	Chilled roll scrap	63.5								
F6228	Hirohata coke	12.5	2.93	0.60	0.31	0.50	0.041	0.16	17	8
	Wanishi coke	10.5								
	Chilled roll scrap	77.0								
F6315	Kamaishi coke	5.5	3.05	0.57	0.23	0.55	0.03	0.13	22	8
	Hirohata coke	10.5								
	Wanishi coke	15.5								
	Chilled roll scrap	68.5								

低いに拘らず中心部に相当量の黒鉛が現われている。

Table 3 はチルの深さとグラファイトの量を示す。

すなわち木炭鉄はチルが深く入っている割合に黒鉛の

現われ方が多い。いい換えれば木炭鉄はチル深度が大きいというよりも、Si 量の低い時も、黒鉛が発達しモットル部の短い鉄鉄というわけである。

Table 3. Comparison for graphite particles and depth of clear chill in various chilled iron specimen.

Symbol	Pig iron % in charge			Chemical composition					Depth of clear chill mm	Graphite particles
				C	Si	Mn	P	S		
A F6578	Iwate charcoal	15	3.13	0.51	0.27	0.56	0.036	0.29	50	much
	Kamaishi coke	24								
	Chilled roll scrap	61								
B F6603	Iwate charcoal	15	3.02	0.50	0.25	0.55	0.033	0.30	50	much
	Kamaishi Coke	24								
	Chilled roll scrap	61								
C F6595	Kamaishi coke	28	3.00	0.66	0.28	0.53	0.036	0.29	20	medium
	Chilled roll scrap	72								
D F6628	Kamaishi coke	30	2.95	0.69	0.27	0.56	0.031	0.29	50	a little
	Chilled roll scrap	70								
E F6698	Hirohata coke	24.2	2.80	0.58	0.24	0.55	0.042	0.30	47	much
	Teikoku charcoal	15.0								
	Chilled roll scrap	60.8								
F	Nippon kokan coke	30	3.10	0.65	0.25	0.57	0.036	0.21	40	much
	Hirohata coke	10								
	Chilled roll scrap	60								

III. 湯持ちの実験

木炭鉄を豊富に配合した熔湯は他の鉄鉄の配合による熔湯よりも湯持ちのよいといわれている。ここに熔解状態、取鋼乾燥度、および室温等の条件をできるだけ同程度に保って、出鉄直後の熔湯の冷却速度を測定した。

木炭鉄の配合率高いものは、 $0.9^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ 、おなじ木炭鉄の配合率でも出鉄温度の高いものは、 $1.56^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ 、配合率低いものは $2^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ 、の冷却速度を示した。すなわち木炭鉄の配合率高いものは湯ざめがしないことが実験的に証明されている。これらは Table 4, Fig. 1 に示されている。

Table 4. Practical cooling rate of melted chilled cast iron roll.

Date	Capacity of melted iron (Ton)	Pig iron % in charge	Chemical composition					Depth of chill (mm)	Cooling rate ($^{\circ}\text{C}/\text{mn}$)
			C	Si	Mn	P	S		
Oct. 19, 1953	12	Teikoku charcoal 25 Nippon kokan coke 8.5 Chilled roll scrap 66.5	2.82	0.42	0.23	0.63	0.05	90	0.9
Oct. 23, 1953	12	Iwate charcoal 25 Kamaishi coke 10 Hirohata coke 4 Nippon kokan coke 11 Chilled roll scrap 50	2.95	0.63	0.24	0.53	0.048	58	1.56
Oct. 28, 1953	14	Iwate charcoal 14.3 Kamaishi coke 14.3 Nisso electric 21.4 Nippo kokan coke 10.7 Chilled roll scrap 39.3	2.98	0.47	0.20	0.45	0.051	85	2

Fig. 1. Practical cooling rate of melting chilled roll cast iron.

IV. 顕微鏡組織上から見た木炭鉄と他種鉄との相異点

顕微鏡組織上から木炭鉄と他種鉄との相異点を見出すことは困難である。しかし加熱処理を施すと判然とその違いが見出される。熱分析試料のごとく各鉄試料をタンマン管に入れ、シリコニット炉で加熱溶解後、炉中冷却を行いそれぞれ溶解前後の試料について顕微鏡組織を比較してみた。(Photo. 4 参照) これによると木炭鉄の加熱溶解後(炉中冷却せる)組織はセメントが分解して結節状黒鉛になっており、電気鉄の場合は白鉄組織のままであった。木炭鉄は冷却途中において黒鉛が発生しやすい状態にあり、このことは内部の熱容量が大なるため、緩やかに冷却するものと推察される。著者の研

究¹⁵⁾によれば $1 \cdot 100 \sim 900^{\circ}\text{C}$ の温度帯の冷却速度が $87^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ 以上にある時チル組織が形成されることが確認されたので、木炭鉄は熱容量が大なるためこの冷却速度以下になって黒鉛が現われるものと解される。

V. ガス分析の実験法およびその結果

鉄鉄の良否はガスの含有量によるとの説が多い。固より千分の数パーセント以下の数値が問題であるので、その確かさについては検討の余地がある。ガス分析では一般に真空熔融法¹⁶⁾が採用されている。そして前川静弥¹⁷⁾、木下禾大¹⁸⁾、谷村源¹⁹⁾、佐藤忠雄²⁰⁾、高橋愛和²¹⁾、井樋田陸²²⁾、後藤秀弘²³⁾の諸氏によりガス分析による研究が発表されている。

著者は窒素分析に際し同一試料をそれぞれ3ヶ所の研究所に依頼しその分析結果の平均値を求めてみた。その分析方法は JIS 法(酸溶解蒸溜滴定法)を行う、また、酸素は日立製作所製定量分光器と真空熔融法とによつた。以上の分析結果を Table 5. Table 6 に示してある。

VI. ガス分析の結果と従来までの研究結果との比較

従来鉄鉄の良否はガスの含有量に関係があるという説が頗る多い。したがって木炭鉄とそれぞれ高炉鉄、電気鉄、小型高炉再生鉄とを対照してガスの相異点を検討しなければならない。

(1) 窒素について比較すると、帝国木炭鉄 1-g, 1-m はそれぞれ全窒素含有量が 0.0056% , 0.0053% を示し、岩手木炭鉄 2-g₂ は 0.0046% , 0.0023% とさらに低い値を示している。しかしながらおなじ岩手木炭鉄でも 2-m となると 0.0097% を示し釜石、広畑の高炉

Photo. 4. Microstructures are compared with charcoal pig irons (1-m, 2-m) and other pig irons (3-g, 4-g, 5-w, 6-w) upper; before heat treatment, middle; after heat treatment (surface). lower; after heat treatment (from surface 2mm) $\times 100(2/5)$

Table 5. Chemical composition of various pig irons.

No. of sample	Kinds of pig iron	Chemical composition %						
		C	Si	Mn	P	S	Ti	Cu
1—g ₁	Teikoku charcoal (gray)	4.25	0.78	0.35	0.025	0.022	0.15	tr.
1—m ₁	" " (mottle)	3.50	0.20	0.17	0.29	0.05	0.20	tr.
1—m ₂	" " (")	3.44	0.30	0.16	0.26	0.05	0.015	tr.
2—g ₁	Iwate charcoal (gray)	3.56	0.90	0.25	0.17	0.019	0.17	0.015
2—g ₂	" " (")	4.23	0.63	0.43	0.09	0.021	0.12	tr
2—g ₃	" " (")	4.00	0.51	0.35	0.13	0.02	0.17	0.015
2—m	" " (mottle)	3.94	0.26	0.15	0.19	0.02	0.15	0.013
3—g ₁	Kamaishi coke (gray)	3.95	2.36	0.33	0.15	0.03	0.10	tr.
3—g ₂	" " (")	3.90	2.82	0.68	0.20	0.03	0.10	tr.
4—g	Hirohata coke (gray)	3.54	2.48	0.69	0.23	0.05	0.11	0.010
5—w ₁	Nisso electric (white)	4.04	0.08	0.78	0.23	0.04	0.07	0.020
5—w ₂	" " (white)	4.00	0.07	0.75	0.22	0.04	0.07	0.020
6—w ₁	Koshuha electric (white)	4.33	0.24	0.28	0.29	0.07	0.09	0.018
6—w ₂	Koshuha electric (white)	4.42	0.05	0.50	0.35	0.04	0.09	0.018
7—w	Fujikoshi electric (white)	3.90	0.09	0.10	0.07	0.054	0.06	0.019
8—w	Tohokudenka electric (")	4.60	0.65	0.19	0.025	0.020	0.02	0.016
9—g	Remelted coke (gray)	3.84	0.93	0.49	0.16	0.045	0.06	0.08
9—w	" " (white)	3.38	0.094	0.21	0.14	0.015	0.06	0.06
D—1	No Boron cast iron	3.10	0.39	0.27	0.59	0.051	0.09	0.14
D—2	Boron cast iron (B 0.013%)	3.19	0.35	0.27	0.62	0.053	0.09	0.14

Table 6. Gas analysis of various pig irons.

No. of sample		Gas analysis				
		Soluble N ₂	Insoluble N ₂	Total N ₂	O ₂	H ₂
1—g	A	0.0034	0.0026	0.0060	0.0215	0.0015
	B	0.0035	0.0025	0.0060		
	C			0.0048		
	M	0.0035	0.0026	0.0056		

1—m	A B C M	0.0019 0.0041 0.0026 0.0029	0.0020 0.0031 0.0039 0.0030	0.0039 0.0054 0.0065 0.0053	0.0178[M.S.]	0.0018[M.S.]
2—m	A B C M	0.0083 0.0049 0.0047 0.0066	0.0018 0.0038 0.0057 0.0038	0.0101 0.0087 0.0104 0.0097	0.0542[M.S.]	0.0084[M.S.]
2—g ₂	A C	0.0027	0.0019	0.0046 0.0023	0.0045	0.0005
3—g	A B C M	0.0040 0.0037 0.0034 0.0037	0.0018 0.0017 0.0032 0.0032	0.0078 0.0070 0.0064 0.0071	{0.0152[M.S.] 0.013	{0.009[M.S.] 0.0005
4—g	A B C M	0.0036 0.0057 0.0026 0.0040	0.0042 0.0013 0.0038 0.0031	0.0078 0.0070 0.0064 0.0071	0.0732[M.S.]	0.0015[M.S.]
5—w	A B C M	0.0013 0.0056 0.0018 0.0029	0.0024 0.0019 0.0035 0.0069	0.0037 0.0075 0.0081 0.0064	0.0018[M.S.]	0.0002[M.S.]
9—g	A C	0.0027	0.0069	0.0096	0.020	0.0013

A: The figures given by the Mechanical Laboratory of Japanese Government

B: The figures given by the Laboratory of Mitsubishi Kozai Co Ltd.

C: The figures given by the Metal Research Institute of Tôhoku University

M: Average value of A, B and C

[M.S.]: Mass spectro-analysis value by the Metal Research Institute of Tôhoku University

鉄 3-g, 4-g の 0.0059%, 0.0071% に比してむしろ高い値を示しており, さらに電気鉄 5-w の 0.0064% に比べても遙かに高い。そして小型高炉再生鉄 9-g とはほぼ同程度の値である。これによつて良質の木炭鉄の窒素含有量が必ずしも低いとは断定できない。また, 窒素含有量の多いものは溶解に際しガス放出のために沸騰作用がみられる。このことは熱分析試験の試料 2-m のごとくガス含有量の多いものは分析結果とよく一致している。(Photo. 5 参照)。なお J. W. Dawson²⁴⁾ の実験によつても窒素含有量の多いものを溶解した場合, 表面層の膨脹沸騰がみられている。これらの事実からしても窒素の含有量のみを以て木炭鉄と他種鉄との相異を見分けることはできない。

以上を纏めると, 宮下氏の説のごとく木炭鉄の窒素量は必ずしも低い値ではない。著者の実験では窒素含有量によつて木炭鉄と他種鉄とを分けることは不可能である。また, 窒素含有量の多い場合の沸騰は木炭鉄の特性とは無関係である。

(2) 酸素について比較すると, 木炭鉄においてはそ

Photo. 5. Boiling state of the contained gas in thermal analysis.

れぞれ 0.0045%, 0.017%, 0.021%, 0.05% で一定していない。また高炉鉄および再生鉄においても特別な傾向はみられない。したがつて酸素含有量は木炭鉄の特性として他種鉄とを区別するよりどころとはならない。

(3) 水素の含有量についていえば, 木炭鉄にとくに水素含有量が少ないという結果はみられない。たとえば

岩手木炭鉄のごとく 0.0005% のもの、また 0.0084% のもののごとく一定していない。一方釜石高炉鉄は 0.0005~0.0009% のごとく低い値を示している。その他帝國木炭鉄、広畑高炉鉄および小型高炉再生鉄はそれぞれ 0.0015%, 0.0015%, 0.0013% の値を示し特別な相異がみられない。

以上、窒素、酸素および水素のいずれのガスについても木炭鉄と他種鉄鉄の相異点はみられない結果となった。

VII. 木炭鉄の特殊元素および不純物の含有量と従来までの研究との関係

著者の各種鉄鉄の Ti, Cu の含有量についての実験結果では木炭鉄と他種鉄鉄との間にいちじるしい含有量の相異が認められなかった。この相異のみられない理由としては鉱石原料が一定の品種であれば特殊元素の混入するおそれがないためである。従来の研究で有害な不純物の少ない鉄鉄は良質であると確認されている。高炉鉄および電気鉄の製造過程で木炭鉄よりこれら特殊元素ならびに不純物が混入する機会の多いのは還元溶解温度が遙かに高いためであるとされている。すなわち空气中、熔滓、耐火物および燃料等より不純物の混入が考えられる。また木炭鉄が再溶解される時の微量特殊元素混入の懸念はボロンの微量添加のごとき現象と考えられるが、その混入元素の存在が木炭鉄の特殊性を阻害することとは断定しがたい。

VIII. 結 論

著者は木炭鉄の特性を解明するために、その含有ガスに着目して分析を行つたが、 N_2 , O_2 , H_2 の含有量に関しては木炭鉄、高炉鉄、電気鉄、再生鉄の間にいくちじるしい相異は認められなかった。しかしながら木炭鉄には他種鉄鉄と全然異なる組織的特性があり、また後報でのべることと比熱その他の熱歴歴的性質に明らかな相異点がある。よつてこれらの特質は従来の諸説のごとくにガス含有量の多少に関するものではなく、もしガスに関係あるとしてもたとえば谷村氏の説のごとくガスの含有あるいは吸蔵されている状態の相異に関するものであろうと推定される。

終りに、当研究に供した各種鉄鉄試料のガス分析には東北大学金属研究所天野、鈴木、の両氏、機械試験所、俵野氏ならびに三菱鋼材内山氏により多大の御協力戴きましたことを紙上をお借り深く感謝申し上げます。

(昭和31年8月寄稿)

文 献

- 1) 谷村熙, 趣谷哲郎: 鋳物, 1956, vol. 28, No. 4 p. 286
- 2) 青木猪三雄, 鳥取友次郎: 鉄と鋼, 1954, vol. 40, No. 3, p. 271
- 3) 大谷孝吉: 鉄と鋼, 1955, vol. 41, No. 9, p. 990
- 4) 宮下格之助: 鉄と鋼, 1935, vol. 21, No. 1 p. 1
: 鉄と鋼, 1937, vol. 23, No. 2, p. 136
: 日立評論, 1942, vol. 25, No. 10, p. 600
: 木炭鉄の研究, 1944, 6月(日立製作所若松工場発行)
- 5) 久恒中陽: 鋳物, 1956, vol. 28, No. 4, p. 219
- 6) 本間正雄: 日本金属学会誌, 1952, vol. 16, No. 9, 10, 11, 12, p. 487, 547, 607, 666
- 7) 本間正雄: 日本金属学会分科会報告 V-A. 第8分科会. 第2回, 1947. 2月開催, pp. 138~144
- 8) J. E. Johnson: Jr. Trans. Am. Foundrym. Assoc. 1924, vol. 32, p. 476
Min. Met. Eng. 1915, vol. 50, p. 344
- 9) P. Oberhoffer u. E. Piwowarsky: Stahl u. Eisen, 1924, Bd. 44, S. 113
- 10) 的場幸雄: 富士製鉄技報, 1955, No. 4, p. 300
- 11) J. R. Eckman, L. Jordan & W. E. Jominy: Trans. Am. Foundrym. Assoc., 1925, vol. 33, p. 431
- 12) 鳥取友次郎: 鉄と鋼, 1956, vol. 42, No. 1, p. 3
- 13) 川端駿吾, 本田順太郎: 鉄と鋼, 1955, vol. 41, No. 3, p. 326
- 14) 本田順太郎: 鉄と鋼, 1955, vol. 41, No. 3, p. 992
- 15) 大谷孝吉: 鉄と鋼, 1955, vol. 41, No. 9, p. 992
- 16) L. Reeve: A.I.M.E., 1934, vol. 113, p. 90
- 17) 前川静彌: 鉄と鋼, 1949, vol. 35, No. 3, p. 15
- 18) 木下禾大外: 鉄と鋼, 1951, vol. 37, No. 2 & No. 7
- 19) 谷村熙外: 鉄と鋼, 1952, vol. 38, 894, 895,
- 20) 佐藤忠雄外: 鉄と鋼, 1953, vol. 39, No. 10, p. 1182
- 21) 高橋愛和外: 鉄と鋼, 1954, vol. 40, No. 9, p. 954
- 22) 井樋田陸外: 鉄と鋼, 1954, vol. 40, No. 3, p. 386
- 23) 後藤秀弘, 鈴木進: 鉄と鋼, 1956, vol. 42, No. 1, p. 49
- 24) J. W. Dawson: Jr of R. & D. of B.C.I.R. A., 1953, vol. 4, June, 540~542