

アルミニウム含有鑄鐵鑄造作業の困難に對し 化學的見地よりの熱力學的考察

(日本鐵鋼協會 第6回講演大會講演)

深 川 庫 造

ABSTRACT.

Casting the special cast iron that contained aluminium has generally been considered as a difficult operation. And hitherto this difficulty has been conceived to some contributions of its great tendency of slag-formation. The present author's attention has been directed to this tendency, and thermodynamical considerations have been undertaken to determine whether this difficulty only depends on this tendency or not, by treating the principal chemical reactions that may induce slag-formation when the special cast iron has been cast at 1,400°C.

Also a similar consideration has been undertaken for an ordinary cast iron at the same conditions. Then free energies thus gained thermodynamically for these two kinds of cast iron have been compared. And the author has arrived at the conclusion that the difficulty as above described may not directly depend on its great tendency of slag-formation, but rather, on the chemical or physical properties of Al_2O_3 .

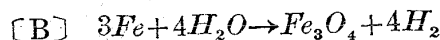
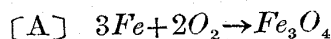
緒 論

アルミニウム5%以上含有する鑄鐵が著しき耐高熱性を有する事は已に本誌昭和2年2月號にて發表せり。然るに斯る特種鑄鐵は鑄造作業の困難より其の實用價值少きものなりとは鑄造作業に従事せる人々より屢々聞く處なり。而も未だ該鑄鐵の鑄造作業困難に關する實際的報告を見ず、又其の理論的證明さへあるを聞かず、此れが實際的鑄造作業の研究は目下三菱長崎造船所に於て行れつゝあるを以て、著者は理論的方面の研究を熱力學的見地より進めたり、此報告は該鑄鐵と普通鑄鐵に關し鑄造の際 Slag-formation の原因となる主化學反應を捉し來り其の熱力學的考察を行ひ、以て兩者の場合に於ける自由エネルギーの計算結果を比較し從來該鑄鐵の鑄造困難視せらるゝ點は只だ單に Slag-formation の激甚に歸したる考の正しからざるを述べんとするものなり。

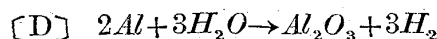
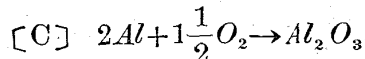
熱力學的計算部

該鑄鐵の主成分は Fe 、 C 、 Al を取り、普通鑄鐵は Fe 、 C 、 Si を主成分とせり、然して兩種鑄鐵を鑄造する際 Slag-formation に關係するものは Fe 、 Si 、 Al の酸化現象に歸するを以て C は慮外せり、次に Slag-formation の現象を考ふる乾燥型の時は只だ上記3元素が空氣中の酸素に依り酸化さるゝに對し、生型の時は此れに加ふるに水の分解作用を伴ひつゝ上記3元素の酸化作用あり、依つて次の6種の化學反應が成立するものと假定して此等の反應系を熱力學的に處理したるものなり。

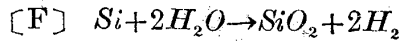
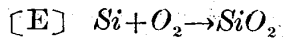
鐵の Slag-formation の場合



アルミニウムの Slag-formation の場合



シリシユウの Slag-formation の場合



以上の中 [A] [C] [E] は乾燥型内に於て起る反應とし [B] [D] [F] は生型内にて [A] [C] [E] と併立的に存在する反應とせり。

次に熱力學計算を行ふに際し必要なる諸熱容量式並に熱的數値を示せば次の如し。

Fe の 熱容量式 $C_a = 5.5 + 0.00193 T$

Fe_3O_3 の " $C_b = 32 + 0.0183 T$

Al の " $C_\gamma = 5 + 0.00285 T$

Al_2O_3 の " $C_\delta = 20 + 0.00386 T$

Si の " $C_\epsilon = 4.7 + 0.00101 T$

SiO_2 の " $C_\zeta = 10.3 + 0.00573 T$

以上の諸式は各物質に對する色々の溫度に於ける比熱を Landolt-Börnstein-Roth 表より取りそれより圖解的に誘導したるものなるを以て充分なる熱容量式とは信ぜざるも 298—1,670 °K 間の溫度にては比較的良好適合する事を確めたり。

O_2 の 熱容量式 $C_\eta = 6.5 + 0.001 T$ 1)

H_2 の " $C_\theta = 6.5 + 0.0009 T$ 2)

H_2O (vapor) の " $C_i = 8.81 - 0.00019 T + 0.00000222 T^2$ 3)

次に以上の各物質に對する $T = 298^\circ K$ に於けるエントロピー S_{298} を示せば

Fe のエントロピー $S_{298}^a = 6.71$ 4)

Al " " $S_{298}^f = 6.82$ 5)

O_2 " " $S_{298}^b = 48$ 6)

H_2 " " $S_{298}^c = 29.44$ 7)

Fe_3O_4 " " $S_{298}^g = 44.31$

1), 2), 3), 4), 5), 6), 7) Lewis-Randal Thermodynamics p. 80, 464.

Al_2O_3 のエントロピー $S_{298}^d = 11.44$

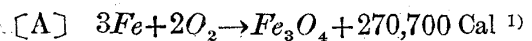
SiO_2 " " $S_{298}^e = 12.75$

H_2O " " $S_{298}^h = 48.35$

以上のエントロピー數値は各物質に關し 0—298°K 間に於て知れたる比熱値並に熔解熱、蒸發熱を Landolt-Börnstein-Roth 表より取り $S_{298} = S_0 + \int_0^{298} \frac{C}{T} dT$ に相當する値を圖解的に計算し或は L/T の値を計算して得たるものなり。

但し S_0 は $T = 0^\circ K$ の時のエントロピー C は原子、分子熱、 L は分子熔解、蒸發熱、

以下前記 6 種の反應系に就き自由エネルギー式を誘導せん。



$\Delta H_{298} = -270,700 \text{ Cal}$ [I]

今熱容量式より $C_b - [3C_a + 2C_\eta] = \Delta C = 2.5 + 0.0105 T$ [II] を得。

然るに Kirchhoff の式より $\int_0^T d(\Delta H) = \int_0^T \Delta C dT$ なる關係を得る故 [II] 式を代入して積分せば $\Delta H_T = \Delta H_0 + 2.5T + 0.00525T^2$ [III] を得。

今 [III] 式に [I] を代入し又 $T = 298$ を代入せば

$\Delta H_0 = -271900 \text{ Cal}$ [IV] を得。

故に [III] 式は

$\Delta H = -271900 + 2.5T + 0.00525T^2$ [V] となる。

次に Helmholtz の式より $\int d\left(\frac{\Delta F}{T}\right) = -\int \frac{\Delta H}{T^2} dT$ なる關係を知る、今 [V] 式を代入して積分せば $\Delta F/T = -\frac{271900}{T} - 5.76 \log T - 0.00525 T^2 + I$ [VI] を得。

但し I は積分恒數、此の恒數を決定する爲め

$\Delta F_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$ なる關係を用ひたり。

1) Landolt-Börnstein-Roth.

但し ΔF_T は自由エネルギー ΔH_T は反應熱、

ΔS_T は反應生成物と反應物との絶対温度 T に於けるエントロピーの差、

$$\text{故に } \Delta S_{298} = S_{298}^{\text{生成物}} - (3S_{298}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 2S_{298}^{\text{Fe}_2\text{O}_3}) = -71.82$$

$$\Delta H_{298} = -270700 \text{ Cal } T=298$$

此等の關係を $\Delta F_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$ に代入せば

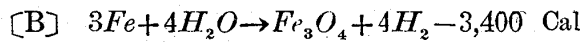
$$\Delta F_{298} = -249300 \text{ Cal } \text{〔VII〕を、得、}$$

〔VII〕の値を〔VI〕式に代入せば

$$I = 105 \text{ 〔VIII〕を得。}$$

故に〔VI〕式は $\Delta F = -271900 - 5.76T \log T - 0.00525T^2 + 105T$ 〔IX〕となる。

〔IX〕式は〔A〕なる化學反應が絶対温度 T に於て進行したる時の自由エネルギーの變化を示す關係式なり。



$$\Delta H = 3,400 \text{ Cal}$$

但し上式は熱化學的に Hess'-Rule より求めたる反應式なり。

次に前述と同様にして

$$\Delta C = 6.26 + 0.0237T - 0.0000888T^2 \text{ 〔I〕}_I$$

$$\Delta H = 566 + 6.26T + 0.0118T^2 - 0.000003T^3 \text{ 〔II〕}_I$$

$$\Delta F/T = \frac{566}{T} - 14.41 \log T + 0.00118T - 0.0000015T^2 + I \text{ 〔III〕}_I$$

なる關係式を得、次に $\Delta F_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$ なる關係式を I なる積分恒數を決定せん。

$$\Delta S_T = -51.46$$

$$T=298 \quad \Delta H_{298} = 3,400 \text{ Cal}$$

$$\therefore \Delta F_{298} = 18,700 \text{ Cal } \text{〔IV〕}_I \text{ を得。}$$

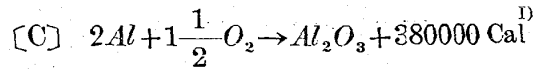
〔IV〕_I を〔III〕_I 式に代入せば

$$I = 93.23 \text{ 〔V〕}_I \text{ を得。}$$

〔V〕_I を〔III〕_I 式に入れば

$$\Delta F = 566 - 14.41T \log T + 0.0118T^2 - 0.00000$$

$$15T^3 + 93.23T \text{ 〔VI〕}_I \text{ を得る。}$$



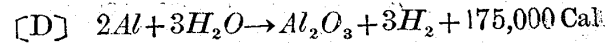
$$\Delta H_{298} = -380000 \text{ Cal}$$

前述同様にして

$$\Delta C = 0.25 - 0.00334T \text{ 〔I〕}_{II}$$

$$\Delta H = -379800 + 0.25T - 0.00167T^2 \text{ 〔II〕}_{II}$$

$$\Delta F = -379800 - 0.57T \log T + 0.00167T^2 + 97.93T \text{ 〔III〕}_{II} \text{ を得。}$$



$$\Delta H_{298} = -175,000 \text{ Cal}$$

上式は熱化學的に求めたる事〔B〕の如し、以下前述同様にして

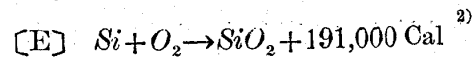
$$\Delta C = 3.1 + 0.00656T - 0.0000666T^2 \text{ 〔I〕}_{III}$$

$$\Delta H = -176100 + 3.1T + 0.00328T^2$$

$$- 0.00000.22T^3 \text{ 〔II〕}_{III}$$

$$\Delta F = -176,100 - 7.13T \log T - 0.00328T^2$$

$$+ 0.00000111T^3 + 81.44T \text{ 〔III〕}_{III}$$



$$\Delta H = -191,000 \text{ Cal } \text{以下前述同様にして}$$

$$\Delta C = -0.9 + 0.00336T \text{ 〔I〕}_{IV}$$

$$\Delta H = -190800 - 0.9T + 0.00168T^2 \text{ 〔II〕}_{IV}$$

$$\Delta F = -190800 + 2.07T \log T - 0.00168T^2 + 35.13T \text{ 〔III〕}_{IV}$$



$$\Delta H = -54,300 \text{ Cal}$$

上式は〔B〕〔D〕の場合の如く熱化學的に誘導せり、以下前様にして

$$\Delta C = 4.0 + 0.00996T - 0.0000444T^2 \text{ 〔I〕}_V$$

$$\Delta H = -55900 + 4.0T + 0.00498T^2$$

1) Landolt-Börnstein-Roth.

2) Landolt-Börnstein-Roth.

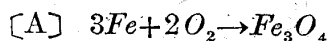
$$-0.00000148T^3 \text{ (II)}_V$$

$$\Delta F = -55900 - 9.2T \log T - 0.00498T^2$$

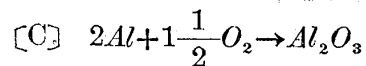
$$+ 0.00000074T^3 + 59.22T \text{ (III)}_V$$

熱力學的考察部

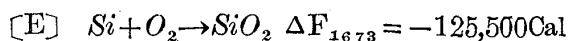
以上にて〔A〕〔B〕〔C〕〔D〕〔E〕〔F〕の各反應系に對する自由エネルギー〔 ΔF 〕の値を絶對溫度 T の函數として誘導したり、依つて任意の溫度に於ける自由エネルギーの變化 ΔF_T を算出せば以上の反應が成立するか否やを熱力學的に決定し得るものにして尙ほ以上の反應中 Slag-formation の（時間的關係を慮外したる）傾向の強弱を覗知し得べし、今鑄造溫度 $T=1673^\circ\text{K}$ 即ち $1,400^\circ\text{C}$ と假定し此の溫度に於ける ΔF_{1673} を計算して各金屬元素一原子當量の酸化に相當する自由エネルギー値を先づ〔A〕〔C〕〔E〕の場合に於て示せば次の如し。



$$\Delta F_{1673} = -47,300 \text{ Cal}$$



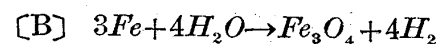
$$\Delta F_{1673} = -107,200 \text{ Cal}$$



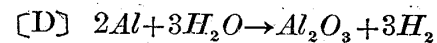
此の3つの場合何れも ΔF_{1673} の値は負値を取る、即ち鑄造溫度 $1,400^\circ\text{C}$ に於て何れの金屬も酸素に依り酸化物になる、即ち Slag-formation の發生する事を示すものなり。此の現象は全然疑義を狭む餘地なかるべし、更に以上の計算結果より、Slag-formation の傾向が ΔF_{1673} の絶對値に比例するとせば $\text{Si} > \text{Al} > \text{Fe}$ なる順序にあり、即ち Slag-formation の傾向はシリコンが最大にして鐵が最小となり問題とするアルミニウムは其の中間に位せり。

次に同様なる考察を〔B〕〔D〕〔F〕の場合に於

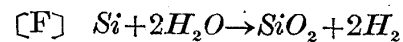
て行へば次の如し。



$$\Delta F_{1673} = 34,900 \text{ Cal}$$



$$\Delta F_{1673} = -411,000 \text{ Cal}$$

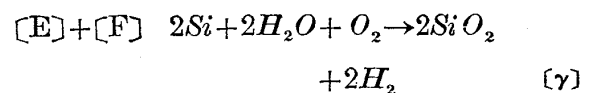
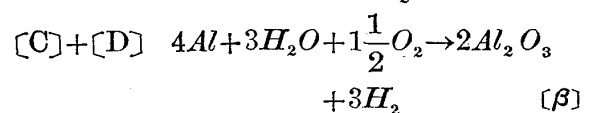
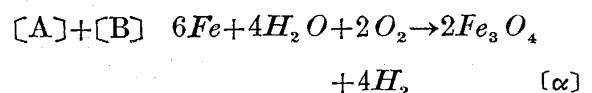


$$\Delta F_{1673} = -23,300 \text{ Cal}$$

以上の3つの場合を見るに〔B〕に於ては $\Delta F_{1673} > 0$ にして〔D〕〔F〕の場合は何れも $\Delta F_{1673} < 0$ なるを知る、故に鑄造溫度 $1,400^\circ\text{C}$ に於ては反應は〔B〕に於ては左より右に進行せざる事を知る、即ち Fe_3O_4 と H_2 との接觸せる場合斯る溫度にては還元反應の進行する事を示すものにて事實と一致せり。

他の2つの場合は即ちアルミニウム並にシリコンは斯る溫度にては水を分解し水素瓦斯を發生し自らは酸化物 Al_2O_3 SiO_2 となる、即ち水の分解に由る Slag-formation の起る事を示すものなり。

次に考へらるゝ事は若し鑄造の際生型を使用するとせば Slag-formation は空氣中の酸素と水分並に生型の含有する水分に依る化學反應を考へざるべからず、依つて熱化學的に次式に示す如き化學反應を得べし。



然して自由エネルギーに關しては同様に Additive-law が成立する爲め、前述と同様に〔 α 〕〔 β 〕

[γ] の各反應に對する ΔF_{1673} を各金屬元素の一原子當量に對して求むれば次の如し。

$$[\alpha] \quad \text{に對して} \quad \Delta F_{1673} = -12,400 \text{Cal}$$

$$[\beta] \quad \text{"} \quad \Delta F_{1673} = -148,300 \text{Cal}$$

$$[\gamma] \quad \text{"} \quad \Delta F_{1673} = -148,800 \text{Cal}$$

即ち全體として Slag-formation の傾向は $Si > Al > Fe$ の順にあり。

結 論

以上自由エネルギー計算結果の比較より、若し只だ單に Slag-formation が アルミニウム含有鑄鐵鑄造作業困難の主因とせばシリコン含有普通鑄鐵と言へども鑄造作業困難なるべきなり、然も尙ほアルミニウム含有鑄鐵が普通鑄鐵に比し鑄造困難とせば最早其の原因を該鑄鐵の Slag-formation の著大なるに問ふべきものにあらず、恐らく鑄造の際發生する酸化物 Al_2O_3 の物理的、化學的性質に歸すべきものなるべし、今 Al_2O_3 並に SiO_2 の熔融溫度を見るに前者は $2,050^\circ C^{1)}$ 後者は $1,700^\circ C^{2)}$ なり、故に假定せるが鑄造

と存すべきなり、然る SiO_2 は完全なる Acidic-Property を有する爲め共存状態にある Basic-Slag Fe_3O_4 と結合し熔解溫度低き Silicate に變化し易きに反し Al_2O_3 の如き amphoteric material は Fe_3O_4 との結合力、 SiO_2 に比し弱かるべし依つて Aluminate-formation に依る熔解溫度の低下來し難く、斯くの如くして鑄造困難の問題は Silicate-formation, Aluminate formation に轉移するものなるべし、依つてこれ等の現象を研究し更に Silicate, Aluminate の化學的、物理的性質を研究し以て適當の flux を撰定せば鑄造困難は解決さる溫度にて一旦發生したる此等の酸化物は已に固體ならん。

三菱長崎造船所に於てアルミニウム含有鑄鐵の研究結果殆んど普通鑄鐵の鑄造と大差なき容易さを以て鑄造することを實證せられたり。即ち flux の撰定に依り解決されたるものなるべし。

終に該報告の發表を許可されし三菱造船所長莊田參事に深謝す。

1). 2). Landolt-Börnstein-Roth.