

$$[\theta_2]_{t=0} = [\theta_2]_{t=T} \cdot \varepsilon^{-\frac{T_0}{\tau}}$$

それ故に (4) 式は、

$$\int_0^T C_2 d\theta_2 = C_2 [\theta_2]_{t=T} \left\{ 1 - \varepsilon^{-\frac{T_0}{\tau}} \right\} \\ = h_{30} \left(1 - 2^{-\frac{T_0}{\tau}} \right) = h_{30} \quad (5)$$

となる。但し $C_2 [\theta_2]_{t=T}$ は出湯時に爐壁の保有する全熱量であり、これを h_{30} とおく。(5)式に於て、第一回目の操業は $T_0 = \infty$ 即ち前回との間に相當長い時間を経過してゐるものと考えれば(5)式に含ませる事が出来る。 h_3 は爐壁の熱容量、経過時間 T_0 及び冷却の時常數 τ によつて異なる。即ち爐が大きくなると共に増大し、同一爐に於ても冷却状況によつて大いに變化する。

$$\int_0^T \sum_{i=1}^n H_i \theta_i dt = \sum_{i=1}^n H_i T \times \frac{1}{T} \int_0^T \theta_i dt \\ = \sum_{i=1}^n H_i \theta_{is} T \quad (6)$$

$$\text{但し } \theta_{is} = \frac{1}{T} \int_0^T \theta_i dt \quad \text{平均温度}$$

$$h_2 = \sum_{i=1}^n H_i \theta_{is} \quad \text{とおけば(6)式は}$$

$$\int_0^T \sum_{i=1}^n H_i \theta_i dt = h_2 T \quad (7)$$

となる。 h_2 は爐の寸法、構造により影響され、爐の容量が大となると共に増大する。

$$\int_0^T Q dt = W \quad \text{熔解電力量} \quad (8)$$

(2)式に(3),(5),(7)及び(8)を代入すれば、

$$h_1 M + h_2 T + h_{30} \left(1 - \varepsilon^{-\frac{T_0}{\tau}} \right) = W$$

となる。即ち熔解電力量 W は装入量 M と熔解時間 T との一次函數として表わされる事が明らかとなつた。

尙此の結論たる(9)式を實驗的に求める方法及び其の實例を發表したいと思うが、紙面の制限されてゐる關係上省略する。

此の結論から種々の事項が導き出され、利用が甚だ多い。例えばトン當り電力量、能率、熔解電力量の節減法等は直ちに此の式によつて再検討出来るが、其の詳細は今後發表する豫定である。(昭、22、12、17、寄稿)

熔鋼による鑄巢發生に関する一考察

木 下 禾 大*

I 緒 言

鋼鑄物の巢發生を論ずる第一の段階として熔鋼を吟味することが必要であるにも拘はらず、これに関する資料は餘り見當らない。筆者は先に熔鋼中の瓦斯(O_2 , H_2)と巢發生との關係を實驗しその一部を報告したが、¹⁾今回はこれを基として従來の資料を補ひ熔鋼による鑄巢發生の條件を理論的に検討しやうとするものである。

II 實 驗 結 果

既に報告した様に¹⁾筆者が鹽基性電氣爐で熔製した鑄鋼材で熔鋼中の含有瓦斯による鑄巢發生の條件は次の通りである。

$$O_2 > 0.009 \% \quad (Mn < 0.65\%, Si < 0.25\%, C = 0.2\%) \\ H_2 > 0.0005\% \quad N_2 < 0.005\%$$

この中 O_2 に対する脱酸の條件である Mn, Si に就ては河合氏²⁾の理論的計算値と良く一致する。

III 實 驗 結 果 の 理 論 的 考 察

熔湯中の瓦斯による鑄巢發生の條件に就ては眞股氏、³⁾音谷氏⁴⁾等によつて最近漸く定性的の考へ方が明らかにされた通り熔湯中の瓦斯の蒸氣壓の和が大氣壓以上となつた場合初めて熔湯中に沸騰が起り、その結果瓦斯泡を分離してこれが凝固途中の結晶に阻止されて熔湯外に逃れ去ることが出来ずに巢となるのである。熔鋼の場合この沸騰を起す瓦斯の種類に就ては、小林、木村兩氏、⁵⁾Klinger 氏⁶⁾の實測値、或は眞股

* 三菱長崎造船所

氏等の説によると大體 $\text{CO}, \text{N}_2, \text{H}_2$ を考へれば宜しい。依つて沸騰によつて鑄集が發生する條件としては各瓦斯の蒸氣壓を夫々 $P_{\text{CO}}, P_{\text{N}_2}, P_{\text{H}_2}$ とすれば

$$P_{\text{CO}} + P_{\text{N}_2} + P_{\text{H}_2} > 1 \text{ atm} \quad (1)$$

である。尙注意すべきは熔鋼中では各瓦斯の蒸氣壓の和が1氣壓以下であつても若しも凝固過程中に偏析等のために瓦斯壓が増加すると(1)式を満足することになり集を發生することである。依つて熔鋼中丈で無く凝固過程中的各瓦斯の舉動をも明らかにする必要がある。

(1) CO 瓦斯の蒸氣壓 熔鋼中の酸素は大體に於て FeO として存在すると考へられ、これが C と反應して CO となり P_{CO} の根源をなすものと考へられる、即ち P_{CO} は $P_{\text{CO}} = K_{\text{CO}} [\text{C}] [\text{FeO}]$

で表はされる。尙この FeO は Si, Mn と反應して例へば Si に就ては $2\text{FeO} + \text{Si} = \text{SiO}_2 + 2\text{Fe}$ (2)

$$[\text{FeO}]_{\text{Si}} = \sqrt{\frac{K_{\text{Si}}}{[\text{Si}]}} \quad (3)$$

の關係があり、 FeO の量は C のみでなく Si, Mn によつて左右されることは周知の通りである。この場合の $\text{Mn}, \text{Si}, \text{O}_2$ の量に就ては河合氏²⁾の結果によると、 $\text{C} = 0.2\%$ で

$$\left. \begin{array}{l} \text{Mn} = 0.65\% \\ \text{Si} = 0.25\% \\ \text{O}_2 = 0.009\% \end{array} \right\} 1627^\circ\text{C}$$

であり、これは著者の熔鋼による集發生の條件と良く一致する。次にこの様な組成の熔鋼が凝固する場合の O_2 の偏析、或は P_{CO} に就て考へると凝固により C, O_2 は共に富化偏析するが同時に Si, Mn も富化し而も Si による脱酸反應の速度は大きいので凝固中も脱酸反應は進行する。

依つて P_{CO} の値としては河合氏の結果によると 1627°C で $\text{O}_2 = 0.009\%$ の平衡關係は凝固點に近い 1577°C では $\text{O}_2 = 0.006\%$ となることが明らかであるので普通鑄鋼の鑄込温度附近である 1577°C では

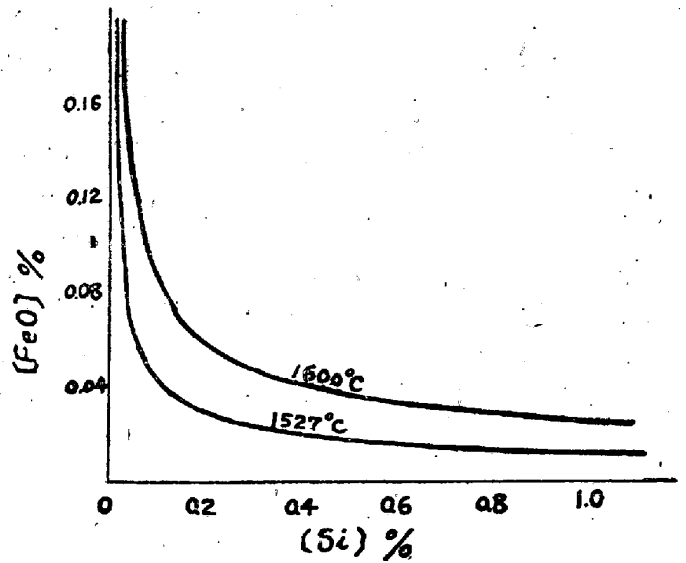
$P_{\text{CO}} = K_{\text{CO}} [\text{C}] [\text{FeO}] = 50 \times 0.2 \times 0.0210 = 0.210 \text{ atm}$ となる。但し K_{CO} の値としては従來の諸氏^{7), 8), 9), 10)}の結果を外押して 1550°C の場合を求め $K_{\text{CO}} = 50$ としたものである。

次に凝固が初まり $\delta\text{-Fe}$ が晶出し初めると各成分は偏析富化する。その量は明らかで無いが各成分に就て状態圖から推定すると $\text{C} = 0.5\%, \text{Si} = 0.6\%, \text{Mn} = 6.0\%, \text{O}_2 = 0.04\%$ ¹¹⁾ が得られる。この様に O_2 は非常に富化して居るが同時に Mn, Si も富化して居るので脱酸作用が行はれ FeO の値としてはこの量よりも減少する筈である。Körber u. Oelsen 氏¹²⁾ による

とこの様な場合の残留 FeO の量は FeO が少ない間は一般の Si-O_2 の平衡關係と略一致することから 1527°C の場合の Si-O_2 平衡圖(第1圖)から $\text{FeO} = 0.016\%$ であることが知られる。尙同時に存在する Mn の作用は Körber 氏等によると Si が 0.5% 程度では殆ど關與しないことが示されて居る。依つて結局凝固過程中で偏析した FeO は $\text{FeO} = 0.016\%$ となり、 P_{CO} の値としては

$P_{\text{CO}} = K_{\text{CO}} [\text{C}] [\text{FeO}] = 50 \times 0.5 \times 0.016 = 0.400 \text{ atm}$ となり、凝固前は 0.2 atm 程度であつたものが凝固によつて 0.4 atm 迄増加する。

第1圖 Si-O_2 平衡圖



(2) 水素の蒸氣壓 水素は熔解中或は凝固中にも FeO と異り熔鋼中の成分と化合することは無いので今少し簡単に取扱ひ得る。然し純鐵の水素吸收の状態から分る様に熔鋼の場合に比して凝固後に著るしく熔解度を減ずるのでその蒸氣壓は著るしく高くなることが考えられる。純鐵の場合には熔湯中の水素量とその蒸氣壓との間には

$$[\text{H}_2] = K_{\text{H}} \sqrt{P_{\text{H}_2}} \quad (4)$$

の關係があるが、今熔鐵及び $\delta\text{-Fe}$ の場合の水素の蒸氣壓を求めると各場合の平衡恒數を $K_{\text{H}}^{\text{M}}, K_{\text{H}}^{\delta}$ とすれば Schench⁵⁾ 氏によると

$$K_{\text{H}}^{\text{M}} = 275 \times 10^{-8} t^\circ\text{C} - 175.5 \times 10^{-9}$$

$$K_{\text{H}}^{\delta} = 6 \times 10^{-1} t^\circ\text{C} - 30.0 \times 10^{-5}$$

であり、凝固開始を 1530°C と假定すると

$$K_{\text{H}}^{\text{M}} = 245 \times 10^{-5}$$

$$K_{\text{H}}^{\delta} = 61.8 \times 10^{-5}$$

となる。依つて熔鋼及び $\delta\text{-Fe}$ 中の水素蒸氣壓の比は夫々を $P_{\text{H}}^{\text{M}}, P_{\text{H}}^{\delta}$ とすれば

$$\frac{P_H^\delta}{P_H^M} = \frac{(K_H^M)^2}{(K_H^\delta)^2} = \left(\frac{245}{61.8}\right)^2 = 15.8 \doteq 16$$

となり凝固に當つてその蒸氣壓は16倍となる。今實驗結果の鑄巣發生の限界である $H_2=0.0005\%$ の場合には (4) 式から

$$\sqrt{P_H^M} = 0.0005 / 245 \times 10^{-5}$$

$$\therefore P_H^M = 0.043 \text{ atm.}$$

となる。凝固に當つて16倍となるとすれば

$$P_H^\delta = 0.043 \times 16 = 0.688 \text{ atm.}$$

となる。矢島氏¹³⁾によれば $C=0.13\%$ 程度の軟鋼の水素吸収の状態は純鐵と大差無いので上の値は大體間違ひはない。結局熔鋼中の水素の蒸氣壓は左程大きくなくとも凝固に際して著るしく増加することが了解され鑄巣對する影響の大きいことが認められる。

(3) 窒素の蒸氣壓 窒素も水素の場合と同様に

$$K_N = \frac{[N]}{\sqrt{P_N}} \quad (5)$$

の關係がある。 K_N の値に就ては詳しい測定値に缺けて居るが Schenck 氏¹⁴⁾の熔鋼及び $\gamma\text{-Fe}$ の値から推定して

$$K_N^M = 0.02 \quad K_N^\delta = 0.015$$

とすれば水素の場合と同様に

$$[N] = K_{N^M}^M \sqrt{P_N^M} = K_{N^\delta}^\delta \sqrt{P_N^\delta}$$

$$\therefore \frac{P_N^\delta}{P_N^M} = \left(\frac{K_N^M}{K_N^\delta}\right)^2 = \left(\frac{0.020}{0.015}\right)^2 = 1.77 \doteq 1.8$$

となる。筆者の實驗に供せられた熔鋼中の窒素量は $N_2 \doteq 0.005\%$ であるからこの場合の P_N を求めると

$$P_N^M = \left(\frac{[N]}{K_N^M}\right)^2 = \left(\frac{0.005}{0.02}\right)^2 = 0.063 \text{ atm.}$$

$$\therefore P_N^\delta = 0.063 \times 1.8 = 0.113 \text{ atm.}$$

となる。

以上で大體 CO, H_2, N_2 各瓦斯の蒸氣壓を検討したのであるがこれらを一括すると

$$P_{CO} : \text{最高壓} = 0.400 \text{ atm.}$$

$$P_{H_2} : \quad \quad = 0.688 \quad "$$

$$P_{N_2} : \quad \quad = 0.113 \quad "$$

となり、而も何れも凝固の終りに最高となることが考へられる。依つて凝固末期にはこれらが合して

$$P_{CO} + P_{H_2} + P_{N_2} = 0.400 + 0.688 + 0.113 = 1.201 \text{ atm}$$

となり鑄巣發生の條件を満足する。

又若しも $H_2=0.0004\%$ とすれば

$$P_N^M = 0.026 \text{ atm,}$$

$$\therefore P_{H_2} = 0.026 \times 16 = 0.410 \text{ atm.}$$

$$\therefore P_{CO} + P_{H_2} + P_{N_2} = 0.400 + 0.410 + 0.113 = 0.923 \text{ atm.}$$

となり殆ど鑄巣發生の極限であることが示される。

以上の計算は何れも凝固は平衡論的にゆるやかに行はれたものとし又熔湯と結晶との間には瓦斯の擴散は無いものとしたが實際には瓦斯の高温での擴散は相當活潑に行はれるので熔湯中に残留する瓦斯の偏析富化はこの計算以下と考へられるので以上の計算値は實際より大きいと考へられる。何れにしても實驗値と計算値とは略一致する。又全蒸氣壓が1氣壓を超える時期は凝固末期であるとも従來の觀察とも一致し又 H_2 の偏析は非常に大きいこと、従つてその僅かの差でも大きく影響することが明らかである。

IV 結 論

以上の理論的考察の結果は鑄巣發生の極限值として實驗的に求められた。

$$O_2 > 0.009 \%$$

$$H_2 > 0.0005 \% \quad N_2 > 0.005 \%$$

が大體妥當であることが明らかにされた。尙一般的には一定の爐では N_2 の變化は大きくないので O_2, H_2 が大きな役割を占めること、就中 H_2 の影響が最も大きいことが明らかとなつた。(昭和22年12.3日寄稿)

参 考 文 献

- 1) 木下 鐵と鋼 30年 12號
日本金屬學會誌 10卷 7~12號
- 2) 河合 鐵と鋼 29年 12號
- 3) 眞殿 鐵と鋼 28年 8號
- 4) 音谷 鑄物の巢の原因とその對策 共立社 昭和20年
- 5) 小林, 木村 學振19小委員會報告 VIII 昭.14年
- 6) P. Klinger, Kluppsche Monatschaft, Jan. 1925
- 7) C. H. Herty, Stahl u. Eisen, 50, 1930
- 8) H. Schenck, Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozess, II Bd. 1934
- 9) Vacher, Hamilton, Traus. Am. Inst. Min. Met. Eng. 98 (1934) 124
- 10) 的場 鐵と鋼 28年 8號
- 11) 矢島 鐵と鋼 20年 3號
- 12) Körber u. Oelsen, J. Iron and Steel Inst. Vol 121 1930
- 13) 矢島 鐵と鋼 30年 4號
- 14) H. Schenck. Eisenhüttenprozess Bd I. 172