

製 鋼 用 化 學 平 衡 論

(日本鐵鋼協會第 19 回講演大會講演 昭和 14 年 4 月)

梅 澤 光 三 郎*

THEORETICAL CHEMISTRY FOR STEEL MELTING

M. Umezawa

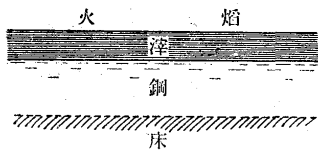
SYNOPSIS:—In the theoretical chemistry for steel melting, only the equilibrium-constants for the chemical reactions has been hitherts dealt with. The author considers, however, that this problem is not so simple, whilst no body ever attained to its practical solution.

The problem for steel melting must be a problem to find the condition of equilibrium for the whole system of slag and metal at their practical temperatures. Various chemical elements and chemical compounds exist both in the steel and the slag. At the surface between them various physical phenomena and chemical reactions take place and all these phenomena should mutually be in an equilibrium.

In this paper, are described the theory of such chemical equilibrium and its practical applications for the theoretical analysis of the actual steel-melting.

特殊鋼の製造に關する問題中“熔解”に關するもの程重要で、而も不可能なものはあるまい。本著は斯くの如き

第 1 圖



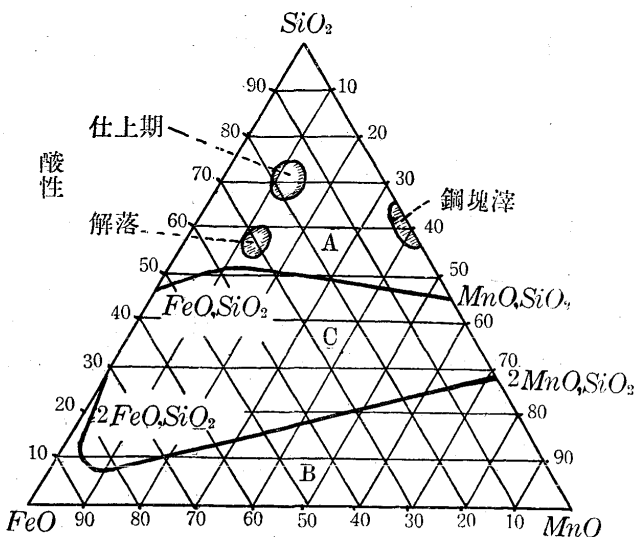
“熔解”を定量的に取扱ふ方法に就て述べたものである。その要領は、第 1 圖に示す如く、相接觸せる滓と鋼とを一系と

見、この系に就て滓内、鋼内並に接觸面に關し考察を遂げたる後全體としての平衡條件を作るのである。

I 滓 内 反 應

實際問題では CaO , P_2O_5 , Al_2O_3 等も入て來るが、説

第 2 圖



* 神戸製鋼所

明を簡單にするため先づ $FeO \sim MnO \sim SiO_2$ 系の熔滓を考へることとする。この系の状態圖は第 2 圖の如くである

(1) 熔滓の化學組成 従來の研究に於ては酸性鋼滓に於ても $(FeO)_2SiO_2$, 或は $(MnO)_2SiO_2$ 等を滓内の複鹽と見做す傾きがあつた。この假定は正しくない。

今熔滓の組成を表す點を第 2 圖の状態圖に記入し、その點が A, B 或は C であるとすると各熔滓内の主成分は各の點を圍む最小多角形の頂點に當る化合物でなければならぬことになる。

則ち、A の主成分は SiO_2 , $FeO \cdot SiO_2$, 及 $MnO \cdot SiO_2$

B の主成分は FeO , MnO , $(FeO)_2SiO_2$ 及 $(MnO)_2 \cdot SiO_2$

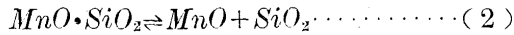
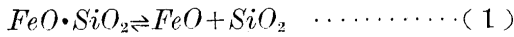
C の主成分は $FeO \cdot SiO_2$, $MnO \cdot SiO_2$, $(FeO)_2SiO_2$, $(MnO)_2SiO_2$

斯く滓 A は遊離の SiO_2 を多量含有するが故に酸性、滓 B は遊離の FeO 及 MnO を多量含有するが故に鹽基性、而して滓 C は遊離の FeO , MnO 或は SiO_2 の何れをも含有すること少きを以て中性である。従來滓の性別は明確でなかつたが、本著では以上の如く分類することとする。

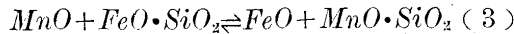
併て方法(1)が固態の滓に就て成立することは説明する迄もない。熔融状態の滓に於ては此の事は何んとなく信じ難いが、状態圖の熔融溶相内の任意の點より冷却して得らるゝ化合物の種類は冷却速度に無關係であるから熔融溶相内の化合物と固態に於る化合物とは同種のものでなければならぬ。即ち方法(1)は熔融溶相の鋼滓に對しても適用し得ることとなる。

(2) 滓内化學反應 滓の問題を解くには(1)節の方法によりその主成分を先づ定め、次にその主成分の解離並に各主成分間の反應とを考へなければならぬ。

先づ、酸性鋼滓に於ては解離は簡単に

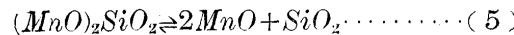
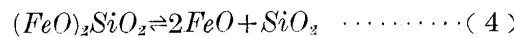


この他、更に解離によって生じたる FeO 及 MnO のために

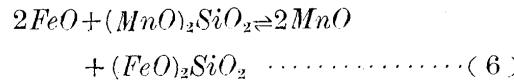


なる反應が起るとすれば酸性鋼滓の問題としては最も嚴密な答を得る。併し遊離の FeO 及 MnO は微量であるのであるからこの第3式は省略してもよからう。

次に、鹽基性鋼滓の解離に就て考へて見るに、主成分中 $(FeO)_2SiO_2$ 及 $(MnO)_2SiO_2$ は解離すると夫々 $FeO \cdot SiO_2$ 及 $FeO \cdot SiO_2$ を生じ得るが、兩者は何れも主成分でないため微量で、従てその兩者が更に解離して FeO , MnO 及 SiO_2 等を生じたとしてもそれは省略し得る程微量でなければならぬ。従て鹽基性鋼滓の解離を考へるには

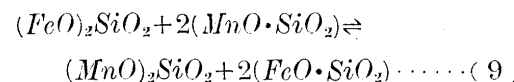
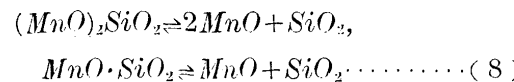
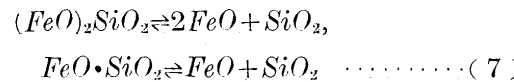


及び



を取扱へばよろしい。而して解離によって生ずる SiO_2 は微量であるから他の化合物に影響を及ぼさないと見做してよい。

最後に、中性鋼滓であるが、その解離反應は



猶解離の結果、滓の成分の數が増し之は相律にも影響しさに思へるが、解離の結果新生したる化合物は獨立の成分ではないから自由度には關係しない、併し融點降下の如く溶質分子の數に關係ある現象に對しては適當な考慮を拂はなければならぬ。

(3) 聯立反應の例解 次に聯立反應の解き方を述べる。聯立反應の一般的解法はまだ文献に見えないようであるが、その最も簡單なる例として酸性鋼滓の化學組成を解いてみよう。

鋼滓の完全分析を滓 1cc 當り $FeO = \xi\%$, $MnO = \eta\%$, $SiO_2 = \zeta\%$, 又滓内化合物の濃度を 1cc 當り mol% を以て表はし、 $FeO = x$, $MnO = y$, $SiO_2 = z$, $FeO \cdot SiO_2 = X$, $MnO \cdot SiO_2 = Y$; 尙反應速度恒數を右行に對し R , 左行に對し R' とし各を反應式別に R_1, R'_1 の如く區別して記すことにすれば、前(2)節の反應(1),(2),(3)に對し夫々次の如き速度 (V_1 は反應(1)の右行速度、他は之に倣ふ)式を得る。

$$V_1 = R_1 X - R'_1 xz \quad V_2 = R_2 Y - R'_2 yz$$

$$V_3 = R_3 y X - R'_3 x Y$$

又量關係として

$$\xi = x + X \quad \eta = y + Y \quad \zeta = z + X + Y \quad \dots\dots\dots(10)$$

然るに鋼滓は單獨に即ち鋼等と接觸せず存在してゐるのであるから ξ, η 及 ζ は何れも不變である。又平衡状態に於ては x, y, z, X , 及 Y 等も不變である。之等の諸條件を式(10)に代入すれば互に獨立せる2個の條件が得られる。即ち、

$$X = \text{不變} \quad Y = \text{不變}$$

然るに $X(FeO \cdot SiO_2)$ は V_1 によつて減じ亦 V_3 によつても減ずるから、 $X = \text{不變}$ といふ條件は

$$-V_1 - V_3 = (R'_1 z + R'_3 Y)x - (R_1 + R_3 y)X = 0$$

$$\text{同様に } Y = \text{不變の條件より}$$

$$-V_2 + V_3 = (R'_2 z + R_3 X)y - (R_2 + R'_3 x)Y = 0$$

$$\dots\dots\dots(11)$$

(10) 及 (11) なる5個の式を解けば未知數 x, y, z, X 及 Y を求めることが出来る。以上の方法は一般的である但し反應速度恒數は之をすべて既知とする。

(4) 聯立反應の實驗的解法 前節の如くして鋼滓の眞組成を求めることは仲々容易の業ではない。特に今日の如く反應速度恒數の値の知れてゐない場合には前節の解析は殆ど不可能である。そこで反應速度恒數を求めるためにも或は前節の方法を容易化するためにも鋼滓の組成を解くには實驗を加味するのが得策となる。例へば今何等かの方法により遊離の FeO 即ち前節の諸式に於る x が求まるとしよふ。 y 即ち MnO 従て X 或は Y 或は z 等は直ぐに解き得ることになるのである。

併して滓の組成の中で直接知りたき化合物は大抵の場合

FeO MnO, CaO 等の鹽基性酸化物である。それは、酸性鋼滓に於てはその中の鹽基性酸化物さへ求めればその遊離 SiO₂ は前節の方法に依り之を容易く求めることが出来又鹽基性鋼滓ではその遊離 SiO₂ を知りたい場合が殆ど起らないからである。そこで鹽基性酸化物の測定方法を考へてみるに、

i) 遊離の FeO は

a. 熱天秤を用ひ、粉末にした滓を

(イ)還元氣中(例へば H₂)に於て加熱し時間~重量曲線を測定し、考察の上 FeO を定める。

(ロ)酸化氣中(例へば air)に於て加熱し(イ)の場合と同様にして FeO を定める。

(ハ)酸に浸け重量減と時間との關係を求め上と同様にして FeO を定める。

b. 粉末にした滓を 600°C に加熱し H₂ を以て還元して FeO を金屬鐵となし、之を適當なる酸を以て溶かし Fe を定量することにより FeO を定める(九州大學井上先生案)

ii) 遊離の MnO も FeO と同様にして定量出来るだらう

iii) 遊離の CaO を求めたい場合が起るが、CaO は水に溶けて Alkali 性を呈するから滓を水に浸け濾液について alkalimetry を行へば定まる、このとき他の alkali の存否に注意せなければならぬ。この方法によるときは鹽基性平爐鋼滓内の遊離 CaO は 30~40% で状態圖の示す通りになるが、酸性平爐鋼滓では 10% の CaO を含有する場合に於ても遊離の CaO は極めて微量である。即ち酸性平爐鋼滓内の CaO は悉く複鹽となつてゐることが判る。

iv) 最後に FeO と MnO とが共存してゐる場合兩者を區別する方法であるが、次のよふにしては如何?

MnO は 1,000°C 以上でなければ H₂ を以てしては殆ど還元されない。之に對し FeO は 600°C で容易に還元される、故に、熱天秤を用ひる還元試験に於て 1,000°C 以下で還元せられたものは FeO 又酸化試験では、(FeO+MnO) が一緒に比較的低温で酸化するからその全酸化量より前の FeO を減ずれば MnO が求まるであらふ。

(5) 近似的解法 鋼滓内の組成に於て、極微量のものが他の化合物に及ぼす影響は之を省略することが出来、その結果鋼滓の問題は著しく單化せられる場合がある。例へば酸性鋼滓では FeO 及 MnO 及 CaO 等の鹽基は悉く

微量であるから之等を省略出来るとするならば反應(3)は省略され、又鹽基性鋼滓では反應(4)及(5)を夫々單獨に考へることが出来る。又中性鋼滓では鹽基性鋼滓の場合と同様に反應(7)及(8)を考ふれば足りることになる。併し斯くの如き省略は省略し得る化合物を實驗によりて確めたる後になすのが安全である。

先づ酸性鋼滓では FeO 及 MnO を省略し得るから、前(3)節の記號を使用し $\xi = X, \eta = Y, \zeta = X + Y + z$, 從て $z = \zeta - (\xi + \eta)$, 又遊離の FeO は解離反應(1)によつて生ずるから、 $R_1 X = R'_1 x z$;

$$\therefore x = \frac{R_1}{R'_1} \frac{X}{z} = \varepsilon_1 \frac{\xi}{\zeta - (\xi + \eta)}$$

但し $\varepsilon_1 = R_1/R'_1 =$ 平衡恒數

同様にして、 $y = \varepsilon_2 \frac{\eta}{\zeta - (\xi + \eta)}$ 但し $\varepsilon_2 = R_2/R'_2$

次に鹽基性鋼滓に就て述べよふ。この鋼滓に於ては SiO₂ を省略し得るから、

$$\begin{aligned} \xi &= x + 2X \\ \eta &= y + 2Y \\ \zeta &= X + Y \end{aligned} \dots\dots (13)_1$$

又反應(6)の平衡恒數を ε_0 と置けば

$$x^2 Y = \varepsilon_0 y^2 X$$

これ等4個の方程式を解けば未知數 x, y, X 及 Y が求まる。SiO₂ は解離反應(4)及(5)より生ずるから、

$$\text{遊離の SiO}_2 = (X/\varepsilon x^2) + (Y/\varepsilon y^2) \dots\dots (13)_2$$

斯くして鹽基性鋼滓も比較的簡単に解かれる。中性鋼滓に就ては鹽基性鋼滓と同様に取扱へばよろしい。

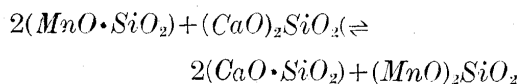
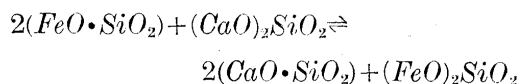
猶以上の方法は省略し得る項を實驗して確めなくとも、近似的には常に使用出来ると思へてよい。

(6) CaO を含有する酸性鋼滓 酸性平爐法の鋼滓は CaO を含有しない場合もあり、又鋼塊の押湯鋼滓は殆ど CaO を含有しない。從て、前述の如き FeO~MnO~SiO₂ 系の考察をそのまま適用し得る場合もあるが、之を一段擴張して CaO を含有する場合となせば實用に頗る重寶なものとなる。

先づ酸性鋼滓の場合に就て考へて見るに、CaO を稍多量含有せしむるも、遊離 CaO は省略し得る程微量である。從て CaO は CaO·SiO₂ 或は (CaO)₂SiO₂ なる化合物となつてゐる筈である。酸性鋼滓の中に CaO·SiO₂ が存在し得ることは明であるから、問題は (CaO)₂SiO₂ なる化

化合物が酸性鋼滓の中に存在し得るや否やといふことになる。この問題は次の如く考へれば解ける。

$(CaO)_2SiO_2$ は $(CaO)SiO_2$ よりも一層鹽基性に近い、そこで $MnO \cdot SiO_2$ 或は $FeO \cdot SiO_2$ との間に次の如き化學反應が起る筈である。

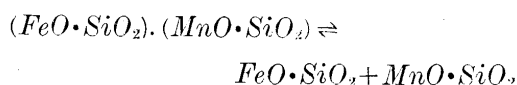


然るに兩反應式の右邊に於て $(FeO)_2SiO_2$ 並に $(MnO)_2SiO_2$ は酸性鋼滓に於ては何れも微量である。之に對し $CaO \cdot SiO_2$ 並に左邊の $FeO \cdot SiO_2$ 及 $MnO \cdot SiO_2$ の濃度は甚大きい。故に平衡状態に於ては $(CaO)_2SiO_2$ の量は $(FeO)_2SiO_2$ 或は $(MnO)_2SiO_2$ 等と同一 order の量でなければならぬ。則ち $(CaO)_2SiO_2$ は微量でなければならぬ。之と全く同様の考へ方により $(CaO \cdot FeO)SiO_2$ 或は $(CaO \cdot MnO)SiO_2$ 等も微量であることが推定される。

而して上の考へ方によれば一般に相隣る次數の鹽基(或は酸)でなければ一の溶相の中には共存出来ないこととなる。

さて CaO は又 $(CaO \cdot SiO_2) \cdot (FeO \cdot SiO_2)$ 或は $(CaO \cdot SiO_2) \cdot (MnO \cdot SiO_2)$ 等の如き複鹽間の化合物として存在し得るかも知れない。併し之等は次の如き考へ方により存在しないことが判る。

即ち、もし斯くの如き種類の化合物が存在し得るならば酸性鋼滓の中に $(FeO \cdot SiO_2) \cdot (MnO \cdot SiO_2)$ も存在し得るであらふ。その解離を考へて見るに、



この反應は一見可能である。併し化合が起るためにはその成分が相反する性質即ち結合力を有する必要がある。然るに $FeO \cdot SiO_2$ 及 $MnO \cdot SiO_2$ 等は何れも中性に近く且つ次數の等しき複鹽であるから、両者が強く化合することはなからふ。 $(FeO \cdot SiO_2) \cdot (MnO \cdot SiO_2)$ なる化合物が酸性鋼滓の中に殆ど現はれないのは恐らくこのためで、この考へ方によるときは、 $(CaO \cdot SiO_2) \cdot (FeO \cdot SiO_2)$ 或は $(CaO \cdot SiO_2) \cdot (MnO \cdot SiO_2)$ 等の化合物は酸性鋼滓の中には殆ど存在しない。

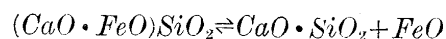
要之、酸性鋼滓内に CaO を含有せしむる場合鋼滓の主成分は $FeO \cdot SiO_2$, $MnO \cdot SiO_2$, $CaO \cdot SiO_2$ 及 SiO_2 である。従て、この場合の鋼滓の組成は CaO の分析を CaO %mol/cc, $CaO \cdot SiO_2$ の濃度を L , その他の記號を第3節

で説明せる通りとすれば、 $X = \xi$, $Y = \eta$, $L = CaO$, $z = \zeta - (\xi + \eta + CaO)$; 亦遊離の FeO 及 MnO は近似式(12)により

$$\left. \begin{aligned} x &= \varepsilon_1 \frac{\xi}{\zeta - (\xi + \eta + CaO)} \\ y &= \varepsilon_2 \frac{\eta}{\zeta - (\xi + \eta + CaO)} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (14)$$

(7) CaO を含有する非酸性鋼滓 酸性鋼滓の場合

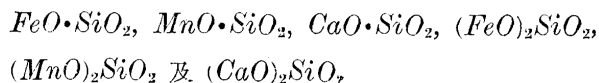
と全く同理により、非酸性鋼滓即ち中性若しくは鹽基性の鋼滓に於ても $(CaO \cdot SiO_2)$ 或は $(CaO)_2SiO_2$ 等の硅酸石灰と $(FeO \cdot SiO_2)$, $(FeO)_2SiO_2$, $(MnO \cdot SiO_2)$, $(MnO)_2SiO_2$ 等の硅酸鹽とが結合せる化合物は殆ど存在しないらしい。又 $(CaO \cdot FeO)SiO_2$ 或は $(CaO \cdot MnO)SiO_2$ 等も殆ど存在しないらしい。その理由も酸性鋼滓の場合と同様である。即ち鹽基性鋼滓内に $(CaO \cdot FeO)SiO_2$ の解離を考ふるに



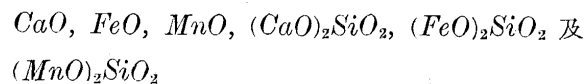
然るに FeO の濃度は高いが $CaO \cdot SiO_2$ は鹽基性鋼滓に於ては微量であるから $(CaO \cdot FeO)SiO_2$ も微量のものでなければならぬ。同様のことが $(CaO \cdot MnO)SiO_2$ に就ても成立する。亦中性鋼滓に於ては FeO が微量で $CaO \cdot SiO_2$ の濃度が高いと假定することにより鹽基性鋼滓の場合と等しい結果を得るのである。

以上は之を要するに、非酸性鋼滓に於ては CaO , $CaO \cdot SiO_2$ 及 $(CaO)_2SiO_2$ とを考へれば足る、而して酸性鋼滓の場合に説明せる如く次數の相隣る鹽基でなければ共存出来ないから、

中性鋼滓の主成分は

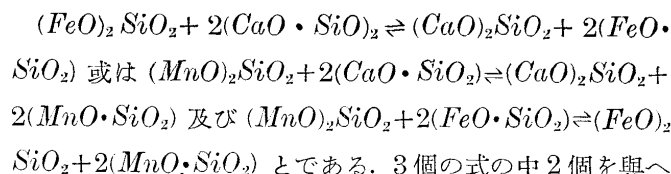


鹽基性鋼滓の主成分は



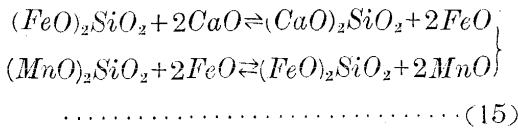
となる。而して主成分間の平衡反應は

中性鋼滓に於て



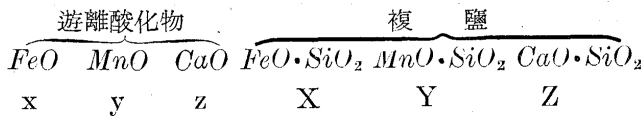
とである。3個の式の中2個を與へると他の1個の式は必然的に定まるので、獨立の反應としては任意の2個を用ふればよい。同様にして鹽基性鋼滓に

於ては



而して中性鋼滓と鹽基性鋼滓の主成分間の平衡反應とは形が全く相等しい。

次に鹽基性鋼滓の解き方を参考迄に示さんに、上掲平衡反應の平衡恒數を順次 ϵ_{15} 及 ϵ_6 と置き、且濃度記號を



又完全分析を $FeO = \xi$, $MnO = \eta$, $CaO = \zeta$, $SiO_2 = \Sigma$ とすれば

$$\left. \begin{aligned} \text{量關係として} \quad \xi &= 2X + x \\ \eta &= 2Y + y \\ \zeta &= 2Z + z \\ \Sigma &= X + Y + Z \\ \text{平衡關係は} \quad Xz^2 &= \epsilon_{15} Zx^2 \\ Yx^2 &= \epsilon_6 Xy^2 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (16)$$

上式の未知數は6個 (x, y, z, X, Y 及 Z) であるから之を聯立方程式として解けば鹽基性鋼滓の組成を解いたことになる。併し(16)式はそのまゝでは解けないから之に實驗を加味し、例へば遊離 CaO 或は遊離 FeO を實測して他の或未知數を求めるのがよろしい。

II 鋼 内 反 應

熔鋼に關する研究中從來好んで取扱はれた問題は C, Si, Mn 等の脱酸元素に就いて溫度對脱酸平衡の恒數を求めることであつた。本章に於て考察する問題は平衡恒數を求めることではなくて恒溫の下に於る反應の諸性質に關する考察、各種脱酸元素の共存状態に於ける平衡條件、溶解限の求め方並に析出問題の取扱い方等である。

(8) 脱炭反應の考察 脱炭反應に關しては古來幾多の研究があるが、まだ充分とは言へないらしい。

脱炭反應の化學式として廣く一般に用ひられてゐる式は



式中 FeO 及 C は熔鐵に溶けてゐる一酸化鐵及炭素とで、反應が右行すれば氣相の CO を生じ熔鐵が残るといふのである。而して該反應は CO 氣相と熔鐵との接觸面に於てのみ起るものの如く考へられてゐる向きが多い。併し著者の考察によれば上の反應は熔鐵中にも起るとなすべきで

ある。

假にもし、反應が氣相と熔鐵との接觸面のみにて起るとするならば CO は熔鐵に溶けないとせなければならぬ。

CO が熔鋼或は熔鐵に溶けないとすれば、熔鋼中に CO 氣泡の生ずる事實の説明が困難となる。之は氣泡の素 CO が熔鋼中に存在し得ないことになるからである。併し之を反應(17)の右行により生じたる CO が直ちに析出して氣泡を造たのであると見ることも出来よう。斯く解釋すれば熔鋼中に於て $Fe=O$ 或は $C=O$ となる迄造泡反應は終息出来ないこととなるから、酸素を含有する鋼には炭素が存在出来ないこととなり、又炭素を含有する鋼には酸素が存在出来ないといふ矛盾に遭遇する。

以上の如き理由により CO は鋼中に溶解出来、從て脱炭反應は鋼中に於ても起るとせなければならぬ。

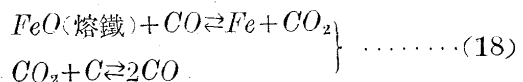
上の如き方法によれば鋼中に MnO, SiO_2 或は Al_2O_3 等も溶解出来ることが判る。而して一般に、熔鐵に溶解し得る元素の酸化物は熔鋼に溶解し得ることとなる。

從來 SiO_2 や Al_2O_3 等が鋼に溶けないと見做れる傾きにあつたのは溶解度が何れも微量で分析困難なるためであらう。G. T. Motok (American soc. for metals. 1936) は鋼中の酸化物は各自還元される溫度を異にするとして、或る平爐鋼に對し實驗的に次の如き値を出した。

第 1 表

酸化物	還元溫度	O%
FeO	1,030°C	0.047
MnO	1,180 "	0.009
SiO_2	1,325 "	0.005
Al_2O_3	1,580 "	0.012
計		0.073%

次に反應(17)を以てして種々説明し難い現象の起ることより、的場博士(本誌昭9年及昭10年)は $Fe \sim C \sim O$ 系を研究し脱炭反應は



なる兩反應の聯立せるものと見る可きであることを唱へてゐる。

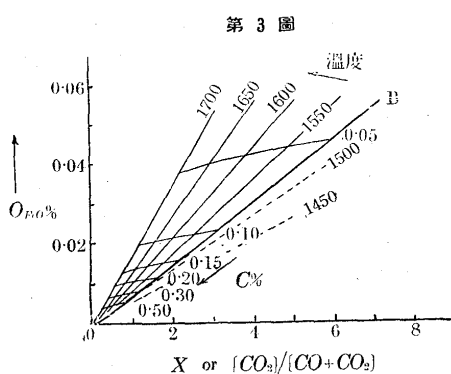
その後更に最近に、荻井氏(本誌昭12年)は的場博士の結果に H_2 の影響を加味すれば、脱炭に關する實驗結果は一層綺麗に整頓せられるものであることを示した。

備て、吾々の今の問題に於ては H_2 は之を考へない、從

て脱炭反應としては的場博士の結果を用ひればよろしい。
第3圖は氣圈の酸化性を表はす數(x) 温度(°C) 炭素量(C%) 及熔鋼に溶けてゐる FeO (O_{FeO}%) との關係を圖示したものである。

猶計算は的場博士の結果に従ひ、酸化性を表はす數xは氣相の組成を CO₂ 及 CO とするときの CO₂ の容積百分率である。又圖に於て曲線 OB は Fe-C 系の凝固に對する液相線で、この液相線以下の状態並に吾々の經驗する最高度約 1,700°C 以上の状態とは孰れも之を省略した。

次に、脱炭反應を(18)式の如き2種の反應の聯立せる

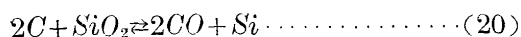
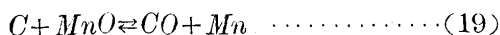


第3圖

ものとして解くことは甚だ不便である。幸ひその兩式を整理してみるに、炭素量 0.20% 以上そして酸化が左程著しくない場合には脱炭生成

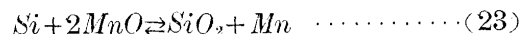
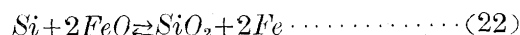
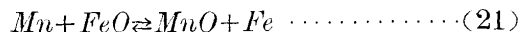
物の一なるガスは主として CO で、その中の CO₂ は省略し得る程少い。又反應が定常に近い状態で變化しつつある場合の速度は反應(17)のものに殆ど等しい。則ち脱炭平衡は第3圖によりて之を求め、脱炭を取扱ふのには式(17)によればよろしい。

脱炭反應に關して猶注意すべきは FeO の還元のみによつて脱炭が起るものではないといふことである。之は言ふ迄もないことかも知れないが、脱炭は FeO のみならず MnO 或は SiO₂ 等を C 或は CO が還元することに依ても起るとすべきである。但し Al₂O₃ は製鋼温度に於ては C 或は CO に殆ど還元されない。之等の反應も FeO の場合と同様に



併し後節に於て説明する如く熔鋼に對する MnO 及 SiO₂ 等の溶解限は FeO の溶解限よりも甚低く從て溶解量も少い。又 C が MnO 或は SiO₂ 等を還元するのは FeO を還元するよりも甚だ困難であることは明白である。故に上の反應(19)及(20)は起り難いのみならず、よし起り易しとするも酸化物の量が少いため反應量は省略し得る程少い。從て熔鋼の脱炭反應は多くの場合式(17)を以て足るのである。

(9) 鋼内聯立反應 Si 及 Mn の脱炭反應を考へてみるに Mn は MnO 以外の酸化物に作用し得可く、Si は SiO₂ 以外の酸化物に作用し得可し。併し C の脱炭反應と同様に FeO 以外の酸化物は量少く且 Mn が SiO₂ を還元するのは困難であるから、



猶反應(23)の MnO は一般には微量であるからこの反應も場合によりては省略してよろしい。併し Si 或は Mn を添加して熔鋼を鎮靜すれば FeO は減じ反對に SiO₂ 及 MnO が増すから反應(23)は省略出来なくなるであらふ。次に上記諸反應の平衡が同時に成立つ條件を求めてみよう。

$$CO \text{ の増加速度} = \dot{g} = R_{17}(fC - \epsilon_{17}g) \quad \dots\dots(24)$$

$$MnO \text{ の増加速度} = \dot{m} = R_{21}(fMn - \epsilon_{21}m) \quad \dots\dots(25)$$

$$SiO_2 \text{ の増加速度} = \dot{s} = R_{22}(f^2Si - \epsilon_{22}s) \quad \dots\dots(26)$$

$$\text{式(23)の右行速度} = \dot{s}' = R_{23}(m^2Si - \epsilon_{23}sMn^2) \quad \dots\dots(27)$$

但し、R 及 ε は夫々速度恒數及平衡恒數; suffix nr. は反應式の番號、その他は Fe を 1 とする mol%/cc の濃度で f, g, m 及 s は夫々 FeO, CO, MnO, SiO₂ 等である。

次に平衡條件を求めんに、平衡の状態に於ては C, Si, Mn, Fe, CO, FeO, MnO, SiO₂ 及全酸素量 O 等悉く不變である。從て

$$\left. \begin{aligned} (C) &= C + g \\ (Mn) &= Mn + m \\ (Si) &= Si + s \\ (Fe) &= Fe + f = 1 \\ (O) &= g + m + 2s + f \\ CO \text{ に關し } \dot{g} &= 0 \\ \text{即ち } fC &= \epsilon_{17}g \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(28)$$

MnO の増加は (m - 2s') に等しいから m - 2s' = 0 より

$$R_{21}(fMn - \epsilon_{21}m) - 2R_{23}(m^2Si - \epsilon_{23}sMn^2) = 0$$

SiO₂ の増加は (s + s') に等しいから

$$R_{22}(f^2Si - \epsilon_{22}s) + R_{23}(m^2Si - \epsilon_{23}sMn^2) = 0$$

以上 8 個の方程式を聯立と見て解けば 8 個の未知數 c, g, Mn, m, Si, ε, Fe, f を定めることが出来る。

以上は稍嚴密なる計算方法であるが(27)を省略し得る場合には s' = 0 となるから平衡條件は MnO に對し

$$fMn = \epsilon_{21}m \quad \dots\dots\dots(29)$$

SiO_2 に対し

$$f^2 Si = \epsilon_{22} S \dots \dots \dots (30)$$

而してこの兩式より

$$f = \frac{\epsilon_{21} Mn}{Mn} = \sqrt{\frac{\epsilon_{22} S}{Si}} \dots \dots \dots (31)$$

猶以上の諸關係は溶質の濃度が總て溶解限内にある場合のみ成立するものである。例へば MnO 及 SiO_2 が共に溶解限内にある場合には關係 (31) 式を以て f を定めることが出来る。この f 並に熔鋼の含炭量 C とより (28) 式の g が求まるがこの g の値は CO の溶解限内にある必要がある。即ち (28) 式の g は一定ではなく従て fC の値は必ずしも定數ではない。この事柄は fMn ; $f^2 Si$ 等に就ても言へることで、從來平衡状態に於て此等の値を屢々定數の如く取扱たのは正しくない。又熔鋼中の酸素は種々の酸化物となつてゐるものであるから假りに全酸素を一定なりとするも一の酸化物は成分を變へることによつて増減出来るものである。

(10) 酸化物の溶解限 製鋼用鋼滓に就ては溶解限は殆ど問題にならないが、鋼に對する酸化物の溶解限は是非必要な數値である。熔鋼の脱酸は酸化物の濃度が溶解限を越へるために行はれるのであるが、これを調べるには溶解限を知る必要がある。言ふ迄もなく溶解限は Vanthoff の溶解に関する觀念によつて決定せらるべきであるが、この方法を熔鋼に直接適用することは出来ない。

i: 滓に對する酸化物の溶解限 温度を高めると滓内の酸化物は大抵の場合溶込んでしまふ。事實製鋼に於て、酸性鋼滓内に異相の酸化物を見ることはなく、鹽基性鋼滓は黒いために觀察困難であるが、中性鋼滓或は鋼塊の押湯鋼滓等も單相である。併し鋼塊の押湯鋼滓にありては鋼種 (例 $Ni \cdot Cr$ 鋼) により異相らしきものを見ることがある。猶 F. Körber (前出) の言ふ如く遊離の SiO_2 が異相として普通の酸性鋼滓の中に顯はれることはない。

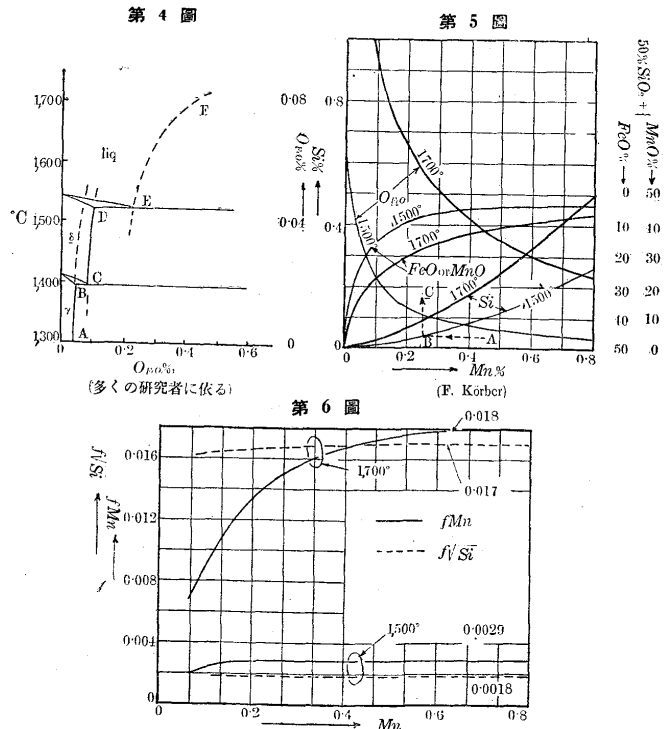
ii: 鋼に對する FeO の溶解限 苦心する迄もなく既に行はれたる多數の實驗により完成せられたる状態圖を利用すればよい。第4圖はその状態圖で AB , CD 及 EF は夫々 γFe , δFe 及熔鐵に對する FeO の溶解限曲線で、各曲線を延長すれば圖示の状態よりも一層高温度或は一層低温度の溶解限が判る。

鋼には C , Si , Mn 等の元素が溶けてゐて、微弱乍ら何れも分壓を呈する筈であるから溶解限は第4圖のものより

多少低い筈であるが、之を考慮する必要は殆どあるまい。併し微量の第3元素が溶解限に及ぼす影響の輕視出来ない事實あることより一見上の速斷は許されないよふである。併しそれは溶解限の低下に依るのではなくして添加せられたる第3元素の化學反應に因らしく、溶解限の降下に及ぼす微量の第3元素の影響は何處迄も Vanthoff の觀念を基とし微少であるとすべきであらふ。例へば 0.3% の酸素を含有する純鐵に 0.2% C を含ましむれば O は 0.01% 位迄減少する。之を微量の C が O の溶解限を 0.3 より 0.01% に低下せしめた結果と見られないこともないが、明に之は溶解限の降下に因るのではなくて反應 (18) の平衡に因るのである。この様な理由を以て吾々の溶解問題では FeO の溶解限を第2表に示す如きものとする。

第 2 表
鋼に對する O_{FeO} の溶解限 (%)

溫度 °C	熔 鋼	δFe	γFe
1,700	0.40		
1,500	0.21	0.11	0.05
1,400	0.19	0.10	0.04



iii: 熔鋼に對する MnO 及 SiO_2 の溶解限 之等酸化物の溶解限はまだ求まつてゐない。次に述べる方法は著者の新案である。

F. Körber (St. u. Ei 1934) は $SiO_2 - FeO - MnO$ 系鋼滓の SiO_2 を 50% 即ち酸性鋼滓として實驗し熔鋼に

關し第5圖に示す如き結果を得た。同圖の $Mn-Si$ 曲線は式 (31) に依り

$$Si = \frac{\epsilon_{22}s}{\epsilon_{21}^2 m} Mn^2 \dots \dots \dots (32)$$

であるべきであるが、式中 s 及 m は不定であるから曲線も亦不定である。然るに上の實驗では

- a) 成分を Si 曲線の下の區域のものにして置くと経路 ABC に沿ふ變化が起りこの變化は點 C で停止した。
 - b) Si を増し Si 曲線の上の區域の成分にしておくと Si のみ減少し Si 線に突き當る迄減少するものがある
- この二つの事實に就て考へて見るに上の Si 曲線は宛も MnO の溶解限 SiO_2 の溶解限とに相當するものであることが判る、何んとなれば鋼中の Si や Mn が減少するためには Si 又は Mn は夫々 SiO_2 又は MnO として鋼外に逃れるより他に方法がない。而して SiO_2 又は MnO が鋼外に逃れるためにはその濃度が溶解限を越へなければならぬ。従て Si 曲線は Si 或は Mn の減少し得る極限即ち SiO_2 及 MnO の溶解限を與へるものでなければならぬ。

故に (32) 式に $s = s_1$ (溶解限), $m = m_1$ (溶解限) とおけば $Si-Mn$ の平衡關係は決定される。F. Körber の實驗結果はこの平衡の關係である。従て (29) 及 (30) 式より

$$f Mn = \epsilon_{21} m_1 ; f \sqrt{Si} = \sqrt{\epsilon_{22} s_1}$$

第5圖に就て $f Mn$ 及 $f \sqrt{Si}$ の値を求めて圖示すれば第6圖を得る。斯くの如く $f Mn$ の値は Mn の増加につれ最初次第に増すが $Mn > 0.4\%$ の範圍に入ると殆ど一定となる。この一定値は MnO の溶解限を與へるものでなければならぬ。従て $\epsilon_{21} m_1 = 0.018$ 。又 $f \sqrt{Si}$ の値は Mn 量に拘はらず一定でその値は約 0.017 である。 $f \sqrt{Si}$ の値が常に一定であるのは鋼滓が酸性で遊離の SiO_2 が多量であるから之が熔鋼に溶け込み常に SiO_2 が飽和してゐるためであらふ。之に對し鋼滓が酸性であれば MnO は微量で、この微量の範圍内では Mn の増加と共に MnO は増加出来るのである。

兎に角考察の結果

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_{21} m_1 &= 0.018 \\ \sqrt{\epsilon_{21} s_1} &= 0.017 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (33)$$

さて Schenck 及 Brüggemann (Arch f. d. Eisenhw. 1936) によれば反應 (21) 及 (22) に對しそれぞれ

$$\log(FeO \cdot Mn / MnO) = \log \epsilon_{21} = -6,234/T + 3.026$$

$$\log(FeO^2 \cdot Si / SiO_2) = \log \epsilon_{22} = -11,166/T + 4.495$$

但し T = 絶對溫度, 濃度は化合物の重量% 熔鋼の溫度を $1,700^\circ C$ と與ふれば

$$\epsilon_{21} = 0.743, \quad \epsilon_{22} = 1/14.6$$

従て (33) より

$$\left. \begin{aligned} m_1 &= 0.024\% \text{ as } O_{MnO}; \epsilon_{21} = 0.045\% \text{ as } O_{SiO_2} \\ \text{上と同様にして } 1,500^\circ C \text{ では} \\ m_1 &= 0.0088\% \text{ as } O_{MnO}; s_1 = 0.0220\% \text{ as } O_{SiO_2} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (35)$$

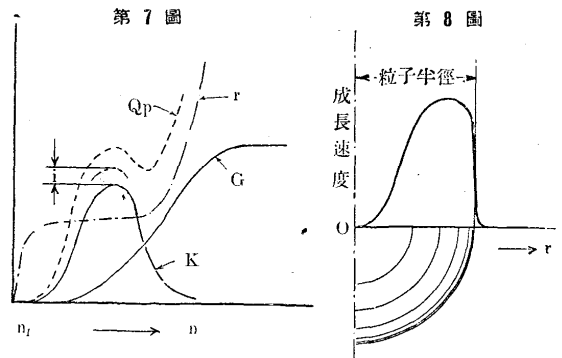
併て、溶解限 (35) は單に概略の値として利用さるべきである。それは次のよふな理由によるのである。

現今に到るも鋼の分析に於て Si 或は Mn は金屬狀態のものと酸化せるものとを區別してゐない。従て平衡に關する實驗結果は何處迄信頼出来るか疑問である。

iv: 熔鋼に對する CO の溶解限 CO の溶解限に關しても iii と同様の考察を行ふことが出来る。

的場博士(前出)の實驗は氣相の酸化性と C の増減とに關するもので之は CO の濃度を溶解限とせる場合の平衡になる。従て的場博士の實驗結果に就ても $C \times FeO$ の値は略一定のものとなつた。それ故に第3圖は CO の溶解限即ち CO の氣泡を生ずるか否かの限界を與へる關係であると見ることが出来る。

(11) 鋼中に起る析出現象 析出の起るためには、濃度が溶解限以上で、且析出の出發點即核を必要とし而して更にその核を生長せしむるものがなければならぬ。之は宛も結晶の生成と同様であるから G. Tammann の所謂結晶核説と同じ形式に依るべきである。即ち溶解限を n_1 , 濃度を n , ($m - n_1$ を過溶量と假稱す) とすれば過溶量と核發生數 K 並に生長速度 G との關係は第7圖の如きものとなる。



先づ或過溶量の溶液より生ずる析出物の大きさ(半徑 cm) は次の如き條件によつて定まる。

液内に半徑 cm なる空球を想像して見るのに、その球

面に液の表面張力が與へる壓力はその半徑に逆比例するものである。析出の第一過程として生ずる核はその徑が極めて小であるからその表面の受ける壓迫は極めて大きい。従てその生成並に生長は困難である。次にこの困難に打ち勝て生長を遂げた粒子はその徑が前よりも大きいからその表面の受ける壓迫は前よりも甚だ少く、従て生長は容易で次第に加速される。最後に生長の急速となりたる結果その析出物の近傍では過溶量が急速に減少し他所より補給せられなければ不足を告げるよふな状態に達する。この状態は言ふ迄もなく粒子生長の停止でこのとき溶質の濃度は粒子の表面に於て溶解限に近からねばならぬ。第8圖は粒子の半徑(r)と生長速度との關係で速度が略零となる所の粒子半徑がその析出物の大いさとなることを示す。

斯くの如き機構によるが故に析出物の粒子半徑は一つの過溶量に對しては略一定で、第7圖曲線rの如くなるものである。過溶量の小さいときは同時に核數も少く従て1個當りの過溶量は比較的多い。従て生長の時間を與へれば過溶量はたとへ少くとも析出物の粒徑は割合に大きい。過溶量が増すと最初核數が急に増加するので析出物1個當りの過溶量は寧ろ減少するよふな状態になる。之は場合によつて異なることは勿論であるが鋼に關する著者の經驗ではこの範圍の過溶量では1個當りの過溶量従て粒徑は殆ど變らないよふである。最後に過溶量が更に増し核數が減ると1個當りの過溶量従て粒徑は極て急激に増加する。所謂鋼浴の沸騰はCOに關するこの最後の場合に屬するもので、白點の素因たる顯微鏡的氣泡はCOに關する第2の状態即ち核數大なる場合に生ずるものである。

楮、熔鋼中に析出したる粒子はStokesの法則に従て浮泛し熔鋼の上表面に脱出する。その速度は

$$V = \frac{2}{9} g \cdot \frac{\rho_m - \rho_s}{\mu} r^2 \text{ (cm/sec)} \dots\dots\dots (36)$$

但、gは重力の加速度、 ρ_m = 熔鋼の密度、 ρ_s = 析出物の密度、 μ = 熔鋼の粘性係數、rは析出物の半徑である。

次に熔鋼内に suspend してゐる析出物の量 p% は析出物が充分に生長した後では核數に比例するから

$$p = 100 \cdot 4/3\pi r^3 \rho_s / \rho_m \cdot K (\%) \dots\dots\dots (37)$$

但、K = 熔鋼 1cc 當粒子數

又鋼内の水平面 1cm² を 1秒間に通過する粒子の量即ち析出物が熔鋼の上面に溜り來る速度 Q_p は 1×V cc 内の粒子量に等しいから之を 1秒間當り熔鋼の重量%を以て表せば、

$$Q_p = 4/3\pi r^3 \rho_s K V \cdot 100 A \dots\dots\dots (38)$$

但、A = 熔鋼上面の面積 (cm²/gr steel)

$$(36) \text{ 及 } (37) \text{ により } = 2/9 g \rho_m (\rho_m - \rho_s) r^2 p A / \mu \text{ (\%/sec)} \dots\dots\dots (39)$$

1,700°C の熔鋼に於ては、 $\rho_m = 7.2 \text{ gr/cc}$; $g = 980 \text{ cm/sec}^2$, $\mu = 0.02 \text{ C.G.S.U.}$ 析出物を sonims とすれば $\rho_s = 2.8 \text{ gr/cc}$

$$\therefore Q_p = 1,720 r^2 p A / \mu \text{ (\%/sec)}$$

熔鋼の中に豫め異物が suspend してゐる場合には之も一種の核で、その核の周圍に生長が起りその異物は漸次除去せられてしまつて鋼中の懸濁物は悉く過溶量の溶質より生ずるもののみとなつてしまふものである。而して此の場合には過溶量と析出速度 Q_p との關係は第7圖曲線 Q_p のよふになる。過溶量が比較的少くて粒子直徑の著く變化せざる間は式(38)はKのみ變數となるから Q_p は核數曲線に略比例するが、過溶量がそれより増して粒子直徑が急増するに到れば K は小さくなるが反對に Q_p は非常に大きくなる。

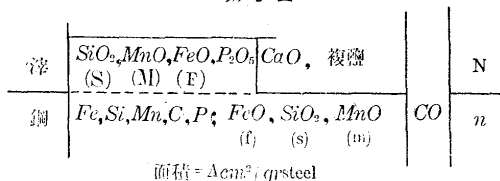
以後この關係を次のよふに書くこととする。

$$Q_p = p(n) \text{ 或は逆に } n = p^{-1}(Q_p) \dots\dots\dots (40)$$

III 異 相 平 衡

滓内及鋼内に於る化學反應を考察せる吾々は次に滓と鋼との接觸に關する諸現象並に滓と鋼を一系と見る場合その系の外的條件を考察せなければならぬ。而してこれ等の考察を全部綜合することにより異相平衡の條件を求めることが出来るのである。第9圖は滓と鋼との接觸状態を圖示したものである。

第 9 圖



(12) 異相接觸面に於る化學反應 第9圖に示せる如く鋼内に Fe, C, Si, Mn, P 等を含有する場合には鋼内には更は CO, SiO₂, MnO, P₂O₅ 及 FeO; 等が溶けてゐると爲すべきである。又滓には SiO₂, MnO, FeO, P₂O₅, CaO 及其等酸化物間の諸複鹽が溶け合てゐる。滓にも CO は溶け得ないわけではないがその量は實測に依ると熔鋼に於ても滓に於ても甚だ微量である。又鋼内にも複鹽が

微量乍ら溶けてゐるとすべきであるが皆滓内のものに比すれば微量である。猶 P 及 P_2O_5 は微量である。

さて異相接觸面に於る化學反應を考察するに當り次の如き假定を設けることにする。

i: 鋼に溶解出來ない金屬の酸化物は熔鋼に作用しない。但し、その金屬の比重は熔鋼の比重よりも大なりとす。

ii: 複鹽と熔鋼とは直接反應を起さない。此の2個の假定は次に説明する如く合理的であると考へらる。

鋼に溶解出來ぬ金屬として Alkaline earth metal 並に Alkali metal とが擧げられる。これ等の金屬は鋼よりも軽い。一例として Ca に就て考へてみよう。 Ca も熔鋼に溶けないことは周知の事實である。故に熔鋼に CaO を接觸せしむるも鋼中に入ることはなく、又接觸面に $CaO + Fe \rightleftharpoons Ca + FeO$ なる反應が進行するとしても生成物たる Ca は熔鋼に溶けず且還元力大なるを以て FeO を還元し、結局反應は最初より起らなかつたと見ることが出来る。即ち CaO と熔鋼とは作用しない。併し Pb の如く熔鋼よりも重い金屬は鋼に溶けなくとも接觸面より鋼中に入ることが出来るから反應は進行し、從て鋼と作用し得ると言はなければならない。複鹽と熔鋼との直接反應例へば $(FeO \cdot SiO_2) + 2Fe \rightarrow 3FeO + Si$ が起らないことは冶金學上常識とされてゐることである。併しこの直接反應の能否に關しては嚴密なる實驗的研究を必要とするものがある様である。茲では單に反應困難と見做すことにしたい。

以上の考察に依り、滓と鋼との接觸面に於る反應に與るものは第9圖に示す如く滓内では FeO, MnO 及 SiO_2 とで、鋼内では Fe, C, Mn, Si, FeO, MnO 及 SiO_2 とである事が略判た。今濃度を表はすに FeO, MnO 及 SiO_2 等を滓内では夫々 F, M 及 S ; 鋼内では夫々 f, m 及 s と置かふ。

滓と鋼との接觸面に起る化學反應を一般的に論ずることは頗る困難であるのみならずその必要もないので次の如く場合を分類して考察すれば便利である。

i: 中性鋼滓: 遊離の FeO, MnO 及 SiO_2 を含有せぬため反應を起さず。

ii: 酸性鋼滓: 遊離の SiO_2 多量なり、之と熔鋼とは作用す。酸性熔解に於る熔落乃至出鋼迄の爐内鋼滓、酸性及鹽基性の鋼塊凝固過程に於る押湯鋼滓等は孰れも酸性でこの場合に屬する。

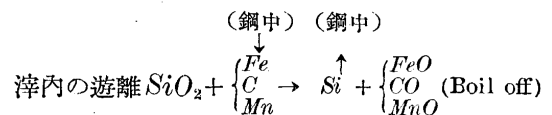
iii: 鹽基性鋼滓: 遊離の FeO 及遊離の MnO のみ多量で、之と熔鋼とが反應する。鹽基性熔解の鋼滓は之に屬

する。

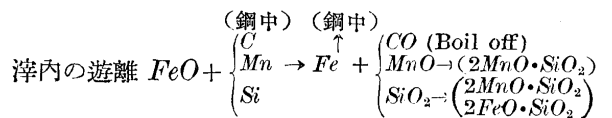
iv: 爐床と熔鋼との反應: 酸性では爐床は略純粹の SiO_2 で之と熔鋼とは反應する、又鹽基性では爐床は MgO 又は dolomite であるが、之は熔鋼中の SiO_2 と作用する。但しこの場合鋼の SiO_2 は僅少であるからその反應は省略してもよろしい。

上記何れの場合にありても反應の取扱ひ方は同様であるが、酸性鋼滓の場合にはその遊離 SiO_2 と反應するものは Fe, C 及 Mn のみとなり、鹽基性鋼滓の場合には起り得可き反應の數が増すのみならず鋼中に多量の Si が存在する場合には之と滓内の遊離 FeO 及 MnO とが作用し SiO_2 を生じ、この SiO_2 は更に FeO 或は MnO と化合して $SiO_2(MnO)_2, SiO_2(FeO)_2$ 等の複鹽に迄變らなければならぬ。斯くして滓と鋼との接觸面に於て起りたる反應の生成物中問題になるものは酸性の場合にも鹽基性の場合にも CO, FeO 及 MnO のみとなるのであるが、その中 CO は gas として Boil off し、 FeO 及 MnO は滓及鋼の孰かへ擴散して行く。而して之を纏めると、

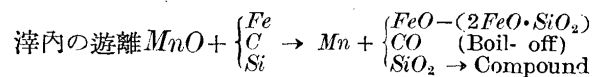
i 酸性鋼滓



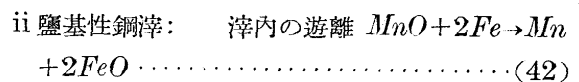
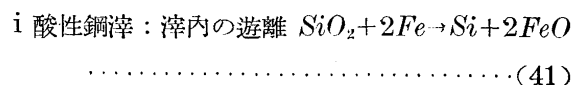
ii 鹽基性鋼滓



及び



諸て實用上吾々は上の考察に於て、酸性鋼滓にありては Mn を又鹽基性鋼滓にありては Si を省略するもよく、而して更に C や Mn と Fe とを比較するならば前二者は甚だ微量であるので滓と鋼との間に生ずる反應としては省略してよい様な場合が多い。この様な場合には



最後に爐床と熔鋼との反應であるが、酸性爐床は略純粹の SiO_2 であるから之と鋼との接觸面に起る化學反應は酸性鋼滓の場合のものと同種類が等しい。亦鹽基性爐床としては MgO 或は Dolomite が使用せられ之と鋼との接觸面

に起る化學反應は鋼中に Si が相當量含有せられる場合 $MgO \cdot SiO_2$ 等の複鹽を生成する様な種類のものである。

異相界界面に起る化學反應の速度はその化學反應が空間に於て起る場合よりも小さいことは明である。今異相即ち鋼と滓との接觸面積を $A \text{ cm}^2/\text{cc of Steel}$ 反應の右行速度恒數を R, その左行速度を R' と置き, 反應(41)の速度 (V) を求めてみるに,

$$V = aA \{R(SiO_2) - R'Si(FeO)^2\} \quad \text{但 } a < 1$$

然るにこの反應に就ては $R' = R_{22}$ [(9)節参照]; $R/R' = \epsilon_{22}$,

$$\therefore V = aAR_{22} \{\epsilon_{22}(SiO_2) - Si(FeO)^2\} \dots (43)$$

茲に a は 1 よりも小なる常數で, 之は温度には關係なきも熔滓と固滓とでは異なる性質のものである。例へば滓と鋼との接觸面に於てこの恒數を a_s , 爐床と鋼との接觸面に於てこの恒數は a_B であるとするならば何れも 1 よりも小さいが $\epsilon_s > a_B$ なりと考へるのである。

(12) 異相界界面に於る物理現象 同一の相の中に於て起る擴散現象に就ては物理學が之を充分取扱ふてゐるけれども異相間の擴散については未だ研究が充分でない。それ故に茲では溶質の濃度の便利な表示方式, 擴散の停止並に起生の條件, 及擴散の問題の取扱方法等に就て説明して置きたい。

i: 溶質の濃度の表示方式 今溶媒の密度を ρ 溶質の溶解量を溶媒に對する重量%で表はし之を sol とし, 溶質の分子量を mol とすれば; 1cc の溶媒の重量は $\rho \text{ gr}$ その中に含有せらるゝ溶質の重量は $sol/100 \cdot \rho \text{ (gr)}$ で, 之を分子量 mol を以て除して得られる商 $(sol \cdot \rho / 100 \cdot mol)$ は 1cc 當りの mol 數となる。然るに 1mol 當りの分子數 (Avogadro' の數) は 6.06×10^{23} であるから溶媒 1cc 當り溶質の分子數 N は

$$N = 6.06 \times 10^{23} \times 1/100 \text{ sol/mol } \rho \text{ 個/cc} \\ = \text{係數} \times n$$

茲に n は濃度に比例する數で, この n を以て濃度を表はすのが便利なのである。もし密度 ρ_m なる鋼浴に於る Fe

$$n = (sol/mol) \rho \dots (44)$$

の濃度を 100 と置けば

$$\text{鋼中に於ける濃度は } 100 \times (sol/mol) \rho_m / (100/56) \rho_m \\ = 56(sol/mol)$$

例へば含有量 Si% なる Si の濃度は

$$n_{Si/metal} = 56 \times Si/28 = 2 Si\%$$

亦滓内の物質の濃度 n' は滓の密度を ρ_s と置き,

$$n' = 100(sol/mol) \rho_s / (100/56) \rho_m =$$

$$56(sol \text{ in slag/mol}) \cdot \rho_s / \rho_m$$

精鍊用溶滓の比重は約 2.8, 溶鋼の密度は約 7.2 であるから

$$n' = 56 \times 2.8 / 7.2 \cdot sol/mol = 22(sol/mol) \dots (45)$$

斯くの如くにして求まる數即ち以下に用ひらるる濃度なるものは單位空間當りの分子數に比例するものであるからもし溶質が考へてゐる系内に於て各部皆溶限内の濃度で鈞合状態にあるとするならば, 系の凡ゆる部分に於て溶質の濃度は一樣でなければならぬ。之はもしも系内に於て局所的に濃度の差異があるとするならば兩所間に分壓の差を生じ濃度大なる所より濃度小なる所に溶質は移動してこの移動は系内の凡ゆる部分の濃度が等しくなるに非ざれば停止し得ぬからである。斯くの如き平衡状態に於ては系内の任意断面の兩側に於る濃度は互に相等しく, 而してこの事は相が異ると異らざるとには關係しない。

今上の如き假想の切斷面を滓と鋼との接觸面にとるならば, 兩相 (滓と鋼) に共通なる溶質の濃度に關し一般に次の關係が成立せなければならぬ。

$$n_A(\text{滓}) = n_B(\text{鋼})$$

但し n_A 及 n_B は夫々相 A (例へば滓) 及相 B (鋼) に於る濃度で, これ等の濃度は夫々の相に於る化學反應に依て定まる量である。

滓と鋼との接觸に關しては前式により

$$sol(\text{滓内}) = (\rho_m / \rho_s) sol(\text{鋼内}) = 2.6 sol(\text{鋼内}) \dots (46)$$

なる關係が成立する筈である。異相間の溶質の分配に關しては所謂分配の法則があるが, その場合の分配恒數は所要の状態について實驗して見なければ求まらない不便があるのに對し, 上に述べたる濃度表示方式は甚だ便利であることを次の説明に於て知ることが出來よう。

ii: 擴散の條件 滓と鋼に共通な溶質を考へ, その濃度を滓に於て N, 鋼に於て n, 溶解限を滓に於て N_1 , 鋼に於て n_1 と置かふ。

先づ滓より鋼に向ふ擴散の起るためには $N > n < n_1$ なることが必要である。滓に於ける濃度が鋼に於る濃度よりも大なることの必要は説明する迄もないが, 鋼に於ける濃度がその溶解限以下になければ擴散して行く溶質の入り得る餘地がないのである。斯くの如き場合の擴散速度は $N - n$ に比例するものである。進行してゐた擴散が停止するためには, それ故に, 次の如き條件が成立すればよい。

$$a). N = n < n_1 \quad \text{或は} \quad b). N > n = n_1 \dots (47)$$

即ち、濃度等しくなる場合と等しくなくとも差支へない場合とがある。而して a) は濃度が溶解限内にある場合必要なる條件で、b) は鋼中の濃度が溶解限内に達してしまつてゐる場合である。酸性熔解の場合の MnO や FeO の濃度は一般に低くして、鋼に対する溶解限内にあることが多いので、滓内の遊離 FeO や MnO は鋼中の濃度と略等しい。之に對し酸性鋼滓内の遊離 SiO_2 や鹽基性鋼滓内の FeO 及 MnO の濃度は常に鋼に対する溶解限度以上で、鋼中では夫等は何れも飽和状態にあると見なければならぬ。

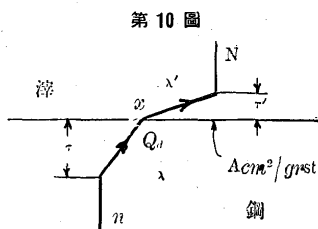
溶質が鋼より滓に移ることは上の逆で、それに必要な停止の條件は前式の符號を交換すれば求まる。

iii) 擴散の算式 滓或は鋼又或はその兩者に於る温度の分布状態や Boiling の如き攪拌を伴ふ現象等のため、滓と鋼との接觸面に於る物理的状态は種々に變化するものであるが、擴散や析出等の現象はその状態に關係があるものである。鋼浴の沸騰が行はれつゝある状態では、界界面に所謂限界層の存在を考へその限界層では溶質の純粹擴散並に析出した粒子の等速上昇が起ると考へてよいようである。この場合の擴散は次のように取扱はれる。

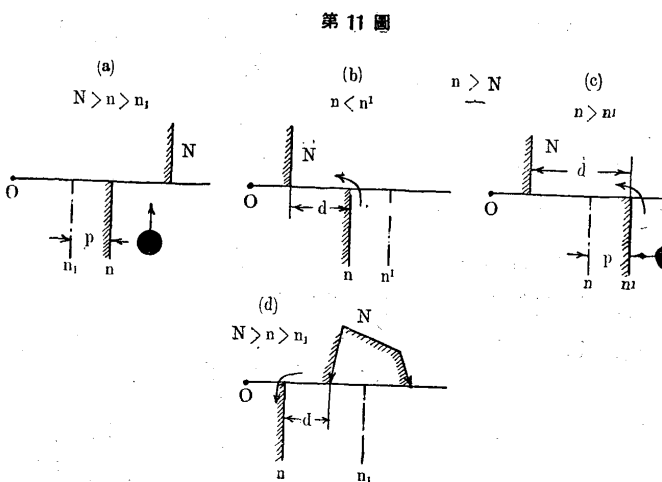
第 10 圖に示す如く、溶質の濃度を鋼及滓に於て夫々 N 及 n 、又擴散速度係数を夫々 λ' 及 λ 、限界層の厚さを夫々 τ' 及 τ 、接觸面積を $A \text{ cm}^2/\text{gr of steel}$ 、接觸面に於る溶質の濃度を x と置けば擴散に依る移動の速度 Q_d は定常状態に於て

$$Q_d = A\lambda \frac{n-x}{\tau} = A\lambda' \frac{x-N}{\tau'} = A/B(n-N)$$

但し $B = \tau'/A' + \tau/\lambda$ (48)



第 10 圖



第 11 圖

爐中の鋼浴に於て沸騰の盛な時期には鋼及滓の流動のために限界層が薄くなる。而して限界層が薄い場合擴散の速度が變らないでよい定常の場合を考へるならば上式の B 及び $n-N$ の値は小さくなり、濃度に関し

$$n \cong x \cong N \dots\dots\dots (49)$$

なる近似關係が成立するよふになるものである。

iv: 異相間の溶質移動機構 鋼に比し滓及酸化物は一般に軽いので熔滓は熔鋼の上表面に浮び、又溶鋼の中に析出したる酸化物は浮上して上表面の滓に加はるが、析出物が熔滓の中に生じてもその析出物が酸化物であれば熔鋼の中に沈むことが出来ない。從て酸化物が鋼より滓に移動する場合には種々の機構によることが出来るが、滓より鋼に向て酸化物が移動するのは純粹の擴散によりてのみである著者は異相間の溶質移動機構に就て考察したる結果次の如き結論を得た。

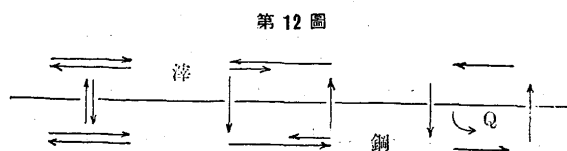
a) 鋼より滓への移動

i) $N > n$ なる場合としては單に $n > n_1$ 即ち鋼中に於る溶質が過飽和で鋼中に酸化物が析出浮上して滓に加はる場合のみを考へることが出来る。この場合には擴散現象が起らない。酸性熔鋼中の SiO_2 に就てはこの場合の條件が當嵌るものである。(第 11 圖) ρ): $N < n$ なる場合には擴散現象が起り、而してその中 $n < n_1$ なる場合には移動機構は純粹の擴散でその速度は $n-N$ に比例する(第 11 圖)。この場合もし $n > n_1$ ならば鋼中に析出が起ると同時に滓に向て擴散も起る。この場合の擴散速度も $n-N$ に比例すると考へられる(第 11 圖 c)。

b) 滓より鋼への移動(第 11 圖 d)

この場合の條件式は $N > n < n_1$ で、他にはない。速度が $N-n$ に比例することは言ふ迄もない。

(13) 異相平衡の條件 今日迄の學說では異相平衡を取扱ふ場合にも平衡の條件として、各相内に於る平衡並に相間の平衡とが同時に成立する必要があるように考へられてゐる。第 12 圖 a の如く、平衡關係を示す矢記が互に密接せる場合は之に當るが、相間の界面に於る平衡の矢記を引



第 12 圖

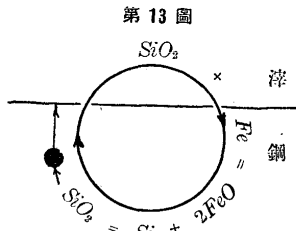
き離して書き且つその長さに相當する速度を持た反應が各の相の中で進みつゝある場合を考へてみるならば(第

12 圖 b) この状態は結局第 12 圖の如く一方の向に循環し而も何處にも變化が起らない。(第 12 圖 c) 即ちこの様な場合もその系は平衡状態にあると見做すべきで、従来の平衡の感念は循環速度を零とせる特段な場合に過ぎぬことが判る。

この様な循環式の平衡状態を解くには次のようにすればよろしい。

例を酸性平爐鋼滓と熔鋼との接觸にとらう。酸性鋼

滓内の SiO_2 の濃度は甚だ高く従て鋼中の SiO_2 が滓に移動するとすればその移動機構は析出で、滓と鋼との間の化學反應は單に滓内の SiO_2 を熔鋼の鐵が還元するといふ反應だけであると考へてよい。滓内の $FeO, MnO, CaO, FeO \cdot SiO_2, MnO \cdot SiO_2, CaO \cdot SiO_2$ 等は何れも濃度及量が不變であるのみでなく、鋼との間に化學反應を起さないものである。従て酸性鋼滓の平衡を解くには第 13 圖に示すが如く SiO_2 の循環を考へればよろしい。鹽基性鋼滓にありて化學的循環をなすものは MnO であることも容易に諒解し得る所と考へる。

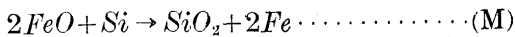


第 13 圖

緒て、酸性鋼滓に於る循環は次式に従ひ滓内の遊離 SiO_2

$$SiO_2 + 2Fe \rightarrow 2FeO + Si \dots\dots\dots (B)$$

(濃度 S) を鐵が還元し、生成する $2FeO$ 及 Si は鋼中の SiO_2 濃度 (s) を高く保ち、 SiO_2 が絶へず析出し浮上して滓に入るよふな具合に起るものである。鋼中に起る反應は



で、析出に依る循環速度に就ても 1 個の關係式が作れる。

この關係式は (12 節) に説明せる如きものである。

(B) 式に關し Si の増加する速度を求めてみると(12節)により $(dSi/dt)_B = aAR_{22} (\epsilon_{22}S - f^2Si)$

(M) 式に對しては Si は減少するから

$$-(dSi/dt)_M = R_{22}(f^2Si - \epsilon_{22}S)$$

結局の増加速度は

$$dSi/dt = (dSi/dt)_B - (dSi/dt)_M = R_{22} \{ (1-aA)f^2Si - \epsilon_{22}(s-aAS) \}$$

平衡状態に於ては Si の増減がないから $dSi/dt = 0$ 即ち、

$$aAS = s - \frac{1-aA}{\epsilon_{22}} f^2Si \dots\dots\dots (50)$$

而して循環速度を Q_p と置けば之は $(dSi/dt)_B$ に等しい。

即ち

$$Q_p = R_{22}(f^2Si - \epsilon_{22}s) = p(s) \dots\dots\dots (51)$$

但し $p \cdot s$ は式(40)に依るもので之は析出に依る循環速度

が鋼中に於る SiO_2 の濃度に依りて定まることを意味する

(50) 及 (51) なる 3 個の式より f^2Si 及 s を消去することが出来るとするならば吾々はそこに次の様な關係式を得ることになる。

$$Q_p = \varphi(aA \cdot S) \dots\dots\dots (52)$$

即ち滓内の遊離 SiO_2 並に滓と鋼との接觸面積とを與ふれば循環速度は自ら定まることになるのである。而して遊離の SiO_2 の濃度は滓の組成及温度とによりて變るものである。

最後に SiO_2 の循環に伴ふて他の酸化物も循環し得ることを附言する。即ち鋼中に SiO_2 が析出するとすればその粒子の周圍にある熔鋼中の FeO, MnO 等は之と平衡を保つため結合して居る筈である。そのため FeO 或は MnO 等も SiO_2 に隨伴して循環することになるのである。この様な場合にはその循環速度に相當する速度を以て滓内の FeO 或は MnO が鋼に向て擴散してゐる筈である。鹽基性鋼滓の場合には、同様の考察にあり、 MnO が循環し、この MnO に隨伴して FeO 並に SiO_2 が循環し、その循環速度に等しき速度を以て滓内の SiO_2 及 FeO が鋼に向て擴散しつゝあることが判る。

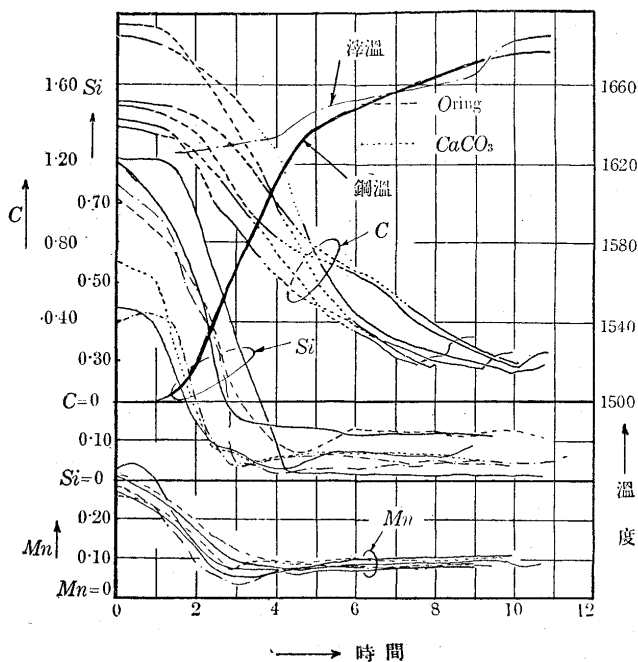
IV 應用問題の一例解

前章迄の考察は總て平衡論を取扱ふのに必要な元素である。その何れをも吾々は省略することは出来ぬ。而して之等の元素を適當に組立てるならば如何なる種類の化學平衡も或る程度迄解き得る筈であると考へる。本章に於ては斯くの如き點を明にし且之迄の考察を總括せんとの目的を兼ねて實際問題を取扱てみたい。例は酸性平爐に於ける差物前の爐況である。

(14) 酸性平爐溶解に於る差物前の爐況 室蘭製鋼所に於て著者の調査せる所によれば、酸性平爐法に於ける差物前爐況は温度約 $1,680^\circ \sim 1,700^\circ C$ 鋼滓、鋼浴及鋼の包含等は大抵次に示す如くで左程には變動しない。

鋼の炭素量は製品の種類に依て異なるが、砲身材では大抵 0.17% 位にすることにしてゐる。この C と平衡を保つ鋼の O_2 は $O_{FeO} = 0.013\%$ である。 Mn 及 Si の變動は圖示の如く略不變で且つ差物前に於て相當長時間 $con.t.$ を保持してゐる。従て Mn 及 Si はその爐況に對し略平衡状態にあるといふことが出来る。之等に平衡する O_2 は第 5 圖により Mn に對し $O_{FeO} = 0.25\%$ 、 Si に對しては $O_{FeO} = 0.050\%$ となり、同一であるべき酸素の含量に甚し

第 14 圖



第 3 表

酸性熔解に於る分析

鋼 浴	Mn=0.08%		Si=0.075				
酸 化 物							
	SiO ₂	FeO	MnO	CaO	Al ₂ O ₃	計	含有量
Sonims	98	9	tr.	tr.	2	100	0.04%
滓	64.5	13.2	8.9	9.3	4	100	

き差異がある。

俗て鋼の包含物は 0.045% 級でその組成には MnO が表はれない。之は MnO が循環せぬことを意味する。循環を起してゐないものに就ては単相の場合の平衡が成立せねばならないから Mn=0.08% に平衡する $O_{FeO}=0.25\%$ が熔鋼の FeO 含量でなければならない。而して 1,700°C の熔鋼の酸素溶解限は約 0.43% であるから熔鋼の酸素は溶解限以下で、之と平衡にある滓の遊離 FeO の濃度は滓に於る FeO の濃度に等しくしなければならぬこととなる。従て(46)式により。

$$\text{滓内の遊離 } FeO = 72/16 \times 2.6 \times 0.25 = 2.93\% \\ \text{as } FeO \dots\dots\dots (53)$$

包含物の分析表を見ると FeO が相当量あるよふであるから滓より鋼に向て擴散の起る必要がありそのために滓内の遊離 FeO は 2.93% よりも多少高いであらふ。

次に滓内の遊離 MnO であるが、Mn=0.08% $O_{FeO}=0.25\%$ と爲す平衡は MnO の溶解限に相當する平衡を求めたことになるのでこの場合 $O_{MnO} \cong 0.02\%$ 、而して滓内の遊

離 MnO は如何程にも高い値を探ることが出来る。併し乍ら實際の MnO は溶解限内にあるのかも知れない。之を見當附けるために滓内と鋼内とで濃度等しと置いて見るに鋼内に於て MnO がその溶解限内にあるためには滓内の遊離 MnO が 0.15% 以下である必要を生ずる。滓の組成より判断してみるに遊離の MnO は 0.15% よりも多いと想像される。この點は實驗的に確かめてみる必要ありと考へられるけれども大體に於て MnO は鋼に略飽和し、滓内の遊離 MnO は 0.15% よりも多いと考へられる。この様な場合には熔鋼の酸素量を 0.25% と置いてよろしい。

次に SiO₂ に就て考へてみる。

$$1,700^\circ\text{C} \text{に於ては } s = 21.3f^2Si \text{ 但し } f = 0.25\%$$

又 Si は一部 SiO₂ として溶けてゐるから分析して求まる値に對し

$$0.08 + \epsilon = Si + (28/60)s$$

但し ϵ は試料鋼が凝固するとき鋼外に出る Si で、之を 0.01% と假定しよう。

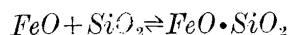
斯ふして Si 及 O_{SiO_2} を求めてみるに

$$Si = 0.03\% \quad O_{SiO_2} = 0.068\% \dots\dots (54)$$

1,700°C に於る熔鋼に對する SiO₂ 溶解限は O_{SiO_2} として 0.045% であつた(35式)。従て SiO₂ は鋼中に於て過飽和の状態にありて析出しつゝあり。而して爐床は鋼の中に溶け込まない。

次に SiO₂ が析出を行ひつゝ平衡を保持するためには SiO₂ の循環が起るなければならない。

さて、鋼滓の組成に就て考へてみるに、遊離 FeO $\cong 2.9\%$ 、遊離の CaO は分析してみると tr 又 MnO も少いようである。酸性鋼滓の複鹽は第 1 章に述べし如く FeO·SiO₂、MnO·SiO₂、CaO·SiO₂、Al₂O₃·SiO₂ 等であるから之等を計算してみるに FeO·SiO₂=18.7%、MnO·SiO₂=16.4%、CaO·SiO₂=19.3%、Al₂O₃=6.3%、SiO₂=45.2%、FeO=2.9% となる。熔鋼の温度と熔滓の温度とは略等しいから滓に於る平衡恒數と固滓に於る平衡恒數とは等しくなければならない。今



を考へその平衡恒數を求めてみるに、FeO, SiO₂ 並に FeO·SiO₂ を mol% で表はせば

$$K = \frac{(FeO) \{ (FeO) - [FeO] + [SiO_2] \}}{[FeO] - (FeO)}$$

式中 (FeO) は遊離の FeO, [FeO] はその分析値 [SiO₂] は SiO₂ の分析値である。滓に就て平衡恒數の値を求めて

みると

$$K = (2.9/72 \times 45.2/60) / (18.7/132) = 0.216$$

固滓の組成では $FeO = 9\% = 9/72 = 0.12\%/mol$, 又 SiO_2 は 89% であるが, それより $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ を除外すれば $SiO_2 = 86\%$, 之を $mol\%$ で表せば 1.44% となる. 之等の數値を上式に代入して固滓内の遊離 FeO を求めると

$$(FeO) \{ (FeO) - 0.12 + 1.44 \} / (0.12 - x) = 0.216$$

$$\therefore (FeO) = 0.019\% mol = 1.4\%$$

このとき $FeO \cdot SiO_2 = 14\%$, 遊離 $SiO_2 = 79\%$ となる.

偕て, 爐内の鋼浴に關係ある外部の状態は如何といふに爐床は純粋の SiO_2 で築かれ, 之は Fe に還元せられて鋼中に $Si + 2FeO$ として入るが析出を考へる場合には SiO_2 がそのまま鋼中を通過して滓に加はると見做してよい. 又滓の上面には火焰が流れ之によりて滓の酸化せらるゝことも考へなければならぬ. 第 15 圖は火焰による酸化(R), 滓鋼間の循環(Q)及爐床の浸蝕(P)を以て全體を釣合はさした結果を示す.

即ち, 滓に suspend して浮上しつゝある固滓粒子が滓に加はる速度を單位にとれば, 火焰より入る酸素が FeO として 0.007, 爐床の浸蝕は相當速で 0.50, 而して循環としては SiO_2 が最も速でその速度は 0.37, FeO の速度は

0.09, Al_2O_3 の速度は 0.04 である. SiO_2 の循環は滓内の遊離 SiO_2 が Fe に還元され鋼中に析出を起して行はれるものであることは言ふ迄

もないが FeO 及 Al_2O_3 の循環中滓より鋼に入る機構は擴散でなければならぬ. 従て滓内の遊離 FeO 及 Al_2O_3

は鋼中に於けるよりも濃度が高くなければならぬ MnO 及 CaO は移動しないものである.

以上の實例は酸性鋼滓中最も普通の場合のものであるが往々にして吾人はその例外と見做すべき場合に遭遇する, 例へば Mn 或は Si 等の分析値が異常に低いことや高いことが屢々あるがその様な場合に上の如くにして平衡の機構を求めてみると MnO の循環が起るよふな場合も生ずるものである.

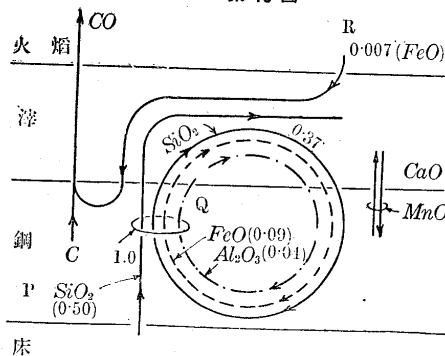
鋼の脱炭反應としては既に(9)節に於て詳説せる如くであるが, 式(24)の g の値即ち鋼に溶解してゐる CO の濃度は沸騰中と雖も一定ではない, 從來兎角この様な場合 CO の溶解限をとり一定なりとして考察が進められてゐるが沸騰の起るためには CO が充分過飽和の状態になつてゐる必要があるものである.

第 16 圖は酸性平爐熔解の差物前熔鋼試料の Si 及 Mn との關係で $Si \sim Mn \sim O_{FeO}$ 關係の平衡曲線に對し Si が甚だ高く而もバラツキが甚だしい. 之を Mn によりて求めた O_{FeO} と循環速度に關係ある $(FeO)^2 \times Si$ との關係に更めると, このバラツキは第 17 圖の如くに消失し兩者間に緊密なる關係の存することが判る.

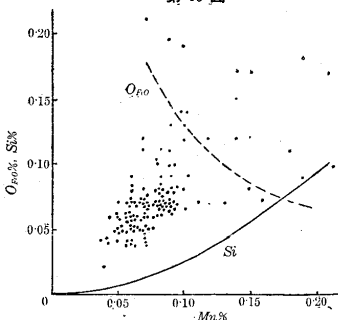
脱炭に關する $O_{FeO} \sim C$ の關係にありても熔解中のものは平衡状態のものに比し O_{FeO} が非常に高い. 第 18 圖は之を示す.

最後に熔鋼の全酸素量のことであるが, 前記の如く $O_{FeO} = 0.25\%$ 級, $O_{MnO} = 0.02\%$, $O_{SiO_2} = 0.068$, この他 O_{CO} 及 $O_{Al_2O_3}$ 等も相當含有せられるものと見るべきであるので, 差物前熔鋼の全含酸量は 0.35% 級の高値に達することとなる. 斯くの如き高値は今日迄知られたる實測値の數倍に達し到底信じ難い所であらふが, 別の機會に於て述べる通り熔鋼が凝固を終る迄に吐き出す酸素を總計してみると差物前熔鋼の全含酸量は如斯高値のものであらねばならないことが知れるのである.

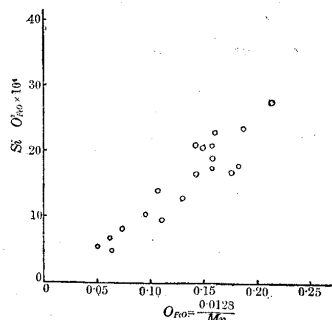
第 15 圖



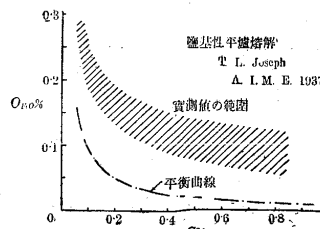
第 16 圖



第 17 圖



第 18 圖



(15) 結 言 鋼の溶解

酸素に就て化學的平衡論を纏めると以上の如きものとなるが, 此の方面の研究として極めて有名なものに Schenck 氏の著書がある. この Schenck 氏の著書のもとと本著の平衡論とを比較してみるに著者は Schenck

氏の著書には次の如き遺憾な点があることを發見する。

1) 鹽基性及酸性の場合等に於て鋼滓の組成の定め方が正しくない。例へば酸性鋼滓を考へる場合に鹽基性の組成のものをも重視してゐる。

2) 聯立反應の解法としては嚴密性が低い。

3) 熔鋼に對する酸化物の溶解限を明にしてゐないこと及び擴散移動に關する諸條件を明にしてゐないために鋼滓の遊離 FeO 等が高い場合には熔鋼の中の酸素が溶解限以上になつてゐる場合を生じてゐる。

4) 之は分配法則をそのまま使用してゐるためであらふ

5) 沸騰中の CO 溶解量をその溶解限にとり一定として脱炭速度を求めてゐるが、析出を起しつゝある場合の溶解量は一定ではない。

6) 平衡の機構は一般の文献に見られる通りで、循環といふ觀念は入てゐない。即ち平衡は靜的である。この様な觀念に依たのでは實際現象の説明はつかない。

著者の本研究に就ては餘暇を得て更に検討してみる心算であるが、各所に許す可からざる獨斷が發見せられることであらふ。唯本著の如き考察が此の方面の學理並に技術の進歩に對し多少なりとも推進力となるならば俸せである。

殊に循環の觀念は如何なる種類の平衡状態を解くにも必要で、吾々が目撃する自然界の現象はこの觀念なしに解

くことは出来ないと思はれる。例へば吾人の生活に最も關係深き經濟機構なるものを如何なる方面より眺むるも公平なる如く決定せんとするならば、範圍を國家に採りその國家を構成する凡ての單位體に關し抽象的に消費の相反生産の相を求め兩相の間に有價物の循環平衡を成立せしむべきである、而して斯くの如き國家内の如何なる經濟單位も同様の方法による平衡状態を保てなければならぬ。國家の經濟機構が如斯であるならば内に經濟的破綻を生ずる心配がなく、その國家の境界は之を全世界に迄及ぼして行くことが出来る筈となる。

斯くの如く廣義の意味の循環平衡の觀念を著者は提示したわけである。

尙本著は多忙の中に取纏めたものであるから各所に朴選なる誤句の使用せられある點や説明の不充分なる點等多きことを恐れてゐるが、此の點は特に御諒解を願ひ度き所である。

終に臨み、始終御指導と御鞭撻とを賜る井上克巳先生、水谷叔彦博士並に谷村熙先生に厚く御禮を申し上げますと同時に、本研究に助言を與へられた依國一先生、石原寅次郎先生並に吉川晴十先生及本研究の發表を御快諾下された、日本製鋼所に對し敬意と感謝とを捧げる次第である。

簡単な構造の煙突保護装置

(日本製鐵參考資料第6卷第3號)

米國イリノイ州フルトン市 I. T. Cullen 會社では耐風雨煙突防護装置を案用した。装置は1個のベンチユリ管と2個の圓錐部と1個の圓狀の保護バンドから成り立つて居る。ベンチユリ管は自然通風を増す。圓錐部は、分水線の役をする。一方其の下に倒きに取付けた他の圓錐部は燃焼ガスを大氣中に擴放する役をなす。圓狀の保護バンドは諸雜物が側面から煙突の内部に入るのを防止する。

防護装置は合銅鋼で作られ、色々の物が煙突内に入るのを防ぎ、硫酸の侵害を除去すると云はれる。又危険な逆風を防止し自然通風を促進する尙効果的な火燭防止器となり火事の危険を減ずる。(“Steel March” 20, 1939)

屑鐵の新式取扱法

(日本製鐵參考資料第6卷第3號)

新式コンベアーは屑鐵置場に於ける職工の負擔を軽くし、且屑の取扱高を殆ど倍加す。或る種の屑は切斷機に依り1時間20%の割で取扱はれる。

オンタリオ州ハミルトン市ドミニオン、ファウンドリーアンドメタル會社には屑鐵置場が3ヶ所あつて時に30,000t乃至35,000tの屑鐵が貯藏される。此の屑鐵は、オンタリオとクエベック州の各工場から出て來るもので、鐵道貨車から吊上マグネット付の天井起重機で荷卸されるがこれから次の地點までの荷運びはマグネットや起重機の補助を以てしても困難な仕事である。本年前記會社が第2置場に据付けた新式設備の内に、「大切斷機」(Big Shears)がある。

これはほんとうに單なる切斷機に過ぎないのであつて、それに切斷機まで屑を運ぶ労働者の補助設備となつて居る幅6ft長さ31ftのマンガン鋼製のエプロンコンベアーが付いて居り、屑鐵は此の切斷機で長さ5ftの爐裝入箱に適合する長さに切斷される。切斷された

屑鐵は卸し樋で第1置場に落される。茲でマグネット起重機で拾集されて裝入箱に積み込まれ、製鋼用の他の原料と共に爐に入れられる。新取扱設備の操作に就て言へば第1置場の起重機は其のマグネットでコンベアーの上に屑鐵を置く。職工はコンベアー上に堆積された屑鐵を整頓して切斷機での取扱ひを容易ならしめる。此のコンベアーは切斷機の方へ機械的に屑鐵を運ぶので、引き上げたり、引張つたりする人的勞力が省かれる。切斷機操縦職は身をかゞめる必要はない。何故なればコンベアーの高さが切斷機の切斷刃のレベルと同じになつて居るからである。以上の如き仕掛になつて居る爲め、労働者は舊式の取扱法の下で要した努力の半分で1日8時間の作業を行ふことが出来る。加ふるに、コンベアーに依る屑鐵の取扱高は舊式法に依る噸數に倍加する。或る種の屑例へばアーチバー(Arch Bar)の如きものは此の切斷機では1時間18%乃至20%の割で取扱はれ、多くの切斷を要する下級屑(Lighter Scrap)は8%乃至10%の割で切斷される。

コンベアーは斷續的に操作される。電氣押ボタンが切斷機に付けてあつて、これに依つて職工は屑鐵を1'又は1ftを必要なだけ前方へ動かして切斷する爲の屑鐵を常に手近く準備して置くことが出来る。(“Steel March” 13, 1939)

激しいショックを吸収するコンベアーベルト

(日本製鐵參考資料第6卷第3號)

紐育ブロードウェイ1,790番地 United States Rubber 會社の機械品部ではコンベアーベルトの構造改善を公表せるがこれは、軟かい白ゴムの厚い層の中に特殊の織物(Weave breaker-strip fabric)をくめ込んで達成されたものである。此の層はベルトカバーの構成部分として、ベルトの上表の次に挿し込んである。此れはベルトカバーに對しショックを吸収するクッションの役をなす。

此の構造は抉り、切り破り等運轉中に遭遇する酷い磨損に耐へ、カバーの効力を増進すると云はれる。(“Steel March” 13, 1939)